

## Croissance compétitive amorphe/cristallin

*Une opportunité pour manipuler les propriétés liées à la morphologie de surface*

16° journées du Réseau Plasmas Froids

David Horwat, Alejandro Borroto, Quentin Liebgott

email : [david.horwat@univ-lorraine.fr](mailto:david.horwat@univ-lorraine.fr)

3-6 octobre 2022 - Bonascre



# Motivations

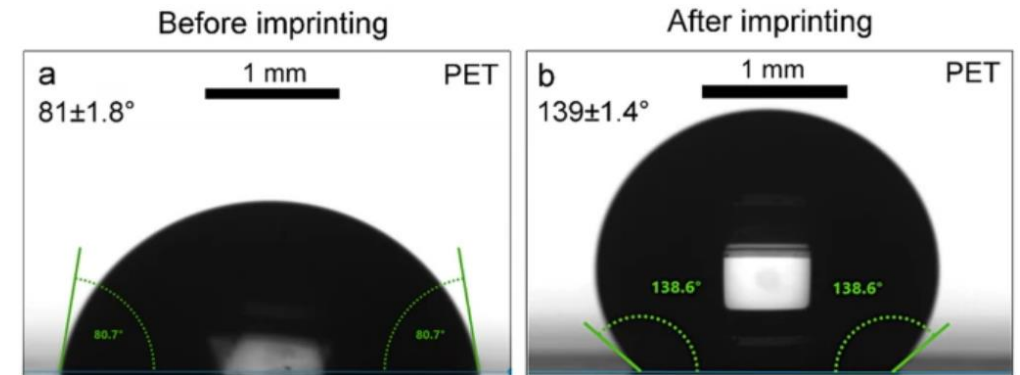
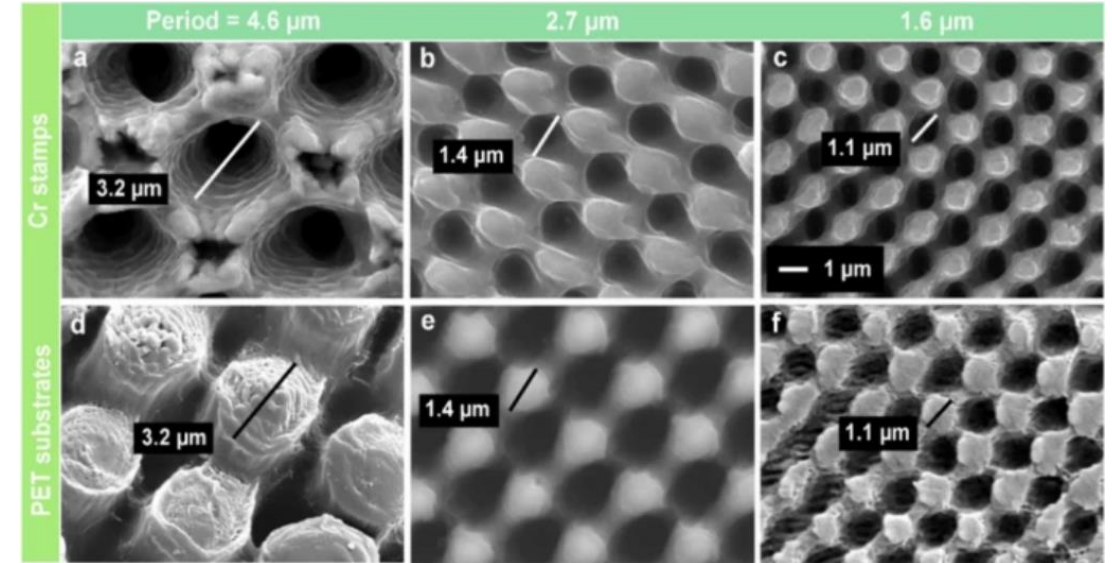
Intérêts de la fonctionnalisation des surfaces

Contrôle de la morphologie de surface



Propriétés fonctionnelles (Optiques, antibactérien, mouillabilité, ...)

Approches top-down



Y. Fu et al., *Sci. Rep.* 10 (2020) 22428

# Motivations

Intérêts de la fonctionnalisation des surfaces

Contrôle de la morphologie de surface

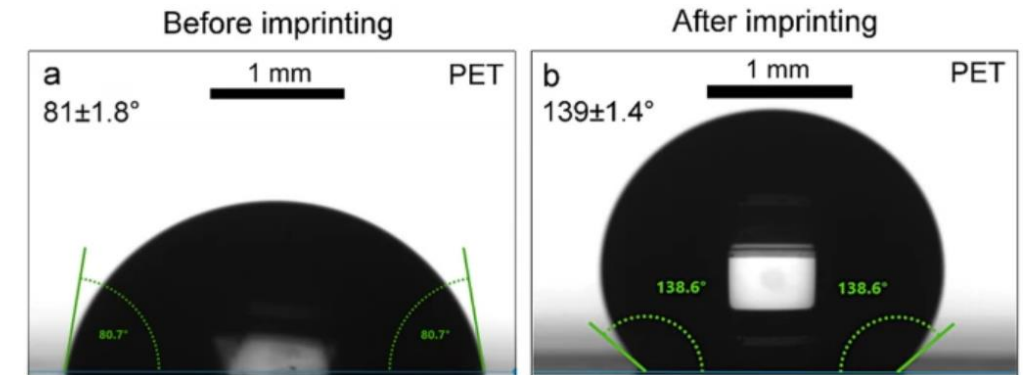
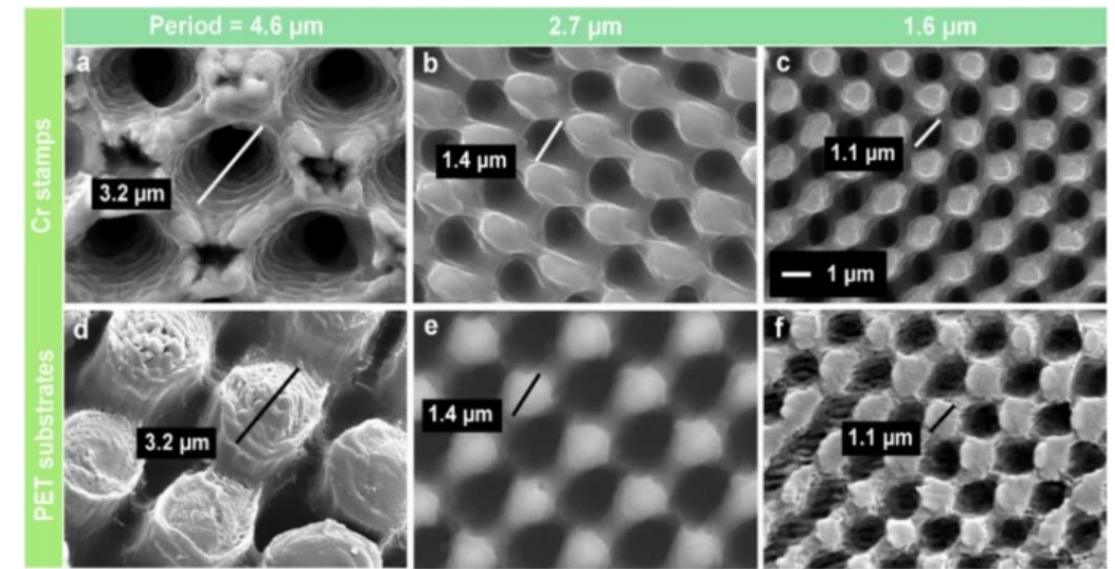


Propriétés fonctionnelles (Optiques, antibactérien, mouillabilité, ...)

Approches top-down

Plusieurs étapes impliquées

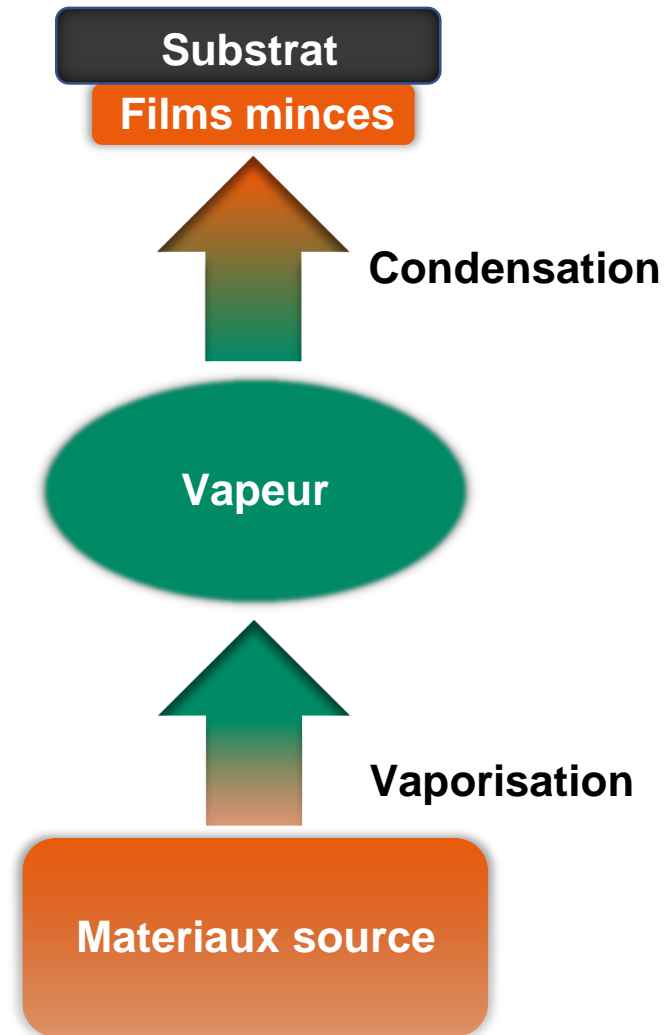
**Le développement d'approches bottom-up est recherché**



Y. Fu et al., *Sci. Rep.* 10 (2020) 22428

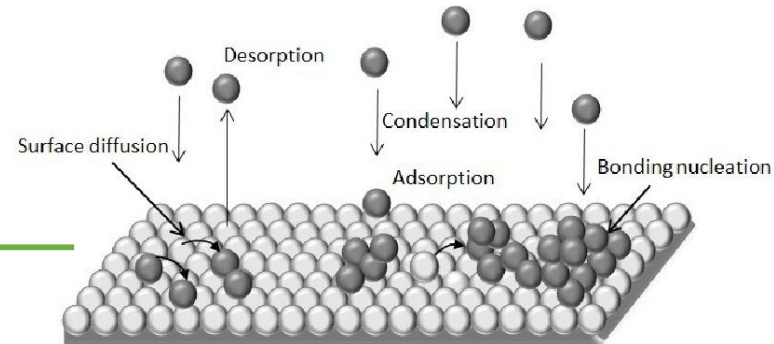
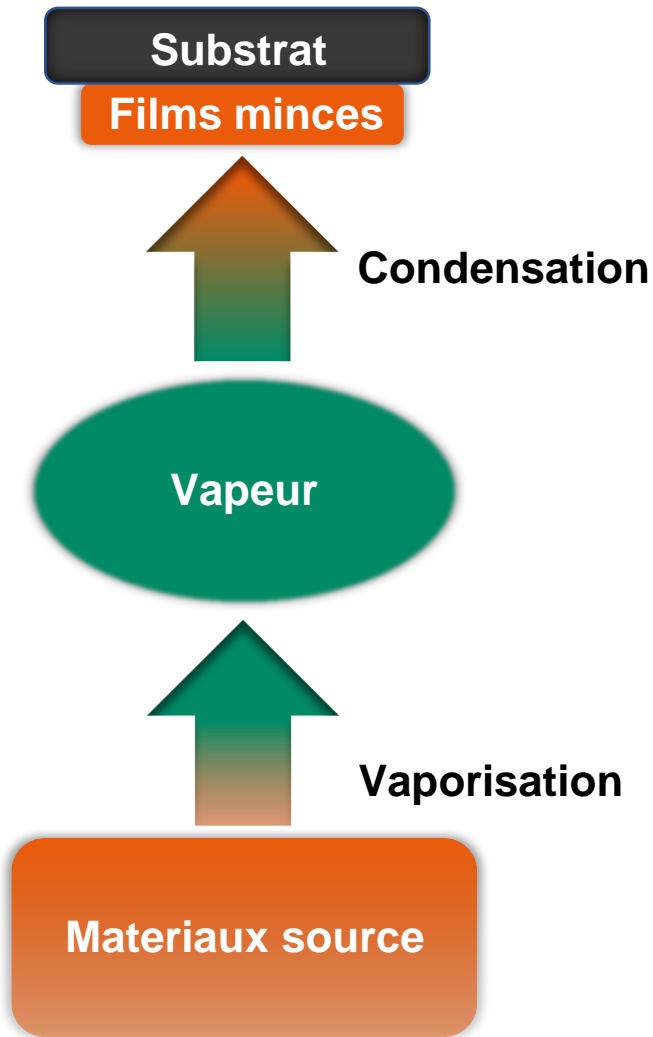
# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur– Principes communs

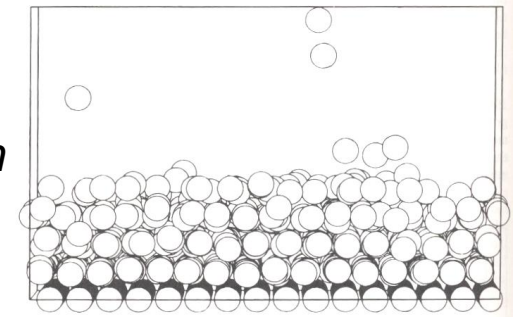


# Introduction

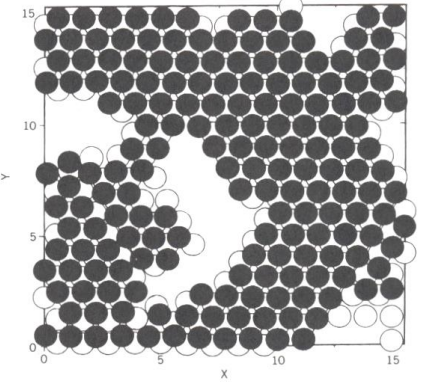
## Dépôts physiques en phase vapeur– Morphologie de surface



$T_s = 0.4 T_m$



$T_s = 0K$

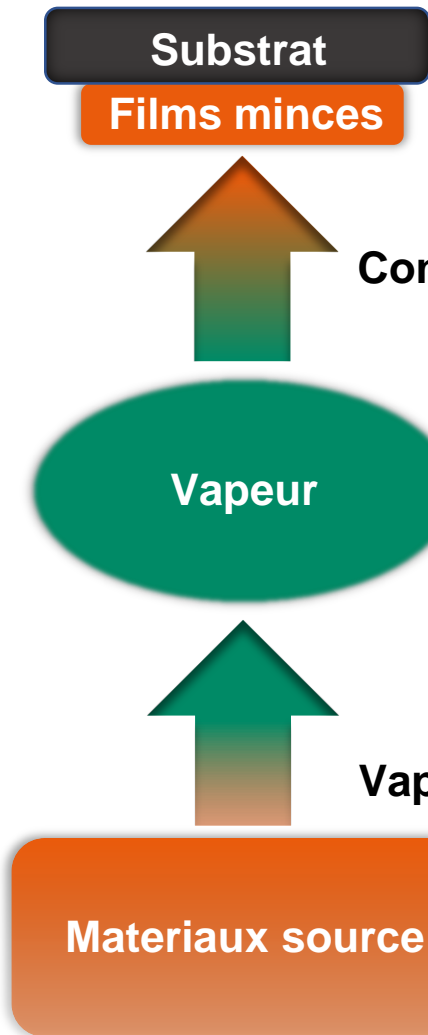


D.B. Chrisey et al., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (1984) Wiley  
P. M. Martin, *Introduction to surface engineering and functionally engineered materials* (2011) Wiley.

