



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El - Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique.

THÈSE

En vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat
Présentée par :
Boubiche Nacer eddine.

Thème :

Etude, modélisation et élaboration des dispositifs électroniques à base du graphène

Spécialité : Sciences des Matériaux

Soutenue le 09 / 07 / 2019

Devant le jury composé de :

M. Mohamed CHAHDI	Prof.	Université de Batna 1	Président
M. Fayçal DJEFFAL	Prof.	Université de Batna 2	Rapporteur
M. François Le-NORMAND	Directeur de Recherches CNRS /ICUBE		Examineurs
M. Abdelouahab Bentabet	Prof.	Université Bordj Bou Arréridj	Examineurs
M. Abdelhamid BENHAYA	Prof.	Université de Batna 2	Examineurs
M. Yassine DJABALLAH	Prof.	Université de Batna 1	Examineurs

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu tout puissant de m'avoir donné courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je tiens à remercier profondément et chaleureusement mon directeur de thèse M. Djefal Fayçal pour la confiance qu'il m'a accordé pour réaliser ce travail. Je le remercie pour ses conseils et ses qualités humaines ainsi que ses compétences scientifiques pour mettre ce travail en oeuvre.

Je suis très honoré à remercier M Le-Normand François de m'avoir accepté en stage dans son équipe MaCEPV / Icube et bénéficié tout au long de ce travail de sa grande expérience, de sa rigueur intellectuelle, de son dynamisme, et de son efficacité certaine que je n'oublierai jamais. Enfin, je le remercie encore une fois pour ses nombreuses relectures et corrections de cette thèse.

Je remercie M Chahdi Mohamed ; Benhaya Abdelhamid ; Bentabet Abdelouahab et Djaballah yassine pour avoir accepté d'être membres de jury de ma thèse.

J'adresse mes vifs remerciements à Claude Speisser, Jacek Arabski, Antoni Frederic et Nicola Javahiraly pour leurs aide durant ma formation. Claude S et Jacek Arabski pour les dépôts de métal de transition sur la surface des films DLC et Nickola et Frederic en qui j'ai toujours trouvé un interlocuteur attentif pour des discussions scientifiques et générales très fructueuses.

Toute ma reconnaissance va également à :

Jacques Faerber ingénieur de recherche CNRS au Département Surfaces et Interfaces à Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) pour la caractérisation par microscopie électronique à balayage de ces films.

Samar Hajjar ingénieure d'étude à Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M) pour la caractérisations structurales par XPS

Dominique MULLER et Abdesselam Mehana, pour leur formation en RBS et NRA, pour laquelle j'ai pu avancer considérablement dans mes travaux.

Je remercie Yann Le GALL, pour sa bonne humeur, sens de la vie ainsi que les nombreux pose café passé avec lui.

Je remercie encore tout le personnel de l'équipe MaCEPV, plus particulièrement Gérald FERBLANTIER, Emilie STEVELER, Stéphane Roques, MUGLER Florian, BARTRINGER Jérémy, François Stock, et Jamal El-hamouchi.....

Merci à mes amis pour leur soutien moral durant la période difficile de la thèse. Je remercie également mon oncle Messaoud pour son soutien moral et matériel.

Un grand MERCI à ma mère, à mon père et à mes frères et ma s eur pour leurs soutien moral et matériel ainsi que leurs confiances indéfectibles, un grand merci pour leurs encouragements durant toutes ces années d'études et qui sont pour moi un pilier de ce que je suis aujourd'hui.

Table des matières

Introduction Générale	04
I. CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	10
I.1 STRUCTURE DE L'ATOME DE CARBONE.....	11
I.2 HYBRIDATION DE L'ATOME DE CARBONE	12
I.2.1 Hybridation sp^3	12
I.2.2 Hybridation sp^2	13
I.2.3 Hybridation sp	14
I.3 LES FORMES ALLOTROPIQUES DU CARBONE.....	15
I.4 VARIETES ALLOTROPIQUES CRISTALLINES.....	16
I.4.1 Diamant et lonsdaléite (aussi appelé diamant hexagonal)	16
I.4.2 Graphite :.....	17
I.4.3 Fullérènes (Oignons) :.....	18
I.4.4 Nanotubes de Carbone :	19
I.4.5 Le graphène :.....	19
I.5 VARIETES NON CRISTALLINES DLC (DIAMOND-LIKE-CARBON)	21
I.6 CLASSIFICATION DES FILMS DE DLC	23
I.7 TECHNIQUE DE DEPOTS DES FILMS DLC A:C	25
I.7.1 Méthodes chimiques CVD :	25
I.7.1.1 PECVD : (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>).....	25
I.7.2 Méthodes physiques PVD :	26
I.7.2.1 Dépôts par faisceau d'ions sélectionnés en masse	26
I.7.2.2 Dépôts par pulvérisation (Sputtering) :.....	27
I.7.2.3 Dépôts par arc cathodique (Cathodic arc) :.....	27
I.7.2.4 Ablation laser (pulse laser deposition ou PLD) :.....	28
I.8 PROCESSUS DE DEPOT DES FILMS TA:C PAR PLD : MECANISMES DE CROISSANCE.....	31
I.9 CONTRAINTE INTERNE DE TA:C (STRESS)	34
I.10 TECHNIQUES POUR REMEDIER AU STRESS :	35
I.11 PROPRIETES DES FILMS TA :C :.....	37
I.12 REFERENCES DU CHAPITRE I :	39
II. CHAPITRE 2 : DEMARCHE EXPERIMENTALE	45
II.1 INTRODUCTION	46
II.2 PROCEDE DE DEPOT PAR ABLATION LASER PULSE PLD	46
II.2.1 La source laser à Excimère.....	47
II.2.2 Détermination de la fluence laser.....	48
II.2.3 Enceinte de dépôt	49
II.2.4 Choix du substrat et son nettoyage.....	50
II.2.5 Vitesse de dépôt	50
II.3 SYSTEME DE RECUIT THERMIQUE DES FILMS DLC :	51
II.4 CARACTERISATIONS ANALYTIQUES ET STRUCTURALES :	52
II.5 PROFILOMETRIE	53
II.6 MICROSCOPE A FORCE ATOMIQUE (AFM) :	54
II.7 ANALYSE CHIMIQUE PAR LE MEB	55
II.8 SPECTROSCOPIE DE RETRODIFFUSION DE RUTHERFORD.	57
II.8.1 Analyse par réaction nucléaire NRA :.....	61

II.9	SPECTROSCOPIE RAMAN	63
II.10	UV-VISIBLE TRANSMISSION :.....	66
II.11	CARACTERISATION DES PROPRIETES ELECTRIQUE :.....	68
II.12	MESURE DE RESISTIVITE SUR MOTIF DE VAN DER PAUW :.....	69
II.13	LA SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X	71
II.14	REFERENCES DU CHAPITRE II :.....	73
III. CHAPITRE 3 : FILMS MINCES GRAPHITIQUES (TGF) OBTENUS SUR DLC PAR DES TRAITEMENTS THERMIQUES.....		74
III.1	INTRODUCTION	75
III.2	DETERMINATION DE LA DENSITE A PARTIR DES MESURES D'EPAISSEUR ET DE NRA....	76
III.2.1	Mesures d'épaisseur des films DLC	76
III.2.2	Analyse de réaction nucléaire (NRA)	78
III.3	ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CARBONE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 81	
III.3.1	Mesures de profilométrie et de NRA	81
III.4	MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM) ET ELECTRONIQUE A BALAYAGE (<i>MEB</i>) ...	84
III.5	ANALYSE DU DLC PAR XPS A RESOLUTION ANGULAIRE.....	86
III.6	ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN.....	92
III.7	SPECTROSCOPIE UV-VIS	101
III.8	MESURE DU GAP OPTIQUE PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....	106
III.9	MESURE DU TRANSPORT ELECTRIQUE : (SONDE A 4 POINTS).....	111
III.10	CONDUCTIVITE DE LA TRANSPARENCE	113
III.11	DISCUSSION ET CONCLUSION	118
III.12	REFERENCES DU CHAPITRE III :.....	122
IV. CHAPITRE 4 : FILMS MINCES GRAPHITIQUES (TGF) OBTENUS SUR DLC PAR DES TRAITEMENTS THERMO-CATALYTIQUES.....		125
IV.1	INTRODUCTION :	126
IV.2	ETAT DE L'ART : DOPAGE DES FILMS DLC PAR LES METAUX	127
IV.2.1	Propriétés tribologiques et adhérence	128
IV.2.2	Résistivités électriques	129
IV.2.3	Propriétés optiques	129
IV.2.4	Effet plasmonique	130
IV.2.5	Conclusion.....	130
IV.3	PARTIE EXPERIMENTALE.....	131
IV.3.1	Préparation expérimentale des échantillons	131
IV.3.2	Composition élémentaire des films (RBS-NRA).....	132
IV.4	CARACTERISATIONS STRUCTURALES, CHIMIQUES ET MORPHOLOGIQUES	135
IV.4.1	MEB	135
IV.4.1.1	Films Co-DLC-2.5-F-800°C.....	135
IV.4.1.2	Films Fe-DLC-2.5-F-800°C :	137
IV.4.1.3	Films Ni-DLC-2.5-F-800°C :	139
IV.5	SPECTROSCOPIE RAMAN	140
IV.6	PROPRIETES DES FILMS EN CONDUCTIVITE DE TRANSPARENCE	146
IV.6.1	UV-VIS :	146
IV.6.2	Mesure du transport électrique	149
IV.6.3	Conductivité en transparence	153

IV.7	DISCUSSION ET CONCLUSION	154
IV.8	REFERENCES DU CHAPITRE IV:	157
V.	CHAPITRE 5 : ETUDE CINETIQUE.....	160
V.1	LA CINETIQUE DE GRAPHITIZATION DES COUCHES MINCES DE DIAMOND-LIKE CARBON (DLC), CATALYSEES PAR DES METAUX DE TRANSITION	162
V.2	INTRODUCTION	161
V.3	OUTILS ET METHODES	163
V.4	RESULTATS ET DISCUSSION	165
V.5	CONCLUSIONS.....	175
V.6	REFERENCES DU CHAPITRE V	177
VI.	CHAPITRE 6 : MODELISATION ET SIMULATION D'UNE ELECTRODE TRANSPARENTE A BASE DE DLC.....	179
VI.1	INTRODUCTION	126
	80	
VI.2.	STRUCTURES TCO MULTICOUCHES ET METHODOLOGIE DE MODELISATION.....	181
VI.3	APPROCHE D'OPTIMISATION PROPOSEE POUR ETUDIER LE COMPROMIS TRANSPARENCE- CONDUCTIVITE.....	182
VI.4	RESULTATS ET DISCUSSIONS	185
VI.5	CONCLUSION	189
VI.6	REFERENCES	190
VII.	ANNEXE I	192
VIII.	ANNEXE II	19393
IX.	ANNEXE III	19494
X.	ANNEXE IV	19999
XI.	ANNEXE IV 203.....	203

Introduction Générale

La compréhension des phénomènes qui affectent la matière à l'échelle du nanomètre est l'un des grands enjeux de la science moderne. En effet, les propriétés physiques ou chimiques, d'un objet de taille nanométrique sont sensiblement différentes de celles observées pour des dimensions macroscopiques. Dans le monde « nano », les effets quantiques ou ceux liés à la surface des objets peuvent dominer le comportement du système. L'étude de ces phénomènes constitue aujourd'hui une nouvelle discipline que l'on appelle les nanosciences. Le but recherché est de faire émerger une véritable technologie basée sur des objets de très petites tailles afin de profiter de leur nouvelle gamme de propriété. Le champ d'application de ces matériaux pourrait concerner des domaines divers, allant de la médecine au stockage d'énergie en passant par l'électronique. Dans ce dernier cas, la très récente nanoélectronique cherche à prendre en compte la nature quantique des électrons dans des dispositifs de tailles nanométriques afin de les intégrer dans de futurs composants électroniques.

Ces dernières années, différentes études basées sur le graphène ont suscitées beaucoup d'espoir dans la réalisation de nouveaux circuits intégrés qui permettraient d'étendre la loi de Moore, cette loi empirique émise par G.E. Moore en 1965, réévaluée en 1975, et qui stipule que le nombre de transistors intégrés dans un microprocesseur double tous les deux ans en raison d'une miniaturisation des composants. Depuis l'avènement du premier microprocesseur en 1971, cette conjecture est assez bien vérifiée. On pense que cette progression devrait bientôt ralentir si on ne sort pas de la technologie conventionnelle basée sur le silicium, la taille des transistors conventionnels devenant trop petite pour être à l'abri des effets quantiques. Donc, pour continuer à augmenter la puissance de calcul des systèmes informatiques, il faudrait trouver de nouvelles technologies basées sur d'autres matériaux. De par ses propriétés physiques uniques, le graphène apparaît comme un candidat prometteur pour succéder au silicium dans certaines applications électroniques, mais aussi pour réaliser de nouveaux capteurs.

Le graphène est un matériau planaire 2D de structure hexagonale comparable à un réseau en nid d'abeille [1]. Cette structure unique est à l'origine des propriétés exceptionnelles du graphène comme de très grandes conductivités électriques [2] et thermiques [3], un module d'Young planaire élevé et associé à une grande flexibilité [4], une grande transparence optique [5]. Le graphène possède aussi, dans le cas idéal, de nombreuses propriétés électroniques

étonnantes, comme le caractère « pseudorelativiste » des quasi-particules au voisinage du niveau de Fermi. De plus, les matériaux à base de graphène (GBM pour graphene based material) comme les films minces de graphite appelés TGF (Thin Graphene Films) présentent des propriétés proches de la monocouche de graphène [6]. Une des difficultés réside dans le fait que les applications des GBM nécessitent un processus de synthèse de matériaux de grande taille, à basse température, traité et contrôlé en épaisseur. De plus, il est également recommandé de faire croître directement les films de GBM sur un substrat approprié afin d'éviter l'étape de transfert du milieu de croissance vers le dispositif. Enfin, selon l'application prévue, différentes qualités de graphène sont nécessaires. Pour atteindre ces objectifs à un coût modéré, la croissance du graphène ou de GBM par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et les procédés associés utilisant un catalyseur métallique semblent prometteurs, mais généralement les films de graphène doivent être finalement transférés. Cette étape de transfert du film peut endommager ou changer les propriétés physico-chimiques [7]. Des solutions alternatives sont testées comme la diffusion solide de carbone à une interface entre des films métalliques comme Ni ou Cu et un substrat approprié, mais les résultats sont limités à quelques applications, jusqu'à présent [8-10]. La formation directe de graphène ou de GBM a été obtenue sur des surfaces de SiC, mais ce procédé nécessite des températures élevées, supérieures à 1200°C [11]. Une autre option pour éviter l'étape de transfert est la croissance directe du carbone par des processus physiques tels que l'évaporation par Molecular Beam Epitaxy (MBE) [12] ou le dépôt par Pulsed Laser Deposition (PLD). C'est cette dernière voie que nous avons explorée dans ce travail.

De nombreuses tentatives ont été faites pour développer directement des couches de graphène ou de fines couches de graphite (TLG) par PLD, mais les résultats ne sont pas probants à ce jour [13-18]. En particulier, le PLD du carbone donne généralement du carbone amorphe (DLC) ou du carbone de type tétraédrique (ta: C) qui a des propriétés physico-chimiques très proches de celles du diamant, il possède une grande concentration en carbone hybridé sp^3 , une large transparence optique et il est d'une grande inertie chimique [19, 20]. Une solution serait de produire du graphène sur diamant ou DLC. Ce système posséderait de bonnes performances électroniques, en raison de l'absence d'interaction entre la couche et le substrat [21]. Cependant, la formation directe de graphène à partir du diamant n'a pas encore été rapportée, probablement parce que la formation de graphène en surface devrait se faire par rupture des liaisons carbone-carbone covalentes fortes, ce qui nécessitera une température très élevée, supérieure à 1200°C. Dans des publications antérieures du laboratoire [22-23], il a été rapporté par spectroscopie de photoémission angulaire X (XPS) et spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) que la surface des films de DLC, préparé à température ambiante par PLD, est hautement enrichie

en carbone hybridé sp^2 . Ceci peut s'expliquer par un mécanisme de sous-implantation ionique, des ions carbones induisant une contrainte de compression locale et une densification en masse favorisant la stabilisation du carbone hybridé sp^3 à l'interface [24-25]. Au contraire, sur la surface du DLC en croissance, les ions carbone incidents peuvent être relaxés et il se forme davantage de carbone hybridé sp^2 .

Dans cette thèse, nous avons choisi l'ablation laser pulsé (PLD) en régime nanoseconde comme technique de synthèse de nos films DLC. Ces films DLC (ta: C), avec une concentration sp^3 supérieure à 70% ont suscité un intérêt particulier en raison de la combinaison unique de propriétés proches du diamant comme la transparence UV-Visible-IR, la dureté, l'inertie chimique, la faible rugosité [19, 20]. La bande interdite varie en fonction du rapport sp^2 / sp^3 et elle peut être réglée avec les paramètres du processus de dépôt de la PLD [26, 27]. De plus, ces films de DLC (ta-C) présentent une excellente stabilité thermique sous vide jusqu'à des températures proches de 1100 °C du fait de l'absence d'hydrogène [28]. On s'attend à ce que le carbone hybride sp^2 amélioré puisse agir en surface comme précurseur pour la formation de couches minces graphitiques (TGF). Nous avons exploré dans cette thèse le processus de graphitisation partial ou complète des couches de DLC par post-recuit jusqu'à 1100°C après le dépôt de carbone PLD à température ambiante, sans et avec des métaux de transition déposer par MBE sur la surface des films dans le but de faire croître des films conducteurs transparents.

Ce travail s'est inscrit autour de multiples collaborations :

Le laboratoire ICUBE à Strasbourg ou a été réalisé la partie élaboration par ablation laser des films DLC, la partie caractérisations structurales (RBS, NRA, Raman, AFM, ...) mais aussi l'étude des propriétés optiques et électriques de ces couches minces, dans l'équipe et sous la direction de François Le Normand.

Le dépôt de métal de transition sur la surface des films DLC a été effectué sous la direction de Jacek Arabski ingénieur de recherche CNRS au Département des Objets Nanostructures (DMONS) à l'institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) à Strasbourg.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage de ces films a été effectuée sous la direction de Jacques Faerber, ingénieur de recherche CNRS au Département Surfaces et Interfaces (DSI) à Institut de Physique et Chimie des Matériaux (IPCMS) à Strasbourg.

Une partie de la caractérisations structurales par XPS a été menée par François Le Normand à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé

(*ICPEES*) à l'Ecole de Chimie de Strasbourg, et une autre partie a été effectuée par Samar Hajjar, ingénieure d'études à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres :

Chapitre I : Dans ce chapitre, nous allons voir dans un premier temps la structure de l'atome de carbone et ses hybridations, ensuite nous allons mettre la lumière sur les différentes formes allotropiques du carbone notamment les variétés cristallines (diamant, graphite, graphène....) et non cristalline (films DLC). Enfin nous expliquons le processus de dépôt des films ta:C par PLD et nous finissons ce chapitre par les propriétés des films DLC.

Chapitre II : nous décrivons d'abord les procédés expérimentaux employés lors de ce travail, ainsi que les étapes et les conditions de préparation des échantillons. Ensuite nous exposons les méthodes de caractérisation utilisées avec leurs procédés d'exploitation des résultats expérimentaux.

Chapitre III, IV et V : nous montrons les résultats expérimentaux obtenus concernant la formation de fines couches graphitiques sur la surface du DLC par des recuits thermiques ou des recuit thermo-catalytique ainsi que les résultats d'analyses expérimentaux obtenu pour ces films. Dans le chapitre III, nous avons préparé des films minces graphitique (*TGF*) se développent à partir de films de carbone amorphe de type tétraédral carbone amorphe (DLC - ta :C) par recuit thermique dans la gamme des températures 700-1100°C sous ultravide (10^{-8} mbar). Ensuite, Dans le chapitre IV nous avons utilisé des catalyseurs à base de métal de transition comme Fe ; Ni ou Co déposé par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) sur la surface du DLC initial avant de soumettre ces films à des traitements thermo-catalytiques (300-800° C). On s'attend à ce qu'il forme de petites particules catalytiques à la surface du DLC afin d'accélérer et améliorer le processus de la graphitisation du carbone. Le chapitre V est une étude de la cinétique de graphitization des films DLC, catalysées par nickel.

Chapitre VI : est dédié à la modélisation et l'élaboration d'un dispositifs électroniques à base des couches fines graphitiques (*TGF*) ou grapheniques.

I. Chapitre 1 : État de l'art

I.1 Structure de l'atome de carbone

Le mot carbone vient du latin "carbo", qui signifiait pour les Romains charbon de bois. Cette définition a été affinée au gré des avancées scientifiques. Le carbone désigne l'élément chimique de numéro atomique 6. Malgré sa faible présence sur terre, il n'est classé que 15^{ème} élément le plus abondant dans l'écorce terrestre, le carbone occupe une place de choix dans le monde des matériaux. Du carbone viennent les fibres les plus résistantes de renfort pour la structure aéronautique et spatiale. Il est aussi à la base de l'un des meilleurs lubrifiants (graphite), du matériau le plus dur (diamant mono ou polycristallin) utilisé pour des outils de coupe et est l'un des meilleurs adsorbants de gaz (charbon actif). Il doit, entre autres, son importance à sa capacité à se combiner sous différentes formes allotropiques. Il peut former d'innombrables composés avec les éléments chimiques entre autres, en plus grand nombre que ceux produits par tous les autres éléments réunis. Le silicium, le germanium et l'étain, les éléments de la quatrième colonne du tableau périodique, ont également une aptitude d'allotropie mais dans une moindre mesure. Néanmoins le carbone est unique dans le nombre et la variété de son allotropie [29].

En quelques mots, l'élément carbone est rare à l'état libre, son symbole chimique est C. Il est caractérisé par son numéro atomique $Z = 6$ et a une masse atomique de 12, Il possède 6 électrons, son rayon atomique est de $0,77 \text{ \AA}$. Sa masse volumique dépend de sa forme allotropique et peut varier considérablement de : $1,8\text{-}3,1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour les différents carbones amorphes, mais $2,25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le graphite, $3,56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour le diamant. Pour ce qui est de ses caractéristiques électroniques, le carbone possède un potentiel de première ionisation de $11,26 \text{ eV}$ et une affinité électronique de $1,6 \text{ eV}$. Sa configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$ dans l'état fondamental et est représentée schématiquement sur la figure I.1. Dans la couche électronique K, il n'y a qu'une seule orbitale (l'orbitale s), elle peut avoir que deux électrons avec des spins opposés comme l'impose le principe d'exclusion de Pauli. Les deux électrons de cette orbitale sont les plus proches du noyau, ils sont compétamment stables avec l'énergie la plus faible et ils ne participent à aucune liaison [29]. La deuxième couche électronique L, peut prendre 8 électrons maximum. Les deux termes, $2s^2$ et $2p^2$ se réfèrent aux quatre électrons dans cette couche électronique et appartiennent à deux orbitales différentes s et p qui se trouvent

dans des niveaux d'énergie différents. Les deux électrons 2s ont un spin opposé et les deux électrons 2p sont parallèles (figure I.1).

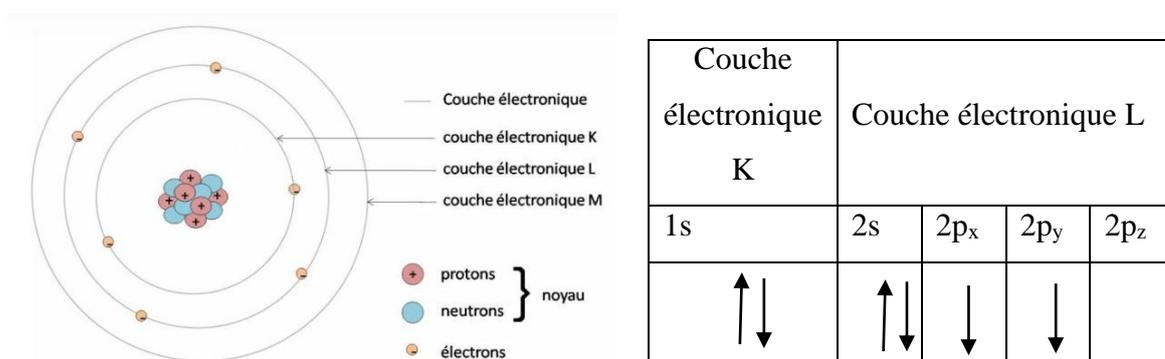


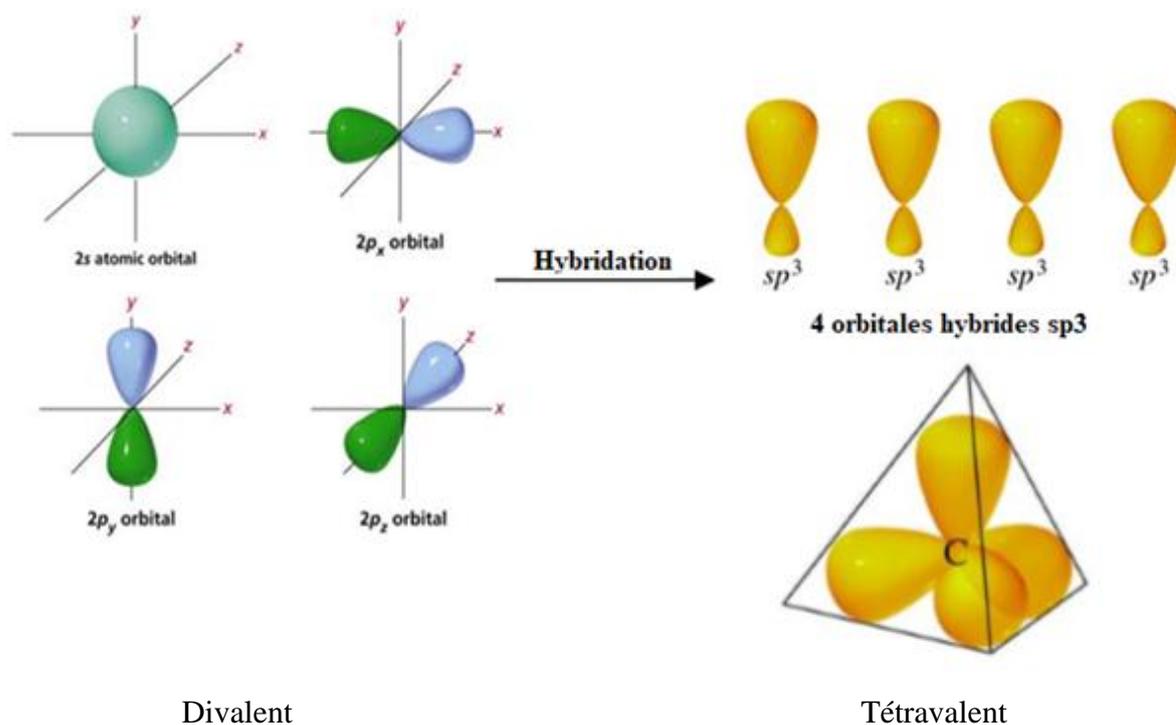
Figure I-1 : Représentation schématique de l'atome de carbone et de ses électrons sur ses couches électroniques dans son état fondamental [29]

I.2 Hybridation de l'atome de carbone

De par sa structure électronique, l'atome de carbone a la possibilité de s'hybrider de différentes façons. C'est une des clés de son exceptionnelle capacité à se lier, de façon covalente, sous différentes formes et à différents éléments chimiques, en particulier avec lui-même. Pour former des liaisons chimiques, les 4 électrons des couches supérieures 2s et 2p se répartissent sur des orbitales hybrides appelées « sp », qui conduisent à 3 configurations de base :

I.2.1.1 Hybridation sp³

Dans une hybridation sp³, l'orbitale s et les 3 orbitales p de la couche externe L de l'atome de carbone se combinent pour former 4 orbitales hybrides identiques (de même énergie), contenant chacune un électron et formant entre elles un angle de 109,28° comme le montre la figure I-2. Les liaisons covalentes qui en découlent présentent ainsi une géométrie tétraédrique, avec une longueur de liaison de 154 pm lorsqu'elles se combinent avec une orbitale sp³ d'un autre atome de carbone. Quand des atomes de carbone se combinent entre eux avec cette hybridation sp³, deux organisations cristallines type émergent, le diamant de structure cubique et la lonsdaléite, une structure hexagonale moins connue et bien plus rare [29,30].



Couche électronique K		Couche électronique L			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
↑↓	↑↓	↓	↓		

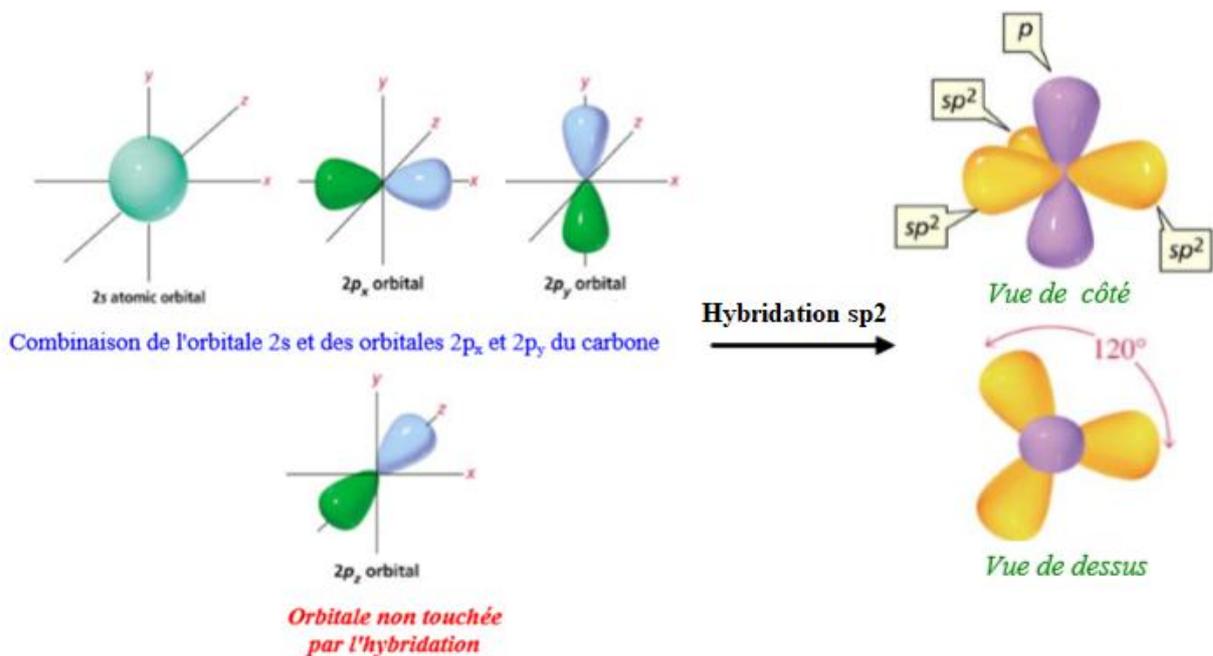
Hybridation sp^3

1s	2sp ³	2sp ³	2sp ³	2sp ³
↑↓	↓	↓	↓	↓

Figure I-2 : Représentation d'un carbone à l'état d'hybridation sp^3 [29,30].

I.2.2 Hybridation sp^2

L'hybridation sp^2 (ou trigonale) est la base de toutes les structures graphitiques et de tous les composés aromatiques (graphite, graphène, DLC...), cet état résulte de la combinaison linéaire d'une orbitales s et deux orbitales p pour former trois orbitales hybrides sp^2 et une troisième orbitale p reste non hybridée. Ces trois orbitales sp^2 identiques sont dans le même plan et forme un angle de 120° les unes par rapport aux autres, comme le montre la figure I-3.



Couche électronique	Couche électronique L			
1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↓	↓	

Hybridation

1s	2sp ²	2sp ²	2sp ²	2p _z
↑↓	↓	↓	↓	

Figure I-3 : Représentation schématique d'un carbone à l'état d'hybridation sp² [29,30].

La liaison sp² est covalente comme la liaison sp³, les trois électrons de valence sp² de l'atome de carbone hybride, forment des liaisons fortes (orbitale σ), avec cependant une longueur de liaison plus courte et une énergie de liaison plus élevée, lorsqu'elle se combine avec une orbitale sp² d'un autre atome de carbone (sp²-sp²= 147pm). Les deux orbitales naturelles 2p_z donnent par recouvrement latéral une liaison π moins forte que les liaisons σ. Cet arrangement de liaison on le retrouve dans la structure de graphite, qui est constituée d'un empilement de feuillets de graphène hexagonaux non compacts.

I.2.3 Hybridation sp

L'orbitale sp, connue sous le nom d'orbitale diagonale, résulte de la combinaison d'une orbitale s et p, l'atome est divalent car seulement deux électrons de valence participent à des liaisons fortes σ. Les deux autres électrons de valence sont des électrons orbitaux π libres, délocalisés et disponibles pour former des liaisons secondaires comme dans le cas de carbone hybridé sp². La figure I-4 est une représentation schématique d'un carbone d'hybridation sp².

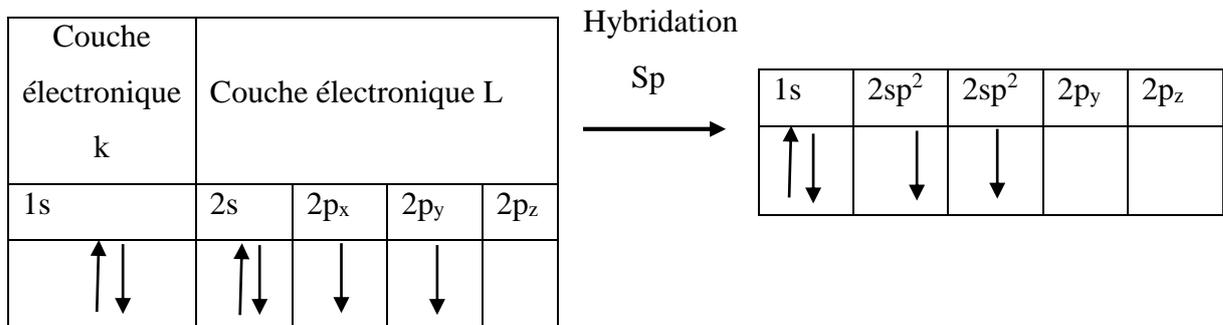
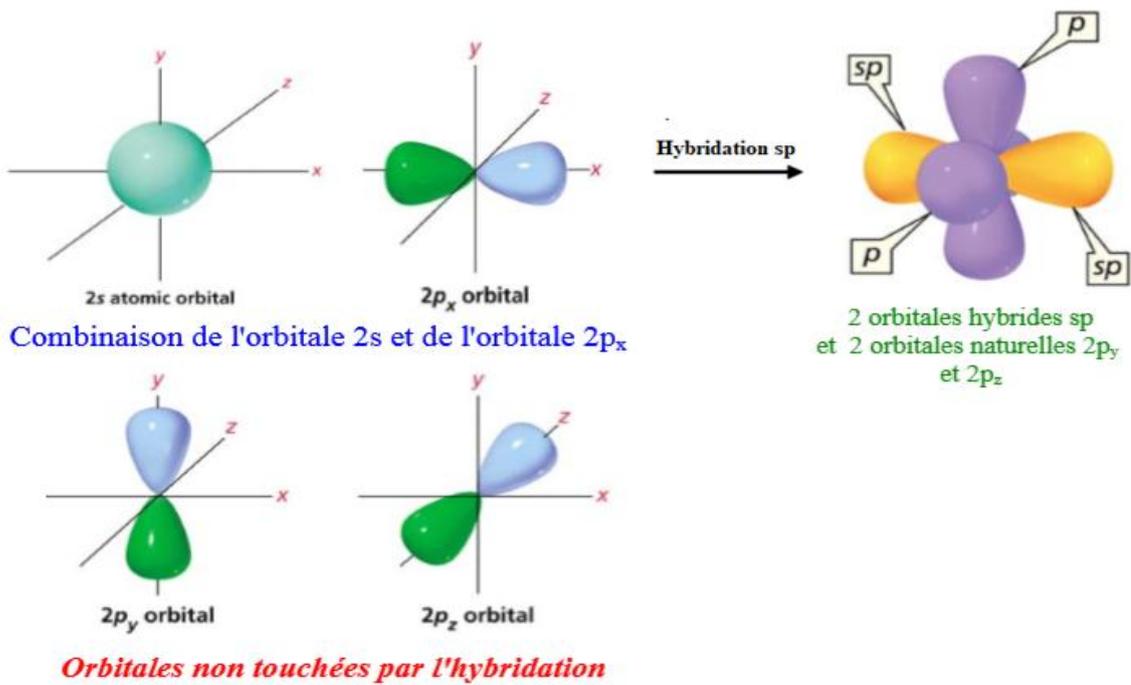


Figure I-4 : Représentation schématique d'un carbone à l'état d'hybridation sp [29,30]

I.3 Les formes allotropiques du carbone

Les différentes hybridations de l'atome du carbone, à l'état lié, sont à l'origine des différentes formes allotropiques du carbone, c'est-à-dire il peut exister sous plusieurs formes cristallines ou moléculaires différentes. Le carbone peut exister à l'état cristallisé telles que le diamant, la lonsdaléite, le graphite, les fullerènes, les nanotubes de carbone, le graphène, etc..., mais aussi à l'état amorphe comme la famille des DLC (Diamond like Carbon) comprenant ta:C ou ta:C-H (tetrahedral amorphous carbon) sans et avec hydrogène et les matériaux Graphitiques (carbone pyrolytique, carbone turbostratique, carbone vitreux, noir de carbone, fibres de carbone, ...). Parmi ces différentes formes, le graphite et le diamant sont les plus connues et sont des structures de référence. Elles sont relativement simples. Les autres variétés allotropiques, découvertes plus récemment, combinent des hybridations sp³ et sp² et sont plus

complexes. Nous allons brièvement passer en revue ces différents états du carbone, en insistant sur le graphite, graphène et les ta:C

I.4 Variétés allotropiques cristallines

I.4.1 Diamant et lonsdaléite (aussi appelé diamant hexagonal)

Le diamant est rare et coûteux, c'est la forme métastable du carbone à pression et température ambiantes. Il possède des propriétés exceptionnelles, il a la conductivité thermique élevée (autour de $2600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$), cinq fois celle du cuivre, il possède une large transparence optique, capable de transmettre la lumière de l'infra-rouge lointain à l'ultraviolet. C'est de loin le matériau le plus dur connu, il a une résistance et une rigidité extrêmement élevées avec une densité atomique la plus haute de tous les matériaux ($3,56 \text{ g / cm}^3$) [32].

Les structures du diamant et de la lonsdaléite sont comparables. Dans les deux variétés cristallines, chaque atome de carbone est lié, via l'hybridation sp^3 , à quatre autres atomes de carbone. De par la symétrie de l'hybridation sp^3 , cet ensemble d'atomes forme un tétraèdre régulier avec des angles entre axes de $109^\circ 28'$. De plus, chaque tétraèdre est aussi lié à quatre autres tétraèdres, pour arriver généralement à la structure cubique_à_faces_centrées (cfc) que possède le diamant ou à la structure hexagonale de la lonsdaléite.

La figure I-5 compare les structures du diamant et de la lonsdaleite. Le diamant est cubique faces centrées avec un paramètre de $0,356679 \text{ nm}$ (20°C), sa symétrie est $Fd3m$. La lonsdaleite est souvent décrite comme un empilement AABB, sa maille est hexagonale avec $a = b = 0,246 \text{ nm}$ et $c = 6,71 \text{ nm}$, de symétrie $P63/m$ et contient 4 atomes.

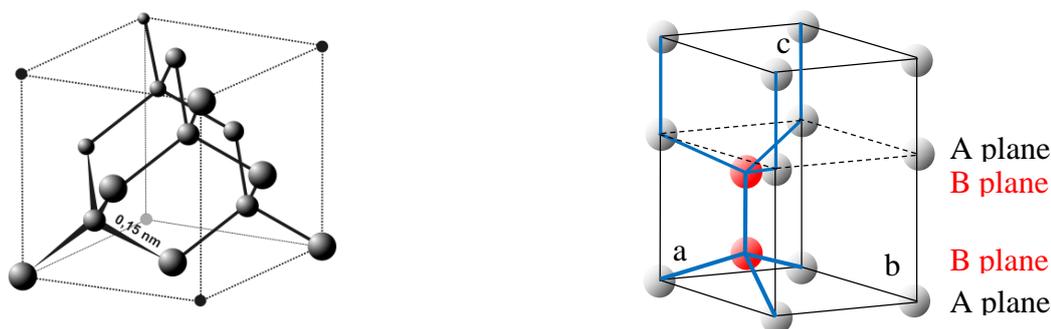


Figure I-5 : Représentation tridimensionnelle de la liaison covalente sp^3 dans la structure de diamant et la lonsdaléite.

I.4.2 Graphite :

Le graphite est la forme minérale la plus stable du carbone à pression et température ambiantes. Il est constitué de feuillets de graphène empilés, où les atomes de carbone hybridés sp^2 forment une structure en « nid d'abeille ». Dans ces plans, les liaisons entre carbones sont covalentes de type σ , leur longueur est courte de 0,141 nm et l'énergie est élevée (524 kJ/mol). Le quatrième électron de valence de chaque atome de carbone est apparié avec un autre électron délocalisé du plan adjacent en formant des liaisons π , avec une énergie faible de seulement 7 kJ / mol et un espacement entre ces couches relativement important (0,335 nm) du graphite. Cette liaison est de type van der Waals, ce qui expliquerait le clivage facile et la faible dureté dans une direction parallèle au plan graphène [32]. Il cristallise couramment sous forme hexagonale (figure I-6) mais il existe également sous une forme moins stable de type rhomboédrique. Dans sa forme la plus courante, à savoir hexagonale, le graphite suit une séquence d'empilement ABA est de symétrie $P6/mmc$ avec des paramètres de maille $a = b = 2,46$ nm et $c = 6,71$ nm, valeur qui correspond au double de la distance interfeuille. Il est à noter que le graphite présente souvent des défauts d'empilement, devant graphite turbostratique. Dans ce cas, la distance entre feuillets est alors plus élevée et voisine de 0,343 nm.

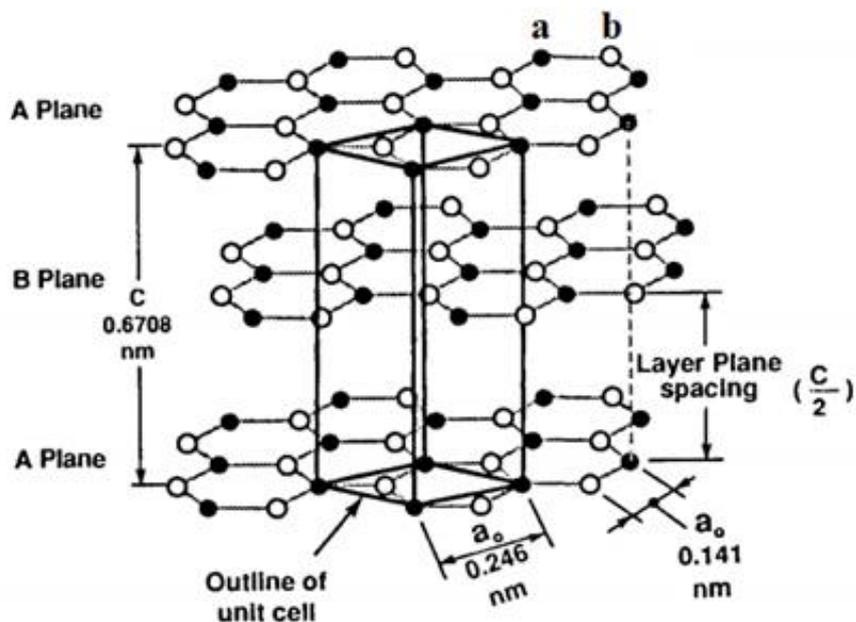


Figure I-6 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite dans un empilement ABAB et la cellule unitaire de structure [32].

I.4.3 Fullérènes (Oignons) :

Les fullerènes ont été découverts en 1985 par Smalley et Kroto en essayant de synthétiser en laboratoire des molécules à base de carbone qui pourraient exister dans le milieu interstellaire. Son expérience consistait à sublimer le graphite en dirigeant un faisceau laser pulsé sur un disque de graphite en rotation de manière à générer une vapeur de carbone. En analysant cette vapeur, ils ont découvert une nouvelle forme, les fullerènes, lorsque celui est refroidi par un flux d'hélium [33]. Cette découverte leur a valu le prix Nobel de Chimie en 1996.

Le premier fullerène découvert, le C_{60} , est composé de 12 pentagones et de 20 hexagones, chaque sommet correspondant à un atome de carbone et chaque côté à une liaison covalente. Sa structure ressemble au dôme géodésique ou à un ballon de football (figure I-7). Les fullerènes peuvent être considérés comme une autre famille allotropique majeure du carbone de dimension 0 D. Ils diffèrent totalement du graphite et du diamant, dans le sens où ce sont des solides moléculaires et ils ne constituent pas en lui-même un réseau. Plus généralement, pour se fermer en sphéroïde, ces structures géodésiques doivent avoir exactement douze pentagones, mais peuvent avoir un nombre variable d'hexagones (m), de composition générale : $C_{20 + 2m}$. Une telle distribution est unique à l'élément carbone [31-34].



Figure I-7 : Représentation schématique du fullerène C_{60} « ballon de football ».

Selon le fullerène, l'hybridation varie et consiste en une modification de la liaison sp^3 et sp^2 . Le degré d'hybridation dépend du nombre d'atomes de la molécule. Ce nombre varie de vingt pour le plus petit fullerène, géométriquement C_{20} , à l'infini. Les longueurs de liaison des fullerènes sont rapportées comme étant de $0,145 \pm 0,0015$ nm pour les liaisons entre les cycles

à cinq et six chaînons, et de 0,140 +/- 0,0015 nm pour la liaison entre les cycles à six chaînons [32,33].

I.4.4 Nanotubes de Carbone :

Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes, ils ont été découverts en 1991 par Sumio Iijima, en observant, par microscopie électronique, des sous-produits de synthèse des fullerènes. D'un point de vue structurale, il s'agit d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même ou d'un fullerène développé dans une direction. Il peut se diviser en un ou plusieurs parois. Les nanotubes à paroi unique (SWCNT), tandis que ceux contenant plus d'une paroi sont appelés des nanotubes de carbone multi-parois (MWCNT) (figure I-8). Ils peuvent avoir un diamètre compris entre 1 à 10 nm et mesurer plusieurs microns de longueur [34].

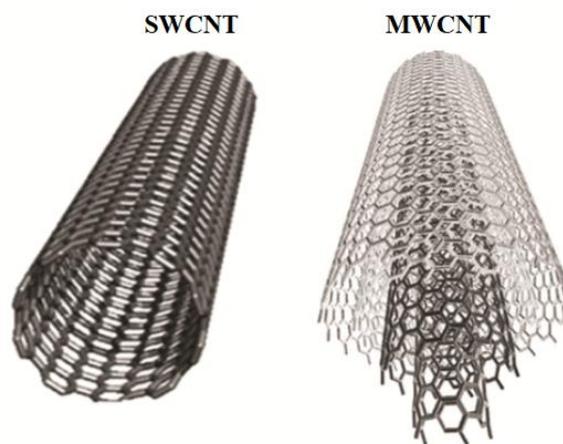


Figure I-8 : Représentation schématiques de nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT) et multiples parois (MWCNT).

I.4.5 Le graphène :

Les premières synthèses du graphène ont été effectuées en 2004 par Andre Geim et Konstantin Novoselov, à l'heure actuelle, il existe plusieurs manières d'obtenir du graphène dont deux historiques. La première, inventée par Geim et ses collaborateurs, consiste à extraire mécaniquement une feuille unique de graphène d'un cristal de graphite en utilisant un ruban adhésif pour peler des feuilles du cristal de graphite et les déposer ensuite sur un substrat de dioxyde de silicium (SiO_2) qui est un isolant électrique. Parmi tous les petits morceaux de graphite éparpillés sur le substrat, la majorité est formée de films multicouches et seul un très petit nombre est du véritable graphène, c'est-à-dire une feuille monocouche. Dans ce cas, on parle *d'exfoliation*. La deuxième façon d'obtenir du graphène a été développée par Claire Berger, Walt de Heer et leurs collaborateurs. Elle consiste à faire croître du graphène à partir d'un cristal de carbure de silicium (SiC). On introduit le carbure de silicium dans un four sous

vide, à très haute température (environ 1 300 °C) le temps de réaliser sa décomposition thermique : les atomes de silicium se dissocient et s'évaporent, il ne reste alors que les atomes de carbone, qui se lient spontanément en formant un réseau hexagonal à la surface du carbure de silicium. On parle alors de graphène épitaxié [35-36].

Le graphène est un plan de carbone où les atomes sont positionnés suivant un ordre régulier de structure hexagonale bidimensionnelle infinie. C'est la plus mince membrane obtenue à ce jour : son épaisseur est celle d'un atome. Le graphène s'apparente au graphite et non au diamant où les atomes de carbone forment un réseau tétraédrique (hybridation sp^3), chacun d'eux étant très fortement lié à quatre atomes voisins. Les atomes de carbone, dans la structure du graphène, s'arrangent dans une structure bidimensionnelle hexagonale, semblable à la structure d'un nid d'abeille (figure I-9).

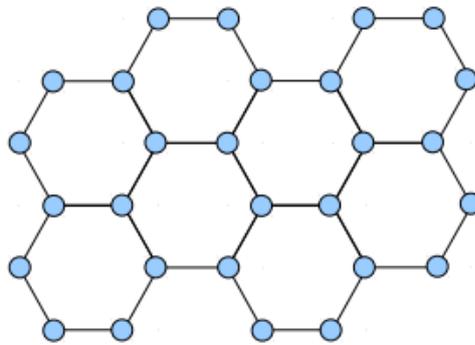


Figure I-9 : Structure cristalline définie par des atomes de carbone en nid d'abeilles.

Du point de vue de la cristallographie, le cristal en nid d'abeille n'est pas un réseau de Bravais, c'est-à-dire que tous les atomes du cristal ne sont pas équivalents : ils ne voient pas exactement le même environnement. Il y a en réalité deux environnements différents qui distinguent deux types d'atomes de carbone qu'on appelle conventionnellement A et B. Les atomes de type A ont un plus proche voisin au nord, et deux au sud (symétriquement au sud-est et au sud-ouest, (figure I-10). En revanche, les atomes de type B ont deux plus proches voisins au nord-est et au nord-ouest, et un au sud. Les plus proches voisins d'un atome A sont trois atomes B et réciproquement. Ces deux types d'atomes forment chacun un réseau de Bravais triangulaire mais décalé. Ainsi, la structure du graphène peut être vu comme un réseau triangulaire avec un motif à deux atomes de carbones (A et B) [2]. La distance entre deux atomes de carbone voisins A et B est $a = 1.42 \text{ \AA}$, ce qui correspond à la moyenne entre la longueur de la liaison carbone-carbone simple (1.47 \AA) et double (1.35 \AA).

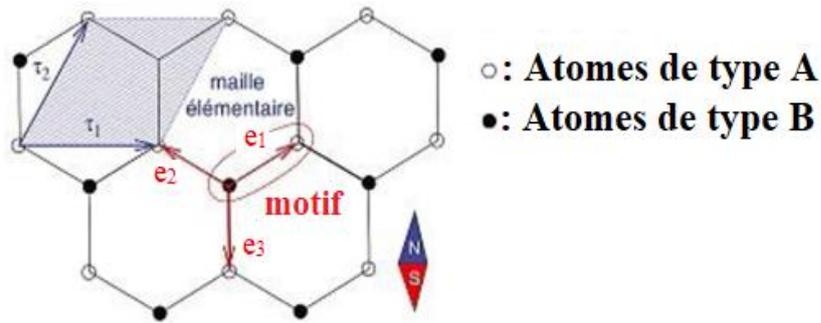


Figure I-10 : Réseau de Bravais triangulaire (de vecteurs de base τ_1 et τ_2), motif à deux atomes de carbone inéquivalents A et B.

Le graphène présente des propriétés de transport électronique remarquables qui ne sont ni celles d'un métal, ni celles d'un semi-conducteur, comme par exemple le caractère « pseudorelativiste » des quasi-particules au voisinage du niveau de Fermi. En effet, dans le graphène, les électrons se déplacent comme s'ils n'avaient pas de masse, et ressemblent donc aux photons ou encore aux neutrinos de la physique des hautes énergies, à la différence près qu'ils portent une charge électrique. Même à température ambiante, les électrons sont conduits à travers le matériau à très grande vitesse et presque sans résistance du fait de leurs hautes mobilités qui génère moins de diffusion [35-38].

I.5 Variétés non cristallines DLC (Diamond-Like-Carbon)

Ce matériau a été découvert par accident lors de la synthèse des cristaux de diamant à partir d'un gaz d'hydrocarbure en phase vapeur. Il était connu, lors de sa découverte, sous le nom de « amorphous hard film » qui est devenu plus-tard Diamond-like-Carbon ou DLC [39]. En général, un carbone amorphe peut avoir n'importe quel mélange d'atomes de carbone hybrides sp^3 , sp^2 et même sp , avec la présence éventuelle d'hydrogène et d'azote. Ils sont obtenus comme films minces désordonnés isotropes, sans joints de grains, et ils sont beaucoup moins chers à produire que le diamant. Les films DLC, dite ta:C pour tétraédral amorphous carbon, contiennent une grande concentration en liaisons sp^3 , supérieure à 70%, qui lui permettant d'avoir des propriétés extrêmes proches de celles du diamant. Le ta:C est considéré comme un semi-conducteur avec une haute dureté mécanique, une grande inertie chimique et il possède une large transparence optique. Ces films ont suscité un intérêt particulier en raison de la combinaison unique de propriétés proches du diamant comme la transparence UV-Visible-IR, la dureté, l'inertie chimique, la faible rugosité [32,39], tout en obtenant une morphologie de films déposés sur une très large variété de substrats.

L'histoire du Diamond-Like-Carbon remonte à l'année 1971, qui est la date de sa première apparition dans un papier scientifique, publié par Eisenberg et Chabot. Leurs films étaient très durs, résistants aux rayures et possédaient une constante diélectrique élevée, un indice de réfraction élevé, une excellente transparence optique et une résistance élevée à la corrosion dans des solutions fortement acides [40]. Au cours des années 1970 d'autres chercheurs ont réussi à synthétiser des films DLC à partir des sources d'hydrocarbures en appliquant une radiofréquence (RF) pour créer un plasma à décharge luminescente. En 1986, Robertson publie un document de synthèse complet sur les carbones amorphes, y compris les films DLC. Il a résumé les principales caractéristiques de ces matériaux [32,41]. Grosso modo, on peut distinguer deux périodes dans le développement des matériaux DLC :

Une première période (1971 – 1990) s'est concrétisée par une production scientifique faible, avec un faible intérêt industriel, pour comprendre les relations structure-propriétés. Cela a permis par la suite de classer les films DLC en deux groupes principaux, selon qu'ils contiennent de l'hydrogène ou non et selon leur concentration en hybridation sp^3 :

- a- Le carbone amorphe hydrogéné [a-C: H (hybridation sp^2 majoritaire), ta-C:H (prépondérance sp^3 majoritaire)].
- b- Le carbone amorphe exempt d'hydrogène [a-C (hybridation sp^2 majoritaire), ta-C (prépondérance sp^3 majoritaire supérieure à 70 %)] [42,43]

Une seconde période est postérieure à 1990 où les films de DLC ont fait l'objet de plusieurs applications importantes dans différents domaines tels que les revêtements optiques, les revêtements de surface pour stockage magnétiques (disques durs), les pièces de voiture, les couches protectrices à usage biomédical avec le traitement des prothèses de hanche et de genou, et aussi les microsystèmes électromécaniques (MEMS) ...etc, et le nombre d'articles et dépôts de brevets n'a pas cessé d'augmenter. La figure I-11 montre le nombre de publications sur les revêtements de DLC dans les deux périodes, établie sur la base de données de Scopus [39]. Dans cette période, les revêtements DLC sont devenus de plus en plus intéressants en ce qui concerne les applications industrielles, en particulier pour l'industrie automobile. Actuellement, sur le plan industriel, les applications mécaniques et tribologiques sont beaucoup plus développées que celles reposant sur les propriétés électroniques des ta-C.

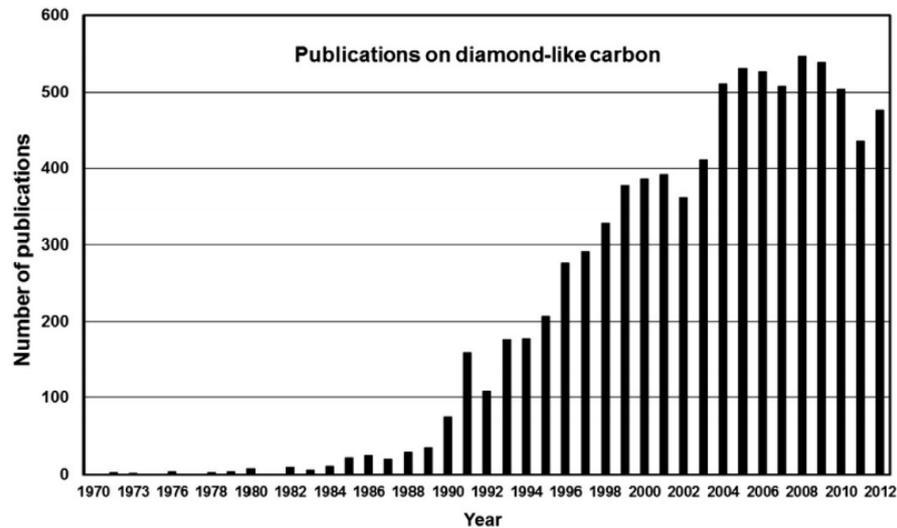


Figure I-11 Nombre de publications sur les revêtements de DLC depuis quatre décennies (1970-2010) [39]

I.6 Classification des films de DLC

La première classification des films de DLC a été faite par W. Jacub et W.Muller [44], sur un diagramme ternaire Csp^2 , Csp^3 et H. Ce diagramme a été ensuite amélioré par J.Robertson (figure I-12) [32]. La distribution entre les différents domaines est souvent liée à des modes de préparation différents.

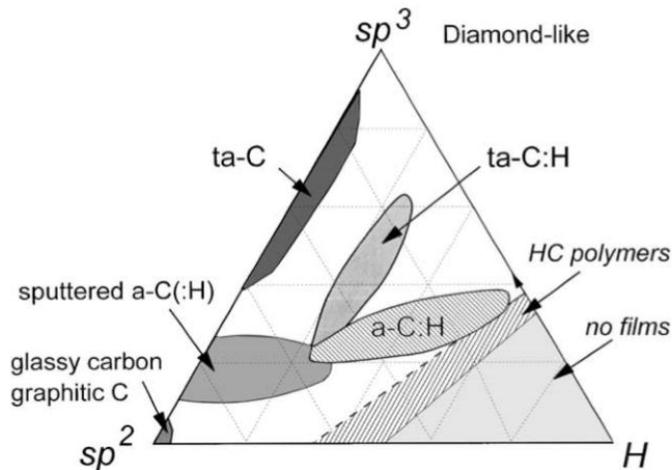


Figure I-12: Diagramme ternaire Csp^2 , Csp^3 et H proposé par Robertson [32].

Comme on peut voir sur ce diagramme ternaire, les zones spécifiées correspondent aux différents types de dépôts DLC possibles.

- Le « $sp^2:C$ » est typiquement du carbone vitreux. Dans ce cas il est préparé par pyrolyse de polymères hydrocarbonés ou par évaporation, et ce n'est pas du DLC.

- Le « a-C », c'est un DLC de teneur élevée en sp^3 (40-70%), exempt d'hydrogène. Il est généralement obtenu par pulvérisation cathodique.
- Le « ta-C », carbone amorphe tétraédrique, est une autre forme de DLC, avec une teneur en sp^3 encore plus élevée (>70%). Ce type de films de DLC est préparé à partir d'un plasma d'ion très dense et qui possédant des énergies cinétiques élevées. Ce type de DLC est produit par les techniques suivantes : Dépôt par faisceau d'ions sélectionnés en masse (MSIB), arc cathodique et dépôt par ablation laser pulsé (PLD).
- Le « a-C: H », le carbone amorphe hydrogéné, c'est un type de DLC ayant une teneur en H variable de 20% à 60% du nombre total d'atomes. Ce type de DLC est produit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), ou par pulvérisation réactive de graphite, dans une atmosphère contrôlée, à partir d'un précurseur hydrocarboné gazeux.
- Le « ta-C: H » ou carbone amorphe hydrogéné fortement tétraédrique est plus dense que a-C: H, et il contient plus de carbone sp^3
- Le polyacétylène (HC sur le diagramme) définit la limite d'un triangle dans le coin inférieur droit de la figure, où la teneur en H est si grande que le matériau ne peut pas former un réseau entièrement connecté. Enfin la région « no film » correspond à des composés moléculaires [32,45].

Le tableau I-1 montre une comparaison de certaines propriétés typiques des films DLC (ta :C ; aC :H) et des deux phases cristallines du diamant et du graphite [39].

Crystal system	Diamond	ta-C	a-C:H	Graphite
	Diamond cubic	Amorphous	Amorphous	Hexagona
Masse volumique /g/cm ³	3.51	2.5–3.3	1.5–2.4	2.26
Contenu sp^3 %	100	50–90	20–60	0
Hydrogène / at.%	0	~1	10–50	0
Dureté GPa	100	50–80	10–45	<5
Band gap/eV	5.5	1–2.5	1–4	-0.04
Résistivité /Ω cm	10 ¹⁸	10 ⁶ –10 ¹⁰	10 ⁴ –10 ¹²	10 ⁻⁶ –10 ⁻²
Stabilité thermique dans l'air/°C	800	400–600	300–350	>500

Tableau I-1 Comparaison des propriétés typiques du diamant, du ta-C, du a-C: H et du graphite.

I.7 Technique de dépôts des films DLC a:C

De multiples méthodes de dépôt ont été utilisées, avec plus ou moins de succès, pour élaborer les films ta-C. Ils peuvent être classés en deux familles selon la nature de la source de carbone :

- les méthodes CVD pour Chemical Vapor Deposition qui utilisent un mélange gazeux contenant un hydrocarbure pour apporter par réaction chimique le carbone,
- les méthodes PVD (Physical Vapor Deposition) qui utilisent une source solide en graphite.

Elles se distinguent les unes des autres, essentiellement par les conditions opératoires (réactions chimiques mise en jeu pour déposer du carbone, pression de travail, température du substrat, ...).

I.7.1 Méthodes chimiques CVD :

La technique de dépôt par voie chimique CVD permet de produire des matériaux solides de haute performance et de grande pureté sous des formes variées (monocristallins, polycristallins, amorphes), sur un substrat chauffé, à partir de la décomposition de précurseurs gazeux, le plus souvent des hydrocarbures ou des hydrures mais aussi des fluorures, chlorures, bromures, iodures, organométalliques. Pour préparer les films DLC, les gaz les plus souvent utilisés sont le méthane, le benzène et le cyclohexane. En fonction des conditions de dépôt, les vitesses de croissance peuvent varier de quelques micromètres à plusieurs dizaines de micromètres par heure. Cependant, cette technique a un inconvénient majeur, elle est limitée par la température que peut supporter un substrat. Pour obtenir les réactions chimiques souhaités, le substrat est chauffé, le plus souvent à des températures comprises entre 500°C et 1000°C, selon les matériaux à déposer [46]. Or, de nombreux substrats ne peuvent pas être chauffés à ces températures sans modifications de leurs caractéristiques physiques. Par ailleurs il peut y avoir incorporation d'impureté ou d'autres éléments (cas de H ; N ; ...) au cours de dépôt. C'est pourquoi ces méthodes sont plus adaptées pour ta:C ou a-C: H ;

I.7.1.1 PECVD : (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

La méthode de dépôt par voie chimique en phase vapeur assistée (par radiofréquence) (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), est une technique qui permet de réaliser des dépôts solides à partir de la dissociation de précurseurs gazeux comme l'acétylène (C₂H₂) ou le méthane (CH₄) assistée par une décharge électrique dont radio fréquences (RF). Le réacteur est constitué de deux électrodes de surfaces différentes et la puissance RF est

habituellement couplée à l'électrode sur laquelle le substrat est monté, l'autre électrode (comprenant souvent les parois du réacteur) est reliée à la terre [32,39,45]. La puissance RF génère un plasma entre les deux électrodes. Ces décharges électriques peuvent être de type plasmas thermiques, tels que les arcs électriques à pression atmosphérique où de type plasma froids, tels que les décharges alternatives à basse pression : décharges basse fréquence, radio-fréquence (RF) [47-48]. Les dépôts ta-C obtenus par procédé PECVD sont de type carbone hydrogéné avec un taux variable de liaisons sp^3 suivant les paramètres du procédé. Ils peuvent présenter des inclusions de diamant polycristallin [49]. Le principal avantage du procédé PECVD, c'est qu'on peut déposer des couches minces sur des substrats qui sont maintenus à des températures inférieures à 300°C. La limitation principale du procédé PECVD est la difficulté de déposer des matériaux purs et sans hydrogène.

I.7.2 Méthodes physiques PVD :

La technique de dépôt en phase vapeur (PVD) est un procédé de recouvrement de surface par des atomes, des molécules, des entités excitées ou ioniques d'un matériau à déposer, qui viennent adhérer sur le substrat à recouvrir. Il n'y a pas d'incorporation des particules gazeuses dans les films de DLC préparés par cette technique, car le matériau initial est pur. Aussi elle permet la production des films ta-C non hydrogénés. Le procédé physique réside, ici, dans la formation de liaisons tétraédriques par impact des ions ou atomes de carbone sur le film en croissance. On peut différencier 4 méthodes de dépôt selon le procédé utilisé pour générer un faisceau ionique ou atomique de carbone. Les différentes techniques PVD sont :

- a- Les techniques dites « par faisceau d'ions »,
- b- Les techniques dites « d'évaporation » par arc électrique (Cathodic Arc),
- c- Les techniques de pulvérisation cathodique (Sputtering)
- d- Les techniques d'ablation laser pulsé (PLD : Pulsed Laser Deposition) qui est l'outil essentiel utilisé pour l'élaboration de nos films dans cette thèse. Donc nous développons plus cette technique.

I.7.2.1 Dépôts par faisceau d'ions sélectionnés en masse (Mass-Selected Ion Beam Deposition ou MSIBD) :

Cette technique est appropriée aussi bien pour des études en laboratoire que pour la production industrielle. La croissance du film de DLC se fait à partir d'un faisceau d'ions de carbone ou d'hydrocarbures, avec une énergie cinétique d'environ 100 eV par atome de carbone. Les ions carbonés sont produits dans une source d'ions par pulvérisation d'une cathode

de graphite sous vide ou dans un plasma hydrocarboné tel que le méthane [50-51]. Ce gaz hydrocarboné est ionisé dans un plasma., Le faisceau d'ions est ensuite extrait de la source de plasma (à travers une grille) par une tension de polarisation. Les ions carbonés ou les ions hydrocarbures sont ensuite accélérés pour former le faisceau d'ions dans la chambre de dépôt sous ultravide [52-54]. Les sources de faisceaux d'ions ont tendance à mieux fonctionner à des énergies ioniques entre (100 et 1000) eV. Une source à haute pression produit un plasma intense, qui se développe ensuite de façon supersonique sous ultravide, donnant naissance à de grands flux d'ions. Au cours de ce processus physique, l'impact des ions sur le film en croissance induit les liaisons sp^3 [32]. Les avantages de ce procédé sont nombreux, notamment la capacité à contrôler la nature et l'énergie des espèces ioniques lors du dépôt de ta-C [55, 56]. Cependant la faible vitesse de dépôt, le coût et la taille du dispositif de dépôt sont les principaux inconvénients.

I.7.2.2 Dépôts par pulvérisation (Sputtering) :

La pulvérisation cathodique est le processus industriel le plus utilisé pour déposer des films de DLC. La pulvérisation RF (Fréquences Radio) est le mode commun utilisé pour pulvériser une cathode de graphite par un plasma d'Argon. Pour augmenter le rendement de pulvérisation, la pulvérisation cathodique se fait par magnétron en plaçant des aimants derrière la cible pour augmenter leur longueur de trajet, et ainsi augmenter le degré d'ionisation du plasma. Les conditions de dépôt peuvent être contrôlées par la puissance du plasma et la pression du gaz, mais elles sont raisonnablement indépendantes de la géométrie ou de l'état du substrat. Un inconvénient de la pulvérisation est, comme le dépôt par faisceau d'ions, qu'elle peut avoir un rapport relativement faible d'ions énergétiques par rapport aux espèces neutres, de sorte qu'elle ne produit pas les films de DLC les plus durs [57-58]. Par ailleurs il y a toujours incorporation d'argent dans le film.

I.7.2.3 Dépôts par arc cathodique (Cathodic arc) :

Cette méthode consiste à utiliser un arc électrique entre une électrode et la cible de graphite sous vide, Les atomes ainsi arrachés sont ionisés puis accélérés grâce à un champ électrique créé entre les parois du réacteur et le substrat polarisé négativement, pour finalement s'accumuler à sa surface pour produire de ta-C, avec des vitesses de dépôt de l'ordre de 0,01 à 2 $\mu\text{m}/\text{min}$. Cette méthode produit un plasma énergétique avec une forte densité d'ions supérieurs à 10^{13} cm^{-3} [32]. Le faisceau ionique contient des microparticules qui peuvent être filtrées en passant le plasma au travers d'un filtre magnétique torique [59,60]. L'avantage de

cette technique réside dans le fort pourcentage d'ions contenus dans le flux émis (10 à 100 %), dans la grande énergie cinétique de ces ions (40 à 100 eV), couplé à une vitesse de dépôt élevée (de l'ordre du nm/s). Ce procédé est utilisé à l'échelle industrielle.

I.7.2.4 Ablation laser (pulse laser deposition ou PLD) :

Mise au point dans les années 1960, l'ablation laser n'a commencé à se développer qu'à la fin des années 1980 quand elle a été utilisée avec succès pour élaborer des films supraconducteurs à haute température critique. Parallèlement, la technologie laser a bien progressé, en particulier avec la mise au point de lasers pulsés de haute densité d'énergie qui ont permis de rendre la PLD encore plus compétitive. Actuellement, les lasers les plus utilisées sont les lasers excimères tels que KrF (248nm Krypton -Fluor) ou ArF (193nm Argon -Fluor) capables de fournir, en régime nanoseconde, des impulsions d'énergie très courtes et intenses comprise entre 10^8 et 10^{11} W/cm² (tableau I-2).

	KrF	ArF
Mélange gazeux	Kr+F+He+Ne	Ar+F+He+Ne
Longueur d'onde	248 nm	193 nm
Pression	3.9 bar	3.9 bar
Energie maximale par impulsion	600 mJ	600 mJ
Puissance moyenne	25 W	25 W
Section du faisceau en sortie	10 x 24 mm	10 x 24 mm
Divergence	1 x3 mrad	1 x3 mrad
Durée d'impulsion	25 ns	20 ns
Fréquence maximale de répétition des tirs	50 Hz	50 Hz

Tableau I-2 : Principales caractéristiques des lasers KrF et ArF.

Le mécanisme à la base de la PLD est relativement complexe. Lorsqu'un solide est irradié par un faisceau laser intense, une petite quantité de matériau à la surface est vaporisée et éjectée de la cible. Cette vapeur est un ensemble d'atomes, de molécules, d'ions à l'état fondamental ou dans des états excités et d'électrons, dont l'énergie cinétique dépend des paramètres du laser (intensité, longueur d'onde, durée de l'impulsion) et de l'échantillon cible. Des impulsions répétées de lumière laser et des panaches de vapeur répétées peuvent s'accumuler. Si cette vapeur entre en contact avec une autre surface (substrat), elle peut se recondenser à la surface pour former ce que l'on appelle un film mince. La croissance et la qualité du film résultant dépendront généralement d'un certain nombre de paramètres

fondamentaux, notamment le choix du substrat, la température du substrat, ainsi que des énergies cinétiques des divers constituants du panache. Ces derniers peuvent être affectés par le choix de la longueur d'onde d'excitation, de la durée, de l'énergie et de l'intensité des impulsions. En simplifiant, le processus PLD peut être décomposé en trois étapes comme cela est illustré schématiquement à la figure I-13, à savoir :

- a) **L'interaction laser – cible** : conduisant à la vaporisation du matériau et la formation du plasma.
- b) **L'expansion adiabatique du plasma** : Elle permet le transfert de la matière de la cible jusqu'au substrat.
- c) **Croissance de la couche mince**

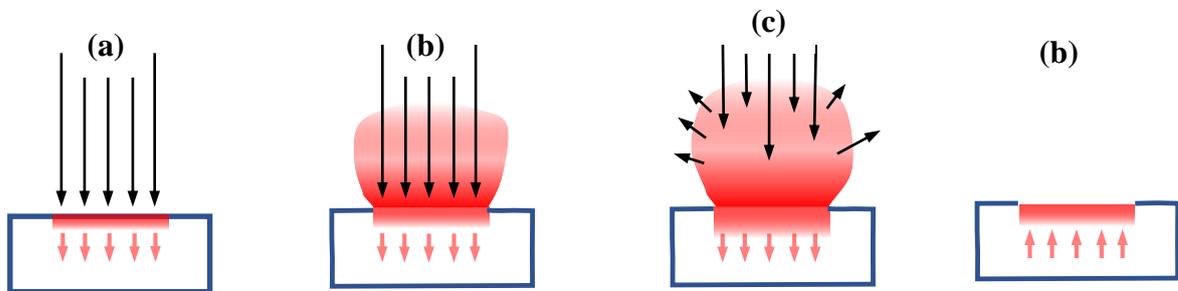


Figure I-13 : Procédé PLD décomposées dans le temps les différentes phases de l'interaction laser-matière. (a) absorption du faisceau laser, début de fusion et de vaporisation, la phase liquide est représentée par la zone ombrée et les flèches rouge indiquent le déplacement de l'interface solide-liquide. (b) le front liquide se propage dans le solide, la vaporisation continue et l'interaction laser-plume devinait importants. (c) Absorption du faisceau laser par la plume, et formation d'un plasma. (d) Front liquide qui recule éventuellement conduisant à une re-solidification.

a) Interaction laser – cible :

Lors de l'interaction laser-cible (en régime nanoseconde), l'énergie absorbée est redistribuée dans le matériau par couplage électrons-phonons, ce qui provoque le chauffage de la cible et sa vaporisation [63]. L'ablation sur une épaisseur L aura lieu si la densité d'énergie absorbée dans cette zone dépasse une valeur seuil, qui est donnée par la relation {1}, conduisant à une évaporation massive de matière qui est éjectée [62].

$$L = \frac{\rho L t h (C_v \Delta T + \Delta H_v)}{(1-R)\tau} \quad \{1\}$$

où :

ΔH_v : L'enthalpie de vaporisation du matériau.

ΔT : L'élévation de température dans le matériau.

ρ : La densité du matériau.

C_v : La capacité calorifique

R : Le coefficient de réflexion du matériau

τ : La durée de l'impulsion laser (=25 nanoseconde)

L_{th} : La longueur de diffusion thermique, qui n'est la distance parcourue par l'onde pendant la durée τ de l'impulsion laser dans un matériau de diffusivité thermique χ

$$L_{th} = \sqrt{2\chi * \tau} \quad \{2\}$$

Le coefficient de diffusion thermique dépend de la conductivité thermique K_{th} , de la capacité calorifique C_v et de la densité ρ du matériau.

$$\chi = \frac{K_{th}}{\rho C_v} \quad \{3\}$$

Si l'énergie est suffisante, des atomes et des électrons sont rapidement éjectés de la cible créant une mince couche de matière confinée, qui existe que pendant la durée de l'impulsion. A ce stade, l'effet de l'interaction du laser avec cette fine couche confinée, va entraîner la formation du plasma par des processus d'ionisation.

b) L'expansion adiabatique du panache plasma :

L'expansion adiabatique du plasma se fait spatialement selon une distribution angulaire en $\sin^n\theta$, où θ est l'angle par rapport à la normale à la cible, qui lui donnant la forme d'une plume laser comme la montre la figure I-14, et n est exposant qui représente le coefficient d'extinction du matériau.

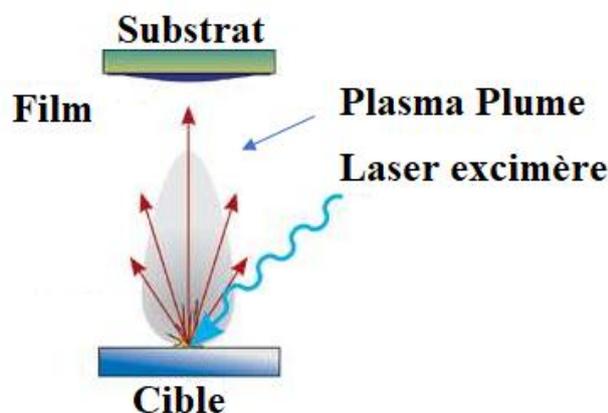


Figure I-14 : Principe du dépôt de couches minces par ablation laser.

L'expansion adiabatique du plasma a été abondamment étudiée dans la littérature, il ressort de ces études que l'augmentation de la densité d'énergie laser permet d'ioniser davantage le plasma ce qui augmente également la densité d'électrons et la vitesse d'éjection des espèces de la cible. Sous vide, l'expansion du panache est considérée comme adiabatique, sans perte ni gain d'énergie, les particules subissent peu de collisions et le régime d'expansion est libre. La position du front du plasma varie linéairement avec le temps, l'expansion étant unidimensionnelle pendant environ 200 ns et ensuite tridimensionnelle, les quelques centimètres de la distance cible-substrat sont parcourus en un temps de l'ordre de la μs , la matière ainsi éjectée vient se condenser sur un substrat placé à proximité de la cible, en général en face de la cible. La vitesse des particules augmente si la fluence laser augmente et les particules les plus légères sont les plus rapides [64-67]. La fluence laser est définie comme le rapport de l'énergie du faisceau laser (en J) par impulsion sur la surface (en cm^2), elle sera étudiée plus en détail dans le deuxième chapitre.

c) Croissance de la couche mince :

Les processus de croissance du film par PLD, c'est-à-dire le dépôt du matériau cible éjecté sur un substrat, se distingue des autres techniques par son fort taux de déposition instantanée (le taux d'évaporation peut atteindre 10^{22}at./cm^2 comparé à 10^{16}at./cm^2 par la pulvérisation), et l'énergie des particules est également élevée par rapport à autres techniques de dépôt, de l'ordre de 1 à 500eV au lieu de 0,1eV pour la MBE ou la CVD. Le dépôt de carbone par ablation laser en régime nanoseconde permet de réaliser, à température ambiante, des films minces de ta-C homogènes sur de grandes surfaces, avec un taux d'hybridation sp^3 généralement élevé, jusqu'à 85 à 95 % [68]. Certes il n'y a ni triage en masse, ni triage en énergie des ions, mais le taux d'ionisation est élevé (et donc les vitesses de croissances) ce qui permet d'avoir une incorporation limitée d'imputée.

I.8 Processus de dépôt des films ta:C par PLD : mécanismes de croissance

En 1989, Narayan et ses collaborateurs produisirent pour la première fois des films DLC de haute qualité sans hydrogène à l'aide d'un laser à excimère pulsé KrF (248nm, fluence laser de l'ordre de 5.10^8 Wcm^{-2}) par l'ablation d'une cible de graphite. Les films obtenus étaient extrêmement lisses, durs, adhérents, sans hydrogène et transparents aux infrarouges. Ils ont proposé un modèle détaillé pour expliquer les différents phénomènes physiques impliqués dans l'interaction des impulsions laser excimère nanoseconde de grande puissance avec le graphite, y compris l'évaporation, la formation de plasma et les processus de dépôt. En effet, les lasers à

excimère émettent dans l'ultra-violet des impulsions de quelques nanosecondes, et plus la longueur d'onde est courte, plus les espèces éjectées seront énergétiques et il est connu que la longueur d'onde utilisée influence la structure de la couche de DLC. Or le taux d'hybridation sp^3 dépend fortement de l'énergie des ions dans le plasma [69].

Un autre modèle à été proposé par J.Robertson [32] pour expliquer les différents processus qui interviennent dans le dépôt des film DLC. Ce modèle décrit la formation de liaisons hybridées sp^3 en profondeur du film. Effectivement, les différents processus qui interviennent dans le plasma, produisent des espèces de carbone ayant des énergies cinétiques de l'ordre de (2,5-25 eV). Des énergies élevées sont nécessaires pour promouvoir l'électron 2s vers l'orbitale 2p et créer la liaison carbone sp^3 -hybridée [45]. La concentration des liaisons hybridées sp^3 dépend très fortement de la fluence laser utilisé. Par conséquent, plus les ions incidents sont énergétiques plus ils ont de chance de pénétrer dans la couche. Ces ions peuvent ensuite occuper des sites interstitiels et ainsi augmenter la densité locale. Les liaisons environnantes se reforment en fonction de cette nouvelle densité et de ce nouvel environnement. Plus la densité est élevée, plus le taux d'hybridation sp^3 est haut [32]. Cela explique la partie croissante de la courbe de la Figure I-15, jusqu'à un maximum de l'ordre de 100 eV.

