



**HAL**  
open science

# Étude de films de Fe-O-N à composition et propriétés optiques et électriques ajustables élaborés par pulvérisation magnétron en conditions réactives

Carine Petitjean

► **To cite this version:**

Carine Petitjean. Étude de films de Fe-O-N à composition et propriétés optiques et électriques ajustables élaborés par pulvérisation magnétron en conditions réactives. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Franche-Comté (UFC), 2007. Français. NNT: . tel-03986478

**HAL Id: tel-03986478**

**<https://hal.science/tel-03986478v1>**

Submitted on 13 Feb 2023

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE

THESE

Spécialité : Sciences de l'Ingénieur

**Carine PETITJEAN**

Soutenance le 18 décembre 2007

**Étude de films de Fe-O-N à composition et propriétés optiques et électriques ajustables élaborés par pulvérisation magnétron en conditions réactives**

JURY

- |                   |   |
|-------------------|---|
| M. GRENECHE J.M., | Directeur de Recherche CNRS à l'Université du Maine,<br>Le Mans – Président   |
| M. TERWAGNE G.,   | Professeur à l'University of Namur, Namur – Rapporteur  |
| M. JOUAN P.Y.,    | Professeur à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes –<br>Rapporteur   |
| M. MARTIN N.,     | Maître de Conférences HDR à l'Ecole Nationale Supérieure de<br>Mécanique et des Microtechniques, Besançon – Examineur |
| M. PIERSON J.F.,  | Maître de Conférences à l'Ecole des Mines, Nancy –<br>Examineur   |
| M. ROUSSELOT C.,  | Maître de Conférences à l'Université de Franche-Comté,<br>Montbéliard – Examineur                                     |



Merci,

*Merci aux différentes personnes qui m'ont accueillie au sein de leur laboratoire ou département, à savoir Monsieur M. de Labachellerie, directeur de FEMTO-ST « Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique -Sciences et Technologies », et aussi Monsieur P. Nikka et Monsieur V. Laude, respectivement directeurs des départements « énergie et systèmes multiphysiques » (ENISYS) et « micro nano sciences et systèmes » (MN2S).*

*Merci à mes directeurs de thèse successifs, que Monsieur J.C. Labrune, Professeur à l'Université de Franche-Comté, reçoive toute ma gratitude pour ses encouragements avant et après son départ en retraite, ainsi que Monsieur F. Palmino, Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, pour avoir accepté de reprendre la direction de ma thèse.*

*Merci à tous les partenaires du projet HARDECOAT, notamment à Madame O. Banakh de m'avoir reçue à la Haute Ecole ARC ingénierie pour y mener entre autre des analyses d'ellipsométrie spectroscopique. Je tiens aussi à remercier Monsieur A. Cavaleiro, Professeur à l'Université de Coimbra, pour son accueil afin d'effectuer des mesures par microsonde. J'exprime ma reconnaissance à la Région Franche-Comté, la DRIRE et le FEDER pour leur soutien financier.*

*Merci à Monsieur Grenèche, Directeur de Recherche à l'Université du Maine, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ma thèse et pour sa collaboration concernant les analyses de spectroscopie Mössbauer.*

*Merci à Monsieur P.Y. Jouan, Professeur à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, et Monsieur G. Terwagne, Professeur à l'University of Namur, pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et leurs conseils en acceptant d'en être les rapporteurs.*

*Merci également à Monsieur N. Martin, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, coordinateur du projet HARDECOAT. Je lui exprime ma reconnaissance la plus sincère pour ses conseils, pour m'avoir accueilli à plusieurs reprises à l'ENSMM et sa présence dans le jury.*

*Merci à mes encadrants de m'avoir inoculé le virus de la recherche, pour la confiance qu'ils m'ont accordé pour mener à bien cette étude. Que Monsieur Jean-François Pierson, Maître de Conférences à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, trouve ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance, ses critiques constructives et ses encouragements m'ont été et me sont d'une aide précieuse. Je tiens aussi à remercier vivement Monsieur Christophe Rousselot, Maître de Conférence à l'Université de Franche-Comté, pour avoir encadré l'ensemble des travaux réalisés pendant cette thèse, pour sa disponibilité, pour ses conseils et pour sa compréhension durant ces trois années.*

*Merci, un grand merci, à Monsieur M. Grafouté pour sa contribution à la réalisation de ce travail notamment pour les analyses par spectroscopie Mössbauer et leurs interprétations.*

*Merci à tous les thésards, ATER, enseignants de l'IUT, permanents et non permanents, du site de Montbéliard pour avoir partagé cette expérience si bien dans les bureaux qu'autour d'un café.*

*Merci à mes amis, mes parents, ma sœur, ma famille, Nicolas pour leurs encouragements, leur patience et leur soutien. Merci de m'avoir supportée et de me supporter encore...*

*Merci à tous celles ou ceux qui de près ou de loin ont contribué à la finalité de cette thèse. Merci ma Belle.*

## SOMMAIRE

<u>Introduction générale</u>	1
------------------------------	---

### CHAPITRE I: Etat bibliographique sur les oxynitrures de métaux de transition en couches minces

<b>Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Les oxynitrures en couches minces</b> .....	<b>6</b>
1.1. Un intérêt croissant.....	6
1.2. Les oxynitrures de métaux de transition en couches minces .....	7
<b>2. Le contexte de l'étude : le projet HARDECOAT</b> .....	<b>14</b>
<b>3. Les oxynitrures de fer : entre oxydes et nitrures</b> .....	<b>16</b>
3.1. Les systèmes binaires associés : Fe-N et Fe-O. ....	16
3.1.1. Le système Fe-N .....	17
3.1.2. Le système Fe-O .....	21
3.2. Les oxynitrures de fer en couches minces.....	22
<b>Conclusion</b> .....	<b>24</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre I</b> .....	<b>25</b>

## CHAPITRE II: Procédé d'élaboration : la pulvérisation magnétron réactive & Techniques d'analyse

<b>Introduction .....</b>	<b>33</b>
<b>1. La pulvérisation cathodique magnétron .....</b>	<b>33</b>
1.1. Principe de la pulvérisation cathodique.....	34
1.2. Pulvérisation en conditions réactives avec un gaz réactif.....	36
1.3. Pulvérisation avec plusieurs gaz réactifs.....	39
<b>2. Dispositif expérimental .....</b>	<b>39</b>
2.1. L'équipement de pulvérisation : AC 450 .....	39
2.2. La cathode magnétron modifiée .....	41
2.3. Les conditions de pulvérisation.....	42
2.4. La préparation des substrats .....	43
<b>3. Descriptif des techniques d'analyse .....</b>	<b>44</b>
3.1. La composition chimique .....	44
3.1.1. <i>Microsonde électronique de Castaing</i> .....	44
3.1.2. <i>Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)</i> .....	45
3.1.3. <i>Spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS)</i> .....	47
3.2. La structure cristallographique : Diffraction des rayons X.....	47
3.3. Microscopie électronique à balayage & en transmission .....	48
3.3.1. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	48
3.3.2. <i>Microscopie électronique en transmission (MET)</i> .....	49
3.4. L'environnement chimique du fer : Spectroscopie Mössbauer <sup>57</sup> Fe.....	50
3.4.1. <i>Le principe de la spectroscopie Mössbauer</i> .....	50
3.4.2. <i>Les interactions</i> .....	50
3.4.3. <i>Description expérimentale</i> .....	52
3.5. Les mesures électriques.....	53
3.6. Les mesures optiques .....	55
3.6.1. <i>Spectroscopie UV-visible-PIR</i> .....	55

3.6.2. Ellipsométrie spectroscopique .....	56
<b>4. Pulvérisation du fer en condition réactive avec un gaz réactif .....</b>	<b>58</b>
4.1. Pulvérisation du fer dans {Ar-N <sub>2</sub> } .....	59
4.1.1. Caractéristiques du procédé de pulvérisation du fer dans {Ar-N <sub>2</sub> } .....	59
4.1.2. Analyses élémentaires et structurales des films de nitrures de fer .....	61
4.2. Pulvérisation du fer dans {Ar-O <sub>2</sub> } .....	64
4.2.1. Caractéristiques du procédé de pulvérisation du fer dans {Ar-O <sub>2</sub> } .....	64
4.2.2. Analyses élémentaires et structurales des films d'oxyde de fer .....	67
<b>Conclusion .....</b>	<b>67</b>
<b>Références bibliographique du chapitre II .....</b>	<b>69</b>

## CHAPITRE III: Les films de Fe-O-N élaborés par le procédé conventionnel

<b>Introduction .....</b>	<b>75</b>
<b>1. Le procédé d'élaboration : pulvérisation du fer dans {Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>} par le procédé conventionnel.....</b>	<b>76</b>
1.1. La réactivité des gaz réactifs N <sub>2</sub> et O <sub>2</sub> vis-à-vis du fer.....	76
1.2. Les paramètres de dépôts .....	78
1.3. Les vitesses de dépôt .....	80
<b>2. Composition, structure et environnement chimique du fer .....</b>	<b>81</b>
2.1. Les films élaborés à faible pression partielle d'azote .....	81
2.1.1. La composition chimique .....	81
2.1.2. La structure cristallographique .....	83
2.1.3. La morphologie .....	86

2.1.4. <i>L'environnement chimique</i> .....	89
2.2. Les revêtements élaborés à forte pression partielle d'azote .....	99
2.2.1. <i>La composition chimique</i> .....	99
2.2.2. <i>La structure cristallographique</i> .....	101
2.2.3. <i>La morphologie</i> .....	102
2.2.4. <i>L'environnement chimique</i> .....	104
2.3. Synthèse .....	107
<b>3. Propriétés fonctionnelles</b> .....	<b>108</b>
3.1. Propriétés électriques .....	108
3.2. Les propriétés optiques.....	111
3.2.1. <i>Les couleurs des films de Fe-O-N obtenus par CP</i> .....	111
3.2.2. <i>Transmittances et gaps optiques</i> .....	113
3.2.3. <i>Indices de réfraction et coefficients d'extinction</i> .....	116
<b>Conclusion</b> .....	<b>118</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre III</b> .....	<b>120</b>
 <i>CHAPITRE IV : Les films de Fe-O-N élaborés par le procédé avec pulsation d'un gaz réactif</i>	
<b>Introduction</b> .....	<b>125</b>
<b>1. Procédé de pulvérisation avec pulsation d'un gaz réactif</b> .....	<b>126</b>
1.1. Les pulsations rectangulaires de D(O <sub>2</sub> ) .....	129
1.2. Les pulsations exponentielles de D(O <sub>2</sub> ) .....	130
1.3. Les vitesses de dépôt .....	135

<b>2. Propriétés fondamentales .....</b>	<b>137</b>
2.1. La morphologie .....	137
2.2. La composition chimique .....	143
2.3. La structure cristallographique.....	148
2.4. L'environnement chimique du fer.....	152
2.4.1. Etude de la série $\tau_{mou} = -10$ s .....	152
2.4.2. Etude de la série $\tau_{mou} = 10$ s.....	156
2.5. Synthèse sur les films de Fe-O-N élaborés par RGGP.....	161
<b>3. Propriétés fonctionnelles.....</b>	<b>163</b>
3.1. Propriétés électriques .....	163
3.2. Les propriétés optiques.....	165
3.3.1. Couleur des films de Fe-O-N .....	166
3.3.2. Transmittances et gaps optiques .....	167
3.3.3. Indices de réfraction et coefficients d'extinction .....	170
<b>4. Comparaison des films de Fe-O-N élaborés en CP et RGPP .....</b>	<b>174</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>176</b>
<b>Références bibliographiques du chapitre IV .....</b>	<b>178</b>
<u>Conclusion générale et perspectives</u>	<b>183</b>
<u>Annexes</u> : Profils de concentration en fer, azote et oxygène des films élaborés par le procédé conventionnel	<b>189</b>



# Introduction générale



Pour répondre aux besoins industriels exigeant des propriétés spécifiques toujours plus élevées, deux voies peuvent être envisagées : la synthèse de nouveaux matériaux à l'état massif ou la fonctionnalisation des surfaces. L'intérêt principal de cette seconde voie réside dans la possibilité d'accroître les propriétés fonctionnelles de surface tout en conservant un prix de revient compatible avec une industrialisation. Parmi les différents procédés de traitement de surfaces disponibles, les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) connaissent un développement important depuis plusieurs années. En effet, à l'heure où le respect de l'environnement fait partie des priorités, ils sont, dans l'ensemble, nettement moins polluant que la plupart des traitements par voie humide.

Parallèlement, le marché de la décoration occupe une part de plus en plus conséquente dans des secteurs industriels aussi variés que la bijouterie, l'horlogerie, l'électroménager... Dans ces différents domaines, l'utilisation de revêtements présentant à la fois une couleur marquée et des propriétés mécaniques compatibles avec leur emploi en tant que couche décorative constitue une solution technologique particulièrement attrayante. Historiquement, les premiers revêtements PVD utilisés dans l'industrie décorative étaient à base de nitrure de titane. Cette céramique de couleur jaune-or offre la possibilité d'étendre la gamme de couleurs accessibles jusqu'aux gris, noir, voire bleu en y introduisant du carbone. Dans le même ordre d'idées, les oxynitrides de métaux de transition présentent des potentialités nouvelles pour l'élaboration de couches décoratives. Outre leurs applications décoratives, les films d'oxynitrides présentent des propriétés physicochimiques prometteuses pour diverses applications technologiques (optique, biomédical, électronique,...). Ces films représentent une nouvelle famille de matériaux céramiques modernes. Notre travail se place dans le cadre d'une étude générale sur l'élaboration et la caractérisation de films PVD d'oxynitrides de métaux de transition et plus spécifiquement sur le système Fe-O-N. L'objectif principal de notre travail vise à corréler les paramètres de dépôts à l'évolution des propriétés optiques et électriques en étudiant plus particulièrement l'effet de la variation des concentrations des non-métaux sur ces propriétés.

La possibilité de former des nitrures et des oxydes de fer par pulvérisation en conditions réactives a été largement démontrée au cours des vingt dernières années. Avec ce

procédé, des phases métastables et non stoechiométriques peuvent être élaborées. Par conséquent, la pulvérisation magnétron d'une cible de fer en conditions réactives combinant deux gaz réactifs (azote et oxygène) paraît propice à la formation de nouveaux matériaux tels que les oxynitrides de fer. Par ailleurs, de nombreux oxynitrides de métaux de transition en couches minces ont pu être synthétisés par cette technique avec une cible métallique et un mélange gazeux contenant de l'azote et de l'oxygène. Dans ces travaux, afin de contrôler les débits des gaz réactifs, deux variantes de la pulvérisation cathodique ont été étudiées et utilisées pour élaborer les films de Fe-O-N.

Ce manuscrit se décompose de la façon suivante :

Le *premier chapitre* aborde de manière non exhaustive les travaux déjà publiés dans la littérature concernant les oxynitrides de métaux de transition en couches minces : leurs procédés d'élaboration et leurs applications potentielles. Aussi, nous y définissons le contexte de nos travaux : le projet européen HARDECOAT pour nous focaliser ensuite sur le système Fe-O-N. Les principales phases des nitrides de fer et des oxydes de fer y sont également présentées. Puis, une attention particulière est portée aux travaux antérieurs sur les oxynitrides de fer.

Le *deuxième chapitre* a pour objet de décrire, d'une part le procédé de dépôt employé au cours de cette étude (la pulvérisation magnétron cathodique en conditions réactives) ainsi que les différentes techniques de caractérisation des films ; et d'autre part d'exposer les résultats préliminaires acquis sur les systèmes de pulvérisation utilisant un seul gaz réactif : les systèmes [Fe-Ar-N<sub>2</sub>] et [Fe-Ar-O<sub>2</sub>].

Le *troisième chapitre* discute des films élaborés avec deux gaz réactifs introduits avec un débit constant dans le temps. Dans tout ce manuscrit, ce procédé sera décrit comme étant conventionnel (CP : Conventional Process). L'influence du débit d'oxygène introduit pour un débit fixé d'azote sur la composition, la structure, la morphologie et les propriétés optiques et électriques des films de Fe-O-N est exposée en détail.

Enfin le *quatrième et dernier chapitre* met l'accent sur les films Fe-O-N élaborés par un procédé innovant permettant de pulser le débit d'un gaz réactif. Ce procédé sera appelé

RGPP de l'anglais Reactive Gas Pulsing Process. Dans notre étude, l'argon et l'azote sont introduits en continu et seul le débit d'oxygène est pulsé. La caractérisation structurale, chimique, morphologique et les propriétés optiques et électriques des films ainsi réalisés sont alors présentées. Une attention particulière sera portée à la comparaison des potentialités de deux procédés d'élaboration pour la synthèse de matériaux présentant une large gamme de propriétés fonctionnelles.

Pour conclure, les points importants de ces travaux de recherche sont résumés et les perspectives qui peuvent être envisagées sont développées.



## CHAPITRE I :

Etude bibliographique  
sur les oxynitrures de  
métaux de transition  
en couches minces



## Introduction

Depuis plusieurs décennies, l'engouement pour les films minces ne cesse de croître. En effet, la faible épaisseur d'un matériau déposé sur un substrat confère à ce dernier des propriétés nouvelles et particulières donc une valeur ajoutée conséquente. En fonction de leur nature : métal, oxyde, nitrure, carbure, carbonitride,...et de leur microstructure : dense, colonnaire, multicouches, composite,...les couches minces trouvent des applications dans des domaines aussi variés que :

- La protection de pièces contre la corrosion ou l'usure dans le but d'allonger leur durée de vie : par exemple, les revêtements nanocomposites de nc-TiN/a-SiN<sub>x</sub> sur acier comme dépôts ultra-durs pour des outils de coupe [1]
- L'optique, citons les couches d'oxynitride de silicium comme revêtements anti-reflets [2]
- Le biomédical avec, par exemple, les couches d'hydroxyapatite (céramique bio-active) sur les prothèses orthopédiques et dentaires pour favoriser la repousse osseuse sur l'implant [3]
- La décoration où les dépôts métalliques de chrome ou d'aluminium sont couramment utilisés sur des substrats en plastique [1], etc.

En résumé, la diversité et la pluridisciplinarité des couches minces font qu'elles trouvent des applications dans des domaines industriels très variés et leur assurent un avenir durable.

Dans ce chapitre, nous présentons différents films d'oxynitrides de métaux de transition après avoir souligné l'intérêt croissant pour cette catégorie récente de matériaux. En effet, la présence d'azote dans un film d'oxyde, ou d'oxygène dans un film de nitrure permet d'accéder à tout un domaine de matériaux à propriétés fonctionnelles avec d'importantes potentialités technologiques [4]. Ensuite, une partie est dédiée à la présentation du projet européen dans lequel ces travaux de recherche se sont inscrits. En dernier lieu, dans l'objectif de faciliter la caractérisation de films de Fe-O-N nous décrivons succinctement les principales

phases des systèmes Fe-N et Fe-O. Une étude bibliographique des couches minces de Fe-O-N y est également présentée.

## **1. Les oxynitrures en couches minces**

### **1.1. Un intérêt croissant**

Les films de nitrure de métaux de transition sont principalement utilisés pour leurs propriétés physiques et mécaniques et les films d'oxyde sont employés notamment dans l'optique et la microélectronique. Avec les films d'oxynitrure, il est par exemple possible d'améliorer les propriétés mécaniques d'un film d'oxyde, utilisé pour ses propriétés optiques, en ajoutant de la l'azote lors de la croissance du dépôt.

L'électronégativité de l'oxygène est plus importante que celle de l'azote ce qui rend les liaisons métal-azote moins polaires que les liaisons métal-oxygène. Les films d'oxynitrures de métaux de transition ( $MtO_xN_y$ ) offrent alors des potentialités attractives pour élaborer des matériaux présentant un comportement intermédiaire entre celui des oxydes ( $MtO_x$ ), généralement isolants et transparents, et celui des nitrures ( $MtN_y$ ), composés opaques dans le visible et conducteurs électriques.

Ces dernières années, les films d'oxynitrures ont suscité l'attention de nombreux scientifiques en raison de leurs applications dans des domaines très variés. De par leurs propriétés modulables les films minces d'oxynitrures de métaux de transition sont fréquemment utilisés comme couche décorative, optique ou en microélectronique. En effet, avec cette nouvelle classe de matériaux céramiques, l'association de l'azote et de l'oxygène permet au matériau d'allier résistance à l'usure et propriétés optiques et électriques. Comme le prouve la figure 1.1, l'intérêt porté aux films d'oxynitrures ne cesse d'augmenter, le nombre de publications annuelles sur le sujet croît considérablement depuis quelques années. Les propriétés optimales des films d'oxynitrures peuvent être obtenues à partir du moment où la concentration des trois éléments et leur homogénéité sont contrôlées. En effet leurs

propriétés spécifiques dépendent fortement de la concentration des éléments non métalliques dans le revêtement.

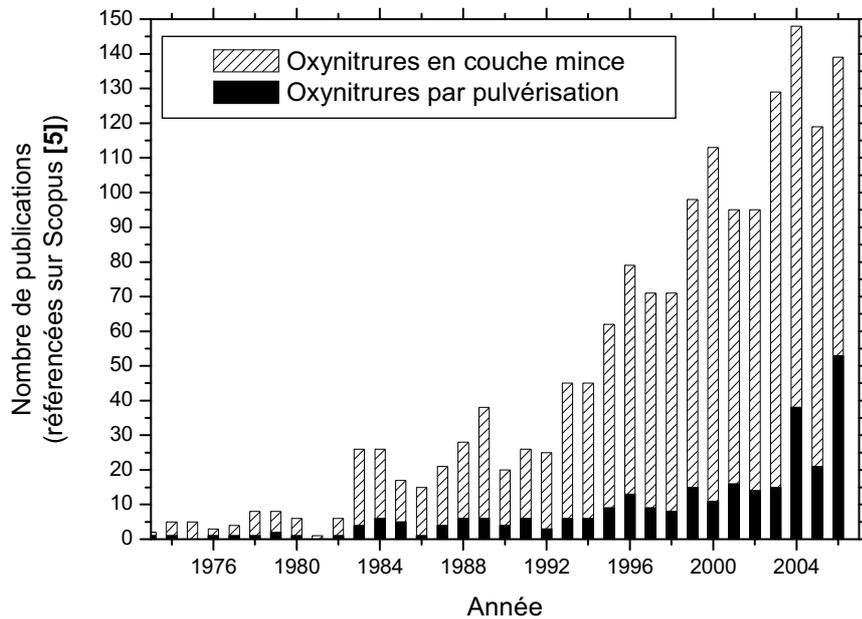


Figure 1.1 : Evolution du nombre de publications sur les oxynitrures depuis les années 70 [5]

Historiquement, les recherches sur les oxynitrures de silicium sont de loin les plus nombreuses, celles portant sur les oxynitrures d'aluminium sont également conséquentes. En effet, les propriétés physiques des films de  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  et de  $\text{AlO}_x\text{N}_y$  sont exploitées dans de nombreuses technologies notamment dans la microélectronique, l'optique, ou encore comme couches protectrices [6]. Ce chapitre bibliographique est centré sur les films minces d'oxynitrures de métaux de transition et plus particulièrement ceux à base de fer. Depuis 2004 (cf. figure 1.1) l'élaboration des revêtements d'oxynitrures par pulvérisation occupe une part plus importante des recherches effectuées sur cette catégorie de matériaux. Nous verrons par la suite que la majorité des films d'oxynitrures de métaux de transition est synthétisée par ce procédé.

## **1.2. Les oxynitrures de métaux de transition en couches minces**

Récemment, de nombreuses publications traitent des couches minces de  $\text{MtO}_x\text{N}_y$  déposées par pulvérisation d'une cible métallique en conditions réactives, citons les cibles de titane, chrome, zirconium, niobium, tantale, fer... [4, 7-12]. Les auteurs ont montré que lors

de la formation des oxynitrides de métaux de transition une partie des atomes d'oxygène est remplacée par des atomes d'azote ce qui conduit systématiquement à une variation des propriétés physiques. Dans ces films  $MtO_xN_y$ , la structure du film peut être soit biphasée avec la présence de  $MtO_x$  et de  $MtN_y$ , soit monophasée avec la formation d'une nouvelle phase cristalline d'oxynitride.

Par pulvérisation cathodique en conditions réactives, Venkataraj et al. [4] synthétisent des oxynitrides de métaux de transition en gardant un débit de gaz réactifs ( $N_2 + O_2$ ) constant. Quel que soit le métal étudié (Ti, Zr ou Hf), ils observent une évolution des différentes propriétés (densité, énergie de gap, ...) avec l'augmentation du pourcentage d' $O_2$  jusqu'à une certaine valeur à partir de laquelle les films présentent des propriétés similaires à celles de l'oxyde le plus stable. Ces auteurs expliquent ce comportement par une plus forte réactivité de l'oxygène vis-à-vis du métal qui conduit ainsi à la formation préférentielle de liaisons Mt-O plutôt que Mt-N.

L'objectif n'est pas d'établir ici une liste exhaustive des oxynitrides de métaux de transition existant mais de mettre en avant les potentialités de ces matériaux et les différents procédés utilisés pour les synthétiser.

### ➤ *Les oxynitrides de titane*

Dans le domaine des revêtements, le titane (et ses composés) fait partie des métaux de transition les plus étudiés et les plus exploités. Par conséquent, les dépôts d'oxynitrides de titane sont certainement à l'origine du plus grand nombre de publications sur les dépôts d'oxynitrides de métaux de transition. Ils sont développés par différents procédés d'élaboration chimique et physique. Pour les procédés chimiques, citons par exemple les dépôts chimiques en phase vapeur avec un organométallique (MOCVD) [13]. Les dépôts physiques de  $TiO_xN_y$  peuvent être obtenus par ablation laser [14], par évaporation [15, 16], et surtout par pulvérisation cathodique en conditions réactives [7, 17-23]. Des variantes de la pulvérisation DC (Direct Current) ou RF (Radio Frequency) ont été utilisées pour synthétiser des films de  $TiO_xN_y$ . Ces différences concernent essentiellement l'introduction des gaz réactifs.

Heřman et al. pulvérisent du titane en DC pulsé dans une atmosphère argon-azote-oxygène où tous les gaz sont introduits en continu. Ils utilisent différentes pressions partielles de O<sub>2</sub> pour obtenir diverses compositions [17]. D'autres auteurs, introduisant également les gaz en continu, utilisent la variation de la pression partielle d'un mélange d'azote et d'oxygène comme paramètre [18, 19]. Kazemeini et al. [20] se servent d'une cathode creuse de géométrie particulière et font varier la pression totale du mélange gazeux (90 % Ar, 2 % O<sub>2</sub> et 8 % N<sub>2</sub>). Pour contrôler au mieux la composition chimique, Chappé et al. [21] introduisent de la vapeur d'eau comme source d'oxygène avec de l'argon et de l'azote. Par ce procédé aucune transition abrupte n'est observée entre le mode de pulvérisation nitruré et le mode oxydé avec l'augmentation de  $D_{H_2O}$ . Par contre, même pour les plus petites quantités d'eau injectées le taux d'oxygène dans les films est supérieur à 30 % atomique. Enfin, une dernière variante consiste à pulser le débit d'oxygène tout en maintenant constants les débits d'argon et d'azote. Cette technique est utilisée avec succès pour obtenir des films de TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> avec  $0 \leq x \leq 2$  et  $0 \leq y \leq 1$  [7, 22].

On peut distinguer trois catégories de films TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> [17, 21, 22] : les films riches en azote notés Ti(N,O), cristallisant dans un réseau cubique à faces centrées où une partie des atomes d'oxygène se substitue à des atomes d'azote [13] ; des matériaux riches en oxygène de type TiO<sub>2</sub>:N ; et également des composés intermédiaires généralement mal cristallisés. Deux modèles de structure ont été proposés par Chappé [23] pour ces oxynitrides de titane ; l'une privilégie l'insertion de l'oxygène en substitution sur le réseau d'azotes du TiN et l'autre envisage la coexistence de grains de TiN et de TiO dans une matrice amorphe de TiO<sub>2</sub>. Certains auteurs montrent également la présence d'oxyde-like Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>:N [7, 18]. Ainsi les propriétés optiques et électriques évoluent d'un comportement métallique à un comportement semiconducteur en fonction de la teneur en oxygène [24]. Une attention particulière est portée sur la couleur des films, elle varie du doré au bleu-vert foncé [18].

### ➤ *Les oxynitrides de vanadium*

Parkin et Elwin [25] ont montré que les dépôts en phase vapeur à pression atmosphérique (PACVD) basés sur la réaction chimique de VCl<sub>4</sub> avec NH<sub>3</sub> conduisent à l'élaboration d'oxynitrides de vanadium dont la composition varie entre VN<sub>0,80</sub>O<sub>0,18</sub> et VN<sub>0,56</sub>O<sub>0,85</sub> en fonction des conditions de dépôt : température, débit de gaz,... Les films ainsi élaborés cristallisent dans une structure type NaCl. Ils présentent une bonne réflectivité dans

l'infrarouge et sont transparents dans le visible. Contrairement à la majorité des études publiées sur les oxynitrures de métaux, ces auteurs relatent que l'incorporation d'oxygène dans les nitrures de vanadium affecte peu les propriétés étudiées des films, c'est-à-dire la couleur, la réflectance et la transmittance.

➤ *Les oxynitrures de chrome*

Les études sur les revêtements d'oxynitrures de chrome sont essentiellement motivées par l'amélioration potentielle de la résistance à la corrosion des films de CrN bien connus pour leurs bonnes propriétés mécaniques. Ces films ont été élaborés par plusieurs techniques de dépôts physiques en phase vapeur : l'évaporation [26], la pulvérisation [8, 27, 28] et l'ablation laser [29]. Ils utilisent une cible de chrome et une atmosphère réactive. Collard et al. [8] montrent que la présence d'azote dans Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influe à la fois sur la texture et la taille des grains. Dans les films de Cr(N,O) de type CrN (NaCl) les atomes d'oxygène remplacent une partie des atomes d'azote [28]. Les revêtements d'oxynitrures de chrome peuvent contenir jusqu'à 37 % at. d'oxygène [29].

➤ *Les oxynitrures de cuivre*

Des oxynitrures de cuivre ont été réalisés en pulvérisant une cible de cuivre dans un mélange d'azote et d'oxygène [30]. La variation de la pression partielle d'oxygène permet de modifier la composition chimique. En l'augmentant, la teneur en oxygène évolue de 2,6 % à 52,8 % atomique, parallèlement les structures suivantes sont obtenues successivement : Cu<sub>3</sub>N, Cu<sub>3</sub>N + Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> puis CuO.

➤ *Les oxynitrures de zinc*

Dans l'article de Futsuhara et al. [31], l'évolution de l'énergie de gap optique ainsi que celle du seuil de transmittance sont corrélées à la teneur en azote incorporée dans les films. Les oxynitrures de zinc présentés sont élaborés par une variante de la pulvérisation en conditions réactives ; au lieu de pulvériser une cible métallique en présence de deux gaz réactifs ils utilisent une cible d'oxyde de zinc et un seul gaz réactif : l'azote. Ce procédé est également employé pour obtenir des films d'oxynitrures d'hafnium [32]. L'analyse structurale laisse suggérer une substitution des atomes d'oxygène dans la structure ZnO par des atomes

d'azote. Cette étude met en évidence la possibilité de moduler les propriétés optiques de films d'oxyde en ajoutant de l'azote.

➤ *Les oxynitrures de zirconium*

La pulvérisation magnétron d'une cible de zirconium dans une atmosphère argon-azote-oxygène est la technique la plus courante pour obtenir des films minces d'oxynitrures de zirconium. Pour faire varier la proportion de non-métal et par conséquent les propriétés des films, le contrôle du milieu réactif est géré de différentes façons. L'équipe de Venkataraj [9] garde un débit total ( $DN_2 + DO_2$ ) de gaz réactifs constant et fait varier les débits de chacun des gaz réactifs : l'augmentation du débit d'oxygène est compensée par la diminution du débit d'azote. Par ce procédé, une gamme de films du nitrure ZrN à l'oxyde ZrO<sub>2</sub> est obtenue. Ces auteurs ont mis en évidence que l'incorporation d'azote dans l'oxyde modifie les propriétés du revêtement tel que l'énergie de gap, la densité ou encore l'indice de réfraction. De plus elle permet de diminuer la rugosité. D'autres chercheurs travaillant également à pression totale constante fixent le débit d'oxygène et modifient le rapport  $D(N_2)/(D(N_2) + D(Ar))$  [33].

L'introduction d'un mélange gazeux azote-oxygène, dans les proportions volumiques respectives de 19 pour 1, est également une voie intéressante pour réaliser des oxynitrures de zirconium [34, 35]. En augmentant le débit de ce mélange la composition chimique des films évolue de ZrO<sub>0,05</sub>N<sub>0,49</sub> à ZrO<sub>0,73</sub>N<sub>0,71</sub> [35]. A partir des vitesses de dépôt, Carvahlo et al. [34] distinguent trois modes de pulvérisation du zirconium en fonction du débit de gaz réactifs : un mode métallique, un mode de transition sous divisé en trois, et enfin pour les débits les plus élevés un mode oxydé. Ces observations sont cohérentes avec l'évolution de la tension de la cible. De plus, cette division en fonction du débit du mélange de gaz réactifs est corrélée aux changements de structure, aux propriétés optiques et électriques des films.

➤ *Les oxynitrures de niobium*

Une fois encore, en contrôlant le rapport oxygène sur azote dans les revêtements d'oxynitrures de niobium il est possible de modifier les propriétés électriques, optiques et mécaniques. Fenker et al. réalisent des dépôts par pulvérisation magnétron DC ou pulsée en milieu argon-azote-oxygène [10, 36]. L'ajout d'oxygène dans les films par rapport au film de

NbN diminue considérablement la dureté du revêtement et mais il améliore la résistance à la corrosion [37].

➤ *Les oxynitrides de tantale*

Plusieurs auteurs ont élaboré des films d'oxynitrides de tantale par pulvérisation cathodique DC ou RF. La plupart ont souligné la plus forte réactivité du tantale avec l'oxygène qu'avec l'azote [11, 38]. Une équipe de recherche a utilisé deux techniques d'introduction de l'oxygène : en continu et en pulsant le débit [39, 40]. Elle a montré que les propriétés fonctionnelles des dépôts sont essentiellement liées à leur composition chimique. De plus la seconde technique permet de mieux contrôler les concentrations des éléments non métalliques et par conséquent de mieux contrôler les propriétés. L'étude des propriétés optiques des couches a montré que l'incorporation d'azote dans l'oxyde Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> permet d'augmenter l'indice de réfraction, de décaler le seuil d'absorption et de diminuer la bande gap [38, 39, 41]. La fraction d'oxygène dans les films (O/(O+N)) augmente progressivement avec le pourcentage de O<sub>2</sub> dans la chambre de dépôt jusqu'à une valeur critique à partir de laquelle l'oxyde Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est formé [38, 39]. Venkataraj et al. [38] ont obtenu des films cristallisés de TaO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> de structure hexagonale. Banakh et al. [39] distinguent, en fonction de la fraction d'oxygène dans le film, trois catégories de films : de type Ta-N, métallique, opaque avec une morphologie colonnaire ; intermédiaires, semi-conducteur et semi-transparent et de type Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, isolant, transparent et très dense. Il est à noter que les films d'oxynitrides de tantale présentent des propriétés mécaniques (adhésion, dureté,...) moindres comparées à celles des nitrides de tantale [42].

➤ *Les oxynitrides de tungstène*

La pulvérisation magnétron d'une cible de tungstène dans une atmosphère argon-azote-oxygène a été employée pour réaliser des films d'oxynitrides [43, 44]. Afin de modifier la composition des films entre oxyde et nitride, la pression totale dans l'enceinte est maintenue constante et les pressions partielles des gaz réactifs varient. Mohamed et Anders [43] ont obtenu essentiellement des films riches en oxygène, ils ont remarqué que la présence d'azote dans les films modifie les propriétés électriques et optiques ainsi que la vitesse de dépôt. Les travaux de Parreira et al. [44] ciblés sur les propriétés mécaniques montrent, entre

autres, que les contraintes résiduelles de compression des films sont réduites lorsque ceux-ci contiennent de l'oxygène.

*Tableau 1.1 : Principaux oxynitrides de métaux de transition en couches minces : procédés d'élaboration, compositions et principaux domaines d'applications*

<b>Systèmes</b>	<b>Procédés d'élaboration</b>	<b>« Composition(s) »</b>	<b>Domaines d'applications potentielles</b>	<b>Réf.</b>
<b>Ti-O-N</b>	Pulvérisation MOCVD Evaporation Ablation laser	De Ti(N,O) à TiO <sub>2</sub>	Mécanique Microélectronique Optique Biocompatibilité Décoration	[4, 7, 13-24]
<b>V-O-N</b>	PACVD	De VN <sub>0,80</sub> O <sub>0,18</sub> à VN <sub>0,56</sub> O <sub>0,85</sub>	Optique	[25]
<b>Cr-O-N</b>	Pulvérisation Evaporation Ablation laser	Cr <sub>2</sub> (O,N) <sub>3</sub> – (CrO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N	Mécanique Résistance à la corrosion Décoration	[8, 26-29]
		CrO <sub>x</sub> N <sub>1-x</sub> type NaCl (x < 0,75)		
<b>Cu-O-N</b>	Pulvérisation	De Cu <sub>3</sub> N à CuO		[30]
<b>Zn-O-N</b>	Pulvérisation	Type ZnO <sub>2</sub> avec jusqu'à 10 % at. d'azote	Optique	[31]
<b>Zr-O-N</b>	Pulvérisation	ZrN-ZrO <sub>2</sub>	Optique Décoration Mécanique	[4, 9, 33-35]
		De ZrO <sub>0,05</sub> N <sub>0,49</sub> à ZrO <sub>0,73</sub> N <sub>0,71</sub>		
<b>Nb-O-N</b>	Pulvérisation	1,2 < O/N < ∞	Résistance à la corrosion, Décoration	[10, 36, 37]
<b>Hf-O-N</b>	Pulvérisation	HfO <sub>2</sub> contenant N	Optique Microélectronique	[4, 32]
<b>Ta-O-N</b>	Pulvérisation	De Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> à Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Optique Microélectronique Décoration	[38-42]
<b>W-O-N</b>	Pulvérisation	De WN <sub>1,8</sub> à WO <sub>3</sub>	Décoration Microélectronique	[43, 44]

Un consensus semble se dessiner autour de l'élaboration des oxynitrides de métaux de transitions. Il s'agit de faire varier les proportions des éléments non-métalliques afin de moduler les propriétés fonctionnelles des films (tableau 1.1). Parmi les nombreuses techniques d'élaboration de couches minces, la pulvérisation cathodique magnétron apparaît actuellement comme un outil de choix dans la course aux revêtements multifonctions. Elle est amplement exploitée pour l'élaboration des oxynitrides de métaux de transition. En effet ses

différentes variantes en font un procédé adéquat pour contrôler les quantités de non-métaux introduites dans les films.

Pendant trois ans, un projet européen, dans lequel les travaux de recherche présentés dans ce mémoire se sont inscrits, a contribué à élargir les connaissances sur les films d'oxynitrides de métaux de transition.

## **2. Le contexte de l'étude : le projet HARDECOAT**

Le projet a réuni six instituts de recherche, six industriels ainsi qu'un consultant de cinq pays européens (tableau 1.2) dans un programme de recherche intitulé : « Development of new hard decorative coatings based on transition metal oxynitrides » (acronyme : HARDECOAT). Ce projet visait à combler le fossé qui sépare les nombreuses connaissances relatives aux oxydes métalliques de celles des nitrures métalliques. Pour ce faire, six systèmes différents d'oxynitrides de métaux de transition ont été étudiés par les partenaires universitaires.

La synthèse de revêtements de  $MtO_xN_y$  par pulvérisation en conditions réactives devait permettre de combiner les bonnes propriétés mécaniques des nitrures aux propriétés optiques spécifiques des oxydes. Par la maîtrise des conditions de dépôt, une gamme étendue de films a été réalisée entre oxyde et nitrure. L'étude de leurs propriétés a approfondi les connaissances sur cette nouvelle classe de matériaux. Des applications directes dans le domaine de l'industrie microélectronique, décorative, horlogère sont envisagées par le biais des partenaires industriels. En outre, de telles compositions permettent d'atteindre de nouvelles propriétés fondamentales et fonctionnelles encore inédites.

Le projet met également l'accent sur la maîtrise des conditions de dépôts. Quatre procédés de pulvérisation cathodique en conditions réactives ont été utilisés par les partenaires. Ils mettent en œuvre la pulvérisation magnétron en présence de deux gaz réactifs :

- Le procédé conventionnel, avec introduction des gaz en continu  
(CP : Conventional Process) [12]
- Le procédé avec pulsation de la puissance de la cible (PP : Pulsed Power) [10]

- Le procédé utilisant un mélange de gaz d'azote et d'oxygène dans des proportions variables (GM : Gas Mixture) [34]
- Le procédé permettant de pulser le débit d'un gaz réactif (RGPP : Reactive Gas Pulsing Process) [7]

*Tableau 1.2 : Liste des institutions participant au projet HARDECOAT*

<b>Partenaires</b>	<b>Acronyme</b>	<b>Films étudiés</b>	<b>Procédés de pulvérisation</b>	<b>Pays</b>	
Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques	ENSMM	TiO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	RGPP	France	<b>UNIVERSITAIRES</b>
Haute Ecole ARC, Ingénierie	HE ARC	TaO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	CP & RGPP	Suisse	
Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie	FEM	NbO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	PP & RGPP	Allemagne	
Université de Franche-Comté	UFC	FeO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	CP & RGPP	France	
Faculdade de Ciencias e Tecnologia da Universidade de Coimbra	FCTUC	WO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	CP & RGPP	Portugal	
Universidade de Minho	UM	ZrO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	GM & RGPP	Portugal	
PVDco SARL	PVDCO			France	<b>INDUSTRIELS</b>
Alliance Concept SARL	AC			France	
NBS Technologies SAS	NBS			France	
Teer Coatings Ltd	TCL			Angleterre	
Jado Iberia Produtos Metalurgicos SA	JDI			Portugal	
Montblanc Montre SA	MB			Suisse	
ALMA Consulting Group SA	ALMA			France	

Ce dernier est un procédé novateur. Le choix de ce procédé de dépôt est motivé essentiellement par deux raisons. D'une part, la pulsation de l'un des débits de gaz permet de limiter, voire de supprimer le domaine d'instabilité inhérent à la technique de pulvérisation

réactive. D'autre part, cette pulsation permet d'augmenter de manière très significative le domaine de compositions chimiques accessibles pour les oxynitrures métalliques. Le développement de cette technique de dépôt dans le cadre du projet a été mené conjointement à l'étude des propriétés des films de  $MtO_xN_y$ .

Précisons, pour finir, que ce procédé RGPP répond aux exigences environnementales (pas de pollution ni de l'eau, ni du sol, ni de l'air). Il a également l'avantage de n'être guère plus onéreux qu'un autre procédé de pulvérisation offrant ainsi des potentialités industrielles.

Dans ce contexte, nous avons étudié la pulvérisation du fer en présence d'argon, d'azote et d'oxygène par deux techniques : le procédé conventionnel et le procédé avec pulsation du débit d'oxygène. Puis, nous avons analysé les propriétés fondamentales et fonctionnelles des films ainsi formés. Notre choix d'explorer le système [Fe-Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>] dans ce projet a été motivé essentiellement par la possibilité d'analyser l'environnement chimique du métal de transition dans les films de Fe-O-N par spectrométrie Mössbauer au sein du laboratoire. Ainsi, nous pourrions approfondir l'étude structurale de ces films. Par conséquent, dans la partie suivante, une attention particulière est portée à la caractérisation des films de nitrures, d'oxydes et enfin d'oxynitrures de fer par cette technique.

### **3. Les oxynitrures de fer : entre oxydes et nitrures**

Avant d'aborder l'étude bibliographique des oxynitrures de fer en couches minces, il paraît nécessaire de décrire en premier lieu les différents composés connus dans les systèmes binaires Fe-N et Fe-O.

#### **3.1. Les systèmes binaires associés : Fe-N et Fe-O.**

La pulvérisation cathodique en conditions réactives est une technique d'élaboration amplement utilisée pour la synthèse de films de nitrures et d'oxydes de fer [45-48]. Ces matériaux en couches minces sont largement étudiés depuis quelques décennies. Les nitrures le sont particulièrement pour leurs propriétés magnétiques [45, 49, 50] et pour leur résistance

à l'usure et à la corrosion [51]. Les oxydes trouvent de nombreuses applications en raison de leurs propriétés optiques et magnétiques [52] ou encore comme détecteurs de gaz [53]. Les films d'oxydes et de nitrures de fer sont également obtenus par d'autres techniques telles que le spray pyrolyse [54], l'électrodéposition [55], l'épitaxie par jet moléculaire [56] et la technique de dépôts chimiques en phase vapeur [57, 58]. Ici, nous présentons brièvement les différentes phases appartenant aux différents systèmes binaires Fe-N et Fe-O.

### **3.1.1. Le système Fe-N**

Le premier diagramme de phases du système fer-azote date de 1951, il a été établi par Jack [59]. Celui présenté à la figure 1.2 est extrait des travaux de Schaaf publiés en 2002 [60], la partie concernant les températures supérieures à 1200 K a été modélisée. Il montre la présence de plusieurs solutions interstitielles, de composés définis et de phases métastables.

Le fer possède trois formes allotropiques en fonction de la température, chacune permet d'incorporer des teneurs variables en azote. Le fer  $\alpha$  renferme très peu d'azote, au maximum 0,4 % atomique, tandis que la solubilité de l'azote dans  $\gamma$ -Fe atteint 10,3 % atomique. A haute température on trouve  $\delta$ -Fe qui peut contenir jusqu'à 3,5 % atomique d'azote. La martensite,  $\alpha'$ -Fe(N), est un composé métastable tout comme  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Dans la phase  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, les atomes d'azote sont ordonnés. A une composition en azote de l'ordre de 20 %, le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N est formé.

Les composés  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N résultent d'une mise en ordre des atomes d'azote dans les sites octaédriques dans les solutions solides de respectivement  $\gamma$  et  $\epsilon$ . Ce diagramme de phases se caractérise par deux équilibres eutectoïdes à 865 K et à 923 K. Le premier correspond à la décomposition de la phase  $\gamma$  en  $\alpha$ -Fe et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Pour le second, la phase  $\epsilon$  est en équilibre avec la phase  $\gamma$  et le composé  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

La solution solide  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N cristallise dans une structure hexagonale et le taux d'azote est compris entre environ 15 % et 33 % atomique. Les atomes d'azote occupent partiellement les sites interstitiels octaédriques d'une structure hexagonale compacte d'atomes de fer. Pour cette phase, l'évolution des paramètres de maille varie linéairement avec la teneur en azote. L'augmentation de la concentration en azote de 33 % à 33,3 % atomique conduit à une

distorsion anisotropique de la maille du nitrure de fer  $\epsilon$ . Le nitrure  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N est ainsi formé avec un arrangement ordonné des atomes d'azote.

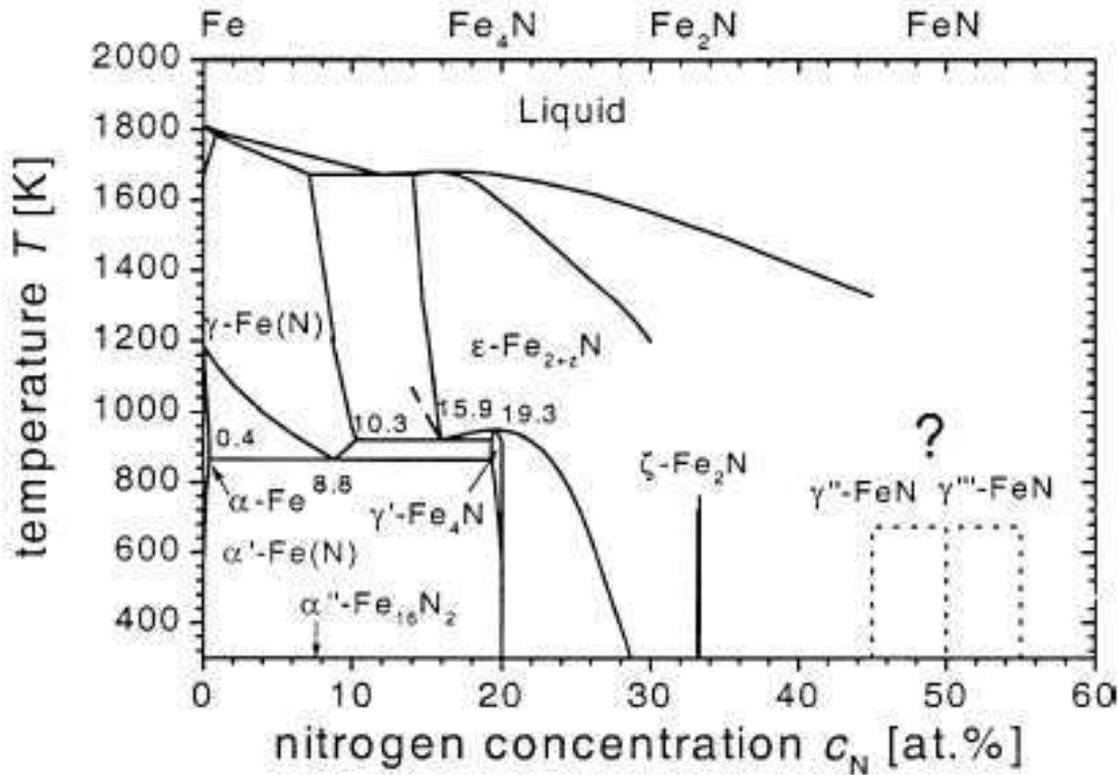


Figure 1.2 : Diagramme de phases du système Fe-N d'après Schaaf [60]

Autour de 50 % atomique d'azote nous observons deux domaines tracés en pointillés (cf. figure 1.2). Ils correspondent aux nitrures équiatomiques  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN récemment découverts. Leur domaine de stabilité reste encore à définir. Ces dernières années un nombre important de publications porte sur l'existence de ces deux nitrures de fer en couches minces. Dans les deux cas, ils sont composés d'un empilement compact cubique d'atomes de fer et les atomes d'azote occupent soit les sites octaédriques soit un site tétraédrique sur deux. Le premier,  $\gamma'''$ -FeN, a été découvert en 1985, il s'agit d'un nitrure FeN type NaCl avec un paramètre de maille de 0,45 nm [61]. A l'exception de cette première parution, l'ensemble des études montre une importante sous-stoechiométrie en azote. Cette phase est notée  $\gamma'''$ -FeN<sub>x</sub> où  $x \sim 0,65$  [46, 60, 62, 63]. De plus, sa synthèse s'accompagne souvent de la formation du nitrure  $\gamma''$ -FeN. Précisons qu'un grand nombre de nitrures des métaux de transition avec un rapport Mt/N égal à 1 cristallise dans une structure type NaCl. Le second,  $\gamma''$ -FeN<sub>x</sub>, a été découvert en 1991 [62], il est de type ZnS avec un paramètre de maille de 0,43 nm. La

majorité des travaux signale qu'il est également sous-stoechiométrique en azote [64, 65], toutefois il semble l'être moins que  $\gamma'''$ -FeN ( $x \sim 0,91$ ) [60].

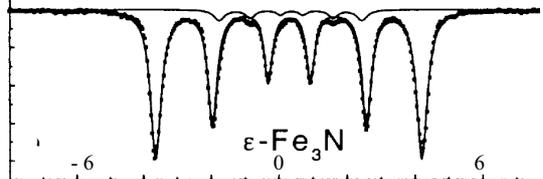
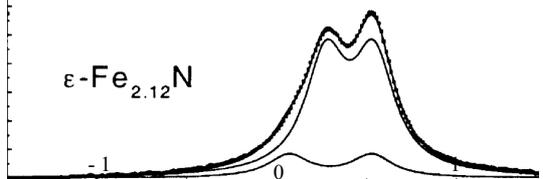
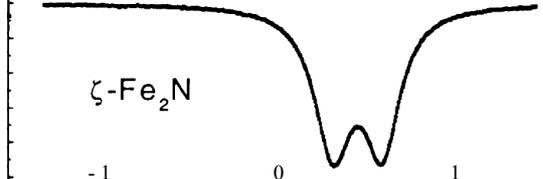
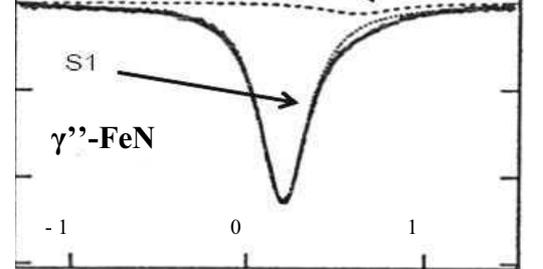
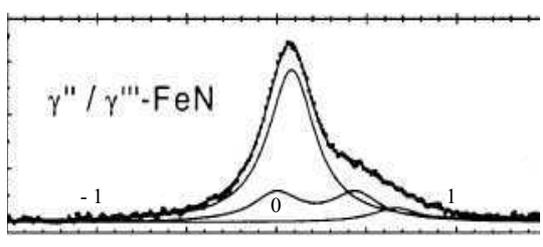
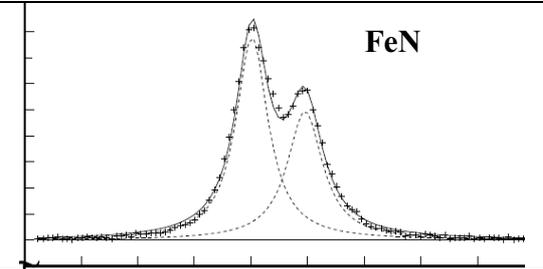
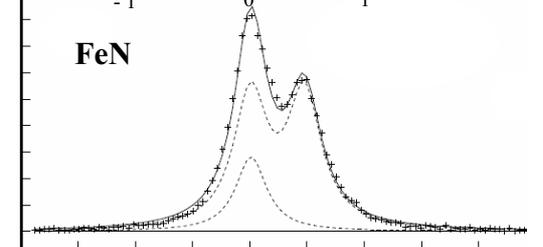
Le tableau 1.3 répertorie les structures des phases couramment rencontrées dans le système Fe-N ainsi que la teneur en azote de chacune d'elles.

Tableau 1.3 : Données structurales des principales phases du système Fe-N

Phase	%at. N	Système cristallographique	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)		
				a	b	c
$\alpha$ -Fe(N)	< 0,4	Cubique	Im-3m (229)	~ 0,287		
$\gamma$ -Fe(N)	< 10,3	Cubique	Fm-3m (225)	~ 0,366		
$\delta$ -Fe(N)	< 3,5	Cubique	Im-3m	~ 0,293		
$\alpha'$ -Fe(N)	~ < 11	Quadratique	I4/mmm (139)	~ 0,285		~ 0,309
$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	~ 11	Quadratique	I4/mmm (139)	~ 0,572		~ 0,629
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	~ 20	Cubique	Pm-3m (221)	~ 0,38		
$\epsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N	~ 15-33	Hexagonal	P6 <sub>3</sub> /mmc (194)	~ 0,27		~ 0,44
$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N	~ 33,3	Orthorhombique	Pbcn (60)	~ 0,444	~ 0,554	~ 0,484
$\gamma''$ -FeN	~ 48 ?	Cubique	F4-3m (216)	~ 0,43		
$\gamma'''$ -FeN	~ 40 ?	Cubique	Fm-3m (225)	~ 0,45		

Les analyses par spectrométrie Mössbauer permettent d'apporter des informations supplémentaires sur l'environnement du fer et contribuent à la détermination des phases présentes dans un matériau. C'est pour cela que nous avons choisi d'exposer ici sous forme de tableau (tableau 1.4) un spectre Mössbauer caractéristique des principaux nitrides à forte teneur en azote (% at. N  $\geq$  25 %) avec leurs paramètres hyperfins associés : le déplacement isomérique ( $\delta$ ), la séparation quadripolaire ( $\Delta E_Q$ ), et le champ hyperfin ( $H_{hyp}$ ). En effet, nous verrons dans les prochains chapitres que les nitrides de fer que nous avons synthétisés sont riches en azote.

Tableau 1.4 : Données Mössbauer des nitrures de fer riches en azote

Spectre Mössbauer à température ambiante		$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	$H_{hyp}$ (T)	Remarques
		0,28	0,01	24,6	Un sextuplet [66] Phase ferromagnétique
	D1	0,30	0,46		Ajusté avec deux doublets [66] Phase paramagnétique
	D2	0,41	0,27		
	D	0,44	0,27		Un seul doublet symétrique [66] Phase paramagnétique
	S1	0,08			Un singlet [62] Phase paramagnétique
	S1	0,08			Ajusté avec deux singlets caractéristiques de γ''-FeN et γ'''-FeN et un doublet du au désordre [66]. Phase paramagnétique
	S2	0,67			
	D	0,22	0,44		
	S1	0,118			Deux façons pour ajuster le spectre : avec deux singlets (γ'' et γ''') ou un singlet et un doublet (la présence de γ''' peut être remise en cause) [67]. Phase paramagnétique
	S2	0,583			
	S1	0,118			Phase paramagnétique
	D	0,33	0,50		

### 3.1.2. Le système Fe-O

Sur le diagramme de phases du système fer-oxygène proposé par Wriedt [68] à la figure 1.3, nous retrouvons les trois formes allotropiques du fer :  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  ; ici, la quantité de non-métal dissoute est très faible, inférieure à 1 % atomique d'oxygène. Il montre également la présence de trois phases solides stables : la wüstite FeO, la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

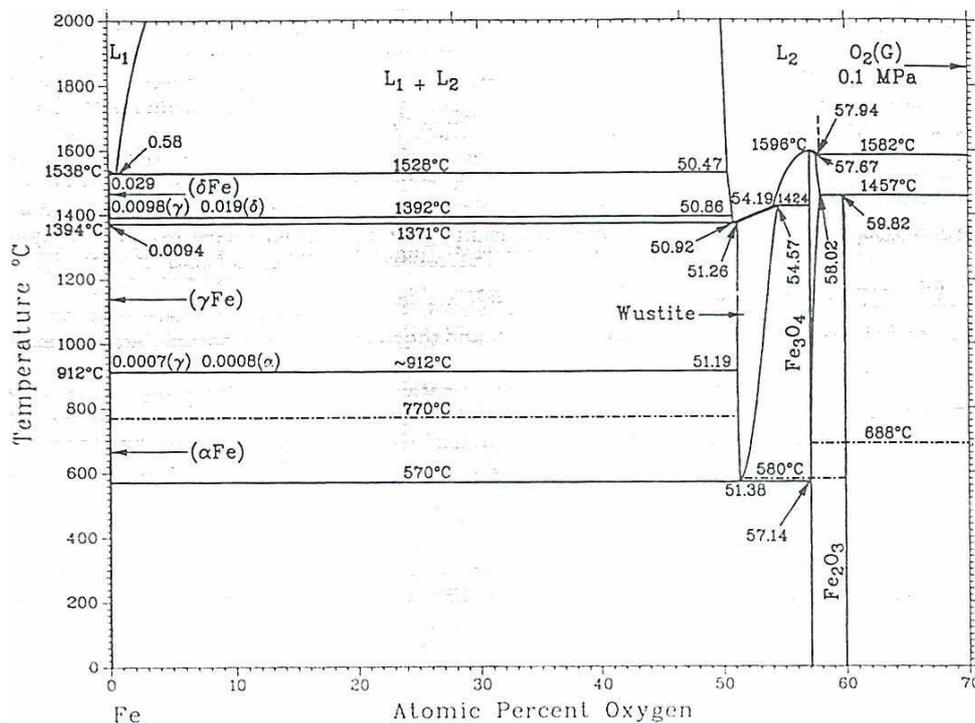


Figure 1.3 : Diagramme de phases du système Fe-O extrait de « Binary Alloy Phase Diagrams » [68]

La wüstite, couramment notée  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  n'est pas stable à température ambiante. Elle cristallise dans une structure type NaCl et présente toujours une sous-stoechiométrie en fer, la composition en oxygène varie entre 51,2 % et 54,7 % atomique. La phase stable de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , communément appelée magnétite, est de type spinelle inverse à partir de 124 K. Ce composé est quasiment stoechiométrique à température ambiante. Son domaine de composition s'élargit un peu aux plus hautes températures : entre 57,1 % et 58 % at. à 1730 K. Enfin, pour une teneur en oxygène de 60 % atomique, l'hématite ou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  cristallise dans une structure rhomboédrique. Cet oxyde est quasiment stoechiométrique. Il s'agit d'un empilement compact d'oxygène dans lequel deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des  $\text{Fe}^{3+}$ . Le

diagramme de phases est particulièrement complexe et caractérisé par de nombreux équilibres de type eutectique (et eutectoïde) et péritectique (et péritectoïde). Sur le diagramme, les traits discontinus symbolisent les températures de Néel ou de Curie.

Seuls les oxydes stables ont été décrits dans cette partie, mais précisons que le système Fe-O présente un grand nombre de phases métastables, notamment différentes structures pour les matériaux de formule chimique  $Fe_2O_3$ .

Le tableau 1.5 répertorie les oxydes de fer stables. La teneur en oxygène, la structure accompagnée des paramètres de maille ainsi que les paramètres Mössbauer tirés de l'ouvrage « Mössbauer Spectroscopy » [69] sont précisés pour chacune d'elles.

Tableau 1.5 : Données structurales et Mössbauer des phases stables du système Fe-O

Phase	%at. O	Système cristallographique	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)			Paramètres Mössbauer		
				a	b	c	$\delta$ (mm/s)	$\Delta E_Q$ (mm/s)	H (T)
$Fe_{1-x}O$ Wüstite	51,2- 54,7	Cubique	Fm-3m (225)	~ 0,43			0,91 0,86	0,46 0,78	-
$Fe_3O_4$ Magnétite	57,1- 58	Cubique	Fd-3m (227)	~ 0,84			-	-	49,1 45,3
$\alpha$ - $Fe_2O_3$ Hématite	~ 60	Rhomboédrique	R-3c (167)	~ 0,50	~ 1,37		0,38		51,5

### 3.2. Les oxynitrures de fer en couches minces

Les oxynitrures de fer ont été jusqu'à présent très peu étudiés. A notre connaissance, seule l'équipe de Voogt a travaillé sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxynitrures de fer [70]. Dans sa thèse, Borsa traite également de films minces d'oxynitrures de fer issus de l'oxydation d'un dépôt de nitrure de fer [67].

Des couches minces d'oxydes de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ont été synthétisées par épitaxie par jet moléculaire avec du dioxyde d'azote comme agent oxydant [71]. Par ce procédé, en utilisant des flux de  $\text{NO}_2$  plus faibles, se forment par ordre de flux croissant des oxynitrures de fer de type wüstite, puis de type magnétite [70]. Les analyses XPS in-situ révèlent une quasi linéarité de la fraction d'azote avec la diminution du flux de  $\text{NO}_2$  à partir d'une valeur critique. Les wüstite-like, notés  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ , cristallisent dans une structure type NaCl et affichent un paramètre de maille inférieur à  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . La présence d'azote semble stabiliser cette phase thermodynamiquement instable en dessous de 853 K. Elles contiennent entre 7 et 9 % atomique d'azote. En revanche le taux d'azote dans les magnétite-like, notés  $\text{Fe}_{3+\delta}\text{O}_{4-y}\text{N}_y$ , est inférieur à 5 % atomique. Les spectres Mössbauer expérimentaux de ces couches minces sont ajustés avec trois composantes. Les deux premières sont attribuées à la magnétite [71] et la dernière aux atomes de fer ayant au moins un atome d'azote comme premier voisin [70]. Les spectres montrent, pour chacune des composantes, un bon accord entre les proportions calculées sur les bases d'une distribution binomiale, et celles déduites de l'ajustement du spectre. Cette étude a montré que dans ces revêtements monophasés l'azote incorporé remplace une partie des atomes d'oxygène. Les atomes d'azote occupent des sites de substitution du réseau anionique.