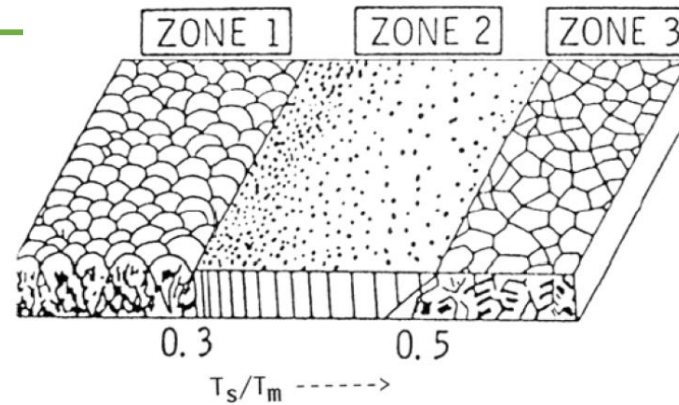


# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur– Diagrammes de zones de structures



## Evaporation thermique



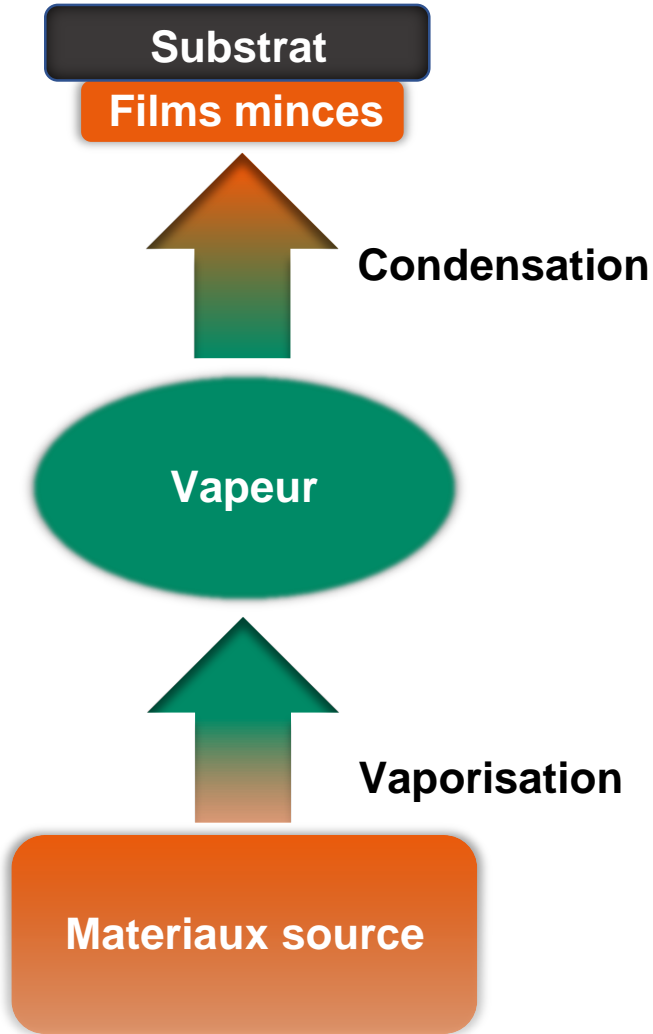
- Zone 1 : Weak surface diffusion**  
Porous coatings, amorphous or nanocrystalline
- Zone 2 : Large surface diffusion**  
Dense coatings, fibrous microcrystalline
- Zone 3 : Surface and bulk diffusion**  
Dense coatings, equiaxial microcrystalline

*Movchan, Demchishin 1969*

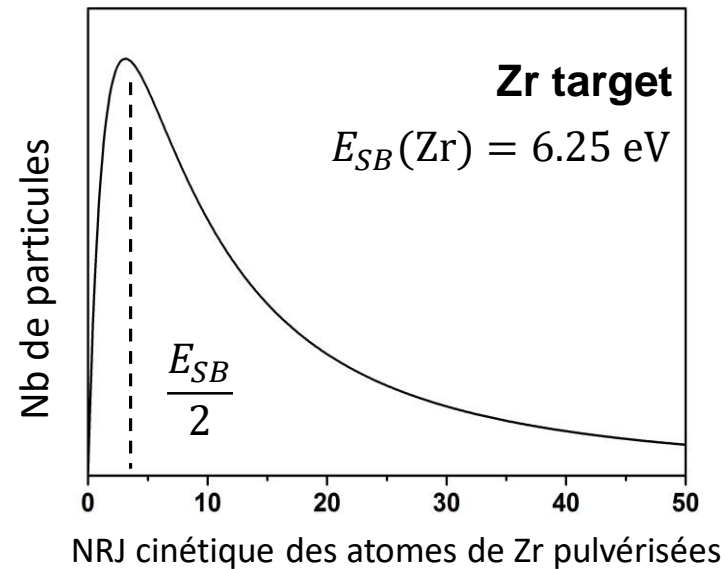
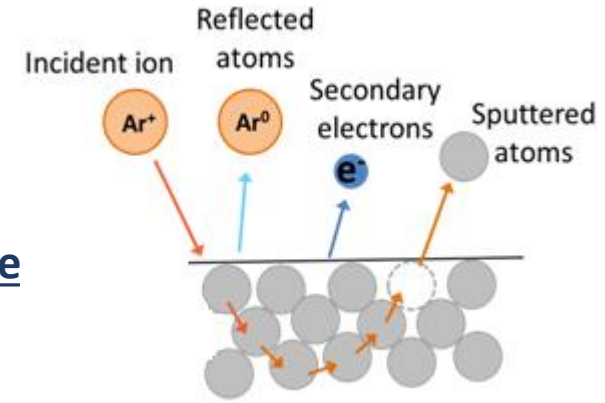
**Rôle important de la température (mobilité)**

# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur– Diagrammes de zones de structures



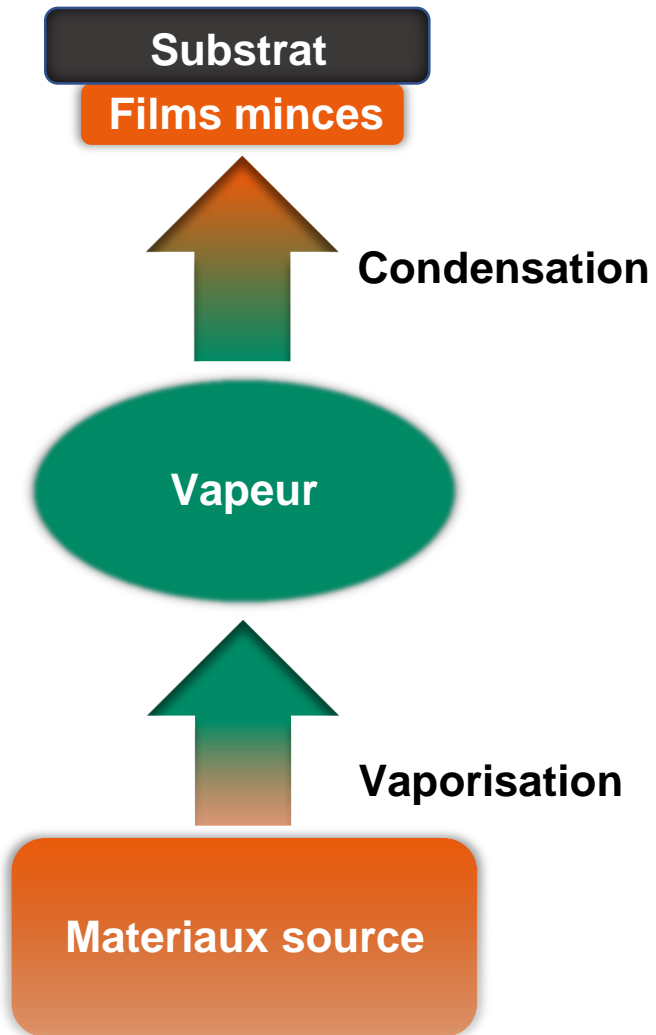
## Pulvérisation cathodique



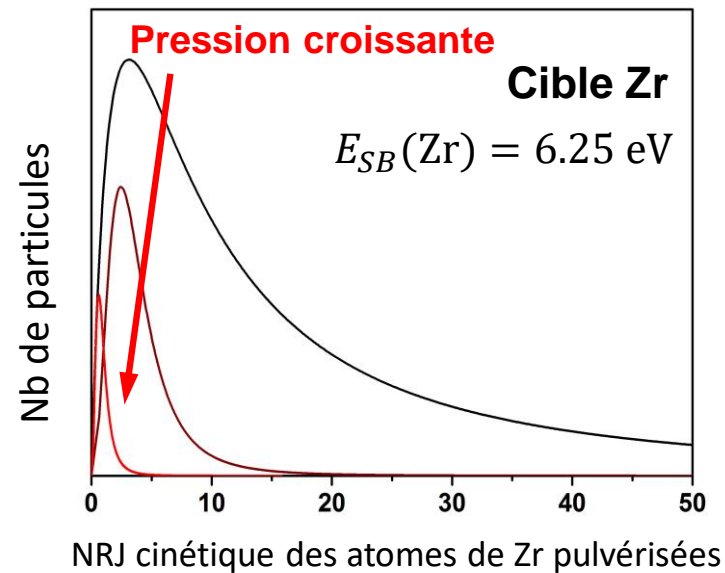
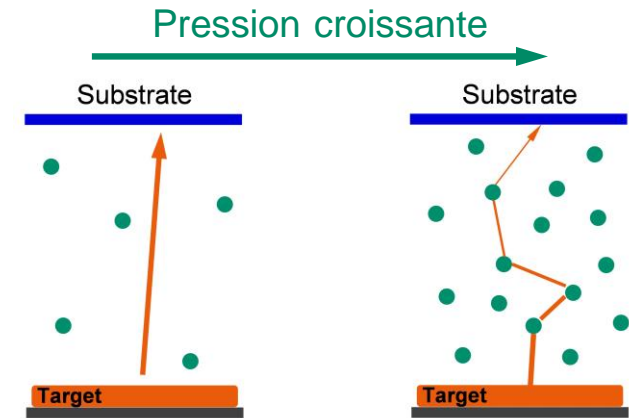
$$f_{Thompson}(E) \propto \frac{E}{(E + E_{SB})^3}$$

# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – Diagrammes de zones de structures