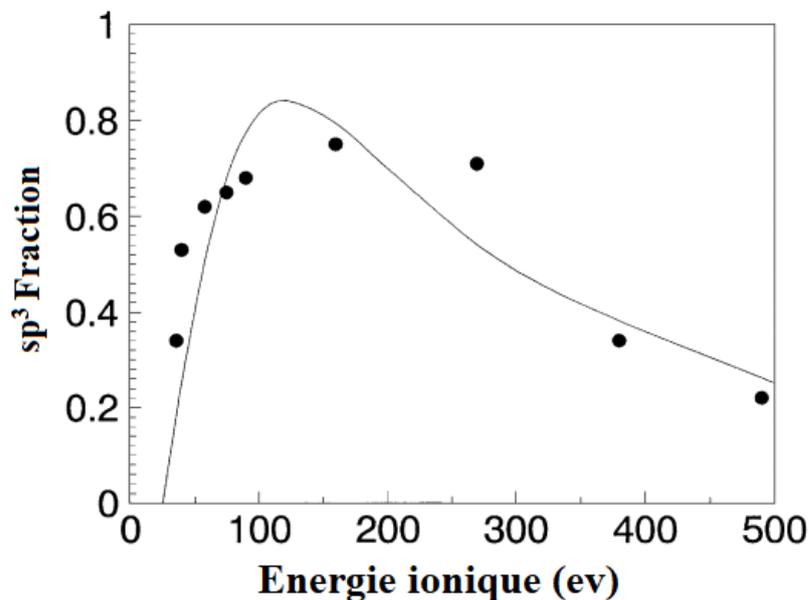


Figure I-15 : Comparaison entre fraction sp^3 de ta-C, calculée selon le modèle de sous-implantation de J.Roberston [32], avec des données expérimentales.

Une petite partie de l'énergie de l'ion incident sert à pénétrer dans le film et se dissipe lors de déplacements d'atomes après choc. Le reste est dissipé sous forme de chaleur. Cette dissipation se fait en trois étapes : collision, thermalisation et relaxation. Plus l'énergie des ions

est élevée, plus les phénomènes de relaxation prennent de l'importance, la thermalisation et la relaxation suppriment l'excès de densité et par conséquent entraînent une diminution du taux de liaisons hybridées sp^3 . Cela explique la seconde partie descendante de la courbe de la Figure I-16. Si celle-ci est trop basse (quelques J/cm^2) ou très haute, le taux de liaison hybridées sp^3 chute vers 40 % au lieu de 80% (à partir d'une fluence de $20 J/cm^2$, dans le cas d'un laser KrF) [70]. Cependant, les couches de ta-C produites présentent des contraintes compressives élevées (quelques GPa) qui limitent l'épaisseur des films. Toute croissance de surface de a-C sera sans contrainte, normal à la surface du film et sera dans l'état d'énergie le plus bas, qui est sp^2 [70,71].

Les propriétés physiques et chimique de ta :C dépendant fortement du rapport des liaisons hybridées sp^3 et sp^2 dans ce film. En général, le ta :C peut avoir n'importe quel mélange de sites sp^3 , sp^2 et même sp^1 [45]. La figure I-16 (a), est une représentation schématique de trajectoire d'amorphisation de grappes sp^2 (cluster sp^2), qui explique les différents changements de phase sp^2 , lorsque nous passons du graphite ordonné au ta-C.

Cette trajectoire est constituée de trois étapes :

- (1) Graphite ordonné \rightarrow graphite nanocristallin (nc-G) ;
- (2) Graphite nanocristallin \rightarrow sp^2 a-C;
- (3) a-C \rightarrow ta-C.

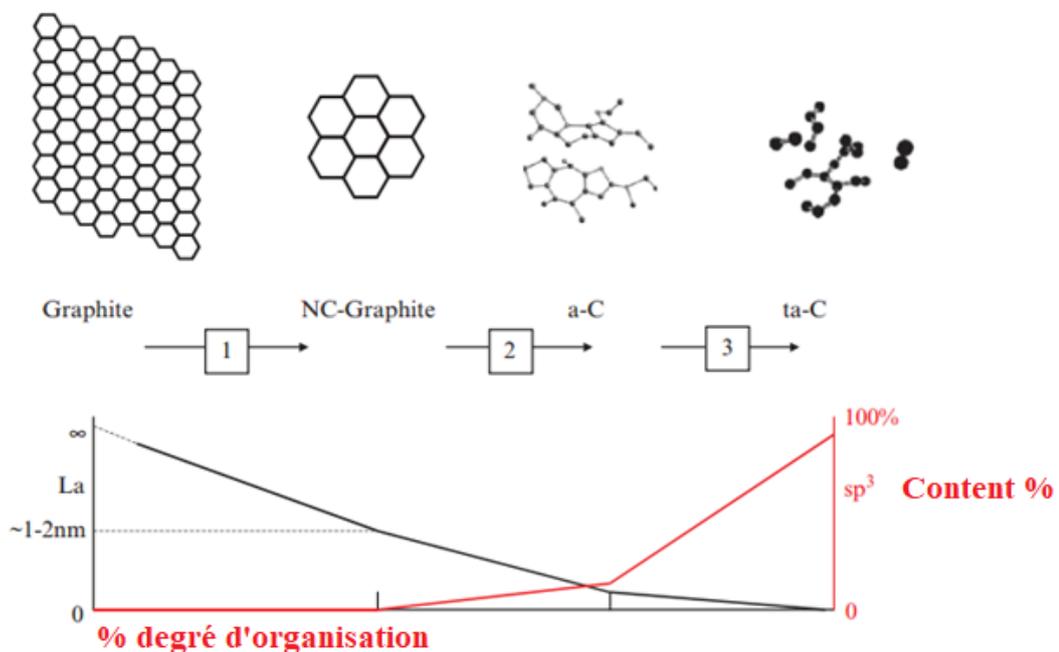


Figure I-16 (a) : Variation de la configuration sp^2 le long des trois étapes d'amorphisation. (b) Comparaison schématique de l'évolution de la taille de grappes sp^2 et de la teneur en sp^3 [32].

Dans les étapes 1 et 2 la taille des domaines graphitiques, « La » diminue, puis elles deviennent désordonnées, cette diminution de taille correspond à une augmentation relativement faible de teneur en sp^3 . Dans l'étape (3) les grappes passent d'une configuration en anneau à une autre forme amorphe et leur taille continue à diminuer [24, 45, 68, 69]. L'évolution de la concentration sp^2 et sp^3 suivent deux chemins distincts comme on peut le voir sur la figure I-15(b). Donc, les deux paramètres-clés dans les films ta :C sont :

- (1) le contenu de ce film en sp^3 , qui contrôle principalement les constantes élastiques [70].
- (2) la taille et l'orientation des clusters sp^2 dans le film ta :C sont responsables de différentes propriétés optiques et électroniques.

Différentes simulations numériques ont été faites, pour mieux expliquer la relation structure-propriétés physiques des films ta :C, par des méthodes type Monte Carlo, *ab Initio* moléculaire.... etc. P.C. Kelires et al [25] ont constaté par des simulations *Monte Carlo* que la microstructure résultante d'une cellule de 550 atomes déposée sur un réseau de diamant, est riche en sp^3 à l'interface du substrat. La surface forme un modèle à six anneaux déformés de carbone sp^2 (graphite-like ou graphène-like). La structure amorphe des films ta :C à différentes densités volumiques a été simulée par D.G. McCulloch et al [72] par des simulations *type Car-Parrinello* sur un film de 125 atomes qui utilise un type de dynamique moléculaire *ab Initio* (*ab Initio molecular dynamics*). Leurs résultats ont montré une relation directe entre la densité et la concentration de la fraction sp^3 dans le film. Ils ont constaté également qu'il existe une dépendance non linéaire de la fraction sp^3 au stress appliqué au film. Il y a un seuil de contrainte intrinsèque, à environ 4 GPa, qui correspond à une augmentation de la fraction sp^3 . Ces résultats sont en bon accord avec des résultats expérimentaux dans la littérature.

I.9 Contrainte interne de ta:C (Stress)

Le stress dans les films ta :C, les liaisons chimiques entre film et substrat et la topographie du substrat sont des facteurs majeurs, parmi d'autres, responsables de l'adhésion de ces couches minces. Malheureusement, les films ta:C présentent des contraintes élevées de l'ordre de quelques GPa [73-79], qui ont un effet direct sur la stabilité des films en fonction de l'épaisseur. En effet, lorsque la contrainte interne dépasse une valeur critique, l'épaisseur du film ta:C est limitée à une valeur maximale, au-delà le film se délamine. La contrainte interne du film qui se distingue de la contrainte thermique, peut être calculée en utilisant la formule de Stoney [4]:

$$\sigma(f) = \frac{1}{6} \left(\frac{1}{R_{post}} - \frac{1}{R_{pre}} \right) \frac{E * t_s^2}{(1-\nu)t_f} \quad \{4\}$$

Où :

σ : Stress dans le film,

R_{pre} (nm) : Rayon de courbure du substrat avant le dépôt,

R_{post} (nm) : Rayon de courbure du substrat après le dépôt,

E : Module d'Young du substrat,

ν : Coefficient de Poisson du substrat,

t_s (nm) et t_f (nm) : Epaisseur du substrat et l'épaisseur du film, respectivement .

La spectroscopie Raman est une technique alternative pour mesurer la contrainte interne. On mesure le décalage Raman du pic G, qui est caractéristique de la contrainte dans des matériaux graphitiques. Si le film ta:C est sous contrainte de compression, cela se traduit par un décalage Raman de la position de ce pic, car la fréquence de vibration atomique est une propriété dépendante directement du stress [45]. L'amplitude du décalage Raman peut être liée au stress dans le film ta :C par la relation suivante :

$$\sigma = 2G \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left[\frac{\Delta\omega}{\omega(0)} \right] \quad \{5\}$$

Où :

$\Delta\omega$: le décalage Raman du pic G,

$\omega(0)$: le nombre d'ondes Raman du pic G d'un état de référence sans stress,

G : le module de cisaillement du matériau,

ν : le coefficient de Poisson du matériau.

I.10 Techniques pour remédier au stress :

Pour remédier à ce problème, des chercheurs ont tenté de nouvelles approches pour réduire la contrainte de compression interne dans les films DLC. Ugolini et al [74] ont proposé de déposer une couche intermédiaire, pour absorber la contrainte de compression avant la croissance de couches minces de DLC. On améliore alors de façon remarquable l'adhésion de ces films et on diminue le stress. Bentzon et al [75] ont constaté que des couches intermédiaires

de cuivre-chrome offraient la meilleure amélioration de l'adhérence pour les couches minces de DLC sur acier. Autre solution traitement de surface par implantation Anttila et al [76] ont considérablement amélioré l'adhérence du DLC sur le silicium en traitant le substrat de silicium avec des ions argon de 140 eV avant le dépôt du film de DLC.

D'autres chercheurs ont utilisé le recuit thermique pour réduire la contrainte interne. Anders et al [77] ont remarqué que les couches ta :C ont une grande stabilité thermique, elles peuvent être recuites à des températures allant jusqu'à 1000-1100 °C sous vide. Par contre les films ayant une teneur en sp^3 plus faible sont moins stables. Ces films recuits démontrent de grandes concentration sp^3 , des valeurs de dureté exceptionnelles, de grands modules élastiques, une bonne adhérence aux substrats et une contrainte de compression résiduelle réduite (inférieure à 0,2 GPa). Le recuit thermique permet au processus de diffusion du site sp^2 de moindre énergie de se produire et son énergie d'activation est estimée à 2,5 eV. La fraction sp^3 reste essentiellement constante pendant ce processus. D'autre part, l'énergie d'activation pour la conversion du carbone hybridé sp^3 en carbone hybridé sp^2 est estimée être dans la gamme de $\pm 3,5$ eV. Sullivan et al. [78,79] ont suggéré que les plans π au sein de ces grappes s'alignent dans le plan de compression pour éliminer la contrainte de compression. L'axe c de ces grappes s'oriente perpendiculairement à la surface du film et le plan basal de ces grappes s'oriente parallèlement à la surface du film.

Le recuit thermique des films ta-C permet un relâchement de la contrainte de compression dans le film ta :C. Comme on peut le voir sur la figure I-17 le stress a diminué jusqu'à > 5 % pour les films traités thermiquement jusqu'à 700°C [80-81]. Ceci est une observation importante, car le stress limite la production de films plus épais ainsi que leur adhérence au substrat [80]. Les films recuits conservent leur grande dureté et leur module d'élasticité, car la liaison sp^3 est conservé. Sullivan et al [80-82] ont proposé que la réduction de la contrainte de compression se produise par la conversion d'une petite fraction des sites sp^3 en sites sp^2 , et ils ont leurs orbitales π orientés perpendiculairement à la surface. Comme la liaison sp^2 est plus courte que la liaison sp^3 , ce processus réduirait la tension dans le plan du film. Ils ont estimé qu'environ 2% des sites sp^3 convertis en sp^2 suffit pour que cela se produise. Le recuit entraîne également la chute de la transmittance optique à zéro et la résistivité diminue fortement [83].

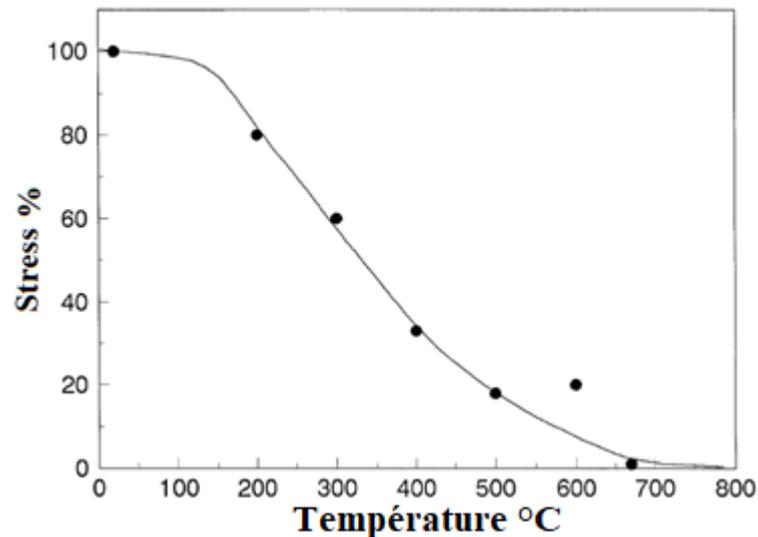


Figure I-17 : Variation de la contrainte compressive relative en fonction de la température pour des films ta :C préparé à température ambiante d'après Ferrari et al [90].

I.11 Propriétés des films ta :C :

Les propriétés de ta-C ont été étudiées abondamment dans la littérature. Il est clair que la fraction sp^3 est le paramètre clé qui définit les propriétés des ta :C. D'une manière générale, plus ce taux d'hybridation sp^3 est élevé, plus la dureté s'approche de celle du diamant. Les films ta :C possède un faible coefficient de frottement et une grande résistance à l'usure qui leur permettent d'accéder à un large champ d'application [84,85].

Les films minces DLC sont généralement transparents dans le visible et l'infrarouge, cette transparence diminue dans le domaine UV. Le gap optique dépend de l'énergie ionique [86,87], Il a été constaté que les mesures d'absorption optique étaient affectées par la taille de grappes dans ta-C [88] et la bande interdite est contrôlée par l'ordre et les distorsions des états π dans les site sp^2 [89]. Les atomes sp^2 agissent comme des défauts dans ce film. Ils forment de petites grappes avec un nombre paire de six atomes. Les clusters sp^2 tendent à être initialement des chaînes (oléfiniques) plutôt qu'aromatiques, en ce sens qu'ils ne donnent pas lieu à un pic D dans la spectroscopie Raman [32]. Le réseau formé par les sites sp^3 tord et déforme les anneaux sp^2 et La bande interdite est déterminée par la taille de ces anneaux et le degré de leur distorsion [85]. Le ta :C est décrit comme est un semi-conducteur amorphe avec un gap qui varie entre 1 et 4 eV. Ses propriétés électriques sont liées aux conditions de dépôt avec des résistivités allant de 10^2 à 10^{16} $\Omega.cm$ [90]. D'une manière générale les tentatives pour développer des transistors et autres dispositifs électroniques à base de films ta :C ou a :C (dopés

ou non avec H, N, ...) se sont révélés décevants à cause de la trop grande densité d'états défectueux de type π proches du niveau de Fermi [32]. Cependant la présence de ces états en font a contrario des précurseurs possibles pour des films graphitiques conducteurs.

Des travaux en laboratoire, publiés ces dernières années, montrent que des dispositifs électroniques en graphène sont potentiellement capables de détrôner les composants en silicium, ouvrant la voie à des applications plus performants car plus rapides et plus petits. Vu les performances montrées par le graphène sur le plan électriques et mécanique, ce dernier peut jouer un rôle indispensable pour le développement d'électronique moderne, il peut servir à réaliser des écrans tactiles, des panneaux lumineux et probablement des cellules solaires.

Cependant, l'utilisation du graphène dans l'industrie électronique est limitée à cause des contraintes électriques imposées par ce matériau, telles que : le transfert du film, qui peut modifier les propriétés optoélectroniques, les courants de fuites, la commutation lente et la dispersion de la tension de seuil pour les composants fortement submicroniques. Donc, le développement des nouvelles approches théoriques et expérimentales pour surmonter les contraintes devient indispensable. L'un des principaux défis que devront relever les technologies d'affichage à écran plat, mais également divers dispositifs optoélectroniques et photovoltaïques au cours des prochaines années, consiste à trouver une alternative à l'utilisation d'oxydes conducteurs transparents (TCO) tels que l'ITO. L'objectif majeur de cette thèse est le développement d'une nouvelle approche d'élaboration des films TGF ou graphène conducteur au-dessus des couches minces isolantes DLC, par des recuits thermiques ou thermo-catalytique, afin de les utilisées comme des matériaux de base pour le développement de nouvelles conceptions des dispositifs électroniques. Les dispositifs développés peuvent être utilisés pour la conception intégrée. Ainsi, une description exhaustive des propriétés physicochimiques des couches de DLC constitue une étape fondamentale dans la recherche de performances comparables à celles de l'ITO.

I.12 Références du chapitre I :

- [1] P. Avouris, C. Dimitrakopoulos, Graphene: Synthesis and Applications. *Mater. Today*, 15 (2012) 86-97.
- [2] A.H. Castro Neto, N.M.R. Peres, F. Guinea, K.S. Novoselov and A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Review of Modern Physics*, 81 (2009) 109-162.
- [3] W.Y. Jang, Z. Chen, W.Z. Bao, Z.N. Lau and C. Dames, C., Thickness-Dependent Thermal Conductivity of Encased Graphene and Ultrathin Graphite, *Nano Letters*, 10 (2010) 3909–3913.
- [4] C.G. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar and J. Home, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, 321 (2008) 385-388.
- [5] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth and A.K. Geim, Making graphene visible, *Applied Physics Letters*, 91 (2007) 063124/1-3. Andrea C. Ferrari ^{*a}, Francesco Bonaccorso ^{ab}, Vladimir Fal'ko ^c, Konstantin S. Novoselov.
- [6] A.C. Ferrari, F. Bonaccorso, V.Fal'ko ,K. Novoselov and al “Science and technology roadmap for graphene, related to-dimensional crystals, and hybrid systems”, *Nanoscale* 7 (2015) 4598-4810.
- [7] A. Reina, X.T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H.B. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, and J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Letters*, 9 (2009) 30-35.
- [8] S. Amini, J. Garay, G.X. Liu, A.A. Balandin, R. Abbascian R., Growth of large area graphene films from metal-carbon melts, *Journal Applied Physics* 108 (2010) 094321/1-6.
- [9] Z. Sun, Y. Zheng, J. Yao, E. Beitler, Y. Zhu and J.M. Tour, Growth of graphene from solid carbon sources, *Nature* 468 (2010) 549-552.
- [10] G. Gutierrez, Y. Le Gall, D. Muller, F. Antoni, C. Speisser, F. Aweke, C. S Lee, C.S Cojocar, F. Le Normand, “Multi-layers graphene obtained by high temperature carbon implantation into nickel films”, *Carbon*, 66 (2014) 1–10.
- [11] A.C. Ferrari., V.Stolojan , N.A Morrison., A .Hart, B .Kleinsorge. and J.Robertson ”Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon” *Journal of Applied Physics* 85 (1999) 7191-7197.
- [12] J. Sun J., N. Lindvall N., M.T. Cole M.T., K.B.K. Teo, A. Yurgens, Large-area uniform graphene-like thin films grown by chemical vapour deposition directly on silicon nitride, *Applied Physics Letters* 98 (2011) 252107/1-3.
- [13] E. Cappelli, C. Scilletta, V. Valentini, S. Orlando and M. Servidori M., Morphology, structure and density evolution of carbon nano-structures deposited by N-IR pulsed laser ablation of graphite, *Diamond Related Materials*, 17 (2008) 1476-1481.
- [14] S.W. Lee, M.F. Toney, W.H. Ko, J.C. Randel, H.J. Jung, K. Munakata, J. Lu, T.H. Geballe, M.R. Beasley, R. Sinclair, H.C. Manoharan and A. Salleo A., Laser-synthesized epitaxial graphene, *ACS Nano* 4 (2010) 7524-7530.
- [15] S.R. Sarath Kumar and H.N. Alshareef, “Ultraviolet laser deposition of graphene thin films without catalytic layers”, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 012110-1/4.
- [16] D.P. Wei, J.I. Mitchell, C. Tansarawiput, W.S. Nam, M.H. Qi, P.D. Ye and X.F. Xu, Laser direct synthesis of graphene on quartz, *Carbon* 53 (2013) 374-379.

- [17] S.C. Xu, B.Y. Man, S.Z. Jiang, A.H. Liu, G.D. Hu, C.S. Chen, M. Liu, C. Yang, D.J. Feng, and C. Zhang, Direct synthesis of graphene on any metallic substrate based on KrF laser ablation of ordered pyrolytic graphite, *Laser Physics Letters* 11 (2014) 0960011/1-5.
- [18] I. Kumar and A. Khare, Multi- and few-layer graphene on insulating substrate via pulsed laser deposition technique, *Applied Surface Science* 317 (2014) 1004-1009.
- [19] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Materials Science and Engineering*, R37 (2002) 129-281.
- [20] Y.Lifshitz, "Diamond-like carbon: present status", *Diamond Relat. Mater.* 8, 1659-1679 (1999).
- [21] Y.Q. Wu, Y.M. Lin, A.A. Bol, K.A. Jenkins, F.N. Xia, D.B. Farmer, Y. Zhu and P. Avouris, High frequency, scaled graphene transistors (transferred) on diamond-like carbon, *Nature*, 472 (2011) 74-78.
- [22] S. Rey, F. Antoni, B. Prevôt, E. Fogarassy, J.C. Arnault, J. Hommet, F. Le Normand and P. Boher "Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation", *Applied Physics A*, 71, (2000), 433-439.
- [23] M.J. Fallon, V.S. Veerasamy, C.A. Davis, J.Robertson, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne and J.Koskinen , "Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy", *Phys. Rev. B*, 48, (1993), 4777-4782.
- [24] D.R. Mckenzie, "Generation and applications of compressive stress induced by low energy ion beam bombardment", *Journal of vacuum Science and Technology B* 11, (1993), 1928-1935.
- [25] P.C.Kelires, "Surface properties of diamond-like amorphous carbon", *Journal of Non-Crystalline Solids* 227 (1998) 597-601.
- [26] K.Yamamoto, Y.Koga . S.Fujiwara, F. Kokai and R.B.Heimann, "Dependence of the sp^3 fraction bond fraction on the laser wavelength in thin carbon films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. A* 66 (1998) 115-117.
- [27] J. Muller, F. Antoni, E. Fogarassy and F. Le Normand , "HFCVD diamond nucleation and growth on DLC carbon films obtained by laser ablation", *Carbon*, 36, (1998), 565-568.
- [28] R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent, S. Prawer, "Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp^3 fractions (ta-Cta-C to a-Ca-C), *Appl. Phys. Lett.* 74, (1999), 2936-2938.
- [29] O. Hugh Pierson, "Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications.
- [30] H.B Romdhane, "Structures des Molécules Organiques et Stéréochimie, Rappel sur les hybridations de l'atome de carbone", *Faculté des Sciences de Tunis*.
- [31] F. Le Normand, *Les carbones (cours master2) Université de Strasbourg*.
- [32] J. Robertson, "Diamond-like amorphous carbon", *Engineering Department, Cambridge University, Cambridge CB2 1PZ, UK , Materials Science and Engineering R37 (2002) 129-281*.
- [33] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl et R.E. Smalley "C₆₀: Buckminsterfullerene ", *Nature*, vol. 318, 1985, p. 162-163.
- [34] S. Ijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 345 (1991) 56.

- [35] A.K. Geim and K.S. Novoselov “ The rise of Graphene” *Nat.Mater.*6(3),183-191 (2007).
- [36] A. K. Geim and Allan H. MacDonald, “Graphene Exploring carbon flatland”, *Physics Today*, August 2007, 35-40.
- [37] A. K. Geim, Graphene “Status and Prospects, *Science*”, 19 June 2009, Vol 324.
- [38] A. K. Geim , Philip Kim, “Flat Carbon Faster Than Silicon for Electronics”, *Scientific American*, 2008.
- [39] K.Bewilogua, D.Hofmann, “History of diamond-like carbon films From first experiments to worldwide applications” *Surface & Coatings Technology* 242 (2014) 214–225.
- [40] S.Eisenberg and R.Chabot , “Ion- Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon” , 1971, *J. Appl. Phys.* 42, 2953.
- [41] A.C.Ferrari , J.Roberton, “Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond”, Cambridge CB2 1PZ, UK , *Phil, Tans. R. Soc.Lond. A*(2004) 362,2477-2512.
- [42] D.R. McKenzie, “Tetrahedral bonding in amorphous carbon”, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996), p 1611-1664.
- [43] A. Grill, “Diamond-like carbon state of the art”, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999), p 428-434.
- [44] W. Jacob and W. Moller, “On the structure of thin hydrocarbon films”, *Appl. Phys. Lett.* 63, 1771 (1993).
- [45] C. Donnet, A.Eredmir “Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications” pp.155.200. New York: Springer.
- [46] A. Richardt et A.-M. Durand. “Les interactions ions énergétiques-solides“, 1997. 383 pages. ISBN 2-84046-047-5.
- [47] J.C. Angus, P. Koidl and S. Domitz, "Plasma Deposited Thin Films", in: J. Mort, F. Jansen (Eds.), CRC Press, Boca Raton, FL (1986) pp. 93-103.
- [48] G. Fedosenko, D. Korsec, J. Engemann, D. Lyebdyev and H.C. Scheer, "Investigation of diamond-like carbon films synthesized by multi-jet hollow cathode rf plasma source", *Thin Solid Films*, 406 (2002) 275-281.
- [49] H. Moriguchi, “History and Applications of Diamond-Like Carbon Manufacturing Processes”. *Sei Technical Review*. April 2016. pp. 52-58.
- [50] S. Aisenberg , R. chabot, “Ion- Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon” *J. App. Phys.* 42(1971) 2953.
- [51] F Rossi. B. Andre. A. vanVeen. P.E. Mijenarends. H. Schut, M.P. Delplancke. W. Gissler “Self-organized textured surfaces of amorphous carbon“ *J. Appl. Phys.* 75, 3121 (1994).
- [52] H.R. Kaufmann “echnology of ion beam sources used in sputtering”. *J. Vac. Sci.Techno*15. (1978) 272.
- [53] B. Druz, R.Ostan, S. Distefano, A. Hayes. V. Polyakov, “Diamond-like carbon films deposited using a broad, uniform ion beam from an RF inductively coupled CH₄-plasma source” *Diamnd Rel. Mater.* 7 (1998)965.

- [54] M. Weiler, S. Sattel, K. Jung, H. Ehrhard, V.S. Veerasamy, J. Robertson. "Highly tetrahedral, diamond-like amorphous hydrogenated carbon prepared from a plasma beam source" *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994) 2797.
- [55] J.W.A.M. Gielen, M.C.M. van de Sanden, M.C. Schram. "Plasma beam deposited amorphous hydrogenated carbon" *App. Phys. Lett.* 69 (1996) 152.
- [56] Y. Lifshitz, S.R. Kasi, L.W. Rabalais, W. Erkslein. *Phys. Rev. B* 41 (1990) H1468.
- [57] F.Janson, M. Mackonkin, S.Kaplan, S.Hark, "Subplantation model for film growth from hyperthermal" species *J.VAC.sci.Technol.* A3(1985)605.
- [58] S.Logthetidis, "Hydrogen-free amorphous carbon films approaching diamond prepared by magnetron sputtering" *Appl. Phys. Lett.* 69(1996)158.
- [59] J.G. Brown, Ann. "Principles of Vapor Deposition of Thin Films" *Rev. Mater. Sci.*, 28 (1998) 243.
- [60] S. Anders, A. Anders and I.G. Brown, "Vacuum arc ion sources: Review of Scientific Instruments" *J. Appl. Phys.*, 74 (1993) 4239.
- [61] E. Fogarassy, "Les depots en couches minces par ablation laser en regime d'impulsions ultra-courtes : etat de l'art et perspectives" *Les Ulis, EDP Sciences, J. Phys. IV France* 11 (2001).
- [62] R. Eason. "Pulsed laser deposition of thin films. Applications led growth of functional materials". New Jersey : Wiley-Interscience, 2007.
- [63] M. Bonelli, A.C. Ferrari, A. Fioravanti, A. Li Bassi, A. Miotello, and P.M. Ossi, "Structure and mechanical properties of low stress tetrahedral amorphous carbon films prepared by pulsed laser deposition", *Eur. Phys. J. B* 25 (2002) 269–280.
- [64] B. Chrisey and G. K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films". New-York : Wiley-Interscience, 1994.
- [65] M. Von Allmen, A. Blatter, "Laser-beam Interaction with Materials", 2nd edition. Berlin: Springer-Verlag, 1995
- [66] D. Bäuerle, "Laser Processing and Chemistry, 3rd edition. Berlin" Springer-Verlag, 2000.
- [67] R. Eason. "Pulsed laser deposition of thin films. Applications led growth of functional materials". New Jersey : Wiley-Interscience, 2007.
- [68] D.L. Pappas, K.L. Saenger, J. Bruley, W. Krakow, J.J. Cuomo, T. Gu and R.W. Collins, "Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films", *J. Appl. Phys.* 71 (11) (1992) p 5675-5684.
- [69]. J. Krishnaswamy, A. Rengan, J. Narayan, K. Vedam, and C. J. McHargue "Thin-film deposition by a new laser ablation and plasma hybrid technique" *Appl. Phys. Lett.* 54, 2455 (1989).
- [70] A. C. Ferrari, J. Robertson, "Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon" *Phys. Rev. B*, 64, 075414 (2001).
- [71] A. C. Ferrari, J. Robertson, M. Beghi, C. E. Bottani, R. Ferulano, R. Pastorelli, "Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering" *Appl. Phys. Lett.*, 75, 1893 (1999).

- [72] D.G.McCulloch, D.R.McKenzie, C.M.Gorine, “Ab initio simulations of structure of amorphous carbon”, Phys. Rev. B 61, 2349 – Published 15 January 2000.
- [73] J.Schwan, S.Ulrich, T. Theel, H. Roth, H. Ehrhardt, P.Becker, and Silva, “Stress-induced formation of high-density amorphous carbon thin films” S. R. P. (1997), J. Appl. Phys. 82, 6024–6030.
- [74] D.Ugolini, J. Eitle, , and P. Oelhafen, “Influence of process gas and deposition energy on the atomic and electronic structure of diamond-like (a-C:H) films” (1990), Vacuum 41, 1374–1377.
- [75] M.D.Bentzon, K. Mogensen, J.B. Hansen, H. Barholm, C. Taholt, P. Holiday, S. Eskildsen, “Metallic interlayers between steel and diamond-like carbon” (1994), Surf. Coat. Technol. 68/69, 651–655.
- [76] A. Anttila, R. Lappalainen, V.M. Tiainen, and M. Hakovirta, “ Superior attachment of high-quality hydrogen-free amorphous diamond films to solid materials”(1997), Adv. Mater. 9, 1161.
- [77] Anders, S., Diaz, J., Ager, J. W., Lo, R. Y., and Bogy, D. B. “Thermal Stability of Amorphous Hard Carbon Films Produced by Cathodic-Arc Depositi”(1997b), Appl. Phys. Lett. 71, 3367–3369.
- [78] J.P.Sullivan, T.A. Friedmann, and A.G.Baca, “Stress relaxation and thermal evolution of film properties in amorphous carbon” (1997), J. Electron. Mater. 26, 1021–1029.
- [79] J.P.Sullivan, T.A. Friedmann, and K.Hjort, “Diamond and Amorphous Carbon MEMS” (2001), MRS Bull. 26, 309–311.
- [80] T.A. Friedmann, K.F. McCarty, J.C. Barbour, M.P. Sicgal, D.C. Dibble, “Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond” Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 1643.
- [81] T.A. Friedmann, J.P. Sullivan, J.A. Knapp, D.R. Tallant, D.M. Follstaedt, D.L. Medlin, P.B.Mirkarini, Appl. Phys Lett. 71 (1997) 3820.
- [82] J.P. Sullivan, T.A. Friedmann, A.G. Baca, J. “Stress relaxation and thermal evolution of film properties in amorphous carbon”Electron. Mater. 26 (1997) 1021.
- [83] A.C. Ferrari, B. Kleinsorge, N.A. Morrison, A. Hart, V. Stolojan, J. Robertson, “Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon”J. Appl. Phys. 85 (1999) 7191.
- [84] S.J. Bull “Triphasicity of Carbon coatings : DLC, diamond and beyond”. Diamond and Related Materials.1995 vol. 4. pp. 827-836.
- [85] A.Grill “Electrical and physical properties of diamond-like carbon. Thin Solid Films” 1999: vol. 355-356, p. 189-193.
- [86] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, “Influence of ion energy and substrate temperature on the optical and electronic properties of tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films”J. Appl. Phys. 81 (1997) 139.
- [87] X. Shi, D. Flynn, B.K. Tay, S. Praver, K.W. Nugent, S.R.P. Silva, Y. Lifshitz, W.I. Milne, “Mechanical properties and Raman spectra of tetrahedral amorphous carbon films with high sp^3 fraction deposited using a filtered cathodic arc” Philos. Mag. B 76 (1997) 351.

- [88] K.B.K. Teo, S.E. Rodil, J.T.H. Tsai, A.C. Ferrari, W.I. Milne, "Effect of graphitic inclusions on the optical gap of tetrahedral amorphous carbon films" *J. App. Phys.* 89 (2001) 3706.
- [89] J. Robertson, "Recombination and photoluminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon" *Phys. Rev. B* 53 (1996) 16302.
- [90] J.P. Sullivan, T.A. Friedniann, in: S.R.P. Silva, "Amorphous Carbon: State of the Art", World Scientific Singapore, 1998, p. 281.

II. Chapitre 2 : Démarche expérimentale

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présentons l'ensemble des méthodes expérimentales de préparation et de caractérisation de nos films, nous allons aborder dans un premier temps le protocole et les paramètres d'élaboration des couches fines de ta :C par ablation laser pulsée en régime nanoseconde et les recuits thermiques sous ultravide. Dans un second temps, nous discuterons le choix de différentes techniques de caractérisation utilisées pour étudier les propriétés structurales et optoélectroniques de ces couches fines de DLC, qui seront ensuite détaillées.

II.2 Procédé de dépôt par Ablation Laser Pulsé PLD

Les films de carbone ont été préparés par ablation laser pulsée d'une cible de graphite de haute pureté (« Nuclear grade » dont la seule impureté notable est le bore à une concentration maximum de quelques ppm et préparé à une température de 2800°C minimum) dans une enceinte ultravide en acier inoxydable et sous vide (typiquement 10^{-8} mbar), en utilisant une source excimère KrF (248 nm), fournissant des impulsions de 25 ns à une fréquence de répétition de 10 Hz. L'énergie du faisceau laser a été déterminée avec un joule-mètre positionné à l'entrée du hublot de l'enceinte d'ablation. La perte d'énergie du faisceau lorsqu'il traverse les lentilles optiques et le hublot a été prise en compte et corrigée.

La figure II-1 est une représentation schématique du dispositif expérimental utilisé pour effectuer nos expériences d'ablation laser. Il est composé d'une source laser excimère et une chambre d'ablation sous vide. Le laser excimère KrF (248nm) est dirigé par des miroirs de redirection, ensuite focalisé par des lentilles optiques sur la cible en graphite, inclinée de 45° environ par rapport au faisceau laser, en face de cette cible on place le substrat nettoyé préalablement. La distance de travail entre la cible et le substrat a été fixée à 5 cm. Notre dispositif permet le contrôle des différents paramètres essentiels pour l'ablation laser, à savoir la longueur d'onde du laser, la fréquence de tir, l'énergie du faisceau, la surface d'impact, la distance entre cible et porte substrat, et la température du substrat lors du dépôt.

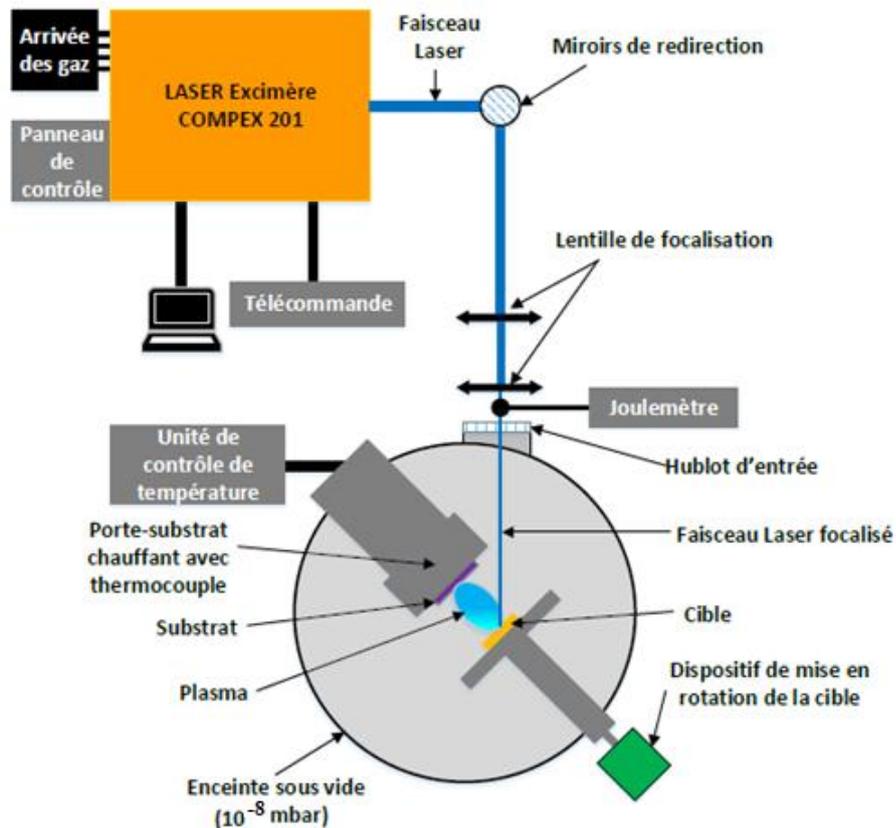


Figure II-1 Représentation schématique du Procédé de dépôt par PLD.

II.2.1 La source laser à Excimère

Excimère vient de l'expression anglaise « excited dimer ». Les excimères sont des molécules dimère (Ar_2 , Kr_2 ou Xe_2) qui ne peuvent être stables que lorsqu'elles sont excitées. Le terme exact pour les halogénures de gaz rare, tels que KrF et ArF , est exciplèxe pour «excited molecular complex ». Le laser utilisé durant cette thèse est un laser COMPEX 201 qui génère deux longueurs d'onde d'excitation dans l'UV ($\text{KrF}=248\text{nm}$, $\text{ArF}=193\text{nm}$), une fréquence d'impulsion de 10Hz, et avec une énergie d'impulsion maximale de 600mJoules. Les particules du mélanges gazeux sont confinées dans une cavité jouant le rôle de résonateur optique grâce à des miroirs sur lesquels ils se réfléchissent et le passage entre état stable et instable se fait par une forte décharge électrique à l'aide d'une composante haute tension, appelée source de pompage, comme le montre la figure II-2.

Le passage d'un état à l'autre s'accompagne d'une émission de photons qui forme un faisceau laser cohérent et parfaitement monochromatique, de très forte puissance (supérieure à 108 W).

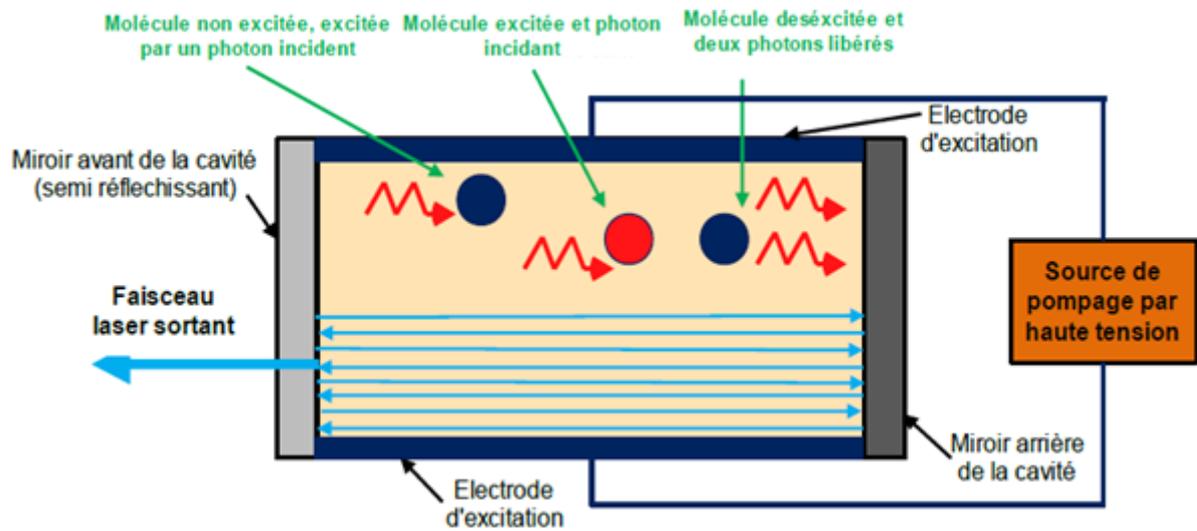


Figure II-2 Représentation schématique du principe de fonctionnement du laser à excimère COMPex 201.

II.2.2 Détermination de la fluence laser

Un des paramètres principaux du procédé de dépôt par ablation laser est la fluence laser. Elle sera étudiée systématiquement dans le cadre de notre thèse. Elle est définie comme le rapport de l'énergie du faisceau laser (en J) par impulsion sur la surface irradiée (en cm²). On note E l'énergie, S la surface irradiée et la fluence est notée F (exprimée en J.cm⁻²).

$$F = \frac{E}{S} \quad \{ 1 \}$$

La fluence laser a été déterminée par l'analyse de l'impact du faisceau laser sur une cible de silicium et la surface de l'impact a été déterminée avec une bonne précision par microscopie optique, afin de pouvoir adapter la fluence laser souhaitée de manière précise lors d'un dépôt. Dans un premier temps, nous avons réduit la taille du spot laser à sa valeur minimale, car pour la surface la plus faible, on en déduit les conditions optimales de focalisation et cela permet d'avoir des fluences plus importantes. Les deux lentilles de focalisation (une première lentille permet de focaliser horizontalement, et une seconde focalise verticalement) placées le long du chemin optique, comme la montre la figure II-1 permettent de bien focaliser le spot laser sur la cible en changeant leurs positions sur la règle optique. Dans un second temps, nous avons effectué une série de tirs sur un wafer de Si en guise de cible, ensuite les surfaces d'impacts ont été analysées et déterminées pour chaque tir par microscopie optique, et la surface minimale mesurée était de 1,089 mm². L'énergie à l'impact sur la cible a été déterminée en utilisant un joulemètre positionné à l'entrée du hublot de l'enceinte d'ablation car nous n'avons pas la possibilité lors d'un dépôt en conditions réelles de mesurer directement cette densité d'énergie

juste avant l'impact sur la cible. Donc il a fallu déterminer d'abord la perte d'énergie de chaque composant optique du dispositif pour ensuite pouvoir avoir une estimation précise de l'énergie au niveau de l'impact sur la cible. Si on note E_I l'énergie à l'impact sur la cible, E_H l'énergie avant l'entrée dans la chambre, et E_L l'énergie avant les lentilles, on obtient les relations suivantes :

$$E_h = E_I * \left(1 + \frac{PrH\%}{100}\right) \quad \{2\}$$

$$E_L = E_H * \left(1 + \frac{PrL\%}{100}\right) \quad \{3\}$$

Où :

PrH% (10%) et PrL% (37.7%) sont les atténuations du hublot d'entrée de l'enceinte en quartz et des deux lentilles de focalisation combinées, respectivement.

La détermination (avec de bonne précision) de la surface et de l'énergie à l'impact est nécessaire pour calculer et adapter la fluence laser souhaitée de manière précise lors d'un dépôt. Dans notre cas, on peut donner des valeurs précises d'énergie en sortie du laser pour une fluence souhaitée et la gamme des fluences laser possible est située entre 2-10 J/cm². Une source d'erreur quantitative et qualitative non négligeable, c'est la contamination du hublot par le carbone, et pour y remédier le hublot a été nettoyages fréquemment.

II.2.3 Enceinte de dépôt

L'enceinte de dépôt ultravide est en acier inoxydable fabriquée par la société MECA 2000. Le vide est obtenu par l'utilisation d'une pompe primaire de type « ADIXEN ACP 15 » qui permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10⁻²-10⁻³ mbar. Le vide secondaire est obtenu grâce à une pompe turbomoléculaire à palier magnétique « ALCATEL/ADIXEN ATH-400M » qui nous permet d'atteindre un vide minimum de 10⁻⁹ mbar avant le dépôt. La pression est mesurée grâce à une jauge primaire et une jauge Pirani de type Edwards Wide Range Gauge. Les pressions mesurées par ces jauges varient de 10³ à 10⁻⁹ mbar, soit une plage de pression de l'atmosphère à 10⁻⁹ mbar, est de 12 ordres de grandeur. Il faut noter cependant que la pression de ces juges en conditions limitées est faible et n'est qu'indication. L'enceinte comprend un porte cible rotatif et un porte substrat. Au cours d'un dépôt, le porte-substrat fait une rotation de 360° par minute de façon à ablater la surface de la cible en graphite de façon homogène. Par ailleurs, il est possible d'effectuer des recuits thermiques durant le dépôt sur notre dispositif en utilisant un porte-substrat chauffant, et la température est mesurée par le biais d'un thermocouple installé derrière le porte-substrat. La figure II-3 est une photographie de notre enceinte de dépôts.

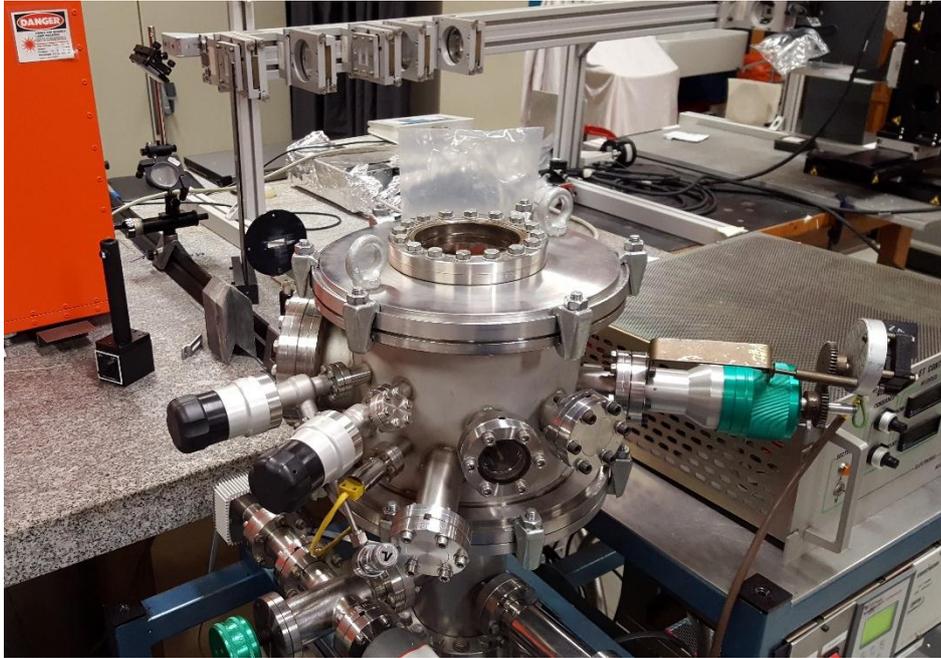


Figure II-3 : Photographie de l'enceinte de dépôt.

II.2.4 Choix du substrat et son nettoyage

Plusieurs techniques de caractérisations ont été employées dans cette thèse afin d'étudier les propriétés structurales, morphologiques et optoélectroniques du DLC. Pour cela il a fallu choisir un substrat qui possède une grande transparence optique et qui soit isolant pour les mesures électriques. Durant cette thèse, la plupart des dépôts ont été effectués sur des substrats en quartz (généralement $10 * 10 * 1 \text{ mm}^3$) mais également de ($20 * 20 * 1 \text{ mm}^3$) lorsque cela le nécessitait qui possèdent des grandes transmittances optiques dans la gamme de longueur d'onde [250-850] nm et une grande résistivité électrique. Par ailleurs, pour déterminer les vitesses de dépôts ainsi que les indices optiques (n,k) par ellipsométrie, nous avons déposé le DLC sur des substrats en silicium. Les substrats de quartz et silicium ont été nettoyés par ultrasons pendant 5 minutes dans des bains successifs d'acétone, d'éthanol, d'isopropanol et d'eau désionisée. Enfin, ils ont été séchés en utilisant un jet d'azote purifié. Une petite partie du substrat a été cachée par un masque afin d'empêcher localement le dépôt sans perturber le dépôt, et donc obtenir une marche. On a caractérisé l'épaisseur du dépôt par une mesure profilométrique de cette marche.

II.2.5 Vitesse de dépôt

Afin de pouvoir contrôler la quantité du carbone déposée en fonction des paramètres du dépôt, il est important de déterminer précisément les vitesses de dépôts du carbone. Le principe est simple, on fait un dépôt pendant un temps donné sur un substrat en Si (100). Ce dépôt est suffisamment long pour avoir une marche nette et pour être le plus précis possible dans la

mesure, afin d'avoir une référence plane pour la mesure d'épaisseur. L'épaisseur du film est évaluée en mesurant la hauteur de la marche du film par profilométrie (Veeco Dektak). En la divisant par le temps d'ablation, on en déduit une vitesse de dépôt exprimé en $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

$$V[\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}] = \frac{d \text{ (nm)}}{t \text{ (min)}} \quad \{4\}$$

La vitesse de dépôt du carbone à différentes fluences : 2.5 , 5 ,et 10 $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ a été calculée après chaque recalibration de la PLD (figure II-4). Nous avons remarqué qu'elle augmente de manière quasi-linéaire dans la gamme de fluence de $[2.5\text{-}10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}]$. Une nette variation est observée après une recalibration de la PLD, causé par la réparation de la vanne tiroir en 11/2017 et aux différentes réglages (Chemin optique, miroir, hublot). Entre cette reconfiguration majeure, les calibrations donnent des résultats très proches.

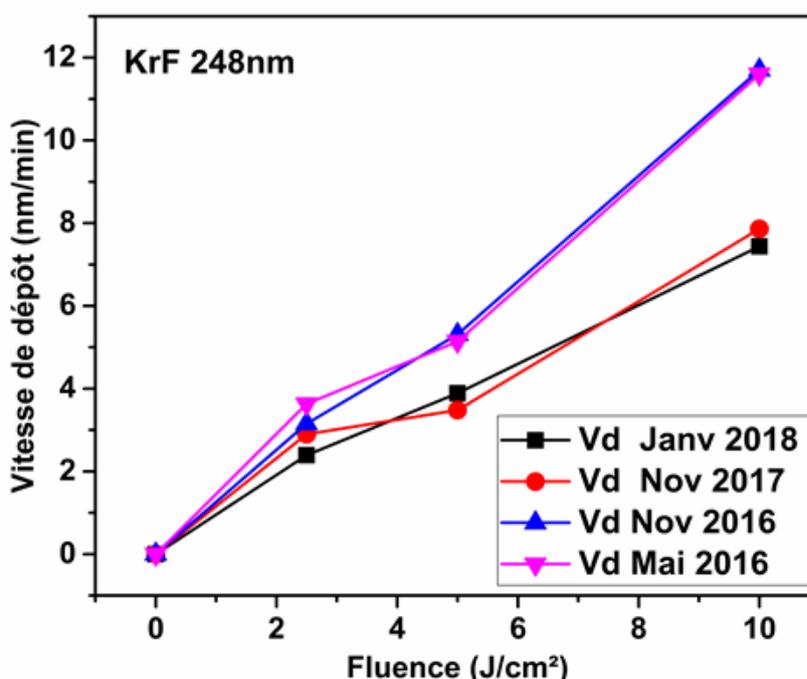


Figure II-4 : Vitesse de dépôt du carbone en fonction de la fluence laser $[2.5\text{-}10 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}]$, après différentes reconfigurations du chemin optique du faisceau laser.

II.3 Système de recuit thermique des films DLC :

Le recuit thermique est une étape essentielle dans notre étude. Les échantillons DLC ont été traités thermiquement à différentes températures dans un four ultravide. Ce dispositif est constitué d'une chambre sous vide qui est une enceinte en acier inoxydable, d'un tube en quartz et un four tubulaire. La chambre est reliée au tube en quartz par une bride métallique avec une

soudure métal/verre. Les échantillons sont posés dans une nacelle en quartz puis placés au milieu de ce dernier. Par un système de translation, le four tubulaire est ensuite placé de sorte que les échantillons se positionnent exactement au centre du four (zone à température homogène). La figure II-5 est une photographie de notre système de recuit thermique.



Figure II-5 : photographie de notre système de recuit thermique.

Les spécificités du four sont :

- Gamme de températures : jusqu'à 1200°C, avec une rampe de 9°C/min.
- Recuits thermiques sous vide ou sous un gaz inerte (H_2 , N_2 , H_2N_2 ...).
- Diamètre intérieur du tube 5 cm, la longueur du tube est de 65cm.
- Zone à température homogène au centre du four : 5 cm.

En conditions normales d'utilisation et à température ambiante, un vide second de 10^{-9} mbar est obtenu après quelques heures de pompage. Le vide poussé est établi via l'ouverture et la fermeture de vannes reliant l'enceinte au tube en quartz.

II.4 Caractérisations analytiques et structurales :

Face à la diversité des compositions, des structures et de propriétés des films DLC après ou avant traitements qui varient en fonction des paramètres de dépôt (fluence, temps de dépôt...), l'utilisation de diverses techniques d'analyse durant cet thèse (Profilométrie, NRA, RBS, Raman, MEB, XPS, UV-VIS,...) a été rendu nécessaire afin de déterminer les propriétés

chimiques, structurales, électroniques et optoélectroniques des films DLC ta :C et des films Métal-DLC. Ces différentes techniques vont permettre d'obtenir les informations indispensables pour tenter d'établir des corrélations entre la nature des couches et leurs propriétés. Les principales informations recherchées pour nos couches sont les suivantes :

- L'épaisseur de la couche du film et l'équivalent épaisseur du métal catalyseur déposé sur le film.
- Les densités atomiques du carbone.
- La nature des liaisons chimiques. (carbone d'hybridations sp^2 et sp^3 , nature du métal, etc...)
- La structure à l'échelle microscopique et macroscopique : rugosité de surface, interaction avec l'environnement gazeux, structure du DLC, morphologie du métal.
- La variation de la transmission optique et le gap optique en fonction de la température.
- Les paramètres de transport électrique (résistivité, mobilités et nature des porteurs).

II.5 Profilométrie

La profilométrie est une technique permettant de caractériser et mesurer les profils de surface, par la mesure de la variation relative de hauteur d'une pointe (stylet) en contact avec la surface d'un échantillon, tout en déplaçant cette pointe fine d'une centaine de micromètre de distance selon un axe. Selon l'élévation de la pointe, un système électromécanique transforme l'information de niveau de la pointe en données exploitables par l'utilisateur. Nous avons placé volontairement un masque sur la surface de nos échantillons de manière à empêcher le dépôt de se faire sous celui-ci, on peut ensuite mesurer l'épaisseur de la marche obtenue. Le profilomètre que nous avons utilisé a été placé en salle blanche afin de limiter au maximum la pollution de la surface lors de la mesure. La figure II-6 (a) montre une photographie du profilomètre tandis que le schéma (figure II-6 (b)) donne le principe de mesure.

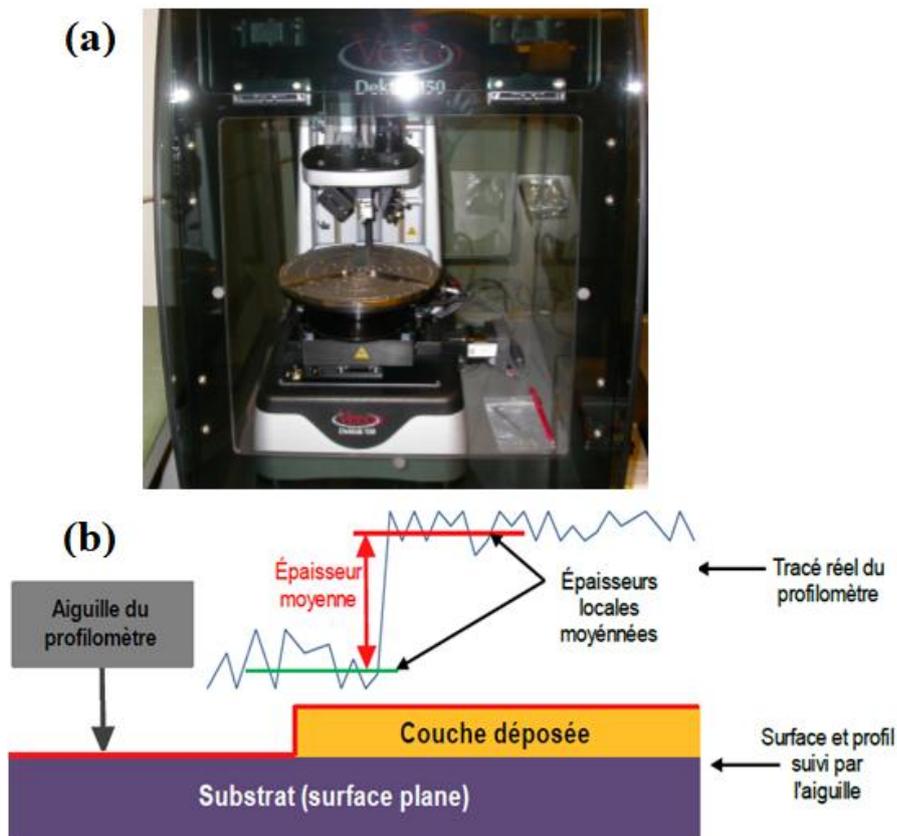


Figure II-6: Photographie et Principe d'une mesure d'épaisseur de dépôt par profilomètre.

Le profilomètre utilisé dans notre travail est un modèle Dektak 150 de la marque Veeco, qui possède une gamme de mesures verticales jusqu'à 1 mm avec une résolution verticale limitée de 0.1nm. Dans le plan horizontal on peut mesurer jusqu'à 90 mm avec une résolution horizontale de 1 μm . Cette technique permet aussi de déterminer la rugosité d'une surface, le rayon de courbure d'un échantillon, et le stress induit après un dépôt.

II.6 Microscope à force atomique (AFM) :

La topographie de surface des échantillons a été étudiée par microscopie à force atomique (AFM) sur une installation NT- MDT modèle SMENA, en utilisant un mode résonant AFM en mode semi-contact et un système AFM-Park en mode sans contact. Les sondes à balayage (cantilever) en porte-à-faux Mikro Mash NSC 18 sans contact ont été utilisées avec un pas de balayage minimum de 0,012 nm. La rugosité a été déterminée par les carrés moyens des racines (RMS : *root mean square*) sur des images complètes de taille $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $3 \times 3 \mu\text{m}^2$. Le rayon de courbure de la pointe nominale est compris entre 5 et 10 nm, respectivement. Les deux AFM présentent des résolutions différentes que nous résumons dans le tableau II-1.

AFM Marque NT-MDT, modèle Smena	AFM-Park
<ul style="list-style-type: none"> - Gamme verticale de mesures : jusqu'à 2,5 μm - Resolution vertical : 1 \AA - Gamme horizontale de mesures : jusqu'à 50 μm de côté - Resolution horizontal : 2-3 nm 	<ul style="list-style-type: none"> - Gamme verticale de mesures : jusqu'à 2,5 μm - Resolution vertical: 0.1 \AA - Gamme horizontale de mesures : jusqu'à 50 μm de côté - Resolution horizontal : 0.1nm

Tableau II-1 : Caractéristiques des AFM utilisés dans ce travail.

Cette technique qui est capable de faire des analyses topographiques tridimensionnelles des surfaces, avec une très haute résolution pouvant aller jusqu'à la résolution atomique. Elle donne aussi des informations sur les propriétés de surface : propriétés viscoélastiques, études tribologiques, mesure de forces d'adhésion, possibilité d'imager les composantes magnétiques ou électriques et les mesures d'épaisseur.

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier (cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de Van Der Waals, forces de friction, forces magnétiques ...etc). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant avec un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever. Le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x,y,z se font grâce à une céramique piézo-électrique.

Parmi les différentes modes de fonctionnement qui existent nous avons choisi le mode semi-contact (NC) avec une petite distance pointe-échantillon pour avoir une meilleure résolution et pour éviter le contact entre le cantilever et le substrat DLC très dur pouvant endommager celui-ci. Dans les conditions opératoires de ce mode, le cantilever oscille de quelques dizaines de kHz à quelques centaines de kHz, la variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface.

II.7 Analyse chimique par le MEB

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM en anglais pour Scanning Electron Microscope) permet de réaliser des images de surfaces pour pratiquement tous les

matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus), avec une très haute résolution dans l'ordre du nanomètre en balayant la surface avec un faisceau focalisé d'électrons. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon en produisant divers signaux qui contiennent des informations sur la topographie et la composition de la surface de l'échantillon. Un MEB est constitué des éléments suivants (Figure II.7) :

- Une source d'électrons
- Des lentilles "condenseur" qui focalisent le faisceau d'électrons sur un diaphragme.
- Une deuxième lentille "objectif" qui refocalise ce faisceau sur l'échantillon (avec un spot très fin <math><15 \text{ à } 200 \text{ \AA}</math>).
- Des bobines de déflexion qui permettent de déplacer le faisceau (balayage).
- Une pompe à vide qui permet de faire le vide dans l'enceinte où se trouve l'échantillon.
- Un détecteur d'électrons.

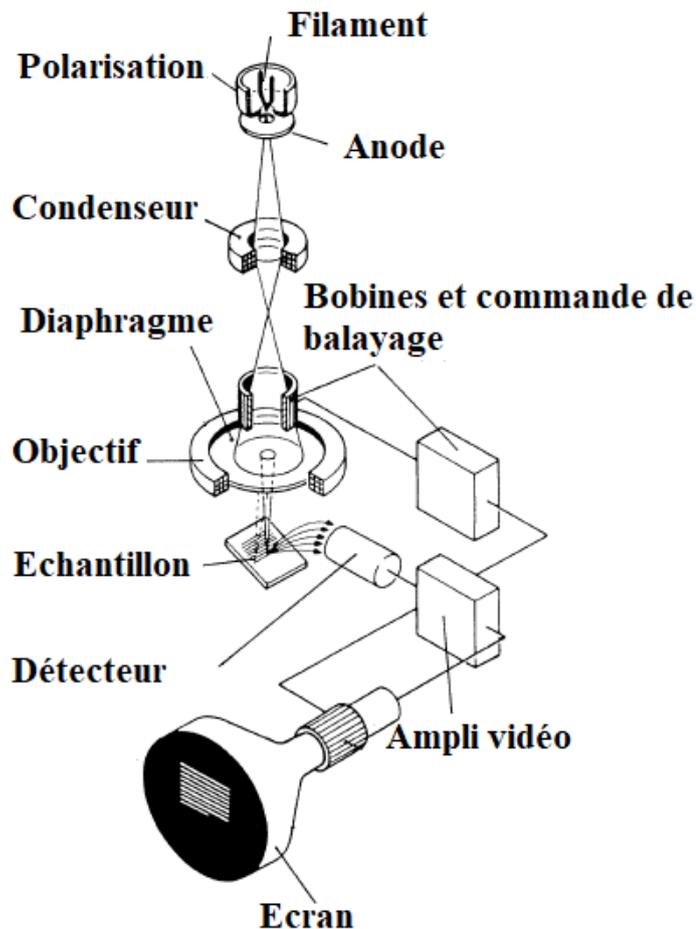


Figure II.7 : Schémas de principe du Microscope électronique à balayage [1].

L'interaction électron-matière utilisée par le MEB conduit à deux modes essentiels de collection d'électrons :

- Rétrodiffusion d'électrons du faisceau incident.
- Emission d'électrons secondaires de faible énergie, provenant des atomes de la surface de l'échantillon.

Dans ce travail, nous avons utilisé le MEB pour l'observation de nos échantillons. L'image en électrons secondaires se caractérise par une très bonne définition, il est possible d'obtenir des grossissements entre $\times 20.000$ et $\times 50.000$ en conventionnel, jusqu'à >500.000 en haute résolution, avec des résolutions verticales limites de 1 à 20 nm. L'image en électrons rétrodiffusés se caractérise par une résolution latérale très grande de l'ordre de > 0.1 mm [1].

Le principe général est en somme assez simple : l'échantillon à observer est balayé par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits dans les deux modes, rétrodiffusée et secondaire, sensibles l'un plus à la chimie et l'autre plus à la topographie. Ces électrons secondaires sont amplifiés pour donner suite au bombardement de l'échantillon, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc où chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté. En revanche, l'identification des éléments n'est pas possible avec le MEB, cette étape nécessite l'utilisation de la microanalyse X (EDX).

II.8 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford.

La spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) est une méthode nucléaire de caractérisation qui est basée sur l'analyse de l'énergie d'ions légers énergétiques après interaction avec les noyaux des atomes de la cible. Cette technique est largement utilisée pour l'analyse des couches minces ou des premières centaines de nm d'un échantillon, elle est indépendante des liaisons chimiques entre les atomes du matériau cible. La RBS permet la détermination de la composition d'un matériau et la distribution en profondeur des éléments. C'est une technique quantitative sans avoir besoin d'échantillons de référence, non destructive. Elle possède une bonne résolution en profondeur de l'ordre de plusieurs nm, et une très bonne sensibilité pour les éléments lourds de l'ordre de parties par million (ppm). C'est pourquoi elle a été utilisée dans notre travail pour déterminer l'équivalent épaisseur et la concentration du

métal dans nos films. Une installation de spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford typique est constituée de :

- un accélérateur de particules capable de fournir un faisceau d'ions dans la gamme du MeV.
- Une ligne de transport sous vide pour diriger les ions accélérés vers la chambre cible
- Une chambre d'analyse sous vide qui contient le porte-échantillon.
- Un détecteur installé à l'intérieur de la chambre d'analyse, et qui est monté avec un angle de rétrodiffusion par rapport au faisceau incident.
- Une chaîne d'acquisition qui permet l'enregistrement des mesures.

La figure II.8 présente une photographie de l'ensemble du hall expérimental de la plateforme ACACIA du laboratoire ICUBE. L'accélérateur 4 MV est du type Van de Graaff (modèle KN4000) simple étage. Il possède les caractéristiques techniques suivantes :

- Tension d'accélération maximale : 4 MV (KN4000)
- Source: RF Model SO-173 de HVEE
- Faisceaux disponibles : ions sous forme gazeuse (H, D, ^3He , ^4He , C, N, O, Ne, Ar, Kr, Xe ...).
- L'énergie des particules varie de 500 keV à 4 MeV pour des particules mono-chargées avec une résolution de quelques keV.
- Le courant d'ions peut atteindre 200 μA à la sortie de l'accélérateur.

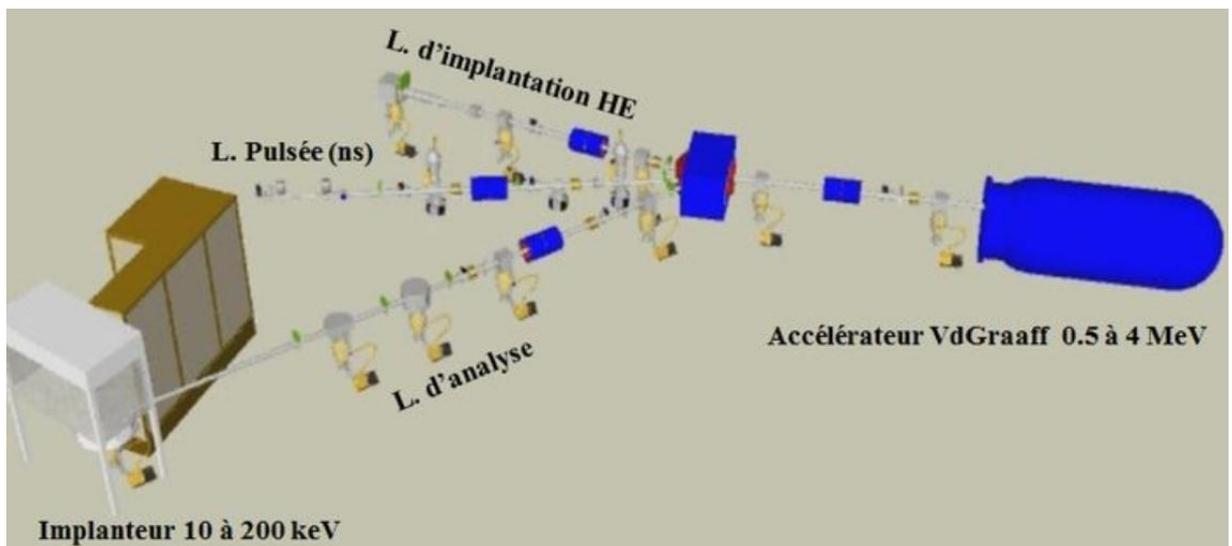


Figure II.8 : Schéma de l'ensemble de montage expérimental de l'accélérateur de faisceau d'ions du laboratoire Icube (ACACIA).

Le RBS mesure l'énergie des particules alpha rétrodiffusées de façon élastique lors de l'impact d'un faisceau d'ions He^+ de haute énergie (1.340 MeV) sur l'échantillon. L'intensité du faisceau d'ions est de l'ordre de 15 nA pour un spot d'analyse de 1 mm de diamètre. Le détecteur de barrière de surface en silicium a été placé à un angle de $\theta_{\text{RBS}}=160^\circ$ par rapport à la direction du faisceau incident, cet angle permet de maximiser le rendement de rétrodiffusion, donc la sensibilité de détection. Les échantillons sont placés dans une enceinte en acier inoxydable sous ultravide. Le vide poussé est assuré grâce à une pompe turbo moléculaire connectée directement à cette chambre de base pression, les échantillons sont bombardés avec des ions He^+ à une énergie dans la gamme de MeV (1.5MeV) et l'énergie des projectiles rétrodiffusés est enregistrée avec un détecteur (Figure II.9).

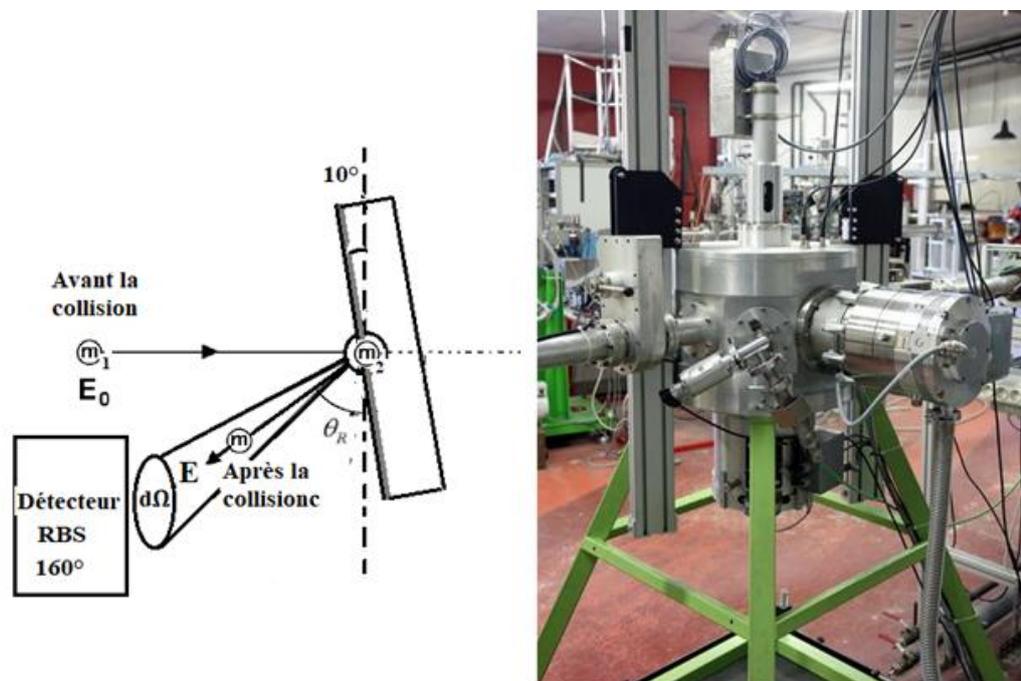


Figure : II .9 a) Schéma de principe de la RBS. b) Photographie de la chambre d'analyse RBS.

Lorsque les particules incidentes pénètrent dans la matrice de l'échantillon, certaines d'entre elles subiront la force de Coulomb des noyaux cibles et seront déviées (rétrodiffusées) de leur trajectoire. Cette interaction est considérée comme une collision élastique qui dépend de la masse du projectile et de l'atome cible. Ce rapport de masse permet d'identifier l'atome cible du matériau analysé car un élément lourd réfléchira le projectile avec une énergie plus grande que celle d'un élément plus léger.

A la surface de l'échantillon, l'énergie de l'ion rétrodiffusé (E_r) est proportionnelle à l'énergie de l'ion incident (E_0) par un facteur cinématique K tel que :

$$E_r = K * E_0 \quad \{5\}$$

Ce facteur K dépend de l'angle de diffusion Θ_r et du rapport des masses de l'ion incident m_1 et de la masse de l'atome-cible de l'échantillon m_2 , et il ne dépend pas de l'énergie de l'ion incident.

$$K = \left(\frac{m_1 \cos\theta_r + \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2\theta_r}}{m_1 + m_2} \right)^2 \quad \{6\}$$

La figure II.10 illustre une mesure RBS d'un film ta :C sur lequel nous avons déposé moins d'une monocouche du Ni par épitaxie par jets moléculaires (MBE). En abscisses nous avons la perte d'énergie E_r des particules détectées après rétrodiffusion et en ordonnées le nombre de particules vues par le détecteur. Sur le spectre RBS, on voit clairement que le Ni est séparé des autres élément (Si, O, C) grâce à sa masse atomique bien supérieur ($m_{Ni} = 58 \cdot m_{Si} = 28$, $m_O = 16$, $m_C = 12$).

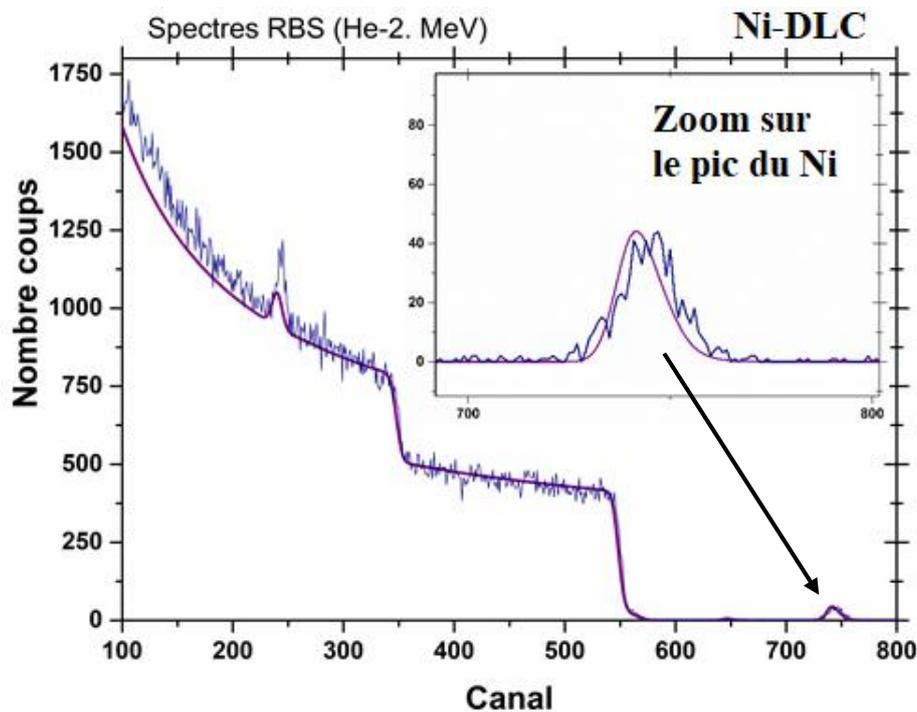


Figure II.10 : Spectre brut d'une mesure RBS, d'un échantillon Ni-DLC-Quartz.

Le spectre RBS nécessite une simulation par le logiciel SAM (Simulation for Analysis of Materials), afin de déterminer les paramètres de RBS tels que: l'angle solide du détecteur Ω (sr), le nombre d'ions rétrodiffusés détectés ou la charge C (Coulomb), la section efficace σ_{Ni} de l'élément en (barns) et l'angle θ ($^\circ$) entre le fuseau d'ion et l'axe de détecteur [2]. Ces paramètres permettent de calculer la dose de Ni en atomes/cm² suivant la relation {7} où A est l'aire du pic du métal sur le spectre RBS :

$$N_{Ni} \text{ (atomes. cm}^{-2}\text{)} = \frac{A_{Ni} \cos(\theta)}{\Omega.C.\sigma_{Ni}} \quad \{7\}$$

L'équivalent épaisseur du métal déposer sur la surface de film de DLC est calculé suivant la relation {8} :

$$e \text{ (Å)} = \frac{M_{Ni} * N_{Ni}}{D * N_a} \quad \{8\}$$

Où : M_{Ni} : la masse molaire du Ni (g/mol) , N_{Ni} : La densité surfacique du Ni (at/cm²), D : la densité volumique (g/cm³) et N_a : le nombre d'Avogadro.

II.8.1 Analyse par réaction nucléaire NRA :

La technique NRA (pour Nuclear Reaction Analysis en anglais) est complémentaire de la RBS par sa sensibilité aux éléments légers (le carbone, l'azote, l'oxygène, le bore...) [3,4]. En raison de la faible section efficace de diffusion des éléments légers (C ;N ;O...) par rapport aux métaux, les limites de détection RBS sont faibles, généralement comprises entre 5 et 7%. Les éléments lourds ne sont pas détectés par NRA car la barrière coulombienne est si importante qu'elle empêche leur interaction nucléaire avec les atomes cibles. En combinant RBS et NRA, il est possible de mesurer jusqu'à 1% de ces éléments dans des films minces. D'autre part, la NRA du carbone, est une réaction nucléaire dans laquelle le faisceau de particules énergétique (900 KeV) interagit avec les noyaux des atomes de carbone cible et donne naissance à un ¹³C avec émission d'un proton selon la réaction suivante : ¹²C (d,P)¹³C . Les particules émises par ces réactions nucléaires servent à mesurer le contenu et les profils des éléments légers dans nos films, dont l'énergie est caractéristique de l'élément analysé.