L'étude par spectroscopie Mössbauer de l'oxydation d'un film épitaxial de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  dans différentes atmosphères et à différentes températures montre la présence de plusieurs oxynitrures de fer [67] en fonction des conditions d'oxydation. L'exposition du film à l'air à température ambiante ne conduit pas à la diffusion des atomes d'azote. L'oxygène est introduit dans la structure. Pour ajuster au mieux le spectre Mössbauer de cet échantillon, en plus des trois sextuplets caractéristiques de  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ , un doublet est ajouté. Cette dernière composante est attribuée à une fine couche de surface contenant de l'azote (~ 15 %) et de l'oxygène (~ 40 %) : un oxynitrure de fer. D'un autre côté, lorsqu'une température plus élevée est appliquée (~ 380 K), les atomes d'azote diffusent vers les niveaux plus profonds. Les analyses montrent la présence d'une phase plus riche en azote ( $\epsilon$ - $\text{Fe}_x\text{N}$ ) et la formation d'un oxyde-like contenant une petite quantité d'azote. Enfin, la couche mince placée pendant 30 minutes à 473 K sous  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar d'oxygène se caractérise par la présence des deux nitrures riches en azote  $\gamma''$ - $\text{FeN}$  et  $\gamma'''$ - $\text{FeN}$  liés à la diffusion de l'azote, et de magnétite-like. L'écart entre les valeurs des paramètres hyperfins des composantes attribuées à la magnétite-like et celles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est dû à la présence d'azote. Il observe un oxynitrure de fer paramagnétique

pour des teneurs importantes en azote ( $> 10 \%$ ) puis une phase magnétique pour des teneurs plus faibles.

Que ce soit lors de la croissance d'oxydes dans un environnement contenant de l'azote ou lors de l'oxydation d'un nitrure de fer, la présence d'oxynitrures a été mise en évidence à partir d'analyses par spectroscopie Mössbauer. Les auteurs suggèrent un décalage des paramètres hyperfins des phases d'oxydes (wüstite et magnétite) proches des oxynitrures de type wüstite-like et magnétite-like, lié à l'azote introduit dans les couches minces.

## **Conclusion**

L'intérêt croissant et les nombreuses potentialités des revêtements d'oxynitrures de métaux de transition ont été démontrés. En effet, de par leurs propriétés graduelles entre nitrures et oxydes, ces nouvelles céramiques peuvent trouver des applications dans de nombreux domaines. Nous avons ensuite remarqué que la pulvérisation magnétron cathodique en conditions réactives s'avère être une technique efficace pour la synthèse des  $MtO_xN_y$ . Ainsi, le projet HARDECOAT et ses objectifs ont alors été abordés. Enfin, les caractéristiques structurales et les teneurs en non-métal des phases principales des diagrammes Fe-N et Fe-O ont été présentées. Les informations recensées dans cette partie nous aideront par la suite pour identifier les films formés. Nous avons également précisé l'intérêt de caractériser les oxynitrures de fer par spectrométrie Mössbauer pour étudier l'environnement chimique du métal de transmission.

Le chapitre suivant se propose alors de présenter le procédé de pulvérisation magnétron cathodique en conditions réactives utilisé lors de notre étude, les techniques d'analyses les plus fréquemment employées dans nos travaux ainsi que les résultats préliminaires que vous avons obtenus sur la synthèse et la caractérisation de films de Fe-N et de Fe-O.

## Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Centre technique des industries mécaniques (France)  
Traitements de Surface : les grandes tendances de l'évolution des procédés vues au travers de la veille technologique 2003  
Performances, 2005, Senlis
- [2] Serényi M., Rácz M., Lohner T.  
Refractive index of sputtered silicon oxynitride layers for antireflection coating  
Vacuum, 61, 2001, 245-249
- [3] Pelletier H., Mille P., Nelea V., Mihailrscu I., Muller D.  
Amélioration des propriétés mécaniques de couches d'hydroxyapatite par mixage ionique à haute énergie  
Matériaux et Techniques, 94, 2006, 77-95
- [4] Venkataraj S., Severin D., Mohamed S.H., Ngaruiya J., Kappertz O., Wutting M.  
Towards understanding the superior properties of transition metal oxynitrides prepared by reactive DC magnetron sputtering  
Thin Solid Films, 502, 2006, 228-234
- [5] [www.scopus.com](http://www.scopus.com)
- [6] Dreer S., Wilhartitz P., Piplits K., Hutter H., Kopnarski M., Friedbacher G.  
Quantitative sputter depth profiling of silicon- and aluminium oxynitride films  
Mikrochim. Acta, 133, 2000, 75-87
- [7] Martin N., Banakh O., Santo A.M.E., Springer S., Sanjinés R., Takadom J., Lévy F.  
Correlation between processing and properties of  $TiO_xN_y$  thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing technique  
Appl. Surf. Sci., 185, 2001, 123-133
- [8] Collard St., Kupfer H., Hecht G., Hoyer W., Moussaoui H.  
The reactive magnetron deposition of  $CrN_xO_y$  films: first results of property investigations  
Surf., Coat., Technol., 112, 1999, 181-184
- [9] Venkataraj S., Kappertz O., Jayavel R., Wüttig M.  
Growth and characterization of zirconium oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering  
J. Appl. Phys., 92, 2002, 2461-2466
- [10] Fenker M., Kappl H., Banakh O., Martin N., Pierson J.F.  
Investigation of niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering  
Surf. Coat. Technol., 201, 2006, 4152-4157
- [11] Jong C.A., Chin T.S.  
Optical characteristics of sputtered tantalum oxynitride Ta(N,O) films  
Mater. Chem. Phys., 74, 2002, 201-209

- [12] Petitjean C., Grafouté M., Pierson J.F., Rousselot C., Banakh O.  
Structural, optical and electrical properties of reactively sputtered iron oxynitride films  
J. Phys., D: Appl. Phys., 39, 2006, 1894-1898
- [13] Guillot J.  
Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique  
Thèse de l'Université de Bourgogne, 2002
- [14] Suda Y., Kawasaki H., Ueda T., Ohshima T.  
Preparation of nitrogen-doped titanium oxide thin film using a PLD method as parameters of target material and nitrogen concentration ration in nitrogen/oxygen gas mixture  
Thin Solid Films, 475, 2005, 337-341
- [15] Martev I.N.  
XRD and AES characterization of  $TiO_xN_y$  thin films grown by ion assisted deposition  
Vacuum, 67, 2002, 261-265
- [16] Lazarov M., Raths P., Metzger H., Spirkl  
Optical constants and film density of  $TiN_xO_y$  solar selective absorbers  
J. Appl. Phys., 77, 1995, 2133-2137
- [17] Heřman D., Šicha J., Musil J.  
Magnetron sputtering of  $TiO_xN_y$  films  
Vacuum, 81, 2006, 285-290
- [18] Vaz F., Cerqueira P., Rebouta L., Nascimento S.M.C., Alves E., Goudeau Ph., Rivière J.P.  
Preparation of magnetron sputtered  $TiN_xO_y$  thin films  
Surf. Coat. Technol., 174-175, 2003, 197-203
- [19] Vaz F., Cerqueira P., Rebouta L., Nascimento S.M.C., Alves E., Goudeau Ph., Rivière J.P., Pischow K., de Rijk J.  
Structural, optical and mechanical properties of coloured  $TiN_xO_y$  thin films  
Thin Solid Films, 447-448, 2004, 449-454
- [20] Kazemeini M.H., Berezin A.A., Fukuhara N.  
Formation of thin  $TiN_xO_y$  films by using a hollow cathode reactive DC sputtering system  
Thin Solid Films, 372, 2000, 70-77
- [21] Chappé J.M., Martin N., Terwagne G., Lintymer J., Gavaille J., Takadoum J.  
Water as reactive gas to prepare titanium oxynitride thin films by reactive sputtering  
Thin Solid Films, 440, 2003, 66-73
- [22] Chappé J.M., Martin N., Lintymer J., Sthal F., Terwagne G., Takadoum J.  
Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process  
Appl. Surf. Sci., 253, 2007, 5312-5316

- [23] Chappé J.M.  
Couches minces d'oxynitrides de titane par pulvérisation cathodique réactive  
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N°1110, 2005
- [24] Chappé J.M., Martin N., Pierson J.F., Terwagne G., Lintymer J., Gavaille J., Takadoum J.  
Influence of substrate temperature on titanium oxynitride thin films prepared by reactive sputtering  
Appl. Surf. Sci., 225, 2004, 29-38
- [25] Parkin I.P., Elwin G.S.  
Atmospheric pressure chemical vapour deposition of vanadium nitride and oxynitride films on glass from reaction of  $VCl_4$  with  $NH_3$   
J. Mater. Chem., 11, 2001, 3120-3124
- [26] Gautier C., Machel J.  
Study and elaboration of ternary chromium based compounds (Cr, O, N) deposited by vacuum arc evaporation  
Surf., Coat. Technol., 94-95, 1997, 422-427
- [27] Agouram S., Bodart F., Terwagne G.  
LEIS and XPS studies of reactive unbalanced magnetron sputtered chromium oxynitride thin films with air  
J. Electron. Spectrosc., 134, 2004, 173-181
- [28] Wilhartitz P., Dreer S., Ramminger P.  
Can oxygen stabilize chromium nitride?-Characterization of high temperature cycled chromium oxynitride  
Thin Solid Films, 447-448, 2004, 289-295
- [29] Suzuki T., Inoue J., Saito H., Hirai M., Suematsu H., Jiang W., Yatsui K.  
Influence of oxygen content on structure and hardness of Cr-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition  
Thin Solid Films, 515, 2006, 2161-2166
- [30] Richtofen v.A. Domnick R., Cremer R., Neuschütz D.  
Preparation of a new tetragonal copper oxynitride phase by reactive magnetron sputtering  
Thin Solid Films, 317, 1998, 282-284
- [31] Futsuhara M., Yoshioka K., Takai O.  
Optical properties of zinc oxynitride thin films  
Thin Solid Films, 317, 1998, 322-325
- [32] Liu M., Fang Q., He G., Zhu L.Q., Zhang L.D.  
Characterization of  $HfO_xN_y$  gate dielectrics using a hafnium oxide as target  
Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 8673-8676
- [33] Signore M.A., Rizzo A., Mirengi L., Tagliente M.A., Cappello A.  
Characterization of zirconium oxynitride films obtained by radio frequency magnetron reactive sputtering  
Thin Solid Films, 515, 2007, 6798-6804

- [34] Carvalho P., Vaz F., Rebouta L., Cunha L., Tavares C.J., Moura C., Alves E., Cavaleiro A., Goudeau Ph., Le Bourthis E., Rivière J.P., Pierson J.F., Banakh O.  
Structural, electrical, optical, and mechanical characterizations of decorative  $ZrO_xN_y$  thin films  
J. Appl. Phys., 98, 2005, 023715-1-8
- [35] Moura C., Carvalho P., Vaz F., Cunha L., Alves E.  
Raman spectra and structural analysis in  $ZrO_xN_y$  thin films  
Thin Solid Films, 515, 2006, 1132-1137
- [36] Fenker M., Kappl H., Petrikowski K., Bretzler R.  
Pulsed power magnetron sputtering of a niobium target in reactive oxygen and/or nitrogen atmosphere  
Surf. Coat. Technol., 200, 2005, 1356-1360
- [37] Fenker M., Balzer M., Kappl H.  
Corrosion behaviour of decorative and wear resistant coatings on steel deposited by reactive magnetron sputtering-Test and improvements  
Thin Solid Films, 515, 2006, 27-32
- [38] Venkataraj S., Kittur H., Drese R., Wuttig M.  
Multi-technique characterization of tantalum oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering  
Thin Solid Films, 514, 2006, 1-9
- [39] Banakh O., Steinmann P.A., Dumitrescu-Buform L.  
Optical and mechanical properties of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering  
Thin Solid Films, 513, 2006, 136-141
- [40] Banakh O., Heulin T., Schmid P.E., Le Dréo H., Tkalcec I., Lévy F., Steinmann P.A.  
Influence of process parameters on the properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering  
J. Vac. Sci. Technol. A, 24, 2006, 328-333
- [41] Le Dréo H., Banakh O., Keppner H., Steinmann P.A., Briand D., de Rooji N.F.  
Optical, electrical and mechanical properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering  
Thin Solid Films, 515, 2006, 952-956
- [42] Banakh O., Csefalvay C., Steinmann P.A., Fenker M., Kappl H.  
Evaluation of adhesion and tribological behaviour of tantalum oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering onto steel substrates  
Surf. Coat. Technol., 200, 2006, 6500-6504
- [43] Mohamed S.H., Anders A.  
Structural, optical, and electrical properties of  $WO_x(N_y)$  films deposited by reactive dual magnetron sputtering  
Surf. Coat. Technol. 201, 2006, 2977-2983

- [44] Parreira N.M.G., Carvalho N.J.M., Vaz F., Cavaleiro A.  
Mechanical evaluation of unbiased W-O-N coatings deposited by d.c. reactive magnetron sputtering  
Surf. Coat. Technol., 200, 2006, 6511-6516
- [45] Bobo J.F., Chatbi H., Vergnat M., Hennes L., Lenoble O., Bauer P., Piecuch M.  
Magnetic and structural properties of iron nitride thin films obtained by argon-nitrogen reactive radio-frequency sputtering  
J. Appl. Phys., 77, 1995, 5309-5313
- [46] Easton E.B., Buhrmester T., Dahn J.R.  
Preparation and characterization of sputtered Fe<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> films  
Thin Solid Films, 493, 2005, 60-66
- [47] Pan L., Zhang G., Fan C., Qiu H., Wu P., Wang F., Zhang Y.  
Fabrication and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films deposited by reactive magnetron sputtering  
Thin Solid Films, 473, 2005, 63-67
- [48] Kim Y.K., Oliveria M.  
Magnetic properties of reactively sputtered Fe<sub>1-x</sub>O and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films  
J. Appl. Phys., 75, 1994, 431-437
- [49] Chebotkevich L.A., Vorob'ev Y.D., Pisarenko I.V.  
Magnetic properties of iron nitride films obtained by reactive magnetron sputtering  
Phys. Solid State, 40, 1998, 650-651
- [50] Chen Y.F., Jiang E.Y., Li Z.Q., Mi B.W., Wu P., Bai H.L.  
Structure and magnetic properties of RF sputtered Fe-N films  
J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 2004, 1429-1433
- [51] Jiang E.Y., Sun D.C., Lin C., Tian M.B., Bai H.L. Liu Ming S.  
Facing targets sputtered Fe-N gradient films  
J. Appl. Phys., 78, 1995, 2596-2600
- [52] Yubero F., Ocaña M., Caballero A., González-Elipé A.R.  
Structural modifications produced by the incorporation of Ar within the lattice of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by ion beam induced chemical vapour deposition  
Acta Mater., 48, 2000, 4555-4561
- [53] Široký K., Jirešová J., Hudec L.  
Iron oxide thin film gas sensor  
Thin Solid Films, 245, 1994, 211-214
- [54] Akl A.A.  
Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis  
Appl. Surf. Sci., 233, 2004, 307-319

- [55] Kulkarni S.S., Lokhande C.D.  
Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films  
Mater. Chem. Phys., 82, 2003, 151
- [56] Voogt F.C., Hibma T., Smulders P., Niesen  
Composition of MBE-grown iron oxide films  
J. Cryst. Growth, 174, 1997, 440-445
- [57] Takahashi N., Toda Y., Nakamura T.  
Preparation of FeN thin films by chemical vapour deposition using a chloride source  
Mater. Lett., 42, 2000, 380-382
- [58] Hardee K.L., Bard A.J.  
Semiconductor electrodes  
J. Electrochem. Soc., 123, 1976, 1024-126
- [59] Jack K.H.  
The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of  $\epsilon$ -Phase Iron Nitrides  
Acta Cryst., 5, 1952, 404-411
- [60] Schaaf P.  
Laser nitriding of metals  
Progr. Mat. Sci., 47, 2002, 1-161
- [61] Oueldennaoua A., Bauer-Grosse E., Foos M., Frantz C.  
Formation d'un nitrure métastable FeN de structure NaCl par pulvérisation cathodique  
Scripta Metall., 19, 1985, 1503-1506
- [62] Nakagawa H., Nasu S., Fuji H., Takahashi M., Kanamura F.  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of FeN<sub>x</sub> (x = 0.25 ~ 0.91) alloys  
Hyperfine Interact., 69, 1991, 455-458
- [63] Rissanen L., Neubauer M., Lieb K.P., Schaaf P.  
The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering  
J. Alloy. Compd., 274, 1998, 74-82
- [64] Jouanny I,  
Etude de carbures, nitrures et carbonitrures de fer élaborés par pulvérisation cathodique  
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006
- [65] Demange V., Loi T.H., Weisbecker P., Bauer-Grosse E.  
Characterization of a magnetron sputtered  $\gamma'$ -FeN coating by electron microscopies  
Thin Solid Films, 494, 2006, 184-189
- [66] Schaaf P.  
Iron nitrides and laser nitriding of steel  
Hyperfine Interact., 111, 1998, 113-119

[67] Borsa D.M.

Nitride-based insulating and magnetic thin films and multilayers  
PhD, University of Groningen, the Netherlands, 2004

[68] Wriedt H.A.

Binary Alloy Phase Diagrams  
Ed. T.B. Massalski, Ohio, 1990, 1739-1744

[69] Greenwood N.N., Gibb T.C.

Mössbauer Spectroscopy  
Chapman and Hall Ltd, London, 1971

[70] Voogt F.C., Smulders P.J.M., Wijnja G.H., Niesen L., Fujii T., James M.A., Hibma T.

NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy of wustitelike and magnetitelike Fe oxynitride films on MgO (100)

Phys. Rev. B, 63, 2001, 125409 1-11

[71] Voogt F.C., Fujii T., Smulders P.J.M., Niesen L., James M.A., Hibma T.

NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub>, and γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on MgO (100)

Phys. Rev. B, 60, 1999, 11193-11206



## CHAPITRE II :

Procédé d'élaboration :  
La pulvérisation  
magnétron réactive  
&  
Techniques d'analyse



## Introduction

Actuellement, les techniques d'élaboration de revêtements doivent être compatibles avec les contraintes environnementales et être capables d'offrir de nouvelles propriétés au matériau. Parmi les différents procédés, la pulvérisation cathodique magnétron répond à ces deux critères, c'est pourquoi elle est très largement utilisée tant dans l'industrie que dans la recherche, et ce dans des domaines très divers [1, 2]. La pulvérisation magnétron en conditions réactives, c'est-à-dire avec l'introduction d'un ou plusieurs gaz réactifs en cours de dépôt, pour obtenir des films minces céramiques, en est une variante largement étudiée et exploitée [3-7].

Dans ce chapitre, nous aborderons les principes de la pulvérisation cathodique en parallèle à l'analyse des résultats obtenus sur les systèmes [Fe-Ar-N<sub>2</sub>] et [Fe-Ar-O<sub>2</sub>]. Cette analyse préliminaire est indispensable avant d'étudier le système complexe avec deux gaz réactifs [Fe-Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>] exploité pour l'élaboration des films d'oxynitrides de fer.

Après une description du principe de pulvérisation où nous exposerons les phénomènes mis en jeu lors de l'introduction d'un gaz réactif, nous présenterons le dispositif expérimental utilisé. Par la suite, une partie sera consacrée à la description des différentes techniques de caractérisation complémentaires employées pour étudier les propriétés des films à base de fer. En dernier lieu, nous développerons les observations faites sur la pulvérisation du fer en présence d'un gaz réactif: l'azote puis l'oxygène, accompagnées des premiers résultats sur les films de nitrures et d'oxydes de fer.

## 1. La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique magnétron est, à l'heure actuelle, un mode d'élaboration de revêtements couramment utilisé dans l'industrie dans des domaines aussi variés que l'optique, la mécanique, l'électronique, le magnétisme, la corrosion,... Cette technique

permet de déposer différents matériaux : élémentaires, alliages ou composés définis, réfractaires ou non, conducteurs ou diélectriques sur tous types de substrats compatibles avec une mise sous vide et un léger échauffement ( $< 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [8].

### 1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique repose sur le bombardement d'une cible par des particules énergétiques pour éjecter des particules de la cible de façon à créer une vapeur métallique qui va ensuite se condenser sur le substrat. Son principe est schématisé à la figure 2.1. Il existe plusieurs techniques de pulvérisation, ici nous décrivons le mode utilisé dans nos travaux, c'est-à-dire la pulvérisation cathodique magnétron à courant continu (DC : direct current) qui permet de pulvériser des cibles de matériaux conducteurs.

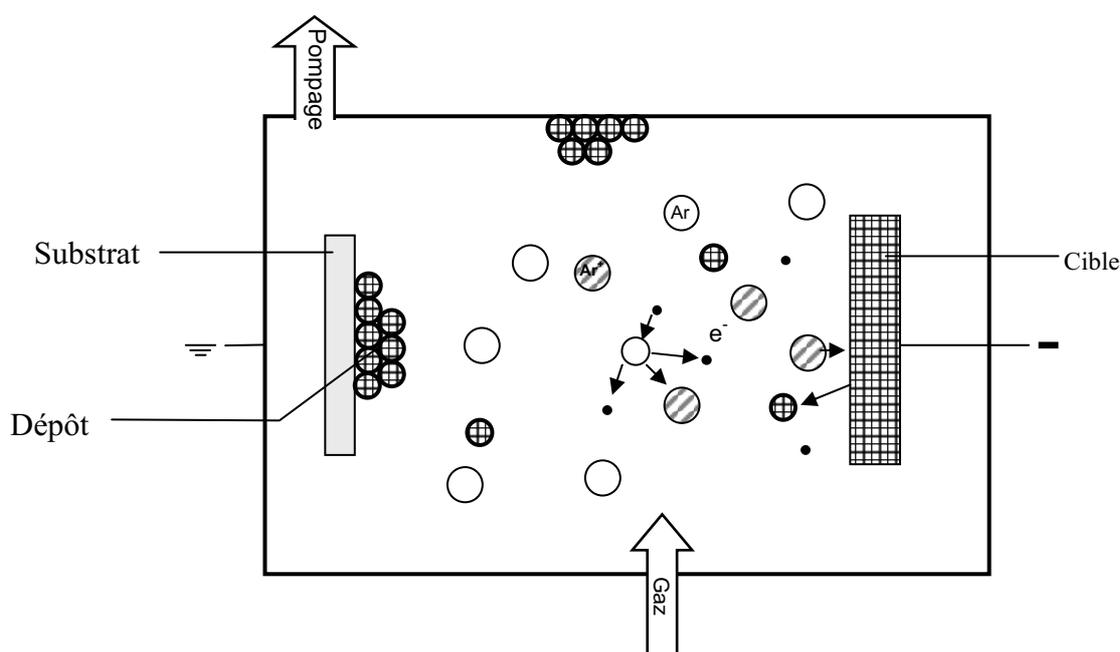


Figure 2.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique magnétron

- Atome d'argon
- ⊗ Ion argon  $\text{Ar}^+$
- Electron
- ⊕ Atome provenant de la cible

## **PRINCIPE DE BASE**

Lorsqu'on applique une différence de potentiel entre deux électrodes dans une enceinte où règne une atmosphère raréfiée il se crée une décharge luminescente anormale [9]. Le gaz couramment introduit est de l'argon, un gaz inerte, appelé gaz plasmagène. Sa pression réduite dans l'enceinte est généralement comprise, dans le cas de la pulvérisation magnétron, entre 0,1 et 10 Pa [10]. Le matériau à pulvériser, appelé cible, est placé sur la cathode et le porte substrat, fréquemment relié à la masse, constitue l'anode. La polarisation négative appliquée à la cathode est de quelques centaines de volts. Les quelques électrons libres présents initialement sont accélérés par le champ électrique appliqué entre les deux électrodes, ils vont percuter des atomes d'argon et les ioniser lors de chocs. Le plasma est ainsi créé. Les ions  $Ar^+$  attirés par la cathode communiquent leur quantité de mouvement aux atomes environnants et ainsi de proche en proche jusqu'à éjecter des atomes de la surface de la cible. Lors de l'impact, des électrons secondaires sont émis et ionisent à leur tour des atomes de gaz en les percutant, ce qui contribue à entretenir le plasma. Les particules expulsées de la cible vont alors se déplacer dans le réacteur puis se condenser sur l'ensemble des parois, et notamment sur le substrat situé en face de la cathode créant ainsi le dépôt.

## **EFFET MAGNETRON**

Des aimants permanents ou des électroaimants concentriques de polarité inversée sont placés derrière la cible pour augmenter l'ionisation du plasma. Ainsi ils permettent d'augmenter sensiblement la vitesse de dépôt, de réduire la pression de travail et la tension appliquée à la cathode par rapport à la pulvérisation cathodique diode classique. L'effet magnétron a pour objectif d'augmenter la trajectoire des électrons et donc la probabilité de collisions avec les atomes de gaz [11]. Les électrons suivent alors une trajectoire hélicoïdale autour des lignes de champ magnétique. Il existe plusieurs types de magnétrons, équilibré ou non, de type I ou de type II, à champ fermé ou à champ ouvert [12]. Celui utilisé pour ces travaux, un magnétron déséquilibré de type I, est décrit dans le paragraphe 2.2 de ce chapitre.

## **MODE REACTIF**

La pulvérisation cathodique magnétron permet de déposer des matériaux céramiques de deux manières : l'une en pulvérisant directement la cible du matériau céramique souhaité, l'autre en pulvérisant la cible du métal dans une atmosphère réactive, vecteur de l'élément non métallique. Cette seconde méthode, qui permet d'obtenir différentes compositions à partir d'une seule cible, est celle choisie pour réaliser les films de Fe-O-N. Pour cette raison, seuls les phénomènes intervenant dans cette méthode sont décrits dans la partie suivante. C'est une technique puissante de synthèse à basse température de composés céramiques : oxydes, nitrures,... (avec introduction d'un gaz réactif) et oxynitrures, carbonitrures,... (avec introduction de deux gaz réactifs) [10].

### **1.2. Pulvérisation en conditions réactives avec un gaz réactif**

Depuis plusieurs décennies la pulvérisation en mode réactif est largement utilisée et étudiée [13]. Le procédé par pulvérisation en conditions réactives consiste à remplacer partiellement ou en totalité le gaz neutre par un gaz chimiquement actif. Sont utilisés comme gaz vecteurs de l'élément non métallique :  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $B_2H_6$ ,  $H_2S$ , etc. pour former respectivement des nitrures, des oxydes, des carbures, des borures, des sulfures, etc. Cette technique de pulvérisation réactive est utilisée soit pour pulvériser la cible du métal en présence d'un gaz réactif pour synthétiser un matériau céramique, soit pour pulvériser la cible céramique du composé souhaité en présence du non-métal pour maintenir sa composition [14]. La seconde méthode présente plusieurs inconvénients, la cible céramique est souvent moins conductrice qu'une cible métallique, ce qui nécessite de travailler en décharge radiofréquence (RF) et conduit à une diminution de la vitesse de dépôt.

Cette partie a pour objectif de décrire les phénomènes complexes et en général non linéaires qui existent dans cette variante de la pulvérisation cathodique en conditions réactives. Le principal problème de la pulvérisation réactive est la présence possible d'une hystérésis, c'est-à-dire d'une zone instable de transition entre un régime de pulvérisation dit élémentaire (RPE) et un régime de pulvérisation dit de composé (RPC). En effet, lorsqu'on introduit un gaz actif dans le réacteur deux phénomènes peuvent être rencontrés :

- Premier cas, aucune zone instable n'est observée. La pulvérisation évolue de façon continue. C'est généralement le cas pour l'élaboration de borures [15], de siliciures [16] ou encore de composés non stœchiométriques [17]. La pulvérisation du fer en milieu argon-azote, dans nos conditions d'utilisation, ne présente aucune boucle d'hystérésis (cf. paragraphe 4.1).
- Second cas de figure, une zone d'instabilité est mise en évidence. C'est en général le cas de la pulvérisation d'une cible métallique dans une atmosphère contenant de l'azote ou de l'oxygène [4]. On remarque ce phénomène lors de la pulvérisation du fer dans un mélange gazeux argon-oxygène (cf. paragraphe 4.2).

L'instabilité de la pulvérisation est due à la compétition de deux processus : la pulvérisation de la cible et sa contamination. La formation d'une fine couche céramique à la surface de la cible est à l'origine de l'hystérésis. Lorsque certains paramètres caractéristiques de la pulvérisation tels que la tension cible, la pression partielle ou totale... sont relevés en fonction de la variation du débit de gaz réactif, une boucle d'hystérésis est constatée. L'évolution non linéaire du système est aussi visible sur l'évolution de la composition chimique des films ou de la vitesse de dépôt. La figure 2.2 illustre schématiquement les boucles d'hystérésis observées sur la pression partielle et sur la vitesse de dépôt avec la variation du débit de gaz réactif. La taille et la position de la boucle d'hystérésis dépendent de nombreux paramètres dont la cible (nature, taille,...) et le gaz réactif (nature, vitesse de pompage,...) sont les plus évidents.

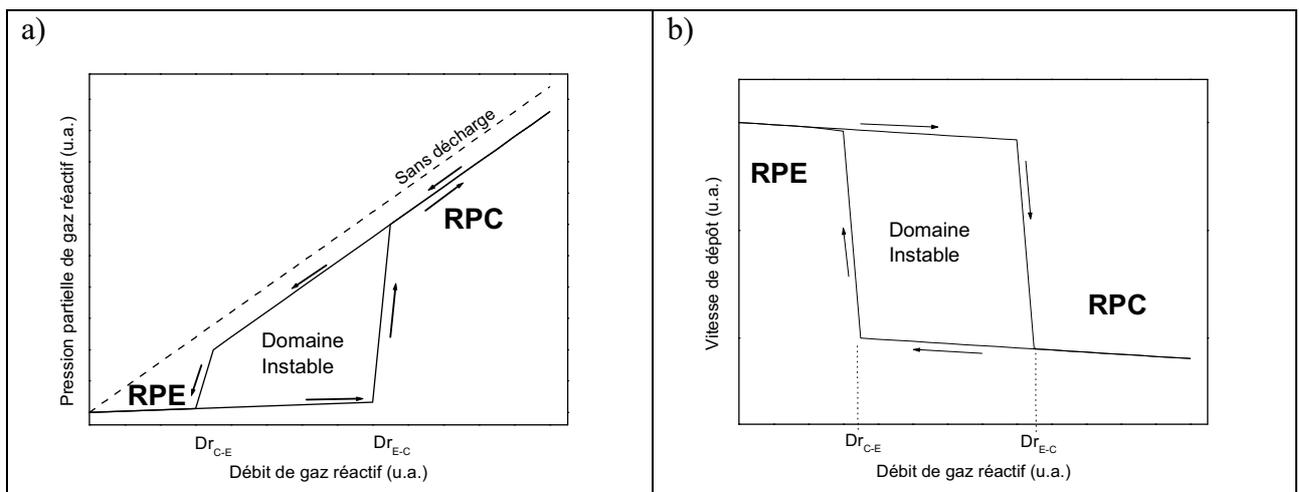


Figure 2.2 : Représentation schématique de l'évolution des grandeurs a) pression partielle et b) vitesse de dépôt en fonction du débit de gaz réactif introduit

Lorsqu'en présence d'une décharge électrique créant un plasma, un gaz réactif est introduit dans l'enceinte, une partie interagit avec les atomes pulvérisés au niveau des surfaces du réacteur et une autre est évacuée par le groupe de pompage. Lorsque la quantité de gaz réactif est faible, et ce jusqu'à un débit critique  $Dr_{E-C}$ , les espèces réactives sont piégées par les parois par effet getter. La pression partielle de ce gaz reste faible et la vitesse de dépôt importante ; les films s'enrichissent progressivement en élément non métallique et la cible reste essentiellement métallique. Il s'agit du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) couramment appelé régime de pulvérisation métallique. Pour des débits supérieurs à  $Dr_{E-C}$ , on observe une sensible augmentation de la pression partielle du gaz. La contamination de la cible est effective, il se forme un composé à la surface de la cible. C'est le régime de pulvérisation de composé (RPC) également nommé régime oxydé ou nitruré selon qu'on utilise respectivement l'oxygène ou l'azote comme gaz réactif. Il est caractérisé par une évolution graduelle de la pression partielle de gaz réactif, parallèle à la droite sans décharge. La concentration en élément non métallique subit une discontinuité et devient stable, elle correspond à celle du composé stoechiométrique le plus riche en non-métal. Le passage du régime RPE au régime RPC se traduit également par une chute importante de la vitesse de dépôt. Les transitions RPE  $\rightarrow$  RPC et RPC  $\rightarrow$  RPE définissent les limites du domaine instable. Lorsque le débit de gaz réactif diminue à partir du régime de pulvérisation de composé, pour un débit compris entre  $Dr_{E-C}$  et  $Dr_{C-E}$  la quantité de gaz introduite est suffisante pour conserver le composé à la surface de la cible. Par contre en dessous d'un débit critique  $Dr_{C-E}$  on assiste à la décontamination de la cible [10, 14].

Notons, qu'il existe plusieurs méthodes permettant de réduire, voire de supprimer l'hystérésis, comme par exemple [13, 18, 19] :

- l'augmentation de la vitesse de pompage
- l'introduction du gaz plasmagène au voisinage de la cible et celle du gaz réactif au voisinage du substrat
- l'utilisation de cathode chaude
- l'emploi d'une modulation basse fréquence de l'intensité.

Afin de s'affranchir des effets indésirables de la pulvérisation réactive et d'opérer dans le domaine de l'hystérésis certains auteurs préconisent de contrôler la pression partielle du gaz réactif par le biais d'un contrôle en retour par spectroscopie d'émission optique [20, 21].

### **1.3. Pulvérisation avec plusieurs gaz réactifs**

L'un des moyens pour élaborer des composés ternaires, tels que des oxynitrides ou des carbonitrides métalliques, est la pulvérisation d'une cible élémentaire en présence de deux gaz réactifs. Le procédé va alors dépendre de la réactivité de chaque gaz vis-à-vis de la cible et une compétition entre les deux s'établit. Les premiers travaux sur la pulvérisation réactive utilisant deux gaz réactifs, ainsi que la modélisation des phénomènes qui s'y produisent, datent du début des années 90 [22, 23]. Leur modèle, confirmé par des essais expérimentaux, montre que la consommation d'un gaz réactif dépend fortement du débit et de la consommation de l'autre gaz. Ce procédé est nettement plus complexe qu'avec un seul gaz chimiquement actif. Il a été montré que l'introduction d'un gaz réactif affecte évidemment sa propre pression partielle, mais également la pression partielle de l'autre gaz réactif [24]. Martin et Rousselot [25, 26] ont étudié la pulvérisation d'une cible de titane dans un mélange {Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>}. Ils ont défini un diagramme à deux dimensions pour déterminer les limites de la zone d'instabilité en terme de débit lors de la pulvérisation (RF et DC) du titane dans cette atmosphère. Ces auteurs ont prouvé qu'une quantité moindre d'oxygène est nécessaire pour polluer la surface d'une cible de titane lorsque préalablement de l'azote a été introduit dans la chambre de dépôt.

## **2. Dispositif expérimental**

### **2.1. L'équipement de pulvérisation : AC 450**

Le système de pulvérisation utilisé est représenté schématiquement à la figure 2.3, il s'agit d'un bâti Alliance Concept AC450. Il est constitué d'une enceinte d'environ 70 L équipée de trois cathodes magnétrons de 50,8 mm de diamètre. Un vide limite inférieur à 10<sup>-7</sup> mbar est obtenu grâce au système de pompage constitué d'une pompe primaire à palettes et d'une pompe turbo moléculaire. Une vanne de laminage permet de régler la vitesse de pompage entre 0 et 300 L.s<sup>-1</sup>. Une jauge à cathode froide magnétron permet de mesurer le vide secondaire dans le réacteur. La pression totale en cours de dépôt est mesurée par une jauge capacitive de type baratron. L'introduction des gaz (argon, azote et oxygène) est

contrôlée par des débitmètres massiques Brooks. Cet équipement de pulvérisation est conçu pour introduire les gaz réactifs en continu ou en les pulsant. Ces deux procédés sont utilisés pour synthétiser les films de Fe-O-N, et sont donc décrits ultérieurement (cf. Chapitre III.1 et Chapitre IV.1).

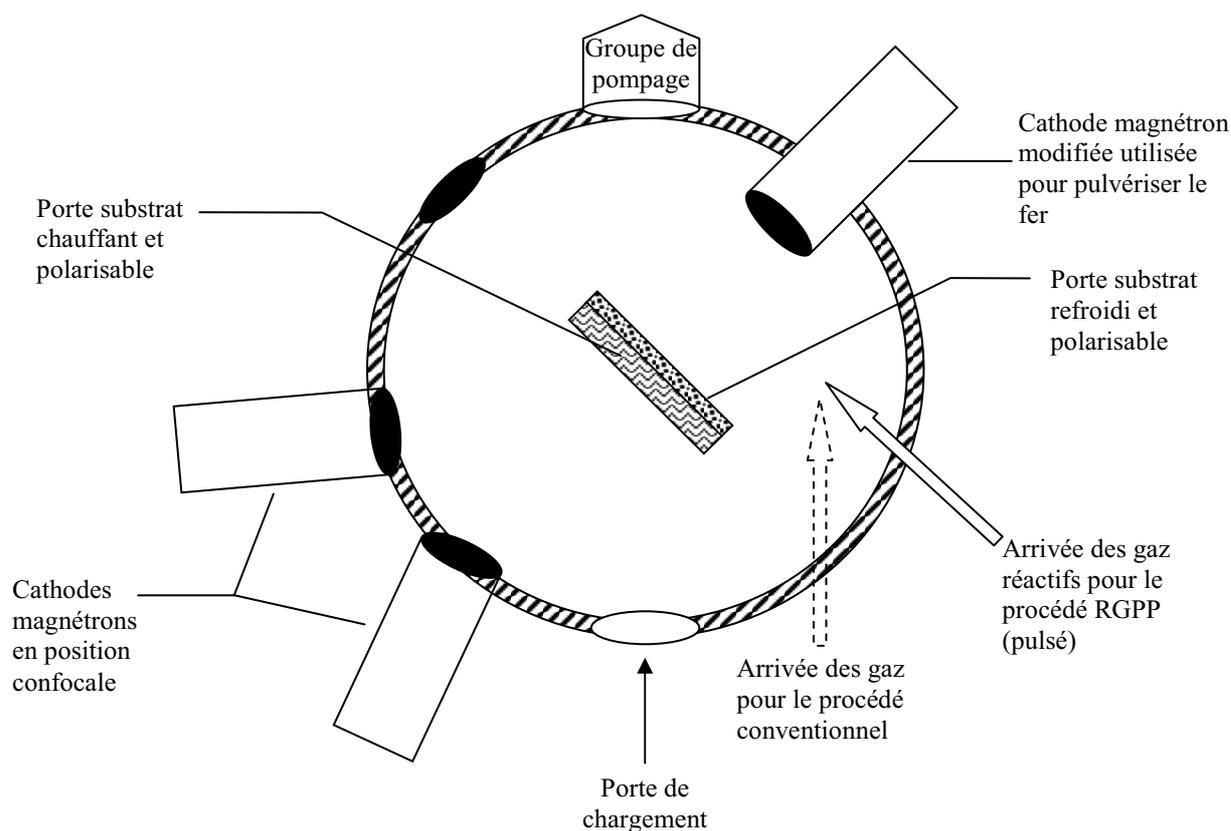


Figure 2.3 : Schéma, vue de dessus, de l'enceinte de pulvérisation AC 450

Le porte substrat vertical rotatif comporte deux postes : l'un est refroidi par un circuit d'eau froide et le second permet d'être chauffé par un enroulement de type thermocoaxial jusqu'à 850 °C. Tous deux sont polarisables. Les trois cathodes, refroidies par un circuit fermé d'eau froide, sont alimentées par des générateurs Hüttinger en courant continu et l'une est également polarisable en radiofréquence. Les générateurs DC permettent de réguler soit en tension, soit en intensité, soit en puissance. L'intensité dissipée sur la cible est proportionnelle au flux d'ions argon tandis que le taux de pulvérisation croît linéairement avec la tension de polarisation de la cathode [14]. Une cathode a été modifiée en remplaçant ses aimants pour

augmenter le champ magnétique de manière à pulvériser des matériaux magnétiques tels que le fer, c'est cette cathode qui est utilisée pour les travaux présentés dans ce mémoire.

## 2.2. La cathode magnétron modifiée

Comme nous l'avons vu précédemment, le magnétron a pour effet notamment d'accroître la vitesse de dépôt en augmentant le taux d'ionisation du plasma. Dans le cas d'un magnétron déséquilibré de type I (figure 2.4), l'aimant central a une masse magnétique plus importante que les aimants externes [11]. En conséquence, toutes les lignes de champ sont originaires de l'aimant central sans forcément passer par la couronne d'aimants externe [27]. Ici, le plasma est alors confiné au voisinage de la cible. En effet, les électrons s'enroulent le long des lignes de champ magnétique augmentant ainsi la probabilité d'interaction avec des espèces gazeuses et favorisant l'ionisation du plasma dans une zone proche de la cathode.

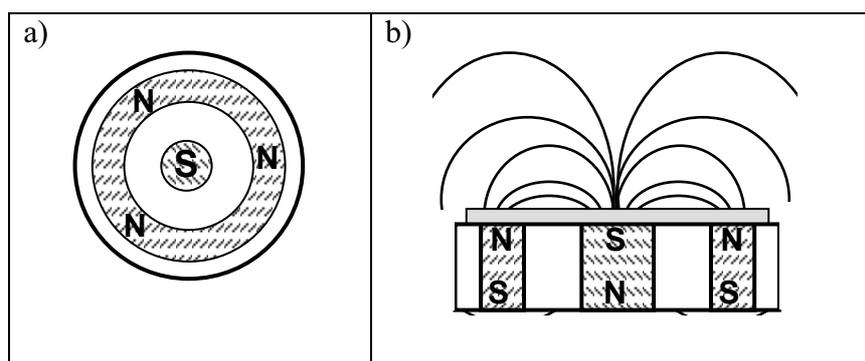


Figure 2.4 : Schéma d'un magnétron déséquilibré de type I a) vue de dessus, b) vue en coupe

L'utilisation d'un magnétron présente cependant l'inconvénient majeur de provoquer une érosion non uniforme à la surface de la cible en raison du confinement des électrons à certains endroits. Cependant pour bénéficier de l'effet magnétron, il est nécessaire que les lignes de champ magnétique atteignent la phase gazeuse et ne bouclent pas à l'intérieur de la cible. Le fer étant un matériau magnétique nous avons dû augmenter la force des aimants de la cathode et réduire l'épaisseur de la cible de fer pour obtenir cet effet.

La figure 2.5a met en évidence l'effet magnétron sur la cathode modifiée par rapport à une cathode traditionnelle avec une cible de fer de 1,02 mm. A titre comparatif, le champ magnétique des deux cathodes mesuré sans cible est présenté à la figure 2.5b.

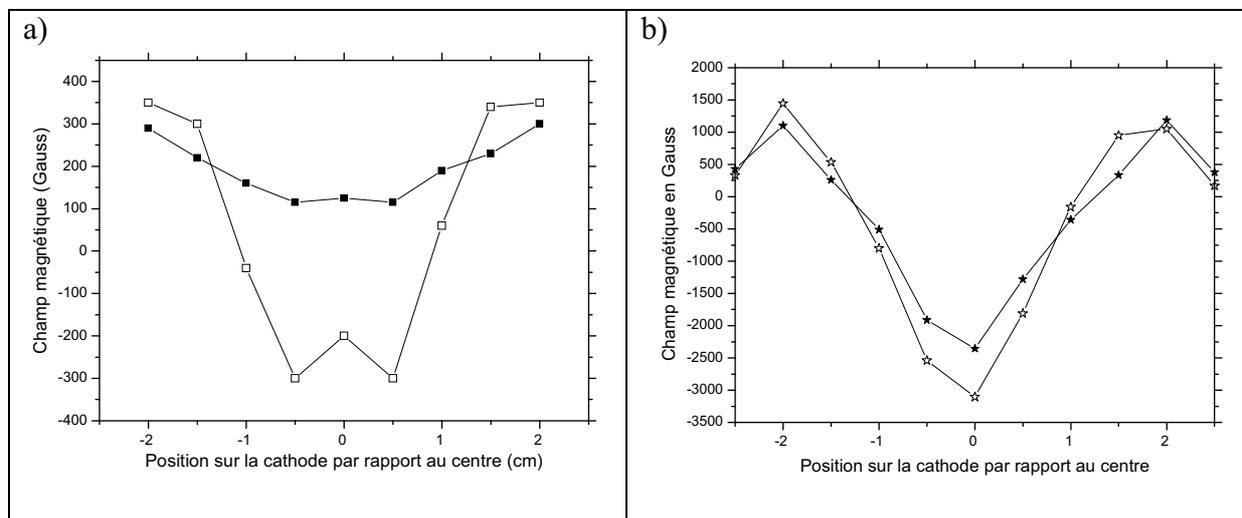


Figure 2.5 : Champ magnétique axial mesuré sur le diamètre de la cathode magnétron :  
 a) avec une cible de fer de 1,02 mm et b) sans cible (symboles noirs sur une cathode traditionnelle et symboles blancs sur la cathode modifiée)

### **2.3. Les conditions de pulvérisation**

Les dépôts de nitrures, d'oxydes et d'oxynitrures de fer sont élaborés dans l'enceinte AC 450, où un vide secondaire inférieur à  $5.10^{-7}$  mbar est systématiquement obtenu avant d'introduire les gaz. La vitesse de pompage de l'argon est ensuite réglée à  $10 \text{ L.s}^{-1}$  par l'intermédiaire de la vanne de laminage. Le substrat est situé à 60 mm de la cible, il est refroidi par un circuit d'eau froide. La cible de fer est polarisée en mode DC dans un mélange gazeux d'argon, d'azote et/ou d'oxygène pour réaliser les films de Fe-O-N. La pression d'argon est de 0,3 Pa. Nous avons choisi de régler l'intensité appliquée à la cible. Celle-ci a été fixée à 0,2 A afin d'obtenir une densité de courant de  $10 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Nous utilisons une cible de fer d'une pureté minimale de 99,5 %, d'une épaisseur de 1,02 mm et d'un diamètre de 50 mm. Tous les gaz introduits (argon, azote et oxygène) ont une pureté supérieure à 99,99 %. Dans ces conditions, la zone homogène en épaisseur des revêtements est d'environ 3 cm de diamètre.

Le tableau 2.1 résume les conditions de pulvérisation utilisées communes à l'élaboration des films de Fe-O-N.

Tableau 2.1 : Paramètres de pulvérisation fixés pour cette étude

Vitesse de pompage de l'argon	10 L.s <sup>-1</sup>
Distance cible-substrat	60 mm
Température du substrat	< 70 °C
Vide limite	< 5.10 <sup>-7</sup> mbar
Intensité appliquée à la cible Densité de courant	0,2 A 10 mA.cm <sup>-2</sup>
Débit d'argon ( $D(Ar)$ ) Pression d'argon	1,5 sccm 0,30 Pa
Débit d'azote ( $D(N_2)$ )	Entre 0 et 15 sccm
Débit d'oxygène ( $D(O_2)$ )	Entre 0 et 3 sccm

Dans ce manuscrit les débits de gaz seront donnés en sccm signifiant "Standard Cubic Centimeter per Minute". Rappelons que 1 sccm = 1 Ncm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> = 1,69.10<sup>-3</sup> Pa.m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> [28].

## **2.4. La préparation des substrats**

L'état de surface des substrats conditionne la qualité du revêtement [9]. Les films de Fe-O-N sont déposés sur des substrats en silicium (100) et en verre. Tous les substrats sont nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol par frottement avec un papier absorbant anti-peluches. Ils subissent également un décapage ionique in-situ juste avant le dépôt dans un plasma d'argon pendant 15 minutes. Une tension négative de -200 V est appliquée aux substrats en mode radiofréquence sous une pression de 0,3 Pa d'argon. Ce traitement a pour but d'éliminer les contaminations de surface et ainsi de favoriser l'adhérence des couches minces.

Parallèlement, la cible de fer est pulvérisée pendant une dizaine de minutes sous argon pour la décaper, le détail des conditions est donné au tableau 2.1. Après cette étape de nettoyage du substrat et de la cible, afin de se placer dans les conditions de dépôt stables, les

gaz réactifs sont introduits successivement par palier de 5 minutes. Le gaz le moins réactif vis-à-vis du fer, l'azote, est introduit en premier [29], puis l'oxygène. Après 5 minutes de pulvérisation dans les conditions de dépôt, le cache situé entre la cathode et le substrat est retiré. L'ensemble des dépôts étant élaborés sans polarisation des substrats, le générateur alimentant le porte substrat est alors arrêté, et le porte substrat est au potentiel flottant.

### **3. Descriptif des techniques d'analyse**

De nombreuses méthodes de caractérisation ont été employées pour étudier les propriétés des films de Fe-O-N. Les plus exploitées sont présentées dans cette partie. La composition chimique des films est déterminée par microsonde électronique de Castaing (EPMA) et par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS). Leur structure cristallographique est identifiée par la diffraction des rayons X (DRX) en incidence rasante. Une partie des revêtements de Fe-O-N est également analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET). Puis l'environnement chimique des atomes de fer dans ces couches est étudié par spectroscopie Mössbauer. Par la suite, les propriétés électriques des films sont étudiées à température ambiante et en fonction de la température. Enfin leurs propriétés optiques sont déterminées à partir d'analyse par spectroscopie UV-visible-PIR puis leurs constantes optiques sont obtenues par ellipsométrie spectroscopique.

#### **3.1. La composition chimique**

##### ***3.1.1. Microsonde électronique de Castaing***

La composition chimique des films de Fe-O-N, d'une épaisseur supérieure au micron ( $1,6 \pm 0,6 \mu\text{m}$ ) déposés sur silicium, a été obtenue par microsonde électronique dans le « Departamento de Engenharia Mecanica » de l'Université de Coimbra au Portugal sur un appareil CAMECA SX50.

La microsonde électronique ou microsonde de Castaing est un appareil d'analyse élémentaire et non destructif. Elle assure l'analyse qualitative et quantitative de tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 4 (Be). Cette technique est basée sur la spectroscopie des rayons X caractéristiques émis par l'échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons [30]. Le rayonnement émis est analysé par un spectromètre à dispersion angulaire de longueur d'onde.

La sonde de Castaing a en général un diamètre de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  et utilise une intensité d'environ 0,1  $\mu\text{A}$ . Le volume exploré de l'échantillon est déterminé par la propagation des électrons et non par la taille de la sonde seulement. Le volume analysé est typiquement de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . On considère que l'épaisseur du film est supérieure à la profondeur du volume d'émission. Cette technique nécessite l'emploi de témoins de concentration connue des espèces à quantifier et aussi des corrections faites par la méthode ZAF qui met en œuvre les corrections suivantes : effet de numéro atomique, l'effet d'absorption et l'effet de fluorescence ; tous trois regroupés sous le terme d'effet de matrice.

### **3.1.2. Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)**

La spectroscopie RBS est une technique sensible, quantitative et non destructive particulièrement bien adaptée à l'étude des couches minces. Elle permet de déterminer les concentrations d'éléments légers tels que le carbone, l'oxygène ou l'azote et permet également d'établir le profil de concentration d'un film [31]. Cependant, son principe reposant sur les collisions élastiques dues aux interactions nucléaires, elle n'apporte aucune information sur les liaisons chimiques. Un faisceau d'ions accélérés rencontre la surface de l'échantillon et pénètre dans celui-ci sur une profondeur variable, les interactions noyau-noyau engendrent une diffusion élastique de l'ion incident. La RBS consiste à observer le spectre d'énergie de ce faisceau d'ions rétrodiffusés [32]. Il existe une relation simple liant l'énergie du projectile ( $E_0$ ) et celle de l'ion diffusé ( $E_1$ ), de la forme :  $E_1 = k.E_0$ . Le coefficient  $k$  est fonction de l'angle de diffusion et du rapport entre la masse du noyau cible et celle de l'ion incident.  $E_1$  dépend alors de la masse du noyau cible donc de la nature de la cible. Remarquons que la RBS a une résolution en profondeur de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

La détermination de la composition chimique des films de Fe-O-N par RBS a été réalisée au Centre d'Analyses par Faisceau Ionique (CAFI) de la Haute Ecole Arc Ingénierie (HE-Arc) en Suisse. Les films, déposés sur silicium, ont une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres ( $500 \pm 250$  nm). Deux faisceaux d'ions sont utilisés : un d'ions hélium  $\text{He}^+$  de 2 MeV et un de protons de 2 MeV. La surface analysée est de  $0,5 \times 0,5$  mm<sup>2</sup>.

Le spectre RBS de la figure 2.6 représente le nombre de particules rétrodiffusées par les éléments d'un film d'oxynitride de fer. Il a été obtenu à partir d'un faisceau de protons de 2 MeV avec un angle de  $30^\circ$  entre la normale à l'échantillon et le faisceau d'ions incident.

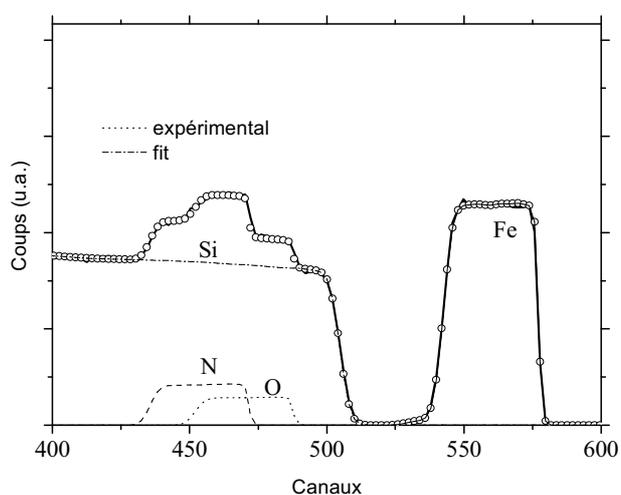


Figure 2.6 : Exemple de spectre RBS d'un film d'oxynitride de fer  
( $D(\text{N}_2) = 2$  sccm &  $D(\text{O}_2) = 0,4$  sccm)

Les contributions des éléments les plus lourds apparaissent aux plus hautes énergies sur le spectre. Pour obtenir le profil des concentrations en profondeur, les résultats expérimentaux sont comparés au fit proposé par le logiciel WinDF V.7 utilisant le code IBA DataFurnace [33]. Pour la simulation, le dépôt est subdivisé en sous couches parallèles à la surface de l'échantillon, l'épaisseur et la composition de chacune d'elles sont ajustées jusqu'à obtenir la reconstruction du spectre expérimental. Sur la figure ci-dessus, il apparaît nettement que la simulation est en parfait accord avec les résultats expérimentaux.

### 3.1.3. Spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS)

Pour avoir une estimation des compositions chimiques des films déposés avec un seul gaz réactif (les films de Fe-N et de Fe-O), ils ont été analysés par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS). Une tension d'accélération de 20 kV a été utilisée. Ces analyses ont été effectuées dans un microscope électronique à balayage Philips XL 30S-FEG, au Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de Nancy.

## **3.2. La structure cristallographique : Diffraction des rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive incontournable dans l'étude de matériaux cristallisés. Elle permet :

- l'identification de phases,
- l'étude de texture cristallographique,
- la mesure de taille des cristallites,...

Pour l'étude des films de nitrures, d'oxydes et d'oxynitrures de fer, nous avons utilisé la DRX dans le but de mettre en évidence la nature des phases présentes dans chacun des dépôts par comparaison des diffractogrammes obtenus aux fiches étalons (JCPDS). La diffraction des rayons X est régie par la loi de Bragg, la position des pics de diffraction est déterminée par :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec  $d_{hkl}$  : distance inter-réticulaire des plans (h k l) ;  $\theta$  : angle de diffraction ;  $n$  : ordre de la réflexion et  $\lambda$  : longueur d'onde des photons X.

Connaissant le système cristallin, il est possible de remonter aux valeurs des paramètres de maille à partir des distances inter-réticulaires et donc des angles de diffraction. Par exemple, pour une structure cubique avec un paramètre de maille  $a$ , on a la relation :

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{II.2})$$

A partir de la structure cristalline l'affinement des paramètres de maille a été réalisé à l'aide du logiciel U-FIT [34] sur la base des valeurs des angles de diffraction de Bragg.

L'analyse structurale des films de Fe-O-N est réalisée par diffraction des rayons X en incidence rasante. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de diminuer la profondeur de pénétration des rayons X dans la matière en diminuant l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, ce qui permet de s'affranchir du substrat. Par cette méthode, on constate un élargissement des raies de diffraction induit par l'incidence rasante. Ces analyses s'effectuent à angle fixe, seul le détecteur se déplace. Deux dispositifs ont été utilisés :

- Les mesures pour les séries de films binaires : Fe-N et Fe-O ont été effectuées avec un montage en incidence rasante à  $\alpha = 4^\circ$  utilisant une anticathode de cobalt ( $\lambda_{CoK\alpha} = 0,178897$  nm). Le domaine angulaire d'étude est compris entre  $20^\circ$  et  $120^\circ$  (en  $2\theta$ ). Afin de simplifier la lecture et la comparaison l'ensemble des résultats, ces clichés ont été retranscrits pour une longueur d'onde de 0,15406 nm.
- Les séries de dépôts utilisant deux gaz réactifs (azote et oxygène) en mode conventionnel comme en mode pulsé ont été analysées avec une anticathode de cuivre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 0,15406$  nm). Les diagrammes de diffraction des films de Fe-O-N ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre X'Pert MPD de Philips. Les mesures sont effectuées avec un montage en incidence rasante à  $\alpha = 0,7^\circ$ . Un dispositif adéquat (monochromateur et outil informatique) nous permet de tenir compte uniquement de la raie  $K\alpha_1$  du cuivre. Le domaine angulaire d'étude est compris entre  $20^\circ$  et  $100^\circ \pm 20^\circ$  (en  $2\theta$ ).

### **3.3. Microscopie électronique à balayage & en transmission**

Afin d'observer la microstructure des films de Fe-O-N des micrographies en coupe par microscopie électronique à balayage ont été prises et une étude par microscopie électronique en transmission a été menée.

#### ***3.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)***

L'observation des films sur la tranche par MEB permet de révéler leur morphologie et leur microstructure. L'échantillon, balayé par une sonde électronique, est le siège de divers phénomènes tels que l'émission d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, de photons X, etc. [30]. L'utilisation d'un détecteur adapté permet de reconstituer une image de surface.

Différents types de contraste peuvent être obtenus en fonction du choix du détecteur. Un détecteur d'électrons secondaires permet d'observer un très bon contraste topographique de la surface alors qu'une image obtenue par un détecteur d'électrons rétrodiffusés offre un contraste de composition chimique. Le microscope utilisé pour obtenir des micrographies des films de Fe-O-N déposés par le procédé conventionnel est un JEOL JSM-6400F à effet de champ avec, pour la plupart, une tension d'accélération de 5 kV. Il est localisé à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM) de Besançon.

### ***3.3.2. Microscopie électronique en transmission (MET)***

L'analyse par MET de quelques films de Fe-O-N a été réalisée au Centre Interdisciplinaire de Microscopie Electronique (CIME) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Suisse. Cet outil d'observation permet d'obtenir à la fois des images de haute résolution, des diffractions sur des zones restreintes et des microanalyses chimiques. Le faisceau électronique traverse l'échantillon, c'est pourquoi son épaisseur doit être idéalement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La préparation des échantillons est une phase très importante et déterminante pour la qualité des résultats obtenus. On observe les films sur la tranche. Pour réduire l'épaisseur des échantillons, une fois les surfaces collées face à face, ils subissent un polissage mécanique puis un amincissement ionique. Les couches minces sont étudiées selon deux principaux modes de fonctionnement de la microscopie électronique en transmission, à savoir :

- Mode image en champ clair, où toutes les parties cristallisées de l'échantillon apparaissent sombres sur un fond clair, les zones claires sont les parties qui diffusent peu.
- Mode image en champ sombre, où les cristallites apparaissent clairs sur un fond sombre.

Le contraste de l'image est fonction de l'orientation cristallographique, de la différence d'absorption entre deux phases, de l'épaisseur et de la présence de défauts.

### **3.4. L'environnement chimique du fer : Spectroscopie**

#### **Mössbauer $^{57}\text{Fe}$**

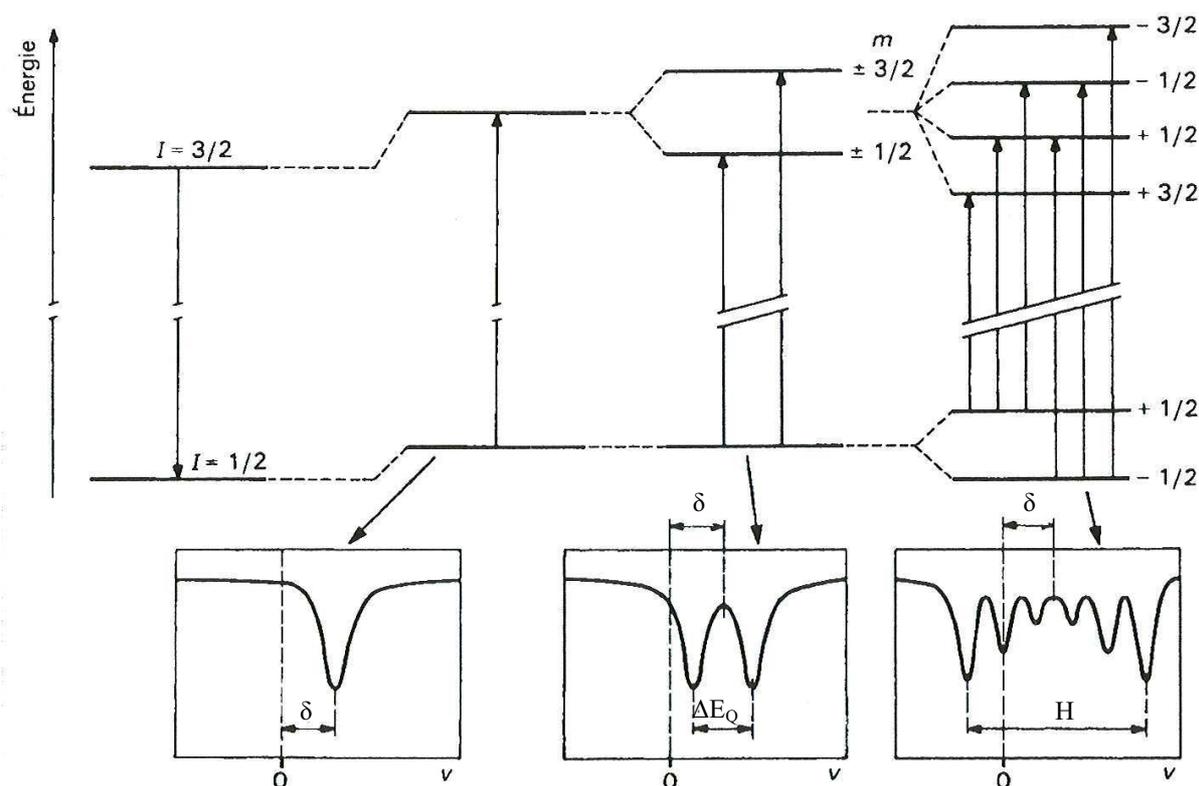
La spectrométrie Mössbauer se classe parmi les techniques de sonde locale. Elle est utilisée dans les travaux de recherche pour obtenir des informations sur l'environnement du fer dans des matériaux contenant cet élément chimique [35, 36].

##### ***3.4.1. Le principe de la spectroscopie Mössbauer***

La spectrométrie Mössbauer est une méthode d'observation nucléaire non destructive basée sur le phénomène de résonance  $\gamma$  nucléaire entre un noyau émetteur et un noyau absorbeur. Elle utilise un rayonnement dans la gamme 10 -100 keV. Seuls certains isotopes de quelques éléments sont observables par cette technique, dont l'isotope 57 du fer. Elle apporte des renseignements sur l'environnement chimique immédiat des noyaux qu'elle affecte. Elle fournit des informations sur l'état de valence des atomes, les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins et leur position dans un réseau cristallin. Notons l'emploi de sources radioactives contenant généralement l'isotope Mössbauer à étudier dans un état excité, par exemple une source  $^{57}\text{Co}$  pour observer le  $^{57}\text{Fe}$ .

##### ***3.4.2. Les interactions***

Un noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement qui vont perturber les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations sont appelées interactions hyperfines, on distingue trois types d'interaction. Leurs effets sur le spectre Mössbauer sont illustrés sur le schéma 2.7.



**Figure 2.7 :** Déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines dans le cas d'une transition entre des états de spins 3/2 et 1/2 : effets sur le spectre Mössbauer [35]

➤ Interaction monopolaire électrique (effet de taille)

Le déplacement isomérique (DI), noté  $\delta$ , résulte de la pénétration des électrons s dans le volume nucléaire entraînant un déplacement des niveaux d'énergie de l'état fondamental et de l'état excité par rapport aux valeurs théoriques. En spectrométrie Mössbauer, DI peut être défini comme la différence des déplacements du noyau absorbeur et du noyau émetteur. Il est lié à la densité électronique dans le noyau et au rayon quadratique moyen. Les électrons internes au noyau sont soumis à un potentiel électrostatique nucléaire différent de celui qui existerait si le noyau était ponctuel. Les valeurs de DI fournissent des informations sur la valence de l'élément considéré.

