

**Colloque Francophone  
Innovations dans l'Elaboration et les  
Applications des Couches Minces**

**IEACM-2**

**22-24 novembre 2005  
*Nancy (France)***

**Programme  
Volume des Résumés**

Organisé par :



**Société Française du Vide**

19, rue du Renard – 75004 Paris (F)  
tel. : 01 53 01 90 30 - fax : 01 42 78 63 20  
mail : [sfv@vide.org](mailto:sfv@vide.org) - web : [www.vide.org](http://www.vide.org)

# SOMMAIRE

<b>COMITÉS</b>	<b>I</b>
<b>PROGRAMME</b>	<b>II</b>
<b>FORUM</b>	<b>X</b>
<b>EXPOSANTS</b>	<b>XI</b>
<b><u>PRESENTATIONS ORALES</u></b>	
<b>Conférence invitée</b> Catalyseurs électrochimiques en couches minces pour l'environnement. <b>P. Vernoux</b>	<b>1</b>
Membranes nanostructurées de platine pour la dépollution automobile. <b>A. Lintanf, R. Neagu, P. Vernoux, E. Djurado</b>	<b>2</b>
La polymérisation plasma de l'anhydride maléique : des propriétés chimiques attractives. <b>V. Roucoules</b>	<b>3</b>
Etude de l'efficacité d'une barrière de diffusion sur les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane synthétisé par PVD sur substrats en verre. <b>E. Aubry, V. Demange, N. Ghazzal, N. Chaoui, D. Robert, A. Billard</b>	<b>4</b>
Exploration de la polymérisation plasma pour l'élaboration de capteurs de gaz. <b>D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard</b>	<b>5</b>
<b>Conférence invitée</b> Techniques de nanolithographie alternatives : des nanostructures aux nanodispositifs. <b>C. Vieu</b>	<b>6</b>
Etude du couplage entre les nanocristaux de silicium et les ions Er <sup>3+</sup> dans des structures SiO:Er/SiO <sub>2</sub> :Er. <b>G. Wora Adeola, P. Miska, H. Rinnert et M. Vergnat</b>	<b>7</b>
Dépôt de couches minces de ZnO avec axe c incliné par pulvérisation réactive modifiée et application pour résonateurs vibrant en mode de cisaillement <b>M. Link, M. Schreiter, M.B. Assouar, J. Weber, D. Pitzer, R. Primig, O. Elmazria</b>	<b>8</b>
Approche théorique et résultats expérimentaux concernant un capteur de gaz à base d'une structure ZnO/quartz à onde de Love. <b>F. Moreira, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le Brizoual, O. Elmazria</b>	<b>9</b>

Caractérisations expérimentale et théorique de la conductivité thermique de film minces de silicium mésoporeux. <b>S. Gomès, L. David, J.-H. Randrianalisoa, D. Baillis</b>	<b>10</b>
Comparaison entre les caractéristiques des SWCNT/DWCNT synthétisés par PECVD et par CVD basse pression. <b>T. Minea, A. Gohier, M.A. Djouadi, A. Granier</b>	<b>11</b>
<b>Conférence invitée</b> Les procédés plasmas basse pression : procédés adaptés au contrôle de la structuration multi-échelles des films minces. <b>M.P. Besland</b>	<b>12</b>
Comparaison des propriétés de films Fe-O-N élaborés par pulvérisation magnétron réactive avec et sans pulsation d'un gaz réactif. <b>C. Petitjean, M. Grafoute, R. Gschwind, J.F. Pierson, C. Rousselot, J.C. Labrune, O. Banakh</b>	<b>13</b>
Réalisation de films minces d'AlN Nano-crystallisés par PVD magnétron RF. <b>V. Brien, P. Pigeat</b>	<b>14</b>
Caractérisation des espèces générées par l'ablation laser du GdCOB en vue de la préparation de films minces optiquement actifs. <b>R. Chety-Gimondo, S. Kilburger, F. Aubriet, E. Million, A. Delcorte, C. Poleunis, P. Bertrand</b>	<b>15</b>
Elaboration de films minces Si-Zn-O par un procédé combiné PECVD-PVD. <b>A. Daniel, T. Belmonte, P. Choquet, D. Jacquet, K. Ogle, J.J. Ehrhardt, J. Lambert, S. Weber</b>	<b>16</b>
Contrôle des propriétés de films minces de RuO <sub>2</sub> déposés par pulvérisation cathodique magnétron réactive assistée d'une source d'ionisation additionnelle. <b>D. Benzeggouta, M.C. Hugon, O. Voldoire, M. Ganciu, J. Bretagne, B. Agius, R. Sireilles, C. Berthier, P. Aubert</b>	<b>17</b>
Dépôt de couches minces d'AlN orienté par PECVD micro-ondes. <b>G. Sánchez, P. Tristant, C. Tixier, J. Desmaison, A. Bologna Alles</b>	<b>18</b>
Croissance de films épitaxiés de SmAl <sub>2</sub> . <b>A. Avisou, C. Dufour, K. Dumesnil, D. Pierre, E. Snoeck</b>	<b>19</b>
Du plomb quasipériodique : alchimie sur des surfaces de quasicristaux. <b>V. Fournee, J. Ledieu, L. Leung, L. Wearing, R. McGrath</b>	<b>20</b>
<b>Conférence invitée</b> Mesures de déformations dans les couches minces épitaxiales par microscopie électronique. <b>E. Snoeck</b>	<b>21</b>
Défauts structuraux et propriétés électriques de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique. <b>F. Rebib, E. Tomasella, S. Aida, M. Dubois, J. Cellier, M. Jacquet</b>	<b>22</b>
Matériaux nanostructures, interfaces et couches minces étudiés par spectrométrie Brillouin. <b>D. Rouxel, J. Eschbach, J.K. Krüger, R. Bactavatchalou, B. Vincent, L. Le Brizoual, O. Elmazria, P. Alnot</b>	<b>23</b>

La Porosimétrie Ellipsométrique (EP) : un nouvel outil pour la caractérisation microstructurale des couches minces poreuses.	
<b>A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, S. Chenot, S. Fisson, L. Siozade, G. Vuye, J. Rivory</b>	<b>24</b>
Etude de l'empilement HfO <sub>2</sub> /GeON/Ge par AR-XPS et AES pour les technologies CMOS avancées sur Germanium.	
<b>E. Martinez, L. Clavelier, O. Renault, C. Le Royer, X. Garros, J-M. Hartmann, V. Loup</b>	<b>25</b>
<b>Conférence invitée</b>	
La versatilité du tungstène comme élément de base en couches minces pour des applications mécaniques.	
<b>A. Cavaleiro</b>	<b>26</b>
Caractérisation des propriétés structurales et mécaniques de films a-SiC:H élaborés par PACVD basse fréquence.	
<b>A. Soum-Glaude, L. Thomas, M. Joinet</b>	<b>27</b>
Elaboration et caractérisation structurale de revêtements nanocomposites du type Nc-CrN/a-SiN <sub>x</sub> , élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive. Application à la protection d'outils de mise en forme.	
<b>D. Mercs, N. Bonasso, V. Demange, S. Lamy, C. Coddet</b>	<b>28</b>
Revêtements de protection à base de chrome déposés sous pression atmosphérique par MOCVD et DLI-CVD : microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la corrosion.	
<b>A. Douard, F. Maury, F. Frade Suarez, M. Nadal, N. Pébère, J. B. Jorcin</b>	<b>29</b>
Comportement à la corrosion d'un acier faiblement allié traité duplex par nitruration plasma et dépôt de couche mince par PVD.	
<b>A. Chala, C. Saied , P. Steyer, C. Nouveau, M.A. Djouadi</b>	<b>30</b>
Propriétés tribologiques et résistance à l'oxydation à chaud de revêtements nanostructurés Cr-Si-N synthétisés par un procédé hybride arc-magnétron.	
<b>V. Rachpech, V. Chapusot, J.F. Pierson, A. Billard, J. Von Stebut</b>	<b>31</b>
<b><u>PRESENTATIONS POSTERS</u></b>	
Elaboration de couches minces SiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub> par pulvérisation cathodique : analyse de la phase plasma et de la composition des couches.	
<b>F. Rebib, E. Tomasella, L. Thomas, J. Cellier, T. Sauvage, M. Jacquet</b>	<b>32</b>
Elaboration de couches minces luminescentes de CaTiO <sub>3</sub> :Pr <sup>3+</sup> par pulvérisation cathodique.	
<b>A. Ennajdaoui, P. Boutinaud, E. Tomasella, J. Cellier, M. Jacquet, R. Mahiou</b>	<b>33</b>
Effect of the substrates on the growth of CuAlS <sub>2</sub> Chalcopyrite thin films.	
<b>R. Brini, G. Schmerber , J. Werckmann, J.L. Loison, G. Versini, M. Kanzari, B. Rezig</b>	<b>34</b>
Nucléation CVD assistée plasma du diamant CVD suivie par mesures électriques et spectroscopies de surface.	
<b>F. Le Normand , J. Hommet, M.M. Larijani</b>	<b>35</b>
First HPPMS tests for superconducting niobium films.	
<b>W.Vollenberg, S. Calatroni</b>	<b>36</b>

Application of ion beam and plasma source technology for materials processing. <b>J. Müller, T. Linz, M. Frati, D. Shaw, F. Tomasel, J. Mauck</b>	<b>37</b>
Diagnosics d'une décharge DC contenant des poussières de carbone. <b>T. Lamara, R. Hugon, J.L. Vasseur et J. Bougdira</b>	<b>38</b>
Effet de la température du substrat sur les couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse. <b>S. Rahmane, M.S. Aïda, A. Chala, H. Bentemam, M.A. Djouadi</b>	<b>39</b>
Pulvérisation cathodique magnétron de Ni-Cr sur substrats cylindriques en céramique - Application à la fabrication de résistances étalons. <b>F. Lapostolle, S. Lamy, A. Bounouh, F. Palmino, D. Klein, C. Coddet</b>	<b>40</b>
Synthèse et caractérisation de revêtements électroniques transparents ZnO :Al synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive de cibles de zinc et d'aluminium. <b>D. Horwat, R. Karoum, A. Billard</b>	<b>41</b>
Influence de la puissance DC et de la distance interélectrode sur la croissance de films minces d'AlN. <b>B. Abdallah, M.P. Besland, M.A. Djouadi, N. Horny, P.-Y. Jouan</b>	<b>42</b>
Caractérisation de décharges plasma micro-onde N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> par spectroscopie optique d'émission en vue de la synthèse de films de nitrure de carbone. <b>P. Kouakou, T. Lamara, V. Brien, M. Belmahi, R. Hugon, D. Duday, H.N. Migeon, M. Rémy, J. Bougdira</b>	<b>43</b>
Dépôt de couches minces d'oxydes ferroélectriques BLT par PVD magnétron. <b>M.P. Besland, P.Y. Tessier, B. Angleraud, P. Barroy, M. Richard-Plouet, L. Brohan, D. Averty, M.A. Djouadi</b>	<b>44</b>
Méthodes de mesure des coefficients de pertes surfaciques dans les post-décharges temporelle ou spatiale. <b>T. Lamara, D. Mezerette, R. Hugon, J. Bougdira, T. Belmonte</b>	<b>45</b>
Propriétés optiques de films de TiON préparés par pulvérisation réactive à débit pulsé. <b>J. Lintymer, J. Gavaille, N. Martin, J.M. Chappé, O. Banakh, J. Takadoum</b>	<b>46</b>
Dépôts d'alliage Fe-W par copulvérisation magnétron. <b>P. Plantin, A.-L. Thomann, P. Brault, Th. Sauvage, P.-O. Renault, Ph. Goudeau, S. Laaroussi, B. Boubeker</b>	<b>47</b>
Etudes des propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces de ZnO déposées par évaporation thermique. <b>N. Bouhssira, S. Abed, E. Tomasella, J. Cellier, A. Mosbah, M.S. Aida, M. Jacquet</b>	<b>48</b>
Matériaux nanocomposites : élaboration et caractérisation par spectrométrie Brillouin. <b>J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, G. Peso, J.K. Krüger, O. Elmazria, P. Alnot</b>	<b>49</b>
Etudes des interfaces dans les interconnexions cuivre. <b>P. Lamour, P. Fioux, M. Nardin, M.-F. Vallat, P.-H. Albarède, A. Moriceau St-Joanis, N. Mayet, N. Moreaud, J.-M. Pinvidic</b>	<b>50</b>
Electrical and optical properties of Nano crystallized Aluminum Nitride thin films. <b>P. Renard, T. Easwarakhanthan, J. Ghanbaja, V. Brien, , D. Genève, P. Pigeat</b>	<b>51</b>

Une évolution de l'ellipsométrie, la mesure de la matrice de Mueller pour la caractérisation de couches minces. Exposés des principes et exemples d'applications à l'étude de structures anisotropes.	
<b>M. Stchakovsky, C. Eypert, A. de Martino, R. Ossikowski</b>	<b>52</b>
Préparation et caractérisation d'un dépôt composite Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> électrodéposé.	
<b>H. Ben Teman, R. Zeroual, W. Harzallah, A. Chala, S. Rahmane</b>	<b>53</b>
Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de germanium.	
<b>M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat</b>	<b>54</b>
Contrôle des contraintes résiduelles dans des couches minces de MoCr et carbone par pulvérisation magnétron ionisée.	
<b>J. Tranchant, B. Angleraud, P.Y. Tessier, M.P. Besland, J.P. Landesman, M.A. Djouadi</b>	<b>55</b>
Films a-SiC:H à faible coefficient de frottement élaborés sur alliage de titane par PACVD micro-onde.	
<b>M. Joinet, L. Thomas, V. Lucas, F. Teyssandier</b>	<b>56</b>
Elaboration de revêtements à propriétés tribologiques améliorées pour la réduction des frottements.	
<b>A. Stihle, N. Allain, H. Liao, P. Bertrand, S. Kenzari, S. Lamy, C. Coddet</b>	<b>57</b>
Nitruration assistée par plasma de l'alliage FeAl40 grade 3 pour l'allègement des structures.	
<b>L. Hericher, T. Czerwiec, H. Michel</b>	<b>58</b>
Nouvelles électrodes composites LSM/YSZ pour SOFC.	
<b>A. Princivalle, E. Djurado</b>	<b>59</b>
Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique d'argentures protégées par un film diélectrique.	
<b>F. Sabary, V. Griveau, C. Marcel, D. Marteau</b>	<b>60</b>
Fonctionnalisation de surface de films minces de type polysiloxane pour une adhésion localisée de substances chimiques et biologiques.	
<b>M. Borella, M. Plissonnier, N. Glade, T. Belmonte</b>	<b>61</b>
Transitions optiques induites par hydratation de films minces métalliques : application à la détection d'hydrogène.	
<b>M. Pasturel, M. Slaman, H. Schreuders, B. Dam et R. Griessen</b>	<b>62</b>
Développement d'un nouveau type de matériaux pour anode de micro-batteries en couches minces.	
<b>B. Laforge, R. Salot, A. Billard, H. Boucher, S. Bancel</b>	<b>63</b>
Synthèse par co-pulvérisation cathodique et caractérisation de revêtements de manganite de lanthane.	
<b>E. Seminskaya, V. Chapusot, A. Billard</b>	<b>64</b>
Aptitude des revêtements de zircone yttrée et d'oxyde d'étain à assurer la protection de moules verriers métalliques.	
<b>E. Rolin, V. Chapusot, A. Billard</b>	<b>65</b>

Caractérisation électrique d'électrolytes pour piles à combustible à oxydes solides synthétisés en couches minces par co-pulvérisation cathodique réactive. <b>P. Briois, A. Billard</b>	<b>66</b>
Synthèse et caractérisations électrique et catalytique de revêtements de nickelates de lanthane de structure $K_2NiF_4$ obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive. <b>R. Karoum, F. Perry, P. Vernoux, A. Billard</b>	<b>67</b>
Synthèse des nanotubes de carbone par méthode flamme oxyacétylénique. <b>J.B. Donnet, H. Oulanti, T. Le Huu</b>	<b>68</b>
Magnetic properties of an assembly of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes : Monte-Carlo calculations of the shape anisotropy and dipolar interactions effects. <b>A. Senger, C.S. Cojocar, O. Ersen, S. Colis, H. Bulou, F. Le Normand</b>	<b>69</b>
Dispositif microfluidique à onde acoustique de surface. <b>D. Beyssen, L. Le Brizoual, O. Elmazria, P. Alnot</b>	<b>70</b>
Réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) par lithographie électronique. <b>P. Kirsch, M. B. Assouar, O. Elmazria, P. Alnot</b>	<b>71</b>
Croissance globale et locale de nanotubes de carbone alignés verticalement sur un substrat plan : mécanismes et applications à l'émission de champ. <b>F. Le Normand, C.S. Cojocar, A. Saenger, B. Vigolo, O. Ersen, I. Mihailescu, J.P. Stoquert, L. Gangloff, E. Minoux, P. Legagneux</b>	<b>72</b>
Croissance et caractérisation de nanostructures de carbone obtenues dans une décharge plasma micro-onde à l'aide du mélange gazeux $CH_4/CO_2$ . <b>H. Chatei, M. Belmahi, M.B. Assouar, L. Le Brizoual, P. Bourson, J. Bougdira</b>	<b>73</b>

## COMITE SCIENTIFIQUE

### Présidents

Mohammed <b>BELMAHI</b>	LPMIA-UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Thierry <b>CZERWIEC</b>	LSGS-INPL-ENS des Mines	Nancy

### Membres

Salah <b>AIDA</b>	LCMI-Univ. de Mentouri	Constantine (DZ)
Bernard <b>AGIUS</b>	LPGP-Univ. Paris Sud XI	Orsay
Patrick <b>ALNOT</b>	LPMIA-UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Stéphane <b>ANDRIEU</b>	LPM- UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Jean-Philippe <b>BAUER</b>	LSGS-INPL-ENS des Mines	Nancy
Elizabeth <b>BAUER GROSSE-</b>	LSGS- INPL-ENS des Mines	Nancy
Alain <b>BILLARD</b>	LSGS-INPL-ENS des Mines	Nancy
Chantal <b>BOULMER LEBORGNE</b>	GREMI-Univ. d'Orléans	Orléans
Marie Paule <b>DELPLANCKE</b>	Univ. Libre de Bruxelles	Bruxelles (B)
Jean <b>DESMAISON</b>	SPCTS–Université de Limoges	Limoges
Abdou <b>DJOUADI</b>	LPCM-IMN	Nantes
Jean-Paul <b>GASTON</b>	Horiba Jobin-Yvon	Chilly Mazarin
Claude <b>HENRY</b>	CRMC2	Marseille
François <b>LE NORMAND</b>	IPCMS-Univ. Louis Pasteur	Strasbourg
Henri <b>MICHEL</b>	LSGS-INPL-ENS des Mines	Nancy
Serguei <b>MIKHAILOV</b>	CAFI	Neuchatel (CH)
Henri-Noël <b>MIGEON</b>	LAM-CRP Gabriel Lippmann	Belboux (L)
Eric <b>MILLON</b>	LSMCL-Univ. Paul Verlaine	Metz
Vincent <b>PAILLARD</b>	LPS-Univ. Paul Sabatier	Toulouse
Fabienne <b>PONCIN-EPAILLARD</b>	LPCI-Univ. du Maine	Le Mans
Edward Mac <b>RAE</b>	LCSM- UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Michel <b>REMY</b>	LPMIA- UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Frédéric <b>SANCHETTE</b>	CEA	Grenoble
Alain <b>SCHUHL</b>	LPM- UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Frédéric <b>SCHUSTER</b>	CEA	Fontenay aux Roses
Laurent <b>THOMAS</b>	IMP-CNRS	Perpignan

## COMITE D'ORGANISATION

### Président

Michel <b>TIGET</b>	Société Française du Vide	Paris
---------------------	---------------------------	-------

### Membres

Badreddine <b>ASSOUAR</b>	LPMIA-UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Michel <b>CANTAREL</b>	Société Française du Vide	Paris
Bernard <b>COULON</b>	UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Bernard <b>DALLERY</b>	Société Française du Vide	Paris
Valérie <b>DEMANGE</b>	LSGS-INPL-ENS des Mines	Nancy
Vincent <b>FOURNEE</b>	LSGS2M- INPL-ENS des Mines	Nancy
Sophie <b>KLEIN</b>	LPMIA-UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Jean-Marc <b>POIRSON</b>	HEF	Andrézieux Bouthéon
Hervé <b>RINNERT</b>	LPM- UHPoincaré-Nancy I	Vandoeuvre les Nancy
Alain <b>VIOLA</b>	Messier Bugatti	Molsheim

© Editions SFV 2005

19, rue du Renard – 75004 Paris

Les textes de ce volume sont la propriété exclusive de la Société Française du Vide.

Toute reproduction est interdite sans son accord.

Les Editeurs déclinent toute responsabilité relativement aux erreurs ou omissions qui pourraient se produire dans l'impression de ce volume.

Imprimé en France

# PROGRAMME

## COLLOQUE

*Univ. Henri Poincaré, Fac. des Sciences et Techniques – Vandoeuvre*

**MARDI 22 NOVEMBRE 2005 (après-midi)**

**13.00** ACCUEIL à l'Université Henri Poincaré

**14.00** Ouverture du Colloque

### **SESSION 1 : FONCTIONNALITE DES COUCHES MINCES POUR LA CHIMIE (THEME IV)**

**14.15** Catalyseurs électrochimiques en couches minces pour l'environnement. (*Conférence invitée*)  
**P. Vernoux** - *LACE-Univ. Claude Bernard, Villeurbanne (F)*

**14.50** Membranes nanostructurées de Pt pour la dépollution automobile.  
**A. Lintanf<sup>1</sup>, R. Neagu<sup>1</sup>, P. Vernoux<sup>2</sup>, E. Djurado<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>*LEPMI, St Martin d'Hères (F)* - <sup>2</sup>*LACE, Villeurbanne (F)*

**15.10** La polymérisation plasma de l'anhydride maléique : des propriétés chimiques attractives.  
**V. Roucoules** - *ICSI, Mulhouse (F)*

**15.30** PRESENTATION ORALE DES POSTERS (SESSION 1) : posters Thèmes I et II

**16.00** ... pause ...

**16.30** Etude de l'efficacité d'une barrière de diffusion sur les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane synthétisé par PVD sur substrats en verre.  
**E. Aubry<sup>1</sup>, V. Demange<sup>1</sup>, N. Ghazzal<sup>2</sup>, N. Chaoui<sup>2</sup>, D. Robert<sup>2</sup>, A. Billard<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>*LSGS-Ecole des Mines, Nancy (F)* - <sup>2</sup>*LCA-Université Paul Verlaine Metz, Saint Avold (F)*

**16.50** Exploration de la polymérisation plasma pour l'élaboration de capteurs de gaz.  
**D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard** - *LPCI-Université du Maine, Le Mans (F)*

**17.10** SESSION POSTER 1

## MERCREDI 23 NOVEMBRE 2005

### **SESSION 2 : NANOSTRUCTURES, NANOTECHNOLOGIES ET MICROSYSTEMES (THEME V)**

- 08.30** Techniques de nanolithographie alternatives : des nanostructures aux nanodispositifs (*Conférence invitée*)  
C. Vieu - LAAS, Toulouse (F)
- 09.05** Etude du couplage entre les nanocristaux de silicium et les ions Er<sup>3+</sup> dans des structures SiO:Er/SiO<sub>2</sub>:Er.  
G. Wora Adeola, P. Miska, H. Rinnert et M. Vergnat - LPM-Faculté des Sciences, Vandoeuvre Les Nancy (F)
- 09.25** Dépôt de couches minces de ZnO avec axe c incliné par pulvérisation réactive modifiée et application pour résonateurs vibrant en mode de cisaillement.  
M. Link<sup>1,2</sup>, M. Schreiter<sup>1</sup>, M.B. Assouar<sup>2</sup>, J. Weber<sup>1</sup>, D. Pitzer<sup>1</sup>, R. Primig<sup>1</sup>, O. Elmazria<sup>2</sup> - <sup>1</sup>Siemens AG, Munich (D) - <sup>2</sup>LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F)
- 09.45** Approche théorique et résultats expérimentaux concernant un capteur de gaz à base d'une structure ZnO/quartz à onde de Love.  
F. Moreira, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le Brizoual, O. Elmazria - LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F)
- 10.05** PRESENTATION ORALE DES POSTERS (SESSION 2) : posters Thèmes III, IV et V
- 10.30** ... pause ...
- 11.00** SESSION POSTER 2
- 12.00** Caractérisations expérimentale et théorique de la conductivité thermique de film minces de silicium mésoporeux.  
S. Gomès, D. Baillis, L. David et J.-H. Randrianalisoa - Centre de Thermique de Lyon, Insa de Lyon, Villeurbanne (F)
- 12.20** Comparaison entre les caractéristiques des SWCNT/DWCNT synthétisés par PECVD et par CVD basse pression.  
T. Minea<sup>1</sup>, A. Gohier, M.A. Djouadi, A. Granier - LPCM, IMN, Nantes (F) - <sup>1</sup>LPGP, Université Paris Sud, Orsay (F)
- 12.40** . déjeuner ...
- 14.00** PRESENTATION ORALES DES EXPOSANTS

### **SESSION 3 : ELABORATION DE COUCHES MINCES (THEME I)**

- 14.40** Les procédés plasmas basse pression : procédés adaptés au contrôle de la structuration multi-échelles des films minces.(*Conférence invitée*)  
M.P. Besland - LPCM-Institut des Matériaux de Nantes (F)
- 15.15** Comparaison des propriétés de films Fe-O-N élaborés par pulvérisation magnétron réactive avec et sans pulsation d'un gaz réactif.  
C. Petitjean<sup>1</sup>, M. Grafoute<sup>1</sup>, R.Gschwind<sup>1</sup>, J.F. Pierson<sup>1</sup>, C. Rousselot<sup>1</sup>, J.C. Labruno<sup>1</sup>, O. Banakh<sup>2</sup> - <sup>1</sup>CREST, Institut FEMTO-ST, Montbéliard (F) - <sup>2</sup>University of Applied Sciences, Le Locle (CH)
- 15.35** Réalisation de films minces d'AlN nano-cristallisés par PVD magnétron RF.  
V. Brien, P. Pigeat - LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F)
- 15.55** ... pause ...
- 16.25** FORUM INDUSTRIE RECHERCHE(accès libre)  
Le forum sera gratuit et ouvert ; les industriels de la région y seront invités, dans le cadre d'une collaboration avec la Chambre de Commerce et de l'Industrie de Lorraine.
- 20.00** DINER DE GALA  
Grands salons de l'Hôtel de Ville de Nancy  
Remise du prix du meilleur poster.

## JEUDI 24 NOVEMBRE 2005

### **SESSION 4 : ELABORATION DE COUCHES MINCES (THEME I)**

- 08.30** Caractérisation des espèces générées par l'ablation laser du GdCOB en vue de la préparation de films minces optiquement actifs.  
**R. Chety-Gimondo, S. Kilburger, F. Aubriet, E. Millon - LSMCL, Université Paul Verlaine, Metz (F)**  
**A. Delcorte, C. Poleunis, P. Bertrand - PCPM, Université catholique de Louvain (B)**
- 08.50** Elaboration de films minces Si-Zn-O par un procédé combiné PECVD-PVD.  
**A. Daniel<sup>1</sup>, T. Belmonte<sup>2</sup>, P. Choquet<sup>2</sup>, D. Jacquet<sup>2</sup>, K. Ogle<sup>2</sup>, J.J. Ehrhardt<sup>3</sup>, J. Lambert<sup>3</sup>, S. Weber<sup>4</sup> - <sup>1</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F) - <sup>2</sup>Irsid, Maizières les Metz (F) - <sup>3</sup>LCPME, Université Henri Poincaré Nancy1 (F) - <sup>4</sup>LPM-Ecole des Mines, Nancy (F)**
- 09.10** Contrôle des propriétés de films minces de RuO<sub>2</sub> déposés par pulvérisation cathodique magnétron réactive assistée d'une source d'ionisation additionnelle.  
**D. Benzeggouta<sup>1</sup>, M.C. Hugon<sup>1</sup>, O. Voldoire<sup>1</sup>, R. Sireilles<sup>2</sup>, J. Bretagne<sup>1</sup>, B. Agius<sup>1</sup> - <sup>1</sup>LPGP, Université Paris-Sud, Orsay (F) - <sup>2</sup>Alliance Concept, Cran-Gevrier (F)**
- 09.30** Dépôt de couches minces d'AlN orienté par PECVD micro-ondes.  
**G. Sánchez<sup>1,2</sup>, P. Tristant<sup>1</sup>, C. Tixier<sup>1</sup>, J. Desmaison<sup>1</sup>, A. Bologna Alles<sup>2</sup> - <sup>1</sup>SPCTS, Faculté des Sciences, Limoges (F) - <sup>2</sup>Dept de ceramica, Facultad De Ingenieria, Montevideo (Uruguay)**
- 09.50** Croissance de films épitaxiés de SmAl<sub>2</sub>  
**A. Avisou<sup>1</sup>, C. Dufour<sup>1</sup>, K. Dumesnil<sup>1</sup>, D. Pierre<sup>1</sup> et E. Snoeck<sup>2</sup> - <sup>1</sup>LPM, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F) - <sup>2</sup>CEMES, Toulouse (F)**
- 10.10** Du plomb quasipériodique : alchimie sur des surfaces de quasicristaux.  
**V. Fournee<sup>1</sup>, J. Ledieu<sup>1</sup>, L. Leung<sup>2</sup>, L. Wearing<sup>2</sup>, R. McGrath<sup>2</sup> - <sup>1</sup>LSG2M -Ecole des Mines, Nancy (F) - <sup>2</sup>Surface Science Research Centre, Univ. of Liverpool (UK)**
- 10.30** ... pause ...

### **SESSION 5 : CARACTERISATION DES COUCHES MINCES (THEME II)**

- 11.00** Mesures de déformations dans les couches minces épitaxiales par microscopie électronique (*Conférence invitée*)  
**E. Snoeck - CEMES, Toulouse (F)**
- 11.35** Défauts structuraux et propriétés électriques de couches minces d'oxynitride de silicium déposées par pulvérisation cathodique.  
**F. Rebib<sup>1</sup>, E. Tomasella<sup>1</sup>, S. Aida<sup>2</sup>, M. Dubois<sup>1</sup>, J. Cellier<sup>1</sup>, M. Jacquet<sup>1</sup> - <sup>1</sup>LMI, Université Clermont-Ferrand, Aubière (F) - <sup>2</sup>LCMI, Université Mentouri, Constantine (CZ)**
- 11.55** Matériaux nanostructures, interfaces et couches minces étudiés par spectrométrie Brillouin.  
**D. Rouxel<sup>1,2</sup>, J. Eschbach<sup>1,2</sup>, J.K. Krüger<sup>1,3</sup>, R. Bactavatchalou<sup>1,2,3</sup>, B. Vincent<sup>1,2</sup>, L. Le Brizoual<sup>1,2</sup>, O. Elmazria<sup>1,2</sup>, P. Alnot<sup>1,2</sup> - <sup>1</sup>LERU, Saarland Lorraine (F) - <sup>2</sup>LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F) - <sup>3</sup>Universität des Saarlandes, Saarbrücken (D)**
- 12.15** La Porosimétrie Ellipsométrique (EP) un nouvel outil pour la caractérisation microstructurale des couches minces poreuses.  
**A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, S. Chenot, S. Fisson, J. Rivory - INSP, Université Paris 6, Paris (F)**
- 12.35** Etude de l'empilement HfO<sub>2</sub>/GeON/Ge par AR-XPS et AES pour les technologies CMOS avancées sur Germanium  
**E. Martinez, L. Clavelier, O. Renault, C. Le Royer, X. Garros, J-M. Hartmann, V. Loup- CEA, DRT-LETI, Grenoble (F)**
- 12.55** ... déjeuner ...