Dans une réaction nucléaire, la particule incidente d'énergie connue et un atome de la cible (C ou O dans notre cas) réagissent pour donner un noyau composé se trouvant éventuellement dans un état excité, avant de se désintégrer ou de se désexciter en émettant une particule chargée, dont l'énergie est caractéristique de l'élément analysé. Pour activer cette réaction nucléaire il faut que les particules incidentes aient assez d'énergie pour vaincre la barrière coulombienne du noyau de l'atome de l'échantillon cible [3]. Les réactions nucléaires sont écrites suivant une nomenclature bien établie. Un exemple de notation qui permet de généraliser cette nomenclature au carbone est donné par l'équation :



Où :

- ^{12}C : élément à détecter (isotope).
- ^2d : la particule incidente (deuton).
- P : la particule émise α .
- ^{13}C : produit de la réaction nucléaire.

Nous avons mesuré la composition atomique de nos films DLC, en utilisant des deutons d'énergie environ 900 keV. La figure II-11 présente les spectres mesurés par le détecteur NRA d'un échantillon de référence (SiO_2) et d'un film de DLC. Le pic $^{12}\text{C}(\text{d},\text{P}_0)^{13}\text{C}$ (canal 850) correspond au produit de la réaction des deutons avec le carbone. Les deux autres pics concernent les réactions nucléaires avec l'oxygène, il s'agit des réactions, $^{16}\text{O}(\text{d},\text{P}_0)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(\text{d},\text{P}_1)^{17}\text{O}$, respectivement.

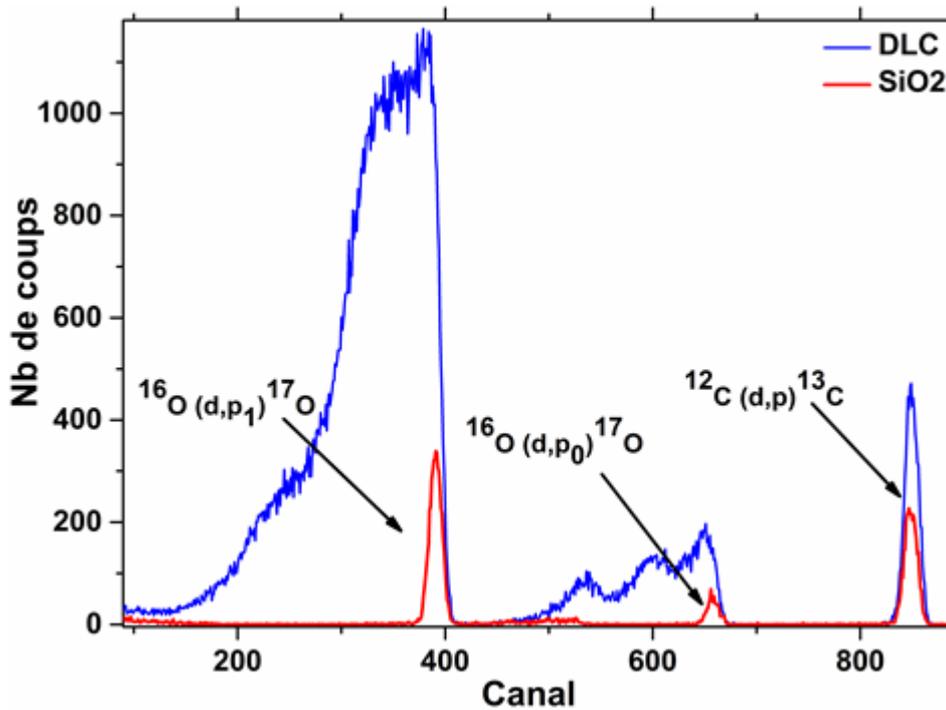


Figure II.11 : Spectres des réactions nucléaires (d,p) d'un échantillon DLC et quartz SiO_2 .

La stœchiométrie relative du carbone par rapport à l'oxygène $\alpha_{\text{C/O}}$ est déduite du rapport des rendements des réactions $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p}_0)^{13}\text{C}$ et $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}_1)^{17}\text{O}$ par la relation { 10 } :

$$\alpha_{\text{C/O}} = \frac{n_{\text{C}} X}{n_{\text{O}} X} = \frac{A_{\text{C}}}{A_{\text{O}}} \frac{\sigma_{\text{O}}}{\sigma_{\text{C}}} \quad \{10\}$$

Où A_i , n_i , X et σ_i^{NR} sont les aires des pics, les densités surfacique (en atomes / cm^2), l'épaisseur du film et les sections efficaces différentielles de l'élément i , respectivement, pris dans les mêmes conditions [3]. La détermination de la densité surfacique du carbone nous permet de

calculer les densités volumiques D (g/cm^3) de nos échantillons par l'utilisation de la relation {11}.

$$D = \frac{M_C * n_c}{e * Na} \quad \{11\}$$

Où : M_C est la masse molaire du carbone ($12\text{g}/\text{mol}$), n_c : est la densité surfacique du carbone (at/cm^2), Na est le nombre d'Avogadro e l'épaisseur du film mesuré par profilométrie.

II.9 Spectroscopie Raman

Comme son nom l'indique cette technique se base sur l'utilisation de l'effet Raman. Cet effet consiste à analyser une lumière monochromatique diffusée lors de l'interaction avec un échantillon. Suite à l'excitation des atomes du matériau par une lumière monochromatique (avec une énergie $h\nu_0$), ces atomes réémettent la lumière qui contient à la fois des photons diffusés élastiquement (Rayleigh) qui sont majoritaires avec une énergie $h\nu_{\text{diff}} = h\nu_0$, mais également des photons Raman, beaucoup moins nombreux, mais dont l'énergie est modifiée par des transitions vibrationnelles qui se divisent en photons Raman Stokes ($h\nu_{\text{RS}} = h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$) et en photons Raman anti-Stokes ($h\nu_{\text{RAS}} = h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$). Le signal Raman sera constitué uniquement des niveaux de vibrations dérivés des photons Raman Stokes ($h\nu_{\text{vib}} = h\nu_{\text{RS}} - h\nu_0$).

Le dispositif qui permet de mesurer ces données est un spectromètre à effet Raman HORIBA LabRam Aramis. Cet appareil est constitué essentiellement d'un laser solide (longueur d'onde $\lambda=532\text{nm}$) d'une puissance maximale de 110 mW , d'un microscope permettant la focalisation sur l'endroit à analyser avec des objectifs allant de $\times 5$ jusqu'à $\times 100$ et d'un détecteur CCD (Charge Coupled Device). Avec ce type de spectromètre, on ne peut ni accéder aux objets optiques, ni même modifier le chemin optique, le seul paramètre variable est l'intensité du laser sur l'échantillon, accessible en modifiant les filtres de densité optique. L'avantage de ce spectromètre réside dans sa rapidité et sa facilité d'utilisation pour les études structurales et vibrationnelles.

Pour analyser la surface d'un échantillon on focalise le faisceau laser sur la surface jusqu'à l'obtention d'une figure d'interférence nette. Ceci est obtenu à l'aide d'un objectif confocal, et après on passe à l'objectif $\times 100$ pour lancer l'analyse. Finalement pour analyser l'interface du film, on le positionne à l'envers et on focalise sur l'interface (le quartz utilisé est poli optiquement sur les deux faces). La figure d'interférence n'est pas aussi nette mais on peut repérer la focalisation à l'interface par le rapport du pic de la bande G à un pic caractéristique du silicium du quartz (vers $500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$). Les données seront présentées sous forme de spectres avec un décalage Raman (décalage en énergie des modes de vibration par rapport à la source

d'excitation) qui est généralement présenté en nombre d'ondes, qui sont des unités de longueur inverse (cm^{-1}) en ordonnées et en nombre de coups (unités arbitraires (a.u)) en abscisses qui représente le nombre de photons reçus sur le détecteur. Afin de convertir la longueur d'onde recueillie en décalage Raman, on emploie cette formule :

$$\Delta\omega \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \left(\frac{10^7}{\lambda_0} - \frac{10^7}{\lambda_1} \right) \quad \{12\}$$

où $\Delta\omega$ est le décalage Raman en cm^{-1} , λ_0 la longueur d'onde d'excitation (en nm) et λ_1 le spectre de l'excitation Raman (en nm).

Aussi, on peut effectuer des cartographies Raman à deux dimensions, la carte obtenue peut être développée en fonction des paramètres souhaités. Dans notre cas nous avons effectué des cartographies Raman à deux dimensions sur la surface. Il s'agit de montrer l'homogénéité d'un film de DLC thermiquement traité.

Les informations qu'on peut extraire d'un spectre Raman sont multiples (Figure II-12):

- la position des pics Raman nous renseigne sur les espèces chimiques, elle est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi.
- la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM pour full width at half maximum en anglais) fournit des informations sur la structure de l'échantillon (concentration de défauts).
- l'intensité d'un pic peut être reliée à la concentration relative de l'espèce (de façon complexe).

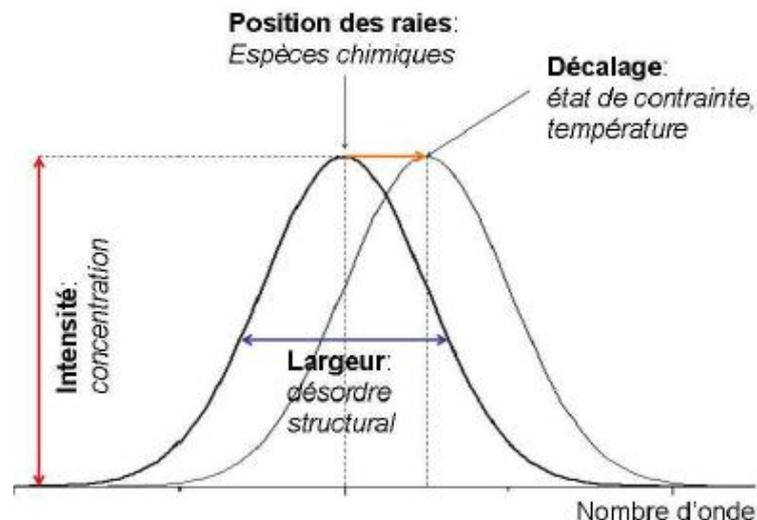


Figure II-12 : informations quantitatives et qualitatives fournies par une raie Raman.

Les spectres Raman du diamant, du graphite et de quelques matériaux charbons désordonnés sont comparés sur la figure II-13. Le diamant a un seul mode Raman actif à 1332 cm^{-1} . Le graphite monocristallin a un seul mode actif Raman, qui est le mode «G» pour

«graphite» à 1580 cm^{-1} . Dans le cas du graphite monocristallin, apparait une nouvelle bande D. Les spectres des films de DLC sont en général composés de 3 bandes principales. La première est le mode D (pour « Disordered ») à 1360 cm^{-1} , provient des défauts dans la configuration hexagonale sp^2 ou provient d'atomes en bordure des hexagones. Il est lié aux vibrations des cycles sp^2 désordonnés [4]. La seconde, appelée bande G (pour Graphite) à 1585 cm^{-1} , est liée aux vibrations des liaisons sp^2 , que ce soit en chaîne ou en cycle [5-6]. La troisième bande, appelée bande T à 1060 cm^{-1} , est due aux vibrations des liaisons C-C sp^3 . Sur l'ensemble de nos spectres Raman, deux autres modes sont présents autour de 1180 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} (les modes ν_1 et ν_2) qui ont été attribués à des phases nanocristallines du diamant et U3 est attribué aux carbonnes sp^3 à l'état désordonner, respectivement [7]. Ces modes de vibrations seront discutées en détail dans le troisième chapitre.

La section efficace de diffusion Raman de ces deux pics est bien plus faible que celle du graphite comme le cas du diamant, par conséquent les bandes ν_1 et ν_2 sont faibles et noyées par les signaux des 2 autres bandes.

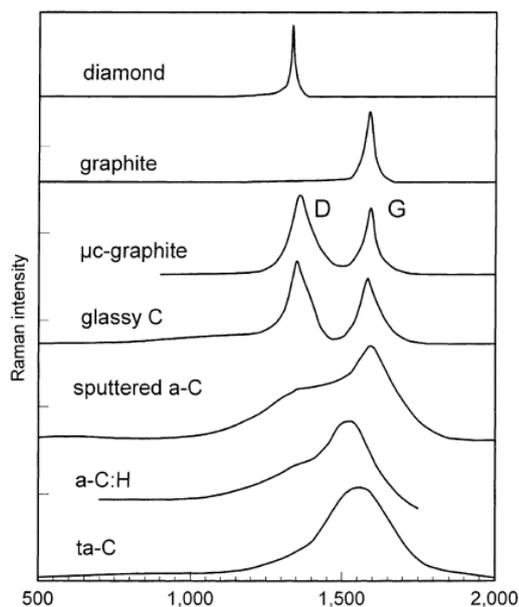


Figure II-13 : Comparaison de spectres Raman correspondant à différentes formes de carbone [1].

Tuinstra et Koenig [8] ont noté que l'intensité du pic D est liée à la taille des cristallites L_a des domaines graphitiques et le rapport d'intensité des modes D et G, $I(D)/I(G)$, varie inversement avec la taille des grains du graphite. Cela signifie que le rapport d'intensité est proportionnel au nombre de domaines graphitiques exactement au nombre d'atomes au bore en suivant la relation de Tuinstra [13], où $C_1(\lambda)$ une constante qui dépend de la longueur d'onde incidente. Néanmoins, cette relation est valable pour des cristallites de taille supérieure à 2 nm. En dessous de 2 nm, une autre relation [14] a été établie par Ferrari *et al* [4-6].

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C_1(\lambda)}{L_a} \quad \{13\}$$

$$\frac{I_D}{I_G} = C_2(\lambda) * L_a^2 \quad \{14\}$$

Avec C_2 une constante qui dépend de la longueur d'onde de la radiation excitatrice.

Les équations 13 et 14 sont représentées sur la Figure II-14:

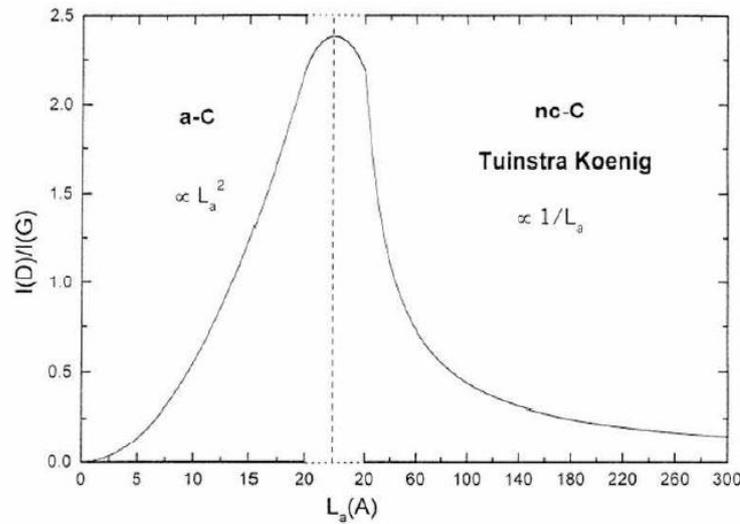


Figure II-14 : Variation du rapport des intensités des pics Raman I_D/I_G en fonction de la taille des agrégats sp^2 d'après Ferrari et al [5].

II.10 UV-Visible transmission :

Le spectrophotomètre UV / VIS / NIR Perkin ELMER Lambda 19 a été utilisé dans notre étude de la variation de la transmittance et le gap optique des films DLC en fonction de la température de recuit thermique. L'instrument mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers l'échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence (quartz). Le rapport I/I_0 , appelé transmittance T , est habituellement exprimé en pourcent (%). On mesure l'intensité de l'onde transmise afin d'obtenir la courbe de la transmission en fonction de la longueur d'onde.

Dans un amorphe comme les films ta-C, il n'y a pas d'ordre à grande distance, comme dans un cristal où les fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions de Bloch. La présence des défauts et l'absence de symétrie font qu'il n'existe pas véritablement de bande interdite séparant les états de valence et de conduction mais une bande pseudo-interdite où la densité d'états est faible mais non nulle, tandis que gap de transport est le seuil de création d'une paire

électron-trou qui ne sont pas liés (indépendants). La bande interdite optique est donc à une énergie inférieure au gap de transport.

Expérimentalement, les deux méthodes les plus communs pour définir le gap optique sont : la méthode de Tauc qui détermine le paramètre de Tauc E_g , et qui sera expliqué en détail dans le chapitre III, et le gap optique E_{04} déterminé par la méthode de Maxwell-Garnett, et qui est défini comme étant la différence d'énergie entre bande de valence et bande de conduction lorsque le coefficient d'absorption α est égal à 10^4 cm^{-1} [09]. Nous utiliserons systématiquement le paramètre de Tauc comme gap optique dans la suite de notre travail.

L'absorption de la lumière par les échantillons va induire des transitions électroniques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Suivant l'intervalle spectral étudié on aura des transitions interbandes et intrabande. Dans l'infrarouge (IR) lointain, l'énergie du photon est dans l'ordre de 50 meV, l'absorption intrabande domine (la réponse des porteurs de charge libres). De l'ultra-violet (UV) au moyen IR, l'énergie du photon est typiquement comprise entre 50 meV et 4 eV, l'absorption interbande domine. Dans ce processus un photon est absorbé et crée une paire électron-trou. L'absorbance A , est exprimée à partir de la transmittance $A = -\log(T)$ avec T en %.

La figure II-15 représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV-visible. Il est constitué d'une source lumineuse, d'un monochromateur qui a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques, d'un diviseur de faisceau de la lumière monochromatique et en fin un détecteur pour convertit la lumière reçue en courant. Il est relié à un enregistreur qui nous permet de tracer les spectres d'absorptions ou de la transmittance de l'échantillon analysé. L'intérêt de la spectroscopie d'absorption UV-VIS (ultra-violet - visible) repose sur le fait que les différences d'énergie correspondent à celle des états électroniques des atomes et molécules.

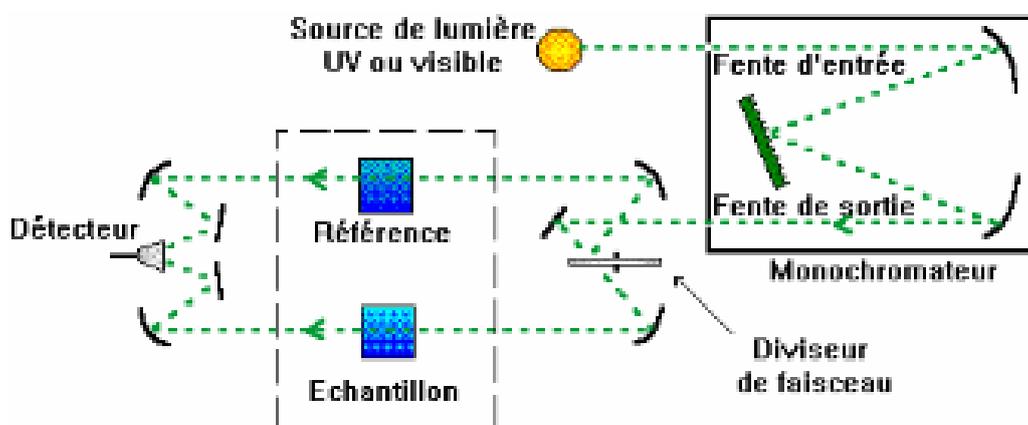


Figure II-15 : Schéma représentatif du dispositif expérimentale UV-VIS spectromètre.

II.11 Caractérisation des propriétés électrique :

Les grandeurs électriques (résistivité, conductivité, mobilité et nature des porteurs de charges, constante de Hall ...) constituent les paramètres de base pour décrire les performances électriques d'un matériau conducteur ou semiconducteur transparent. Les mesures électriques ont été enregistrées par deux modes. Le premier est un montage de sonde à 4 points installé dans une boîte à gants dans une atmosphère contrôlée de N₂. Les échantillons sont configurés avec des électrodes Au / Cr. L'ensemble du dispositif est piloté par un micro-ordinateur et la méthode utilisée est simple à mettre en œuvre, à l'aide d'un multimètre HP3440, de grande précision de l'ordre du microvolt, pour mesurer la tension et d'un générateur de courant type Keithley, générant des courants constants allant de 1nA jusqu'à 100 mA comme source de courant. Dans un premier temps, nous avons calculée numériquement la résistance du film DLC en résolvant l'équation de Van der Pauw {15}, ensuite la résistivité de la couche est calculée en utilisant la relation linéaire {10} :

$$\rho = F_s \times (V / I) \times d \quad \{15\}$$

où ρ est la résistivité des films ($\Omega \cdot \text{cm}$), V la tension mesurée (V), I le courant électrique (A), d l'épaisseur du film (nm) et $F_s = W/L$ est un facteur de forme qui dépend de la géométrie de l'échantillon analysé. F_s est indiqué à 4.35 et 4.51 par le mode d'emploi de l'appareillage pour les échantillons de tailles $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ et $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$, respectivement. Avant chaque mesure, nous avons effectué des caractérisations $I = f(V)$ afin de déterminer la zone de linéarité du courant à appliquer à l'échantillon qui correspond à la loi d'Ohm. La mesure consiste à appliquer ce courant à travers le film DLC par deux électrodes, ensuite à mesurer la tension de sortie par les autres électrodes comme la montre la figure II-16.

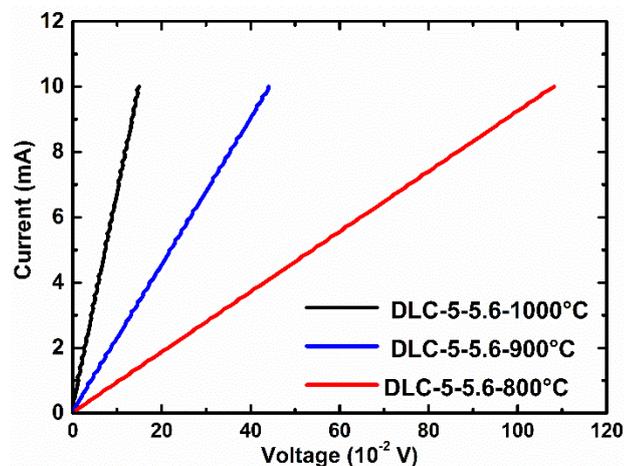


Figure II-16 : Zone de linéarité du courant à appliquer à l'échantillon DLC-5-5.6-T°C ou $800^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$

Le deuxième dispositif utilise un système de mesure d'effet Hall ECOPIA HMS-5000 dans la configuration de Van der Pauw, qui permet la mesure de ces grandeurs électriques en présence d'un champ magnétique fixe d'environ 0,56T et une Gamme de courant de quelques nA jusqu'à 20mA. La procédure standard de mesure de ces grandeurs suit la méthode proposée par Van der Pauw [10].

II.12 Mesure de résistivité sur motif de Van der Pauw :

La méthode de van der Pauw est utilisée pour déterminer la résistivité ou la conductivité de surface des matériaux sous forme de films minces plat, homogène d'épaisseur (t) petit par rapport aux dimensions latérales. Elle consiste à appliquer un courant entre deux des bornes de l'échantillon, la tension étant mesurée entre les deux bornes restantes (Fig II-17). Les quatre petits contacts qui mesurent doivent être positionnés dans les coins de l'échantillon. On peut ainsi déterminer la résistivité (ρ) sur une couche mince par la formule de Van der Pauw { 16}.

$$\exp^{-\pi \frac{R_A}{R_s}} + \exp^{-\pi \frac{R_B}{R_s}} = 1 \quad \{ 16 \}$$

où : R_A (ou R_B):est la résistance obtenue quand on mesure une tension entre les pointes 4 et 3 quand un courant circule entre les pointes 1 à 2, soit $R_A = V_{43}/I_{12}$. De même, $R_B = V_{14}/I_{23}$

R_s : est la résistivité de surface (sheet resistivity R_s) $R_s = \frac{\rho}{t}$ (t est l'épaisseur du film).

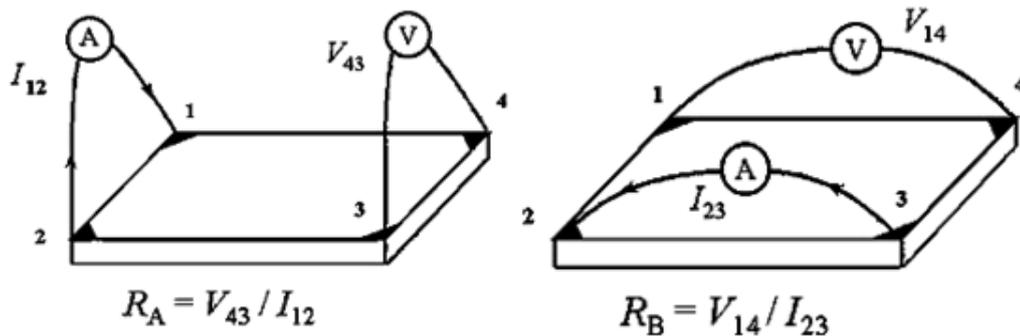


Figure II-17 : définition de R_A et R_B pour des mesures Van der Pauw.

Comme nous avons utilisé des substrats carrés de ($10*10\text{mm}^2$) et que les contacts sont pris sur les coins comme schématisé sur la figure II-17, la relation { 16} se simplifie car $R_A = R_B$, ainsi { 16} s'écrit :

$$2\exp^{-\pi \frac{R_A}{R_s}} = 1 \quad \{ 17 \}$$

d'où :

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} R_A \quad \{18\}$$

- **Effet Hall :**

L'effet Hall permet la détermination du type des charges libres (électrons ou trous), la mesure directe de leur concentration ainsi que l'évaluation de leur mobilité, lorsqu'il est associé à une mesure de conductivité. L'effet Hall s'observe lorsqu'un courant électrique traverse un matériau baignant dans un champ magnétique B normal à la surface du film (Fig II.18). Les particules chargées sont alors soumises à une force de Lorentz F qui les dévie vers parois latérales, quel que soit le signe de la charge, telle que :

$$\vec{F} = q\vec{v} \wedge \vec{B} \quad \{19\}$$

où : \vec{v} la vitesse de déplacement des charges q .

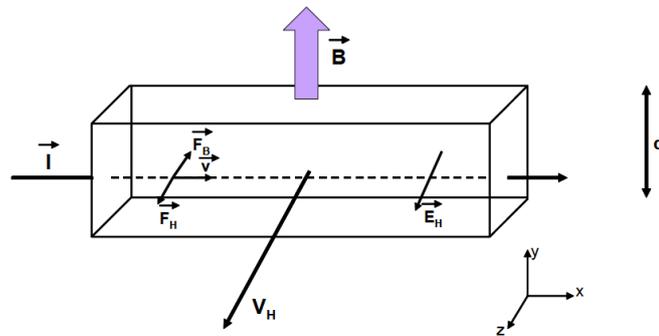


Figure II-18 : Schéma de l'effet Hall sur un barreau conducteur de section homogène.

La distribution de charge sur les faces avant et arrière des parois latérales de l'échantillon donne naissance à un champ électrique E_H (dit champ de Hall), d'amplitude proportionnelle à celles de I ($I = -nqv_n$ ou $I = pqv_p$) et de B , apparaît suivant la direction perpendiculaire à leur plan.

$$E_H = -R_H I \times B \quad \{20\}$$

Avec :

$$R_H = -\frac{1}{nq} \quad \text{ou} \quad R_H = +\frac{1}{pq} \quad \{21\}$$

Suivant la nature des porteurs participant au courant et n , p sont la densité des électrons et des trous respectivement, et q est la valeur absolue de la charge de l'électron.

Le couplage de ces deux méthodes permet de déterminer la concentration de porteurs dans un échantillon ainsi que la mobilité μ des porteurs. La mobilité μ des porteurs a pour définition :

$$v_i = \mu_i \cdot E_H \quad \{22\}$$

et elle est reliée à la conductivité σ_i des porteurs par :

$$\sigma_n = n \cdot q \cdot \mu_n \quad \text{ou} \quad \sigma_p = p \cdot q \cdot \mu_p \quad \{23\}$$

on a donc suivant {22} et {23}

$$\sigma_i = \frac{\mu_i}{|R_H|} \quad \{24\}$$

Une théorie plus fine de l'effet Hall amène à remplacer l'équation {21} par une équation légèrement modifiée {25} :

$$R_H = -\frac{f}{nq} \quad \text{ou} \quad R_H = +\frac{f}{pq} \quad \{25\}$$

Où le facteur f tient compte de la distribution des vitesses des porteurs. On doit donc diviser la mobilité de Hall par ce facteur f pour obtenir la mobilité des porteurs (f est toujours compris entre 1 et 2). Ainsi lorsque le "freinage" est dû principalement aux interactions des porteurs libres avec les phonons, il vaut $3\pi/8 \approx 1.18$. Par contre quand celui-ci est dû à des interactions avec les impuretés ionisées, alors $f \sim 1.93$ [10].

Dans notre cas, nous serons confrontés à une conductivité due à la fois à des porteurs positifs et négatifs. Le graphite est en effet un semi-métal de band gap nul tandis que le DLC est un semi-conducteur dont la nature des porteurs va dépendre de nombreux paramètres (impuretés, interaction avec le substrat et le milieu environnant, etc...). Ce cas sera traité plus particulièrement dans le chapitre V.

II.13 La spectrométrie photoélectronique X

Le principe de cette technique est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'influence d'un faisceau de photons X (XPS) d'énergie $h\nu$. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté, devenant un photoélectron dont l'énergie cinétique est la différence entre $h\nu$ et l'énergie de liaison que l'électron avait à l'origine. Cette dernière est caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments. La profondeur d'analyse est inférieure à 10 nm, et le seuil de détection est de 0,1 % atomique [11]. L'analyse détaillée des spectres XPS peut apporter des informations complémentaires sur la composition et le rapport sp³/sp² dans nos films.

Les mesures XPS ont été effectuées sur la plateforme d'analyses de surfaces du laboratoire ICPEES (Fig II-19). L'analyse de surface est réalisée en irradiant un échantillon avec des rayons X mous, la source XPS était une anode Al monochromatique ($K\alpha \sim 1486,6$ eV) travaillant avec une puissance de faisceau de 240W (20 mA * 12KV), et l'énergie des électrons émis était analysée avec un analyseur hémisphérique VSW de 150 mm avec une résolution d'environ 0,6 eV. La pression de base était d'environ 5×10^{-9} mbar. Les énergies de liaison ont été référencées au niveau de base de C 1 du graphite HOPG à 284,6 eV. Dans de nombreux cas on a évaporé (après traitement thermique) un film de chrome puis d'or directement sur le film pour les mesures de transport électrique. Celui-ci sert alors de référence ($Au4f7/2$ à 84,00 eV). Pour les mesures angulaires, nous avons utilisé à la fois un échantillon et du graphite HOPG comme référence, tous les deux de taille 10.10 mm². Les deux échantillons présentent une faible contribution O1s négligeable, même à des angles d'incidence très faibles.



Figure II-19 : photographie du montage expérimental XPS utilisé à l'ICPEES.

II.14 Références du chapitre II :

- [1] J. Faerber, “Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique“ IPCMS, CNRS, 2004.
- [2] J.P. Stoquert, F.Pécheux, Y.Her, H. Marchal, R.Stuck, P.Siffert, VRBS: “A virtual RBS simulation tool for ion beam analysis Nuclear, Instruments and Methods in Physics” Research, B 136- I.38 (1908).
- [3] G.Vizelethy, M.Nastasi, R.Tesmer, Nuclear Reaction Analysis, 2004 Book.
- [4] A.C. Ferrari and J. Robertson, “Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon”, Physical Review B 64 (2001) 075414.
- [5] A.C. Ferrari and J. Robertson, “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”, Physical Review B 61 (2000) 14095.
- [6] A.C. Ferrari, “Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond”. The Royal Society. 28 September 2004. 2477-2512.
- [7] K.Paul, Li Liuhe “Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films”, Department of Physics & Materials Science, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Kowloon, Hong Kong, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 253–277.
- [8] F. Tuinstra, J.L. Koenig, “Raman Spectrum of Graphite”, J. Chem. Phys. 53 (1970) 1126.
- [9] J.Robertson “Diamand-like amourphous carbon. Materials” science and engineering R37 (2002) 129-281.
- [10] V.D. Pauw, L.J. A “Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape”. Philips Technical Review, 20, 220-224 (1958).
- [11] F.John Mouler, William F .Stckle, Peter E.Sobol,Kennetly D.Boben, Handbook of X-ray Photoelectron.

III. Chapitre 3 : Films minces graphitiques (TGF) obtenus sur DLC par des traitements thermiques.

III.1 Introduction

Le PLD du carbone donne généralement du carbone amorphe (DLC) ou du carbone de type tétraédrique (ta: C) qui a des propriétés physico-chimiques très proches de celles du diamant, [1, 2]. Cependant, la formation directe de graphène ou couches minces graphitiques (TGF) à partir du diamant n'a pas encore été rapportée, probablement parce que la formation en surface devrait se faire par rupture des liaisons carbone-carbone covalentes fortes, ce qui nécessitera une température très élevée, supérieure à 1200°C. Une solution serait de produire du graphène ou couches minces graphitiques (TGF) sur DLC en raison de l'absence d'interaction entre la couche et le substrat [3]. Sur la surface du DLC en croissance, les ions carbone incidents peuvent être relaxés et il se forme davantage de carbone hybridé sp^2 . On s'attend à ce que le carbone hybride sp^2 amélioré puisse agir en surface comme précurseur pour la formation du graphène ou couches minces graphitiques (TGF).

Dans ce chapitre, nous avons préparé des films minces graphitiques (TGF) se développent à partir de films de carbone amorphe nommés tétraédral amorphous carbon (ta-C) obtenus sur du quartz transparent par recuit thermique dans la gamme des températures 700-1100°C sous ultravide (10^{-8} mbar). Les échantillons ont été chauffés à la température désirée pendant 60 min avec une pression de base initiale de l'ordre de 2×10^{-8} mbar. Un dégazage se produit entre 300 et 500°C, principalement en raison d'une certaine incorporation d'impuretés pendant le processus de dépôt par PLD (*voir Chapitre 2*) et d'une adsorption de vapeur d'eau et d'autres polluants de l'atmosphère. Les échantillons sont donc chauffés au-dessus de cette température à une vitesse de 9°C/min, suivie d'un palier de 60 min, sauf indications contraires. Les échantillons après traitement sont ensuite refroidis naturellement sous ultra vide avec une diminution de température non forcée. Les DLC (type t-aC) sont préalablement préparés par Ablation Laser Pulsée (PLD) d'une cible en graphite très pure à température ambiante. La formation de surface de TGF au-dessus du DLC a été systématiquement étudiée en fonction des paramètres suivants : la fluence laser (1-10 J/cm²), l'épaisseur du film DLC (1-30 nm), la température de recuit ultra vide (700-1100°C). Dans ce travail, nos échantillons seront présentés sous la nomenclature suivante : DLC-t-F-T où t est le temps de dépôt (min), F est la fluence PLD (J /cm²) et T la température de recuit (°C), car la densité du film dépend fortement du rapport sp^2/sp^3 , donc de la fluence F tandis que l'épaisseur du dépôt e va dépendre du temps de dépôt t. Le tableau III-1 résume les propriétés des échantillons utilisés dans ce travail.

Echantillons	Fluence Laser F (J/cm²)	Epaisseur de DLC en (nm)	Temperature de recuit (°C)
DLC-t-F-T	1-10	1-30	700-1100

Tableau III- 1 : Principales caractéristiques de la préparation des échantillons DLC-t-F-T.

Un protocole analytique a donc été mis en place pour l'étude au niveau morpho-structural de ces couches. La nature du DLC ainsi que la formation partielle ou complète de TGL à partir du DLC sont caractérisées par différentes techniques incluant les analyses de réactions nucléaires (NRA), la photoémission angulaire des rayons X, la diffusion Raman. La rugosité des films analysée par AFM est fixée à l'échelle atomique (<1 nm) avec une grande uniformité sur une surface de 10 * 10 mm², les analyses NRA, utilisées en complément des mesures de profilométrie, permettent de déterminer le taux de dépôt du carbone atomique et par conséquent de déduire la densité du carbone tout au long du processus.

De plus, la transparence optique UV-visible et la conductivité de surface ont été étudiées en vue des applications possibles dans le domaine des films transparents conducteurs. Les propriétés optiques et électriques dépendent fortement de la fluence laser utilisée lors du dépôt par PLD. Cependant, quelle que soit la fluence, la transformation partielle de surface du DLC en films graphitiques est amplifiée par le traitement thermique jusqu'à une transformation complète du film, notamment pour les films DLC initialement très fins. Ceci implique qu'une conductivité élevée avec une transmittance élevée peut être obtenue à un traitement thermique élevé à 900°C et une fluence moyenne (5-7 J / cm²). Les films obtenus ont été testés comme conducteurs transparents, tels que déduits d'une figure de mérite (conductivité de transparence). Pour les meilleurs d'entre eux, ils sont du même ordre de grandeur que l'ITO classique.

III.2 Détermination de la densité à partir des mesures d'épaisseur et de NRA

III.2.1 Mesures d'épaisseur des films DLC

L'épaisseur des films DLC sur quartz a été limitée à 30 nm pour deux raisons : la première pour limiter l'absorption optique et la seconde pour minimiser la contrainte dans les films conduisant à une mauvaise adhérence. La figure III-1 montre un ensemble d'échantillons à différents temps de dépôt (de 1 à 10 minutes avec un pas d'une minute de la gauche vers la droite), représentatif des différentes épaisseurs de la couche DLC. Afin de déterminer le seuil entre dépôt et substrat par profilométrie, un masque (visible en haut de l'échantillon) a été

appliqué pour visualiser le contraste entre les couches DLC et le substrat. On note le net assombrissement du film avec le temps de dépôt.

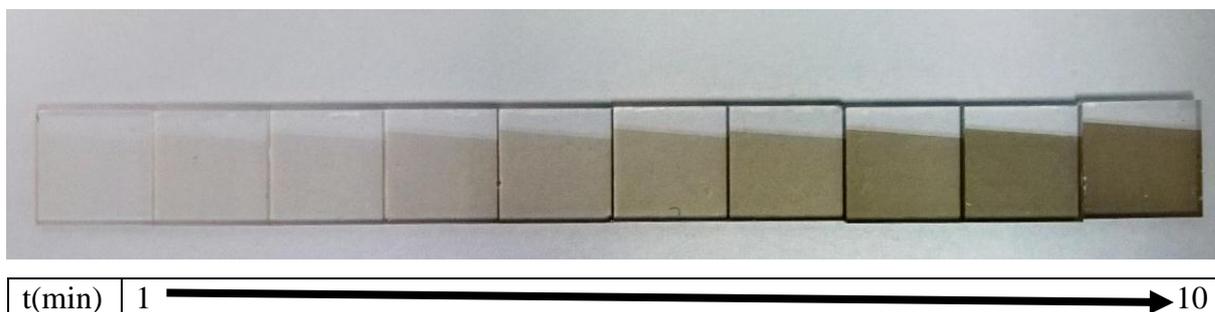


Figure III-1 : Ensemble d'échantillons DLC-t-5.6-300 à un temps de dépôt t variable (1-10 minutes) avec un pas d'une minute de gauche à droite. En haut de l'échantillon un masque a été appliqué visualisant par contraste le dépôt DLC.

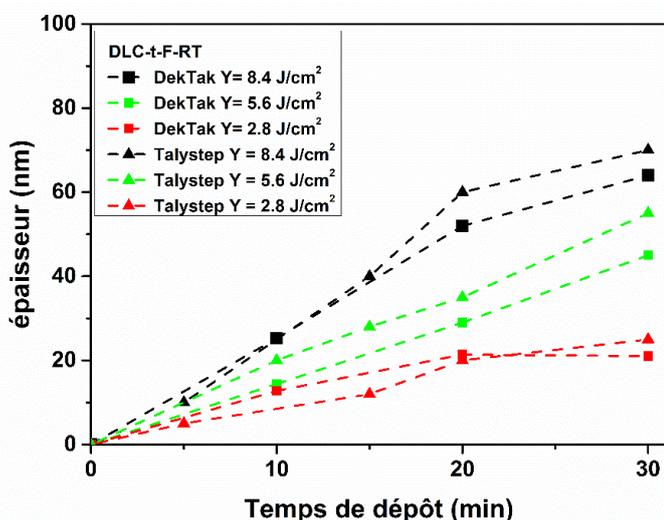


Figure III.2 Epaisseur (nm) des échantillons DLC-t-F-RT en fonction du temps PLD (min). Ces mesures ont été obtenues dans le régime 1 du dispositif PLD.

L'épaisseur des échantillons a été mesurée systématiquement à la fois par profilométrie sur les dispositifs, de type DekTAK et Talystep, avec des limites de détection inférieures à 1 nm. De plus, la vitesse de déposition PLD a été déterminée à une fluence donnée et a été calibrée en faisant des dépôts plus longs (10-30 nm) afin d'obtenir une marche nette entre le film déposé et le substrat en quartz. Ensuite, nous avons tracé la courbe de l'épaisseur exprimée en nm en fonction du temps de dépôt exprimé en minutes. Les épaisseurs obtenues par ces deux techniques en fonction du temps de dépôts pour trois fluences laser différentes (2.8-5.6-8.4 J/cm²) sont représentées sur la Figure III.2. Outre une assez bonne reproductibilité, nous avons trouvé une bonne linéarité jusqu'à environ 20 nm d'épaisseur DLC.

Nous extrayons de ces courbes les vitesses initiales de dépôt r (nm/min), à une fluence donnée et pour les 20 premières minutes de dépôt, en divisant l'épaisseur obtenue par profilométrie avec le temps de dépôt. Ensuite, la vitesse initiale de dépôt a été étudiée en fonction de la fluence laser F (Fig.III-3). Nous avons ensuite fait un ajustement non linéaire des valeurs expérimentales des vitesses de dépôt obtenues à différentes fluences (DLC-t-F-T avec ($1 < t < 5$ min) et ($500 < T < 700^\circ\text{C}$)). On obtient une expression non linéaire que nous avons exprimée sous la forme (pour $F > F_0$):

$$r = r_0 * F^{F_0} \quad \{1\}$$

où r_0 et F_0 sont une vitesse de dépôt à saturation (non obtenue à $F = 9 \text{ J/cm}^2$) et le seuil d'ablation de carbone. Ce dernier peut être estimé par extrapolation à $0,25 \text{ J/cm}^2$ environ.

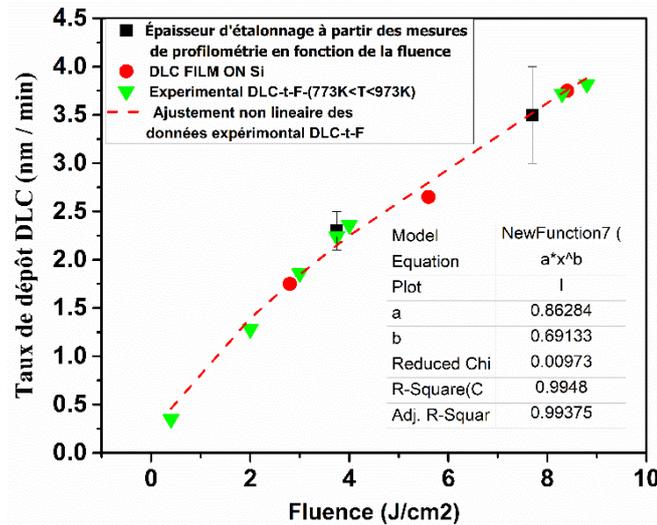


Figure III-3 : Courbe d'étalonnage du taux de dépôt de carbone PLD r (nm / min) en fonction de la fluence F . Ces mesures ont été obtenues dans le régime 1 du dispositif PLD.

III.2.2 Analyse de réaction nucléaire (NRA)

Les mesures NRA ont été effectuées sur la plate-forme ACACIA d'ICube / C3Fab avec un faisceau incident de deutons de 936 keV pour étudier la réaction de $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$. De plus NRA, des mesures ERDA ont été effectuées pour détecter la présence d'hydrogène sur les films DLC. L'hydrogène ne pas pu être détecté au-dessus de la limite de détection expérimentale estimée à 0,1% atomique.

A partir de la profilométrie et des mesures NRA, nous avons déduit le taux de dépôt des atomes de carbone en fonction de la fluence. Ceci est un paramètre important car l'épaisseur du film ta-C ne peut pas représenter le taux de dépôt réel. En effet la densité du film dépend fortement du rapport sp^2/sp^3 . A partir de l'analyse NRA, on trace le taux de dépôt atomique de carbone en fonction de la fluence, exprimée en 10^{15} atomes/cm²*min, comme le montre la courbe de la figure III-4 pour les échantillons des séries DLC-5-F-300 et DLC-1-F-300 prises dans les régimes 1 et 2 de mise en œuvre expérimentale de l'expérience PLD (voir chapitre II). Cette courbe présente des caractéristiques remarquables pour la série DLC-5-F-300 étudiée avec bien plus de points expérimentaux. Tout d'abord le comportement augmente à peu près linéairement à des fluences faibles ou modérés de 1 à 5 J/cm², mais au-dessus d'une fluence d'environ 5,5 J / cm², le taux de dépôt atomique sature rapidement jusqu'à 10 J/cm². L'origine de cette saturation peut être comprise comme une compétition entre l'incorporation et la pulvérisation de carbone. Ce dernier effet explique la saturation si ce n'est la légère décroissance observée à haute fluence

Cependant pour les échantillons DLC-1-F-300, le tracé affiche un comportement plus linéaire, sur la plage de 2,4 à 8,4 J/cm² mais avec seulement 3 points en régime 2 (Fig III-4). Cela peut aussi s'expliquer par un régime transitoire de dépôt de carbone avant d'atteindre un régime d'équilibre pour des faibles temps de dépôt.

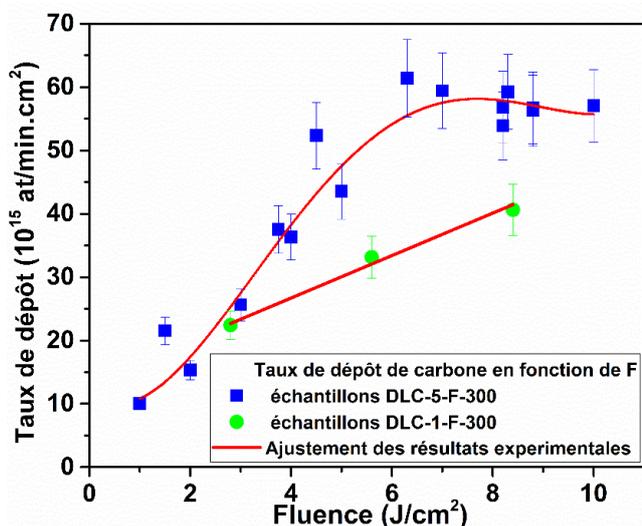


Figure III-4 : Vitesse de dépôt de carbone atomique obtenue à partir des mesures NRA (10^{15} atomes de carbone / cm².min) en fonction de la fluence du laser (J / cm²) pour les échantillons DLC-5-F-300 (bleue, régime 1) et DLC-1-F-300 (vert, régime 2). Les courbes pleines sont un ajustement des points sans signification physique.

L'énergie des ions carbone peut rapidement dépasser les centaines d'eV pour une fluence élevée [4]. À faible fluence, le faisceau d'ions carbone est limité par le seuil d'ablation sur la cible [5]. L'absence d'une déviation marquée de la linéarité à faible fluence indique que ce seuil

devrait être très faible (quelques centaines de meV). De plus, le film de carbone déposé à une fluence de 1 J/cm² n'est pas stable.

Il est maintenant possible de déterminer la densité de carbone (g/cm³), avec la connaissance indépendante de la concentration en carbone C (at / cm²) déterminée par NRA et l'épaisseur e (cm) déterminée par profilométrie selon l'expression {2} tirée de l'équation {8} du chapitre 2 :

$$d = M_C * C * I / e * N_a \quad \{2\}$$

où : M_C est la masse moléculaire du carbone = 12g / mole, N_a le nombre d'Avogadro = 6,023 10²³ at/moles, I le facteur isotopique [$I = (C^{12} + C^{13}) / C^{12} = 1,0107$]. La densité de carbone en fonction de la fluence calculée suivant cette expression est affichée sur la figure III-5 pour les échantillons de la série DLC-5-F-300 avec les deux cas limites de diamant pur (3,57g / cm³) et du graphite pur (2,25 g / cm³).

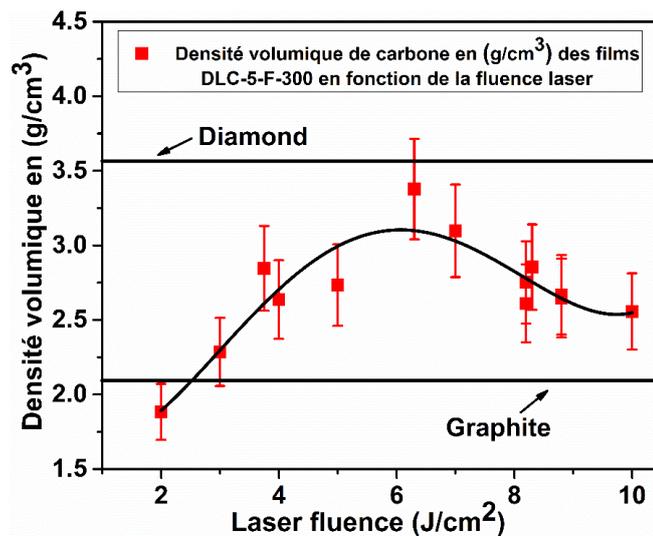


Figure III-5 : Densité volumique de carbone (g/cm³) des échantillons DLC-5-F-300 en fonction de la fluence du laser F. La courbe en continu est un ajustement des résultats expérimental.

Les résultats montrent clairement que la densité atteint un maximum à la fluence laser moyenne (5-7 J/cm²) avec une densité plus faible à faible fluence, avec même une densité moindre que le graphite, due à du carbone amorphe imparfaitement densifié, et une nette diminution à haute fluence. C'est un résultat qui est en accord avec les résultats de la littérature [6], et ils sont en accord avec les modèles de croissance des DLC par PLD [5]. À une fluence moyenne (5-7 J/cm²), l'énergie des ions carbone est optimale pour l'implantation de carbone et un processus de densification du carbone se produit, minimisant les processus de relaxation de

surface en plusieurs étapes. Par conséquent, des densités atteignant $3,3 \text{ g/cm}^3$ sont mesurées, ce qui indique un taux très élevé de carbone hybridé sp^3 (plus de 80%). Inversement à une fluence plus faible, l'énergie des ions carbone est plus faible pour l'implantation de carbone. En plus d'une implantation, un processus non négligeable de relaxation de la surface du carbone se produit principalement avec la configuration majeure de sp^2 , et des densités aussi faibles que $2,2 \text{ g/cm}^3$ sont mesurées. À forte fluence, l'énergie élevée des ions carbone induit des processus de relaxation à plusieurs étapes, incluant la pulvérisation, des collisions multiples conduisant à une diminution rapide de l'énergie cinétique des ions, favorisant la relaxation de la surface et dans le volume. Les densités retombent alors à $2,6-2,9 \text{ g/cm}^3$, correspondant à 50-65% de carbone hybridé sp^3 . Par la suite, nous avons choisi d'étudier les propriétés de ces films DLC dans les trois domaines de fluence décrits ci-dessus, à savoir 2,8, 5,6 et $8,4 \text{ J/cm}^2$, respectivement.

III.3 Évolution de la concentration en carbone en fonction de la température

III.3.1 Mesures de profilométrie et de NRA

De nombreuses études ont porté sur la stabilité thermique de films ta-C [7-9]. Parce que le film ta-C est métastable, il est nécessaire de maintenir la température de dépôt en dessous de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pour former ta-C. Après le dépôt il est stable jusqu'à $1000-1100^\circ\text{C}$, si le recuit est sous vide [1]. Si le recuit est fait sous air le ta-C s'oxydera rapidement à partir de $450-500^\circ\text{C}$. Le recuit de ta:C jusqu'à $600-700^\circ\text{C}$ permet un relâchement de la contrainte de compression en fonction de la température de recuit thermique, comme nous l'avons vu dans la partie (I-2.6). Nous allons surtout regarder si ce recuit induit une transformation partielle ou totale du carbone dans le sens favorisé thermodynamiquement de l'hybridation sp^2 , en volume et en surface. L'étude a porté sur trois temps de dépôt ($t = 1; 2.5$ et 5 minutes de dépôt) et trois fluences distinctes ($F = 2.8, 5.6$ et 8.4 J/cm^2). Nous avons volontairement diminué l'épaisseur du film pour obtenir une transformation complète du film DLC en film fin graphitique et surtout parce que cela correspond à une optimisation possible de la transparence optique en vue d'une utilisation comme électrode transparente. Le Tableau III- 2 représente les épaisseurs de cette série d'échantillon mesurer par profilimetre Dektak.

Echantillons	t ta:C en (nm)	Temperature °C
DLC-1-2.8-T°C	1.75	700-1100°C
DLC-1-5.6-T°C	3	700-1100°C
DLC-1-8.4-T°C	3.75	700-1100°C
DLC-2.5-2.8-T°C	4.4	600-1100°C
DLC-2.5-5.6-T°C	7.5	600-1100°C
DLC-2.5-8.4-T°C	9.35	600-1100°C
DLC-5-2.8-T°C	8.8	700-1100°C
DLC-5-5.6-T°C	15	700-1100°C
DLC-5-8.4-T°C	18.7	700-1100°C

Le Tableau III- 2 Principales caractéristiques des échantillons DLC-t-F-T, recuit thermiquement sous ultravide et leurs épaisseurs associées (mesurés par Profilomètre Dektak).

Nous avons donc suivi l'évolution de la concentration en carbone atomique surfacique déterminée par NRA sur les films DLC-1-F-T en fonction de la température de recuit dans la gamme des températures $700 < T < 1100^\circ\text{C}$ pour les trois fluences F à 2,8, 5,6 et 8,4 J/cm^2 , respectivement (Fig. III-6A-B-C). Ces mesures ont été effectuées pour déterminer si le carbone traité à très haute température ne s'est pas évaporé par réaction avec des impuretés, malgré le haut niveau de vide. En effet il faut se rappeler que les épaisseurs des films ta-C est de l'ordre de quelques monocouches atomiques et donc la présence d'une impureté réactive avec le carbone (notamment l'hydrogène, l'oxygène, ...) peut rapidement conduire à l'évaporation du film. Malgré l'erreur élevée due à la limite de détection (qui est de l'ordre de 15-20% pour un dépôt de 1 minute en Figure III-6), les résultats montrent une diminution de la concentration de carbone avec l'augmentation de la température de recuit pour les échantillons préparés à 2.4 et peut être à 8.6 J/cm^2 , respectivement (Fig. III-6-A et C). La raison de cette diminution pourrait être due soit à une évaporation partielle du carbone (le carbone réagit avec de l'hydrogène élémentaire au-delà de $900-1000^\circ\text{C}$), donc une perte nette de celui-ci, soit à la réduction de la contrainte de compression, qui se produit par la conversion d'une petite fraction des sites sp^3 en sites sp^2 à haute température, avec leurs orbitales π orientés perpendiculaire à la surface. Comme la liaison sp^2 est plus courte que la liaison sp^3 , ce processus réduirait la tension dans le plan du film et entraîne une diminution de la densité en carbone. Il est à noter que la tendance n'est pas la même pour l'échantillon préparé avec une fluence de 5.6 J/cm^2 (Fig. III-6B) où nous avons un taux élevé de carbone hybridé sp^3 (plus de 80%) et où la stabilité de la couche DLC est supposée meilleure. Un calcul rapide à partir des données de densité (Figure III-5) montre que la densité surfacique serait de 33, 23 et 22 10^{15} at/cm^2 si tout le carbone était

transformé en graphite à 1100°C à 2.8, 5.6 et 8.4 J/cm², respectivement, au lieu de 9, 32 et 41 10¹⁵ at/cm² observés expérimentalement. La comparaison avec les résultats obtenus à 1100°C indique la perte d'un peu de carbone à 2.8 J/cm², aucune perte n'est observée à 5.6 J/cm², et une faible transformation en carbone graphitique, une forte transformation en graphite sans pertes à 8.4 J/cm², en revanche la remontée de 24 à 40 10¹⁵ at/cm² peut indiquer une transformation partielle de la couche SiC en graphite à l'interface entre le quartz et le film DLC original. En effet, il y a formation d'une couche SiC à l'interface entre le quartz et le film DLC original dont l'épaisseur est d'autant plus grande que la fluence est grande mais qui peut se transformer à hautes températures.

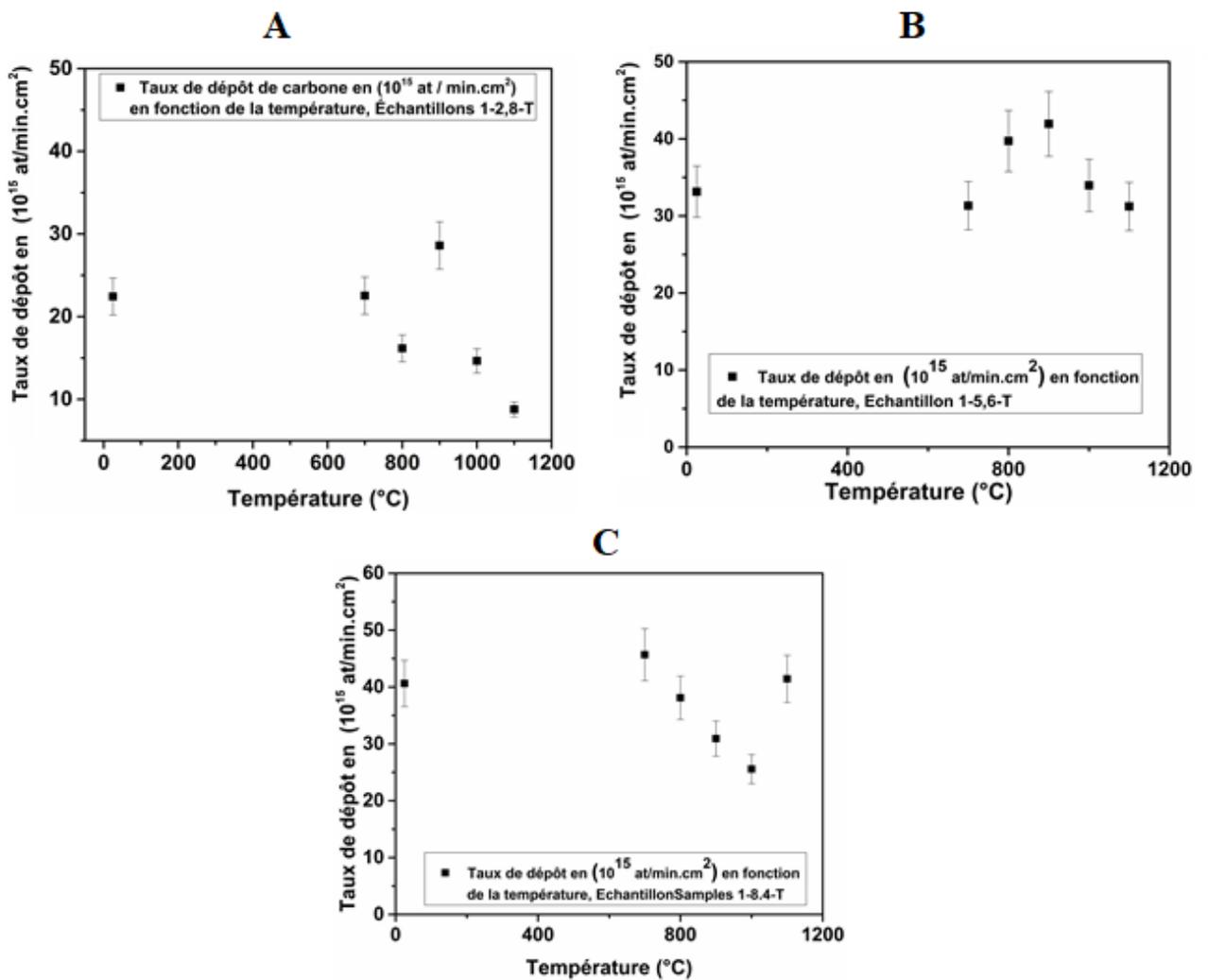


Figure III-6 : Taux de dépôt des atomes (10^{15} at / min.cm²) en fonction de recuit de traitement thermique pour les échantillons de DLC-1-F-T avec $F = 2,8, 5,6$ et $8,4$ J/cm² respectivement. Les points vides à 1100°C donne la densité attendue si tout le DLC est transformé en graphite sans pertes par évaporation du carbone.

Maintenant, l'évolution de la densité peut être tracée en fonction du traitement thermique pour les échantillons de DLC-1-F-T avec $F = 2,8, 5,6$ et $8,4 \text{ J/cm}^2$, respectivement (figure III-7). Ces valeurs sont obtenues à partir de la relation (2). Il est clair que la tendance est à une diminution de la densité du carbone avec le traitement thermique, nettement plus prononcée à faible fluence ($F = 2,8 \text{ J/cm}^2$) qu'à des fluences modérées ou élevées. La densité à faible fluence est très faible à très haut traitement thermique (environ $1,05 \text{ g/cm}^3$), ce qui est difficilement explicable sans perte de matière. Dans les autres cas la tendance est à une densité qui se rapproche de la densité du graphite.

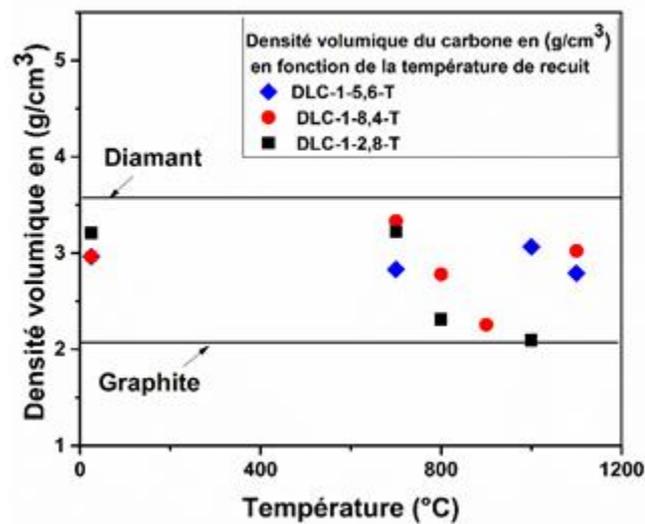


Figure III-7: Densité volumique de carbone en fonction du recuit thermique pour les échantillons de DLC-1-F-T avec $F = 2,8, 5,6$ et $8,4 \text{ J/cm}^2$, respectivement.

III.4 Microscopie à force atomique (AFM) et électronique à balayage (MEB)

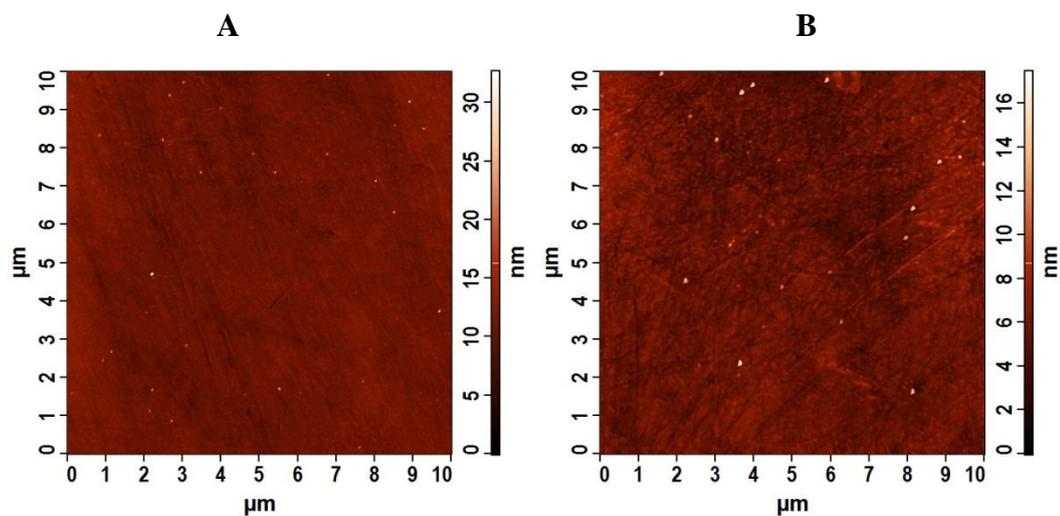


Figure III-8: Images AFM sur les échantillons A) DLC-5-5.2-300 et B) DLC-5-5.5-300.

L'étude de la topographie de surface des échantillons par microscopie à force atomique (AFM) nous montre clairement que les échantillons sont homogènes (Fig III-8 A et B). L'évolution de la RMS en fonction de la fluence sur les échantillons DLC-5-F-RT et en fonction du recuit thermique sur les échantillons DLC-1-8.4-T sont affichés sur les figures III-9 A et B, respectivement. Les échantillons présentent une diminution du RMS (des valeurs inférieures à 1,0 nm) avec l'augmentation de la fluence laser, à l'exception de l'échantillon préparé à très faible fluence. Avec les traitements thermiques, le RMS reste inférieur au RMS initial au-dessus de 700°C. En général tous les échantillons présentent une rugosité inférieure à 1,5 nm.

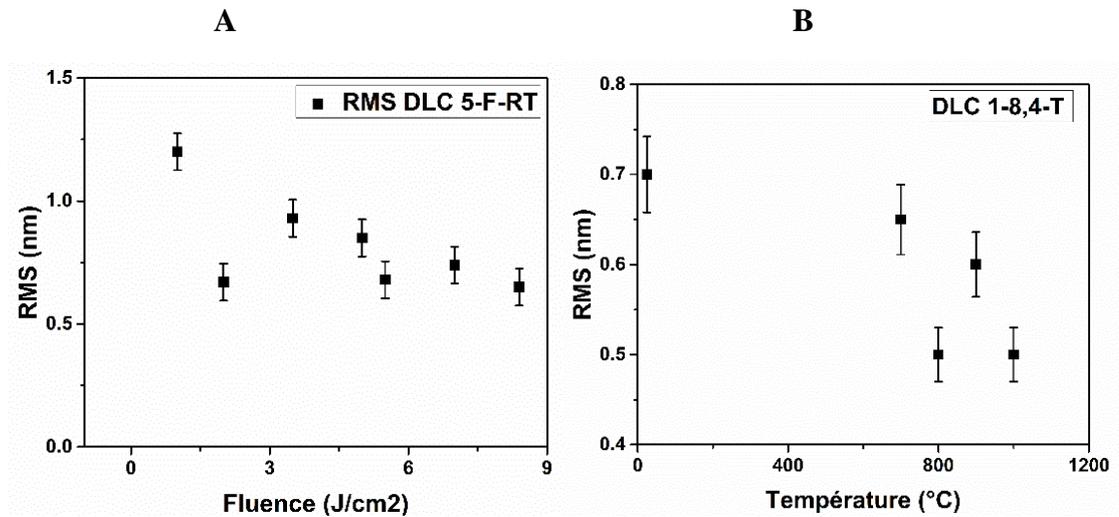
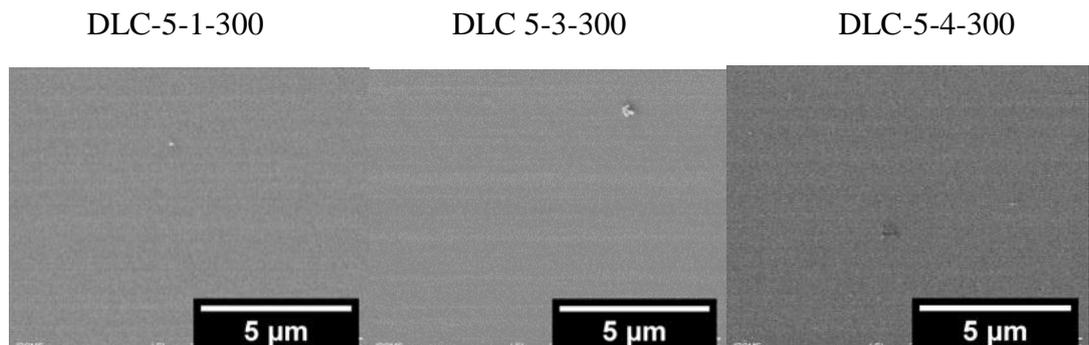


Figure III-9: RMS (nm) déduite des mesures AFM en fonction de la fluence laser sur A) DLC 5-F-300 à différentes fluences et B) après traitements thermiques sur des échantillons DLC-1-8.4-T dans la gamme $700 < T < 1100^{\circ}\text{C}$.

En conclusion, les deux AFM utilisés nous donnent des résultats similaires montrant que les films DLC sont lisses et qu'ils présentent des rugosités inférieures à 1,5 nm. Ces résultats sont complétés par des images MEB en information complémentaire (figure III-10) en fonction de la fluence laser F (de 1 à 7 J / cm²). Ils affichent des images très homogènes avec très peu d'impuretés.



DLC 5-5-300

DLC-5-7-300

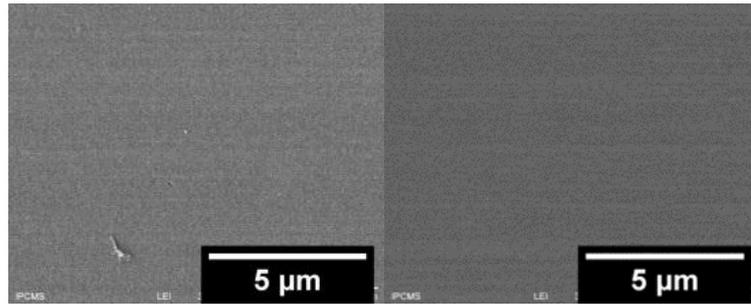


Figure III-10 : Images SEM des échantillons DLC-5-F-300 (F dans l'intervalle 1-7 J/cm²).

III.5 Analyse du DLC par XPS à résolution angulaire

Nous avons utilisé l'XPS pour mettre en évidence dans un premier temps l'enrichissement de surface prédit par la littérature [6] en accord avec le mécanisme d'implantation continue du carbone. La Figure III-11 présente le spectre large d'un échantillon DLC-5-4.1-800 pris à deux angles d'émission θ ($\theta = 0^\circ$ et $\theta = 75^\circ$). L'angle θ est défini entre la normale à la surface et la direction du détecteur d'électrons (Figure III-12). La seule impureté détectée est l'oxygène (O1s) à un niveau très faible et essentiellement en surface. L'absence de toute contribution du Si (Si2p à 100 eV en insertion) montre l'homogénéité du film sur au moins 5 nm environ.

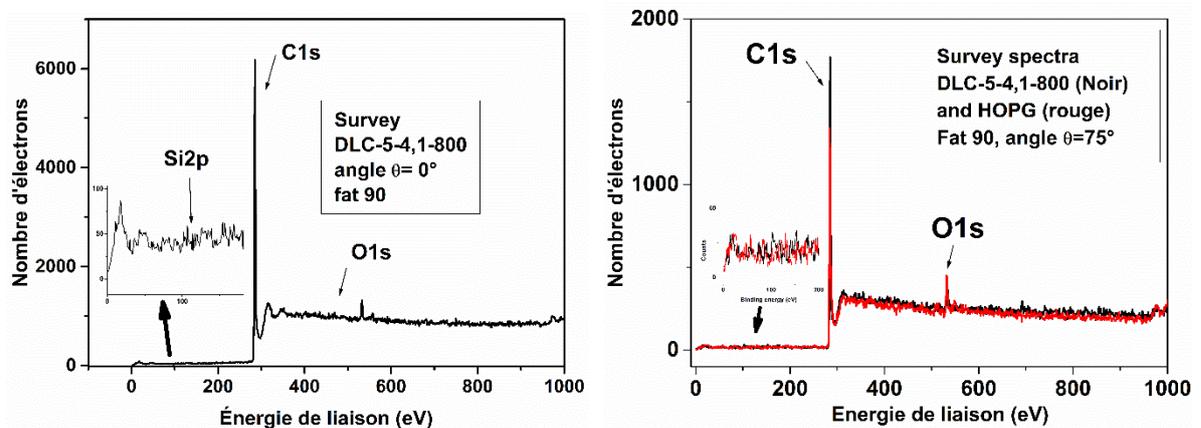


Figure III-11 : Spectres larges de l'échantillon DLC-5-4.1-800 à $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 75^\circ$ (noir) ainsi que HOPG graphite (rouge) à $\theta = 75^\circ$.

Comme cela est confirmé par les mesures AFM, ces analyses angulaires sont justifiées car la rugosité de surface reste faible. La figure III-12 montre le niveau de cœur C 1s à différents angle θ pour l'échantillon DLC-5-4,1-800. Ces courbes montrent clairement une double contribution au niveau C1s. Une procédure d'ajustement a été utilisée pour séparer ces deux contributions en faisant varier l'angle θ . En effet plus l'angle θ est fort, plus la profondeur

d'échappement des photoélectrons est faible et l'on devient ainsi plus sensible à la surface. Une première contribution est située à environ 284,5 eV (C1) et l'autre (C2) est décalée de 0.7 eV vers des énergies de liaison plus élevées. Ces contributions peuvent être affectées à différents environnements locaux de carbone dans les films DLC. La première (C1) à faible énergie de liaison peut être attribuée au carbone hybridé sp^2 (graphitique), tandis que la seconde (C2) est affectée au carbone hybridé sp^3 (de type diamant) autour de l'atome de carbone photoexcité, respectivement. Ces attributions sont soutenues par la littérature sur les films DLC et les films de diamant [10,11]. L'origine de ce décalage énergétique $\delta = C2 - C1$ a longtemps été discutée dans la littérature [3]. La meilleure explication réside probablement dans une relaxation après excitation photoélectronique beaucoup plus faible des électrons π largement délocalisés dans le carbone en configuration sp^2 . En revanche, les électrons σ , fortement localisés dans la direction de la liaison covalente carbone-carbone dans la configuration sp^3 entraîne une relaxation après excitation photoélectronique beaucoup plus importante. Sur l'échantillon DLC-5-4.1-800 traité thermiquement à 800°C durant 120 minutes rapporté sur la Fig.III-12, nous trouvons une différence d'énergie de $0.7 \pm 0,05$ eV, très proche de la différence d'énergie de liaison de 1,1 eV observée dans la croissance compétitive des phases distinctes de graphite et de diamant cristallins. La contribution C1 caractéristique du carbone hybridé sp^2 augmente avec l'angle (au détriment de la contribution C2 caractéristique du carbone hybridé sp^3). Cela signifie que le film de DLC est bien enrichi en carbone graphitique à la surface, un résultat que nous retrouvons systématiquement sauf dans un cas précis qui sera précisé dans un chapitre ultérieur. En plus des deux contributions C1 et C2, un petit signal à haute énergie de liaison (C₃ à environ 286,5 eV) est observé pour un angle θ grand (c'est-à-dire pour une faible profondeur d'évasion). Cette dernière contribution peut être attribuée à certaines liaisons superficielles C - O.

Les deux contributions sont relativement bien séparées, c'est-à-dire que la largeur à mi-hauteur (FWHM) est proche de 0.6-0.7 eV, la résolution expérimentale de l'expérience. Cela signifie que l'environnement local autour du carbone est plutôt uniforme. Ceci conforte le modèle du DLC de Robertson [1], indiquant la séparation entre des domaines graphitiques et une architecture de carbone hybridé sp^3 .

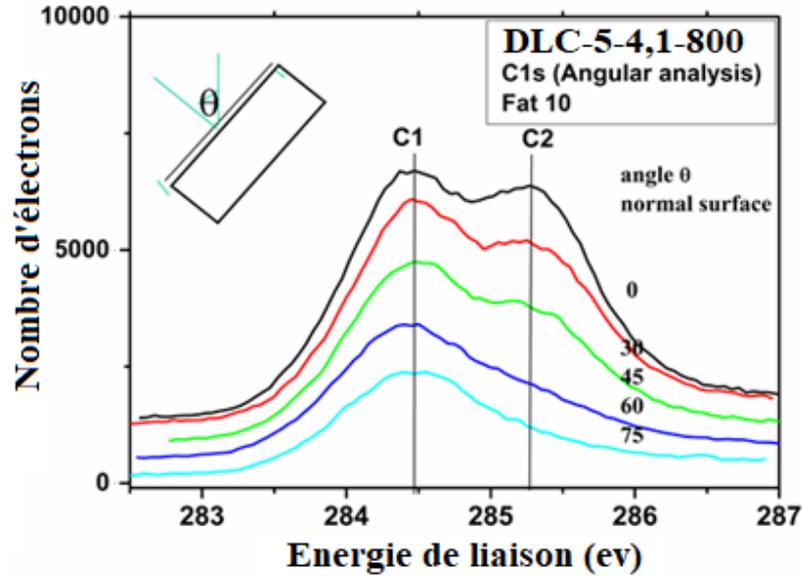


Figure III-12 : Énergie de liaison d'électrons au niveau de cœur C1s de l'échantillon DLC 5-4.1-800 en fonction de l'angle d'émission d'électrons θ .

Il est possible de déterminer l'épaisseur d'une couche équivalente de carbone graphitique t formée ou préexistante à la surface à partir de l'analyse quantitative des contributions relatives C₁ et C₂ en carbone hybridé sp² et sp³, respectivement, extraites de l'intensité totale I_c du niveau de cœur C1s. Pour cela on développe un modèle supposant une couche graphitique sur le film de DLC supposé infini et on obtient la relation suivante :

$$t = \lambda_C * \cos\theta * \text{Ln}\left\{\frac{(C_1 * d_G) + (C_2 * d_D)}{(C_2 * d_{DLC})}\right\} \quad \{3\}$$

où λ_C est le libre parcours moyen (IMFP) du photoélectron dans la matrice DLC, d_G et d_D sont les densités du graphite et du diamant prises à 2.25 et 3.53 g/cm³, respectivement. λ_C dépend fortement du milieu dans lequel transite l'électron, en particulier pour des matrices graphitiques et diamant [12] où la différence de densité est grande. λ_C est ainsi reporté à $\lambda_G = 2.1$ nm selon la formule TPP-2 [13], tandis que des valeurs expérimentales reportent un IMFP de $\lambda_D = 1.1$ nm pour le diamant. Prenant λ_C comme une moyenne pondérée par les contributions C₁ et C₂ respectives selon {4}:

$$\lambda_C = (\lambda_G * C_1) + (\lambda_D * C_2) \quad \{4\}$$

et en reportant $\text{Ln}\left\{\frac{(C_1 * d_G) + (C_2 * d_{DLC})}{(C_1 * d_G)}\right\}$ en fonction de $1/\lambda_C * \cos\theta$, il est possible d'estimer une épaisseur t , modulo le MFP λ_C , en déterminant la pente de la régression linéaire suivant l'équation {3} [14]. Dans ce cas les profondeurs d'échappement $\lambda_C * \cos\theta$ sont calculées à 1.6, 0.90 et 0.50 nm pour les angles d'émission de 0, 60 et 75°, respectivement.

On extrapole ainsi la courbe représentée en Figure III-13 une pente de 1.0 nm avec une bonne corrélation. Une épaisseur équivalente de 1.0 nm de graphite signifie l'équivalent de $1/0.335 \approx 3$ monocouches de graphène sur cet échantillon homogène.

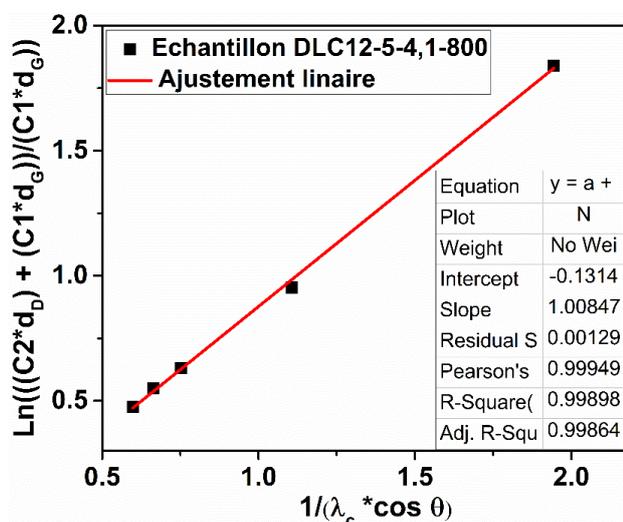


Figure III-13 : $\text{Ln}\{[(C1 * d_G) + (C2 * d_{DLC})]/(C1 * d_G)\}$ en fonction de $1/\lambda_c \cos\theta$ dont la pente est l'épaisseur t (Echantillon DLC-5-4.1-800).