➤ Interaction quadripolaire électrique (effet de forme)

Le noyau dans un état de spin supérieur à 1/2 possède un moment quadripolaire. La distribution non sphérique des charges extérieures crée un gradient de champ électrique.

L'effet quadripolaire représente l'interaction entre le moment quadripolaire des noyaux et le gradient de champ électrique. Cette interaction entraîne une levée partielle de la dégénérescence du niveau excité, on peut alors observer plusieurs transitions entre l'état excité et l'état fondamental. Dans le cas du fer 57 la levée partielle de la dégénérescence de l'état excité conduit à deux niveaux d'énergie ce qui se traduit par un doublet sur le spectre Mössbauer. L'écart entre les deux raies est appelé la séparation quadripolaire (SQ), notée  $\Delta E_Q$ . Ce paramètre apporte des informations sur la symétrie de l'environnement de l'atome.

➤ Interaction dipolaire magnétique

L'interaction magnétique est due au moment magnétique du noyau et à un champ magnétique. L'induction magnétique créée au noyau par son environnement électronique est appelée induction magnétique hyperfine. Cette interaction lève complètement la dégénérescence des niveaux d'énergie aussi bien pour l'état fondamental que pour l'état excité. Chaque état de spin  $I$  se scinde en  $2I+1$  sous niveaux. Dans le cas du fer, il existe alors six transitions permises qui se traduisent sur le spectre Mössbauer par un sextuplet. L'écart entre les raies externes permet d'estimer la valeur du champ hyperfin  $H_{hyp}$ . L'éclatement de ces six raies spectrales est directement proportionnel à l'induction magnétique. Il est caractéristique des systèmes magnétiquement ordonnés.

### 3.4.3. Description expérimentale

Deux techniques Mössbauer ont été utilisées pour étudier l'environnement du fer dans les films Fe-O-N : la spectrométrie Mössbauer en transmission qui analyse l'échantillon sur toute l'épaisseur et la spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion (CEMS) qui elle analyse l'échantillon sur environ 300 nm. Les échantillons sont déposés sur silicium. Les deux spectromètres à accélération constante sont équipés d'une source radioactive de  $^{57}\text{Co}$  dans une matrice de rhodium. Pour les deux, la calibration de la source monochromatique est réalisée à partir du spectre du fer métallique (échantillon témoin de  $\alpha\text{-Fe}$ ) dont le champ hyperfin à l'ambiante est de 33 T.

➤ **Spectrométrie Mössbauer en transmission**

Les mesures faites dans cette configuration ont été réalisées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) de l'Université du Maine. Les spectres Mössbauer sont enregistrés

dans une géométrie standard de transmission à l'aide d'un spectromètre conventionnel. Les échantillons sont placés dans un cryostat et les analyses sont réalisées à 300 K et 77 K.

➤ **Spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion (CEMS)**

Les mesures faites dans cette configuration ont été réalisées à l'Institut FEMTO-ST de l'Université de Franche-Comté. Le spectromètre utilisé est de type Rikon 5 (ORTEC), les mesures sont effectuées à température ambiante. Les électrons de conversion sont détectés à l'aide d'un compteur proportionnel à gaz (He-5% CH<sub>4</sub>).

Chaque spectre est analysé avec le programme d'ajustement MOSFIT [37]. L'ajustement des spectres repose sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les paramètres hyperfins suivants:

- le déplacement isomérique noté  $\delta$  (mm.s<sup>-1</sup>)
- l'écart quadripolaire (ou séparation quadripolaire) noté  $\Delta E_Q$  (mm.s<sup>-1</sup>)
- le déplacement quadripolaire noté  $2\mathcal{E}$  (mm.s<sup>-1</sup>)
- la largeur de la raie à mi-hauteur notée  $\Gamma$  (mm.s<sup>-1</sup>)
- le champ magnétique hyperfin noté  $H_{hyp}$  (T)
- l'intensité de la raie d'absorption permettant une estimation de la proportion relative de chaque composante.

Dans la suite, toutes les valeurs de déplacement isomérique sont données par rapport à celle du fer métallique à 300 K.

### **3.5. Les mesures électriques**

Pour déterminer les propriétés électriques des films de Fe-O-N, les échantillons sont déposés sur des substrats en verre. La résistivité électrique à température ambiante est déduite à partir de la méthode des 4 pointes. Ces mesures sont réalisées à l'aide de quatre pointes alignées et espacées de 1 mm l'une de l'autre. On applique une intensité entre les deux bornes externes et on mesure la tension entre les pointes internes. Dans toutes les séries étudiées les films les plus riches en oxygène sont trop résistifs pour être analysés avec notre équipement. La conductivité électrique est la grandeur inverse de la résistivité ( $\sigma = 1/\rho$ ) et s'exprime en S.m<sup>-1</sup>. Lorsqu'elle est mesurée en fonction de la température elle permet de définir le

comportement électrique (métal ou semi-conducteur) des matériaux. Pour cette étude, la conductivité est évaluée entre 20 et 170 °C avec la méthode des 4 pointes utilisant les corrections de Van der Pauw [38]. La validité de cette méthode nécessite le respect des quatre conditions suivantes :

- les contacts sont situés aux bords de l'échantillon
- les contacts sont suffisamment petits
- la couche est uniforme en épaisseur
- le film est exempt de trous isolés.

Les échantillons sont carrés d'environ 1 cm<sup>2</sup> sur lequel reposent les quatre pointes situées aux quatre coins.

Alors que la conductivité électrique diminue avec la température pour les matériaux métalliques, elle est améliorée avec ce paramètre pour les semi-conducteurs et les isolants [39]. De ce fait, le coefficient thermique de résistivité  $\alpha$  sera évalué pour les films conducteurs métalliques. Il est issu de l'équation donnant l'évolution de la résistivité linéaire d'un matériau métallique en fonction de la température :

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha T) \text{ d'où } \alpha = \frac{1}{\rho_0} \times \frac{d\rho}{dT} \quad (\text{II.3})$$

où  $\rho_0$  est la résistivité à 20 °C et  $d\rho/dT$  est le coefficient directeur de la droite  $\rho = f(T)$ .

Pour les autres films, leur énergie d'activation pourra être estimée en exprimant le coefficient directeur des droites  $\log \sigma = f(1000/T)$  car la conductivité électrique suit une loi de type Arrhenius avec la température :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{II.4})$$

où  $\sigma_0$  est une constante en S.m<sup>-1</sup>,  $E_a$  est l'énergie d'activation thermique (J),  $k$  est la constante de Boltzmann ( $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  $e$  exponentiel et  $T$  est la température en K. On en déduit :

$$E_a = \frac{1000 \times k \times |a|}{\log(e) \times q} \text{ (eV)} \quad (\text{II.5})$$

avec  $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  et  $a$  la pente de la droite.

### 3.6. Les mesures optiques

#### **3.6.1. Spectroscopie UV-visible-PIR**

Les propriétés optiques des films déposés sur verre ont été évaluées à partir des spectres de transmission obtenus par spectroscopie ultraviolet/visible/proche-infrarouge. Les analyses ont été faites dans un large domaine de longueur d'onde qui s'étend de 300 nm à 3300 nm à l'aide de deux spectromètres Perkin Elmer. Pour les échantillons élaborés par le procédé conventionnel, les spectres de transmittance des systèmes « film de Fe-O-N/verre » sont tracés dans un domaine de 300 à 1100 nm. Tandis que la transmittance des films élaborés par le procédé pulsant le débit d'oxygène est tracée avec un appareil Perkin-Elmer lambda 950 balayant le domaine 300 à 3300 nm. Les spectres représentent la quantité de lumière traversant le système film/substrat par rapport à celle traversant le substrat en verre seul. A partir de ces analyses, on peut évaluer le coefficient d'absorption  $\alpha$  en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{II.6})$$

où  $e$  est l'épaisseur du film et  $T$  la transmittance à longueur d'onde donnée. Ce calcul fait l'approximation que  $1-T$  est l'absorption du film, c'est-à-dire qu'il néglige la partie réfléchie de la lumière incidente. L'exploitation des analyses par spectroscopie UV-visible-PIR permet d'estimer le gap optique en se basant sur l'équation suivante, couramment employée dans la littérature [40-42] :

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

où :

- $n$  dépend du type de transition électronique mise en jeu entre la bande de valence et la bande de conduction :  $n = 1/2$  pour les semi-conducteurs dits indirects et  $n = 2$  pour les semi-conducteurs dits directs
- $\alpha$  est le coefficient d'absorption
- $E_g$  est le gap optique exprimé en eV
- $h\nu$  est l'énergie photonique en eV
- $A$  est une constante reflétant le degré de désordre.

Pour déterminer graphiquement la valeur du gap optique  $E_g$ , il faut extrapoler la partie linéaire de la courbe  $(\alpha h\nu)^n$  en fonction de  $h\nu$  jusqu'à l'axe des abscisses. La figure 2.8 est un exemple de détermination du gap optique d'un film de Fe-O-N lorsqu'on considère une transition directe. Le gap optique est l'écart d'énergie entre le sommet de la bande de valence et le bas de la bande de conduction pour une transition optique.

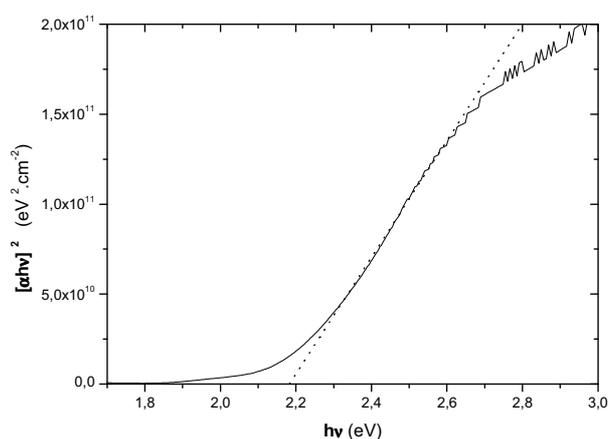


Figure 2.8: Exemple de détermination du gap optique considérant une transition directe à partir de la mesure de la transmittance de l'échantillon obtenu avec

$$D(\text{N}_2) = 2 \text{ sccm} \ \& \ D(\text{O}_2) = 0,7 \text{ sccm}$$

### 3.6.2. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse optique non destructive. Elle permet notamment de déterminer l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  d'une surface ou d'une couche mince. Son principe est basé sur le changement de l'état de polarisation de la lumière incidente après réflexion sur une surface plane. En effet, lorsqu'on envoie sur un échantillon une onde lumineuse polarisée, un changement de la polarisation intervient. Il dépend à la fois de l'angle d'incidence, de la nature des matériaux : substrat et film, et de l'épaisseur de ce dernier [32, 43]. L'ellipsométrie spectroscopique utilise une variation de la longueur d'onde généralement comprise entre 0,2 et 2  $\mu\text{m}$  pour l'analyse de surface et de couches minces avec des substrats bien connus et très lisses.

L'ellipsométrie est une méthode indirecte, elle ne donne pas accès directement à des paramètres physiques de l'échantillon. Dans le cas général d'un film sur un substrat connu, deux grandeurs sont mesurées et trois sont à déterminer, à savoir  $n$ ,  $k$  et son épaisseur. Il est nécessaire d'avoir recourt à un modèle. Le modèle utilisé va dépendre du type de matériau, il en existe trois types essentiels : les diélectriques, les semi-conducteurs et les métaux. La figure 2.9 est un exemple de fit utilisé pour déterminer  $n$  et  $k$  d'un échantillon d'oxyde-like de fer. Notons le bon accord entre le fit proposé et les valeurs expérimentales. Précisons que la plupart des problèmes de détermination des paramètres optiques ou des épaisseurs de couches minces à partir de mesures ellipsométriques ne vient pas de la mauvaise qualité des mesures mais de la difficulté d'adaptation d'un modèle aux valeurs expérimentales. En effet les modèles utilisés ne prennent pas encore suffisamment en compte les irrégularités d'un échantillon réel. Les problèmes les plus fréquemment rencontrés sont liés à la rugosité de la surface, à la planéité, à l'anisotropie ou encore à la non homogénéité, en épaisseur ou en composition, de la zone étudiée, c'est-à-dire quelques  $\text{mm}^2$ .

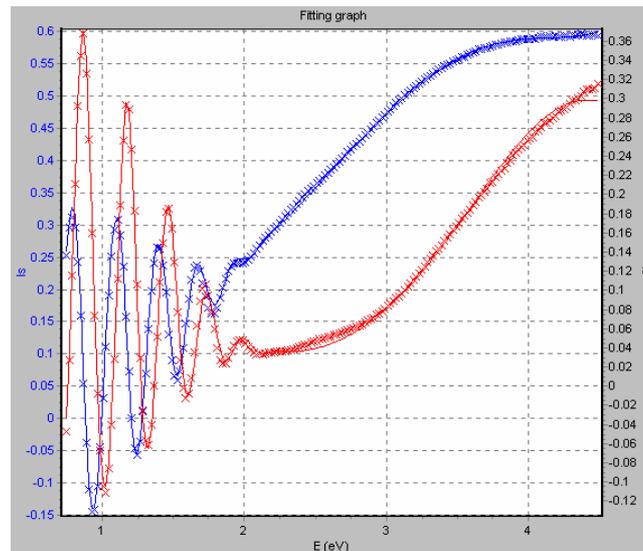


Figure 2.9:  $\times$  : points expérimentaux des intensités  $I_s$  et  $I_c$  liés aux angles ellipsométriques, trait continu : ajustement proposé, pour l'échantillon déposé avec

$$D(N_2) = 8 \text{ sccm} \ \& \ D(O_2) = 0,8 \text{ sccm}$$

Les échantillons analysés par ellipsométrie spectroscopique à modulation de phase ont été déposés sur silicium. Les mesures ont été effectuées avec un angle d'incidence de  $70^\circ$  dans un domaine d'énergie de 0,75 eV à 4,5 eV (soit de 270 nm à 1700 nm) avec un pas de

0,02 eV. Deux modèles de structure pour décrire nos échantillons ont été utilisés en fonction de la nature du film déposé :

- Un modèle semi-infini pour les films opaques
- Un modèle double couche pour les films semi-transparents ou transparents : Substrat Si / Fe-O-N / rugosité ; la rugosité est représentée, selon le modèle de Bruggemann, par 50 % de vide et 50 % de Fe-O-N.

#### **4. Pulvérisation du fer en conditions réactives avec un gaz réactif**

Avant d'analyser le système complexe de la pulvérisation du fer dans un mélange gazeux contenant deux gaz réactifs (Chapitres III et IV), il est nécessaire d'étudier les phénomènes observés en présence d'un seul gaz réactif. Cette dernière partie de chapitre est destinée à exposer les résultats obtenus sur la pulvérisation du fer dans un mélange {Ar-N<sub>2</sub>} et {Ar-O<sub>2</sub>} et ceux sur la composition et la structure des nitrures et oxydes de fer formés. Pour chacun des systèmes, le procédé est d'abord détaillé pour avoir les bases nécessaires à l'étude ultérieure de la pulvérisation du fer dans un mélange {Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>}. Ensuite, les films de nitrures et d'oxydes de fer sont brièvement caractérisés. L'objectif étant de déterminer les paramètres de dépôt pour l'élaboration d'oxynitrures et non l'étude des films Fe-N et Fe-O, nous n'avons pas réalisé un examen approfondi de ces films. Le rapport des teneurs en fer sur non métal dans les différents films a été estimé à partir d'analyses élémentaires par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (EDS). Puis, la diffraction des rayons X (DRX) a permis d'identifier les principales phases présentes dans les films.

L'ensemble des résultats sur les systèmes [Fe-Ar-N<sub>2</sub>] et [Fe-Ar-O<sub>2</sub>] obtenus apportera les bases de l'étude du système [Fe-Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>].

## **4.1. Pulvérisation du fer dans {Ar-N<sub>2</sub>}**

### ***4.1.1. Caractéristiques du procédé de pulvérisation du fer dans {Ar-N<sub>2</sub>}***

Afin de mettre en évidence la présence ou non d'hystérésis lors de la pulvérisation du fer dans une atmosphère argon-azote, la pression totale ainsi que la tension de la cible ont été relevées lors de l'augmentation de  $D(N_2)$  introduit dans le bâti puis lors de sa diminution (cf. figure 2.10). La pression totale dans la chambre de dépôt augmente linéairement avec le débit d'azote introduit. Ce phénomène est réversible lors de la diminution du débit. Les courbes avec et sans décharge sont très proches les unes des autres, ce qui est significatif d'une faible réactivité du système [Fe-Ar-N<sub>2</sub>]. En effet les atomes de fer piègent peu d'azote par effet getter. La tension de la cible est également mesurée en fonction du débit, son évolution est représentée sur la figure 2.10.b. Ce paramètre électrique augmente progressivement jusqu'à un maximum d'environ 490 V pour un débit d'azote aux alentours de 1 sccm. Cette augmentation semble correspondre à une nitruration partielle de la surface de la cible et à la formation de composé FeN<sub>x</sub>.

Contrairement à la pulvérisation d'un métal tel que le zirconium ou le titane dans un mélange gazeux argon-azote, la tension de la cible de fer diminue continuellement avec le débit d'azote pour des valeurs supérieures à 1 sccm. En effet alors que les tensions des cibles de zirconium ou de titane se stabilisent au-delà d'une valeur de débit critique et sont caractéristiques du régime de pulvérisation de composé [44, 25], celle de la cible de fer ne parvient pas à se stabiliser dans la gamme de débit étudiée (de 0 à 12 sccm). On remarque une diminution de la tension cible habituellement observable avec d'importantes quantités de gaz réactif en raison probablement de la faible vitesse de pompage (10 L.s<sup>-1</sup>). Tout comme l'évolution de la pression totale, celle de la tension est réversible lors de la diminution du débit d'azote.

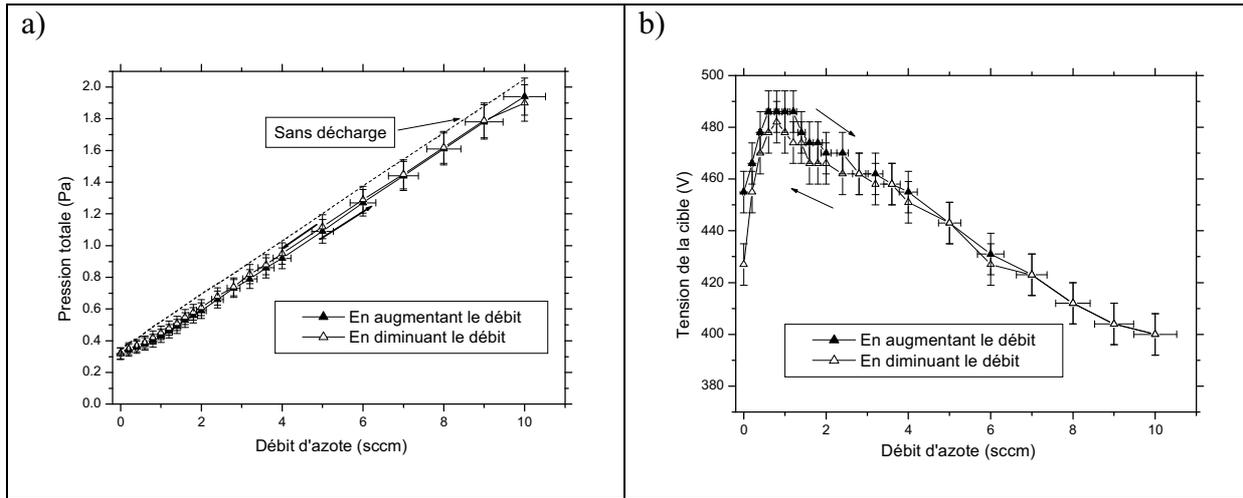


Figure 2.10 : Evolution de a) la pression totale dans l'enceinte et de b) la tension de la cible en fonction du débit d'azote  $D(N_2)$

L'épaisseur des films est mesurée à l'aide d'un profilomètre DEKTAK 3030, et les vitesses de dépôt sont alors calculées à partir du temps de pulvérisation. La figure 2.11 montre l'évolution de la vitesse de dépôt des nitrures de fer en fonction du débit d'azote. Elle varie de  $2,5 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  à  $1,3 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  lorsque le débit d'azote passe de 0 sccm à 5 sccm. Cette évolution graduelle est en accord avec les observations faites sur la pression et la tension de la cible.

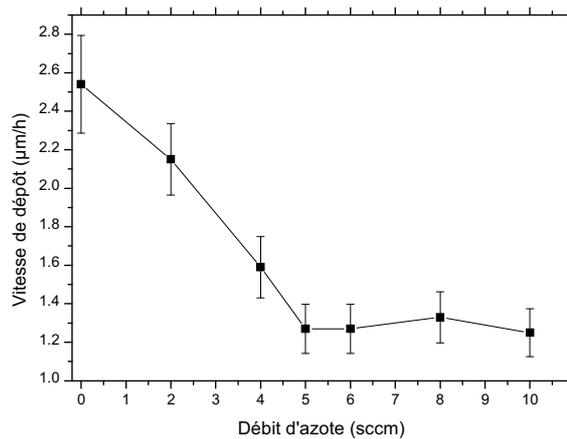


Figure 2.11 : Vitesse de dépôt en fonction du débit d'azote

Le système Fe-N change progressivement du régime de pulvérisation élémentaire (RPE) au régime de composé (RPC). On n'observe pas de modification brusque. Au-delà de

5 sccm d'azote, la vitesse de dépôt est quasi constante à  $1,3 \mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , ce qui semble correspondre à une cible totalement nitrurée. La faible diminution de la vitesse d'élaboration, d'environ 50 %, entre le RPE et le RPC confirme la faible réactivité du système [Fe-Ar-N<sub>2</sub>] [29].

#### 4.1.2. Analyses élémentaires et structurales des films de nitrures de fer

La figure 2.12 montrant les différents clichés de diffraction des rayons X des nitrures est divisée en trois parties en fonction des différentes phases obtenues, elles dépendent du débit d'azote utilisé.

Lorsqu'il n'y a pas d'azote introduit dans l'enceinte en cours de dépôt le diffractogramme (figure 2.12a) montre quatre pics de diffraction caractéristiques de la phase cubique centrée du fer,  $\alpha$ -Fe (fiche JCPDS 6-696) avec un paramètre de maille voisin de 0,287 nm.

Les diffractogrammes des films minces réalisés avec un débit de 1 sccm et 2 sccm d'azote (figure 12.a) peuvent être indexés en considérant que ces films cristallisent dans une phase non stœchiométrique  $\varepsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N. Cependant, il faut préciser que les pics de diffraction des films peuvent être également attribués à la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N de structure orthorhombique. Par la suite, les analyses par spectrométrie Mössbauer (cf. Chapitre III 2.1.4.1.) permettront de différencier les deux structures. Rappelons que le nitrure  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N résulte d'un arrangement des atomes d'azote dans la phase  $\varepsilon$  (cf. Chapitre I 3.1.1.). Afin de ne pas surcharger le graphe, seules les données de la fiche JCPDS 72-2126 sont affichées. Le rapport des teneurs en fer sur azote (figure 2.13) confirme ces résultats. En effet, les revêtements synthétisés avec 1 sccm et 2 sccm d'azote possèdent un rapport atomique Fe/N respectivement de l'ordre de 2,4 et 2. Le nitrure  $\varepsilon$  est l'un des nitrures de fer les plus fréquemment rencontré dans la littérature [45-48]. Notons que dans nos conditions de pulvérisation pour les plus petits débits d'azote utilisés nous ne synthétisons pas les phases riches en fer tel que  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N généralement étudiées pour leurs propriétés magnétiques [48-50].

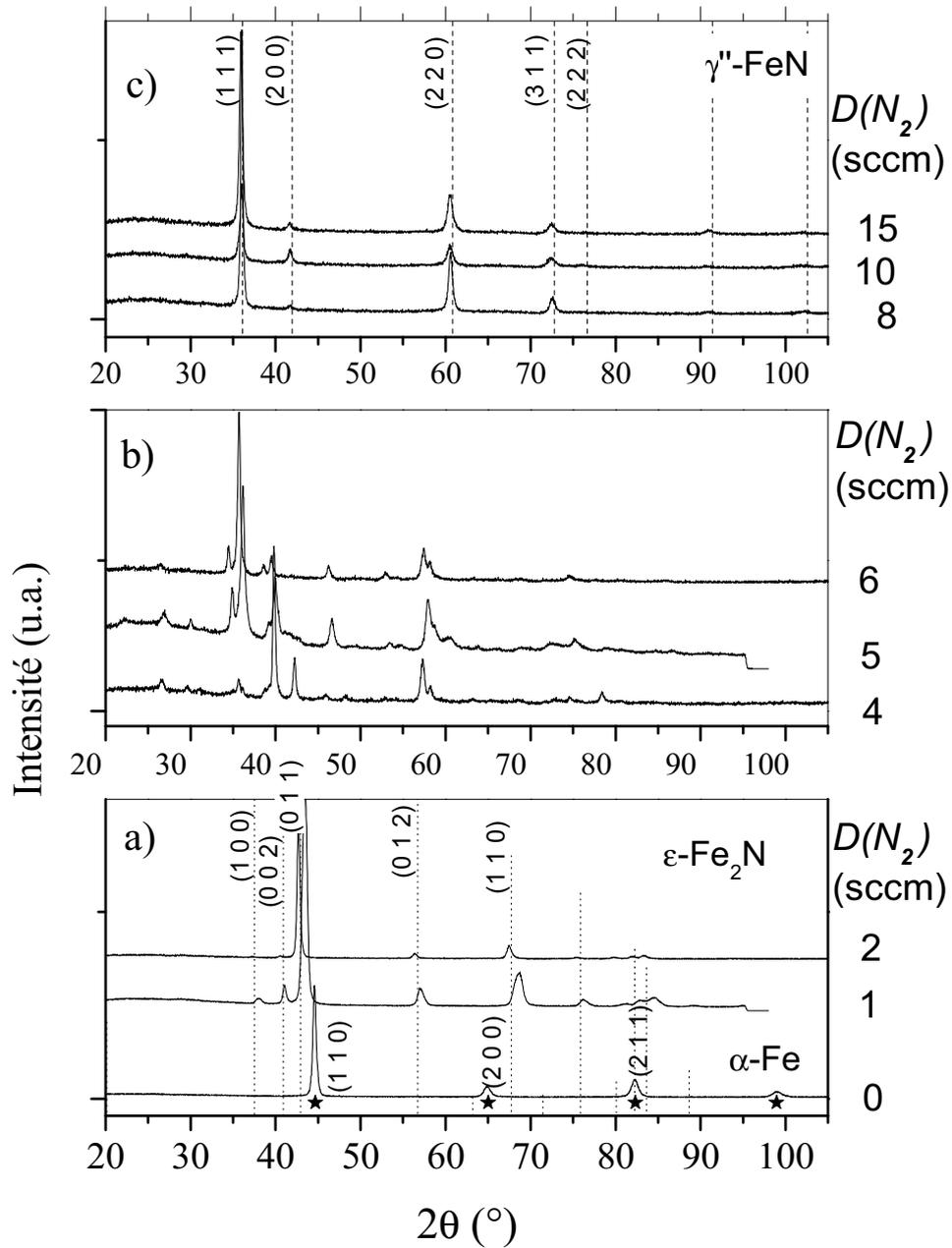


Figure 2.12 : Evolution des diffractogrammes X des films du système  $[Fe-Ar-N_2]$  élaborés à différents débits d'azote. Les tirets, les pointillés et les étoiles correspondent respectivement à la position des pics de diffraction des phases  $\gamma'-FeN$ ,  $\epsilon-Fe_2N$ ,  $\alpha-Fe$ .

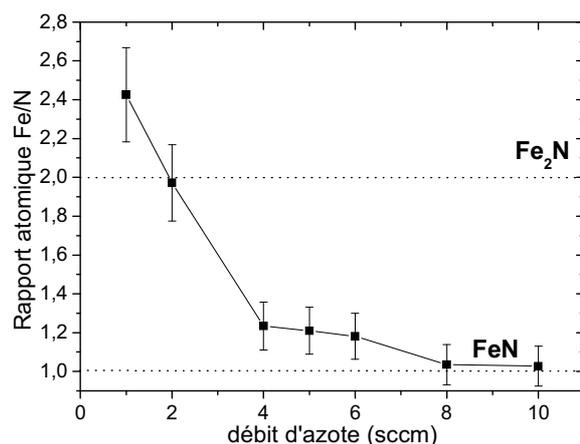


Figure 2.13 : Evolution du rapport Fe/N en fonction du débit d'azote

Pour un débit d'azote supérieur ou égal à 8 sccm, les diffractogrammes de la figure 2.12c présentent des pics de diffraction qui peuvent s'indexer en considérant une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille voisin de 0,431 nm. Les analyses EDX montrent un rapport atomique Fe/N très proche de 1 (cf. figure 2.13). Ainsi, ces revêtements seraient constitués de FeN. Le nitride équiatomique FeN cristallise dans un réseau cubique à faces centrées, il existe dans deux structures différentes :  $\gamma''$ -FeN (type ZnS) et  $\gamma'''$ -FeN (type NaCl). Ces films font aussi l'objet de nombreuses publications [51-54]. Le paramètre de maille estimé pour nos revêtements étant plus proche de la valeur théorique reportée pour  $\gamma''$ -FeN (0,43 nm) que pour  $\gamma'''$ -FeN (0,45 nm), les films élaborés avec un débit d'azote supérieur ou égal à 8 sccm cristallisent dans la structure  $\gamma''$ -FeN.

Pour des valeurs de débit intermédiaires (4, 5 et 6 sccm) les diffractogrammes obtenus montrent une multitude de pics (figure 2.12b). Malheureusement, nous n'avons pas pu tous les indexer. Des clichés de diffraction de rayons X semblables ont déjà été publiés par Jouanny et al. [55]. Ces films semblent être constitués d'un mélange de nitrures de fer : un nitride inconnu appelé X,  $\gamma''$ -FeN et/ou  $\gamma'''$ -FeN (type NaCl). Cependant, d'après les investigations par EDS, nos films semblent contenir moins d'azote que les leurs.

Dans la mesure où la pulvérisation du fer dans nos conditions expérimentales en présence d'azote ne conduit pas à la formation d'un domaine instable, nous avons choisi dans

l'optique d'élaborer des films de Fe-O-N de nous fixer à deux pressions partielles d'azote distinctes :

- La première conduisant à la formation d'un nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N (ou  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N) en se fixant à une faible pression partielle d'azote (0,25 Pa), soit un débit de 2 sccm.
- La seconde formant un nitrure  $\gamma'$ -FeN en se fixant à une forte pression (1,11 Pa), soit un débit de 8 sccm.

## **4.2. Pulvérisation du fer dans {Ar-O<sub>2</sub>}**

### ***4.2.1. Caractéristiques du procédé de pulvérisation du fer dans {Ar-O<sub>2</sub>}***

Dans l'étude du système [Fe-Ar-O<sub>2</sub>] par pulvérisation cathodique magnétron, la pression totale dans l'enceinte et la tension de la cible ont été systématiquement mesurées lors de la variation du débit d'oxygène ( $D(O_2)$ ). Ces deux paramètres sont relevés lors de l'augmentation puis de la diminution du débit. La figure 2.14 illustre leur dépendance en fonction de  $D(O_2)$ . Pour des faibles débits d'oxygène ( $D(O_2) < 1,6$  sccm) la majorité de l'oxygène introduit est piégée par effet getter sur les parois et par les atomes de fer pulvérisés, la pression reste alors quasi constante à 0,3 Pa. La cible opère alors dans le régime de pulvérisation élémentaire (RPE). Au dessus de ce débit critique, on observe une brusque augmentation de la pression, puis elle augmente parallèlement à la courbe sans décharge. La cible est dans le régime de pulvérisation de composé (RPC). Lors de la diminution du débit, la transition du RPC au RPE a lieu vers 0,8 sccm. La boucle d'hystérésis révèle un comportement instable du système et montre clairement une plus grande réactivité du système [Fe-Ar-O<sub>2</sub>] que celle du système [Fe-Ar-N<sub>2</sub>]. L'évolution de la tension de la cible de fer en présence d'oxygène possède plusieurs similitudes avec celle en présence d'azote :

- une diminution progressive au-delà d'un débit critique ( $D(O_2) > 1,6$  sccm) lorsque la cible est entièrement oxydée
- la présence de maxima pour les valeurs de débits critiques.

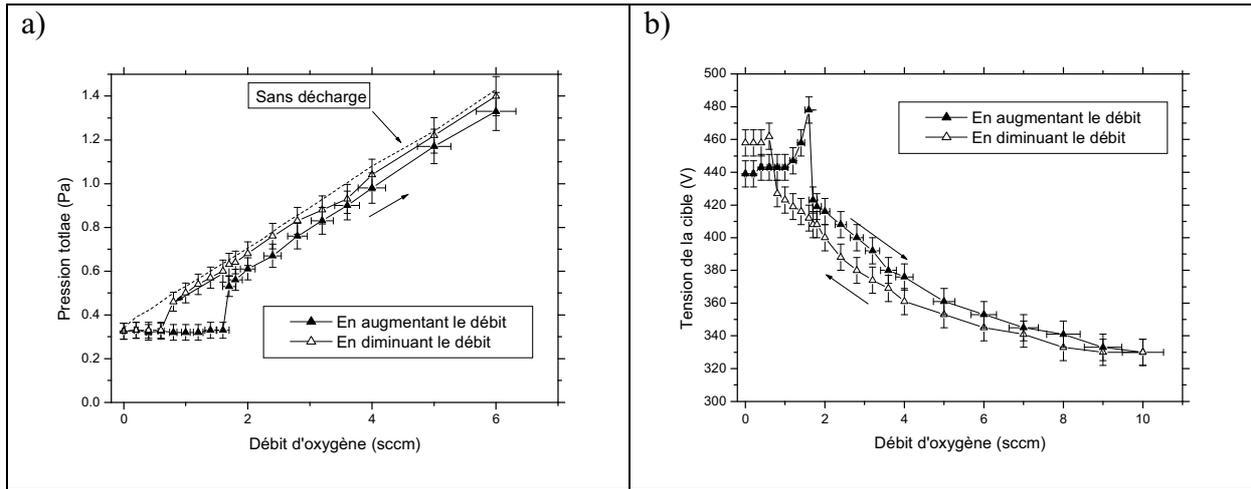


Figure 2.14 : Evolution de a) la pression totale dans l'enceinte et de b) la tension de la cible en fonction du débit d'oxygène  $D(O_2)$

Sur la figure 2.15 est tracée l'évolution de la vitesse de dépôt des revêtements élaborés par pulvérisation DC dans une atmosphère  $\{Ar-O_2\}$ . Pour des faibles débits d'oxygène on observe dans le mode RPE une légère augmentation de la vitesse de dépôt de  $2,5 \mu m \cdot h^{-1}$  à  $2,9 \mu m \cdot h^{-1}$ . Cette augmentation peut s'expliquer par un enrichissement des films en oxygène conduisant à des couches moins denses. Pour  $D(O_2) > 1,5$  sccm, la vitesse chute et reste constante à  $0,3 \mu m \cdot h^{-1}$ , la cible est alors totalement oxydée, c'est le RPC. Remarquons que la vitesse de dépôt chute d'un facteur 10 lorsque le système bascule du mode RPE au mode RPC, ce qui témoigne de la forte réactivité du fer vis-à-vis de l'oxygène. Notons que les travaux de thèse de Gutier [56] sur la pulvérisation d'une cible en acier inoxydable en milieu argon-azote et argon-oxygène sont cohérents avec ces résultats. Il montre également une plus forte réactivité de la cible vis-à-vis de l'oxygène.

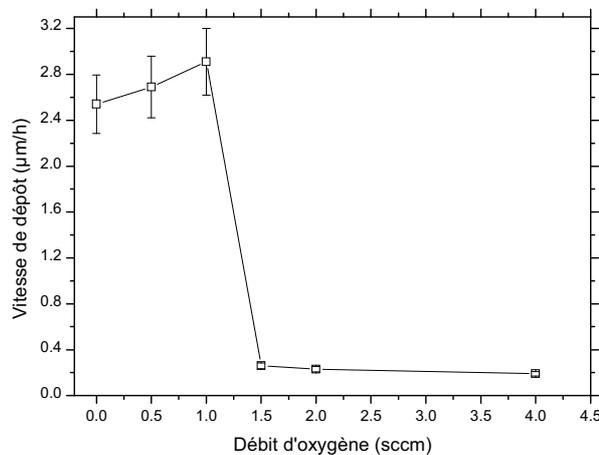


Figure 2.15 : Vitesse de dépôt en fonction du débit d'oxygène  $D(O_2)$

#### 4.2.2. Analyses élémentaires et structurales des films d'oxydes de fer

Le rapport atomique Fe/O estimé à partir des analyses par EDS est tracé à la figure 2.16. La figure 2.17 montre les clichés de diffraction obtenus sur les films réalisés avec le système [Fe-Ar-O<sub>2</sub>]. L'analyse structurale des ces dépôts diffère considérablement de celle des films minces de Fe-N. Quand le débit d'oxygène est inférieur à 1,5 sccm, on se trouve dans le régime de pulvérisation élémentaire et seule la phase  $\alpha$ -Fe, de structure cubique centrée, est mise en évidence par la diffraction des rayons X. On constate également une diminution de l'intensité des pics avec l'augmentation de  $D(O_2)$ . De plus, la largeur à mi-hauteur des pics est très large quand  $D(O_2) = 1$  sccm comparée à celle des pics obtenus sans introduction d'oxygène dans l'enceinte. Cette constatation s'accompagne d'un léger décalage des pics de diffraction vers les petits angles témoignant d'un élargissement du paramètre de maille. Ces observations confirment les résultats obtenus par les analyses EDS (cf. figure 2.16), quand le débit d'oxygène augmente, une quantité non négligeable d'oxygène semble s'insérer dans la structure  $\alpha$ -Fe. Les analyses EDS montrent que l'on peut incorporer jusqu'à 18 % atomique d'oxygène dans le fer  $\alpha$ .

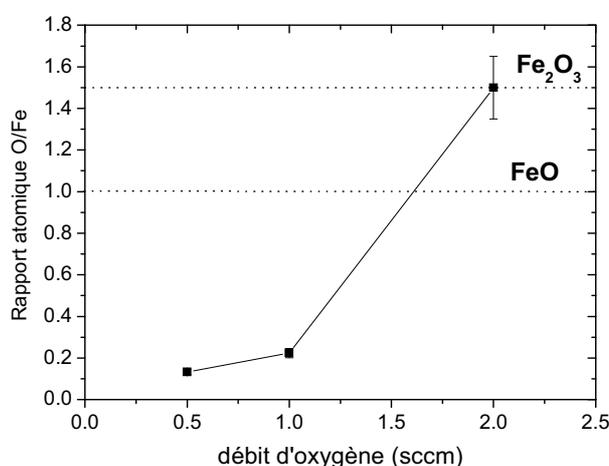


Figure 2.16 : Evolution du rapport atomique O/Fe en fonction du débit d'oxygène

Pour des débits d'oxygène supérieurs à 1,5 sccm, les pics de diffraction caractéristiques de la phase  $\alpha$ -Fe disparaissent et un pic à  $2\theta = 35,1^\circ$  de faible intensité apparaît (cf. figure 2.17). De plus ces films révèlent une couleur rouge-brun transparente. Dans cette gamme de débits, nous sommes dans le régime de pulvérisation de composé. Les

oxydes de fer présentent de multiples pics de diffraction, il est donc impossible de se prononcer sur la présence de tel ou tel oxyde dans ces films. Néanmoins, il résulte des investigations par EDS que ces oxydes ont une formule chimique proche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

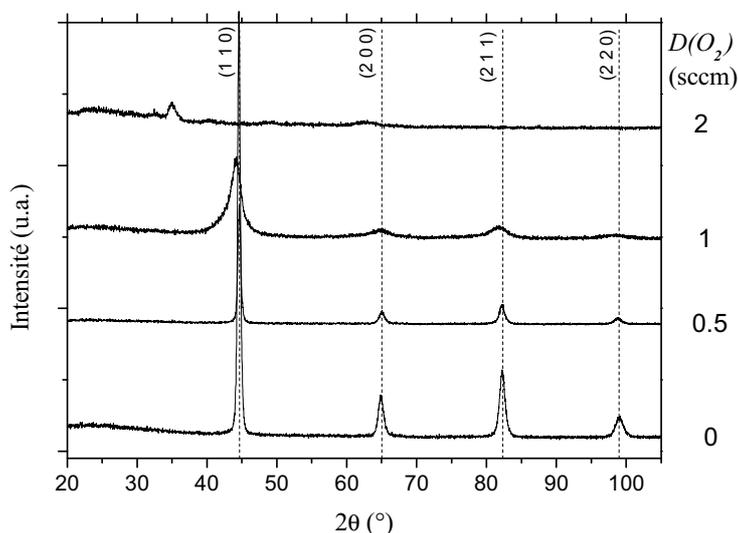


Figure 2.17 : Evolution des diffractogrammes X de films d'oxydes de fer élaborés à différents débits d'oxygène, les tirets correspondant à la phase  $\alpha\text{-Fe}$  (JCPDS 6-696)

## Conclusion

Ce deuxième chapitre visait à exposer les bases de la pulvérisation ainsi que les phénomènes intervenants en conditions réactives, décrire l'enceinte de dépôt utilisée et présenter les principales techniques de caractérisation employées. Il avait également pour but de dévoiler les premiers résultats concernant la pulvérisation du fer avec un seul gaz réactif : l'azote et l'oxygène.

En premier lieu, le principe de la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives ou non a été développé en accentuant sur l'effet d'un gaz réactif sur la stabilité du procédé. Ensuite, la chambre de dépôt que nous avons utilisée a été présentée. Une attention particulière a été portée au magnétron en raison de l'emploi d'une cible magnétique. Puis les techniques de caractérisation ont été décrites. Enfin, nous avons montré que la réactivité de

l'oxygène vis à vis du fer est plus importante que celle de l'azote. Ici, nous avons également passé en revue les différents nitrures obtenus en fonction du débit d'azote : la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N, un probable mélange de nitrures de fer puis la phase  $\gamma'$ -FeN. Dans le système [Fe-Ar-O<sub>2</sub>] aucun oxyde de fer bien cristallisé n'a été élaboré. Pour des faibles débits d'oxygène, on observe une solution solide de structure cubique centrée Fe-O. Pour des débits plus importants, les oxydes ont une stoechiométrie proche de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ils sont transparents et présentent une couleur rouge-orangée ; de plus ils sont très finement cristallisés, leur structure n'a pu être déterminée précisément.

A partir de ces résultats les conditions pour l'élaboration des films d'oxynitrures de fer ont été déterminées. Dans la suite de ce travail, les films d'oxynitrures de fer sont synthétisés par pulvérisation magnétron cathodique en conditions réactives selon deux procédés distincts : la pulvérisation conventionnelle, avec introduction continue des gaz réactifs et la pulvérisation du fer avec pulsation de l'oxygène. Chacun de ces procédés est à l'origine de l'un des deux chapitres suivants.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Manasterski C.  
La pulvérisation cathodique industrielle  
Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2005
- [2] Musil J., Vlček J.  
A perspective of magnetron sputtering in surface engineering  
Surf. Coat. Technol., 112, 1999, 162-169
- [3] Ohring M.  
The materials science of thin films  
San Diego, Academic press, 1992
- [4] Martin N.  
Etude des phénomènes d'instabilité en pulvérisation R.F. et D.C. réactive : approche théorique du procédé multicible pour l'élaboration de multicouches périodiques  $Ti_xCr_yO_z$   
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N° 620, 1997
- [5] Perry F.  
Diagnostic d'un plasma de pulvérisation cathodique magnétron : contribution à l'étude des possibilités de contrôle d'un procédé de dépôt d'alumine en conditions réactives  
Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 1996
- [6] Laspostolle F.  
Caractérisation de revêtements  $TiO_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive  
Thèse de L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001
- [7] Thobor A.  
Revêtements multicouches TiN/AlN, élaborés par pulvérisation cathodique réactive : influence de la périodicité et du bombardement ionique  
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N° 65, 2001
- [8] Bessot J.J.  
Dépôts par pulvérisation cathodique  
Techniques de l'Ingénieur M 1657, 1-24
- [9] Richard A., Durand A.M.  
Le vide, les couches minces, les couches dures  
Paris, In fine, 1994 (Le vide)
- [10] Audisio S., Caillet M., Galerie A., Mazille H.  
Revêtements et traitements de surface : fonctionnalités, durabilité, procédés  
Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1999 (Matériaux)

- [11] Pawlowski L.  
Dépôts physiques : techniques, microstructures et propriétés  
Lausanne, Presse polytechniques et universitaires romandes, 2003
- [12] Kelly P.J., Arnell R.D.  
Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications  
Vacuum, 56, 2000, 159-172
- [13] Safi I.  
Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review  
Surf. Coat. Technol., 127, 2000, 203-218
- [14] Billard A., Perry F.  
Pulvérisation cathodique magnétron  
Techniques de l'Ingénieur M 1654, 1-17
- [15] Larsson T., Blom H.O., Berg S., Östling M.  
Reactive sputtering of titanium boride  
Thin Solid Films, 172, 1989, 133-140
- [16] Blom H.O., Berg S., Ostling M., Petersson S.  
Stoichiometry determination of reactively sputtered titanium-silicide  
Vacuum, 32, 1982, 665-667
- [17] Fau P., Bonino J.P., Rousset A.  
Couches minces d'oxyde de manganèse déposées par pulvérisation cathodique R.F. d'une cible céramique  
Le vide, les couches minces, 49, 1993, 199-210
- [18] Serikawa T., Okamoto A.  
Effect of N<sub>2</sub>---Ar mixing on the reactive sputtering characteristics of silicon  
Thin Solid Films, 101, 1983, 1-6
- [19] Merces D.  
Effet de la température de la cible ou d'une modulation à basse fréquence de l'intensité de la décharge sur l'instabilité du processus de la pulvérisation réactive du titane ou du zirconium par un plasma Ar/N<sub>2</sub> ou Ar/O<sub>2</sub>  
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001
- [20] Hmiel A.F.  
Partial pressure control of reactively sputtered titanium nitride  
J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 1985, 592-595
- [21] Sproul W.D.  
New routes in the preparation of mechanically hard films  
Science, 273, 1996, 889-892
- [22] Carlsson P., Nender C., Barankova H., Berg S.  
Reactive sputtering using two reactive gases, experiments and computer modelling  
J. Vac. Sci. Technol. A, 11, 1993, 1534-1539

- [23] Baránková H., Berg S., Carlsson P., Nender C.  
Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases  
Thin Solid Films, 260, 1995, 181-186
- [24] Sproul W.D., Christie D.J., Carter D.C.  
Control of reactive sputtering processes  
Thin Solid Films 491, 2005, 1-17
- [25] Rousselot C., Martin N.  
Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process  
Surf. Coat. Technol., 142-144, 2001, 206-210
- [26] Martin N., Rousselot C.  
Instabilities of the reactive sputtering process involving one metallic target and two reactive gases  
J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 1999, 2869-2878
- [27] Window B., Savvides N.  
Charged particule fluxes from planar magnetron sputtering sources  
J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 1986, 196-202
- [28] [www.utc.fr/~tthomass/themes/unites/](http://www.utc.fr/~tthomass/themes/unites/)
- [29] Petitjean C., Rousselot C., Pierson J.F., Billard A.  
Reactive sputtering of iron in Ar-N<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> mixtures  
Surf. Coat. Technol., 200, 2005, 431-434
- [30] Eberhart J.P.  
Analyse Structurale et chimique des matériaux  
Paris, Dunod, 1989
- [31] Trocellier P., Trouslard P.  
Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Théorie  
Techniques de l'Ingénieur P 2560, 1-31
- [32] David D., Caplain R.  
Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces  
Paris, Eyrolles, 1988
- [33] Barradas N.P., Jeynes C., Webb R.P.  
Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data  
Appl. Phys. Lett., 71, 1997, 291-293
- [34] Busing W.R., Martin K.O., Levy M.A.  
Programme DISBUS, ORFLS, Oak Ridge Nat. Lab. Rept. ORNLTM 305, 1962
- [35] Eymery J.P., Teillet J.  
Spectroscopie Mössbauer  
Techniques de l'Ingénieur P 2600, 1-21

- [36] Grafouté M.  
Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique  
Thèse de l'Université du Maine, 2004
- [37] Teillet J., Varret F.  
Programme MOSFIT, non publié, Université du Maine
- [38] Van der Pauw L.J.  
A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape  
Philips Res. Repts., 13, 1958, 1-9
- [39] Ngô C., Ngô H.  
Les semi-conducteurs, De l'électron aux dispositifs  
Paris, Dunod, 2003
- [40] Dghoughi L., Elidrissi B., Bernède C., Addou M., Alaoui Lamrani M., Regragui M., Erguig H.  
Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis  
Appl. Surf. Sci., 253, 2006, 1823-1829
- [41] Fenker M., Kappl H., Banakh O., Martin N., Pierson J.F.  
Investigation of niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering  
Surf. Coat. Technol., 201, 2006, 4152-4157
- [42] Zeng S., Tang K., Li T.  
Controlled synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties  
J. Colloid Interface Sci., 312, 2007, 513-521
- [43] Bernoux F., Piel J.P., Castellon B., Defranoux C., Lecat J.H., Boher P., Stehlé J.L.  
Ellipsométrie Théorie  
Techniques de l'Ingénieur, R 6490, 1-11
- [44] Pilloud D.  
Structure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de revêtements durs de type nanocomposite élaborés par pulvérisation magnétron réactive : influence de la nature des éléments constitutifs de films Zr-Si-N, Zr-Ge-N et Ti-Si-N  
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N° 86, 2005
- [45] Niederdrenk M., Schaff P., Lieb K.P., Schulte O.  
Characterization of magnetron-sputtered  $\epsilon$  iron-nitride films  
J. Alloy. Compd. 237, 1996, 81-88
- [46] Takahashi N., Toda Y., Ishibashi A., Nakamura T.  
Growth mechanism of FeN films by means of an atmospheric pressure halide chemical vapour deposition  
Mater. Chem. Phys., 65, 2000, 113-116

- [47] Naganuma H., Nakatani R., Endo Y., Kawamura Y., Yamamoto M.  
Magnetic and electrical properties of iron nitride films containing both amorphous matrices and nanocrystalline grains  
Sci. Technol. Adv. Mater. 5, 2004, 101-106
- [48] Zheng W.T., Wang X., Kong X., Tian H., Yu S., Zhao Z., Li X.,  
Crystal structures and magnetic properties of Fe-N thin films deposited by dc magnetron sputtering  
Powder Diffr., 19, 2004, 352-355
- [49] Kappaganthu S.R., Sun Y.  
Effect of nitrogen partial pressure and temperature on RF sputtered Fe-N films  
Surf. Coat. Technol., 167, 2003, 165-169
- [50] Grachev S., Borsa D.M., Vongtragool S., Boerma D.O.  
The growth of epitaxial iron nitrides by gas flow assisted MBE  
Surf. Sci., 482-485, 2001, 802-808
- [51] Andrzejewska E., Gonzalez-Arrabal R., Borsa D., Boerma D.O.  
Study of the phases of iron-nitride with a stoichiometry near to FeN  
Nucl. Instr. and Meth. B, 249, 2006, 838-842
- [52] Rissanen L., Neubauer M., Lieb K.P., Schaaf P.  
The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering  
J. Alloy. Compd., 274, 1998, 74-82
- [53] Hinomura T., Nasu S.  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of Fe-N alloys  
Physica B, 237-238, 1997, 557-558
- [54] Demange V., Loi T.H., Weisbecker P., Bauer-Grosse E.  
Characterization of a magnetron sputtered  $\gamma'$ -FeN coating by electron microscopies  
Thin Solid Films, 494, 2006, 184-189
- [55] Jouanny I., Billard A., Loi T.H., Demange V., Bauer-Grosse E.  
Sputtered  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  films obtained in various (Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) reactive plasmas  
Surf. Coat. Technol., 200, 2005, 1690-1695
- [56] Gutier P.  
Pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive et propriétés mécaniques de revêtements duplex d'acier inoxydable enrichis en azote, carbone ou oxygène  
Thèse de L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2000



## CHAPITRE III :

Les films de Fe-O-N  
élaborés par le procédé  
conventionnel



## Introduction

Ce chapitre est destiné à exposer les principaux résultats sur la caractérisation structurale et sur la détermination des propriétés des films de Fe-O-N élaborés par le procédé conventionnel de pulvérisation magnétron cathodique en conditions réactives, noté CP de l'anglais « Conventional Process ». De très nombreux travaux utilisent cette technique pour élaborer des couches minces céramiques (nitrures [1,2], oxydes [3,4], carbures [5], oxynitrures [6] ...). Dans ce procédé, tous les gaz (plasmagène et réactifs) sont introduits en continu.

La première partie a pour objectif d'étudier le mode d'élaboration : de préciser le domaine d'instabilité et de lister les différents paramètres de dépôts utilisés pour la synthèse des films. Deux séries de films minces de Fe-O-N ont été réalisés par ce procédé en utilisant deux débits d'azote différents, et pour chacun d'eux le débit d'oxygène varie de 0 à 2 sccm. L'une est réalisée à faible pression partielle d'azote et l'autre à pression partielle de N<sub>2</sub> plus élevée.

La seconde partie fait état des propriétés fondamentales des films des deux séries, dans laquelle la composition chimique, la structure, la morphologie et l'environnement chimique du fer sont étudiés. Une synthèse de ces résultats est alors proposée à la fin de cette seconde partie, nous différencions les dépôts obtenus par ce procédé en quatre catégories : nitrures, oxynitrures, oxyde-like et hématite-like. Le suffixe « like » désigne les films de type oxyde ou hématite contenant une petite quantité d'azote.

Avant de conclure, la dernière partie aborde les propriétés fonctionnelles de ces revêtements et plus particulièrement les caractéristiques électriques et optiques y sont développées.

## **1. Le procédé d'élaboration : pulvérisation du fer dans {Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>} par le procédé conventionnel**

Les films à base de fer ont été élaborés par le procédé conventionnel de pulvérisation magnétron cathodique en conditions réactives. Ils sont réalisés dans le réacteur Alliance Concept AC 450 décrit dans le chapitre précédent. Dans ce procédé conventionnel de pulvérisation tous les paramètres sont fixés selon les conditions expérimentales décrites dans le tableau 2.1 du chapitre II et restent inchangés tout au long de l'élaboration du film. Plus particulièrement, chacun des deux gaz réactifs (N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>) est introduit en continu avec un débit constant préalablement sélectionné selon sa réactivité vis-à-vis du fer.

### **1.1. La réactivité des gaz réactifs N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> vis-à-vis du fer**

L'étude de la réactivité du fer avec un gaz réactif a montré que le fer est beaucoup plus réactif avec l'oxygène qu'avec l'azote [7]. En effet, rappelons que nous avons observé une zone instable sur l'évolution de la pression totale en fonction de  $D(O_2)$  alors qu'en fonction de  $D(N_2)$  l'évolution de ce paramètre ne présente pas d'hystérésis (cf. Chapitre II 4.).

Nous cherchons à déterminer les limites de la zone d'instabilité en terme de débit, concernant la pulvérisation du fer en milieu {Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>}. En se basant sur les résultats obtenus sur la réactivité des deux systèmes : [Fe-Ar-N<sub>2</sub>] et [Fe-Ar-O<sub>2</sub>], la pression totale et la tension de la cible sont relevées lorsque le débit d'oxygène augmente, puis lorsqu'il diminue et ce pour différents débits d'azote maintenus constants. Un exemple de l'évolution de ces paramètres de pulvérisation en fonction de  $D(O_2)$  pour  $D(N_2) = 1$  sccm est donné à la figure 3.1. Les débits critiques  $Dr_{C1-C2}$  et  $Dr_{C2-C1}$  peuvent être déterminés en théorie à partir soit de l'évolution de la pression soit de l'évolution de la tension. Cependant, nous avons régulièrement constaté un léger écart entre les valeurs de débits critiques mesurés, c'est le cas pour  $Dr_{C2-C1}$  dans l'exemple présenté figure 3.1. Nous avons alors choisi d'utiliser les valeurs issues de l'évolution de la pression totale en fonction de  $D(O_2)$  pour établir les limites de la zone instable sur un « diagramme 2D ».

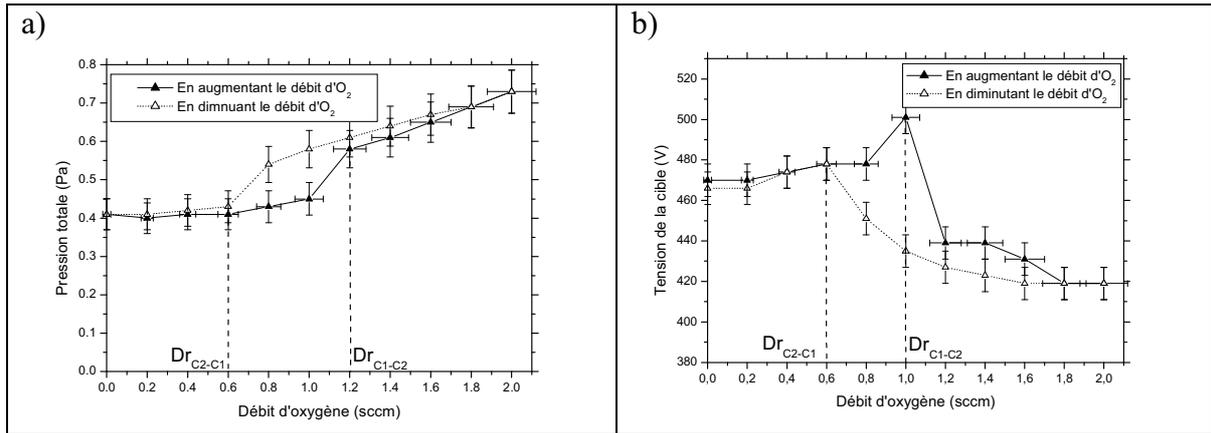


Figure 3.1 : Evolution a) de la pression totale dans l'enceinte et b) de la tension de la cible en fonction du débit d'oxygène  $D(O_2)$  avec un débit d'azote constant  $D(N_2) = 1$  sccm

En relevant systématiquement les débits critiques d'oxygène ( $Dr_{C1-C2}$  et  $Dr_{C2-C1}$ ) pour chaque débit d'azote sur les courbes traçant l'évolution de la pression totale en fonction de  $D(O_2)$ , le diagramme 2D déterminant le domaine instable du système [Fe-Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>] a été construit (figure 3.2). Les carrés noirs désignent la limite entre la zone instable et le RPC2 ( $Dr_{C2-C1}$ ) et les carrés blancs délimitent le retour au RPC1 ( $Dr_{C1-C2}$ ). L'évolution de la pression totale dans l'enceinte en fonction de  $D(O_2)$  pour différents  $D(N_2)$  constants est représentée dans l'insert. Ce diagramme montre l'influence d'un gaz réactif sur l'autre.

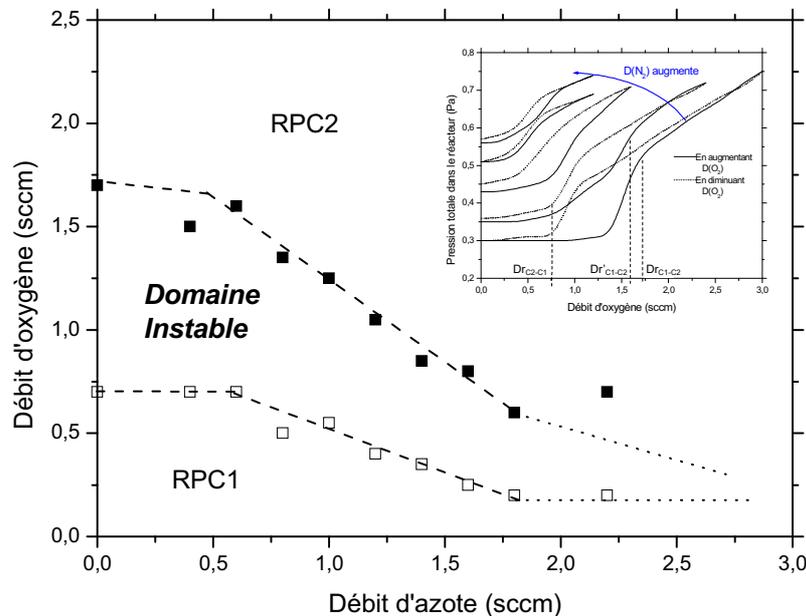


Figure 3.2 : Limites du domaine instable lors de la pulvérisation d'une cible de fer en présence de deux gaz réactifs : l'azote et l'oxygène, l'incertitude sur les valeurs de débit correspond au pas utilisé, c'est à dire  $\pm 0,2$  sccm

On observe, pour des faibles débits d'azote et en variant le débit de  $O_2$ , que l'hystérésis est déplacée vers les plus faibles débits et que sa taille diminue par rapport à la zone instable obtenue sans azote. Une quantité moindre d'oxygène est donc nécessaire pour polluer la surface du fer : ceci est dû à l'introduction préalable d'azote. Des résultats similaires sont obtenus lors de la pulvérisation d'une cible de titane dans un même milieu [8]. Pour des débits d'azote supérieurs à 2,5 sccm, il est difficile de définir le domaine d'instabilité de pulvérisation du fer car aucune transition brusque n'est observée : ni sur l'évolution de la tension, ni sur celle de la pression totale.

A partir de ces résultats (figure 3.2), nous pouvons formuler les hypothèses suivantes :

- Quel que soit le débit d'azote, pour un débit d'oxygène supérieur à 1,6 sccm la formation d'un oxyde de fer est envisagée (RPC2)
- Des faibles débits d'oxygène conduiraient à la formation de films métalliques ou nitrurés (RPC1) selon le débit d'azote utilisé.

De ce fait, le domaine pour obtenir des oxynitrides de fer par le procédé conventionnel semble être très étroit. Pour la suite de nos travaux, nous avons choisi de nous fixer à deux débits d'azote, l'un à 2 sccm, et l'autre à une valeur plus élevée (8 sccm) à partir de laquelle le système [Fe-Ar- $N_2$ ] est totalement nitruré (Chapitre II 4.1). Précisons que pour  $D(N_2) = 2$  sccm le système présente une zone instable en fonction de  $D(O_2)$ , à ce débit et sans introduction d'oxygène nous formons un nitrure proche de  $Fe_2N$  (cf figure 2.13).

## **1.2. Les paramètres de dépôts**

Deux séries de films de Fe-O-N ont été élaborées par cette technique. Une première série (série A) correspond aux films synthétisés avec une faible pression partielle d'azote ( $D(N_2) = 2$  sccm) et une seconde (série B) correspond aux films réalisés avec une plus forte pression partielle d'azote ( $D(N_2) = 8$  sccm). La faible pression d'azote de 0,25 Pa permet la synthèse du nitrure  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ . La plus forte pression partielle d'azote de 1,11 Pa, permet la synthèse d'un nitrure plus riche en azote  $\gamma'$ -FeN (cf. Chapitre II 4.1).

En premier lieu, rappelons les principaux paramètres communs pour l'élaboration des films des deux séries :

- un vide limite inférieur à  $5.10^{-7}$  mbar

- une vitesse de pompage de l'argon de  $10 \text{ L.s}^{-1}$
- une distance cible-substrat de 60 mm
- un débit et une pression d'argon respectivement de 1,5 sccm et 0,3 Pa
- une régulation en intensité à 0,2 A
- un décapage ionique des substrats et de la cible avant dépôt.

Dans ce procédé, l'ensemble des gaz réactifs et plasmagène est introduit en continu dans la chambre de dépôt. Pour chaque gaz, le débit est fixé puis régulé. Les différents débits d'azote et d'oxygène exploités dans ces travaux ainsi que les pressions partielles en azote sont recensés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Débits et pressions partielles des gaz réactifs

$D(N_2)$ (sccm)	$P(N_2)$ (Pa)	$D(O_2)$ (sccm)
Série A 2 sccm	$0,25 \pm 0,01 \text{ Pa}$	0 sccm
		0,4 sccm
		0,7 sccm
		1 sccm
		1,5 sccm
Série B 8 sccm	$1,11 \pm 0,04 \text{ Pa}$	0 sccm
		0,4 sccm
		0,6 sccm
		0,8 sccm
		1 sccm
		1,4 sccm
		1,6 sccm

L'empoisonnement de la cible ne dépend pas seulement de l'affinité du gaz réactif pour la surface de la cible métallique, mais également de la quantité et de l'ordre d'introduction des différents gaz réactifs [9]. C'est pourquoi, avant d'effectuer un film, la préparation de la cible a subi systématiquement la même procédure de conditionnement selon les trois étapes suivantes :

- décapage de 10 min sous Ar
- conditionnement sous Ar +  $N_2$  pendant 5 min
- conditionnement sous Ar +  $N_2$  +  $O_2$  (conditions de pulvérisation) pendant 5 min.