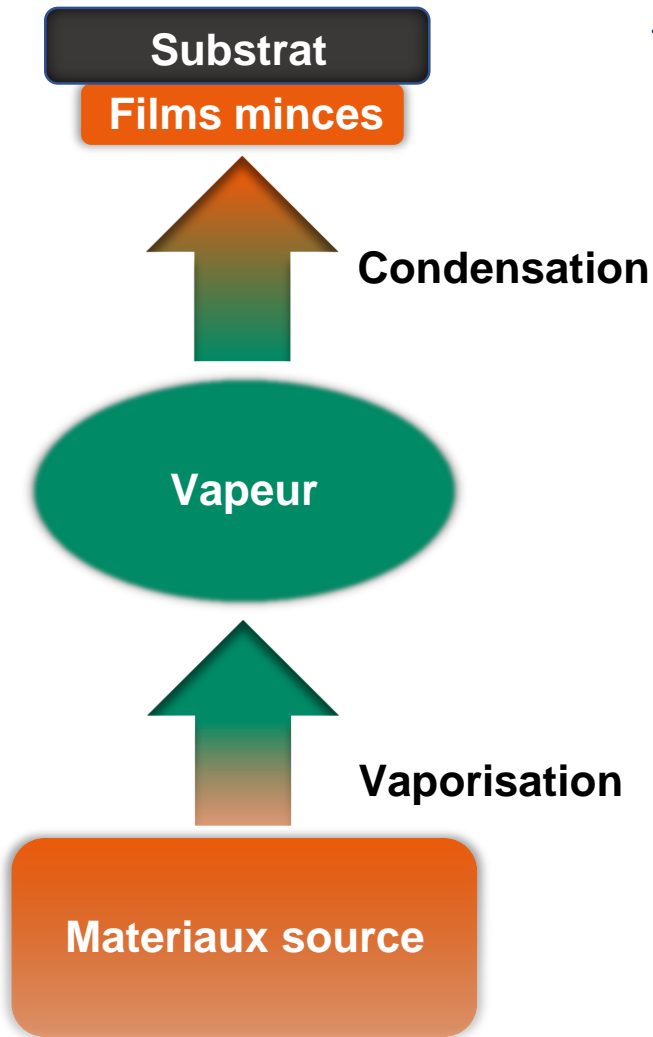
## Pulvérisation cathodique



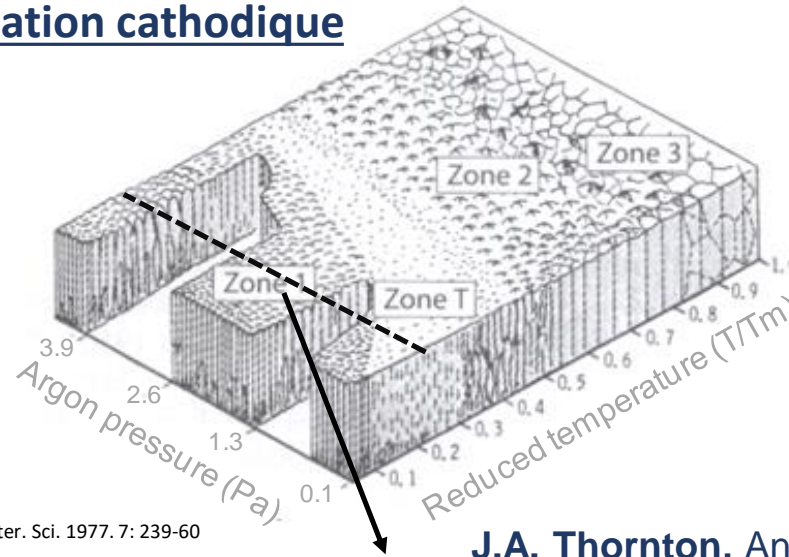


# Introduction

## Dépôts physiques en phase vapeur – Diagrammes de zones de structures



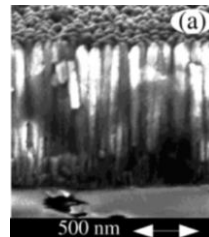
### Pulvérisation cathodique



J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239

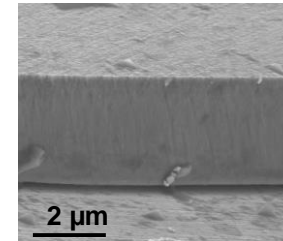
### Pression de dépôt

**Zone 1: poreux**



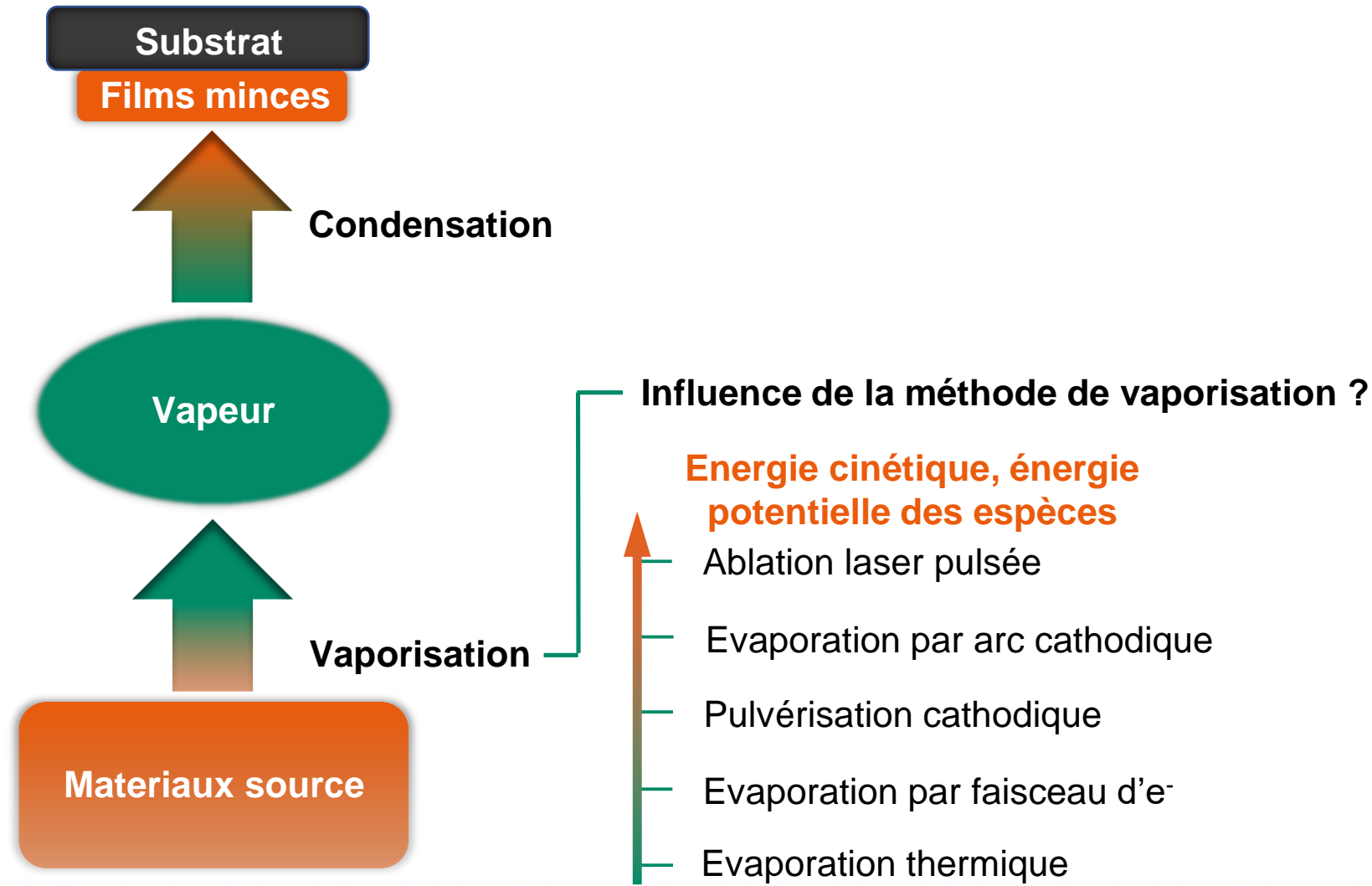
Nanocristallin ou amorphe

**Zone T: dense**



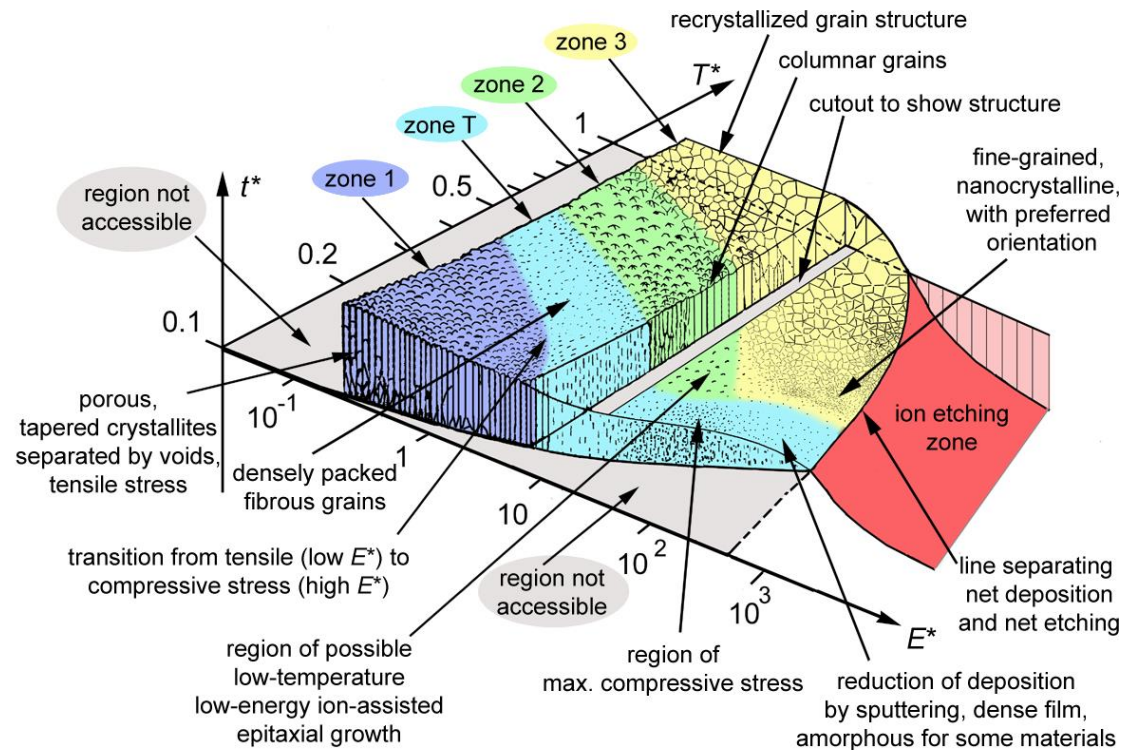
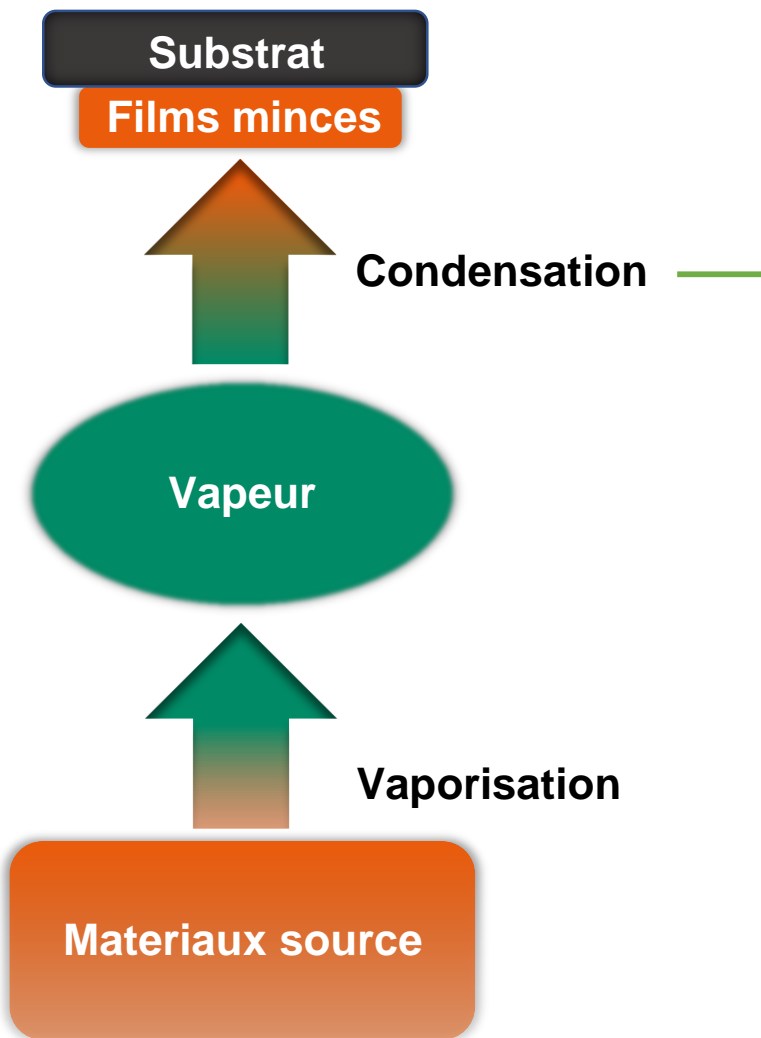
# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur– Diagrammes de zones de structures