L'effet du traitement thermique est illustré sur la Figure III-14 pour l'échantillon DLC-1-F-900 pour les fluences $F = 2.8$ et 8.4 J/cm^2 , respectivement. Sur l'échantillon DLC-1-2.8-900 on observe une nette prépondérance de la contribution C1 du carbone graphitique avec une petite proportion de carbone d'hybridation sp^3 qui n'évolue pas avec l'analyse angulaire. Ceci est en accord avec un nombre limité de couches graphène dans les domaines graphitiques. Enfin comme l'épaisseur des films diminue, on met aussi en évidence des contributions Si2p, Si2s et O1s (le profil du bruit de fond à plus forte énergie indique que la majorité de l'oxygène provient du support quartz et non d'une adsorption en surface). Pour l'échantillon préparé à faible fluence on a une contribution quasi unique du carbone à 284.25 eV, tandis qu'une contribution de carbone d'hybridation sp^3 à 285.85 eV avec un déplacement positif de 1.4 eV par rapport au carbone hybridé sp^2 est mise en évidence pour l'échantillon DLC-1-8,4-900. Cette forte séparation des contributions suggère que les deux phases (domaines graphitiques et squelette de carbone hybridé sp^3) sont bien séparées sur cet échantillon. Il n'y a pas de différence avec l'épaisseur pour les échantillons DLC-1-2.8-900.

A

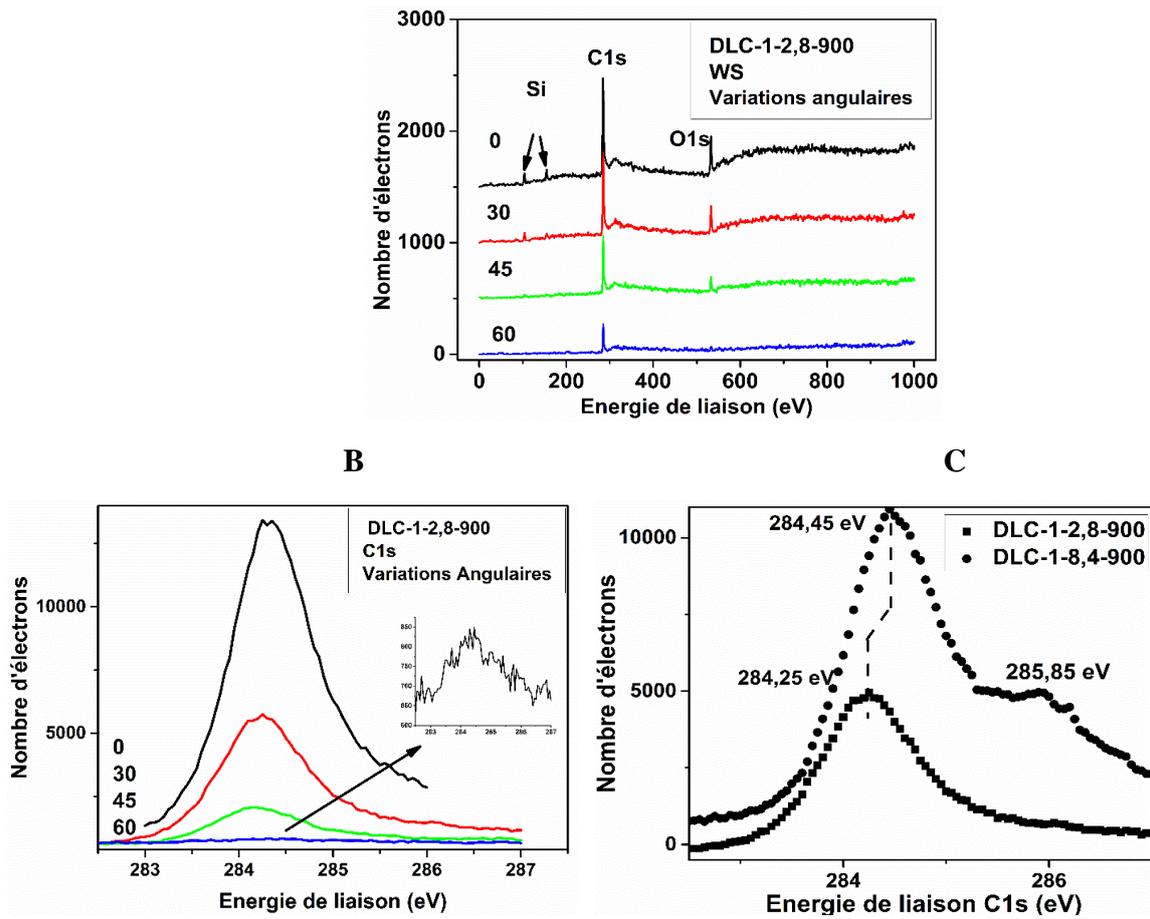


Figure III-14: A) Spectres globaux du DLC-1-2,8-900 en fonction de l'angle d'émission θ ; B) C1s XPS des échantillons DLC-1-F-900 avec $F = 2.8 \text{ J/cm}^2$; C) C1s contributions sur DLC-1-F-900 ($F = 2.8$ et 8.4 J/cm^2) à $\theta = 0^\circ$.

Une autre méthode pour déterminer les concentrations respectives en carbones hybridés sp^2 et sp^3 est donnée par l'analyse du plasmon de volume ω_{vol} du carbone. En effet l'interaction des photoélectrons avec les phonons conduit à une résonance plasmon à une énergie ω_{vol} donnée par la formule {5} :

$$\omega_{\text{vol}} = (\mathbf{n} * e^2 / \epsilon_0 * m)^{1/2} \quad \{5\}$$

Où \mathbf{n} est la densité atomique du carbone, qui est très dépendante de son état d'hybridation sp^2 ou sp^3 , e et m sont la charge et la masse de l'électron, respectivement, et ϵ_0 la permittivité du vide. Expérimentalement la détermination de la résonance plasmon (de volume) permet de calculer une estimation de la densité atomique du carbone, sachant que pour le graphite et le diamant, référence des carbones hybridés sp^2 et sp^3 , respectivement, les fréquences plasmon $\omega_{\text{vol}}^{\text{graphite}}$ et $\omega_{\text{vol}}^{\text{diamant}}$ ont été déterminées expérimentalement à 27,0 eV et 34,0 eV, respectivement, du pic élastique de photoémission C1s (Figure III-15-A). De ce fait la détermination du carbone sp^2 est directement obtenue par interpolation à partir de la position

de la résonance plasmon de volume entre 27 et 34 eV au-dessus du niveau de cœur C1s. C'est ainsi que qualitativement on peut visualiser la graphitisation du carbone à partir du déplacement de la résonance plasmon dans le cas d'un échantillon DLC-5-4.1-800 en fonction de son émission angulaire (Figure III-15-B). C'est ainsi que l'on mesure une contribution de 52, 32 et 18% de taux d'hybridation sp^3 aux angles d'émission θ correspondants à 0° , 60° et 75° , respectivement, en bon accord avec les résultats obtenus par la méthode directe (Figures III-12 et 13). Il y a une erreur systématique cependant, probablement liée à des valeurs trop approximatives pour les références.

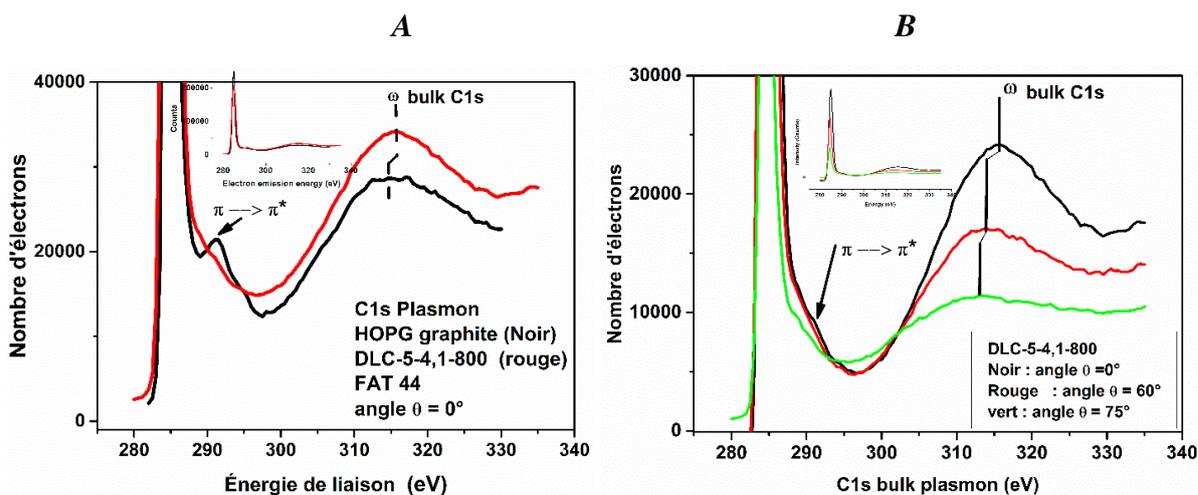


Figure III-15: Analyse du plasmon de volume de l'échantillon DLC-5-4.1-800 à différents angles.

La configuration sp^3 augmente nettement avec la fluence du laser. Il passe de 54% à 5 J/cm^2 à 76% à 10 J/cm^2 . Une analyse angulaire, cependant, indique que la configuration C2, principalement du carbone graphitique, provient des couches superficielles supérieures

Enfin nous avons déterminé dans un cas particulier le travail de sortie (Figure III-16) par spectroscopie de photoémission UV avec une source He I (21.22 eV), sur l'échantillon DLC-5-4.1-800. Nous l'avons déterminé ϕ à 5.45 eV, ce qui est élevé et en accord avec les travaux de sortie du diamant DLC ou des films de graphène [15].

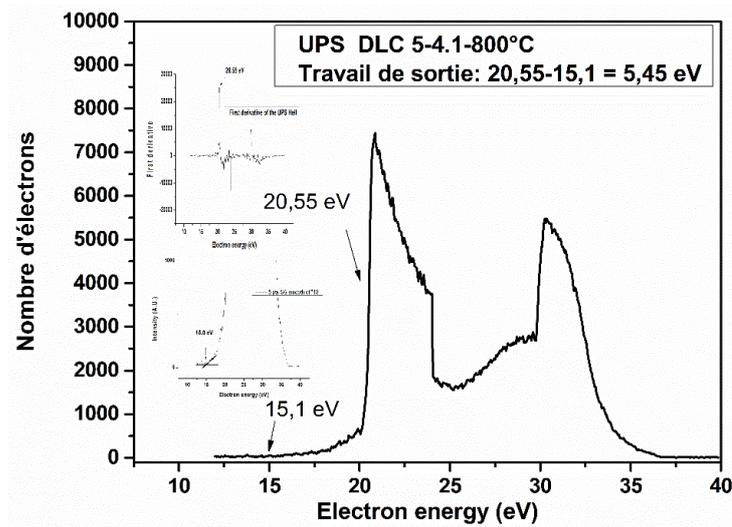


Figure III-16 : Détermination du travail de sortie par He I UPS sur l'échantillon DLC-5-4.1-800°C

III.6 Analyses par spectroscopie Raman

Les films DLC ont été analysés après traitement thermique dans différentes conditions. Chaque série d'expériences a été précédée d'un étalonnage en nombre d'ondes avec du graphite HOPG qui présente un pic très fin à 1580 cm^{-1} (pic G) qui correspond à un mode de vibration de symétrie E_{2g} provenant du centre de la zone de Brillouin. Cette transition est permise par les règles de sélection Raman pour tous les carbones sp^2 . Nous notons que le mode G est en fait la vibration d'étirement de n'importe quelle paire de sites sp^2 (Figure III-17-A), quelle que ce soit la nature du site carboné sp^2 (simple, chaîne, cycles aromatiques, ...) et il n'est pas dispersif avec la longueur d'onde du laser incident. En revanche, la bande D est due à un processus multiphotonique [16]. Elle implique des défauts sur le carbone, comme les sites périphériques des cycles graphitiques (Figure III-17-B). Cette bande D représente une vibration A_{1g} asymétrique des doubles liaisons en bord des cycles graphitiques ou au niveau d'un défaut. Le mode D est donc un mode de respiration des sites sp^2 caractéristique des carbones sp^2 situés sur les bords des cycles [4].

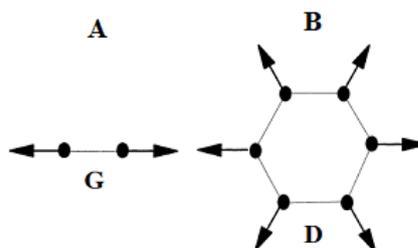


Figure III-17 : Représentation schématique des vecteurs propres des modes A) G et B) D dans le graphite et DLC [4].

La détermination de la position ω_g et la largeur à mi-hauteur des pics G (FWHM), ainsi que le rapport des intensités de ces bandes I_D/I_G nous donnent des informations sur le processus de cyclisation du carbone sp^2 de taille nanométrique à partir d'un matériau carboné très défectueux tel que le ta-C préparé à température ambiante [1]. Les cycles C_6 sont bien plus stables que les cycles en C_5 et C_7 . Nous notons pour les films DLC non recuits thermiquement que ces deux pics sont souvent déplacés par rapport à la position des pics G et D observés dans les matériaux cristallins ou polycristallins [1]. Ces déplacements peuvent être dus à des déformations ou à des distorsions d'angle de la liaison entre les molécules. Enfin, d'autres contributions ν_1 et ν_3 apparaissent également sur nos spectres aux environs de 1190 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} , toutes deux caractéristiques du carbone amorphe lié à l'état d'hybridation sp^3 [17]. Le mode U1 aux environs de 1190 cm^{-1} est attribué à des phases nanocristallines du diamant (ou à des chaînes carbynes [18]) et le mode U3 est attribué à des carbones sp^3 à l'état désordonné [17] (ou à une interface entre domaines graphitiques et une architecture carbonée en hybridation sp^3 comme des vibrations Csp^2 - Csp^3 liées à des cycles C_5 (Carbone sp^3) – C_6 (carbone sp^2) [19]. D'autre part Ferrari et Robertson ont démontré en analysant les spectres Raman pris à différentes énergies d'excitation que ces deux pics sont une signature du transpolyacétylène (carbone en configuration sp carbynique qui est précurseur de la croissance de clusters graphitiques) [18]. Quelle que soit l'interprétation, ces contributions sont des vibrations liées à des structures de carbones multihybridés. Enfin le mode T à 1060 cm^{-1} dont les attributions sont aussi discutées dans la littérature est lié soit à des chaînes carbynes, soit à du diamant nanocristallin.

Quelles que soient les attributions de ces modes ceux-ci restent faibles et sont entachés d'une grande erreur dans la détermination de leur intensité (en particulier le mode U3). C'est pourquoi nous n'avons pas fait une étude systématique de leur évolution avec les paramètres expérimentaux que dans des conditions bien définies (cf Chapitre 5).

La figure III-18 montre des séquences de spectres Raman des échantillons DLC-2.5-F-T à différentes fluences ($F = 2.8 ; 5.6$ et 8.4 J/cm^2 , respectivement) dans la plage de traitement thermique $600^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$ ainsi que les spectres initiaux après dépôt à la température ambiante pour chaque fluence laser. Ils montrent principalement une large bande complexe dans la plage $1100\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ (Fig.III-18 A, B et C). Cette bande complexe est caractéristique des vibrations du carbone. Ces spectres Raman sont à peu près similaires avec ce qui a été déjà publié sur les films de ta-C préparés par PLD utilisant la même source de KrF nanoseconde [1]. Ils présentent après dépôt à température ordinaire tous une bande G largement majoritaire puis avec le traitement thermique la bande D émerge. Cette bande D est centrée autour de 1360 cm^{-1}

¹ et la bande G est centrée sur 1560-1590 cm^{-1} . Initialement, la caractéristique principale G apparaît sous la forme d'une bande large située autour de 1550 cm^{-1} , comme cela est habituellement observé pour la plupart des films à base de carbone amorphe [1]. Cependant, des évolutions claires se produisent après le recuit de 600°C, avec la croissance de la bande D large préexistante autour de 1350 cm^{-1} , et avec un déplacement de la bande G vers 1585 cm^{-1} . Il faut noter que la bande 2D à 2700 cm^{-1} est très peu prononcée, même après un traitement à 1100°C.

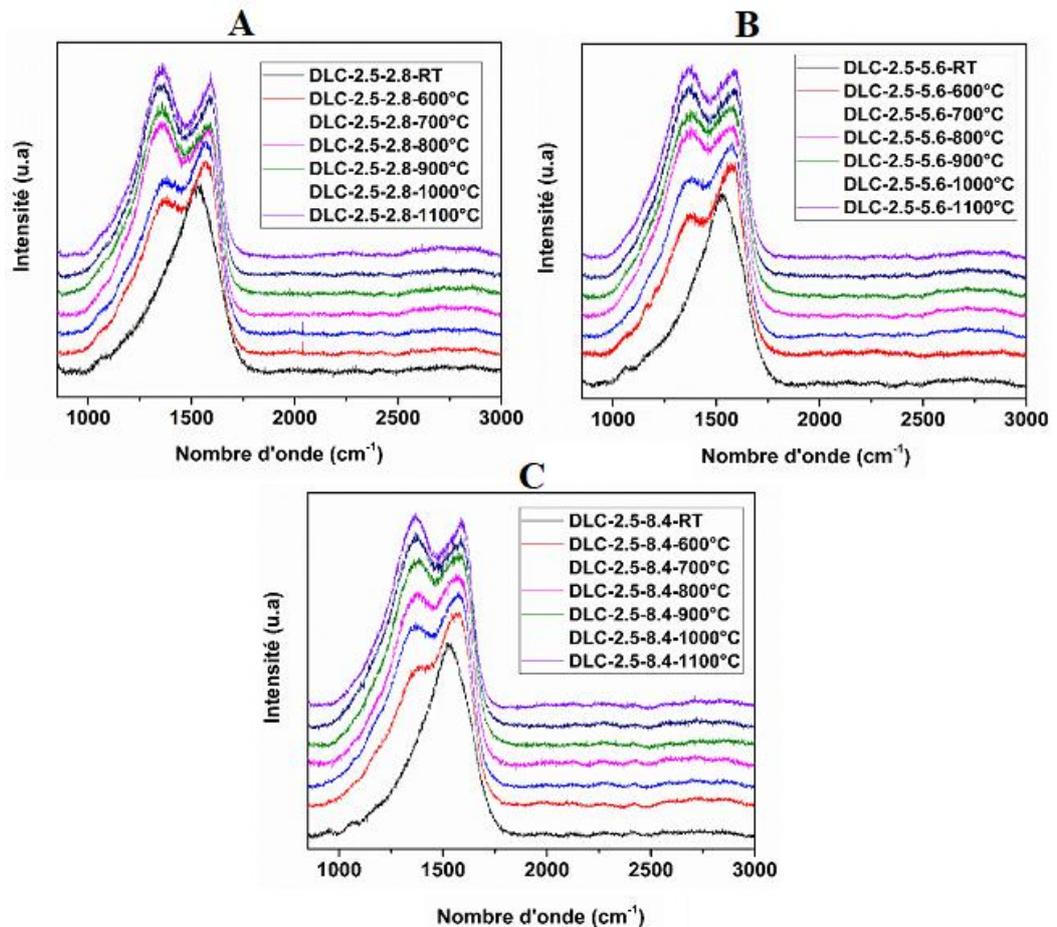


Figure III-18 : Séquence de spectres Raman sur des échantillons DLC-2.5-F-T avec $RT < T < 1100$) C et A) $F = 2,8 \text{ J/cm}^2$; B) $F = 5,6 \text{ J/cm}^2$ et C) $F = 8,4 \text{ J/cm}^2$, respectivement.

Nous avons fait une analyse minutieuse des spectres Raman par déconvolution de chaque spectre en quatre fonctions gaussiennes pour les contributions T, U1, D, U3 et une fonction Voigt (convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne ($\text{FWHM} = 16 \text{ cm}^{-1}$) de mêmes sommets) pour le pic G en utilisant le logiciel Origin Lab Pro (Figure III-19). Le mode D est particulièrement large car il s'agit d'un mode respiratoire faisant intervenir deux phonons. C'est pourquoi dans l'analyse quantitative des modes Raman, nous avons vérifié la règle $\text{FWHM}_D \approx 2 * \text{FWHM}_G$ car le mode D est une double résonance pour prendre en compte

l'analyse [20]. Ceci permet de minimiser l'erreur dans l'analyse des bandes D, ν_3 et G qui se recouvrent. La seule hypothèse que nous avons introduite dans l'analyse est donc que tous les modes sont symétriques. Avec cette hypothèse, il n'est pas possible d'analyser l'ensemble du massif de carbone avec les seuls modes T, D et G. Les contributions U1 (bien apparente sur la Figure III-21) et U3 (déduite de la forme résiduelle à partir d'une analyse avec les seuls modes T, U1, D et G) sont alors introduites.

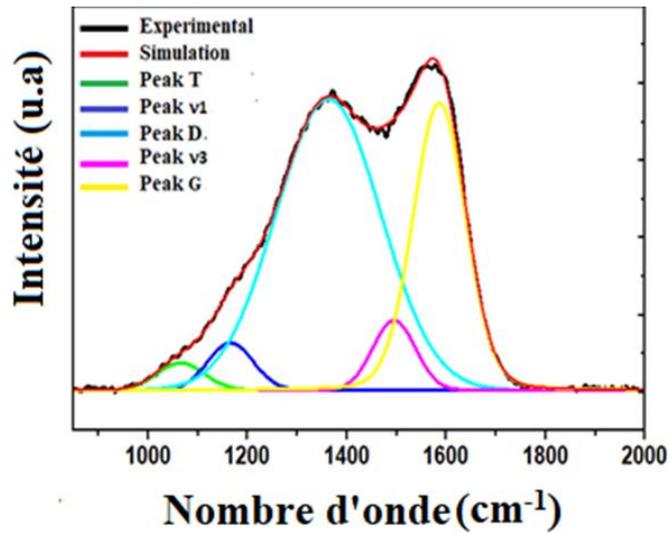


Figure III-19 : Exemple de décomposition d'un spectre Raman (DLC-2.5-8.4-700).

La figure III-20 présente le rapport des intensités I_D / I_G et le $FWHM_G$ des spectres Raman des échantillons DLC-2.5-F-T préparés aux fluences $F = 2.8 \text{ J/cm}^2$; $5,6 \text{ J/cm}^2$ et 8.4 J/cm^2 , respectivement, et traités thermiquement dans la plage $600^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$. On a ajouté les valeurs de ce rapport à l'état initial DLC 2.5-F-RT. On peut voir sur la figure III-20-A que les rapports des intensités I_D/I_G à la température ambiante sont légèrement différents pour les trois fluences laser, variant entre 0.44 et 0.58. A la fluence intermédiaire ($F=5,6\text{J/cm}^2$) on obtient la valeur la plus faible ($I_D/I_G = 0.43$) comparée à la fluence faible ($F=2,8\text{J/cm}^2$, $I_D/I_G = 0.57$) et haute ($F=8,4\text{J/cm}^2$, $I_D/I_G = 0.52$). Néanmoins, il convient de rappeler que la structure DLC consiste en un réseau de carbone riche en sp^3 entourant de petits fragments de carbone riches en sp^2 . Ces résultats à température ambiante du rapport d'intensité sont significatifs car ils sont en accord avec les résultats trouvés par NRA où la fluence intermédiaire présente un maximum de carbone en hybridation sp^3 . Dans tous les cas on observe donc une contribution significative de carbone sp^2 inclus dans des domaines graphitiques préexistant. Un changement notable se produit après les traitements thermiques successifs où on peut voir que l'intensité de la bande D augmente alors que la bande G se déplace vers des nombres d'ondes supérieurs de

1580 cm^{-1} . Il se produit également un rétrécissement significatif des bandes G pour les trois fluences laser de $\text{FWHM}_G = 192 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ initialement à $\text{FWHM}_G = 115 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ à 1100°C pour DLC-2.5-2.8-T par exemple (figure III-20-B). Cela indique une relaxation des distorsions et normalement une diminution du désordre avec la température de traitement thermique. Les variations de FWHM_G avec la température de recuit sont cependant assez aléatoires, sauf pour l'échantillon DLC-2.5-2.8-T où la diminution est continue. En particulier on ne sait pas si l'augmentation observée pour la largeur FWHM_G de DLC-2.5-8.4-T entre 700 et 900°C de 120 cm^{-1} et 135 cm^{-1} (et à une moindre échelle de DLC-2.5-5.6-T à 700°C) est physiquement fondée : elle pourrait s'expliquer par un processus de réorientation des clusters graphitiques plus prononcé lié à l'énergie incidente plus grande à $F = 8.4 \text{ J/cm}^2$. La bande G reste stable autour de 1580 cm^{-1} et les valeurs de la FWHM de la bande G qui restent élevées suggèrent que ces films restent très désordonnés, quelle que soit la fluence laser utilisée dans cet intervalle de température. Nous n'avons pas représenté le déplacement de la bande G car cette bande reste encore large et toute évolution risque d'être surinterprétée.

Ces deux effets s'expliquent par le processus de cyclisation des fragments de carbone sp^2 par agrégation des sites de carbone sp^2 défectueux. Si on considère que les variations de la bande I_D sont principalement dues au nombre et à la taille des cycles graphitiques, l'augmentation du rapport d'intensité est une indication de la formation et de la croissance des cycles graphitiques au cours du traitement thermique. On s'attend cependant à ce que le processus implique non seulement la formation et la croissance des anneaux graphitiques, mais également à des changements dans leur orientation et à une mise en ordre des cycles graphitiques dans une direction normale aux domaines du graphène [21,22]. Donc ce processus dépend non seulement de la température, mais peut également dépendre du temps de recuit. Ceci fera l'objet d'une étude complète dans le chapitre V pour un échantillon Ni-DLC-t-F-T. Néanmoins malgré la dispersion des points, on peut constater que le rapport I_D/I_G atteint un maximum puis commence à diminuer légèrement pour toutes les fluences. Cette lente diminution peut indiquer qu'au-delà de la température où I_D/I_G atteint le maximum (autour de 700-900°C, 900, 900-1000°C avec $I_D/I_G = 1.2; 1.25$ et 1.13 pour les fluences $F = 2.8; 5.6$ et 8.4 J/cm^2 , respectivement). Au-delà du maximum, d'après les interprétations de Ferrari et Robertson, les clusters graphitiques commencent à coalescer.

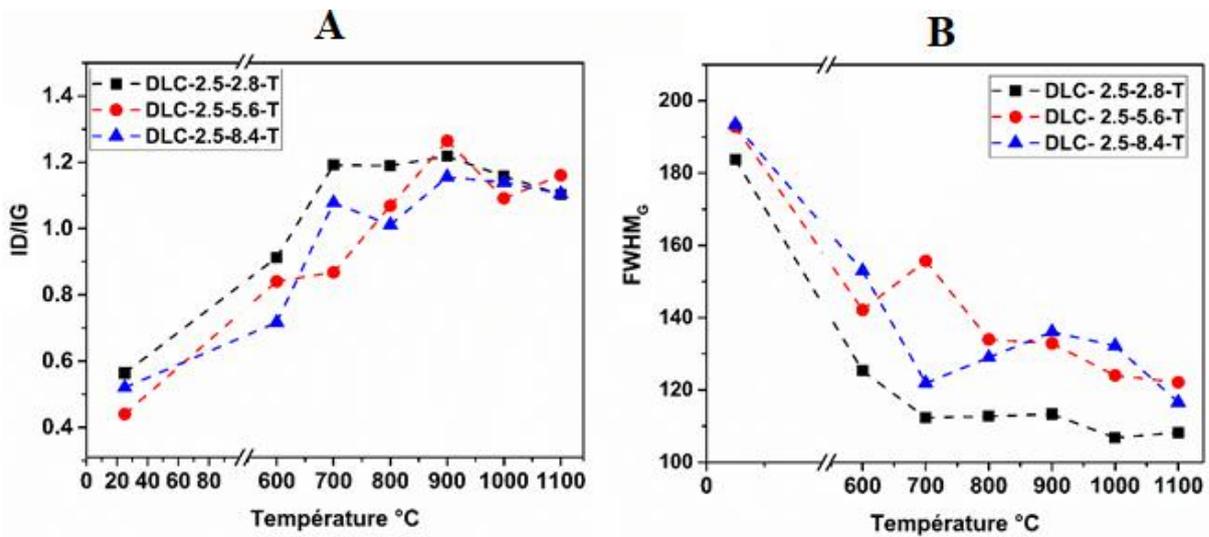


Figure III-20 Variation du rapport A) ID/IG et B) la FWHM_G des films DLC-2.5-F-T où F = 2,8; 5,6 et 8,4 J/cm² et RT < T < 1100°C .

Enfin, nous avons préparé une deuxième série de films DLC avec une durée de dépôt $t = 1$ minute afin d'étudier l'effet de la diminution de l'épaisseur dans le processus de formation de cycles graphitique. La figure III-21 montre les 3 séquences de spectres Raman des échantillons DLC-1-F-T aux fluences $F = 2,8; 5,6$ et $8,4 \text{ J/cm}^2$ (les épaisseurs des films DLC sont alors de 1,7; 3 et 3,8 nm, soit 5, 8,8 et 11,2 couches équivalentes de graphène, respectivement) et dans la plage de traitement thermique $700 < T < 1100^\circ\text{C}$, conjointement avec les spectres DLC 1-F-RT initiaux. Des évolutions claires se produisent après le recuit de 700°C , la bande G se déplace vers des nombres d'ondes plus élevés vers 1595 cm^{-1} avec la croissance de la bande D large déjà préexistante autour de 1350 cm^{-1} pour les trois fluences laser. La bande D dans l'échantillon initial est clairement asymétrique, présentant une trainée à faible nombre d'ondes, elle devient plus symétrique après le traitement thermique. Le signal total est également diminué en raison d'une réduction de l'épaisseur des films.

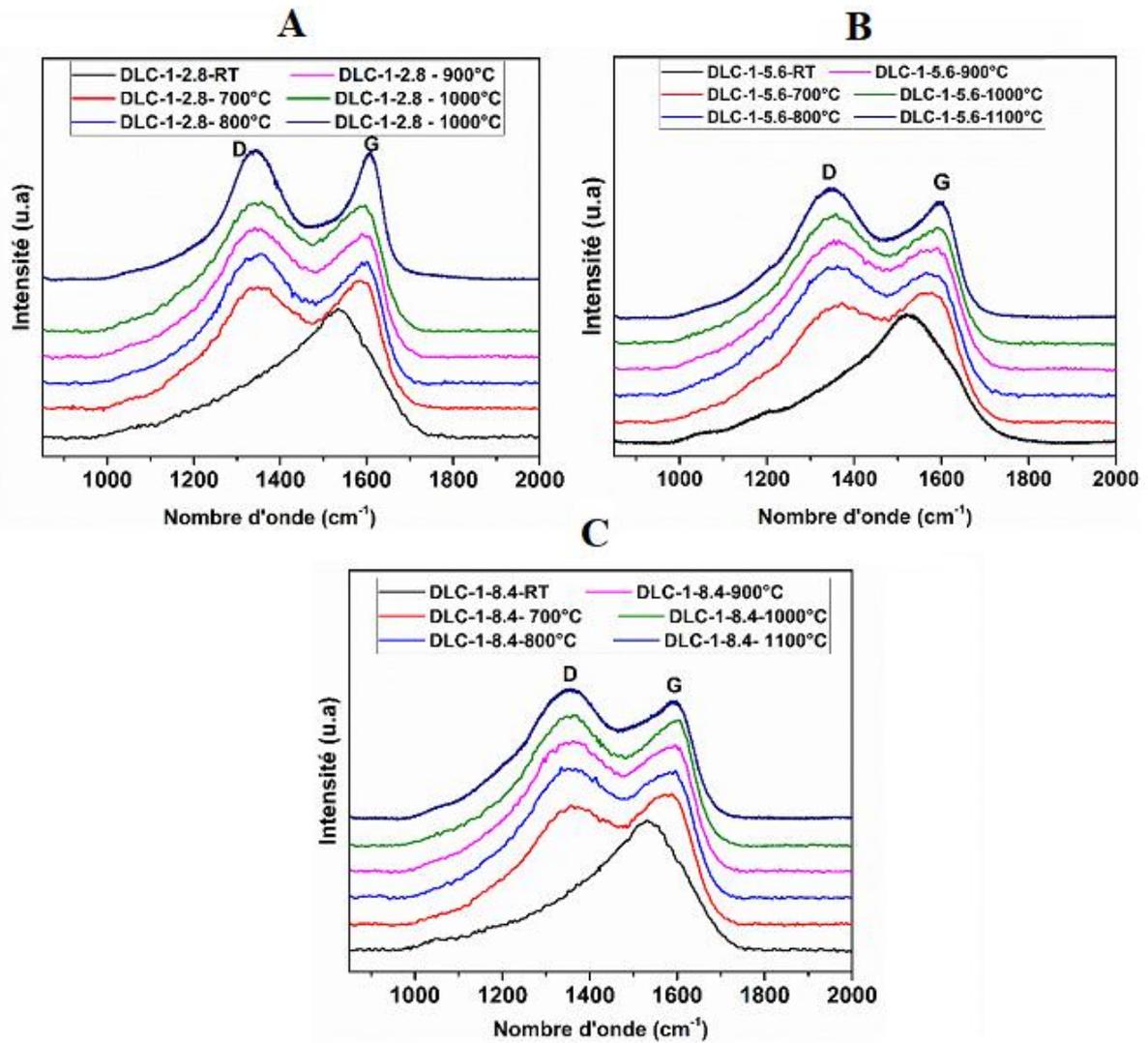


Figure III-21 Séquences de spectres Raman sur des échantillons de DLC-1-F-T avec $700 < T < 1100^{\circ}\text{C}$; ainsi que leur spectre initiaux DLC-1-F-RT pour A) $F = 2.8 \text{ J/cm}^2$; B) $F = 5.6 \text{ J/cm}^2$ et C) $F = 8.4 \text{ J/cm}^2$.

Pour révéler plus d'informations sur la structure de cette série d'échantillon, les spectres Raman sont déconvolués. Outre les pics G et D, les pics (T, U1, U3) sont introduits dans notre analyse pour obtenir un meilleur ajustement. La figure III-22 présente le rapport des intensités I_D/I_G et le FWHM_G des spectres Raman des échantillons DLC-1-F-T préparés aux fluences $F = 2.8 ; 5.6$ et 8.4 J/cm^2 . Ils sont traités thermiquement dans la plage $700^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$ et les valeurs de ce rapport à l'état initial (à la température ambiante) sont également rapportées. Le rapport I_D/I_G augmente en passant de $[0.38-0.48]$ à un maximum plus évident à 1.18 et 1.16 pour les fluences $F = 5.6 \text{ J/cm}^2$ et 8.4 J/cm^2 après un premier recuit thermique à 700°C , ensuite nous pouvons voir une lente diminution de ce rapport jusqu'à 1100°C pour ces deux fluences laser (figure III 22-A). La diminution de ce rapport s'accélère à 1100°C quelle que soit la fluence. Pour la fluence de 2.8 J/cm^2 , ce maximum est décalé à 900°C . Dans tous les cas donc

les variations sont faibles entre 700 et 1000°C et peu significatives, compte-tenu des barres d'erreur. Cette diminution accélérée à 1100°C peut être expliquée non seulement par la coalescence des domaines de cycles graphitiques, mais aussi par la conversion directe des carbones d'hybridation sp^3 en sp^2 . On observe donc la conversion de la structure du DLC amorphe en fine couche graphitiques. Cependant cela ne se traduit pas par une diminution des défauts. En effet la largeur de la bande G ($FWHM_G$) se rétrécit de façon significative de $187 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$ après dépôt à $80-110 \text{ cm}^{-1}$ à 700°C, mais ensuite réaugmente significativement avec la température de recuit thermique pour les trois fluences, se situant entre 110 et 125 cm^{-1} (figure III 22-B). Ce comportement confirme donc ce qui a été observé pour les échantillons DLC-2.5-F-T à $T > 700^\circ\text{C}$. Ce minimum de la $FWHM_G$ à 700°C pour les trois fluences laser indique une relaxation des distorsions et normalement une diminution du désordre. Ensuite, l'augmentation observée peut s'expliquer par la distribution inhomogène des cycles graphéniques sp^2 , et surtout par la réorientation spatiale de ces cycles avec l'augmentation de la température qui est rendue plus difficile encore par la réduction de l'épaisseur du film. En effet alors qu'initialement et à cause du flux directionnel des ions carbonés, les formations de domaines graphitiques ont tendance à se former le long du faisceau d'ion carbonés, donc perpendiculaires à la surface, il y a ensuite une réorientation thermique de ces domaines suivant une direction parallèle à la surface, ceci afin de minimiser les contraintes biaxiales induites par les domaines graphitiques. Ce phénomène semble avoir lieu au-delà de 700°C et conduit à une augmentation non négligeable du désordre, surtout pour un film aussi contraint que des films d'épaisseur très faible.

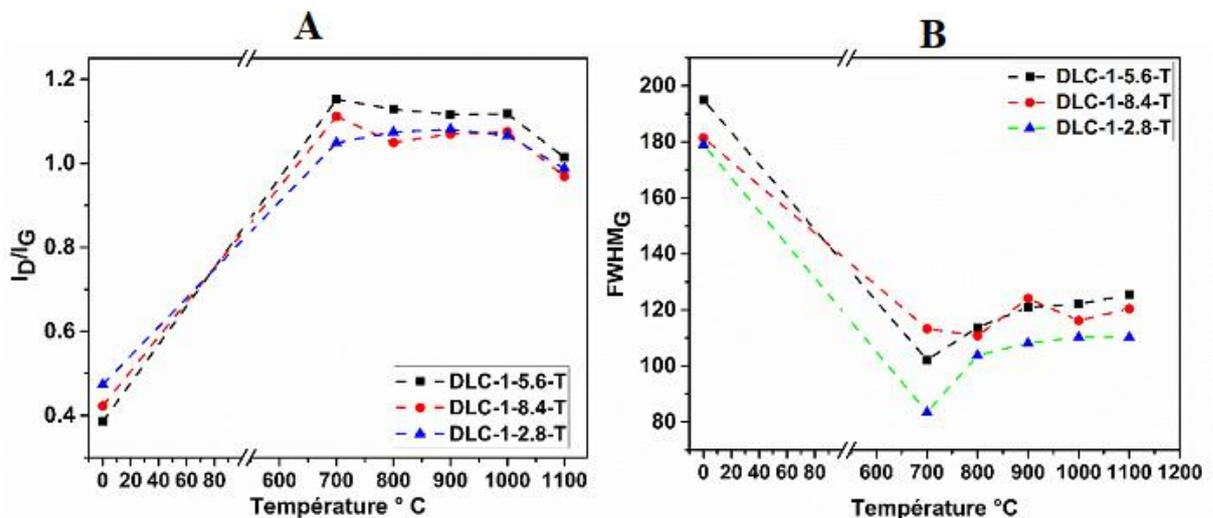
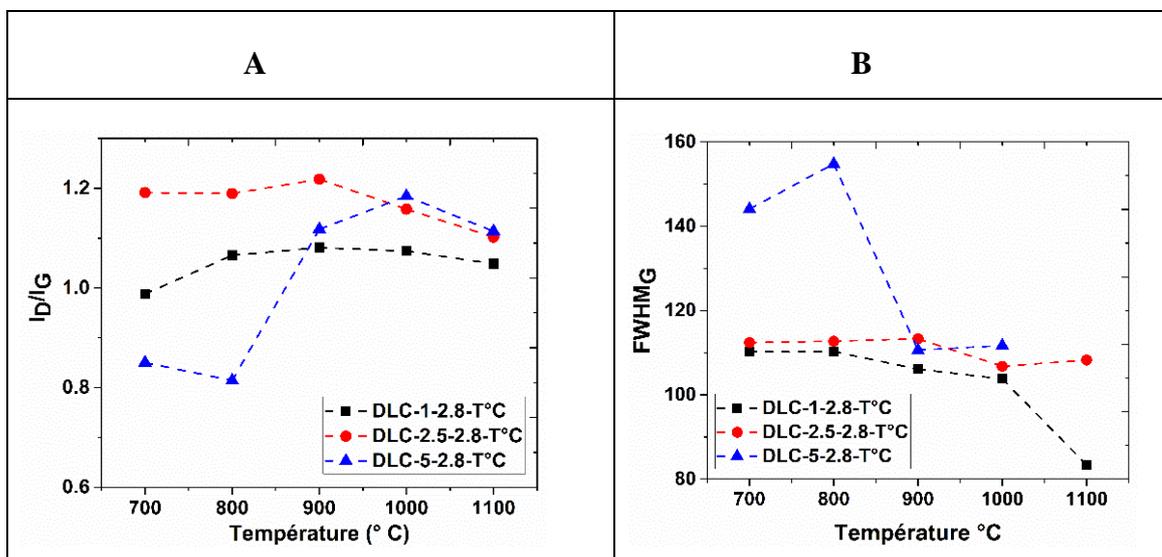


Figure III-22 Variations A) du rapport I_D/I_G et B) $FWHM_G$ des films DLC-1-F-T où $F = 2,8 ; 5,6$ et $8,4 \text{ J / cm}^2$ et $RT < T < 1100^\circ\text{C}$.

La même étude plus partielle a été conduite sur des films DLC-5-F-T avec des films plus épais correspondant à 5 minutes de dépôt où $F = 2.8 ; 5.6 \text{ et } 8.4 \text{ J/cm}^2$ et $600^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$. Les séquences de spectre ainsi que le ratio I_D/I_G et FWHM_G sont reportées en annexe I. Ceci nous permet de mettre en évidence les effets d'épaisseur pour les trois fluences. La figure III-23 présente la variations A) du rapport I_D/I_G et B) FWHM_G des films DLC-t-2.8-T °C, DLC-t-5.6-T °C et DLC-t-8.4-T °C où $t = 1 ; 2.5 \text{ et } 5 \text{ min}$ et $700 < T < 1000^\circ\text{C}$. On peut voir sur la figure III-23-A que les rapports des intensités I_D/I_G à 700°C sont différents pour les trois films préparés à faible fluence laser ($F=2.8\text{J/cm}^2$), variant entre 0.84 et 1.18. A la fluence $F=8.4 \text{ J/cm}^2$, on obtient la valeur la plus faible pour le film préparé à 5min ($I_D/I_G = 0.64$) comparée aux deux autres films préparés à 1 et 2.5 min, variant entre 0.96 et 1.09, respectivement. A la fluence intermédiaire on obtient la valeur de $I_D/I_G = 1$ et 0.85 pour les deux films préparés à $t=1$ et 2.5 min, respectivement. Après les traitements thermiques successifs on peut voir que le rapport I_D/I_G augmente en passant par un maximum à 900°C , pour les deux films DLC-1-2.8-T°C et DLC-2.5-2.8-T°C et un maximum à 1000°C pour le film DLC-5-2.8-T°C, ensuite nous pouvons voir une lente diminution de ce rapport jusqu'à 1100°C . Les films DLC-t-5.6-T°C et DLC-t-8.4-T°C présentent un maximum de ce rapport à 900°C , plus évident pour le film DLC-2.5-5.6-T°C ($I_D/I_G = 1.28$) mais aucune saturation de ce rapport est observée à haute température quel que soit l'épaisseur du film. Les variations de FWHM_G avec la température de recuit (figure III-23-B) sont cependant assez aléatoires, on observe un rétrécissement de FWHM_G avec l'augmentation de la température, plus significatif pour le film DLC-1-2.8-T ($\text{FWHM}_G = 81 \text{ cm}^{-1}$). Cela indique une diminution du désordre plus prononcée pour les films préparés à 1min de dépôts avec l'augmentation de la température de traitement thermique mais qui restent globalement désordonnés.



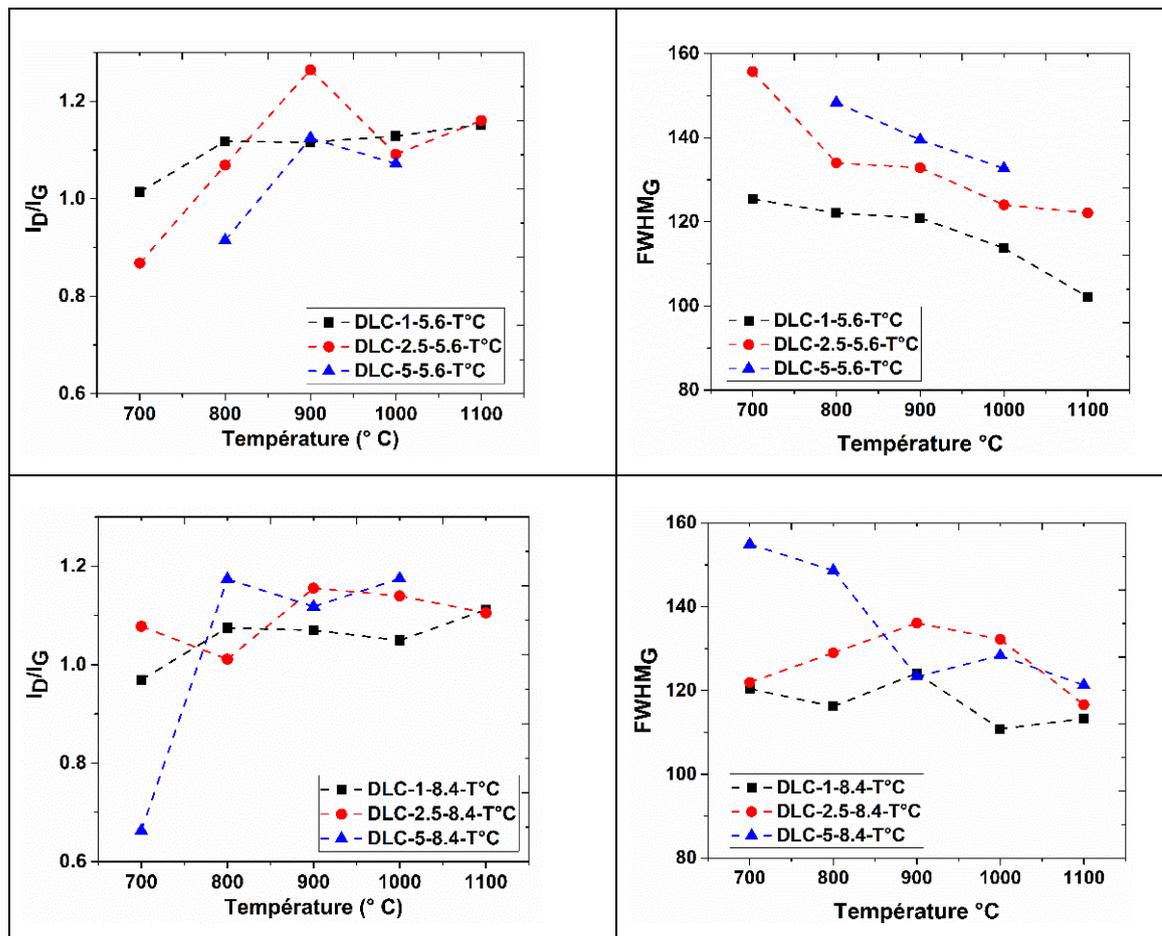


Figure III-23 Variations A) du rapport I_D/I_G et B) $FWHM_G$ des films DLC- t -2.8- T °C, DLC- t -5.6- T °C et DLC- t -8.4- T °C où $t = 1 ; 2.5$ et 5 min et $700 < T < 1000$ °C.

III.7 Spectroscopie UV-VIS

La transmittance ($T\%$) est l'une des propriétés les plus importantes pour des couches destinées à être utilisées comme électrodes transparentes dans des dispositifs photovoltaïques organiques. Il est donc nécessaire de la déterminer précisément et de trouver les meilleures conditions pour mieux la contrôler en fonction des différents paramètres de dépôts, et nous l'utiliserons pour calculer la conductivité de transparence, l'un des facteurs de mérite des TGF. Les spectres de transmittance dans l'UV-VIS ont été acquis de 250 nm à 850 nm, en utilisant une vitesse de balayage de $120 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ (recenser les vitesses de balayage utilisées) et le faisceau global transmis sans échantillon I_0 est normalisé à 100% alors qu'il donne une transmission quasi constante autour de 92-93% liée à l'absorption du substrat de quartz (Figure III-24). Les courbes obtenues expérimentalement donnent la transmittance de l'échantillon sur le substrat, on obtient alors le signal « échantillon + substrat ». Pour obtenir la réponse de l'échantillon seul $T_{\text{échantillon}}$ (sans le substrat), nous avons corrigé les transmittances mesurées $T_{\text{mesurée}}$ en utilisant la relation {6}.

$$T_{\text{échantillon}} (\%) = (T_{\text{mesurée}} / T_{\text{substrat}}) \times 100 \quad \{6\}$$

On notera que la transmission du quartz poli deux faces est quasi constante entre 92-93% quelle que soit la longueur d'onde dans le visible et l'UV. Les variations des transmission Uv-Vis avec la longueur d'onde sont donc bien caractéristiques des films DLC.

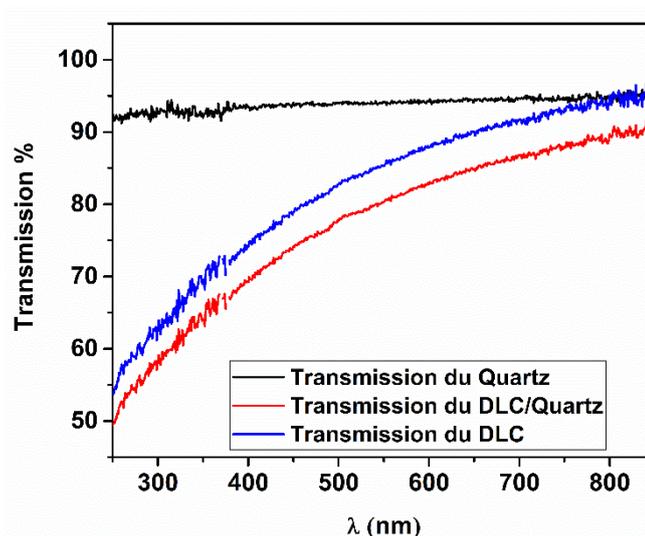
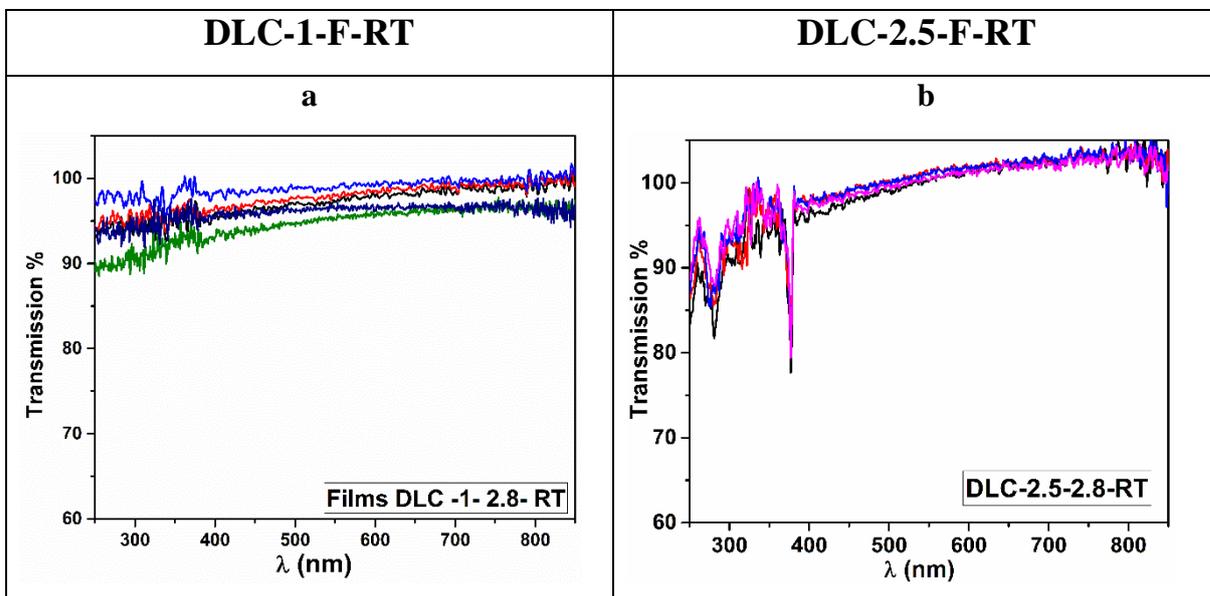


Figure III-24 : Spectre de transmission d'un échantillon avec et sans le signal du quartz. $T_{\text{échantillon}}$ (bleu) ; $T_{\text{mesurée}}$ (rouge) ; T_{substrat} (noir).

L'épaisseur des échantillons augmente avec l'augmentation du temps de dépôt ou l'augmentation de la fluence laser comme le montrent clairement les résultats obtenus par profilométrie et NRA (Fig III-2 et III-3), respectivement. La figure III-25 présente l'ensemble des spectres de transmittance initiaux des films DLC 1-F-RT et DLC 2.5-F-RT, préparés pour les trois fluences laser $F = 2.8; 5,6$ et 8.4 J/cm^2 , respectivement. La comparaison de la transmittance entre ces deux séries d'échantillons à différentes épaisseurs montre que la transmittance diminue avec une épaisseur croissante de DLC. Tous les autres échantillons préparés dans les mêmes conditions présentent des spectres assez similaires à l'exception des films préparés à la plus faible fluence DLC 1-2.8-T (Figure III-25A). Ce grand changement peut être dû à une plus grande incorporation d'impuretés à faible fluence et faible temps de dépôt. En général les spectres montrent une diminution de la transmission avec une longueur d'onde décroissante (énergie croissante). En général, pour chaque échantillon nous pouvons observer que les films DLC sont bien transparents dans la région visible des spectres mais leur transmittance baisse dans la région UV. En effet entre 220 et 380 nm (*domaine d'énergie*) on voit apparaître des fluctuations importantes qui se traduisent 1) par une contribution fine et abrupte à 380 nm dont l'intensité augmente fortement avec l'épaisseur du film, 2) une absorption plus large à 280 nm elle aussi sensible à l'épaisseur; 3) une autre transition vers 320

nm plus faible en intensité et enfin 4) dans tous les cas une très forte présence d'absorptions multiples dans tous le domaine, mais plus particulièrement de 250 à 450 nm, se traduisant par une forte variabilité du spectre. Tout ce domaine d'absorption peut être relié à la présence de domaines graphitiques. Dans la région UV l'énergie du photon est typiquement de l'ordre de 4 eV qui une énergie suffisante pour créer des transitions interbandes. En prenant les polyaromatiques hydrogénés (PAH) comme références de ces domaines graphitiques on obtient en effet une multitude de transitions d'absorption dépendant de la nature de ces PAH et de leurs tailles [23]. Tous les spectres des échantillons DLC-2.5-2.8-T et DLC-2.5-5.6 montrent des transitions interbandes bien plus développées que les échantillons DLC-1-2.8-T et DLC-1-5.6. Pourtant les transmissions optiques à 550 nm sont très proches. En particulier les transitions interbandes autour de 380 nm existent pour les deux séries à haute température. Enfin la transition interbande à 280 nm est très forte pour la série DLC-2.5-F-RT quelle que soit la fluence mais disparaît dès le premier traitement thermique. Nous n'irons pas plus loin dans l'analyse de ce domaine très complexe car il est hors de portée de faire une analyse fine de ce domaine vue la multitude des transitions d'absorption possible. Néanmoins la présence même de ces absorptions multiples est une forte indication et leurs variations au moins est une forte indication, au moins qualitative, de l'existence d'une réorganisation en cycles des domaines de carbone sp^2 .



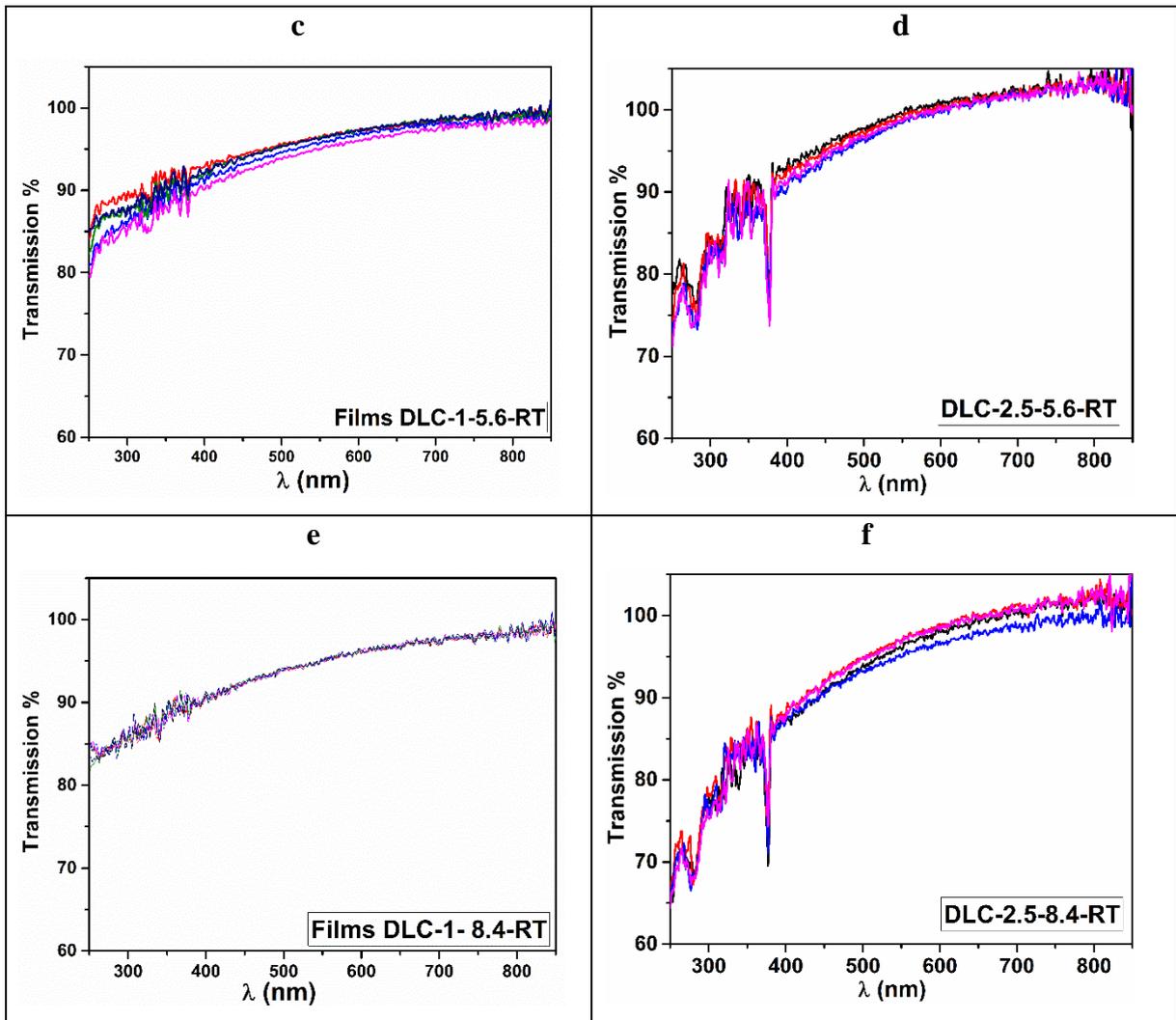


Figure III-25 Ensemble de spectres de transmittance pour les films DLC 1-F-RT et DLC 2.5-F-RT initial, ($F = 2,8 ; 5,6$ et $8,4 \text{ J/cm}^2$).

Les séquences de spectres de transmission UV-Visible sont reportées en annexe II pour les films DLC-t-F-T où $1 < t < 5 \text{ min}$; $F = 2.8 ; 5.6$ et 8.4 J/cm^2 et $\text{RT} < T < 1100^\circ\text{C}$. L'ensemble des résultats est résumé en comparant les transmittances des trois séries d'échantillons à 550nm, une valeur que nous reprendrons pour les calculs de figure de mérite plus loin (Figure III-26). Comme attendu, nous remarquons globalement une diminution de la transmittance avec l'augmentation de la température. Cependant il y a de fortes nuances. Nous constatons en effet une diminution de la transmittance d'environ 10% dès le premier recuit thermique à 700°C pour les films DLC-1-F-T sauf les films DLC-1-2.8-T où elle n'est que de 5%. Nous observons ensuite que la transmission devient quasiment constante avec une légère et progressive diminution jusqu'à 1000°C . Au-dessus de 1000°C , une amélioration de la transmittance est observée, quelle que soit la fluence laser. Cette diminution progressive est plus nette avec les films DLC-2.5-F-T sauf pour la fluence 2.8 J/cm^2 où la diminution est faible. En effet, la nature

du DLC change considérablement avec l'augmentation de la température, qui est due à la formation des clusters sp^2 par un processus de graphitisation. Les domaines graphitiques sont bien plus absorbants que le squelette de carbone sp^3 . Cette croissance est continue jusqu'à 1000°C . Au-delà cependant il y a probablement une coalescence et surtout une mise en ordre des plans graphitiques moins absorbant par conséquent, ce qui pourrait expliquer la légère remontée de la transmission à hautes températures. Une autre explication de la remontée de la transmission à haute température peut être liée à une forte délamination du film, laissant ainsi des zones exemptes de carbone, notamment si le processus de graphitisation est complet. Cependant, il y a une grande différence entre les deux séries d'échantillons. Les films DLC 2.5-2.8-T présente une diminution bien plus faible de la transmittance par rapport aux autres. C'est ainsi que la transmission à 550 nm reste supérieure à 90% même après un traitement à 1100°C , au lieu de 70% et de 65% à 5.6 J/cm^2 et 8.4 J/cm^2 .

Comme nous l'avons expliqué auparavant, la transmittance du film n'est pas corrélée simplement au rapport (sp^3/sp^2) ou à l'énergie des ions lors du dépôt, mais dépend également de l'organisation et de l'orientation des clusters de Csp^2 dans le film. L'augmentation de la température permet une réorganisation structurale et directionnelle des sites carbone Csp^2 autour de domaines absorbants la lumière. La faible diminution de la transmittance observée sur les films DLC-1-F-T est liée aux contraintes d'épaisseur qui empêchent ces réorganisations de se faire. Par contre, la transmittance chute drastiquement à plus haute température pour les films DLC-2.5-F-T et ce d'autant plus que la fluence est forte $2.8 \ll 5.6 < 8,4\text{ J/cm}^2$. Ceci traduit le fait qu'à faible fluence les clusters de cycles carbonés sp^2 sont bien moins orientés dans la direction normale à la surface, possédant une énergie cinétique d'impact plus faible, que les clusters à haute énergie qui possèdent une forte énergie cinétique d'impact des ions carbonés. Le phénomène est très net pour les films DLC-t-2.8-T avec $t > 1\text{ min}$ et $T > 600^\circ\text{C}$.

Pour terminer, le réarrangement des sites Csp^2 contrôle les propriétés électroniques et le gap optique, tandis que la matrice sp^3 contrôle les propriétés mécaniques [1]. La mesure de la transmission permet d'accéder à un gap optique.

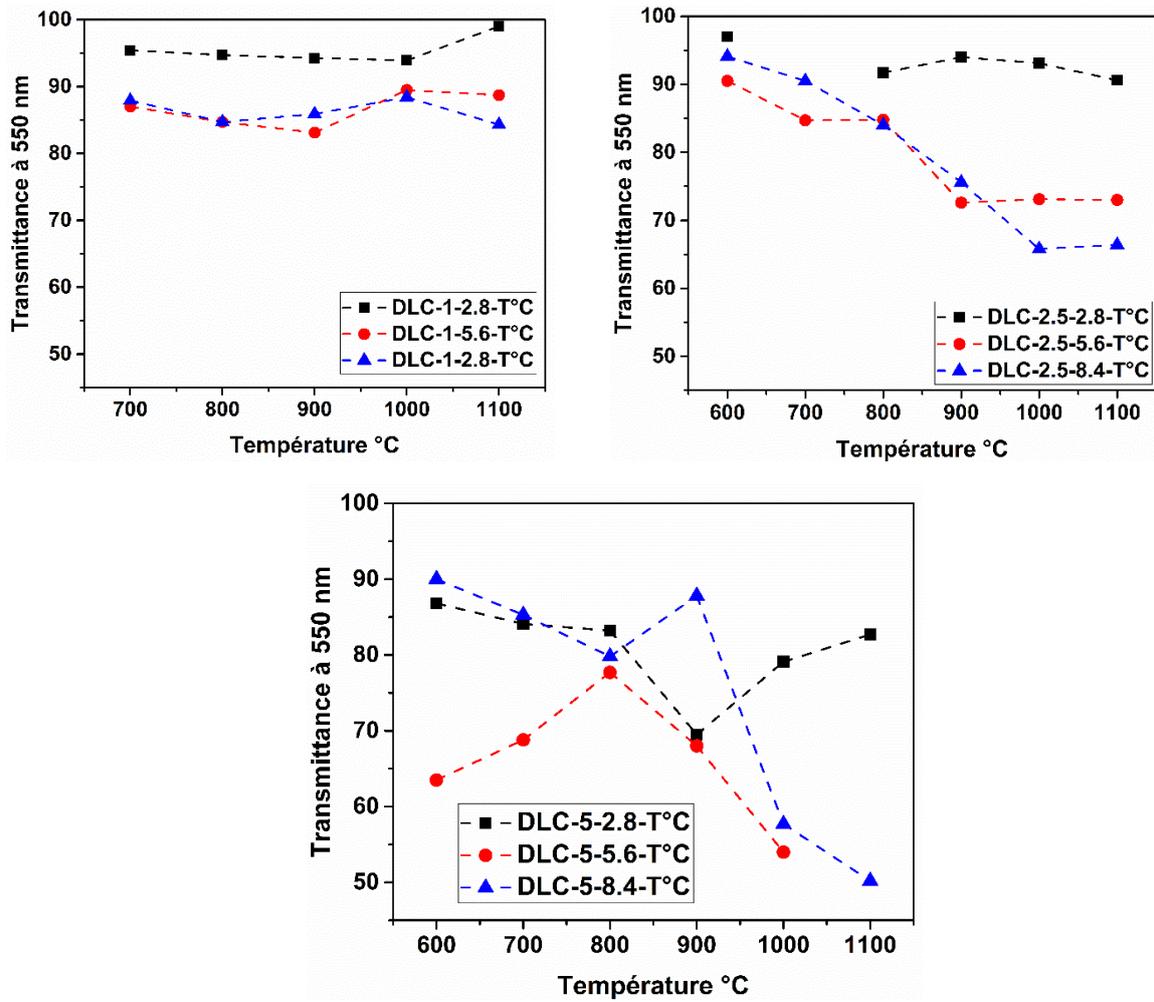


Figure III-26 Variation de la transmittance en fonction de la température pour les films A) DLC 1-F-T ; B) DLC 2.5-F-T et C) DLC 5-F-T où F = 2,8 ; 5,6 et 8,4 J/cm², traité de 700°C à 1100°C.

III.8 Mesure du gap optique par spectroscopie UV-Visible

Les spectres de transmittance obtenus sont analysés avec des modèles utilisés pour les semi-conducteurs amorphes où le gap optique est calculé en utilisant la méthode de Tauc [24]. L'hypothèse de base dans cette méthode est que le matériau semi-conducteur possède des bords de bande paraboliques et que les transitions intrabandes sont indépendants des éléments de la matrice. Il utilise uniquement les données acquises par les mesures de transmittance. Elle est basée sur la relation de Tauc:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad \{7\}$$

où :

$h\nu$: énergie des photons (eV),

E_g : la largeur de la bande interdite (eV),

n : indice dépendant du type de transition (égal à 0.5 pour les transitions directes permises ; 1.5 pour les transitions directes interdites ; 2 pour les transitions indirectes autorisées et 3 pour les transitions indirectes interdites, respectivement).

α: coefficient d'absorption, dans notre cas il est donné par la loi de Lambert-Beer-Bouguer avec l'hypothèse de 0% de réflectivité, soit $\alpha = -\ln(T) / t$ (**T** : est la transmittance et **t** est l'épaisseur).

En traçant $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ (tracé dit de Tauc), nous pouvons déterminer la bande interdite optique à partir de l'intersection de la droite obtenue par l'ajustement de cette courbe expérimentale et l'axe des abscisses. Le gap optique est ainsi extrapolé à 1.05 eV dans le cas de la Figure III-27.

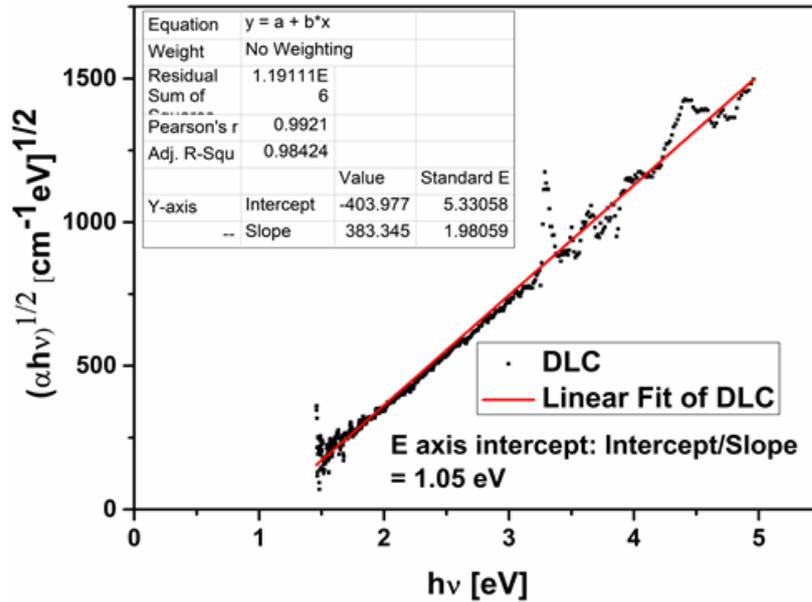


Figure III-27 : Transmission optique d'un l'échantillon de DLC selon une représentation de Tauc, avec E_g déterminé à 1.05 eV.

Cependant, l'analyse par cette méthode est fortement dépendante à la fois de l'épaisseur t et de l'indice n . Par conséquent, nous avons préféré utiliser le modèle d'analyse proposé par Changshi et Feng [25], qui est dérivé du modèle de Tauc, mais qui détermine indépendamment l'indice n , fournissant ainsi des informations supplémentaires sur la nature de la transition optique. L'indice ainsi déterminé n est ensuite inséré dans l'analyse pour déterminer E_g . La relation du Tauc est transformée en l'équation {8} [25] :

$$h\nu = \frac{1}{C^{1/n}} (-\ln(T) h\nu)^{1/n} + E_g \quad \{8\}$$

où C est une constante prenant en compte l'épaisseur de l'échantillon. Cette équation pourrait être réécrite comme $h\nu = a + b * x^C$. En traçant $h\nu$ versus $-\ln(T) h\nu$ (Fig. III-31), on

peut obtenir les valeurs pour n et E_g par un ajustement non linéaire de la courbe expérimentale de la transmission. Les résultats comme celui de la Figure III-28 montrent que l'exposant $1/n$ est toujours proche de 0.5, donc n est proche de 2 qui est un indice caractéristique d'une transition indirecte autorisée comme attendue pour les films DLC [26]. Sur le même échantillon on trouve 1.05 et 0.9 eV selon les équations {7} et {8}, respectivement. L'erreur est donc de 15% environ. Nous ne discuterons pas des causes d'erreur car nous nous intéresserons ici essentiellement aux variations du band gap dans des séries d'échantillons comparables. Par ailleurs la dernière méthode permet d'introduire dans l'ajustement un facteur $n = 2$ déterminée expérimentalement. Ceci compense le fait que l'ajustement, effectué avec un nombre de points suffisants, n'est pas linéaire. Par ailleurs l'hypothèse d'une réflectivité mérite des mesures complémentaires.

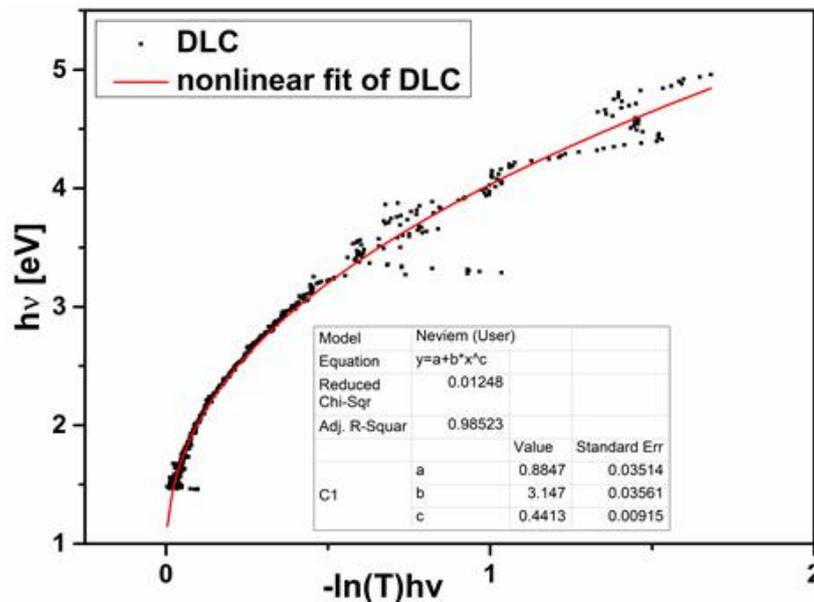


Figure III-28 Analyse de la transmission optique du même échantillon selon le modèle de Changshi, où E_g est déterminé à 0.9 eV en bon accord avec l'analyse de Tauc conventionnelle ($E_g = 1.05$ eV). $n=2$ correspondant à une transition indirecte autorisée.

La bande interdite extraite selon l'équation {8} à partir des spectres de transmission des films initiaux DLC 1-F-RT et DLC 2.5-F-RT pour les trois fluences laser est tracée sur la Figure III-29. La variation du gap optique en fonction de la fluence laser sur ces deux séries d'échantillons montre que la bande interdite présente un maximum à une fluence intermédiaire $F = 5,6$ J/cm² autour de $1,0 \pm 0,10$ eV, quelle que soit l'épaisseur. Cependant, la variation est extrêmement faible puisqu'à la plus haute fluence de $8,4$ J/cm² $E_g = 0,9 \pm 0,05$ eV. A la plus faible fluence de $2,8$ J/cm², la dispersion des résultats des films DLC-1-F-RT est bien plus élevée avec une moyenne de $0,8 \pm 0,3$ eV par rapport aux films DLC-2.5-F-T ($0,8 \pm 0,07$ eV).

Il est clair que cela indique une certaine inhomogénéité de ces échantillons. Ce grand changement dans la variabilité des résultats à plus faible fluence peut être expliqué selon le modèle des clusters de Robertson, où la bande interdite optique du DLC dépend de la taille des clusters sp^2 , en particulier elle diminue avec l'augmentation des clusters sp^2 . Les ions de carbone Csp^2 produits par PLD à 5.6 et 8.4 J/cm² ont une grande énergie cinétique, donc ils forment du carbone sp^2 dans la matrice du DLC. Par contre les ions de carbone produits à la plus faible fluence de 2.8 J/cm² se répartissent entre la surface, et le volume où ils sont plus petits. Dans les deux cas l'inhomogénéité spatiale et structurale est plus grande. Il faut noter que les bandes interdites mesurées sont plutôt faibles en comparant avec la littérature [26]. Il semble que cela soit lié à la méthode de mesure des largeurs de bande interdite comme le remarque Robertson [1]. Quoi qu'il en soit, les échantillons qui présentent la plus grande bande interdite sont préparés avec une fluence intermédiaire de 5.6 J/cm², quelle que soit l'épaisseur. Ces résultats sont en accord avec les mesures de densité et avec la teneur en sp^3 la plus élevée déterminée par les mesures XPS et NRA, respectivement.

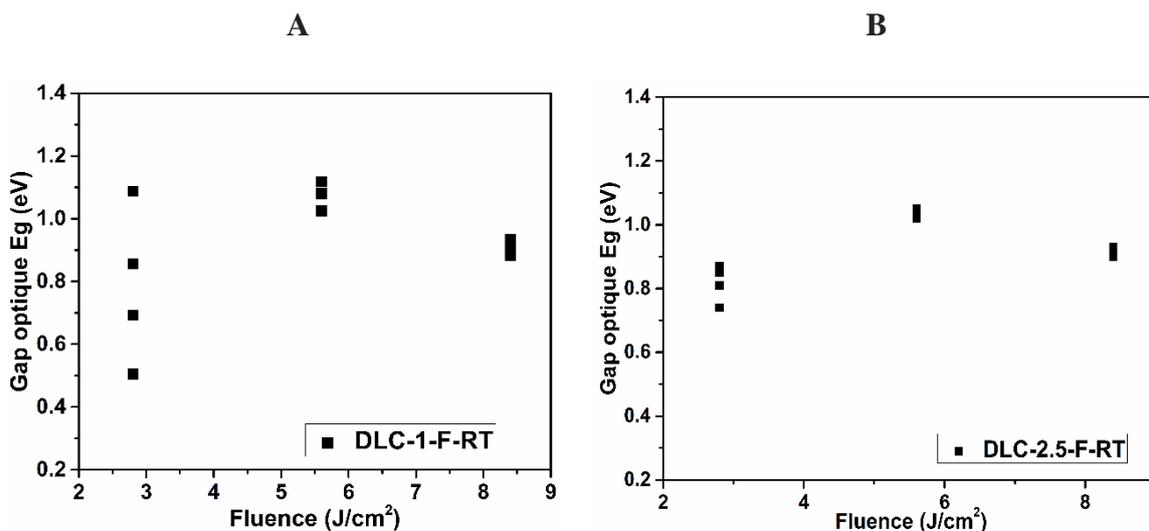


Figure III-29 Gap optique E_g (eV) extrait de l'équation (8) sur les dépôts initiaux de A) DLC 1-F-RT et B) DLC 2.5-F-RT ($F=2.8$; 5.6 et 8.4 J/cm²).

La figure III-30 montre que le gap optique des film DLC 1-F-T et DLC 2.5-F-T diminue globalement avec des traitements thermiques croissants, et devient même nulle pour le film DLC-1-2.8-T à 1100°C. Cette diminution est d'autant plus importante dans le sens des fluences $F = 2.8 > 8.4 > 5.6$ J/cm², quelle que soit l'épaisseur. Cette diminution importante signifie qu'une grande transformation du film se produit lorsqu'on augmente la température au niveau de la structure de bande électronique. Comme on a vu en spectroscopie Raman, l'apparition du pic D suggère que les sites sp^2 préexistants après le dépôt se regroupent en domaines

graphitiques après traitement thermique. La structure électronique du carbone amorphe, comme on l'a décrit au chapitre I est très différente des autres semiconducteurs amorphes comme Si et Ge. En effet l'existence à la fois des états d'hybridation σ et π du carbone conduit à une structure de bande double. Seules les transitions des états $\pi \rightarrow \pi^*$ sont possibles. La liaison π sur les sites Csp^2 se situe dans un plan orthogonal aux liaisons σ , de sorte que leur interaction est faible [27.28]. La mobilité des électrons π au sein de la matrice sp^3 favorise un regroupement des sites sp^2 , afin de maximiser l'interaction π en raison du gain d'énergie par rapport à une distribution aléatoire des sites sp^2 et sp^3 . Les sites sp^2 ont tendance à se regrouper en un cycle de six atomes de carbone pour former des clusters planaires qui maximisent l'interaction π . Cela permet d'obtenir un réseau arbitraire d'états π qui forme une bande à moitié remplie où les électrons π sont délocalisés sur l'anneau. Un petit gain d'énergie supplémentaire se produit si les cycles hexagonaux se multiplient et se transforment en feuilles graphitiques. Dans le modèle de cluster aromatique proposé par Robertson [27.28], la bande interdite d'un cluster E_g est donnée par la relation {9} :

$$E_g = \frac{2\gamma}{M^{1/2}} \quad \{9\}$$

Où : γ est l'interaction avec le plus proche voisin $V(pp\pi)$ et M le nombre d'anneaux (cycles à 6 essentiellement) dans le cluster. Cette relation indique que le gap optique est dépendant des états π sur les sites sp^2 et qu'il varie inversement avec la taille du cluster. Or cette taille des clusters augmente avec l'augmentation de la température des recuits thermiques. Un autre effet du traitement thermique complémentaire de la croissance de domaines graphitiques est lié à l'augmentation du nombre des domaines graphitiques (densité), ce qui permet le rapprochement et la coalescence des clusters. Comme il est en général connu que le changement d'hybridation des atomes de carbone sp^3 en carbone sp^2 , très activée, n'a lieu qu'à très haute température ($T > 900^\circ C$) [29], alors l'essentiel des modifications concernant le band gap jusqu'à $1000^\circ C$ environ concerne le réarrangement des atomes de carbone sp^2 de sites individuels en clusters graphitiques. De ce point de vue-là le fait que les échantillons DLC-t-5.6-T montrent l'évolution la plus faible est bien corrélé avec une disponibilité plus faible en sites sp^2 . Finalement à $1100^\circ C$ l'échantillon DLC-1-2.8-1100 donne un band gap nul, ce qui signifie que la totalité du film a été converti en domaines graphitiques. Ce n'est pas le cas pour les deux autres films DLC-1-F-1100 mais leur band gap est inférieur à celui de la série équivalente DLC-2.5-F-1100. Les films épais sont ainsi moins profondément transformés que les films fins. Le cas des films correspondants à $t = 5$ minutes (Figure III-30-C est encore plus net puisque E_g varie peu avec le traitement thermique. La graphitisation pour ces échantillons est donc très partielle.