## JEUDI 24 NOVEMBRE 2005

### **SESSION 6 : FONCTIONNALITE DES COUCHES MINCES POUR LA MECANIQUE (THEME III)**

- 14.15** La versatilité du tungstène comme élément de base en couches minces pour des applications mécaniques.  
(*Conférence invitée*)  
**A. Cavaleiro- ICEMS, Coimbra (P)**
- 14.50** Caractérisation des propriétés structurales et mécaniques de films a-SiC:H élaborés par PACVD basse fréquence.  
**A. Soum-Glaude<sup>1</sup>, L. Thomas<sup>1</sup>, M. Joinet<sup>2</sup> - <sup>1</sup>CNRS-PROMES, Perpignan (F) - <sup>2</sup>EADS CCR, Suresnes (F)**
- 15.10** Elaboration et caractérisation structurale de revêtements nanocomposites du type Nc-CrN/a-SiNx, élaborés par pulvérisation cathodique magnétron réactive. Application à la protection d'outils de mise en forme.  
**D. Mercs, N. Bonasso, V. Demange, S. Lamy, C. Coddet - LERMPS-UTBM, Belfort (F)**
- 15.30** Revêtements de protection à base de chrome déposés sous pression atmosphérique par MOCVD et DLI-CVD : microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la corrosion.  
**A. Douard<sup>1</sup>, F. Maury<sup>1</sup>, F. Frade Suarez<sup>1</sup>, M. Nadal<sup>2</sup>, N. Pebere<sup>1</sup> et J. B. Jorcin<sup>1</sup> - <sup>1</sup>CIRIMAT, ENSIACET, Toulouse (F) - <sup>2</sup>IMP, Perpignan (F)**
- 15.50** Comportement à la corrosion d'un acier faiblement allié traité duplex par nitruration plasma et dépôt de couche mince par PVD.  
**A. Chala<sup>1</sup>, C. Saied<sup>1</sup>, P. Steyer<sup>2</sup>, C. Nouveau<sup>3</sup>, M.A. Djouadi<sup>2</sup>, - <sup>1</sup>Dépt de Physique, Université Mohamed Khider, Biskra (DZ) - <sup>2</sup>Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes (F) - <sup>3</sup>LCMI, Université Mentouri, Constantine (DZ)**
- 16.10** Propriétés tribologiques et résistance à l'oxydation à chaud de revêtements nanostructurés Cr-Si-N synthétisés par un procédé hybride arc-magnétron.  
**V. Rachpech<sup>1</sup>, V. Chapusot<sup>2</sup>, J.F. Pierson<sup>1</sup>, A. Billard<sup>1</sup>, J. Von Stebut<sup>1</sup> - <sup>1</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F) - <sup>2</sup>PVDco sarl, Méhoncourt (F)**
- 16.30** Remise du prix du meilleur exposé oral.
- 16.50** CLOTURE DU COLLOQUE

# POSTERS

## ÉLABORATION DE COUCHES MINCES (THEME I)

- THI - 1** Elaboration de couches minces SiOxNy par pulvérisation cathodique : analyse de la phase plasma et de la composition des couches.  
**F. Rebib<sup>1</sup>, E. Tomasella<sup>1</sup>, L. Thomas<sup>2</sup>, J. Cellier<sup>1</sup>, T. Sauvage<sup>3</sup>, M. Jacquet<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>*LMI, Université Blaise-Pascal et ENSCCF, Aubière (F)* - <sup>2</sup>*PROMES-CNRS, Perpignan (F)* - <sup>3</sup>*CERI, Orléans (F)*
- THI - 2** Elaboration de couches minces luminescentes de CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sub>3+</sub> par pulvérisation cathodique.  
**A. Ennajdaoui, P. Boutinaud, E. Tomasella, J. Cellier, M. Jacquet, R. Mahiou** - *LMI, Université Blaise-Pascal et ENSCCF, Aubière (F)*
- THI - 3** Effect of the substrates on the growth of CuAlS<sub>2</sub> Chalcopyrite thin films  
**R. Brini<sup>1</sup>, G. Schmerber<sup>1</sup>, J. Werckmann<sup>2</sup>, J.L. Loison<sup>2</sup>, G. Versini<sup>2</sup>, M. Kanzari<sup>1</sup> and B. Rezig<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>*LPMS,ENIT, Tunis, (T)* - <sup>2</sup>*IPCMS, Strasbourg (F)*
- THI - 4** Nucléation CVD assistée plasma du diamant CVD suivie par mesures électriques et spectroscopies de surface.  
**F. Le Normand, J. Hommet, M.M. Larijani** - *IPCMS-GSI, Université Louis Pasteur, Strasbourg (F)*
- THI - 5** First HPPMS tests for superconducting niobium films.  
**W.Vollenberg, S. Calatroni** - *CERN, Geneva (CH)*
- THI - 6** Poster annulé
- THI - 7** Application of ion beam and plasma source technology for materials processing.  
**J. Müller<sup>1</sup>, T. Linz<sup>1</sup>, M. Frati<sup>2</sup>, D. Shaw<sup>2</sup>, F. Tomasel<sup>2</sup>, J. Mauck<sup>2</sup>** - <sup>1</sup>*Advanced Energy Industries GmbH, Filderstadt (D)* - <sup>2</sup>*Advanced Energy Industries Inc., Fort Collins (USA)*
- THI - 8** Diagnostics d'une décharge DC contenant des poussières de carbone.  
**T. Lamara, R. Hugon, J.L Vasseur et J. Bougdira** - *LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F)*
- THI - 9** Effet de la température du substrat sur les couches minces de ZnO élaborées par spray pyrolyse.  
**S. Rahmane<sup>1</sup>, M.S. Aïda<sup>2</sup>, A. Chala<sup>1</sup>, H. Bentemam<sup>3</sup>, M.A. Djouadi<sup>4</sup>** - <sup>1</sup>*Dépt de Physique, Université Mohamed Khider, Biskra (DZ)* - <sup>2</sup>*LCMI, Université Mentouri, Constantine (DZ)* - <sup>3</sup>*Dépt de chimie, Université Mohamed Khider, Biskra (DZ)* - <sup>4</sup>*LPCM, Institut des Matériaux, Nantes (F)*
- THI - 10** Pulvérisation cathodique magnétron de Ni-Cr sur substrats cylindriques en céramique - Application à la fabrication de résistances étalons.  
**F. Lapostolle<sup>1</sup>, S. Lamy<sup>1</sup>, A. Bounouh<sup>2</sup>, F. Palmino<sup>3</sup>, D. Klein<sup>1</sup>, C. Coddet<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>*LERMPS, UTBM, Belfort (F)* - <sup>2</sup>*LNE, Trappes (F)* - <sup>3</sup>*FEMTO-ST, CREST, Montbéliard (F)*
- THI - 11** Synthèse et caractérisation de revêtements électroniques transparents ZnO :Al synthétisés Par co-pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive de cibles de zinc et d'aluminium.  
**D. Horwat, R. Karoum, A. Billard** - *LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F)*
- THI - 12** Influence de la puissance DC et de la distance interélectrode sur la croissance de films minces d'AlN.  
**B. Abdallah<sup>1</sup>, M.P. Besland<sup>2</sup>, M.A. Djouadi<sup>2</sup>, N. Horny<sup>3</sup>, P-Y Jouan<sup>3</sup>** - <sup>1</sup>*AECS, Damas (Syrie)* - <sup>2</sup>*LPCM, Nantes (F)* - <sup>3</sup>*LMP/IUT MP, Maubeuge (F)*
- THI - 13** Caractérisation de décharges plasma micro-onde N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> par spectroscopie optique d'émission en vue de la synthèse de films de nitrure de carbone.  
**P. Kouakou<sup>1</sup>, T. Lamara<sup>1</sup>, V. Brien<sup>1</sup>, M. Belmahi<sup>1</sup>, R. Hugon<sup>1</sup>, D. Duday<sup>2</sup>, H.N. Migeon<sup>2</sup>, M. Rémy<sup>1</sup>, J. Bougdira<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>*LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F)* - <sup>2</sup>*LAM, CRPP, Belvaux (L)*

- THI - 14** Dépôt de couches minces d'oxydes ferroélectriques BLT par PVD magnétron.  
M.P. Besland<sup>1</sup>, P.Y. Tessier<sup>1</sup>, B. Angleraud<sup>1</sup>, P. Barroy<sup>1</sup>, M. Richard-Plouet<sup>1</sup>, L. Brohan<sup>1</sup>, D. Averty<sup>2</sup>, M.A. Djouadi<sup>1</sup> - <sup>1</sup>LPCM, Institut des Matériaux de Nantes (F) - <sup>2</sup>IREENA, Nantes (F)
- THI - 15** Méthodes de mesure des coefficients de pertes surfaciques dans les post-décharges temporelle ou spatiale.  
T. Lamara<sup>1</sup>, D. Mezerette<sup>1,2</sup>, R. Hugon<sup>1</sup>, J. Bougdira<sup>1</sup>, T. Belmonte<sup>2</sup> - <sup>1</sup>LPMIA, Université Henri Poincaré I, Vandoeuvre les Nancy (F) - <sup>2</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F)
- THI - 16** Propriétés optiques de films de TiON préparés par pulvérisation réactive à débit pulsé.  
J. Lintymer<sup>1</sup>, J. Gavaille<sup>1</sup>, N. Martin<sup>1</sup>, J.M. Chappé<sup>1</sup>, O. Banakh<sup>2</sup>, J. Takadom<sup>1</sup> - <sup>1</sup>LMS, Besançon (F) - <sup>2</sup>HE-ARC, Le Locle (CH)
- THI - 17** Dépôts d'alliage Fe-W par copulvérisation magnétron.  
P. Plantin<sup>1</sup>, A.-L. Thomann<sup>1</sup>, P. Brault<sup>1</sup>, Th. Sauvage<sup>2</sup>, P.-O. Renault<sup>3</sup>, Ph. Goudeau<sup>3</sup>, S. Laaroussi<sup>4</sup>, B. Boubeker<sup>4</sup> - <sup>1</sup>GREMI, Université d'Orléans, Orléans (F) - <sup>2</sup>CERI, Université d'Orléans, Orléans (F) - <sup>3</sup>LMP, Université de Poitiers, Poitiers (F) - <sup>4</sup>LCCM, Université Hassan II, Casablanca (Maroc)

## CARACTERISATION DES COUCHES MINCES (THEME II)

- THII - 1** Etudes des propriétés structurales, optiques et électriques de couches minces de ZnO déposées par évaporation thermique.  
N. Bouhssira<sup>1</sup>, S. Abed<sup>1</sup>, E. Tomasella<sup>2</sup>, J. Cellier<sup>2</sup>, A. Mosbah<sup>1,3</sup>, M.S. Aida<sup>1</sup>, M. Jacquet<sup>2</sup> - <sup>1</sup>LCMI, Université de Constantine (DZ) - <sup>2</sup>LMI, Université Clermont-Ferrand, Aubière - <sup>3</sup>Dept de Physique, Université Farhat Abbas, Setif, (DZ)
- THII - 2** Matériaux nanocomposites : élaboration et caractérisation par spectrométrie Brillouin.  
J. Eschbach<sup>1,2</sup>, D. Rouxel<sup>1,2</sup>, B. Vincent<sup>1,2</sup>, G. Peso<sup>1,2</sup>, J.K. Krüger<sup>1,3</sup>, O. Elmazria<sup>1,2</sup>, P. Alnot<sup>1,2</sup> - <sup>1</sup>Laboratoire Européen de Recherche Universitaire, Saarland-Lorraine - <sup>2</sup>LPMIA, Université Henri Poincaré I, Vandoeuvre les Nancy (F) - <sup>3</sup>Universität des Saarlandes, Saarbrücken (D)
- THII - 3** Etudes des interfaces dans les interconnexions cuivre.  
P. Lamour<sup>1,2</sup>, P. Fioux<sup>1</sup>, M. Nardin<sup>1</sup>, M.-F. Vallat<sup>1</sup>, P.-H. Albarède<sup>2</sup>, A. Moriceau St-Joanis<sup>2</sup>, J.-M. Pinvidic<sup>2</sup> - <sup>1</sup>ICSI, Mulhouse (F) - <sup>2</sup>Altis Semiconductor, Corbeil Essonnes (F)
- THII - 4** Electrical and optical properties of Nano crystallized Aluminum Nitride thin films.  
P. Renard, T. Easwarakhanthan, J. Ghanbaja, V. Brien, D. Genève, P. Pigeat. - LPMIA, Université Henri Poincaré I, Vandoeuvre les Nancy (F)
- THII - 5** Une évolution de l'ellipsométrie, la mesure de la matrice de Mueller pour la caractérisation de couches minces. Exposés des principes et exemples d'applications à l'étude de structures anisotropes.  
M. Stchakovsky, C. Eypert - Horiba Jobin Yvon, HJY, Chilly Mazarin (F)  
A.de Martino, R.Ossikovski - Laboratoire PICM (F)
- THII - 6** Préparation et caractérisation d'un dépôt composite Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> électrodéposé.  
H. Ben Teman<sup>1</sup>, R. Zeroual<sup>2</sup>, W. Harzallah<sup>3</sup>, A. Chala<sup>3</sup>, S. Rahmane<sup>3</sup> - <sup>1</sup>Dept de chimie industrielle, Univ. de Biskra, Biskra (DZ) - <sup>2</sup>Dept de génie des procédés, Université de Sétif (DZ), <sup>3</sup>Dept de Physique, Univ. de Biskra, Biskra (DZ)
- THII - 7** Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de germanium.  
M. Ardyanian, H. Rinnert, M. Vergnat - LPMI, Université Henri Poincaré I, Vandoeuvre les Nancy (F)
- THII - 8** Contrôle des contraintes résiduelles dans des couches minces de MoCr et carbone par pulvérisation magnétron ionisée.  
J. Tranchant, B. Angleraud, P.Y. Tessier, M.P. Besland, J.P. Landesman, M.A. Djouadi - LPCM, IMN, Nantes (F) - <sup>1</sup>LPGP, Université Paris Sud, Orsay (F)

## FONCTIONNALITE DES COUCHES MINCES POUR LA MECANIQUE (THEME III)

- THIII - 1** Films a-SiC:H à faible coefficient de frottement élaborés sur alliage de titane par PACVD micro-onde.  
**M. Joinet<sup>1</sup>, L. Thomas<sup>2</sup>, V. Lucas<sup>1</sup>, F. Teyssandier<sup>2</sup>** - <sup>1</sup>EADS/CCR, Suresnes (F) - <sup>2</sup>CNRS-PROMES, Perpignan(F)
- THIII - 2** Elaboration de revêtements à propriétés tribologiques améliorées pour la réduction des frottements.  
**A. Stihle<sup>1</sup>, N. Allain<sup>1</sup>, H. Liao<sup>1</sup>, P. Bertrand<sup>1</sup>, S. Kenzari<sup>2</sup>, S. Lamy<sup>1</sup>, C. Coddet<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>LERMPS, Belfort (F)- <sup>2</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F)
- THIII - 3** Nitruration assistée par plasma de l'alliage FeAl40 grade 3 pour l'allègement des structures.  
**L. Hericher, T. Czerwiec, H. Michel** - *LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F)*

## FONCTIONNALITE DES COUCHES MINCES POUR LA CHIMIE (THEME IV)

- THIV - 1** Nouvelles électrodes composites LSM/YSZ pour SOFC.  
**A. Princivalle, E. Djurado** - *LEPMI-INPG, St Martin d'Hères (F)*
- THIV - 2** Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique d'argentes protégées par un film diélectrique.  
**F. Sabary, V. Griveau, C. Marcel, D. Marteau** - *CEA, Centre du Ripault, Monts (F)*
- THIV - 3** Fonctionnalisation de surface de films minces de type polysiloxane pour une adhésion localisée de substances chimiques et biologiques.  
**M. Borella<sup>1</sup>, M. Plissonnier<sup>1</sup>, N. Glade<sup>2</sup>, T. Belmonte<sup>3</sup>** - <sup>1</sup>LTME, CEA, Grenoble (F) - <sup>2</sup>STCO, CEA, Grenoble (F) - <sup>3</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F)
- THIV - 4** Transitions optiques induites par hydruration de films minces métalliques: application à la détection d'hydrogène.  
**M. Pasturel, M. Slaman, H. Schreuders, B. Dam et R. Griessen** - *Condensed Matter Physics, Vrije Universiteit Amsterdam (NL)*
- THIV - 5** Développement d'un nouveau type de matériaux pour anode de micro-batteries en couches minces  
**B. Laforge<sup>1</sup>, R. Salot<sup>1</sup>, A. Billard<sup>2</sup>** - <sup>1</sup>CEA, Grenoble (F), <sup>2</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F)
- THIV - 6** Synthèse par co-pulvérisation cathodique et caractérisation de revêtements de manganite de lanthane.  
**E. Seminskaya<sup>1</sup>, V. Chapusot<sup>2</sup>, A. Billard<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F) - <sup>2</sup>PVDco sarl, Méhoncourt (F)
- THIV - 7** Aptitude des revêtements de zircone yttrée et d'oxyde d'étain à assurer la protection de moules verriers métalliques.  
**E. Rolin<sup>1</sup>, V. Chapusot<sup>2</sup>, A. Billard<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F) - <sup>2</sup>PVDco sarl, Méhoncourt (F)
- THIV - 8** Caractérisation électrique d'électrolytes pour piles à combustible à oxydes solides synthétisés en couches minces par co-pulvérisation cathodique réactive.  
**P. Briois, A. Billard** - *LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F)*
- THIV - 9** Synthèse et caractérisations électrique et catalytique de revêtements de nickelates de lanthanede structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> obtenus par co-pulvérisation cathodique magnétron réactive.  
**R. Karoum<sup>1</sup>, F. Perry, P. Vernoux<sup>2</sup>, A. Billard<sup>1</sup>** - <sup>1</sup>LSGS, Ecole des Mines, Nancy (F) - <sup>2</sup>LACE, Villeurbanne (F)

## NANOSTRUCTURES, NANOTECHNOLOGIES ET MICROSYSTEMES (THEME V)

- THV - 1** Synthèse des nanotubes de carbone par méthode flamme oxyacétylénique.  
**J.B. Donnet, H. Oulanti, T. Le Huu - LCP, ENSCMu, Mulhouse (F)**
- THV - 2** Magnetic properties of an assembly of magnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes : Monte-Carlo calculations of the shape anisotropy and dipolar interactions effects.  
**A. Senger<sup>1</sup>, C.S. Cojocaru<sup>2</sup>, O. Ersen<sup>1</sup>, S. Colis<sup>1</sup>, H. Bulou<sup>1</sup>, F. Le Normand<sup>1</sup> - <sup>1</sup>IPCMS-GSI, Strasbourg (F) - <sup>2</sup>Ecole Polytechnique, Palaiseau (F)**
- THV - 3** Dispositif microfluidique à onde acoustique de surface.  
**D. Beysen, L. Le Brizoual, O. Elmazria, P. Alnot - LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F)**
- THV - 4** Réalisation de dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) par lithographie électronique.  
**P. Kirsch, M. B. Assouar, O. Elmazria, P. Alnot - LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F)**
- THV - 5** Croissance globale et locale de nanotubes de carbone alignés verticalement sur un substrat plan : mécanismes et applications à l'émission de champ.  
**F. Le Normand<sup>1</sup>, C.S. Cojocaru<sup>1</sup>, A. Saenger<sup>1</sup>, B. Vigolo<sup>1</sup>, O. Ersen<sup>1</sup>, I. Mihailescu<sup>2</sup>, J.P. Stoquert<sup>3</sup>, L. Gangloff<sup>4</sup>, E. Minoux<sup>4</sup> et P. Legagneux<sup>4</sup> - <sup>1</sup>IPCMS-GSI, Strasbourg (F) - <sup>2</sup>National Institute for Lasers, Bucharest-Magurele (R) - <sup>3</sup>INES, Strasbourg (F) - <sup>4</sup>THALES, Orsay (F)**
- THV - 6** Croissance et caractérisation de nanostructures de carbone obtenues dans une décharge plasma micro-onde à l'aide du mélange gazeux CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>  
**H. Chatei<sup>1</sup>, M. Belmahi<sup>2</sup>, M.B. Assouar<sup>2</sup>, L. Le Brizoual<sup>2</sup>, P. Bourson<sup>3</sup>, J. Bougdira<sup>2</sup> - <sup>1</sup>LPTP, Faculté des Sciences, Oujda (Maroc) - <sup>2</sup>LPMIA, Université Henri Poincaré 1, Vandoeuvre les Nancy (F) - <sup>3</sup>LMOPS, Metz (F)**

# FORUM INDUSTRIE / RECHERCHE

**MERCREDI 23 NOVEMBRE A 16H25 - ACCES LIBRE**

## **Couches innovantes, couches multifonctions**

Ce forum sera principalement consacré à deux domaines majeurs d'applications innovantes des couches minces, d'une part dans l'industrie du verre et des céramiques et d'autre part dans l'industrie des polymères.

Ces deux thèmes seront introduits par des exposés de synthèse :

- Le premier sera présenté par M. François Creuzet de Saint Gobain Recherche.
- Le second sera présenté par Mme Fabienne Poncin-Epaillard du Laboratoire Polymères Colloïdes et Interface, Université du Maine, Le Mans

**Vous avez des interrogations, des projets...**

**Venez rencontrer les spécialistes invités avec vos questions... et enrichir nos débats.**

**Les industriels de la région sont tout particulièrement sollicités dans le cadre d'une collaboration avec la Chambre de Commerce et de l'Industrie de Lorraine.**

# EXPOSANTS

## **ACTEMIUM**

cvignolles@actemium.com - +33 (0)1 69 59 45 96 - [www.actemium.com](http://www.actemium.com)

## **ADVANCED ENERGY INDUSTRIES GmbH**

yves.hamel@aei.com - +33 (0)4 76 13 48 45 - [www.aei.com](http://www.aei.com)

## **BOC EDWARDS**

emmanuelle.helleux@edwards.boc.com - +33 (0)1 47 98 24 01 - <http://www.bocedwards.com/>

## **CSM Instruments SA**

philippe.kempe@csm-instruments.com - +41 32 557 56 00 - [www.csm-instruments.com](http://www.csm-instruments.com)

## **HORIBA Jobin Yvon**

Michel.plockyn@jobinyvon.fr - +33 (0)1 64 54 13 00 - [www.jobinyvon.fr](http://www.jobinyvon.fr)

## **IDIL Fibres Optiques**

bruno.volpe@idil.fr - Fax : +33 (0)4 50 28 34 81 - [www.idil.fr](http://www.idil.fr)

## **KURT J. LESKER**

olivierc@leskerltd.com - Fax : +33 (0)4 72 35 02 38 - [www.lesker.com](http://www.lesker.com)

## **LOT ORIEL**

serre@lot-oriel.fr - +33 (0)1 69 19 49 49 - [www.lot-oriel.fr](http://www.lot-oriel.fr)

## **MCSE**

mcse@club-internet.fr - +33 (0)1 34 15 28 22 - [www.mcse.fr](http://www.mcse.fr)

## **MTS**

michel.fajfrowski@mts.com - +33 (0)1 58 43 90 31 - [www.mts.com](http://www.mts.com)

## **NEYCO**

isabelle@neyco.fr - +33 (0)1 40 53 07 53 - [www.neyco.fr](http://www.neyco.fr)

## **PLUG IN**

asahner@plugin.fr - +33 (0)5 63 82 50 60 - [www.plugin.fr](http://www.plugin.fr)

## **SCIENTEC**

info@scientec.fr - +33 (0)1 64 53 27 00 - [www.scientec.fr](http://www.scientec.fr)

## **SOPRA**

olivier.dulac@sopra-sa.com - +33 (0)1 46 49 67 09 - [www.sopra-sa.com](http://www.sopra-sa.com)

# CATALYSEURS ELECTROCHIMIQUES EN COUCHES MINCES POUR L'ENVIRONNEMENT

**Ph. Vernoux**

Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE), UMR 5634 CNRS - Université Claude Bernard Lyon 1, 69622 Villeurbanne Cedex, France

La promotion électrochimique de la catalyse, également connue sous le nom d'effet *NEMCA* (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) a été découverte par le groupe du professeur Vayenas à l'université de Patras en 1988. Ce concept nécessite le développement d'une nouvelle génération de catalyseurs dits électrochimiques qui sont composés d'un film mince d'une phase active conductrice électronique en contact avec un substrat conducteur ionique. L'application d'un faible potentiel ou courant à travers l'interface catalyseur (conducteur électronique) / électrolyte solide (conducteur ionique) peut permettre de modifier considérablement l'activité catalytique mais aussi la sélectivité du catalyseur de manière réversible. La promotion électrochimique se différencie d'une simple oxydation ou réduction électrochimique par le fait que l'augmentation de vitesse est bien plus importante que celle attendue dans le cas d'un processus électrochimique, classiquement régi par la loi de Faraday. Des travaux récents ont montré que la promotion électrochimique s'apparente à une interaction métal/support électriquement contrôlée dans laquelle le support est un conducteur ionique.

La principale application des catalyseurs électrochimiques réside dans la catalyse environnementale et notamment la purification de l'air. Les principaux challenges portent sur l'élimination des polluants émis par les véhicules et l'industrie (oxydes d'azote, composés organiques volatils) ainsi que sur la production d'énergie propre sans émission de gaz nocifs. Les atouts des catalyseurs électrochimiques sont nombreux, ils peuvent permettre :

- de promouvoir l'activité de la phase active pour éliminer un polluant à plus basses températures,
- de modifier la sélectivité de manière à éviter la formation d'un produit secondaire polluant,
- de moduler in-situ l'activité et la sélectivité de la phase active,
- d'augmenter la durée de vie de la phase active en limitant son empoisonnement éventuel,
- et de mesurer in-situ l'activité catalytique (rôle de capteur embarqué).

Cette présentation donnera des exemples de catalyseurs électrochimiques dans le domaine de la dépollution automobile (élimination des oxydes d'azote,  $\text{NO}_x$ ) et dans celui de la combustion catalytique des hydrocarbures, qui permet de générer de l'énergie sans émission de  $\text{NO}_x$  ou de monoxyde de carbone.

Le développement de la promotion électrochimique, ainsi que d'autres domaines voisins comme les capteurs à gaz ou les piles à combustibles, rends nécessaire une intensification des recherches sur les catalyseurs en films minces. D'importants travaux restent à faire sur la nano- ou microstructure (épaisseur, porosité, taille des grains) du film mince de catalyseur qui a une importance considérable sur ses propriétés catalytiques et électrocatalytiques.

1. C.G. Vayenas, S. Bebelis, S. Ladas, Nature (London) 343 (1990) 625.
2. P. Vernoux, F. Gaillard, C. Lopez, E. Siebert, J. Catal., 217 (2003) 203.
3. P. Vernoux, F. Gaillard, L. Bultel, E. Siebert, M. Primet, J. Catal. 208 (2002) 412.
4. A. Billard, P. Vernoux, Ionics, 11 1-2 (2005) 126.

# MEMBRANES NANOSTRUCTUREES DE PLATINE POUR LA DEPOLLUTION AUTOMOBILE

Amélie Lintanf<sup>1</sup>, Roberto Neagu<sup>1</sup>, Philippe Vernoux<sup>2</sup>, Elisabeth Djurado<sup>1</sup>

<sup>1</sup> LEPMI 38402 Saint Martin d'Hères tél. 33 (0)4 76 82 66 84 - email [Amelie.Lintanf@enseeg.inpg.fr](mailto:Amelie.Lintanf@enseeg.inpg.fr)

<sup>2</sup> LACE 69622 Villeurbanne tél. 33 (0)4 72 43 15 87 - email [Philippe.Vernoux@univ-lyon1.fr](mailto:Philippe.Vernoux@univ-lyon1.fr)

L'application visée est la dépollution des moteurs pauvres, essence ou Diesel, dont le principal intérêt est leur faible consommation qui permet de considérablement réduire les émissions de dioxyde de carbone. Le but est de développer de nouveaux catalyseurs électrochimiques efficaces pour l'élimination des oxydes d'azote et des hydrocarbures imbrûlés émis par les moteurs pauvres. Un catalyseur électrochimique est constitué d'un film mince de phase active déposé sur un électrolyte solide, matériau conducteur ionique. Actuellement, la majorité des films à base de platine sont obtenus à partir de laque recuite à haute température (800°C) utilisant une grande quantité de platine et conduisant à une mauvaise dispersion des particules.

Nous proposons une approche novatrice qui consiste à déposer des couches nanostructurées de platine par une technique innovante, unique en France, l'atomisation électrostatique (ESD), dans le but d'améliorer les performances catalytiques, en optimisant la microstructure (épaisseur, porosité, nanostructure) d'une part et en utilisant la notion de promotion électrochimique de l'activité catalytique d'autre part.

Dans un premier temps, l'étude a permis de mettre en évidence l'influence des paramètres du procédé ESD (la température du substrat, la distance de travail, le débit et la nature de la solution des précurseurs) sur la microstructure des films de platine. Trois microstructures différentes, (microporeuse, réticulée et dense) ont été obtenues avec une excellente reproductibilité. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X des films a révélé une phase cristalline pure de Pt nanométrique.

Dans un second temps, nous avons testé d'une part l'activité catalytique de ces films (conversion du propène et de NO et la sélectivité en N<sub>2</sub>) et d'autre part la promotion électrochimique des réactions catalytiques. Ce type d'étude est d'un grand intérêt pour la conception de catalyseurs élaborés utilisant de faibles quantités de métal noble.

# **LA POLYMERISATION PLASMA DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE : DES PROPRIETES CHIMIQUES ATTRACTIVES**

**Vincent Roucoules**

Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces - CNRS UPR 9069 -  
15 rue JEAN STARCKY – B.P. 2488 – 68057 MULHOUSE Cedex - France  
Tel : 03 89 60 87 18 / Fax : 03 89 60 87 99 / E-mail : Vincent.Roucoules@uha.fr

La déposition de films minces organiques par polymérisation plasma est une approche très intéressante pour l'élaboration de nouveaux types de matériaux possédant des propriétés de surfaces adaptées. Une variante de cette approche est la polymérisation plasma en mode pulsé qui utilise la modulation de décharges électriques dans une échelle de temps allant de la milliseconde à la micro-seconde. Dans le cas de précurseurs gazeux contenant des doubles liaisons carbone-carbone polymérisables (monomères), elle comprend deux régimes : période "on" et période "off", qui correspondent au cycle total du plasma. La période "on" génère des sites actifs dans le gaz et à la surface. La polymérisation conventionnelle intervient durant la période "off" qui suit. Le film polymère ainsi obtenu possède un très bon niveau de rétention de la structure du monomère utilisé. En programmant les périodes "on/off", il est possible de contrôler la densité des groupes fonctionnels désirés à la surface. De plus, l'activation du substrat par des décharges électriques assure une bonne adhésion du film polymère fonctionnalisé.

L'anhydride maléique est un précurseur très intéressant, d'une part pour sa double liaison et, d'autre part pour son groupe anhydride très réactif. Néanmoins, le film polymère obtenu à l'issue de la polymérisation plasma contient des produits de dissociation en forte proportion et très peu de groupes anhydrides désirés.

Dans ce travail, la polymérisation plasma de l'anhydride maléique est optimisée et la concentration des groupes anhydrides maximisée grâce aux outils chimométriques. Les propriétés intéressantes des surfaces ainsi fonctionnalisées sont utilisées pour modifier l'interface chimique via la réaction d'aminolyse ou la croissance de polymères greffés. Des surfaces « ré-inscriptibles » sont également obtenues. Enfin, les propriétés chimiques de ce polymère plasma sont utilisées pour fonctionnaliser correctement deux substrats, le premier avec des groupements diènes et le second avec des groupements diénophiles, en vue de réguler leurs propriétés d'adhésion via la réaction de cycloaddition de Diels-Alder.

# **ETUDE DE L'EFFICACITE D'UNE BARRIERE DE DIFFUSION SUR LES PROPRIETES PHOTOCATALYTIQUES DU DIOXYDE DE TITANE SYNTHETISE PAR PVD SUR SUBSTRAT EN VERRE**

**E. Aubry<sup>1</sup>, V. Demange<sup>1</sup>, N. Ghazzal<sup>2</sup>, N. Chaoui<sup>2</sup>, D. Robert<sup>2</sup>, A. Billard<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – Ecole des Mines – Parc de Saurupt – CS 14234 - F 54042 Nancy cedex

<sup>2</sup> Laboratoire de Chimie et Applications – Université Paul Verlaine Metz – Rue Victor Demange – F 57500 Saint-Avold

Le dioxyde de titane sous la forme cristallographique anatase est réputé pour ses excellentes propriétés photocatalytiques. La réalisation de films supportés permet de s'affranchir des problèmes liés l'emploi de poudres. Parmi les applications possibles, les verres auto-nettoyants semblent une voie prometteuse. Cependant, l'activité photocatalytique des dépôts est limitée par la diffusion des éléments alcalins du verre connus pour empoisonner le photocatalyseur.

L'influence d'une barrière de diffusion en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et  $\text{SiO}_2$  sur les propriétés photocatalytiques de films de dioxyde de titane est présentée ici. Les revêtements de  $\text{TiO}_2$ , d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$ , sont synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron sous une pression d'argon de 5 Pa. Après une courte description du dispositif expérimental, nous présentons l'évolution de la structure en fonction de la température de recuit. La teneur en sodium au sein des couches, fonction de la température de recuit ainsi que de la nature et de l'épaisseur de la barrière de diffusion, est déterminée par spectroscopie de masse d'ions secondaire (SNMS) et est mise en relation avec l'activité photocatalytique du dioxyde de titane. Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans de l'eau contenant des composés organiques considérés comme polluants (teinture orange II). En conclusion, nous montrons l'intérêt d'une barrière de diffusion sur l'efficacité photocatalytique du dioxyde de titane.

# EXPLORATION DE LA POLYMERISATION PLASMA POUR L'ELABORATION DE CAPTEURS DE GAZ

**Dominique Nicolas-Debarnot, Fabienne Poncin-Epaillard**

Laboratoire Polymères-Colloïdes-Interfaces (UMR CNRS 6120), Université du Maine,  
Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans, France

La plupart des capteurs de gaz actuellement commercialisés sont des capteurs de type semi-conducteurs, mesurant une variation de conductivité en fonction de l'absorption d'un gaz. Ces capteurs, à base d'oxyde d'étain, fonctionnent à haute température afin d'assurer la sensibilité. Cependant, leurs performances et plus spécifiquement leur sélectivité doivent être améliorées. Ainsi, de nouvelles couches organiques semi-conductrices, les polymères conducteurs électroniques sont prospectées. L'intérêt de ces matériaux a été reconnu par l'obtention du prix Nobel de chimie en 2000 à A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa [1,2] qui ont synthétisé pour la première fois un polymère conducteur et ont démontré l'intérêt de tels matériaux dans un grand nombre d'applications. Les avantages de ces polymères conducteurs comparés aux matériaux inorganiques utilisés jusqu'à maintenant sont leur diversité, leur voie de synthèse relativement simple et leur sensibilité à température ambiante. Parmi ceux étudiés pour la détection de gaz, la polyaniline (PANi) présente une forte potentialité [3].

Les voies de synthèse couramment utilisées sont chimiques ou électrochimiques. Dans cette étude, la PANi est synthétisée par plasma afin d'obtenir un grand nombre de couches aux caractéristiques variées (structure, morphologie). Ainsi, il doit être possible d'adapter la couche sensible au gaz sélectionné. Les voies de synthèse classique aboutissent à un polymère linéaire alors que la synthèse plasma donne lieu à un polymère branché [4]. Les paramètres plasma étudiés sont la puissance de la décharge, fournie par un générateur RF, la pression dans le réacteur, la durée du traitement et l'ajout ou non d'un gaz diluant (argon ou azote).

Dans une première étape, le film mince de PANi est caractérisé par spectroscopies FTIR, XPS, par mesures d'épaisseur et d'énergie de surface. L'épaisseur et la structure du film sont dépendantes de la puissance et de l'effet de dilution. Quelle que soit la puissance, le dépôt est plus important en l'absence de tout gaz diluant, l'argon agissant plutôt comme agent de dégradation. De plus, au delà de 20 W et quelle que soit l'atmosphère plasma, l'épaisseur du dépôt est inversement proportionnelle à la puissance, le plasma à fortes puissances contenant probablement trop d'espèces réactives.

Dans une deuxième étape, le dopage par un acide permet d'accroître la conductivité électronique de la couche de PANi. Les premiers résultats montrent une bonne sensibilité à l'absorption de l'ammoniac et une bonne réversibilité de la couche.

## References

- [1] A.J. Heeger, *Synthetic Metals* 125 (2002) 23-42.
- [2] A.G. MacDiarmid, *Synthetic Metals* 125 (2002) 11-22.
- [3] D. Nicolas-Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Analytica Chimica Acta* 475 (2003) 1-15.
- [4] J. Wang, K. G. Neoh, L. Zhao, E. T. Kang, *Journal of Colloid and Interface Science* 251 (2002) 214-224.