### 1.3. Les vitesses de dépôt

L'influence du débit d'oxygène sur la vitesse de dépôt des films de Fe-O-N est exposée sur la figure 3.3 pour les deux débits d'azote : 2 sccm et 8 sccm. Lorsqu'il n'y a pas d'oxygène injecté dans la chambre de pulvérisation, les vitesses de dépôt de ces deux nitrures avoisinent respectivement  $2,1 \mu\text{m.h}^{-1}$  et  $1,3 \mu\text{m.h}^{-1}$ .

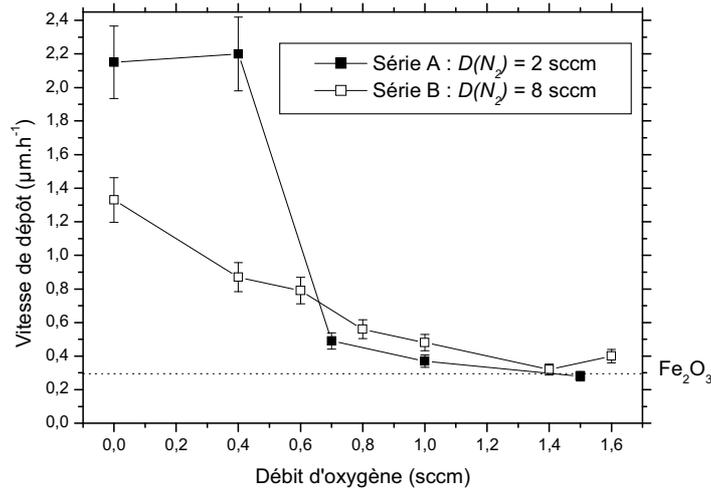


Figure 3.3 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit d'oxygène introduit pour deux séries d'échantillons : série A,  $D(N_2) = 2 \text{ sccm}$  et série B,  $D(N_2) = 8 \text{ sccm}$

Pour les films de la série A, lorsque le débit d'oxygène augmente jusqu'à 0,4 sccm la vitesse de dépôt reste quasiment constante à environ  $2,1 \mu\text{m.h}^{-1}$ . Cette valeur est semblable à celle du nitrure  $\epsilon$ . Par conséquent, nous sommes en régime de pulvérisation de composé dans lequel la cible de fer est nitrurée et où l'oxygène n'a pas d'influence sur le régime de pulvérisation du nitrure. Par contre, dès que  $D(O_2)$  dépasse 0,7 sccm la vitesse de dépôt chute vers une valeur comprise entre  $0,3 \mu\text{m.h}^{-1}$  et  $0,5 \mu\text{m.h}^{-1}$  qui correspond à la vitesse de dépôt des oxydes de fer réalisés dans notre étude préliminaire [7]. Au delà de 0,7 sccm d'oxygène nous nous trouvons donc dans le régime de pulvérisation de composé dans lequel la cible de fer est oxydée. La chute de la vitesse de dépôt souligne le passage du régime de pulvérisation de type nitrure à un régime de type oxyde, caractéristique d'une zone instable.

Pour les films de la série B, la vitesse de dépôt diminue progressivement avec le débit d'oxygène. Comme pour la série A, quand  $D(O_2) \geq 0,8 \text{ sccm}$  la vitesse de dépôt devient

voisine de celle des oxydes de fer, soit  $0,3-0,5 \mu\text{m.h}^{-1}$ . Aucune transition brusque n'est observable pour cette série. Lorsque le débit d'azote est fixé à 8 sccm, l'augmentation du débit d'oxygène n'entraîne plus la formation d'un domaine instable.

La caractérisation des films des deux séries élaborés par le CP est présentée dans la partie suivante. Pour chacune des séries, l'influence du débit d'oxygène sur les changements de composition, de structure, de morphologie et d'environnement chimique du fer est soulignée.

## **2. Composition, structure et environnement chimique du fer**

Cette partie est scindée en trois où diverses propriétés fondamentales y sont exposées. Les deux premières sont relatives aux deux séries d'échantillons élaborés avec le procédé conventionnel. Dans chacune d'elles y sont développées : la composition chimique, la structure cristallographique, la morphologie, et enfin les analyses par spectroscopie Mössbauer. La dernière fait l'objet d'une synthèse des différents films élaborés par le procédé conventionnel de pulvérisation d'une cible de fer en atmosphère {Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>}.

### **2.1. Les films élaborés à faible pression partielle d'azote**

Lorsqu'on étudie de nouveaux matériaux, il paraît primordial de commencer par caractériser leurs propriétés fondamentales responsables de leurs propriétés fonctionnelles. Cette partie présente les caractéristiques chimiques, structurales et morphologiques des films à base de fer synthétisés avec une faible pression d'azote de 0,25 Pa, et un débit d'oxygène variant de 0 à 2 sccm [10].

#### ***2.1.1. La composition chimique***

Les teneurs en fer, en azote et en oxygène des films élaborés par pulvérisation d'une cible de fer dans un mélange gazeux réactif sont présentées sur le diagramme ternaire à la

figure 3.4. Cette série d'échantillons a été caractérisée par RBS et par EPMA. Ces deux techniques donnent des résultats relativement proches. Néanmoins, on peut observer un léger écart entre les compositions chimiques obtenues par ces deux méthodes pour les films les moins riches en oxygène. Cette différence peut être liée à un effet de matrice pour les analyses par microsonde. Dans un premier temps, malgré ce décalage, soulignons qu'un film affiche une teneur importante des trois éléments : de l'ordre de 50 % atomique de fer, 30 % atomique d'azote et 20 % atomique d'oxygène. Les valeurs des résultats RBS sont résumées dans le tableau 3.2. De plus une formule chimique pour chaque dépôt est alors donnée.

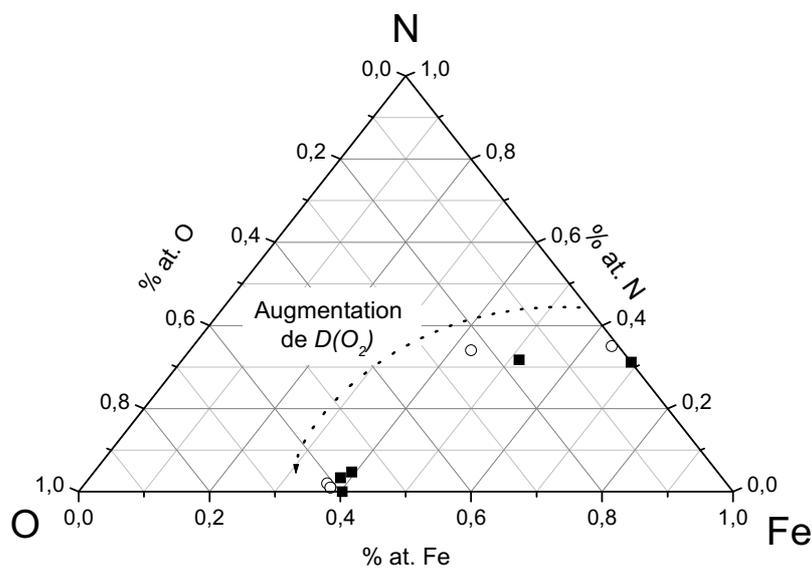


Figure 3.4 : Composition chimique des films de Fe-O-N élaborés avec une faible pression partielle d'azote de 0,25 Pa ; résultats obtenus par ■ RBS et par ○ Microsonde de Castaing

Les analyses RBS indiquent que le film déposé sans oxygène montre un rapport atomique Fe/N proche de 2,2 et prouvent qu'il n'y a pas d'oxygène dans le film. Ce résultat établit qu'il s'agit bien d'un nitrure de fer. Lorsque le débit d'oxygène est fixé à 0,4 sccm la teneur en oxygène atteint jusqu'à 17 % at., la teneur en fer diminue : elle passe de 69 % at. à 52 % at. alors que la teneur en azote reste quasi constante, voisine de 32 % atomique. Il est important de noter qu'il n'y a pas de trace d'éléments mineurs détectés dans le film (seuil de détection à 1 %). Remarquons également que le rapport fer sur non-métal, c'est-à-dire Fe/(O+N) avoisine 1, la formule chimique de ce matériau peut s'écrire  $Fe_{1,06}O_{0,35}N_{0,65}$ . A partir d'un débit d'oxygène de 0,7 sccm la composition chimique des films ne semble quasiment plus être affectée par l'augmentation de celui-ci, excepté une légère diminution du

taux d'azote déjà très faible pour  $D(O_2) = 0,7$  sccm. Quel que soit le débit d'oxygène, le rapport Fe/(O+N) est proche de 0,6 et le taux d'azote dans ces films est inférieur à 5 % at. Ces valeurs suggèrent la formation d'oxyde-like de stoechiométrie proche de  $Fe_2(O,N)_3$ . Voogt et al. [11] ont reporté des résultats similaires sur des films d'oxynitrures de type magnétite-like ( $Fe_{3+\delta}O_{4-y}N_y$ ) ou wüstite-like ( $Fe_{1-x}O_{1-y}N_y$ ) obtenus par épitaxie par jet moléculaire assisté par  $NO_2$ . Leurs films contiennent entre 4,7 % et 18 % d'azote par rapport à la somme des éléments non métalliques.

Tableau 3.2 : Composition chimique des films de la série A déterminée par des mesures RBS (incertitude estimée à  $\pm 5$  %)

D(O <sub>2</sub> ) (sccm)	Fe (% at.)	N (% at.)	O (% at.)	Fe/(O+N)	Formule chimique
0	68,9	31,1	0	2,2	Fe <sub>2,2</sub> N
0,4	51,5	31,7	16,8	1,06	Fe <sub>1,06</sub> O <sub>0,35</sub> N <sub>0,65</sub>
0,7	39,4	4,7	55,9	0,65	Fe <sub>1,95</sub> O <sub>2,77</sub> N <sub>0,23</sub>
1	38,4	3,3	58,3	0,62	Fe <sub>1,87</sub> O <sub>2,84</sub> N <sub>0,16</sub>
1,5	40,3	0	59,7	0,67	Fe <sub>2,02</sub> O <sub>3</sub>

Les analyses RBS permettent également de tracer l'évolution des concentrations en fer, en oxygène et en azote en fonction de l'épaisseur des films (cf. Annexe 1). Pour la très grande majorité des films, ces profils sont constants, traduisant ainsi l'homogénéité des dépôts selon leur épaisseur. Ces résultats sur la composition chimique des films de la série A mettent en évidence que le domaine de  $D(O_2)$  est très étroit pour élaborer des revêtements contenant à la fois de l'oxygène et de l'azote en quantité importante. Un seul film de ce type a été obtenu dans cette série.

### 2.1.2. La structure cristallographique

Les clichés de diffraction X des films de la série A préparés avec différents débits d'oxygène compris entre 0 et 1,5 sccm, sont représentés à la figure 3.5. La position des pics de diffraction extraite des fiches JCPDS du nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N et de l'oxyde  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y est

superposée ; tout comme celle caractéristique du nitrure  $\gamma''$ -FeN [12-14], c'est-à-dire d'une structure cubique à faces centrées ayant un paramètre de maille de 0,45 nm.

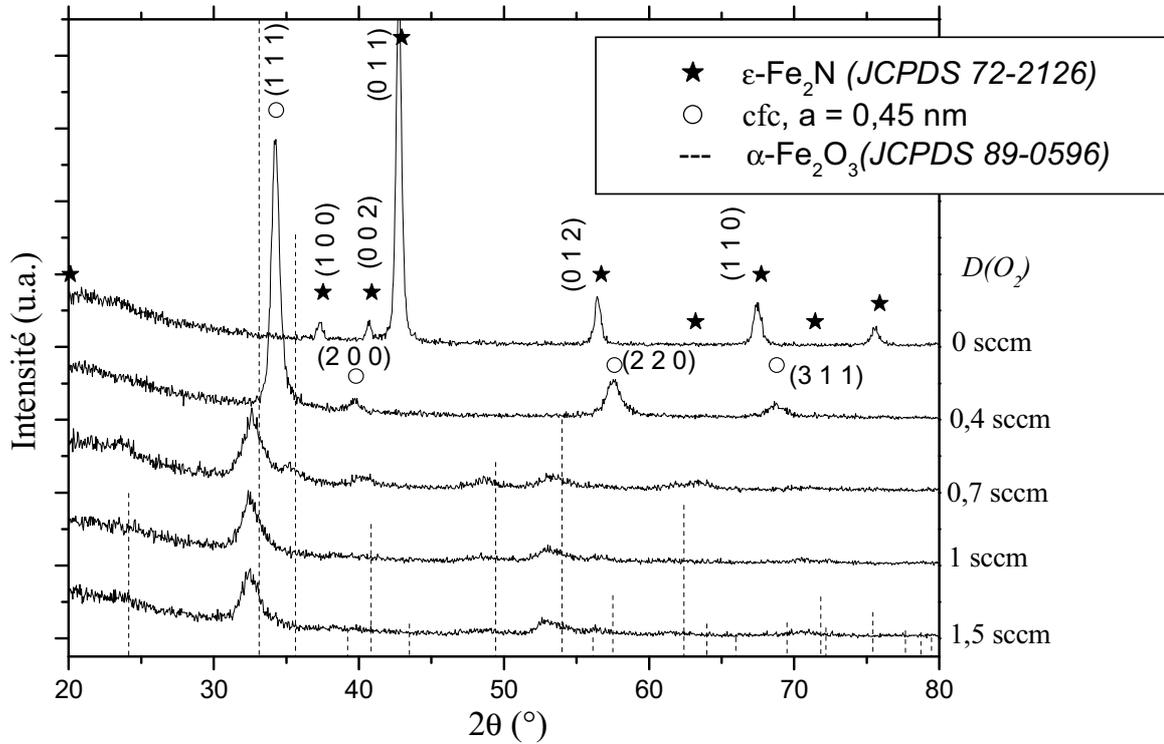


Figure 3.5 : Diffratogrammes X des films de Fe-O-N de la série A réalisés avec un débit d'azote de 2 sccm et avec différents débits d'oxygène

Le film élaboré sans oxygène présente des pics de diffraction qui peuvent être attribués à trois nitrures :  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N de structure hexagonale,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N également de structure hexagonale et  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N de structure orthorhombique [15-17]. Le rapport atomique Fe/N étant égal à 2,2 nous pouvons exclure l'hypothèse du nitrure de fer  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N. Les résultats DRX et RBS ne nous permettent pas de trancher entre  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N et  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N. En revanche, les analyses par spectrométrie Mössbauer exposés plus loin dans ce chapitre montreront qu'il s'agit de la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N. Niederdrenk et al. [15] reportent dans la littérature que la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub> peut être obtenue par pulvérisation cathodique quand  $z$  est compris entre 0 et 0,33 ; soit un rapport Fe/N compris entre 2 et 3. Les paramètres de maille hexagonale ( $a$  et  $c$ ) de la phase  $\epsilon$  dépendent de la concentration en azote [17, 18]. Basé sur différentes études résumées figure 3.6, Schaaf [18] propose les équations suivantes pour décrire l'évolution de  $a$  et  $c$  (en Angström) en fonction de la fraction atomique d'azote  $c_N$  :

$$\text{➤ } a = 2,525(9) + 0,747(29) * c_N \quad (\text{III.1})$$

$$\text{➤ } c = 4,238(7) + 0,565(22) * c_N \quad (\text{III.2})$$

Admettons que le film élaboré avec 2 sccm d'azote soit composé uniquement de la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, d'après les analyses RBS  $c_N = 0,311$ , on en déduit alors les paramètres  $a$  et  $c$  respectivement de 0,275(7) nm et 0,441(4) nm. Ces valeurs corroborent celles déduites de la position des pics de diffraction qui sont de 0,277 nm et 0,442 nm. Toutefois cette légère différence peut être attribuée à une légère sous estimation de la concentration en azote dans le film. Inversement à partir des paramètres  $a$  et  $c$  issus des analyses DRX nous pouvons écrire la formule chimique Fe<sub>2,08</sub>N pour cet échantillon.

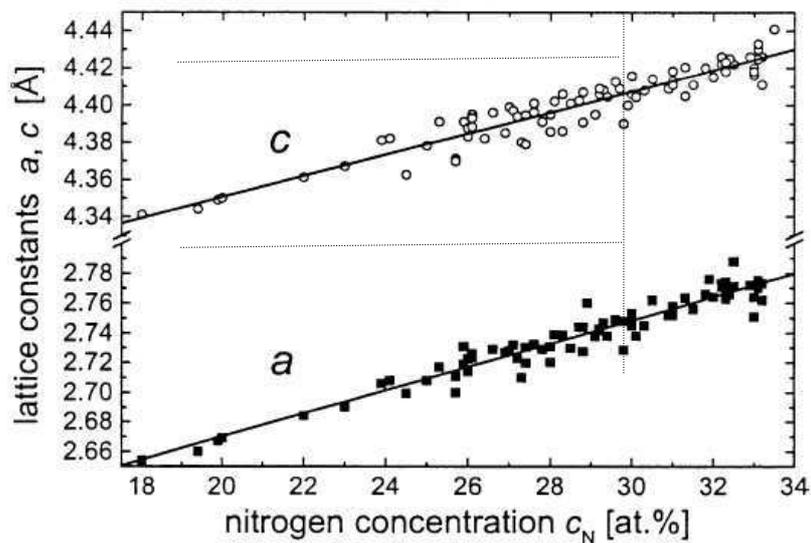


Figure 3.6 : Evolution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  de la phase  $\epsilon$  en fonction de la teneur en azote d'après les résultats publiés par Schaaf [18]

Lorsqu'on introduit l'oxygène avec un débit de 0,4 sccm, le film de formule chimique Fe<sub>1,06</sub>O<sub>0,35</sub>N<sub>0,65</sub> est cristallisé. Les pics observés sont différents de ceux du nitrure, en effet le pic principal de Fe<sub>2</sub>N situé approximativement à 43° disparaît et un pic majoritaire apparaît à environ 34,3°. Les positions de ce pic principal et des trois autres pics de plus faible intensité sont conformes à celles d'une structure cubique à faces centrées ayant un paramètre de maille de 0,452(2) nm. Cette phase peut être a priori attribuée au nitrure  $\gamma'''$ -FeN type NaCl ( $a = 0,45$  nm) [13]. Dans le ternaire Fe-O-N, il existe au moins deux autres phases cristallisant dans une structure cfc mais avec des paramètres de maille plus petits, toutes deux possédant un rapport atomique fer sur non métal de un :

- le nitrure  $\gamma''$ -FeN type ZnS avec  $a = 0,43$  nm [19]
- l'oxyde FeO type NaCl avec  $a = 0,43$  nm [20].

Il y a une dizaine d'années, Voogt et al. [11, 21] ont produit par épitaxie des films d'oxynitride de fer de formule  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{1-y}\text{N}_y$ . Les auteurs montrent que pour ces films proches de la wüstite  $y$  est compris entre 0,13 et 0,18. Dans cette phase riche en oxygène, obtenue par épitaxie, les atomes d'azote occupent des sites de substitution du sous réseau anionique. L'oxynitride de fer de type Fe(O,N) que nous obtenons, cette fois riche en azote, semble aussi cristalliser dans une structure type NaCl. Soulignons que les films réalisés par Voogt et ses collaborateurs sont sous-stoechiométriques en fer comme dans le cas dans la wüstite, alors que celui synthétisé au sein de notre laboratoire est sous-stoechiométrique en non-métal comme c'est généralement observé dans les films de  $\gamma''$ -FeN élaborés par pulvérisation [17]. Néanmoins, ces observations n'apportent aucune indication sur la position des atomes d'oxygène dans la maille. De plus elles ne permettent pas d'écarter l'hypothèse d'un mélange FeO/FeN même si l'hypothèse la plus vraisemblable est une substitution partielle des atomes d'azote par des atomes d'oxygène. Il est intéressant de remarquer que la structure cfc a été observée pour d'autres couches minces d'oxynitride de métaux de transition tel que le titane [6] ou le zirconium [22].

Enfin, la structure des films réalisés avec un débit plus important d'oxygène ne semble pas être affectée par la valeur du débit ( $0,7 \text{ sccm} \leq D(\text{O}_2) \leq 1,5 \text{ sccm}$ ). Les clichés de diffraction des rayons X des films synthétisés avec  $D(\text{O}_2) \geq 0,7 \text{ sccm}$  sont attribués à l'oxyde fer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Ce qui est en accord avec la composition chimique des films (cf. tableau 3.2). Notons également que la largeur à mi-hauteur des pics révèle une petite taille des grains cristallisés. De plus, le léger décalage vers les petits angles des pics par rapport à la position théorique de ceux de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  laisse présager une valeur de paramètre de maille légèrement supérieure.

### 2.1.3. La morphologie

La morphologie des films minces de Fe-O-N déposés sur silicium a été observée par microscopie électronique à balayage, figure 3.7, puis par microscopie électronique en transmission à la figure 3.8.

➤ Observations en coupe par MEB

La figure 3.7 montre quatre fractographies transverses obtenues par microscopie électronique à balayage pour les films de la série A. Excepté pour l'échantillon élaboré avec un débit de 0,4 sccm d'oxygène, c'est-à-dire l'oxynitride de fer de structure cfc, tous les échantillons de la série A présentent une microstructure en colonnes régulières généralement observée pour les films obtenus par pulvérisation à température ambiante. En effet, d'après Thornton [23], un modèle décrit la microstructure d'une couche pulvérisée en fonction de la pression de travail et du rapport « température du substrat / température de fusion du matériau ».

Le film réalisé avec  $D(O_2) = 0,4$  sccm montre un morphologie particulière, les fines colonnes n'apparaissent plus. La température de dépôt et la pression étant gardées constantes, nous pouvons supposer que ce changement de morphologie serait dû à une compétition de la réactivité du fer vis-à-vis de l'oxygène et de l'azote.

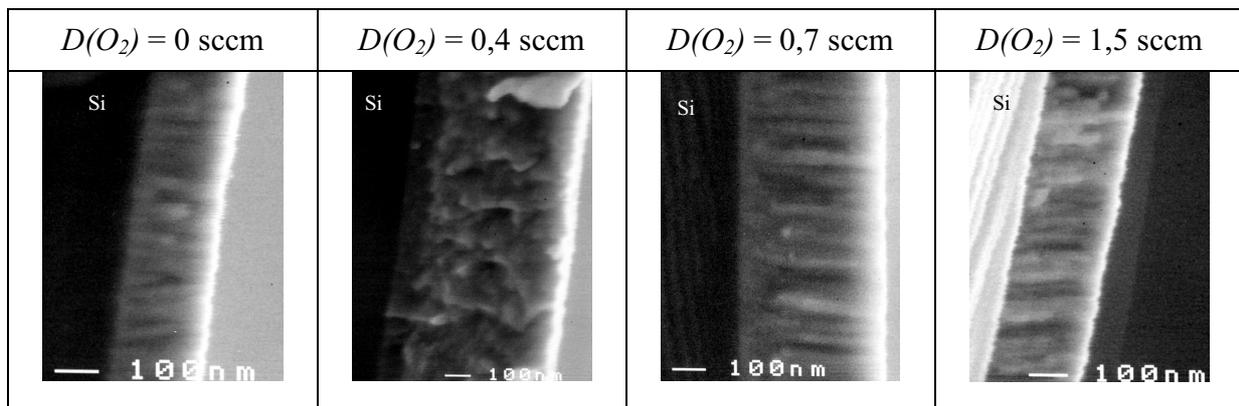


Figure 3.7 : Micrographies MEB vues en coupe des films de Fe-O-N de la série A déposés sur silicium à faible débit d'azote  $D(N_2) = 2$  sccm pour différents  $D(O_2)$

➤ Observation en coupe par MET

Les deux premiers échantillons de la série A obtenus sans injection d'oxygène (le nitride de fer  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N) et avec un débit d'oxygène de 0,4 sccm (l'oxynitride de fer cfc) déposés sur silicium ont été étudiés par MET. Les images faites en champs clairs ou en champs sombres (figure 3.8) indiquent que les revêtements sont constitués d'une seule couche contenant plusieurs grains de tailles diverses. Contrairement aux observations faites pour

l'oxynitride de fer à partir des images MEB, les deux films de  $310 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  d'épaisseur sont de structure colonnaire avec des colonnes de type conique, c'est-à-dire qu'elles s'élargissent en direction de la surface du film. Pour le nitride de fer  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ , la largeur des colonnes à la surface du film est d'environ 40 nm, alors que celle-ci atteint des valeurs supérieures à 100 nm pour l'oxynitride de fer  $\text{Fe}_{1,06}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,65}$ . Les colonnes sont composées de plusieurs cristallites. Notons que la taille des grains (très variable) du nitride de fer semble être plus élevée et que celle des grains de l'oxynitride, ce qui est conforme à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction présentés sur la figure 3.5.

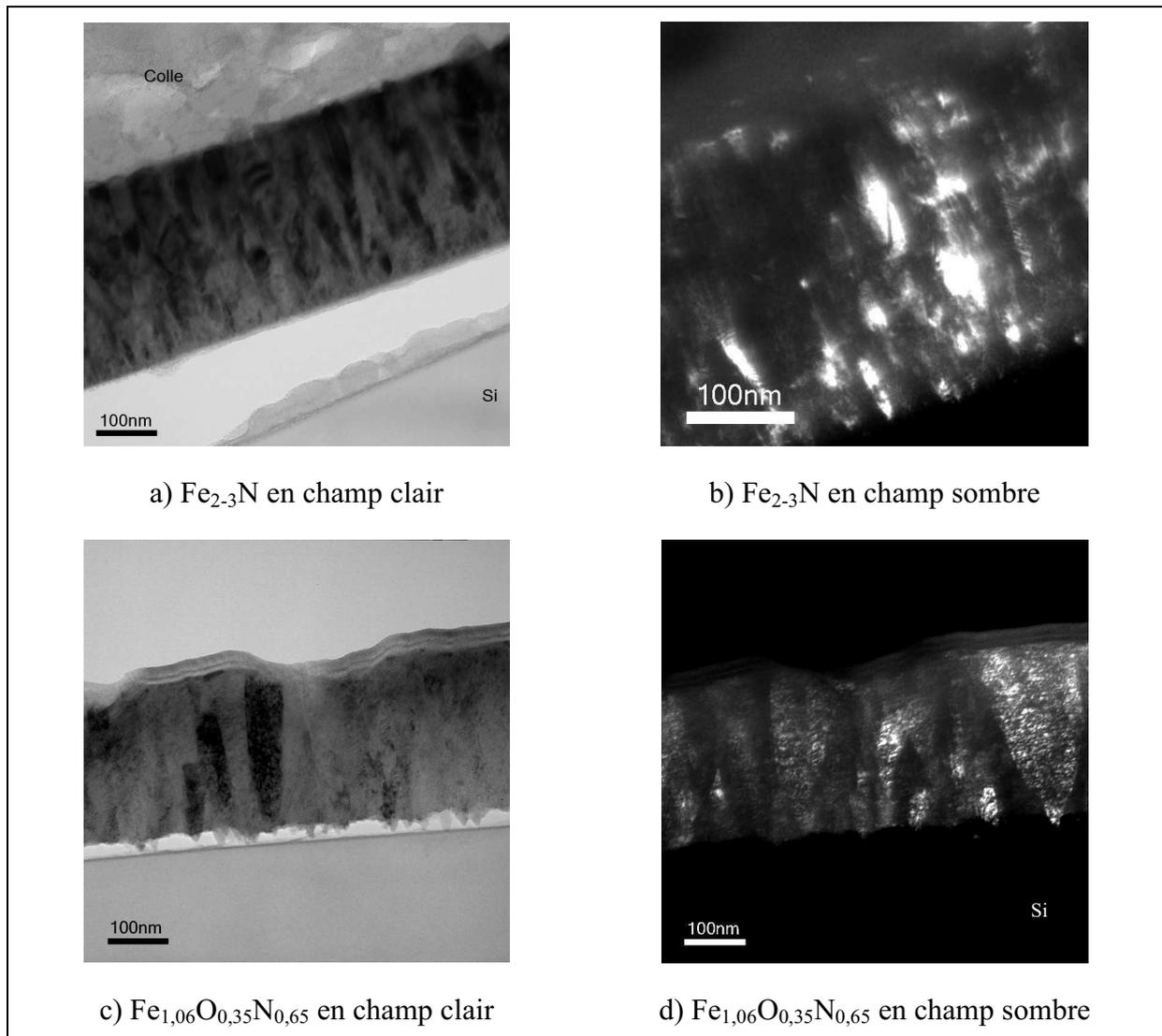


Figure 3.8 : Images MET a) en champ clair, b) en champ sombre du nitride de fer  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  et c) en champ clair, d) en champ sombre de l'oxynitride de fer cfc

#### 2.1.4. L'environnement chimique

La spectrométrie Mössbauer apporte des informations sur l'ordre à courte distance des atomes de fer dans les films minces. Elle a été exploitée pour étudier les films élaborés sur silicium par le procédé conventionnel avec une faible pression partielle d'azote. Elle devrait permettre de clarifier la nature du nitrure de fer indéterminée à partir des analyses précédentes, de conforter les hypothèses émises sur la structure de l'oxynitrure et de préciser la nature des oxydes.

Nous donnons ci-après les résultats de l'étude faite sur les films de Fe-O-N en fonction du débit d'oxygène utilisé. Les spectres Mössbauer obtenus à 300 K et à 77 K sont représentés respectivement aux figures 3.9 et 3.10. Pour permettre une meilleure lecture de ce manuscrit, les valeurs des paramètres hyperfins sont regroupées dans un tableau pour chaque échantillon. Nous y trouverons : les déplacements isomériques ( $\delta$ ), les séparations quadripolaires ( $\Delta E_Q$ ), les champs magnétiques hyperfins ( $H_{hyp}$ ), la nature des phases attribuées et leur proportion.

##### 2.1.4.1. Le nitrure de fer élaboré sans oxygène : $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N

La structure hyperfine du film déposé sans oxygène montre, sur les spectres réalisés en transmission et en réflexion, un doublet paramagnétique asymétrique à température ambiante (figure 3.9a) et à basse température (figure 3.10a). Selon la forme du spectre, il est clair qu'à température ambiante, le nitrure de fer est non-magnétique et peut être attribué à la phase  $\epsilon$  ou à la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N produite avec un effet de texture. Dans la littérature [18], la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N est décrite, à la température ambiante, comme étant ferromagnétique pour  $x$  compris entre 2,3 et 4,7 et paramagnétique pour les autres valeurs de  $x$ . Ces spectres (figure 3.9a) caractéristiques d'une phase paramagnétique permettent de confirmer l'absence de  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N dans ce film. A la figure 3.9a, le spectre CEMS présenté en insert montre la similitude des analyses en surface (par CEMS) à celle sur toute l'épaisseur du film (en transmission).

Aussi, des études précédentes [24, 25] ont montré que la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N est caractérisée par un seul doublet quadripolaire. Par contre, la faible déviation de la phase idéale Fe<sub>2</sub>N à la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N favorise l'apparition d'un second site de fer caractérisé en spectroscopie Mössbauer par un second doublet. Pour vérifier la présence probable d'une texture qui

pourrait expliquer l'asymétrie du spectre, nous avons effectué de nouvelles mesures en transmission en fixant l'angle d'incidence entre le rayonnement  $\gamma$  et la normale de la surface du film à  $45^\circ$ . La forme du spectre reste inchangée. Ainsi, l'asymétrie n'est donc pas due à un effet de texture mais bien à la présence d'un site additionnel de fer. Par conséquent, les deux sites de fer présents dans la structure de ce film contribuent à ce doublet paramagnétique asymétrique.

Un bon accord entre le spectre théorique et expérimental est acquis lorsqu'on utilise deux doublets quadripolaires pour le modéliser. Les paramètres hyperfins pour chaque doublet déduit de l'ajustement sont résumés dans le tableau 3.3. Ces deux composantes sont attribuées sans ambiguïté aux deux sites de fer ayant deux et trois atomes d'azote comme premier voisin. L'aire de chaque composante permet d'estimer la proportion de chaque site ( $\epsilon$ -FeII et  $\epsilon$ -FeIII). Ces valeurs sont indiquées dans la colonne « % mesuré » du tableau 3.3. A partir des considérations du modèle de Jack [26], les proportions d'occupation des sites de fer sont données par :  $p(FeII) = 3z$  et  $p(FeIII) = 1 - 3z$  avec  $z$  extrait de  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-z</sub>; dans notre cas, la formule chimique du film extraite des résultats RBS peut alors s'écrire  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>0,903</sub> et celle extraite des analyses DRX  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>0,963</sub>.

Tableau 3.3 : Paramètres Mössbauer obtenus pour l'ajustement du spectre de Fe<sub>2,2</sub>N à température ambiante

	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0,01$ )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0,02$ )	% mesuré ( $\pm 2$ )	site	% calculé ( $\pm 2$ )	
					RBS	DRX
<b>Doublet 1</b>	0,42	0,27	79	$\epsilon$ -Fe(III)	71	89
<b>Doublet 2</b>	0,35	0,41	21	$\epsilon$ -Fe(II)	29	11

Il faut remarquer également les similitudes entre les valeurs calculées et celles mesurées résumées dans le tableau 3.3 qui permettent de faire la corrélation avec la composition chimique obtenue par RBS et les résultats DRX. Enfin, nous avons représenté le spectre Mössbauer effectué à 77 K du même film à la figure 3.10a. La comparaison des spectres réalisés à température ambiante et à basse température suggère qu'il ne se produit aucune transition magnétique au dessus de 77K.

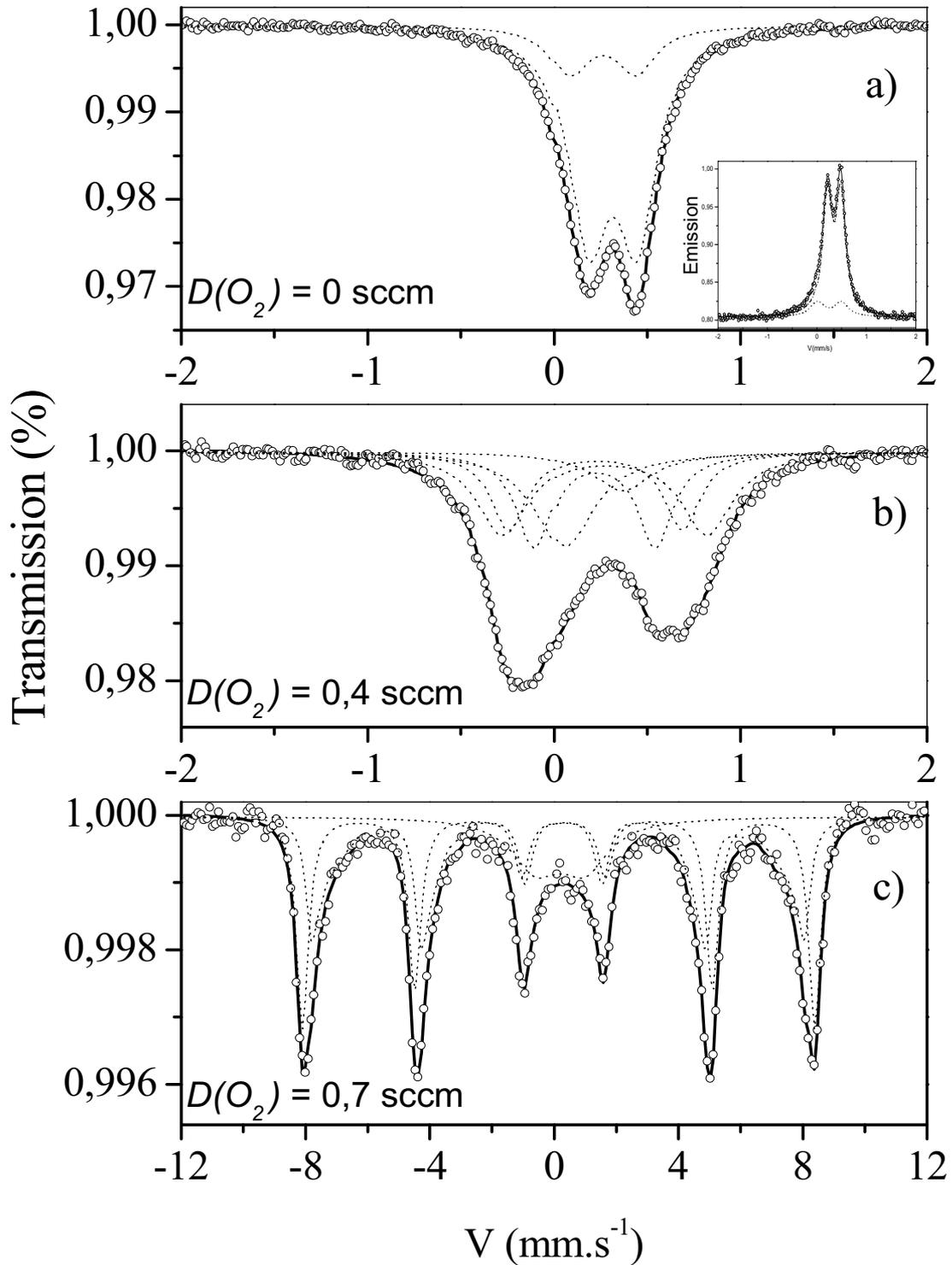


Figure 3.9 : Spectres Mössbauer obtenus en transmission à température ambiante pour les films de Fe-O-N réalisés à différents débits d'oxygène et un seul débit d'azote de 2 sccm.

Pour l'échantillon élaboré sans  $O_2$ , le spectre CEMS est également présenté en insert.

○○○○ : spectres expérimentaux, ..... : composantes simulées,

— : spectres simulés, somme des composantes

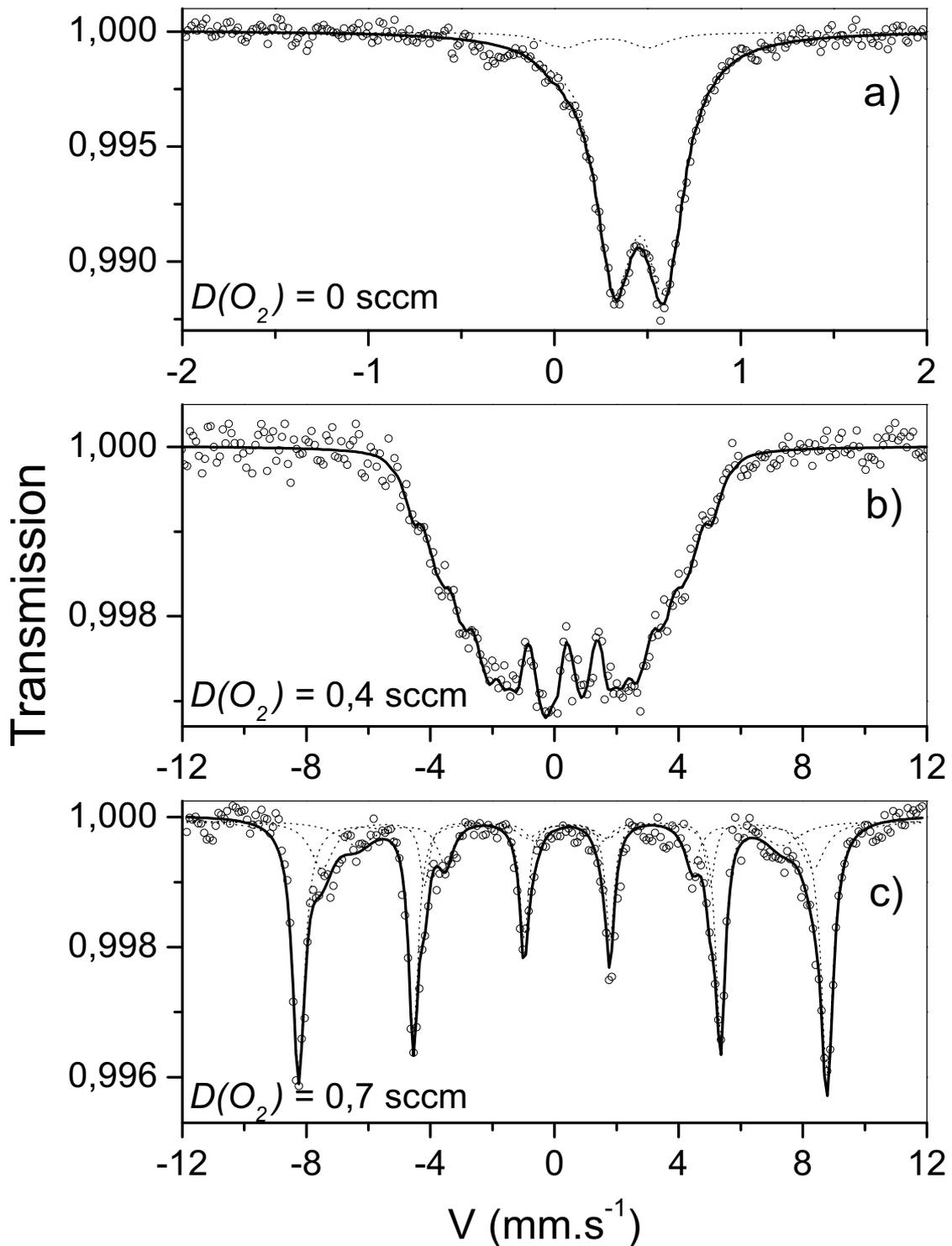


Figure 3.10 : Spectres Mössbauer obtenus en transmission à 77 K pour les films de Fe-O-N réalisés à différents débits d'oxygène et un seul débit d'azote de 2 sccm.

oooo : spectres expérimentaux, ..... : composantes simulées,

— : spectres simulés, somme des composantes

#### 2.1.4.2. L'oxynitride de fer élaboré avec $D(O_2) = 0,4$ sccm

Pour le film déposé avec 0,4 sccm d'oxygène, on observe également à température ambiante un doublet asymétrique caractérisant la formation d'une phase paramagnétique. Les spectres du film sont exposés sur les figures 3.9b (300 K) et 3.10b (77 K). De plus, les valeurs moyennes des paramètres hyperfins issus de la modélisation obtenus à 300 K, sont regroupées dans le tableau 3.4. Les principaux résultats Mössbauer obtenus sur ce film de structure cfc sont comparés avec ceux des nitrures de fer équiatomiques FeN [15] et à ceux de l'oxyde de fer contenant une petite quantité d'azote : appelé oxyde-like [21].

Le spectre Mössbauer obtenu à 300 K a été déconvolué de manière satisfaisante avec deux singulets et trois doublets quadripolaires. Les valeurs des déplacements isomériques  $\delta$  des deux premières composantes (S1 et S2) sont en accord avec les données moyennes de  $\delta$  des nitrures de fer de structure cubique  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN reportées dans la littérature [15] et résumées dans le premier chapitre de ce manuscrit. En revanche, les valeurs des séparations quadripolaires  $\Delta E_Q$  de chaque doublet (D1, D2 et D3) sont élevées par rapport à celles du nitrure de fer  $\epsilon$  décrit précédemment [25]. Par conséquent, les deux phases  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN sont présentes dans ce film et on peut exclure la présence du nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N. Alors, l'origine des trois doublets restants peut être associée à des sites de fer octaédriques localisés dans une structure type NaCl non stoechiométrique présentant des défauts. En effet, Rissanen *et al* [15] ont reporté des résultats similaires sur des films de nitrure de fer préparés par pulvérisation. Selon le modèle d'ajustement utilisé par ces auteurs, un doublet a été rattaché à la présence de lacunes, d'impuretés et/ou de défauts structuraux. De plus, dans de récents travaux, Borsa [27] a rapporté la présence d'un oxynitride de fer résultant de l'exposition à l'air à température ambiante d'un film de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Cette phase paramagnétique est définie par  $\delta = 0,34$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta E_Q = 0,88$  mm.s<sup>-1</sup>. Remarquons que ces paramètres ne sont pas très éloignés des valeurs obtenues pour nos trois doublets.

Pour décrire le revêtement de Fe<sub>1,06</sub>O<sub>0,35</sub>N<sub>0,65</sub> de structure cfc, nous suggérons que la présence des deux singulets est due à l'existence des deux nitrures FeN et que celle des trois doublets est due à la substitution d'atomes d'azote par des atomes d'oxygène ou à des lacunes créant ainsi différents polyèdres de coordination pour le fer dans la structure NaCl. La proportion de chaque contribution est donnée dans le tableau 3.4 (% mesuré). Ces résultats indiquent que le film est constitué de 28 % de nitrure FeN et de 72 % d'une nouvelle phase

d'oxynitride cfc riche en azote [28]. Voogt et ses co-auteurs [21] ont réalisé et analysé des oxynitrides de fer de type magnétite-like de formule  $Fe_{3+\delta}O_{4-y}N_y$ . Ils mettent en évidence que l'azote incorporé remplace en partie l'oxygène. La substitution  $y$  est représentée par une distribution binomiale.

Tableau 3.4 : Paramètres Mössbauer obtenus pour l'ajustement du spectre à température ambiante de l'oxynitride de fer de structure cfc

	$\delta$ ( $mm.s^{-1}$ ) ( $\pm 0,01$ )	$\Delta E_Q$ ( $mm.s^{-1}$ ) ( $\pm 0,02$ )	% mesuré ( $\pm 2$ )	Phase	% calculé ( $\pm 2$ )
<b>Singulet 1</b>	0,15	-	20	$\gamma''$ -FeN	18
<b>Singulet 2</b>	0,48	-	8	$\gamma'''$ -FeN	6
<b>Doublet 1</b>	0,34	0,90	20	Octaèdre avec 1 oxygène comme 1 <sup>er</sup> voisin	20
<b>Doublet 2</b>	0,33	0,64	23	Octaèdre avec 2 oxygènes comme 1 <sup>er</sup> voisin	27
<b>Doublet 3</b>	0,39	1,08	29	Octaèdre avec 3 ou + oxygènes comme 1 <sup>er</sup> voisin	29

Dans le cas présent, l'environnement du fer dans le film d'oxynitride riche en azote a été modélisé par une distribution binomiale en supposant une répartition aléatoire des atomes de non-métal sur le réseau anionique autour du fer. La probabilité  $P(m, x)$  pour qu'un atome de fer possède  $m$  atome(s) d'oxygène comme premier voisin est donnée par l'équation :

$$P(m, x) = x^m \times (1-x)^{(n_1-m)} \times C_{n_1}^m \quad (III.3)$$

où  $m$  varie de 0 à 6 en considérant un site octaédrique (de 0 à 4 pour un site tétraédrique),  $n_1$  dépend de la nature du site : 6 pour un site octaédrique et 4 pour un site tétraédrique, tandis que  $x$  et  $(1-x)$  correspondent respectivement à la proportion relative d'oxygène et d'azote. La proportion atomique d'oxygène  $x = \frac{O}{O+N}$  est égale 0,346 d'après les résultats RBS.

Le premier singulet (S1) indique la présence de fer dans des sites tétraédriques d'azote. En appliquant la formule ci-dessus, la probabilité qu'un atome de fer soit entouré de seulement quatre atomes d'azote est de  $P(0,0,346) = 0,18$  avec  $n_1 = 4$ . De ce fait, on considère que tous les atomes de fer restants (soit 82 %) se trouvent dans des sites octaédriques. De

même que pour l'environnement tétraédrique, la probabilité qu'un atome de fer se situe dans un octaèdre d'azote (S2) est de 7,8 % de 82 %, soit d'environ 6 %. Les atomes de fer restant siègent alors dans des octaèdres composés d'au moins un atome d'oxygène. Les valeurs de probabilité selon une distribution binomiale calculées à partir de l'équation (III.3) sont insérées dans le tableau 3.4 (% calculé). Dans cette étude, les deux premiers doublets D1 et D2 correspondent à du fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ) dans un site octaédrique ayant pour environnement immédiat des lacunes ou un (D1) et deux (D2) atomes d'oxygène. Pour la dernière composante D3, pour laquelle le fer en site octaédrique serait entouré de 3, 4, 5 ou 6 atomes d'oxygène, nous notons une légère augmentation du déplacement isomérique  $\delta$  ( $0,39 \text{ mm.s}^{-1}$ ) qui peut être due à l'enrichissement en oxygène (trois ou plus) de l'environnement du fer. Pour résumer, ces résultats calculés laissent entrevoir que 24 % des atomes de fer sont probablement entourés d'azote uniquement et que 76 % d'entre eux se situent probablement dans un octaèdre comprenant au moins un atome d'oxygène. On peut souligner un bon accord entre ces teneurs calculées et les résultats expérimentaux confortant ainsi notre hypothèse sur la structure de l'oxynitride de fer et l'attribution de chacune des composantes du spectre Mössbauer.

En dernier lieu, il est important de noter qu'une analyse approfondie des résultats Mössbauer à 300 K et à 77 K permet d'affirmer que ce revêtement n'est pas composé d'un mélange d'oxyde et de nitride de fer :  $\text{FeO} + \text{FeN}$ . En effet, dans les travaux de Ogale et al. [29] sur les oxydes de fer, FeO est décrit avec deux doublets avec des valeurs de  $\delta$  de  $0,52 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $0,93 \text{ mm.s}^{-1}$  et des valeurs de  $\Delta E_Q$  de  $0,45 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $1,11 \text{ mm.s}^{-1}$ . De plus le centre de gravité du déplacement isomérique des spectres Mössbauer de films minces d'oxynitride de type wüstite-like  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{1-y}\text{N}_y$  réalisé par Voogt et al [21] est compris entre  $0,67 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $0,74 \text{ mm.s}^{-1}$ . Ces valeurs ne correspondent pas aux valeurs de  $\delta$  obtenues pour les trois doublets D1, D2 et D3 qui sont de  $0,34$ ,  $0,33$  et  $0,39 \text{ mm.s}^{-1}$ . Par conséquent, ces différences de paramètre hyperfin permettent d'exclure la présence de wüstite dans le film. Parallèlement, il faut rappeler que le paramètre de maille obtenu par diffraction de rayons X est de  $0,452(2) \text{ nm}$  proche du paramètre de la phase  $\gamma''$ -FeN type NaCl ( $a = 0,45 \text{ nm}$  [13]) et éloigné de celui de FeO ( $a = 0,43 \text{ nm}$  [20]).

A 77 K, le spectre Mössbauer du film formé avec des débits d'azote et d'oxygène de respectivement 2 sccm et 0,4 sccm est représenté sur la figure 3.10b. Il se compose de sextuplet avec une raie asymétrique. Un essai d'ajustement n'a pas permis de rendre compte de ce spectre avec une seule composante. L'élargissement de la raie est vraisemblablement dû

au désordre conduisant à plusieurs environnements du site du fer. L'asymétrie est probablement liée à différentes coordinations. Pour décrire au mieux le sextuplet, nous avons supposé une distribution discrète et continue de champ hyperfin corrélée à une distribution de déplacement isomérique. L'ajustement proposé montre alors sur la figure 3.10b un bon accord avec le spectre expérimental. Les valeurs moyennes du champ hyperfin et du déplacement isomérique déduites de l'analyse sont respectivement de 18,5 T et de 0,40 mm.s<sup>-1</sup> où le domaine de  $\delta$  s'étend de 0,3 à 0,5 mm.s<sup>-1</sup>. La comparaison de ces paramètres hyperfins avec ceux de l'oxyde de fer FeO à 77 K ( $H \sim 44$  T et  $\delta \sim 1,00$  mm.s<sup>-1</sup>) montrent clairement que le film Fe<sub>1,06</sub>O<sub>0,35</sub>N<sub>0,65</sub> ne contient pas de wüstite.

#### 2.1.4.3. L'hématite-like de fer élaboré avec $D(O_2) = 0,7$ sccm

Pour clore les résultats sur les analyses par spectroscopie Mössbauer de la série A, les figures 3.9c et 3.10c exposent les spectres Mössbauer d'un film d'hématite-like à 300 K puis à 77 K, enfin les paramètres hyperfins sont résumés dans le tableau 3.5. Il est intéressant de voir que la nature des films réalisés avec un débit d'oxygène supérieur ou égal à 0,7 sccm change considérablement. Les spectres montrent clairement la présence d'un sextuplet caractéristique d'une phase magnétique. A température ambiante le spectre obtenu en transmission est ajusté avec une distribution de champ hyperfin corrélée à un déplacement isomérique, d'un sextuplet et d'un doublet paramagnétique.

Les graphiques présentés figure 3.11 sont relatifs à l'échantillon élaboré avec  $D(O_2) = 0,7$  sccm. Il a été analysé à température ambiante à la fois en transmission, afin d'étudier le film dans sa globalité, et par CEMS, pour obtenir les informations sur la partie externe du dépôt. En effet, le profil RBS de ce dépôt (figure 3.11b) montre un changement de la composition chimique à environ 100 nm du substrat. D'après ces analyses, la concentration en azote est plus importante au voisinage du substrat (environ 9 % at. d'azote) qu'en surface (environ 2 % at.). Si pour obtenir un ajustement adéquat pour l'étude de la totalité du film (figure 3.11c) nous devons considérer la présence d'un doublet, celle-ci n'est pas nécessaire pour l'étude de la surface du dépôt (figure 3.11a). L'examen des deux spectres effectués à 300 K met en évidence que la principale différence entre les analyses faites par les deux techniques de spectroscopie Mössbauer est la présence ou non d'un doublet. Par conséquent,

ce doublet paramagnétique est apparemment lié à l'augmentation de la teneur en azote en direction du substrat.

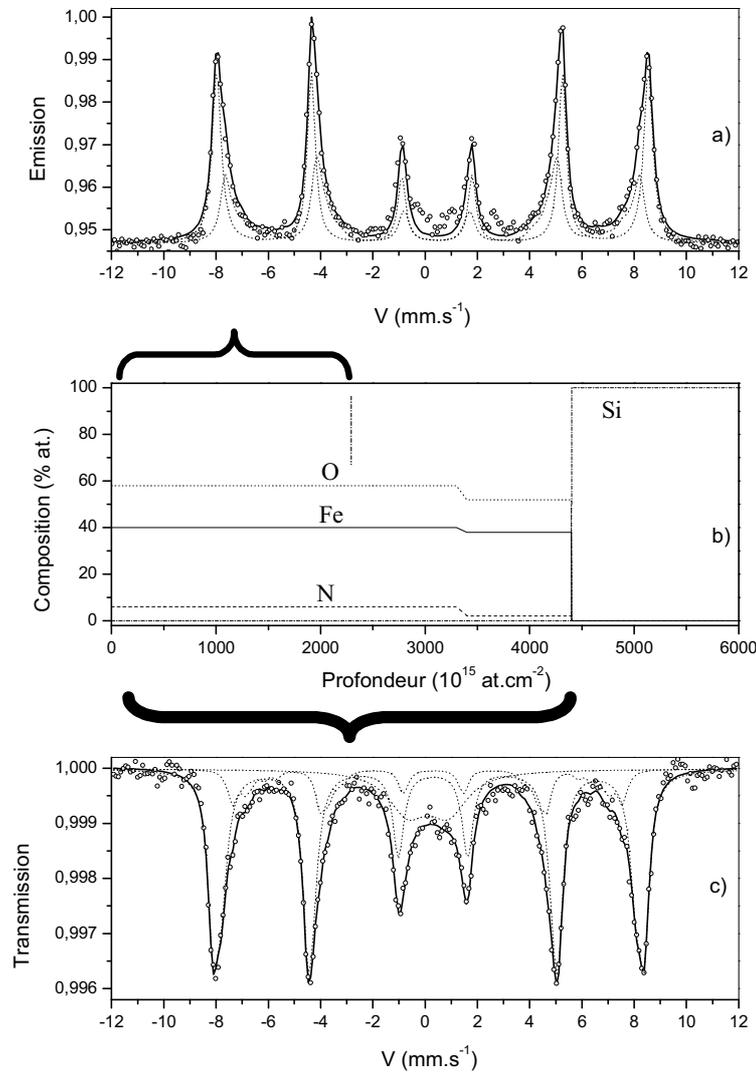


Figure 3.11 : a) spectre Mössbauer CEMS (température ambiante) caractéristique de la partie externe du film, b) Profils des concentrations O, Fe, N obtenus par RBS, c) spectre Mössbauer (température ambiante) en transmission caractéristique de toute l'épaisseur du film de Fe-O-N réalisé à  $D(O_2) = 0,7$  sccm :

○○○○ : spectres expérimentaux, ..... : composantes simulées,  
 — : spectres simulés, somme des composantes

Lorsqu'on descend en température (figure 3.10c) le doublet disparaît et le spectre se décompose en trois composantes magnétiques. Après examen des valeurs des paramètres, le

premier sextuplet est attribué sans ambiguïté à la phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [30]. Il ne s'agit pas d'un oxyde pur puisque les analyses RBS indiquent la présence d'azote dans le film. Les deux dernières composantes magnétiques peuvent être attribuées à du fer ayant au moins un atome d'azote comme premier voisin : un pour Fe-O-N<sup>I</sup> et deux et plus pour Fe-O-N<sup>II</sup>. Dans l'hématite, le fer occupe les 2/3 des sites octaédriques d'oxygène. Considérant le fer dans des octaèdres et utilisant une distribution binomiale les proportions calculées sont en bon accord avec les proportions expérimentales. Ces résultats mettent en évidence la substitution d'azote sur le sous réseau d'oxygène comme dans les films de magnétite-like déposé par MBE [21].

Par conséquent, les films obtenus sous faible pression partielle d'azote et pour des débits d'oxygène compris entre 0,7 sccm et 1,5 sccm sont considérés comme des films d'hématite-like.

Tableau 3.5 : Paramètres Mössbauer d'un film d'hématite-like avec 8 % d'azote de non-métal

		$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> ) (±0,01)	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> ) (±0,02)	H (T) (±0,5)	% mesuré (±2)	Phase	% calculé (±2)
300 K	<b>Doublet</b>	0,27	1,50	-			
	<b>Sextuplet</b>	0,38	-	50,9			
	<b>Distribution de champ hyperfin</b>						
77 K	<b>Sextuplet <math>\alpha</math>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,49	-	52,6	66	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62
	<b>Sextuplet Fe-O-N<sup>I</sup></b>	0,57	-	48,0	24	Octaèdre avec 1 azote comme 1 <sup>er</sup> voisin	31
	<b>Sextuplet Fe-O-N<sup>II</sup></b>	0,64	-	42,2	10	Octaèdre avec 2 ou + d'azotes	7

## **2.2. Les revêtements élaborés à forte pression partielle d'azote**

Les principaux résultats sur les propriétés fondamentales des films de la série B, élaborés avec une pression partielle d'azote de 1,11 Pa sont divisés en quatre sections. La première donne les informations sur la composition chimique des revêtements, la seconde porte sur leur structure cristallographique, la troisième sur leur morphologie et la dernière développe les résultats apportés par les analyses de spectrométrie Mössbauer.

### ***2.2.1. La composition chimique***

La composition chimique des films de Fe-O-N de la série B, représentée sur le diagramme ternaire Fe-O-N (figure 3.12) est obtenue à partir de mesures RBS et EPMA. Pour commencer, remarquons que ces deux techniques donnent des résultats similaires : un nitrure quasi équiatomique et des films très riches en oxygène. De plus, il faut préciser que ces films contiennent moins de 1 % atomique (seuil de détection) d'éléments mineurs. Le tableau 3.6 expose les teneurs moyennes des trois éléments principaux obtenues par RBS ainsi que la formule chimique de chaque revêtement proposée à partir de ces valeurs.

Le film déposé sans oxygène présente une stoechiométrie proche FeN qui suggère la formation du nitrure  $\gamma''$ -FeN et/ou  $\gamma'''$ -FeN couramment obtenus par pulvérisation [31-33]. Les analyses structurales permettront de répondre à cette question. Dès que de l'oxygène est introduit ( $\geq 0,4$  sccm), la teneur en azote chute brutalement en dessous de 13 % at. et la teneur en oxygène atteint déjà plus de 45 % at. L'augmentation du débit d'oxygène conduit à des concentrations en oxygène supérieures à 58 % at. alors que celles d'azote avoisinent 2 % at. Notons que la teneur en fer semble indépendante du débit d'oxygène lorsque celui-ci est supérieur ou égal à 0,4 sccm avoisinant 40 % at. Les teneurs élevées en oxygène et le rapport Fe/(O+N) compris entre 0,65 et 0,7 (tableau 3.6) laissent suggérer la formation d'oxyde-like de type Fe<sub>2</sub>(O,N)<sub>3</sub> pour ces débits compris entre 0,4 sccm et 1,6 sccm.

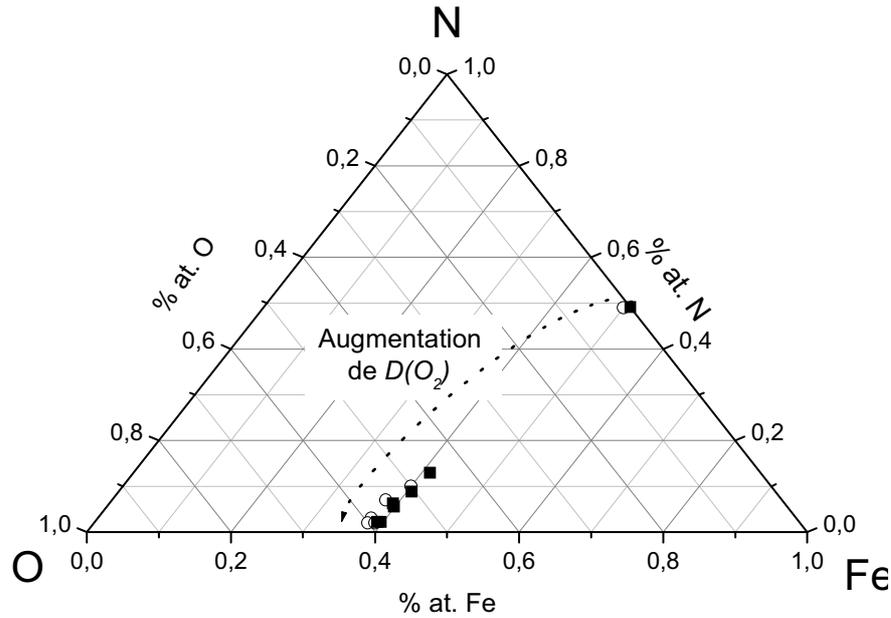


Figure 3.12 : Composition chimique des films de Fe-O-N élaborés avec une pression partielle de 1,11 Pa d'azote ; résultats obtenus par ■ RBS et par ○ Microsonde de Castaing

Tableau 3.6 : Composition chimique des films de la série B déterminée par des mesures RBS (incertitude estimée à  $\pm 5\%$ )

D(O <sub>2</sub> ) (sccm)	Fe (% at.)	N (% at.)	O (% at.)	Fe/(O+N)	Formule chimique
0	50,9	49,1	0	1,04	Fe <sub>1,04</sub> N
0,4	41,2	12,9	45,9	0,70	Fe <sub>2,10</sub> O <sub>2,34</sub> N <sub>0,66</sub>
0,6	40,7	8,8	50,5	0,69	Fe <sub>2,06</sub> O <sub>2,55</sub> N <sub>0,45</sub>
0,8	39,9	5,5	54,6	0,66	Fe <sub>1,99</sub> O <sub>2,73</sub> N <sub>0,27</sub>
1	39,4	6,2	54,4	0,65	Fe <sub>1,95</sub> O <sub>2,69</sub> N <sub>0,31</sub>
1,4	39,7	2,2	58,1	0,66	Fe <sub>1,98</sub> O <sub>2,89</sub> N <sub>0,11</sub>
1,6	39,2	2,2	58,5	0,65	Fe <sub>1,94</sub> O <sub>2,89</sub> N <sub>0,11</sub>

De même que pour les films de la série A, les profils de concentration montrent que la majorité des dépôts sont homogènes en épaisseur (cf. Annexe 2).

### 2.2.2. La structure cristallographique

Les clichés de diffraction des rayons X caractérisant les films de la série B sont illustrés à la figure 3.13, les pics caractéristiques du nitrure  $\gamma'$ -FeN et de l'oxyde  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> issus respectivement des fiches JCPDS 50-1087 et 89-0596 y sont également reproduits.