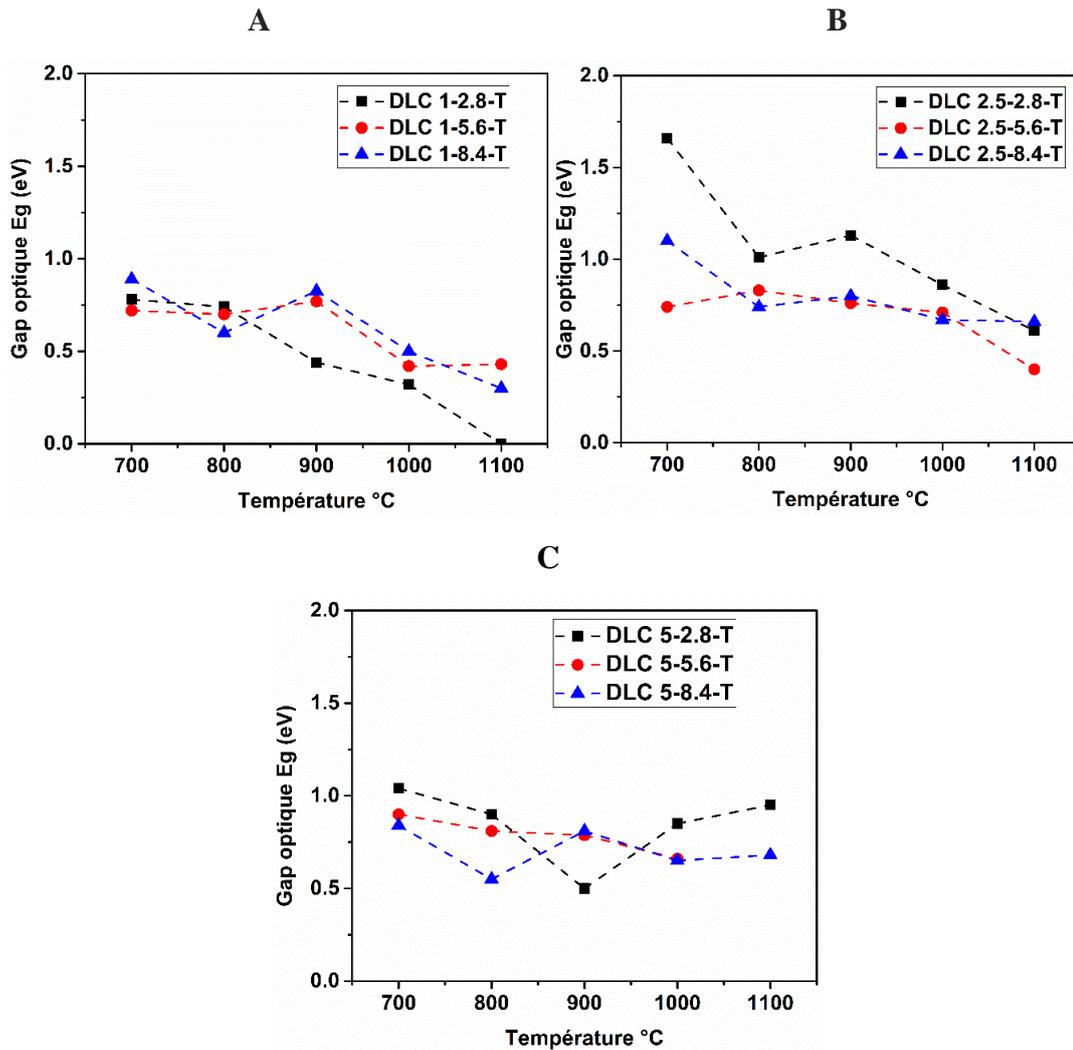


Figure III-30 Gap optique (eV) extrait de l'équation {8} sur les dépôts de DLC t - F - T avec l'épaisseur correspondant à A) $t = 1$ minute ; B) $t = 2.5$ minutes et C) $t = 5$ minutes aux fluences $F = 2,8; 5,6$ et $8,4 \text{ J/cm}^2$ et aux différents traitements thermiques jusqu'à 1000°C .

III.9 Mesure du transport électrique : (Sonde à 4 points)

Dans cette partie, nous présentons l'étude de la résistivité électrique ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$) des films ta-C en fonction de la température de traitement. Quelles que soient les conditions de dépôt des films DLC-1-F-T, aucun comportement ohmique n'a été observée sur les échantillons non recuits thermiquement ou sur ceux qui ont subi des recuits jusqu'à 600°C inclus. Les résistivités des films DLC-1-F-T et DLC-2.5-F-T ($F = 2.8 \text{ J/cm}^2; 5,6 \text{ J/cm}^2$ et 8.4 J/cm^2 , $700^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$) sont reportés sur la Figure III-31. Les résultats montrent que la résistivité du film DLC présente un comportement différent selon la fluence du laser, le traitement thermique et le temps de dépôt (donc l'épaisseur des films). Avec la fluence et à 700°C , la résistivité est supérieure de plus d'un ordre de grandeur pour la plus faible fluence de $2,8 \text{ J/cm}^2$. En revanche, il y a peu de différences à fluence modérée ($5,6 \text{ J/cm}^2$) ou élevée ($8,4 \text{ J/cm}^2$) pour les échantillons DLC-1-

F-T. Avec un traitement thermique, la résistivité diminue d'environ deux ordres de grandeur à 1000°C avec des valeurs de $2.6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ et $3.2 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ pour les échantillons préparés à la fluence intermédiaire et élevé respectivement, alors que la diminution est plus faible pour la fluence modérée. Avec un temps de dépôt plus long (série DLC-2.5-F-T), on notera d'abord que la résistivité de la série DLC-2.5-F-T est toujours inférieure à celle de la série DLC-1-F-T d'un ordre de grandeur environ. Les résultats ne montrent pas de grandes différences entre les différentes fluences avec une résistivité minimale de $2.7 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ pour le film DLC-2.5-2.8-1000.

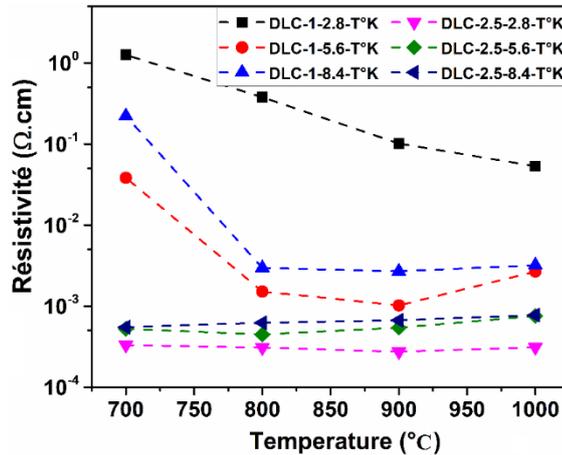


Figure III-31 Variation de la résistance des films DLC-1-F-T et DLC-5-F-T en fonction du traitement thermique et en fonction du temps de dépôts.

Ceci est confirmé sur la figure III-32 par une étude complète de la variation de la résistance des films DLC-t-5.6-900 en fonction du temps de dépôt (1 à 10 min). La résistance du film reste dans le même ordre de grandeur dans les limites de 0,1-1 kOhms, mais avec une diminution linéaire dans une courbe semi-logarithmique en fonction du temps de dépôt. Ce résultat est important car il permet de trancher entre deux modèles de croissance possibles des films graphitiques. En effet si la croissance des films graphitiques était uniquement un phénomène de surface lié à la présence de précurseurs de carbone sp^2 , d'après le modèle d'implantation de Mac Kenzie et al [19], alors la résistivité liée à l'épaisseur du film graphite de surface ne devrait pas varier avec l'épaisseur. Au contraire si la transformation a lieu dans tout le volume du film, alors une relation de dépendance est attendue entre résistance et épaisseur. Le fait qu'elle prenne la forme d'une relation telle que {10}:

$$\text{Log} [(R - R_{\infty}) / (R_0 - R_{\infty})] = -k * e \quad \{10\}$$

où k est une constante, R_0 et R_{∞} sont les résistances d'un film infiniment fin et d'un film infiniment épais, respectivement, t l'épaisseur de la couche DLC montre que cette transformation est simplement plus grande en surface (lié à un enrichissement en carbone sp^2)

et s'atténue dans le volume suivant une loi exponentielle, mais qu'elle concerne toujours l'ensemble du film. On a donc bien un processus de transformation continu du film suivant l'épaisseur, mais qui n'est pas uniforme, et non un processus de surface uniquement.

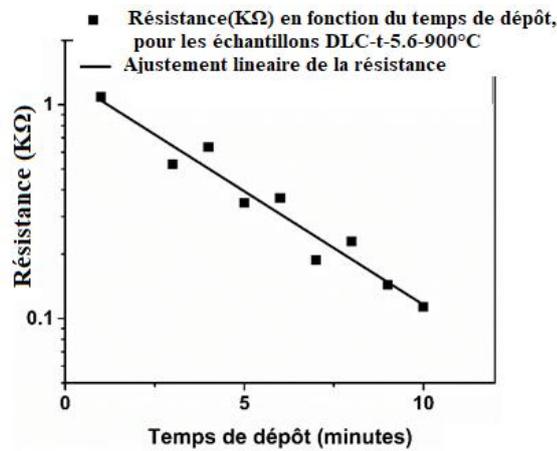


Figure III-32 Résistivité en semi-log sur les films DLC-t-5.6-900 avec temps de dépôt de $1 < t < 10$ min.

III.10 Conductivité de la transparence

A partir de données de transmission optique et de transport électrique il est possible de définir un facteur de mérite pour les matériaux électro-conducteurs transparents. Nous allons développer dans ce paragraphe plusieurs modes de calcul du facteur de mérite pour nos échantillons et le comparer avec d'autres matériaux couramment utilisés. Ce facteur de mérite est toujours obtenu en combinant mesure de transport électronique avec mesure de transmission optique pour un échantillon donné. Plus précisément, les propriétés des matériaux électro-conducteurs transparents peuvent être décrites par la résistance carrée et la transparence à 550 nm (correspondant au maximum d'énergie solaire) du film.

La conductivité de la transparence (où facteur de mérite) a été introduite pour la première fois par (*Fraser & Cook, 1972*) pour comparer la performance de revêtements préparés différemment, lorsque leur résistance électrique et leur la transmission sont connues. Donc, la figure de mérite est définieselon l'équation { 11 } :

$$F_{MI} = \frac{T}{R_S} \quad \{ 11 \}$$

Où T est la transparence en % à 550 nm, et R_S la résistance de la feuille (sheet resistance), mesurée en Ω/sq . L'inconvénient de cette définition est que les performances sont les mêmes pour des matériaux très différents. Par exemple pour un film où $T = 95\%$ et $R_S = 95 \Omega/\text{sq}$ et un

autre film où $T = 85\%$ et $R_s = 85 \Omega/\text{sq}$, on obtient le même facteur de mérite de 1 dans les deux cas par simple division.

D'autres définitions ont été données au fil des années pour mieux décrire les performances des conducteurs transparents. Celui que nous avons utilisé dans ce travail est basé sur l'utilisation d'une couche de graphène idéal comme matériau de référence et qui ne se limite pas aux matériaux carbonés [32]. La conductivité de transparence est définie comme l'inverse du produit de la résistance carrée par l'épaisseur de l'échantillon du film DLC {12} :

$$\sigma_{gt} = \frac{1}{R_s \cdot t_{ideal}} \quad \{12\}$$

Où σ_{gt} est la conductivité de la transparence basé sur la transmittance de graphène à 550 nm; R_s est la résistance carrée du film DLC et t_{ideal} est l'épaisseur idéale équivalente en graphène, basée sur la transparence de l'échantillon et le coefficient d'absorption d'une monocouche de graphène. Il peut être calculée à partir de l'équation {13} :

$$t_{ideal} = \frac{-\log\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\epsilon_{graphene}} \quad \{13\}$$

Où $\epsilon_{graphene}$ est le coefficient d'absorption du graphène; I/I_0 : est la transmission du film en %.

Le coefficient d'absorption d'une monocouche de graphène $\epsilon_{graphene}$ est calculé en utilisant la loi de Bouguer-Beer-Lambert et elle est donnée par {14}:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon^* c t \quad ; \quad \epsilon^* c = \epsilon_{graphene} \quad \{14\}$$

Où : $\log(I/I_0)_{graphene}$ est la transmission d'une couche de graphène, ϵ^* est le coefficient d'extinction; c est la concentration en carbone dans la couche de graphène, et t est l'épaisseur d'une monocouche de graphène. Pour une monocouche parfaite de graphène, il n'y a pas de dépendance à la concentration qui est constante. De plus, on sait que l'épaisseur entre deux monocouches de graphène est de 0.335 nm, et qu'une monocouche absorbe 2,3% de la lumière blanche ($(I/I_0)_{graphene} \approx 0.023$) et qu'elle présente une résistance d'environ 6000 Ω (graphène non dopé) [32]. A partir de ces données, il est possible de calculer le coefficient d'absorption du graphène par la relation {15} :

$$\epsilon_{graphene} = \frac{-\log\left(\frac{I}{I_0}\right)}{t_{graphene}} = \frac{-\log\left(\frac{97.7\%}{100\%}\right)}{3.35 \cdot 10^{-8} cm} = 301655 cm^{-1} \quad \{15\}$$

Enfin, la conductivité de transparence d'un échantillon transparent peut être calculée par la combinaison des équations {13} et {15}:

$$\sigma_{gt} = \frac{\epsilon_{graphene}}{-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot R_s} = \frac{301655 cm^{-1}}{-\log\left(\frac{I}{100\%}\right) \cdot R_s} \quad \{16\}$$

L'avantage d'utiliser le graphène comme matériau de référence est d'obtenir une valeur de conductivité qui est comparée à celle d'une monocouche de graphène pour lesquelles les constantes optiques, structurales et électroniques ont été parfaitement déterminées. De plus en termes de matériau on reste dans le même élément. Mais la conductivité de la transparence proposée dans cette définition peut être aussi utilisée pour tous les matériaux transparents et conducteurs, elle ne se limite pas aux matériaux carbonés. Les films DLC préparés différemment, qui sont constitués de différents taux d'hybridation du carbone avec des qualités différentes du graphène devraient devenir comparables, même si l'épaisseur du film est inconnue. Cette méthode a été appliquée à plusieurs exemples publiés sur le graphène et d'autres matériaux transparents comme le montre le tableau III-3.

Tableau III-3

Materials	I (%)	ρ (Ω)	σ_{gt} (S/cm)	references
graphene	97.7	6000	4975	Blake et al. [33]
graphene oxide	96	3.0×10^{11}	5.7×10^{-5}	Becerril et al. [34]
reduced graphene oxide	87	1×10^5	50	Eda et al. [35]
nanographene (1100 °C)	56	1600	749	Wang et al. [36]
graphene (CVD)	90	350	1.8×10^4	Li et al. [37]
SWCNTs	70	30	6.5×10^4	Wu et al. [38]
ITO	77	100	2.7×10^4	Sigma–Aldrich. [39]

On note une très grande variation de ce facteur de mérite suivant la nature du carbone (morphologie, qualité structurale et chimique, etc...) puisque l'on obtient des variations de 8 ordres de grandeur entre les nanotubes de carbone et le graphène oxide, essentiellement due aux défauts. Les matériaux à base de graphène GBM présentent des propriétés proches de la monocouche de graphène [40] mais les difficultés résident dans le fait que les applications des GBM nécessitent un processus de synthèse de matériaux de grande taille, à basse température, traité et contrôlé en épaisseur, ainsi qu'il est également recommandé de faire croître directement ces films sur un substrat approprié afin d'éviter l'étape de transfert du milieu de croissance vers le dispositif. Pour atteindre ces objectifs à un coût modéré, la croissance du graphène ou de GBM par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et les procédés associés utilisant un catalyseur métallique semblent prometteurs, mais généralement les films de graphène doivent être finalement transférés. Cette étape de transfert du film peut endommager ou changer les propriétés physico-chimiques [41]. Notons que dans le meilleur des cas (graphène (CVD)) le facteur de mérite est tout à fait comparable à ITO qui reste la référence dans ce domaine.

Dans le tableau III-4, nous présentons les résultats de cette analyse sur les deux séries d'échantillons DLC-1-F-T et DLC-2.5-F-T préparés aux fluences $F=2.8 \text{ J/cm}^2$; 5.6 J/cm^2 et 8.4 J/cm^2 recuits thermiquement dans la gamme des températures 700°C - 1000°C et les facteurs de mérite sont présentés en fonction de la température sur la Figure III-33.

Tableau III-4

1)-DLC-t-2.8-T				
Echantillons	T ($^\circ\text{C}$) – 1h	I (%)	Rs (Ω/sq)	σ_{gt} (S/cm)
DLC-1-2.8-T e=1.75 nm	1000 $^\circ\text{C}$	93.9	3.0 E5	3.6E+01
	900 $^\circ\text{C}$	94.25	5.8E+05	2.0E+01
	800 $^\circ\text{C}$	94.7	2.2E+06	5.9E+00
	700 $^\circ\text{C}$	95.4	7.2E+06	2.1E+00
DLC-2.5-2.8-T e=4.4 nm	1000 $^\circ\text{C}$	93.1	7.0E+02	1.4E+04
	900 $^\circ\text{C}$	94.1	6.2E+02	1.8E+04
	800 $^\circ\text{C}$	91.7	7.0E+02	1.1E+04
	700 $^\circ\text{C}$	94.6	7.5E+02	1.7E+04
2)-DLC-t-5.6-T				
	1000 $^\circ\text{C}$	89.5	8.9E+03	7.0E+02

DLC-1-5.6-T e= 3 nm	900°C	83.1	3.4E+03	1.1E+03
	800°C	84.7	5.0E+03	8.3E+02
	700°C	87	1.2E+05	3.9E+01
DLC-2.5-5.6-T e=7.5 nm	1000°C	73.1	1.0E+03	2.2E+03
	900°C	72.6	7.2E+02	3.0E+03
	800°C	84.8	5.9E+02	7.1E+03
	700°C	80	6.9E+02	4.5E+03
3)-DLC-t-8.4-T				
DLC-1-8.4-T e= 3.75nm	1000°C	88.4	8.5E+03	6.6E+02
	900°C	85.9	7.1E+03	6.4E+02
	800°C	84.7	7.9E+03	5.3E+02
	700°C	87.9	5.9E+05	9.1E+00
DLC-2.5-8.4-T e= 9.35 nm	1000°C	65.8	8.3E+02	2.0E+03
	900°C	75.6	7.1E+02	3.5E+03
	800°C	84	6.6E+02	6.0E+03
	700°C	85.2	5.8E+02	1.2E+04

Le facteur de mérite augmente en général avec la température, mais reste néanmoins bien inférieur à ITO pour les films DLC-1-F-T. On obtient des ordres de grandeur équivalents, quoiqu'un peu inférieurs à ITO, pour les films DLC-2.5-F-T (fig III-33). Le cas intéressant est celui de la série DLC-2.5-2.8-T pour lequel le facteur de mérite est meilleur parmi les séries étudiées, quelle que soit la température. D'ailleurs le facteur de mérite n'évolue pas avec la température. Ce remarquable comportement peut être relié à la transmittance des films DLC-2.5-2.8-T qui reste constante et élevée avec la température (Figure III-31). Les deux autres séries DLC-2.5-5.6-T et- DLC-2.5-8.4-T présente un facteur de mérite légèrement inférieur et ce facteur se dégrade avec l'augmentation de la température de traitement thermique.

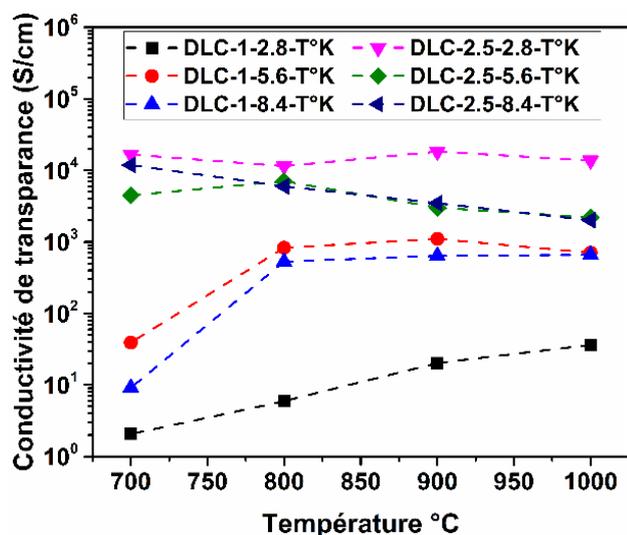


Figure III-33 Conductivité de transparence des films DLC-1-F-T et DLC-2.5-F-T en fonction de la température.

III.11 Discussion et Conclusion

L'augmentation de la température de traitement thermique permet une réorganisation structurale des sites carbone sp^2 , accompagnée d'une dégradation de la transmittance due à la graphitisation des films. Mais la résistivité du film n'est pas corrélée simplement au rapport (sp^3/sp^2), elle dépend également de l'organisation (structurale et spatiale), de la densité, de la taille et de l'orientation de ces clusters de carbone sp^2 dans le film. A cet égard elle est très liée à la fluence du faisceau des ions carbones, c'est-à-dire à l'énergie cinétique incidente des ions carbone. Les résultats montrent des comportements différents suivant les trois fluences choisies : modérée (2.8 J/cm^2) ; moyenne (5.6 J/cm^2) et grande (8.4 J/cm^2). Les propriétés intrinsèques au comportement d'un film DLC conducteur transparent vont donc dépendre des paramètres d'élaboration représentée par la fluence et l'épaisseur du film.

Les trois familles d'échantillons DLC-t-F-T peuvent ainsi être décrites, en accord avec les résultats expérimentaux, suivant la fluence. Tout d'abord la courbe de densité passant par un maximum de densité est en bon accord avec la littérature. Elle a été décrite et justifiée par de nombreux modèles, mais le plus complet est dû à Robertson qui décrit le processus d'implantation par un modèle de spike impliquant une thermalisation (Figure III) et dans lequel on retrouve un maximum de densité, donc du rapport sp^3/sp^2 , à une énergie cinétique autour de 100 eV correspondant assez bien à une fluence moyenne autour de 5.6 J/cm^2 . Le modèle fait intervenir les paramètres f , Φ qui est la fraction des ions arrivant sur la couche de densification, E_p qui est très proche de l'énergie d'activation correspondant à la transformation $sp_2 > sp_3$ (3.5 eV) suivant la formule { 17 }:

$$\Delta\rho/\rho = f^* \Phi / [1 - (f * \Phi) + (0.016 (E_p/E_0)^{5/3})] \quad \{17\}$$

Où $\Delta\rho/\rho$ est l'incrément de densification.

L'énergie de l'ion carbone incident peut être alors décomposée suivant la formule

$$E_p = E_B + E_{sc} + n * E_{KO} + E_{ph} + E_s + E_{relax} \quad \{18\}$$

Où : E_B est la barrière d'énergie de la surface égale à l'énergie de sublimation (~ 7.9 eV),

E_{sc} est l'énergie transférée sous forme d'une pulvérisation (sputtering) de surface. Elle peut être négligée dans le cas d'un ion carbone d'énergie inférieure à 300 eV.

E_{KO} est le seuil énergétique de déplacement conduisant à la création d'une paire vacance-interstitiel, ce seuil d'énergie va dépendre de la nature de l'atome de carbone cible (entre 25 et 35 eV et 37 et 47 eV pour les sites sp^2 et sp^3 , respectivement, et n est un entier dénombrant le nombre de collisions multiples du à l'atome incident ou à l'atome cible généré par une première collision. Dans notre cas on distinguera des collisions de type knock-on et des collisions plus isotropiques.

E_{ph} est l'énergie transmise aux phonons du réseau par le pic de température (spike) créé par la collision ion-atome. Il se traduit par un échauffement de l'échantillon

E_s est l'énergie transférée sous forme de stress induit par les vibrations thermiques. Ce stress intrinsèque doit être dissocié du rapport sp^3/sp^2 car les deux processus ne sont pas liés.

E_{relax} est l'énergie transférée qui permet la relaxation des atomes induite par les collisions. Thermodynamiquement à haute températures et faibles pressions, elle conduit à la mise en agrégation des sites sp^2 soit sous forme de chaînes, soit sous forme de cluster. C'est le cas de la relaxation de surface qui favorise l'hybridation sp^2 . Par contre dans le volume en cours de croissance, les deux types d'hybridation peuvent se former suivant la pression interne locale et avec une énergie d'activation de la transition $sp^3 \leftrightarrow sp^2$ de l'ordre de 3.5 eV. Cette forte énergie d'activation exclut que par traitement thermique la transition puisse se faire en dessous de 900-1000°C.

On va s'intéresser au rapport entre nE_{KO} et E_{relax} . A faible fluence correspondant à une faible énergie moyenne des ions, $n=1$, les collisions sont relativement isotropiques et E_{relax} est grand par rapport à E_{KO} , notamment la relaxation de surface. Dans ce cas on peut penser que les chaînes et clusters de carbone sp^2 sont denses (faible rapport sp^3/sp^2), orientés relativement aléatoirement. Dès lors on atteint rapidement par traitement thermique la formation de clusters

dans une direction parallèle à la surface et donc une forte conductivité et une bonne transmission optique. Par contraste à haute fluence on obtient aussi un faible rapport sp^3/sp^2 , mais cela est dû à une plus forte proportion de collisions ($n > 1$) et une énergie transférée sous forme d'une collision de type knock-on (« en avant ») conduit à la formation de chaînes ou de clusters graphitiques orientés cette fois dans une direction perpendiculaire à la surface. Le traitement thermique conduit alors bien plus difficilement à réorientation planaire des clusters graphitiques. C'est pourquoi les propriétés de transport électroniques et de transmission optique sont moindres dans ce cas-là, bien que le rapport sp^3/sp^2 soit proche de la série à faible fluence. Le cas de la fluence intermédiaire conduit à un rapport sp^3/sp^2 fort, donc une moindre densité de sites précurseurs sp^2 pour la graphitisation, mais à une moindre anisotropie des chaînes graphitiques par rapport au film à forte fluence. Cet effet de compensation conduit à des performances comparables avec l'échantillon préparé à forte fluence. De cette description schématique de la structuration des films DLC en fonction de la fluence et de leur réponse à des traitements thermiques UHV, il apparaît que les films préparés à faible fluence sont les plus intéressants pour une application comme conducteurs transparents. Cela est dû essentiellement à une bien meilleure transmission par rapport à des fluences plus grandes. Nous interprétons ces propriétés meilleures observées dans ce cas la non seulement par une densité plus grande en chaînes polymériques ou clusters précurseurs de la graphitisation, mais aussi par une meilleure orientation de ceux-ci par rapport à une orientation planaire générée par le traitement thermique.

Par ailleurs l'étude en fonction de l'épaisseur indique clairement

- Que la conductivité est dépendante de l'épaisseur et notamment à faible épaisseur correspondant à 1 minute de temps de dépôt PLD on obtient de moindre conductivité par rapport à 2.5 minutes
- Par ailleurs les clusters graphitiques sont formés avec un fort gradient avec la profondeur

Ces deux observations indiquent que la réorientation des clusters est plus contrainte avec une faible épaisseur et donc qu'il doit exister un optimum d'épaisseur pour à la fois permettre une réorientation des clusters en même temps qu'une densité suffisante de clusters graphitiques permettant le transport. Cet optimum pourrait être situé autour de 2.5 minutes de dépôt, soit ?? nm pour le film de la série DLC-2.5-2.8-T.

Enfin il apparaît que le traitement thermique UHV conduit à un plateau du rapport Raman I_D/I_G seulement à partir de 900°C. Ceci veut dire que ce n'est qu'au-delà de cette

température que la transition $sp^3 \Leftrightarrow sp^2$ opère. C'est une température très élevée qu'il faut pouvoir décroître. C'est pourquoi nous avons adjoint des particules de la série des métaux de transition (Fe, Co, Ni, Pt) pour accélérer à plus basse température cette transformation.

III.12 Références du chapitre III :

- [1] J. Robertson, “Diamond-like amorphous carbon, Materials” Science and Engineering, R37 (2002) 129-281.
- [2] Y.Lifshitz, “Diamond-like carbon: present status”, Diamond Relat. Mater. 8, 1659-1679 (1999).
- [3] Y.Q. Wu, Y.M. Lin, A.A. Bol, K.A. Jenkins, F.N. Xia, D.B. Farmer, Y. Zhu and P. Avouris, “High frequency, scaled graphene transistors (transferred) on diamond-like carbon”, Nature, 472 (2011) 74-78.
- [4] D.Bauerle “Laser Processing and Chemistry”, 3rd Edition, Springer, Berlin, Germany, 2000.
- [5] D.B. Chrisey, G.K Hubler “Pulsed Laser Deposition of Thin Films”, Wiley Intersciences, New York, USA, 1994.
- [6] F.Stock ; F.Antoni; F.Le Normand ;D. Muller; M. Abdesslam ; N. Boubiche and I. Komissarov “Diamond-Like Carbon layers obtained by Pulsed Laser Deposition in different conditions for conductive electrodes application”. Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2017, 123, 590-595.
- [7] R.Kalish; Y.Lifshitz; K.Nugent; S.Prawer “Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp^2/sp^3 fractions (ta-C to a-C)”. Applied Physics Letters. 1999, 74, 2936-2938.
- [8] J.P. Sullivan, T.A. Friedniann, in: S.R.P. Silva, “Amorphous Carbon: State of the Art”, World Scientific Singapore, 1998, p. 281.
- [9] T.A. Frickmann, K.F. McCarty, J.C. Barbour, M.P. Sicgal, D.C. Dibble, “Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond” Appl. Phys. Lcll. 68 (1996) 1643.
- [10] D.R.Mac Kenzie, D.Muller and B.A.Pailthorpe, “Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon”. Phys Review Letters. **1991**, 67, 773-776.
- [11] P.C.Kelires “Surface properties of diamond-like amorphous carbon”. Journal of Non-Crystalline Solids. **1998**, 227, 597-601.
- [12] Tanuma S., Powell C.J. and Penn D.R. (1991) “Calculations of electron inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range”. Surf. Interf. Anal. 17(13), 911–926.
- [13]. *S.Tanuma ,C.J Powell and D.R Penn* “Calculations of electorn inelastic mean free paths. II. Data for 27 elements over the 50–2000 eV range”*Surf. Interf. Anal.*, **17**, (1991), 911-926,
- [14]. *F. Le Normand, F. Aweke, M. Benyahia., C. Speisser, J. Arabski, G. Gutierrez, D. Muller, G. Morvan* Graphene Graphene Thin Layers Formation on Monocrystalline Ni(111)/MgO(111) by Carbon Implantation and Annealing” *Graphene*, **4**, (2015), 21-37; 17 p
- [15].
- [16] Chu P.K. and Li L.H. “Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films”, Materials Chemistry and Physics, 96 (2006) 253-277.

- [17] Paul K Chu, Liuhe Li, “Characterisation of amorphous and nanocrystalline carbon films; Département pg physics and Matierals cience”. *Materials Chemistry and Physics* 96(2006) 253-277.
- [18] A.C.Ferrari , J.Roberton, “Raman spectroscopy of amourpous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamand”, Cambridge CB2 1PZ, UK , Phil, Tans. R. Soc.Lond. A(2004) 362,2477-2512.
- [19] MacKenzie D.R. McKenzie, « Tetrahedral bonding in amorphous carbon », *Rep. Prog. Phys.***59** (1996), p 1611-1664. [20] C. Thomsen. S. Reich. “Double resonance Raman scattering in graphite”, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 5214.
- [21] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1979.
- [22] S.R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, 2nd Edition, Longman, London, 1990, p. 283.
- [23]. P.E.Stevenson “The Ultra Violet spectra of aromatic hydrocarbons” *Journal of Chemical Education* **41** (1964) 234-239
- [24] J.Tauc; R. Grigorovici; A.Vancu, (1966). "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium". *Physica status solidi (b)*. **15** (2): 627.
- [25] L.Changshi and Li, Feng, “Natural path for more precise determination of band gap by optical spectra”, *Optics Communications* 285(2012)2868-2873.
- [26] K.B.K. Teo, A.C. Ferrari, G. Fanchini , S.E. Rodil , J. Yuan , J.T.H. Tsai , E. Laurenti , A. Tagliaferro , J. Robertson , W.I. Milne, “Highest optical gap tetrahedral amorphous carbon” *Diamond and Related Materials* 11 (2002)1086–1090.
- [27] J.Robertson,” Amorphous carbon” *ADV.Phys.*35 (1986) 317. [28] J.Robertson, “Electronic and atomic structure of amorphous carbon” E.P. O’Reilly ; *Phys , Rev .B* 35 (1987) 2946.
- [29] J.P.Sullivan, T.A. Friedmann, and A.G.Baca, “Stress relaxation and thermal evolution of film properties in amorphous carbon” (1997), *J. Electron. Mater.* 26, 1021–1029.
- [30] J.P.Sullivan, T.A. Friedmann, and K.Hjort, “Diamond and Amorphous Carbon MEMS” (2001), *MRS Bull.* 26, 309–311.
- [31] D.R. McKenzie, “Tetrahedral bonding in amorphous carbon”, *Rep. Prog. Phys.* 59 (1996), p 1611-1664.
- [32] S.Eigler “Transparent and Electrically Conductive Films from Chemically Derived Graphene”,*Physics and Applications of Graphene - Experiments*, Dr. Sergey Mikhailov (Ed.), ISBN: 978-953-307-217-3.
- [33] P. Blake; P. D. Brimicombe; R. R. Nair; T. J. Booth; D. Jiang; F. Schedin; L. A. Ponomarenko; S. V. Morozov; H. F. Gleeson; E. W. Hill; A. K. Geim; K. S. Novoselov (2008). "Graphene-Based Liquid Crystal Device". *Nano Letters*. **8** (6): 1704–1708.
- [34] H. A. Becerril; J. Mao; Z. Liu; R. M. Stoltenberg; Z. Bao; Y. Chen (2008). "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors". *ACS Nano*. **2** (3): 463–470. [35] G. Eda; G. Fanchini; M. Chhowalla "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material". *Nature Nanotechnology*. **3** (5): (2008) 270–274.

- [36] X. Wang; L. Zhi; N. Tsao; Z. Tomovic; J. Li; K. Müllen (2008). "Transparent Carbon Films as Electrodes in Organic Solar Cells". *Angewandte Chemie International Edition*. **47** (16): 2990–2992.
- [37] X. Li; Y. Zhu; W. Cai; M. Borysiak; B. Han; D. Chen; R. D. Piner; L. Colombo; R. S. Ruoff (2009). "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes". *Nano Letters*. **9** (12): 4359–4363.
- [38] Z. Wu; Z. Chen; X. Du; J. M. Logan; J. Sippel; M. Nikolou; K. Kamaras; J. R. Reynolds; D. B. Tanner; A. F. Hebard; A. G. Rinzler (2004). "Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films". *Science*. **305** (5688): 1273–1276.
- [39] Indium tin oxide coated PET Sigma–Aldrich catalog no. 639281.
- [40] Ferrari et al "Science and technology roadmap for graphene, related to-dimensional crystals, and hybrid systems", *Nanoscale* 7 (2015) 4598-4810.
- [41] A. Reina, X.T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H.B. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, and J. Kong, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition", *Nano Letters*, 9 (2009) 30-35.

IV. Chapitre 4 : Films minces graphitiques (TGF) obtenus sur DLC par des traitements thermo-catalytiques.

IV.1 Introduction :

Comme nous l'avons étudié au chapitre précédent nous avons pu mettre en évidence les propriétés conductrices et optiques des films DLC/quartz après traitement thermique qui en font un bon substitut pour les conducteurs transparents. On a en particulier montré que la structure fine des films DLC est très sensible à ces propriétés, en particulier la fluence et l'épaisseur des films. Cependant ces propriétés intéressantes sont obtenues à des températures de traitement encore assez élevées puisqu'aucun transport électronique n'est observé en dessous de 600°C. Rappelons que l'apparition de cette conductivité est liée à la formation puis à la croissance de domaines graphitiques dont l'intensité a pu être corrélée avec l'intensité relative de la bande D en spectroscopie Raman. Pour accélérer ce processus de transformation de phase du carbone nous avons évaporé en surface du film DLC des métaux de transition qui sont connus pour catalyser la réactivité du carbone. Tout d'abord il faut vérifier que ces particules restent en surface et s'organisent en nanoparticules et ne s'enterrent pas dans le film ta-C. D'un point de vue thermodynamique ceci se traduit par une graphitisation du carbone autour de la nanoparticule qui agit en quelque sorte comme un centre de nucléation autour duquel va s'organiser la graphitisation. On a montré par ailleurs que les échantillons ta-C/quartz sont uniformément couverts et très peu rugueux, donc on peut espérer une répartition assez uniforme des particules. Le choix des métaux de transition a été effectuée en fonction des métaux catalytiques connus tels que Fe, Co, Ni et Pt et de leur capacité d'absorption du carbone : forte (Fe, Co) ; partielle (Ni) et nulle (Pt).

Dans ce chapitre, nous reportons dans un premier temps une étude bibliographique de l'effet du dopage par des métaux des films DLC sur les propriétés tribologiques, électriques et optiques. Ensuite, nous présenterons l'étude expérimentale de la croissance directe de fines couches graphitiques sur la surface supérieure d'un film de taC préparée par ablation par laser (PLD), à température ambiante, sur un substrat transparent de quartz. Pour améliorer la graphitisation de surface, nous avons précédemment déposé sur la surface du taC initial un film minuscule (moins d'une monocouche) de catalyseur à base de métal de transition (Me = Pt; Fe; Ni ou Co) par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE), avant de soumettre ces films Me-taC à des traitements thermo-catalytiques (300-600° C).

Les analyses de ces couches par différentes techniques de caractérisation se présentent suivant un protocole analytique particulier. Nous présentons ici les analyses quantitatives (Profilométrie, RBS et NRA) afin de déterminer l'épaisseur de métal évaporé sur la surface du taC et la densité du carbone en g/cm^3 . Outre que les analyses structurales, morphologiques et

spectroscopiques (AFM, MEB, Spectroscopies RAMAN et XPS), nous reporterons les propriétés essentielles de ces films pour les conducteurs transparents, à savoir les mesures de transport électroniques par Effet Hall dans la configuration de Van der Pauw, et la transmission optique dans le domaine UV-Visible. Les résultats sont finalement corrélés et interprétés en termes d'un facteur de mérite pour les conducteurs transparents.

IV.2 Etat de l'art : dopage des films DLC par les métaux

Les premières études sur les films DLC dopée avec des métaux, datent des années 80, et rapportent leurs propriétés mécaniques, optiques et électriques. Nous parlerons de couches de carbone dopées lorsqu'un élément différent du carbone est ajouté dans la matrice carbonée. Les films de DLC dopées avec différents éléments tels que Si, F, N, O, et les métaux y compris : Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ru, Fe, Co, Ni, Al, Cu, Au, Ag [1-7] (et leurs combinaisons) sont vus comme une autre catégorie de films DLC. L'incorporation de différents éléments dans la structure de DLC a été menée dans le but d'obtenir des multifonctionnalités et d'améliorer des propriétés telles que la dureté, les propriétés tribologiques, la contrainte interne, l'adhérence, la conductivité électrique ou les propriétés optiques, pour des applications spécifiques, par rapport aux films DLC purs. La Figure IV-1 représente schématiquement un panel de toutes les applications répertoriées sur les DLC et les DLC dopés. Néanmoins, les performances de ces films de DLC dopés peuvent être nettement différents les uns des autres [8]. Il faut noter que toutes les techniques d'ajout de dopants ou d'adjuvants utilisées (sputtering, ablation laser, ...) impliquent l'incorporation dans le volume même du film avec le carbone. Il n'existe pas à notre connaissance de méthodes de préparation décrivant le dépôt en surface de métaux sur des surfaces de taC.

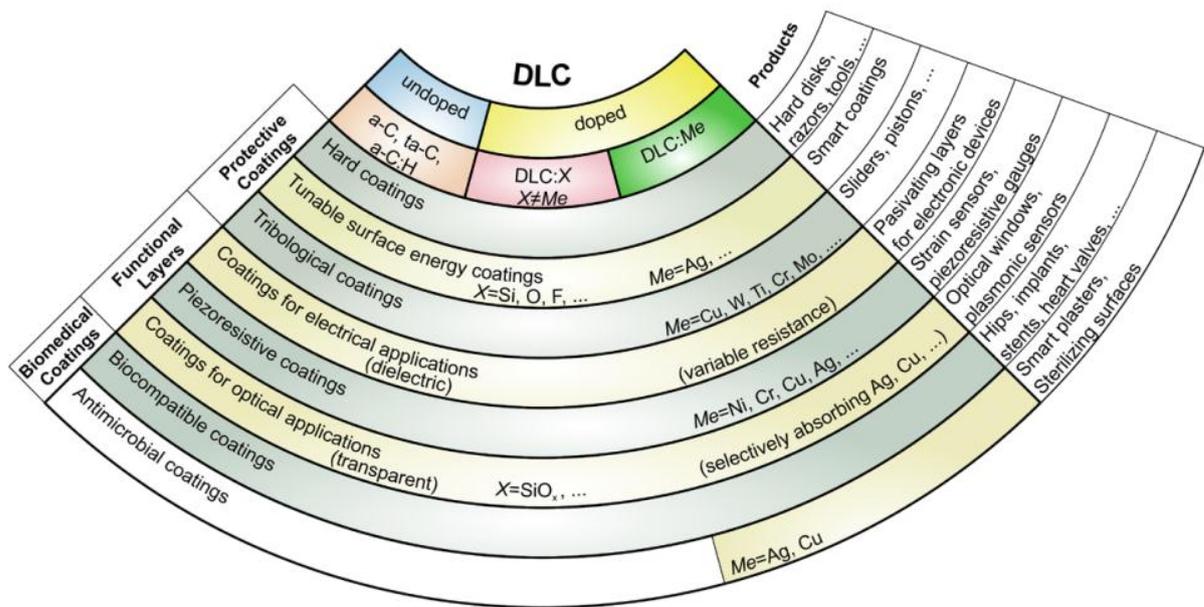


Figure IV-1 : Champs d'utilisation et exemples d'applications de films DLC de type : a-C, ta-C, et a-C:H, ainsi que les films DLC dopé avec des éléments métallique ou non métallique[8].

IV.2.1 Propriétés tribologiques et adhérence

Probablement, l'avantage le plus connu de l'incorporation de métaux dans les films DLC sont 1) la réduction de la contrainte interne de compression et 2) l'amélioration de l'adhérence du film au substrat. Zehnder T et al [9] ont montré que la faible addition de Cu (1,2%) ou de Ti (2,75%) améliore significativement la résistance à l'usure des films par rapport au DLC pur. Ils observent également que l'effet du titane est plus fort que celui du cuivre. Les données XPS ont fourni des preuves de l'existence de liaisons Ti-C, ce qui pourrait justifier la plus grande résistance à l'usure comparée du DLC dopé au Ti, car Ti est un formateur de carbure fort tandis que Cu réagit très faiblement avec le carbone. Pour l'incorporation de ruthénium (Ru) et de tungstène (W) dans le film DLC par pulvérisation cathodique réactive, des coefficients de frottement de moins de 0,1 ont été atteints avec des taux d'usure beaucoup plus faibles [10-11].

L'amélioration de l'adhérence des films DLC était la question clé à résoudre pour laquelle les films DLC ont trouvé aujourd'hui plus d'utilisations dans les applications industrielles que les films DLC purs. Les films DLC doivent bien adhérer au substrat et les forces d'adhérence doivent être optimisées pour surmonter les fortes contraintes internes liées à la croissance de films DLC provoquant rapidement un délaminage du film. L'utilisation des couches intermédiaire métalliques, par exemple, le titane, le chrome [12,13] ou le silicium [14], et le dopage métallique du DLC permet d'avoir de meilleure adhérence.

IV.2.2 Résistivités électriques

Les semiconducteurs amorphes ont généralement tous des états localisés, et leur conduction se présente par des mécanismes de sauts par effet tunnel. Lorsque la concentration d'atomes étrangers augmente, cela pourrait améliorer la conduction du film en augmentant la densité des états localisés proches du niveau de Fermi. Cela signifie que les distances traversées par les électrons seraient plus courtes, conduisant à une résistivité réduite. Lorsque la concentration de ces atomes est augmentée jusqu'à un certain seuil, des canaux continus pourraient être formés pour le transport d'électrons, et le matériau pourrait se comporter comme un semi-métal ou un conducteur métallique. H. Dimigen et al [15] ont étudié l'effet du dopage des films a-C:H par Ru et W sur les propriétés tribologiques et optoélectroniques. Les films de a-C:H ont été préparés par des procédés de pulvérisation cathodique à température ambiante. Ils ont constaté que la conductivité électrique varie de façon considérable en fonction de la concentration atomique du métal ajouté au film. Ils ont obtenu des conductivités de l'ordre de 10^2 (Ωcm^{-1}) pour une concentration atomique $X_{\text{Ru}} = 0.1$ (at %) [16]. Grischke et al [17] ont préparé des Films Me-DLC contenant jusqu'à 15% de Ta, W, Ti, Nb, déposés par pulvérisation magnétron des métaux dans l'acétylène. Ils ont observé que leurs films présentent un coefficient de frottement $< 0,2$, une résistance à l'usure similaire au DLC pur, avec des résistivités plus élevées jusqu'à $5 \cdot 10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$, ce qui les rapproche d'un comportement métallique. Benchikh et al [18] ont synthétisé des films ta-C par ablation laser en régime femtoseconde (PLD fs) dopés avec Ni. Ils ont constaté une diminution systématique de la résistivité ρ lorsque la concentration en nickel augmente, caractéristique d'un comportement de semi-conducteur. Ceci est lié à une graphitisation du matériau. Enfin, il existe des reports de la littérature dans lesquels une couche de Ni ajoutées au-dessus d'un film DLC permet la formation de graphène, mais le processus implique une diffusion du carbone à travers le film métallique épais [19], et pas seulement par réactivité catalytique en surface. De plus les mesures de transport électriques et de transmission optique n'ont plus beaucoup de sens pour une couche épaisse et uniforme de nickel.

IV.2.3 Propriétés optiques

L'incorporation des métaux dans la matrice de carbone s'accompagne généralement d'une réduction de la largeur de la bande interdite et par conséquent d'une diminution de la transparence. K. I. Schiffmann et al [20] ont étudié l'influence de la taille et de la densité des amas métalliques (or, platine, tungstène et fer) incorporés dans les films DLC, au cours de leur croissance, à des teneurs allant de 0 à 50 at.%, sur leurs propriétés optiques, mécaniques,

tribologiques et électriques. Ils ont conclu que la mobilité des espèces métalliques diffusant sur la surface de DLC en croissance, est le facteur dominant influençant les tailles des clusters de carbone. Cette mobilité est affectée par le point de fusion du métal et par la réactivité et l'absorption du métal forme des carbures. Les variations de la taille, de l'orientation et du nombre de ces clusters de carbone affectent directement les propriétés électroniques et optiques des films DLC. Ce travail constitue une bonne introduction à l'effet métallique sur l'optimisation des propriétés optiques et électroniques des films DLC. Ahmed et al [21] ont synthétisé, par pulvérisation réactive Radio Fréquence, des films minces de DLC dopés avec Ag sur des substrats de silicium et de verre, pour en étudier les propriétés optiques. Ils ont constaté que la composition chimique du film, c'est-à-dire le rapport sp^3/sp^2 du carbone des films de DLC, a été modifié en changeant le pourcentage d'Ag dans les films. Cette modification structurale impacte directement la structure électronique et la transparence ainsi que la bande interdite optique du film. Leur gap optique diminue de 2,55 à 1,95 eV pour les films avec différente concentration d'Ag (0 à 12,5% atomique).

IV.2.4 Effet plasmonique

Les films de DLC dopés avec des métaux du groupe 11 tels que Cu, Ag et Au sont également intéressants en raison de l'effet de résonance plasmonique de surface localisée. Les nanoparticules métalliques peuvent agir comme des catalyseurs avec une grande sélectivité et une sensibilité élevée. Les résonances dépendent fortement de l'environnement local, ce qui leur permet d'être utilisées comme capteurs chimiques et biologiques ultrasensibles [22]. La désintégration du plasmon, produit des paires électron-trou dans la nanoparticule et une fraction importante de ces électrons chemine par effet tunnel dans la bande de conduction du film ce qui permet d'augmenter leur conductivité électrique, même s'il est éclairé avec une lumière ayant des énergies de photons situées bien en dessous de la bande interdite [23-25]. C'est un domaine qui fait l'objet d'actives recherches actuellement.

IV.2.5 Conclusion

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la transmittance des films DLC-t-F-T est bien mise en évidence, néanmoins la résistance carrée des films doit être améliorées. Mais l'adjonction d'un métal catalytique doit obéir à quelques principes.–On voit donc que, intrinsèquement, lorsqu'ils sont incorporés dans le volume des films on a des modifications importantes des propriétés optiques et électroniques des films DLC. Cependant ces études sont faites alors que l'incorporation se fait toujours dans le volume du film et les concentrations en termes de ratio métal/DLC sont en général assez élevées. Dans ce cadre on peut penser que la

conductivité électrique s'effectue aussi via ces amas métalliques par effet tunnel. Par ailleurs l'effet catalytique de certains métaux est relevé pour accélérer un processus de graphitisation, mais il n'y a pas d'études systématiques. Notre objectif étant de générer des films de graphène ou des films fins graphitiques à partir de l'enrichissement structurel de sites de carbone d'hybridation sp^2 en surface, sans forcément aboutir à une transformation totale du film ta-C, nous avons choisi de déposer en surface, et non d'incorporer, des nanoparticules métalliques catalytiques. De plus en surface on peut profiter de la réactivité de ces particules avec un environnement gazeux réactif comme l'hydrogène. De plus afin d'éviter tout processus de transport électronique parallèle, nous avons déposé l'équivalent de moins d'une monocouche métallique. Enfin les films sont ensuite soumis à des traitements thermocatalytiques (mixant à la fois l'a réactivité catalytique et l'effet thermique) sous UHV ou sous atmosphère contrôlée d'hydrogène avec l'idée d'abaisser le seuil de température où apparaît la conductivité électrique.

IV.3 Partie expérimentale

IV.3.1 Préparation expérimentale des échantillons

Les différentes étapes du processus de fabrication de nos films sont résumées sur la figure IV-2. Un film mince de ta :C a d'abord été déposé par dépôt par ablation laser pulsée (PLD) sur un substrat de quartz ($10 * 10 * 1$ ou $20 * 20 * 1$ mm³). La durée de l'impulsion était de 25 ns, le taux de fréquence de 10 Hz et la fluence était variable de 1 à 9 J/cm². La distance de travail cible-substrat était de 5 cm et la cible en graphite avait une pureté supérieure à 99,99%. Tous les films ont été préparé sous vide, généralement dans la plage de 10^{-8} mbar lors du dépôt. L'épaisseur mesurée par profilomètre était variable entre 5 nm <math>t < 52 nm. Cette épaisseur dépend des conditions de dépôts initiale. Les courbes d'étalonnage ont été rapportées sur la Figure III- 2 en fonction de la fluence et du temps de dépôt. Il faut noter que l'ensemble des dépôts a été réalisé dans les conditions de dépôt correspondant au régime n°2. Les autres caractéristiques du dépôt des films ta-C ont été reportés dans le chapitre III.

Ensuite, une très faible quantité de métal de transition (TM = Co, Fe, Pt et Ni) (moins d'une couche équivalente) a été déposée sur la surface du ta-C à température ambiante par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) en UHV. L'expérience est dotée d'une microbalance à quartz pour contrôler avec précision la vitesse de dépôt. Tous les dépôts des métaux ont été effectués à l'IPCMS par Dr Jacek ARABSKI, Ingénieur de recherche au département Magnétisme des Objets NanoStructurés (DMONS). Enfin, les films nommés Me/ta-C/Quartz,

où Me = Fe, Co, Ni, Pt, ont été soumis à un traitement thermocatalytique (en général $300^{\circ}\text{C} < T < 700^{\circ}\text{C}$) pendant 60 min dans une chambre UHV (pression de base 10^{-9} mbar), soit sous UHV (la pression baisse alors dans le domaine 10^{-7} mbar), soit sous une pression de H_2 limitée à environ 10^{-5} mbar introduite par une micro-fuite. La faible pression d' H_2 est introduite pour permettre de maintenir le catalyseur dans un état actif réduit.

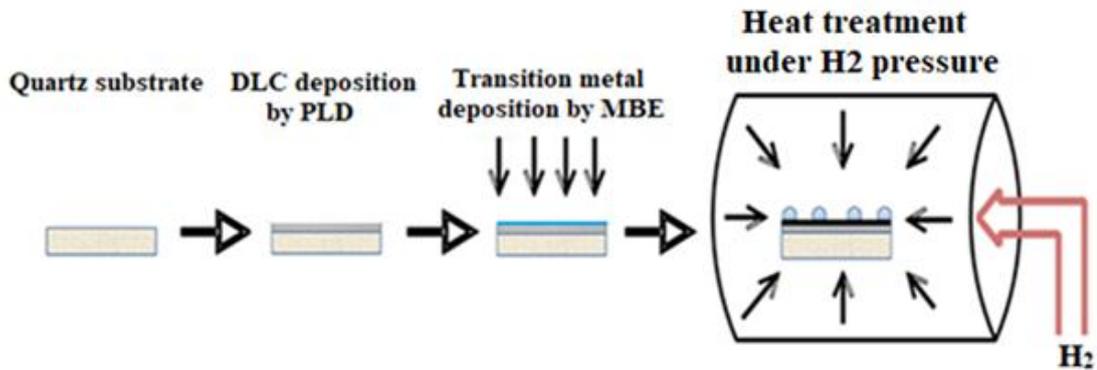


Figure IV-2 Etapes de la préparation de l'échantillon (TM / TGF / DLC / quartz).

IV.3.2 Composition élémentaire des films (RBS-NRA)

La RBS et la NRA ont été utilisées pour mesurer l'épaisseur équivalente du métal déposée sur les films ta-C en nm (RBS) ainsi que la densité volumique du carbone en g/cm^3 (NRA). Le principe et la mise en œuvre des expériences RBS et NRA ont été décrites au chapitre II. La figure IV-3 représente les spectres RBS caractéristiques de nos échantillons. En abscisses nous avons la perte d'énergie E_r des particules détectées après rétrodiffusion et en ordonnées la concentration de l'élément vue par le détecteur à une profondeur donnée. Sur le spectre RBS, on voit clairement que les métaux, avec un nombre atomique plus lourd, sont séparés des autres éléments (Si, O, C) plus légers du fait de leur masse atomique. Le pic émergeant dans le spectre continu RBS est associé au carbone.

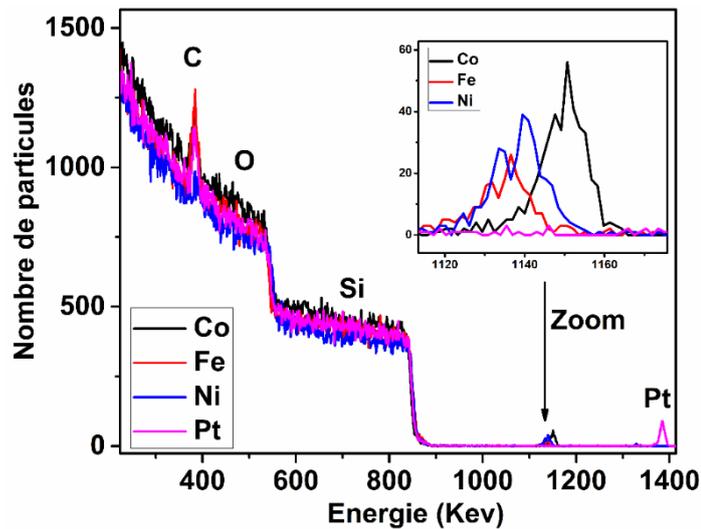


Figure IV-3 : Spectre RBS expérimental des échantillons : Bleu : Ni(1.3Å)-DLC-5-4.7-RT ; noir : Co(1.85Å)-DLC-2.5-4.1-RT ; rouge : Fe(1.97Å)-DLC-2.5-4.1-T°C-H₂ et mauve : Pt-DLC.

Les échantillons utilisés dans cette étude sont présentés sous une nouvelle nomenclature : Métal (Fe, Co, Ni ou Pt)- (épaisseur déposée en Å)-DLC-t-F-T-(H₂ ou UHV), où nous avons rapporté : Le type et l'épaisseur équivalente du métal déposée sur les films ta :C en (Å) ; les conditions de dépôts (temps de dépôts $1 < t < 5$ J/cm² et la fluence laser $1 < F < 9$ J/cm²) ; le recuit thermique T et enfin sous une pression d' H₂ limitée à environ 10⁻⁵ mbar ou sans H₂ (UHV). Les échantillons utilisés dans cette étude sont résumés dans le tableau IV-1, où nous avons rapporté : l'épaisseur de la couche de ta :C initiale mesurée par profilométrie Dektak en nm, l'épaisseur équivalente du métal déposée sur les films ta-C en Å, la durée du dépôt et la fluence PLD ; les traitements thermo-catalytiques croissants jusqu'à 800 ° C avec des intervalles T de 100 ° C et la densité volumique du carbone en (g/cm³) de ces films après les différents recuit thermo-catalytiques.

Nomenclature des échantillons	t ta:C en (nm)	e (Å)	Température °C	Densité (g/cm ³)
Co(0.12Å)-DLC-2.5-4.1-T°C-H ₂	10.9	0.12	300-700°C	2.27
Co(1.8Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H ₂	14.8	1.8	300-700°C	3.02
Co(1.53Å)-DLC-2.5-6-T°C-H ₂	16	1.53	300-700°C	2.74
Co(1.27Å)-DLC-5-4.1-T°C	22.8	1.27	500-800°C	1.17
Co(1.85Å)-DLC-2.5-4.1-T°C	11.4	1.85	500-800°C	2.17
Co(1.8Å)-DLC-5-5.2-T°C	26.8	1.8	500-800°C	-

Co(1.76Å)-DLC-2.5-5.2-T°C	13.4	1.76	500-800°C	1.63
Co(1.73Å)-DLC-5-6.3-T°C	34	1.73	500-800°C	1.47
Co(1.47Å)-DLC-2.5-6.3-T°C	17	1.47	500-800°C	1.67
Co(1.5)-DLC-5-6.3-T°C	34	1.5	500-800°C	1.34
Co(1.6Å)-DLC-2.5-6.3-T°C	17	1.6	500-800°C	1.74
Fe(1.97Å)-DLC-2.5-4.1-T°C-H ₂	11.3	1.97	300-700°C	2.47
Fe(1.77Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H ₂	13.8	1.77	300-700°C	1.92
Fe(2.73Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H ₂	15.2	2.729	300-700°C	3.30
Fe(0.6Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H ₂	13.4	?	300-700°C	3.93
Fe(1.06Å)-DLC-5-5.2-T°C-H ₂	26	1.06	300-700°C	3.6
Fe(0.88Å)-DLC-5-9-T°C	52	0.88	300-700°C	2.4
Fe(1.41Å)-DLC-5-9-T°C	52	1.41	300-700°C	1.5
Ni(1.55Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H ₂	15	1.55	500-800°C	1.44
Ni(1.8Å)-DLC-5-5.6-T°C-H ₂	30	1.8	500-800°C	1.22
Ni(1.3Å)-DLC-5-4.1-T°C	9.5	1.3	300-600°C	0.98
Ni(1.3Å)-DLC-5-4.7-T°C	10.5	0.13	300-600°C	0.89
Ni(2.9Å)-DLC-5-5.2-T°C	11	2.9	300-600°C	1.52
Ni(3.3Å)-DLC-5-5.6-T°C	13	3.3	300-600°C	1.16
Ni(1.82Å)-DLC-1-2.8-T°C	1.75	1.82	300-600°C	-
Ni(1.8Å)-DLC-1-5.6-T°C	3	1.8	300-600°C	-
Ni(1.73Å)-DLC-1-8.4-T°C	3.8	1.73	300-600°C	-

Tableau 1 : Principales caractéristiques des échantillons Me/DLC /quartz utilisés.

L'épaisseur équivalente de métal évaporé trouvé par RBS sur les films DLC est variable, la plus faible mesurée était d'environ 0.1 Å et la plus élevée est mesurée à environ 3.3Å. Ceci est cohérent avec l'épaisseur équivalente mesurée par la microbalance à quartz lors du dépôt MBE. Dans presque tous les cas cela constitue une épaisseur équivalente déposée inférieure ou égale à une monocouche métallique.

La densité des films ta-C a été déterminée par NRA suivant la formule {11} du Chapitre-II après l'évaporation métallique par MBE et après les différents traitements thermiques successive. Sur l'ensemble des résultats NRA nous pouvons voir que les densités de carbone dans ces films est faible comparé au films DLC recuits thermiquement à haute température.

Il n'a pas été possible comme dans le chapitre précédent de faire une étude systématique sur les échantillons Me-DLC-t-F-T comme sur les échantillons DLC-t-F-T. Outre les effets du temps de dépôt, de la fluence laser et de la température de traitement thermique T, nous avons ici trois autres paramètres additionnels : la nature du métal (Me) ; l'épaisseur équivalente de métal déposé (e en Å) et l'environnement E du traitement thermique (H₂ ou UHV). Les résultats seront présentés en tenant compte de ces différents paramètres.

IV.4 Caractérisations structurales, chimiques et morphologiques

IV.4.1 MEB

La morphologie des films après différents traitements thermiques successifs a été observée par Microscopie électronique à balayage (MEB). Nous avons travaillé suivant les deux modes de collection des électrons utilisé pour mieux différencier l'analyse topologique en électrons secondaires des modes sensibles à la nature chimique des structures (Mode In-Lens). Ces images sont complétées par des analyses chimiques par spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) qui attestent de la présence des métaux de transition (Co ; Ni ; Fe) sur la surface de nos échantillons. Les images sont analysées par un logiciel d'analyse d'image « ImageJ » qui nous permet de déterminer le nombre de particules en fonction de leur taille sous forme d'histogramme et de remonter ainsi à la densité et à la taille moyenne des particules présentes dans chaque film par la binarisation et le seuillage des images MEB. Quelques exemples d'analyse sont présentés ci-dessous.

IV.4.1.1 Films Co-DLC-2.5-F-800°C

La Figures IV-4 représente les image MEB des échantillons Co-DLC : Co(1.85Å)-DLC-2.5-4.1-T°C / Co(1.76Å)-DLC-2.5-5.2-T°C / Co(1.47Å)-DLC-2.5-6.3-T°C prises, après un recuit thermique à 800°C, à deux échelles (1 µm et 100 nm) et leurs histogrammes associés. Les épaisseurs équivalentes de cobalt évaporé sur la surface de ces films, mesurée par RBS, sont de 1.85; 1.76 et 1.47 Å, respectivement. Sur les deux types d'images enregistrées, nous pouvons observer des nanoparticules de différentes tailles avec un contraste brillant correspondant à des éléments lourds. Sur les images à grand échelle (figures IV-4 D-F), ces particules sont distribuées sur la surface des films de façon plutôt homogène, ils se présentent sous une forme plutôt sphérique.

Cependant il est possible de trouver des regroupements de particules à une plus grande échelle (agglomérats) qui apparaissent comme étant de plus grandes tailles comme c'est le cas

pour l'échantillon Co(1.76Å)-DLC-2.5-5.2-T°C . Néanmoins, sur les images enregistrées à plus petite échelle (figures IV-4-D-F), la distribution de tailles de l'ensemble des nanoparticules n'est pas répartie tout à fait de façon aléatoire sur la surface du film pour les trois échantillons Co(1.85Å)-DLC-2.5-4.1-T°C / Co(1.76Å)-DLC-2.5-5.2-T°C / Co(1.47Å)-DLC-2.5-6.3-T°C, avec des densités de particules autour de 175; 3590 et 2203 particules / μm^2 , respectivement.

La formation des nanoparticules de Co sur la surface du DLC ne dépend pas de la fluence laser utilisée pour préparer nos films puisque les trois échantillons imagés diffèrent par leur fluence essentiellement entre 4.1 J/cm² et 6.3 J/cm². Nous observons cependant que l'échantillon Co(1.47Å)-DLC-2.5-6.3-T°C préparé à F= 6,3 J/cm² présente une distribution en taille des particules plus fine, autour d'un maximum d'environ 5 nm, alors que les deux autres échantillons (Co(1.85Å)-DLC-2.5-4.1-T°C et Co(1.76Å)-DLC-2.5-5.2-T°C) préparés à 4,1 et 5,2 J/cm², respectivement, présentent une distribution en taille des particules plutôt symétrique autour d'un maximum d'environ 22 nm et 20 nm, respectivement (figures IV-4 G-H). La taille des nanoparticules du cobalt ne varie pas avec la fluence laser, cependant on peut noter que l'échantillon à haute fluence présente un aspect plus « laiteux » que les deux autres échantillons où les particules se détachent nettement du fond du substrat. Cela peut être expliqué par le fait que le film Co-DLC préparé à 6.3 J/cm² est dans la zone de grande densité, donc un maximum de sites sp³ qui sont peu affectés par les recuits thermiques, ce qui est moins le cas des deux autres films. Le processus de diffusion en surface des atomes ou des petits agrégats de cobalt peut en être affecté. Par ailleurs les échantillons restent homogènes : on ne constate pas de délamination du film. Le recuit thermo-catalytique permet ainsi de réduire la contrainte de compression interne. Outre la possibilité d'une diffusion variable, on peut également s'interroger sur la formation de carbures de cobalt qui est prévue dans le diagramme de phase Co-C. Ces phases sont possiblement décomposées en présence d'hydrogène pour donner des particules de Co essentiellement métalliques, mais qui peuvent coexister avec du carbure de cobalt Co-C (ou CoC₂).

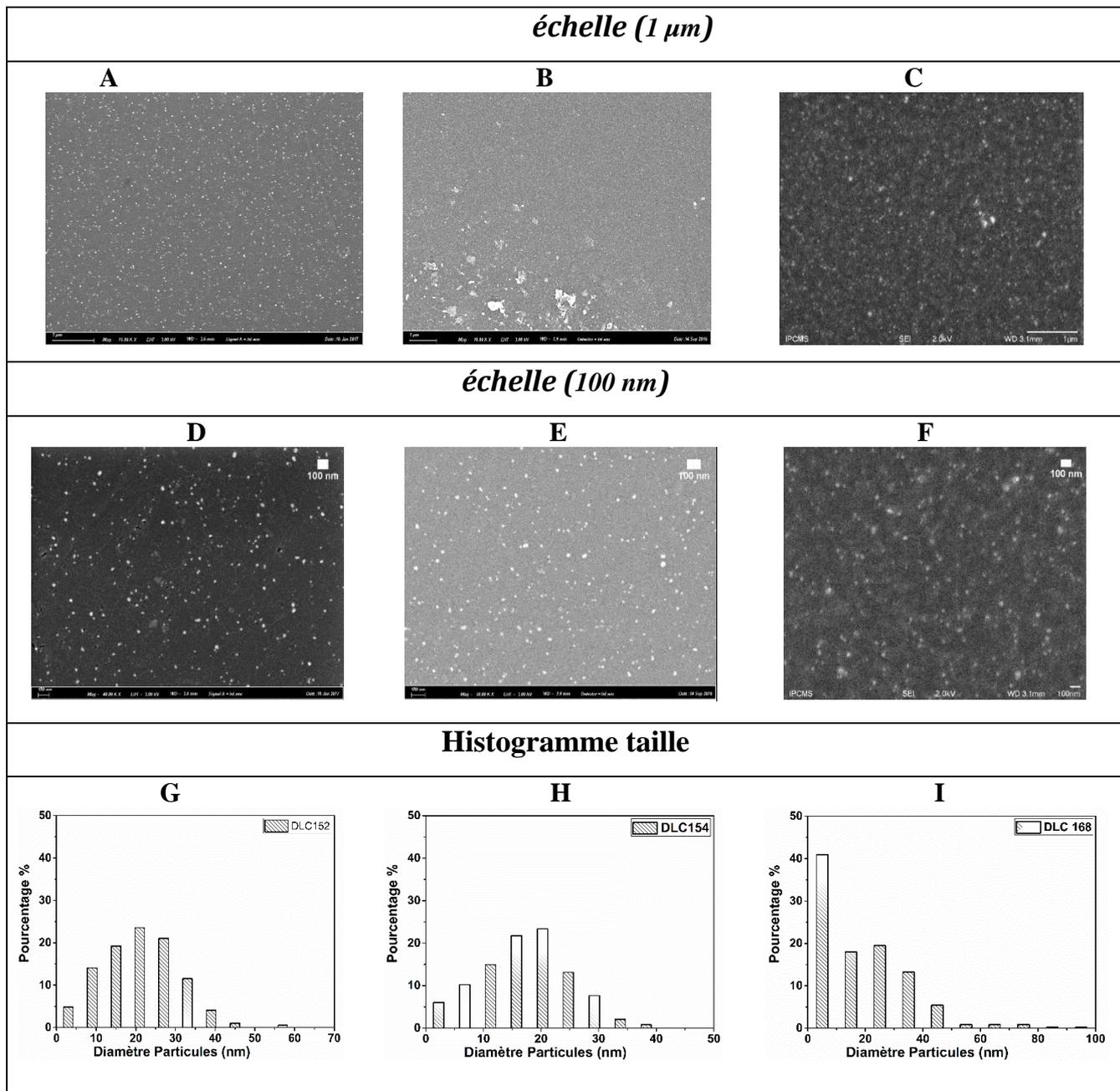


Figure IV-4 : Images A-C) Images MEB des films $\text{Co}(1.85\text{\AA})\text{-DLC-2.5-4.1-T}^\circ\text{C}$ / $\text{Co}(1.76\text{\AA})\text{-DLC-2.5-5.2-T}^\circ\text{C}$ / $\text{Co}(1.47\text{\AA})\text{-DLC-2.5-6.3-T}^\circ\text{C}$, D-F) Images (fort grandissement, échelle 100 nm), et G-I) Histogrammes associés qui représentent le pourcentage de particules de Co en fonction de leur diamètre.

IV.4.1.2 Films Fe-DLC-2.5-F-800°C :

La taille et le nombre de particules présentes dans les films DLC diffèrent aussi selon le type de métal incorporé dans le film. Les figures IV-5 A- représente les images MEB des échantillons $\text{Fe}(1.97\text{\AA})\text{-DLC-2.5-4.1-T}^\circ\text{C-H}_2$ / $\text{Fe}(1.77\text{\AA})\text{-DLC-2.5-5.2-T}^\circ\text{C-H}_2$ / $\text{Fe}(2.73\text{\AA})\text{-DLC-2.5-5.6-T}^\circ\text{C-H}_2$ prises après un recuit thermique à 700°C sous hydrogène (sous une pression de 10^{-5} mbar), et leur histogramme associé. L'épaisseur équivalente du fer évaporé sur la surface de ces films, mesurée par RBS, est de 2; 1.77 et 2.6 Å. Comme illustré sur la

figure IV-5-A-C, les images prises à un échelle de 200 nm révèlent que les nanoparticules de Fe ne sont pas dispersées de façon homogène. Cela est très net sur les images de la figure IV-5-C. L'image MEB du film Fe(2.73Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H₂ montre que quelques nanoparticules sont partiellement immergées dans la surface du DLC. Nous observons aussi sur cette image que la distribution est inhomogène (avec une densité de particules autour de 1470 particules /μm²) et que la tendance des distances inter-particules est devenue courte avec l'augmentation de la densité du Fe (2.6 Å), ainsi que de nombreuses particules sont proches les unes des autres pour former des nanoparticules se rassemblant en îlots. Les images MEB de Fe(1.97Å)-DLC-2.5-4.1-T°C-H₂ et Fe(1.77Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H₂ présentent une distribution relativement plus uniforme avec des densités de particules autour de 440 et 981 particules/μm², respectivement. A nouveau ces échantillons diffèrent essentiellement par une fluence variant de 4.1 J/cm² à 5.7 J/cm². Dans ces conditions la discussion présentée dans le cas des nanoparticules de Cobalt reste valable pour le fer, encore plus même car la stabilité du carbure de fer est encore plus grande (Fe₃C). Il faut noter que la densité augmente fortement avec la fluence, aussi bien avec le fer qu'avec le cobalt. Les histogrammes situés sous les images MEB (figure IV-5-D-F) représentent l'historgramme des distributions de taille des nanoparticules (nm) associés à ces trois films. Nous constatons que la taille des nanoparticules du fer varie de façon proportionnellement inverse avec la fluence laser, comme dans cas des nanoparticules du cobalt. On obtient une distribution en taille plus fine, autour d'un maximum d'environ 13 nm pour le film Fe(2.73Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H₂ préparé à F= 5,6 J/cm², tandis que les deux autres échantillons (Fe(1.97Å)-DLC-2.5-4.1-T°C-H₂ / Fe(1.77Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H₂) préparés à 4,1 et 5,2 J/cm², respectivement, présentent une distribution en taille des particules autour d'un maximum d'environ 55 nm et 32,5 nm, respectivement. Les maximas de diamètre sont plus élevés avec le fer qu'avec le cobalt (autour de 40-60 nm au lieu de 20-25 nm pour le cobalt, mais la densité des particules est moindre avec le fer qu'avec le cobalt. Des explications plus approfondies de ces observations nécessiteraient sans aucun doute une étude de la distribution des nanoparticules dans les films DLC en fonction du pourcentage du métal évaporé en surface des films.

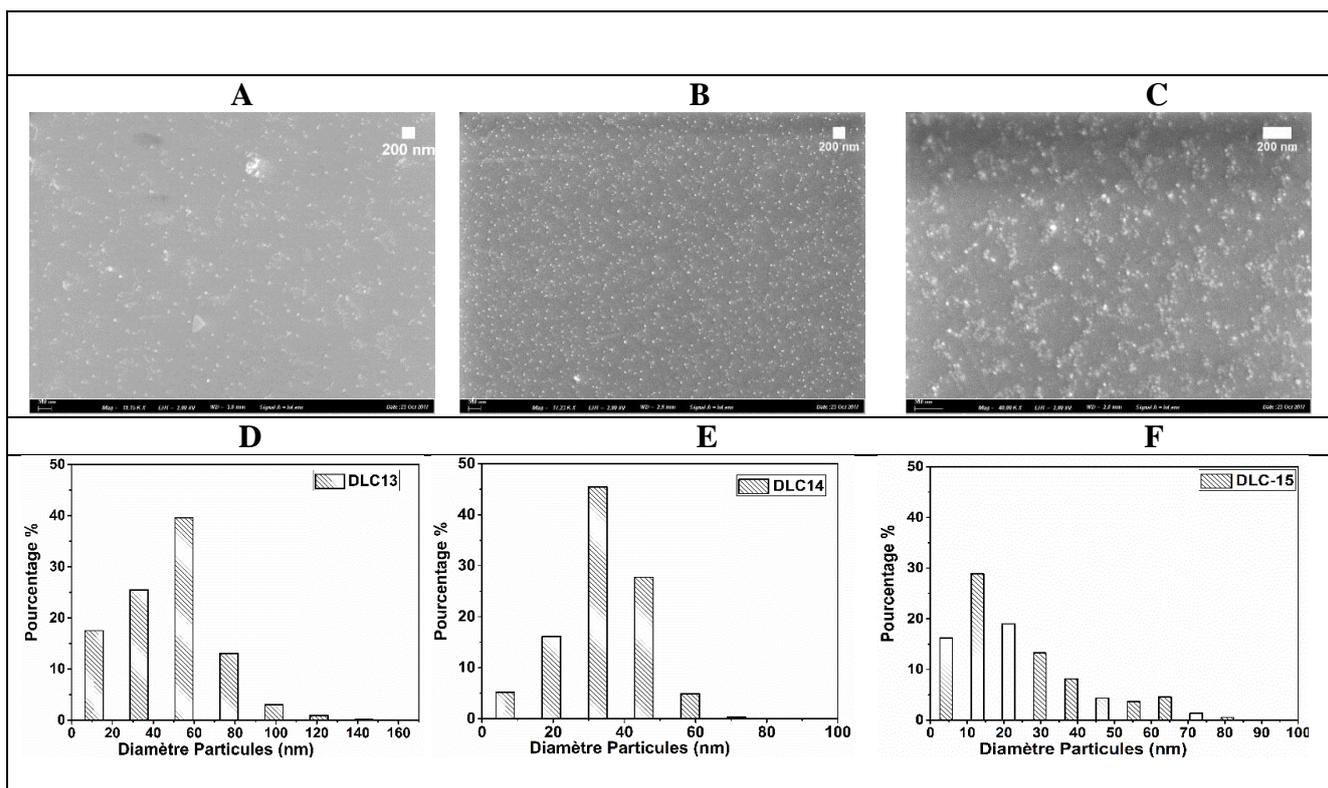


Figure IV-5 A-C) Images MEB des films $Fe(1.97\text{\AA})\text{-DLC-2.5-4.1-T}^\circ\text{C-H}_2$ / $Fe(1.77\text{\AA})\text{-DLC-2.5-5.2-T}^\circ\text{C-H}_2$ / $Fe(2.73\text{\AA})\text{-DLC-2.5-5.6-T}^\circ\text{C-H}_2$ enregistrées avec une échelle de 200 nm ; D-F) histogrammes associés à ces images donnant le pourcentage de particules de Fe en fonction de leur diamètre.

IV.4.1.3 Films Ni-DLC-2.5-F-800°C :

Les figures IV-6-A-C présentent des images MEB des films Ni(1.3)-DLC-5-4.1-RT, Ni(1.8)-DLC-5-5.6-800-H₂ et Ni(1.55)-DLC-2.5-5.6-800-H₂ sur lesquels nous avons déposé par MBE une fine couche de nickel d'une épaisseur équivalente de 1,3; 1,8 et 1,5Å, respectivement. L'échantillon Ni(1.3)-DLC-5-4.1-RT n'a pas été traité thermiquement tandis que les deux autres échantillons ont subi des recuits jusqu'à 800°C sous une légère pression d'hydrogène (10⁻⁵ mbar). Le film Ni(1.3)-DLC-5-4.1-RT ne présente aucune particule visible de nickel sur sa surface, tandis que les deux films Ni(1.8)-DLC-5-5.6-800-H₂ et Ni(1.55)-DLC-2.5-5.6-800-H₂ traités thermiquement à 800°C présentent une distribution plutôt inhomogène avec des densités de particules autour de 1240 et 1842 particules/μm², respectivement. On met ainsi bien en évidence que la formation des particules est associée à un traitement thermique consécutif au dépôt métallique.

D'après les deux histogrammes (figure IV-6-D-E), on constate que l'augmentation de l'épaisseur du film de DLC et la teneur en Nickel, les deux paramètres qui différencient les

deux échantillons Ni(1.8)-DLC-5-5.6-800-H2 et Ni(1.55)-DLC-2.5-5.6-800-H2 modifient la distribution en taille du nickel. Plus le film DLC est faible d'épaisseur plus cette distribution sera fine autour d'un maxima à 30nm, tandis que la taille moyenne des nanoparticules de nickel passe par une distribution plus large et par un large maximum entre 15 et 30 nm de taille moyenne de particules. Il est probable cependant que la plus haute teneur en nickel dans le premier cas ne peut expliquer ce comportement, donc il est probable que l'épaisseur du film DLC explique ces différences.