# Introduction

## Dépôts physiques en phase vapeur – Diagrammes de zones de structures



A. Anders, *Thin Solid Films* 518 (2010) 4087

$T^*$  = température généralisée

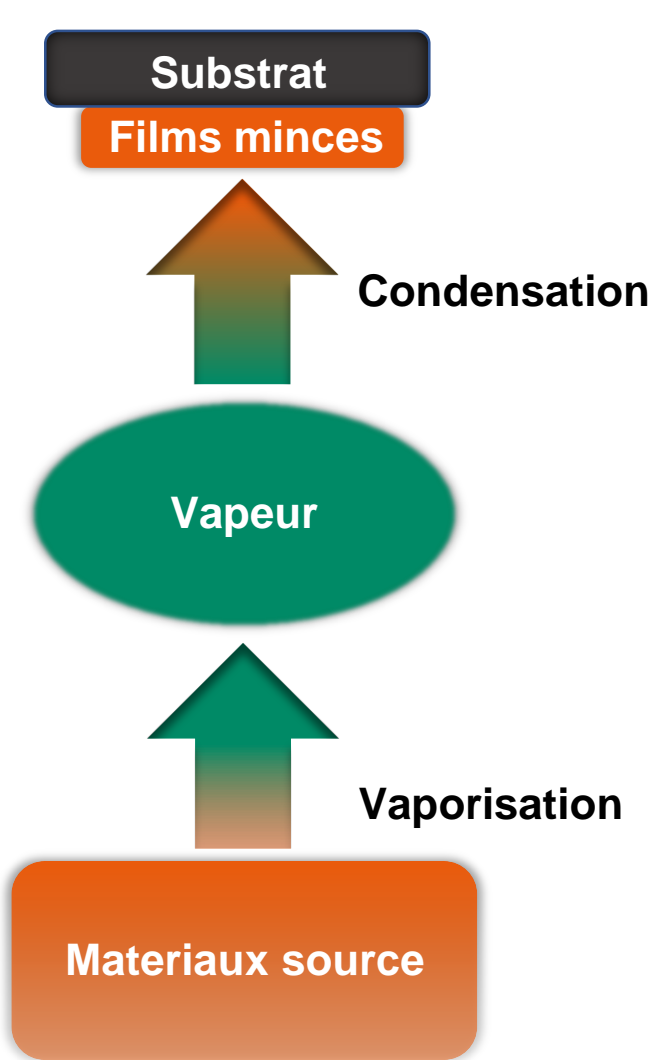
$E^*$  = flux d'énergie normalisé

**Structure, effets chimiques ?**

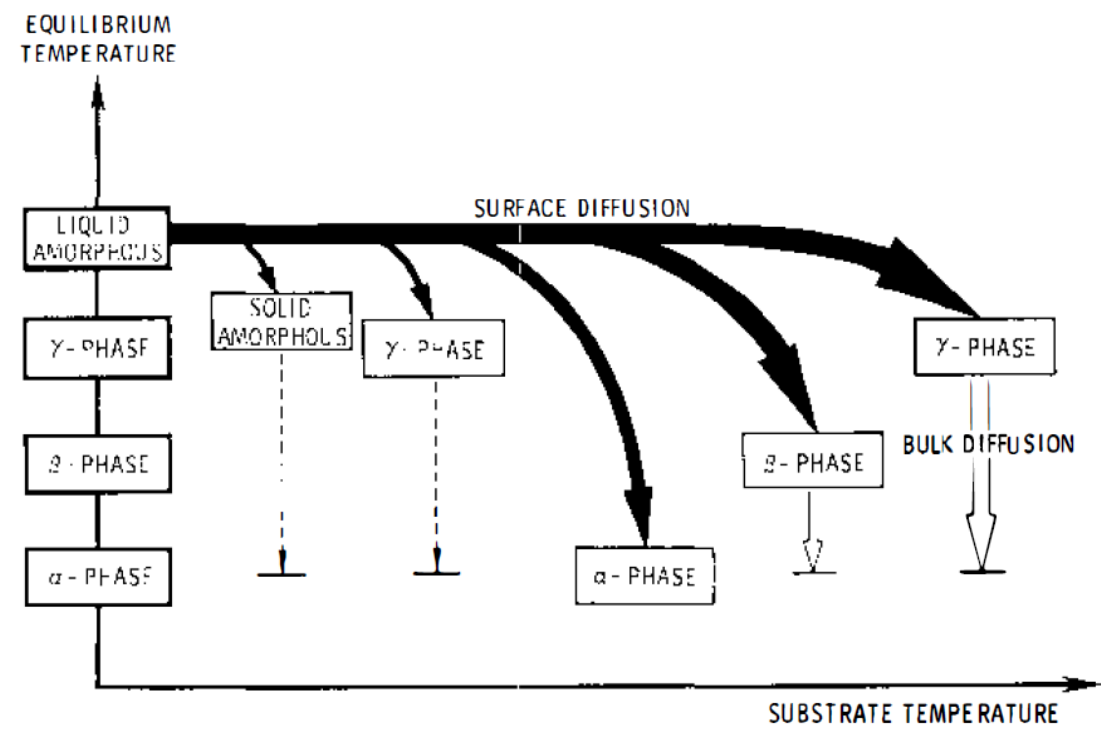
# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – états hors équilibre

Etats en dehors de l'équilibre thermodynamique stable



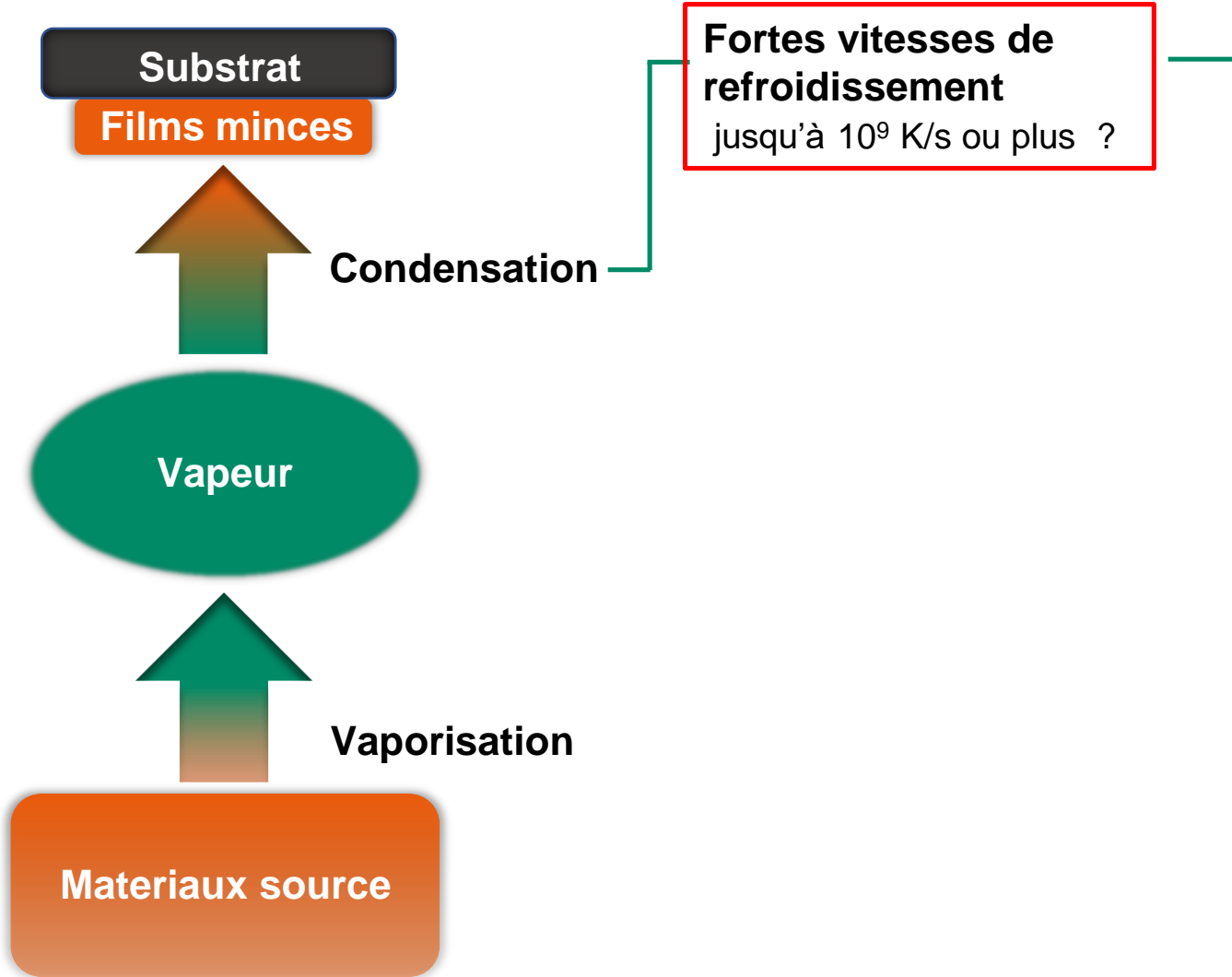
**Fortes vitesses de refroidissement**  
jusqu'à  $10^9$  K/s ou plus ?



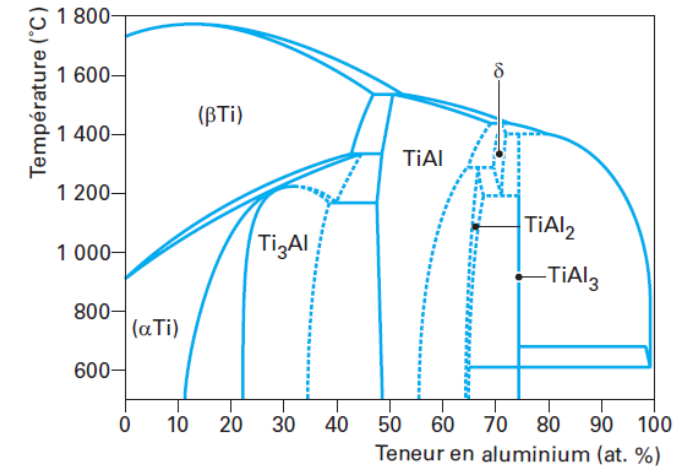
J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239

# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – états hors équilibre



## Etats en dehors de l'équilibre thermodynamique stable



(a)



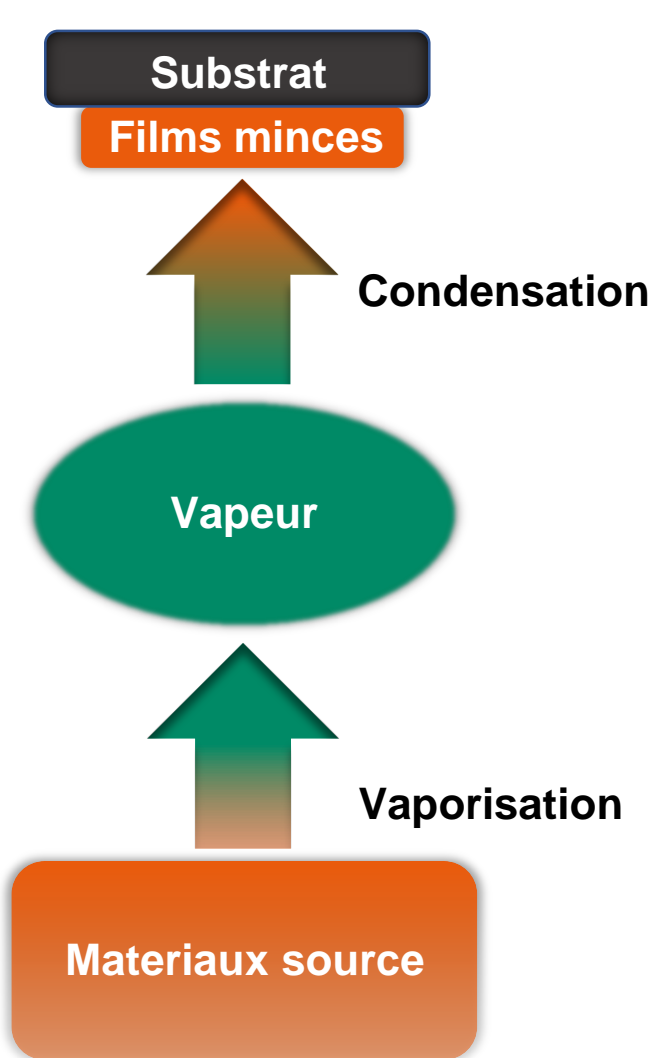
HC hexagonal compact  
CFC cubique à faces centrées  
Am amorphe

(b)

*A. Billard, F. Perry, Techniques de l'Ingénieur - M1 654*

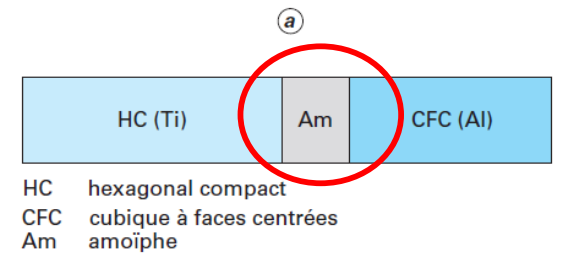
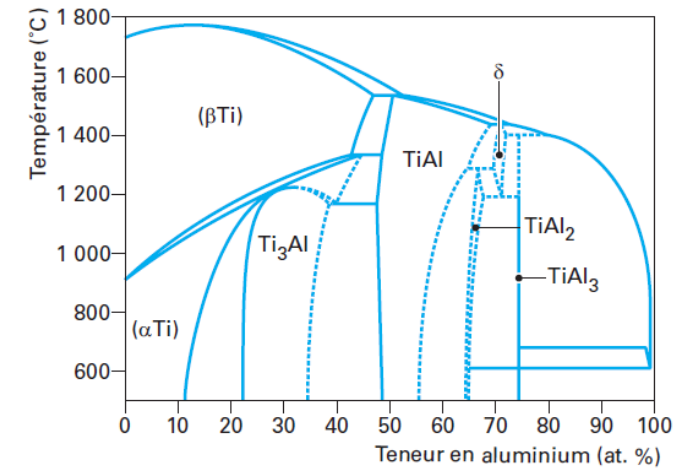
# Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – états hors équilibre



**Fortes vitesses de refroidissement**  
jusqu'à  $10^9$  K/s ou plus ?

## Etats en dehors de l'équilibre thermodynamique stable



A. Billard, F. Perry, *Techniques de l'Ingénieur - M1 654*

**Peut-on utiliser la transition amorphe/cristallin pour manipuler la morphologie de surface et les propriétés fonctionnelles ?**