# Techniques de Nanolithographie alternatives : des Nanostructures aux Nanodispositifs

Christophe Vieu

LAAS/CNRS, 7 avenue du colonel Roche, 31077 Toulouse Cedex 4

Depuis de nombreuses années la miniaturisation des composants est la clef de voûte de l'industrie des semiconducteurs. Les processeurs actuels contiennent près de 100 000 000 de transistors dont la taille est inférieure à 100 nanomètres. Cette course à la réduction des dimensions touche maintenant de nombreux domaines industriels et champs disciplinaires extérieurs à la physique ou la microélectronique : en chimie et biologie par exemple on commence à parler de laboratoire sur puce (Lab on chip) dont le but est de rassembler sur une surface de quelques  $\text{cm}^2$ , tous les éléments d'un laboratoire conventionnel : colonne de purification, microfluidique, séparation, chambres de réaction, systèmes d'analyse etc... Les nanotechnologies désignent désormais cette activité de miniaturisation ultime dont le but est à la fois d'acquérir des connaissances nouvelles à l'échelle des atomes et des molécules et de créer des composants, des systèmes ou des machines submicroniques.

L'outil de base de cette miniaturisation est la lithographie qui permet de façonner des matériaux à petite échelle. Nous maîtrisons depuis plusieurs années des outils de lithographie très puissants qui permettent d'inscrire des motifs sur différents types de matériaux à l'échelle nanométrique. Ces techniques de nanofabrication sont souvent inspirées des méthodes d'imagerie par microscopie : lithographie par faisceaux d'électrons, par STM, par AFM etc... Malheureusement, il n'existe pas d'outils de lithographie combinant à la fois un haut niveau de résolution spatiale (quelques nanomètres), une grande rapidité d'écriture (une plaque de plusieurs  $\text{cm}^2$  en quelques minutes) et un faible coût de mise en œuvre. Cependant, depuis quelques années des méthodes de nanofabrication nouvelles, basées sur des principes simples d'imprimerie ou de tamponnage sont apparues. Ces techniques bouleversent notre façon d'appréhender la nanolithographie et permettent d'entrevoir la possibilité de réaliser une véritable production de masse des nanosystèmes.

Le but de cet exposé est d'essayer de montrer ce cheminement, depuis la lithographie par faisceau d'électrons vers la Nano-Impression puis vers la lithographie douce à l'aide de tampons plastiques. Nous montrerons l'état de l'art dans le domaine en nous appuyant sur l'exemple du projet Intégré Européen NAPA (Nanopatterning). Nous montrerons également comment ces technologies permettent de réaliser de nouveaux nanosystèmes pour des applications en biologie.

Christophe Vieu

Professeur de physique à l'INSA de Toulouse

Chercheur au LAAS, Groupe Nano-adressage/Nanobiotechnologies

Tél : 05-61-33-69-65, Fax : 05-61-33-62-08, [christophe.vieu@laas.fr](mailto:christophe.vieu@laas.fr)

# ETUDE DU COUPLAGE ENTRE LES NANOCRISTAUX DE SILICIUM ET LES IONS $\text{Er}^{3+}$ DANS DES STRUCTURES $\text{SiO}:\text{Er}/\text{SiO}_2:\text{Er}$

G. Wora Adeola, P. Miska, H. Rinnert, M. Vergnat

Laboratoire de Physique des Matériaux - Faculté des Sciences - Entrée 2A, Bd. des Aiguillettes BP 239 54506 Vandœuvre-lès-Nancy

A l'échelle nanométrique, le silicium possède des propriétés d'émission optique remarquables liées aux effets de confinement [1]. Le dopage de films minces contenant des nanocristaux de silicium (nc-Si) présente un intérêt majeur car il permet d'obtenir des hauts rendements d'émission des ions dopants en raison d'effets de couplage avec les nc-Si. Nous présentons les premiers résultats de photoluminescence de nanostructures de silicium dopées à l'erbium élaborées par évaporation.

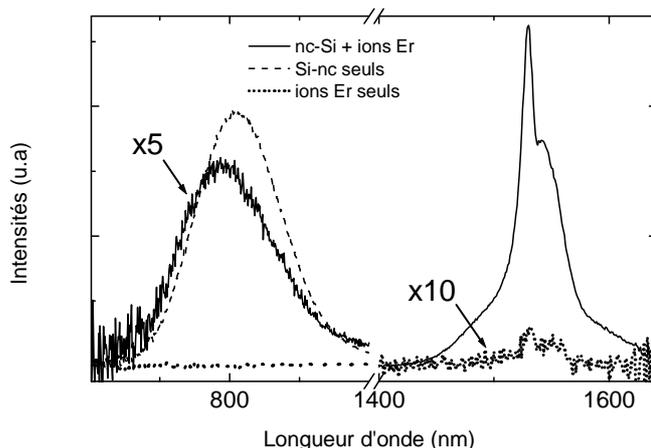
## ELABORATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS

L'élaboration des nanocristaux de taille contrôlée est bien maîtrisée en réalisant des multicouches  $\text{SiO}/\text{SiO}_2$ . Ces structures multicouches sont élaborées par co-évaporation de poudre de  $\text{SiO}$  et de  $\text{SiO}_2$ . Sous l'effet d'un recuit thermique à  $960^\circ\text{C}$  environ les couches de  $\text{SiO}$  génèrent des nanocristaux de silicium qui baignent dans une matrice isolante de silice. L'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}$  permet de contrôler la taille moyenne des nanocristaux. L'erbium est évaporé à l'aide d'une cellule d'effusion. Des mesures de photoluminescence ont été réalisées sur une série de cinq échantillons : la taille moyenne des nanocristaux est fixée à 3 nm, l'épaisseur de  $\text{SiO}_2$  est de 5 nm et les concentrations en  $\text{Er}^{3+}$  sont de 0.4, 0.8, 1.8, 3.75 et 5.5 at. %.

Le dispositif de photoluminescence comprend un laser YAG:Nd triplé en fréquence et donnant une transition à 355 nm, un monochromateur à trois réseaux et un photomultiplicateur de gamme spectrale [0.3  $\mu\text{m}$  – 1.7  $\mu\text{m}$ ].

## RESULTATS DE PHOTOLUMINESCENCE

La figure ci-dessous montre les spectres à 300K de trois échantillons contenant des ions  $\text{Er}^{3+}$  seuls, des nc-Si seuls et des ions  $\text{Er}^{3+}$  entourés de nc-Si. On distingue deux pics caractéristiques- l'un à 800nm (nc-Si) et l'autre à 1530 nm (attribué à la transition  $I_{13/2}-I_{15/2}$  de l'erbium). L'analyse de ces spectres révèle qu'en présence de nc-Si, l'intensité du pic d'erbium est fortement augmenté au détriment du pic de nc-Si : il y a donc un transfert d'énergie des nc-Si vers les ions  $\text{Er}^{3+}$  [2].



L'étude de l'évolution des intensités de photoluminescence en fonction de la concentration en erbium et pour différentes températures de recuit donne plusieurs informations : le maximum d'intensité de photoluminescence est obtenu pour l'échantillon dopé à 0.8 at. % et la température de recuit optimale est de  $960^\circ\text{C}$ . En effet, à cette température, les nc-Si ont atteint leur taille critique conduisant au couplage optimal avec les ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Ces premiers résultats montrent qu'il est possible d'obtenir du couplage dans des structures multicouches  $\text{SiO}:\text{Er}/\text{SiO}_2:\text{Er}$  réalisées par évaporation. Des études de

luminescence en fonction de la température sont en cours. Ces études permettront d'analyser les mécanismes de couplage.

## REFERENCES

- [1] M. Molinari et al., Europhys. Lett. 66, 674 (2004).
- [2] M. Fujii et al. JAP 95, Nb 1, 272, (2004).

# Dépôt de couches minces de ZnO avec axe c incliné par pulvérisation réactive modifiée et application pour résonateurs vibrant en mode de cisaillement

M. Link<sup>1,2</sup>, M. Schreiter<sup>1</sup>, M. B. Assouar<sup>2</sup>, J. Weber<sup>1</sup>, D. Pitzer<sup>1</sup>, R. Primig<sup>1</sup>, O. Elmazria<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Siemens AG, Corporate Technology MM2, Otto-Hahn-Ring 6, 81739 Munich, Allemagne

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, CNRS-UMR 7040, Université Henri Poincaré, 54506 Nancy, France

Les couches minces piézoélectriques de ZnO avec l'axe c incliné par rapport à la normale à la surface peuvent être utilisées pour exciter des modes de cisaillement dans des résonateurs à couches minces (Film Bulk Acoustic Resonators, FBAR). Ceci est particulièrement intéressant pour l'application de ces FBARs comme capteurs en milieu liquide, par exemple pour des mesures gravimétriques biochimiques ou comme viscosimètres. La croissance de ZnO à orientation inclinée est difficile, puisque la tendance du ZnO à croître dans la direction perpendiculaire à la surface doit être surmontée. Dans ce travail, une technique de dépôt de couches de ZnO inclinées utilisant la pulvérisation réactive est présentée et des structures FBAR utilisant ces couches sont étudiées.

Des couches minces de ZnO d'une épaisseur de 400 nm ont été déposées avec un équipement conventionnel de pulvérisation magnétron réactive à tension continue pulsée. La pression a été variée de 0.2 à 0.5 Pa et la température de 150°C à 280°C. Un cache rectangulaire a été positionné entre la cible et le substrat de 4" (voir Fig. 1). Afin de pouvoir réaliser des FBARs, les couches ont été déposées sur la structure suivante : SiO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 nm) / Pt (100 nm) / Si (400 μm). Des mesures par diffraction des rayons X (DRX) et par microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées pour obtenir des informations sur la structure des couches. Elles confirment que les films ont une structure hexagonale avec l'axe c incliné jusqu'à 16° par rapport à la normale à la surface (voir Fig. 2). Avec cette inclinaison, des ondes acoustiques à polarisation longitudinale et de cisaillement peuvent être excitées avec des coefficients de couplage électromécanique comparables. Le cache, positionné près de la surface du substrat, bloque des particules avec une certaine incidence, dont résulte un angle d'incidence moyen oblique. De simples simulations géométriques réalisées avec MatLab confirment cette hypothèse. Les résultats des simulations correspondent bien aux inclinaisons mesurées par DRX.

En déposant une électrode supérieure en Pt (100 nm) sur les structures décrites, des FBAR à modes supérieurs ont été obtenus. Entre 800 MHz et 900 MHz, l'espacement entre les résonances harmoniques est d'environ 5.69 MHz, correspondant à une vitesse acoustique de 4552 m/s. Ceci est proche de la valeur théorique de 4674 m/s de la vitesse de l'onde de quasi-cisaillement du Si (110). Un coefficient de couplage électromécanique K de 13 % a été obtenu, ce qui est environ la moitié du maximum théorique possible pouvant être obtenu à cette inclinaison. Ceci peut être expliqué par une orientation opposée des axes polaires de la couche ainsi qu'une distribution large de l'inclinaison de l'axe c dans les différents grains.

La méthode de pulvérisation décrite produit des couches de ZnO avec axe c incliné sans avoir besoin d'incliner le substrat. En utilisant des caches optimisés, il sera possible d'obtenir des inclinaisons contrôlées sur toute la surface du substrat.

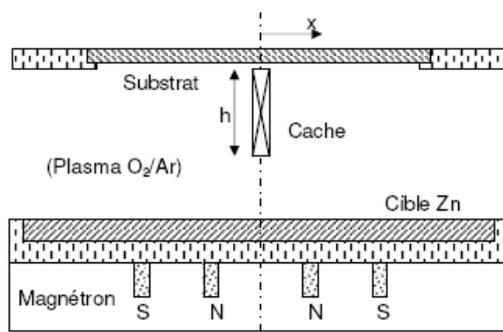


Fig.1 : Schéma du système de pulvérisation réactive modifié. Un cache rectangulaire a été positionné entre cible et substrat.

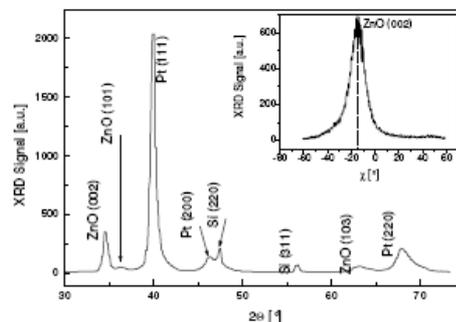


Fig. 2 : Mesure DRX typique d'une couche de ZnO sur Pt et Si (110). L'insertion montre une mesure  $\chi$  indiquant une inclinaison de 16°.

# Approche théorique et résultats expérimentaux concernant un capteur de gaz à base d'une structure ZnO/quartz à onde de Love

F. Moreira, M. Elhakiki, F. Sarry, L. Le Brizoual et O. Elmazria

Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications – UMR 7040 CNRS

Université Henri Poincaré Nancy 1 – BP 239 – F 54506 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex

**Mots-clés :** Onde de Love, ZnO/Quartz, capteur de gaz

Les dispositifs à ondes élastiques de surface (Surface Acoustic Wave, SAW) sont de plus en plus utilisés dans les applications capteurs (capteurs de pression, de gaz, de liquide, ...). Les ondes de Love, dont la polarisation est horizontale, sont davantage exploitées car elles présentent moins d'atténuation dans le matériau et une meilleure sensibilité grâce au guidage de l'onde.

La condition principale d'obtention d'une onde de Love est que la vitesse transversale dans la couche guidante soit inférieure à celle dans le substrat. Dans cette étude, un film de ZnO, dont la vitesse transversale est de 2578 m/s, est utilisé comme couche guidante sur un substrat de quartz coupe ST-90° possédant une vitesse transversale de 4996 m/s. Le film de ZnO possède de plus un coefficient de couplage électromécanique  $K^2$  relativement élevé et un coefficient de température négatif contrairement à celui du quartz ST-90°. La combinaison de ces deux matériaux doit permettre d'obtenir une structure thermiquement compensée.

Pour optimiser l'élaboration de notre structure, les courbes de dispersion de la vitesse de phase  $v$ , du  $K^2$ , du TCF et de la sensibilité de la vitesse au dépôt en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO ( $kh_{ZnO}$ ) sont déterminées théoriquement en utilisant la méthode de Campbell et Jones [1,2].

A partir des calculs théoriques, nous avons déterminé la valeur de  $kh_{ZnO}$  pour laquelle le capteur possède une sensibilité aux gaz relativement élevée tout en étant peu sensible aux variations de température. Ceci est illustré par la figure 1.

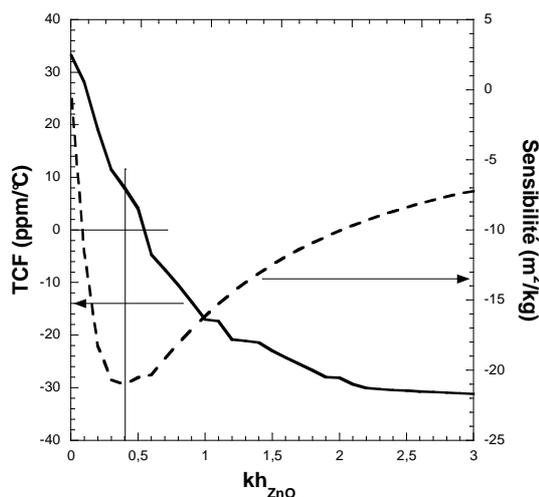


Fig. 1. TCF et sensibilité pour la structure ZnO/IDT/Quartz ST-90° en fonction de l'épaisseur normalisée de ZnO et pour  $\square=24\mu\text{m}$ .

Il apparaît clairement que la sensibilité atteint une valeur absolue maximale pour un  $kh_{ZnO}$  égal à 0,4. D'autre part pour cette même valeur de  $kh_{ZnO}$ , on note que le coefficient de température est très faible. Ce résultat important montre qu'il est possible d'obtenir, à partir de la bicouche ZnO/Quartz ST-90° un capteur dont la sensibilité aux gaz est élevée tout en étant peu sensible aux variations de température.

Nous avons ainsi fabriqué un dispositif avec un film de 1,4  $\mu\text{m}$  de ZnO sur lequel nous avons déposé, de façon à augmenter la sensibilité, une couche de résine photolithographique S1813 d'environ 200 nm. Cette couche permet d'accroître la sensibilité au gaz sans pour autant augmenter la sensibilité aux effets de température ni l'atténuation de la réponse fréquentielle. De premiers tests de détection sous  $\text{NO}_2$  ont été menés pour confirmer le fonctionnement du capteur.

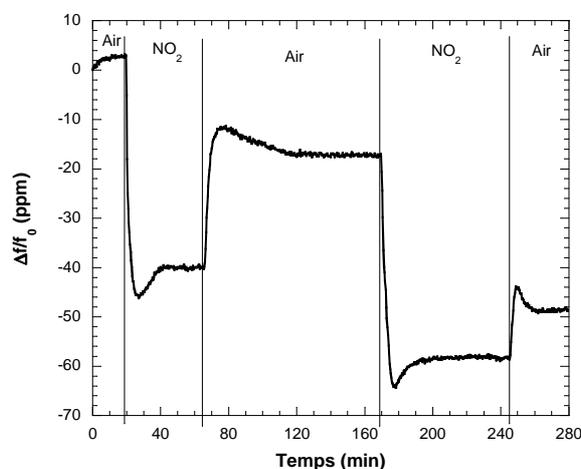


Fig. 2. Variation relative de fréquence de la structure S1813/ZnO/Quartz ST-90° induite par le gaz en fonction du temps.

D'après la figure 2 présentant la variation relative de fréquence en fonction de l'introduction de  $\text{NO}_2$ , nous constatons que la variation est de l'ordre de 40 ppm à l'introduction du gaz. Cette variation est 20 fois supérieure à celle obtenue sans couche de résine. Nous remarquons également une dérive sur la réponse au fil du temps. Ceci peut être attribué à une désorption incomplète des molécules de gaz.

Avec la structure S1813/ZnO/Quartz ST-90° nous avons élaboré un capteur sensible au  $\text{NO}_2$  et peu influencé par les variations de température. Nous pouvons estimer accroître encore la sensibilité en utilisant un polymère spécifique au gaz à détecter et améliorer la réponse du capteur en modifiant le processus de désorption.

## REFERENCES

- [1] J. Campbell and W. Jones, IEEE Trans. Son. Ultrason. 15 (4) (1968) 209-217.
- [2] K. Ingebrigsten, J. Appl. Phys. 40 (7) (1969) 2681-2686.

# CARACTERISATIONS EXPERIMENTALES ET THEORIQUES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE DE FILMS MINCES DE SILICIUM MESOPOREUX

S Gomés, L David, J.-H. Randrianalisoa et D. Baillis,

Centre de Thermique de Lyon, CETHIL-UMR CNRS 5008, INSA de Lyon, Bâtiment Sadi Carnot, 9, rue de la Physique, 69621 Villeurbanne cedex, France Cedex.

La présente contribution concerne l’investigation de la microscopie thermique à sonde locale pour la détermination de la conductivité thermique de films minces de silicium mésoporeux.

Le microscope thermique que nous utilisons est basé sur le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique équipé d'une sonde thermorésistive dont la pointe est constituée par un filament de platine en forme de V d'une longueur totale de 200  $\mu\text{m}$  et de diamètre 5  $\mu\text{m}$  (Fig.1). La sonde thermique est chauffée par effet Joule et est maintenue à température constante. Durant la mesure, le flux de chaleur, transmis de la pointe vers l'échantillon, est affecté par la conductivité thermique de l'échantillon, ce qui entraîne des modifications de la tension électrique nécessaire pour garder la température de la sonde constante. Le signal utile mesuré correspond aux variations de cette tension.

Offrant la possibilité d'échauffer très localement la matière, le SThM est un dispositif permettant de sonder de faibles volumes (quelques  $\mu\text{m}^3$ ) en sub-surface d'échantillons. Afin de bénéficier de cet avantage dans le cadre de la caractérisation de la conductivité thermique de films minces, un modèle de prédiction de la mesure sur des échantillons bi-couches a été développé. L'inversion de ce modèle et la méthodologie expérimentale d'étalonnage du dispositif en mode actif ont été appliquées à la caractérisation de la conductivité thermique effective de films de silicium mésoporeux de différentes porosités et épaisseurs.

Malgré une forte incertitude sur les estimations réalisées, nos résultats vérifient que la conductivité thermique de ce matériau chute lorsque l'épaisseur de film atteint des dimensions inférieures à quelques microns et lorsque sa porosité augmente (Fig. 2). De plus, l'ordre de grandeur des conductivités thermiques déterminées pour différentes porosités et pour des films d'épaisseurs micrométriques corrobore celui des valeurs obtenues par ailleurs par spectrométrie Raman. Ceci valide notre approche de la mesure pour ces épaisseurs. Un modèle de propagation de phonons est utilisé pour l'analyse des résultats relatifs aux films plus minces.

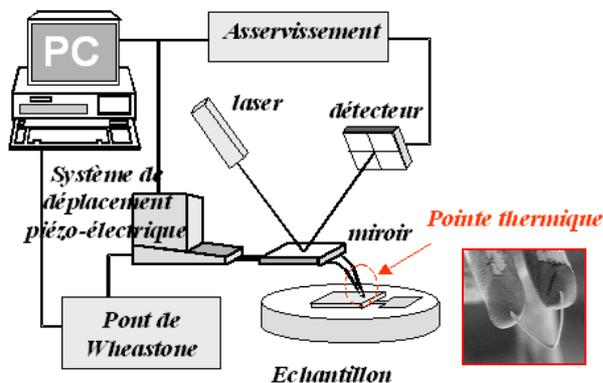


Figure 1 : Principe du SThM

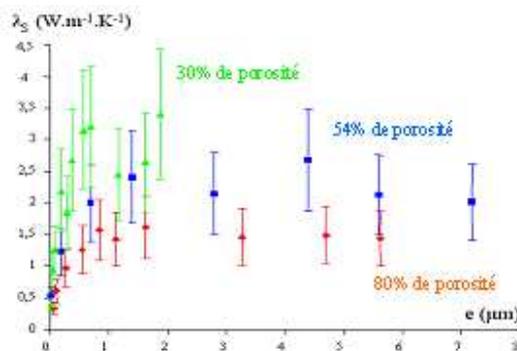


Figure 2 : Conductivité thermique  $\lambda_s$  du  $\text{Si}_{\text{mésoporeux}}$  en fonction de l'épaisseur de film pour différentes porosités

# COMPARAISON ENTRE LES CARACTERISTIQUES DES SWCNT/DWCNT SYNTHETISES PAR PECVD ET PAR CVD BASSE PRESSION

T. Minea<sup>§</sup>, A. Gohier, A. Djouadi, A. Granier

Institut des Matériaux Jean Rouxel-IMN, LPCM, Université de Nantes, CNRS - UMR 6502, 44322 Nantes Cedex, France

Les nanotubes de carbone (NTC) sont déjà exploités dans nombreuses applications qui utilisent certaines de leurs propriétés extrêmes tel l'émission de champ [1], les transistors à effet de champ [2], les interconnexions entre niveaux [3], etc. La diversification de ces applications montre que la recherche sur les NTC a atteint un degré de maturité qui exige la focalisation des efforts sur le contrôle des procédés et la compréhension des paramètres clés qu'y gouvernent plus que sur la faisabilité et l'explication de la structure de ces nano-objets.

Généralement, on distingue deux catégories de nanotubes, les nanotubes mono-feuillet (SWCNT) qui ne possèdent qu'une seule paroi et les multi-feuillets (MWCNT). Récemment, une attention toute particulière s'est portée sur les nanotubes double-feuillets (DWCNT). Ces derniers semblent bénéficier des avantages des deux familles de NTC. En tant que partie intégrante de systèmes, les SWCNT et DWCNT ont un très fort potentiel applicatif.

Bien que les méthodes dites 'haute température' tel l'arc électrique ont permis la synthèse de SWCNT et DWCNT, les procédés qui nécessitent une température modérée apparaissent comme une alternative viable à l'intégration des NTC. Cette dernière catégorie regroupe deux grandes familles : (i) le dépôt chimique en phase vapeur en présence d'un plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et (ii) le dépôt chimique assisté par la température uniquement (CVD). Les deux permettent d'abaisser la température de synthèse (<700°C) [4] et une synthèse localisée à partir des sites catalytiques prédéfinis, mais seulement le premier assure, via la présence d'un champ électrique, une croissance de NTC orientés perpendiculairement au substrat [5].

Nous présenteront des SWNT et DWNT synthétisés dans un nouveau réacteur développé au laboratoire qui permet le dépôt de catalyseurs *in situ* par PVD (Physical Vapor Deposition) préalablement à la croissance [5]. Ce procédé autorise un contrôle fin de la quantité de catalyseur déposée en évitant sa remise à l'air. Il permet un fonctionnement en mode PECVD ou en mode CVD basse pression. (i) Le plasma basse pression - haute densité est produit par effet ECR (Electron Cyclotron Resonance) est réalisée à 700-800°C, après un recuit à la même température. Le dépôt se fait en mélange C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> (1:2) à une pression de 1,4 mTorr (0,2 Pa). (ii) Le réacteur fonctionne en mode CVD basse pression en portant le porte substrat à la température désirée.

La caractérisation des SWCNT et DWCNT synthétisés par ces deux modes PECVD et CVD basse pression sera présentée en analysant les résultats obtenus par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Microscopie Electronique à Transmission (MET). Une comparaison entre les modes de croissance sera faite et des mécanismes de croissance spécifiques seront présentés pour chaque méthode de synthèse.

[1] H. Kurachi et al., *Proceeding of 21th International Display Research Conference / 8th International Display Workshops*, 1245-1245 (2001)

[2] R. Martel, et al., *App. Phys. Lett.* 73 (1998) 2447 - 2449

[3] A.P. Graham et al, *Diam. Relat. Mater.* 13 (2004) 1296-1300

[4] C. Bower, W. Zhu, S. Jin, O. Zhou, *Applied physics letters* 77 (6), 830 (2000)

[5] T.M. Minea, S. Point, A. Gohier, A. Granier, C. Godon, F. Alvarez, *Surf. Coat. Technol.* (2005) -in press

---

<sup>§</sup> Adresse actuelle : LPGP, Université Paris Sud, Bat. 210, 91405 Orsay

# LES PROCÉDES PLASMAS BASSE PRESSION : PROCÉDES ADAPTÉS AU CONTRÔLE DE LA STRUCTURATION MULTI-ÉCHELLES DES FILMS MINCES

**M.P. Besland**

Institut des Matériaux Jean Rouxel- IMN- UMR CNRS 6502

2, rue de la Houssinière, BP 32229 44322 Nantes Cedex 3 France

Au cours des deux dernières décennies, de nouveaux types de plasmas se sont développés comme alternatives aux premières générations de plasmas capacitifs RF 13,56 MHz. Ainsi, les plasmas Haute Densité (HDP), ou plasmas Basse Pression (BP) permettent de travailler à faible pression en couplant à l'énergie d'excitation un champ électrique ou magnétique induit. Il est ainsi possible de générer un plasma à plus faible pression, typiquement dans la gamme 1-10mTorr contre 10-100mTorr pour les plasmas RF classiques. Cette configuration particulière confère à ces techniques plusieurs avantages, dont un meilleur degré d'ionisation des espèces (gain de 3 ordre de grandeur), avec une diminution d'un facteur 2 à 5 de l'énergie des espèces ioniques. Ces plasmas sont ainsi moins "agressifs" et mieux adaptés à un grand nombre de matériaux, notamment les matériaux fragiles tels que ceux utilisés en micro et optoélectronique ou encore les matériaux polymères. Leurs applications vont du dépôt en couches minces à la mise en forme de matériau par gravure en passant par les traitements de surfaces. L'intervention d'espèces ioniques de plus faible énergie permet l'obtention de surfaces de faible rugosité et la minimisation des défauts générés par le bombardement ionique.

Après une présentation générale des procédés plasmas (HDP), une revue d'exemples tirés de la littérature récente présentera les potentialités de ces procédés. L'accent sera mis sur leur versatilité, qui permet d'accéder au contrôle de la structuration des matériaux du niveau microscopique jusqu'au niveau macroscopique. A l'heure de la déferlante « Nano » et des Nanos sur tous les fronts<sup>1</sup>, les procédés plasmas HDP ont toute leur place, en tant qu'« outil » intervenant à l'échelle moléculaire. Le transfert d'échelles est acquis depuis des décennies, notamment dans l'industrie microélectronique. Le vaste choix de procédés et l'association de plusieurs d'entre eux permet de combiner la synthèse en grand nombre sur des grandes surfaces avec une intégration in-situ de plusieurs étapes successives. Outre le choix du procédé et des précurseurs, le contrôle des énergies mises en jeu s'avère être le paramètre clé pour aller vers la structuration multi-échelle. Des illustrations, issues de travaux réalisés au LEOM - Ecole Centrale de Lyon<sup>2,3</sup>, ainsi qu'au LPCM - Institut des Matériaux Jean Rouxel,<sup>4,5</sup> seront présentées.

---

<sup>1</sup> Journal du CNRS 189, Octobre 2005.

<sup>2</sup> M.P. Besland et al. J. Appl. Phys., 80, 3100, (1996) ; J. Vac. Sci. Technol. A 22(5), 1962-1970 (2004).

<sup>3</sup> M. Lapeyrade, M.P. Besland, C. Meva'a, A. Sibai, G. Hollinger, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (2) 433 (1999).

<sup>4</sup> B. Angleraud, N. Mubumbila, P-Y. Tessier, Diamond and Related Materials 12(3), 1093-1097 (2003).

<sup>5</sup> T.M. Minea et al, Appl. Phys. Lett. 85, 1244 (2004).

# COMPARAISON DES PROPRIETES DE FILMS FE-O-N ELABORES PAR PULVERISATION MAGNETRON REACTIVE AVEC ET SANS PULSATION D'UN GAZ REACTIF

*C. Petitjean<sup>1</sup>, M. Grafoute<sup>1</sup>, R.Gschwind<sup>1</sup>, J.F. Pierson<sup>1</sup>, C. Rousselot<sup>1</sup>, J.C. Labrune<sup>1</sup>, O. Banakh<sup>2</sup>*

*(<sup>1</sup>) Département CREST, Institut FEMTO-ST (UMR CNRS 6174), 4 place Tharradin, BP 71427, F-25211 Montbéliard cedex, France*

*(<sup>2</sup>) University of Applied Sciences, EIAJ, Dept. of Microtechnology, Av. de l'Hôtel-de-Ville 7, CH-2400, Le Locle, Switzerland*

Des couches minces d'oxynitrides de fer ont été élaborées sur des substrats en verre et en silicium par pulvérisation magnétron d'une cible de fer dans une atmosphère réactive Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. Nous comparons les différentes propriétés de films Fe-O-N déposés selon deux méthodes : le procédé de pulvérisation réactive classique avec introduction constantes des débits des gaz et un procédé permettant de pulser le débit d'oxygène pendant un temps d'injection  $t_{on}$ . Les propriétés structurales de ces films sont établies par diffraction des rayons X. L'environnement chimique du fer ainsi que la composition des revêtements sont obtenus respectivement par spectrométrie Mössbauer et par spectroscopie d'ions rétrodiffusés. De plus, des mesures de colorimétrie dans le système CIEL\*a\*b\*, des analyses par ellipsométrie spectroscopique associées à des investigations par spectroscopie UV-visible ont permis de déterminer les propriétés optiques de ces films. La conductivité électrique mesurée par sonde quatre pointes à température ambiante évolue progressivement d'un comportement métallique à un comportement semi-conducteur en fonction de la teneur en oxygène. La pulsation de l'un des gaz réactifs permet d'élaborer des films Fe-O-N avec une gamme de composition plus étendue qu'avec le procédé classique. L'effet des conditions d'injection de l'oxygène sur les propriétés optiques, décoratives et électriques est corrélé avec l'évolution de la composition chimique. L'indice de réfraction et les spectres de transmission évoluent de façon graduelle entre ceux du nitrure de fer et de l'oxyde de fer.

---

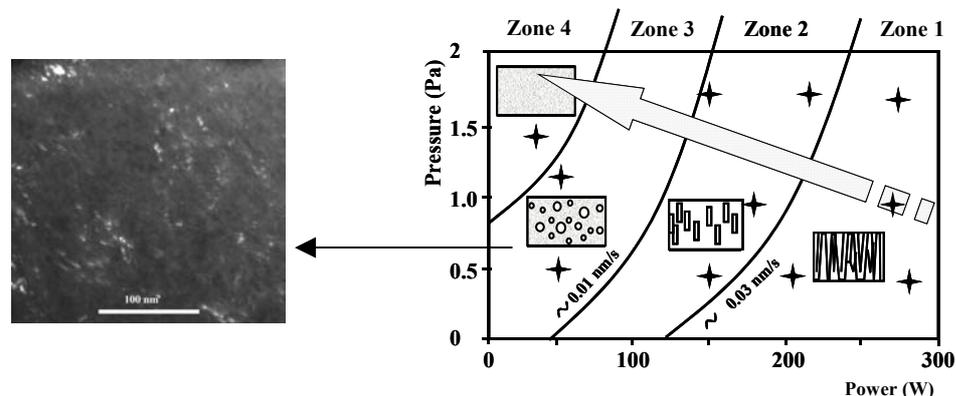
# RÉALISATION DE FILMS MINCES D'ALN NANO-CRISTALLISÉS PAR PVD MAGNÉTRON RF

V. Brien, P. Pigeat

Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, UMR 7040, Université Henri Poincaré Nancy 1, Faculté des Sciences et Techniques, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

Le travail présenté ici a été entrepris pour évaluer les possibilités de dépôt de films de nitrure d'aluminium nano-structurés par une technique facilement transférable à l'industrie. Ce diélectrique à grand gap présente à l'état massif une combinaison intéressante de propriétés physiques : il possède un coefficient de couplage électromécanique important, une conductivité thermique et une vitesse acoustique élevées et est d'une grande dureté. Ces propriétés sont actuellement exploitées pour la fabrication de microsystèmes (montages à ondes acoustiques de surface, SAW devices par exemple) sous forme de films minces bien cristallisés et texturés. La technique que l'on a choisi ici d'évaluer est une technique de dépôt par pulvérisation magnétron RF. Le dispositif ainsi que le protocole expérimental seront exposés en détail. Les auteurs présenteront l'influence combinée de la pression de travail et de la puissance RF sur la structure cristallographique de dépôts obtenus à température ambiante.