Les diffractogrammes peuvent être divisés en trois parties en fonction du débit d'oxygène introduit :

- I :  $D(O_2) = 0$  sccm, formation d'un nitrure de fer, différent de celui obtenu dans la série A
- II :  $0,4 \leq D(O_2) \leq 0,6$  sccm, formation d'oxyde-like faiblement cristallisés
- III :  $0,8 \leq D(O_2) \leq 1,6$  sccm, formation d'hématite-like.

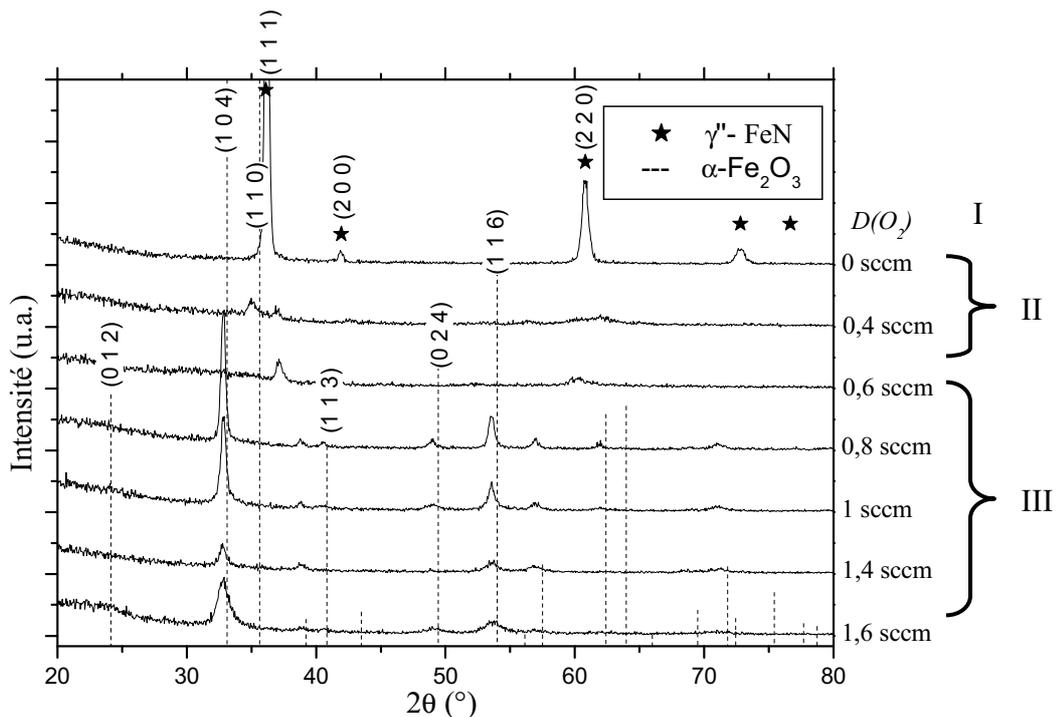


Figure 3.13 : Diffractogrammes X des films de Fe-O-N de la série B réalisés avec un débit d'azote de 8 sccm et avec différents débits d'oxygène

Lorsque le débit d'azote est fixé à 8 sccm et qu'il n'y a pas d'introduction d'oxygène dans la chambre de dépôt, le film obtenu laisse apparaître des pics de diffraction caractéristiques de la phase  $\gamma'$ -FeN de type ZnS. Cette observation est confirmée par la

composition chimique du film qui est d'environ 50 % at. en fer et en azote (cf. figure 3.12 et tableau 3.6). Ce nitrure a été à de nombreuses reprises obtenu par pulvérisation en mode réactif [19], le paramètre de maille calculé varie entre 0,428 et 0,433 nm. Dans cette étude nous avons pu estimer ce paramètre à 0,431 nm. Contrairement au nitrure  $\gamma''$ -FeN type NaCl où l'azote occupe l'intégralité des sites octaédriques du réseau cfc de fer, dans le nitrure de structure type ZnS l'azote occupe la moitié des sites tétraédriques du réseau cfc de fer. Compte tenu de la texture probable des films minces nous ne pouvons utiliser les intensités relatives des pics observés pour différencier ces deux structures. Cependant elles ont un paramètre de maille suffisamment éloigné l'un de l'autre pour distinguer les positions des pics de diffraction, en effet  $a_{\gamma''\text{-FeN}} = 0,45 \text{ nm}$  et  $a_{\gamma''\text{-FeN}} = 0,43 \text{ nm}$  [34].

Pour des débits d'oxygène compris entre 0,4 et 0,6 sccm, la structure des films change. Les pics de diffraction sont mal définis, de plus de nombreuses phases sont reportées dans le système Fe-O, ce qui rend la détermination de la structure assez délicate. En effet, les quelques pics présents peuvent être attribués à divers oxydes de fer : hématite, maghémite,... Nous pouvons également préciser que les films formés dans ces conditions sont différents de l'oxynitrure de fer cfc obtenu dans la série A. Toutefois, on peut dire que ces oxyde-like sont faiblement cristallisés et contiennent environ 10 % at. d'azote.

Lorsque le débit d'oxygène excède 0,6 sccm la position des pics de diffraction des films est conforme à celle de l'oxyde de fer,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Comme pour les couches de la série A réalisées avec d'importantes quantités d'oxygène, la position des pics ne semble pas être affectée par la valeur du débit d'oxygène. Cependant, dans cette série B, les pics de diffraction sont mieux définis que dans la série A à débit d'oxygène identique. La présence d'azote en plus grande quantité dans le réacteur semble favoriser la cristallisation de l'hématite. On observe que la largeur à mi-hauteur des pics augmente avec  $D(\text{O}_2)$ , traduisant un affinement de la taille des grains avec  $D(\text{O}_2)$ .

### 2.2.3. La morphologie

Les micrographies en tranche des films de Fe-O-N déposés sur silicium de la série B par MEB et MET sont présentées respectivement aux figures 3.14 et 3.15.

➤ Observations en coupe par MEB

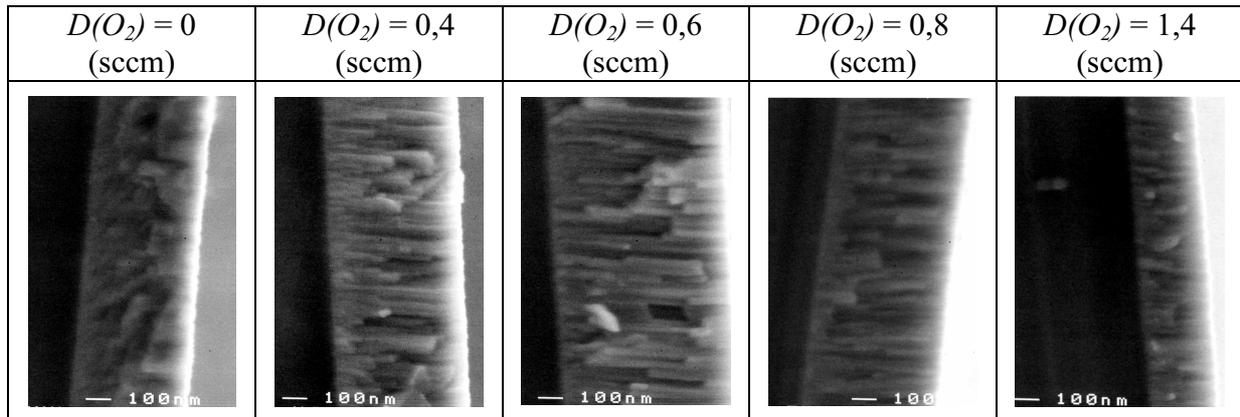


Figure 3.14 : Fractographies transverses des films de Fe-O-N déposés avec  $D(N_2) = 8$  sccm observée par MEB pour différents  $D(O_2)$

Les micrographies MEB des films vus en coupe et élaborés par pulvérisation cathodique en conditions réactives avec un débit d'azote de 8 sccm sont représentées à la figure 3.14. Sur toutes les fractographies on observe une microstructure colonnaire plus ou moins prononcée comme prédit par le modèle qualitatif de Thornton [23] qui décrit la microstructure d'une couche mince pulvérisée en fonction de la pression partielle du gaz plasmagène et du rapport des températures de dépôt et de fusion du matériau. En effet, les revêtements étant déposés sans chauffage extérieur, la température de travail est inférieure à 70 °C, favorisant une croissance colonnaire.

➤ Observation en coupe par MET

L'échantillon de nitrure  $\gamma''$ -FeN analysé par MET présente deux zones distinctes dont les teneurs en oxygène varient. La préparation des lames, nécessaire pour faire les observations MET, peut conduire à une augmentation des quantités d'oxygène, ici on suppose que la technique de préparation a induit une oxydation plus ou moins importante du film en fonction de son épaisseur responsable de ces deux zones. En effet la zone supérieure, la moins chargée en oxygène, a une épaisseur plus importante. Le bombardement ionique a attaqué préférentiellement la zone inférieure favorisant son oxydation. Cependant la structure colonnaire de type conique semblable à celle observée dans la série A est confirmée. Comme

le témoigne les photographies exposées à la figure 3.15, les colonnes ont une largeur comprise entre 50 et 100 nm.

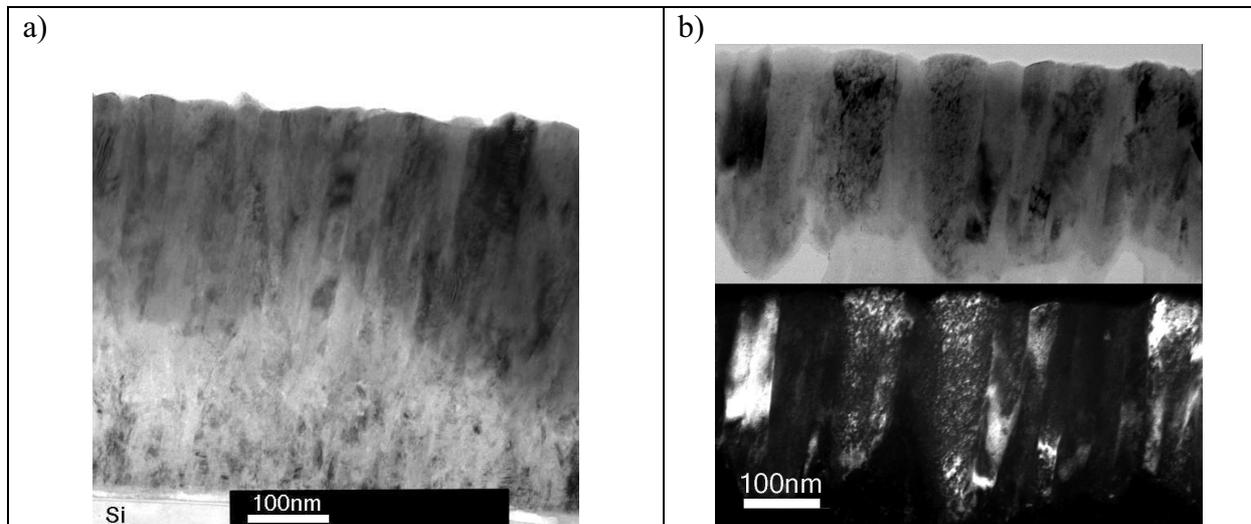


Figure 3.15 : a) image en champ clair de l'ensemble du film et b) images en champ clair et sombre de la partie supérieure de  $\gamma''$ -FeN

#### 2.2.4. L'environnement chimique

La figure 3.16 montre les spectres obtenus par CEMS des échantillons préparés avec un débit d'azote de 8 sccm, soit une pression partielle d'azote de 1,11 Pa. Les caractéristiques de chaque composante par échantillon sont détaillées au tableau 3.7.

Le spectre du film élaboré sans apport d'oxygène (figure 3.16 a) confirme les résultats sur la composition et sur la structure cristalline. Il est composé de nitrure de fer quasi équiatomique  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN avec une grande majorité de la phase type ZnS. Pour ajuster au mieux ce spectre nous avons utilisé deux singulets, qui possèdent des valeurs de déplacement isomérique comparables à celles obtenues pour les phases  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN [13], et un doublet quadripolaire. En se référant aux travaux de Schaaf [35] et ceux d'Hinomura et al. [34], l'existence de ce doublet est certainement liée à des défauts originaires de la structure type NaCl ( $\gamma'''$ -FeN), particulièrement à des lacunes. L'affinement proposé dans lequel le singulet S1 est largement majoritaire, est en très bon accord avec le spectre expérimental confirmant ainsi la forte proportion de  $\gamma''$ -FeN dans ce film.

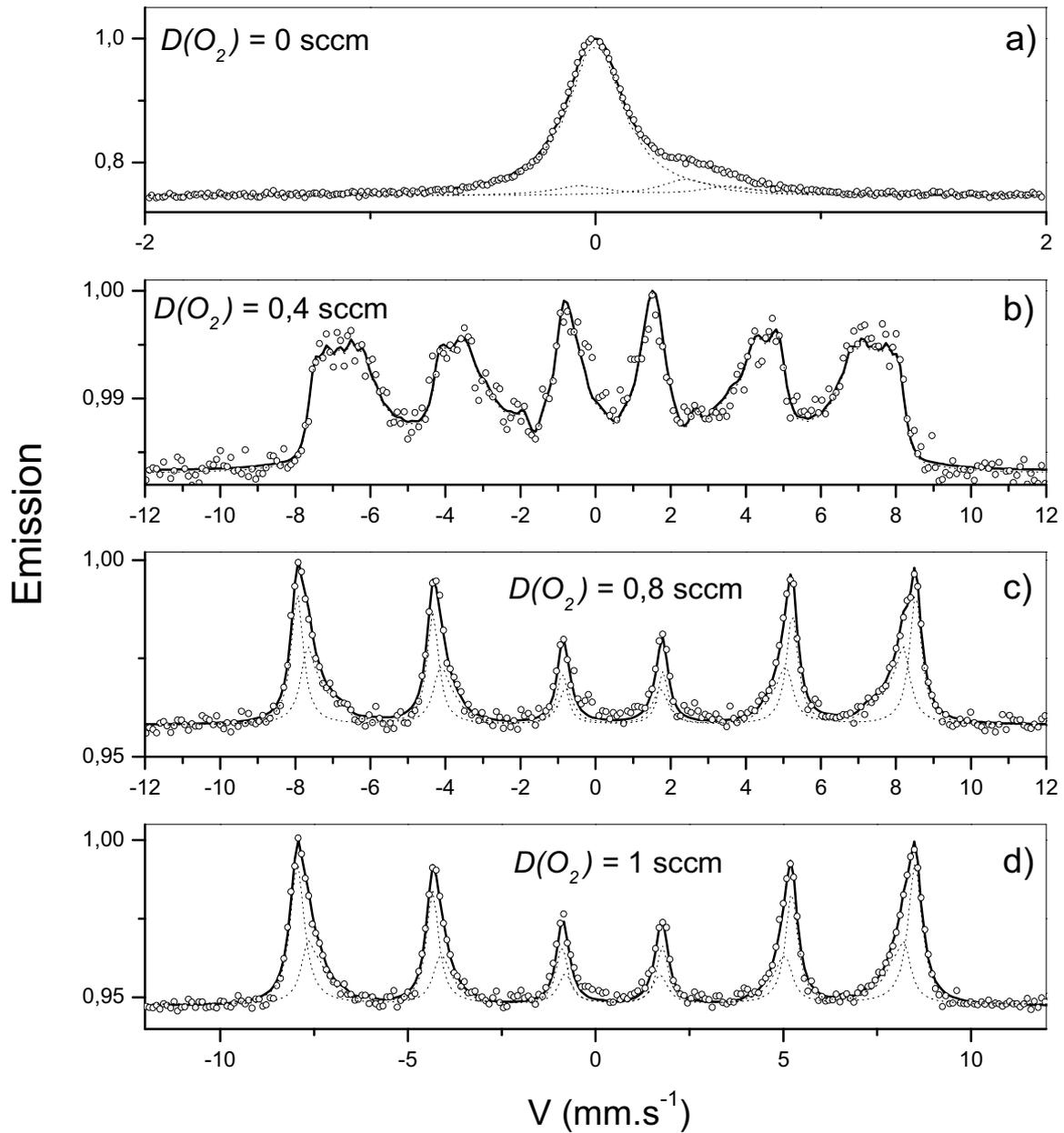


Figure 3.16 : Spectres Mössbauer obtenus par CEMS à température ambiante de films de Fe-O-N réalisés à différents débits d'oxygène et à un seul débit d'azote de 8 sccm.

$\circ\circ\circ$  : spectres expérimentaux, ..... : composantes simulées,

— : spectres simulés, somme des composantes

Lorsque le débit d'oxygène est fixé à 0,4 sccm, le spectre obtenu (figure 3.16b) à température ambiante se compose de sextuplet avec une raie très large. L'élargissement de la raie est vraisemblablement dû au désordre conduisant à plusieurs environnements du site de fer. Ces résultats sont en accord avec les résultats de diffraction de rayons X. Pour ajuster le spectre, nous avons supposé l'existence d'une distribution discrète et continue de champ hyperfin corrélée avec une distribution de déplacement isomérique pour décrire le sextuplet. L'ajustement montre un bon accord entre spectre expérimental et théorique.

Pour les films élaborés avec des débits d'oxygène plus importants ( $0,8 \text{ sccm} \leq D(O_2) \leq 1,6 \text{ sccm}$ ) les spectres signalent également un sextuplet caractéristique d'une phase magnétique. L'ajustement proposé emploie un sextuplet attribué sans équivoque à l'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Aussi, pour ces films, en plus du sextuplet, nous avons considéré l'existence d'une distribution de champ hyperfin corrélée à une distribution du déplacement isomérique. En raison de l'azote présent dans les films, cette deuxième composante peut être allouée aux atomes de fer ayant au moins un atome d'azote comme premier voisin ou à du désordre induit par la présence de ces derniers.

Tableau 3.7 : Paramètres Mössbauer obtenus pour l'ajustement des spectres des films de Fe-O-N élaborés avec  $P(N_2) = 1,11 \text{ Pa}$  et différentes pressions partielles d'oxygène

		$\delta \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$ ( $\pm 0,01$ )	$\Delta E_Q \text{ (mm.s}^{-1}\text{)}$ ( $\pm 0,02$ )	$H \text{ (T)}$ ( $\pm 0,5$ )	% mesuré ( $\pm 2$ )	Phase
$D(O_2) = 0$ sccm	<b>Singulet 1</b>	0,1	-	-	81	$\gamma''\text{-FeN}$
	<b>Singulet 2</b>	0,5	-	-	8	$\gamma'''\text{-FeN}$
	<b>Doublet 1</b>	0,36	0,65	-	10	Défauts dans $\gamma'''\text{-FeN}$
$D(O_2) = 0,4$ sccm	Une distribution de champ hyperfin				100	
		0,35-0,45	-	2-52		
$D(O_2) = 0,8$ sccm	<b>Sextuplet</b>	0,38	-	50,9	52	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Une distribution de champ hyperfin				48	
		0,36-0,38	-	37-49		
$D(O_2) = 1$ sccm	<b>Sextuplet</b>	0,38	-	50,8	60	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Une distribution de champ hyperfin				40	
		0,36-0,38	-	37-49		

### 2.3. Synthèse

Dans cette partie, nous énumérons les différents films élaborés par le procédé conventionnel. Leur structure est référencée dans le tableau 3.8 avec les pressions partielles de chaque gaz réactif. Pour les échantillons de la série A, c'est-à-dire ceux réalisés avec un faible débit d'azote, on observe avec l'augmentation du débit d'oxygène l'élaboration des films suivants : un nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N, un oxynitrure de fer et finalement des hématite-like Fe<sub>2</sub>(O,N)<sub>3</sub>. Pour la série B, aucun oxynitrure cristallisé n'a été mis en évidence. Dans cette série on forme un nitrure de fer, majoritairement  $\gamma''$ -FeN, puis lorsqu'il y a introduction d'oxygène des oxydes magnétiques désordonnés contenant une dizaine de pourcents d'azote et pour finir, comme pour la série A, on obtient des hématite-like. Il est intéressant de souligner que les oxyde-like désordonnés sont sur-stoechiométriques en fer par rapport à une formule de type Fe<sub>2</sub>(O,N)<sub>3</sub> alors que les films d'hématite-like eux sont sous-stoechiométriques en fer.

Tableau 3.8 : Composition, structure et condition de dépôt des films à base de fer élaborés par le procédé dit conventionnel

Formule chimique	Structure	$D(N_2)$ (sccm)	$D(O_2)$ (sccm)	$\frac{D(O_2)}{D(O_2) + D(N_2)}$	Nature du film
Fe <sub>2,2</sub> N	$\epsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N	2	0	0	Nitrure
Fe <sub>1,04</sub> N	Majoritairement $\gamma''$ -FeN (+ $\gamma'''$ -FeN)	8	0	0	
Fe <sub>1,06</sub> O <sub>0,35</sub> N <sub>0,65</sub>	Majoritairement $\gamma'''$ -Fe(O,N) avec O en substitution du sous réseau N (+ $\gamma''$ -FeN + $\gamma'''$ -FeN)	2	0,4	0,17	Oxynitrure
Fe <sub>2,10</sub> O <sub>2,34</sub> N <sub>0,66</sub>	Structure désordonnée	8	0,4	0,05	Oxyde -like
Fe <sub>2,06</sub> O <sub>2,55</sub> N <sub>0,45</sub>		8	0,6	0,07	
Fe <sub>1,95</sub> O <sub>2,69</sub> N <sub>0,31</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> (O,N) <sub>3</sub> hématite avec insertion d'azote probablement en substitution de l'oxygène	8	0,8	0,09	Hématite-like
Fe <sub>1,99</sub> O <sub>2,73</sub> N <sub>0,27</sub>		8	1,0	0,11	
Fe <sub>1,95</sub> O <sub>2,77</sub> N <sub>0,23</sub>		2	0,7	0,26	
Fe <sub>1,87</sub> O <sub>2,84</sub> N <sub>0,16</sub>		2	1,0	0,33	
Fe <sub>1,98</sub> O <sub>2,89</sub> N <sub>0,11</sub>		8	1,4	0,15	
Fe <sub>1,94</sub> O <sub>2,89</sub> N <sub>0,11</sub>		8	1,6	0,17	
Fe <sub>2,02</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mal cristallisé	2	1,5	0,43	Hématite

Ces résultats mettent évidence qu'en utilisant l'introduction conventionnelle des gaz réactifs le domaine de débit d'oxygène pour obtenir des films d'oxynitrides de fer à teneur variable en éléments non métalliques est très étroit. En effet, un seul film d'oxynitride de fer a pu être synthétisé dans nos conditions. De cette étude, nous pouvons également relever que la présence d'azote en grande quantité dans l'enceinte de pulvérisation semble favoriser la formation d'hématite. En effet plus la quantité d'azote est importante, plus les films de nature hématite-like peuvent être élaborés pour des rapports  $D(O_2)/(D(O_2) + D(N_2))$  plus faibles. Ceci semble être caractéristique d'un effet catalyseur de l'azote vis à vis de la formation d'hématite.

La nature des films déposés étant définie, nous allons à présent développer quelques propriétés fonctionnelles des films de Fe-O-N des deux séries A et B réalisés par le procédé de pulvérisation conventionnelle en conditions réactives.

### **3. Propriétés fonctionnelles**

Afin d'envisager des applications pour les films de Fe-O-N, nous avons exploré plusieurs propriétés fonctionnelles : couleur, transmittance optique, indices optiques et résistivité électrique à l'ambiante et en fonction de la température. Que ce soit sur les propriétés optiques ou électriques nous pourrions observer la transition nitrure/oxyde, c'est-à-dire le passage d'une couche opaque et conductrice, caractéristique des nitrures de fer, à une couche transparente rouge-brune et isolante, caractéristique de l'oxyde de fer : l'hématite. Nous remarquerons cette transition plus ou moins rapide sur les deux séries d'échantillons déposés par le procédé conventionnel en fonction de la quantité d'oxygène insérée dans la chambre au cours du dépôt.

#### **3.1. Propriétés électriques**

L'évolution de la résistivité électrique à température ambiante des films en fonction du débit d'oxygène introduit pour les deux séries de dépôts réalisés avec le procédé conventionnel et en fonction du rapport O/Fe est tracée à la figure 3.17.

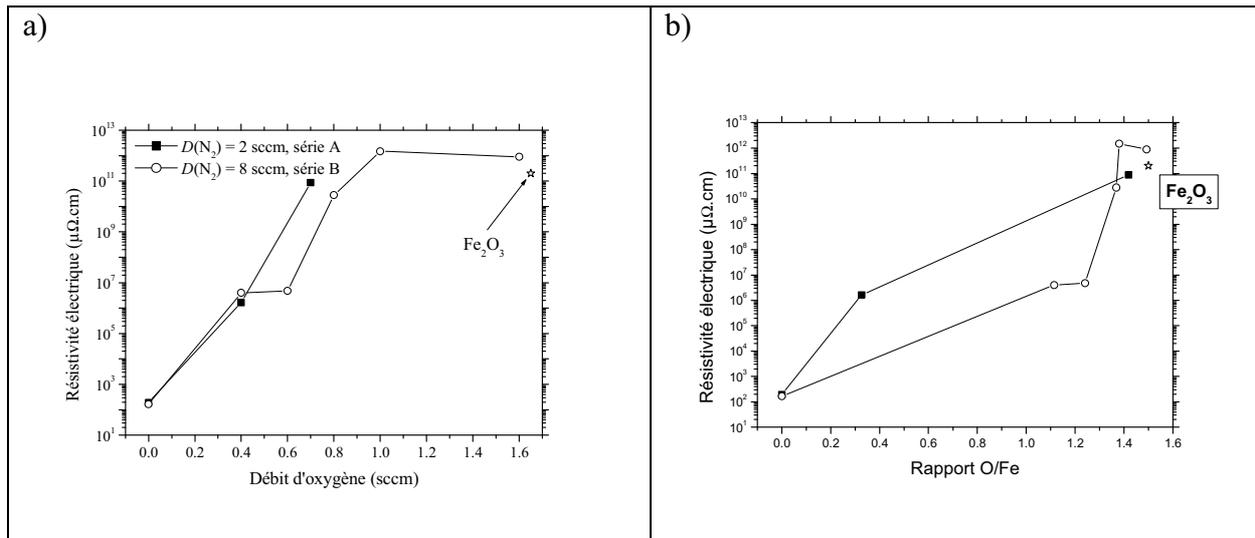


Figure 3.17 : Evolution de la résistivité électrique à température ambiante pour les films de Fe-O-N des séries A et B

Les dépôts effectués sans oxygène possèdent une résistivité électrique voisine de celles des nitrures de fer relevée dans la littérature [36]. Tous deux ont une résistivité inférieure à  $200 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  ce qui est conforme à leur caractère métallique. L'introduction d'oxygène avec des débits aussi faibles que 0,4 sccm conduit immédiatement à une forte augmentation de la résistivité électrique jusqu'à des valeurs supérieures à  $10^6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Bien que le film déposé avec des débits d'azote et d'oxygène de respectivement 2 et 0,4 sccm cristallise dans une structure cfc proche de celle d'un nitrure, sa résistivité élevée laisse supposer l'apparition de liaisons chimiques de type oxyde qui induisent un comportement plus isolant que les nitrures de fer. La résistivité des films synthétisées avec de plus forts débits d'oxygène, c'est-à-dire celle des hématite-like, est supérieure à  $10^{10} \mu\Omega\cdot\text{cm}$ . Ces valeurs sont voisines de celle obtenue sur un film d'oxyde réalisé dans la même chambre de dépôt sans introduction d'azote et également de celle mesurée par Kulkarni et Lokhande [37]. Précisons que la résistivité de certains films contenant des quantités d'oxygène importantes n'a pas pu être estimée par cet appareillage en raison de leur trop grande résistivité électrique.

La conductivité électrique en fonction de la température est mesurée dans l'idée de déterminer leur comportement électrique. Ici aussi, l'équipement utilisé ne permet pas d'étudier les propriétés électriques des films les plus riches en oxygène à cause de leur grande résistivité. Dans ce cas, il s'agit de tous les films élaborés avec un débit d'oxygène supérieur à

0,6 sccm. Par conséquent seuls quelques films de Fe-O-N ont pu être étudiés. La figure 3.18 expose la conductivité électrique sur une échelle logarithmique en fonction de  $1000/T$  (en Kelvin). Cette représentation permet d'estimer les énergies d'activation pour les films semi-conducteurs.

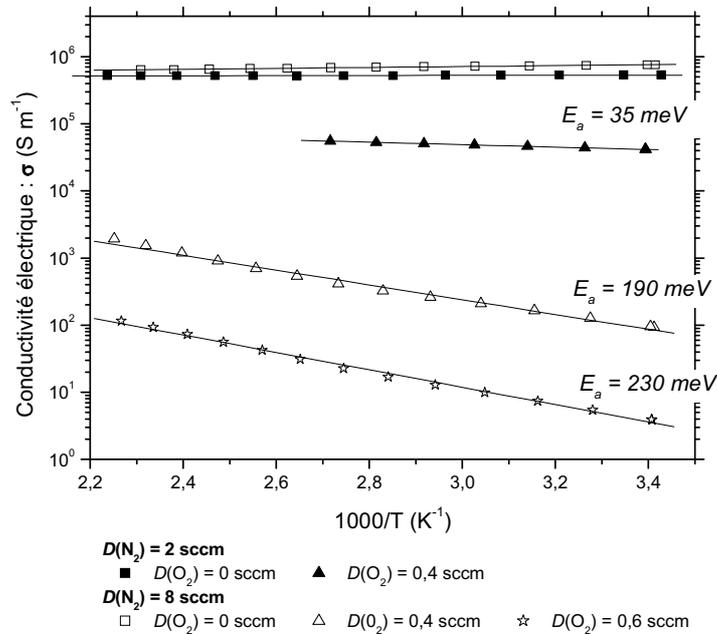


Figure 3.18 : Conductivité électrique en fonction de  $1000/T$

Dans ce domaine de température (de 20 °C à 170 °C), les nitrures de fer montrent des conductivités proche de  $10^6 \text{ S.m}^{-1}$ , de plus, elles diminuent lorsque la température augmente ce qui confirme le caractère métallique des nitrures de fer. Leur coefficient thermique de résistivité a alors pu être estimé pour les films de  $\gamma'$ -FeN et de  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N respectivement à environ  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  et  $4.10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Lorsque l'oxygène est présent dans le film, l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température change, dans ce cas on observe un comportement de type semi-conducteur. Pour un même débit d'oxygène, il existe toutefois une différence notable entre l'énergie d'activation obtenu pour l'oxynitride de fer de la série A, de l'ordre de 35 meV, et celles obtenues pour les films de la série B, qui sont beaucoup plus importante, aux alentours de 200 meV. Ceci tend à confirmer d'une part la différence de structure de ces revêtements et d'autre part l'effet catalyseur de l'azote vis-à-vis de la formation d'oxyde de fer. Miller et al.

[38] obtiennent des énergies d'activation voisines de celles de nos films riches en oxygène, c'est-à-dire comprises entre 200 et 350 meV pour des films minces d'hématite.

Ces résultats permettent de corrélérer structure/composition aux propriétés électriques. D'une part les nitrures exhibent de faibles résistivités, caractéristiques de leur caractère métallique comme une grande partie des nitrures de métaux de transition contrairement à la majorité des oxydes qui eux sont des semi-conducteurs ou des isolants [2, 39]. D'autre part les films de type oxyde-like présentent une forte résistivité associée à un comportement semi-conducteur. L'oxynitride  $\text{Fe}_{1,06}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,65}$  de la série A semble contenir des liaisons de type oxyde, en effet son comportement semi-conducteur ainsi que sa résistivité électrique élevée le distingue des nitrures de fer et des films d'hématite.

## **3.2. Les propriétés optiques**

### ***3.2.1. Les couleurs des films de Fe-O-N obtenus par CP***

L'utilisation de revêtements dans le domaine décoratif nécessite de pouvoir décrire précisément leur couleur. Parce que la perception des couleurs dépend de l'observateur, les couleurs ont été mesurées et exprimées dans le système  $CIE-L^*a^*b^*$ , système le plus utilisé [40]. Le paramètre  $L^*$  évalue la clarté également appelé la brillance ou encore la luminosité, il varie de 0 à 100, où ces deux valeurs extrêmes représentent respectivement le noir et le blanc. Les coordonnées de chromaticité  $a^*$  et  $b^*$  sont caractéristiques à fois de la teinte et de la saturation, respectivement dans les gammes « vert-rouge » et « bleu-jaune ».

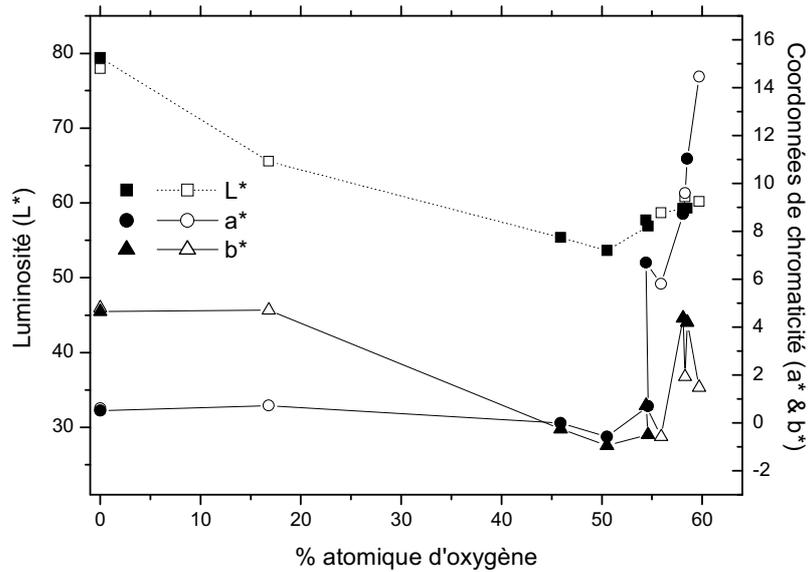


Figure 3.19 : Paramètres CIE  $L^*a^*b^*$  des films de Fe-O-N en fonction de la teneur en oxygène : en blanc ceux de la série A & en noir ceux de la série B

Les dépôts de Fe-O-N sur des substrats en verre ont été caractérisés par colorimétrie dans l'espace  $L^*a^*b^*$ , ces résultats sont présentés à la figure 3.19. Les films de nitrure de fer arborent un aspect gris métallique caractérisé par une forte brillance ( $L^* \approx 80$ ) et des coordonnées chromatiques voisines de zéro. L'oxynitrure montre des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  proches de celles des nitrures mais avec une clarté moindre. L'incorporation d'oxygène tend à diminuer leur luminosité. Toutefois ce paramètre se stabilise vers une valeur importante de 60 environ. Le résultat principal de cette étude réside dans l'évolution du paramètre  $a^*$ , significatif de la teinte rouge. En effet,  $a^*$  augmente avec la quantité d'oxygène pour des teneurs en oxygène supérieures à 50 %. Des valeurs proches de 15 ont même pu être mesurées pour les films les plus riches en oxygène, conférant ainsi une couleur rouge foncée à ces revêtements. Cette couleur était prévisible car l'hématite est connue pour être utilisée comme pigment « rouge-brun » [41]. Elle varie peu en fonction de l'épaisseur de dépôt, et ne résulte pas d'effets interférentiels. Ces observations corroborent celles publiées par Lü et al. [42] qui obtiennent des films minces d'oxyde de fer de couleur rouge foncée.

### 3.2.2. Transmittances et gaps optiques

La figure 3.20 montre les mesures de transmittance des films de Fe-O-N d'environ 500 nm d'épaisseur, il apparaît une évolution graduelle de celle-ci en fonction du débit d'oxygène. Tout d'abord, il convient de noter que les deux nitrures de fer de même que l'oxynitrure de formule :  $\text{Fe}_{1,06}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,65}$  ne sont pas représentés sur ce graphe en raison de leur opacité dans le domaine étudié. Remarquons que l'ensemble des films est opaque dans l'ultraviolet et dans le visible jusqu'à environ 450 nm. Toutefois, nous notons une légère diminution du seuil d'absorption avec l'augmentation du débit d'oxygène. Quand le débit d'oxygène utilisé est supérieur ou égal à 0,7 sccm, et ce quel que soit le débit d'azote, les films sont transparents. Ils ont un pourcentage de transmittance supérieur à 60 %. La grande transparence des oxydes de fer de type  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  a déjà été soulignée [43].

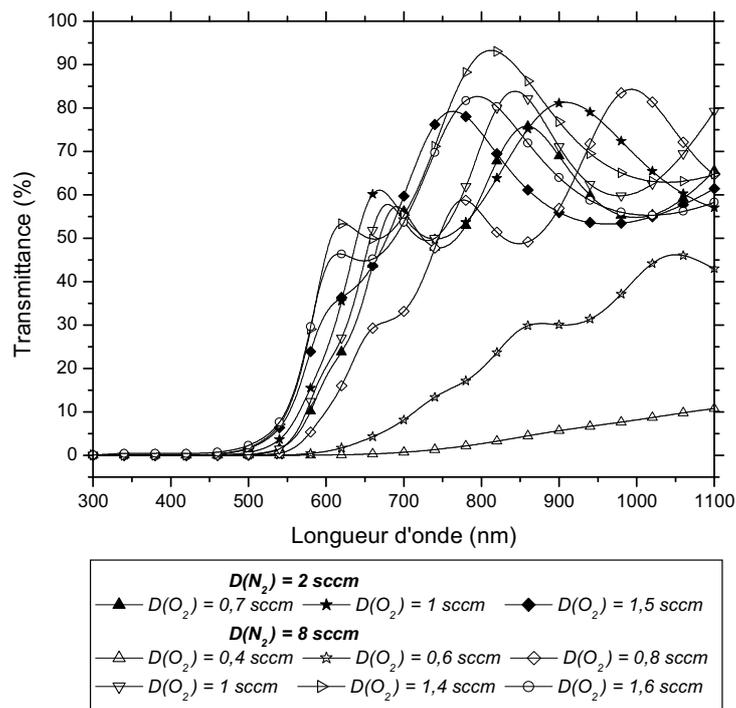


Figure 3.20 : Spectres de transmittance en fonction de la longueur d'onde dans le domaine visible étendu pour les films de Fe-O-N des séries A et B déposés sur verre par CP

A partir des spectres présentés à la figure ci-dessus, par extrapolation, nous avons estimé les énergies de gap des différents films, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le niveau le plus haut occupé et le niveau le plus bas vide. Les gaps considérant les deux types

de transition, direct et indirect, sont tracés sur la figure 3.21 en fonction de  $D(O_2)$ . A notre connaissance, il n'y a pas d'information dans la littérature sur le mécanisme de transition pour les films de Fe-O-N. De plus, si l'on considère les données bibliographiques sur ce sujet pour les oxydes de fer  $Fe_2O_3$ , même si une transition indirecte semble le plus souvent être attribuée, des travaux mettent en évidence les deux types de transition. Le tableau 3.9 fait état des valeurs des énergies de gap publiées dans divers travaux.

Tableau 3.9 : Valeurs des énergies de gap d'oxydes de fer obtenus par différents auteurs

Réf.	Oxyde de fer	Technique d'élaboration	Transition inter-bande	
			Indirect	Direct
[44]	$\alpha$ - $Fe_2O_3$	Sol-Gel	2,1 eV & 2,06 eV	2,64 eV
[37]	$\epsilon$ - $Fe_2O_3$	Electrodéposition	1,92 eV	
[45]	$Fe_2O_3$ non-cristallisé	Spray pyrolyse	1,37 eV - 1,69 eV	2,00 eV - 2,18 eV
	$\alpha$ - $Fe_2O_3$ cristallisé		1,62 eV - 1,89 eV	1,95 eV - 2,13 eV
[38]	$\alpha$ - $Fe_2O_3$	Pulvérisation DC magnétron réactive	1,76 eV - 2,01 eV	2,14 eV - 2,20 eV
[46]	$\alpha$ - $Fe_2O_3$	Spray pyrolyse		2,20 eV
	$\alpha$ - $Fe_2O_3$ + $\gamma$ - $Fe_2O_3$			2,26 eV
[47]	$\alpha$ - $Fe_2O_3$ (nanobaguettes)	hydro thermique		2,45eV - 2,65 eV
[43]	$\alpha$ - $Fe_2O_3$	Spray pyrolyse	1,86 eV	2,54 eV

A partir d'une étude sur le comportement photoélectrochimique de films minces d'oxyde de fer, Yoko et al. [44] suggèrent, en traçant le photo-courant en fonction de la longueur d'onde, l'existence de deux types de transition pour l'oxyde  $Fe_2O_3$ .

- Une transition indirecte, avec le gap le plus petit, due à un transfert des électrons de la couche 3d du  $Fe^{3+}$  vers la bande de conduction.
- Une transition directe, avec une bande gap plus large, liée aux électrons 2p de l'oxygène.

Pour Alk [45], il est clair que la bande gap dépend de la température d'élaboration, de l'épaisseur du film et de son taux de cristallinité. Certains auteurs ont montré également que

la taille des nanoparticules des semi-conducteurs influence l'énergie de gap, celle-ci augmente avec la diminution de la taille des grains [47].

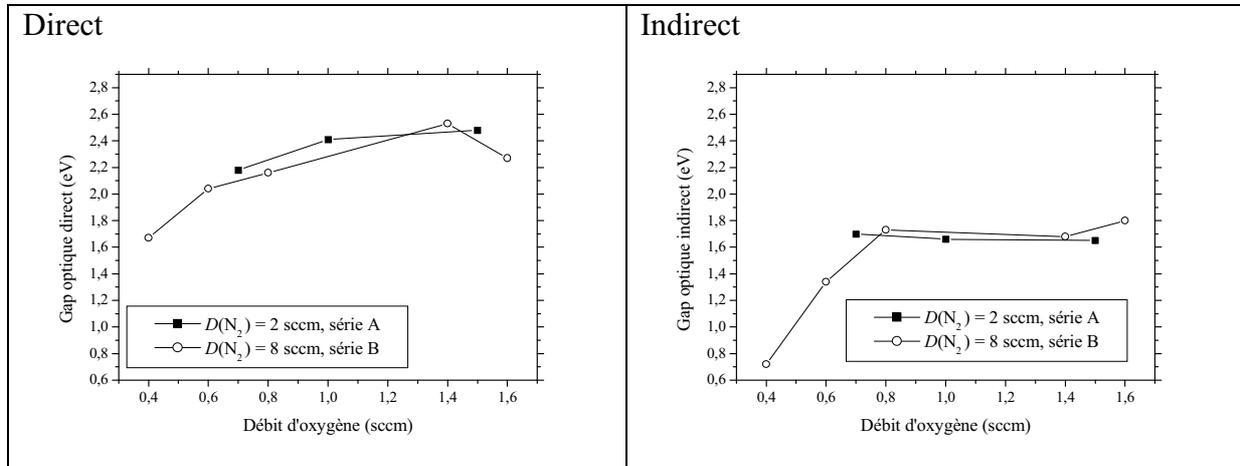


Figure 3.21 : Evolution de l'énergie des gaps optiques en fonction du débit d'oxygène

Considérant une transition directe, le gap optique tend à augmenter progressivement avec  $D(O_2)$  pour les deux séries d'échantillons. Il varie de 1,6 eV, pour les films contenant le plus d'azote, jusqu'à 2,5 eV, pour les films proches de l'hématite. Nous avons montré précédemment par DRX un affinement de la taille des grains d'hématite avec l'augmentation du débit d'oxygène dans la série B. Cet affinement peut être la raison de l'augmentation de l'énergie du gap pour ces films. D'un autre côté si on envisage une transition indirecte, il semble que le gap optique n'est plus influencé par l'augmentation du débit d'oxygène lorsque celui-ci excède 0,6 sccm. En d'autres termes les films d'hématite-like présentent un gap optique d'environ 1,7 eV. Dans ce cas la taille des grains ne semble pas affecter la largeur de la bande gap. Comme dans l'ensemble des résultats publiés, nous obtenons des énergies de gap optique considérant une transition indirecte inférieures à celles prenant en compte une transition directe. Les valeurs des gaps obtenues pour les films d'hématite-like sont comparables à celles publiées. L'introduction d'azote diminue la largeur de bande gap, en effet elle diminue lorsque le rapport N/O augmente. Ce phénomène a déjà été souligné à de nombreuses reprises pour différents oxynitrides de métaux de transition :  $TiO_xN_y$  [48],  $Zn_xO_yN_z$  [49],  $ZrO_xN_y$  [50], Ta-O-N[51]...

### 3.2.3. Indices de réfraction et coefficients d'extinction

L'évolution des indices de réfraction ( $n$ ) et celle des coefficients d'extinction ( $k$ ) des films minces de Fe-O-N ont été déterminées par ellipsométrie spectroscopique. Elles sont tracées en fonction de la longueur d'onde aux figures 3.22a) à 3.22d) et corroborent parfaitement les résultats obtenus sur les propriétés fondamentales : structure, composition et environnement chimique du fer.

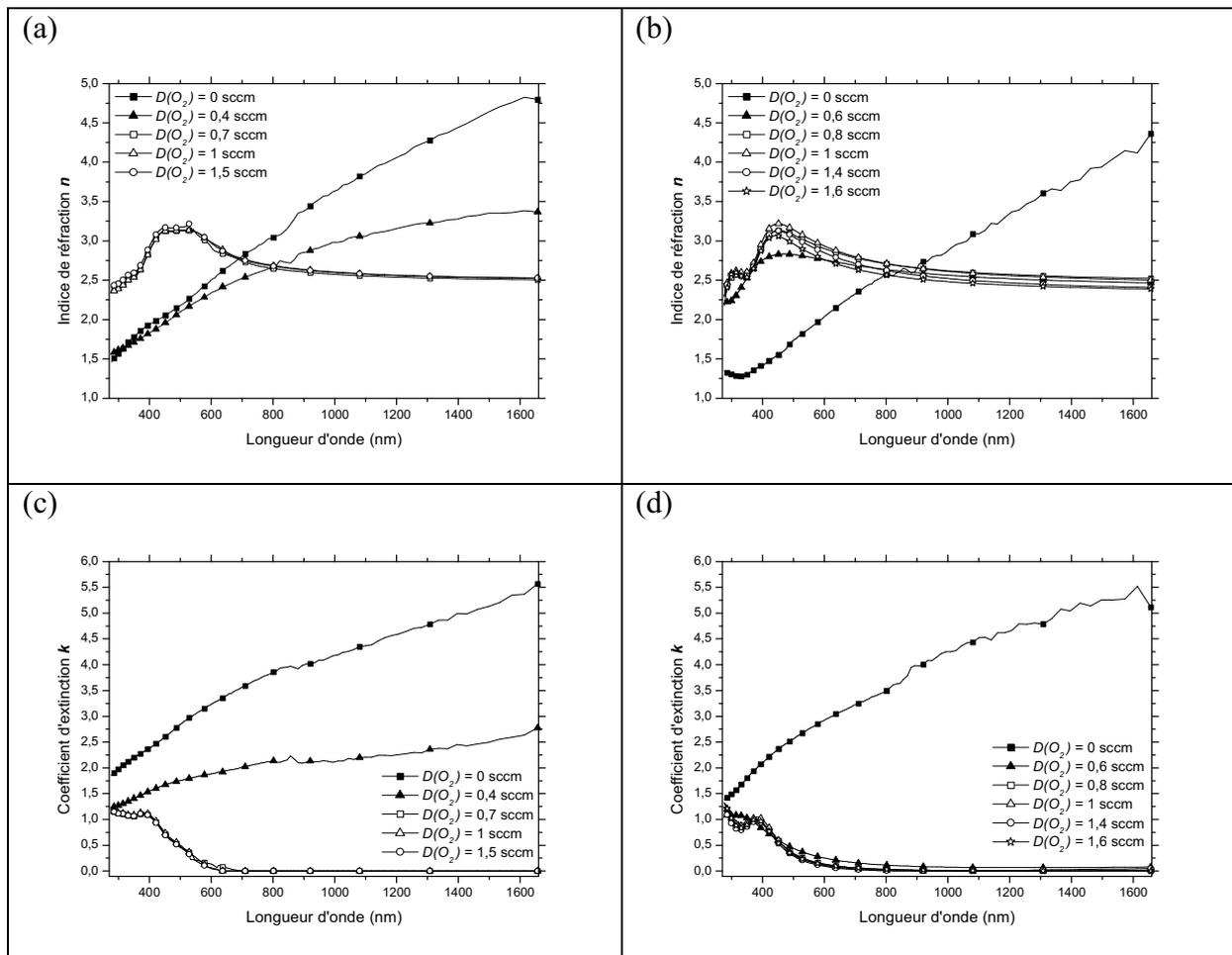


Figure 3.22 : Indices de réfraction  $n$  et coefficients d'extinction  $k$  des films de Fe-O-N par CP  
(a) :  $n$ , série A ; (b) :  $n$ , série B ; (c) :  $k$ , série A ; (d) :  $k$ , série B

En effet, l'examen des quatre graphes montre qu'au-delà d'un débit d'oxygène de 0,6 sccm, pour les deux séries A et B, les valeurs de  $n$  et  $k$  ne sont plus affectées par la variation de ce paramètre de dépôt. Ainsi ces films proches de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ont des propriétés

optiques quasiment identiques. De plus, aux faibles énergies, plus précisément pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm, le coefficient d'extinction est quasiment nul ; il permet de caractériser l'absorption du film. Ceci met clairement en évidence le caractère diélectrique de ces films fréquemment observé pour des oxydes [39]. Cette observation montre que ces couches minces sont transparentes à partir de 600 nm confortant ainsi les résultats de transmittance. L'indice de réfraction de ces oxyde-like se comporte de façon similaire à celui des films d'oxynitrides de titane  $\text{TiO}_2\text{:N}$  exposé dans les travaux de thèse de Chappé [6]. Au-delà de 450 nm,  $n$  décroît avec l'augmentation de la longueur d'onde du rayonnement, jusqu'à une stabilisation autour de la valeur 2,2 pour les films à base de titane et de 2,5 pour ceux à base de fer.

Les films des deux nitrides de fer offrent des propriétés optiques fondamentalement différentes de celles des oxydes. L'évolution de leurs constantes optiques  $n$  et  $k$  est similaire à celle d'un film de fer [52]. Le cas le plus remarquable de cette étude par ellipsométrie concerne le film élaboré avec  $D(\text{N}_2) = 2$  sccm et  $D(\text{O}_2) = 0,4$  sccm. En effet, celui-ci présente des valeurs de  $n$  et  $k$  comprises entre celles des nitrides et celles des oxydes. Ces propriétés optiques intermédiaires entre celles typiques des nitrides et celles typiques des oxydes confirment le caractère oxynitride de ce revêtement. Toutefois il convient de remarquer que sa valeur de coefficient d'extinction et celles des nitrides augmentent dans l'infrarouge ce qui témoigne de la présence d'électrons libres.

Alors que les propriétés électriques mettaient en évidence des similitudes entre l'oxynitride de fer de la série A et un oxyde (avec une résistivité électrique importante et un comportement semi-conducteur), les propriétés optiques de ce film trouvent des analogies avec celles des nitrides. Ces résultats suggèrent la présence à la fois des liaisons de type oxyde et des liaisons de type nitride.

## Conclusion

Nous avons élaboré des films minces de Fe-O-N par pulvérisation réactive conventionnelle, qui ont ensuite été étudiés par diverses techniques d'analyses. Ce chapitre a détaillé l'élaboration et la caractérisation de ces films.

Pour commencer, nous nous sommes concentrés sur le procédé de pulvérisation magnétron cathodique en conditions réactives avec introduction en continu de tous les gaz ; plus particulièrement sur la pulvérisation du fer en présence d'azote et d'oxygène. Cette partie a mis en évidence qu'en présence d'azote, une quantité moindre d'oxygène est nécessaire pour empoisonner la cible. Par ce procédé, le domaine de débit pour élaborer des oxynitrides de fer avec des quantités importantes des deux éléments non métalliques apparaît très étroit. Nous avons choisi d'étudier deux séries d'échantillons en se fixant à deux débits d'azote distincts et en variant le débit d'oxygène entre 0 et 2 sccm. Pour la première série, à une pression partielle d'azote de 0,25 Pa, une hystérésis est observée sur l'évolution des paramètres en fonction du débit d'oxygène ; alors que pour la seconde, avec une pression partielle d'azote de 1,11 Pa, aucun domaine instable n'apparaît en fonction de  $D(O_2)$ .

Par la suite, l'étude de la composition chimique, de la structure cristallographique et de l'environnement chimique du fer a permis d'identifier les films élaborés par le procédé conventionnel. De plus, dans cette partie nous avons pu observer la morphologie colonnaire de la plupart des films. A partir de ces analyses, nous avons démontré que sans introduction d'oxygène, les nitrures de fer  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N et  $\gamma'$ -FeN ont été obtenus avec des débits d'azote de respectivement 2 et 8 sccm. Un nouvel oxynitride de fer de formule Fe<sub>1,06</sub>O<sub>0,35</sub>N<sub>0,65</sub> et de structure cubique à faces centrées a pu être synthétisé dans la série réalisée à faible pression partielle d'azote. Au contraire, la série effectuée à plus forte pression partielle d'azote mène directement à des films riches en oxygène même pour les plus faibles quantités d'oxygène introduites. Ces films contiennent environ 10 % d'azote et sont finement cristallisés. Enfin, les deux séries ont conduit à la formation de films d'hématite-like lorsqu'ils ont été déposés avec des pressions partielles en oxygène importantes. Nous avons constaté que l'azote semble favoriser la cristallisation de l'hématite.

Les propriétés fonctionnelles des films ont ensuite été exploitées. Les propriétés optiques et électriques ont révélées la transition nitrure/oxyde de fer pour les deux séries. Les films réalisés sans oxygène sont brillants, opaques et conducteurs de type métallique alors que les films d'hématite-like sont rouges foncés, transparents et isolants. Cette partie sur les propriétés fonctionnelles corrobore celle sur les propriétés fondamentales. Particulièrement pour l'oxynitrure de fer, il affiche des caractéristiques intermédiaires entre celles de l'oxyde et celles des nitrures suggérant à la fois des liaisons de type oxyde et de type nitrure.

En résumé, le procédé conventionnel de pulvérisation en condition réactive a permis de synthétiser des films de nitrures, d'oxynitrure et de type oxyde en fonction des débits des gaz réactifs. Toutefois, il convient de remarquer que par ce procédé un seul dépôt à forte teneur à la fois en azote et en oxygène a pu être obtenu. Le domaine d'élaboration de l'oxynitrure de fer cfc est très étroit. Un nouveau procédé dans lequel seul le débit d'oxygène est pulsé et les autres sont introduits toujours en continu a alors été utilisé pour mieux contrôler la teneur en oxygène. Ce procédé d'élaboration appelé RGPP et la caractérisation des films sont exposés dans le chapitre suivant

## Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Thobor A.  
Revêtements multicouches TiN/AlN, élaboré par pulvérisation cathodique réactive : influence de la périodicité et du bombardement ionique  
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N° 65, 2001
- [2] Pilloud D.  
Structure, propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation de revêtements durs de type nanocomposite élaborés par pulvérisation magnétron réactive : influence de la nature des éléments constitutifs de films Zr-Si-N, Zr-Ge-N et Ti-Si-N  
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N° 86, 2005
- [3] Laspostolle F.  
Caractérisation de revêtements  $TiO_x$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) élaborés sur métal ou sur verre par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive  
Thèse de L'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001
- [4] Moustaghfir A.  
Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc. Application à la photoprotection du polycarbonate  
Thèse de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° 434, 2004
- [5] Brückner J., Mäntylä T.  
Reactive magnetron sputtering of zirconium carbide films using Ar-CH<sub>4</sub> gas mixtures  
Surf. Coat. Technol., 59, 1993, 166-170
- [6] Chappé J.M.  
Couches minces d'oxynitrides de titane par pulvérisation cathodique réactive  
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N° 1110, 2005
- [7] Petitjean C., Rousselot C., Pierson J.F., Billard A.  
Reactive sputtering of iron in Ar-N<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> mixtures  
Surf. Coat. Technol., 200, 2005, 431-434
- [8] Martin N., Rousselot C.  
Instabilities of the reactive sputtering process involving one metallic target and two reactive gases  
J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 1999, 2869-2878
- [9] Rousselot C., Martin N.  
Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process  
Surf. Coat. Technol., 142-144, 2001, 206-210
- [10] Grafouté M., Petitjean C., Rousselot C., Pierson J.F., Grenèche J.M.  
Structural properties of iron oxynitride films obtained by reactive magnetron sputtering  
J. Phys.: Condens. Matter, 19, 2007, 226207-226217

- [11] Voogt F.C., Hibma T., Smulders P., Niesen  
Composition of MBE-grown iron oxide films  
J. Cryst. Growth, 174, 1997, 440-445
- [12] Nakagawa H., Nasu S., Fujii H., Takahashi M., Kanamura F.  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of FeN<sub>x</sub> (x = 0.25 ~ 0.91) alloys  
Hyperfine Interact., 69, 1991, 455-458
- [13] Rissanen L., Neubauer M., Lieb K.P., Schaaf P.  
The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering  
J. Alloys Compd., 274, 1998, 74-82
- [14] Jouanny I., Billard A., Loi T.H., Demange V., Bauer-Grosse E.  
Sputtered Fe<sub>1-x</sub>(N<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>)<sub>x</sub> films obtained in various (Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>) reactive plasmas  
Surf. Coat. Technol., 200, 2005, 1690-1695
- [15] Niederdrenk M., Schaff P., Lieb K.P., Schulte O.  
Characterization of magnetron-sputtered ε iron-nitride films  
J. Alloy. Compd. 237, 1996, 81-88
- [16] Naganuma H., Endo Y., Nakatani R., Kawamura Y., Yamamoto M.  
Magnetic properties of weak itinerant ferromagnetic ζ-Fe<sub>2</sub>N film  
Sci. Technol. Adv. Mater. 5, 2004, 83-87
- [17] Jouanny I.  
Etude de carbures, nitrures et carbonitrures de fer élaborés par pulvérisation cathodique  
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006
- [18] Schaaf P.  
Laser nitriding of metals  
Prog. Mater. Sci., 47, 2002, 1-161
- [19] Demange V., Loi T.H., Weisbecker P., Bauer-Grosse E.  
Characterization of a magnetron sputtered γ'-FeN coating by electron microscopies  
Thin Solid Films, 494, 2006, 184-189
- [20] Kim Y.K., Oliveria M.  
Magnetic properties of reactively sputtered Fe<sub>1-x</sub>O and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> thin films  
J. Appl. Phys., 75, 1994, 431-437
- [21] Voogt F.C., Smulders P.J.M., Winjia G.H., Niesen L., Fujii T., James M.A., Hibma T.  
NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy of wustitelike and magnetitelike Fe oxynitride films on MgO (100)  
Phys. Rev. B, 63, 2001, 125409 1-11
- [22] Carvalho P., Fernandes A.C., Rebouta L., Vaz F., Cunha L., Kreissig U., Barradas N.P., Ramos A.R., Alves E.  
Compositional and structural changes in ZrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films depending on growth condition  
Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 249, 2006, 458-461

- [23] Thornton J.A.  
The microstructure of sputter-deposited coatings  
J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 1986, 3059-3065
- [24] Mijiritskii A.V., Boerma D.O.  
Phase transformations in epitaxial Ni/Fe bilayers upon low-temperature gaseous nitriding  
Phys. Rev. B, 64, 2001, 035410 1-10
- [25] Chen G.M., Jaggl N.K., Butt J.B., Yeh E.B., Schwartz L.H.  
Mössbauer and magnetic studies of  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N,  $2 < x < 3$   
J. Phys. Chem., 87, 1983, 5326-5332
- [26] Jach K.H.  
The iron-nitrogen system: The crystal structure of  $\epsilon$ -phase iron nitrides  
Acta Cryst., 5, 1952, 404-411
- [27] Borsa D.M.  
Nitride-Based insulating and magnetic thin films and multilayers  
PhD Thesis of University of Groningen, the Netherlands, 2004
- [28] Grafouté M., Petitjean C., Rousselot C., Pierson J.F., Grenèche J.M.  
Chemical environment of iron atoms in iron oxynitride films synthesized by reactive magnetron sputtering  
Scripta Materialia, 56, 2007, 153-156
- [29] Ogale S.B., Koinkar V.N., Sushama Joshi, Godbole V.P., Date S.K., Mitra A., Venkatesan T., Wu X.D.  
Deposition of iron oxide thin films by pulsed laser evaporation  
Appl. Phys. Lett., 53, 1988, 1320-1322
- [30] Coquay P., Vandenberghe R.E., De Grave E., Fonseca A., Piedigrosso P., Nagy J.B.  
X-ray diffraction and Mössbauer characterization of an Fe/SiO<sub>2</sub> catalyst for the synthesis of carbon nanotubes  
J. Appl. Phys., 92, 2002, 1286-1291
- [31] Zheng W.T., Wang X., Kong X., Tian H., Yu S., Zhao Z., Li X.,  
Crystal structures and magnetic properties of Fe-N thin films deposited by dc magnetron sputtering  
Powder Diffr., 19, 2004, 352-355
- [32] Easton E.B., Buhrmester T., Dahn J.R.  
Preparation and characterization of sputtered Fe<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> films  
Thin Solid Films, 493, 2005, 60-66
- [33] Rissanen L., Schaaf P., Neubauer N., Lieb K.P., Keinonen J., Sajavaara T.  
The production of the new cubic FeN phase by reactive magnetron sputtering  
Appl. Surf. Sci., 138-139, 1999, 261-265

- [34] Hinomura T., Nasu S.  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of Fe-N alloys  
Physica B, 237-238, 1997, 557-558
- [35] Schaaf P.  
Iron nitrides and laser nitriding of steel  
Hyperfine Interact., 111, 1998, 113-119
- [36] Naganuma H., Nakatani R., Endo Y., Kawamura Y., Yamamoto M.  
Magnetic and electrical properties of iron nitride films containing both amorphous matrices and nanocrystalline grains  
Sci. Technol. Adv. Mater. 5, 2004, 101-106
- [37] Kulkarni S.S., Lokhande C.D.  
Structural, optical, electrical and dielectrical properties of electrosynthesized nanocrystalline iron oxide thin films  
Mater. Chem. Phys., 82, 2003, 151-156
- [38] Miller E.L., Paluselli D., Marsen B., Rocheleau R.E.  
Low-temperature reactively sputtered iron oxide for thin film devices  
Thin Solid Films, 466, 2004, 307-313
- [39] Gordon R.  
Chemical vapor deposition of coatings on glass  
J. Non-Cryst. Solids, 218, 1997, 81-91
- [40] Trouvé A.  
La mesure de la couleur  
Paris-Senlis, AFNOR-CETIM, 1991
- [41] Guskos N., Papdopoulos G.J., Likodimos V., Patapis S., Yarmis D., Przepiera A., Przepiera K., Majszczyk J., Typek J., Wabia M., Aidinis K., Drazek Z.  
Photoacoustic, EPR and electrical conductivity investigations of three synthetic mineral pigments: hematite, goethite and magnetite  
Mat. Res. Bull., 37, 2002, 1051-1061
- [42] Lü W., Yang D., Sun Y., Guo Y., Xie S., Li H.  
Preparation and structural characterization of nanostructured iron oxide thin films  
Appl. Surf. Sci., 147, 1999, 39-43
- [43] Dghoughi L., Elidrissi B., Bernède C., Addou M., Alaoui Lamrani M., Regragui M., Erguig H.  
Physico-chemical, optical and electrochemical properties of iron oxide thin films prepared by spray pyrolysis  
Appl. Surf. Sci., 253, 2006, 1823-1829
- [44] Yoko T., Kamiya K., Tanaka K., Sakka S.  
Photoelectrochemical behavior of iron oxide thin film electrodes prepared by sol-gel method  
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 67, 1989, 249-259

- [45] Akl A.A.  
Optical properties of crystalline and non-crystalline iron oxide thin films deposited by spray pyrolysis  
Appl. Surf. Sci., 233, 2004, 307-319
- [46] Desai J.D., Pathan H.M., Min S.K., Jung K.D., Joo O.S.  
Preparation and characterization of iron oxide thin films by spray pyrolysis using methanolic and ethanolic solutions  
Appl. Surf. Sci., 252, 2006, 2251-2258
- [47] Zeng. S., Tang K., Li T. $\alpha$   
Controlled synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties  
J. Colloid Interface Sci., 312, 2007, 513-521
- [48] Heřman D., Šicha J., Musil J.  
Magnetron sputtering of TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films  
Vacuum, 81, 2006, 285-290
- [49] Futsuhara M., Yoshioka K., Takai O.  
Optical properties of zinc oxynitride thin films  
Thin Solid Films, 317, 1998, 322-325
- [50] Venkataraj S., Kappertz O., Jayavel R., Wuttig M.  
Growth and characterization of zirconium oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering  
J. Appl. Phys., 92, 2002, 2461-2466
- [51] Banakh O., Steinmann P.A., Dumitrescu-Buforn L.  
Optical and mechanical properties of tantalum oxynitrides thin films deposited by reactive magnetron sputtering  
Thin Solid Films, 513, 2006, 136-141
- [52] Nanjo H., Fujimura M., Laycock N.J., Zia Z., Ishikawa I., Onagawa J.  
The surface nanostructure of pure iron after combined electrochemical passivation and thermal annealing treatments  
Surf. Sci., 2007, sous presse

## CHAPITRE IV :

Les films de Fe-O-N  
élaborés par le procédé  
avec pulsation d'un  
gaz réactif



## Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il est difficile de contrôler la quantité d'oxygène introduite dans les films de Fe-O-N avec le procédé conventionnel. Une petite variation du débit d'oxygène peut induire des variations de concentration en oxygène de plusieurs dizaines d'atomes pour cent de la concentration de cet élément. Une voie envisageable pour mieux maîtriser la teneur en oxygène dans les films consiste à pulser le débit de ce gaz, celui de l'azote quant à lui restant constant. Martin et al. ont souligné l'intérêt d'introduire périodiquement un gaz réactif (pulsations rectangulaires) pour contrôler le procédé de pulvérisation du système [Ti-Ar-O<sub>2</sub>] et élaborer des oxydes de titane avec des vitesses de dépôt élevées [1]. Puis ce procédé a été mis à profit pour synthétiser de nouveaux matériaux tel que les oxynitrides de titane [2, 3]. Par la suite, ils [4-6] ont envisagé et mis au point un procédé permettant l'introduction périodique de gaz réactif(s) selon différentes formes de pulsation. Les films de Fe-O-N réalisés par ce procédé, nommé RGPP (Reactive Gas Pulsing Process), en pulsant  $D(O_2)$  selon des créneaux exponentiels, avec  $D(N_2)$  maintenu constant, font l'objet de ce quatrième chapitre.