# Croissance compétitive amorphe/cristallin

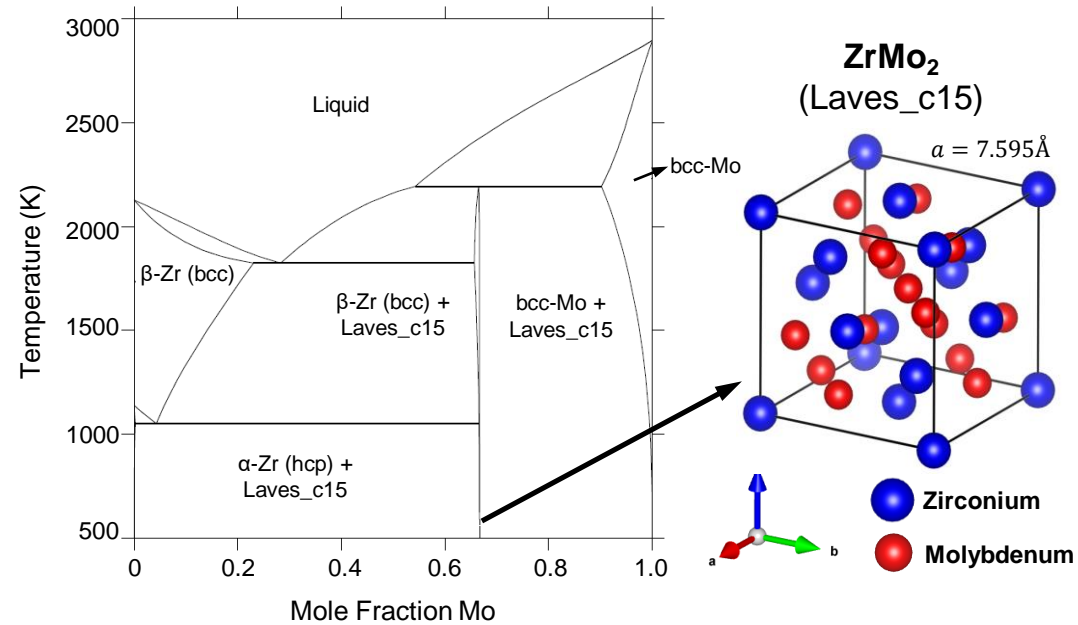
Une opportunité pour manipuler les propriétés fonctionnelles liées à l'état de surface

- Mise en évidence
- Conditions d'observation – cinétique
- Vers une généralisation ?
- Quelques propriétés fonctionnelles associées

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en évidence – système Zr-Mo

## Système Zr-Mo

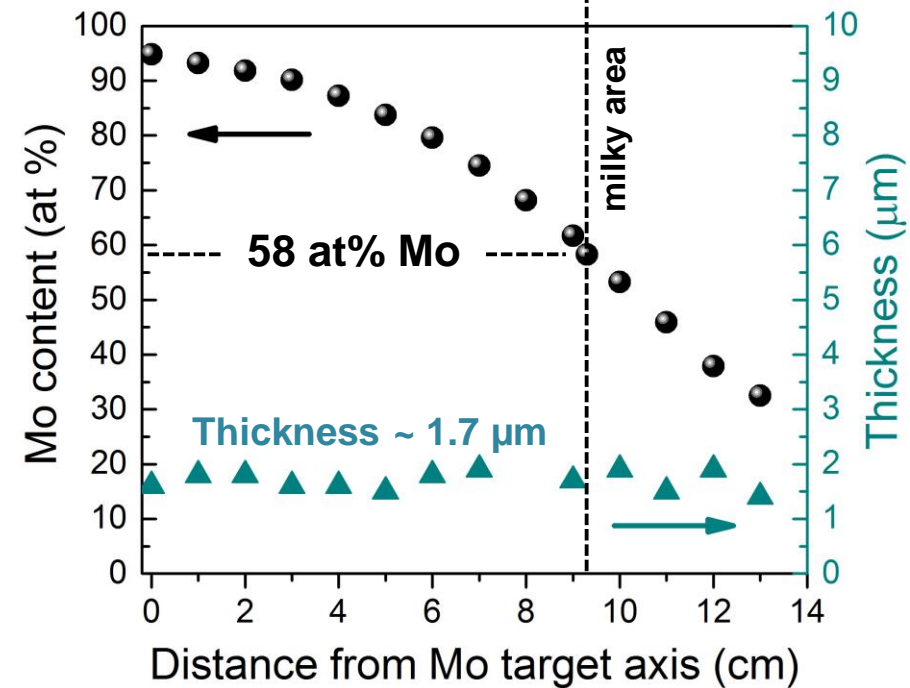
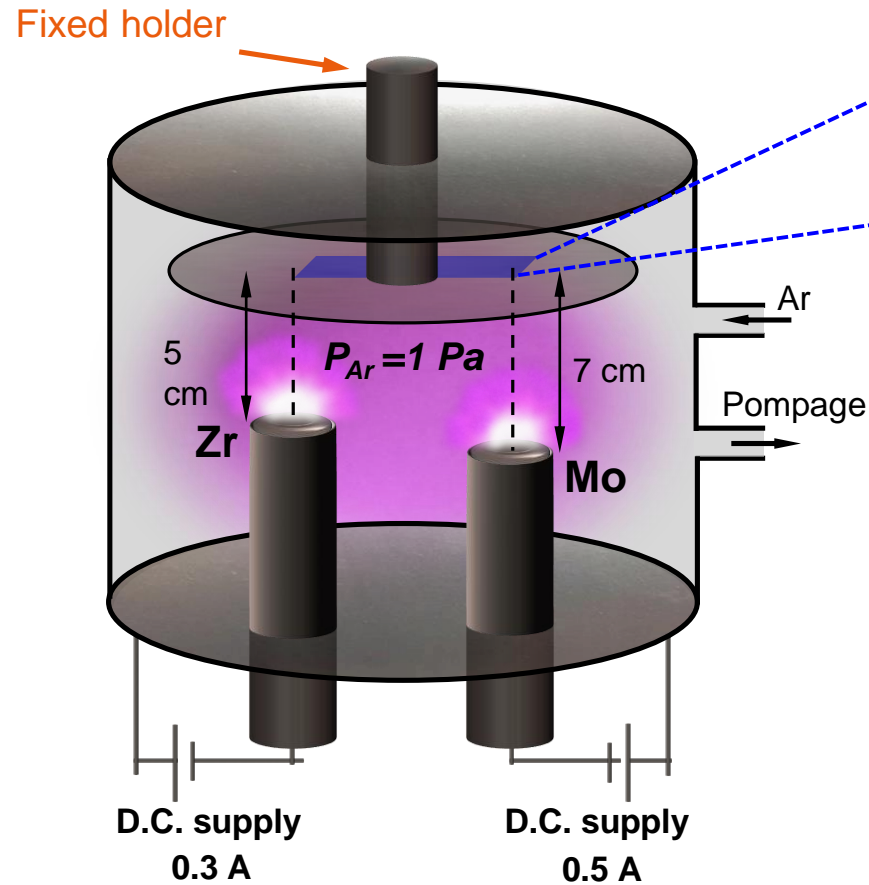


**Les systèmes présentant des phases intermédiaires de structure complexe sont plus facilement sujets à l'amorphisation**

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en evidence – Système Zr-Mo

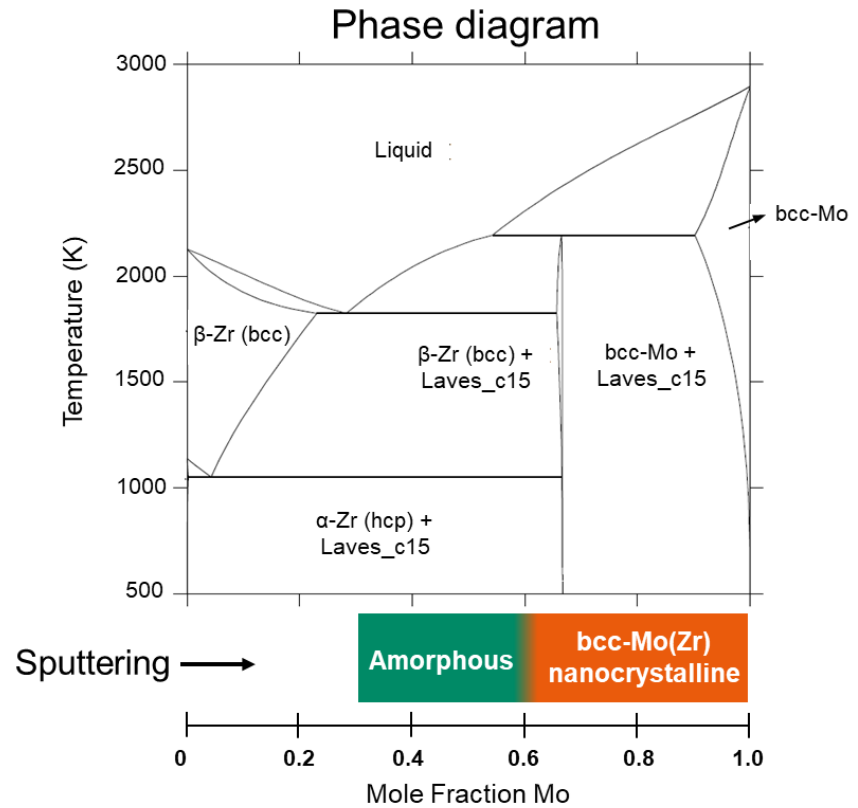
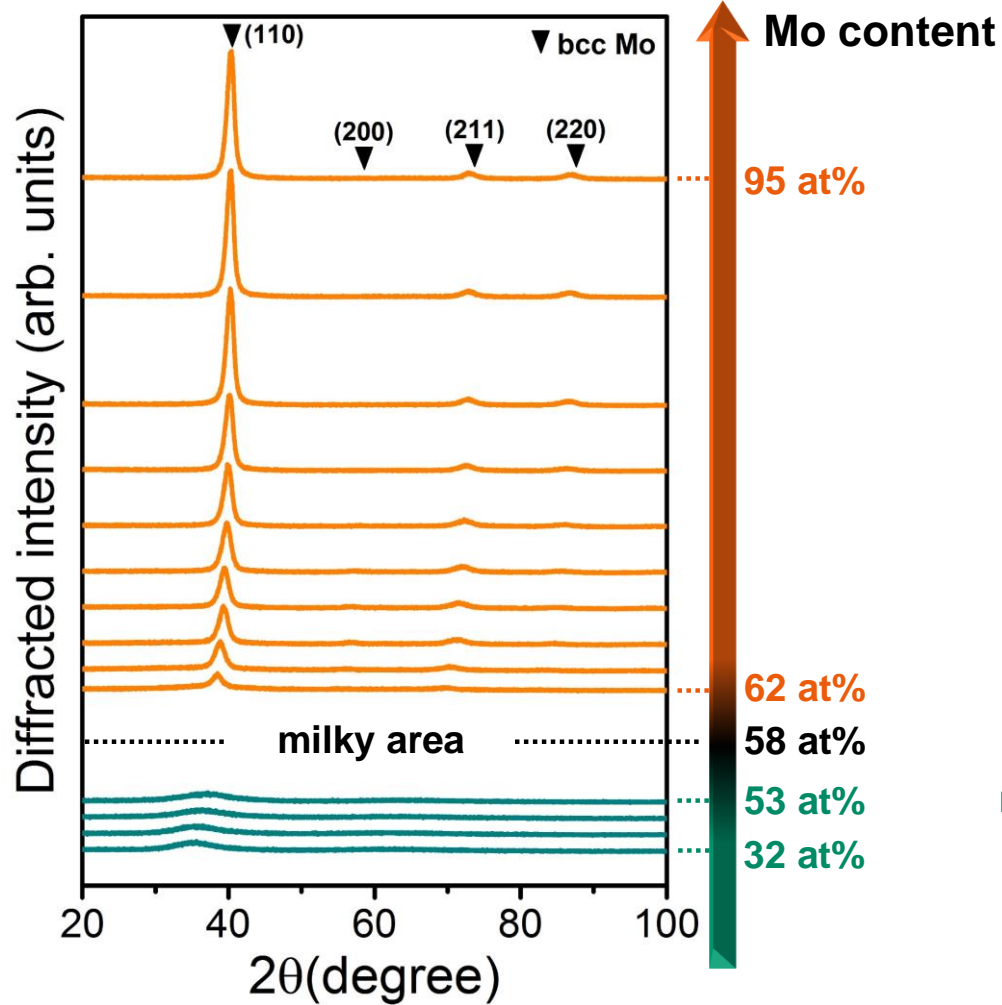
Zone d'apparence laiteuse



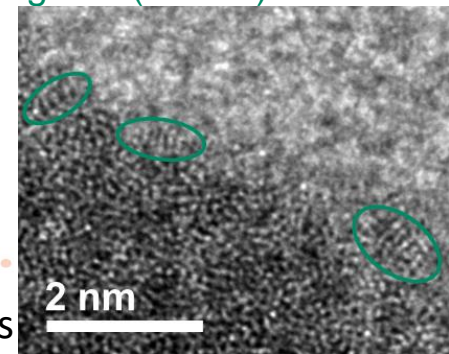
A. Borroto et al., *J. Alloys Comps* 729 (2017) 137