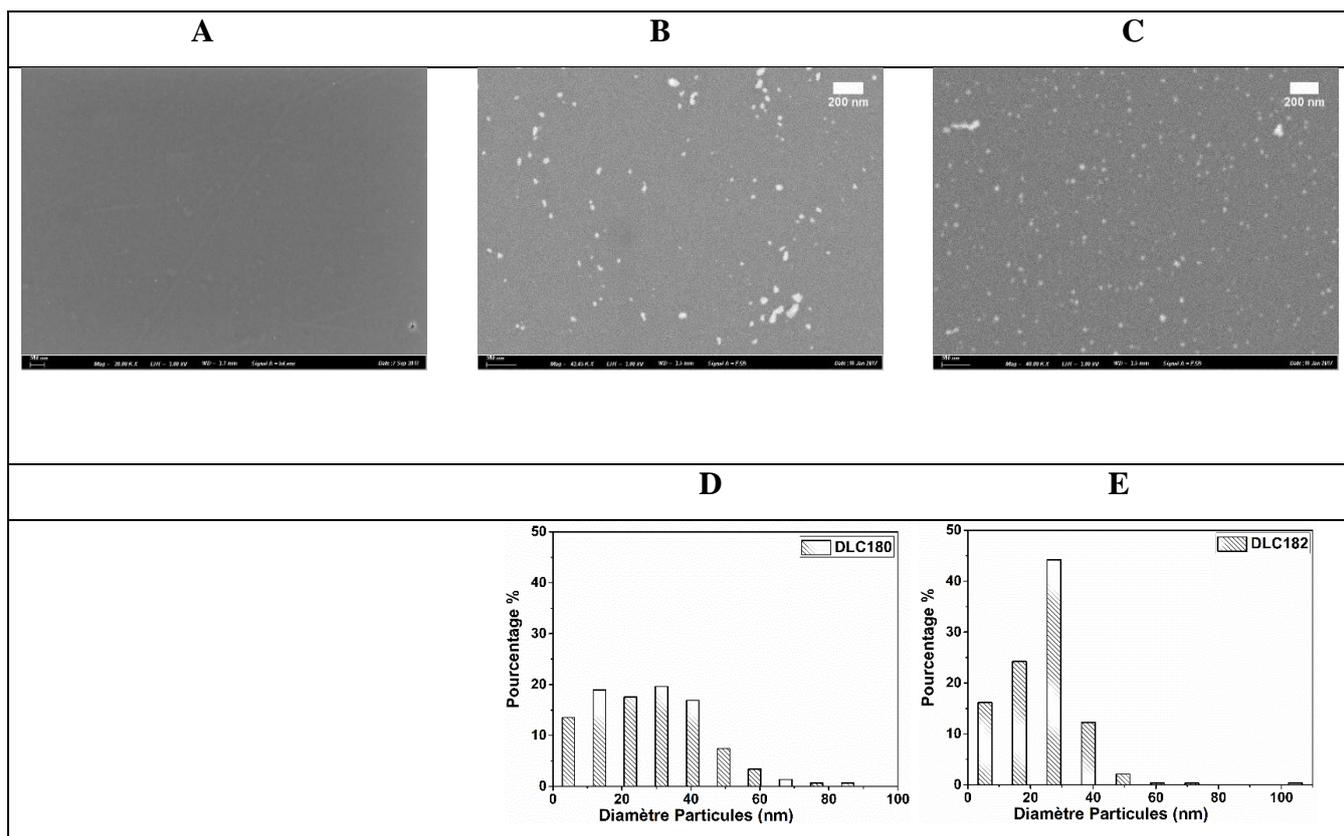


Figure IV-6: A-C) Images MEB des films Ni(1.3)-DLC-5-4.1-RT, Ni(1.8)-DLC-5-5.6-800-H2 et Ni(1.55)-DLC-2.5-5.6-800-H2 enregistrées avec une échelle de 200 nm, D-E) Histogrammes associés des échantillons Ni(1.8)-DLC-5-5.6-800-H2 et Ni(1.55)-DLC-2.5-5.6-800-H2, respectivement, représentant le pourcentage de particules de Ni en fonction de leur diamètre.

IV.5 Spectroscopie Raman

Les films Métal/DLC/quartz préparés dans différentes conditions ont été analysés après différents traitement thermo-catalytique par spectroscopie Raman. L'ensemble de spectres Raman de cette étude est représenté dans l'annexe III. La figure IV-7-A montre un exemple d'une séquence de spectres Raman du film Co(1.47)-DLC-2.5-6.3-T-H₂ dans la plage des traitements thermo-catalytiques 500°C < T < 800°C ainsi que le spectre initial du film (non recuit). Les spectres Raman des films Métal/DLC sont à peu près similaires avec les spectres

Raman des films DLC sans métal. En plus de la bande large et complexe observée dans la plage 1100-1650 cm^{-1} , caractéristique des modes de vibration du carbone, une autre contribution apparaît sur les spectres Raman des films Co-DLC et Ni-DLC, elle est absente sur les films Fe-DLC, dans la plage 2680-2720 cm^{-1} , qui est attribué au mode de vibration 2D faisant intervenir une double résonance. Cette contribution est caractéristique de la mise en ordre des plans graphènes entre eux, donc dans la direction normale \mathbf{c} à la surface et caractérisée par une longueur caractéristique L_c . Les films Fe-DLC ne présentent pas ce nouveau mode de vibration dans cette plage de nombres d'onde et dans les conditions de traitement thermocatalytiques définies ci-dessus.

Le pic 2D provient d'un processus résonant impliquant deux phonons de vecteur d'onde opposé, il apparaît vers 700°C et son intensité augmente à 800°C. L'observation de ce pic (forme, intensité, largeur à mi-hauteur) permet de déterminer avec précision le nombre de couches de graphène ordonnées présentes dans un échantillon. En effet la forme de la bande 2D change remarquablement en fonction du nombre de couches ordonnées comme la montre la figure IV-7-B [26]. Ce mode de vibration est d'une faible intensité comparée au deux autres modes majeurs G et D. C'est pourquoi nous n'avons pas fait une étude systématique de son évolution avec l'augmentation de la température de recuit, par contre nous l'avons pris en considération lorsque nous avons fait des ajustements par déconvolution des spectres Raman comme la montre la figure IV-7-C. Il convient de souligner que le graphène monocouche ou multicouches ordonné peut également être identifié en analysant le rapport d'intensité des bandes I_{2D} / I_G . Le rapport I_{2D} / I_G de ces bandes pour du graphène monocouche de haute qualité (sans défaut) est égal à 2 et le pic 2D est considérée comme un pic unique symétrique avec une largeur totale à mi-hauteur (FWHM) d'environ 30 cm^{-1} [27]. La figure IV-7-D montre un exemple de la variation d'intensité du ratio d'intensité I_{2D} / I_G des films Co(e_M)-DLC-2.5-F-T-H₂ ou UHV (correspondant à $e_M=1.85$; 1.76 ; 1.47Å et F= 4.1; 5.2; 6.3J/cm³, respectivement) en fonction de recuits thermo-catalytiques. On peut voir sur les spectres Raman de ces trois films que le pic 2D est asymétrique et que le ratio d'intensité I_{2D} / I_G atteint un maximum de 0.2; 0.15 et 0.12 après un recuit à 800°C pour les trois films, respectivement. On peut noter que la contribution 2D est plus faible à 600°C pour l'échantillon à haute fluence (6.3 J/cm²), mais qu'elle devient la plus intense à 800°C. Cela signifie que le cobalt utilisé comme catalyseur joue un rôle important dans l'accélération du cycle de graphitisation et la transformation partielle ou complète du carbone amorphe en fine couche graphitique et qu'elle se fait à plus basse température comparée au film DLC sans métal. Un autre indice d'une graphitisation

accélérée c'est la moindre largeur des contributions D et G telle qu'elle est mise en évidence sur le spectre de l'échantillon Co(1.47)-DLC-2.5-6.3-800-H2 de la Figure IV-7-A.

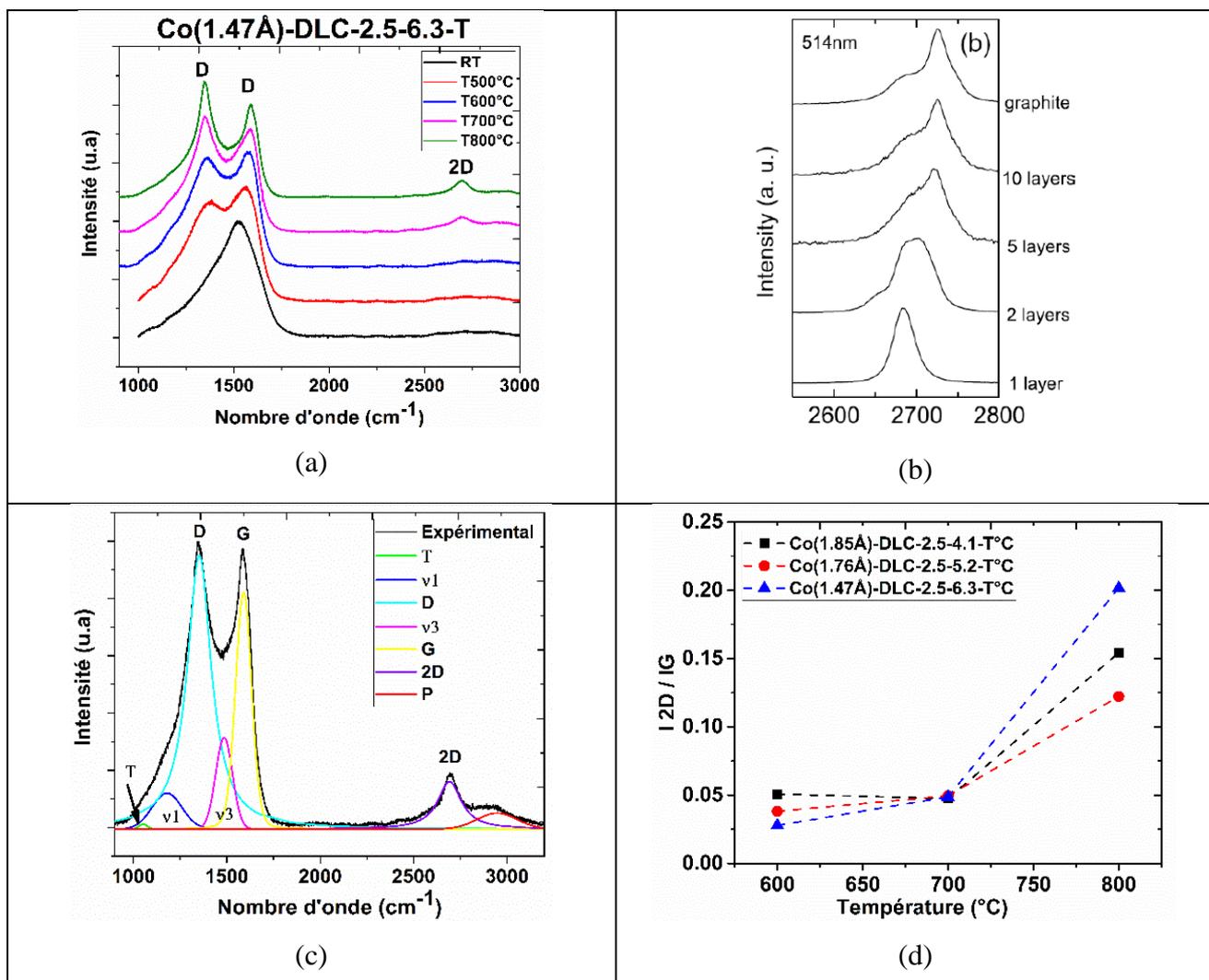


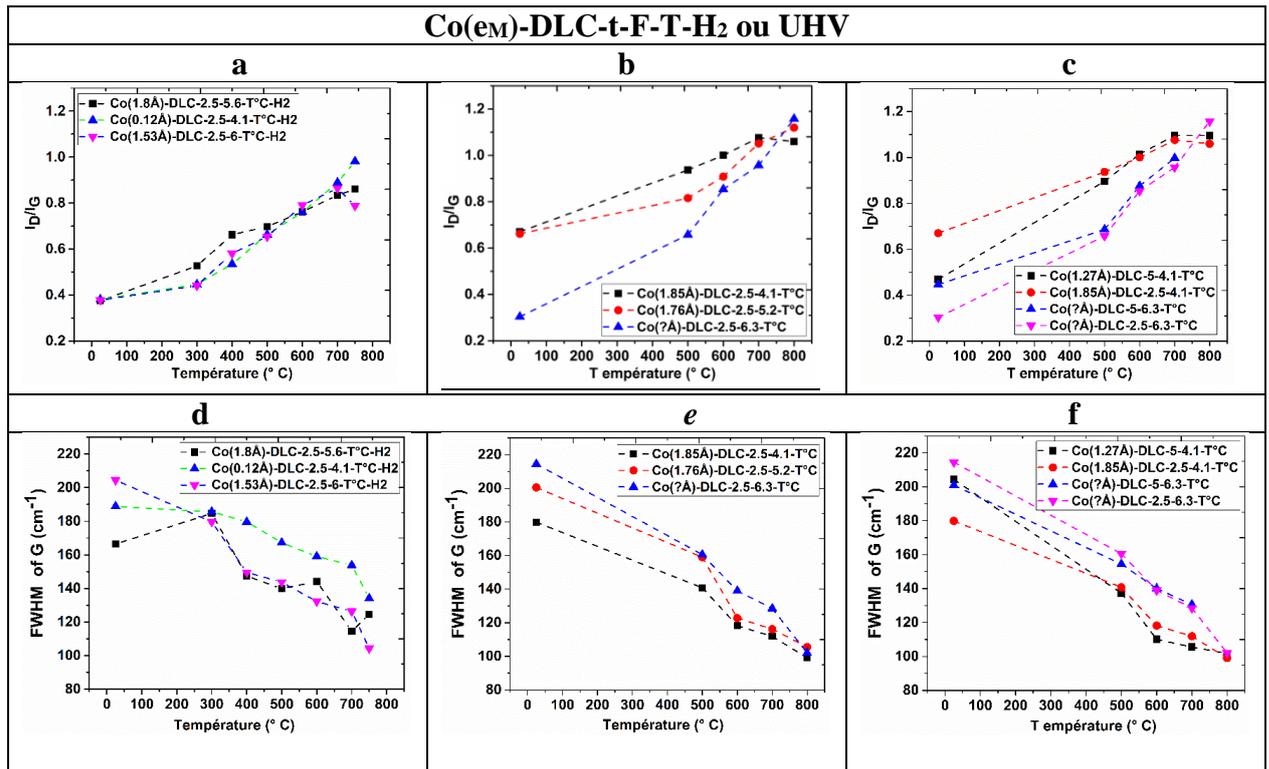
Figure IV-7: A) Séquence de spectres Raman de l'échantillon Co(1.47)-DLC-2.5-6.3-T-H2 à différentes températures de traitement thermocatalytique; B) Représentation de la variation du pic 2D du graphène lorsque le nombre de couches de graphène ordonnées [26], C) Exemple de décomposition d'un spectre Raman, d) Variation du rapport I_{2D}/I_G des films Co($e\text{\AA}$)-DLC-2.5-F-T°C ($e=1.85 ; 1.76 ; 1.47\text{\AA}$ et $F= 4.1 ; 5.2 ; 6.3\text{J/cm}^3$), respectivement.

Cette observation est confortée par les données issues de l'analyse spectrale des échantillons Me/DLC-t-F-T-H2 ou UHV pour Me = Co, Fe, Ni : Largeur à mi-hauteur des pics G (FWHM) et rapport des intensités des bandes I_D/I_G . Elles nous donnent des informations sur le processus de cyclisation du carbone sp² de taille nanométrique et au-delà, lorsque l'on part d'un film amorphe ta-C préparé à température ambiante. Les figures IV-8-A-B-C présentent les rapports des intensités I_D / I_G et FWHM_G des spectres Raman des échantillons Co-DLC-t-F-T-H2 ou UHV ; Fe-DLC-t-F-T- H2 ou UHV ; Ni-DLC-t-F-T- H2 ou UHV préparés dans la gamme

des fluences F de 4.1 J/cm^2 à 9 J/cm^2 , et traités thermiquement, sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène, dans la plage des température $300^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$. Les rapports des intensités I_D/I_G et FWHM_G sur cette figure présentent un comportement assez similaire, quelle que soit le métal utilisé. Les rapports I_D/I_G des échantillons Co- ; Fe- ou Ni(e)-DLC-t-F-T- H_2 à la température ambiante sont légèrement différents comparés aux échantillons Co ; Fe où Ni-DLC-t-F-T--UHV qui présente un écart plus évident. La transformation et la croissance de carbone d'hybridation sp^2 en cycles graphitiques commencent dès un premier recuit thermo-catalytique à 300°C (sous ou sans H_2) pour les films Co-DLC et Ni-DLC et dès 400°C pour les films Fe-DLC par une augmentation significative du rapport I_D/I_G . Aucune saturation de ce rapport ne se produit, même après un recuit thermique à 800°C . Ceci est une différence significative avec les films DLC-t-F-T $^\circ\text{C}$ sans métaux où une saturation du rapport se produit. Le FWHM_G sur l'ensemble des films se rétrécit de façon significative, descendant jusqu'à 100 cm^{-1} et en dessous pour le cobalt et le fer, tandis que les échantillons Fe(e_M)-DLC-t-F-T- H_2 ou UHV donnent des bandes larges. Cela indique une forte relaxation des distorsions et normalement une diminution du désordre à 800°C , mais ces valeurs restent élevées et suggèrent que ces films restent très désordonnés, quelle que soit le type et l'équivalent épaisseur du métal utilisée dans cet intervalle de température. L'effet de la fluence peut s'observer sur la figure IV-8A a-b-c et d-e-f, Figure IV-8B a et Figure IV-8C b-c et e-f pour les échantillons Co(e_M)-DLC-t-F-T- H_2 ou UHV, Fe(e_M)-DLC-2.5-F-T- H_2 et Ni(e_M)-DLC-5-F-T respectivement, avec $4.1 < F < 6.0 \text{ J/cm}^2$ où le rapport I_D/I_G et la largeur FWHM sont d'autant plus grand et d'autant plus faible que la fluence est faible. Dans ces deux cas, ces effets tendent cependant à s'amenuiser à hautes températures. Ceci est valable aussi bien pour le cobalt que pour le fer. L'évolution en fonction de la fluence peut s'expliquer par la présence initiale très forte de sites de carbone hybridé sp^2 qui favorisent avec les traitements thermocatalytiques une graphitisation plus rapide. Il faut noter cependant une différence entre le fer et le cobalt. Dans le premier cas l'augmentation de la bande D est immédiate dès 300°C , alors qu'avec le fer il faut attendre 400°C et au-delà pour observer une augmentation significative de la bande D. L'effet de l'épaisseur peut s'observer sur la Figure IV-8A c pour les échantillons Co(e_M)-DLC-t-F-T avec $t = 2.5$ et 5 nm , respectivement. Si les différences initiales sont notables initialement, le rapport I_D/I_G et la largeur FWHM sont très proches pour les deux échantillons dès que les traitements thermocatalytiques sont mis en œuvre. L'effet de la quantité de métal peut être observé sur la Figure IV-8B-c et f sur les échantillons Fe(e_M)-DLC-2.5-9-T-UHV avec $e_M = 0.088$ et 0.141 nm , respectivement. On observe un effet de la concentration du métal avec une augmentation du rapport I_D/I_G et une diminution du FWHM avec la concentration de métal,

mais cet effet tend à s'amenuiser à haute température. Dans tous les cas les largeurs des contributions Raman restent élevées en présence de fer. Ce n'est pas le cas du Nickel où l'on retrouve comme le cobalt une croissance continue du rapport ID/IG, des largeurs autour de 100 cm^{-1} après un recuit à 600°C (Figure IV-8-a, b et d, e). Cependant pour la série Ni(e_M)-DLC-1-F-T-UHV À très faibles épaisseur il apparait un seuil significatif au-delà de 400°C pour observer une augmentation du rapport ID/IG et une diminution de la FWHM (Figure IV-8-c et f). Cela met nettement en évidence l'effet de très faibles épaisseurs de la couche DLC.

A) Co-DLC-t-F-T°C



B) Fe(e_M)-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV

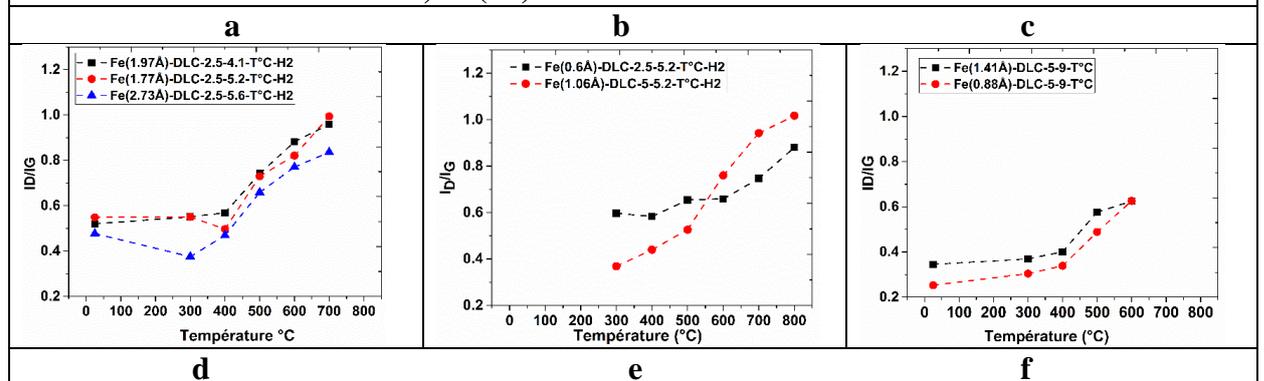
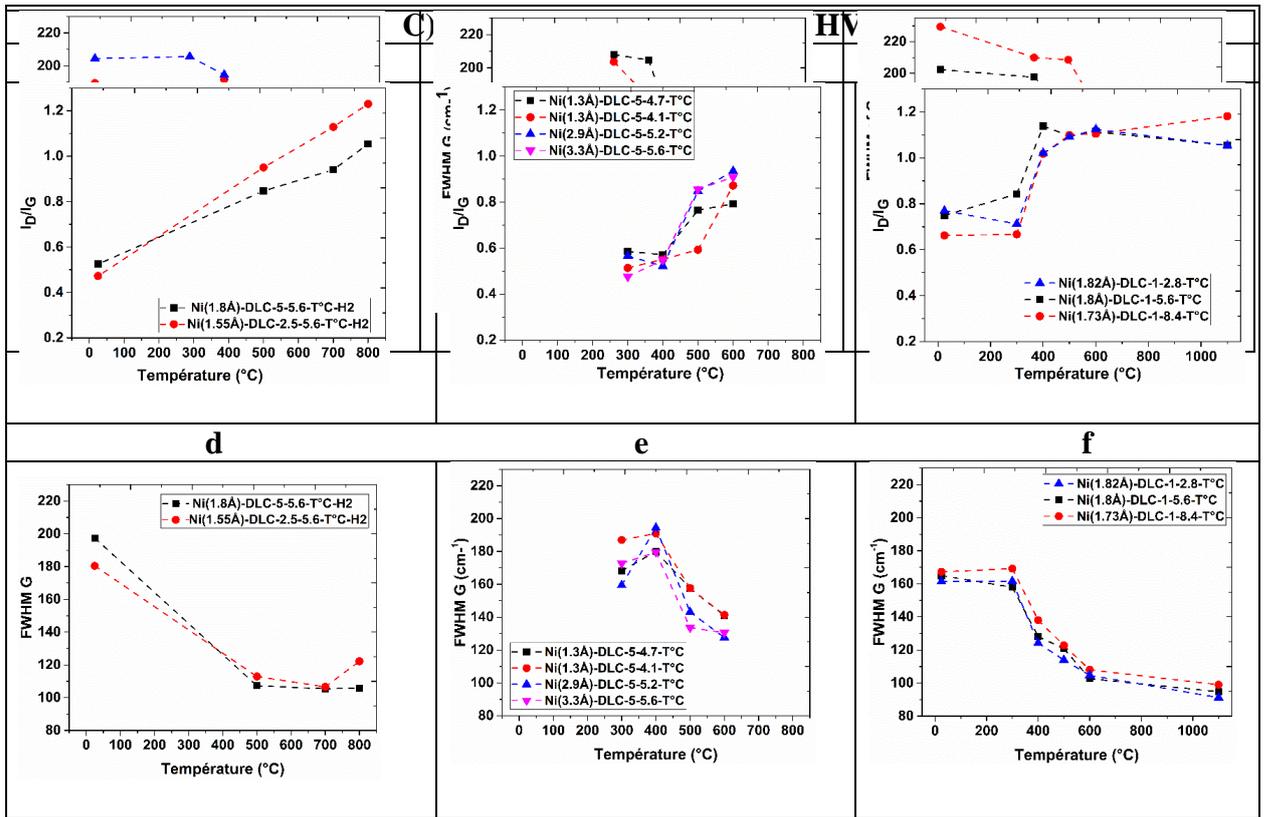
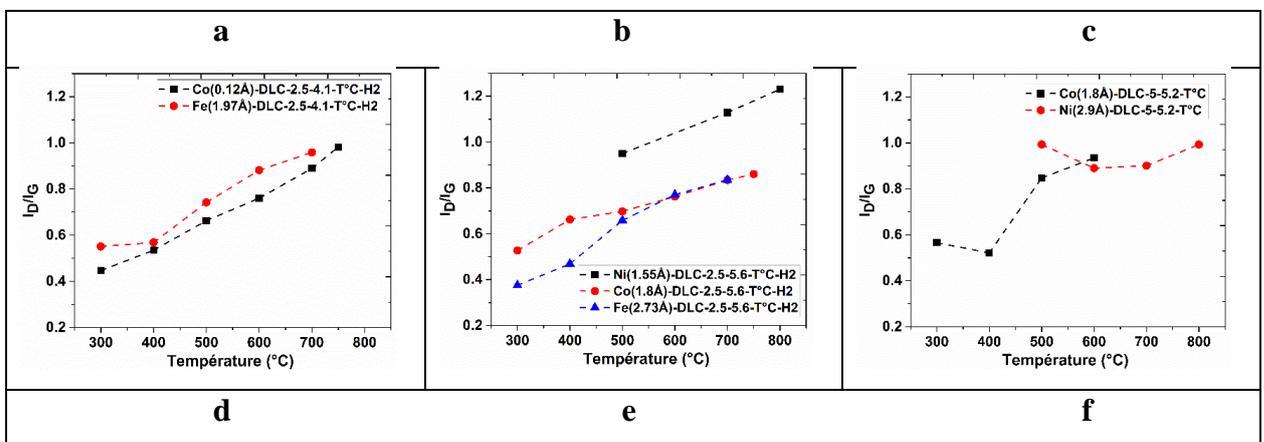


Figure IV-8 Variation du rapport ID/IG et $FWHM_G$ des films :A) Co-DLC-t-F-T°C ; B) Fe-DLC-t-F-T°C ; C) Ni-DLC-t-F-T°C préparés dans la gamme des fluences 4.1 à 9 J/cm^2 , et traités



thermiquement, sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène, dans la plage des température $300^{\circ}\text{C} < T < 1100^{\circ}\text{C}$

Nous pouvons conclure cette étude par une comparaison entre les différents films Métal-DLC préparés dans les mêmes conditions de dépôts et recuits thermiquement dans la gamme des températures $300^{\circ}\text{C} < T < 800^{\circ}\text{C}$, sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène (UHV) (Co(0.12Å)-DLC-2.5-4.1-600-H₂ vs Fe(1.97Å)-DLC-2.5-4.1-600-H₂; Co(1.8Å)-DLC-2.5-5.6-600-H₂ vs Ni(1.55Å)-DLC-2.5-5.6- $T^{\circ}\text{C}$ -H₂ et Fe(2.73Å)-DLC-2.5-5.6-600-H₂; et Co(1.8Å)-DLC-5-5.2-600- $T^{\circ}\text{C}$ vs Ni(2.9Å)-DLC-5-5.2-600- $T^{\circ}\text{C}$). On observe sur la Figure IV-9 que les films Ni(1.55Å)-DLC-2.5-5.6-600-H₂ et Ni(2.9Å)-DLC-5-5.2- $T^{\circ}\text{C}$ -UHV indiquent une meilleure cyclisation en domaines graphitiques avec le nickel qu'avec le cobalt ou le fer.



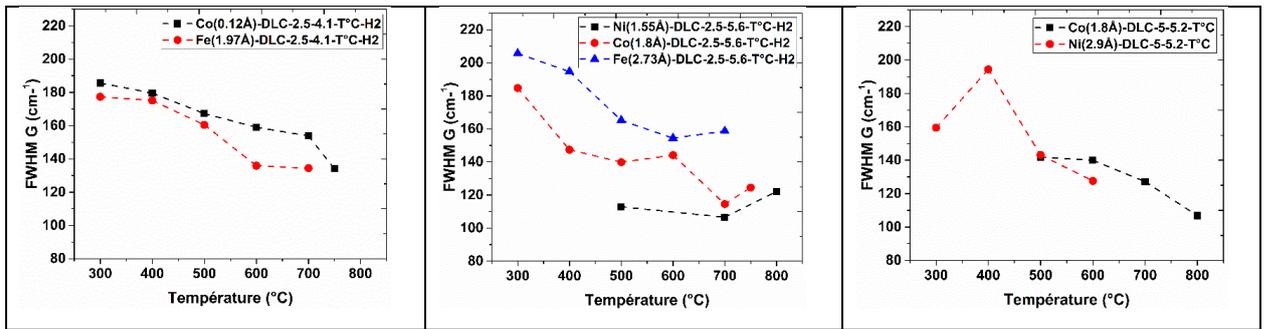


Figure IV-9 Comparaison du rapport ID/IG et $FWHM_G$ de différents films Métal-(Co; Fe- et Ni)-DLC préparés dans les mêmes conditions de dépôts et recuits thermiquement dans la gamme des températures $300^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$, sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène (UHV)

IV.6 Propriétés des films en conductivité de transparence

IV.6.1 UV-VIS :

En général, les spectres UV-VIS des films Métal(eM)-DLC-t-F-T-H2 ou UHV montrent une bonne transmittance dans la région visible des spectres mais leur transmittance baisse dans la région UV. La figure IV-10 montre comme exemple une série de spectres de transmittance dans la plage UV – visible de 250 à 800 nm, concernant le film Co(1.8Å)-DLC-2.5-5.6-T-H2 recuit thermo-catalytiquement sous une légère pression d'hydrogène dans la plage des températures $300^\circ\text{C} < T < 750^\circ\text{C}$, ainsi que le spectre initial du film avant recuit donnant une transmittance totale autour de 92-93% comme cela est reporté sur les films sans métal dans le chapitre III. Le recuit thermo-catalytique permet une réorganisation structurale des sites carbone Csp^2 autour de domaines graphitiques absorbant la lumière et il en résulte une diminution nette de la transmittance d'environ 10% à 550 nm à partir du deuxième recuit à 400°C . Tous les autres échantillons Métal-DLC présentent des spectres assez similaires, avec comme caractéristique générale une dégradation de la transmittance avec l'augmentation de la température. Des séries de spectres sont reportées en annexe IV.

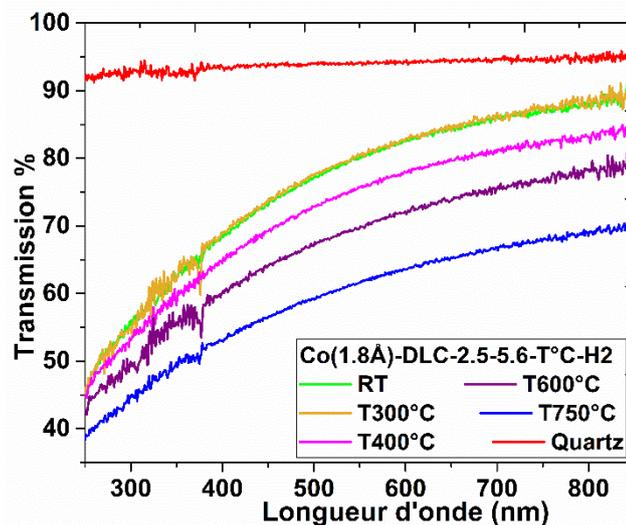
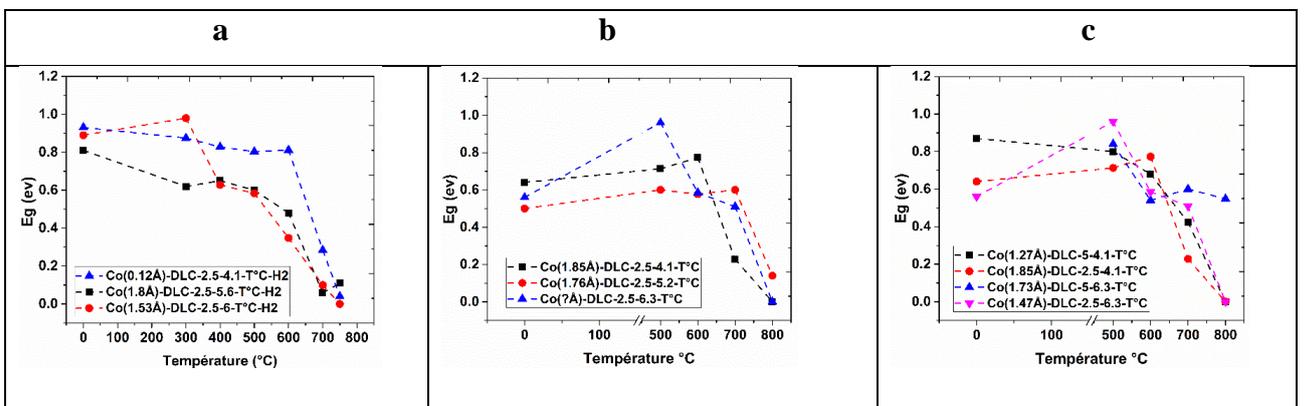


Figure IV-10 : Variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde du film Co(1.8Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H₂ recuit thermo-catalytiquement dans la plage des températures 300°C < T < 750°C, ainsi que le spectre initial du film avant recuit.

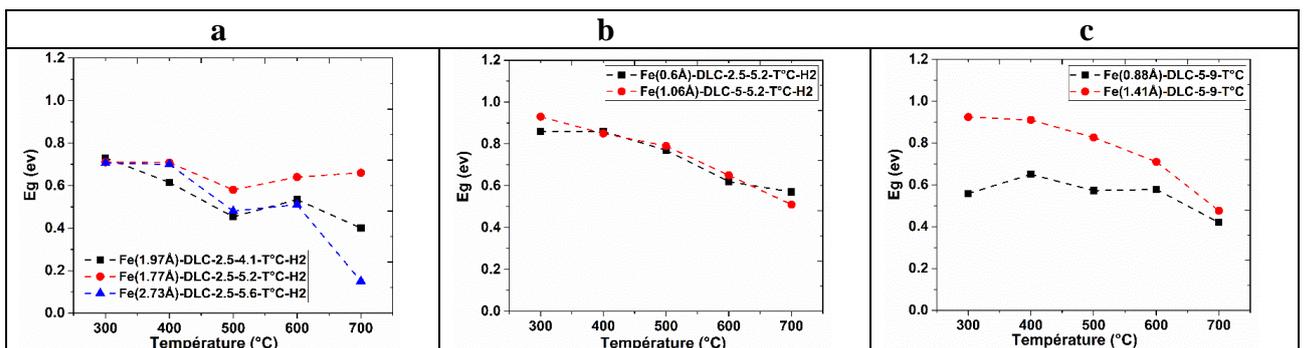
Les figures IV-11-A-B-C présentent la variation du gap optique des échantillons Co-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV ; Fe-DLC-t-F-T-H₂ ; Ni-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV préparés dans la gamme des fluences de 4.1 J/cm² à 9 J/cm², et traités thermiquement sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène, dans la plage des température 300°C < T < 1100°C. Nous observons que le gap diminue globalement avec des traitements thermiques croissants, quelle que soit l'épaisseur du film, la nature et l'équivalent épaisseur eM du métal et il devient même nul pour certains films : Co-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV et Ni-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV recuit avec ou sans H₂ à 800°C. Cette diminution signifie qu'une grande transformation au niveau de la structure de bande électronique du film se produit lorsqu'on augmente la température. En effet, elle est due à la formation des clusters graphitiques sp² par un processus de graphitisation, où les sites sp² se regroupent en un cycle de six atomes de carbone pour former des clusters planaires. Lorsque E_g = 0, on peut considérer que ces clusters ne sont plus isolés, mais jointifs et on attend de ce matériau un comportement métallique. Comme nous l'avons vu dans le troisième chapitre, le gap optique est dépendant de la densité des états π et π* sur les sites sp². Le band gap varie de façon inversement proportionnelle avec la taille du cluster qui augmente, donc avec l'augmentation de la température des recuits thermiques. Ce point a déjà été discuté dans le chapitre III, mais ce processus se produit à des températures plus basses comparées aux films DLC sans métal. Ceci traduit clairement un effet catalytique des métaux de transition déposés qui accélère la formation de domaines aromatiques, absorbant fortement la lumière. Outre la croissance des domaines graphitiques qui permet le rapprochement et la coalescence des clusters pour former des domaines graphitiques. On observe une mise en ordre de ces domaines graphitiques à haute température, qui se traduit par l'apparition de la bande 2D sur les spectres Raman et une moins grande largeur de la FWHMG. D'autres évolutions sont mises en évidence par les Figures IV-11. La fluence, la concentration variable en Co, la présence ou non d'hydrogène jouent peu de rôle dans la convergence vers 700-750°C des domaines graphitiques vers des domaines jointifs (Figure IV-11Aa-b). Par contre une grande épaisseur du film DLC retarde cette convergence, surtout si la fluence est forte vers 6.3 J/m². Un film initialement fortement hybridé et préparé à la fluence optimum pour l'hybridation sp³ du carbone reste même à 800°C fortement semi-conducteur avec un gap de 0.5 eV (Figure IV-11-A-c). D'une manière générale le fer présente une convergence moins forte vers un band gap nul et la convergence n'a pas lieu avant plus de 700°C en général. Seul l'échantillon Fe(0.273)-DLC-2.5-5.6-700-H₂ présente un band gap nul dès 700°C (Figure IV-11-B-a). L'effet de

l'épaisseur du film DLC est nul, à la différence du Co, et le comportement est identique quelle que soit la concentration de métal à hautes températures. Le cas du nickel est aussi assez singulier, mais la convergence vers un band gap nul à haute température est établie surtout lorsque la concentration en nanoparticules de nickel est grande comme c'est le cas pour les échantillons Ni(2.9)-DLC-5-5.2-T-UHV et Ni(3.3)-DLC-5-5.6-T-UHV (Figure IV-11-C-a). L'épaisseur joue un rôle certain sur l'ouverture de bande comme l'attestent les échantillons Ni(0.18)-DLC-5-5.6-T-H2 et Ni(0.155)-DLC-2.5-5.6-T-H2 (Figure IV-11-C-b) Ni(0.18)-DLC-1-F-T-H2 de la Figure IV-11-C-c les ouvertures de gap sont bien plus faibles et varient de façon erratiques, notamment à basse température).

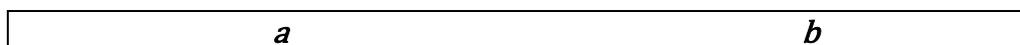
A) Co-DLC-t-F-T-H2 ou UHV



B) Fe-DLC-t-F-T°C- H2 ou UHV



C) Ni-DLC-t-F-T°C - H2 ou UHV



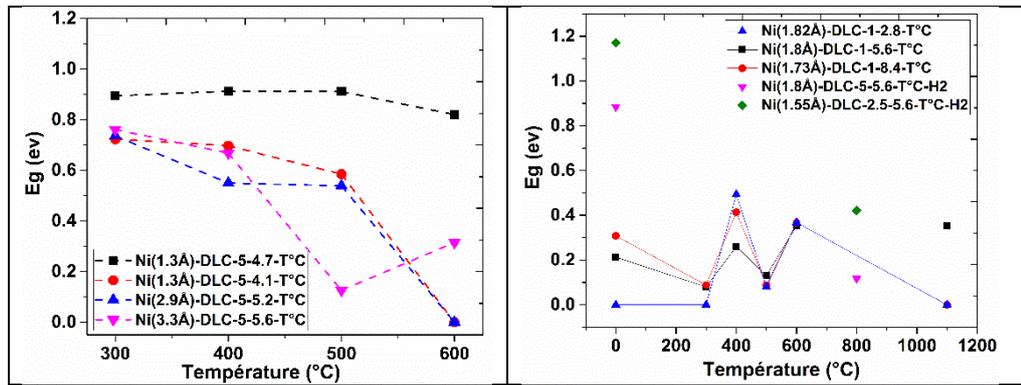
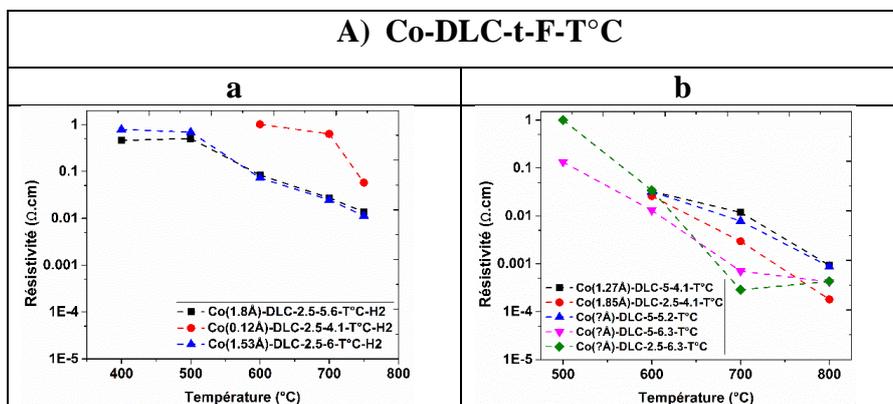


Figure IV-11 Variation du gap optique (eV) des films :A) Co-DLC-t-F-T°C ; B) Fe-DLC-t-F-T°C ; C) Ni-DLC-t-F-T°C préparés dans la gamme des fluences 4.1 à 9 J/cm², et traités thermiquement, sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène, dans la plage des température 300°C < T < 1100°C

IV.6.2 Mesure du transport électrique : (Effet Hall dans la configuration de Van der Pauw)

Les échantillons Métal-DLC, avant tout recuit thermo-catalytique, ne présentaient aucun comportement ohmique sur les spectres I(V), dans la limite de détection (inférieure à 10⁻³ S / cm ou une résistivité de 10³ Ω.cm). Les figures VI-12 illustrent les variations de la résistivité électrique dans des courbes semi-logarithmique, pour les échantillons Co-DLC-t-F-T-H2 ou UHV; Fe-DLC-t-F-T-H2 et Ni-DLC-t-F-T-H2 ou UHV préparés dans la gamme des fluences 4.1J/cm² < F < 9 J/cm², et traités thermiquement sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène, dans la plage des températures 300°C < T < 1100°C. On peut voir sur ces figures que les valeurs des résistivités sont très faibles, comparées aux films DLC sans métal, donc l'effet catalytique du métal sur le transport de ces films est clairement observé. Les résultats montrent qu'une résistance faible, synonyme de transport électrique, apparaît dès 400°C et généralement diminue avec les traitements thermocatalytiques. Ces résistivités des échantillons Métal-DLC présentent des comportements différents selon le traitement thermo-catalytique, avec ou sans hydrogène, le type et l'équivalent épaisseur du métal, et enfin les conditions de dépôts PLD (fluence et temps de dépôt). Les échantillons recuits thermo-catalytiquement sans H₂ ont des résistivités qui diminuent d'environ un ordre de grandeur à 800°C, comparé aux échantillons recuits thermo-catalytiquement sous une légère pression d'hydrogène H₂, avec des valeurs autour de 7*10⁻⁵ Ω.cm, 2*10⁻⁴ Ω.cm et 2.5*10⁻⁴ Ω.cm pour les échantillons Ni()-DLC-1-F-T-H2 ou UHV préparés aux fluences F= 2.8; 5.6 et 8.4 J/cm², respectivement (Figure IV-12-C-c). Avec la fluence, la résistivité est inférieure de plus d'un ordre de grandeur pour les films Co-DLC-2.5-F-700-H2 préparé à la fluence de 6.3 ou 5.6 J/cm²

par rapport au film préparé à 4.1 J/cm^2 , avec des concentrations variables en cobalt cependant (Figure IV-12-A-a). La même tendance est établie avec la série Co-DLC-5-F-T-UHV avec $F = 4.1 ; 5.6 \text{ et } 6.3 \text{ J/cm}^2$ (Figure IV-12-A-b) et la série Co()-DLC-2.5-F-T-UHV avec $F = 4.1 \text{ et } 6.3 \text{ J/cm}^2$ (Figure IV-12-A-b). Le comportement est identique pour la série Fe-DLC-2.5-F-T-H2 avec $F = 4.1 ; 5.2 \text{ et } 5.6 \text{ J/cm}^2$ (Figure IV-12-B-a). On observe le comportement inverse pour la série Ni-DLC-1-F-T-UHV préparés à la fluence $F = 2.8; 5.6 \text{ et } 8.4 \text{ J/cm}^2$, c'est-à-dire, un minimum de résistivité pour le film préparé à la fluence de 2.8 J/cm^2 (Figure IV-12-C-c). Par contre dans le cas du Nickel déposé sur substrat épais les comportements sont très proches quelle que la fluence comprise entre $4.1 \text{ et } 5.6 \text{ J/cm}^2$ (Figure IV-12-C-b) pour la série (Ni)-DLC-5-F-T-UHV). Les résultats qui sont cohérents pour un métal donné sont difficiles à interpréter d'un métal à l'autre. La diminution de la résistivité est plus importante sur l'échantillon à forte épaisseur mais cet effet tend à diminuer avec la température de traitement thermocatalytique (Figure IV-12-B-a). C'est le même comportement observé pour Co et Ni (Figure IV-12-C-a) tandis que les comportements sont proches pour Fe (Figure IV-12-B-a). La diminution de la résistivité est due au regroupement de la phase sp^2 sous forme de domaines sp^2 cycliques orientés parallèlement à la surface du film. Cependant celle-ci est sensible à l'épaisseur de la couche DLC, surtout pour les très faibles épaisseurs obtenues avec 1 min de dépôt carbone PLD, avec la température de traitement catalytique et avec la fluence. Les comportements varient d'un métal à l'autre (notamment la fluence). Enfin la concentration métallique n'a pas d'effet significatif.



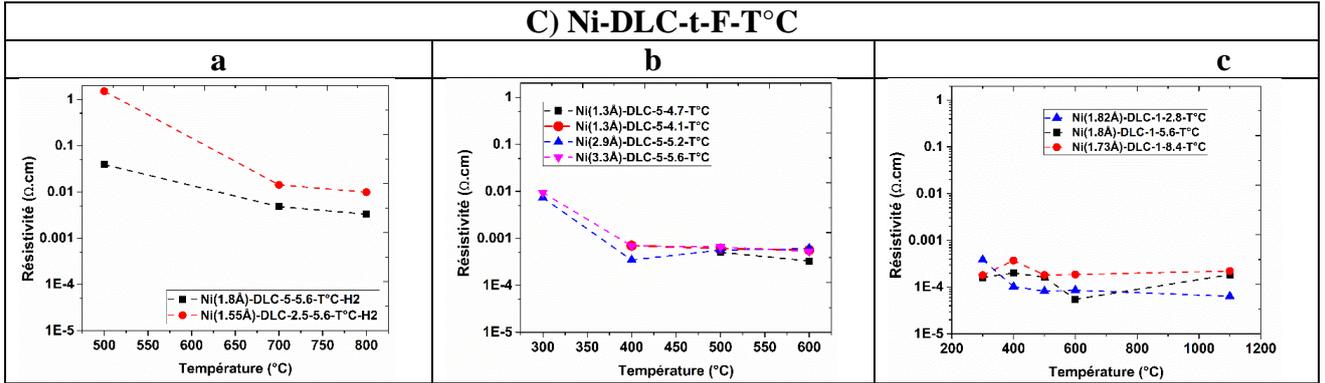
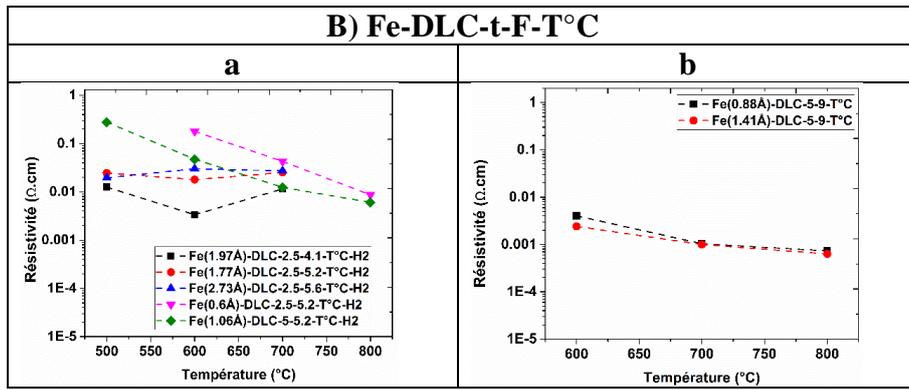


Figure IV-12: Résistivité des échantillons Co()-DLC-t-F-T-H2 ou UHV; Fe()-DLC-t-F-T-H2 et Ni()-DLC-t-F-T-H2 ou UHV préparés dans la gamme des fluences $4.1\text{J}/\text{cm}^2 < F < 9\text{J}/\text{cm}^2$, et traités thermiquement sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène, dans la plage des températures $300^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$.

Les mesures par effet Hall indiquent que la conductivité électrique dans des couches minces en graphite est due à la fois à des porteurs de charge positifs (trous) et négatifs (électrons). Ceci affecte la détermination de la constante de Hall de la mobilité des porteurs et de leur concentration. La constante de Hall R_H est alors exprimée sous forme de

$$R_H = (1/e) \times (p \times b^2) / (p + (n \times b))^2 \quad \{2\}$$

où p et n sont les concentrations de porteurs positifs et négatifs, respectivement, et $b = \mu_e / \mu_h$ est le rapport des valeurs de mobilité. La densité totale des porteurs de charge $n + p$ peut alors être exprimée comme suit :

$$n + p = (1 + R) \times (R \times b^2) / e \times R_H \times (1 + R \times b)^2 \quad \{3\}$$

Les mobilités des électrons et des trous, respectivement μ_e et μ_h , définies par $\sigma = (\mu_e \times e \times n + \mu_h \times e \times p)$, peuvent être exprimées sous la forme suivante :

$$\mu_e = RH \times b \times / (R \times b)^2 \quad \{4\}$$

Et

$$\mu_h = \mu_e / b = HR \times / (R \times b)^2 \quad \{5\}$$

Où $R = n / p$ est le rapport des densités de charge. En négligeant la contribution des impuretés, nous prenons ce rapport comme étant $R = 1,33$ obtenu sur du graphite pyrolytique [34]. Pour étayer cette hypothèse, elle a été vérifiée par une analyse statistique sur plus de 100 mesures de Hall indépendantes. On a ainsi pu établir que le rapport de la conductivité majoritaire du type n principal sur le type p minoritaire est de 1,24 au lieu de 1.33 théorique pour le graphite.

Les mobilités des porteurs des certains films Co-DLC ; Fe-DLC et Ni-DLC sont rapportées sur les figures IV-13-A-B-C. La figure IV-13-A révèle que la mobilité des électrons des deux films recuits thermo-catalytiquement à 800°C sous UHV atteignent une valeur maximale de mobilité de 7 cm²/(V×s) pour une densité de porteurs donnée par l'équation {IV-3} à environ 10²⁰-10²¹ cm⁻³, les deux autres films recuit thermo-catalytiquement à 750°C avec H₂, présente une variation quasi linéaire de la mobilité autour de 1 cm²/(V×s). Le film préparé à plus faible fluence (4.1 J/cm²) a une meilleure mobilité que le film préparé à plus forte fluence de 6.3 J/cm², mais l'écart n'est pas très grand (Figure IV-13-A). Cet effet de l'environnement se retrouve avec les films à base de Fer (Figure IV-13-B) autour de 2 cm² / (V.s) à 600°C et avec une fluence de 9 J/cm². Le cas du nickel est intéressant car les films ont été préparés avec une faible épaisseur (t = 1 minute) et une grande variabilité de la fluence et recuit thermocatalytiquement jusqu'à 1100°C (Figure IV-13-C). On a une très forte augmentation de la mobilité à 1100°C, mais très dépendante de la fluence. Le cas le plus favorable est à haute fluence avec une valeur supérieure à 10 cm²/(V×s) et le moins favorable à faible fluence inférieure à 1 cm²/(V×s). Ce dernier échantillon présente cependant des mobilités intermédiaires fortes, notamment à 400°C

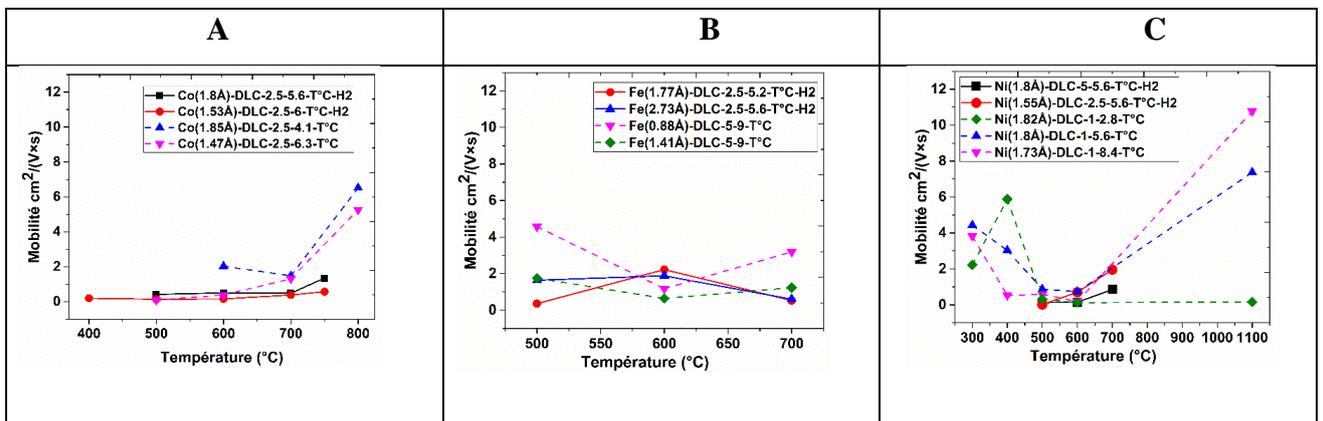


Figure IV-13 de la mobilité totale des porteurs sur des films A) Co-DLC-2.5-F-T-H₂ ou UHV; B) Fe-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV; C) Ni-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV

IV.6.3 Conductivité en transparence

L'étude approfondie de la transmission optique et de la conductivité électrique de ces films Métal-DLC-t-F-T-H₂ ou UHV permet d'accéder à la conductivité en transparence (CT) qui caractérise comme figure de mérite de la conductivité des matériaux transparents.

En général les CT augmentent avec la température. Ce n'est cependant pas le cas avec le fer (Figure IV-14-A) entre 500 et 700°C, aussi bien en présence qu'en l'absence d'hydrogène, ni du nickel pour lequel cependant on observe une augmentation en dessous de 400°C puis ensuite une stagnation. Les valeurs absolues sont intéressantes à noter. Dans le cas du fer on stagne entre 10² et 10³, pour le cobalt on atteint 10⁴ dans le meilleur des cas à 800°C ; pour le Ni on atteint 10⁵ dès 400°C et en l'absence de catalyseur on stagne entre 10³ et 10⁴. Ces résultats indiquent donc que le nickel est de loin le métal le plus réactif pour améliorer la figure de mérite alors que le fer contribue même à le diminuer. On peut penser que la contribution particulière du nickel est liée à sa réactivité avec le carbone. En effet le nickel ne réagit avec le carbone pour donner un carbure de type Ni₃C que dans un domaine étroit de température entre 200 et 400°C. Au-delà le carbure n'est plus stable et donc on peut penser que le nickel va rester à l'état métallique et contribuer à la graphitisation des sites carbone sp² via la cyclisation. Ce n'est le cas ni du fer, ni à un degré moindre du cobalt pour lesquels la formation d'un carbure stable est obtenue sur tout l'intervalle des températures de traitement thermocatalytiques. On a donc certainement une activité moindre de ces deux métaux. Cependant il n'est pas sûr que ce soit le seul facteur en jeu. En effet le platine est aussi un bon candidat comme le nickel car lui aussi ne donne pas de carbure tout en restant très actif catalytiquement avec le carbone, notamment pour la cyclisation de celui-ci. Or le platine est inactif dans notre cas d'après nos résultats.

A	B
---	---

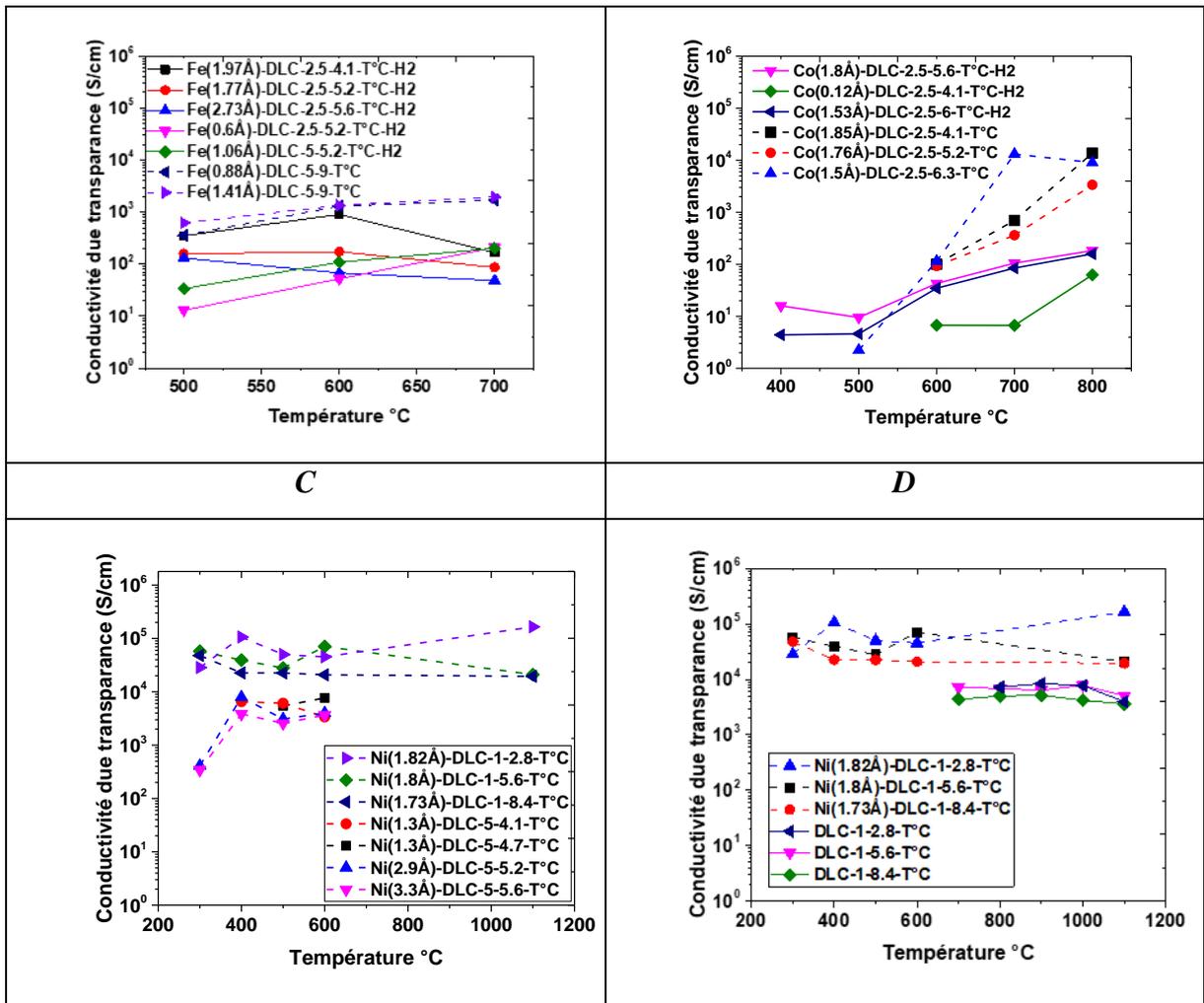


Figure IV-14 Conductivité en transparence en fonction de la température de traitement thermocatalytique pour les films A) Fe-DLC-t-F-T-H2; B) Co-DLC-t-F-T-H2 ou UHV ; C) Ni-DLC-t-F-T-H2 ou UHV et D) Comparaison entre échantillons Ni-DLC-t-F-T-H2 et DLC-t-F-T.

Finalement le cas le plus intéressant concerne la série Ni(-)DLC-1-F-T-UHV pour lesquels des figures de mérite supérieures à 10⁵ sont obtenues pour un traitement à 300°C avec des faibles variations en fonction de la fluence, des valeurs qui évoluent peu avec la température si ce n'est pour l'échantillon à faible fluence qui gagne encore presque un ordre de grandeur à T= 1100°C. . On obtient alors des figures de mérite de l'ordre de 3*10⁵, tout à fait comparables avec des films ITO utilisés dans le commerce.

IV.7 Discussion et conclusion

La variabilité des propriétés des films minces de DLC est l'un des intérêts majeurs pour les applications de ces films dans différents dispositifs électroniques. Le dopage des films DLC par des éléments métalliques en générale apportent une réduction de la contrainte interne de

compression et améliore l'adhérence du film au substrat, cela s'accompagne généralement d'une réduction de la largeur de la bande interdite et apporte ainsi une amélioration de la conduction du film en augmentant la densité des états localisés proches du niveau de Fermi et par conséquent d'une diminution de la transparence.

Le travail présenté dans ce chapitre a cherché à mettre en avant le dépôt de films minces de DLC dope par des métaux (Ni ; Co ; Fe) avec des teneurs atomiques en métal variable, la plus faible mesurée par RBS était d'environ 0.1 Å et la plus élevée est à environ 3.3 Å déposer en surface des films par MBE. Notre étude a donc porté sur la caractérisation structurale, morphologique ainsi que sur les propriétés optiques et électriques de ces films après traitement thermique. Le choix des métaux de transition a été effectué en fonction des métaux catalytiques connus tels que Fe, Co, Ni et de par leur différence d'affinité chimique avec le carbone et de leur capacité d'absorption du carbone : forte (Fe, Co) ; partielle (Ni).

Nous avons constaté que la taille et le nombre de particules présentes dans les films DLC, après analyse par Image J, diffèrent aussi selon le type de métal incorporé dans le film. Les films Métal-DLC à température ambiante ne présentent aucune particule visible sur sa surface, tandis que les films recuits thermiquement montrent des nanoparticules de différentes tailles avec un contraste brillant. On met ainsi bien en évidence que la formation des particules est associée à un traitement thermique consécutif au dépôt métallique. Sur les images MEB ces particules se présentent sous une forme plutôt sphérique et la distribution de tailles de l'ensemble des nanoparticules n'est pas répartie tout à fait de façon homogène. Nous observons aussi que la taille des nanoparticules du Fe, Co, Ni ne varie pas avec la fluence laser, cependant on peut noter que l'échantillon à une fluence autour de 6 J/cm² présente une distribution en taille plus fine que les autres films préparés à plus faible fluence laser. Cela peut être expliqué par le fait que les films préparés autour de 6 J/cm² sont dans la zone de grande densité, donc un maximum de sites sp³ qui sont peu affectés par les recuits thermiques, ce qui est moins le cas des autres films. Nous avons observé que l'augmentation de la densité du métal conduit à une distribution inhomogène et que la tendance des distances inter-particules est devenue courte ainsi que de nombreuses particules sont proches les unes des autres pour former des nanoparticules se rassemblant en îlots.

Les analyses de la spectroscopie Raman après différents traitements thermo-catalytiques montrent une autre contribution qui apparaît dans la plage 2680-2720 cm⁻¹, sur les spectres Ni-DLC et Co-DLC qui est attribué au mode de vibration 2D, impliquant deux phonons de vecteur d'onde opposé faisant intervenir une double résonance. Cette contribution est caractéristique de la mise en ordre des plans graphènes entre eux, les films Fe-DLC ne présentent pas ce nouveau

mode de vibration. Cela signifie que le métal utilisé comme catalyseur joue un rôle important dans l'accélération du cycle de graphitisation et la transformation partielle ou complète du carbone amorphe en fine couche graphitique et qu'elle se fait à plus basse température comparée au film DLC sans métal. La transformation et la croissance de carbone d'hybridation sp^2 en cycles graphitiques commencent dès un premier recuit thermo-catalytique à 300°C (sous ou sans H_2) pour les films Co-DLC et Ni-DLC et dès 400°C pour les films Fe-DLC par une augmentation significative du rapport I_D/I_G et un rétrécissement de la $FWHM_G$. Par une comparaison entre les différents films Métal-DLC préparés dans les mêmes conditions de dépôts et recuits thermiquement dans la gamme des températures $300^\circ C < T < 800^\circ C$, sous une légère pression d'hydrogène ou sans hydrogène, nous pouvons conclure que les films Ni-DLC indiquent une meilleure cyclisation en domaines graphitiques avec le nickel qu'avec le cobalt ou le fer.

Les analyses des spectres de transmission des échantillons Métal-DLC nous montrent un comportement assez similaires, c'est-à-dire, une dégradation de la transmittance avec l'augmentation de la température d'environ 10% à 550 nm à partir du deuxième recuit à 400°C, avec une diminution du gap optique quelle que soit l'épaisseur du film, la nature et l'équivalent épaisseur du métal et il devient même nul pour certains films. Les variations de la taille, de l'orientation et du nombre de ces clusters de carbone affectent directement les propriétés optiques des films DLC où nous avons vu que le gap varie de façon inversement proportionnelle avec la taille du cluster qui augmente, avec l'augmentation de la température des recuits thermiques qui se produit à des températures plus basses comparées aux films DLC sans métal. Ceci traduit clairement un effet catalytique des métaux de transition déposés qui accélère la formation de domaines aromatiques, absorbant fortement la lumière. Outre la croissance des domaines graphitiques qui permet le rapprochement et la coalescence des clusters pour former des domaines graphitiques.

Les échantillons Métal-DLC, avant tout recuit thermo-catalytique, ne présentaient aucun comportement ohmique sur les spectres $I(V)$, avec les traitements thermo-catalytiques on observe une diminution de la résistivité, plus faible comparées aux films DLC sans métal, donc l'effet catalytique du métal sur le transport de ces films est clairement observé. Cette diminution est due au regroupement de la phase sp^2 sous forme de domaines sp^2 cycliques orientés parallèlement à la surface du film, elle est sensible à l'épaisseur de la couche DLC, aux conditions de dépôts PLD (fluence et temps de dépôt), selon le traitement thermo-catalytique, avec ou sans hydrogène et au type et l'équivalent épaisseur du métal évaporé sur la surface du DLC. Nous avons constaté aussi, que le transport électrique dans ces couches est dû à la fois à

des porteurs de charge positifs (trous) et négatifs (électrons). Les résultats de la conductivité de transparence indiquent que le nickel est de loin le métal le plus réactif pour améliorer la figure de mérite que le cobalt et fer, on atteint 10^5 dès 400°C comparé au films DLC sans métal qui stagne entre 10^3 et 10^4 . Finalement on peut penser que la formation de ces domaines graphitiques est le résultat d'un processus cinétique qui va dépendre des nombreux paramètres étudiés dans ce chapitre, mais également d'un paramètre que l'on n'a pas encore discuté qui est le temps du traitement thermocatalytique à une température donnée. C'est ce dernier paramètre que nous allons étudier dans le chapitre suivant.

IV.8 Références du chapitre IV:

[1] Bauer C., Leiste H., Stuber M., Ulrich S., Holleck H. (2002) Mechanical properties and performance of magnetron-sputtered graded diamond-like carbon films with and without metal additions. *Diam. Relat. Mater.* 11: 1139–1142.

- [2] Broitman E., Hellgren N., Wanstrand O., Johansson M. P., Berling T., Sjöström H., Sundgren J. E., Larsson M., Hultman L. (2001) Mechanical and tribological properties of CN_x films deposited by reactive magnetron sputtering. *Wear* 248: 55–64.
- [3] Hultman L., Neidhardt J., Hellgren N., Sjöström H., Sundgren J. E. (2003) Fullerene-like carbon nitride: A resilient coating material. *MRS Bulletin* 28: 194–202.
- [4] Kukielka S., Gulbiński W., Pauleau Y., Dub S. N., Grob J. J. (2006) Composition, mechanical properties and friction behavior of nickel/hydrogenated amorphous carbon composite films. *Surf. Coat. Technol.* 200: 6258–6262.
- [5] Lungu C. P. (2005) Nanostructure influence on DLC-Ag tribological coatings. *Surf. Coat. Technol.* 200: 198–202.
- [6] Neidhardt J., Czigany Z., Brunei I. F., Hultman L. (2003) Growth of fullerene-like carbon nitride thin solid films by reactive magnetron sputtering; role of low-energy ion irradiation in determining microstructure and mechanical properties. *J. Appl. Phys.* 93: 3002–3015.
- [7] Wang D. Y., Weng K. W., Chang Ch. L., Guo X. J. (2000) Tribological performance of metal doped diamond-like carbon films deposited by cathodic arc evaporation. *Diam. Relat. Mater.* 9: 831–837.
- [8] S. Tamulevičius, Š. Meškiniš, T. Tamulevičius, and H-G. Rubahn; Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles *Rep. Prog. Phys.* 81 (2018) 024501 (31pp).
- [9] Zehnder T., Patscheider J. (2000) Nanocomposite TiC/a-C:H hard coatings deposited by reactive PVD. *Surf. Coat. Technol.* 133–134: 138–144.
- [10] Yao N., Evans A. G., Cooper C.V. (2004) Wear mechanism operating in W-DLC coatings in contact with machined steel surfaces. *Surf. Coat. Technol.* 179: 306–313.
- [11] O. R. Monteiro, M. P. Delplancke-Ogletree, Lo R. Y., Winand R., Brown I. G. (1997) Synthesis and characterization of thin films of WC_x produced by mixing W and C plasma streams, *Surface and Coatings Technology Volumes 94–95*, October 1997, Pages 220–225.
- [12] Taube K., Grischke M., Bewilogua K. (1994) Improvement of carbon-based coatings for use in the cold forming of nonferrous metals. *Surf. Coat. Technol.* 68/69: 662–668.
- [13] Wang J. S., Sugimura Y., Evans A. G., Tredway W. K. (1998) The mechanical performance of DLC films on steel substrates. *Thin Solid Films* 325: 163–174.
- [15] H. Dimigen, H. Hijbsch et H. Memming Philips GmbH Forschungsbereich Hamburg, D-2000 Hamburg 54, Allemagne de l'Ouest (Reçu le 23 décembre 1986, accepté pour publication le 16 février 1987).
- [16] Michler T., Grischke M., Bewilogua K., Hieke A. (1999) Continuously deposited duplex coatings consisting of plasma nitriding and a-C:H:Si deposition. *Surf. Coat. Technol.* 111: 41–45.
- [17] Grischke M., Bewilogua K., Trojan K., Dimigen H. (1996) Application-oriented modifications of deposition processes for diamond-like-carbon-based coatings. *Surf. Coat. Technol.* 74/75: 739–745.

- [18] N. Sbai-Benchikh H. Callierez A. Zeinert C. Donne, Optical properties of nickel-incorporated amorphous carbon film deposited by femtosecond pulsed laser ablation, *Diamond and Related Materials*, Elsevier, 2009, 18, pp.1085-1090.
- [19] Zheng M, Takei K, Hsia B, Fang H, Zhang X, Ferralis N, Ko H, Chueh YL, Zhang YG, Maboudian R and Jarvey A. Metal-catalyzed crystallization of amorphous carbon to graphene. *Applied Physics Letters*; 2010; 96: 063110/1-3.
- [20] K-I. Schiffmann, M. Fryda, G. Goerigkb, R. Lauerc, P. Hinzec, A. Bulack , Sizes and distances of metal clusters in Au-, Pt-, W- and Fe-containing diamond-like carbon hard coatings, *Thin Solid Films* 347 (1999) 60–71.
- [21] F. Ahmed □, M-W Moon, K-R Lee, Effect of silver doping on optical property of diamond like carbon films, *Korea Institute of Science and Technology Thin Solid Films* 517 (2009) 4035–4038.
- [22] Kauranen M and Zayats A V 2012 Nonlinear plasmonics *Nat. Photon.* 6 737–48.
- [23] Mubeen S, Hernandez-Sosa G, Moses D, Lee J and Moskovits M 2011 Plasmonic photosensitization of a wide band gap semiconductor: converting plasmons to charge carriers *Nano Lett.* 11 5548–52.
- [24] Hutter E and Fendler J H 2004 Exploitation of localized surface plasmon resonance *Adv. Mater.* 16 1685–706.
- [25] Ma X C, Dai Y, Yu L and Huang B B 2016 Energy transfer in plasmonic photocatalytic composites *Light Sci. Appl.* 5 13.
- [26]. D.Yoon, H.Moon and H.Cheong “Variations in the Raman Spectrum as a Function of the Number of Graphene Layers” Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 55, 2009, pp. 1299 -1303.
- [27] The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness Mark Wall, Ph.D., Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA

V.Chapitre 5 : Etude cinétique

V.1 Introduction

Le graphène est un matériau plan 2D à structure hexagonale comparable à un réseau en nid d'abeilles [1]. Cette structure unique présente des propriétés exceptionnelles telles que de très grandes conductivités électriques [2] et thermique [3], un module d'Young plan élevé associé à une grande flexibilité [4] et une transparence optique [5]. En outre, les films graphitiques ultra-minces (UTGF) présentent des propriétés proches de celles d'une monocouche de graphène, au moins avec des couches graphitiques inférieures à environ 5 monocouches [6]. Cependant, les applications des UTGF pour les électrodes transparentes exigent une élaboration, à basse température, de films de grande taille avec le contrôle de leur qualité et de leur épaisseur. Il est également recommandé de faire croître les UTGF directement sur un substrat approprié pour éviter toute étape de transfert. Pour atteindre ces objectifs à un coût modéré, la croissance de l'UTGF par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et des procédés similaires utilisant un catalyseur métallique semble prometteuse, mais généralement les films de graphène doivent être transférés ou risquent d'avoir des impuretés comme l'hydrogène [7]. Une autre solution pour éviter l'étape de transfert c'est la formation des couches graphitiques à partir des films de DLC déposés par ablation laser pulsé (PLD) à température ambiante, suivis de traitements thermiques. Dans des conditions appropriées, un film de carbone amorphe tétraédrique (ta-C) est formé par PLD, ainsi que par d'autres procédés PVD. Ces films de DLC présentent de nombreuses propriétés proches de celles du diamant du fait de la concentration élevée mais accordable de carbone hybridé sp_3 [8]. De plus, ils présentent initialement une surface riche en sp_2 [9, 10] et qui peut être, partiellement ou totalement, transformée en couches graphitiques suite à des traitements thermiques [11-14] ou laser [15]. Un double processus a été décrit dans la littérature incluse : 1) le regroupement des sites de carbone sp_2 isolé ou en chaînes oléfiniques initialement incorporés dans un grand réseau de carbone sp_3 , qui seront transformés en cycles, à basses températures (faible énergie d'activation) et 2) la transformation directe de carbone sp_3 en carbone sp_2 à des températures plus élevées (énergie d'activation élevée). Ces traitements thermiques impliquent non seulement une réduction drastique de stress mécanique, mais aussi les films présentent une conductivité en surface. Un processus d'élaboration qui en a découlé inclurait l'incorporation d'un métal de transition catalytique tel que Ni, Pt, ... pendant ou après le dépôt de DLC. On suppose que ces nanoparticules métalliques joueraient le rôle de centres catalytiques accélérant la graphitisation à basses températures. Cet effet a été déjà rapporté dans la littérature avec des variations de conductivité de plusieurs ordres de grandeur, mais ce résultat n'a pas retenu davantage d'attention [16]. L'effet catalytique influe sur le processus de graphitisation, que ce soit du point

de vue cinétique ou thermodynamique, pour atteindre un état stable sans modifications structurales ou chimiques [14]. Cependant, les études de la cinétique à une température donnée, même celles portant sur les films de Ta-C, n'ont été qu'occasionnellement étudiées [17].

Nous rapportons, dans ce travail, des études thermique et cinétique de graphitisation des films de Ni / ta-C / quartz pour obtenir quelques couches graphitiques en surface du film de Ta-C. Outre que les mesures Raman en tant que sonde spectroscopique de carbone, nous procédons, également, à d'autres mesures de conductivité, de transport et de transmission optique car ces mesures sont très sensibles à la formation des domaines graphitiques et ces propriétés sont essentielles pour obtenir des électrodes transparentes lorsqu'elles sont déposées sur des substrats de quartz ou pour d'autres applications comme les biocapteurs et les cellules électrochimiques [18, 19].

V.2 La cinétique de graphitization des couches minces de Diamond-Like Carbon (DLC), catalysées par des métaux de transition

Nous avons étudié la cinétique de graphitisation des films minces de DLC, à 500°C, couverts d'une faible quantité de particules métalliques de Nickel. Les films de DLC sont déposés par ablation laser (PLD), à température ambiante, sur un substrat transparent de quartz. Les particules métalliques de Nickel sont déposées, sur la surface de DLC, par épitaxie (MBE). Le comportement thermique (recuits pendant 60 min avec variation de la température 300-700°C) et cinétique (température fixe à 500°C avec variation de la durée de recuit 30-3760 min) sous ultravide a été examiné. La caractérisation par spectroscopie Raman confocal de la surface et de l'interface, en utilisant le rapport I_D/I_G , indique que la croissance d'agglomérats graphitiques sp^2 commence à des températures moins de 300°C. La cinétique de graphitisation enregistrée à 500°C avec des séquences (durées de temps croissantes) successives allant jusqu'à 3800 min indique une croissance continue sans saturation du rapport I_D/I_G . Donc la croissance des regroupements graphitiques obéit à une cinétique à grande-échelle. Ces regroupements sont responsables de l'augmentation de la conductivité électrique (mesures par effet Hall dans la configuration de Van Der Pauw) qui enregistre 6.10^3 S/cm avec une mobilité de porteurs de charge autour de 20 V/cm/s. Cependant, la conductivité décroît légèrement après une saturation. Ce changement continu est expliqué non seulement par la nucléation et la formation d'agglomérats graphitiques, mais aussi par leur réorientation aux cotés de la surface et du substrat de quartz. Ces résultats montrent que les films métal-catalyseur/DLC, lorsqu'ils sont

traités thermiquement, sont des matériaux prometteurs pour des applications comme les électrodes transparentes ou les capteurs.

V.3 Outils et méthodes

Les échantillons ont été préparés par PLD à température ambiante sur des substrats de quartz (poli double face) sous un vide supérieur à 10^{-3} Pa, avec une source laser KrF (longueur d'onde de 248 nm, fréquence d'impulsion de 30 ns), une cible de graphite nucléaire pur (pureté 5N), une distance substrat-cible de 5 cm. La fluence laser était comprise entre 4 et 6 J / cm², ce qui correspond à environ $2 * 10^8$ W / cm², qui représente une densité de puissance convenable pour la formation d'un maximum de carbone sp³ [20]. Le taux de dépôt a été calibré par des dépôts de longue durée du temps. L'épaisseur du film ta-C était d'environ 15 nm. La rugosité de surface mesurée par l'AFM a été à 0,6 nm. [21]. D'autres détails expérimentaux sur la préparation, la détermination du rapport sp³ / sp² et de la densité du carbone dans les films sont rapportés ailleurs [20, 21]. Les échantillons étudiés ici avaient une densité d'environ 3 g/cm³ et 70% de la teneur en sp³. Le Ni-métal a été déposé à température ambiante par épitaxie par jet moléculaire (MBE) avec une quantité autour de 0,15 nm. L'épaisseur de Ni évaporé a été mesurée par Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) comme décrit dans [22]. Il s'agit typiquement d'un dépôt de moins de l'équivalent d'une monocouche métallique, réalisée 1) pour éviter la formation d'une seule couche ainsi que de diriger la conductivité de la surface métallique et 2) optimiser les propriétés catalytiques des nanoparticules. Les échantillons Ni / ta-C / quartz ont ensuite été exposés à des traitements thermo-catalytiques dans un four sous ultra-vide (UHV) (pression de base 10^{-4} Pa) de 300°C à 600°C avec un pas de 100°C à une vitesse de chauffage de 5°C / min. Les échantillons après le traitement ont été naturellement refroidis sous ultravide (UHV). En outre, un échantillon de référence (DLC-4) sans catalyseur a été étudié dans les mêmes conditions. Le tableau 1 résume les propriétés des échantillons utilisés dans ce travail. Les échantillons Ni-DLC-1 et Ni-DLC-2 ont des propriétés similaires, à l'exception d'une légère différence au niveau de l'épaisseur. Comme il a été rapporté, la microstructure des films de Ta-C change le long de l'axe normal à la surface [23], il est prévu que l'épaisseur soit un paramètre significatif.

échantillon	Fluence laser (J/cm ²)	Épaisseur de DLC (nm)	Épaisseur de Ni (nm)	Durée de recuit (min) à 500°C	Température de recuit T à 60 min
Ni-DLC-1	5	16	0.16	0-3765	500°C

Ni-DLC-2	5	13	0.13	0-3765	500°C
Ni-DLC-3	4,1	9,5	0.13	60	300-600°C
DLC-4	5.6	16	-	60	500°C

Table 1: caractéristiques principales des échantillons de Ni/DLC/quartz

Des images MEB ont été obtenues à l'aide de Zeiss GeminiSEM 500 fonctionnant à 3 keV avec des modes d'émission d'électrons secondaires et des modes de détection de rendement total, pour mettre en contraste les informations topographiques et chimiques.