L'ordre cristallographique, les morphologies, les tailles de grains et les compositions chimiques ont été étudiées en fonction des conditions de dépôt, par diffraction des rayons X, par MET, par spectrométrie Auger et par dispersion de rayons X (EDS). La corrélation entre la morphologie des grains et les paramètres plasma sera commentée



Les auteurs montrent l'existence d'une zone de travail P-W (figure : zone 3-4) permettant l'obtention de films homogènes d'AlN nanocristallisé de plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur.

# CARACTERISATION DES ESPECES GENEREES PAR L'ABLATION LASER DU GdCOB EN VUE DE LA PREPARATION DE FILMS MINCES OPTIQUEMENT ACTIFS

**R. Chety-Gimondo, S. Kilburger, F. Aubriet, E. Millon, A. Delcorte, C. Poleunis, P. Bertrand**

<sup>1</sup>LSMCL, Université Paul Verlaine, Metz, France. <sup>2</sup>PCPM, Université catholique de Louvain, Belgium

La PLD (pulsed-laser deposition) permet la croissance de films stœchiométriques à une température de substrat modérée et sous atmosphère réactive. La caractérisation des films minces élaborés à différentes températures et pressions d'oxygène montre l'importance de la maîtrise des conditions de croissance pour obtenir des couches d'excellentes qualités morpho structurales.

L'oxoborate de gadolinium et de calcium,  $GdCa_4O(BO_3)_3$  (GdCOB) présente des propriétés optiques non-linéaires intéressantes (doublage de fréquence). La croissance de films minces de GdCOB afin de pouvoir disposer de structures optiquement guidantes potentiellement utilisables dans les dispositifs intégrés en optoélectronique constitue l'objet de ces travaux. L'ablation de GdCOB massif à l'aide d'un laser excimère ArF (193nm, 23ns) permet la croissance sur substrat de quartz de films stœchiométriques à une température de substrat modéré ( $T = 750^\circ C$ ) et sous atmosphère réactive d'oxygène ( $P(O_2) = 0,44mbar$ ). [1]

Bien que les mécanismes d'interaction laser-matière soient connus depuis le début des années 90, le transfert de matière entre la cible et le substrat n'est pas encore complètement maîtrisé. Toutefois, le contrôle de la distribution spatiale des différentes espèces au sein du plasma d'ablation est nécessaire à l'obtention de films minces de bonne qualité. En particulier, nous avons porté notre intérêt sur la distribution spatiale du bore, du calcium et du gadolinium dans le plasma d'ablation du GdCOB. Par cela, des films de GdCOB sont élaborés sur un substrat de silicium placé parallèlement à la plume générée par l'ablation de la cible de GdCOB par le laser excimère ArF. L'analyse physico-chimique de la surface de ces films a été réalisée de façon ponctuelle. La spectroscopie de rétrodiffusion des ions (RBS ; Rutherford backscattering spectroscopy) et la spectroscopie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ont permis un contrôle de la composition chimique et de la distribution des espèces dans le film mince en fonction de la pression d'oxygène. La microscopie à force atomique (AFM) est également utilisée afin d'examiner leur morphologie de surface et d'observer ainsi indirectement la propagation des agrégats au sein de la plume d'ablation dans sa direction d'expansion.

Référence :

[1] R. Chety, E. Millon, A. Boudrioua, J.C. Loulergue, A. Dahoun, J. Perrière  
Journal of Material Chemistry, 11, 657-659, 2001

# Elaboration de films minces Si-Zn-O par un procédé combiné PECVD-PVD

(A. Daniel<sup>a</sup>, T. Belmonte<sup>a</sup>, P. Choquet<sup>b</sup>, D. Jacquet<sup>b</sup>, K.Ogle<sup>b</sup>, S.Weber<sup>c</sup>)

<sup>a</sup>Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (CNRS-UMR 7570), INPL-Ecole des Mines - Parc de Saurupt - 54042 NANCY cedex, France

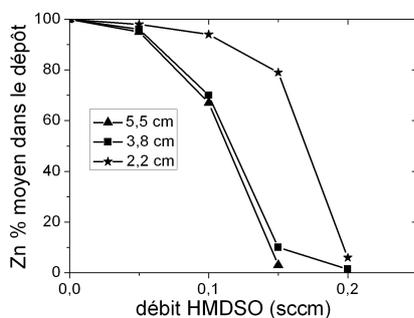
<sup>b</sup>IRSID, Voie Romaine, BP 320, F-57214 Maizières les Metz Cedex, France

<sup>c</sup>Laboratoire de Physique des Matériaux (CNRS-UMR 7556), INPL-Ecole des Mines - Parc de Saurupt - 54042 Nancy Cedex, France

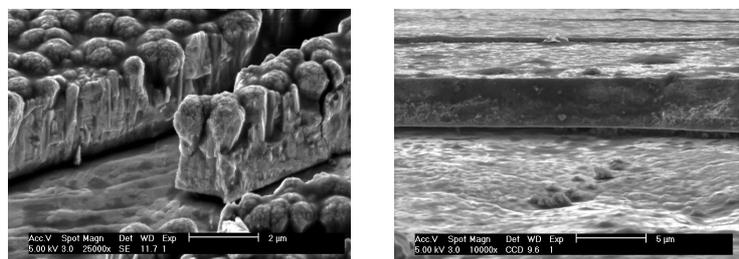
La mise au point de traitements permettant de protéger les surfaces métalliques de la corrosion et de former une base d'accroche pour l'application de peintures, constituent un enjeu essentiel dans la perspective d'un remplacement des traitements de chromatisation, nocifs pour l'environnement. L'élaboration d'un film mince de silice  $\text{SiO}_x$  sur une surface permet d'améliorer sa résistance à la corrosion. Dans cette étude nous explorons les possibilités de synthétiser des films mixtes à base d'oxydes de silicium et de zinc assurant les propriétés requises en terme de corrosion et d'adhésion

Les films minces Si-O-Zn sont réalisés par un procédé qui combine simultanément les techniques de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et de pulvérisation cathodique réactive. Un plasma d'oxygène ou d'un mélange argon-oxygène est créé dans un réacteur à couplage capacitif radiofréquence (13,56 MHz). Une vapeur d'hexaméthylsiloxane (HMDSO- $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ ) est introduite dans le réacteur pour former un film de silice, tandis que l'autopolarisation induite sur la cathode constituée de zinc permet de pulvériser le métal et d'introduire de l'oxyde de zinc lors de la croissance de la couche. L'optimisation des paramètres expérimentaux permet de contrôler les proportions de silice et d'oxyde de zinc dans le dépôt en passant d'un régime PECVD à un mode de pulvérisation cathodique [Fig 1]. Il est également possible à partir de ce dispositif de former des superpositions de couches de silice et d'oxyde de zinc.

La morphologie des dépôts est visualisée en microscopie électronique à balayage [Fig 2]. L'analyse de la composition est réalisée par spectroscopie des rayons X en dispersion d'énergie (EDS). Des informations complémentaires sur la structure du dépôt et ses constituants sont obtenues par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), spectroscopie de masse des neutres secondaires (SNMS). De plus les potentialités des films minces en terme de propriétés barrière sont caractérisées par techniques électrochimiques.



**Fig 1 :** Estimation de l'évolution du pourcentage de zinc moyen dans le dépôt en fonction du débit d'HMDSO par analyses EDS



**Fig 2 :** Observation au MEB de la section des revêtements. Cas d'un dépôt à morphologie colonnaire (à gauche) et d'un revêtement à structure dense (à droite)

# CONTROLE DES PROPRIETES DE FILMS MINCES DE $\text{RuO}_2$ DEPOSES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON REACTIVE ASSISTEE D'UNE SOURCE D'IONISATION ADDITIONNELLE

**D. Benzeggouta, M.C. Hugon, O. Voldoire, M. Ganciu, J. Bretagne, et B. Agius**

Lab. de Physique des Gaz et des Plasmas, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex, France

**R. Sireilles**

Alliance Concept, 74960 Cran-Gevrier, France

**C. Berthier**

INSTN/UESMS, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France

**P. Aubert**

Lab. LMN, Université d'Evry, 91025 Évry Cedex, France

Dans la course aux performances, l'intégration au cœur des circuits intégrés de dispositifs capacitifs, appelés capacités MIM est de plus en plus nécessaire. En effet, la fabrication de circuits intégrés complexes traitant à la fois des signaux analogiques et numériques réclame des capacités spécifiques. L'utilisation de plus en plus fréquente de signaux radiofréquences, en particulier pour les systèmes communicants implique l'intégration de capacités dites de découplage. Enfin les cellules élémentaires des mémoires DRAM basées sur le stockage d'une charge électrique nécessitent une amélioration de leurs propriétés capacitives pour poursuivre la miniaturisation de ce type de mémoire. Le point commun de toutes ces applications est qu'elles exigent à la fois une forte valeur de capacité et de très faibles courants de fuite. Les diélectriques à forte permittivité sont bien adaptés pour répondre à ces exigences.

Les trois matériaux, qui sont actuellement susceptibles de jouer le rôle d'électrode pour ces structures MIM sont : Pt,  $\text{RuO}_2$  et  $\text{IrO}_2$ . C'est dans ce cadre que nous avons choisi d'étudier  $\text{RuO}_2$ . D'autre part, pour répondre aux besoins des futures générations de circuits intégrés (intégration 3D), le film de  $\text{RuO}_2$  est réalisé par pulvérisation cathodique assistée d'une source d'ionisation additionnelle.

Le film de  $\text{RuO}_2$  est déposé en couches minces par pulvérisation cathodique RF magnétron, à partir d'une cible de Ruthénium et d'un plasma réactif d'argon et d'oxygène. Pour augmenter le taux d'ionisation des atomes pulvérisés (dans le but de maîtriser davantage leur trajectoire), une boucle alimentée en RF est interposée entre la cible de Ru et le substrat. Un suivi en temps réel du plasma par spectroscopie d'émission optique, permet de contrôler la stoechiométrie des films déterminée indépendamment par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) pour les atomes de Ru et NRA (Nuclear Reaction Analysis -  $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$  à 830 keV) pour les atomes d'O.

En pulvérisation réactive classique, la cible est soumise à deux phénomènes antagonistes: la formation d'une couche chimisorbée ( $\text{RuO}_x$  dans notre cas) et l'érosion de la cible par pulvérisation. La compétition entre ces deux mécanismes donne naissance généralement à deux régimes de pulvérisation quand on augmente la concentration du gaz réactif: le "*régime cible métallique*" où l'espèce pulvérisée est essentiellement du métal sous forme atomique et le "*régime cible oxydée*" où les espèces pulvérisées peuvent être des espèces moléculaires formées à la surface de la cible. Cette transition va conditionner la stoechiométrie du film déposé. La présence de la boucle alimentée en RF, induit l'apparition d'une deuxième transition entre un mode dit "*inductif*" et un mode dit "*capacitif*". Ce phénomène modifie fortement les propriétés de la décharge.

# DEPÔT DE COUCHES MINCES D'AIN ORIENTE PAR PECVD MICRO-ONDES

**G. Sánchez<sup>(1,2)</sup>, P. Tristant<sup>(1)</sup>, C. Tixier<sup>(1)</sup>, J. Desmaison<sup>(1)</sup>, A. Bologna Alles<sup>(2)</sup>.**

(1) SPCTS, UMR CNRS 6638, Faculté des Sciences, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges Cedex

(2) DEPARTAMENTO DE CERAMICA, Facultad de Ingenieria, Julio Herrera y Reissig 565 CP. 11300, Montevideo, Uruguay

## Résumé:

Des couches minces d'AIN ont été préparées par une technique de PECVD micro-ondes dans différentes conditions de traitement, en employant des substrats de Si (100) et de Pt (111)/SiO<sub>2</sub>/Si (100). L'objectif de ce travail est de définir les conditions opératoires permettant d'obtenir des couches piézoélectriques. Pour cela, à priori, les films doivent être orientés et de faible rugosité.

Les couches obtenues ont été caractérisées par FTIR, DRX, MEB et AFM. La diminution de la distance entre le plasma et l'injecteur de précurseur (TMA) et l'annulation du potentiel de polarisation (RF) du porte - substrat ont permis le développement de couches polycrystallines, en privilégiant l'orientation (002). L'accroissement de la température de substrat entre 400°C et 800°C, à basse pression, a favorisé l'obtention de films polycrystallins, et, pour les plus hautes températures, le développement exclusif d'une orientation cristallographique (002), accompagnée d'une diminution des impuretés comme indiqué par les spectres FTIR. L'accroissement de la pression de 0,5 à 8 Pa a conduit au développement de films orientés (100). La nature du substrat et la distance entre l'injecteur et le porte - substrat n'ont pas montré de différences marquées dans les couches obtenues. L'observation de la microstructure a mis en évidence une croissance colonnaire avec des sommets de colonnes arrondis, des tailles de grains de l'ordre de 40 nm et des rugosités de surface inférieures à 20 nm dans les meilleures conditions.

En considérant que le nitrure d'aluminium est un matériau piézoélectrique et avec une vitesse d'onde acoustique élevée, les films polycrystallins ainsi obtenus, d'orientation cristallographique définie et de faible rugosité, pourraient être prometteurs pour leur utilisation dans la construction de dispositifs électroniques de type SAW et BAW pour le secteur des télécommunications. Pour le vérifier, des caractérisations électriques viendront compléter cette étude.

# CROISSANCE DE FILMS EPITAXIES DE $\text{SmAl}_2$

A. Avisou<sup>1</sup>, C. Dufour<sup>1</sup>, K. Dumesnil<sup>1</sup>, D. Pierre<sup>1</sup> et E. Snoeck<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de physique des matériaux, Université UHP, 54506 Vandoeuvre les Nancy

<sup>2</sup>CEMES groupe NanoMatériaux B.P 94347 31055 Toulouse

Récemment, une propriété magnétique particulièrement attrayante a été mise en évidence dans les composés  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$  [1] : l'existence d'une température pour laquelle ils possèdent un ordre ferromagnétique (moments de spins ordonnés parallèlement) de moment résultant nul. L'origine de ce comportement réside dans le couplage antiparallèle entre le moment orbital et le moment de spin de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  ; leur différence de variation thermique entraîne une quasi annulation du moment magnétique de cet élément [1]. L'ajout d'atomes de Gd, de moment orbital nul, en substitution du Sm, permet par le biais d'un couplage parallèle entre les moments de spin des terres rares [2] d'augmenter artificiellement le moment de spin total sans changer la contribution du moment orbital. Ceci permet d'annuler, pour une température donnée dépendante de x, le moment magnétique résultant. Un tel système présente donc une polarisation de spin uniforme, sans être sensible ni aux effets magnétostatiques qui conduisent à la formation de domaines, ni à un champ magnétique extérieur. Cette propriété confère à ces composés un intérêt technologique particulier comme analyseur et polariseur en spin d'électrons.

L'objectif de notre étude est de réaliser des films minces de  $\text{SmAl}_2$  et  $\text{Sm}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ , afin d'étudier leur comportement magnétique en vue de leur intégration ultérieure dans des hétérostructures magnétiques plus complexes.

Nous avons réussi pour la première fois la croissance de films minces de  $\text{SmAl}_2$  monocristallins par Epitaxie par Jets Moléculaires, sur un substrat de saphir (11 $\bar{2}$ 0), recouvert d'une couche tampon de Nb (110) déposé à 800°C. Le composé est obtenu par co-évaporation des deux constituants. L'analyse cristalline RHEED in-situ, combinée à des expériences de diffraction des RX, a montré que la direction de croissance dépend fortement de la température de dépôt. Pour une température de 510°C, le réseau cubique associé à la structure cristalline de type phase de Laves croît selon la direction [111] et les relations d'épitaxie avec la couche tampon de Nb sont :  $[1\bar{1}0]\text{Nb} // [11\bar{2}]\text{SmAl}_2$  et  $[001]\text{Nb} // [\bar{1}\bar{1}0]\text{SmAl}_2$ . Pour une température de 620°C, la direction de croissance est [110] et deux domaines cristallins coexistent selon les relations d'épitaxie :  $[\bar{1}\bar{1}0]\text{SmAl}_2 // [1\bar{1}\bar{1}]\text{Nb}$  et  $[001]\text{SmAl}_2 // [\bar{1}\bar{1}2]\text{Nb}$  d'une part et  $[\bar{1}\bar{1}0]\text{SmAl}_2 // [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]\text{Nb}$  et  $[001]\text{SmAl}_2 // [\bar{1}\bar{1}\bar{2}]\text{Nb}$  d'autre part. Quelle que soit la direction de croissance obtenue, les clichés RHEED révèlent une bonne qualité cristalline, et une surface de croissance plane. Des expériences de diffraction de RX montrent que la mosaïcité est inférieure à 0.6° et que la longueur de cohérence selon la direction de croissance est de l'ordre de 50nm. Les clichés HRTEM attestent également de la grande qualité cristalline de nos échantillons.

La mesure des paramètres dans le plan de croissance, réalisée par diffraction de neutrons sur les deux types de films d'épaisseurs 1000nm, a permis de caractériser leurs états de déformation. A température ambiante ces mesures s'accordent bien aux calculs de déformation élastique. L'évolution thermique du paramètre perpendiculaire suit librement la dilatation thermique du composé massif. Par contre, les paramètres dans le plan de croissance présentent une variation thermique beaucoup plus faible ou inexistante ; ce comportement est caractéristique d'un effet d'accrochage du film au substrat de coefficient de dilatation thermique plus faible.

[1] H. Adachi, H. Ino, Nature, **40** (1999) 148

[2] A. K. Grover & Al., J. Appl. Phys., **50** (1979) 7501

# DU PLOMB QUASIPÉRIODIQUE : ALCHEMIE SUR DES SURFACES DE QUASICRISTAUX.

V. Fournée<sup>1</sup>, J. Ledieu<sup>1</sup>, L. Leung<sup>2</sup>, L. Wearing<sup>2</sup>, R. McGrath<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LSG2M, CNRS-UMR7584, Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy, France.

<sup>2</sup> Surface Science Research Centre, University of Liverpool, UK.

Les quasicristaux sont des alliages métalliques complexes dans lesquels la distribution des atomes est aperiodique et presente des symétries de rotation interdite par les règles de la cristallographie classique. Cet ordre particulier de la matière est à l'origine de propriétés physiques qui diffèrent de celles des métaux et alliages périodiques, liées à une localisation des électrons par les agrégats constitutifs de l'alliage.

Toutes les structures quasipériodiques découvertes jusqu'à présent sont des systèmes comprenant plusieurs éléments (le plus souvent des alliages ternaires). Dans ces conditions, il est difficile de séparer l'influence sur les propriétés physiques de la quasipériodicité d'une part et de la chimie complexe qui leur est associée d'autre part. Dans cette optique, plusieurs groupes ont cherché à utiliser les surfaces de quasicristaux pour créer en surface des solides quasicristallins *mono-éléments*. Il s'agit d'essayer de déterminer les conditions d'une croissance pseudomorphique, c'est-à-dire d'utiliser le substrat quasicristallin pour forcer une structure quasipériodique dans le film.

Beaucoup de tentatives ont échouées, mais dans le même temps beaucoup d'autres phénomènes associés à la croissance de films minces ont été observés : ségrégation chimique, alliages de surface, maclage de nanocristaux, croissance électronique, germination hétérogène en des sites spécifiques du quasi-réseau de surface, etc...[1-3]. Ces résultats trouveront sûrement un intérêt auprès d'une communauté plus large, où des efforts importants sont réalisés dans le domaine des systèmes hétéroépitaxiés, avec l'idée de fabriquer des surfaces nanostructurées pour des applications technologiques.

Finalement, le but original a été atteint. Nous avons récemment observé la formation d'une monocouche de Pb de structure quasipériodique, élaboré par épitaxie sur une surface quasipériodique de symétrie 5. Le film est caractérisé par microscopie à effet tunnel (STM) et par diffraction d'électrons lents (LEED). Nous montrerons également que les propriétés du Pb sont affectées par l'ordre quasipériodique : la structure électronique du film n'est que faiblement métallique et présente un pseudogap très marqué au niveau de Fermi. Cette structure électronique particulière pourrait être à l'origine d'effets de taille quantique observés par STM pour des films plus épais (îlots d'épaisseurs *magiques* dont la stabilité particulière est liée au confinement électronique dans les îlots) [4].

Références :

- [1] V. Fournée and P. A. Thiel, *J. Phys. D: Applied Phys. Topical Review* (2004).
- [2] V. Fournée, T. C. Cai, A. R. Ross, et al., *Physical Review B* **67** (2003).
- [3] R. McGrath, J. Ledieu, and R. D. Diehl, *Progress in Surface Science* **75**, 131 (2004).
- [4] V. Fournée, H. R. Sharma, M. Shimoda, et al., *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 155504.

# MESURES DE DEFORMATIONS DANS LES COUCHES MINCES EPITAXIALES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

**SNOECK Etienne**

CEMES-CNRS 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse Cedex

La maîtrise de nombre des propriétés des couches minces épitaxiales nécessite le contrôle de l'état de contrainte de celles-ci. A titre d'exemple, pour des applications en microélectronique, on épitaxie des couches semi-conductrices contraintes dans lesquelles la mobilité des porteurs dépend de l'état de déformation des couches ; en magnétisme, l'anisotropie magnétique perpendiculaire de couches magnétiques ultraminces dépend pour partie de l'état de déformation de la couche. Dans les couches épitaxiales, la contrainte imposée par le substrat à la couche est fonction du désaccord paramétrique (misfit) entre la couche et le substrat. La couche reste généralement contrainte pour de faibles épaisseurs de dépôt et relaxe pour des épaisseurs supérieures à une épaisseur « critique ». Cette relaxation plastique a lieu via l'introduction de dislocations localisées au voisinage de l'interface.

La grande résolution spatiale de la microscopie électronique en transmission (MET) en fait un outil de choix pour la caractérisation locale des couches minces et plus encore avec les récents développements méthodologiques et instrumentaux (microscopes corrigés, détecteurs CCD...). Je présenterai trois méthodes de MET permettant la mesure quantitative des déformations dans les couches minces: les mesures par microscopie électronique à haute résolution (MEHR), par la technique des moirés et par diffraction électronique en faisceau convergent (CBED).

**MEHR** : Si les contrastes obtenus par MEHR ne sont pas directement reliés aux potentiels projetés de l'objet étudié, les périodicités observées sont équivalentes à celles de l'objet. La détermination des variations locales des périodicités des images MEHR permet d'avoir accès aux variations locales des distances réticulaires des objets. Il est ainsi possible de mesurer les déformations telles que celles apparaissant au voisinage des dislocations, des précipités, des interfaces et surfaces etc. puis aux contraintes associées à ces défauts. Les analyses par MEHR de l'interface « couche/substrat » étudiée en section transverse permettent d'étudier la déformation de la couche (voire du substrat le cas échéant) et de cartographier l'état de contrainte du dépôt. Je présenterai une méthode originale d'analyse des images MEHR permettant cette détermination [1].

**Technique des moirés** : Cette méthode simple consiste à étudier les franges de moirés résultant de la superposition des réseaux cristallins de la couche et du substrat (étudiés en vue plane). Ces moirés amplifient les variations de distances réticulaires et permettent une mesure précise de l'état de relaxation du dépôt.

**CBED** : Les mesures par CBED permettent de mesurer les variations de paramètres cristallins avec une excellente précision ( $\Delta d = 10^{-3}$  Å) mais avec une moindre résolution spatiale. Elles nécessitent cependant de simuler les clichés expérimentaux dans le cadre de la théorie dynamique de la diffraction. Je montrerai les performances et les limitations de cette méthode.

Il est important de noter que les mesures de déformation par MEHR et par la technique des moirés nécessitent la présence d'une référence (le substrat) permettant une mesure relative des distances réticulaires de la couche. Par ailleurs les échantillons sur lesquels sont réalisées ces mesures sont préparés et amincis pour pouvoir être observés en MET. De ce fait la géométrie des objets étudiés peut éventuellement induire une relaxation partielle du dépôt qui ne correspond pas à l'état de contrainte du matériau non aminci.

[1] M.J. HÛTCH, E. SNOECK and R. KILAAS Ultramicroscopy, **74**, 131-146, 1998

# DEFAUTS STRUCTURAUX ET PROPRIETES ELECTRIQUES DE COUCHES MINCES D'OXYNITRURE DE SILICIUM DEPOSEES PAR PULVERISATION CATHODIQUE

F. Rebib<sup>1,\*</sup>, E. Tomasella<sup>1</sup>, S. Aida<sup>2</sup>, M. Dubois<sup>1</sup>, J. Cellier<sup>1</sup>, M. Jacquet<sup>1</sup>.

1: Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 6002, Université Clermont-Ferrand (Blaise Pascal), 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière cedex, France.

2: Laboratoire de couches minces et interfaces, Université Mentouri, route de Ain El Bey, 25000 Constantine, Algérie.

**\*Auteur correspondant:** Farida Rebib, e-mail: farida.rebib@univ-bpclermont.fr

Les oxynitrides de silicium sous forme de couches minces sont des matériaux très intéressants pour plusieurs domaines d'application. Ce sont des isolants prometteurs pour des structures de type MIM, MIS ..., et aussi pour les cellules solaires. L'étude de leurs propriétés électriques doit permettre de déterminer les différents mécanismes de conduction, ainsi que les énergies des porteurs de charge. Elle peut aussi être très utile pour calibrer le processus de dépôt. Pour cette étude, nous avons déposé des couches minces de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  de différentes compositions par pulvérisation cathodique r.f. d'une cible de silicium à l'aide d'un plasma réactif  $\text{Ar}:\text{O}_2:\text{N}_2$ . Les défauts présents dans ces couches ont été étudiés par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Ils sont dus aux liaisons pendantes sur des atomes de silicium avec un environnement variable ; leur densité dépend fortement de la composition des films. Les mesures électriques ont été réalisées sur des structures de type MIM (Pt- $\text{SiO}_x\text{N}_y$ -Pt). Les mesures C-V montrent que la capacité est totalement indépendante de la tension, donc que les électrodes de platine forment des contacts de type ohmique avec le matériau. Les mesures I-V montrent l'existence d'un régime ohmique à bas champ et différents modes de conduction à haut champ. La résistivité est inversement proportionnelle à la densité de spin ; les modes de conduction dépendent de la composition et de la structure du matériau. En effet, dans les films riches en azote, le courant est limité par charge d'espace due à la forte densité de spins, alors que, dans les films riches en oxygène le mécanisme est de type Poole-Frenkel.

# MATERIAUX NANOSTRUCTURES, INTERFACES ET COUCHES MINCES ETUDIES PAR SPECTROMETRIE BRILLOUIN

D. Rouxel<sup>1,2</sup>, J. Eschbach<sup>1,2</sup>, J.K. Krüger<sup>1,3</sup>, R. Bactavatchalou<sup>1,2,3</sup>, B. Vincent<sup>1,2</sup>, L. Le Brizoual<sup>1,2</sup>, O. Elmazria<sup>1,2</sup>, P. Alnot<sup>1,2</sup>.

- (1) Laboratoire Européen de Recherche Universitaire : Saarland-Lorraine
- (2) Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, CNRS-UMR 7040, Université H. Poincaré, Nancy I, F-54506, France
- (3) Fachrichtung 7.2, Experimentalphysik, Universität des Saarlandes, Bau 38, D-66041 Saarbrücken, Germany

La spectrométrie Brillouin permet d'étudier, à travers la diffusion de la lumière d'un laser dans le matériau, les propriétés mécaniques des matériaux massifs transparents ou semi-opaques, voire des films minces. C'est le cas des différents substrats piézoélectriques cristallins utilisés pour l'élaboration des dispositifs à ondes acoustiques de surface. C'est également le cas pour différents polymères d'intérêt technologique comme les époxy, choisis comme matrice de matériaux nanocomposites. Le couplage entre la lumière et les modes de vibrations du réseau permet d'observer, dans le spectre de la lumière diffusée, les fréquences caractéristiques des phonons acoustiques du matériau, qui apparaissent à des fréquences très inférieures à celles des phonons optiques étudiées par spectrométrie Raman par exemple. Les fréquences des phonons acoustiques donnent accès à différentes grandeurs comme les constantes élastiques du matériau, la vitesse du son dans ce matériau et son indice optique.

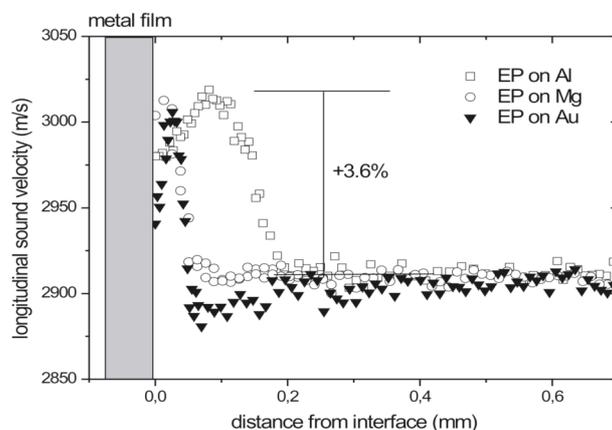


Figure :  
Vitesse du son longitudinale dans un polymère époxy déposé sur différents substrats métalliques, étudiée par microscopie Brillouin en fonction de la distance à l'interface

La spectrométrie Brillouin permet donc notamment d'explorer les propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites en fonction de la nature, de la taille et du volume relatif de nanoparticules incorporées dans une matrice polymère. La microscopie Brillouin permet pour sa part d'accéder aux propriétés locales du matériau, avec une résolution latérale de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ . Par exemple, près de l'interface avec un métal apparaît dans l'époxy une zone parfois très étendue (jusqu'à  $200\mu\text{m}$ ), appelée interphase, où les propriétés et la morphologie sont très différentes du matériau massif (figure). Nous montrerons aussi les possibilités d'étude de couches minces, parfois limitées par le faible volume de diffusion, mais pouvant être considérablement amplifiées, dans le cas de couches minces piézoélectriques, par la technique dite de phonons induits.

# La Porosimétrie Ellipsométrique (EP) : un nouvel outil pour la caractérisation microstructurale des couches minces poreuses.

A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, S. Chenot, S. Fisson, L. Siozade, G. Vuye et J. Rivory

INSP Institut des NanoSciences de Paris, UMR 7588 CNRS - Université Pierre et Marie Curie, 140 rue de Lourmel, Case 80, 75 015 Paris.

Les applications potentielles des couches minces diélectriques présentant une grande surface spécifique que ce soit en microélectronique (couches à faible constante diélectrique « low-k »), dans le domaine des capteurs ou dans le domaine de l'optique (faible indice de réfraction) justifient une caractérisation détaillée de leur microstructure. En effet, il est important de connaître non seulement le volume poreux, mais aussi la dimension des pores, la connectivité, l'épaisseur et la rugosité des parois, le caractère hydrophile ou hydrophobe.... De fait, les méthodes classiques d'adsorption/désorption de gaz, qui sont actuellement couramment utilisées pour la caractérisation des poudres, ne peuvent s'appliquer aux matériaux déposés en couches minces en raison de la trop faible quantité de matière. Ainsi l'ellipsométrie, qui est une technique optique connue pour être adaptée à la caractérisation des propriétés optiques des matériaux en couches minces, a été récemment adaptée pour caractériser le réseau poreux des couches minces<sup>[1]</sup>.

Nous avons développé à l'INSP un dispositif expérimental qui permet le suivi, par ellipsométrie spectroscopique visible, de cycles d'adsorption/désorption de gaz (vapeur d'eau, éthanol, heptane, toluène...) dans des couches minces micro et/ou méso poreuses, à température constante (+/- 0,5°C autour de l'ambiante). Les couches minces actuellement étudiées étant transparentes dans le domaine spectral du visible, on obtient ainsi la variation de leur épaisseur et de leur indice de réfraction en fonction de la pression de gaz présent dans l'enceinte (voir figure). Les résultats obtenus sur des films minces de silice mésoporeuse<sup>[2,3]</sup>, dont le réseau poreux peut être ordonné ou non suivant la méthode de préparation, ont permis de montrer qu'en plus des informations apportées par les expériences classiques d'adsorption/désorption de gaz (volume poreux, distribution en taille de pores), d'autres informations sont alors accessibles grâce au suivi ellipsométrique. Il s'agit en particulier de la détermination des propriétés mécaniques des couches minces poreuses (module d'Young), de la présence de gradients de porosité dans l'épaisseur du film (gradients dus par exemple à des traitements de surface), de l'existence de pores fermés, du caractère hydrophile ou hydrophobe de la matrice.

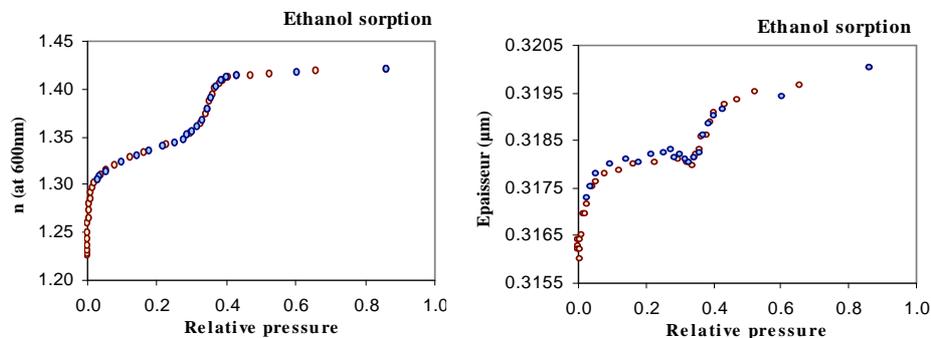


Figure : Variation au cours d'un cycle d'adsorption/désorption d'éthanol de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un film micro et méso poreux de silice.

[1] Baklanov, M. R. et al., *J. Vac. Sci. Technol. B*, **18**, 1385 (2000).

[2] Bourgeois, A. et al., *Thin Solid Films*, **447/448**, 46 (2004).