Avant de décrire les propriétés des films élaborés par pulvérisation d'une cible de fer par le procédé RGPP, nous consacrons la première partie de ce chapitre à la description de ce procédé de pulvérisation réactive utilisant la pulsation d'un gaz réactif. Cette partie permet de présenter ce procédé novateur et de justifier le choix des paramètres exploités dans ce travail. Nous avons choisi d'utiliser des pulsations de type exponentiel, particulièrement intéressantes pour générer de multiples formes de signaux.

Dans la seconde partie, nous présentons les propriétés fondamentales des dépôts de Fe-O-N obtenus par RGPP. La morphologie, la composition chimique et la structure des films sont exposées prioritairement avant de terminer cette partie avec les résultats de spectrométrie Mössbauer sur l'environnement chimique des atomes de fer.

La troisième partie est dédiée à l'étude des propriétés électriques et optiques des films minces synthétisés par ce procédé RGPP. Ces caractéristiques des films montrent clairement l'intérêt du procédé d'élaboration utilisé.

Enfin, la quatrième partie de ce chapitre vise à comparer les potentialités des procédés CP et RGPP pour la synthèse de films de Fe-O-N à teneurs en non métaux variables présentant des propriétés fonctionnelles ajustables graduellement.

## **1. Procédé de pulvérisation avec pulsation d'un gaz réactif**

La pulvérisation cathodique en conditions réactives est une méthode de dépôt pour élaborer des composés de type nitrure, oxyde, ou autre à partir d'une cible élémentaire en présence de gaz réactif(s). En pulvérisation réactive conventionnelle, où tous les gaz sont introduits en continu, il est fréquent d'observer des phénomènes d'instabilité (cf. Chapitre II 1). Par conséquent, élaborer des oxynitrides par pulvérisation réactive conventionnelle avec deux gaz réactifs impose de travailler dans le domaine d'instabilité. Ainsi les deux gaz réactifs réagissent simultanément et rendent difficile la synthèse d'oxynitrides avec des compositions variables en oxygène et en azote (cf. Chapitre III).

Une méthode originale de pulvérisation réactive a été utilisée pour la première fois en 1980 par Aronson et al. [7] pour produire des films de  $TiN_x$  de compositions variables. Cette méthode consiste à introduire le gaz réactif de façon périodique par le biais d'une vanne piézoélectrique. Cette technique d'introduction périodique du ou des gaz réactif(s) a été mise à profit pour élaborer des films :

- d'oxydes [1, 8-11]
- de nitrures [3, 12, 13]
- d'oxynitrides [2-6, 14-17]
- de multicouches métal/céramique [18, 19].

Cette méthode de pulvérisation utilisant des débits pulsés est une méthode assez récente et peu exploitée pour l'élaboration de films d'oxynitrides en général. Cependant cette méthode n'est pas seulement novatrice vis-à-vis du type de matériaux déposés mais elle est

aussi originale en ce qui concerne le contrôle du procédé de pulvérisation réactive [1, 10, 13, 20, 21]. Les différents travaux sur les nitrures [12, 13] et les oxydes [2, 8-10] prouvent que l'introduction périodique du gaz réactif permet d'augmenter sensiblement les vitesses de dépôt. Martin et al. [2] obtiennent des vitesses de dépôt pour TiO<sub>2</sub> et TiN respectivement d'environ 70 % et 45 % de celle du métal alors qu'en pulvérisation conventionnelle les vitesses de dépôts de ces céramiques sont de quelques pourcent (pour l'oxyde) [2], et d'environ 20 % [12] (pour le nitrure) de la vitesse de dépôt du titane. Outre cet aspect bénéfique sur les vitesses de dépôts, il est possible également de faire varier le rapport atomique non métal sur métal et ainsi accéder à de nouvelles compositions des films aux propriétés inédites.

Dans cette optique nous avons utilisé ce procédé appelé RGPP (de l'anglais « Reactive Gas Pulsing Process ») pour contrôler le procédé de pulvérisation en conditions réactives d'une cible de fer en atmosphère {Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>} et élaborer ainsi des films de Fe-O-N. Cette méthode consiste à introduire en continu le gaz le moins réactif vis-à-vis de la cible de fer (ici l'azote), tandis que le gaz le plus réactif vis-à-vis du fer (ici l'oxygène) (cf. Chapitre II 4.) est injecté périodiquement selon des pulsations rectangulaires ou exponentielles. L'ajout de gaz réactif est piloté par l'intermédiaire d'un programme permettant de contrôler les temps d'injection ( $t_{ON}$ ) et de coupure ( $t_{OFF}$ ) des débits de chaque gaz réactif pendant une période  $T$  comme schématisé sur la figure 4.1.

Ainsi, en pulsant le gaz le plus réactif le procédé de pulvérisation alterne entre un mode de pulvérisation nitruré (pendant  $t_{OFF}$ ) et un mode de pulvérisation oxydé (pendant  $t_{ON}$ ). L'évolution de la tension de cible oscille au cours du temps entre les valeurs caractéristiques de chaque régime. De même, nous pouvons observer cette alternance en regardant la couleur du plasma.

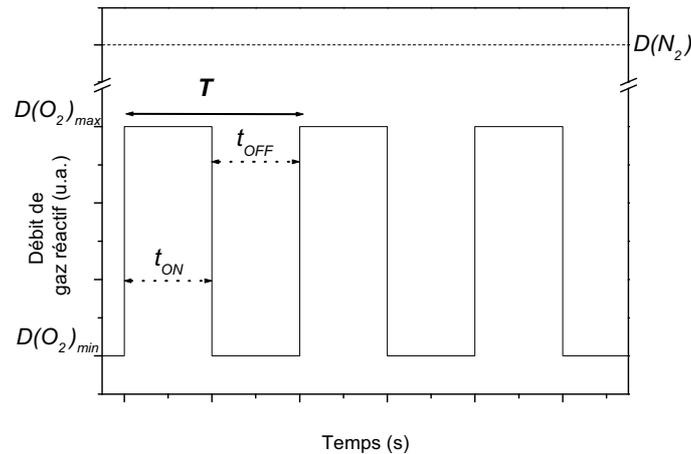


Figure 4.1 : Représentation schématique des pulsations rectangulaires du débit de gaz

- $D_{min}$  : Débit minimal de gaz réactif, l'oxygène
- $D_{max}$  : Débit maximal de gaz réactif, l'oxygène
- $t_{ON}$  : Durée d'injection du gaz réactif, l'oxygène
- $t_{OFF}$  : Durée d'arrêt du gaz réactif, l'oxygène
- $T$  : Période de pulsation du gaz réactif, l'oxygène ( $T = t_{ON} + t_{OFF}$ ).

Le choix de la période ne se fait pas au hasard, si elle est trop courte il n'y a pas d'alternance entre les deux modes [1] et si elle est trop importante on favorise la formation de multicouches [19]. On peut également définir le rapport cyclique ( $\alpha$ ), c'est-à-dire le rapport du temps d'introduction du gaz réactif sur la période :

$$\alpha = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}} = \frac{t_{ON}}{T} \quad (IV.1)$$

L'intérêt de pouvoir osciller entre le mode de pulvérisation nitruré et le mode de pulvérisation oxydé permet d'envisager une modulation de la teneur en oxygène et en azote dans les films de Fe-O-N. Par conséquent les propriétés de ces films devraient être comprises entre celle des oxydes et celles des nitrures de fer. Nous exploitons dans ce chapitre le procédé de pulvérisation d'une cible de fer avec pulsation d'un gaz réactif, l'oxygène, déjà utilisé avec succès pour former des oxynitrures de titane [3], dans l'objectif de former des oxynitrures de fer. Pour élaborer les films de Fe-O-N avec le procédé de débits pulsés nous avons choisi d'introduire l'azote en continu à un débit de 8 sccm pour avoir une nitruration

totale de la cible de fer (cf. Chapitre II 4.1.) et voir l'influence de l'injection de l'oxygène en modifiant le type de pulsation.

### 1.1. Les pulsations rectangulaires de $D(O_2)$

Avant d'étudier l'influence des pulsations exponentielles du débit d'oxygène, il est nécessaire de déterminer la période à utiliser. Dans ce but, nous avons tracé la différence des optima des pressions totales et celle des valeurs des tensions de polarisation de la cible en fonction de la période en gardant  $t_{ON}$  égal à  $t_{OFF}$  (figure 4.2). En effet, la tension cible et la pression sont deux paramètres fondamentaux de contrôle de la pulvérisation réactive, ils ont été tous les deux mesurés pour chaque dépôt obtenu à partir d'une pulsation rectangulaire de  $D(O_2)$ . Rappelons que les paramètres électriques de pulvérisation sont contrôlés en intensité, avec  $I = 0,2$  A. L'argon et l'azote sont injectés en continu avec respectivement un débit de 1,5 et de 8 sccm, soit une pression partielle d'azote de 1,11 Pa. Ce débit correspond à la quantité d'azote introduite pour basculer le procédé en régime complètement nitruré avant l'introduction d'oxygène, et à partir duquel la structure des nitrures de fer n'évolue plus. L'oxygène est ensuite introduit selon des pulsations rectangulaires avec  $D(O_2)_{min} = 0$  sccm et  $D(O_2)_{max} = 3$  sccm. Ces débits ont été choisis à partir des résultats précédents sur le système [Fe-Ar-O<sub>2</sub>], de manière à encadrer la zone d'instabilité et alterner entre le mode nitruré et oxydé.

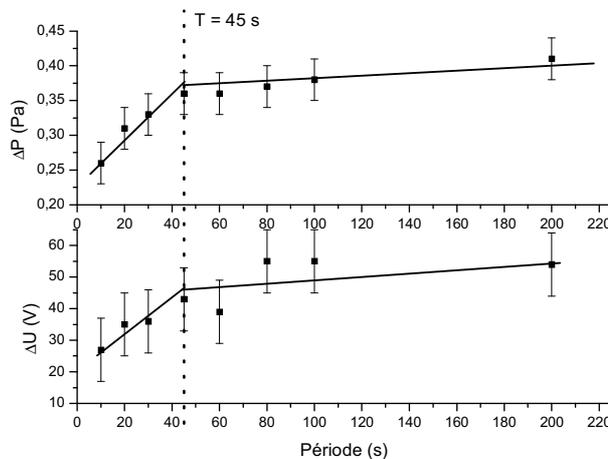


Figure 4.2 : Les différences des optima de pression totale et de tension de la cible en fonction de la période pour  $t_{ON} = t_{OFF} = T/2$

Les résultats présentés figure 4.2 nous ont conduits à fixer la période de pulsation optimale à 45 secondes. En effet, au-delà de cette valeur, l'écart de pression n'évolue presque plus. Cette période correspond au moment où la cible de fer termine de s'oxyder avant de basculer complètement vers un régime de pulvérisation oxydé.

Ainsi, dans les conditions expérimentales listées au paragraphe 2.3. du chapitre II et pour une période 45 s, il est possible de changer périodiquement et de manière contrôlée le procédé de pulvérisation du fer entre le mode nitruré et le mode oxydé. Dans ces conditions, les changements systématiques de  $t_{ON}$  devraient permettre de faire évoluer les vitesses de dépôts et les compositions chimiques des films de Fe-O-N. Cette procédure a été utilisée avec succès par Chappé [14] et Martin et al. [3-5] pour élaborer, avec des signaux rectangulaires, des films de  $TiO_xN_y$  avec  $0 \leq x \leq 2$  et  $0 \leq y \leq 1$ .

Si en pulvérisation conventionnelle, l'empoisonnement de la cible par les gaz réactifs dépend essentiellement de leur réactivité, de leur quantité respective et de leur ordre d'introduction [22], en revanche en pulvérisation réactive avec pulsation du gaz le plus réactif, il dépend en plus de la période ( $T$ ), du temps d'introduction ( $t_{ON}$ ), du temps d'arrêt ( $t_{OFF}$ ) et de la forme des pulsations utilisées [4].

Dans la suite de ce chapitre, nous exposerons les différents résultats obtenus avec des pulsations exponentielles du débit d'oxygène.

## **1.2. Les pulsations exponentielles de $D(O_2)$**

Les pulsations de type exponentielles sont particulièrement intéressantes car elles permettent de générer une multitude de pulsations différentes en changeant les paramètres  $\tau$  [6]. La figure 4.3 représente plusieurs formes possibles pour une période de 45 s et une durée d'introduction ( $t_{ON}$ ) et d'arrêt identiques ( $t_{OFF}$ ), soit 22,5 s ( $T/2$ ).

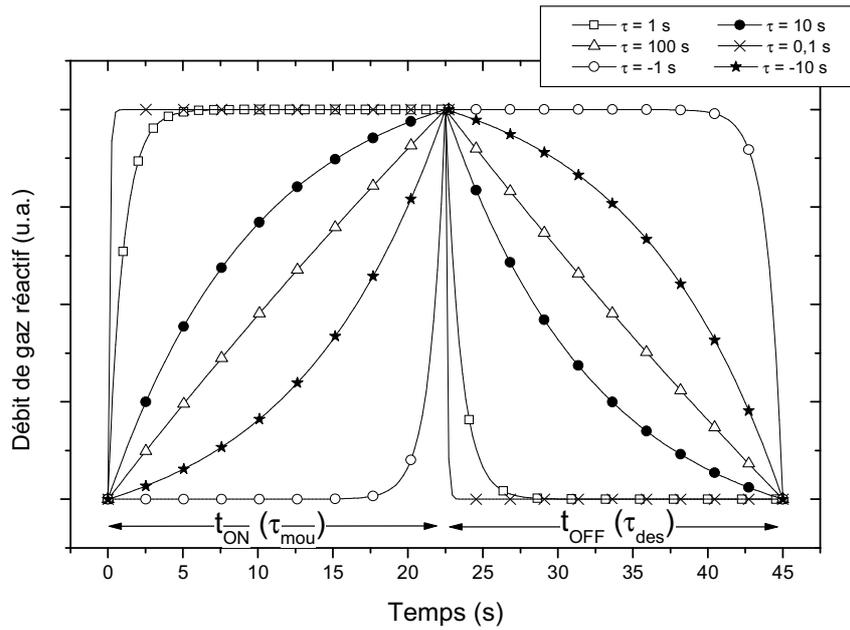


Figure 4.3 : Débits d'oxygène en fonction du temps durant des pulsations exponentielles. Plusieurs formes de signaux peuvent être générées en modifiant les valeurs  $\tau_{mou}$  et  $\tau_{des}$

Pour une pulsation exponentielle, pendant  $t_{ON}$ , l'évolution du débit d'oxygène suit l'équation suivante :

$$D(O_2)(t) = (D(O_2)_{max} - D(O_2)_{min}) \frac{1 - e^{-t/\tau_{mou}}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} + D(O_2)_{min} \quad (IV.2)$$

où :

- $t_{ON}$  : Durée d'introduction de l'oxygène (s)
- $D(O_2)_{max}$  : Débit d'oxygène maximum ( $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ )
- $D(O_2)_{min}$  : Débit d'oxygène minimum ( $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$ )
- $\tau_{mou}$  : Temps d'augmentation du débit d'oxygène, permettant de fixer la forme du signal d'introduction de l'oxygène (s).

Pendant le temps  $t_{OFF}$ , le débit d'oxygène varie selon :

$$D(O_2)(t) = (D(O_2)_{max} - D(O_2)_{min}) \times \left( 1 - \frac{1 - e^{-t/\tau_{des}}}{1 - e^{-t_{OFF}/\tau_{des}}} \right) + D(O_2)_{min} \quad (IV.3)$$

où :

- $t_{OFF}$  : Durée de coupure de l'oxygène (s)
- $\tau_{des}$  : Temps de diminution du débit d'oxygène, permettant de fixer la forme du signal de coupure de l'oxygène (s).

Ces équations font apparaître deux variables extrêmement intéressantes :  $\tau_{mou}$  et  $\tau_{des}$ . En effet, la variation de  $\tau$  permet de modifier à souhait l'allure de la pulsation du débit d'oxygène :  $\tau_{mou}$  permet de contrôler l'introduction d'oxygène pendant  $t_{ON}$  et  $\tau_{des}$  permet de contrôler l'arrêt du débit pendant  $t_{OFF}$  (cf. figure 4.3). Avec ces paramètres, nous pouvons alors contrôler la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur pendant un créneau pour une valeur de  $t_{ON}$  donnée.

Dans le cadre de cette étude pour élaborer des films de Fe-O-N, nous avons choisi quatre valeurs de  $\tau_{mou}$  (-10 s, 100 s, 10 s et 1 s) pour améliorer le contrôle de la quantité d'oxygène injectée dans l'enceinte de pulvérisation. Par souci de simplicité et comme l'oxygène est assez réactif vis-à-vis du fer, nous avons utilisé un seul  $\tau_{des}$  pour contrôler la coupure de  $D(O_2)$ . Il a été fixé à 0,1 s afin d'obtenir une diminution brutale du débit d'oxygène.

Pour réaliser les films de Fe-O-N, les pulsations exponentielles sont utilisées avec une période constante de 45 s,  $D(O_2)_{max} = 3$  sccm,  $D(O_2)_{min} = 0$  sccm, quatre temps  $\tau_{mou}$  et cinq temps  $t_{ON}$  sont sélectionnés. Un aperçu des consignes de pulsations utilisées est montré à la figure 4.4 pour les deux valeurs limites du temps d'injection utilisée ( $t_{ON} = 10$  et 30 s). Pour un  $\tau_{mou} = 1$  s, la quantité d'oxygène introduite est la plus importante et la plus rapide car la pulsation est proche d'une pulsation rectangulaire. Inversement, les quantités d'oxygène introduites les plus faibles et les plus lentes sont obtenues pour un  $\tau_{mou} = -10$  s. Pour chaque  $\tau_{mou}$ , le temps d'injection  $t_{ON}$  est augmenté graduellement de 10 à 30 s, correspondant à un rapport cyclique,  $\alpha$ , évoluant de 0,22 à 0,67.

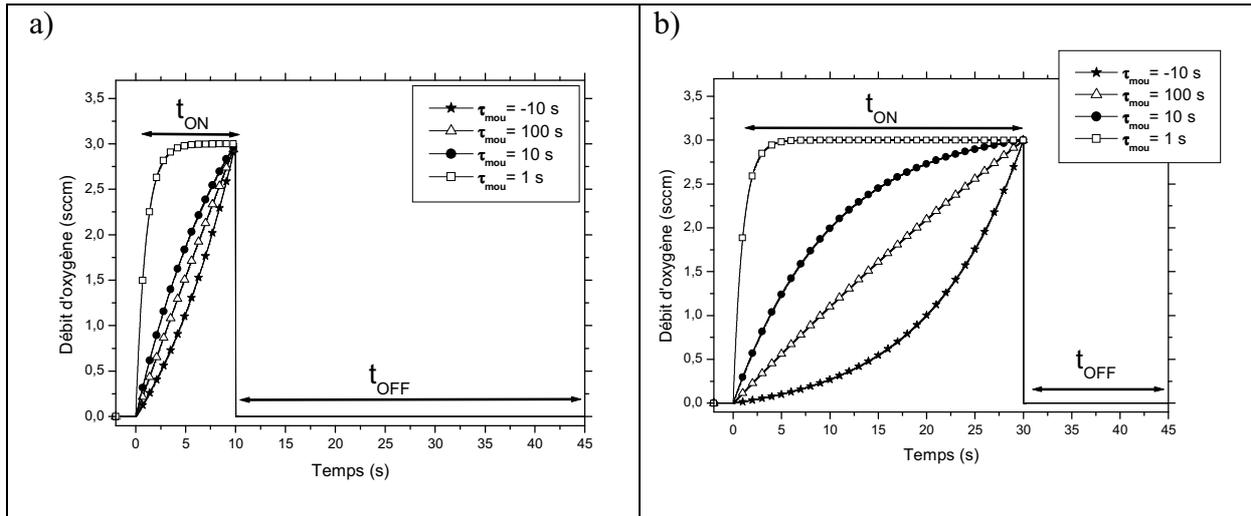


Figure 4.4 : Influence de  $\tau_{mou}$  sur la forme des pulsations du débit d'oxygène pour deux temps différents d'injection de l'oxygène ( $t_{ON}$ ) : a) 10 s et b) 30 s

La quantité d'oxygène introduite pendant une pulsation est définie comme l'aire représentée sous le pic et correspond donc à l'équation (où  $D(O_2)_{min} = 0$  sccm) :

$$Q^{té}(O_2) = \int_0^{t_{ON}} D(O_2)_{max} \times \frac{1 - e^{-t/\tau_{mou}}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} dt + \int_0^{t_{OFF}} D(O_2)_{max} \times \left( 1 - \frac{1 - e^{-t/\tau_{des}}}{1 - e^{-t_{OFF}/\tau_{des}}} \right) dt \quad (IV.4)$$

En raison de la diminution brutale du débit d'oxygène, nous négligeons le second terme de l'équation, en considérant nos conditions, la quantité d'oxygène introduite dans la chambre de dépôt par pulsation peut s'écrire :

$$Q^{té}(O_2) = \frac{D(O_2)_{max} \times t_{ON}}{1 - e^{-t_{ON}/\tau_{mou}}} - D(O_2) \times \tau_{mou} \quad (IV.5)$$

Les quantités pour chaque pulsation sont données au tableau 4.1. Le débit est converti en  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour obtenir une quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de pulvérisation par période en  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ .

Tableau 4.1 : Quantités d'oxygène calculées introduites pendant une pulsation ( $\times 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$ ) en fonction des paramètres de la pulsation (durée d'injection et forme de pulse)

$t_{ON}$ (s) \ $\tau_{mou}$ (s)	- 10 s	100 s	10 s	1 s
5 s	1,16	1,28	1,38	2,05
10 s	2,12	2,58	2,95	4,57
15 s	2,89	3,90	4,72	7,10
20 s	3,49	5,24	6,66	9,64
25 s	3,94	6,60	8,74	12,17
30 s	4,28	7,99	10,94	14,71
35 s	4,52	9,39	13,23	17,24
40 s	4,69	10,82	15,59	19,78
45 s	4,82	12,26	18,00	22,31

Dans ce tableau (4.1) seules les consignes correspondantes aux cellules blanches ont été testées. Les temps d'injection de l'oxygène varient entre 10 s et 30 s ; les autres n'ont pas été explorées pour les raisons suivantes :

- Inconvénients techniques ( $t_{ON} = 5 \text{ s}$ ) : ce temps est trop court par rapport aux capacités techniques de notre système
- Forte oxydation des films formés pour des temps d'injection plus importants pour la majorité des  $\tau_{mou}$ . Le temps  $t_{OFF}$  est trop court pour permettre à la cible de retrouver un état nitruré.

La figure 4.5 montre l'évolution de la quantité d'oxygène introduite par période en fonction du temps d'injection, la partie hachurée représente les points exploités. Rappelons également que la période est gardée constante à 45 s pour l'intégralité des films présentée dans ce chapitre.

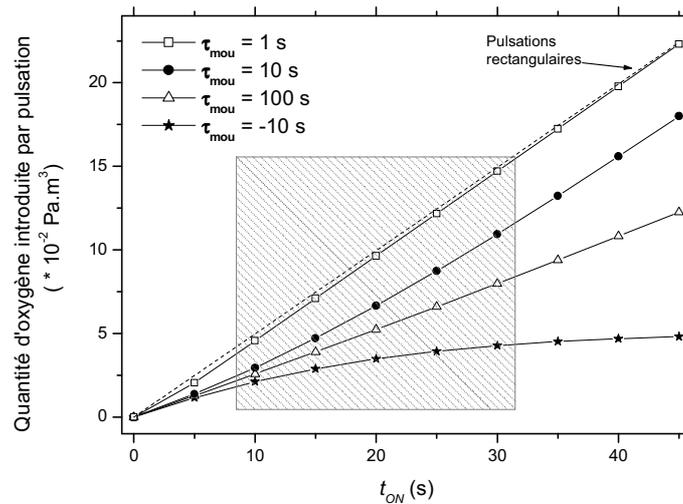


Figure 4.5 : Evolution de la quantité d'oxygène introduite par pulsation en fonction de la durée d'injection pour  $\tau_{mou} = 1$  s, 10 s, 100 s, et -10 s

Les films de Fe-O-N élaborés par ce procédé seront classés en quatre séries d'échantillons, chacune correspondant à une valeur de  $\tau_{mou}$  c'est-à-dire à un type de pulsation. Dans un but comparatif, nous utilisons aussi régulièrement la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte de dépôt au cours d'une pulsation comme paramètre important de ce procédé. Afin d'être plus clair et surtout moins répétitif, nous nommerons les dépôts réalisés avec le procédé RGPP de la manière suivante :  $P(\tau_{mou\_t_{ON}})$ . Par exemple le film déposé avec respectivement un  $\tau_{mou}$  et un  $t_{ON}$  de 10 s et 25 s comme paramètre de pulsation de l'oxygène sera noté  $P(10\_25)$ .

### 1.3. Les vitesses de dépôt

Pour chaque série caractérisée par une valeur de  $\tau_{mou}$ , la durée d'injection  $t_{ON}$  a été systématiquement modifiée de 10 s à 30 s. Rappelons que la période et le débit d'azote sont respectivement maintenus constants à 45 s et 8 sccm, les débits maximum et minimum d'oxygène sont fixés à 3 sccm et 0 sccm, seuls les paramètres  $\tau_{mou}$  et  $t_{ON}$  changent. Nous avons tracé l'influence de la durée d'injection de l'oxygène sur la vitesse de dépôt des films à la figure 4.6. Un premier examen de cette figure montre que la vitesse de dépôt évolue de manière monotone en fonction de  $t_{ON}$  pour les quatre séries d'échantillons. On n'observe aucune transition abrupte typique de phénomène d'hystérésis. Le procédé demeure donc

stable et présente des conditions favorables pour élaborer des films d'oxynitrides de fer. L'augmentation de  $t_{ON}$  de 10 s à 30 s montre clairement une diminution quasi linéaire de la vitesse de dépôt excepté pour la série  $\tau_{mou} = -10$  s. En revanche, dans ce domaine de  $t_{ON}$ , la vitesse de dépôt des films élaborés avec  $\tau_{mou} = -10$  s reste quasi constante. Cette série, tout particulièrement, devrait alors permettre de synthétiser des oxynitrides de fer à teneur variable en oxygène.

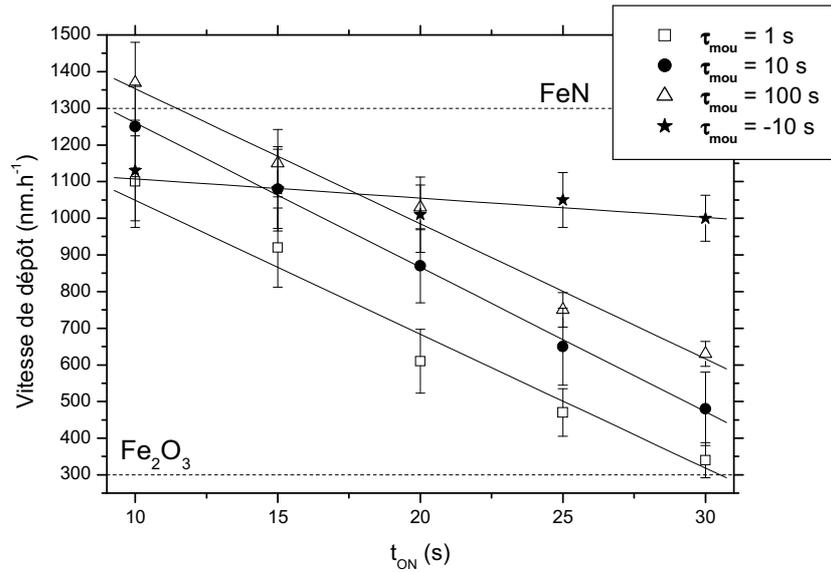


Figure 4.6 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction du  $t_{ON}$  pour les 4 pulsations

Pour des introductions plus rapides d'oxygène, correspondant aux trois séries avec  $\tau_{mou}$  positifs, les vitesses de dépôt diminuent régulièrement. Les faibles  $t_{ON}$  conduisent à des vitesses de dépôt relativement élevées, entre 1100 et 1400 nm.h<sup>-1</sup>, voisines de celle du nitrure FeN. Pour les quantités plus importantes d'oxygène, les vitesses de dépôts tendent vers des valeurs caractéristiques des oxydes de fer, environ 300 nm.h<sup>-1</sup> [23]. Dans ce cas, il y a une pollution complète de la cible de fer par l'oxygène, équivalente à celle obtenue dans le cas du système [Fe-Ar-O<sub>2</sub>]. Pour ces trois séries, quand  $t_{ON}$  augmente le temps d'empoisonnement de la cible devient plus long et le temps pour retourner à l'état nitruré est réduit et certainement pas suffisant pour désoxyder complètement la cible. Il est également intéressant de relever que pour une durée d'injection donnée la vitesse de dépôt augmente avec les valeurs de  $\tau_{mou}$  positives, autrement dit avec une diminution de la quantité d'oxygène introduite par pulsation.

Pour résumer, ces résultats prouvent que  $\tau_{mou}$  et  $t_{ON}$  sont deux paramètres qui offrent la possibilité de moduler le procédé de pulvérisation du fer dans un plasma réactif. Ce procédé

devrait permettre d'accéder à différentes structures et compositions des films de Fe-O-N en couches minces.

La partie suivante propose de caractériser les propriétés fondamentales des films de Fe-O-N obtenus avec l'introduction périodique d'oxygène. Les différentes analyses permettront de définir la morphologie, la composition chimique, la structure et l'environnement du fer dans ces films ainsi synthétisés, et de corréler ces propriétés fondamentales aux paramètres clés de ce procédé de pulvérisation réactive avec pulsations exponentielles du débit d'oxygène.

## **2. Propriétés fondamentales**

Les propriétés fondamentales des films de Fe-O-N déposés par le procédé avec pulsation du débit d'oxygène sont déterminées avec les mêmes techniques de caractérisation (Chapitre II) que celles utilisées pour les films obtenus avec le procédé conventionnel (Chapitre III).

### **2.1. La morphologie**

La morphologie des films de Fe-O-N et la périodicité des films multicouches sont étudiées par microscopie électronique en transmission. L'ensemble des dépôts est polycristallin. Les micrographies MET en sens transverse de l'échantillon  $P(-10\ 20)$  en champ clair et en champ sombre sont présentées sur la figure 4.7. Ces images MET montrent une structure colonnaire du film multicouches, on observe la continuité des colonnes au travers des multicouches. La croissance colonnaire, malgré la morphologie multicouches, a été observée à plusieurs reprises sur des revêtements obtenus par pulvérisation magnétron sur les films de TiN/Ti(C, N) [24] ou de TiAlN/CrN [25] par exemple.

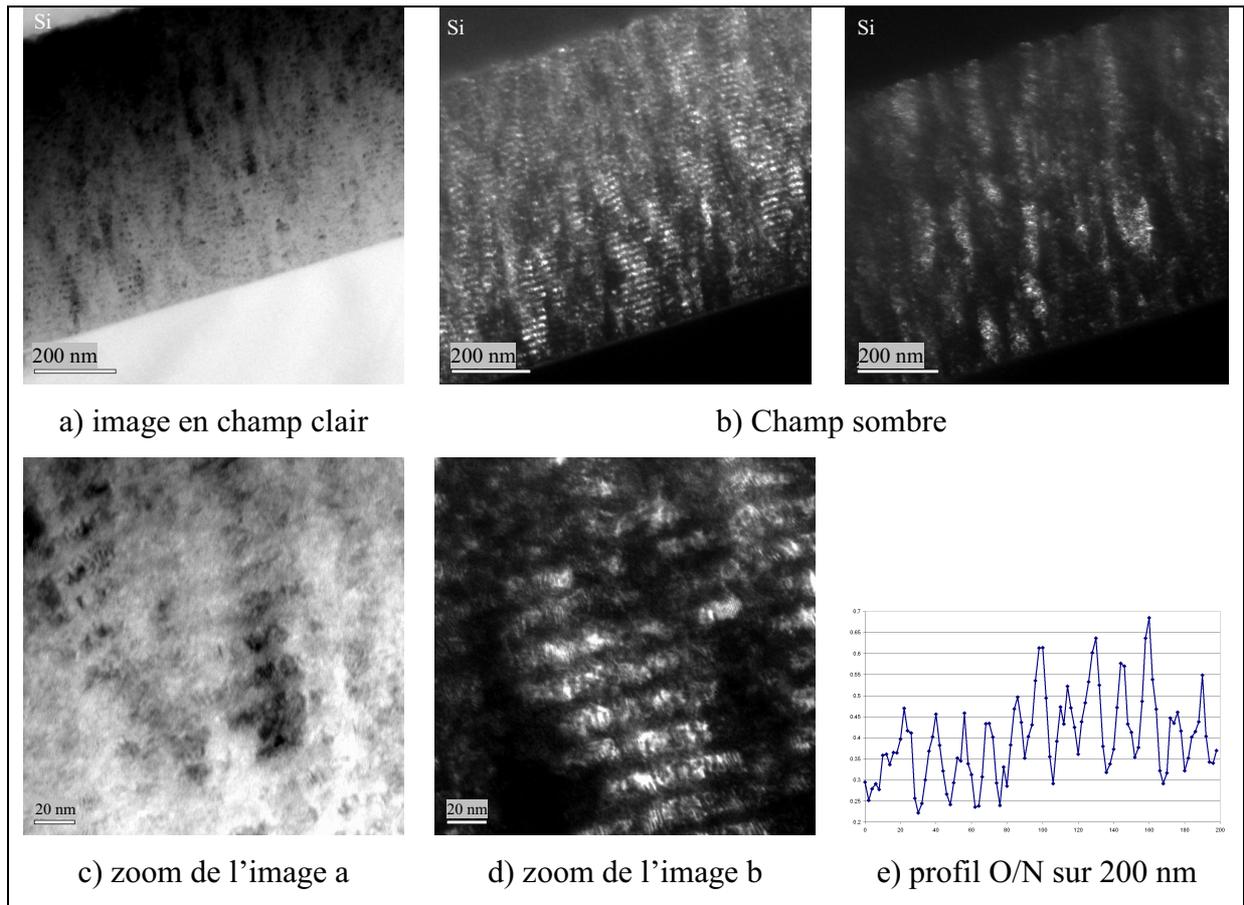


Figure 4.7 : Micrographies MET du film  $P(-10\_20)$  et profil du rapport O/N par EELS  
(EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy)

La période d'une bicouche du films  $P(-10\_20)$ , est d'environ 17 nm. Les travaux de Parreira et al. [19] montrent que le procédé de pulvérisation du tungstène avec pulsation du débit d'oxygène peut conduire à la formation de multicouches oxyde/métal. En effet, en pulvérisant du tungstène et en pulsant l'oxygène, ils obtiennent une structure multicouches constituée de couches riches en oxygène et de couches pauvres en oxygène correspondant respectivement au temps de pulvérisation  $t_{ON}$  (mode de composé) et  $t_{OFF}$  (mode élémentaire). Cette structure multicouches résulte très probablement d'une vitesse de dépôt trop élevée en regard de la période de pulsation. De la même manière, les couches les plus riches en oxygène du dépôt  $P(-10\_20)$  sont déposées pendant le temps de pulvérisation  $t_{ON}$  et celles riches en azote pendant le temps  $t_{OFF}$ . L'évolution du rapport des concentrations O/N a été effectuée sur la tranche de l'échantillon et sur une distance de  $200 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ , soit environ 15 périodes (Figure 4.7e). Les analyses EELS montrent une variation importante du rapport O/N entre 0,25 et 0,65. Il est important de remarquer que toutes les couches contiennent à la fois de

l'azote et de l'oxygène. Il s'agit donc d'un revêtement multicouches oxynitride de fer / oxynitride de fer à teneurs variables en non métal.

Pour conforter les observations MET et les résultats obtenus par EELS, le film *P(-10\_20)* a également été caractérisé par SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) avec un faisceau d'ions de césium. Le profil des signaux SIMS de l'azote et de l'oxygène en fonction de l'épaisseur est représenté à la figure 4.8. Cette analyse met en évidence les multicouches avec des couches riches et des couches pauvres en oxygène. Les évolutions des signaux des éléments non métalliques sont en opposition de phase. A partir de ce profil, l'épaisseur d'une période estimée à 14 nm est similaire à celle mesurée sur les images MET.

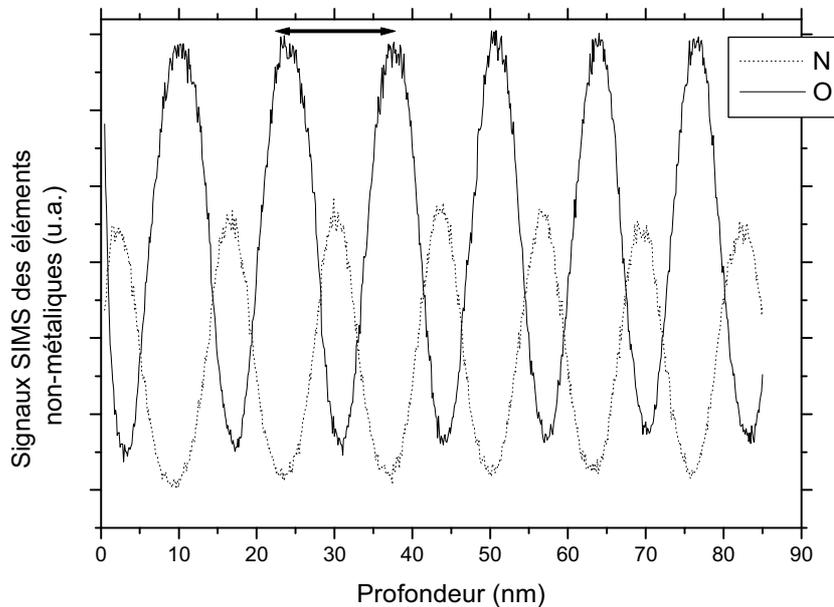


Figure 4.8 : Evolution des signaux SIMS en azote et en oxygène en fonction de la profondeur dans le films *P(-10\_20)*

Le dépôt *P(-10\_10)* a également été analysé par MET et ses micrographies sont exposées à la figure 4.9. En première observation, nous constatons que le type de microstructure est sensiblement identique pour les deux films de la série  $\tau_{mou} = -10$  s. Nous retrouvons un revêtement multicouches avec une microstructure colonnaire. Les photographies en champ clair comme en champ sombre aux différents grossissements mettent en évidence les multicouches avec une période d'environ 15 nm. Logiquement, étant donné

les vitesses de dépôt quasi constantes dans cette série, les périodicités des deux films sont proches. Avec nos résultats, il est difficile d'estimer l'épaisseur de chacune des couches. Toutefois, il est vraisemblable que la couche riche en oxygène soit plus fine dans le film réalisé avec le plus faible  $t_{ON}$ .

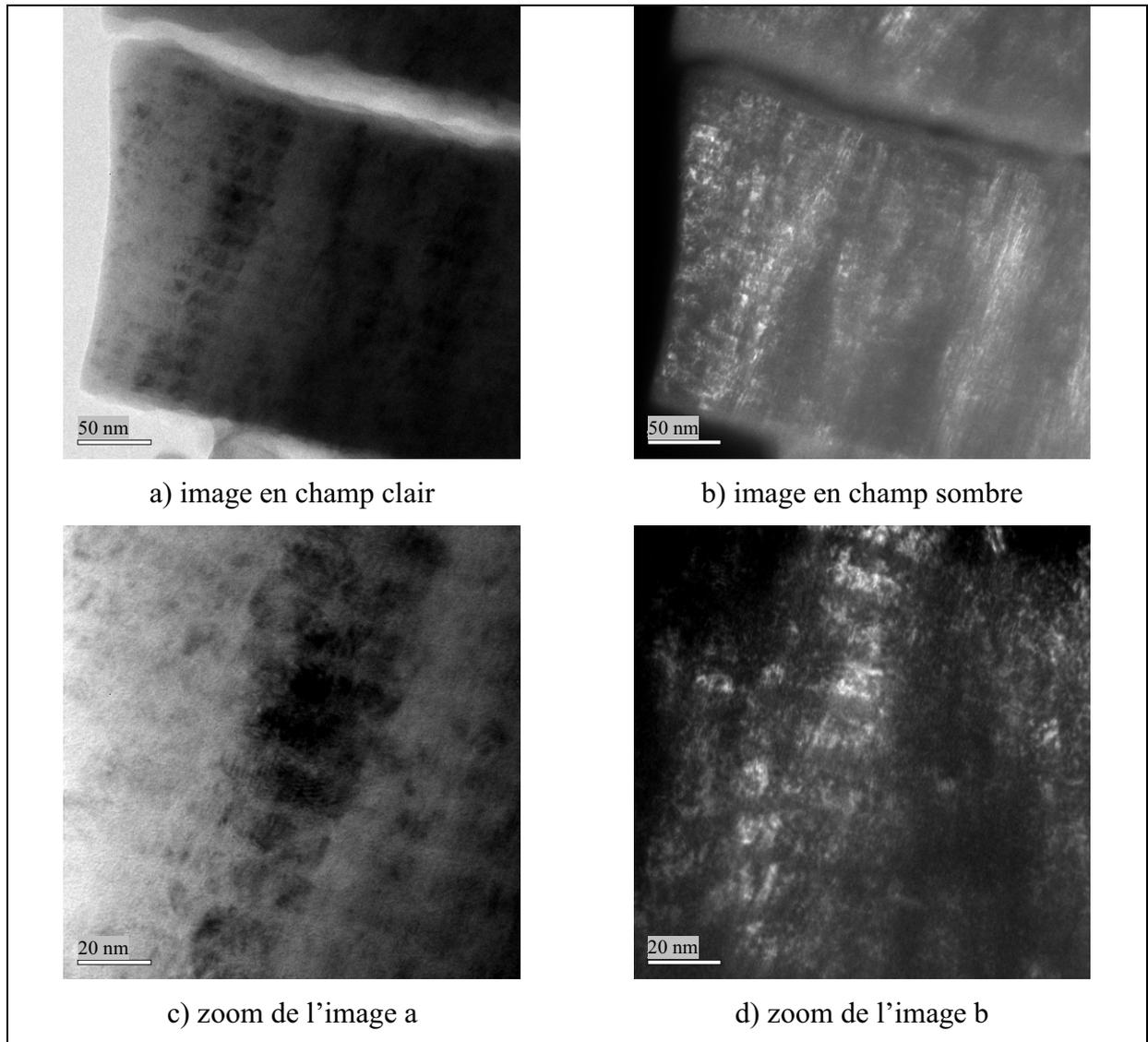


Figure 4.9 : Micrographies MET du film P(-10\_10)

Dans le but d'observer l'évolution de la morphologie des dépôts en fonction du type d'introduction de l'oxygène ( $\tau_{mou}$ ) en gardant la durée d'ouverture ( $t_{ON}$ ) constante nous avons choisi d'observer les dépôts P(10\_10) et P(1\_10). Les figures 4.10 et 4.11 présentent les micrographies en champ sombre et en champ clair de la tranche de ces deux films de Fe-O-N

déposés sur silicium. Si la présence de multicouches pour le dépôt  $P(10\_10)$  est évidente avec des couches nettement marquées, elle l'est beaucoup moins pour le dépôt  $P(1\_10)$ .

La morphologie de l'échantillon  $P(10\_10)$  est comparable à celle des films de la série  $\tau_{mou} = -10$  s : une croissance colonnaire et une structure multicouche. L'épaisseur d'une période est d'environ 20 nm ; supérieure à celle du film réalisé avec une introduction de l'oxygène plus lente ce qui est en accord avec les vitesses de dépôt.

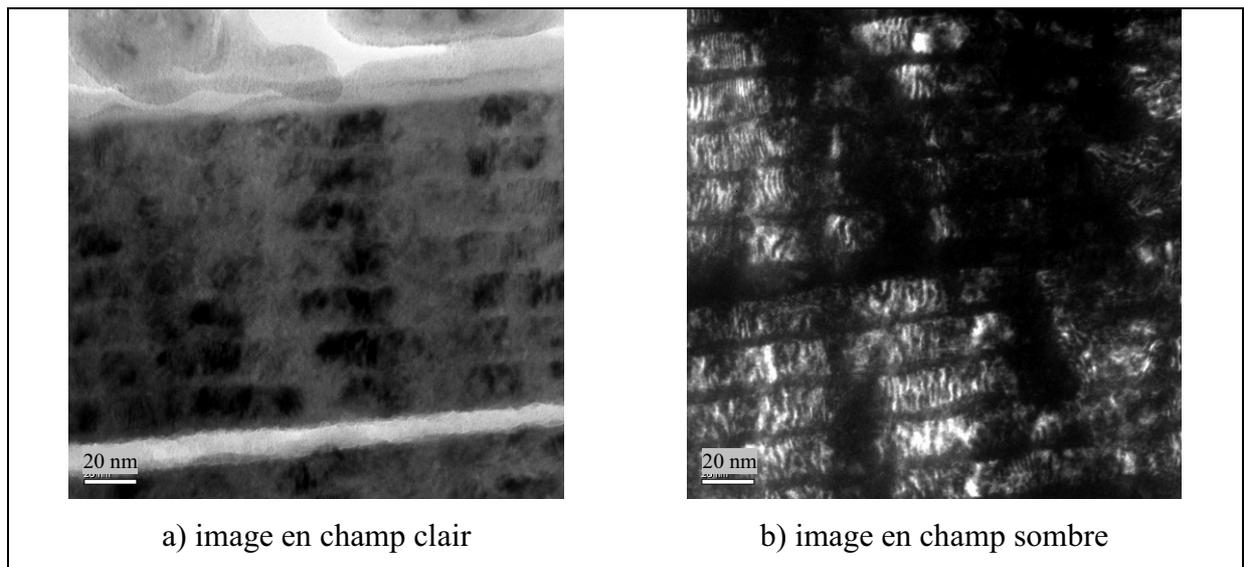


Figure 4.10 : Micrographies MET du film  $P(10\_10)$

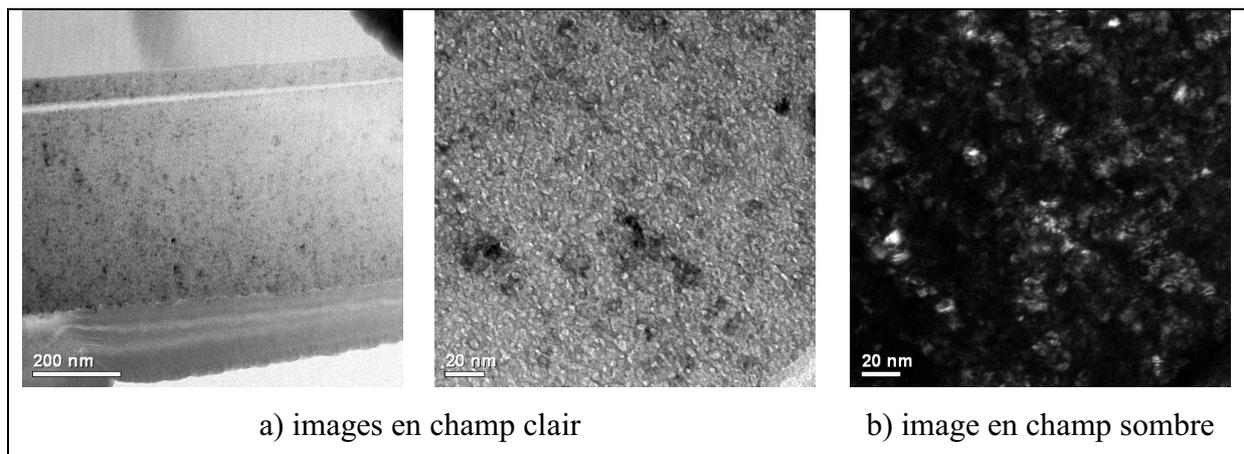


Figure 4.11 : Micrographies MET du film  $P(1\_10)$

La morphologie du dépôt  $P(1_{-}10)$  (figure 4.11) est différente de celle des autres films observée auparavant. Nous ne distinguons plus ni les colonnes ni les multicouches du film. Si elle existe, cette microstructure multicouches est nettement moins marquée que dans les films précédents. Ce revêtement est constitué de petites cristallites dont la taille paraît être inférieure à 10 nm. Il semble qu'avec une telle quantité d'oxygène introduite pendant une période on se situe à la limite de former des multicouches.

Le tableau 4.2 ci-dessous résume brièvement les analyses morphologiques effectuées par MET pour les films élaborés par le procédé RGPP. Connaissant la durée de la période de pulsation utilisée ( $t_{ON} + t_{OFF}$ ), il est possible de calculer l'épaisseur d'une période de la multicouche à partir de la vitesse de dépôt du film. Ces épaisseurs de bicouches calculées pour chaque film multicouches sont également comparées dans le tableau 4.2 avec celles mesurées à partir des observations MET.

Tableau 4.2 : Récapitulatif des morphologies observées par MET, des épaisseurs de périodes de multicouches calculées et mesurées

Films	$\tau_{mou}$ (s)	$t_{ON}$ (s)	$Q^{é}(O_2)/T$ ( $\times 10^{-2}$ Pa.m <sup>3</sup> )	Vitesse de dépôt (nm.h <sup>-1</sup> )	Epaisseur d'une période de multicouches		Morphologie
					calculée (nm)	mesurée (nm)	
$P(-10_{-}10)$	-10	10	2,1	1130	14	17	Multicouches colonnaires
$P(-10_{-}20)$	-10	20	3,5	1010	13	15	Multicouches colonnaires
$P(10_{-}10)$	10	10	3,0	1250	16	20	Multicouches colonnaires
$P(1_{-}10)$	1	10	4,6	1100	14	-	Monocouche non colonnaire

Les résultats montrent que l'épaisseur théorique calculée à partir du temps  $T$  et de la vitesse de dépôt sont en assez bon accord avec les valeurs mesurées sur les images MET. Pour ces films de Fe-O-N multicouches, il semblerait que la quantité d'oxygène introduite par période soit insuffisante pour maintenir le même état de pollution de la cible pendant toute la durée du  $t_{OFF}$ . Ainsi une seconde couche se forme et conduit à la synthèse d'un film multicouches. En revanche dès que cette quantité d'oxygène par période est suffisante alors le film semble adopter une morphologie monocouche et non colonnaire. Cette limite séparant les

films de Fe-O-N de morphologie monocouche ou multicouches semble correspondre à des valeurs de  $Q^{t\acute{e}}(O_2)$  de l'ordre de  $4.10^{-2}$  -  $4,5.10^{-2}$  Pa.m<sup>3</sup> par pulsation.

Comme perspective, nous envisageons d'observer la morphologie de films réalisés avec une quantité d'oxygène  $Q^{t\acute{e}}(O_2)/T$  similaire à celle injectée pour le dépôt  $P(1\_10)$  mais introduite de façon plus lente, par exemple le dépôt  $P(10\_15)$ , et également d'analyser des films élaborés avec des quantités d'oxygène plus importantes pour vérifier l'absence de multicouches.

## **2.2. La composition chimique**

La composition chimique globale des films élaborés sur silicium par le procédé RGPP a été déterminée par microsonde de Castaing et par spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford. L'ensemble des résultats est affiché à la figure 4.12 sur un diagramme ternaire. A première vue, nous constatons que les résultats obtenus par RBS et EPMA sont faiblement décalés les uns par rapport aux autres pour les films les plus pauvres en oxygène. En effet, les valeurs acquises par EPMA montrent des teneurs en fer un peu plus faibles et des teneurs en non métaux un peu plus élevées que celles résultantes des analyses RBS. Toutefois, quelle que soit la technique utilisée pour évaluer la composition chimique, il est important de souligner que ce procédé avec pulsation du débit d'oxygène permet d'accéder à une large gamme de compositions en comparaison de ce que nous avons obtenu avec le procédé conventionnel. Notons qu'aucune trace d'éléments mineurs n'a été détectée (seuil de détection environ 1 %), les films réalisés sont donc constitués exclusivement de fer, d'azote et d'oxygène.

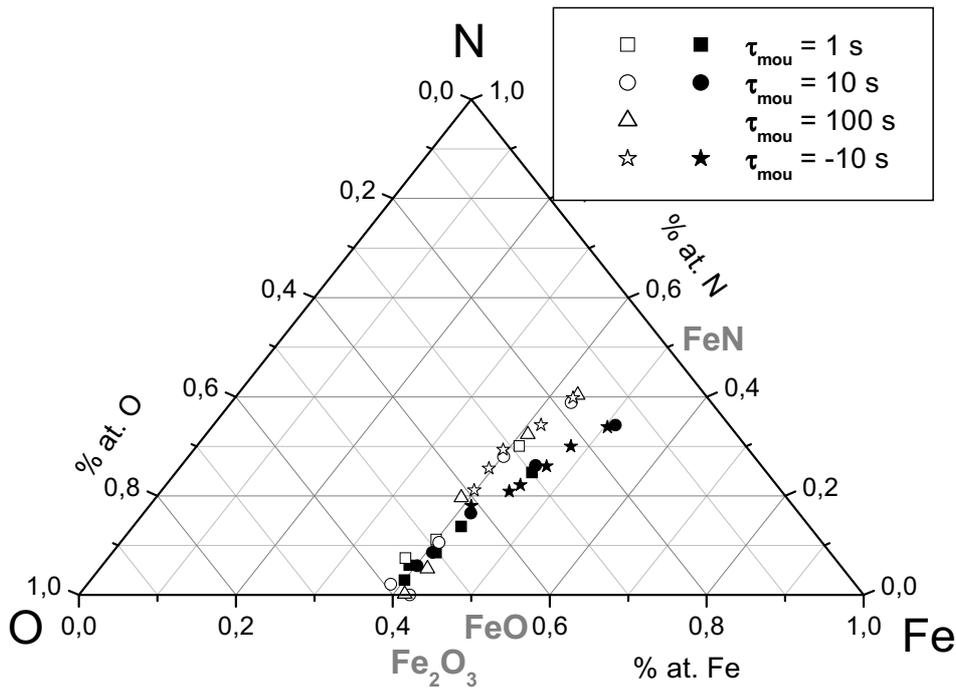


Figure 4.12 : Composition chimique des films de Fe-O-N élaborés par le procédé RGPP ; en noir résultats obtenus par RBS et en blanc ceux obtenus par microsonde de Castaing

De manière générale, lorsque la quantité d'oxygène introduite dans la chambre de pulvérisation augmente, la teneur en fer dans le film diminue légèrement et la concentration atomique en oxygène augmente jusqu'à environ 60 %. Cette croissance est corrélée principalement à la diminution du taux d'azote. Cette observation est valable pour toutes les séries en fonction de la durée d'injection de l'oxygène  $t_{ON}$  (figure 4.13). Remarquons également qu'aucun film élaboré dans cette partie de l'étude ne possède moins de 14 % atomique d'oxygène. Pour les séries avec  $\tau_{mou}$  positif on observe l'oxydation relativement rapide des films quand  $t_{ON}$  augmente, et la concentration en azote diminue jusqu'à 3 % at. Ce résultat est contraire à celui obtenu pour la série  $\tau_{mou} = -10$  s où tous les films contiennent des teneurs importantes des trois éléments Fe, O et N.

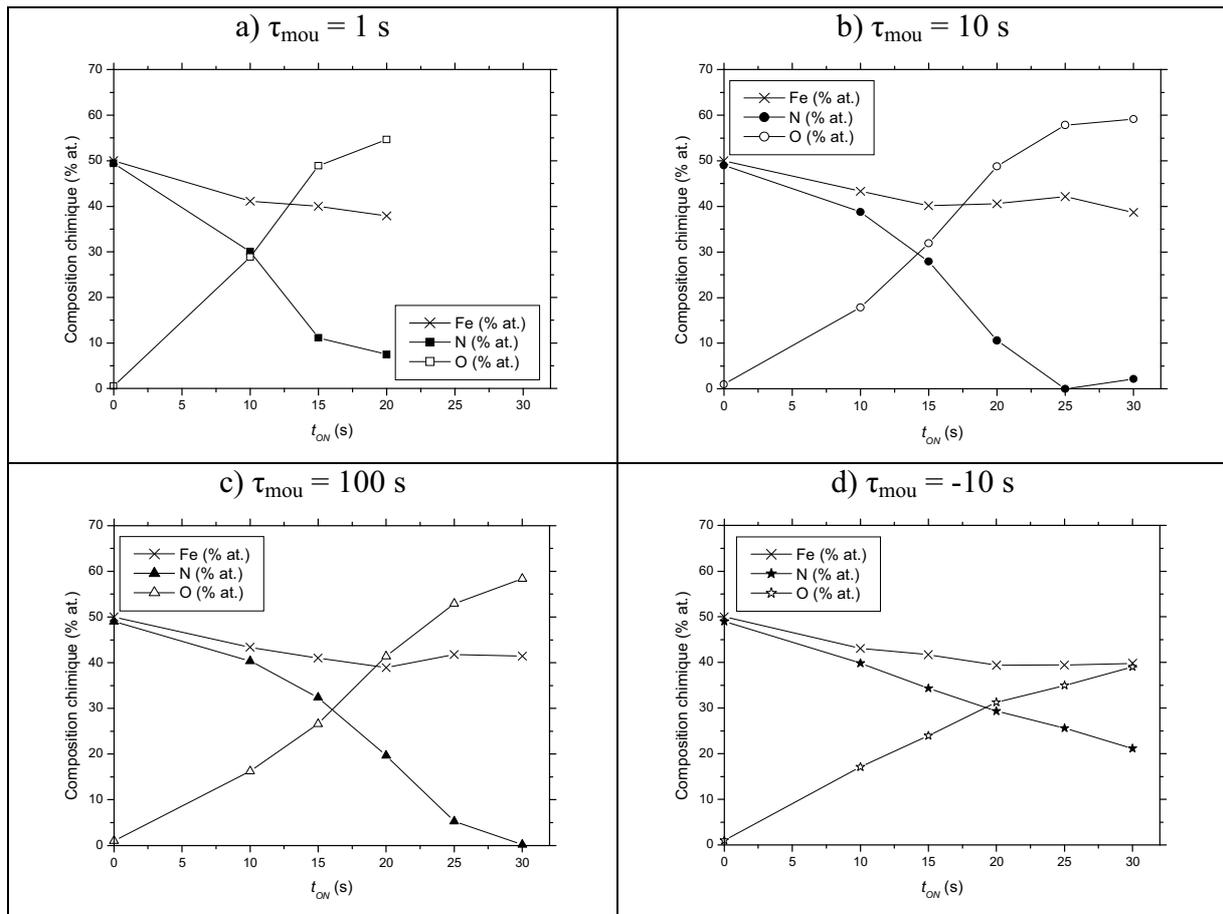


Figure 4.13 : Evolution des concentrations mesurées par microsonde électronique en fer (x), en azote (symboles noirs) et en oxygène (symboles vides) en fonction du  $t_{ON}$  pour les quatre séries de films de Fe-O-N obtenus par RGPP

La RBS étant mieux adaptée que l'EPMA pour quantifier les éléments légers tels que l'azote et l'oxygène, pour la suite de ces travaux nous prendrons en considération uniquement les valeurs tirées des analyses RBS. Même si ce choix nous oblige à négliger la série  $\tau_{mou} = 100$  s et nous empêche donc de proposer une formule chimique pour les échantillons de cette série.

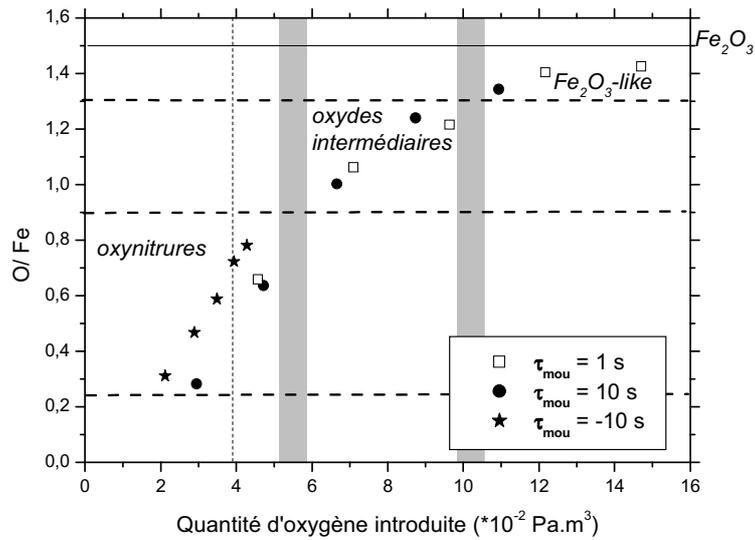


Figure 4.14 : Evolution du rapport atomique O/Fe en fonction de la quantité d'oxygène introduite par pulsation dans l'enceinte

La figure 4.14 montre l'évolution du rapport de la concentration atomique d'oxygène sur celle de fer en fonction de la quantité d'oxygène introduite par période (45 s). De plus, la limite supposée entre les films multicouches de morphologie colonnaire et les films monocouche non colonnaire y est représentée par une ligne verticale en pointillée. A partir de ces premiers résultats sur les films de Fe-O-N synthétisés par RGPP, cette représentation permet de classer les films en trois catégories :

- La première catégorie est relative aux films présentant un rapport atomique O/Fe compris entre 0,2 et 0,8 ; ils sont réalisés avec une quantité d'oxygène introduite par pulsation inférieure à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$ . Dans ce cas, la somme des teneurs en oxygène et en azote avoisine 50 % at. suggérant ainsi une formule chimique de la forme :  $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{N}_{1-y}$  comme pour le seul film d'oxynitride obtenu par pulvérisation réactive conventionnel (cf. Chapitre III 2.1.1).
- La seconde catégorie correspond à la gamme O/Fe de 1 à 1,3. Ils sont obtenus pour des quantités d'oxygène comprises entre  $5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa.m}^3$  et  $0,1 \text{ Pa.m}^3$ . Ces films contiennent déjà beaucoup d'oxygène, ils sont donc plus proches des oxydes et sont nommés les oxyde-like intermédiaires notés  $\text{Fe}_x(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_3$ . Rappelons qu'ils renferment une quantité non négligeable d'azote : entre 16,5 et 8,5 % atomique.

- La dernière catégorie réunit les revêtements montrant un rapport O/Fe supérieur à 1,3. Pour ces films proches de la composition  $Fe_2O_3$  et nommés hématite-like, nous proposons d'écrire la formule chimique sous la forme :  $Fe_x(O_yN_{1-y})_3$ .