La spectroscopie Raman et la cartographie ont été effectuées sur un spectromètre LabRam / Aramis Jobin / Yvon avec un laser vert à 532 nm. La lumière a été filtrée pour obtenir une puissance laser de 1,5 mW sur l'échantillon et pour éviter d'endommager la couche de carbone, en utilisant un trou de 50 µm (configuration confocale), un monochromateur de 2400 lignes / mm et une lentille de 100. Les spectres ont été enregistrés dans un intervalle de 300 à 3000 cm⁻¹. La lumière a été concentrée sur la surface ou sur l'interface DLC/quartz. Dans le dernier cas, l'échantillon a été mis à l'envers tel que la lumière traverse le quartz transparent jusqu'à l'interface. Cela était possible car les échantillons de quartz étaient également polis sur la face inférieure (RMS dans la plage de 0,5 à 1,0 nm). De plus, nous avons ajusté le rapport d'intensité de la ligne de G avec la ligne de Si à 520 cm⁻¹ pour vérifier la précision de la focalisation. Pour la cartographie, un ensemble de 20 * 20 spectres distants de 0,5 µm a été enregistré. Ensuite, les spectres ont été traités en supprimant le fond et en normalisant le signal par rapport à l'intensité de la bande G.

Les mesures de la conductivité ont été effectuées par la méthode des 4 pointes en utilisant l'effet Hall dans la configuration de Van der Pauw (configuration ECOPIA HMS-5000). La conductivité électrique, dans le plan, ainsi que la nature, la mobilité et la densité des porteurs ont été déterminées. En connaissant l'épaisseur t (cm) de la couche conductrice, la conductivité (S / cm) du film peut être exprimée de la façon suivante:

$$\sigma = w / (t * L * R_s) \quad \{1\}$$

Où w et L sont respectivement la largeur et la longueur de l'échantillon, et la résistivité R_s (Ω / cm) est une résistance surfacique. Nous avons vérifié la linéarité des courbes volt-ampère (V / I) sur une large plage du tracé de la caractéristique V / I.

La transmission optique des films a été mesurée par un spectrophotomètre NIR Perkin ELMER Lambda 19. Les spectres ont été enregistrés sur un intervalle de 250 à 850 nm, en

utilisant une vitesse de balayage de 120 nm / min. La largeur de la fente était fixée à 2 nm. Les spectres ont été analysés selon l'approche décrite dans [24], qui dérive de la méthode de Tauc, qui détermine, indépendamment, en premier lieu la nature de la transition optique et puis en déduit la bande interdite optique Eg. Nous avons vérifié que la transition est invariablement permise et indirecte, comme prévu pour les matériaux diamantés.

V.4 Résultats et discussion

Une image MEB de l'échantillon Ni-DLC-1 après 3765 min (en temps cumulé) de traitement thermo-catalytique à 500°C est représentée respectivement sur les figures 1A et B à deux échelles différentes. L'image à petite échelle montre une distribution importante et homogène des particules sur le substrat. Cependant, les images enregistrées avec une échelle supérieure révèlent que ces taches sont en fait constituées de plusieurs nanoparticules distantes et chacune d'une taille d'environ 20-30 nm. Ce fractionnement est issu d'une éventuelle carburation des particules de Ni. Le Ni en présence de carbone peut former une phase de carbure Ni₃C qui est thermodynamiquement stable à des températures allant de 200°C à 400°C, ce qui n'est pas le cas à une température supérieure [25]. La décomposition de particules instables de Ni₃C à des températures au-dessus de 400°C pourrait conduire à cette distribution. La nature Ni des nanoparticules est validée par la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie. La distribution de tailles de l'ensemble des nanoparticules, telle que définie dans la Fig 1.C, Est obtenue pour 2500 particules sur une surface de 208 μm² répartie de façon aléatoire autour d'un maximum d'environ 0,3 μm.

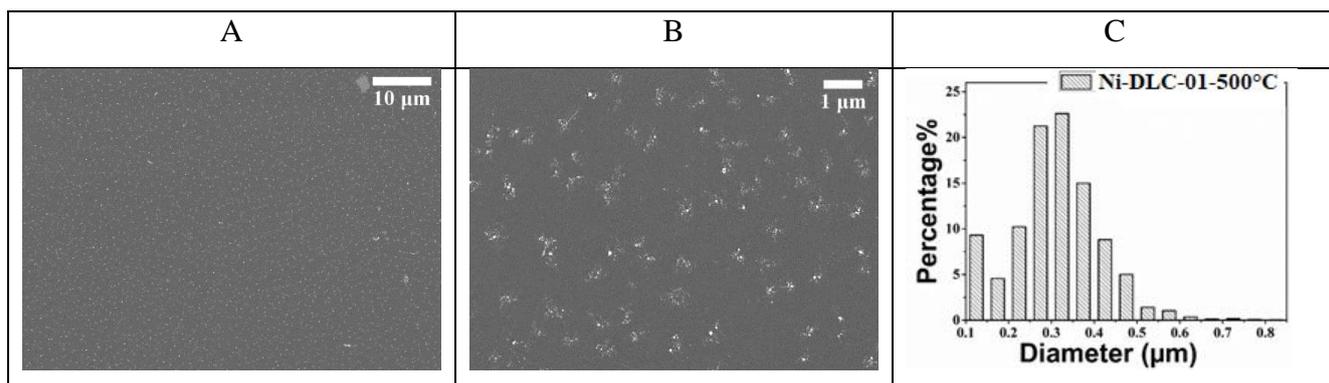


Fig.1 A) et B) images SEM à deux échelles de l'échantillon Ni-DLC-1 après 3765 min (en temps cumulé) de traitement thermocatalytique; C) Histogramme de la distribution de tailles obtenue à partir des images comme Fig.1A pour plus de 2 500 nanoparticules en utilisant le logiciel ImageJ

Une série de spectres Raman (échantillon Ni-DLC-3) respectivement à la surface et à l'interface, avant et après le traitement thermo-catalytique (de 300 à 600°C, chaque 60 min) est représentée (Fig. 2A et B). Ces spectres présentent principalement une bande large et complexe dans la gamme 1100-1650 cm^{-1} qui est caractéristique des contributions de carbone. Ces spectres Raman sont compatibles avec ce qui a été rapporté dans des travaux précédents qui portent sur les films Ta-C préparés par PLD utilisant la même source de KrF nanoseconde [9] ou dans des conditions similaires [26]. Cette large bande indique la présence d'une bande D autour de 1360 cm^{-1} et d'une bande G sur 1560-1590 cm^{-1} . La bande G intense est due au mode d'étirement des sites de carbone sp^2 , quelle que soit leur nature (unique, chaîne, cycle,...). En revanche, la bande D est due à un processus multi-photonique de carbones sp^2 et implique des défauts comme les bords d'hexagones graphitiques. Ainsi, le rapport I_D / I_G des intensités de ces bandes est une mesure de la cyclisation de carbone sp^2 de taille nanométrique à partir d'un matériau carboné très défectueux tel que le ta-C préparé à température ambiante [27]. Une analyse minutieuse des spectres initiaux de la surface ou de l'interface montre une faible contribution du mode D qui est initialement présent à une faible concentration. Ainsi, de très petits fragments de type graphitique sont formés dans la structure initiale de DLC. De plus, les spectres obtenus au préalable à RT (température ambiante), sans et avec la présence de Ni (non représenté ici), ne montrent aucune différence significative. Les spectres Raman obtenus en utilisant un laser visible, d'une longueur d'onde de 532 nm, ne sont pas très sensibles au carbone sp^3 . Néanmoins, il convient de rappeler que la structure DLC consiste en un réseau de carbone riche en sp^3 entourant de petits fragments de carbone riches en sp^2 [1]. Ainsi, d'autres faibles contributions apparaissent également autour de 1190 cm^{-1} et 1480 cm^{-1} (cette dernière est extraite de la procédure d'analyse qui considère chaque ligne comme une convolution gaussienne-lorentzienne [21]). Les deux lignes sont caractéristiques du carbone amorphe relatif aux états d'hybridation sp^3 [28]. Finalement, un mode T est également présent à 1060 cm^{-1} dont les attributions ont créé beaucoup de discussions, que ce soit en termes de leur forme de chaînes de carbynes, ou leur forme de diamant nanocristallin [28]. De toute façon, ces modes sont beaucoup plus intenses sur les spectres obtenus à l'interface, ce qui signifie qu'un taux plus élevé de carbone sp^3 est formé à l'interface (Fig. 2B). Cela propose un gradient de carbone sp^2 / sp^3 à travers le film, qui est en accord avec le modèle de sous-implantation de la croissance du film de DLC [29]. En revanche, l'attribution de ces modes à certaines liaisons Si-C peut être exclue.

Des changements notables se produisent après des traitements thermo-catalytiques successifs de 300 à 600°C. L'intensité de la bande D augmente, la bande G se déplace vers des

nombre d'ondes plus élevés, de 1570 cm^{-1} à 1575-1580 cm^{-1} , et une diminution de la largeur des bandes D et G (de 170 à 130 cm^{-1}) se produit. Ces deux effets s'expliquent par la cyclisation des fragments de carbone sp^2 par regroupement des sites défectueux de carbone sp^2 . En outre, l'apparition, à haute température ($T = 600^\circ\text{C}$), d'une petite bande 2D qui est observée autour de 2700 cm^{-1} (Fig.2 A). Cette bande 2D est un processus multi-photonique, et son occurrence peut être considérée comme un indice d'une faible organisation des fragments graphitiques dans la direction normale au plan de graphène planaire. En revanche, l'intensité des bandes de carbone sp^3 reste inchangée. Cela indique que la transformation du carbone sp^3 en carbone sp^2 ne se produit pas pour ces températures.

Cependant, il est important de signaler que, comme toute transformation, le processus dépend non seulement de la température, mais dépend aussi du temps. C'est pourquoi nous avons effectué une étude cinétique complète à une température fixée à 500°C.

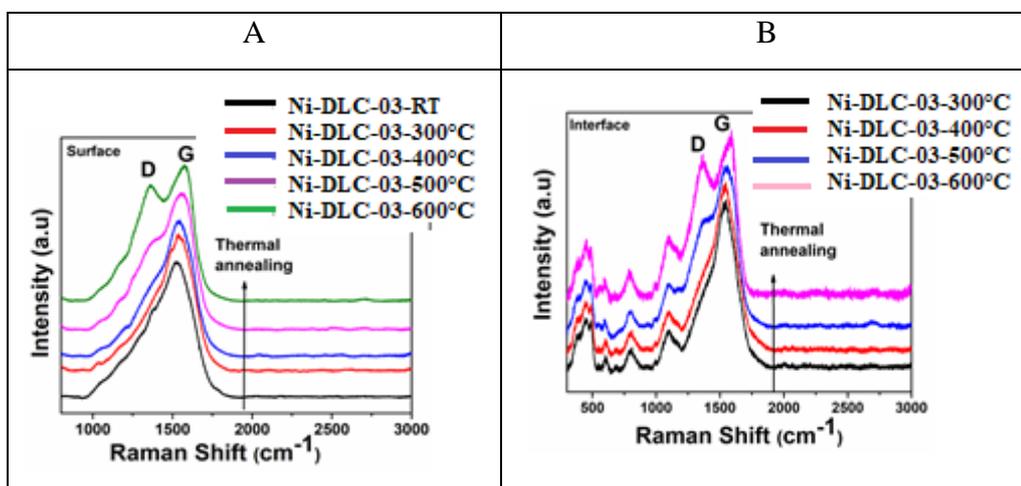
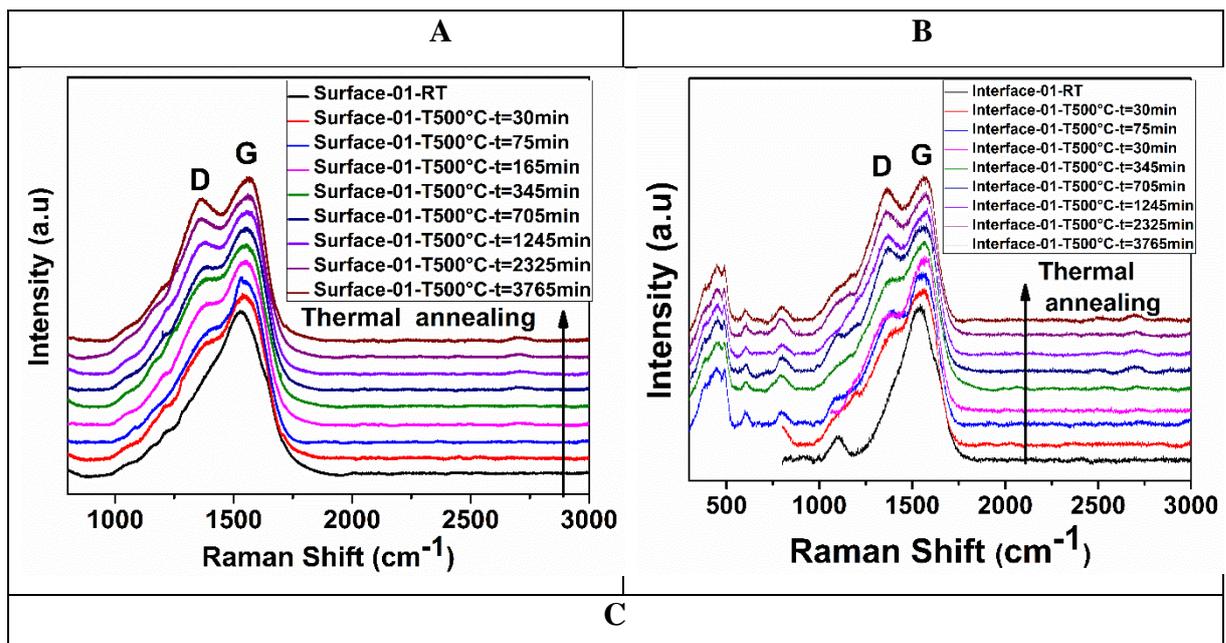


Figure 2: Spectres Raman de l'échantillon Ni-DLC-3 après une série de traitements thermo-catalytiques de 300 à 600°C (un pas de 100°C, 60 min). Analyses de A) surface et de B) Interface, respectivement.

Une série de spectres Raman, obtenus, à la surface et à l'interface en fonction du temps cumulé de traitement thermo-catalytique (de 30 à 3765 min) est représentée sur, respectivement, les figures 3A et B. Nous observons, également une augmentation progressive de la bande D au détriment de la bande G et un déplacement initial de la bande G vers les nombres d'ondes élevés avec l'apparition d'une petite bande 2D. A l'interface, on remarque, à nouveau, de petites bandes, mais significatives, relatives au carbone sp^3 et une bande T (avec une certaine dispersion des intensités dues aux erreurs de focalisation sur l'interface), les bandes D et G caractérisant le carbone sp^2 sont tout à fait similaires pour les deux ensembles de spectres. Nous avons calculé le rapport des intensités (surfaces) I_D / I_G selon un processus d'analyse qui a été

décrit en détails dans [21]. La courbe représentée sur la figure 3C correspond au rapport des intensités I_D / I_G à la surface de deux échantillons Ni-DLC-1 et Ni-DLC-2. A titre de comparaison, ce rapport des intensités a été également présenté pour l'échantillon DLC-4 (sans métal) après 60 minutes de recuit à 500°C. Pour les deux échantillons Ni-DLC-1 et Ni-DLC-2, il est observé qu'en dessous de 200-300 minutes ce rapport augmente lentement, et puis il augmente rapidement. Puisque ces échantillons ont des caractéristiques similaires, les deux courbes donnent une bonne indication sur la dispersion expérimentale des résultats. Apparemment, aucune saturation ne se produit, même après presque 4 000 minutes de recuit. Si on considère que les variations de la bande I_D sont principalement dues à la nucléation et à la croissance des cycles graphitiques, l'augmentation du rapport des intensités est une indication de la formation et de la croissance des cycles graphitiques au cours du traitement thermo-catalytique. Ceci indique clairement que la formation des cycles graphitiques prend beaucoup de temps avant la stabilisation complète, même à 500°C. Pendant cette durée, la bande G se stabilise autour de 1575 cm^{-1} et la FWHM de la bande G descend de 164 cm^{-1} à 137 cm^{-1} . Il était prévu que ce processus implique non seulement la formation et la croissance des cycles graphitiques, mais également un changement d'orientation et de regroupement des cycles graphitiques dans une direction normale aux plans du graphène. En ce qui concerne ce dernier paramètre, l'apparition d'une petite bande 2D à 2700 cm^{-1} après environ 700 min en temps cumulé de recuit, même si elle reste invariablement faible, indique le début du processus de regroupement.



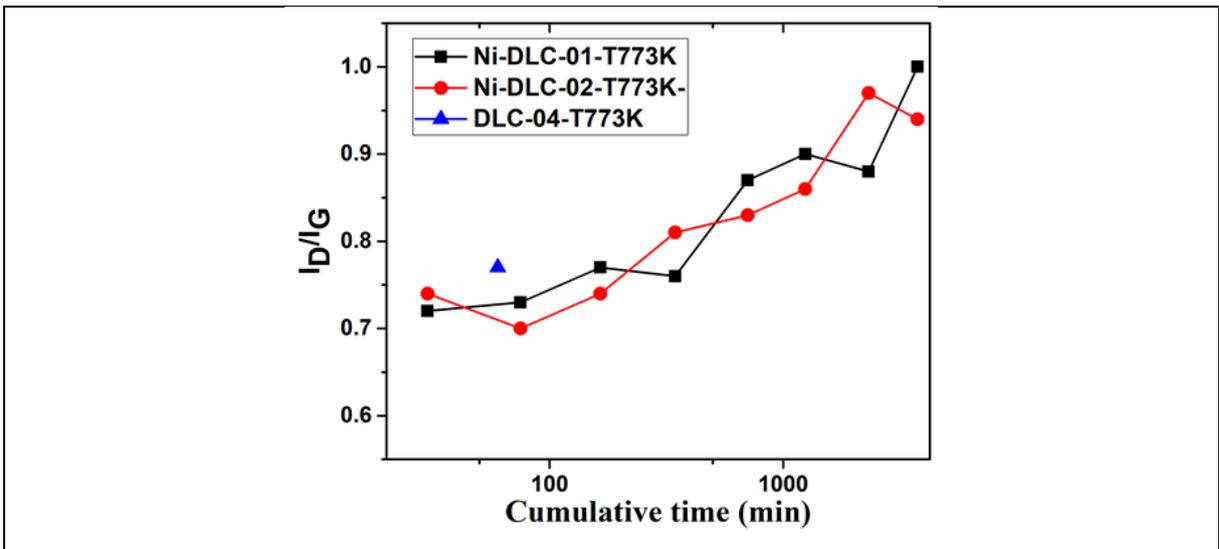


Fig 3 A) Série de spectres Raman en fonction du temps cumulé de traitement thermo-catalytique à 500°C dans un intervalle de temps 0-4000 minutes. Echantillon Ni-DLC-1. A) à la surface; B) à l'interface. C) Variation du rapport des intensités Raman (à la surface) en fonction du temps cumulé de traitement thermo-catalytique à 500°C. Échantillons Ni-DLC-1 et Ni-DLC-2. Comparaison du rapport I_D/I_G de l'échantillon sans (DLC-4) représenté à 60 min.

Les figures 4A et B présentent des images Raman de surface de l'échantillon Ni-DLC-1 en considérant les rapports des intensités normalisés I_D / I_G et I_{2D} / I_G après traitement thermo-catalytique de 3765 min à 500°C, respectivement, avec l'image optique de la même surface (Fig. 4C). Clairement, cette image présente des zones lumineuses avec un contraste assez élevé avec des zones sombres. La résolution limitée de la caméra empêche, cependant, d'attribuer ces zones aux particules catalytiques. Toutefois, on pourrait observer que la taille des domaines catalytiques affichés sur la figure 1B est à peu près du même ordre de grandeur que celle des points lumineux présents sur l'image optique de la figure 4C. Donc, on peut attribuer les domaines de couleur rouge avec un I_D / I_G élevé (1.15-1.20 rouge foncé sur la Fig.4A) aux domaines de Ni. On s'attend également à ce que ces domaines forment, préférentiellement, des zones graphitiques par la cyclisation catalytique du carbone. En revanche, les zones avec un rapport I_D / I_G faible sont des domaines riches en carbone sp^3 où le carbone sp^2 est, principalement, présent sous forme de chaînes ou de carbone polymérique. Par comparaison, une autre image a été obtenue après seulement 180 min de traitement thermo-catalytique cumulatif à 500°C avec le même rapport I_D / I_G de 0,3 (de 0,5 à 0,8 sur la figure 4D au lieu de 1,2 à 0,9 sur la figure 4A). La valeur moyenne de I_D / I_G est 0,65 au lieu de 1,0, ce qui est en accord avec la figure 3C. L'image correspondant à une courte durée de recuit présente des domaines nettement moins contrastés, indiquant qu'entre 180 et 3765 min, la nucléation et la croissance des domaines des rapports I_D / I_G élevés se produisent. Inversement, nous ne

parvenons pas à trouver un rapport entre l'image (I_{2D} / I_G) (Fig.4B) et l'image (I_D / I_G) (Fig. 4A) ou l'image optique (Fig 4C). La raison est peut-être la faible intensité de la bande 2D, même après une longue durée de recuit à 500°C. De plus, il est probable que les conditions locales telles que la rugosité, l'orientation des cycles sp_2 soient plus importantes à ce niveau. Le protocole d'évaluation d'une carte Raman est représenté en annexe V.

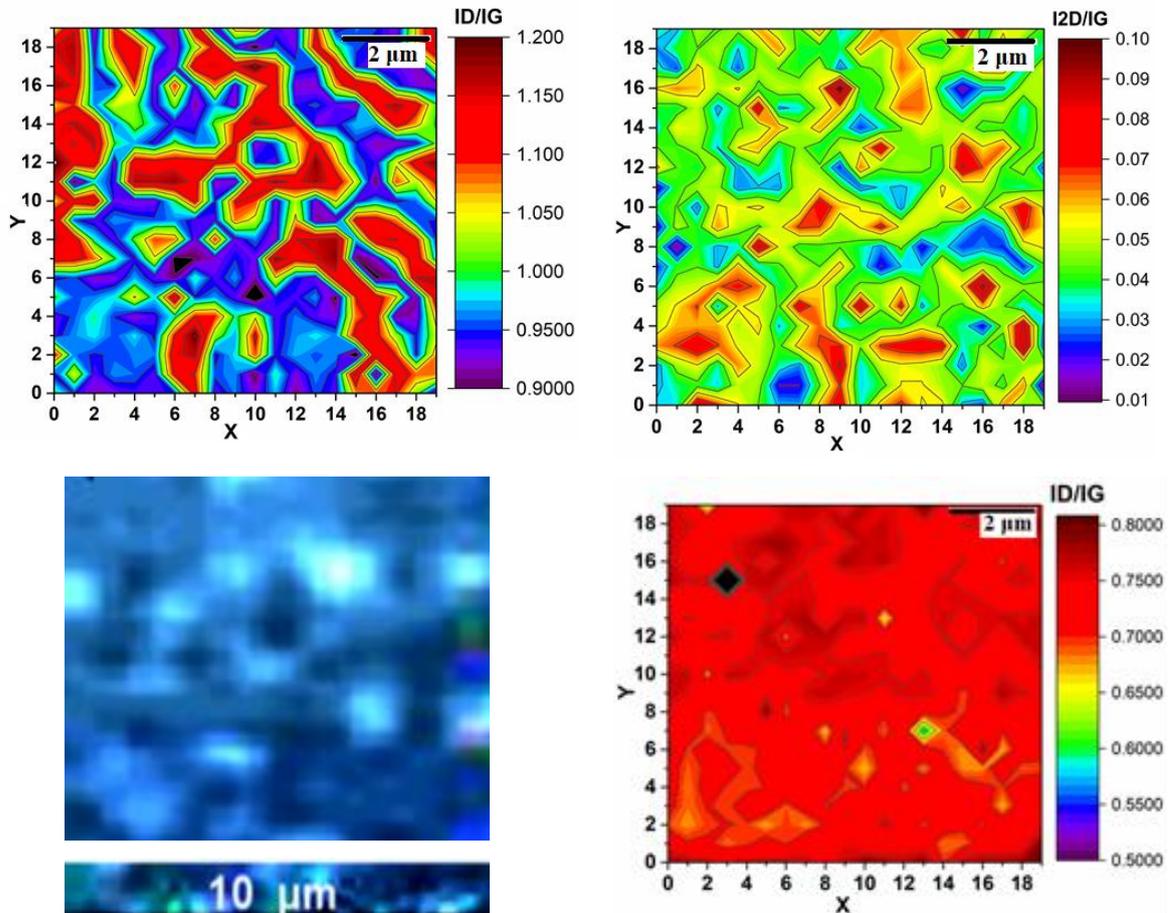
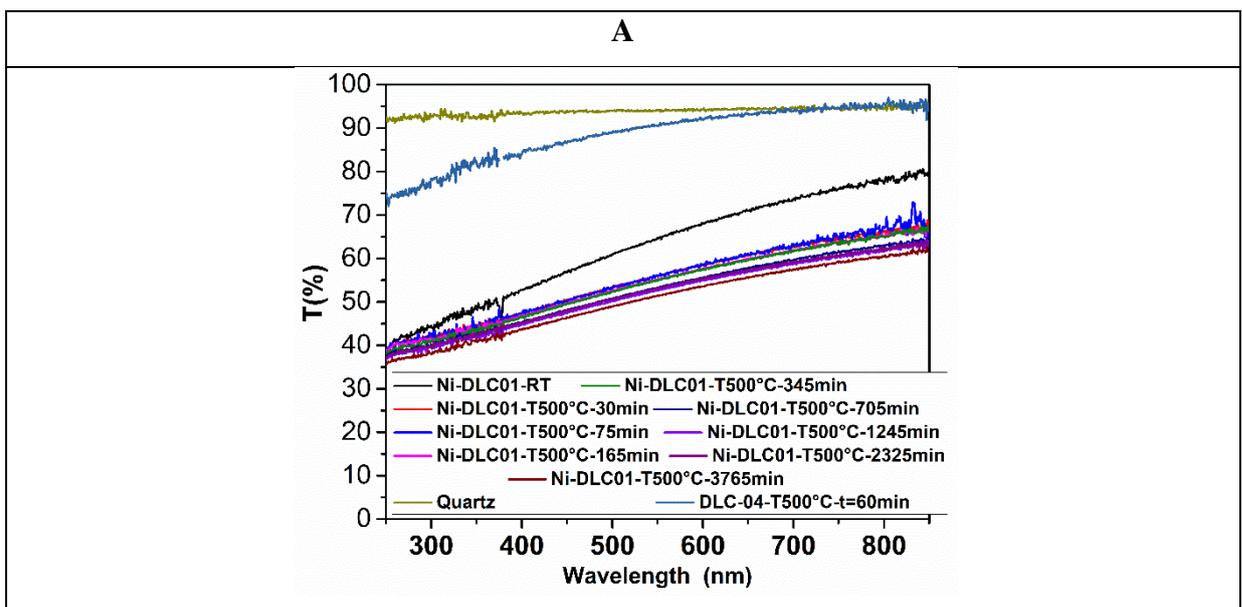


Fig. 4: A) et B): Images Raman d'une surface de $100 \mu m^2$ ($10*10 \mu m^2$) de l'échantillon Ni-DLC-1 montrant le rapport des intensités normalisé (I_D / I_G), (I_{2D} / I_G) après un traitement thermo-catalytique de 3765 min à 500°C, respectivement, avec C) image optique de la même zone. D) (I_D / I_G) image du même échantillon après un traitement thermo-catalytique de 180 min à 500°C avec une surface de même grandeur (zone différente).

La figure 5A présente des courbes de transmission optique, dans l'UV / visible 250-800 nm, de l'échantillon Ni-DLC-1 avec des traitements thermo-catalytiques successifs à 500°C. La transmission du quartz reste constante aux alentours de 93%. La transmission de l'échantillon DLC-4 sans Nickel présente, après un traitement de 60 min à 500°C, une transmission qui diminue légèrement jusqu'à 81% à 550 nm, cette valeur est supérieure à celles obtenues pour les échantillons Ni-DLC-1 et Ni-DLC-2 après un traitement thermique similaire (environ 55%). Ceci est une preuve évidente du comportement catalytique du Ni qui accélère

la formation de domaines aromatiques qui absorbent de la lumière. Les films de Ni-DLC (échantillons Ni-DLC 01 et Ni-DLC-02) diminuent, en transmission, nettement jusqu'à 65% à 550 nm, en raison de l'épaisseur du film. Avant tout traitement thermique, l'influence du dépôt de métal sur les spectres de transmission (non représentés) est négligeable. Après un premier traitement à 500°C pendant 30 min, la transmission diminue progressivement jusqu'à 60-55% à 550 nm. Ensuite, une certaine saturation se produit après environ 1000 min (Fig. 5B). Ces résultats sont en bon accord avec la formation progressive des domaines aromatiques graphitiques. Cependant, une observation de la courbe dans la région proche UV montre des modifications subtiles. C'est la raison pour laquelle nous avons analysé les spectres selon l'approche décrite dans [22]. Nous avons extrait la valeur de la bande interdite à partir des données ajustées en utilisant la méthode de Tauc Eg (Fig. 5C). la bande optique Eg est Initialement en dessous de 0,8 eV, puis elle augmente jusqu'à 0,85 eV avant de diminuer lentement jusqu'à atteindre 0,65 eV. Il faut signaler que seulement après 3765 min de temps cumulatif de recuit, une certaine saturation de la bande interdite est observée. Enfin, la bande interdite ne s'annule pas, ce qui signifie que le film DLC est transformé entièrement en une mince couche graphitique, comme observé sur les mêmes échantillons à des températures et pour des épaisseurs plus faibles [21].

À propos des mesures de transport, nous avons d'abord vérifié que l'échantillon non traité est non conducteur. Aucune conductivité ne peut être mesurée dans les limites de détection de la configuration expérimentale (inférieure à 10^{-3} S / cm). Le même comportement est observé pour l'échantillon DLC-4 sans catalyseur traité thermiquement à 500°C pendant 60 min.



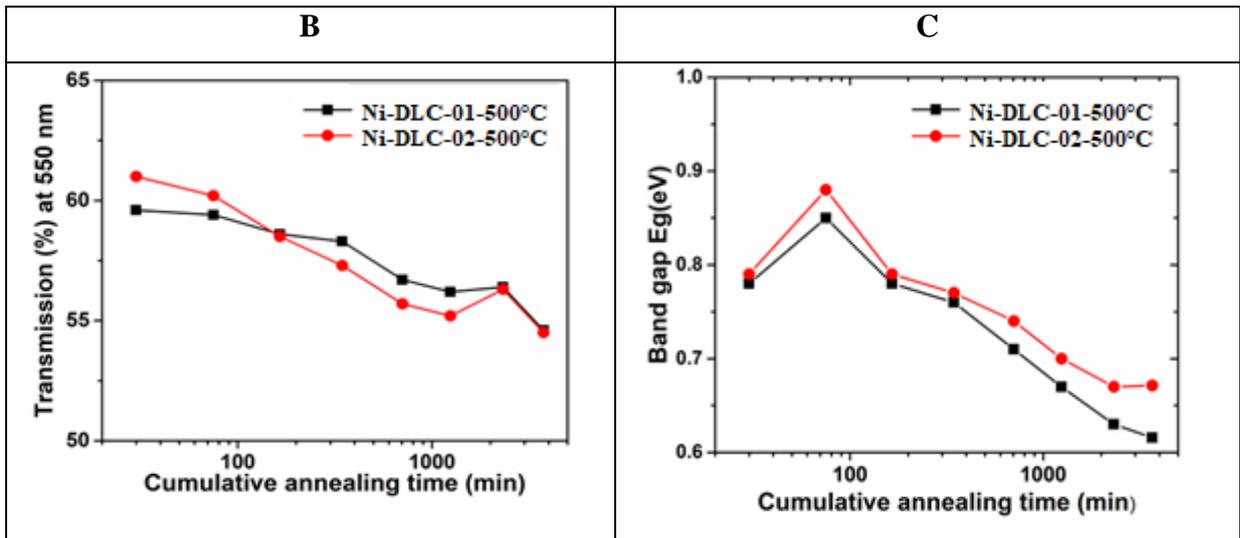


Fig.5: A) séries de transmission optique de l'échantillon Ni-DLC-1 avec un traitement thermo-catalytique cumulatif. La courbe de transmission de quartz et de l'échantillon DLC-4 sans Ni après 60min à 500°C sont aussi rapportés. Vitesse de Scan est de 120 nm/min ; B) Transmission (%) à 550 en fonction du temps (corrigé à partir de l'absorption de quartz) ; C) le Bande gap optique en fonction du temps (obtenu à partir des courbes de transmission selon [22]).

La cinétique de la conductivité électrique σ en Siemens / cm (S / cm), mesurée dans la configuration de Van der Pauw, est représentée sur la figure 6A en fonction du temps cumulé de traitement thermo-catalytique avec une échelle logarithmique Ln / Ln. Les deux échantillons Ni-DLC-1 et Ni-DLC-2 présentent une conductivité élevée dans l'ordre de 10^3 - 10^4 S / cm. Le comportement de conductivité montre trois régimes. Le premier est étalé sur un intervalle de 200 min et présente une légère augmentation avec une pente linéaire de 0,32, le second dans la gamme 200-1500 min est une croissance rapide avec une pente linéaire de 0,7 et après ces deux régimes, au-dessus de 1000 minutes, une stabilisation ou même une légère décroissance de conductivité est observée. L'augmentation globale est supérieure à un ordre de grandeur (Fig. 6) qui passe d'environ $8 \cdot 10^2$ S / cm à $7 \cdot 10^3$ S / cm après 1245 min cumulé de traitement thermo-catalytique. La conclusion principale c'est que la conductivité de transport des échantillons de Ni-DLC n'est jamais stabilisée pour une température de recuit de 500°C sur une longue durée du temps.

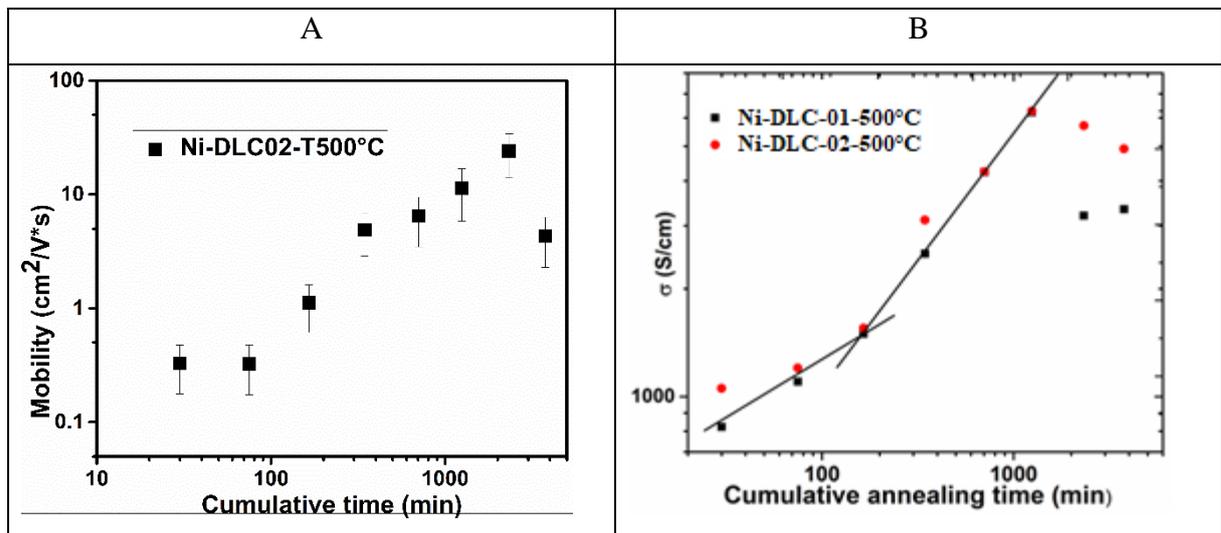


Fig. 6: tracé Ln-Ln de A) la mobilité des porteurs de charges en fonction de du temps cumulé de recuit (échantillon Ni-DLC02) et B) la conductivité (S/cm) mesurée dans la configuration Van der Pauw avec une corrélation linéaire montrant deux régimes comme expliqué dans le texte.

La mobilité des porteurs de charge est représentée dans la figure 6B pour les deux échantillons. Malgré une certaine dispersion, nous observons une augmentation moyenne de la mobilité des porteurs en fonction du temps cumulé de recuit de 1 à 2 ordres de grandeur, d'environ 0,1 cm² / (V.s) jusqu'à 25 cm² / (V.s), ce comportement est en accord l'augmentation de la conductivité. Aussi, nous observons une décroissance de conductivité pour les longues durées de recuit. On en déduit, à partir des mesures de Hall, que les deux porteurs de charge électrons et trous sont efficaces dans le transport de charges. Dans ce cas, la détermination de la densité de porteurs est plus complexe, mais la concentration est autour de 10²² cm⁻³ pour une mobilité de porteurs élevée (25 cm² / (Vs)), ce qui est une valeur assez élevée de la densité de porteurs. D'autres investigations sont toutefois nécessaires sur ce point. L'augmentation de la mobilité peut s'expliquer par l'augmentation de la densité et de la taille des domaines graphitiques orientées au cours temps, ce qui est le cas jusqu'à environ 2000 min. Cependant, Au-dessus de cette valeur la conductivité et aussi la mobilité saturent ou même diminuent avec le temps.

La relation entre la conductivité et les nanostructures a été étudiée pour des films de Ta-C, mais seul l'effet thermique, sur les films ta-C [17, 27-28] et ta-C-H [29], qui a été étudié. Deux processus se produisent et qui contribuent dans l'amélioration de la conductivité avec le temps ou avec la température: 1) regroupement de la phase sp² sous forme de domaines sp² cycliques et 2) conversion du carbone sp³ en carbone sp². Cependant, du fait de l'énergie d'activation élevée, nous pouvons exclure ce dernier processus qui se produit uniquement à des hautes températures. De plus, l'orientation des regroupements sp² est également

importante pour la conductivité de surface, avec une configuration optimale pour la conductivité de surface lorsque les domaines graphitiques sont orientés parallèlement à la surface. A la température ambiante, le transport dans les films de Ta-C peut être décrit en sautant entre les proches voisins des regroupements sp² et la conductivité σ peut être exprimée comme [27]:

$$\sigma = \{K \cdot d^2 / T\} * \exp\{-(E/k \cdot T) - (2 \cdot d/a)\} \quad \{2\}$$

Où a est le rayon de localisation des états conducteurs, d est la distance entre les proches voisins des groupes sp², E est l'énergie du processus de transport et K est une constante. Dans un modèle simple supposant une distribution aléatoire et homogène et sphérique des regroupements graphitiques, le rayon de localisation a peut-être attribué au rayon du regroupement. La distance de saut d peut être exprimée par $d = D - 2a$, où D est la distance moyenne entre deux regroupements sp² proches. Alors D peut être exprimé en fonction de la densité de regroupement N comme $D = k / N^{1/2}$ où N est la densité de grappe. Aussi, la distance de saut d peut être exprimée en fonction de la densité de regroupement N et la taille moyenne de regroupement a comme

$$d = (k/N^{1/2}) - 2a \quad \{3\}$$

et pour une température fixe, à partir des expressions {2} et {3} nous trouvons

$$\sigma = \{K'(T) * [(k/N^{1/2}) - 2a] * \exp\{- [2 \cdot k/(a \cdot N^{1/2})]\} \} \quad \{4\}$$

Où K' est une constante qui implique tous les paramètres dépendant de la température. En l'absence d'autres données sur les variations temporelles indépendantes du rayon de regroupement $a(t)$ et de la densité de regroupement $N(t)$, il est difficile d'aller plus loin dans l'analyse. Cependant, la variation du rapport Raman I_D / I_G qui devrait dépendre à la fois de la densité et de la taille du rayon du regroupement soutient que la conductivité augmente avec le temps. En plus, les lois de puissance avec le temps distinguent clairement deux régimes avec une loi de puissance de conductivité- temps avec une faible pente de 0,32 et une pente aigue de 0,70. Nous proposons que le premier régime soit une cinétique de nucléation où la conductivité est principalement régie par les variations de $N^{1/2}$, tandis que le second régime est une cinétique de croissance de la taille moyenne a avec une conductivité principalement régie par les variations de a (en négligeant dans les deux cas les variations du facteur pré-exponentiel) selon l'expression {4}. Finalement, il ne faut pas oublier que la conductivité est

sensible non seulement à la densité et à la taille des regroupements graphitiques, mais aussi à leur orientation. Mais pour le processus PLD dans nos propres conditions, on pense que les ions carbonés atteignent la surface avec une énergie cinétique d'environ 100 eV ou plus. Avec cette énergie, le carbone sp² peut être formé avec une orientation préférentielle le long du trajet à l'intérieur du film ta-C, donc plutôt perpendiculaire à la surface. Cela a été montré par exemple pour la formation des regroupements graphitiques normales à la surface lors de la nucléation du diamant assistée par le bombardement par des ions de carbone [30]. Par conséquent, l'amélioration de la conductivité à une température donnée peut également régir par la réorientation des regroupements sp² à partir d'une direction normale à la surface vers une orientation parallèle au substrat. Ce processus devrait être un processus lent car il implique le mouvement de tous les atomes de carbone du regroupement graphitique. Le dernier régime est une saturation / dégradation de la conductivité. Il est proposé que dans ce régime la densité et / ou la taille des regroupements graphitiques deviennent trop élevées que leur coalescence commence à un taux efficace, mais nous n'avons pas encore d'explications pour la dégradation de la conductivité

V.5 Conclusion

Nous avons étudié la cinétique de graphitisation à 500°C des films minces de Diamond-Like Carbon (DLC) couverts d'une quantité infime de particules métalliques Ni. Les films DLC sont déposés par ablation laser pulsée (PLD), à température ambiante, sur un substrat de quartz transparent, et le Nickel (moins d'une monocouche équivalente) est déposé à la surface du DLC par épitaxie par jet moléculaire à température ambiante. Les nanoparticules de Ni peuvent être observées avec une distribution qui n'est pas homogène mais regroupée dans des ensembles aléatoires.

Les traitements thermo-catalytiques sous ultraviolette (plage de 300 à 700°C avec 60 min) montrent que le carbone sp² en sites isolés ou en chaînes a été transformé en domaines aromatiques cycliques selon le rapport Raman I_D/I_G.

Une étude cinétique des traitements thermo-catalytiques dans la gamme 30-3760 min à 500°C montre un processus continu de la formation et de la croissance de ces regroupements à une température fixe à partir de la spectroscopie et de la cartographie Raman, de la transmission optique et de la conductivité électrique. Le comportement cinétique est étudié en termes de nucléation et de croissance des regroupements graphitiques sp² incluent dans une cinétique, à grande échelle, de réorientation des couches de graphène présentes dans les regroupements graphitiques parallèles à la surface et à l'interface. D'autres études sont exigées pour surveiller

indépendamment la cinétique de la formation, de la croissance, de l'orientation et de la coalescence des regroupements graphitiques.

Néanmoins, les conductivités électrique, élevées, de surface atteignent 6,103 Siemens / cm avec une mobilité de porteurs allant jusqu'à 20 V / cm².s et des densités élevées et égales des porteurs positifs et négatifs. Avec un meilleur contrôle de l'épaisseur du film et de la dispersion et de l'incorporation du métal ce qui améliore la transmission optique sans dégrader la conductivité électrique. Ces matériaux sont prometteurs pour les électrodes ou les capteurs conducteurs. De tels travaux sont en progression dans ce sens.

V.6 Références du chapitre V

- [1] Avouris P. and Dimitrakopoulos C., « Graphene: Synthesis and Applications. » ; Mater. Today, 15 (2012) 86-97.
- [2] Castro Neto A.H., Peres N.M.R., Guinea F., Novoselov K.S. and Geim A.K., “The electronic properties of graphene”; Review of Modern Physics, 81 (2009) 109-162.
- [3] Jang W.Y., Chen Z., Bao W.Z., Lau Z.N. and Dames C., “Thickness-Dependent Thermal Conductivity of Encased Graphene and Ultrathin Graphite”; Nano Letters, 10 (2010) 3909–3913.
- [4] Lee C.G., Wei X.D., Kysar J.W. and Home J., “Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene”; Science, 321 (2008) 385-388.
- [5] Blake P., Hill E.W., Castro Neto A.H., Novoselov K.S., Jiang D., Yang R., Booth T.J. and Geim A.K., “Making graphene visible”; Applied Physics Letters, 91 (2007) 063124/1-3.
- [6] Ferrari A.C., Bonaccorso F., Fal’ko V., Novoselov K.S., Roche S., Bøggild P., Borini S., Koppens F. H. L., Palermo V., Pugno N., Garrido J.A., Sordan R., Bianco A., Ballerini L., Prato M., Lidorikis E., Kivioja J., Marinelli C., Ryhänen T., Morpurgo A., Coleman J.N., Nicolosi V., Colombo L., Fert A., Garcia-Hernandez M., Bachtold A., Schneider G.F., Guinea F., Dekker C., Barbone M., Sun Z., Galiotis C., Grigorenko A.N., Konstantatos G., Kis A., Katsnelson M., Vandersypen S., Loiseau A., Morandi V., Neumaier D., Treossi E., Pellegrini V., Polini M., Tredicucci A., Williams G.M., Hong B.H., Ahn J.H., Kim J.M., Zirath H., Van Wees B.J., Van der Zant H., Occhipinti L., Di Matteo A., Kinloch I.A., Seyller T., Quesnel E., Feng X.L., Teo K., Rupesinghe N., Hakonen P., Neil S.R.T., Tannock Q., Löfwander T. and Kinaret J., “Science and technology roadmap for graphene, related to-dimensional crystals, and hybrid systems”, Nanoscale 7 (2015) 4598-4810.
- [7] Reina A., Jia X.T., Ho J., Nezich D., Son H.B., Bulovic V., Dresselhaus M.S. and Kong J., “Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition”; Nano Letters, 9 (2009) 30-35.
- [8] Robertson J., “Diamond-like amorphous carbon”; Materials Science and Engineering, R37 (2002) 129-281.
- [9] Fallon M.J., Veerasamy V.S., Davis C.A., Robertson J., Amaratunga G.A.J., Milne W.I. and Koskinen J., “Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy”; Phys. Rev. B, 48, (1993), 4777-4782.
- [10] Rey S., Antoni F., Prevôt B., Fogarassy E., Arnault J.C., Hommet J., Le Normand F. and Boher P., “Thermal stability of amorphous carbon films deposited by pulsed laser ablation”; Applied Physics A, 71 (2000) 433-439.
- [11] Orwa J.O., Andrienko I., Peng J.L., Prawer S., Zhang Y.B., and Lau S.P., “Thermally-induced sp² clustering in tetrahedral amorphous carbon (ta-C) films”; Journal Applied Physics, 96 (2004) 6286-6297.

- [12] Chhowalla M., Ferrari A.C., Robertson J., Amaratunga G.A.J., “Evolution of sp² bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studied by Raman spectroscopy”; *Applied Physics Letters*, 76 (2000) 1419-1421.
- [13] Ferrari A.C., Stolojan V., Morrison N.A., Hart A., Kleinsorge B. and Robertson J., “Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon”; *Journal of Applied Physics*, 85 (1999) 7191-7197.
- [14] Sullivan J.P., Friedmann T.A. and Baca A.G., “Stress relaxation and thermal evolution of film properties in amorphous carbon”; *Journal of Electronic Materials*, 26 (1997) 1021-1029.
- [15] Jung H.S., Park H.H., Pang S.S. and Lee S.Y., “The investigation of thermal effect on the properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films”; *Thin Solid Films*, 332 (1998) 103-108.
- [16] Dimigen H., Hubsch H. and Memming R., “Tribological and electrical properties of metal-containing hydrogenated carbon films”; *Applied Physics Letters*; 50 (1987) 1056-1058.
- [17] Sullivan J.P., Friedmann T.A., Dunn R.G., Stechel E.B., Schultz P.A., Siegal M.P. and Miessert N., “The electronic transport mechanism in amorphous tetrahedrally-coordinated carbon films”; *Proceedings Materials Society Symposia*; 498 (1999) 97-102.
- [18] Tamulevičius S., Meškinius S., Tamulevičius T. and Rubahn H.G., “Diamond like carbon nanocomposites with embedded metallic nanoparticles”; *Reports on Progress in Physics*; 81 (2018) 024501/1-31.
- [19] Bewilogua K. and Hofmann D., “History of diamond-like films: from first experiments to worldwide applications”; *Surface Coatings Technology*, 242 (2014) 214-225.
- [20] Stock F., Antoni F., Le Normand F., Muller D., Abdesselam M., Boubiche N. and Komissarov I., “Diamond-Like Carbon layers obtained by Pulsed Laser Deposition in different conditions for conductive electrodes application”; *Applied Physics A: Materials Science & Processing*; 123 (2017) 590-595.
- [21] Boubiche N., Aweke F., Hulik J., Luo W., Abdesslam M., Zafeiratos S.; Djeflal F., Le Normand F., « Ultrathin DLC films coated with transition metals and its transformation into graphitic films by thermal or thermocatalytic treatments »; in preparation.
- [22] Bouanis F.Z., Florea I., Bouanis M., Nyassi A., Muller D., Le Normand F., Pribat D., “Diameter-controlled growth of SWCNTs using Ru as catalyst precursors coupled with hydrogen treatment”, *Chemical Engineering Journal*, 332 (2017) 92-101.
- [23] Siegal M.P., Tallant D.R., Provencio P.N., Simpson R.L., Kleinsorge B., Milne W.I., “Bonding topologies in diamondlike amorphous carbon films”, *Applied Physics Letters* 76 (2000) 2047-2049.
- [24] Changshi L. and Feng L. “Optical gap determination”; *Optics Communications*; 285 (2012) 2868-2873.
- [25] Sinharoy S., Smith M.A. and Levenson L.L., “The formation and decomposition of nickel carbide in evaporated nickel films on graphite”, *Thin Solid Films* 53 (1978) 31-36.

- [26] Kalish R., Lifshitz Y., Nugent K. and Prawer S., “Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp²/sp³ fractions (ta-C to a-C)”;
Appl. Phys. Letters, 74 (1999) 2936-2398.
- [27] Ferrari A.C. and Robertson J., “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon”; Phys. Rev. B, 61 (2000) 14095-14107.
- [28] Chu P.K. and Li L.H., “Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films”;
Materials Chemistry and Physics, 96 (2006) 253-277.
- [29] Mac Kenzie D.R., Muller D. and Pailthorpe B.A., “Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon”; Phys Review Letters, 67 (1991) 773-776.
- [30] Dasgupta D., Demichelis F. and Tagliaferro A., “Electrical conductivity of amorphous carbon and hydrogenated amorphous carbon”; Philosophical Magazine B, 63 (1991) 1255-1266.
- [31] Ilie A., “Electronic transport, photoconductivity and photoluminescence in amorphous carbon”; Diamond Related Materials, 10 (2001) 207-215.
- [32] Zhai Z.H., Shen H.L., Chen J.Y., Li X.M. and Jiang Y., “Evolution of structural and electrical properties of carbon films from amorphous carbon to nanocrystalline graphene on quartz glass by HFCVD”; ACS Applied Materials and Interfaces (2018), DOI: 10.1021/acsami.8b01588.
- [33] Lifshitz Y., Lee S.T., Meng X.M., Akhveldiany R. and Hoffman A., “Visualization of Diamond Nucleation and Growth from Energetic Species”, Phys. Rev. Letters, 93 (2004), 056.

**VI. Chapitre 6 : Modélisation et simulation d'une
électrode transparente à base de DLC.**

VI.1 Introduction

Les couches minces d'oxydes conducteurs transparents (TCO) ont suscité un intérêt particulier en raison de leur capacité à offrir simultanément une bonne conductivité et une transparence élevée. Ceci les recommande pour répondre aux besoins de diverses applications technologiques telles que les cellules photovoltaïques conventionnelles ou organiques [1-4]. Le problème critique dans ces applications était toujours de savoir comment surmonter les pertes optiques et électriques afin de réaliser des dispositifs optoélectroniques de haute performance et à faible coût de fabrication [3-6].

Différentes tentatives ont été effectuées jusqu'à présent pour améliorer les performances des couches minces TCO en proposant de nouvelles conceptions multicouches avec des couches intermédiaires Ag. Dans ce contexte, les objectifs principaux étaient d'améliorer la transmission de la lumière et de réduire la résistance des feuilles [7-13]. La structure multicouche TCO/Métal/TCO est en fait particulièrement intéressante et efficace par rapport à d'autres films TCO comme ITO et ZnO, car elle est capable de fournir des propriétés électriques et optiques remarquables. Exceptionnellement, des études expérimentales ont confirmé que les structures ITO/Ag/ITO et ZnO/Ag/ZnO présentent des valeurs de **Figure of Merit (FoM)** élevées par rapport aux films ITO et ZnO conventionnels [7], [12].

Bien que ces structures aient permis d'améliorer considérablement les caractéristiques optiques et électriques TCO, des efforts supplémentaires doivent être accomplis pour l'amélioration des performances en matière de TCO multicouches, ceci afin de faire face aux demandes croissantes des technologies optoélectroniques avancées. En fait, plusieurs études théoriques et expérimentales ont affirmé que les paramètres géométriques, y compris l'épaisseur, jouent un rôle central dans la détermination de la performance des films TCO/Métal/TCO [11-13]. Cependant, les résultats expérimentaux ont donné des valeurs plus faibles de la transmittance et de la résistance carrée avec les structures multicouches TCO basées sur ITO et ZnO. On peut justifier cette situation par la non-prise en compte de la position géométrique idéale de la couche métallique dans la structure TCO/Métal/TCO. La connaissance de cette position permet d'optimiser le paramètre FoM.

À notre connaissance, aucune étude combinant à la fois l'ingénierie de la structure DLC/Métal/DLC et l'optimisation globale à partir de la méthode dite « optimisation par essais particuliers » (particle swarm optimisation ou PSO) n'ont été menées pour résoudre le compromis entre les propriétés de transparence et de conductivité électrique. Dans ce cadre, nous proposons des conceptions multicouches basées sur la structure DLC/Métal/DLC pour

obtenir un compromis entre les propriétés électriques et optiques des électrodes transparentes à base de TCO. La technique métaheuristique PSO est adoptée pour calculer les meilleurs des TCO en termes de hautes performances FoM. Une comparaison globale des performances entre les multicouches conçues sur les structures ZnO/Métal/ZnO et ITO/Métal/ITO est effectuée en comparant leurs valeurs de figure de mérite FoM à 550 nm avec les multicouches DLC/Métal/DLC. Les résultats obtenus montrent que la conception multicouche optimisée avec DLC/Ag/DLC ouvre de nouvelles perspectives vers un meilleur compromis entre les propriétés de haute transparence et de faible résistance carrée de la feuille. Ce qui constitue un outil précieux pour fournir un TCO de hautes performances appropriées pour diverses applications optoélectroniques, y compris les diodes et dispositifs photovoltaïques.

VI .2 Structures TCO multicouches et méthodologie de modélisation

L'idée principale dans cette étude des films TCO basés sur la structure multicouche DLC/Métal/DLC réside dans l'insertion d'une couche métallique ultra-fine (Ag, Au ou Ni) afin de moduler le comportement de transmittance des couches minces et de réduire la résistance. La figure 1 illustre la conception multicouche DLC/Métal/DLC analysée. Sur cette figure, une couche métallique ultra-fine (Ag, Au ou Ni) est prise en sandwich entre les couches DLC supérieure et inférieure, où h représente l'épaisseur de la couche métallique, P désigne sa position par rapport à la surface de la structure. En outre, d_1 correspond à l'épaisseur de la première sous-couche de DLC, d_2 correspond à l'épaisseur du substrat en quartz et t_{DLC} représente l'épaisseur de la structure multicouche totale ($t_{DLC} = P + h + d_1$).

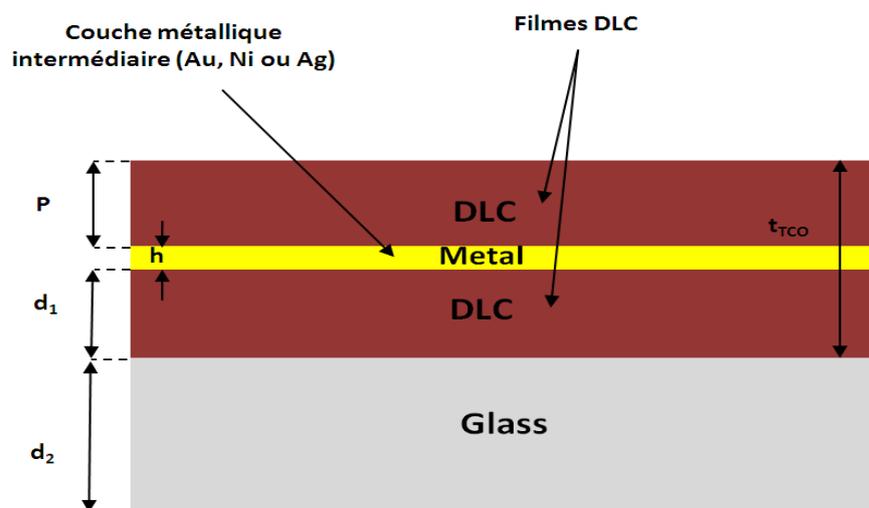


Figure 1. Représentation schématique de la structure multicouche DLC/Métal/DLC étudiée

Le comportement électrique des structures DLC/Métal/DLC analysées est modélisé numériquement à l'aide du logiciel SILVACO. Fondamentalement, nous considérons qu'un courant constant de 1 mA traverse les conceptions multicouches suggérées et que leur résistance totale est calculée en évaluant la chute de tension sur la structure DLC/Métal/DLC. Après avoir estimé la résistance des multicouches DLC/Métal/DLC étudiées, il est possible de calculer la résistance carrée des feuilles de structures. Par conséquent, le FoM peut être calculé en exploitant la formule suivante :

$$FoM = \frac{T_i^{10}(\lambda=550nm)}{R_{Sheet}} \quad (4)$$

Où R_{Sheet} indique la résistance carrée de la structure multicouche DLC/Métal/DLC étudiée et $T_i^{10}(\lambda = 550nm)$.

VI.3 Approche d'optimisation proposée pour étudier le compromis transparence-conductivité

La connaissance approfondie du comportement optique et électrique de la structure DLC/Métal/DLC étudiée constitue un élément important pour le choix de la configuration géométrique appropriée, qui permet de trouver le meilleur compromis entre les propriétés de transparence et de conductivité. Dans cette perspective, malgré que les conceptions multicouches ont permis d'améliorer les performances, l'épaisseur et la position de la couche métallique intermédiaire insérée ont une implication profonde dans la détermination des performances électriques et optiques du TCO. Pour ce faire, dans la présente sous-section, nous discutons la possibilité d'optimiser la conception multicouche DLC/Métal/DLC afin d'améliorer considérablement le FoM. Pour atteindre cet objectif, l'approche basée sur les PSO est utilisée pour identifier la géométrie critique qui pourrait aboutir au maximum possible de FoM.

La technique métaheuristique à base de PSO a été initialement proposée par Eberhart et Kennedy [14]. Cette approche est considérée comme l'algorithme le plus efficace inspiré de phénomène naturel. En plus de son potentiel pour atteindre des solutions globales optimales en un temps de calcul acceptable, l'approche PSO est particulièrement systématique, car elle permet de sélectionner de manière aléatoire les paramètres géométriques les plus favorables des couches métalliques introduites, y compris l'épaisseur et la position, permettant d'avoir une meilleure transmittance ainsi qu'une faible résistance carrée de la feuille.

La technique PSO sélectionne de manière aléatoire la solution globale du problème analysé en minimisant une fonction objective bien définie. En fait, PSO effectue une recherche en déplaçant les particules dans l'espace de recherche considéré. D'une itération à une autre, l'essaim devrait être mis à jour dans le but d'atteindre le minimum global de la fonction d'ajustement définie. À cette fin, la meilleure position du groupe de particules (P_{gi}^k) et celle associée à chaque particule de l'essaim (P_{li}^k) affectent la sélection des particules candidates pour la génération suivante. Par conséquent, la position et la vitesse des particules sont ajustées et mises à jour à l'aide d'équations inspirées de modèles comportementaux de flockage d'oiseaux, données par les formulations suivantes :

$$V_i^{k+1} = wV_i^k + c_1r_1^k (p_{li}^k - X_i^k) + c_2r_2^k (p_{gi}^k - X_i^k) \quad (5a)$$

$$X_i^{k+1} = X_i^k + V_i^{k+1} \quad \text{avec } i = 1 \dots n \quad (5b)$$

où n représente la taille de l'essaim, X_i^k et V_i^k sont respectivement la position et la vitesse des particules, c_1 et c_2 font référence aux facteurs d'accélération sociaux et cognitifs, w est le poids d'inertie appliqué pour équilibrer l'exploration globale, r_1 et r_2 représentent des nombres aléatoires. Il convient de souligner que les paramètres géométriques associés à la conception multicouche DLC/Métal/DLC à optimiser constituent le vecteur de la particule de l'essaim PSO.

L'objectif principal de la présente étude est de concevoir une nouvelle structure DLC/Métal/DLC pouvant avoir un meilleur compromis entre la transmittance et la résistance carrée. Par conséquent, la fonction d'ajustement pour laquelle les conceptions multicouches étudiées seront optimisées est donnée par l'équation suivante :

$$Fitness (X) = \frac{1}{FoM(X_i)} \quad (6)$$

Pour obtenir des valeurs raisonnables concernant les paramètres de conception pris en compte dans l'analyse des structures de TCO multicouches, les paramètres de conception doivent être confinés dans une plage donnée. Dans ce contexte, l'utilisation de films DLC plus épais pourrait ultérieurement augmenter les coûts de production et diminuer la transmittance. Pour cette raison, l'épaisseur maximale de DLC considérée dans notre enquête est supposée

être inférieure à 30 nm. Ainsi, les plages considérées sont considérées comme un ensemble de contraintes, qui sont exprimées par la condition suivante

$$x \in [x_{\min}, x_{\max}], x_i \in X_i$$

La méthodologie de conception proposée est basée sur la modélisation optique FDTD (Finite Difference Time Domain) de la conception multicouche étudiée et la technique métaheuristique PSO. L'organigramme adopté pour renforcer de manière exhaustive le FoM associé à des structures de TCO à couche mince est détaillé sur la Fig.2. Pour la procédure d'optimisation, le nombre de générations avec stabilité de fonction objective ainsi que le nombre de particules d'essaim sont soigneusement sélectionnés, l'essaim étant supposé contenir 20 particules et le nombre de générations est égale à 500.

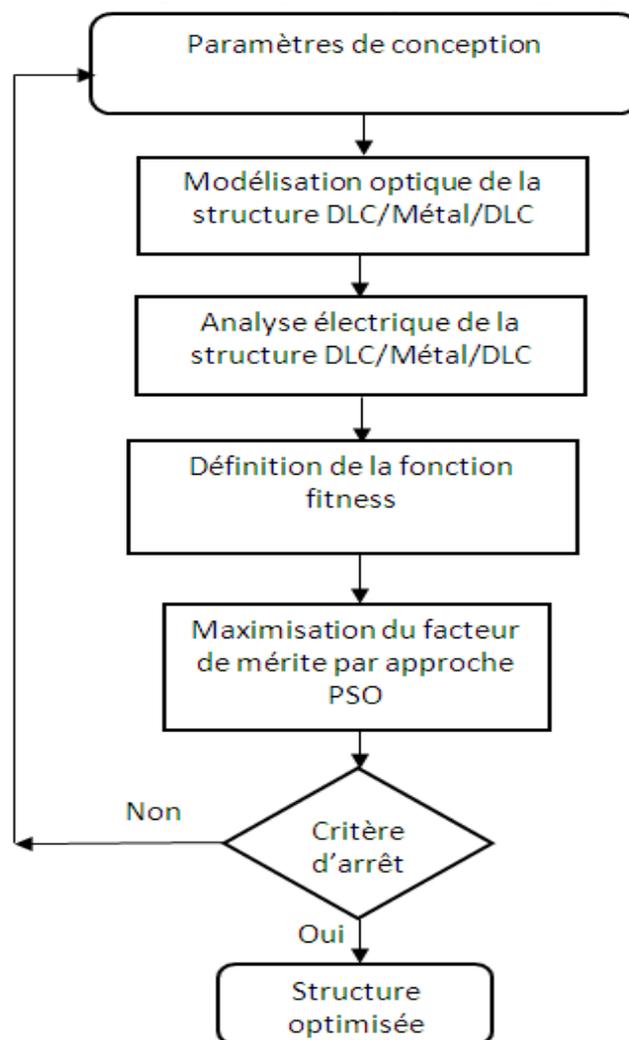


Figure 2. Organigramme de l'approche hybride proposée basée sur la technique métaheuristique PSO pour étudier le compromis transmittance-résistance carrée associé à diverses structures multicouches.

VI.4 Résultats et discussions

La figure 3 (a) montre les spectres théorique et expérimental de la transmittance d'un film DLC avec $t_{\text{TCO}} = 20 \text{ nm}$ [15], où t_{TCO} est l'épaisseur totale du film complexe TCO. Il ressort clairement de cette figure que les deux spectres sont comparables dans la région visible du spectre et dans l'UV.

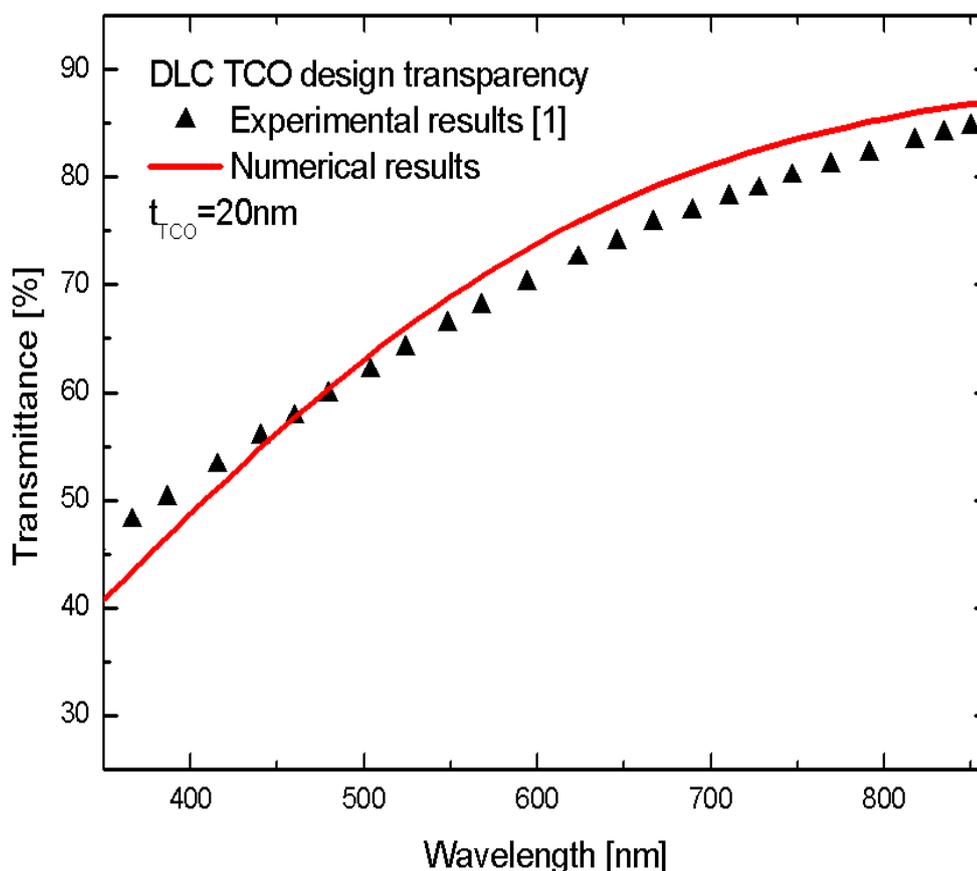


Figure 3. Variation de la transmission en fonction de la longueur d'onde avec $t_{\text{TCO}} = 20 \text{ nm}$ (résultats théoriques et expérimentaux).

Dans la figure 4, l'introduction d'une fine couche métallique dans le film DLC telle que l'argent, l'or ou le nickel induit des modifications importantes du comportement optique de la structure DLC/Métal/DLC. Cette figure montre qu'un comportement amélioré en matière de transmittance est obtenu dans le domaine visible en insérant ces couches fines métalliques dans le film du DLC. D'autre part, nous pouvons observer que la structure DLC/Métal/DLC étudiée présente une transmittance réduite dans le domaine du proche infrarouge pour les trois métaux (Ag, Au ou Ni) par rapport à celle du TCO à base de film mince de DLC.

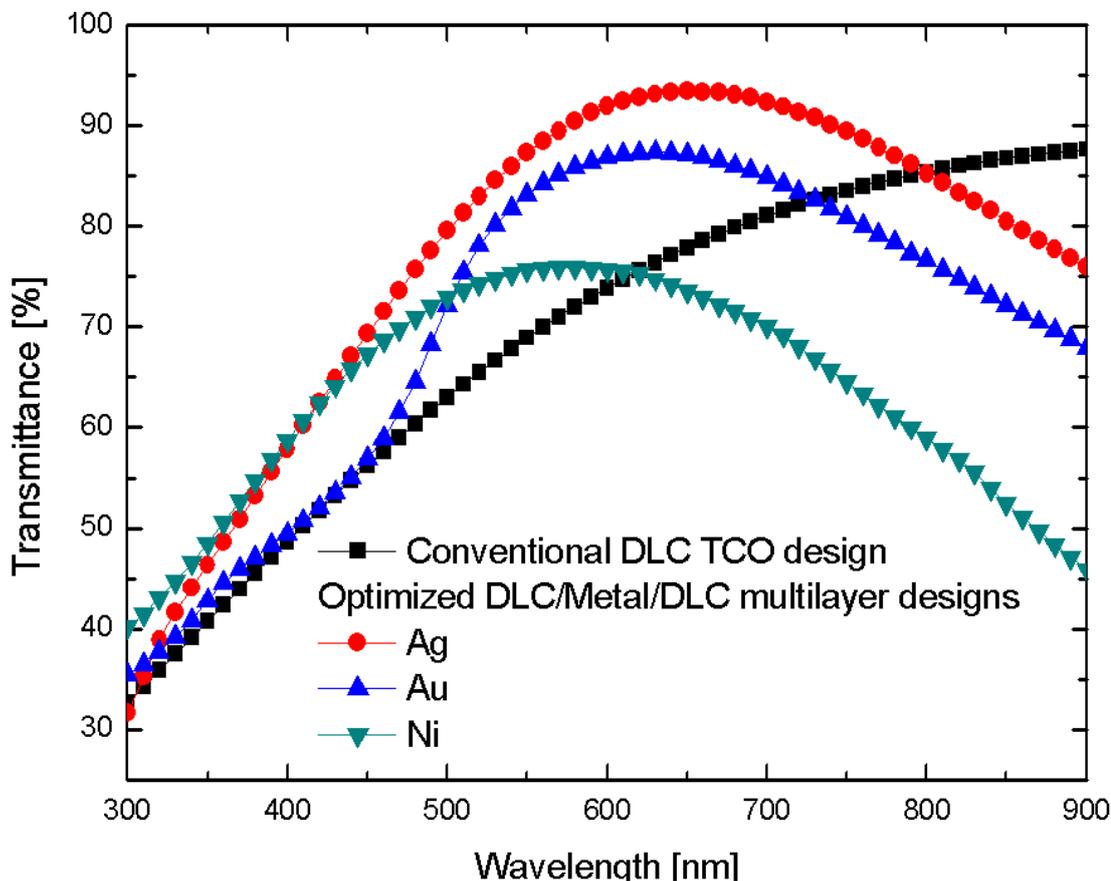


Figure 4. Spectres de transmittance associés aux conceptions multicouches optimisées DLC/Métal/DLC par rapport à la conception conventionnelle DLC TCO.

La figure 5 compare les propriétés la transmittance, la résistance carrée et la figure de mérite obtenues sur des conceptions multicouches optimisées à base de d'ITO, de ZnO et de DLC [15]. Sur cette figure, nous pouvons voir que la transmittance de la structure DLC/Métal/DLC est comparable aux autres conceptions multicouches optimisées à base de d'ITO et ZnO mais sa résistance carrée reste à améliorer. La conception optimisée DLC/Ag/DLC présente des paramètres de FoM inférieures par rapport aux autres conceptions étudiées, à savoir ITO/Ag/ITO et ZnO/Ag/ZnO, mais des meilleures valeurs de la FoM par rapport aux autres conceptions ITO/Au/ITO et ZnO/Au/ZnO.

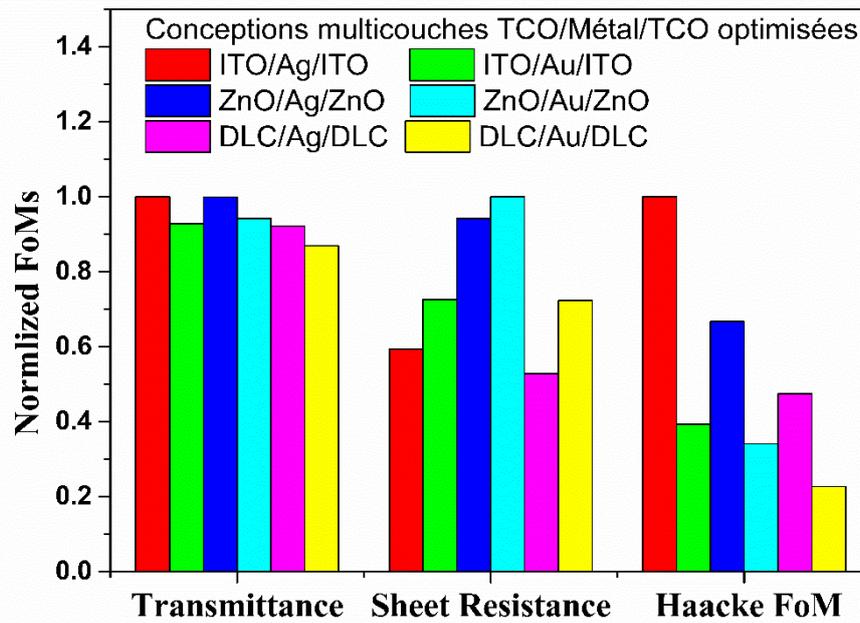


Figure 5. Comparaison des performances optimisées des conceptions multicouches TCO / Métal / TCO.

Le tableau 1 résume les mesures de performance obtenues à partir des structures optimisées DLC/Métal/DLC comparées à celles rapportées par les résultats expérimentaux donnés dans les références [7], [12] et [15]. Il ressort clairement de ce tableau que la structure optimisée DLC(15 nm)/Ag(7 nm)/DLC(5 nm) présente une meilleure figure de mérite de $64 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ avec une transparence de 88% et une résistance carrée de $4 \Omega \times \text{sq}^{-1}$. De plus, la structure optimisée montre un paramètre FoM amélioré par rapport à celle obtenue dans des travaux publiés antérieurement sur des conceptions classiques [15].

Tableau 1. Comparaison des performances globales obtenues à partir des conceptions multicouches optimisées DLC/Métal/DLC avec plusieurs résultats expérimentaux.

Structure de TCO multicouche étudiée	Configuration géométrique du TCO	resistance carrée ($\Omega \times sq^{-1}$)	Conductivité électrique (S/cm)	Transmittance $\lambda=550nm$ (%)	Figure de mérite <i>FoM</i> ($\times 10^{-3} \Omega^{-1}$)
Ce travail :					
DLC/Ag/DLC design	15nm/7nm/5nm	4	1.7×10^5	88	64
DLC/Au/DLC structure	5nm/7nm/5nm	5.48	1.6×10^5	83	30.6
DLC/Ni/DLC design	8nm/2nm/4nm	21	3.2×10^4	75	2.8
Résultats publiés :					
<i>DLC TCO</i> design [15]	20nm	/	5×10^4	62	0.61
<i>Ni-DLC TCO</i> design [17]	16nm	/	6×10^3	66	/

VI.5 Conclusion

Dans ce chapitre, une nouvelle approche hybride basée sur la conception géométrique multicouche TCO/Métal/TCO à base de DLC associée à la technique métaheuristique PSO est proposée pour trouver le meilleur compromis entre la transmittance et la résistance carrée. L'influence de cette structure à trois couches sur la transmittance et la résistance carrée est analysée à l'aide de la figure de mérite à $\lambda = 550 \text{ nm}$ qui permet d'exprimer à la fois les performances électriques et optiques du TCO. L'impact de la couche métallique (Ag, Ni ou Au) sur les performances des conceptions TCO multicouches est également étudiée. Il a été constaté que le métal Ag offre des performances optiques et électriques supérieures. Il a été conclu que la structure optimisée DLC (15 nm) / Ag (7 nm) / DLC (5 nm) présente une valeur de figure de mérite de $64 (\times 10^{-3} \Omega^{-1})$ par rapport aux résultats récemment publiés. Par conséquent, la méthodologie de conception proposée ouvre une nouvelle voie pour combler le fossé entre les caractéristiques de haute transmittance et de faible résistance carrée des films, ce qui la rend appropriée pour la conception de TCO de haute performance adaptée à diverses applications optoélectroniques.

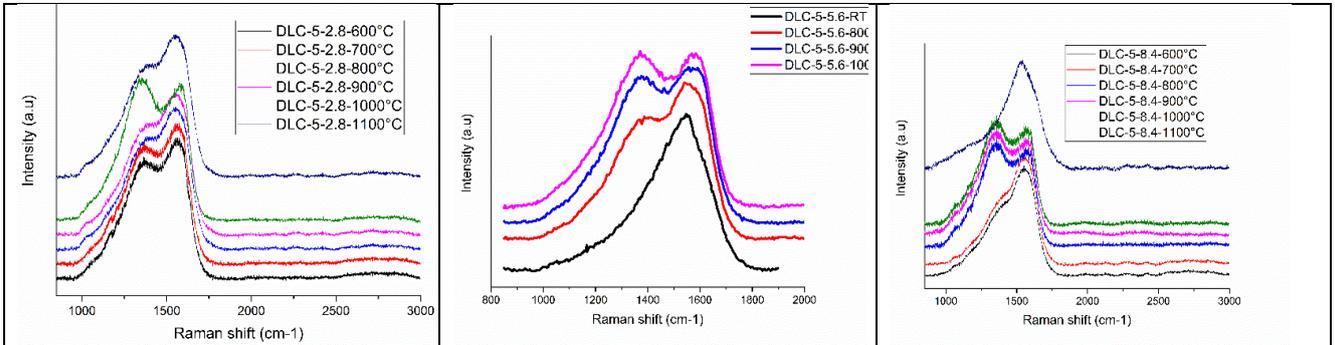
VI.6 References

- [1] T. Wanga, B. Lib, N. Rena, L. Huang, H. Li, "Influence of Al/Cu thickness ratio and deposition sequence on photoelectric property of ZnO/Al/Cu/ZnO multilayer film on PET substrate prepared by RF magnetron sputtering," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 91, pp. 73-80, 2019.
- [2] J. H. Kim, I.H. Yer, "Characterization of ZnO nanowires grown on Ga-doped ZnO transparent conductive thin films: effect of deposition temperature of Ga-doped ZnO thin films," *Ceram. Int.* vol.42, pp.3304-3308, 2016.
- [3] Y. Park, F. Nehm, L. Müller-Meskamp, K. Vandewal, K. Leo, "Optical display film as flexible and light trapping substrate for organic photovoltaics," *Opt. Express*, vol.24, pp.974, 2016.
- [4] C. Guillén, J. Herrero, "TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics," *Thin Solid Films*, vol.520, pp.1-17, 2011.
- [5] F.Srairi, F. Djeflal and H. Ferhati, "Efficiency increase of hybrid organic/inorganic solar cells with optimized interface grating morphology for improved light trapping," *Optik*, vol. 130, pp. 1092-1098, 2017.
- [6] V. Sharma, R. Vyas, P. Bazylewski, G.S. Chang, K. Asokan, K. Sachdev, "Probing the highly transparent and conducting SnOx/Au/SnOx structure for futuristic TCO applications," *RSC Adv.* vol.6, pp.29135–29141, 2016.
- [7] M. Girtan, "Comparison of ITO/metal/ITO and ZnO/metal/ZnO characteristics as transparent electrodes for third generation solar cells," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 100, pp. 153–161, 2012.
- [8] M. Hsein, S. Tuo, S. Benayoun, L. Cattin, M. Morsli, Y. Mouchaal, M. Addou, A. Khelil, J.C. Bernède, "Cu-Ag bi-layer films in dielectric/metal/dielectric transparent electrodes as ITO free electrode in organic photovoltaic devices," *Org.Electron.*, vol.42, 73-180, 2017.
- [9] V. Sharma, P. Kumar, A. Kumar, Surbha, K. Asokan, K. Sachdev. "High-performance radiation stable ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive electrode". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol.169, pp. 122-131, 2017.
- [10] D. Miao, S. Jiang, S. Shang, Z. Chen, "Highly transparent and infrared reflective AZO/Ag/AZO multilayer film prepared on PET substrate by RF magnetron sputtering," *Vacuum*, vol. 106, pp. 1-4, 2014.
- [11] C. Chua, H. Wub, J. Huanga, "AZO/Au/AZO tri-layer thin films for the very low resistivity transparent electrode applications," *Materials Science and Engineering B*, vol. 186, pp. 117-121, 2014.
- [12] S. Y. Lee, Y. S. Park, T. Seong, "Optimized ITO/Ag/ITO multilayers as a current spreading layer to enhance the light output of ultraviolet light-emitting diodes," *Journal of Alloys and Compounds*, vol.776, pp. 960-964, 2019.
- [13] J. H. Kima, D. Kim, S. K. Kimb, Y. Z. Yoo, J. H. Lee, S. W. Kim, T. Y. Seong, "Highly flexible Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer films deposited on PET substrates at room temperature," *Ceramics International*, vol.42, pp. 3473–3478, 2016.