[3] Bourgeois, A. et al., *Thin Solid Films*, **455/456**, 366 (2004)

# ETUDE DE L'EMPILEMENT $\text{HfO}_2/\text{GeON}/\text{Ge}$ PAR AR-XPS ET AES POUR LES TECHNOLOGIES CMOS AVANCEES SUR GERMANIUM

**E. Martinez, L. Clavelier, O. Renault, C. Le Royer, X. Garros, J-M Hartmann, V. Loup**  
CEA-DRT-LETI, 17 av des Martyrs, 38054 Grenoble cedex

L'amélioration permanente des technologies CMOS dans les 15 années à venir est basée sur la miniaturisation des transistors utilisés comme briques de bases dans la construction des circuits intégrés. Cependant, pour atteindre les objectifs fixés par l'ITRS pour les nœuds sub-22 nm [1], réduire les dimensions de ces transistors ne suffit plus. Il faut faire appel à de nouveaux matériaux comme les diélectriques à forte permittivité, tel que l' $\text{HfO}_2$ , pour réduire les courants de fuite de grille et de nouveaux substrats tels que le germanium pour avoir des courants de saturation élevés et compatibles avec les exigences de l'ITRS.

La réalisation d'un diélectrique de grille par dépôt remplace l'utilisation d'un oxyde de germanium, trop instable, et fait de l'empilement  $\text{Ge}/\text{HfO}_2$  un bon candidat pour les futures applications CMOS.

Des recherches technologiques sont menées pour maîtriser la qualité des matériaux déposés et les états d'interface oxyde/substrat qui conditionnent les propriétés des futurs transistors MOSFET.

Pour améliorer la qualité de cette interface, une piste proposée est la réalisation d'une couche interfaciale d'oxynitride de Ge,  $\text{GeON}$  : des résultats prometteurs ont été obtenus en terme de courants de fuite et d'EOT (Equivalent Oxide Thickness) [2], [3], [4].

L'utilisation conjointe des spectroscopies de photoelectrons à angle variable (ARXPS) et Auger (AES) nous permet d'étudier la nature de cette interface en fonction des procédés de nitruration utilisés.

L'ARXPS donne accès aux états de liaisons formés à l'interface  $\text{HfO}_2/\text{GeON}$ , de manière non destructive ainsi qu'à l'épaisseur de l'oxyde interfacial. La spectroscopie Auger, utilisée en mode profilométrie, permet de quantifier les éléments présents, notamment l'azote, en fonction de la profondeur sondée.

Nous comparerons les résultats obtenus par ces deux techniques sur des empilements obtenus après nitruration par voie gazeuse ( $\text{NH}_3$ ) ou par plasma. Les capacités et limites de chaque technique seront discutées en terme de quantification. Ces résultats seront corrélés aux performances électriques mesurées sur les empilements CMOS complets ( $\text{W}/\text{TiN}/\text{HfO}_2/\text{GeON}/\text{Ge}$ ).

[1] International Technology Roadmap for semiconductors 2003 Process Integration, Devices and Structures, <http://public.itrs.net>

[2] A. Ritenour et al., Epitaxial strained Germanium p-MOSFETs with  $\text{HfO}_2$  gate dielectric and TaN Gate Electrode, IEDM 2003, p 433-436 (2003).

[3] H. Shang et al., High mobility p-channel germanium MOSFETs with thin Ge oxynitride gate dielectric, IEDM 2001, p 441-444 (2002).

[4] Le Royer et al.,  $\text{Ge}/\text{HfO}_2/\text{TiN}$  gate stacks for advanced nodes: influence of surface preparation on MOS capacitor characteristics, proceedings of ESSDERC, Grenoble 2005, p 97-100.

# LA VERSATILITÉ DU TUNGSTÈNE COMME ÉLÉMENT DE BASE EN COUCHES MINCES POUR DES APPLICATIONS MÉCANIQUES

**A. Cavaleiro**

ICEMS – Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra – Pólo II, 3030-201 Coimbra, Portugal, [albano.cavaleiro@dem.uc.pt](mailto:albano.cavaleiro@dem.uc.pt)

Une grande partie des revêtements développés pour l'industrie mécanique concerne les composés des métaux de transition. Pour des raisons stratégiques (le Portugal a été un des plus grands producteurs mondiaux de tungstène), notre groupe de recherche a concentré son activité sur le développement de couches minces basées sur ce métal de transition. Les caractéristiques spécifiques du tungstène, comme sa température de fusion très élevée ou sa liaison chimique à très fort caractère covalent, permettent de garantir à ses composés des propriétés physiques, chimiques et mécaniques très particulières à l'instar d'autres composés beaucoup plus étudiés comme ceux à base de titane. Les domaines d'application s'étendent des revêtements durs aux couches autolubrifiantes en passant pour les dépôts pour la décoration. Dans quelques cas, le résultat de nos recherches a abouti des applications industrielles. Pour d'autres cas, les propriétés intéressantes obtenues nous permettent d'envisager leur possible application à des conditions extrêmes comme celles rencontrées dans l'industrie aérospatiale.

Dans cette communication nous présenterons la recherche qui a été menée dans notre groupe, en nous focalisant sur les propriétés finales des revêtements. Après une brève présentation de la composition chimie et de la structure des dépôts, les propriétés mécaniques comme la dureté ou la résistance à l'usure seront présentées ainsi que les résultats du comportement en service.

Dans le domaine des revêtements durs, on parlera des nitrures de tungstène alliés au titane et au silicium. On montrera qu'il est possible d'obtenir des duretés aussi élevées que 50 GPa tout en maintenant une stabilité thermique importante jusqu'à des températures de 900°C. Ces caractéristiques rendent ces revêtements intéressants pour les applications sur des outils de coupe. Ceci sera illustré par des essais de coupe, comparant les résultats obtenus sur des revêtements à base de tungstène avec ceux d'autres revêtements industriels réalisés sur des outils à fraiser et à fileter. La résistance à l'oxydation à hautes températures peut être augmentée significativement par addition de silicium.

Pour les revêtements autolubrifiants, notre recherche s'est orientée vers le système du bisulfure de tungstène ( $WS_2$ ) allié à du carbone et de l'azote. On montrera que l'addition de carbone ou d'azote peut augmenter la dureté de  $WS_2$  de plus qu'un ordre de grandeur sans altérer les caractéristiques tribologiques, en particulier son faible coefficient de frottement. La résistance à l'usure peut être augmentée de plus que deux ordres de grandeurs avec des taux d'usure inférieurs à  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{N}$ . Le coefficient de frottement est inférieur à 0,2 en ambiance humide tandis que il décroît à de très faibles valeurs ( $<0.05$ ) sous vide ou en environnements secs. En ambiances humides, ce sont les revêtements incluant du carbone qui se comportent le mieux, tandis que les dépôts alliés à l'azote donnent de meilleurs résultats en ambiance humide. Les performances tribologiques de ces dépôts sont au niveau de celles des meilleurs revêtements (bisulfures de molybdène dopés avec titane) actuellement utilisés dans l'industrie.

Finalement, nous présenterons des résultats récents concernant les dépôts colorés d'oxynitrures de tungstène. Ces revêtements permettent d'obtenir une large palette de couleurs tout en garantissant d'excellentes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion à haute température.

# CARACTERISATION DES PROPRIETES STRUCTURALES ET MECANQUES DE FILMS a-SiC:H ELABORES PAR PACVD BASSE FREQUENCE

A.Soum-Glaude<sup>1</sup>, L.Thomas<sup>1</sup>, M. Joinet<sup>2</sup>

<sup>1</sup> CNRS – PROMES, Perpignan, France

<sup>2</sup> EADS CCR, Suresnes, France

Du fait de leur dureté élevée et de leur faible coefficient de frottement vis-à-vis d'antagonistes métalliques, les diamondlike carbons (DLC) ont été largement développés dans la dernière décennie, pour des applications telles que l'aéronautique, le domaine spatial et la mécanique de précision. Cependant, ces matériaux voient leur potentiel d'application limité, car leur microstructure se dégrade rapidement en augmentant la température d'utilisation. Récemment, l'effet du dopage (jusqu'à 30% atomique) par des éléments tels que le silicium, a été étudié, car ces derniers permettraient la stabilisation des DLC, même au-delà de 400°C.

L'étude présentée ici concerne la description de dépôts de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) élaborés à partir de la décomposition du tétraméthylsilane (TMS) dilué dans l'argon en plasma basse fréquence à couplage capacitif ( $v= 50$  KHz, DC bias = -50 à -300 Volts). Ces dépôts sont réalisés à des températures inférieures à 580°C. L'évolution de leur microstructure, obtenue par FTIR, EDS et XPS, est décrite en fonction des paramètres du procédé. Ces paramètres sont choisis afin d'analyser l'effet de i) la réactivité de surface des espèces issues du plasma (température d'élaboration), ii) la nature de ces espèces, au travers de variations du temps de séjour du gaz dans le réacteur, iii) l'énergie des ions d'impact gérée par la polarisation du substrat (DC bias).

D'une façon générale, l'augmentation de la température d'élaboration conduit à une structuration du matériau (augmentation du rapport Si/C, augmentation du taux de liaisons Si-C aux dépens des groupements Si-H, C-H et Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si détectés par FTIR et XPS. Une augmentation du temps de séjour des espèces gazeuses dans la décharge conduit quant à elle à une réduction globale de la quantité d'hydrogène lié et de silicium (Si/C varie de 1.6 à 0.6), tandis que la bande d'absorption infrarouge attribuée aux liaisons Si-C décroît au profit des environnements Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si. L'énergie des ions impactant la surface en croissance permet pour sa part de contrôler le taux de carbone sp<sup>3</sup> (lié C-C et C-H) par rapport à sa forme sp<sup>2</sup> et aux liaisons C-Si. Ce bombardement ionique contrôle aussi l'état de contrainte.

Les dureté (H) et module d'élasticité (E) de ces films, déterminés par nanoindentation, varient dans les domaines 15 à 31 GPa, et 130 à 225 GPa, respectivement. Ceci permet d'obtenir, en fonction des paramètres expérimentaux - particulièrement l'énergie des ions – des rapports H<sup>3</sup>/E<sup>2</sup> élevés, et présage donc de l'intérêt de tels films pour des applications mécaniques sous forte charge. Enfin, le comportement tribologique de certains films est décrit, et corrélé à leur microstructure. Des coefficients de frottement inférieurs à 0.16 peuvent être obtenus sous air, vis-à-vis d'un antagoniste acier.

Mots clés : Diamond-Like Carbon, a-SiC:H, PACVD basse fréquence, propriétés mécaniques

Correspondant :

Audrey Soum-Glaude

04 68 68 22 53

[soumglau@univ-perp.fr](mailto:soumglau@univ-perp.fr)

# **ELABORATION ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE REVETEMENTS NANOCOMPOSITES DU TYPE NC-CRN/A-SiNx, ELABORES PAR PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON REACTIVE. APPLICATION A LA PROTECTION D'OUTILS DE MISE EN FORME.**

**D. Mercs, N. Bonasso, V. Demange, S. Lamy, C. Coddet**  
LERMPS-UTBM, Belfort (F $\mu^{\circ}$ )

Une étude précédente [1] sur la pulvérisation cathodique magnétron d'une cible composite Cr/Si en présence d'un plasma réactif Ar/N<sub>2</sub> a montré que, pour une pression partielle d'azote suffisante dans le réacteur, il existe un pourcentage atomique de silicium critique (2,2 at.%) dans le revêtement qui conduit à une ségrégation de la phase CrN nonacristallisée et d'une phase amorphe, supposée être un nitrure de silicium. La formation de ce revêtement est accompagnée d'un pic de dureté caractéristique de la formation d'une structure nanocomposite.

Dans un premier temps, les évolutions de la dureté et du module de Young des revêtements déterminées par nano-indentation instrumentée sont présentées en fonction du pourcentage atomique en silicium des revêtements. Dans un deuxième temps, afin de confirmer la nature nanocomposite des revêtements Cr-Si-N, avec un pourcentage atomique en silicium supérieur à 2,2 ainsi que le modèle de croissance présenté précédemment [1], des études par microscopie électronique en transmission à haute résolution sont également présentées. Les caractéristiques mécaniques et tribologiques des revêtements ont aussi été étudiées par des tests de rayure sous charge normale croissante ainsi que par des tests de frottement de type bille (100Cr6) sur disque. Finalement, un exemple d'application industrielle d'un revêtement nc-CrN/a-SiNx permettant une augmentation de la durée de vie d'outils de mise en forme sera présenté.

[1] D. Mercs, N. Bonasso, S. Naamane, J.M. Bordes, C. Coddet, Surf. Coat. Technol. (en cours de publication)

# REVETEMENTS DE PROTECTION A BASE DE CHROME DEPOSES SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE PAR MOCVD ET DLI-CVD : MICROSTRUCTURE, PROPRIETES MECANQUES ET RESISTANCE A LA CORROSION.

A. Douard<sup>1</sup>, F. Maury<sup>1</sup>, F. Frade Suarez<sup>1</sup>, M. Nadal<sup>2</sup>, N. Pèbère<sup>1</sup> et J. B. Jorcin<sup>1</sup>

- 1) Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (*CIRIMAT*), CNRS/INPT/UPS, ENSIACET, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse cedex 4, France
- 2) Laboratoire PROcédés, Matériaux et Energie Solaire (*PROMES*), CNRS, Technosud, Rambla de la Thermodynamique, 66100 Perpignan, France.

Dans le domaine des revêtements métallurgiques, face aux techniques de dépôt par électroplaquage dans des bains de solutions, qui sont souvent polluantes pour l'environnement, et aux techniques sous vide (PVD) qui nécessitent des équipements coûteux, l'intérêt est grand pour développer des procédés alternatifs. Ainsi, les procédés de dépôt chimique en phase vapeur opérant sous pression atmosphérique suscitent-ils une attention particulière pour le traitement en continu. De plus, l'emploi de composés organométalliques comme précurseurs moléculaires permettant un abaissement significatif des températures de dépôt, la combinaison de la pression atmosphérique et de telles sources conduit à des procédés très attractifs pour l'élaboration de revêtements métallurgiques performants.

Nous avons récemment développé deux procédés CVD fonctionnant à pression atmosphérique et utilisant  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  comme précurseur pour déposer à basse température des phases originales, nanocristallines, dans le système Cr-C-N-O. Le premier, appelé MOCVD, consiste classiquement à sublimer le précurseur solide à partir d'un saturateur et à transporter la vapeur avec un gaz porteur jusqu'au réacteur de dépôt [1]. Le deuxième procédé diffère du précédent par le mode d'alimentation du réacteur : il consiste en une injection liquide pulsée dans une chambre d'évaporation flash connectée au réacteur (procédé DLI-CVD) [2]. Dans ce dernier cas, le précurseur est en solution dans un solvant.

Des revêtements originaux de type oxycarbures, oxynitrides et oxycarbonitrides ont ainsi été déposés sur des plaquettes d'acier inox à 300 °C par MOCVD et à des températures comprises entre 350 et 450 °C par DLI-CVD. Leur composition est ajustée en contrôlant la nature et la composition de la phase gazeuse réactive par ajout de  $\text{NH}_3$ . Leurs principales caractéristiques chimiques et structurales ont été analysées [1, 2]. Dans cette contribution, nous rapportons une étude préliminaire de leurs propriétés mécaniques déterminées par des mesures de nanoindentation et des essais de rayure. Leur résistance à la corrosion, dans des solutions neutres de chlorure de sodium, est également présentée et l'ensemble de ces propriétés est discuté en relation avec leur microstructure.

Les premiers résultats de nanoindentation montrent un gain de dureté pour les revêtements d'oxycarbures de chrome par DLI-CVD par rapport à l'acier SS304L nu (16 GPa contre 7 GPa). Les tests de potentiométrie et de spectroscopie d'impédance électrochimique en milieu salin montrent l'aptitude des revêtements d'oxynitrides de chrome par MOCVD et d'oxycarbonitrides de chrome par DLI-CVD à protéger les aciers inox contre la corrosion.

- [1] "Chromium based coatings by atmospheric chemical vapor deposition at low temperature from  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ "; A. Douard, F. Maury, Surf. Coat. Technol. (sous presse).
- [2] "Nanocrystalline chromium-based coatings deposited by DLI-MOCVD under atmospheric pressure from  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ "; A. Douard, F. Maury, Surf. Coat. Technol. (sous presse).

# COMPORTEMENT A LA CORROSION D'UN ACIER FAIBLEMENT ALLIE TRAITE DUPLEX PAR NITRURATION PLASMA ET DEPOT DE COUCHE MINCE PAR PVD

A. Chala<sup>(1)</sup>, C. Saied<sup>(1)</sup>, P. Steyer<sup>(2)</sup>, C. Nouveau<sup>(3)</sup>, M.A. Djouadi<sup>(4)</sup>

<sup>(1)</sup>Département de Physique, Université Mohamed Khider, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie

Tél. /fax : +213 33 73 32 05, E-mail : [ab\\_chala@yahoo.fr](mailto:ab_chala@yahoo.fr)

<sup>(2)</sup> Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle, INSA Lyon, 20 av. A. Einstein, F69621 Villeurbanne cedex, France

<sup>(3)</sup> LaBoMaP, ENSAM, Rue Porte de Paris, 71250 Cluny, France.

<sup>(4)</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMP 6502, 2 Rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France

## Résumé

L'objet de ce travail est d'étudier le comportement à la corrosion de l'acier faiblement allié 32CDV13 utilisé dans l'industrie du bois comme couteaux de déroulage.

Plusieurs types d'échantillons ont été testés : échantillons de référence non traités, échantillons nitrurés, échantillons revêtus ZrBN et échantillons traités duplex.

Le comportement à la corrosion a été évalué par des techniques électrochimiques connues (évolutions du potentiel de corrosion et de la résistance à la corrosion en fonction du temps, courbes potentiodynamiques). Les tests de corrosion ont été effectués dans une solution saline (30 g/L) aérée naturellement.

La composition et la structure des couches sont déterminées par EDS et diffraction des RX. Des images MEB et MET ont permis d'observer leur morphologie.

Les résultats de la corrosion montrent que le courant de corrosion  $I_{corr}$  croît avec la diminution de l'épaisseur de la couche blanche issue de la nitruration par plasma. Les nitrures  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N présents dans la couche blanche semblent être la cause de la noblesse de cette couche par rapport au substrat.

Bien que les échantillons revêtus ZrBN n'ont pas présenté une amélioration significative envers la corrosion par rapport aux échantillons nitrurés, les traitements duplex montrent une très bonne résistance à la corrosion et une très faible quantité de défauts surfaciques.

**Mots clés :** corrosion, dépôt PVD, nitruration plasma, duplex

# **PROPRIETES TRIBOLOGIQUES ET RESISTANCE A L'OXYDATION À CHAUD DE REVETEMENTS NANOSTRUCTURES Cr-Si-N SYNTHETISES PAR UN PROCEDE HYBRIDE ARC-MAGNETRON**

**V. Rachpech<sup>1</sup>, V. Chapusot<sup>2</sup>, J.F. Pierson<sup>1</sup>, A. Billard<sup>1</sup>, J. von Stebut<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – Ecole des Mines – Parc de Saurupt – CS14234 - 54042 Nancy cedex

<sup>2</sup>PVDco s.à.r.l. – 55, Grand rue – 54360 Méhoncourt

Contact : V. Rachpech

Tél. (+33) 3 83 58 42 56

Fax (+33) 3 83 53 47 64

Mél. [vishnu.rachpech@mines.inpl-nancy.fr](mailto:vishnu.rachpech@mines.inpl-nancy.fr)

L'usinage sans lubrification nécessite la protection des plaquettes de coupe par des revêtements durs et résistant à l'oxydation à chaud et aux chocs thermiques. Parmi les candidats susceptibles de remplir ces conditions, les revêtements nanostructurés obtenus par des procédés PVD semblent intéressants, du fait notamment de leur niveau de dureté élevé (> 40 GPa) comparé à celui des revêtements céramiques classiques (CrN, TiN, ...).

Nous présentons ici le cas des revêtements Cr-Si-N synthétisés par un procédé hybride consistant en l'évaporation par arc cathodique d'une cible de chrome et la pulvérisation simultanée d'une cible de silicium à partir d'une source magnétron sur des substrats mus en rotation, le tout en présence d'une atmosphère réactive argon-azote.

Après une brève description des relations entre les conditions de synthèse des revêtements, leurs propriétés structurales et morphologiques et leur dureté, nous nous attachons à caractériser leurs propriétés tribologiques ainsi que leur résistance à l'oxydation à chaud en fonction de leur teneur en silicium. Dans ce travail, nous portons une attention particulière à l'évolution de la morphologie et de la dureté des films après recuit, issues de leur cristallisation au cours des traitements thermiques réalisés jusqu'à 900°C.

# ELABORATION DE COUCHES MINCES $\text{SiO}_x\text{N}_y$ PAR PULVERISATION CATHODIQUE: ANALYSE DE LA PHASE PLASMA ET DE LA COMPOSITION DES COUCHES.

F. Rebib<sup>1</sup>, E. Tomasella<sup>1\*</sup>, L. Thomas<sup>2</sup>, J. Cellier<sup>1</sup>, T. Sauvage<sup>3</sup>, M. Jacquet<sup>1</sup>.

1: Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 6002, Université Clermont-Ferrand (Blaise Pascal), 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière cedex, France.

2 : PROMES-CNRS, Rambla de la Thermodynamique, 66100 Perpignan cedex, France.

3: CERI-CNRS, 3A rue de la Férellerie, 45071 Orléans cedex 2, France.

**\*Auteur correspondant** : Eric Tomasella, e-mail : [eric.tomasella@univ-bpclermont.fr](mailto:eric.tomasella@univ-bpclermont.fr)

La pulvérisation cathodique est une méthode très intéressante pour déposer des films minces de différentes stœchiométries et donc de propriétés (structurales, optiques, électriques...) variables. En effet, cette technique offre la possibilité de faire varier plusieurs paramètres de dépôt tels que la composition du gaz, la pression totale, la puissance de la décharge, la polarisation des substrats... Néanmoins, lorsqu'on utilise un plasma réactif, il peut se produire une pollution de la cible, ce qui ne permet pas de maîtriser la composition du dépôt. L'objectif de ce travail a été de réaliser des couches minces d'oxynitride de silicium par pulvérisation cathodique d'une cible de silicium à l'aide d'un plasma  $\text{Ar:N}_2:\text{O}_2$ . Comme la composition désirée doit être comprise entre celle du nitrure et celle de l'oxyde de silicium, nous nous sommes intéressés aux différentes espèces présentes dans le plasma car elles sont à l'origine de la croissance du film mince. A l'aide de la Spectroscopie d'Emission Optique (SEO), nous avons pu suivre la variation de l'intensité des raies d'émission sous différentes conditions (pression totale et pressions partielles des gaz, puissance) ainsi que la température électronique  $T_e$ . Nous avons aussi suivi la variation du potentiel d'autopolarisation de la cible car il est lié à l'état de surface de celle-ci. Nous avons ainsi corrélé l'intensité des raies d'émission à la composition élémentaire des dépôts déterminée par Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS). En conclusion, la connaissance et la maîtrise de la phase plasma permettent d'obtenir des couches minces de composition parfaitement contrôlée ce qui est indispensable pour toute application industrielle.

# ELABORATION DE COUCHES MINCES LUMINESCENTES DE $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ PAR PULVERISATION CATHODIQUE

A. Ennajdaoui, P. Boutinaud\*, E. Tomasella, J. Cellier, M. Jacquet, R. Mahiou

Laboratoire des Matériaux Inorganiques – UMR CNRS 6002. Université Blaise-Pascal et ENSCCF. Ensemble Scientifique des Cézeaux, 63177 Aubière Cedex, France.

\*Auteur correspondant : P. Boutinaud, e-mail : [boutinau@chimtp.univ-bpclermont.fr](mailto:boutinau@chimtp.univ-bpclermont.fr)

Depuis la publication en 1994 d'un article mettant en évidence le fort potentiel du luminophore rouge  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  pour des applications en émission à effet de champ [1], les recherches autour des pérovskites  $\text{MTiO}_3$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) dopées au praséodyme se sont développées dans plusieurs laboratoires et centres de recherche industriels, notamment au Japon et en Corée du Sud et, depuis 1995 en France, au LMI [2-3]. Dans le cadre de cette recherche, des films luminescents de  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  ont été réalisés par pulvérisation radio-fréquence réactive à partir d'une cible céramique de composition nominale  $\text{Ca}_{0.998}^{2+}\text{Pr}_{0.002}^{3+}\text{Ti}_{0.998}^{4+}\text{Al}_{0.002}^{3+}\text{O}_3$ , élaborée par la technologie sol-gel. Les films obtenus en faisant varier différents paramètres du process (puissance, pression et composition du gaz) ont été caractérisés d'un point de vue chimique, structural et microstructural ; leurs propriétés de luminescence ont été évaluées. La composition nominale en éléments majoritaires des films a été confirmée par spectroscopie RBS. La cristallisation des films, mesurée *in situ* par diffraction des rayons X, est observée dès 700°C. L'étude microstructurale menée conjointement par AFM et par l'analyse du profil des pics de diffraction révèle une structure nanométrique constituée de cristallites d'environ 20-30 nm pour des films traités pendant 2 h à 800°C. Sous excitation ultraviolette, les films émettent une photoluminescence rouge caractéristique du luminophore  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ . On note cependant un raccourcissement du déclin temporel de fluorescence ainsi qu'un décalage vers les hautes énergies du spectre d'excitation, par rapport aux caractéristiques de films de même composition élaborés par voie chimique [2,3]. L'origine de ces phénomènes sera discutée.

## Références

1. S. S. Chadha, D. W. Smith, A. Vecht., C. S. Gibbons, SID 94 DIGEST, **51** (1994).
2. E. Pinel, P. Boutinaud, G. Bertrand, C. Caperaa, J. Cellier, R. Mahiou, J. Alloys and Compounds, **374** (2004) 202.
3. E. Pinel, P. Boutinaud, G. Bertrand, R. Mahiou, Proc. SPIE, **5250** (2004), 444.

# EFFECT OF THE SUBSTRATES ON THE GROWTH OF $\text{CuAlS}_2$ CHALCOPYRITE THIN FILMS

**R. Brini<sup>a,\*</sup>**, G. Schmerber<sup>b</sup>, J. Werckmann<sup>b</sup>, J.L. Loison<sup>b</sup>, G. Versini<sup>b</sup>, M. Kanzari<sup>a</sup> and B. Rezig<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Laboratoire de Photovoltaïque et Matériaux Semiconducteurs, LPMS,*

*Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tunis (ENIT), B.P. 37 le Belvédère, 1002 Tunis, Tunisie.*

<sup>b</sup>*Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg, IPCMS UMR 7504 du CNRS-ULP -ECPM, 23 rue du Loess, B.P. 43, 67034 Strasbourg, France.*

This study reports on the sensitivity of  $\text{CuAlS}_2$  film surface orientation to growth conditions and on the substrate influence on the resulting film crystallinity and texture. A conventional thermal evaporation process deposits, at a temperature of substrate of  $450^\circ\text{C}$ , a 50nm thick  $\text{CuAlS}_2$  layer with constant deposition rates during growth of about  $1\text{\AA}/\text{s}$  on Corning glass, highly oriented saphir (0001), silicon with (100) and (111) orientations. X-ray diffraction measurements (XRD) allow the determination of the film texture. We obtained an oriented grows on silicon (111) with a pure dominated surface orientation (112), whereas on silicon (100) the chalcopyrite films were oriented (112) and 220/204 planes, with a single contribution peak oriented (440) plane of a secondary ternary phase of  $\text{CuAl}_2\text{S}_4$ .

The pure (112) texture of the  $\text{CuAlS}_2$  film grown on (111) oriented silicon which hardly interacts with the adsorbed material proves that the (112) surface orientation is energetically preferred. Improvement of surface morphology of the  $\text{CuAlS}_2$  layers was confirmed by Scanning Electron Microscopy observation (SEM), compositional analysis of the films were done by Energy Dispersive X-ray microanalysis (EDX). Raman measurements show clearly the signature of a pure chalcopyrite compound, confirmed by three prominent peaks at 292, 305,  $340\text{ cm}^{-1}$  respectively. The possible origin of the  $305\text{ cm}^{-1}$  peak was investigated and was found to be some local vibration in this tetragonal structure. The peaks at 292 and  $340\text{ cm}^{-1}$  were ascribed to A1 and B2 modes, respectively. Further investigations were carried out via AFM to characterize the surface morphology and roughness.

# **NUCLEATION CVD ASSISTEE PLASMA DU DIAMANT CVD SUIVIE PAR MEASURES ELECTRIQUES ET SPECTROSCOPIES DE SURFACE**

**F. Le Normand\* , J. Hommet et M.M. Larijani\***

IPCMS-GSI, Université Louis Pasteur, 67038 STRASBOURG Cedex

Le mécanisme de la nucléation du diamant utilisant le procédé CVD assisté par plasma reste très controversé dans la littérature. A la différence de la théorie classique de la nucléation, l'activation d'un plasma en phase gaz induit l'interaction d'ions hyperthermiques avec le substrat. Une explication de l'augmentation significative de la vitesse de la nucléation considère une implantation superficielle par les ions dans les premières couches du silicium (100). D'autres auteurs ont proposé que la grande énergie cinétique des ions conduit à une augmentation de la diffusion de surface et de la vitesse des collisions qui accélère la vitesse de nucléation. Nous présenterons un ensemble de résultats expérimentaux obtenus sur un dispositif DC HF CVD : mesures électriques du courant recueilli sur le substrat faisant office de cathode, spectroscopies de photoémission résolue en angle, spectroscopie Auger in situ, spectroscopie Raman, spectroscopie d'émission optique et microscopie à balayage qui conduisent à privilégier nettement l'hypothèse du mécanisme par implantation superficielle. Les mesures électriques obtenues avec une très bonne qualité du signal/bruit permettent de mettre en évidence clairement l'apparition des nuclei de diamant à la surface, ceci du fait du très grand coefficient d'émission d'électrons secondaires. Plusieurs étapes distinctes sont ainsi mises en évidence qui nous permettent à terme d'optimiser cette étape pour obtenir des films de diamant bien orientés et de haute qualité.

# **FIRST HPPMS TESTS FOR SUPERCONDUCTING NIOBIUM FILMS**

**W.Vollenberg, S. Calatroni.**

CERN TS-MME Thin films lab; 1211 Geneve 23; Switzerland

## **Introduction**

High Power Pulsed Magnetron Sputtering gives new opportunities for conventional magnetron sputtering equipment. It can generate dense plasma with high target material ion content. Ion flux to the work piece can be used as a parameter for tuning the film properties.

Niobium films are widely used at CERN for superconducting cavities. Performances of these cavities are highly influenced by thin film properties.

The aim of the study is to compare Niobium films made by conventional DC magnetron sputtering and Niobium films made by HPPMS.

## **Experimental**

A conventional UHV Circular Magnetron ( Gencoa Ø 150 mm ) was used for both DC sputtering and HPPMS.

For HPPMS we used a low frequency pulsed power supply, not specially designed for HPPMS and without arc control. Pulses of 900  $\mu\text{s}$ , with Power density of approximately 1  $\text{kW}/\text{cm}^2$  are used with a repetition frequency of 1.2 Hz. Samples can be biased to -100 V.

By DC sputtering we made films of the same thickness (0.2  $\mu\text{m}$ ) with the same average power (78W), but with reduced coating time.

## **Results**

Samples are analyzed by SEM, X-ray diffraction and electrical measurements. Gas incorporation measurements are foreseen.

# **APPLICATION OF ION BEAM AND PLASMA SOURCE TECHNOLOGY FOR MATERIALS PROCESSING**

**Joachim Müller, Thomas Linz**

Advanced Energy Industries GmbH, Filderstadt, Germany

**Maximo Frati, Denis Shaw, Fernando Tomasel, Justin Mauck**

Advanced Energy Industries Inc., Fort Collins, CO, USA

In addition to the classical CVD and PVD surface coating technologies, ion beam and plasma sources have recently emerged as a new tool for surface treatment, layer modification or deposition. While ion sources are mostly applied in glass and web coating, plasma sources are more focused on applications in semiconductor processing.

So-called closed drift ion sources have numerous applications in industrial vacuum coating processes. The principle application is substrate pretreatment prior to thin film deposition, e.g. by magnetron sputtering. In this process, energetic ions from the source can modify substrate surface morphology as well as provide enhanced thin film adhesion. The principle of operation and performance characteristics of closed drift ion sources will be presented. Examples of pretreatment applications, such as improvement of Ag film adhesion on PET substrates and DLC (Diamond-Like Carbon) adhesion on stainless steel will be discussed.. In addition, examples of glass and TCO (= transparent conductive oxide) surface morphology modification will be shown.

While main focus will be on ion beam applications, we will also briefly introduce the technology of inductively coupled remote plasma sources. These types of plasma sources can operate both with reactive and non-reactive gases. Typical applications are for example wafer pre-clean, photo resist stripping or direct deposition.

# Diagnostics d'une décharge DC contenant des poussières de carbone

T. Lamara, R. Hugon, J.L Vasseur et J. Bougdira

*Laboratoire de physique des milieux Ionisés et Applications*

*(U.M.R. CNRS 7040) Université Henri Poincaré Nancy I*

*B.P. 239. Boulevard des Aiguillettes F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France*

[Robert.hugon@lpmi.uhp-nancy.fr](mailto:Robert.hugon@lpmi.uhp-nancy.fr)

Dans le futur réacteur de fusion thermonucléaire ITER, les parois seront principalement constituées de carbone, de béryllium et/ou de tungstène. L'interaction du plasma de bord avec les parois entraîne différentes conséquences. Une des plus importantes est la rétention des isotopes de l'hydrogène<sup>(1)</sup>, en particulier le tritium, élément radioactif<sup>(2)</sup>, par les surfaces carbonées qui sont situées le plus proches du plasma. Ceci conduit à une consommation importante de tritium et de deutérium. De plus, l'érosion de la paroi entraîne la formation de particules de carbone et leur injection au cœur du réacteur. Ce phénomène provoque une perte d'énergie par rayonnement, d'autant plus élevée que le nombre atomique  $Z$  est grand ( $\propto Z^2$ ). Il est évident que ces pertes énergétiques limitent les performances des réactions de fusion.

Ce travail consiste à présenter les premiers résultats expérimentaux d'une décharge continue à base de méthane générant des particules de carbone.

En ce qui concerne la phase gazeuse, deux méthodes différentes de diagnostic sont utilisées. La spectroscopie optique d'émission (OES), qui permet de mettre en évidence les espèces excitées, comme CH, H ou H<sub>2</sub>. La spectroscopie d'absorption infrarouge (FTIR), qui montre la consommation du méthane et la formation des radicaux CH<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>.

La caractérisation in-situ des poudres se fait par diffusion Rayleigh. D'une part, le spectre FTIR montre une croissance de la ligne de base avec le nombre d'onde, caractéristique de la présence de poussières dans le plasma<sup>(3)</sup>. D'autre part, la taille et la densité des particules formées peuvent être déterminées grâce à un faisceau laser, en mesurant l'intensité de la lumière diffusée par les poudres<sup>(4)</sup>.