Le tableau 4.3 recense les valeurs de composition chimique des films ainsi que leur formule chimique déduite. Les films de Fe-O-N sont classés par ordre croissant de teneur en oxygène de manière à mettre en évidence les trois catégories de revêtements et comparer avec les  $Q^{té}(O_2)$  injectées par période.

Tableau 4.3 : Composition chimique (RBS) et formule chimique des films de Fe-O-N (RGPP) obtenus pour différents  $\tau_{mou}$ ,  $t_{ON}$  et  $Q^{té}(O_2)/T$  (incertitude estimée à  $\pm 5\%$ )

$\tau_{mou}$ (s)	$t_{ON}$ (s)	$Q^{té}(O_2)/T$ ( $\times 10^{-2}$ Pa.m <sup>3</sup> )	Fe (% at.)	N (% at.)	O (% at.)	Formule chimique $Fe_xO_yN_z$	
10 s	10 s	2,95	51,3	34,3	14,5	$Fe_{1,05}O_{0,30}N_{0,70}$	Oxynitrides : $Fe_xO_yN_{1-y}$
-10 s	10 s	2,12	50,4	33,9	15,7	$Fe_{1,02}O_{0,32}N_{0,68}$	
-10 s	15 s	2,89	47,7	30	22,3	$Fe_{0,91}O_{0,43}N_{0,57}$	
-10 s	20 s	3,49	46,6	26	27,4	$Fe_{0,87}O_{0,51}N_{0,49}$	
10 s	15 s	4,72	45,1	26,1	28,7	$Fe_{0,82}O_{0,52}N_{0,48}$	
1 s	10 s	4,57	45,4	24,7	29,9	$Fe_{0,83}O_{0,55}N_{0,45}$	
-10 s	25 s	3,94	45,2	22,2	32,7	$Fe_{0,82}O_{0,60}N_{0,40}$	
-10 s	30 s	4,28	44,4	20,9	34,7	$Fe_{0,80}O_{0,62}N_{0,37}$	
10 s	20 s	6,66	41,7	16,5	41,8	$Fe_{2,16}O_{2,15}N_{0,85}$	Oxyde-like intermédiaires : $Fe_x(O_yN_{1-y})_3$
1 s	15 s	7,10	41,8	13,8	44,4	$Fe_{2,15}O_{2,29}N_{0,71}$	
1 s	20 s	9,64	41,3	8,5	50,2	$Fe_{2,11}O_{2,57}N_{0,43}$	
10 s	25 s	8,74	40,8	8,6	50,6	$Fe_{2,08}O_{2,56}N_{0,44}$	
10 s	30 s	10,94	40,2	5,9	54	$Fe_{2,01}O_{2,70}N_{0,30}$	$Fe_2O_3$ -like : $Fe_x(O_yN_{1-y})_3$
1 s	25 s	12,17	39,1	6	54,9	$Fe_{1,93}O_{2,70}N_{0,30}$	
1 s	30 s	14,71	40	3	57	$Fe_{2,00}O_{2,85}N_{0,15}$	

Il apparaît une bonne corrélation entre la teneur en oxygène dans le film et la quantité d'O<sub>2</sub> introduite par période durant le procédé de pulvérisation RGPP. Pour ce système [Fe-Ar-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>], cette quantité semble être un paramètre important pour juger de l'aptitude à former un oxynitride de fer plutôt qu'un oxyde-like. De plus, si nous nous référons aux résultats précédents sur la morphologie, nous pouvons remarquer que tous les films de Fe-O-N de structure multicouches possèdent les plus faibles teneurs en oxygène. Parallèlement, les films de Fe-O-N de structure monocouche sembleraient contenir plus de 28 % d'atomes d'oxygène. Ainsi, dans ce système, ce paramètre  $Q^{té}(O_2)$  par période ne serait pas seulement intéressant sur le plan matériau pour prévoir la formation d'oxynitride plutôt qu'oxyde-like, mais il le serait également pour prévoir la microstructure multicouches ou monocouche.

Le système RGPP est un outil important avec lequel on peut synthétiser une large gamme d'oxynitrides de fer à concentrations variables en azote et en oxygène. Ce procédé a été utilisé avec succès pour atteindre tout un éventail de composition pour les oxynitrides de tantale entre les composés Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [17] ou encore pour les oxynitrides de titane [15] entre TiO<sub>2</sub> et TiN.

### **2.3. La structure cristallographique**

Les films des quatre séries d'échantillons préparés avec un temps d'injection d'oxygène variant de 10 s à 30 s ont été caractérisés par diffraction des rayons X en incidence rasante. Tout comme les résultats sur la composition chimique, ces clichés ont pu être classés en trois catégories. Les diffractogrammes sont présentés aux figures 4.15 à 4.17.

La figure 4.15 montre les clichés de diffraction relatifs aux échantillons contenant le moins d'oxygène, la catégorie des oxynitrides de fer Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>1-y</sub> révélée par les analyses RBS. Tous les diffractogrammes de cette figure possèdent un pic principal à environ 34°. De plus, nous remarquons une légère bosse proche de 58° pour les films les plus pauvres en oxygène de cette catégorie. Les positions de ces deux pics coïncident avec celle d'une structure cubique à faces centrées avec un paramètre de maille voisin de 0,45 nm. Ces pics pourraient être a priori attribués à la phase γ''-FeN type NaCl [26]. Toutefois n'oublions pas que ces films possèdent plus de 14 % atomique d'oxygène. A cette étape il n'existe aucune information sur la position de l'oxygène dans la structure. C'est pourquoi, il est impensable

d'écarter l'hypothèse d'un mélange  $\gamma''$ -FeN/FeO, d'autant plus que la présence de multicouches a été démontrée par MET pour certain de ces revêtements.

Il est important de rappeler que par pulvérisation réactive conventionnelle un oxynitride de fer monocouche ayant les mêmes caractéristiques cristallographiques (cfc avec  $a = 0,45$  nm) [27] a été élaboré. Son cliché DRX contenait plus de pics de diffraction et ils étaient mieux définis. Aussi, en pulvérisation conventionnelle en conditions réactives avec un débit d'azote de 8 sccm, le nitrure formé sans introduction d'oxygène est majoritairement de structure  $\gamma''$ -FeN et non  $\gamma'''$ -FeN. Pour finir, les analyses EELS tendent à montrer un film multicouches  $Fe_{x1}O_{y1}N_{z1}/Fe_{x2}O_{y2}N_{z2}$  à teneurs variables en non métal.

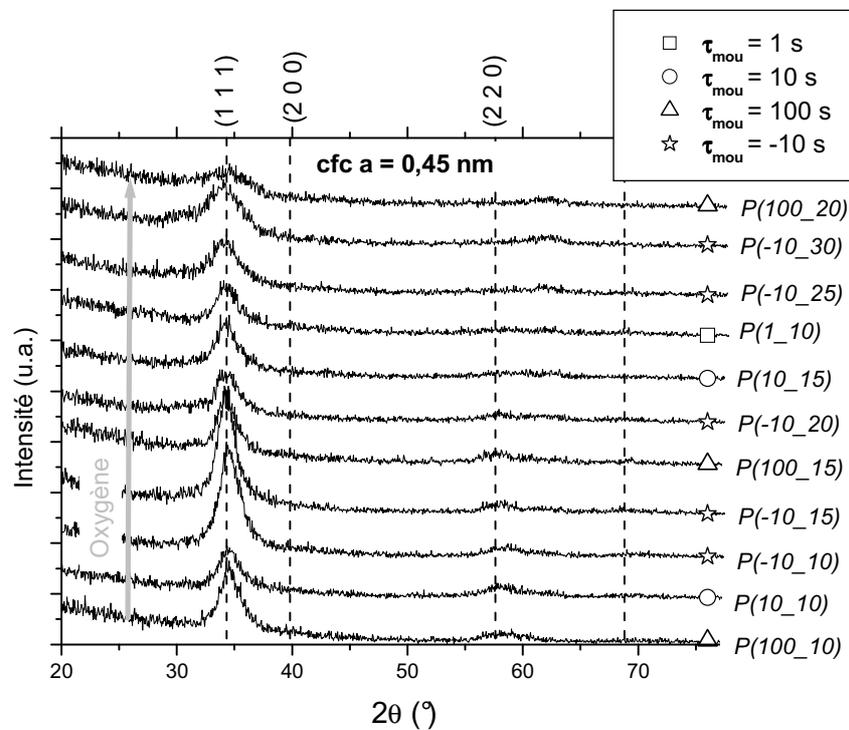


Figure 4.15 : Evolution des clichés de diffraction des films  $Fe_xN_{1-y}O_y$  élaborés par RGPP et présentant un pic majoritaire à  $34,3^\circ$

Alors que l'intensité du second pic (220), attribué à une structure cfc avec  $a = 0,45$  nm, décroît lorsque la quantité d'oxygène augmente, on voit apparaître un pic situé à environ  $62^\circ$ . En s'appuyant sur les travaux de Voogt et al. [28], nous pourrions attribuer ce dernier à la présence de FeO contenant de l'azote ( $a = 0,42(3)$  nm). En effet, ces auteurs obtiennent des films de wüstite-like (type FeO) avec un paramètre de maille de 0,425 nm, inférieur au

domaine d'une phase pure de  $Fe_{1-x}O$ . Ils expliquent cet écart par la substitution d'atomes d'oxygène par des atomes d'azote plus petits.

Par conséquent, à ce stade de l'étude nous supposons que ces films seraient constitués de monocouche ou de multicouches  $Fe_{x1}O_{y1}N_{z1}/Fe_{x2}O_{y2}N_{z2}$  à teneurs variables en éléments non métalliques de structure cfc type NaCl dans lesquelles il se produit une substitution partielle des atomes d'azote par des atomes d'oxygène (ou inversement une substitution des atomes d'oxygène par des atomes d'azote) dans l'une ou/et l'autre des deux couches. Précisons que ces revêtements sont formés avec le système RGPP pour chaque  $\tau_{mou}$  avec de faibles  $t_{ON}$ .

Lorsque des quantités d'oxygène plus importantes sont introduites, la teneur en oxygène dans le film augmente et la structure évolue (figure 4.16). Il s'agit de la seconde catégorie de films mise en évidence à partir des compositions chimiques. Le pic à  $34^\circ$  disparaît et d'autres apparaissent. Malheureusement ceux-ci n'ont pas pu être attribués à une phase. En effet le système Fe-O-N possède un grand nombre d'oxydes et nitrures de fer et les pics présents peuvent être attribués à divers oxydes (magnétite, maghémite, hématite...). Ces films minces, nommés oxyde-like intermédiaires, contiennent jusqu'à 17 % atomique d'azote. Notons que la série  $\tau_{mou} = - 10$  s ne permet pas de réaliser ce type de revêtements avec un  $t_{ON}$  inférieur ou égal à 30 s.

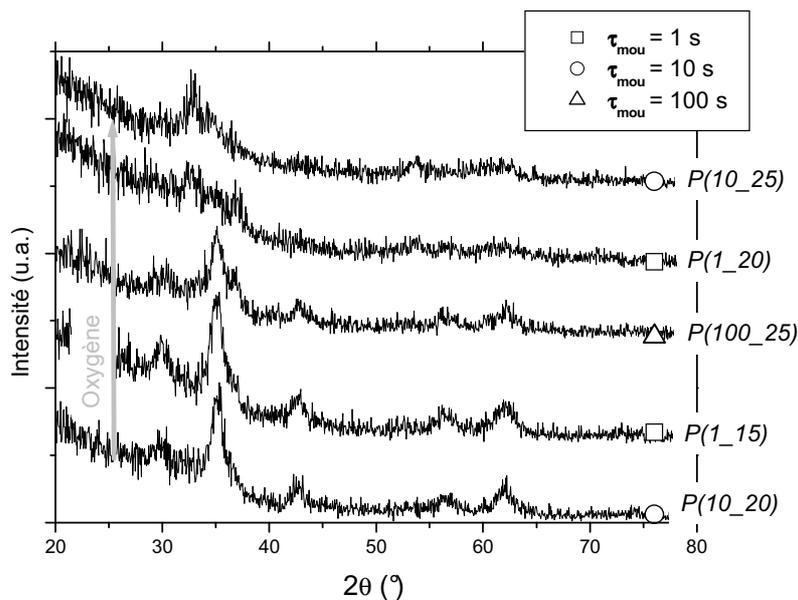


Figure 4.16 : Diffractogrammes X des films d'oxyde-like intermédiaires élaborés par RGPP

La dernière classe des films élaborés par RGPP, correspond aux hémate-like. Leur diffractogramme est exposé à la figure 4.17. La DRX permet de déterminer précisément la structure de ce type de films. Rappelons qu'ils renferment entre 3 et 6 % atomique d'azote. Ces films sont réalisés avec des  $t_{ON}$  importants et avec les  $\tau_{mou}$  de 10 s et 1 s c'est-à-dire ceux qui permettent d'introduire les plus grandes quantités d'oxygène par période. Les positions de leurs pics de diffraction correspondent à celles de l'oxyde  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Les pics sont décalés par rapport à ceux de la fiche JCPDS indiquant ainsi une augmentation du paramètre de maille liée aux contraintes ou à l'insertion d'azote.

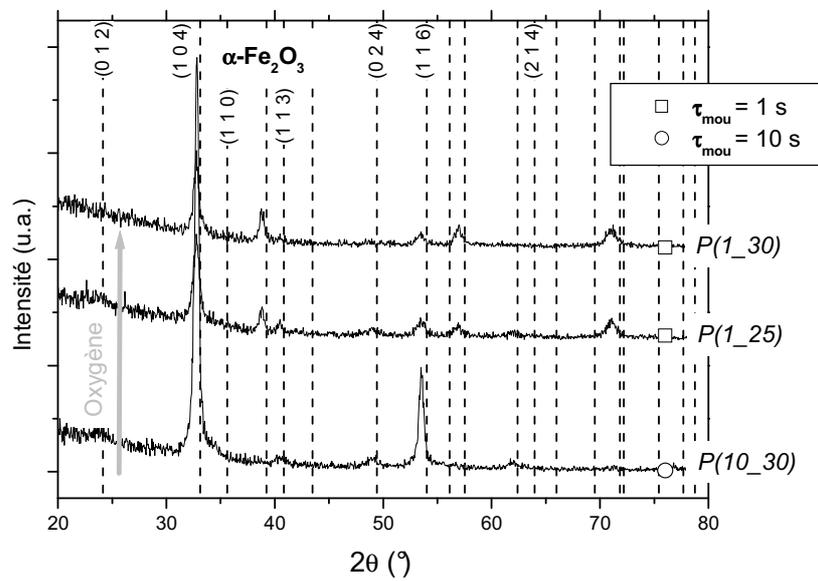


Figure 4.17 : Diffractogrammes des films d'hématite-like synthétisés par RGPP

Les analyses par DRX corroborent les résultats RBS. Le découpage proposé est similaire à celui proposé à partir des compositions chimiques. Avec l'augmentation de la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte nous observons tout d'abord la formation de films d'oxynitrides de fer de structure cfc, puis la synthèse de films d'oxyde-like intermédiaires de structure non définie et enfin la préparation de films d'hématite-like.

## **2.4. L'environnement chimique du fer**

L'environnement chimique des atomes de fer dans les films élaborés par le procédé RGPP a été étudié. La série  $\tau_{mou} = -10$  s a été analysé par spectroscopie Mössbauer en transmission et la série  $\tau_{mou} = 10$  s par spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion (CEMS). Les spectres Mössbauer ont été ajustés en tenant compte de l'introduction de l'oxygène dans la chambre de dépôt à partir des résultats précédents. Rappelons que les films sont préparés avec débit d'azote fixé à 8 sccm, débit conduisant à la formation de  $\gamma''$ -FeN principalement lorsqu'il n'y a pas d'introduction d'oxygène.

### ***2.4.1. Etude de la série $\tau_{mou} = -10$ s***

Sur la figure 4.18 apparaît les spectres expérimentaux des analyses par spectroscopie Mössbauer en transmission ainsi que les composantes des ajustements réalisés pour chaque film de la série  $\tau_{mou} = -10$  s avec  $t_{ON}$  variant de 10 s à 30 s. Les valeurs des paramètres de chacune des composantes, permettant d'aboutir à un bon accord entre les données expérimentales et le modèle d'ajustement, sont recensées dans le tableau 4.4. Tous les films affichent des spectres paramagnétiques à température ambiante.

Les spectres des deux premiers échantillons de la série :  $P(-10_{10})$  et  $P(-10_{15})$  (figure 4.18a et 4.18b) sont décrits avec deux singulets et des doublets quadripolaires. Les paramètres hyperfins obtenus sont proches de ceux des composantes utilisées pour modéliser le spectre expérimental du film d'oxynitride élaboré par le procédé conventionnel avec des débits d'azote et d'oxygène respectivement de 2 et 0,4 sccm (cf. tableau 3.4). Les deux singulets sont attribués aux deux nitrures de fer équiatomiques : les atomes de fer occupant alors soit la moitié des sites tétraédriques dans  $\gamma''$ -FeN (S1) type ZnS, soit la totalité des sites octaédriques dans  $\gamma'''$ -FeN (S2) type NaCl d'une structure cubique à faces centrées d'azote. En concordance avec les résultats du chapitre précédent (Chapitre III 2.1.4.2), l'origine des doublets (D1 et D2 pour le film  $P(-10_{10})$  et D1, D2 et D3 pour  $P(-10_{15})$ ) est liée aux atomes de fer dans des sites octaédriques avec des lacunes ou des substitutions de l'azote par des atomes d'oxygène [27]. La morphologie multicouches de ces films, par manque d'information sur la teneur en oxygène et en azote dans chacune des couches, ne permet pas d'utiliser une distribution binomiale pour modéliser le taux de chacune des contributions.

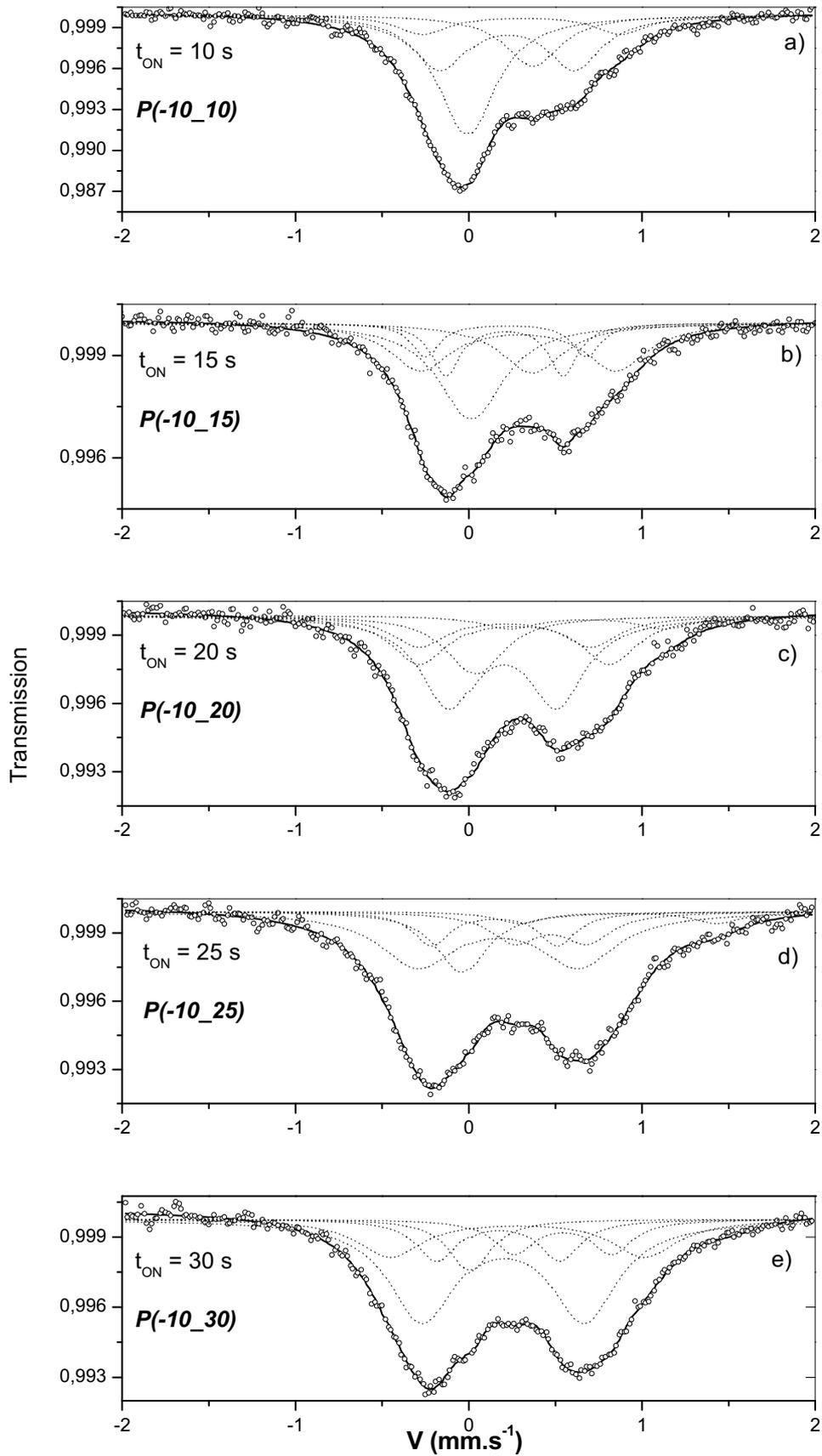


Figure 4.18 : Spectres Mössbauer à 300 K de la série  $\tau_{mou} = -10$  s où  $t_{ON}$  varie de 10 s à 30 s  
 ○○○ : spectres expérimentaux, ..... : composantes simulées, — : somme des composantes

Tableau 4.4 : Paramètres Mössbauer des films de la série  $\tau_{mou} = -10$  s à 300 K

Dépôt	$Q^{te}(O_2)/T$ ( $\times 10^{-2}$ Pa.m <sup>3</sup> )		$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0,01$ )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0,02$ )	$H$ (T) ( $\pm 0,5$ )	Phase	% mesuré ( $\pm 2$ )
P(-10_10)	2,1(2)	S1	0,11	-	-	$\gamma''$ -FeN	38
		S2	0,48	-	-	$\gamma'''$ -FeN	17
		D1	0,34	0,76	-	FeNO	33
		D2	0,42	1,11	-	FeNO	12
		$\delta_{moy} = 0,29$					
P(-10_15)	2,8(9)	S1	0,11	-	-	$\gamma''$ -FeN	26
		S2	0,48	-	-	$\gamma'''$ -FeN	16
		D1	0,32	0,66	-	FeNO	16
		D2	0,32	0,91	-	FeNO	10
		D3	0,41	1,11	-	FeNO	29
$\delta_{moy} = 0,31$							
P(-10_20)	3,4(9)	S1	0,15	-	-	$\gamma''$ -FeN	14
		D1	0,31	0,62	-	FeNO	42
		D2	0,33	0,93	-	FeNO	14
		D3	0,38	1,08	-	FeNO	23
		D4	0,79	0,9	-	FeO	6
$\delta_{moy} = 0,33$							
P(-10_25)	3,9(4)	S1	0,09	-	-	$\gamma''$ -FeN	10
		D1	0,27	0,73	-	FeNO	17
		D2	0,32	0,91	-	FeNO	28
		D3	0,40	1,13	-	FeNO	31
		D4	0,59	0,43	-	FeO	10
		D5	0,95	1,18	-	FeO	4
$\delta_{moy} = 0,36$							
P(-10_30)	4,2(8)	S1	0,09	-	-	$\gamma''$ -FeN	7
		D1	0,30	0,67	-	FeNO	29
		D2	0,35	1,02	-	FeNO	42
		D3	0,39	1,40	-	FeNO	14
		D4	0,59	0,35	-	FeO	7
		D5	0,95	1,28	-	FeO	4
$\delta_{moy} = 0,38$							

Dans cette série, lorsque le temps d'introduction de l'oxygène  $t_{ON}$  est supérieur ou égal à 20 secondes, les spectres Mössbauer sont retracés avec un seul singulet et des doublets. L'interprétation des composantes conduit à attribuer le singulet (S1) à la phase  $\gamma''$ -FeN. La contribution caractéristique du nitrure type NaCl n'intervient plus pour décrire le spectre expérimental. De plus, il est important de souligner que même si la contribution de  $\gamma''$ -FeN diminue avec le  $t_{ON}$  celle-ci est toujours présente. D'après ces observations, il semblerait que la structure multicouches ou monocouche du film renferme toujours du nitrure de fer et donc que la quantité d'oxygène introduite au cours d'une pulsation ne soit pas suffisante pour maintenir un état d'oxydation de la cible pendant le temps  $t_{OFF}$ . Néanmoins, il est à noter la présence de  $Fe_{1-x}O$  dans ces films, en effet l'existence de wüstite supposée à partir des analyses DRX dans les films d'oxynitrides réalisés avec les  $Q^{\text{é}}(O_2)$  plus importantes semble confirmée par spectrométrie Mössbauer.

Pour le dépôt  $P(-10\_20)$  (figure 4.18c), les trois doublets, D1, D2 et D3, sont alloués aux environnements décrits auparavant, avec des lacunes et des substitutions, issus de la phase  $\gamma'''$ -FeN, correspondant à de l'oxynitride de fer. En plus, nous faisons apparaître un doublet (D4) caractérisé par un déplacement isomérique de 0,79, par analogie avec les valeurs recensées dans « Mössbauer Spectroscopy » [29] et celles estimées pour la wüstite-like [28] ce doublet est attribué à la présence de FeO.

Enfin, les spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante des échantillons  $P(-10\_25)$  et  $P(-10\_30)$  sont reconstitués avec un singulet S1 caractéristique de  $\gamma''$ -FeN, trois doublets caractéristiques de l'oxynitride de fer et deux doublets caractéristiques de FeO (figure 3.18d et 3.18e). Ogale et al. [30] ont reporté des résultats similaires sur des films d'oxydes de fer déposés par évaporation. Ces auteurs ont utilisé deux doublets pour décrire la phase FeO désordonnée. Pour ces doublets, les valeurs publiées de  $\delta$  sont de  $0,516 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $0,93 \text{ mm.s}^{-1}$ , parallèlement celles de  $\Delta E_Q$  sont de  $0,447 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $1,106 \text{ mm.s}^{-1}$ . Ces valeurs semblent correspondre à celles déterminées pour les doublets D4 et D5 des films notés  $P(-10\_25)$  et  $P(-10\_30)$ . De plus l'interprétation de ces doublets confirme également la présence d'un large pic sur le cliché DRX dû à FeO mal cristallisé (cf. figure 4.15).

Il est intéressant de remarquer que, dans cette série  $\tau_{\text{mou}} = -10 \text{ s}$ , la nature des films évolue en fonction du  $t_{ON}$  mais ne change pas considérablement. Tous les échantillons sont paramagnétiques à température ambiante. Globalement, nous constatons que la proportion de

nitride de fer diminue au profit de celle de l'oxynitride de fer. Pour des  $t_{ON} \geq 20$  s les spectres Mössbauer sont ajustés sans la composante décrivant la présence de  $\gamma''$ -FeN mais avec celle(s) révélant la présence de traces d'oxyde FeO.

#### 2.4.2. Etude de la série $\tau_{mou} = 10$ s

Les spectres Mössbauer de la série  $\tau_{mou} = 10$  s enregistrés à 300 K sont montrés sur la figure 4.19. Les valeurs des paramètres hyperfins correspondants issus des ajustements proposés sont listées dans le tableau 4.5. Ils mettent en évidence la présence d'une phase paramagnétique à température ambiante pour les films préparés avec des temps d'injection d'oxygène ( $t_{ON}$ ) de 10 s et 15 secondes, puis l'existence d'une phase magnétique pour  $t_{ON} = 20$  s.

Deux singulets et deux doublets permettent de rendre compte du spectre de l'échantillon  $P(10\_10)$  (figure 4.19a). Après examen des déplacements isomériques, les deux premières contributions sont associées à du fer entouré d'atomes d'azote comme premier voisin. Le premier singulet (S1) est relié à un environnement tétraédrique d'azote,  $\gamma''$ -FeN type ZnS, et le second (S2) est représentatif d'un environnement octaédrique d'azote,  $\gamma'''$ -FeN type NaCl. En raison des similitudes des paramètres hyperfins des deux doublets avec les résultats précédents pour la série  $\tau_{mou} = -10$  s mais aussi pour l'échantillon d'oxynitride  $Fe_{1,06}O_{0,35}N_{0,65}$  obtenu par pulvérisation réactive conventionnelle [27], ils peuvent être affectés à différents environnements originaires de la phase  $\gamma'''$ -FeN. En effet, on peut considérer des sites octaédriques avec des lacunes ou plus ou moins d'atomes d'oxygène substituant des atomes d'azote. Le premier, D1, peut être alloué à la présence de lacune ou d'au moins un atome d'oxygène comme premier voisin du fer alors que le second, D2, en raison d'un  $\delta$  plus important, correspond à un environnement du fer plus riche en oxygène.

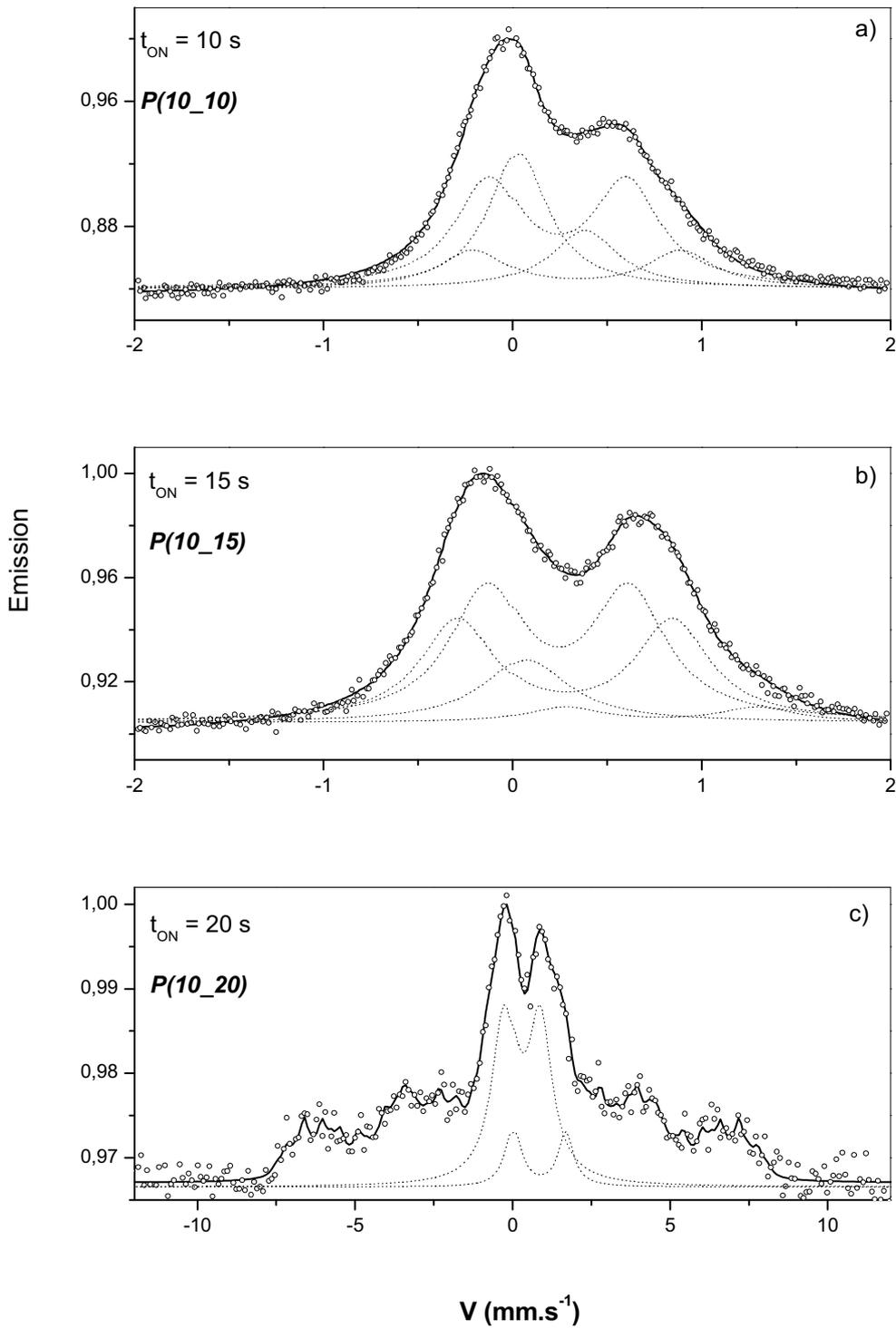


Figure 4.19 : Spectres CEMS à 300 K de la série  $\tau_{mou} = 10$  s où  $t_{ON}$  varie de 10 s à 20 s  
 oooo : spectres expérimentaux, ..... : composantes simulées, — : somme des composantes

Tableau 4.5 : Paramètres Mössbauer issus des ajustements proposés pour les films de la série  $\tau_{mou} = 10$  s à 300 K

Dépôt	$Q^t(O_2)/T$ ( $\times 10^{-2}$ Pa.m <sup>3</sup> )		$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0,01$ )	$\Delta E_Q$ (mm.s <sup>-1</sup> ) ( $\pm 0,02$ )	$H$ (T) ( $\pm 0,5$ )	Phase	% mesuré ( $\pm 2$ )
<i>P</i> (10_10)	2,9(5)	S1	0,13	-	-	$\gamma''$ -FeN	23
		S2	0,44	-	-	$\gamma'''$ -FeN	9
		D1	0,33	0,67	-	FeNO	49
		D2	0,42	1,07	-	FeNO	19
		$\delta_{moy} = 0,28$					
<i>P</i> (10_15)	4,7(2)	S1	0,16	-	-	$\gamma''$ -FeN	13
		D1	0,34	0,73	-	FeNO	46
		D2	0,38	1,12	-	FeNO	36
		D3	0,88	1,02	-	FeO	5
$\delta_{moy} = 0,36$							
<i>P</i> (10_20)	6,6(6)	D1	0,42	0,98	-	FeNO	29
		D2	0,85	1,86	-	FeO	9
		Dist.	0,42-0,34	-	48-12		62
$\delta_{moy} = 0,43$							

Concernant l'échantillon *P*(10\_15), le spectre théorique, constitué d'un singulet et de trois doublets, est en bon accord avec le spectre expérimental (figure 4.19b). Comme pour le film réalisé avec un temps d'introduction de l'oxygène plus court (*P*(10\_10)), la première contribution correspond à la phase cubique  $\gamma''$ -FeN. Relevons que le taux de nitrure de fer FeN ( $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN) dans ce film *P*(10\_15) est environ deux fois et demi moins important que dans le premier film *P*(10\_10). De plus, les déplacements isomériques des deux contributions suivantes D1 et D2 sont proches de ceux des deux doublets du film *P*(10\_10). Par conséquent, D1 peut être attribué à la présence de défauts lacunaires ou d'au moins un atome d'oxygène en substitution ; alors que D2 coïncide avec un environnement du fer plus riche en oxygène. Les valeurs de la dernière composante correspondent à l'oxyde FeO [29], la proportion de cette composante (FeO) est environ 5 %.

Finalement, le spectre du film  $P(10_{-}20)$  est inclus à la figure 4.19c, les paramètres hyperfins des composantes utilisées pour l'ajustement sont résumées dans le tableau 4.5. Pour obtenir un accord convenable entre le spectre expérimental et l'ajustement effectué, nous avons considéré deux doublets en plus d'une distribution de champ hyperfin corrélée à une distribution du déplacement isomérique, indiquant ainsi la coexistence de deux états : magnétique et paramagnétique. Au regard des valeurs des déplacements isomériques, le doublet D1 est alloué à la présence d'oxynitride de fer : des atomes de fer dans des sites octaédriques composés d'atomes d'azote et d'oxygène, puis le doublet paramagnétique D2 est assigné à la wüstite (FeO).

Les résultats obtenus pour la série  $\tau_{mou} = 10$  s montrent un changement très net des films lorsque  $t_{ON}$  passe de 15 s à 20 s. Ce changement est en parfait accord avec les résultats de composition chimique et de DRX qui suggèrent le passage de films d'oxynitrides à des films d'oxyde-like intermédiaires. En perspective, nous souhaitons analyser également des films d'hématite-like.

Nous avons choisi de superposer sur la figure 4.20 l'évolution du déplacement isomérique moyen de chaque spectre Mössbauer et celle du rapport atomique oxygène sur fer en fonction de  $t_{ON}$  pour les deux séries. Cette représentation souligne la concordance des résultats Mössbauer et des données sur la composition chimique. En effet, on note une augmentation graduelle du  $\delta$  moyen avec  $t_{ON}$  confirmant l'augmentation de la teneur en oxygène dans le film.

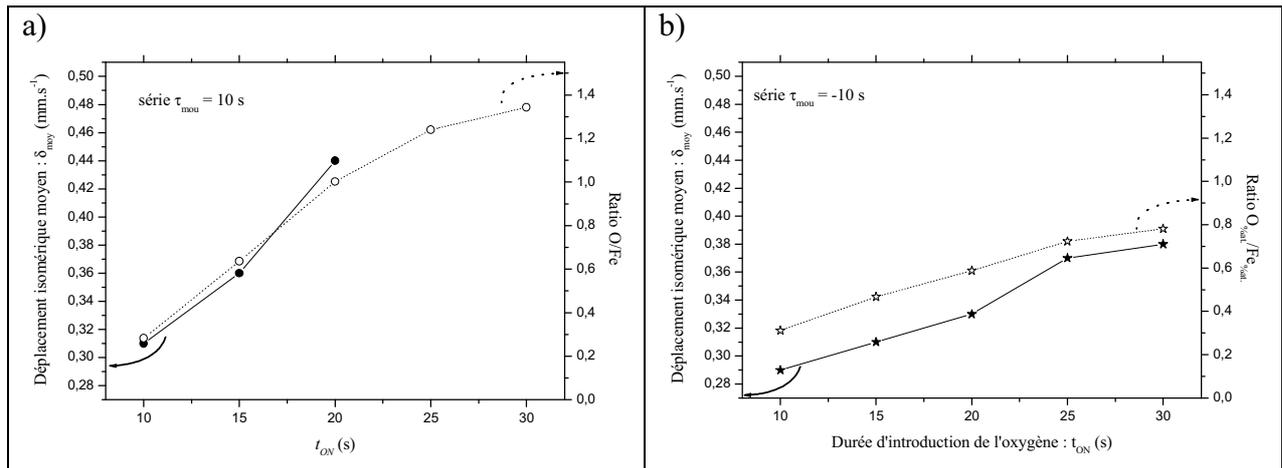


Figure 4.20 : Evolution de la valeur moyenne de  $\delta$  en parallèle à celle du rapport atomique O/Fe en fonction du  $t_{\text{ON}}$  pour a) la série  $\tau_{\text{mou}} = 10$  s et b)  $\tau_{\text{mou}} = -10$  s. Les symboles noirs et blancs représentent respectivement les déplacements isomériques moyens et le ratio O/Fe.

La figure 4.21 présente le taux d'oxynitrures de fer, contributions de FeNO, dans le film en fonction de la quantité d'oxygène introduite par pulsation. Les conclusions extraites des investigations par spectroscopie Mössbauer des deux séries d'échantillons y sont représentées. La proportion d'atomes de fer situés dans un octaèdre composé d'azote et d'oxygène augmente progressivement jusqu'à atteindre un maximum de 85 % avant de chuter à 29 %.

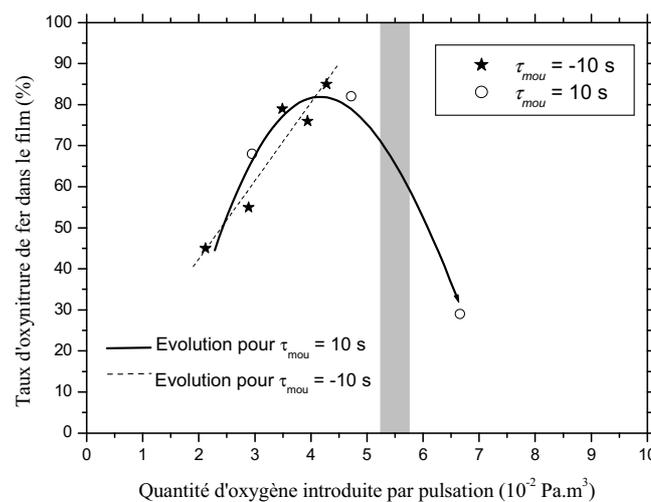


Figure 4.21 : Evolution du taux d'oxynitride de fer (contributions FeNO) dans les différents films élaborés par RGPP

Les composantes représentatives des nitrures diminuent au profit de celles des oxynitrures jusqu'à disparition de celle caractéristique de  $\gamma''$ -FeN. L'hypothèse de multicouches  $\gamma''$ -FeN/FeO peut être alors rejetée. Toutefois, il faut préciser qu'aucun film étudié est un oxynitride de fer pur, tous les échantillons possèdent une proportion de  $\gamma''$ -FeN et de  $\gamma''$ -FeN ou FeO. La transition déjà remarquée sur la composition et sur la structure entre les films d'oxynitrures et ceux d'oxyde-like intermédiaires se manifeste également sur ces analyses pour une quantité d'oxygène comprise entre  $5.10^{-2}$  et  $7.10^{-2}$  Pa.m<sup>3</sup> par pulsation. Par contre la différence de morphologie entre les films multicouches et monocouches n'apparaît pas sur les résultats obtenus sur l'environnement du fer.

En perspective, il serait intéressant d'étudier des films élaborés par pulvérisation en conditions réactives avec introduction périodique de l'oxygène selon des pulsations avec  $\tau_{mou} = -10$  s et  $t_{ON} > 30$  s pour essayer d'augmenter le taux d'oxynitride dans les films, et peut être supprimer la présence de nitrure  $\gamma''$ -FeN. Des analyses à basse température sont aussi à envisager afin d'obtenir davantage d'informations sur l'environnement du fer.

## **2.5. Synthèse sur les films de Fe-O-N élaborés par RGPP**

Comme les analyses par spectrométrie Mössbauer valident les résultats DRX et RBS pour les séries  $\tau_{mou} = -10$  s avec  $t_{ON}$  compris entre 10 s et 30 s et  $\tau_{mou} = 10$  s avec  $t_{ON}$  compris entre 10 s et 20 s, nous traçons la figure 4.22 même sans avoir les résultats de spectrométrie Mössbauer de tous les échantillons. Sur cette figure nous mettons en évidence les différents domaines de  $\tau_{mou}$  et  $t_{ON}$  conduisant à la formation des trois types matériaux. Toutefois, afin d'approfondir nos recherches, nous envisageons de confirmer les résultats des deux autres séries avec des analyses par spectrométrie Mössbauer.

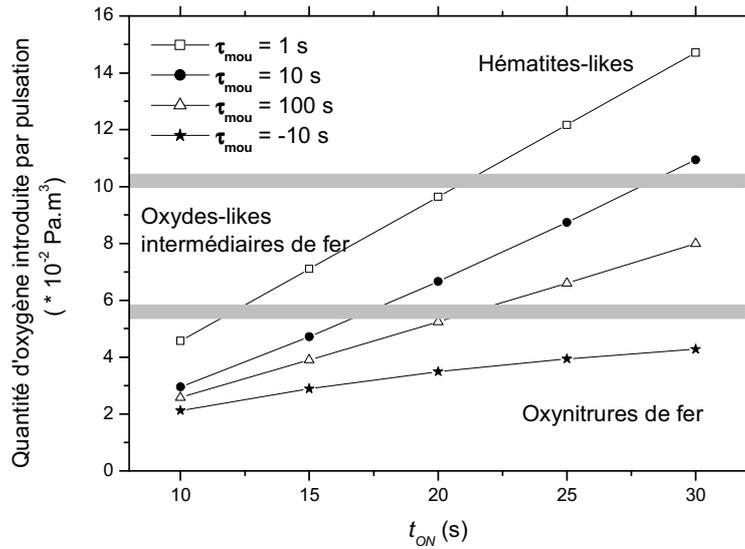


Figure 4.22 : Limites des domaines d'élaboration des oxynitrides, des oxyde-like intermédiaires et des hématite-like

Après l'analyse des diverses propriétés fondamentales, l'incorporation de l'oxygène dans les films obtenus dans ces conditions expérimentales apparaît comme étant une substitution des atomes d'azote ou comme une augmentation de la proportion d'oxyde dans le film en considérant les oxynitrides de fer par RGPP comme un matériau composite. On suppose à plus forte raison une combinaison de ces deux possibilités. Dans les deux cas, le pourcentage de liaisons ioniques Fe-O augmente pendant que le nombre de liaisons de Fe-N diminue. L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote le transfert de charge électronique du fer à l'oxygène est plus important que celui du fer à l'azote, par conséquent le taux d'ionicité croît influençant ainsi les propriétés fonctionnelles des films.

Nous nous destinons à étudier les propriétés des films des différents matériaux élaborés par le procédé RGPP en fonction des paramètres de dépôt, en particulier ceux caractéristiques de la pulsation du débit d'oxygène. La suite de ce chapitre porte sur les propriétés électriques et optiques des films obtenus par pulvérisation avec pulsation du débit d'oxygène et un débit d'azote constant.

### 3. Propriétés fonctionnelles

#### 3.1. Propriétés électriques

La résistivité électrique à température ambiante des films réalisés par le procédé RGPP a été estimée à partir des mesures quatre pointes. Comme pour les couches élaborées avec le procédé conventionnel, les plus résistives (la catégorie des dépôts d'hématite-like) n'ont pas pu être étudiées par notre appareillage. Les graphes de la figure 4.23 tracent l'évolution de cette propriété électrique en fonction des paramètres de dépôt, c'est-à-dire en fonction de  $Q^{té}(O_2)$  par période pour chacun des  $\tau_{mou}$  étudiés, et en fonction des paramètres du film, c'est-à-dire en fonction du rapport des teneurs en oxygène et en fer. Sur la figure 4.23a, on observe une augmentation progressive de la résistivité électrique avec celle de la quantité d'oxygène par pulsation et ce pour chaque série. Nous pouvons constater que pour des  $Q^{té}(O_2)$  équivalentes, la résistivité à température ambiante des films de la série  $\tau_{mou} = -10$  s semble légèrement supérieure aux autres.

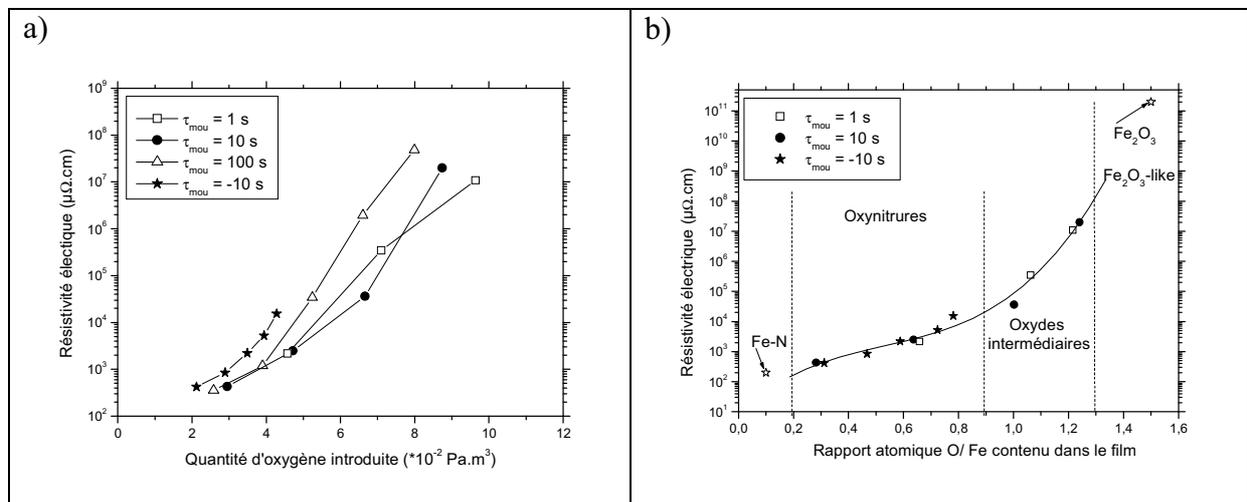


Figure 4.23 : Evolution de la résistivité électrique a) en fonction de la quantité d'oxygène introduite par période b) en fonction du rapport des concentrations en O sur Fe

La représentation de la résistivité électrique en fonction du rapport des concentrations atomiques moyennes en oxygène et en fer permet de mettre en évidence les trois catégories de revêtements déjà observées à partir des analyses sur les propriétés fondamentales ; à savoir :

les oxynitrides, les oxyde-like intermédiaires puis les hématite-like. Les valeurs obtenues pour le nitrure et l'oxyde de fer sont données à titre comparatif. Cet oxyde et ce nitrure ont été réalisés par pulvérisation réactive avec un gaz réactif par le procédé conventionnel. La résistivité électrique des films minces d'oxynitrides de fer élaboré par RGPP évolue sensiblement entre  $400 \mu\Omega.cm$  et  $15.10^3 \mu\Omega.cm$ , celle des films d'oxyde-like intermédiaires est comprise entre  $36.10^3 \mu\Omega.cm$  et  $20.10^6 \mu\Omega.cm$ , alors que celle des dépôts d'hématite-like n'a pu être mesurée en raison de leur trop grande résistivité.

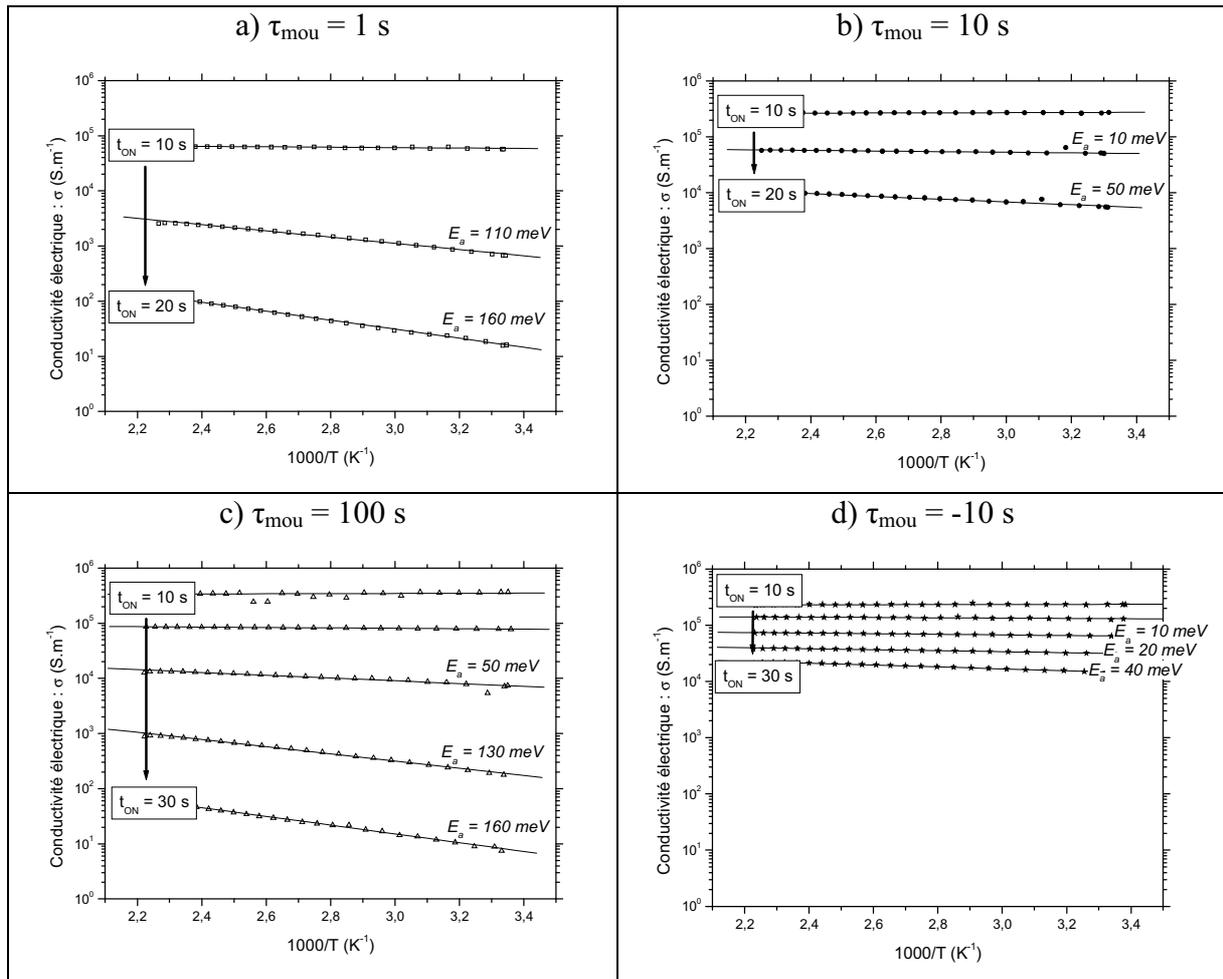


Figure 4.24 : Conductivité électrique en fonction de  $1000/T$  et estimation de l'énergie d'activation pour les quatre séries obtenues par RGPP

Pour déterminer le comportement électrique, le coefficient thermique de résistivité et l'énergie d'activation, la conductivité électrique des films a été mesurée en fonction de la température. Les résultats de ces analyses sont montrés à la figure 4.24. Pour chaque série, on

observe une augmentation de l'énergie d'activation avec  $t_{ON}$ , ce qui témoigne de l'augmentation du taux d'ionicté dans les films. Cette progression est particulièrement sensible pour la série  $\tau_{mou} = -10$  s (figure 4.24d). L'énergie d'activation a été calculée à partir de ces données et est inscrite sur chaque courbe. Naturellement, elle augmente avec la durée d'introduction de l'oxygène, jusqu'à environ 160 meV. Les films contenant le plus d'oxygène n'ayant pas pu être analysés, nous pouvons croire que l'énergie d'activation continue de progresser pour atteindre des valeurs proches de celles publiées pour des oxydes de fer de type  $Fe_2O_3$ , supérieur à 200 meV [31].

Les deux films contenant le moins d'oxygène  $P(100_{10})$  et  $P(10_{10})$  montrent un comportement métallique avec un coefficient thermique de résistivité respectivement de  $5.10^{-4} K^{-1}$  et  $3.10^{-4} K^{-1}$  ; alors que tous les autres films possèdent un comportement semi-conducteur, où la conductivité est augmenté par l'élévation de la température. Rappelons, qu'à l'exception des nitrures les films formés par pulvérisation réactive conventionnelle sont semi-conducteurs (Chapitre III 3.2.). Ce procédé RGPP permet alors d'accéder à des films d'oxynitrures de fer de type métallique et de type semi-conducteur. Ces résultats attestent que le matériau oxynitride offre des propriétés intermédiaires entre les nitrures (conducteurs métalliques) et les oxydes (isolants).

### **3.2. Les propriétés optiques**

Les propriétés optiques des films de Fe-O-N élaborés par le procédé RGPP sont particulièrement intéressantes à décrire. En effet, elles permettent de montrer une transition progressive des films opaques dans le visible à des couches rouges transparentes. Ce passage des films d'aspect complètement opposé est observé pour les trois séries étudiées exploitant un  $\tau_{mou}$  positif. Tandis que celle réalisée avec  $\tau_{mou} = -10$  s laisse apparaître une progression très sensible des constantes optiques telles que l'indice de réfraction ou le coefficient d'extinction en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans l'enceinte sans jamais devenir transparent. Les propriétés optiques des oxynitrures de fer sont étudiées à partir de films d'environ 500 nm d'épaisseur.

### 3.3.1. Couleur des films de Fe-O-N

La couleur des films déposés sur verre d'environ 500 nm d'épaisseur réalisés avec pulsation d'oxygène a également été étudiée. Les coordonnées chromatiques sont estimées dans le système  $CIEL^*a^*b^*$ , elles sont représentées sur les deux graphes de la figure 4.25. La brillance des films réalisés avec une faible quantité d'oxygène est supérieure à 70, ce paramètre,  $L^*$ , diminue avec la quantité d'oxygène introduite dans le dépôt pour atteindre un minimum, puis il remonte légèrement. Les revêtements d'oxyde-like intermédiaires affichent les plus faibles luminosités. Quoi qu'il en soit, l'ensemble des films possède une brillance élevée, supérieure à 55.

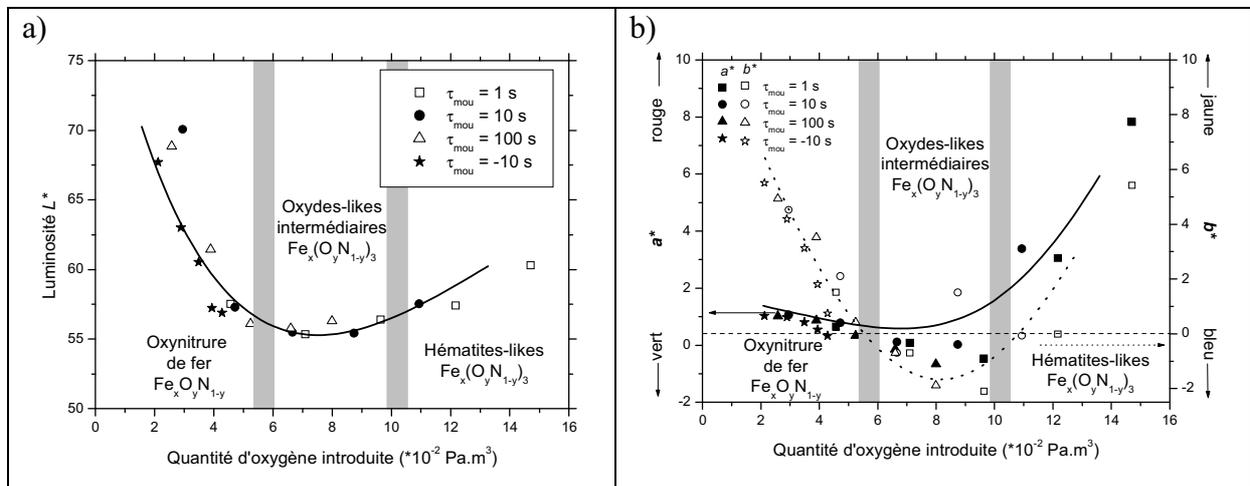


Figure 4.25 : Evolution de la couleur estimée dans le système de coordonnées  $CIEL^*a^*b^*$  des films déposés par RGPP en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans la chambre au cours d'une pulsation a) la luminosité et b) les coordonnées de chromaticité  $a^*$  et  $b^*$

La figure 4.25b montre l'influence de la quantité d'oxygène introduite sur les coordonnées  $a^*$  et  $b^*$  respectivement caractéristiques de la teinte vert-rouge et bleu-jaune. Pour les films d'oxynitrides de fer, nous pouvons constater que le paramètre  $b^*$  diminue avec la quantité d'oxygène, tout comme la brillance, alors que  $a^*$  reste quasi constant et compris entre 1 et 0. Ils présentent un aspect gris métallique. Comme précédemment observé pour les films de Fe-O-N élaborés par pulvérisation réactive conventionnelle [32], les films d'hématite-like ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ -like), obtenus avec des  $t_{ON}$  importants pour les séries  $\tau_{mou} = 10$  s et  $\tau_{mou} = 1$  s, sont d'apparence rouge-brun transparent. Ils voient leur paramètre  $a^*$  augmenter. Les films d'oxyde de fer,  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ , élaborés par « dip-coating » apparaissent également de

couleur rouge foncé [33]. Une fois encore, la catégorie des films intermédiaires affichent les plus faibles valeurs de  $a^*$  et  $b^*$ . L'introduction d'azote dans l'oxyde de fer fait diminuer à la fois la brillance et les coordonnées chromatiques.

### 3.3.2. Transmittances et gaps optiques

A la figure 4.26, nous montrons l'influence de la durée d'introduction de l'oxygène ( $t_{ON}$ ) sur la transmittance des films déposés sur verre, elle est mesurée pour les quatre séries d'échantillons entre 300 nm et 3300 nm. Le premier constat est que tous les films sont opaques pour des longueurs d'onde inférieures à 450 nm.

Sur les quatre graphes, il apparaît que la transmittance augmente avec  $t_{ON}$  pour toutes les séries, même si la hausse pour la série  $\tau_{mou} = -10$  s est très légère et n'est visible que dans l'infrarouge. Pour les  $\tau_{mou}$  égaux à 1 s, 10 s et 100 s, elle est nettement plus marquée dans le visible et dans l'infrarouge, on note également une diminution du seuil d'adsorption avec  $t_{ON}$ . La transmittance des films d'hématite-like augmente brutalement pour atteindre une transmittance supérieure à 60 % et présente des franges d'interférences typiques des films d'oxydes transparents. En accord avec les propriétés fondamentales, la transmittance des films de ces trois séries dévoile une transition graduelle entre un comportement de type nitrure et un de type oxyde. Ce genre de transition a été observé avec le procédé conventionnel [34] mais le procédé RGPP apporte un affinement dans la graduation de la transmittance pour les films obtenus avec des  $\tau_{mou}$  positifs et dominé par des oxydes. Finalement la transmittance des couches de la série  $\tau_{mou} = -10$  s est toujours inférieure à 10 % et présente un aspect métallique de type nitrure ou oxynitrure, ils possèdent moins de 35 % at. d'oxygène.

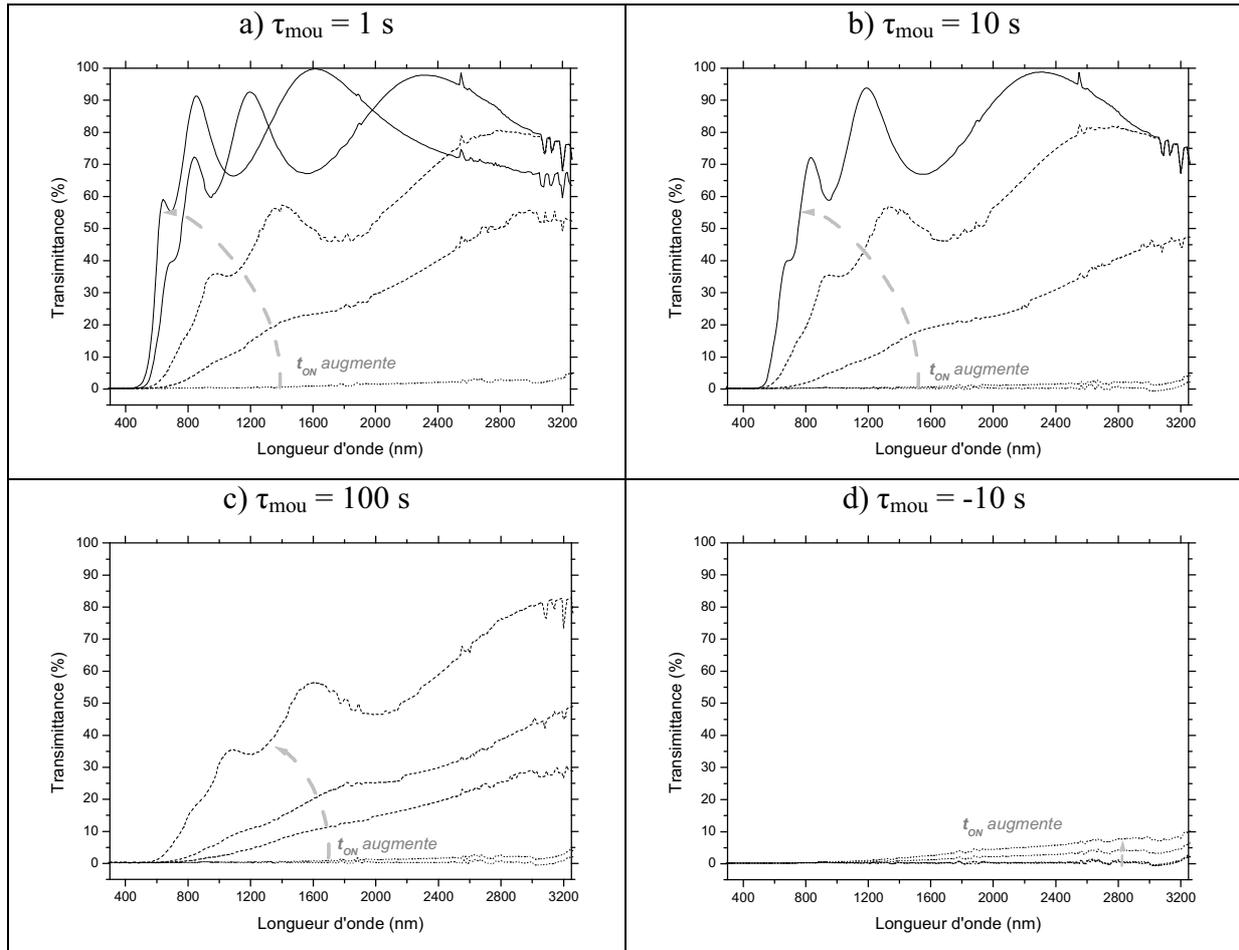


Figure 4.26 : Spectres de transmittance des films de Fe-O-N d'une épaisseur de 500 nm environ déposés sur verre par le procédé RGPP avec des pulsations exponentielles : a) série à  $\tau_{mou} = 1$  s, b) série à  $\tau_{mou} = 10$  s, c) série à  $\tau_{mou} = 100$  s, d) série à  $\tau_{mou} = -10$  s en traits continus les hématite-like, en tirets les oxyde-like et en pointillés les oxynitrures

De façon à repérer les trois catégories de films de Fe-O-N élaborés par le procédé RGPP avec  $\tau_{mou}$  et  $t_{ON}$  comme paramètres principaux, la transmittance des films à 633 nm a été représentée en fonction de la quantité d'oxygène introduite par pulsation et en fonction du rapport O/Fe sur la figure 4.27. Cette figure montre que la transmittance de ces films à 633 nm est constante pour les oxynitrures, inférieure à 1 %, puis augmente en fonction de la quantité d'oxygène introduite par période pour les films d'oxyde-like intermédiaires et d'hématite-like.