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

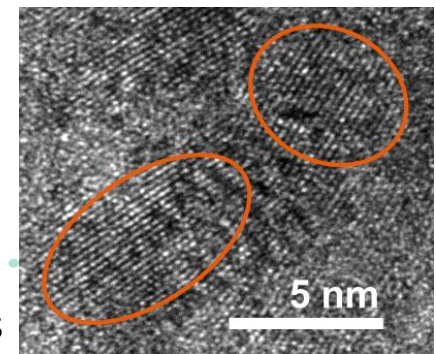
Mise en evidence – Système Zr-Mo



Small crystalline-like regions (cluster) ~ 1-2 nm



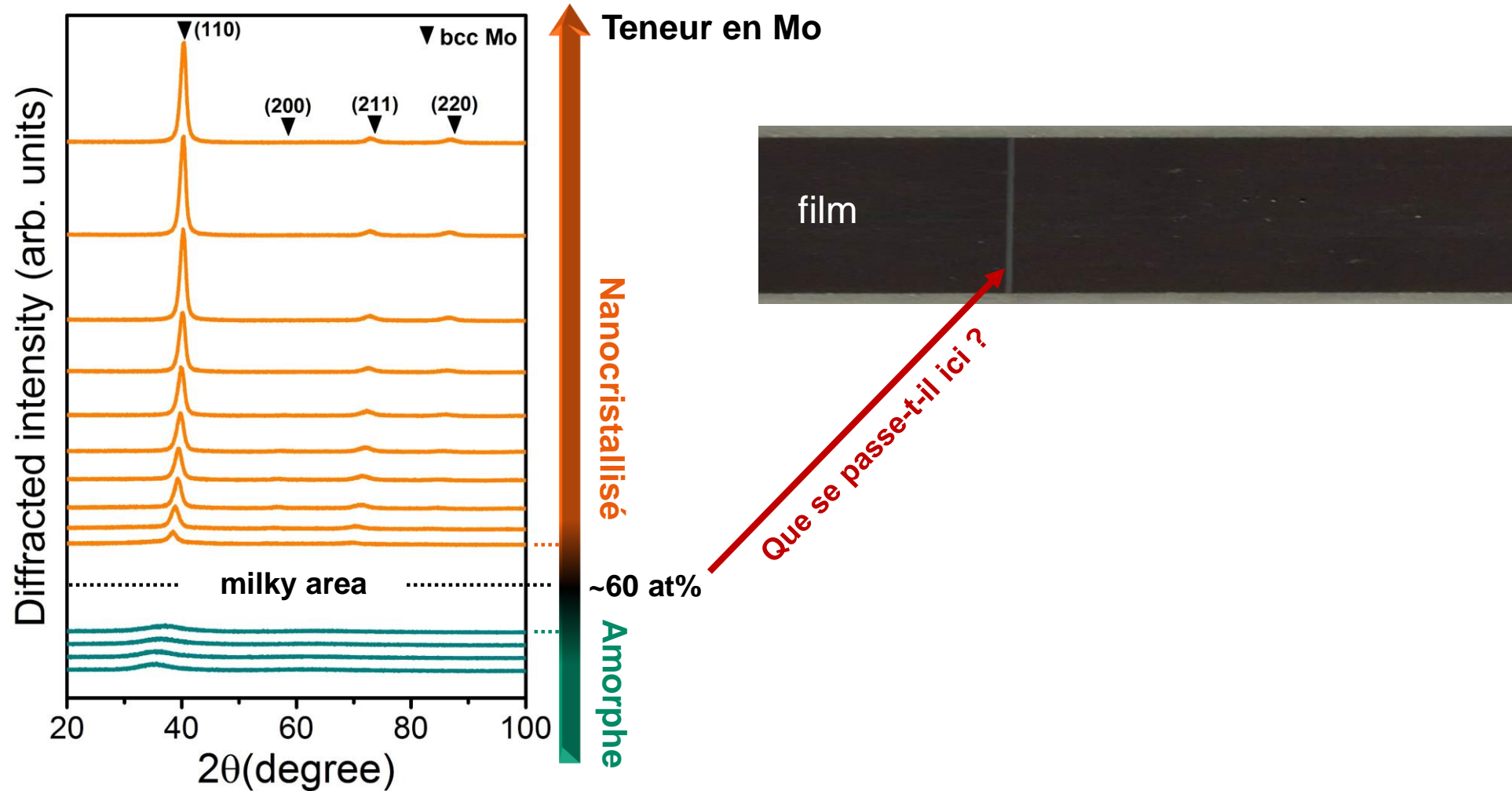
Coherence length ~ 5-7 nm



A. Borroto et al., *J. Alloys Compds* 729 (2017) 137

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en evidence – Système Zr-Mo

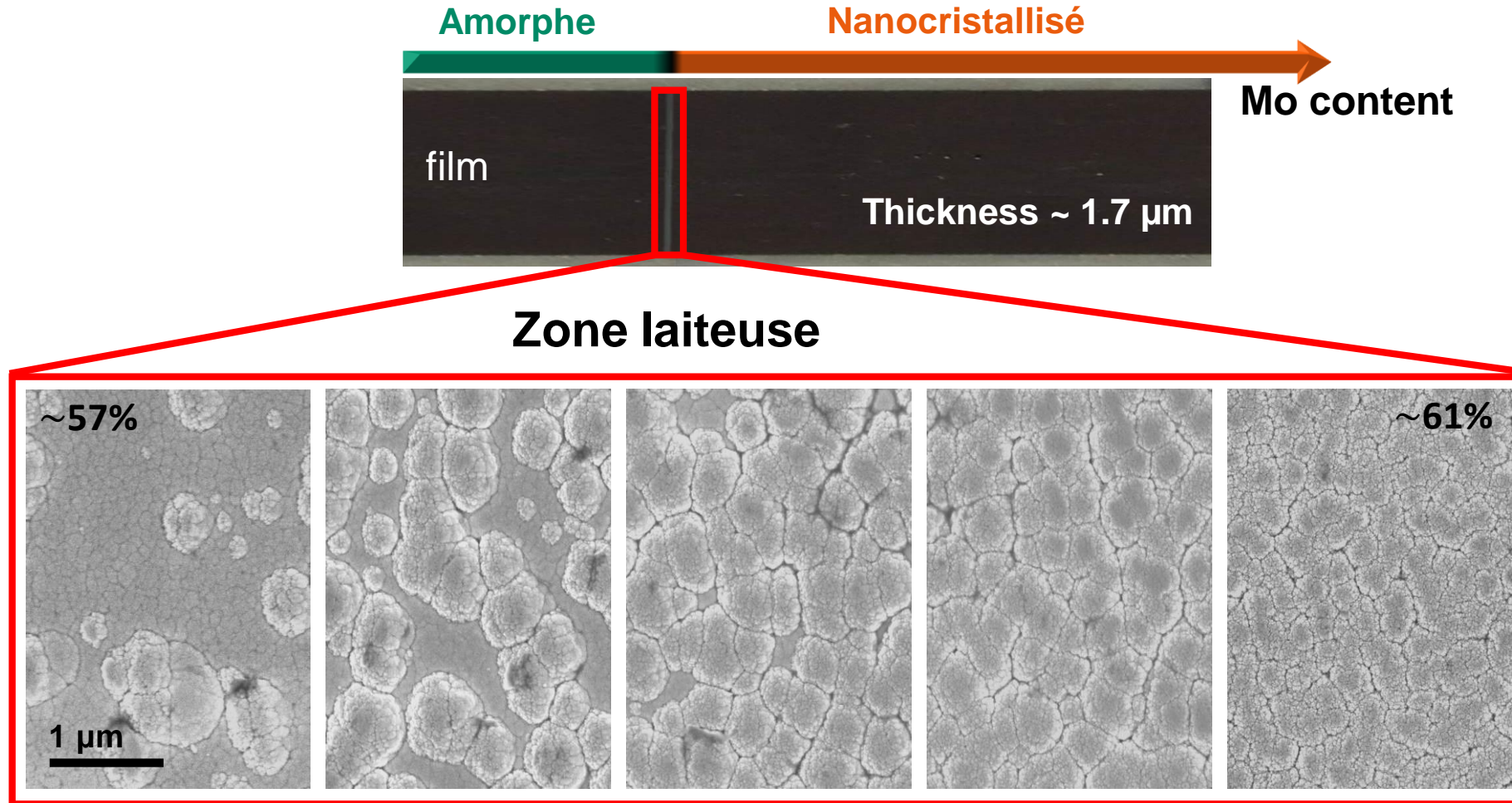


A. Borroto et al., *J. Alloys Compds* 729 (2017) 137



# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en evidence – Système Zr-Mo

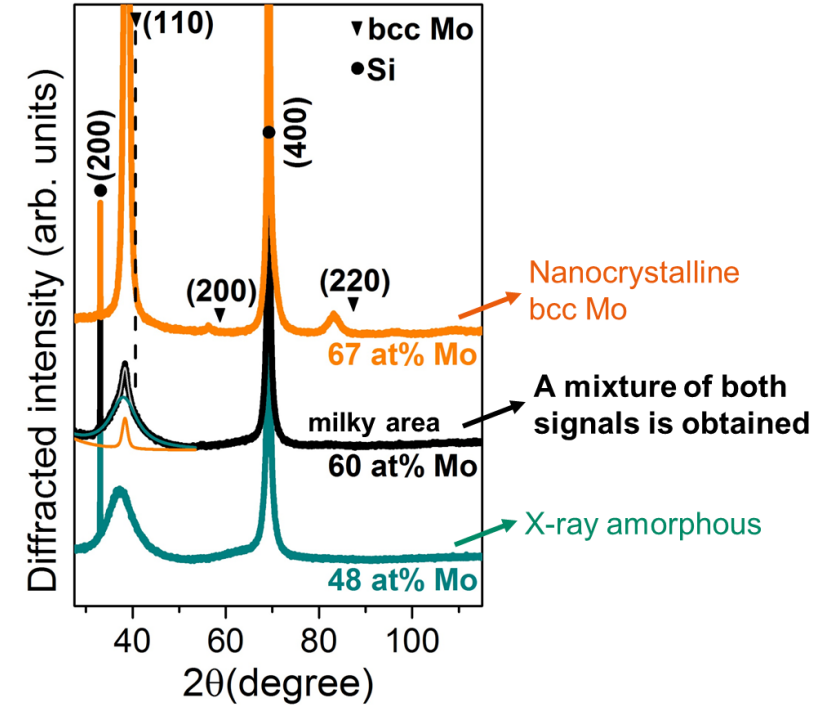
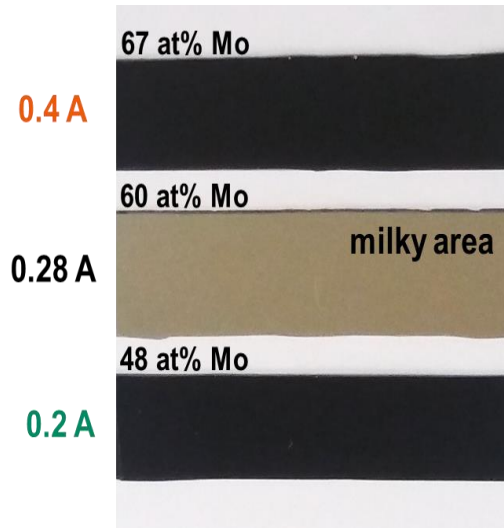
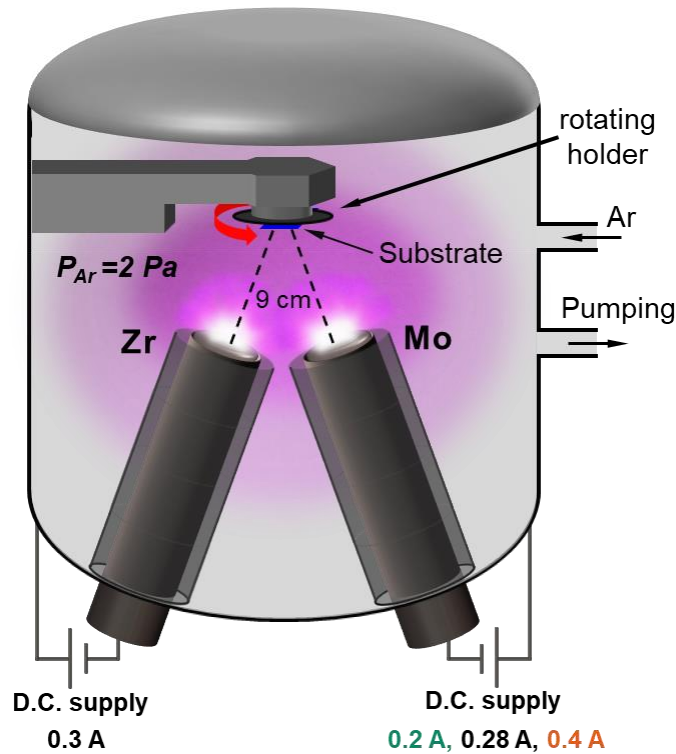