Des caractérisations ex-situ, se font également par FTIR, spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage (MEB). Elles permettent de déterminer les liaisons chimiques, la composition, la taille et la forme des poudres.

Pour finir, ces résultats sont corrélés entre eux ainsi qu'avec les paramètres de la décharge pour mieux comprendre les mécanismes de formation des poudres.

(1) E. Vietzke, Journal of Nuclear Science and Technology 39 (2002) 363-366.

(2) J. Winter et al, Journal of Nuclear Materials 290-293 (2001) 509-512.

(3) Ch. Deschenaux et al, J. Phys. D : Appl Phys 32 (1999) 1876-1886.

(4) J. Berndt et al, Vacuum 71 (2003) 377-390.

# EFFET DE LA TEMPERATURE DU SUBSTRAT SUR LES COUCHES MINCES DE ZnO ELABOREES PAR SPRAY PYROLYSE

S. Rahmane<sup>1</sup>, M.S. Aïda<sup>2</sup>, A. Chala<sup>1</sup>, H. Bentemam<sup>3</sup>, M.A. Djouadi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Département de physique, Université Mohamed Khider, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie

<sup>2</sup>Laboratoire des Couches minces et Interfaces, Université Mentouri, 25000 Constantine, Algérie

<sup>3</sup>Département de chimie, Université Mohamed Khider, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie

<sup>4</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes cedex 3, France.

## Résumé:

Pendant de nombreuses années et en raison de ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc a été utilisé dans de nombreuses applications commerciales tels que des électrodes transparentes, piles solaires, varistances, catalyseurs, dispositifs électroniques, capteurs à gaz, etc.

Ce travail est une étude qui porte sur l'élaboration des films de ZnO sur des substrats de verre par spray pyrolyse, technique simple, non encombrante et surtout peu coûteuse. On a utilisé le chlorure de zinc en tant que précurseurs dissous dans l'eau distillé, nous nous sommes focalisés plus particulièrement sur l'effet de la température du substrat, pour cela on a effectué différentes caractérisations. L'analyse EDS a permis de connaître la composition chimique des couches. L'étude DRX a montré que les couches sont cristallisées, préférentiellement orientés suivant les plans (002) et l'observation par MEB a montré que les films sont uniformes et homogènes. La spectroscopie UV-Visible a permis de mesurer la transmittance de ces films qui se situe autour de 80% dans la région des longueurs d'ondes visibles ainsi que l'énergie du gap optique, estimée à 3.2-3.5 eV. Des résistivités de l'ordre de  $1 (\Omega.cm)^{-1}$  ont été obtenues à partir des mesures électriques de la conductivité à la température ambiante.

Mots clés: ZnO, couches minces, spray pyrolyse, caractérisation

# **Pulvérisation cathodique magnétron de Ni-Cr sur substrats cylindriques en céramique – Application à la fabrication de résistances étalons**

**F. Lapostolle<sup>1</sup>, S. Lamy<sup>1</sup>, A. Bounouh<sup>2</sup>, F. Palmino<sup>3</sup>, D. Klein<sup>1</sup>, C. Coddet<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>LERMPS : Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, UTBM, F-90010 Belfort Cedex

<sup>2</sup>LNE : Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, 29 rue Roger Hennequin - F-78197 Trappes Cedex

<sup>3</sup>FEMTO-ST, CREST : Centre de Recherches sur les Ecoulements, Surfaces et Transferts, Pôle universitaire des Portes du Jura, F-25200 Montbéliard.

Les Instituts Nationaux de Métrologie à travers le monde utilisent des résistances calculables (dites de Haddad) sous la forme d'un fil résistif placé dans l'axe d'un conducteur coaxial. Cette configuration permet de simplifier le calcul analytique de la variation de la résistance en fonction de la fréquence avec un objectif principal qui est celui de minimiser cette variation autant que possible. Le fil métallique est généralement de l'évanohm (75Ni-20Cr-2,5Al-2,5Cu) recuit qui possède un coefficient de température très faible à l'ambiante. Pour minimiser l'effet de peau et donc la variation de la résistance en fonction de la fréquence, ce fil présente un diamètre extrêmement faible, environ 20  $\mu\text{m}$ . Une valeur de résistance de 1  $\text{k}\Omega$  correspondrait alors à une longueur de fil de 23 cm. En revanche, cette structure coaxiale devient difficilement concevable à partir du moment où l'on veut obtenir des résistances de 10  $\text{k}\Omega$  et plus, puisque la longueur du fil serait alors de 2 mètres au minimum. Cet inconvénient majeur peut être surmonté en fabriquant des résistances calculables avec des configurations dites bifilaire, quadrifilaire et même octofilaire par une disposition en aller-retour du fil résistif. Cependant, cette solution complique sensiblement les calculs du comportement en fonction de la fréquence sans pour autant s'affranchir des faiblesses de ce type de structure du fait du fil tendu qui rend ces étalons extrêmement sensibles aux vibrations mécaniques avec en plus des coefficients de puissance élevés

Le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais a développé un nouveau design d'étalon de résistance en alternatif, compact et robuste, basé sur le dépôt d'un film métallique ultra mince. La structure est composée de 2 conducteurs concentriques : l'élément résistif central est un petit bâtonnet cylindrique de céramique de 45 mm de longueur, recouvert d'un film à base de NiCr dont l'épaisseur est de quelques nanomètres, ce qui permet de négliger l'effet de peau.

Les procédés PVD offrent l'avantage de pouvoir élaborer des films dont la composition, la structure, l'adhérence, l'épaisseur ou encore l'homogénéité sont contrôlables. Des revêtements à base de Ni-Cr ont donc été déposés sur substrats en céramique plans puis cylindriques, par pulvérisation cathodique magnétron dans un réacteur de type Alcatel SCM 650. Les valeurs de résistance finales sont obtenues par mesures d'impédance de haute précision (HP 3458A) et reliées aux caractéristiques des films telles que l'épaisseur, l'homogénéité (en épaisseur et en composition) ou encore la structure cristalline. Ces caractéristiques sont obtenues par les techniques classiques telles que la microscopie électronique à balayage, la microscopie à force atomique, la spectrométrie à décharge lumineuse ou encore la diffraction des rayons X. Une attention particulière est également attribuée aux effets de vieillissement et/ou d'oxydation sur la stabilité des valeurs de résistance.

# **SYNTHESE ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS CONDUCTEURS ELECTRONIQUES TRANSPARENTS ZnO:Al SYNTHETISES PAR CO-PULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON EN CONDITION REACTIVE DE CIBLES DE ZINC ET D'ALUMINIUM**

**D. Horwat, R. Karoum, A. Billard**

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – Ecole des Mines – Parc de Saurupt – CS14234  
- F 54042 Nancy cedex

Les revêtements d'oxydes transparents conducteurs électroniques présentent un intérêt dans le cas des applications nécessitant de conserver la transparence du dispositif, comme c'est le cas par exemple pour les systèmes de désembuage de vitrages. Parmi les candidats à cette application, l'oxyde de zinc dopé en aluminium occupe une place intéressante du fait d'une excellente inertie chimique et de son faible coût par rapport notamment à son concurrent le plus proche, l'ITO (Indium-Tin Oxide).

Après une brève description du dispositif expérimental autorisant la synthèse d'alliages en couches minces par co-pulvérisation de deux cibles sur un porte substrat mu en rotation, nous présentons les conditions offrant le meilleur compromis entre transparence et cristallinité des films en fonction de la distance de chaque cible au porte-substrat et du débit d'oxygène injecté. Dans une seconde période, nous ajustons la teneur en aluminium des films par l'intermédiaire de l'intensité dissipée sur la cible en aluminium. La structure des revêtements est déterminée par diffractométrie X, leur transparence est caractérisée ex situ par spectroscopie optique en transmission et leur conductivité électronique est mesurée à l'aide d'un banc de mesure « 4-pointes ».

# INFLUENCE DE LA PUISSANCE DC ET DE LA DISTANCE INTERELECTRODE SUR LA CROISSANCE DE FILMS MINCES D'AIN

**B.Abdallah<sup>1</sup>, M-P. Besland<sup>2</sup>, M.A. Djouadi<sup>2</sup>, N. Horny<sup>3</sup> and P-Y. Jouan<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Atomic Energy Commission (AECS), P.O. Box 6091 Damascus, Syrian Arab Republic.

<sup>2</sup>LPCM, Institut des Matériaux UMR 6502, 2 rue de la Houssinière BP 32229, 44322 Nantes, France.

<sup>3</sup>LMP/IUT MP, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Zone Industrielle du Champ de l'Abbesse, 59600 Maubeuge, France.

Cette étude porte sur la croissance de films minces de nitrure d'aluminium (AlN) déposés sur des substrats de Silicium par pulvérisation DC réactive magnétron.

Notre dispositif expérimental se compose d'une enceinte à vide que nous avons réalisée nous-mêmes et dont le vide résiduel est  $8 \cdot 10^{-6}$  Torr. Notre cathode magnétron est une Minimak équipée d'une cible de diamètre 1'3 connectée à une alimentation continue variable FUG MCN 700-1250. Dans le but d'augmenter l'ionisation du plasma nous avons installé une spire d'induction reliée à une alimentation radio-fréquence Advanced Energy à adaptateur d'impédance intégré d'une puissance de 600Watts.

Même s'il peut être utilisé pour beaucoup d'autres applications microélectroniques telles que les couches de passivation, les films diélectriques ou isolants, les revêtements pour cellules solaires ainsi que les émetteurs courte longueur d'onde, le Nitrure d'Aluminium, du fait de sa faible perte acoustique et de sa grande vitesse ultrasonique, est bien connu comme étant un des matériaux piézoélectrique les plus prometteur pour la réalisation de structures à ondes de surface haute fréquence (SAW) et de résonateurs acoustiques (FBAR).

Dans cette étude, les films minces d'AlN ont été déposés sur des substrats de Silicium par pulvérisation DC réactive.

La structure cristallographique des films a été analysée par diffraction de rayons X avec un montage type Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha$  et par spectrométrie Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR). La composition des films a été mesurée par EDS et la morphologie observée au MEB. Les contraintes mécaniques ont été déterminées à partir de la position des pics de diffraction.

La discussion porte sur les caractérisations électriques de la décharge et l'influence de la puissance DC et de la distance inter-électrode sur la croissance des films minces d'AlN.

Les mesures électriques montrent que le courant de décharge ( $I_D$ ) est relié à la tension de décharge ( $V_D$ ) par une relation du type  $I_D = k \cdot V_D^n$ . Le potentiel flottant ( $V_f$ ) est toujours égal à -15V sans la spire, par contre, lorsque la spire est alimentée, il peut atteindre +90V ( $P_{ur} = 72\text{W}$  et  $I_D = 150\text{mA}$ ). L'évolution du potentiel flottant en fonction de la puissance appliquée à la spire présente un intérêt particulier pour les dépôts d'AlN car ceux-ci sont isolants et vont donc, à partir d'une certaine épaisseur, se fixer au potentiel flottant.

Les mesures par diffraction de rayons X montrent qu'il y a deux orientations préférentielles possibles. Dans un premier temps, les films sont orientés préférentiellement (100) correspondant à du w-AlN. Lorsqu'on augmente la puissance et qu'on diminue la distance inter-électrode, alors l'orientation (002) apparaît.

Les spectres FTIR ont été obtenus par soustraction du spectre du substrat de Si (100), on observe un seul pic d'absorption à  $\nu = 675\text{cm}^{-1}$  qui est caractéristique de la liaison AlN.

Les films obtenus à puissance élevée (80W) et faible distance inter-électrode (3cm), observés au MEB présentent une structure colonnaires dense.

Enfin nous évoquons également le phénomène de repulvérisation lorsqu'on polarise le substrat au delà de -20 V ainsi que les inconvénients liés à l'utilisation d'une cible totalement nitrurée.

# **CARACTERISATION DE DECHARGES PLASMA MICRO-ONDE N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE D'EMISSION EN VUE DE LA SYNTHESE DE FILMS DE NITRURE DE CARBONE**

**P. Kouakou, T. Lamara, V. Brien, M. Belmahi, R. Hugon, D. Duday\*, H. N. Migeon\*, M. Remy, J. Bougdira**

Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications

Université Henri Poincaré – Nancy I, UMR CNRS 7040, Faculté des Sciences et Techniques

Boulevard des Aiguillettes B.P. 239; 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France

\*Laboratoire d'Analyse des Matériaux - Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann-

41 rue du Brill - L-4422 Belvaux, Luxembourg

Les travaux théoriques de Liu et Cohen en 1989 [1] ont montré que le  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> est un matériau qui peut être aussi dur que le diamant et permet d'envisager l'utilisation de celui-ci pour de nombreuses applications parmi lesquelles des applications mécaniques. Depuis, plusieurs équipes de recherche ont tenté sa synthèse à l'aide de plusieurs techniques différentes, mais aucune n'est encore parvenue à des résultats satisfaisants.

Nous nous proposons de réaliser la synthèse de matériaux à base de carbone et d'azote de types C<sub>x</sub>N<sub>y</sub> par la méthode MPACVD (Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition). Le dispositif expérimental et les gaz utilisés nous imposent le contrôle de certains paramètres plasma afin de permettre le couplage de la puissance micro-onde. Nous présenterons ici les résultats des études effectuées sur le suivi des espèces les plus significatives, à savoir, CN et C<sub>2</sub>, par spectroscopie optique d'émission, en fonction des paramètres tels que : la puissance micro-onde, la pression totale, le débit total, le pourcentage de méthane, d'argon, et d'hydrogène. Nous discuterons sur les conditions expérimentales optimales permettant la synthèse de films amorphes, nano et microstructurés.

[1] Y. Liu, M. L. Cohen " Prediction of new low compressibility solids", Science 245, 841-842, 1989.

# Dépôt de couches minces d'oxydes ferroélectriques BLT par PVD magnétron

M.P. Besland, P.Y. Tessier, B. Angleraud, P. Barroy,  
M. Richard-Plouet, L. Brohan, D. Averty \* and M.A. Djouadi

*Institut des Matériaux Jean Rouxel - IMN UMR CNRS 6502*

*\* Institut de Recherche en Electrotechnique et Electronique de Nantes Atlantique (IREENA)*

*Université de Nantes - 44322 Nantes Cedex - France*

Marie-Paule.BESLAND@cnrs-immn.fr

En raison de leurs propriétés ferroélectriques remarquables, les composés à structure perovskite en couches minces suscitent un intérêt croissant pour des applications mémoires non-volatiles ou des composants electro-optiques tels que guides d'ondes, condensateurs accordables ou détecteurs pyroélectriques [<sup>1</sup>].

Les phases Aurivillius  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $\text{BLT}_x$ ) ont été étudiées récemment à l'IMN, en tant que matériau de substitution du  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT), car ils présentent une bonne résistance aux phénomènes de fatigue en présence d'électrodes de platine. De plus, leur température d'élaboration inférieure à celle du SBT les rend compatibles avec la technologie silicium. Les travaux de Chu et al. ont établi les bases d'une méthode de synthèse de poudres BLT0.75 pour leur dépôt en films minces par CSD (Chemical Solution Deposition) [<sup>2</sup>]. Les objectifs actuels concernent la croissance orientée des phases Aurivillius afin d'accroître la polarisation rémanente. De nombreuses techniques, telles que les techniques sol-gel, la MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) ou l'ablation laser, ont été utilisées pour le dépôt de films BLT [<sup>3,4</sup>]. A ce jour, les meilleurs résultats ont été obtenus par Hesse et al. pour des dépôts BLT/SrRuO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> réalisés par PLD (Pulsed Laser Deposition) où des films BLT orientés (104) et (118) présentent une forte anisotropie de leurs propriétés ferroélectriques [<sup>5,6</sup>]. A notre connaissance, aucun résultat concernant le dépôt de films BLT par pulvérisation magnétron n'a été publié. Le dépôt de couches minces par pulvérisation plasma nécessite la réalisation de cibles dont la compacité est comprise entre 90-95%. Les poudres de stoechiométrie  $\text{Bi}_{3,25}\text{La}_{0,75}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (BLT0.75) obtenues par précipitation en milieu aqueux sont pressées pendant 12h à 950°C sous oxygène.

Après optimisation des paramètres d'élaboration tels que la pression, la composition de la phase gazeuse Argon/Oxygène et la puissance RF, des films denses et bien cristallisés, d'épaisseur 100 nm à 1 µm, dont la formulation est proche de la composition nominale BLT ont été déposés en plasma réactif Ar/O<sub>2</sub> (% O<sub>2</sub> = 3 à 50%). Nous présenterons les caractéristiques physico-chimiques des films et leurs propriétés (composition, texture, morphologie, orientation, structure...) analysées par MEB, DRX, EDS, XPS et AFM. Les caractérisations électriques des meilleures structures Pt/BLT/Pt seront présentées.

---

[<sup>1</sup>] E.W. Kreutz, J. Gottmann, J. Eur. Ceram. Soc. 24, 979-984 (2004).

[<sup>2</sup>] M-W. Chu, M. Ganne, M -T. Caldes, E. Gautier, L. Brohan, Phys. Rev. B, 68, 014102, (2003).

[<sup>3</sup>] Q. Wang, M. Shen, Thin Solid Films 473, 74 (2005).

[<sup>4</sup>] S.Kang, S. Rhee, J. Vac. Sci. Technol. A21(1) 340 (2003).

[<sup>5</sup>] H.N. Lee, D. Hesse, Appl. Phys. Lett. 80(6) 1040 (2002); et J. Appl. Phys. 93(9) 5592 (2003).

[<sup>6</sup>] M.W. Chu, S .K. Lee, D. Hesse, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 85, 2029 (2005).

---

# METHODES DE MESURE DES COEFFICIENTS DE PERTES SURFACIQUES DANS LES POST-DECHARGES TEMPORELLE OU SPATIALE

**T. Lamara<sup>a</sup>, D. Mezerette<sup>a,b</sup>, R. Hugon<sup>a</sup>, J. Bougdira<sup>a</sup> et T. Belmonte<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Laboratoire de physique des milieux Ionisés et Applications (U.M.R. CNRS 7040)

Université Henri Poincaré Nancy I - B.P. 239. Boulevard des Aiguillettes F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Science et Génie des Surfaces UMR CNRS 7570, Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole des Mines, Parc de Saurupt F-54042 Nancy, France

La compréhension des interactions plasma/surface est de première importance, tant pour les plasmas basse température-basse pression que pour les plasmas de fusion. En effet, le champ des applications reposant sur ces interactions, telles que le dépôt, la gravure et le nettoyage, est en constant développement, dans des domaines aussi variés que la microélectronique, la mécanique ou le textile.

La mesure des coefficients de pertes en surface des espèces créées au sein du plasma est indispensable pour mieux caractériser ces phénomènes d'interaction. Cette étude est indissociable des caractérisations de la phase plasma puisque les conditions de la décharge conditionnent la nature et la densité des différentes espèces créées et impliquées dans l'interaction. Deux familles de mécanismes de recombinaison sont responsables des pertes des espèces, à savoir : les réactions en volume (recombinaison a trois corps) et les réactions en surface <sup>(1)</sup>. L'équation cinétique globale qui décrit la création et la perte des espèces est donnée :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n \cdot \vec{v}) = Sources - Pertes \quad (1)$$

Dans ce travail nous présentons deux méthodes permettant l'identification des coefficients de pertes sur différents types de parois. La première méthode est basée sur l'étude de l'évolution temporelle de la densité des atomes d'hydrogène dans la post-décharge d'un plasma micro-onde pulsé <sup>(2)</sup>. Grâce à des mesures résolues temporellement par fluorescence induite par laser (LIF), cette étude permet de déterminer le coefficient de perte de l'hydrogène atomique sur une surface de carbone <sup>(3)</sup>. La deuxième méthode concerne l'étude de l'évolution spatiale de la densité des atomes d'azote en post-décharge en écoulement <sup>(4)</sup>. Le but est de déterminer le coefficient de perte des atomes d'azote sur une surface de quartz grâce à la spectroscopie optique d'émission. Quelque soit la méthode, nous devons résoudre l'équation cinétique (1) après des simplifications selon les conditions expérimentales.

Afin de comparer les deux méthodes et d'établir un protocole complet permettant la mesure des coefficients de pertes, des études expérimentales dans des conditions similaires sont prévues. Nous devons associer à celles-ci des travaux de simulation dans le but de généraliser l'étude sur d'autres espèces et d'autres types de paroi.

(1) P. J. Chantry, J. Appl. Phys. 62 (1987) 1141.

(2) T. Lamara, Thèse de doctorat, UHP Nancy I 2004.

(3) L. N. Krasnoperov, I. J. Kalinovski, H. N. Chu, D. Gutem, J. Phys. Chem. 97 (1993) 11787.

(4) D. Mézerette, Thèse de doctorat, INPL 2002.

# Propriétés optiques de films de TiON préparés par pulvérisation réactive à débit pulsé

**J. Lintymer <sup>a(\*)</sup>, J. Gavaille <sup>a</sup>, N. Martin <sup>a</sup>, J.M. Chappé <sup>b</sup>, O. Banakh <sup>c</sup>, J. Takadoum <sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Laboratoire de Microanalyse des Surfaces (LMS), Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM), 26 chemin de l'épitahe, 25030 Besançon Cedex, France

\* E-mail: [jlintymer@ens2m.fr](mailto:jlintymer@ens2m.fr)

<sup>b</sup> Institut FEMTO-ST, UMR CNRS 6174, Département CREST, 4 place Tharradin, BP 71427- 25211, Montbéliard cedex, France

<sup>c</sup> HE-ARC, Département Microtechnique et Optoélectronique, 7, avenue de l'hôtel de ville, 2400 Le Locle, Suisse.

Des films minces d'oxynitrides de titane ont été déposés par pulvérisation cathodique dc avec une injection pulsée de l'oxygène. Les pressions partielles d'argon et d'azote ont été gardées constante afin de maintenir le procédé en mode nitruré. Le principe de l'injection pulsée du gaz réactif O<sub>2</sub> (RGPP : Reactive Gas Pulsing Process) est d'introduire une quantité de gaz définie pendant un temps t<sub>ON</sub> donné (temps d'injection). En faisant varier le temps d'injection t<sub>ON</sub> et le temps de latence t<sub>OFF</sub> (temps de coupure) pendant une période T, la composition chimique des TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> peut être facilement contrôlée. Grâce à cette technique de débit pulsé, une large gamme de compositions chimiques peut être obtenues, dont nombreuses ne peuvent pas être atteintes par le procédé conventionnel. L'influence du rapport cyclique  $\alpha = t_{ON}/T$  sur les propriétés optiques des films est étudiée. En faisant varier la composition chimique de ces revêtements, des composés allant de couches opaques (TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> déposées avec un faible rapport cyclique) à des couches transparentes (par exemple TiO<sub>2</sub> obtenues pour des rapports cycliques proches de 1) peuvent être déposées. La transmission optique à 633 nm change de façon graduelle et contrôlée de 0% pour le TiN à 70% pour le TiO<sub>2</sub>. L'effet du rapport cyclique sur l'indice de réfraction et sur le coefficient d'extinction est aussi remarquable. L'indice de réfraction, mesuré à 633nm, augmente progressivement de 1,69 pour le TiN à 2,28 pour le TiO<sub>2</sub>, alors que le coefficient d'extinction chute de 1,36 à 0. La couleur des oxynitrides de titane est également mesurée dans l'espace des couleurs L\*a\*b\*. Elle est corrélée avec l'évolution de la composition chimique en fonction du rapport cyclique.

# DEPOTS D'ALLIAGE Fe-W PAR COPULVERISATION MAGNETRON.

**P. Plantin<sup>1</sup>, A.-L. Thomann<sup>1</sup>, P. Brault<sup>1</sup>, Th. Sauvage<sup>2</sup>, P.-O. Renault<sup>3</sup>, Ph. Goudeau<sup>3</sup>, S. Laaroussi<sup>4</sup>, B. Boubeker<sup>4</sup>.**

1. GREMI, CNRS-Université d'Orléans, UMR 6606, Polytech'Orléans BP6744 45067 Orléans cedex 2, France

2. CERI, CNRS, UPR 33, 3a avenue de la Férollerie 45071 Orléans cedex 2, France

3. LMP, CNRS-Université de Poitiers, UMR 6630, S2PMI BP 30172 86962 Futuroscope cedex, France

4. LCCM, Université Hassan II, km9 route d'El Jadida Oasis Casablanca, Maroc

Au GREMI, nous disposons d'un bâti de dépôt par pulvérisation magnétron, qui comporte trois cibles inclinées de 30° par rapport à la surface du substrat. Nous travaillons sur des dépôts réalisés sur des substrats de Fer (200 µm). Le substrat est rotatif afin d'assurer l'homogénéité du dépôt, il n'est pas refroidi. Les magnétrons peuvent fonctionner simultanément ou séparément.

Pour l'application que nous visons, les couches doivent présenter une bonne résistance thermique et mécanique sous irradiation électronique. C'est pourquoi nous avons choisi le tungstène (W), matériau réfractaire, ayant un bon coefficient de rétrodiffusion des électrons ( $\beta = 0.48$ ), ainsi que l'oxyde de fer (Fe) sous forme de magnétite ( $Fe_3O_4$ ) qui possède un excellent pouvoir émissif. Au cours des études précédentes, nous avons donc réalisé des dépôts bicouches de  $Fe_3O_4/W$ , pour lesquels, nous avons obtenu des bons résultats [1]. Nous avons alors décidé d'étudier la synthèse d'alliages Fe-W par co-pulvérisation afin de comparer leurs propriétés mécaniques et thermiques avec celles des bicouches.

Sur les premiers échantillons d'alliage synthétisés, un comportement "oscillant" de la composition des couches a été mis en évidence. La composition varie alternativement entre  $W_{0.65}Fe_{0.35}$  et  $W_{0.7}Fe_{0.3}$  sur des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nm.

Pour cette étude nouvelle étude, nous avons décidé de faire varier deux paramètres :

- Le temps de dépôt, car lors des premiers résultats ce comportement oscillant n'apparaissait que pour des temps de dépôt courts.
- La vitesse de rotation du substrat car dans la bibliographie il apparaît que ce paramètre joue un rôle sur l'obtention de couches pures nanométriques [2]. Ces couches sont formées à faible vitesse de rotation du substrat, dans le cas d'une géométrie plane des magnétrons.

Les couches obtenues sont analysées par trois techniques :

- Diffraction des Rayons-X (DRX) pour déterminer la structure cristalline
- Spectroscopie de Rétrodiffusion de Rutherford (RBS) pour connaître la composition et l'épaisseur des couches périodiques.
- Microscopie Électronique à Balayage (MEB) pour observer la morphologie dans le plan et en section transverse des dépôts.

Les premiers résultats nous ont montré que la vitesse de rotation est responsable du comportement oscillant de la composition et que pour des temps de dépôt longs, les oscillations de composition disparaissent.

[1] P. Plantin, A.-L. Thomann, P. Brault, B. Dumax, J. Mathias, Th. Sauvage and A. Pineau Study of deposition and post-oxidation of d.c. magnetron sputtered W-Fe bilayers, Surf. Coat. Technol., 200 : 408-412, 2005

[2] A. S. Ramos and M.T. Vieira Kinetics of the thin films Ti/Al multilayer  $\rightarrow$   $\square$ -TiAl, Surf. Coat. Technol., 200 : 326-329, 2005

# **ETUDES DES PROPRIETES STRUCTURALES, OPTIQUES ET ELECTRIQUES DE COUCHES MINCES DE ZNO DEPOSEES PAR EVAPORATION THERMIQUE.**

**N. Bouhssira<sup>a</sup>, S. Abed<sup>a</sup>, E. Tomasella<sup>b</sup>, J. Cellier<sup>b</sup>, A. Mosbah<sup>a,c</sup>, M.S. Aida<sup>a,\*</sup> and M. Jacquet<sup>b</sup>.**

a- Laboratoire de Couches Minces et Interfaces, Faculté des Sciences, Université de Constantine-25000 Constantine, Algérie.

b- Laboratoire des Matériaux Inorganiques, UMR CNRS 6002, Université Clermont-Ferrand (Blaise Pascal), 24 Avenue des Landais, 63177 Aubière cedex, France.

c- Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Farhat Abbas, 19000 Setif, Algérie.

**\*Auteur correspondant** : M.S. Aida, e-mail: aida\_salah@yahoo.fr. Fax: 214-4-923489.

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite car son gap optique est proche de 3,3 eV. En vertu de ses qualités, une attention toute particulière lui a été portée en tant qu'oxyde transparent conducteur ou matériau d'électrode pour des cellules solaires. Le but de ce travail a été d'élaborer des couches minces de ZnO par évaporation thermique et d'observer ensuite l'influence d'un traitement thermique sous air sur les propriétés structurales, optiques et électriques du dépôt. Pour ceci nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation telles que : la Spectroscopie de Rétrodiffusion Rutherford, la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-visible ou encore le suivi de caractéristiques courant-tension pour la détermination de la conductivité. Nous avons ainsi montré que les films déposés ne contiennent qu'une phase cristallisée correspondant à la structure hexagonale du zinc, qu'ils sont pauvres en oxygène, et qu'ils présentent une faible transmission optique. Le recuit du dépôt a provoqué l'augmentation de leur teneur en oxygène et l'apparition d'une phase cristallisée ZnO à 250°C. Il en résulte une diminution de la conductivité électrique et une augmentation de la transparence du film. Ces résultats sont discutés en fonction de la diminution des joints de grain mais aussi de la quantité et de la mobilité des porteurs de charge.

# MATERIAUX NANOCOMPOSITES : ELABORATION ET CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE BRILLOUIN

J. Eschbach<sup>1,2</sup>, D. Rouxel<sup>1,2</sup>, B. Vincent<sup>1,2</sup>, G. Peso<sup>1,2</sup>, J.K. Krüger<sup>1,3</sup>, O. Elmazria<sup>1,2</sup>, P. Alnot<sup>1,2</sup>.

(1) Laboratoire Européen de Recherche Universitaire : Saarland-Lorraine

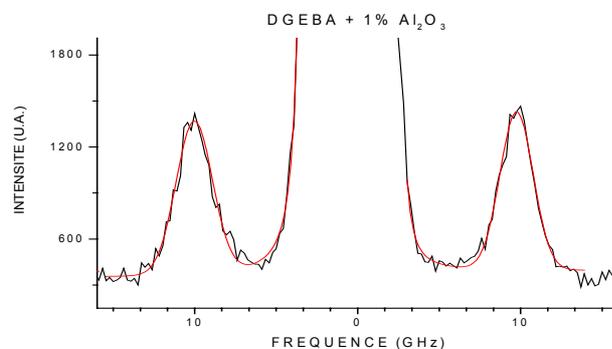
(2) Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, CNRS-UMR 7040, Université H. Poincaré, Nancy I, F-54506, France

(3) Fachrichtung 7.2, Experimentalphysik, Universität des Saarlandes, Bau 38, D-66041 Saarbrücken, Germany

Les matériaux composites connaissent un essor croissant et offrent une grande diversité d'applications dans des domaines aussi variés que la mécanique, l'électronique ou l'optique. L'objectif des travaux réalisés au sein du LPMIA - LERUSL est l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux composites réalisés à base de nanoparticules dans une matrice. En effet, les nanocomposites, de par l'augmentation exceptionnelle de l'interface entre les deux matériaux (nanoparticules et matrice) permettent d'obtenir une combinaison de propriétés a priori antagonistes, comme par exemple un module d'élasticité élevé et une grande ténacité. Les phénomènes physiques impliqués dans l'interaction entre les nanoparticules et leur matrice restent cependant mal connus.

Ces phénomènes physiques sont étudiés dans un premier temps avec des échantillons réalisés à base de nanoparticules dispersées dans une matrice de résine oligomère : le DGEBA (diglycidylether de bisphénol A). Les avantages de ce composé sont sa transparence, permettant les caractérisations optiques, et sa viscosité qui permet d'y insérer des nanopoudres. Dans un second temps, le durcisseur sera ajouté pour réaliser un polymère solide avec différentes teneurs en nanoparticules.

Les échantillons réalisés grâce à un disperseur de nanopoudres sont caractérisés principalement par spectrométrie Brillouin. Cette technique permet d'étudier, à travers la diffusion de la lumière d'un laser, les propriétés mécaniques des matériaux transparents ou semi-opaques. Le couplage entre la lumière et les modes de vibrations du réseau conduit à l'observation, dans le spectre de la lumière diffusée, des fréquences caractéristiques des phonons acoustiques, lesquels donnent accès à différentes grandeurs comme les constantes élastiques du matériau nanocomposite ou son indice optique.



spectre Brillouin de la lumière diffusée par le nanomatériau. On voit les phonons Stokes et anti-Stokes de chaque côté du pic Rayleigh central

## Etudes des interfaces dans les interconnexions cuivre

**P. Lamour<sup>1,2</sup>, P. Fioux<sup>1</sup>, M. Nardin<sup>1</sup>, M.-F. Vallat<sup>1</sup>, P.-H. Albarède<sup>2</sup>, A. Moriceau St-Joanis<sup>2</sup>, N. Mayet<sup>2</sup>, N. Moreaud<sup>2</sup>, J.-M. Pinvidic<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup> CNRS-ICSI, UPR 9069, 15 Rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse, Cedex, France

<sup>2</sup> Altis Semiconductor, 224 Bd John Kennedy, 91105 Corbeil Essonnes, Cedex, France

Les interconnexions cuivre sont constituées de différents niveaux de lignes de métal, appelées « lands ». Ces lignes de métal sont reliées verticalement entre elles par des trous remplis de métal, appelés « vias ». Le procédé « dual damascene » consiste à graver simultanément les lands et les vias dans l'isolant pour ensuite les remplir de cuivre. Un des paramètres clé est la jonction entre le cuivre et l'isolant. Cette jonction est assurée généralement par une barrière à base de tantale déposée sur l'isolant. Cette barrière, dite conductrice, empêche la migration du cuivre dans l'isolant, tout en offrant, a priori, une bonne adhérence au cuivre déposé par-dessus. L'empilement multicouche isolant/barrière conductrice/cuivre pose cependant de nombreux problèmes physiques, chimiques et mécaniques, notamment aux interfaces entre les matériaux.