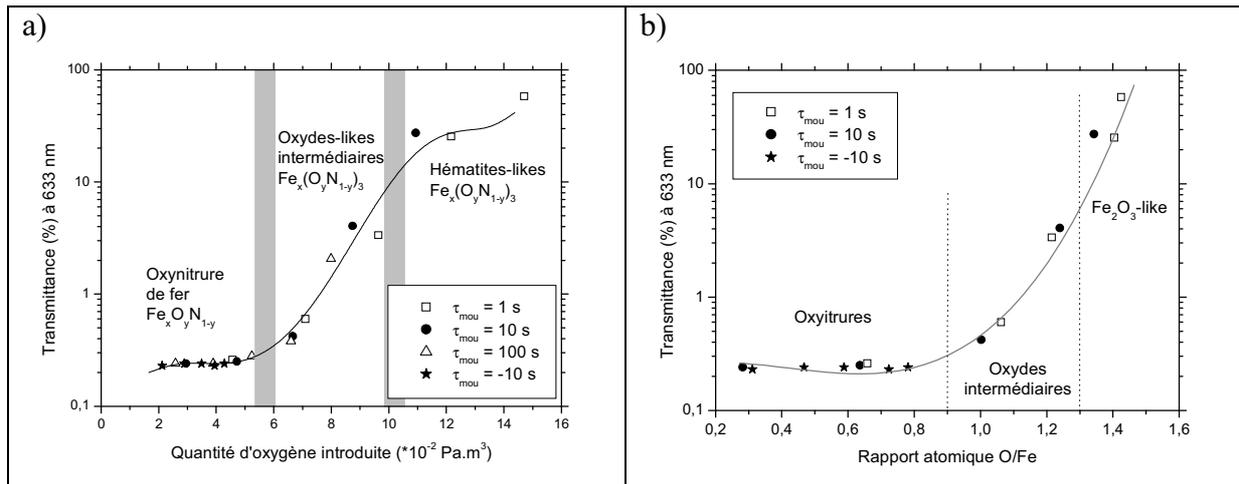


Figure 4.27 : Evolution de la transmittance à 633 nm des films de Fe-O-N a) en fonction de la quantité d'oxygène introduite par période b) en fonction du rapport des teneurs O/Fe

En exploitant les courbes de transmittance, les énergies de gap des couches minces transparentes de Fe-O-N, c'est-à-dire celles d'oxyde-like intermédiaires et d'hématite-like, ont été estimées en considérant une transition directe puis indirecte entre la bande valence et la bande de conduction. Leurs valeurs sont représentées sur la figure 4.28 en fonction de la quantité d'oxygène introduite par pulsation. Quel que soit le type de transition pris en compte, l'énergie de gap augmente avec la quantité d'oxygène incorporée dans les films puis semble se stabiliser pour les films de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -like.

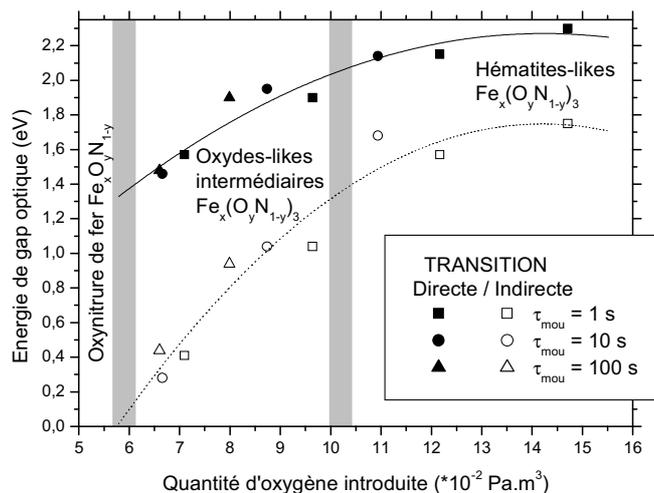


Figure 4.28 : Evolution de l'énergie du gap optique des films de Fe-O-N en fonction de la quantité d'oxygène introduite par pulsation : en noir en considérant une transition directe, en blanc en considérant une transition indirecte

Une fois de plus le procédé utilisant la pulsation du débit d'oxygène, en contrôlant la quantité d'oxygène introduite par période dans la chambre de dépôt, offre la possibilité d'accéder à des propriétés graduelles entre celles des nitrures et celles des oxydes. Comme cela a été souligné pour les films obtenus par pulvérisation réactive conventionnelle, ici aussi les gaps directs sont plus élevés que les gaps indirects. L'écart des énergies entre les deux types de transitions est plus important, de l'ordre de 1 eV, pour les films d'oxyde-like intermédiaires et il diminue légèrement avec la quantité d'oxygène. Pour les films d'hématite-like, la différence est voisine de 0,5 eV comme celle résultante des estimations faites par Yoko et al. pour des films de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  synthétisés par sol-gel [35].

### 3.3.3. Indices de réfraction et coefficients d'extinction

Les constantes optiques  $n$  et  $k$  ont été déduites des analyses d'ellipsométrie spectroscopique effectuées sur les échantillons sur silicium. La figure 4.29 est un exemple de fit réalisé. Le modèle utilisé, identique pour les deux procédés (CP et RGPP) c'est-à-dire considérant une couche de Fe-O-N et une couche de rugosité permet d'obtenir un bon accord entre les résultats expérimentaux et l'ajustement.

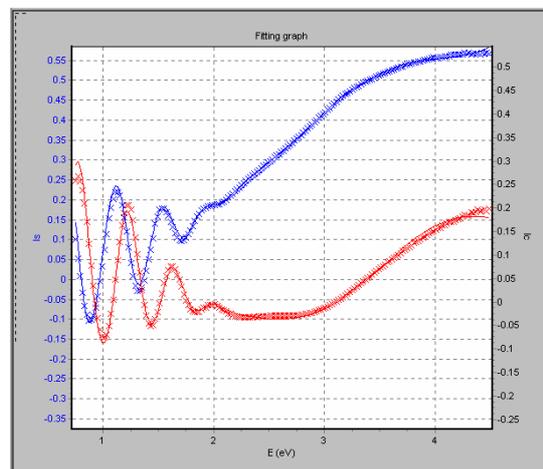


Figure 4.29 : Exemple d'ajustement des mesures (x) par ellipsométrie spectroscopique pour l'échantillon P(1\_20)

L'indice de réfraction des couches minces de Fe-O-N est représenté sur quatre graphes à la figure 4.30, chacun correspond à une série de pulsations exponentielles et met en évidence l'influence du paramètre  $t_{ON}$ . Comme pour la transmittance, on observe une

évolution de l'indice avec le temps d'introduction de l'oxygène jusqu'à un comportement typique de l'hématite pour les séries  $\tau_{mou}$  égal à 1 s ou 10 s, pendant que celle de la série  $\tau_{mou} = -10$  s est nettement plus discrète. Pour les films les plus pauvres en oxygène  $n$  augmente progressivement avec la longueur d'onde, l'indice de réfraction passe de 1,7 à 3,8 ( $P(10\_10)$ ). Tandis que pour les dépôts les plus riches en oxygène, dans un premier temps  $n$  augmente avec une oscillation, son maximum est obtenu pour une longueur d'onde d'environ 460 nm, soit une énergie de 2,7 eV, puis il diminue. Contrairement aux échantillons élaborés avec le procédé conventionnel, avec ces quatre séries on observe une réelle évolution progressive de cette variable.

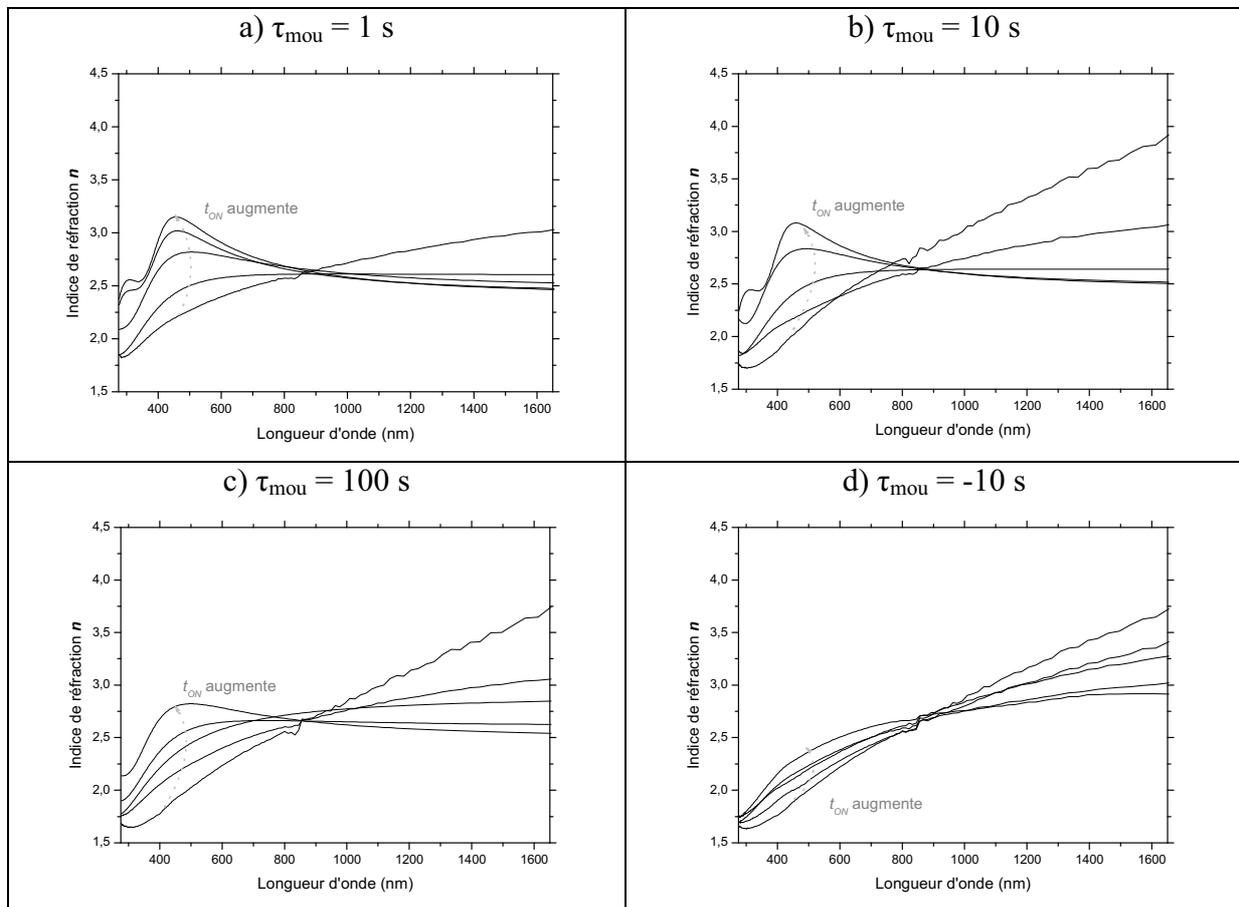


Figure 4.30 : Indice de réfraction  $n$  des films de Fe-O-N d'une épaisseur d'environ 500 nm déposés par le procédé RGPP avec des pulsations exponentielles : a) série à  $\tau_{mou} = 1$  s, b) série à  $\tau_{mou} = 10$  s, c) série à  $\tau_{mou} = 100$  s, d) série à  $\tau_{mou} = -10$  s

Le coefficient d'extinction des films de Fe-O-N effectués avec différentes valeurs de  $t_{ON}$  et de  $\tau_{mou}$  est exposé à la figure 4.31. Il est aussi affecté par l'incorporation de l'oxygène. Pour chaque  $\tau_{mou}$ ,  $k$  diminue avec la durée d'introduction de l'oxygène. Pour les  $t_{ON}$  élevés des

séries  $\tau_{mou} = 1$  et 10 s, le coefficient d'extinction tend vers zéro dans l'infrarouge (longueurs d'onde supérieures à 800 nm) indiquant que les films présentent des propriétés diélectriques. En parallèle pour les faibles  $t_{ON}$  nous obtenons des valeurs de  $k$  atteignant jusqu'à 3,5 pour les longueurs d'onde les plus élevées. Des valeurs similaires ont été observées pour l'oxynitride de fer élaboré par le procédé conventionnel [34]. La transition graduelle entre le comportement métallique et isolant apparaît également sur ce paramètre optique. Pour la série  $\tau_{mou} = 100$  s, malgré une évolution du coefficient d'extinction similaire à celle des séries introduisant plus rapidement l'oxygène, on peut remarquer que quel que soit le  $t_{ON}$ ,  $k$  ne tend pas vers zéro montrant ainsi une différence entre les films les plus riches en oxygène de cette série et ceux des séries  $\tau_{mou} = 1$  et 10 s.

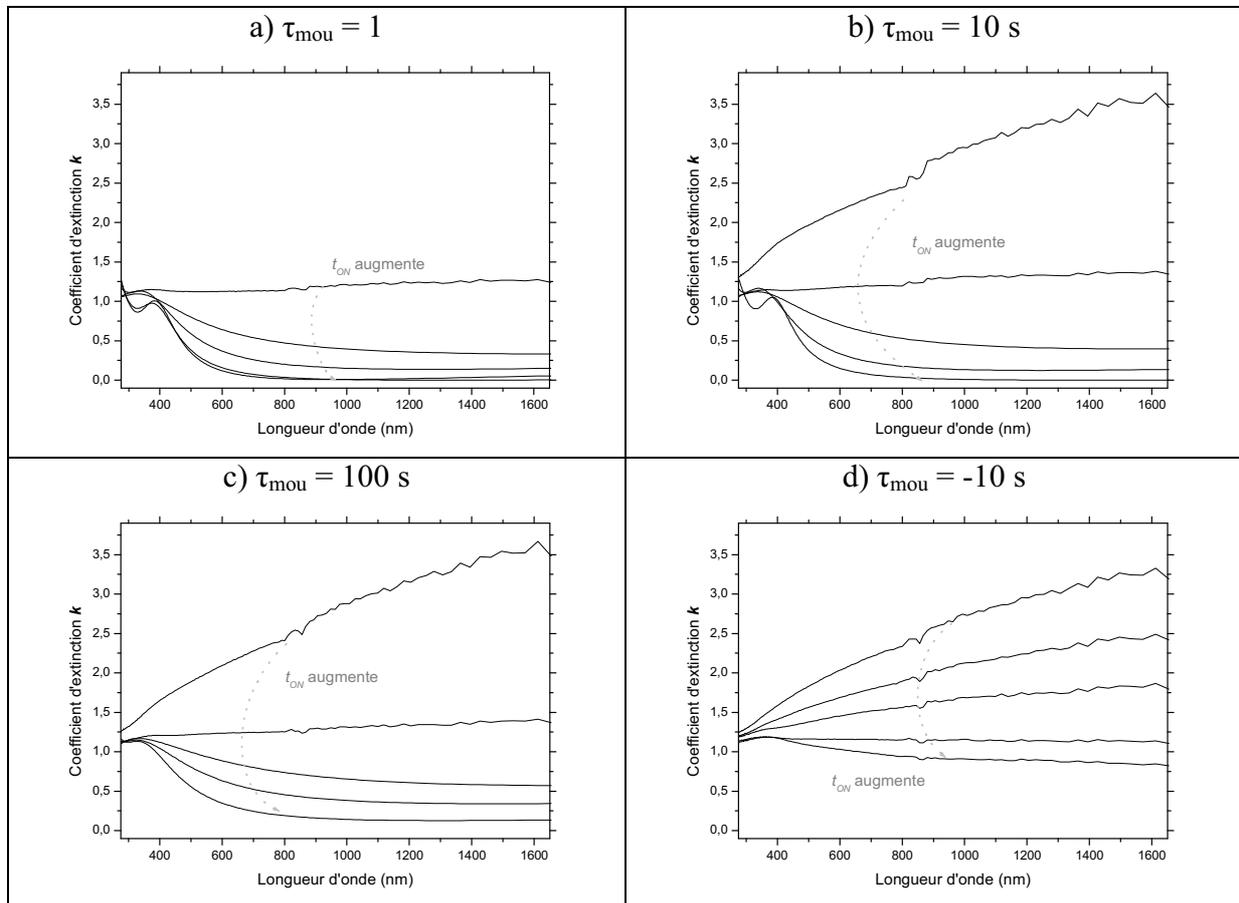


Figure 4.31 : Coefficient d'extinction  $k$  des films de Fe-O-N d'environ 500 nm déposés par le procédé RGPP avec des pulsations exponentielles : a) série à  $\tau_{mou} = 1$  s, b) série à  $\tau_{mou} = 10$  s, c) série à  $\tau_{mou} = 100$  s, d) série à  $\tau_{mou} = -10$  s

Lorsque nous reportons l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction à 633 nm en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur pendant une pulsation, nous

obtenons la figure 4.32. Globalement,  $k$  diminue progressivement jusqu'à environ 0,1 et se stabilise pour la catégorie des hématite-like. En parallèle,  $n$  augmente puis stagne également pour les films les plus riches en oxygène. Intéressons nous à la catégorie des oxyde-like intermédiaires contenant une dizaine de pourcents d'azote. Tandis que l'évolution de la transmittance à 633 nm montrait que cette catégorie suivait une évolution similaire à celle des hématite-like (augmentation de %T avec  $Q^{té}(O_2)$ ), ici, pour  $n$  et  $k$  son comportement semble être intermédiaire entre celui des oxynitrides et celui des hématite-like. Il semble y avoir deux catégories de films d'oxyde-like intermédiaires, l'une proche des oxynitrides et l'autre proche des hématite-like avec  $n$  supérieur à 2,75.

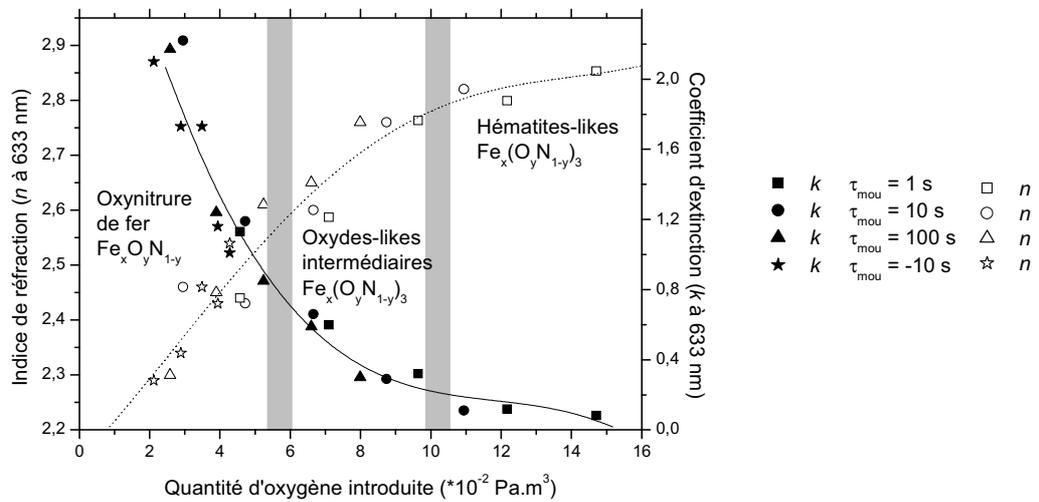


Figure 4.32 : Evolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction en fonction de la quantité d'oxygène introduite par pulsation

L'ensemble des résultats sur les propriétés optiques ainsi que ceux portant sur propriétés électriques sont en accord avec les informations issues des analyses par RBS, DRX ou spectroscopie Mössbauer. En regardant l'évolution des différentes grandeurs nous avons montré les trois catégories de films définies à partir des propriétés fondamentales en fonction de la quantité d'oxygène introduite au cours d'une pulsation. La transition entre les propriétés caractéristiques des nitrures de fer et celles de l'hématite s'effectue progressivement en fonction de la composition chimique des films, ou de la quantité d'oxygène introduite dans la chambre de dépôt par période. La pulvérisation du fer avec la pulsation du débit d'oxygène permet d'accéder à une fine gamme de propriétés optiques et

électriques grâce au contrôle des paramètres de dépôts, particulièrement au contrôle du débit d'oxygène.

La partie suivante met évidence l'intérêt de ce procédé par rapport à la pulvérisation en conditions réactives conventionnelle pour l'élaboration de films de Fe-O-N à teneur variable en élément non métallique.

#### 4. Comparaison des films de Fe-O-N élaborés en CP et RGPP

Ici, nous comparons les films obtenus par les deux procédés de pulvérisation utilisés dans cette étude : la pulvérisation en conditions réactives conventionnelles et la pulvérisation en conditions réactives avec pulsation de débit. Seul l'introduction d'oxygène diffère, tous les autres paramètres étant identiques :  $I = 0,2 \text{ A}$ ,  $D(\text{Ar}) = 1,5 \text{ sccm}$ ,  $D(\text{N}_2) = 8 \text{ sccm}$ ,... (cf. tableau 2.1). Afin d'observer l'influence de l'introduction d'oxygène dans l'enceinte de pulvérisation, il est nécessaire d'avoir un paramètre commun pour les deux procédés. Nous avons choisi de calculer la quantité d'oxygène introduite pendant 45 s, durée de la période choisie en RGPP. Ce paramètre a été défini et utilisé tout au long de ce chapitre pour les films préparé par le procédé RGPP (partie 1.2, tableau 4.1). Pour les films préparés par CP, il est calculé selon l'équation suivante :

$$Q^{té}(O_2) = D(O_2) \times t \quad (\text{IV.6})$$

avec  $D(O_2)$  en  $\text{Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$  et  $t = 45 \text{ s}$

La figure 4.33 représente les différents films analysés dans cette étude avec un débit d'azote maintenu constant à 8 sccm en fonction de la quantité d'oxygène dans la chambre de dépôt pendant 45 s. La partie supérieure caractérise les films élaborés par le procédé conventionnel et la partie inférieure ceux synthétisés par le procédé novateur RGPP.

En premier lieu il convient de remarquer qu'à partir de ce débit d'azote le CP conduit à la formation de trois catégories de matériaux : le nitrure, les oxyde-like intermédiaires et les hématite-like ; alors que le RGPP offre la possibilité d'élaborer en plus de ces trois catégories

des films d'oxynitrures de fer. Nous pouvons également observer un décalage des domaines observés vers les quantités d'oxygène plus importantes pour le procédé RGPP. En d'autres termes, le procédé RGPP permet d'étendre la gamme de composition des films et donc de propriétés par le contrôle du débit du gaz le plus réactif, tous les autres paramètres étant par ailleurs identiques.

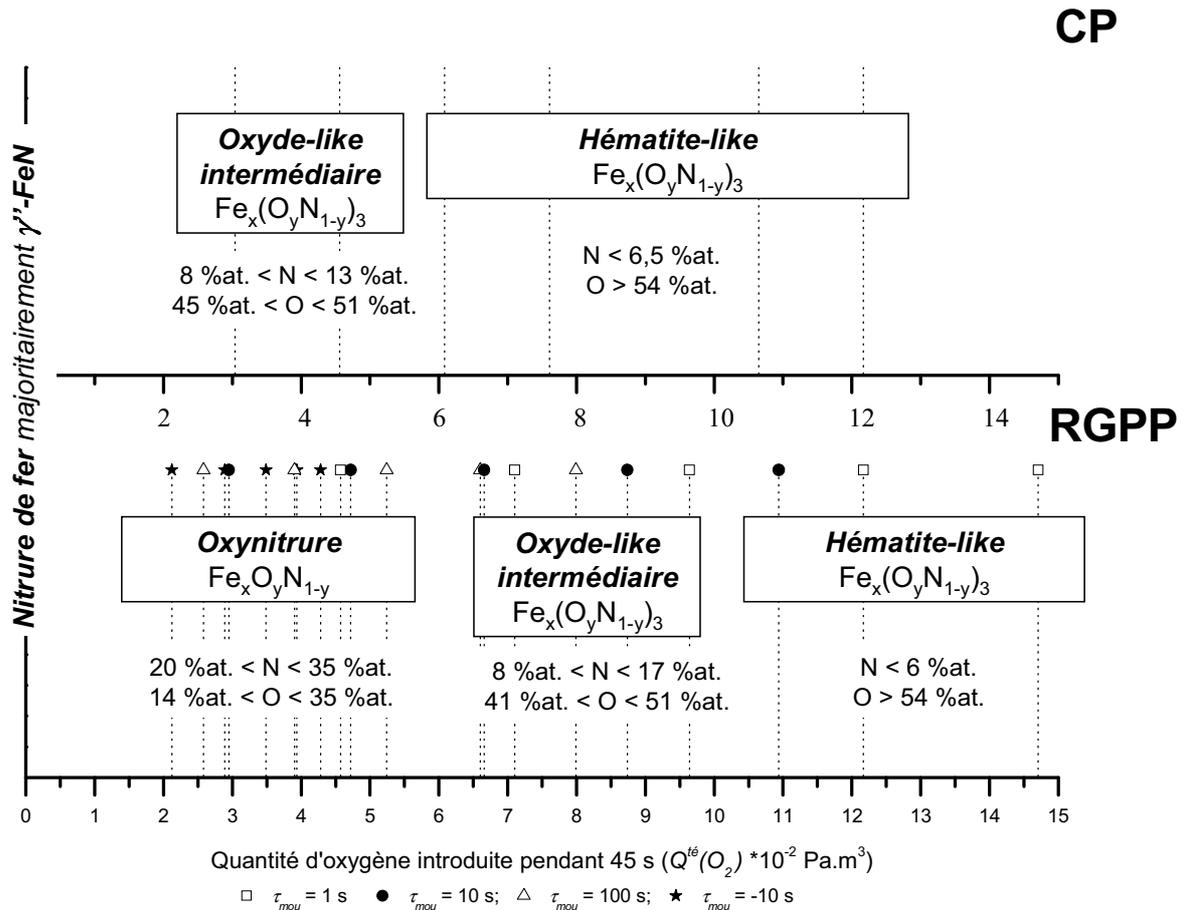


Figure 4.33 : Schéma comparatif des films obtenus par les deux procédés de pulvérisation en conditions réactive CP et RGPP avec un débit d'azote de 8 sccm, les différents dépôts sont représentés par les traits en pointillés

La pulvérisation en conditions réactives avec pulsation du débit d'oxygène est particulièrement efficace pour réaliser des films à teneurs variables en azote et oxygène. Les paramètres  $\tau_{mou}$  et  $t_{ON}$  sont des paramètres primordiaux pour contrôler les films élaborés. En se fixant avec  $\tau_{mou} = 1 \text{ s}$  ou  $10 \text{ s}$  nous pouvons synthétiser des films d'oxynitrures, d'oxyde-like intermédiaires et d'hématite-like ; alors qu'en utilisant un  $\tau_{mou} = -10 \text{ s}$ , nous formons exclusivement des films d'oxynitrures de fer mais en contrôlant davantage les compositions et

donc les propriétés électriques et optiques. Quant à l'utilisation de la série  $\tau_{mou} = 100$  s, dans nos conditions elle permet obtenir des films d'oxynitrides et d'oxyde-like intermédiaires, toutefois, il est probable qu'avec des  $t_{ON} > 30$  s des films d'hématite-like soient formés.

A l'avenir, il serait intéressant, d'effectuer une étude semblable avec un débit d'azote de 2 sccm par le procédé RGPP et de la comparer à la série A réalisée avec l'introduction de tous gaz en continu. En effet cette série permet d'obtenir un film d'oxynitride de fer monocouche

## **Conclusion**

Une attention particulière a été portée à l'élaboration puis à la caractérisation des films de Fe-O-N déposés par le procédé de pulvérisation utilisant la pulsation de l'oxygène. L'ensemble des résultats issus de ces recherches a fait l'objet de ce quatrième chapitre.

Ce procédé novateur de pulvérisation en conditions réactives permet de s'affranchir du domaine instable régulièrement observé en pulvérisation réactive conventionnelle. Pour élaborer les films de Fe-O-N nous avons choisi d'utiliser des pulsations exponentielles afin de mieux contrôler l'introduction de l'oxygène dans la chambre de pulvérisation. Seul ce paramètre a été modifié. Nous avons travaillé à période constante et changé  $\tau_{mou}$  et  $t_{ON}$ . Ces variables permettent de moduler la rapidité de l'introduction de l'oxygène et sa durée. Quatre séries ont été étudiées pour quatre  $\tau_{mou}$  (1 s, 10 s, 100 s et -10 s) en variant systématiquement  $t_{ON}$  de 10 s à 30 s.

L'analyse de ces revêtements en terme de composition chimique et de structure cristallographique a montré une évolution graduelle de la teneur en oxygène et a permis de distinguer trois types de matériaux en fonction de la quantité d'oxygène introduite par pulsation : les oxynitrides de fer, les oxyde-like intermédiaires et les hématite-like. Les analyses par spectrométrie Mössbauer de deux séries ont conforté la présence d'oxynitride de fer et leur limite de formation avec les oxyde-like. De plus ces investigations ont montré que les oxyde-like présentaient une phase magnétique. Les micrographies en sens transverse faites

par microscopie électronique en transmission ont révélé une morphologie multicouches de plusieurs films d'oxynitride de fer.

La résistivité et le comportement électrique, la couleur, la transmittance, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction des films ont été étudiés. L'ensemble des résultats sur les propriétés fonctionnelles a confirmé que des films de Fe-O-N présentant des propriétés intermédiaires entre celles typiques des nitrures de fer et celles typiques de l'hématite pouvaient être synthétisés par le procédé RGPP avec des pulsations de type exponentiel en utilisant  $t_{ON}$  et  $\tau_{mou}$  comme paramètres clés. Par ce procédé, nous avons obtenu des films d'oxynitrides conducteurs de type métallique et d'autres semi-conducteurs témoignant ainsi du caractère intermédiaire des oxynitrides de fer entre les oxydes et les nitrures. Il est très important de souligner que ce procédé novateur a permis d'accéder à une gamme de compositions et donc de propriétés plus étalées entre le nitrure et l'hématite qu'avec le procédé conventionnel. Nous avons pris soin pour chaque propriété de présenter les trois catégories de films définies à partir des propriétés fondamentales. Les films minces d'oxynitrides de fer possèdent une résistivité électrique relativement faible, inférieure à  $15.10^3 \mu\Omega.cm$ . Ils sont métalliques ou semi-conducteurs en fonction de la teneur en oxygène, opaques dans le visible et leur coefficient d'extinction et leur indice de réfraction varient respectivement de 2,2 à 0,85 et 2,3 à 2,6 à 633 nm. Les films d'oxyde-like intermédiaires sont semi-conducteurs mais ont une résistivité électrique plus grande, entre  $35.10^3 \mu\Omega.cm$  et  $20.10^6 \mu\Omega.cm$  ; leur transparence est graduelle en fonction de la quantité d'oxygène. Pour finir, les films d'hématite-like rouges et transparents à partir de 450 nm ( $T > 60\%$ ) sont isolants, leur résistivité n'a pu être mesurée. Ils présentent des propriétés semblables aux films de  $Fe_2O_3$ .

Les différentes catégories de matériaux élaborés par ce procédé peuvent être prédites en fonction de la quantité d'oxygène introduite dans la chambre de pulvérisation pendant une période. En contrôlant ce paramètre, il est possible de prévoir la composition du film, sa structure et également ses propriétés optiques et électriques. Ce procédé, comparé au procédé conventionnel, offre une gamme étendue de composition et donc de propriétés.

## Références bibliographiques du chapitre IV

- [1] Martin N., Bally A.R., Hones P., Sanjinés R., Lévy F.  
High rate and process control of reactive sputtering by gas pulsing: the Ti-O system  
Thin Solid Films, 377-378, 2000, 550-556
- [2] Martin N., Banakh O., Santo A.M.E., Springer S., Sanjinés R., Takaoum J., Lévy F.  
Correlation between processing and properties of  $TiO_xN_y$  thin films sputter deposited by reactive gas pulsing technique  
Appl. Surf. Sci., 185, 2001, 123-133
- [3] Martin N., Sanjinés R., Takadoum J., Lévy F.  
Enhanced sputtering of titanium oxide, nitride and oxynitride thin films by reactive gas pulsing technique  
Surf. Coat. Technol., 142-144, 2001, 615-620
- [4] Martin N., Lintymer J., Gavaille J., Chappé J.M., Sthal F., Takadoum J., Vaz F., Rebouta L.  
Reactive sputtering of  $TiO_xN_y$  coatings by the reactive gas pulsing process. Part I : Pattern and period of pulses  
Surf. Coat. Technol., 201, 2007, 7720-7726
- [5] Martin N., Lintymer J., Gavaille J., Chappé J.M., Sthal F., Takadoum J., Vaz F., Rebouta L.  
Reactive sputtering of  $TiO_xN_y$  coatings by the reactive gas pulsing process. Part II : The role of the duty cycle  
Surf. Coat. Technol., 201, 2007, 7727-7732
- [6] Martin N., Lintymer J., Gavaille J., Chappé J.M., Sthal F., Takadoum J., Vaz F., Rebouta L.  
Reactive sputtering of  $TiO_xN_y$  coatings by the reactive gas pulsing process. Part III : The particular case of exponential pulses  
Surf. Coat. Technol., 201, 2007, 7731-7738
- [7] Aronson A.J., Chen D., Class W.H.  
Preparation of titanium nitride by pulsed D.C. magnetron reactive deposition technique using the moving mode of deposition  
Thin Solid Films, 72, 1980, 535-540
- [8] Howson R.P., Spencer A.G., Oka K., Lewin R.W.  
The formation and control of direct current magnetron discharges for the high-rate reactive processing of thin films  
J. Vac. Sci. Technol. A, 7, 1989, 1230-1234
- [9] Sekiguchi H., Kanzawa A., Imai T., Honda T.  
Enhancement of deposition rate of  $TiO_2$  film in radio frequency reactive sputtering  
J. Vac. Sci. Technol. A, 12, 1994, 3176-3179

- [10] Danson N., Hall G.W., Howson R.P.  
Improved control techniques for the reactive magnetron sputtering of silicon to produce silicon oxide and the implications for selected films properties  
Thin Solid Films, 289, 1996, 99-106
- [11] Parreira N.M.G., Polcar T., Cavaleiro A.  
Study of the cathode potential in sputtering discharge by pulsing the reactive gas; case of a W target in far Ar-O<sub>2</sub> atmosphere  
Plasma Process. Polym., 4, 2007, 62-68
- [12] Martin N., Lintymer J., Gavaille J., Takadoum J.  
Nitrogen pulsing to modify the properties of titanium nitride thin films sputter deposited  
J. Mater. Sci., 37, 2002, 4327-4332
- [13] Sproul W.D.  
High rate reactive sputtering process control  
Surf. Coat. Technol., 33, 1987, 73-81
- [14] Chappé J.M.  
Couches minces d'oxynitrides de titane par pulvérisation cathodique réactive  
Thèse de l'Université de Franche-Comté, N° 1110, 2005
- [15] Chappé J.M., Martin N., Lintymer J., Sthal F., Terwagne G., Takadoum J.  
Titanium oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process  
Appl. Surf. Sci., 253, 2007, 5312-5316
- [16] Banakh O., Heulin T., Schmid P.E., Le Dréo H., Tkalcec I., Lévy F., Steinmann P.A.  
Influence of process parameters on the properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering  
J. Vac. Sci. Technol. A, 24, 2006, 328-333
- [17] Le Dréo H., Banakh O., Keppner H., Steinmann P.A., Braind D., de Rooji N.F.  
Optical, electrical and mechanical properties of the tantalum oxynitride thin films deposited by pulsing reactive gas sputtering  
Thin Solid Films, 515, 2006, 952-956
- [18] Ruf R.R., Gambino R.J.  
Iron-iron oxide layer films  
J. Appl. Phys. 55, 1984, 2628-2630
- [19] Parreira N.M.G., Polcar T., Cavaleiro A.  
Characterization of W-O coatings deposited by magnetron sputtering with reactive gas pulsing  
Surf. Coat. Technol., 201, 2007, 5481-5486
- [20] Sproul W.D., Christie D.J., Carter D.C.  
Control of reactive sputtering processes  
Thin Solid Films, 491, 2005, 1-17

- [21] Kimura S., Honda T., Fukushi D.  
Fine control of deposition film compositions using radio-frequency reactive sputtering with periodic gas additions  
J. Vac. Sci. Technol. A, 17, 1999, 3312-3316
- [22] Rousselot C., Martin N.  
Influence of two reactive gases on the instabilities of the reactive sputtering process  
Surf. Coat. Technol., 142-144, 2001, 206-210
- [23] Petitjean C., Rousselot C., Pierson J.F., Billard A.  
Reactive sputtering of iron in Ar-N<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub> mixtures  
Surf. Coat. Technol., 200, 2005, 431-434
- [24] Chen L., Wang S.Q., Du Y., Li J.  
Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C, N) and TiN/Ti(C, N) multilayer PVD coatings  
Mater. Sci. Eng. A, 2007, sous presse
- [25] Panjan M., Šturm S., Panjan P., Čekada M.  
TEM investigation of TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by sputtering  
Surf. Sci. Technol., 2007, sous presse
- [26] Nakagawa H., Nasu S., Fuji H., Takahashi M., Kanamura F.  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of FeN<sub>x</sub> (x = 0.25 ~ 0.91) alloys  
Hyperfine. Interact., 69, 1991, 455-458
- [27] Grafouté M., Petitjean C., Rousselot C., Pierson J.F., Grenèche J.M.  
Chemical environment of iron atoms in iron oxynitride films synthesized by reactive magnetron sputtering  
Scripta Materialia, 56, 2007, 153-156
- [28] Voogt F.C., Smulders P.J.M., Winjia G.H., Niesen L., Fujii T., James M.A., Hibma T.  
NO<sub>2</sub>-assisted molecular-beam epitaxy of wustitelike and magnetitelike Fe oxynitride films on MgO (100)  
Phys. Rev. B, 63, 2001, 125409 1-11
- [29] Greenwood N.N., Gibb T.C.  
Mössbauer Spectroscopy  
Chapman and Hall Ltd, London, 1971
- [30] Ogale S.B., Koinkar V.N., Sushama Joshi, Godbole V.P., Date S.K., Mitra A., Venkatesan T., Wu X.D.  
Deposition of iron oxide thin films by pulsed laser evaporation  
Appl. Phys. Lett., 53, 1988, 1320-1322
- [31] Miller E.L., Paluselli D., Marsen B., Rocheleau R.E.  
Low-temperature reactively sputtered iron oxide for thin film devices  
Thin Solid Films, 466, 2004, 307-313

[32] Petitjean C., Grafouté M., Rousselot C., Pierson J.F., Banakh O., Cavaleiro A.  
Caractérisation de films colorés de Fe-O-N élaborés par pulvérisation magnétron réactive  
Matériaux et Techniques, 94, 2006, 23-29

[33] Lü W., Yang D., Sun Y., Guo Y., Xie S., Li H.  
Preparation and structural characterization of nanostructured iron oxide thin films  
Appl. Surf. Sci., 147, 1999, 39-43

[34] Petitjean C., Grafouté M., Pierson J.F., Rousselot C., Banakh O.  
Structural, optical and electrical properties of reactively sputtered iron oxynitride films  
J. Phys., D: Appl. Phys., 39, 2006, 1894-1898

[35] Yoko T., Kamiya K., Tanaka K., Sakka S.  
Photoelectrochemical behavior of iron oxide thin film electrodes prepared by sol-gel method  
Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 67, 1989, 249-259



Conclusion générale  
&  
Perspectives



Ces travaux de thèse avaient deux objectifs principaux : l'élaboration de films de Fe-O-N en utilisant deux variantes du procédé de pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives et la comparaison de leurs potentialités pour la synthèse de revêtements à propriétés optiques et électriques ajustables en fonction de leur composition chimique.

Le premier chapitre de ce mémoire a permis de démontrer, à partir d'une étude bibliographique, les potentialités des oxynitrides de métaux de transition pour obtenir des matériaux nouveaux offrant des propriétés fonctionnelles remarquables, intermédiaires entre celles des nitrures et celles des oxydes. L'aptitude de la pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives pour synthétiser de tels revêtements est clairement apparue. Nous avons également présenté sommairement le contexte dans lequel se déroulait nos travaux : le projet européen HARDECOAT. Compte tenu de la présence d'un spectromètre Mössbauer au sein de notre laboratoire, la tâche dévolue à notre équipe dans ce projet européen visait à élaborer et à caractériser des films de Fe-O-N. Afin de situer nos travaux par rapport à la littérature, nous avons exposé les principales phases de nitrures et d'oxydes fer, puis réalisé une étude bibliographique sur les oxynitrides de fer en couches minces.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit visait à décrire les principes du procédé de pulvérisation cathodique magnétron en conditions réactives, le réacteur de dépôt employé pour cette étude ainsi que les principales techniques de caractérisation mises en œuvre tout au long de nos travaux. Nous avons également défini les conditions opératoires de synthèse des films de Fe-O-N. Par la suite, l'étude préliminaire des systèmes [Fe-Ar-N<sub>2</sub>] et [Fe-Ar-O<sub>2</sub>] a indiqué une réactivité plus importante de l'oxygène vis-à-vis du fer que l'azote. Ces premiers examens nous ont conduit à choisir deux conditions de débit d'azote pour élaborer des films de Fe-O-N par pulvérisation réactive conventionnelle. La première, avec une faible pression partielle d'azote, mène à la formation de la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N ; et la seconde, avec une pression partielle d'azote plus élevée, au nitrure  $\gamma'$ -FeN.

Les principaux résultats obtenus lors de la synthèse des films de Fe-O-N par le procédé conventionnel (CP) de pulvérisation réactive avec deux gaz réactifs, c'est-à-dire en introduisant de manière continue tous les gaz, ont été décrits dans le troisième chapitre. En

présence d'azote, une quantité moindre d'oxygène est nécessaire pour basculer dans le régime de pulvérisation oxydé. Deux séries d'échantillons, définies par la pression partielle d'azote utilisée, ont été déposées en modifiant systématiquement le débit d'oxygène introduit. La série réalisée à faible pression partielle d'azote montre une hystérésis sur l'évolution des paramètres en fonction de  $D(O_2)$ . Elle a conduit à la formation d'un film de nitrure  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N suivi d'un film d'oxynitrure de fer Fe<sub>1,06</sub>O<sub>0,35</sub>N<sub>0,65</sub> de structure cfc et finalement à des films d'hématite-like. La série obtenue à plus forte pression partielle d'azote ne présente aucune zone instable en fonction de  $D(O_2)$ . Ici, nous avons synthétisé un film de nitrure  $\gamma''$ -FeN puis des films d'oxyde-like intermédiaires et enfin également des films d'hématite-like. La plupart des films préparés à faible et forte pression partielle d'azote ont révélé une microstructure colonnaire.

Les films de nitrure de fer ont été obtenus sans introduction d'oxygène dans l'enceinte. Ils présentent un aspect métallique brillant, ils sont opaques et conducteurs de type métallique. Le film d'oxynitrure de fer Fe<sub>1,06</sub>O<sub>0,35</sub>N<sub>0,65</sub> semble cristalliser dans une structure type NaCl proche de  $\gamma''$ -FeN dans laquelle les atomes d'oxygène se placent en substitution sur le sous réseau anionique. Ce film montre des propriétés optiques similaires aux nitrures, il est de couleur gris-métallique et opaque dans le visible ; mais ils présentent aussi des propriétés électriques différentes des nitrures et plus proches de celles des oxydes, c'est-à-dire une résistivité électrique relativement élevée et un comportement semi-conducteur. Ces caractéristiques suggérant à la fois des liaisons de type nitrure et des liaisons de type oxyde corroborent la structure proposée pour ce film. Les films d'oxyde-like intermédiaires contiennent environ 10 % atomique d'azote, leur résistivité électrique est voisine de  $10^6 \mu\Omega.cm$  et leur transmittance augmente avec la longueur d'onde. Enfin, les films d'hématite-like des deux séries possèdent des propriétés optiques et électriques similaires à l'hématite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ils sont rouges foncés, transparents (pour  $\lambda > 450$  nm) et isolants, et possèdent un gap optique direct et indirect respectivement de l'ordre de 2,3 eV et 1,7 eV.

Il faut préciser qu'en présence d'une pression partielle élevée en azote, le procédé conventionnel bascule plus rapidement dans le régime de pulvérisation oxydé favorisant ainsi la formation d'hématite par un effet catalytique. Par ce procédé conventionnel très restrictif vis-à-vis de l'élaboration de films d'oxynitrures qui impose de travailler dans la zone instable et où la quantité d'oxygène introduite en continu réagit brutalement avec le fer, il est très difficile d'élaborer des films d'oxynitrures de fer avec des compositions variables en éléments non métalliques.

Il convient de souligner que la pulvérisation réactive utilisant un procédé conventionnel a permis d'obtenir un seul film à la fois riche en azote et en oxygène apparenté à un oxynitride. Pour accroître la gamme de composition accessible, un second procédé de pulvérisation réactive a été utilisé pour introduire plus graduellement l'oxygène dans la chambre de dépôt.

Ce procédé innovant nommé RGPP (Reactive Gas Pulsing Process), décrit dans le quatrième chapitre, utilise la pulsation du débit d'oxygène introduit dans le réacteur. Il permet de mieux contrôler l'incorporation de l'oxygène dans les films de Fe-O-N et par conséquent leurs propriétés. A partir des résultats obtenus par les autres partenaires du projet HARDECOAT, nous avons choisi d'employer des pulsations du débit d'oxygène de forme exponentielle. Quatre séries ont été étudiées pour quatre  $\tau_{mou}$  (1 s, 10 s, 100 s et -10 s) en variant systématiquement  $t_{ON}$  de 10 s à 30 s pour une même période de 45s. En modifiant la forme et la durée de la pulsation nous modifions la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur. Afin de pouvoir comparer les potentialités du procédé RGPP avec celles du procédé CP, nous avons fixé la pression partielle d'azote à l'identique de celle qui n'autorise pas la formation d'un oxynitride de fer dans le procédé CP. En fonction de la quantité d'oxygène introduite dans le réacteur, la détermination de la composition chimique des films a permis de les diviser en trois catégories de matériaux : les oxynitrides, les oxyde-like intermédiaires et les hématite-like. Trois structures différentes, reliées aux trois groupes préalablement cités, ont été observées par DRX.

La première, est de structure cfc ; les films sont composés d'un mélange de nitride  $\gamma''$ -FeN, d'oxynitride de fer type NaCl et  $\gamma'''$ -FeN ou FeO en fonction de la teneur en oxygène dans les films. Les films les plus riches en azote dévoilent une microstructure colonnaire multicouches alors que les plus pauvres en azote de ce groupe semblent être non colonnaire et constitués d'une seule couche. La seconde catégorie est constituée des films d'oxyde-like intermédiaires, leur structure n'a pu être déterminée précisément et ils contiennent entre 8 % et 17 % d'azote. Enfin les films d'hématite-like de type hématite contiennent moins de 6 % d'azote.

L'analyse des propriétés électriques et optiques des films atteste du caractère intermédiaire des oxynitrides de fer entre le nitride et l'oxyde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En effet, le comportement électrique des films d'oxynitrides de fer peut être soit métallique, soit semi-conducteur en fonction de la teneur en oxygène dans le film. De plus, l'évolution des ces propriétés en fonction de la quantité d'oxygène introduite par période témoigne de la présence

des trois catégories de films. Nous avons insisté tout au long du paragraphe dédié aux propriétés optiques et électriques sur leur évolution graduelle en fonction de la quantité d'oxygène. Que ce soit sur la résistivité à température ambiante, sur l'indice de réfraction, sur le coefficient d'extinction ou encore sur l'énergie de gap optique, cette transition progressive entre les caractéristiques des nitrures et celles de l'hématite a été soulignée et corrélée aux différentes classes de matériaux.

En contrôlant la quantité d'oxygène introduite par période, il est alors possible de prévoir la composition du film, sa structure et également ses propriétés optiques et électriques.

En résumé, des films de Fe-O-N ont été élaborés par pulvérisation en mode réactif selon deux procédés de commande du débit d'oxygène : le conventionnel (en continu) et le mode pulsé. Ces travaux de thèse ont montré que le second procédé permet d'accéder à une gamme de composition et par conséquent une gamme de propriétés beaucoup plus étendue qu'avec le procédé conventionnel. Ainsi, un grand nombre de travaux avec ce procédé novateur peut être envisagé.

Pour finir, examinons différentes investigations qu'il serait bon de mener pour compléter ce travail de recherche. En effet un certain nombre de points nécessitent des travaux supplémentaires pour être clarifié.

- Lors de l'étude préliminaire du système [Fe-Ar-N<sub>2</sub>] nous avons obtenu pour des débits d'azote compris entre 4 sccm et 6 sccm un probable mélange de nitrures. Il serait utile d'approfondir l'examen de ces films pour déterminer la nature exacte des phases présentes. Par la suite, nous pourrions également étudier l'influence de l'ajout d'oxygène dans ces conditions ; partir d'un mélange de nitrures plutôt que d'une phase connue n'est peut être pas sans intérêt pour obtenir des oxynitrures.

- Les films d'oxyde-like intermédiaires obtenus par CP ou RGPP mériteraient également des investigations supplémentaires pour définir précisément leur structure ; dans un premier temps nous pourrions analyser ces échantillons par DRX avec une anticathode au cobalt. Des investigations par spectrométrie Mössbauer sont également à prévoir pour comprendre l'environnement chimique du fer dans ces oxyde-like.

- Il serait bon de caractériser l'ensemble des films obtenus par le procédé de débit pulsé par SIMS. En effet, nous avons pu vérifier que cette technique, moins lourde que la microscopie électronique en transmission en sens transverse, permet de mettre en évidence

la présence de multicouches et pourrait alors délimiter les quantités d'oxygène conduisant à la formation de multicouches ou de monocouche.

- Les investigations Mössbauer de la série  $\tau_{mou} = -10$  s ont montré une augmentation du taux d'oxynitride de fer dans le film avec  $t_{ON}$  jusqu'à  $t_{ON} = 30$  s, nous devrions étudier des temps d'injection de l'oxygène plus long.
- Pour accroître le domaine d'élaboration et de composition des films d'oxynitrides de fer monocouche, il paraît intéressant d'envisager différentes formes de coupure du débit d'oxygène moins brusque ( $\tau_{des}$ ) et également d'étudier l'influence d'une période plus faible.
- Enfin, il serait judicieux de travailler sur une série d'échantillons synthétisés par le procédé RGPP avec un débit d'azote de 2 sccm, débit qui permet d'obtenir un film d'oxynitride cfc type NaCl avec le procédé conventionnel.

Naturellement, bien d'autres études peuvent être envisagées par le biais du procédé RGPP : augmenter la vitesse de pompage afin de faciliter le contrôle des pressions partielles de chaque gaz, pulser les deux gaz réactifs, augmenter la période pour synthétiser des multicouches métal/nitride, métal/oxyde, nitride/oxyde... Aux vues de ses potentialités, ce procédé est particulièrement attractif pour réaliser divers matériaux.



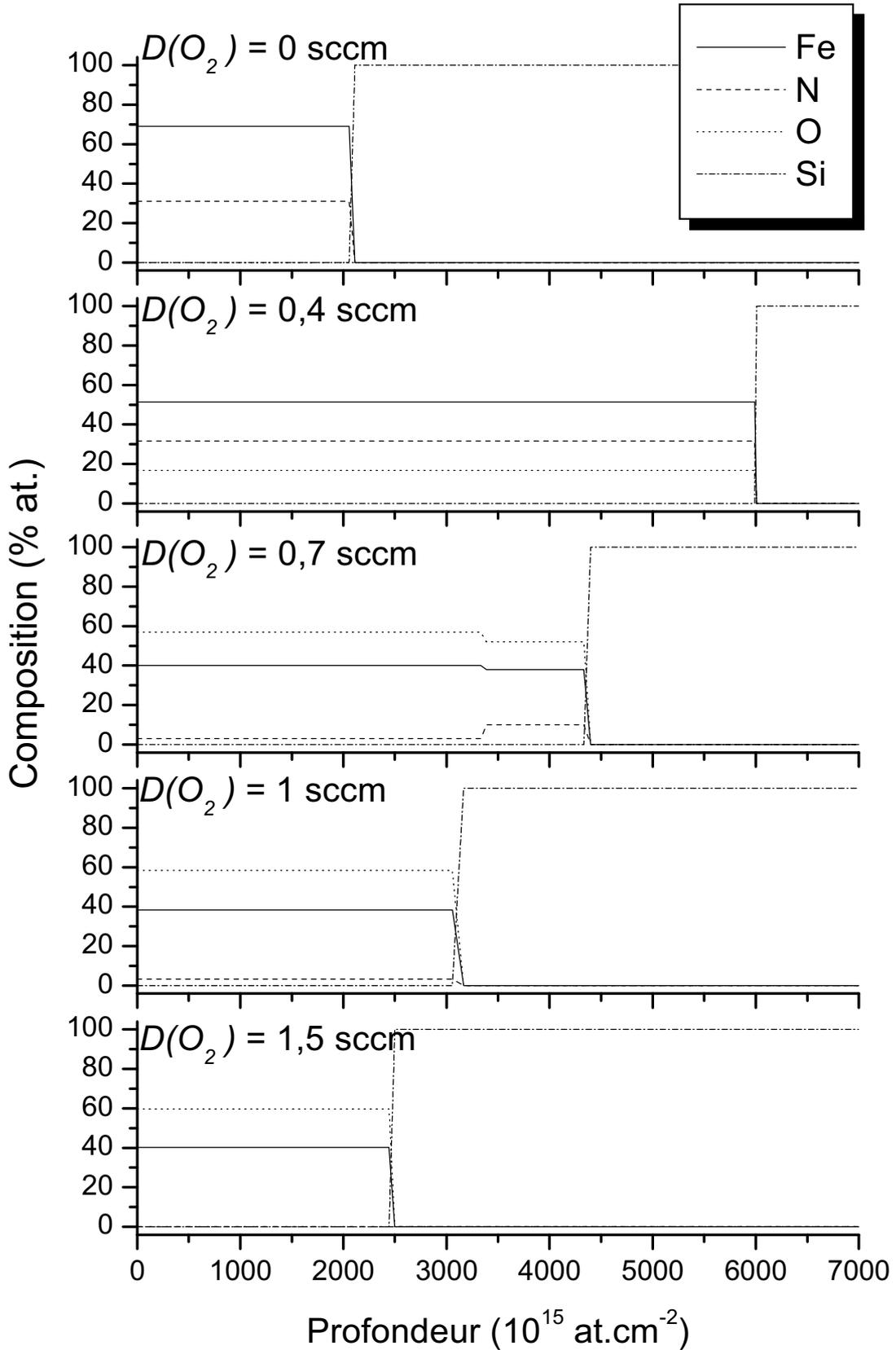
## Annexes :

# Profils de concentration en fer, azote et oxygène des films élaborés par le procédé conventionnel

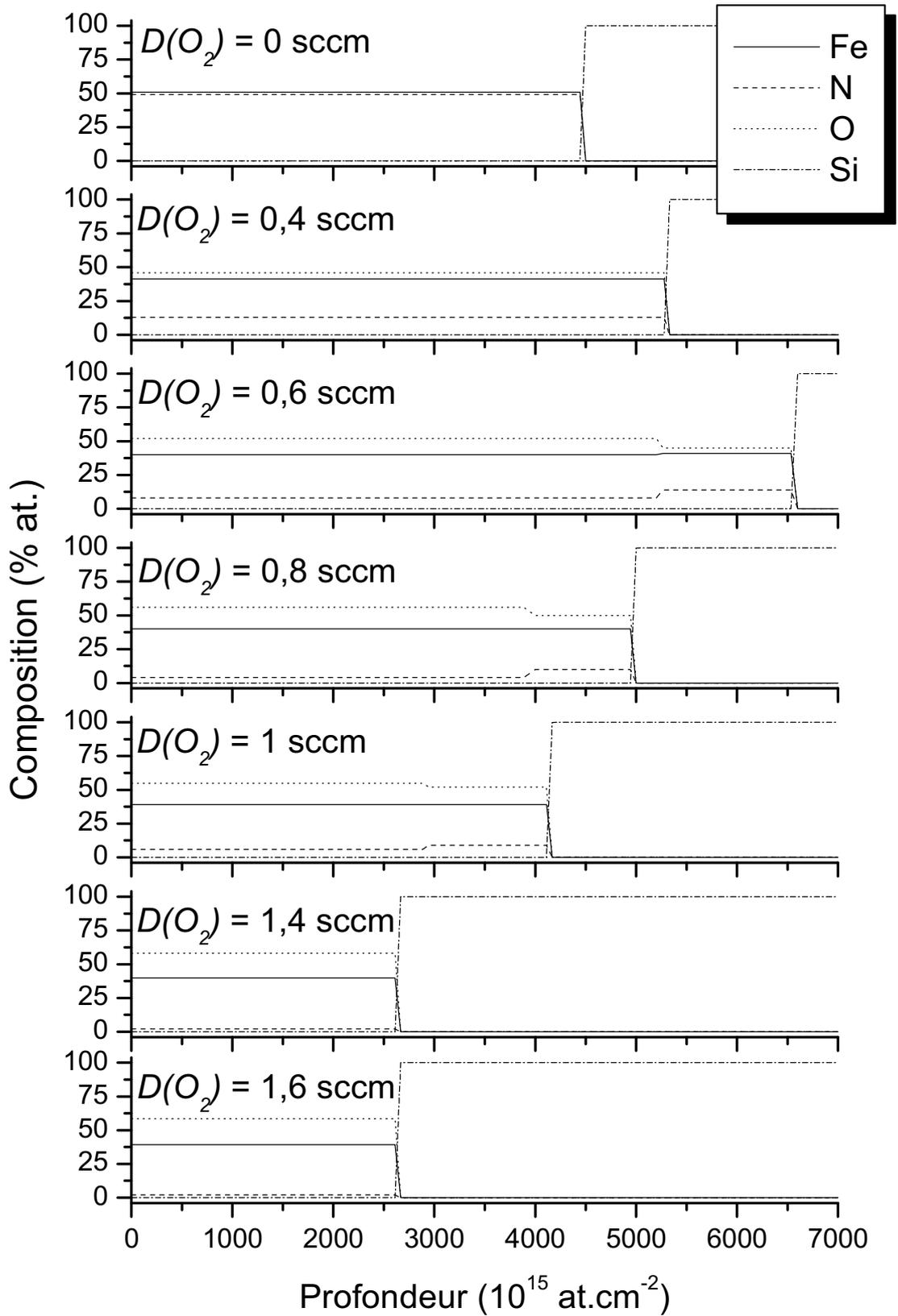
Les profils des concentrations en fer, en azote et en oxygène obtenus par RBS sont donnés en fonction de la profondeur en  $\text{at.cm}^{-2}$ . Cette unité, directement obtenue des mesures RBS, est reliée à l'épaisseur par la densité du matériau selon l'équation :

$$e = \frac{P \times M}{\rho \times N_A}$$

où  $e$  est l'épaisseur en cm,  $P$  la profondeur en  $\text{at.cm}^{-2}$ ,  $M$  la masse molaire en  $\text{g.mol}^{-1}$ ,  $\rho$  la densité en  $\text{g.cm}^{-3}$  et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Toutefois n'ayant pas de valeur sur la densité des films, nous avons choisi de garder l'unité en  $\text{at.cm}^{-2}$ .



Annexe 1 : Profil des concentrations en fer, azote et oxygène dans les films Fe-O-N synthétisés avec une pression de 0,25 Pa d'azote



Annexe 2 : Profil des concentrations en fer, azote et oxygène dans les films Fe-O-N synthétisés avec une pression de 1,10 Pa d'azote



Étude de films de Fe-O-N à composition et propriétés optiques et électriques ajustables élaborés par pulvérisation magnétron en conditions réactives

**Résumé :**

Les oxynitrides de métaux de transition suscitent un intérêt croissant en raison de leurs importantes potentialités. En effet, l'association d'azote et d'oxygène dans les films permet d'accéder à tout un domaine de matériaux à propriétés fonctionnelles entre oxyde et nitrure. L'objectif principal de ce travail était de compléter les connaissances sur cette récente catégorie de matériaux, plus spécifiquement sur les films de Fe-O-N.

Toute une gamme de films de Fe-O-N à composition variable en non métaux a été élaborée par pulvérisation magnétron en conditions réactives. L'oxygène a été introduit soit en continu, soit périodiquement selon des créneaux exponentiels. Les analyses par DRX et par spectrométrie Mössbauer ont permis de classer les films en quatre catégories de matériaux en fonction de leur teneur en oxygène : des nitrures de fer, des oxynitrides de fer de structure proche de  $\gamma''''$ -FeN contenant jusqu'à 35 % at. d'oxygène, des films que nous appelons oxyde-like intermédiaire et enfin des films d'hématite-like. Une transition progressive de l'évolution des propriétés électriques et optiques des revêtements de Fe-O-N entre les caractéristiques des nitrures et celles de l'hématite a été soulignée et corrélée aux différentes classes de matériaux.

Ces travaux sur les films de Fe-O-N ont montré que le procédé avec pulsation du débit d'oxygène permet d'accéder à une gamme de composition ajustable et par conséquent une gamme de propriétés beaucoup plus étendue que le procédé conventionnel. En contrôlant la quantité d'oxygène introduite par période, il est alors possible de prévoir la composition du film, sa structure et également ses propriétés optiques et électriques.

**Mots clefs :** Nitrures, Oxynitrides, Oxyde-like intermédiaires, Hématite-like, Pulvérisation réactive, RGPP, Composition chimique, Structure, Propriétés électriques, Propriétés optiques

Study of Fe-O-N films of tuneable composition and optical and electrical properties elaborated by reactive sputtering

**Abstract:**

Transition metal oxynitride films are receiving more attention due to their significant potential. Indeed, the combination of nitrogen and oxygen in coatings allows access to a wide field of materials with functional properties between oxide and nitride. The purpose of this work consists of completing the knowledge of this new class of material, especially of the Fe-O-N films.

A wide range of chemical composition of Fe-O-N films has been elaborated by reactive sputtering. The oxygen was introduced either with a constant mass flow rate or periodically with exponential signals. The studies by XRD and by Mössbauer spectrometry allowed to separate the films in four classes according to their rate of oxygen: iron nitrides; iron oxynitrides which crystallise in structure near  $\gamma''''$ -FeN, they contain up to 35 at.% of oxygen; and films which we call intermediate oxide-like; and finally hematite-like. Optical and electrical properties of Fe-O-N films showed a gradual transition between the characteristics of nitride and those of the hematite films. This evolution correlates with the different kinds of materials.

This work on Fe-O-N films indicated that the reactive gas pulsing process allows depositions with a wide range of tuneable composition, consequently with tuneable properties compared to the conventional process. By controlling the oxygen amount introduced during a pulse, it is possible to predict the film's composition, its structure and also its optical and electrical properties.

**Keywords:** Nitrides, Oxynitrides, Intermediate Oxide-like, Hematite-like, Reactive sputtering, RGPP, Chemical composition, Structure, Electrical properties, Optical properties