- [14] M. Clerc, J. Kennedy, "The particle swarm - explosion, stability, and convergence in a multidimensional complex space," *J. IEEE Trans. Evolut. Comput.*, vol. 73, pp. 6-58, 2002.
- [15] F. Stock, F. Antoni, L. Diebold, C. C. Gowdaa, S. Hajjar-Garreau, D. Aubel, N. Boubiche, F. Le Normand, D. Muller, "UV laser annealing of Diamond-Like Carbon layers obtained by Pulsed Laser Deposition for optical and photovoltaic applications," *Applied Surface Science*, vol. 464, pp. 562–566, 2019.
- [16] H. Ferhati, F. Djefal, "A novel high-performance self-powered ultraviolet photodetector: Concept, analytical modeling and analysis," *Superlattices and Microstructures*, vol. 112, pp.480-492, 2017.
- [17] N. Boubiche, J. El Hamouchi, J. Hulik, M. Abdesslam, C. Speisser, F. Djefal, F. Le Normand, "Kinetics of graphitization of thin diamond-like carbon (DLC) films catalyzed by transition metal," *Diamond & Related Materials*, vol. 91, pp. 190-198, 2019.

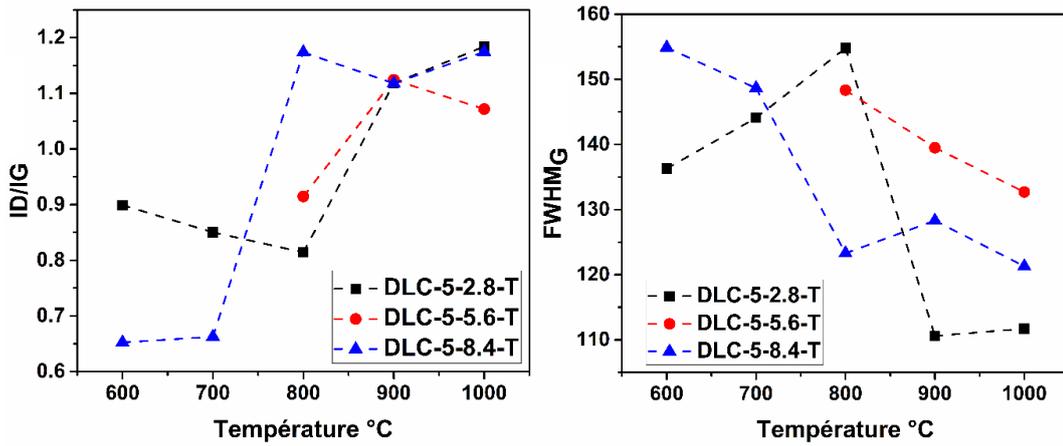
VII. ANNEXE I

- Spectroscopie Raman série DLC-5-F-T avec $F = 2.8 \text{ J/cm}^2$; 5.6 J/cm^2 et 8.4 J/cm^2 et $600^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$.



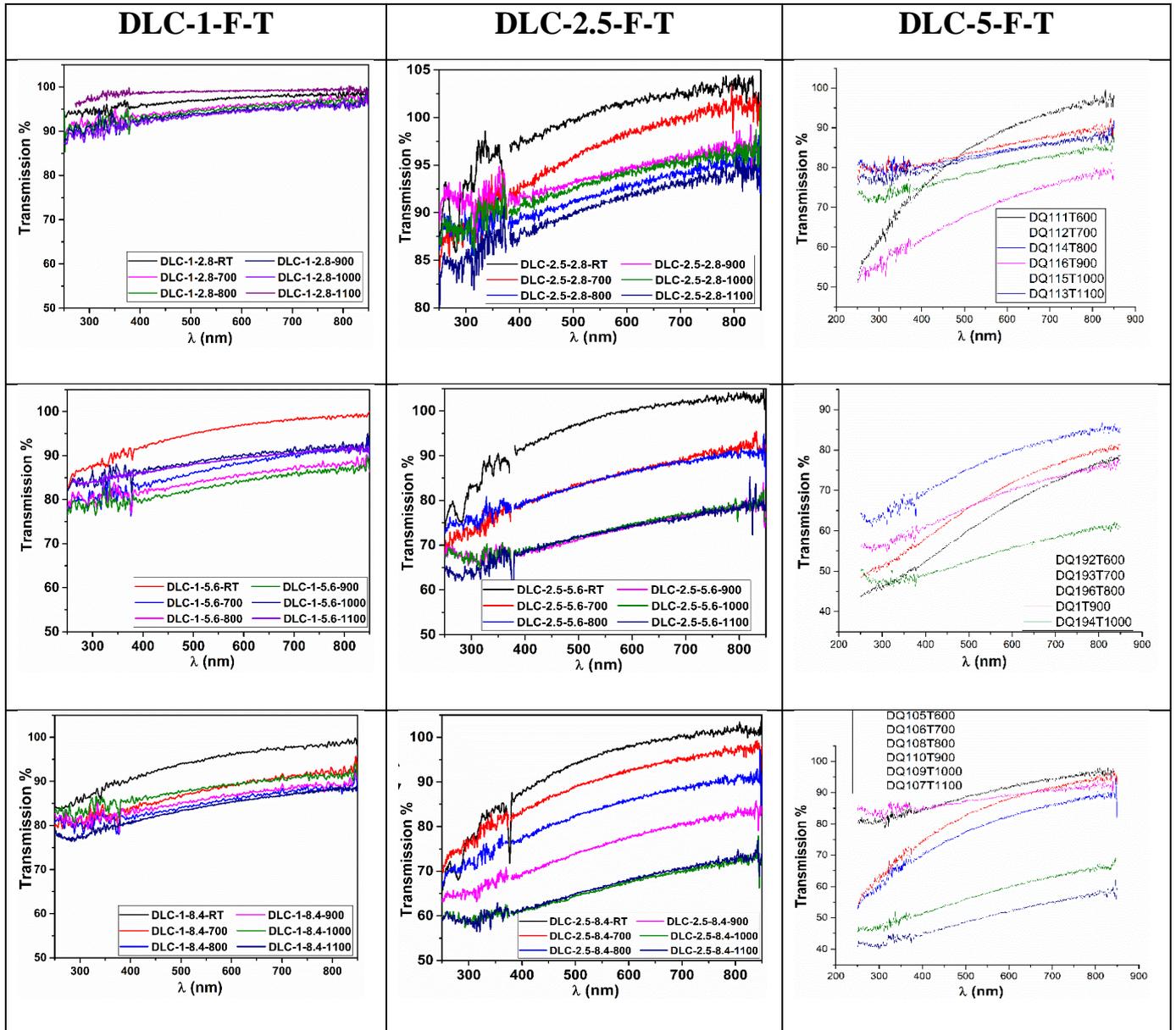
•

- ID/IG et FWHM_G des spectres Raman de la série DLC-5-F-T.



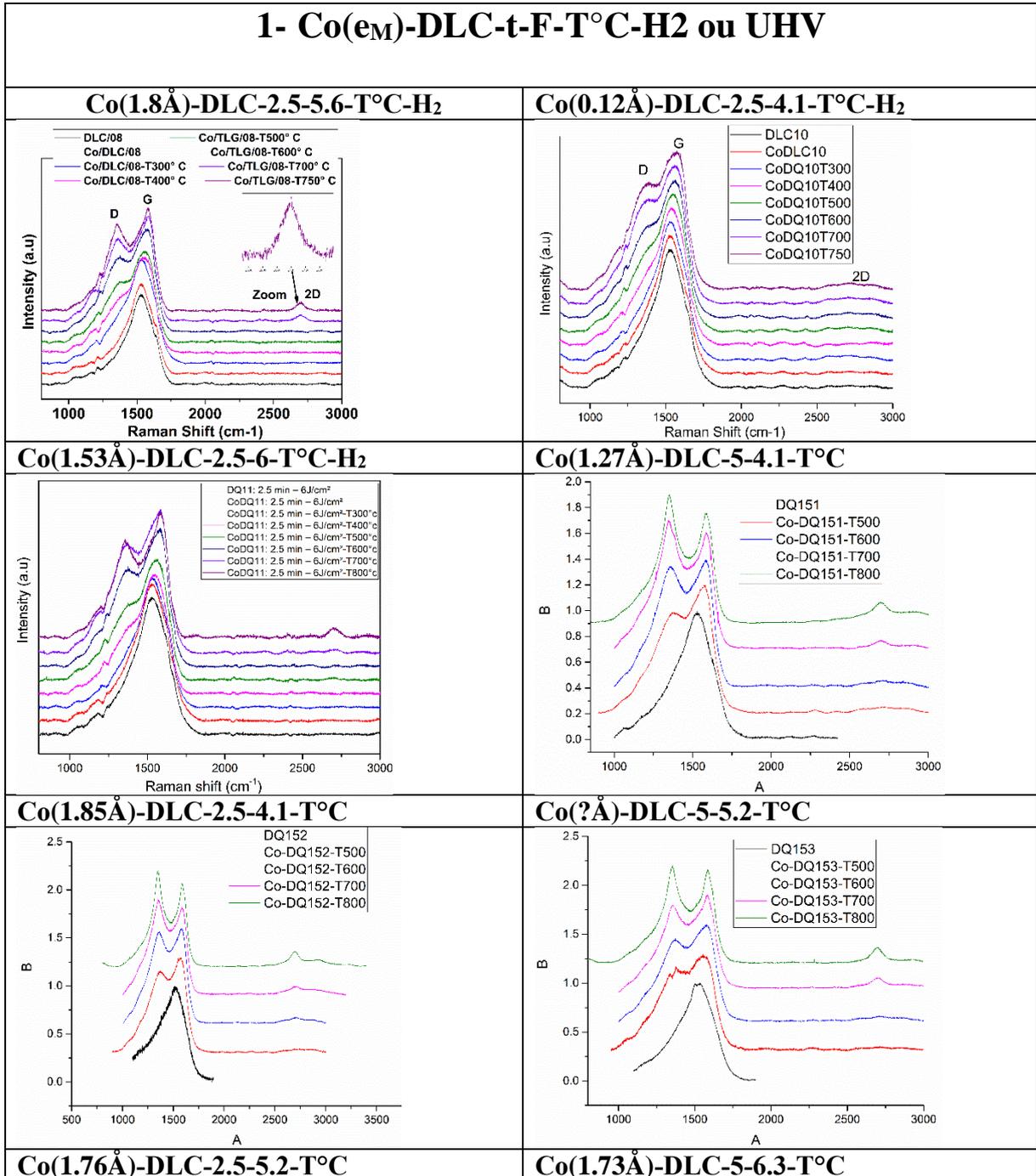
VIII. ANNEXE II

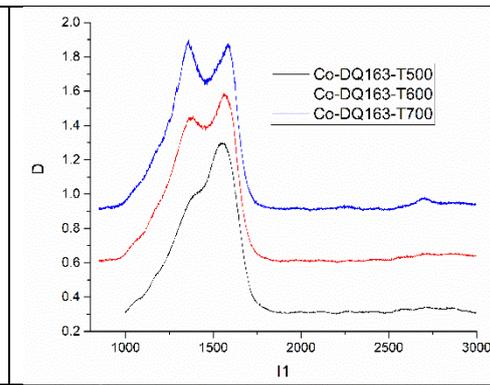
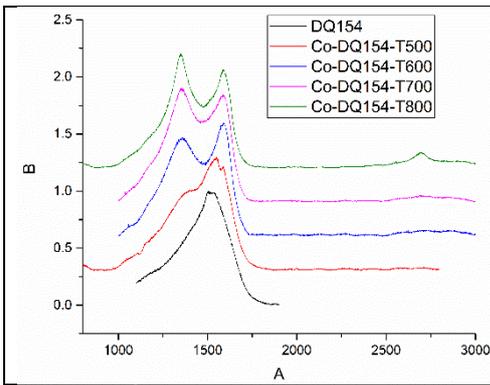
- Séquences de spectres de transmission UV-Visible pour les films DLC-t-F-T où $1 < t < 5$ min ; $F = 2.8 ; 5.6$ et 8.4 J/cm² et $RT < T < 1100^{\circ}\text{C}$.



IX. ANNEXE III

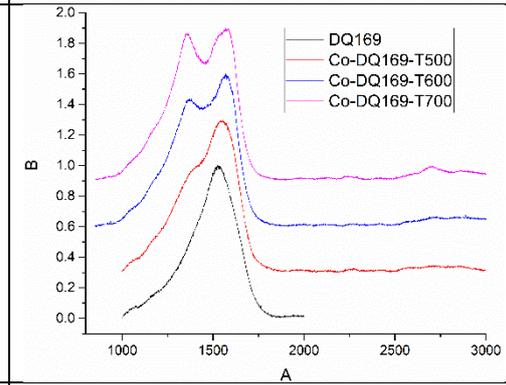
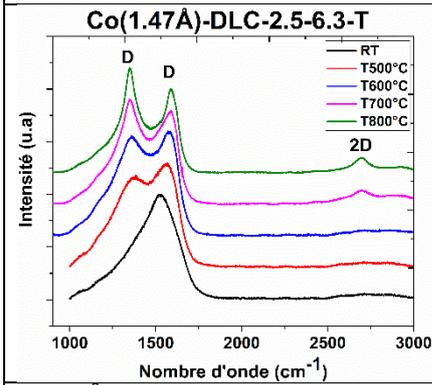
- L'ensemble de spectres Raman de l'étude Métal/DLC/quartz préparés dans différentes conditions après différents traitement thermo-catalytique .



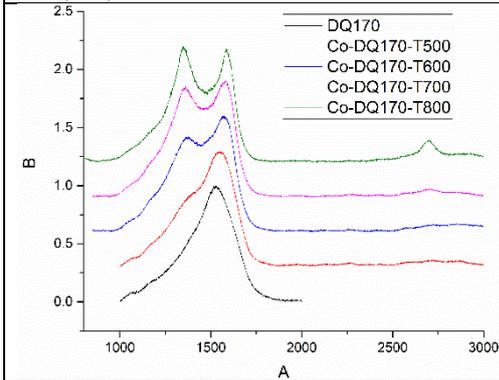


Co(1.47Å)-DLC-2.5-6.3-T°C

Co(?Å)-DLC-5-6.3-T°C



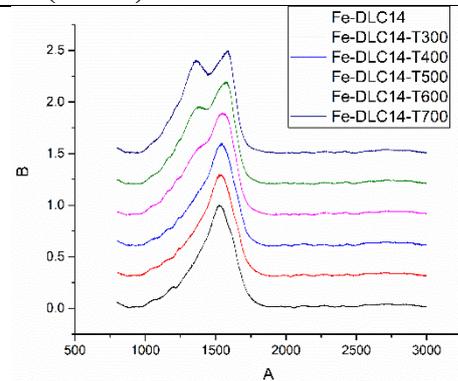
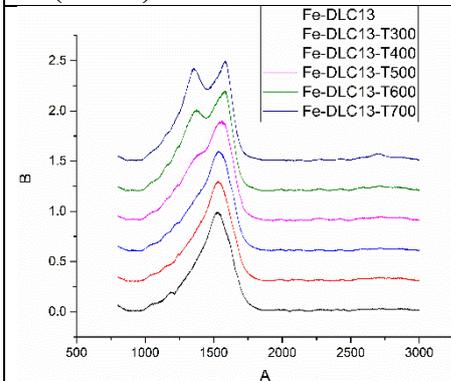
Co(?Å)-DLC-2.5-6.3-T°C



2- Fe(e_M)-DLC-t-F-T°C-H₂ ou UHV

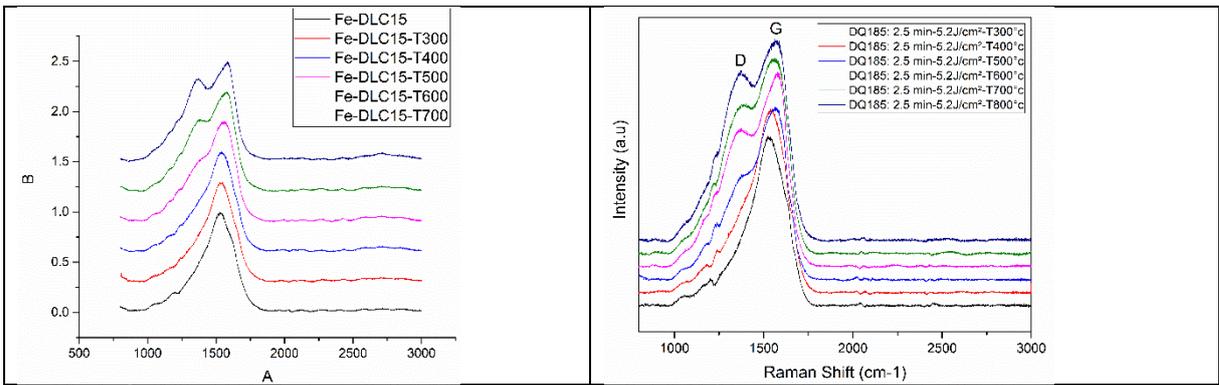
Fe(1.97Å)-DLC-2.5-4.1-T°C-H₂

Fe(1.77Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H₂



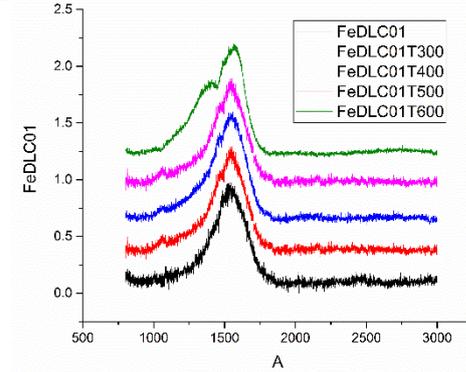
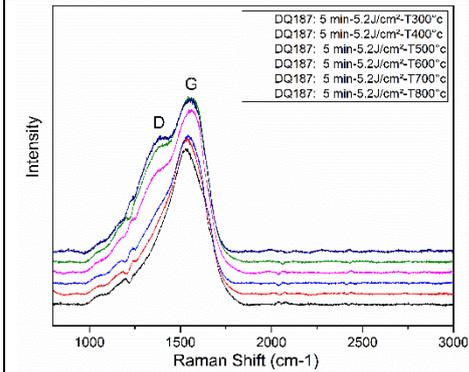
Fe(2.73Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H₂

Fe(0.6Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H₂

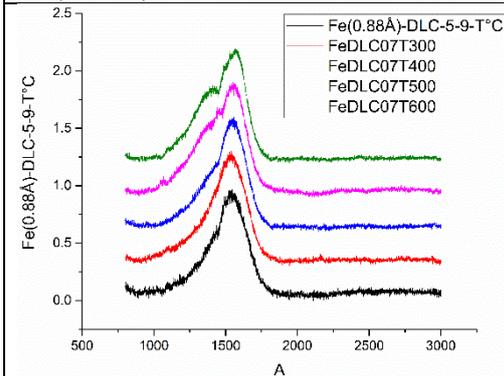


Fe(1.06Å)-DLC-5-5.2-T°C-H₂

Fe(0.88Å)-DLC-5-9-T°C



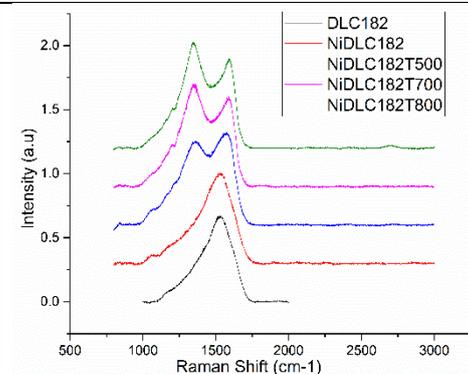
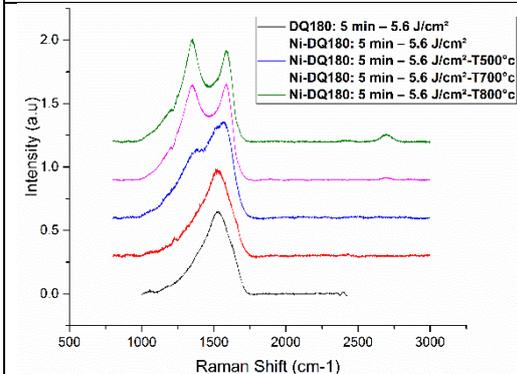
Fe(1.41Å)-DLC-5-9-T°C



1- Ni(e_M)-DLC-t-F-T°C-H₂ ou UHV

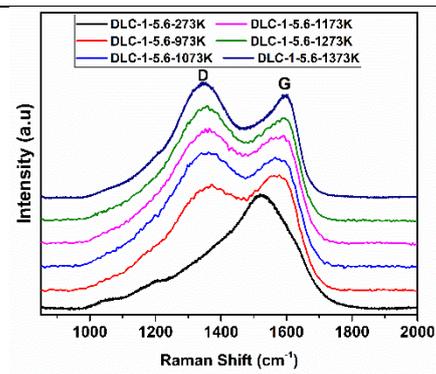
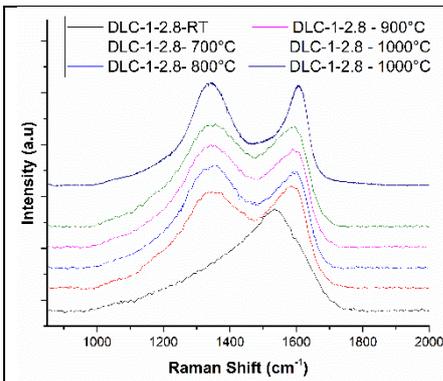
Ni(1.8Å)-DLC-5-5.6-T°C-H₂

Ni(1.55Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H₂

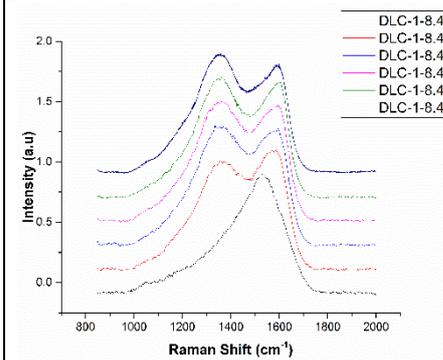


Ni(1.82Å)-DLC-1-2.8-T°C

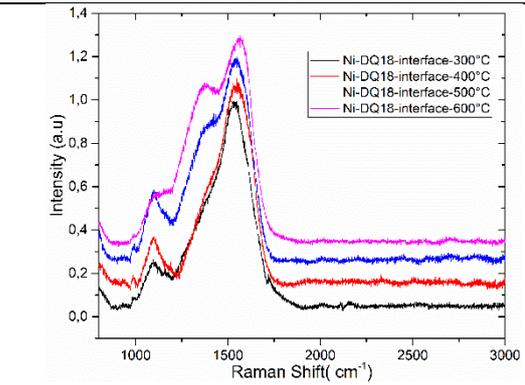
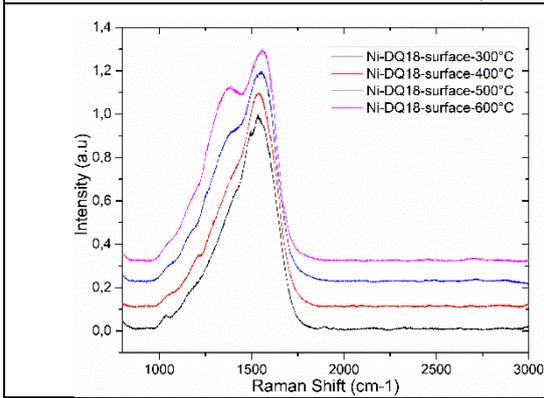
Ni(1.8Å)-DLC-1-5.6-T°C



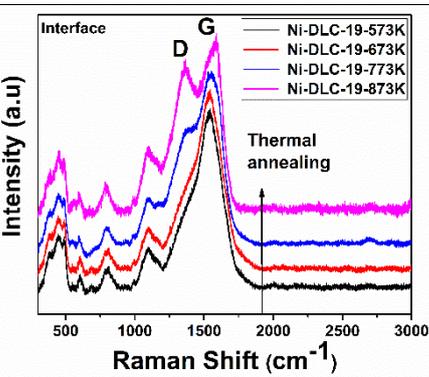
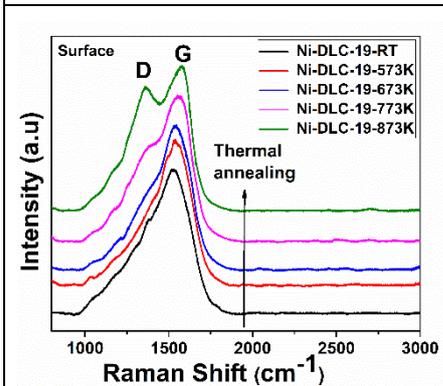
Ni(1.73Å)-DLC-1-8.4-T°C



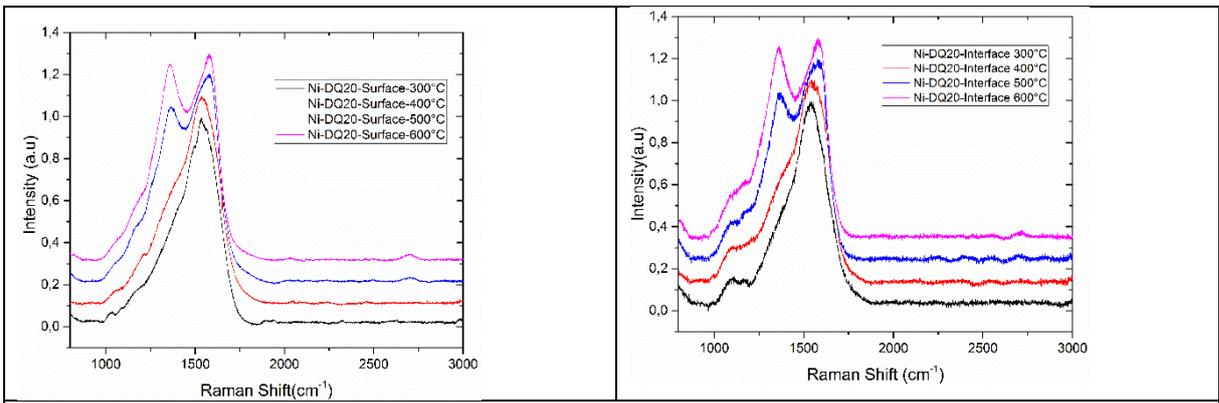
Ni(1.3Å)-DLC-5-4.7-T°C



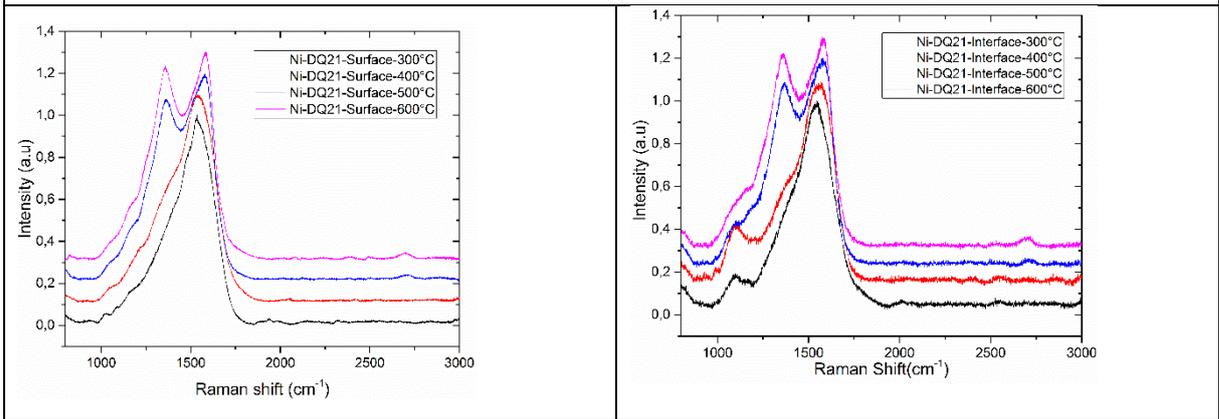
Ni(1.3Å)-DLC-5-4.1-T°C



Ni(2.9Å)-DLC-5-5.2-T°C

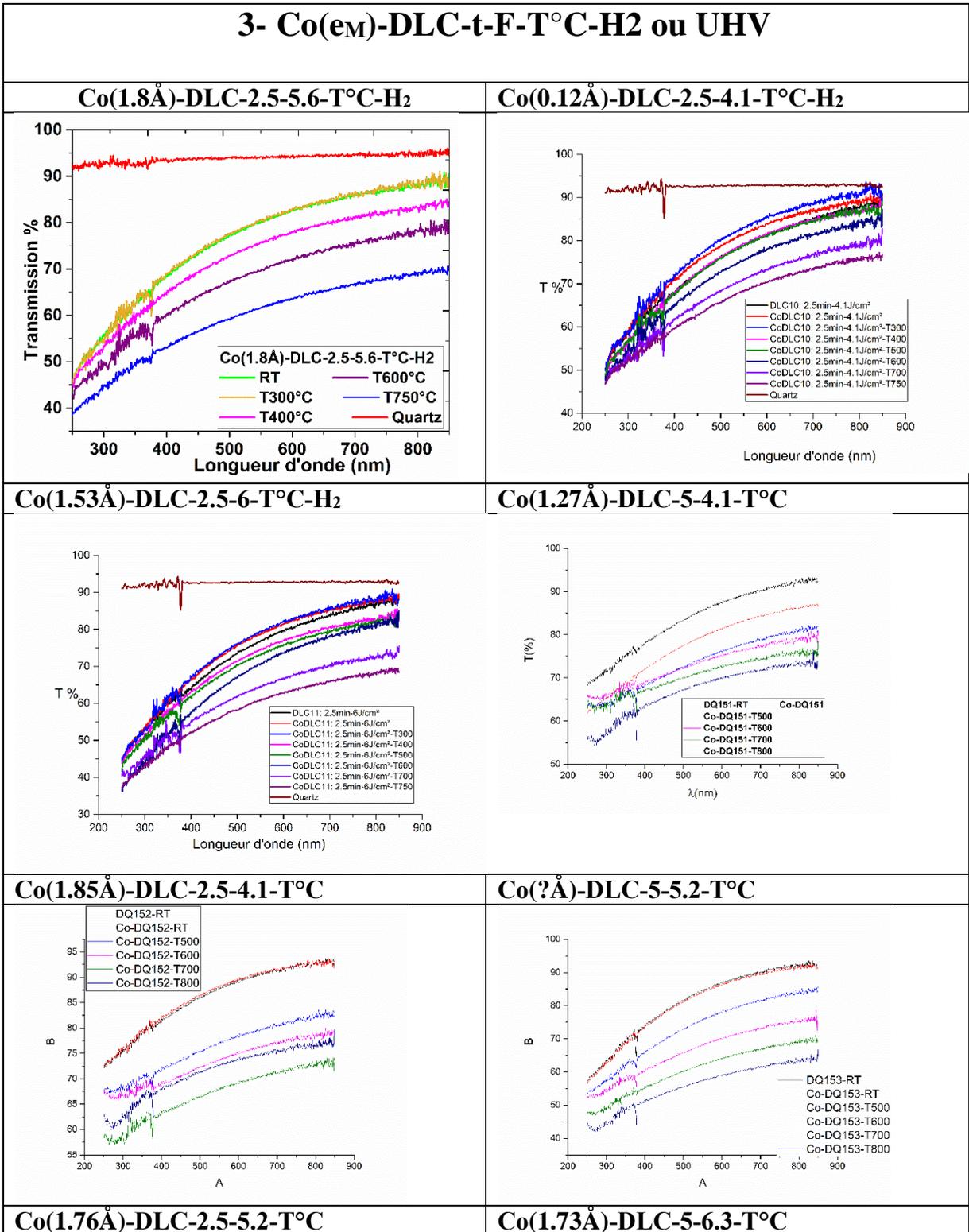


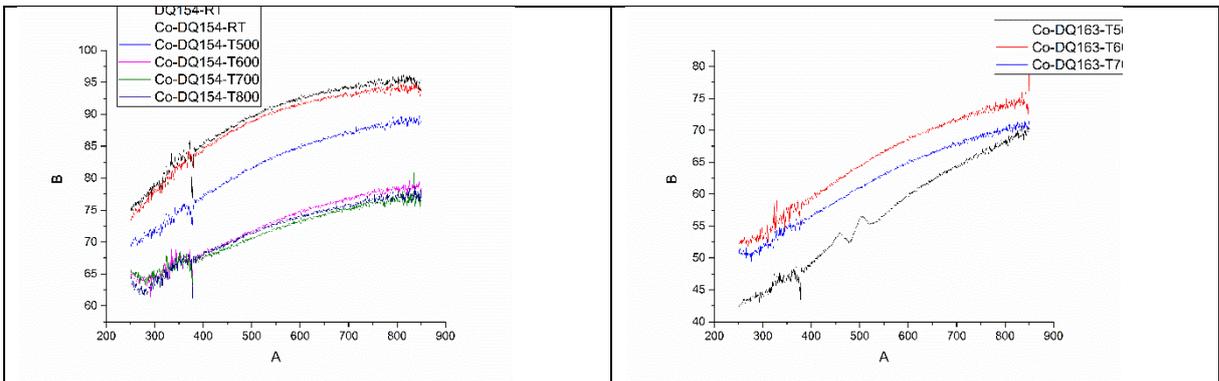
Ni(3.3Å)-DLC-5-5.6-T°C



X.ANNEXE IV

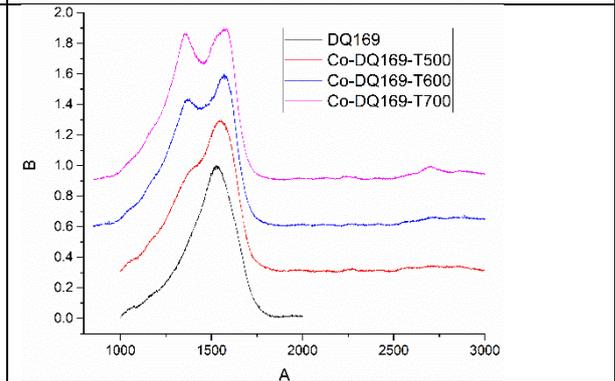
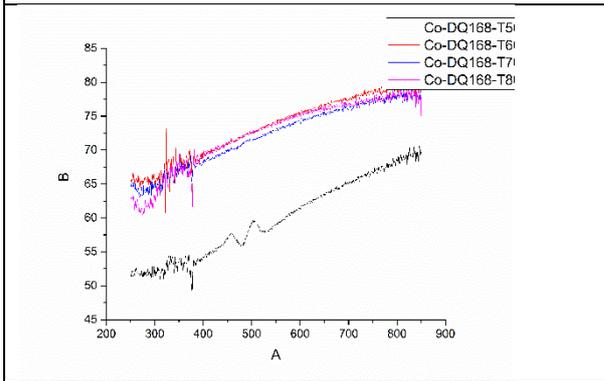
- L'ensemble de spectres UV-VIS de l'étude Métal/DLC/quartz préparés dans différentes conditions après différents traitement thermo-catalytique





Co(1.47Å)-DLC-2.5-6.3-T°C

Co(?Å)-DLC-5-6.3-T°C

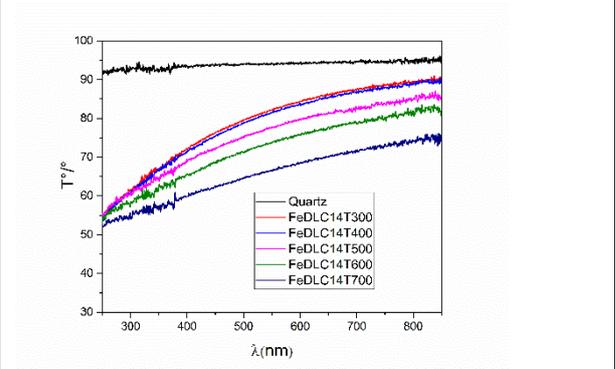
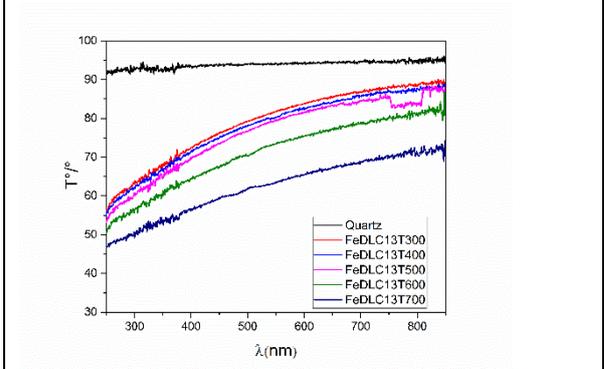


Co(?Å)-DLC-2.5-6.3-T°C

4- Fe(eM)-DLC-t-F-T°C-H2 ou UHV

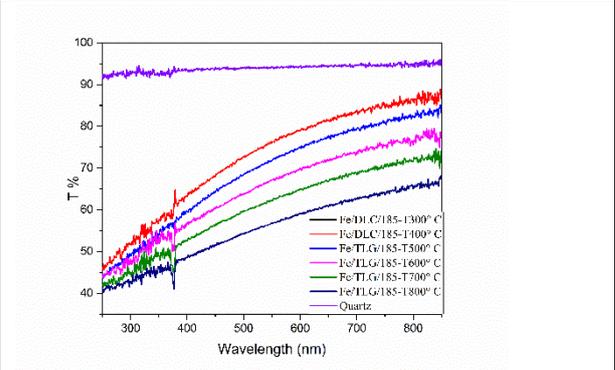
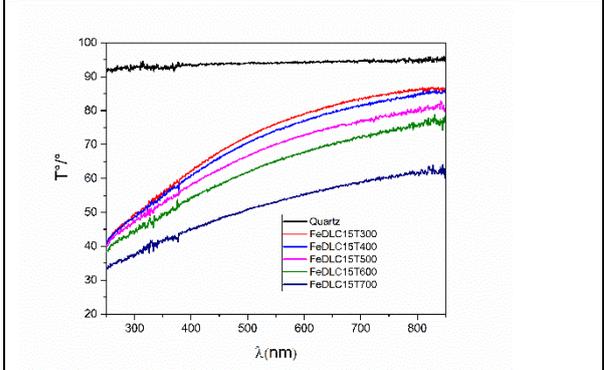
Fe(1.97Å)-DLC-2.5-4.1-T°C-H2

Fe(1.77Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H2



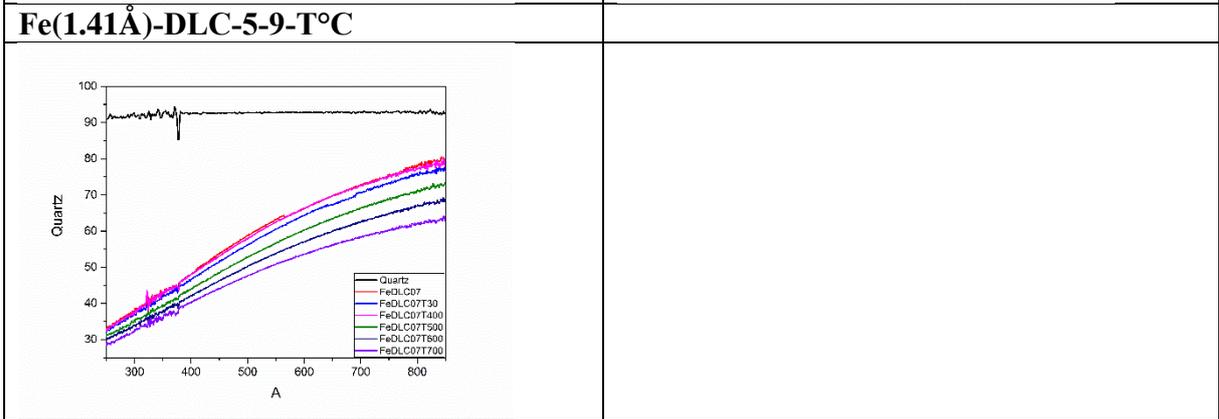
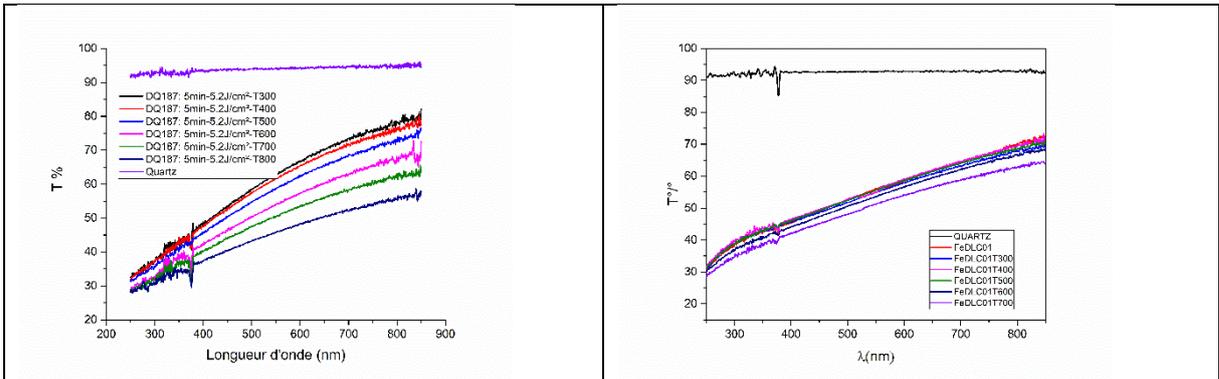
Fe(2.73Å)-DLC-2.5-5.6-T°C-H2

Fe(0.6Å)-DLC-2.5-5.2-T°C-H2

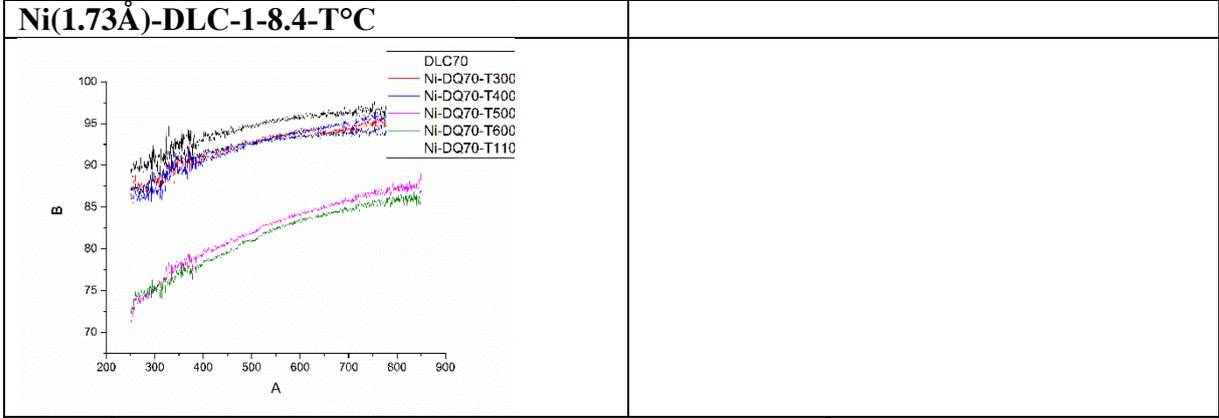
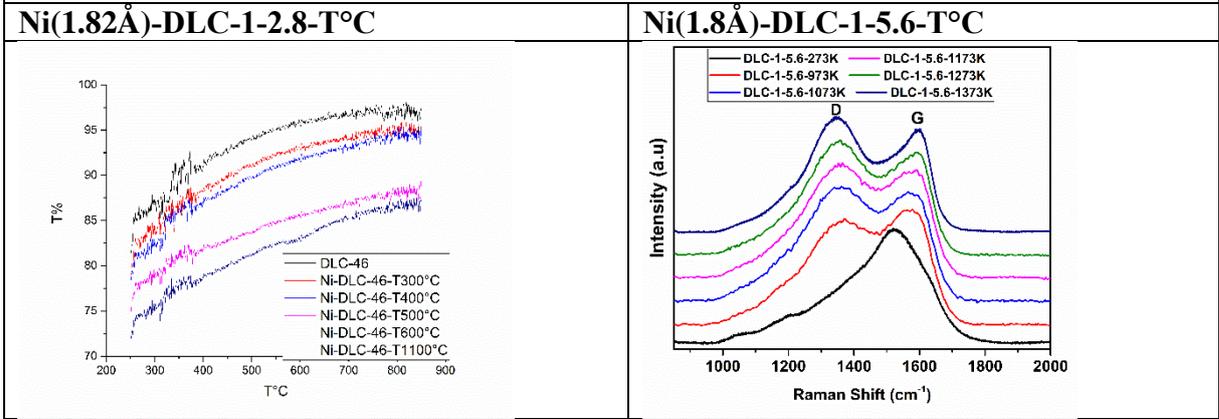


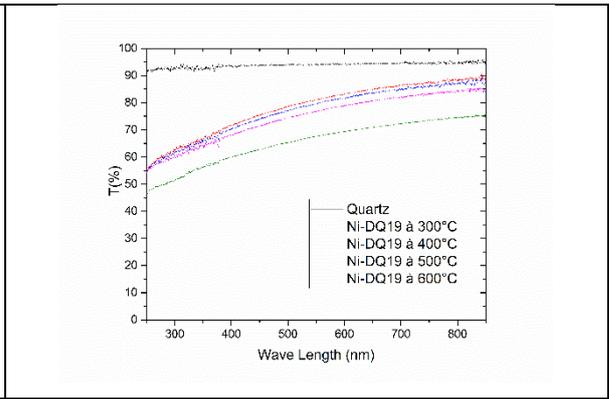
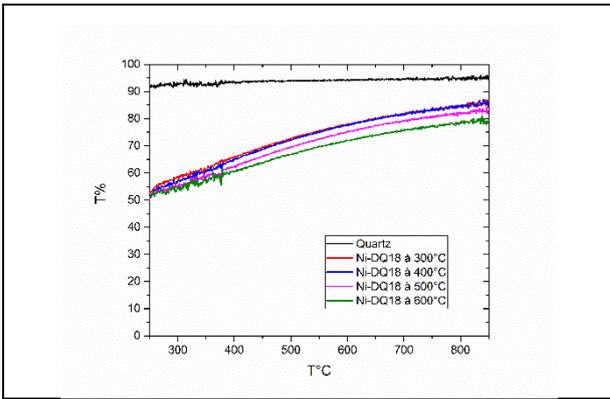
Fe(1.06Å)-DLC-5-5.2-T°C-H2

Fe(0.88Å)-DLC-5-9-T°C



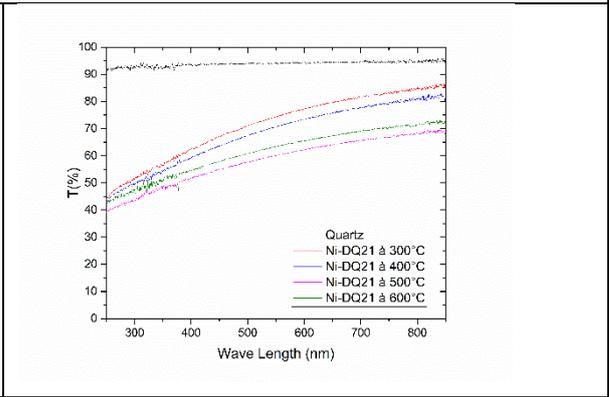
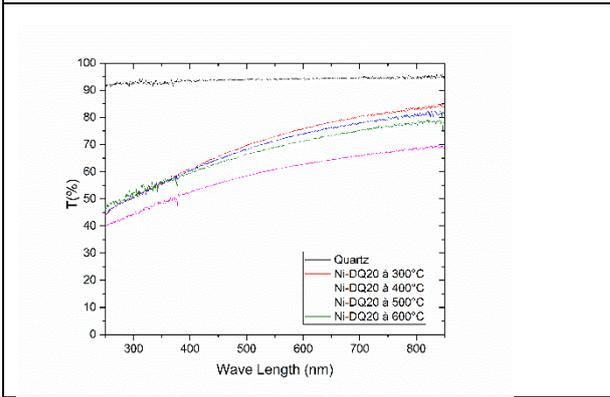
2- Ni(eM)-DLC-t-F-T°C-H2 ou UHV





Ni(2.9Å)-DLC-5-5.2-T°C

Ni(3.3Å)-DLC-5-5.6-T°C

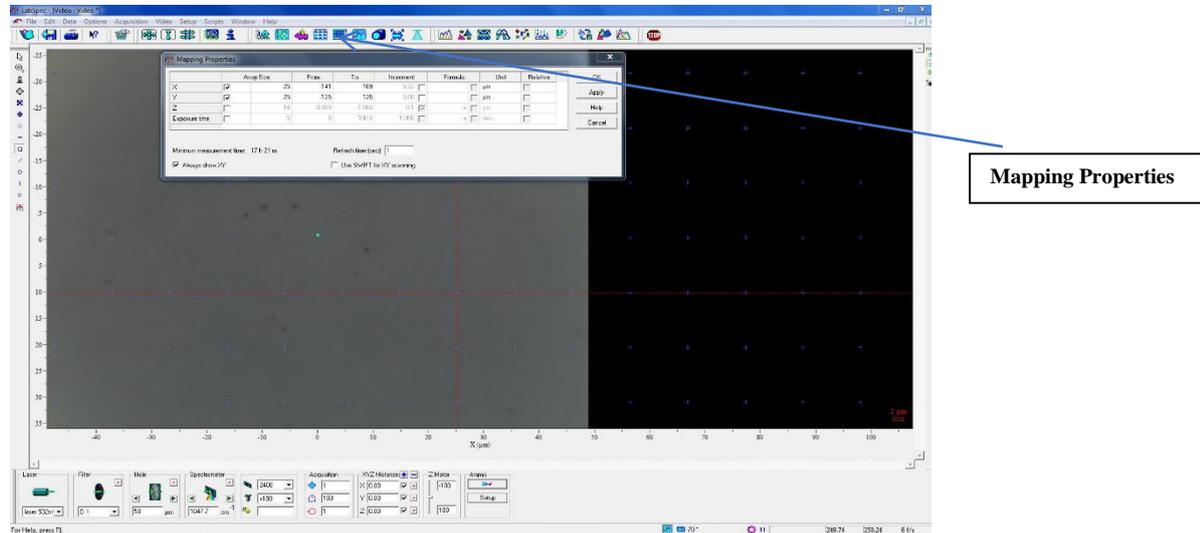


XI. ANNEXE IV

- **Comment évaluer et tracer une carte Raman avec OriginLab :**

i. Pour lancer une imagerie Raman sur LabSpec :

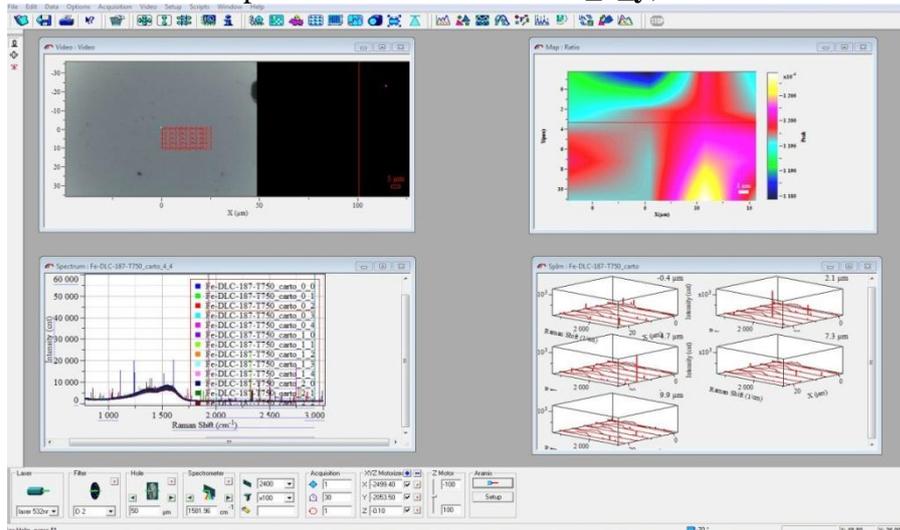
Cliquez sur **Mapping Properties**



Cette étape précède le lancement de l'analyse Raman, qui prend une longue durée de temps qui dépend du choix de la dimension de la matrice (par exemple une matrice de 20x20 correspond à 400 points prend à peu près 50 heures). Lorsque le spectromètre finit l'analyse on passe à l'étape suivante qui consiste en l'enregistrement des fichiers obtenus. Elle est constituée des instructions suivantes :

Sélectionner la fenêtre dans laquelle tous les spectres sont affichés puis cliquez sur **File** → **Split** et saisir le nom de votre fichier, DLC par exemple.

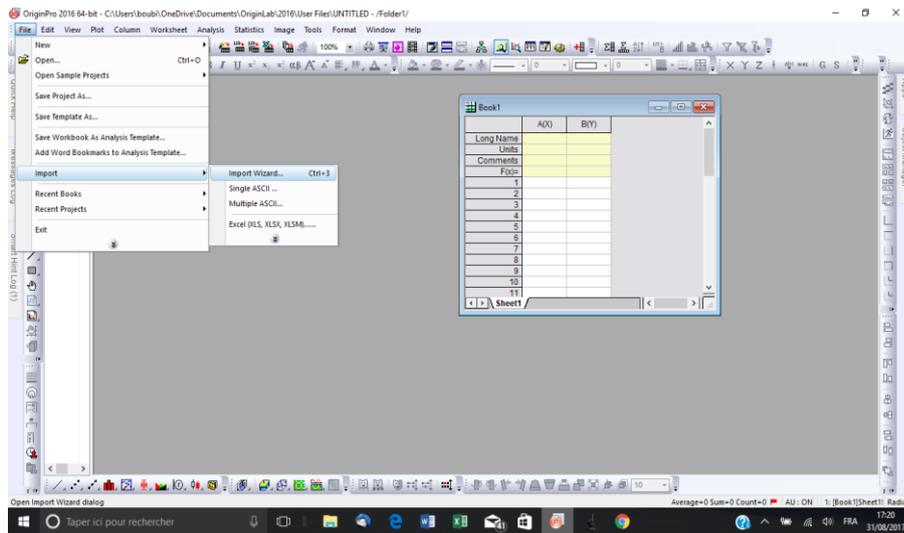
Les spectres seront maintenant exportés avec les noms **DLC_x_y**, avec les coordonnées x et y.



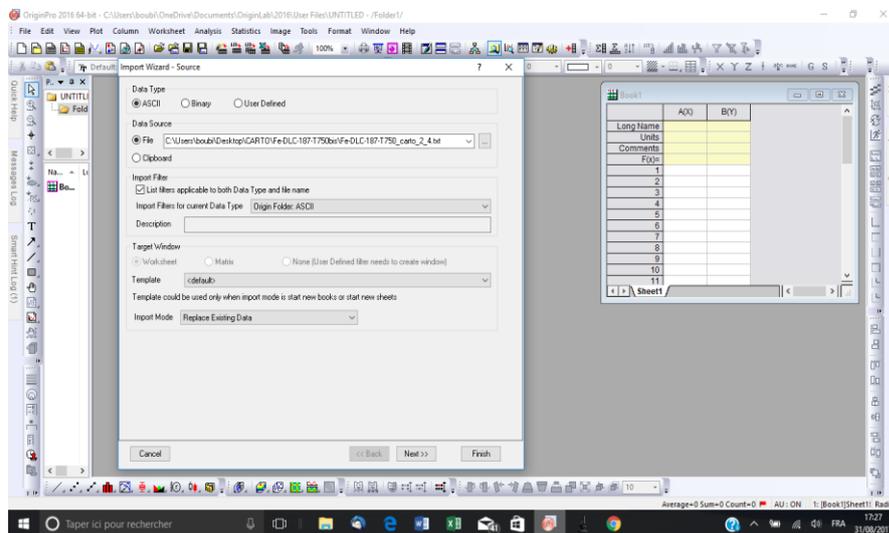
ii. Les étapes de création de la carte sur originLab Pro :

- création d'un modèle d'analyse

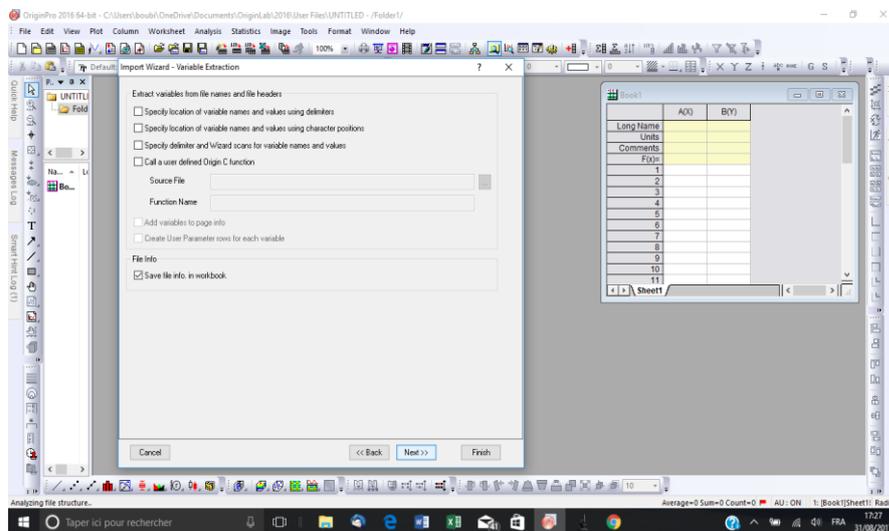
Importez un spectre de la carte en cliquant sur **File** → **Import** → **Import Wizard**



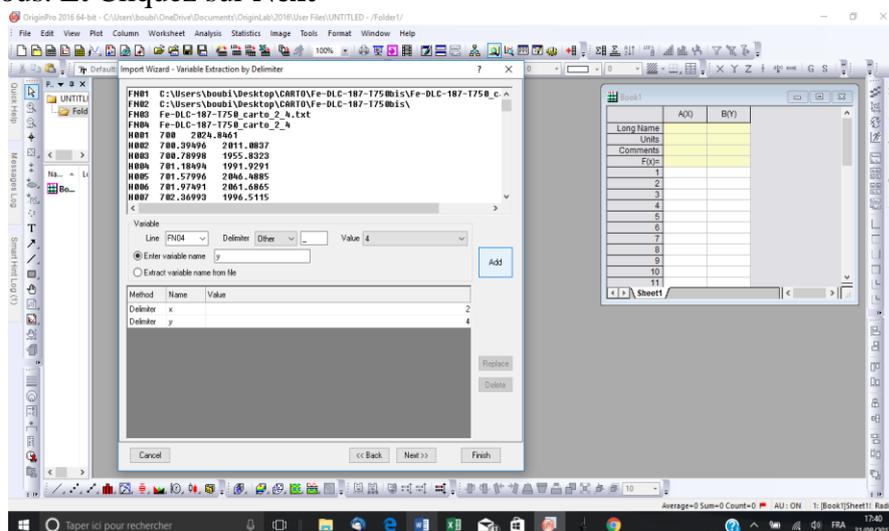
Cliquez sur le bouton Next » jusqu'à ce que la fenêtre de dialogue soit intitulée **Import Wizard–Variable Extraction**



Choisir **Specify location of variable names and values using delimiters**. Et Cliquez sur Next

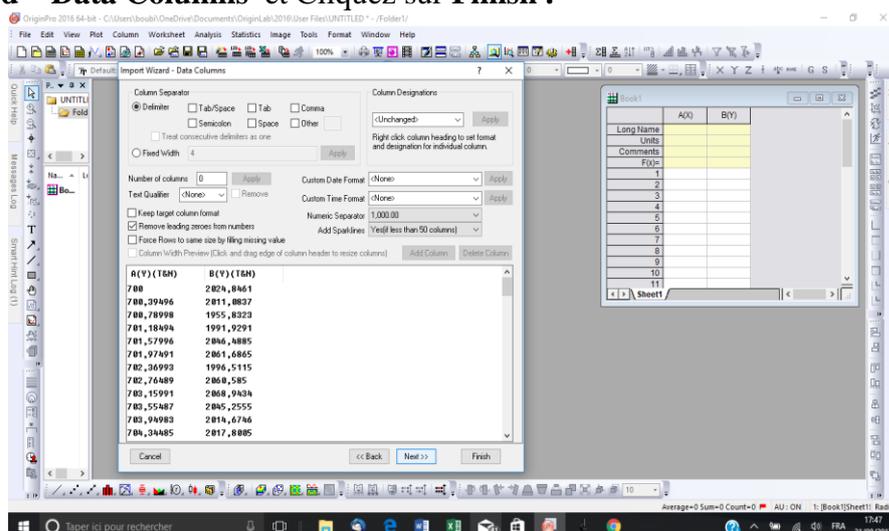


Choisissez dans la fenêtre supérieure la ligne dans laquelle le nom du fichier et à le mettre dans la case **Variable** → **Ligne, Delimiter** → **Other " _ "**
 Cliquez sur **Value** et choisissez les cordonnées x et y comme vous pouvez le voir dans l'image ci-dessous. Et Cliquez sur **Next**

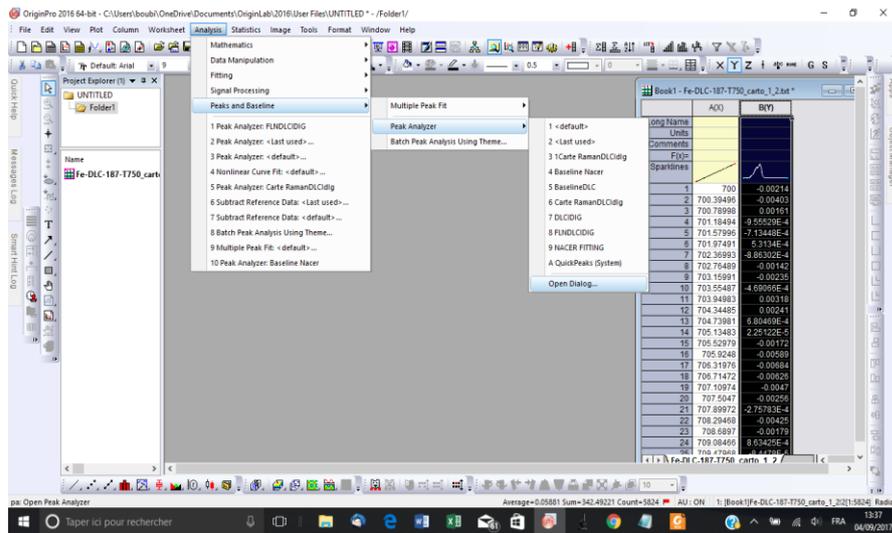


Assurez-vous que 1,000.00 est choisi comme séparateur numérique dans la fenêtre de dialogue:

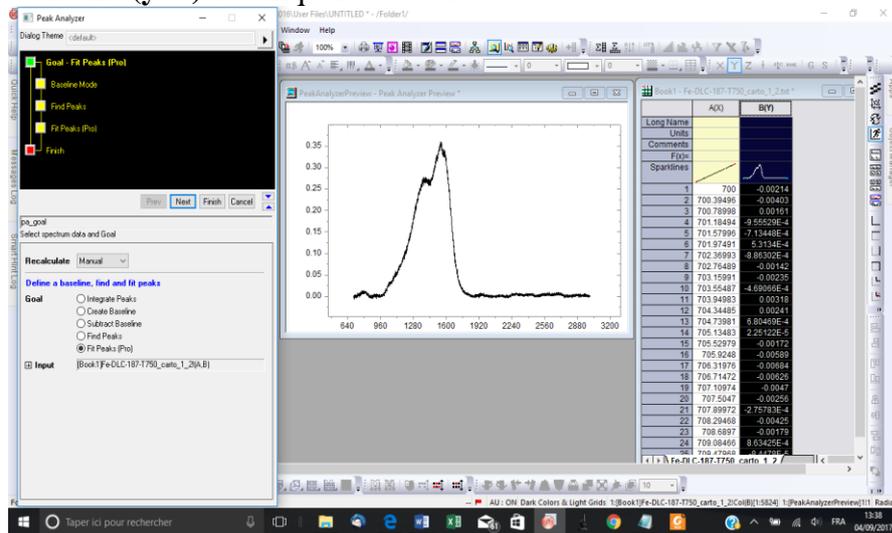
Import Wizard – Data Columns et Cliquez sur **Finish** .



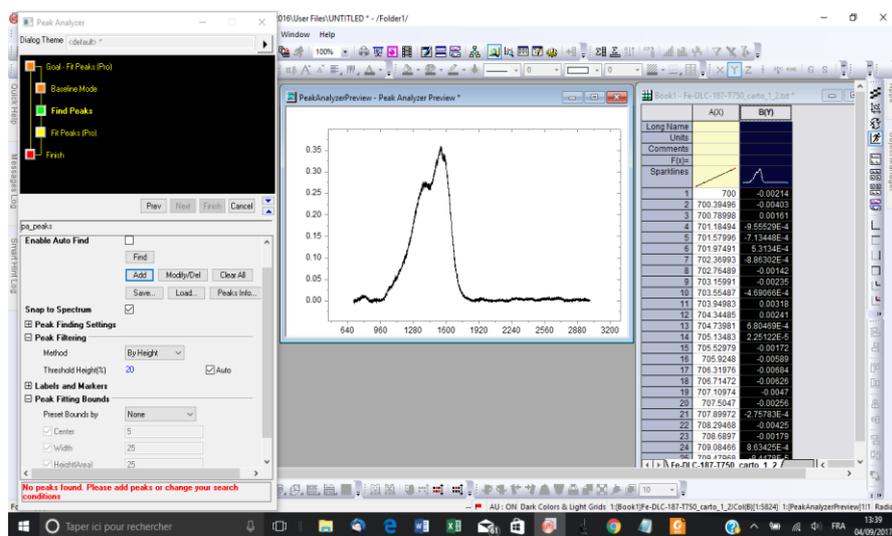
Sélectionner la colonne B (Y) et choisissez: **Analysis**→**Peaks and Baseline**→**Peak Analyser**→**Open Dialog**.



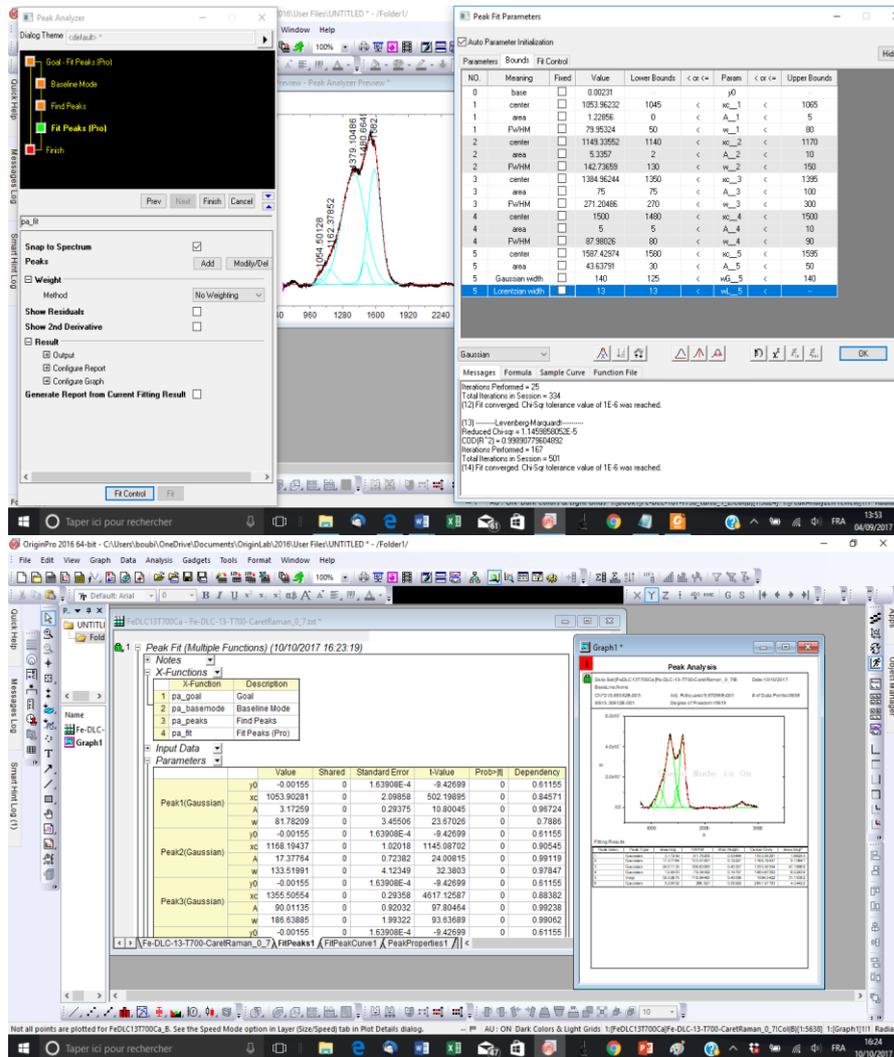
Sélectionnez **Fit Peaks (Pro)** et Cliquez sur **Next**
 Baseline Mode → **None (y=0)** et Cliquez sur **Next**



Rajoutez vos pics en cliquant sur **Add** et puis Cliquez sur **Next**



Vous pouvez fixer les paramètres de vos pics dans : **Fit Control** → **PeakFit**
Paramètres → **Bounds**
 Cliquez sur **Fit** et **Finish**

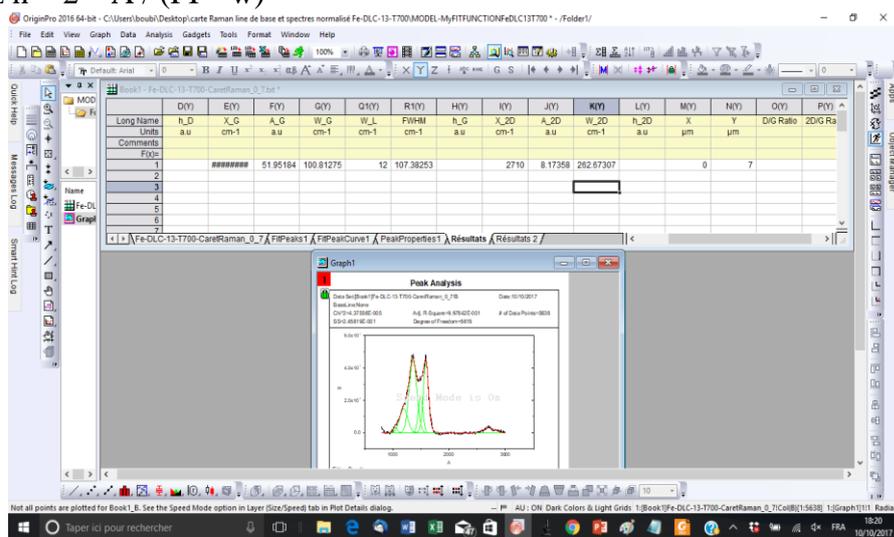


Créer un nouveau fichier <résultats>

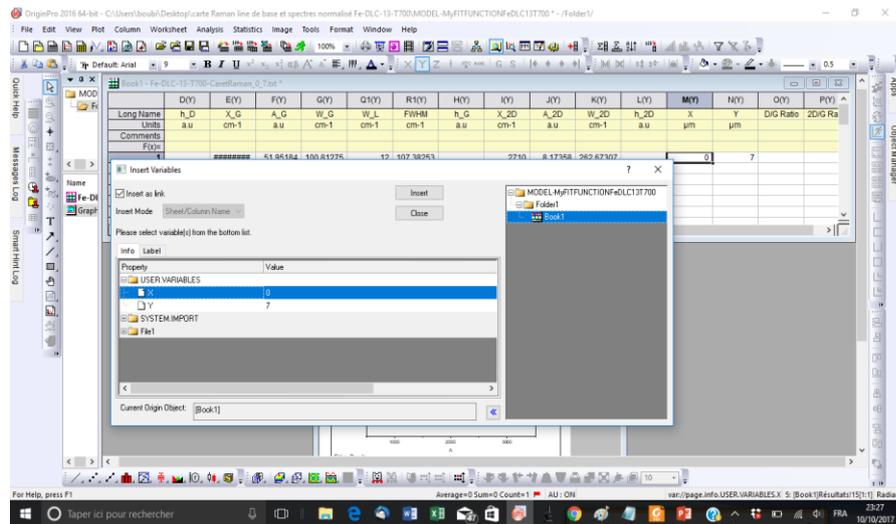
Copier → Paste link **W,A,Xc**

Height Gauss $h = A / (w * \sqrt{\pi / 2})$

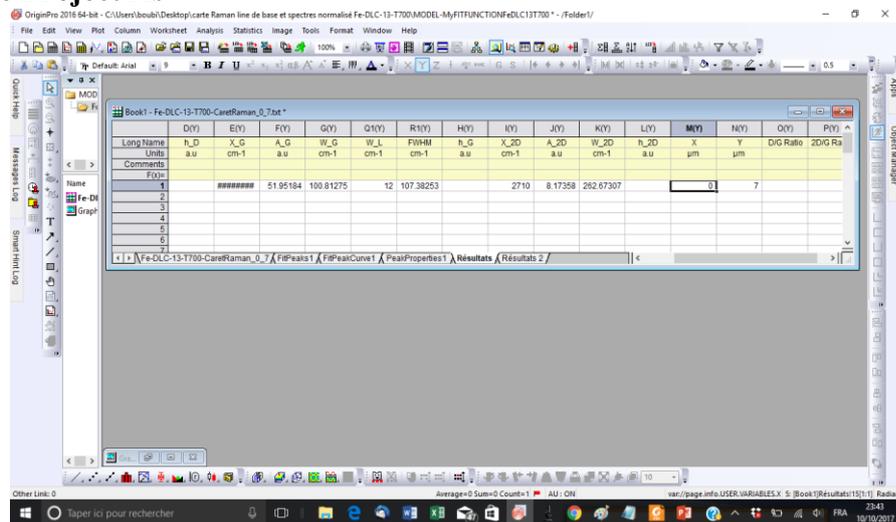
Height Lorentz $h = 2 * A / (\pi * w)$



Insérer Variable → Puis cliquez sur le signe + à côté de USER.VARIABLES, vous insérez les deux coordonnées x et y.

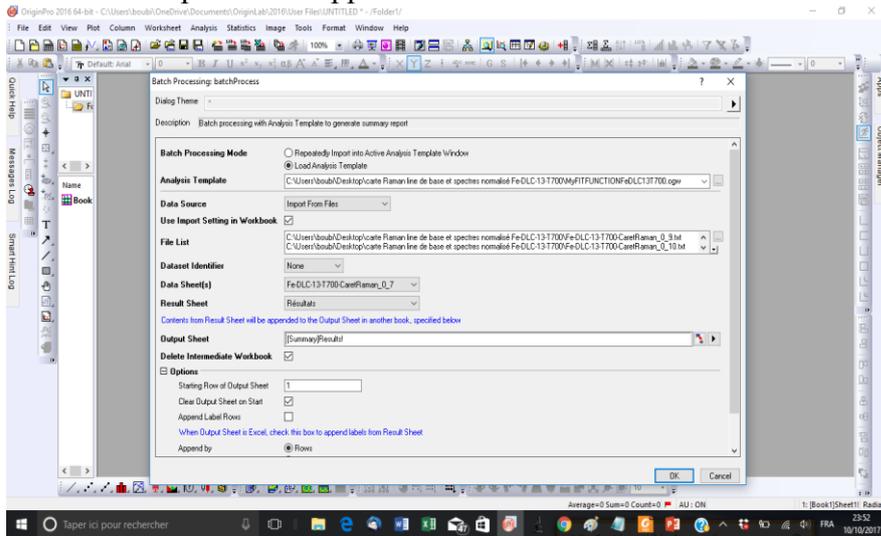


La feuille de résultat devrait ressembler à cette l'image avant de lancer le programme.
 Enfin, cliquez sur **File** → **Save Workbook As Analysis Template** pour l'enregistrer en tant que modèle d'analyse.
File → **Save Project As**

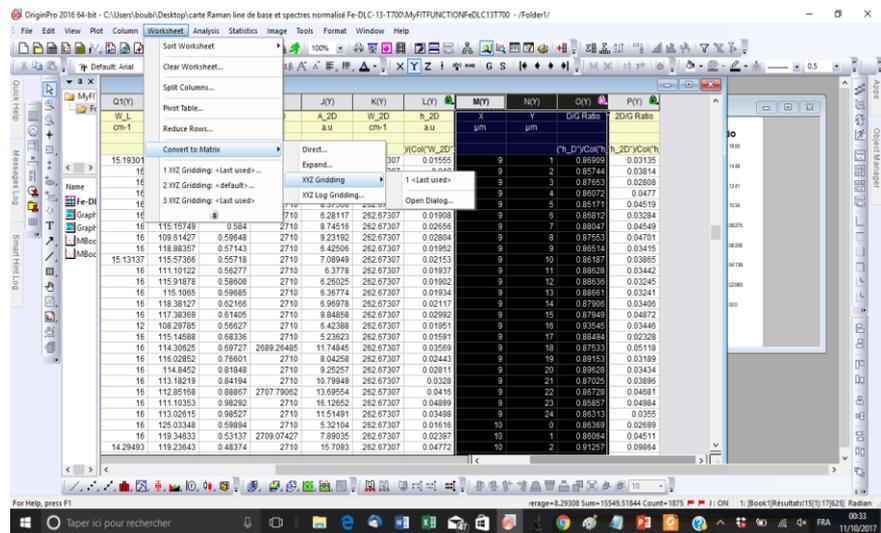


Ouvrez un nouveau projet et cliquez sur **File** → **Batch Processing**
 Use Impost Setting in Workbook → Yes
 Dataset Identifier → None
 Data Sheet → Fe-DLC-187-T700
 Result Sheet → Results
 Output Sheet → [Summary]Results!
 Delete Intermediate Workbook → Yes
 Options → Starting Row of Output Sheet → 1
 Options → Clear Output Sheet on Start → Yes

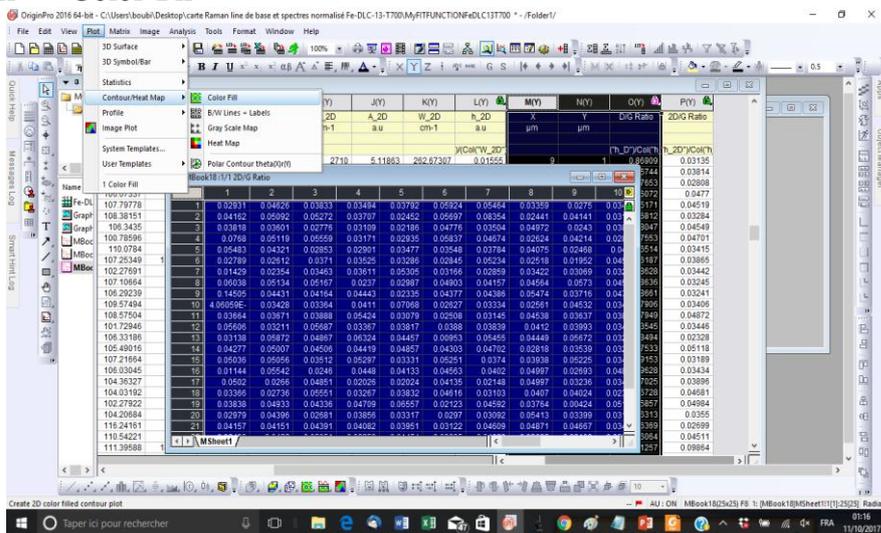
Options → Append Label Rows → No



La feuille de résultat devrait ressembler à l'image en dessous
Worksheet → Convert to Matrix → XYZ Gridding → Open Dialog



Plot → Contour → Color Fil



Résultat de la carte Raman :