La compréhension et la maîtrise des mécanismes interfaciaux présents dans les interconnexions cuivre actuelles, et notamment de l'adhérence entre les multicouches isolant/barrière conductrice/cuivre, sont des conditions nécessaires au développement de nouveaux systèmes de puces électroniques. C'est l'objectif principal de la présente étude.

La procédure standard développée au cours de cette étude consiste à remplacer la structure complexe 3D par des empilements plans. L'empilement le plus complet élaboré est une combinaison de couches minces de silicium, d'oxyde et nitrure de silicium, de tantale et cuivre. Leur caractérisation est faite en deux étapes: caractérisation de surface des différents dépôts par AFM, XRD, XPS ; étude de l'adhérence par pelage, puis analyse des faciès de rupture par AFM, XPS et mouillabilité.

Nous présentons les résultats comparatifs de 2 procédés (I et II) différents de dépôts de la barrière conductrice. L'étude de surface des échantillons a permis d'obtenir des données expérimentales de référence. En particulier, les analyses XPS ont montré que la barrière conductrice du procédé II est beaucoup plus concentrée en azote (~50% at.) que celle du procédé I (~20% at.). En ce qui concerne les mesures d'adhérence, elles ont été effectuées à l'aide du test de pelage adapté aux films minces durs. Le test de pelage consiste à pouvoir initier et propager une fissure dans un empilement de largeur constante. Les films durs étudiés n'étant pas sujets à la délamination spontanée, un film de colle époxy flexible permet de propager la fissure sans endommagement du substrat de silicium et de la bande pelée. L'interface faible a pu être identifiée : c'est l'interface isolant/barrière conductrice. Des valeurs fiables et reproductibles de l'énergie de rupture (G) au voisinage de cette interface ont ainsi été obtenues. Elles permettent de distinguer nettement les deux procédés. Le procédé I induit une délamination quasi-spontanée ( $G \sim 50 \text{ J/m}^2$ ) alors que le procédé II est 4 fois plus résistant. L'analyse précise de la localisation de rupture par spectroscopies XPS et Auger a mis en évidence l'influence de la teneur en azote dans la barrière conductrice sur l'énergie de pelage. La résistance plus élevée observée pour le procédé II a été attribuée à une meilleure incorporation d'azote dans la barrière conductrice.

Pour essayer de faire le lien entre les tests de pelage sur échantillons plans et le procédé industriel réel avec des vias, une analyse HRTEM et XEDS-STEM dans les vias en vue plane ainsi que de la propagation de fissure dans de tels systèmes complexes est en cours.

Dans les interconnexions cuivre, la faiblesse de l'interface isolant/barrière conductrice a été caractérisée et mesurée, confirmant ainsi les résultats de la littérature avec d'autres barrières conductrices (Ta, TiN), le paramètre clé étant a priori la teneur en azote dans la barrière conductrice. Ces analyses effectuées sur dépôts plans semblent être confirmés par des mesures sur les interfaces réelles dans les vias.

# ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF NANO CRYSTALLIZED ALUMINUM NITRIDE THIN FILMS.

**P. Renard, T. Easwarakhanthan, J. Ghanbaja, V. Brien, , D. Genève, P. Pigeat.**

*Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, UMR 7040*

*Université Henri Poincaré Nancy 1, Faculté des Sciences et Techniques, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 239, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France*

La nano structuration des matériaux peut leur conférer des propriétés physiques nouvelles. En particulier, de grands espoirs sont fondés sur la nano structuration des nitrures diélectriques III-V. Parmi ces diélectriques, le nitrure d'aluminium (AlN) est un composé de structure Würtzite qui possède de nombreuses propriétés intéressantes pour diverses applications piézoélectriques et optoélectroniques. On peut noter en particulier les propriétés suivantes: un haut point de fusion (3273 K), une grande conductivité thermique ( $320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à 300 K), une large bande interdite de 6.2eV, une

vitesse de propagation du son importante ( $9 \text{ kms}^{-1}$ ) et des propriétés piézoélectriques intéressantes pour des applications qui mettent en jeu les ondes acoustiques de surface (SAW). Obtenir une nano structuration du composé AlN sur des épaisseurs de film techniquement utilisables est un challenge technologique.

L'étude présentée ici décrit une méthode pour obtenir des films minces d'AlN nano cristallisés par une technique de dépôt PVD magnétron RF dans une enceinte UHV conçue à cet effet. Des échantillons types, de 1000 nm d'épaisseur réalisés à température ambiante sur substrat silicium, à très faible pression de gaz plasmagène ( $\text{N}_2 + \text{Ar} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ torr}$ ) et à faible puissance RF (100W), sont alors caractérisés :

\*Par microscopie électronique à transmission (MET) pour décrire la structure cristalline du matériau.

\*Par microsonde Auger à balayage (AES) pour identifier le profil de concentration des éléments chimiques sur toute l'épaisseur des films.

\*Par ellipsométrie spectroscopique (VIS). Ces mesures d'ellipsométrie montrent sur nos échantillons l'existence d'une couche d'oxyde superficielle ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), d'une épaisseur de l'ordre de 30 nm confirmée par AES. La valeur de l'indice de réfraction du film AlN proprement dit est alors calculée comprise entre 2.01 [pour  $\lambda = 290\text{nm}$ ] et 1.88 [pour  $\lambda = 615 \text{ nm}$ ]. On montrera que ces valeurs sont en accord avec les valeurs citées par la littérature pour le type de cristallographie observée sur nos échantillons par microscopie électronique.

\*Par mesure de résistivité sous vide à différentes températures T ( $25^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$ ). On montre que ces échantillons, qui ont été obtenus à des vitesses de dépôt extrêmement faibles et qui contiennent néanmoins des taux d'oxygène inférieur à 4% présentent des mesures électriques qui en fonction de  $1/T$  font apparaître des valeurs d'énergie d'activation  $E_a$  comprises entre 0,5 et 0,8 eV. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que les valeurs enregistrées ( $E_a = 2.2 \text{ eV}$ ) sur des échantillons d'AlN macro cristallisés de manière colonnaire et obtenus par le même procédé pour des paramètres de fonctionnement plus classiques (grande vitesse de dépôt, température élevées). Ces faibles valeurs de l'énergie d'activation semblent dues à la nanostructuration des films AlN réalisés ici. Ce résultat confirme ce qui était soupçonné par de nombreux auteurs attribuant jusqu'ici ces faibles valeurs à d'éventuels défauts de structure ou à une mauvaise qualité de cristallisation.

# **UNE EVOLUTION DE L'ELLIPSOMETRIE, LA MESURE DE LA MATRICE DE MUELLER POUR LA CARACTERISATION DE COUCHES MINCES. EXPOSES DES PRINCIPES ET EXEMPLES D'APPLICATIONS À L'ETUDE DE STRUCTURES ANISOTROPES**

**M. Stchakovsky<sup>1</sup>, C. Eypert<sup>1</sup>, A. de Martino<sup>2</sup> and R. Ossikovski<sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>HORIBA JOBIN YVON S.A.S. Thin Film Division, 5 avenue Arago, 91380 Chilly-Mazarin, France

<sup>2</sup>Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, France.

Depuis une vingtaine d'années, l'ellipsométrie est une méthode optique utilisée couramment pour l'analyse des matériaux en couches minces. Elle s'applique à une large variété de domaines comme la microélectronique la métallurgie ou la biologie. Utilisée au début dans les étapes de recherche la méthode est dorénavant aussi bien rencontrée dans le contexte des contrôles de production industriels.

L'utilisation classique de l'ellipsométrie postule une conservation après réflexion des états de polarisation incidents sur les échantillons. Cette hypothèse n'est pas toujours valable, par exemple dans le cas d'échantillons aux propriétés anisotropes, orientés de manière quelconque. L'étude de tels phénomènes a ouvert un actif champ de recherche instrumentale autour de l'ellipsométrie généralisée. Cette technique permet la détermination complète de la matrice de Mueller d'un échantillon.

Nous présenterons

- des principes de l'ellipsométrie généralisée
- la description d'un ellipsomètre de Mueller
- l'application de la technique à l'étude de réseaux 1D sur Silicium et de matériaux polymères biréfringents

## **PREPARATION ET CARACTERISATION D'UN DEPOT COMPOSITE Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ELECTRODEPOSE.**

**H. Ben Temam<sup>a</sup>, L. Zeroual<sup>b</sup>, W. Harzallah<sup>c</sup>, A. Chala<sup>c</sup> et S. Rahmane<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> Département de Chimie Industrielle, Université de Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie, courriel : ha\_bentemam@yahoo.fr

<sup>b</sup> Département de Génie des procédés, Université de Sétif, 19000 Sétif, Algérie.

<sup>c</sup> Département de Physique, Université de Biskra, BP 145 RP, 07000 Biskra, Algérie.

### **Résumé**

En raison de leur grande souplesse et qui connaissent un développement croissant, Les dépôts composites électrodéposés sont très employés grâce aux propriétés particulières qui leur sont conférées par l'incorporation des particules solides.

Notre étude porte sur la préparation et la caractérisation d'un dépôt de nickel électrodéposé et une codéposition de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à partir d'un bain de chlorure de nickel sur des substrats d'acier préalablement traités. Les techniques utilisées en préparation de surface sont : le polissage, le décapage, le dégraissage électrolytique suivi de rinçage par l'eau bi-distillée.

Des tests de caractérisation tels que: la qualité d'adhérence, la tenue à la corrosion dans l'eau de mer, la microdureté Vickers, la diffraction des rayons X, la microscopie optique, la morphologie par microscopie électronique à balayage suivie d'une microanalyse (EDS) montrent que, les revêtements préparés ont une très bonne adhérence, résistent mieux à la corrosion, une bonne dureté et une morphologie homogène et compacte et qui présente un haut degré de codéposition de particules incorporées dans la matrice de nickel.

**Mots clés :** Electrodeposition ; corrosion ; microdureté ; morphologie.

# Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de germanium

*M.Ardyanian, H.Rinnert, M.Vergnat*

*Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté des Sciences et Techniques,  
Université Henri Poincaré Nancy 1, B.P. 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy cedex.*

La découverte de la luminescence dans le silicium poreux, qui émet de la lumière visible avec un rendement élevé, a relancé l'étude intensive des matériaux comprenant des nanocristaux de Si ou de Ge dans un isolant ou des multicouches de type Si/SiO<sub>2</sub>. Ces matériaux présentent un intérêt du point de vue fondamental et appliqué. En effet, l'émission de lumière à partir d'un matériau semiconducteur à gap indirect n'est pas bien comprise, même si la luminescence est généralement attribuée à un phénomène de confinement quantique dans des particules de taille nanométrique. De plus, ces matériaux, préparés avec une technologie compatible avec celle de la microélectronique, peuvent être utilisés pour de nombreuses applications technologiques dans le domaine de l'affichage et du couplage micro-optoélectronique.

Nous avons récemment étudié les caractéristiques structurales et optiques d'agrégats de silicium obtenus par démixtion au cours de recuits thermiques d'un film de SiO qui se transforme en Si et SiO<sub>2</sub> [1]. L'objet de ce travail est l'étude des films d'oxyde de germanium. Des films d'épaisseur 200 nm ont donc été préparés par évaporation de GeO<sub>2</sub>, à l'aide d'un canon à électrons, sous une pression de  $4 \times 10^{-6}$  Torr. La température des substrats de silicium était de 100°C. Les films ont ensuite été recuits à des températures T allant jusqu'à 600°C. La structure des films a été caractérisée par spectrométrie d'absorption infrarouge et par spectrométrie Raman.

Les spectres d'absorption infrarouge (Fig.1) montrent une bande d'absorption importante dont la position se déplace de 837 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon non recuit vers 879 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon recuit à 600°C. Cette bande, qui correspond aux vibrations des liaisons Ge-O-Ge, présente un comportement tout-à-fait comparable à celui de la bande des groupements Si-O-Si dans les alliages d'oxyde de silicium, qui se déplace de 995 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon SiO non recuit à 1072 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon recuit à 950°C, cette évolution étant liée à la démixtion des alliages.

Les spectres Raman (Fig. 2) évoluent avec la température de recuit. Pour T = 400°C, les spectres montrent les pics du substrat de silicium. Pour T = 500°C, on observe une bande à 280 cm<sup>-1</sup> qui correspond à l'apparition de germanium amorphe. Pour T = 600°C, cette bande devient très fine et se décale vers 300 cm<sup>-1</sup>. Cette évolution, comparable à celle observée dans les oxydes de silicium, correspond à la cristallisation des grains de germanium.

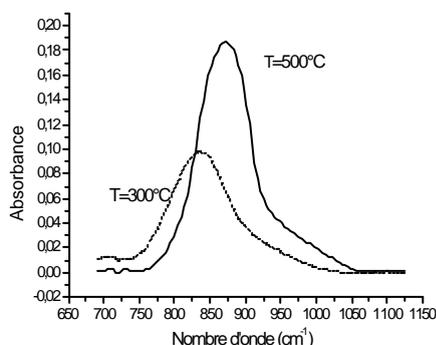


Fig. 1 : Spectres d'absorption infrarouge de films recuits à la température T.

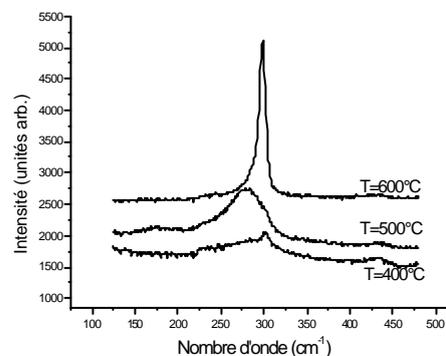


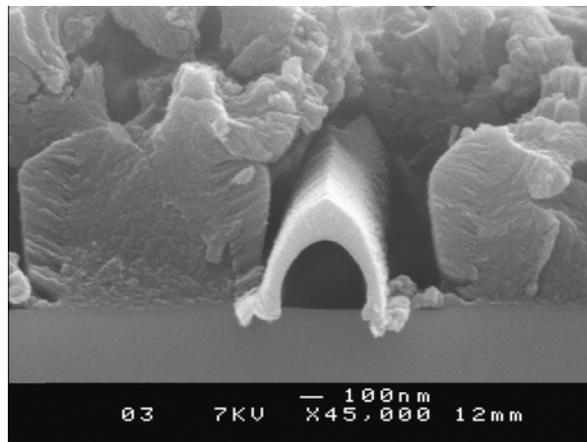
Fig. 2 : Spectres Raman de films recuits à la température T.

# CONTROLE DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS DES COUCHES MINCES DE MOCR ET CARBONE PAR PULVERISATION MAGNETRON IONISEE

**J. Tranchant, B. Angleraud, P.Y. Tessier, M.P. Besland, A. Djouadi, J.P. Landesman,**  
Laboratoire des Plasmas et Couches Minces, Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502-  
CNRS, Université de Nantes, 44322 Nantes Cedex 3 France.

Ce travail porte sur le contrôle des contraintes intrinsèques dans des couches minces de MoCr et de carbone élaborées par pulvérisation magnétron ionisée, dans le cadre de la réalisation de micro-objets par ingénierie de contraintes. Cette méthode de dépôt originale (pulvérisation magnétron utilisant un plasma secondaire créé par une spire métallique excitée en radio-fréquence (13.56MHz)) permet d'augmenter de manière significative le taux d'ionisation par rapport à un système de pulvérisation magnétron conventionnel. En effet le plasma secondaire créé à proximité de l'antenne permet d'ioniser les espèces pulvérisées [1, 2].

Lorsque l'on fait varier les paramètres expérimentaux (pression d'argon, puissance r.f. sur l'antenne et puissance sur la cible magnétron), l'énergie des ions ainsi que leur flux peuvent être considérablement modifiés. Ainsi, il est possible d'agir sur la composition des films, la vitesse de dépôt, la microstructure et les contraintes résiduelles dans les films déposés. Ces résultats sur les contraintes permettent en particulier d'élaborer des micro-objets par ingénierie de contraintes tels que des micro-ressorts ou des micro-canaux (voir fig.1).



*Fig. 1. Exemple d'un micro-canal de carbone élaboré sous contraintes dans des tranchées de résine d'1  $\mu\text{m}$*

- [1] B. Angleraud, N. Mubumbila, P.Y. Tessier, *Diamond and Related Materials* 12, 1093 (2003)  
[2] B. Angleraud, P.Y. Tessier, *Surface Coat. Technol.* 180-181, 59 (2004).

# FILMS A-SiC:H A FAIBLE COEFFICIENT DE FROTTEMENT ELABORES SUR ALLIAGE DE TITANE PAR PACVD MICRO-ONDE

M.Joinet<sup>1</sup>, L.Thomas<sup>2</sup>, V.Lucas<sup>1</sup>, F.Teyssandier<sup>2</sup>

<sup>1</sup>EADS/CCR, Suresnes, France - <sup>2</sup>CNRS – PROMES, Perpignan, France

Les films durs à base de carbone et silicium présentent un intérêt industriel pour des applications usure/frottement à haute température. Dans cette étude, des dépôts a-SiC:H riches en carbone ont été élaborés pour des usages aéronautiques. Dépendant des conditions d'élaboration, leur dureté peut atteindre 20 GPa. Par ailleurs, des coefficients de frottement vis-à-vis d'un antagoniste en acier inférieur à 0.1 ont été obtenus ( $\mu = 0.06$ , taux d'usure  $< 2.10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$  sous air). De tels films (Si/C # 0.65) ont été réalisés sur alliage de Titane à température modérée dans un dispositif dual à excitation micro-onde couplée à une polarisation basse fréquence ( $\square = 2.45 \text{ GHz} / 50 \text{ KHz}$ ) à partir de la décomposition du tétraméthylsilane (TMS).

Spécifiquement pour les alliages du Titane, l'adhérence des films doit être considérablement améliorée. Afin d'augmenter celle-ci, les travaux sont focalisés sur la réalisation d'une zone interfaciale entre film et substrat. Ainsi, différents pré-traitements de surface – décapage plasma, nitruration – ont été étudiés en agissant sur les conditions opératoires du procédé. Comme le révèlent les essais de scratch-test de films identiques élaborés sur différents substrats pré-traités, l'adhérence des couches peut être considérablement augmentée. Les variations d'adhérence observées sont discutées au regard des analyses de l'interface film/substrat. La nature des dégâts apparaissant lors des tests de rayure est corrélée avec les résultats de profils SIMS, de morphologie de sections de trace, et de nanoindentation réalisée sur les substrats pré-traités avant dépôt.

Finalement, afin d'illustrer l'intérêt tribologique des films, des tests de frottement alternatif sont présentés avant et après traitements thermiques des films. Des analyses de surface de ces couches ( $\mu\text{XPS}$ , SIMS, EDS), ainsi que des transferts après frottement, leur sont couplées.

**Mots clé :** Diamond-Like Carbon, a-SiC:H, adhérence, tribologie

# **ELABORATION DE REVETEMENTS A PROPRIETES TRIBOLOGIQUES AMELIOREES POUR LA REDUCTION DES FROTTEMENTS.**

**A. Stihle<sup>1</sup>, N. Allain<sup>1</sup>, H. Liao<sup>1</sup>, P. Bertrand<sup>1</sup>, S. Kenzari<sup>2</sup>, S. Lamy<sup>1</sup>, C. Coddet<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 90010 Belfort Cedex, France*

*<sup>2</sup>Laboratoire de Science et Génie des Matériaux et de Métallurgie, (UMR7584 CNRS-INPL), Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy, France*

L'utilisation de revêtement est aujourd'hui une technique courante pour donner à des matériaux de structure des propriétés physiques ou chimiques supplémentaires concernant leur interface avec l'environnement d'utilisation donné. Les revêtements élaborés lors de cette étude ont pour objectif de présenter des propriétés tribologiques améliorées.

Nous présenterons l'élaboration de revêtements minces quasicristallins AlCuFeB, élaborés par pulvérisation cathodique magnétron à partir d'une cible réalisée par projection thermique (plasma d'arc soufflé). Ces revêtements ont été caractérisés par diffraction des rayons X afin de contrôler leur structure. Les caractéristiques mécaniques et tribologiques des revêtements ont été étudiées par des tests de frottement de type bille 100C6 sur disques revêtus. Par la suite des revêtements intermétalliques seront réalisés, en insérant des pastilles de métal sur la cible, car il a été montré que l'ajout d'une phase ductile améliore le comportement en usure des revêtements [1].

[1] : D.J. Sordelet , M.F. Besser , J.L. Logsdon - Materials Science and Engineering A255 (1998) 54–65 - Abrasive wear behavior of Al–Cu–Fe quasicrystalline composite coatings

# Nitruration assistée par plasma de l'alliage FeAl40 grade 3 pour l'allègement des structures

**L. Hericher, T. Czerwiec, H. Michel**

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (UMR 7570)

Ecole des Mines, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.

E-mail: [Thierry.Czerwiec@mines.inpl-nancy.fr](mailto:Thierry.Czerwiec@mines.inpl-nancy.fr)

La faible densité et la résistance mécanique élevée de l'alliage FeAl40 Grade 3 développé par le CEA en font un bon candidat en vue de l'allègement de pièces aéronautiques et automobiles. Cependant, les propriétés de surface de cet alliage limitent son développement industriel. Un traitement thermochimique de nitruration assistée par plasma a été envisagé pour remédier à ce problème.

Dans cette communication, nous présenterons les premiers résultats obtenus d'un tel traitement obtenu sur cet alliage. Nous montrons qu'une couche de diffusion apparaît pour des traitements réalisés à des températures supérieures ou égales à 400°C. Sous l'influence de ce traitement, le matériau, initialement à l'équilibre en phase ordonnée  $B_2$ , se décompose alors sur les premiers microns en  $B_2$ ,  $\alpha$ , et nitrures (de fer et d'aluminium). La précipitation de nitrures d'aluminium dans la couche nitrurée se traduit par une augmentation très significative de la dureté superficielle (environ 1200  $Hv_{0.5}$  au lieu de 350 $Hv_{0.5}$  pour l'alliage sans traitement).

Enfin, des filiations de structure ont été réalisées par diffraction des rayons X en transmission (ESRF). Celles-ci permettent de faire apparaître deux couches distinctes: une première à la surface, riche en nitrure de fer d'une faible épaisseur et une seconde riche en nitrure d'aluminium formant le reste de la couche nitrurée. Les premières observations semblent montrer que seule la couche riche en nitrure d'aluminium est à l'origine de l'augmentation de dureté observé.

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ALFA (Développement des applications de l'alliage fer-aluminium) du Réseau National Matériaux et Procédés (RNMP) est soutenu par le ministère de la recherche.

# NOUVELLES ELECTRODES COMPOSITES LSM/YSZ POUR SOFC

Agnès Princivalle<sup>1</sup>, Elisabeth Djurado<sup>2</sup>

<sup>1</sup> LEPMI 38402 St Martin d'Hères tél. 33 (0)4 76 82 66 84 - email [Agnès.Princivalle@lepmi.inpg.fr](mailto:Agnès.Princivalle@lepmi.inpg.fr)

<sup>2</sup> LEPMI 38402 St Martin d'Hères tél. 33 (0)4 76 82 66 84 - email [Elisabeth.Djurado@lepmi.inpg.fr](mailto:Elisabeth.Djurado@lepmi.inpg.fr)

Un des objectifs majeurs des recherches effectuées dans le domaine des piles à combustibles à électrolyte solide (SOFC), est de parvenir à diminuer leur température de fonctionnement (i.e. : passer de 1000°C à 700°C). Cette diminution de température permettrait d'augmenter la durée de vie des SOFC en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces et d'abaisser leur coût de fabrication et de fonctionnement. Néanmoins, la réduction de la température s'accompagne d'une baisse des performances de la pile à cause, notamment, d'une augmentation des surtensions aux électrodes. Afin de diminuer ces surtensions, deux directions de recherche sont suggérées dans la littérature : (i) soit optimiser la microstructure d'un composite en couche épaisse<sup>i</sup>, (ii) soit remplacer le conducteur électronique pure constitutif de la cathode par un conducteur mixte<sup>ii,iii</sup>.

Dans ce travail nous avons choisi de réaliser une cathode volumique à partir des matériaux classiques : électrode composite constituée d'un mélange poreux d'un électrolyte (YSZ) et d'un conducteur électronique (LSM). L'addition de YSZ dans la cathode de LSM améliore l'adhésion avec l'électrolyte (YSZ) et élargit considérablement l'aire de contact triple, où sont en contact le gaz, l'électrode et l'électrolyte<sup>iv</sup>. Pour y parvenir, nous développons une nouvelle technique de synthèse, unique en France à notre connaissance, la technique d'atomisation électrostatique (ou Electrostatic Spray Deposition : ESD). Cette technique consiste à pulvériser, par application d'une haute tension (entre une aiguille et le substrat), des solutions de précurseurs en direction du substrat chauffé.

Notre étude s'est focalisée sur la préparation de couches composites [(La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.95</sub>MnO<sub>3-δ</sub> et (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.08</sub> notée LSM/YSZ] de microstructures variées. L'influence des paramètres de la technique ESD sur la porosité du film a été étudiée. La morphologie des couches déposées est surtout influencée par la température de dépôt, par le débit de la solution des précurseurs et par la distance aiguille substrat. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que seules les phases hexagonale de LSM et cubique de YSZ sont formées dans la cathode composite LSM/YSZ après traitement thermique à 800°C sans aucune phase secondaire néfaste. Cette étude d'optimisation de la microstructure d'une cathode non plus en multicouches mais en une seule couche à gradients est une étude originale et constitue un apport important à l'heure actuelle dans le domaine des SOFCs.

Références :

---

i P. Holtappels, C. Bagger, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 41-48.

ii M.J.L. Østergård, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, Electrochimica Acta 40(12) (1995) 1971-1981.

iii Wang S.; Jiang Y.; Zhang Y.; Yan J.; Li W. Solid State Ionics 1998, 113-115, 291.

iv S. Wang, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Yan, W. Li, Solid State Ionics 113-115 (1998) 291-303

# **ETUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE D'ARGENTURES PROTEGEES PAR UN FILM DIELECTRIQUE.**

**Frédéric Sabary, Vincent Griveau, Corinne Marcel, D. Marteau**

Commissariat à l'Energie Atomique, Centre du Ripault, BP 16, 37260 Monts, France

Des réflecteurs en argent protégés par un film diélectrique sont déposés en Phase Vapeur sur des substrats en inox pour obtenir une forte réflectivité dans le visible. Nous nous intéressons au vieillissement de ces réflecteurs et à leur durée de vie dans leur environnement de travail.

Des mesures par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) sont utilisées pour tester la résistance à la corrosion apportée par la couche de protection. Un circuit électrique équivalent permet de modéliser le revêtement. Nous avons comparé plusieurs matériaux diélectriques et différentes techniques de dépôt (évaporation par faisceau d'électrons, pulvérisation magnétron) et fait varier les conditions de dépôt associées. Nous comparons les résultats avec des expériences de vieillissement accéléré en vue d'établir une corrélation avec les expériences EIS.

# FONCTIONNALISATION DE SURFACE DE FILMS MINCES DE TYPE POLYSILOXANE POUR UNE ADHÉSION LOCALISÉE DE SUBSTANCES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES.

**Borella M.<sup>†</sup>, Plissonnier M.<sup>†</sup>, Glade N.<sup>†</sup> et Belmonte T.<sup>‡</sup>**

<sup>†</sup>Laboratoire des Technologies des Microsources d'Énergie (LTME), CEA Grenoble, France.

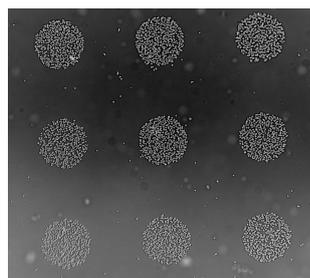
<sup>†</sup>Service des Technologies et Composants pour l'Opto-électronique (STCO), CEA Grenoble, France.

<sup>‡</sup>Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS), CNRS UMR 7570 Nancy, France.

De nombreux dispositifs nécessitent pour leur fabrication ou leur application la localisation de diverses substances chimiques ou biologiques. Nous étudions dans ce travail une solution alternative très simple permettant d'obtenir une fonctionnalisation localisée de la surface.

Le principe consiste à créer des sites hydrophiles localisés dans une matrice hydrophobe. Pour cela, nous utilisons les propriétés de films minces de type *polysiloxane* obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à partir d'un composé organosilicié cyclique. Ces matériaux ont une composition complexe ( $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ) et présentent une énergie de surface faible, voisine de  $20 \text{ mN.m}^{-1}$ . Avec une exposition UV-ozone ou plasma hélium, il est possible de former un composé de type silice ( $\text{SiO}_x$ ) à l'extrême surface du film mince. Ce matériau, ainsi obtenu, présente une énergie de surface pouvant atteindre  $65 \text{ mN.m}^{-1}$ . Avec une telle différence d'énergie de surface, il est possible de localiser, par simple trempage ou spin-on coating, des substances dans les zones traitées de la surface.

Cependant, il est nécessaire d'adapter correctement le traitement à la substance devant être localisée. Nous étudions donc ici l'effet des post-traitements sur les propriétés de surface et de volume de revêtements de 30 nm d'épaisseur (énergie de surface, ellipsométrie, AFM, FTIR et XPS). Ainsi, il est possible de mettre en évidence différents modes et régimes de fonctionnement. Dans le cas d'une exposition à un plasma d'hélium, la couche se contracte pendant les premiers instants puis voit rapidement son épaisseur augmenter avec le temps de traitement jusqu'à plus de 220% ! A l'opposé, le traitement UV-ozone montre une contraction volumique et/ou une gravure du film jusqu'à 60% de son épaisseur originale. Le traitement par plasma engendre une modification de la topologie de surface alors que rien de semblable ne se produit dans le cas du traitement UV. Les traitements provoquent un changement important de la stoechiométrie en surface. L'exposition plasma laisse dans la couche une certaine quantité de carbone alors que le traitement UV oxyde totalement le silicium du dépôt. Pourtant, du point de vue de l'hydrophilie, le traitement plasma est très efficace dès les tout premiers instants de traitement alors que le traitement UV, non. Ceci peut certainement s'expliquer par la modification de la morphologie de surface du dépôt engendrée par le traitement plasma.



Photographie : Culture localisée de cellules CHO dans des spots fonctionnalisés de  $500 \mu\text{m}$  de diamètre.

Ce procédé présente de nombreux avantages : il est simple, peu coûteux, très efficace et les dispositifs ainsi conçus sont réutilisables si besoin est. Une très grande variété de géométrie est envisageable. En terme d'applications potentielles, nous avons démontré la faisabilité du procédé pour localiser un grand nombre de solutions aqueuses, du Nafion<sup>®</sup>, diverses résines photo-sensibles, diverses résines conductrices et enfin la croissance de cellules vivantes.

# TRANSITIONS OPTIQUES INDUITES PAR HYDRURATION DE FILMS MINCES METALLIQUES: APPLICATION A LA DETECTION D'HYDROGENE.

**Mathieu Pasturel, M. Slaman, H. Schreuders, B. Dam et R. Griessen**

*Condensed Matter Physics, Vrije Universiteit Amsterdam, Pays-Bas*

La transition vers une société basée sur le vecteur énergétique hydrogène va nécessiter le développement de nombreuses infrastructures. Un effort important sur la sécurité devra être accompli, compte-tenu des conditions d'explosion de ce gaz dans l'air (en mélange de 4 à 75 % en volume à 293 K). Dans ce contexte, le développement de nouveaux détecteurs d'hydrogène est indispensable.

L'utilisation de détecteurs à fibres optiques [1] permettrait à la fois d'éviter la présence de contacts électriques (source éventuelle d'ignition) sur la sonde et une diminution du coût de l'installation [2].

Les « switchable mirrors » [3] peuvent être des matériaux potentiels pour ce type de détecteurs. Ce terme désigne des films minces métalliques (RE = terre rare, Mg-RE, Mg-TM) qui, exposés à une pression d'hydrogène, subissent une transition métal  $\rightleftharpoons$  semi-conducteur lors de la formation de leurs hydrures. Cette transition électronique s'accompagne d'une transition optique d'un état réfléchissant à un état transparent. Le contraste entre ces deux états peut être très important (jusqu'à 80 % en réflexion absolue dans le cas de Mg  $\rightleftharpoons$  MgH<sub>2</sub> [4]), d'où leur intérêt pour cette application.

Les résultats obtenus sur différents types de « switchable mirrors », préparés par pulvérisation cathodique, seront exposés. L'étude des propriétés optiques et électriques sera notamment présentée. Enfin, les cinétiques d'hydruration et le comportement en cyclage permettront de conclure sur l'aptitude à la détection d'hydrogène de ces films minces.

[1] S. Sekimoto, H. Nakagawa, S. Okazaki, F. Fukuda, S. Asakura, T. Shigemori, S. Takahashi, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 66 (2000) 142.

[2] J.R. Pitts, P. Liu, S.H. Lee, C.E. Tracy, R.D. Smith, C. Salter, *Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review*, NREL / CP-570-28890.

[3] J.N. Huiberts, R. Griessen, J.H. Rector, R.J. Wijngaarden, J.P. Dekker, D.G. de Groot, N.J. Koeman, *Nature*, 380 (1996) 231.

[4] J. Isidorsson, I.A.M.E. Giebels, H. Arwin, R. Griessen, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 115112.

# DEVELOPPEMENT D'UN NOUVEAU TYPE DE MATERIAUX POUR ANODE DE MICRO-BATTERIES EN COUCHE MINCES

**B. Laforge<sup>1</sup>, R. Salot<sup>1</sup>, A. Billard<sup>2</sup>, H. Boucher<sup>1</sup>, S. Bancel<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> CEA-Grenoble – DRT/DTEN/STN/LTME -17, rue des martyrs – 38054 Grenoble cedex 09

<sup>2</sup> Laboratoire de Science et Génie des Surfaces - Ecole des Mines – Parc de Saurupt – F 54042 Nancy cedex

[laforgebe@chartreuse.cea.fr](mailto:laforgebe@chartreuse.cea.fr)

Suite à l'essor du marché de l'électronique portable, une demande de plus en plus forte de micro-sources d'énergie permettant l'alimentation de  $\mu$ systèmes s'est faite ressentir ces dernières années [1,2]. La dernière génération d'équipement électronique requiert des batteries facilement miniaturisables en vue d'une intégration sur des microcomposants. Ainsi l'élaboration de  $\mu$ -sources sur circuits intégrés revêt un rôle important dans le développement des micro-systèmes électromécaniques (MEMS) ou des cartes à puces sécurisées par exemple.