La morphologie de surface change avec la composition



# Croissance compétitive amorphe/cristallin

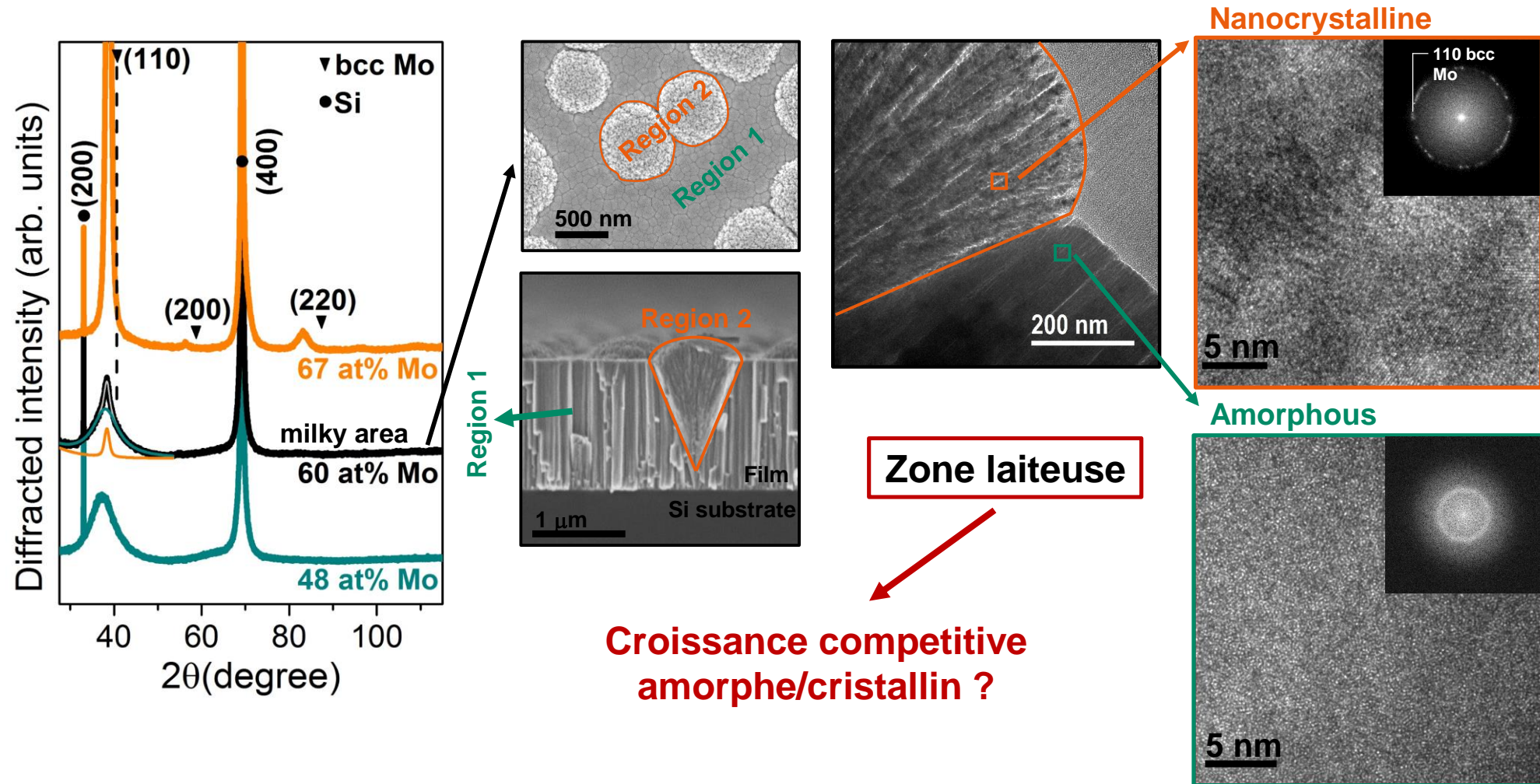
Mise en évidence – Système Zr-Mo



A. Borroto et al., *Acta Materialia* 181 (2019) 78

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en évidence – Système Zr-Mo



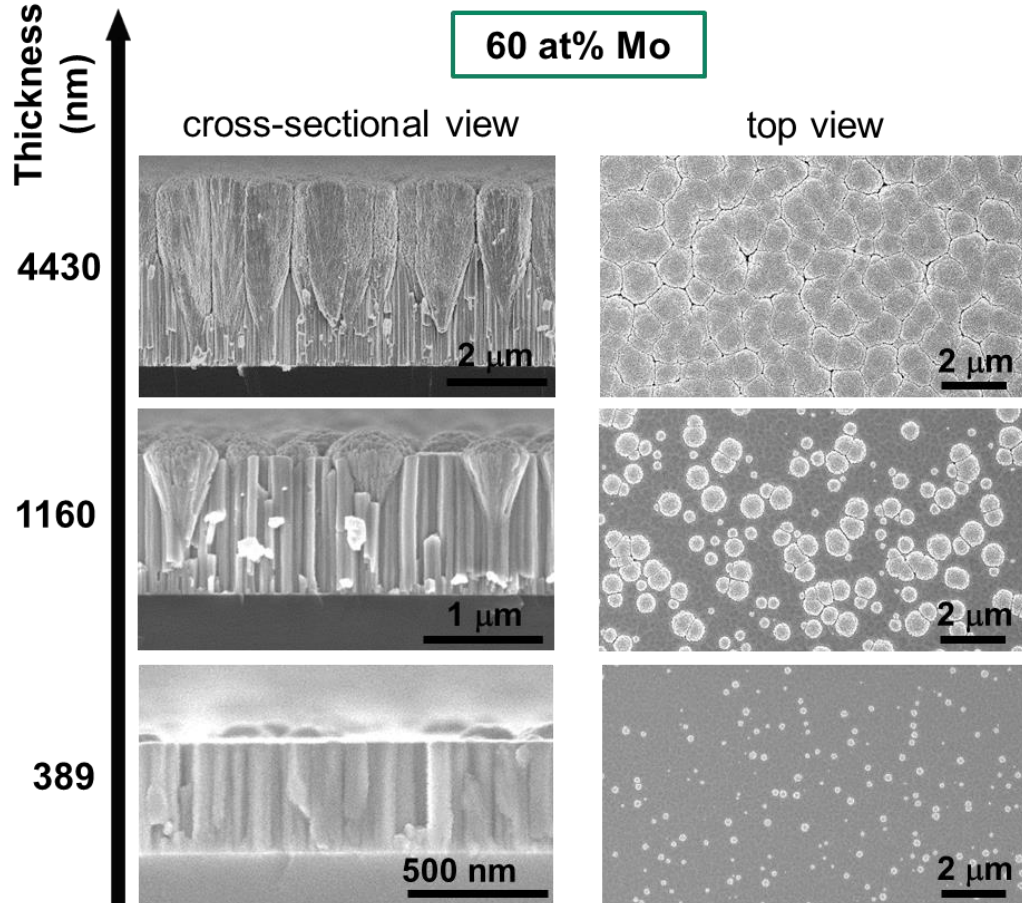
A. Borroto et al., *Acta Materialia* 181 (2019) 78

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en évidence – Système Zr-Mo

Croissance compétitive amorphe/cristallin

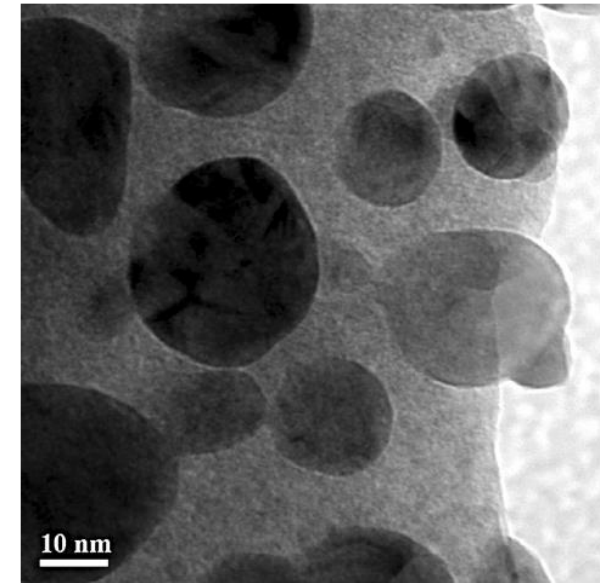
60 at% Mo



A. Borroto et al., *Acta Materialia* 181 (2019) 78

Films nanocomposites "conventionnels"

Vs

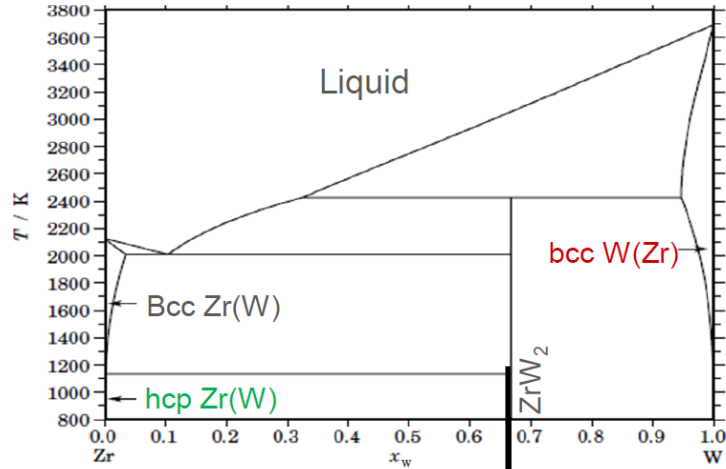


R. Perez-Tanoira et al., *J. Mater Sci: Mater Med* 27 (2016) 6

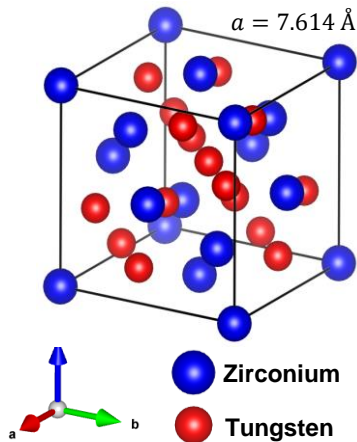


# Croissance compétitive amorphe/cristallin

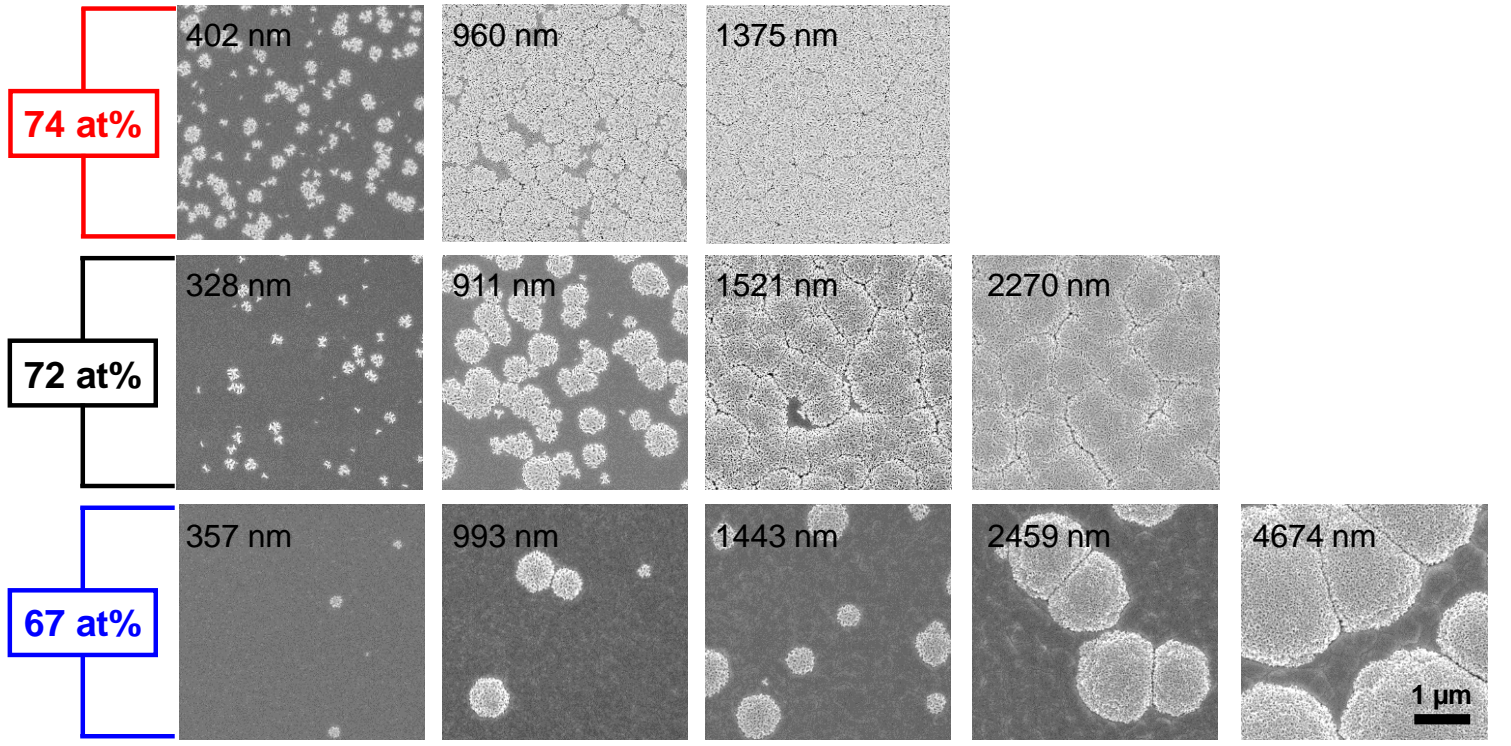
Conditions d'observation – cinétique – Système Zr-W



ZrW<sub>2</sub> (Laves\_c15)



Système Zr-W



A. Borroto et al., *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 148133

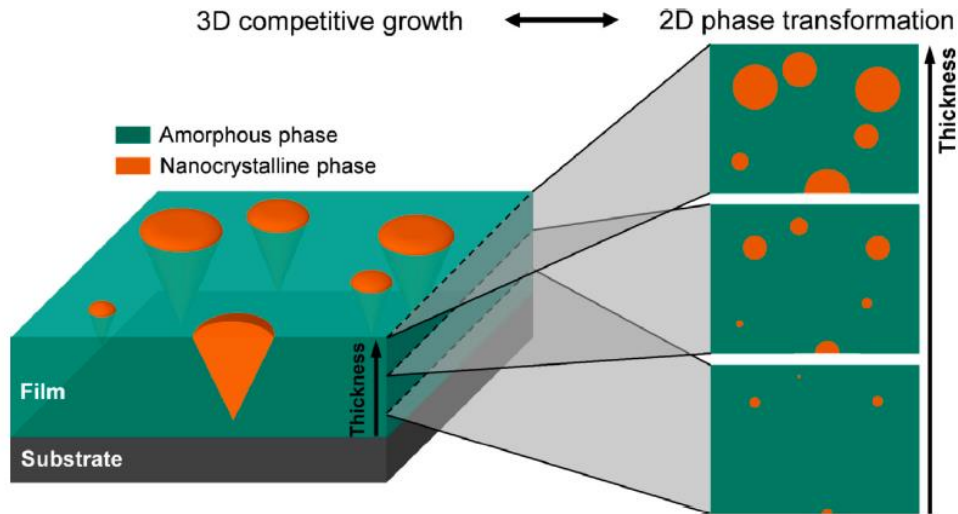
D. Horwat et al., *Intermetallics* 17 (2009) 421