De nombreux matériaux ont déjà été testés en tant qu'électrodes positives et négatives. Le lithium métallique est le matériau le plus fréquemment rencontré comme anode de microbatteries [3]. Cependant son point de fusion bas (181°C), sa réactivité avec l'humidité, l'oxygène et l'azote limite ses applications et son utilisation industrielle [4,5]. Ainsi le remplacement du lithium par un matériau d'électrode négative alternatif ayant une meilleure stabilité chimique et thermique permettrait d'outrepasser les limitations actuelles des batteries en couches minces.

Les éléments du groupe IV (Si, Ge, Sn, Pb) combinés avec le lithium possèdent les capacités théoriques massiques les plus élevées. Le silicium, qui peut insérer jusqu'à 4,4 atomes de Li par Si, a été très étudié. Mais sa forte expansion volumique durant l'insertion du Li qui conduit à une chute de ces performances électrochimiques au cours des cycles limite son utilisation comme anode pour des batteries classiques. En revanche, les résultats en couche mince sont satisfaisants. Bien que le système Li-Ge possède une capacité massique de 1.6 Ah/g (soit 40% de celle de Li-Si), le germanium peut insérer autant de Li que le silicium ( $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ ). Ainsi sa capacité surfacique, qui est un paramètre plus intéressant pour les applications tout solide, est équivalente. De plus, le lithium possède un coefficient de diffusion dans le Ge plus élevé d'environ 15 fois que dans le Si ( $2,14 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour Ge et  $1,47 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour Si à 360°C) [6]. Pour cela le germanium peut s'avérer être un bon candidat comme électrode négative pour les batteries au lithium.

Dans ce travail, nous présenterons les caractérisations physico-chimiques des dépôts de Ge réalisés par pulvérisation cathodique en mode radiofréquence. Les films ainsi élaborés ont ensuite été montés dans des cellules test en électrolyte liquide avec du Li métallique afin d'estimer leurs performances électrochimiques.

---

## Références

[1] S.D. Jones, J.R. Akridge, Solid State Ionics, Vol. 53-56, Part 1, p.628 (1992)

[2] J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and Xiaohua Yu, Solid State Ionics, Vol. 70-71, Part 1, p.619 (1994)

[3] J. B. Bates, U.S. Patent : US5612152 (1997)

[4] N.J. Dudney, B. J. Neudecker, J. B. Bates, J. Electrochem. Soc. 147 (2), p.517 (2000)

[5] B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, J. B. Bates, J. Power Sources 81-82, p.27 (1999)

[6] C.S. Fuller, J.C. Severiens, Phys. Rev. 96, p.21 (1954)

# **SYNTHESE PAR CO-PULVERISATION CATHODIQUE ET CARACTERISATION DE REVETEMENTS DE MANGANITE DE LANTANE**

**E. Seminskaya<sup>°</sup>, V. Chapusot\*, A. Billard<sup>°</sup>**

<sup>°</sup> Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (UMR 7570) – Ecole des Mines – Parc de Saurupt – F 54042 Nancy cedex

\* PVDco s.à.r.l. – 55, grand rue – 54360 Méhoncourt cedex

Les manganites de lanthane de structure pérovskite sont des matériaux pouvant servir dans des applications de génération de l'énergie [1] ou environnementale [2] du fait de leurs propriétés catalytiques. Leur utilisation sous forme de films minces peut présenter des avantages pour améliorer les propriétés fonctionnelles de dispositifs tels que les piles à combustible à oxydes solides ou mettant en œuvre le concept de promotion électrochimique de la catalyse en vue de la purification de l'air.

Dans ce papier, nous présentons les résultats relatifs à la synthèse de revêtements de type  $\text{LaMnO}_3$  et  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , par co-pulvérisation de cibles de La (ou La-Sr) et de Mn en présence d'une atmosphère réactive Ar- $\text{O}_2$ . Après une présentation succincte du dispositif expérimental autorisant la synthèse de revêtements homogènes sur substrats mus en rotation, nous nous intéressons à la caractérisation structurale des films en fonction de leur composition et de la température de recuit. Enfin, la caractérisation électrique de ces revêtements par la méthode « 4 pointes » et par spectroscopie d'impédance est présentée en relation avec leurs propriétés chimique et structurale.

- [1] M. Gaudon, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Stevens, A. Rousset, *Solid State sciences* 4 (2002) 125.  
[2] J.J. Spivey, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987) 2165.

# **APTITUDE DES REVETEMENTS DE ZIRCONE YTTRIEE ET D'OXYDE D'ETAIN A ASSURER LA PROTECTION DE MOULES VERRIERS METALLIQUES**

**E. Rolin<sup>1</sup>, V. Chapusot<sup>2</sup>, A. Billard<sup>1</sup>**

- 1 Laboratoire de Science et Génie des Surfaces - Ecole des Mines - Parc de Saurupt - CS14234 - F 54042 Nancy cedex
- 2 PVDco s.a.r.l. – 55, Grand rue – 54360 Méhoncourt

Contact : E. Rolin

Tél. (+33) 3 83 58 42 56

Fax (+33) 3 83 53 47 64

Mél. [eric.rolin@mines.inpl-nancy.fr](mailto:eric.rolin@mines.inpl-nancy.fr)

La protection des moules verriers métalliques contre la corrosion par le verre fondu constitue un enjeu majeur des industries verrières. Parmi les matériaux susceptibles de convenir à cette application, le dioxyde d'étain et la zircone yttrée sont deux candidats intéressants. Néanmoins, dans le cas de moules en acier inoxydable, le dioxyde d'étain se réduit en contact avec le fer à partir d'environ 600°C. Il est donc nécessaire d'assurer l'étanchéité entre le substrat et le revêtement par une couche protectrice. Ce rôle peut être avantageusement assuré par la zircone yttrée.

Dans la présente étude, nous nous attachons à caractériser le comportement de simples revêtements de zircone yttrée et de bicouches zircone yttrée/dioxyde d'étain (zircone yttrée) déposés sur acier inoxydable ferritique vis-à-vis du verre en fonction de la température de recuit. Une attention particulière sera portée à la gestion des contraintes au sein des films en vue de contrecarrer l'effet néfaste du faible coefficient de dilatation thermique du dioxyde d'étain par rapport à l'acier et à la zircone yttrée qui entraîne la mise en extension du film de dioxyde d'étain, à l'origine de son faïençage lors des recuits. Après une description succincte du dispositif expérimental autorisant la synthèse de revêtements sur de grandes surfaces par co-pulvérisation cathodique de deux cibles distinctes, nous étudions d'abord la résistance aux chocs thermiques des revêtements. Dans une seconde phase, le comportement vis-à-vis du verre est étudié en fonction de la température de recuit.

# CARACTERISATION ELECTRIQUE D'ELECTROLYTES POUR PILES A COMBUSTIBLE A OXYDES SOLIDES SYNTHETISES EN COUCHES MINCES PAR CO-PULVERISATION CATHODIQUE REACTIVE

**P. Briois, A. Billard**

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – Ecole des Mines – Parc de Saurupt – CS14234  
- F 54042 Nancy cedex

La diminution de la température de fonctionnement des piles à combustibles à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) vers 700°C nécessite la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte aux alentours de 5-10 µm ou la mise au point de nouveaux matériaux possédant des propriétés de conduction ionique d'environ deux ordres de grandeur supérieures à celle du conducteur ionique de référence : la zircone yttrée (Ytria Stabilised Zirconia : YSZ). Dans ce contexte, les procédés PVD, notamment la pulvérisation cathodique, sont particulièrement bien adaptés. Des études précédentes, portant sur la synthèse de revêtements de YSZ<sup>1</sup>, mais également de cérine gadolinée<sup>2</sup> (Gadolinium-Doped Ceria : GDC) et d'oxydes mixtes de lanthane-molybdène<sup>3</sup> ( $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mo}_2\text{O}_9$  : LaMOx) ont d'ores et déjà montré la pertinence de la pulvérisation cathodique pour synthétiser des revêtements denses d'électrolytes solides.

Après un bref rappel des conditions de synthèse des films et de leurs propriétés structurales et morphologiques, nous nous focalisons ici sur leur caractérisation électrique par spectroscopie d'impédance complexe. En particulier, nous nous attachons à étudier l'influence de la pression partielle d'oxygène, gérée à partir d'une pompe électrochimique, sur la réponse électrique des revêtements.

<sup>1</sup> P. Briois, A. Billard, Proc. Coll. sur l'Innovation dans l'Elaboration et les Applications des Couches Minces (IEACM), Nancy (2003), 7

<sup>2</sup> E. Gourba, P. Briois, A. Ringuéde, M. Cassir, A. Billard, J. Sol. State Electrochem., 8 (2004), 433

<sup>3</sup> P. Briois, A. Billard, Proc. 2<sup>nd</sup> France-Deutschland Fuel Cell Conference (FDFC'2004), Belfort (2004), 291

# SYNTHESE ET CARACTERISATIONS ELECTRIQUE ET CATALYTIQUE DE REVETEMENTS DE NICKELATES DE LANTHANE DE STRUCTURE $K_2NiF_4$ OBTENUS PAR COPULVERISATION CATHODIQUE MAGNETRON REACTIVE

**R. Karoum<sup>1</sup>, F. Perry<sup>2</sup>, P. Vernoux<sup>3</sup>, A. Billard<sup>1</sup>**

- 1 Laboratoire de Science et Génie des Surfaces – Ecole des Mines – Parc de Saurupt – CS14234 - F 54042 Nancy cedex
- 2 PVDco s.à.r.l. – 55, Grand rue – 54360 Méhoncourt
- 3 Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement - CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, 43 Bd du 11 novembre 1918 – 69622 Villeurbanne cedex, France.

La diminution de la température de fonctionnement des piles à combustibles à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC) nécessite en premier lieu l'optimisation des propriétés de conduction ionique des électrolytes ou la diminution de leur épaisseur, mais également de minimiser la chute ohmique au niveau des électrodes et d'accroître leurs propriétés électrocatalytiques. Pour ce qui concerne la cathode, les matériaux actuels sont des oxydes de structure pérovskite du type manganite de lanthane (LSM :  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ). Des travaux récents ont montré que les nickelates de lanthane, qui peuvent également cristalliser sous une forme pérovskite  $LaNiO_3$ , présentent des propriétés électriques très supérieures lorsqu'ils cristallisent sous la forme  $La_2NiO_4$  (structure type  $K_2NiF_4$ )<sup>1</sup>. Nonobstant, la conductivité électronique de la cathode n'est pas le seul paramètre conditionnant l'efficacité de la pile. En effet, elle est également le siège des réactions de dissociation de l'oxygène moléculaire en ion oxyde et doit de ce fait posséder des propriétés électrocatalytiques.

Après une description succincte du réacteur expérimental permettant la copulvérisation de deux cibles sur un porte-substrat parallèle et mu en rotation, nous présentons les relations entre les conditions de dépôt, la stoechiométrie, la structure et la morphologie des films. Nous nous attachons ensuite à caractériser le comportement électrique de ces films par spectroscopie d'impédance complexe. Enfin, nous étudions leurs propriétés catalytiques dans le cas de l'oxydation du propène.

- 1 S.J. Skinner, J.A. Kilner, Solid State Ionics, 135 (2000), 709

# SYNTHESE DES NANOTUBES DE CARBONE PAR METHODE FLAMME OXYACETYLENIQUE

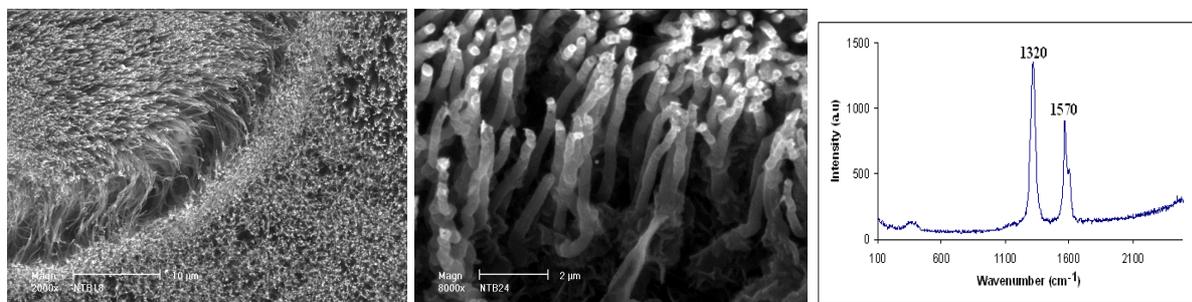
Jean Baptiste Donnet\*, Hanae Oulanti, Thang Le Huu

Laboratoire de Chimie Physique- ENSCMu  
3, Rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse France.

Dans ce travail, nous reportons la croissance des nanotubes de carbone synthésés par la méthode flamme sous atmosphère ambiante. Les avantages de cette dernière sont essentiellement la simplicité et le taux de croissance élevé. Des nanoparticules de Fer déposés sur le substrat par évaporation thermique, ont été employés comme catalyseur.

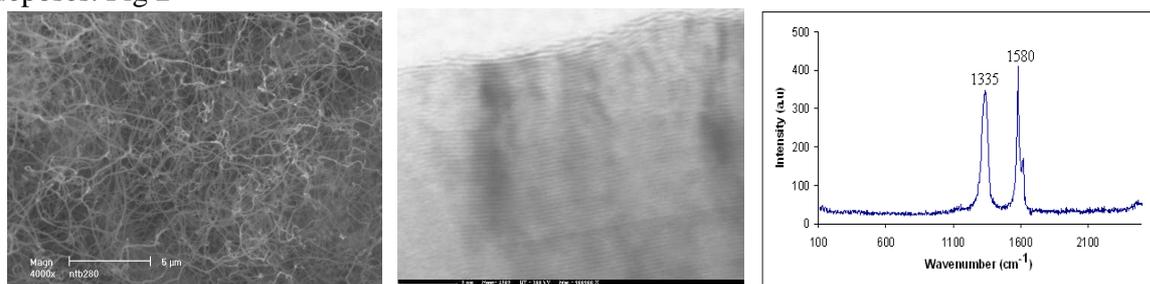
La morphologie, la structure et la qualité des nanotubes ont été examinés par microscopie électronique à balayage (MEB), à transmission (MET) et par Spectroscopie Raman

Des nanotubes denses et alignés verticalement sur la surface du substrat ont été obtenus à 700°C et sous un flux de gaz égal à 1.2l/min. Fig 1.



**Figure 1** : MEB micrographie et spectre Raman de nanotubes obtenus à  $T_s=700^\circ\text{C}$

La longueur des tubes et la densité sont respectivement  $10\mu\text{m}$  et  $6.10^8\text{tubes}/\text{cm}^2$ . La valeur basse du rapport des intensités  $I_D/I_G$  indique la bonne cristallinité des couches graphitiques. En augmentant la température à  $1000^\circ\text{C}$  et le flux à  $1.8\text{l}/\text{min}$ , des nanotubes désordonnés ont été déposés. Fig 2



**Figure 2**: MEB, MET micrographie et spectre Raman de nanotubes obtenue à  $T_s=1000^\circ\text{C}$

La longueur des tubes augmente ( $30\mu\text{m}$ ) tandis que la densité et la cristallinité diminuent. Le diamètre des tubes, dans les deux cas, est entre 10 et 50nm. L'espace creux est inférieur à 10nm.

**Keywords:** Carbon nanotubes, combustion, MEB, MET, Raman spectroscopy

# MAGNETIC PROPERTIES OF AN ASSEMBLY OF MAGNETIC NANOPARTICLES ENCAPSULATED IN CARBON NANOTUBES : MONTE-CARLO CALCULATIONS OF THE SHAPE ANISOTROPY AND DIPOLAR INTERACTIONS EFFECTS

**A. Senger<sup>1</sup>, C.S. Cojocaru<sup>2</sup>, O. Ersen<sup>1</sup>, S. Colis<sup>1</sup>, H. Bulou<sup>1</sup>, F. Le Normand<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>IPCMS-GSI, 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg Cedex, France

<sup>2</sup>Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

The next generation of materials for magnetic recording media will require the design of high density regular arrays of ferromagnetic nanoparticles. Although readily available, nanocrystalline ferromagnetic nanoparticles have currently limited industrial applications due to their rapid environmental degradation. Magnetic nanoparticles have been done by many techniques including electrodeposition in mercury, inversed micelle synthesis, coevaporation and encapsulation of metallic particles with carbon.

However, due to the high density, the volume  $V$  of the nanoparticles and then the anisotropy barrier  $KV$  ( $K$  is the shape anisotropy constant of the nanoparticle) are extremely small. The particles are then superparamagnetic down to very low temperatures. Moreover, increasing the density of particles increases the dipolar interactions between them, thus reducing their independance One solution to thwart these two effects is to increase the anisotropy barrier  $KV$ , by increasing their shape anisotropy.

To increase  $V$  and/or  $K$  the solution consists in synthesizing vertical nanoparticles. Such devices have already been reported [1]: vertical pillars are obtained by self-assembly and self-organization and a considerable raise of the superparamagnetic blocking temperature is observed. Another way to create an assembly of vertical ferromagnetic nanoparticles is provided by the growth of carbon nanotubes by a plasma-enhanced catalytic CVD process (PE CCVD). Indeed this process requires the presence of catalytic transition metal nanoparticles (Fe, Co, Ni), which are ferromagnetic. These nanoparticles stand at the top of the nanotube, thus creating an array of nanoparticles. Moreover the graphitic shells encapsulating the nanoparticles prevent them from surface oxidation and deliver thermal stability in air or corrosive reagents environments. These particles display a high shape anisotropy along the vertical axis (MET observation) with an aspect ratio usually in the range 2-10.

**In this presentation**, we have simulated the magnetic properties of Co nanoparticles vertically aligned on top of carbon nanotubes. The influence of the shape of the particles and the dipolar interaction between them has been investigated by means of Monte-Carlo simulations. Monte-Carlo calculations [2] were performed to, first, understand the characteristics of the hysteresis loops obtained, secondly, to investigate the effect of the shape anisotropy and, finally, to calculate the maximum density until which the dipolar interactions no longer allow the magnetic moments of the particles to remain independent.

We calculated the evolution of the ratios  $M_x^r/M_z^r$  and  $H_x^C/H_z^C$  with respect to the aspect ratio  $r$  of the nanoparticles ( $x$  perpendicular to the tubes,  $z$  parallel to the tubes). We show that an aspect ratio superior to 4 does not affect quantitatively the magnetic properties of the assembly of nanoparticles.

We, finally, investigated the effect of the density on the hysteresis loop. For  $r=4$ , we calculated hysteresis loops for increasing densities :  $n=10^{14}$  to  $10^{17}$  particles/m<sup>2</sup>. We, clearly observed a transition between two regimes at  $n\sim 10^{16}$ . For  $n<10^{16}$ , dipolar interactions are weak with respect to the anisotropy energy and particles are independant. On the contrary, for  $n>10^{16}$ , dipolar interactions predominate over all other interactions and the particles are no longer independent.

**In conclusion**, we were, first, able to find values in a good agreement with experimental data. Second, we quantified the influence of the aspect ratio (shape anisotropy) in the magnetic properties of an assembly of vertically oriented nanoparticles encapsulated into carbon nanotubes. Our results show that an aspect ratio superior to 4 does not affect quantitatively the magnetic properties of the assembly of nanoparticles. Finally, we showed that, with such systems, it is possible to reach a density of  $n=10^{16}$  particles/m<sup>2</sup> without loosing the independence of the particles. This density,  $10^{13}$  bytes/inch<sup>2</sup> is clearly superior to current data storage media.

## References:

1. Fruchart, M. Klaua, J. Barthel, J. Kirschner, Phys. Rev. Lett. **83**, 2769, (1999).
2. J. García-Otero, M. Porto, J.Rivas, A.Bunde, J. Magn. Magn. Mat. **203** 268-270 (1999).

# DISPOSITIF MICROFLUIDIQUE A ONDE ACOUSTIQUE DE SURFACE

D. Beyssen\*, L. Le Brizoual, O. Elmazria and P. Alnot

Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications (CNRS-UMR 7040) Université Nancy I, BP 239  
54506 Vandoeuvre-Lès-Nancy cedex,

## 1. Introduction

Récemment les travaux concernant la microfluidique basée sur les dispositifs à onde acoustique de surface (SAW) ont démontré un grand intérêt. Plus particulièrement Katsumi Chono *et al.* ont utilisé les ondes acoustique de surface comme atomiseur tandis que C. J. Strobl *et al.* ont travaillé sur les mélangeurs et moteur fluidique. Nous présentons ici un dispositif capable de mettre en mouvement des gouttes d'eau de 2 à 20  $\mu\text{l}$  sur une surface traitée avec un revêtement hydrophobe.

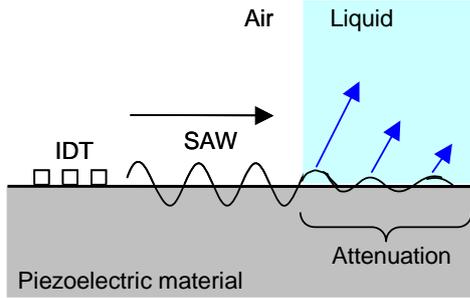


Fig. 1: Interaction SAW/liquid

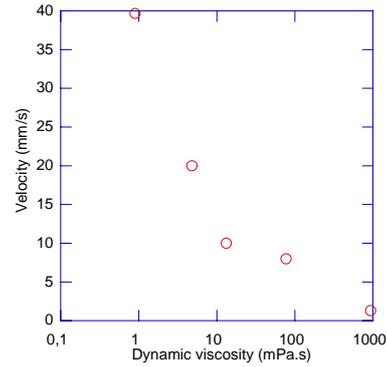


Fig. 2 : Droplet velocity evolution versus dynamic viscosity (water/glycerol mixture used)

Le gradient de pression acoustique produit par le dispositif SAW est utilisé pour générer un déplacement de goutte. Les ondes de Rayleigh se propageant en surface sont absorbées par les gouttes en produisant des composantes longitudinales et une pression acoustique qui provoque le déplacement de cette goutte dans le sens de propagation de l'excitation SAW.

## 2. Dispositif expérimental et résultats

Le dispositif SAW est réalisé sur un substrat Y+ 128 de  $\text{LiNbO}_3$ . Chaque transducteur interdigité possède 50 paires de doigt et a une période de  $100\mu\text{m}$ . Ce dispositif présente deux fréquences centrales de fonctionnement, 39.92 (dans la direction X) et 36.40 MHz (dans la direction perpendiculaire à X). Celles-ci correspondent aux vitesses de propagation d'ondes de surface de 3992 m/s et 3640 m/s. Le signal radiofréquence provient d'un générateur Rhode & Schwarz et il est amplifié par un amplificateur Mini-Circuits ZHL-SW-1 de gain +30 dB. Le dispositif permet de déplacer les gouttes dans les deux directions de l'espace et l'évolution des angles de contact de la goutte d'eau est mesurée par un système d'acquisition rapide de type FTA360 (360 images par seconde).

A partir du mélange eau/glycérol et à  $25^\circ\text{C}$ , nous obtenons des viscosités de liquide différentes variant de 0.89 mPa.s (eau pure) à 934 mPa.s (glycérol pur). Nous remarquons que la puissance minimale nécessaire pour mettre en mouvement la goutte augmente avec la viscosité. La puissance incidente mesurée pour la mise en mouvement de glycérol est de  $34\text{ dB}_m$  (2.518 W) contre  $28\text{ dB}_m$  (0.631 W) pour l'eau pure. Les vitesses typiques des gouttes obtenues ainsi sont d'environ 40 mm/s pour l'eau pure et ne dépassent jamais 2 mm/s (Fig. 2) pour le glycérol. Apparemment dans notre système, l'énergie perdue par le frottement visqueux augmente fortement avec la viscosité. Nous avons mesuré la force de glissement pour tous nos films. L'hystérésis de l'angle de contact  $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$  (différence entre l'angle d'avancée et de reculée) est un paramètre essentiel pour le mouvement de la goutte. La force requise pour mettre en mouvement la goutte sur ce type de surface est alors obtenue par l'équation de Furmide

$$F_s = 2R \gamma_{lv} \sin\left(\frac{\theta_a + \theta_r}{2}\right) (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1)$$

où R est le rayon de la goutte,  $\gamma_{lv}$  la tension de surface liquide/air (N/m). La force de glissement est mesurée en inclinant l'échantillon et en mesurant les différents angles avant le mouvement. Le PVDF semble présenter les meilleures propriétés ainsi que le film de CFx réalisé à 400 mtorr et 100W.

Nous avons mesuré l'évolution de l'angle de contact durant les quatre étapes de mise en mouvement de la goutte pour quantifier la mise en mouvement par les ondes acoustiques. On constate une augmentation importante de l'écart entre l'angle d'avancé et l'angle de reculé. Cela est caractéristique de la mise en mouvement de la goutte. D'autres perspectives sont actuellement en étude, notamment la caractérisation des flux internes de la goutte d'eau.

# REALISATION DE DISPOSITIFS A ONDES ACOUSTIQUES DE SURFACE (SAW) PAR LITHOGRAPHIE ELECTRONIQUE

**P. Kirsch, M. B. Assouar, O. Elmazria and P. Alnot**

Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, Université Henri Poincaré Nancy I, UMR 7040 CNRS, 54506 Vandoeuvre les Nancy, France

La réalisation d'un dispositif SAW haute fréquence par le procédé de la lithographie électronique requiert le développement d'un procédé technologique précis et reproductible. Ce procédé technologique est très difficile à mettre en œuvre vu le très grand nombre de paramètres expérimentaux à déterminer et à optimiser. Ce procédé technologique que nous venons de développer, consiste d'abord en un dépôt d'un système de bicouche de résines électro-sensibles (PMMA, MMA) de masses moléculaires différentes. En effet, Le profil du faisceau électronique étant Gaussien, avec une bicouche de résines de masses moléculaires différentes, nous obtiendrons des profils en « casquette » nécessaires pour accomplir des structures à l'échelle nanométrique. Puis, l'exposition des systèmes bicouches au faisceau d'électrons qui nécessite donc de déterminer les paramètres expérimentaux d'exposition, à savoir, la tension d'accélération des électrons, le courant de la sonde, la dose injectée, le temps d'exposition. Ensuite, le développement chimique de la bicouche de résines, suivi d'un dépôt d'une couche d'aluminium (100nm) par évaporation thermique. Cette technique de dépôt est la plus adaptée pour fabriquer des motifs à l'échelle nanométrique vu que c'est une technique de dépôt très directive par rapport à d'autres techniques telles que la pulvérisation cathodique. Enfin, nous procédons à la révélation des structures (lift-off), par attaque chimique de la bicouche de résine. Cette dernière étape est très délicate et nécessite une grande optimisation.

Par ailleurs, lorsqu'il s'agit du développement de telles structures sur des matériaux très résistants comme dans notre cas, le  $\text{LiTaO}_3$ , l'interaction du faisceau électronique avec celui-ci induit la déviation du faisceau. Le procédé a été donc adapté par le dépôt d'une couche très mince d'aluminium (10nm) sur le substrat de  $\text{LiTaO}_3$  avant le dépôt de la résine. Cette couche sera ensuite gravée par une solution acide après l'étape du lift-off. Ce procédé avec métallisation est encore à ses débuts, son optimisation est en cours afin d'obtenir des dispositifs SAW ayant de bons facteurs de qualité.

Dans cette étude, on présentera les derniers résultats obtenus concernant les dispositifs SAW hautes fréquences à base de  $\text{LiTaO}_3$ . Nous présenterons aussi les différentes caractérisations que nous avons réalisées, à savoir la microscopie à force atomique qui nous a permis de mesurer les tailles latérales des motifs (IDTs) créés ainsi que leur épaisseur, et leur régularité. La caractérisation fréquentielle sous pointes (Prober) qui nous a permis de qualifier les dispositifs réalisés sera discutée.

# **CROISSANCE GLOBALE ET LOCALE DE NANOTUBES DE CARBONE ALIGNES VERTICALEMENT SUR UN SUBSTRAT PLAN : MECANISMES ET APPLICATIONS A L'EMISSION DE CHAMP**

**F. Le Normand<sup>1</sup>, C.S. Cojocar<sup>1</sup>, A. Saenger<sup>1</sup>, B. Vigolo<sup>1</sup>, O. Ersen<sup>1</sup>, I. Mihailescu<sup>2</sup>, J.P. Stoquert<sup>3</sup>, L. Gangloff<sup>4</sup>, E. Minoux<sup>4</sup> et P. Legagneux<sup>4</sup>**

*1 : IPCMS-GSI, UMR 7504 CNRS, 23 rue du Loess, 67037 STRASBOURG Cedex*

*2 : National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics Lasers Department PO Box MG-54, RO-77125, Bucharest-Magurele ROUMANIE*

*3 : INESS, 23 rue du Loess, 67034 STRASBOURG Cedex*

*4 : THALES RetD, Domaine de Corbeville, ORSAY Cedex*

On a obtenu des films de nanotubes de carbone très denses (brosses ou tapis) ainsi que la croissance locale de réseaux d'un ou de plusieurs nanotubes par CVD activée

- catalytiquement par un métal de transition,
- thermiquement par des filaments chauds et
- électriquement par un plasma de décharge continu.

Nous proposons un mécanisme de croissance pour ces deux types de préparation qui tient compte de la nature du gaz activé et du substrat de type métal de transition/SiO<sub>2</sub>/Si(100) ou MT/TiN/Si(100).

Le substrat est obtenu par évaporation ultra-vide de cobalt ou fer ou nickel à 973K sur une surface SiO<sub>2</sub> (10 nm) / Si(100) ou TiN(100)/Si(100). Des opérations spécifiques de lithographies optiques et électroniques permettent de définir un réseau de plots de 1 µm ou 200 nm pour la croissance localisée.

Un mécanisme unique décrit ces croissances (top growth mode), mais des différences significatives entre les deux modes de préparation sont mises en évidence liée à la pulvérisation du substrat de silicium en croissance localisée qui empoisonne la croissance rapidement. C'est pourquoi nous avons adjoint une couche tampon de TiN, conductrice, orientée et préparée par ablation laser à haute température, plutôt qu'une couche de SiO<sub>2</sub> isolante. Les premiers résultats obtenus sur Fe/TiN/Si(100), en termes de croissance aussi bien qu'en termes d'émission de champ, sont tout à fait encourageants.

# Croissance et caractérisation de nanostructures de carbone obtenues dans une décharge plasma micro-onde à l'aide du mélange gazeux CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>

H. Chatei<sup>1</sup>, M. Belmahi<sup>2</sup>, M. B. Assouar<sup>2</sup>, L. Le Brizoual<sup>2</sup>, P. Bourson<sup>3</sup>, J. Bougdira<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Physique Théorique et des Particules, Faculté des Sciences, Université Mohamed I, BP 524, 60000 Oujda, Maroc.

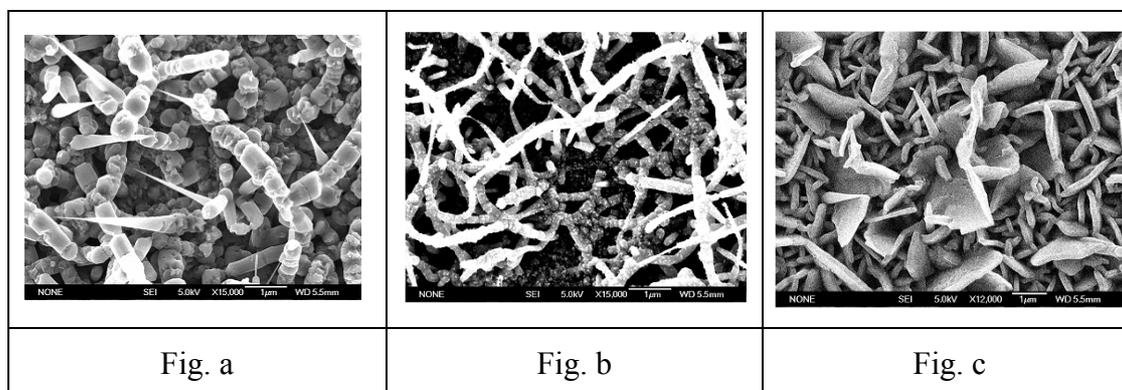
<sup>2</sup>Laboratoire de Physique des Milieux Ionisés et Applications, CNRS-UMR 7040, Université H. Poincaré Nancy I, 54506 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France.

<sup>3</sup>Laboratoire des Matériaux Optiques Photonique et Systèmes CNRS- UMR 7132, Université P. Verlaine Metz, Supélec, 2 Rue E. Belin, 57070 Metz, France.

Adresse e-mail de l'auteur correspondant : Mohammed.Belmahi@lpmi.uhp-nancy.fr

Dans cette étude, le mélange gazeux CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> est utilisé à l'aide d'une décharge micro-onde (MPACVD) pour la croissance de différentes nanostructures de carbone (NSC). Celle-ci est assistée par le catalyseur Fe-SiO déposé sur des substrats de Si(100) et dans lequel des nanoparticules de Fe sont incrustées dans la couche de SiO d'une épaisseur de 50 nm de. En variant le pourcentage de CH<sub>4</sub> (donc de CO<sub>2</sub>) dans la phase gazeuse, nous avons constaté qu'il était possible d'obtenir une variété de NSC telles que des nanopointes de carbone (NPC) à 45% de CH<sub>4</sub> (fig a), des faisceaux de nanotubes de carbone multiparois (NTCMP) à 48-50% de CH<sub>4</sub> (fig. b) et des nanomurs de carbone (NMC) à 53% de CH<sub>4</sub> (fig c).

La caractérisation du plasma est réalisée à l'aide de la spectroscopie optique d'émission (SOE). Les espèces émissives observées sont H, CH, C<sub>2</sub>, CO et OH. Par microscopie électronique à balayage à émission de champ, nous avons observé que les NPC ne sont pas perpendiculaires à la surface. La taille moyenne d'une NPC est de l'ordre de 3µm et son extrémité supérieure est de l'ordre de 10 nm. La spectroscopie Micro Raman nous montre une variation des intensités des bandes D et G avec le pourcentage de CH<sub>4</sub>. Des corrélations entre la caractérisation des décharges utilisées et les analyses des NSC sont établies [1].



# PARTENAIRES



**CNRS**



**Université HENRI  
POINCARÉ-NANCY I**



**INPL NANCY**



**LPMIA**



**LSGS**



**Communauté Urbaine du  
Grand NANCY**



**Conseil Général de  
MEURTHE & MOSELLE**



**Conseil Régionale de  
LORRAINE**



**Ville de NANCY**