Thickness

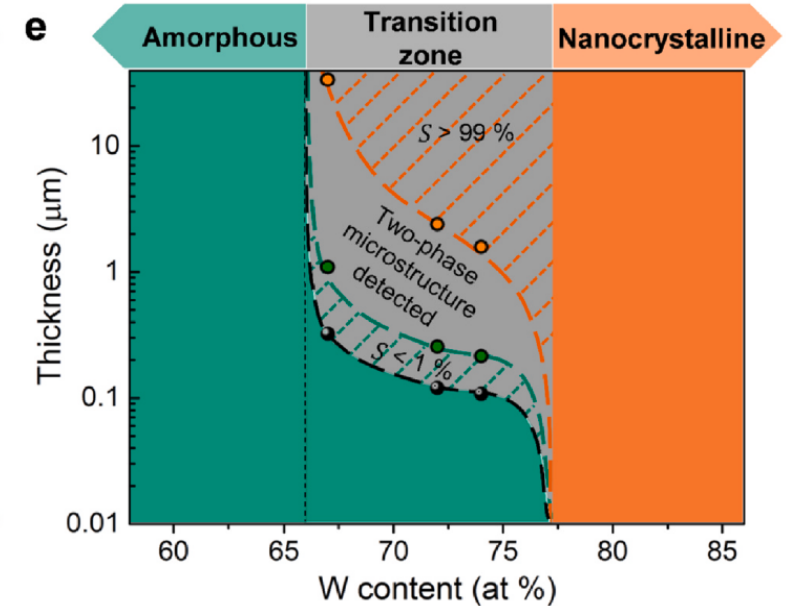
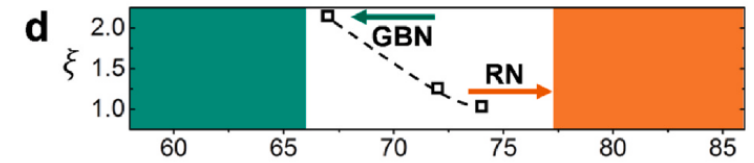
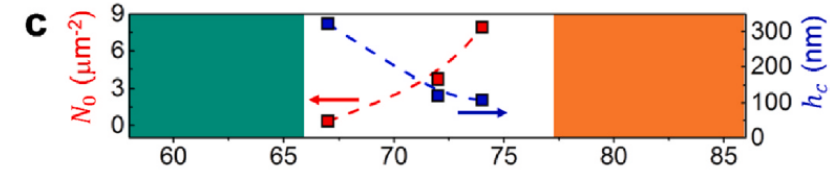
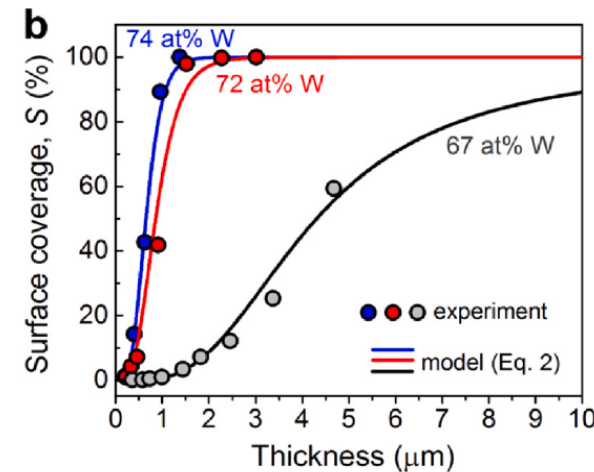
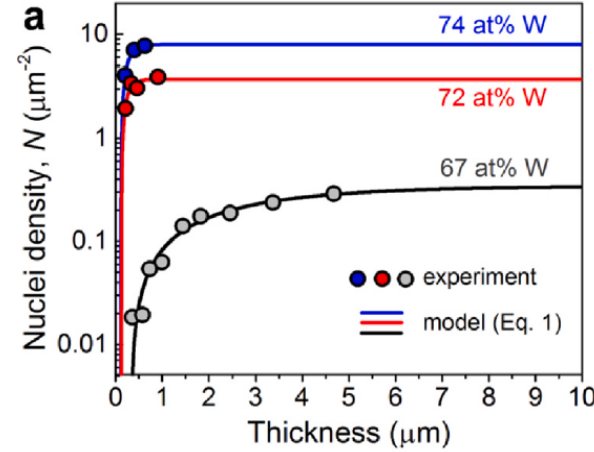
**La taille et la densité des régions cristallines sont contrôlées par la composition et l'épaisseur. Modélisation de la cinétique ?**

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Conditions d'observation – cinétique – Système Zr-W



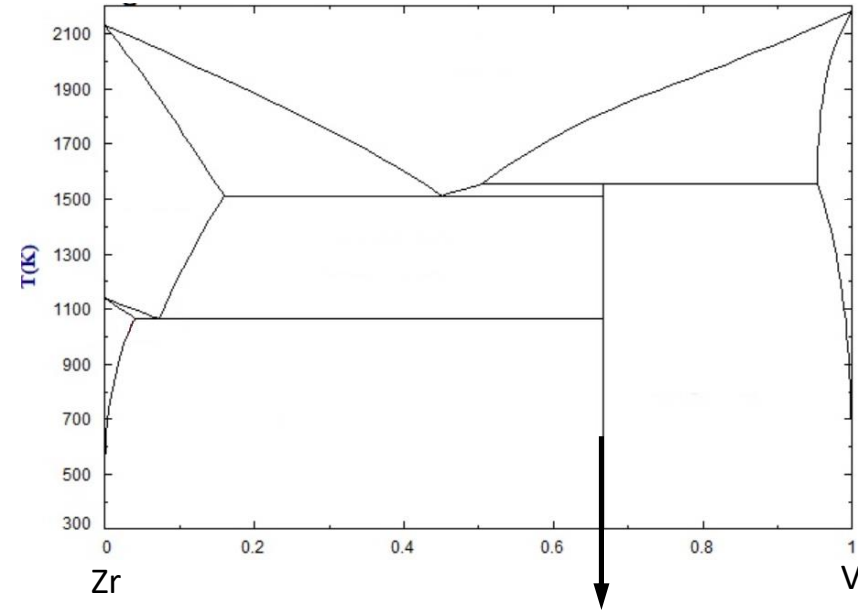
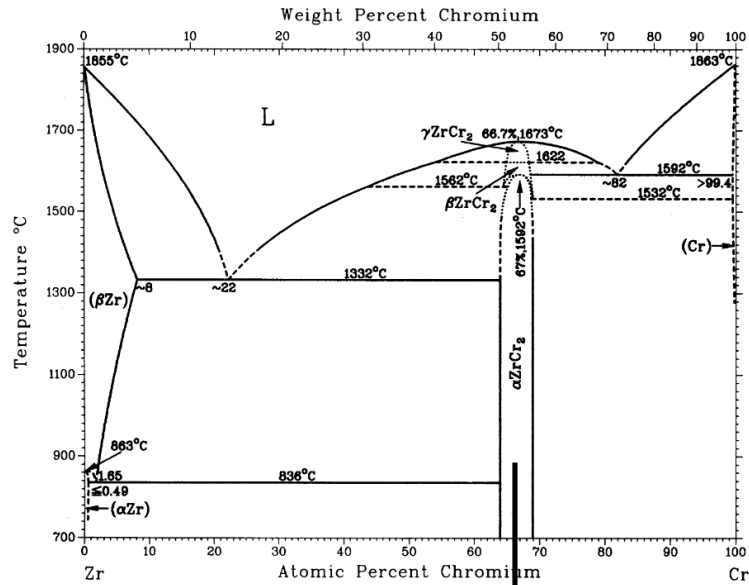
A. Borroto et al., *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 148133



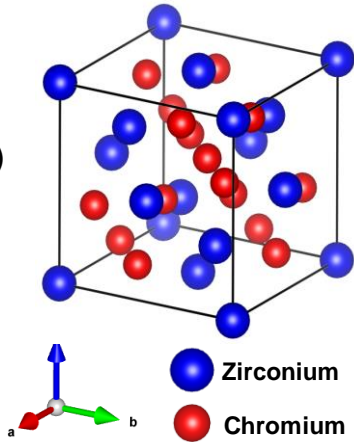
L'observation du phénomène se fait dans une gamme étroite de compositions et d'épaisseurs

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

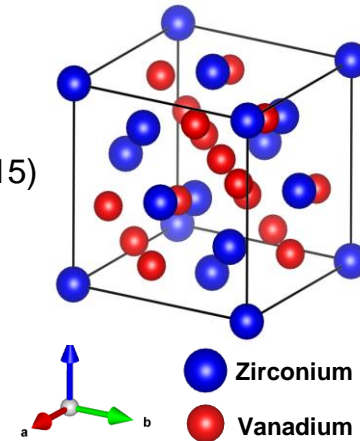
Cinétique – Systèmes Zr-Cr, Zr-V



ZrCr<sub>2</sub> (Laves\_c15)



ZrV<sub>2</sub> (Laves\_c15)





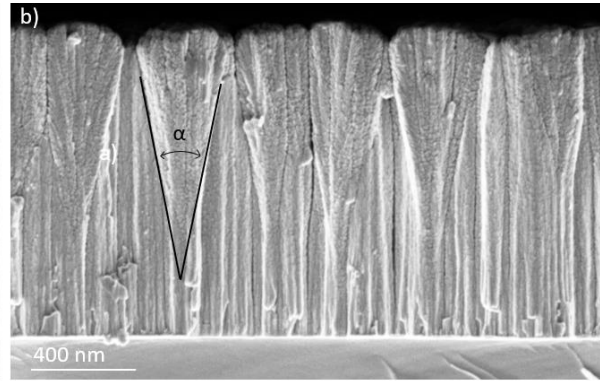
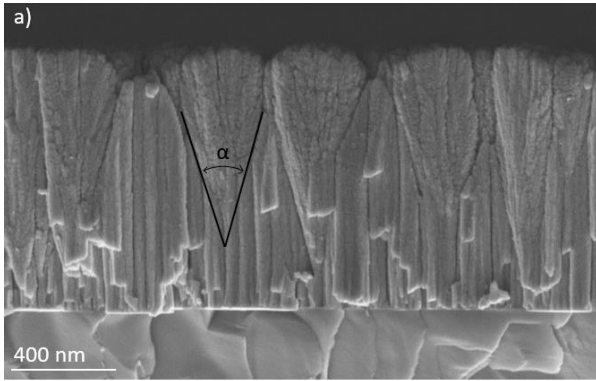
# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Cinétique – Systèmes Zr-Cr, Zr-V

Zr-Cr

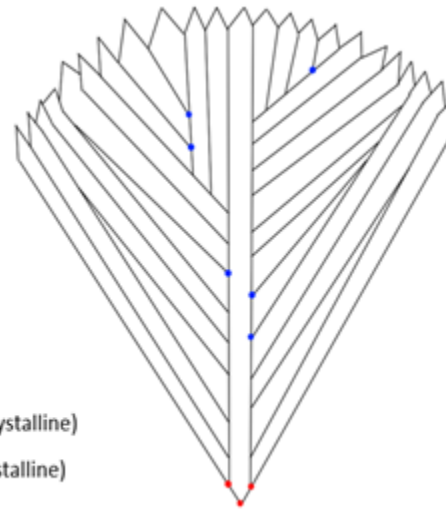
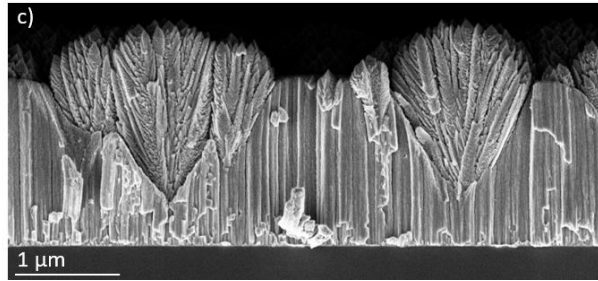
5 nm/min


63 nm/min

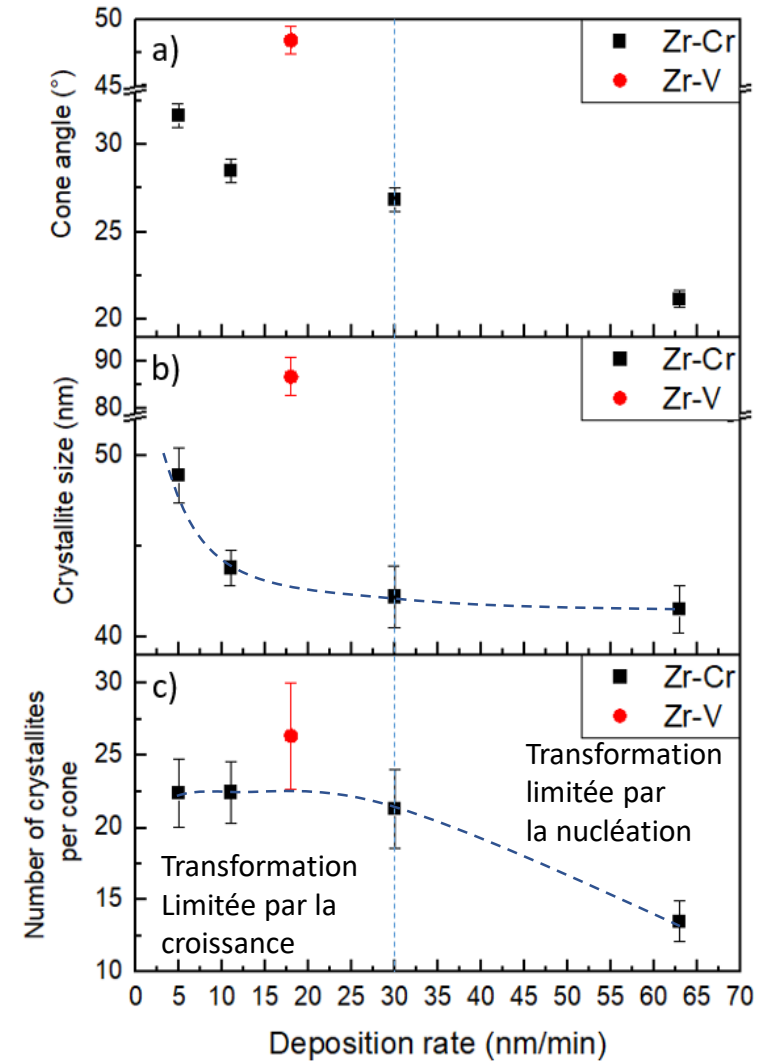


Zr-V

18 nm/min



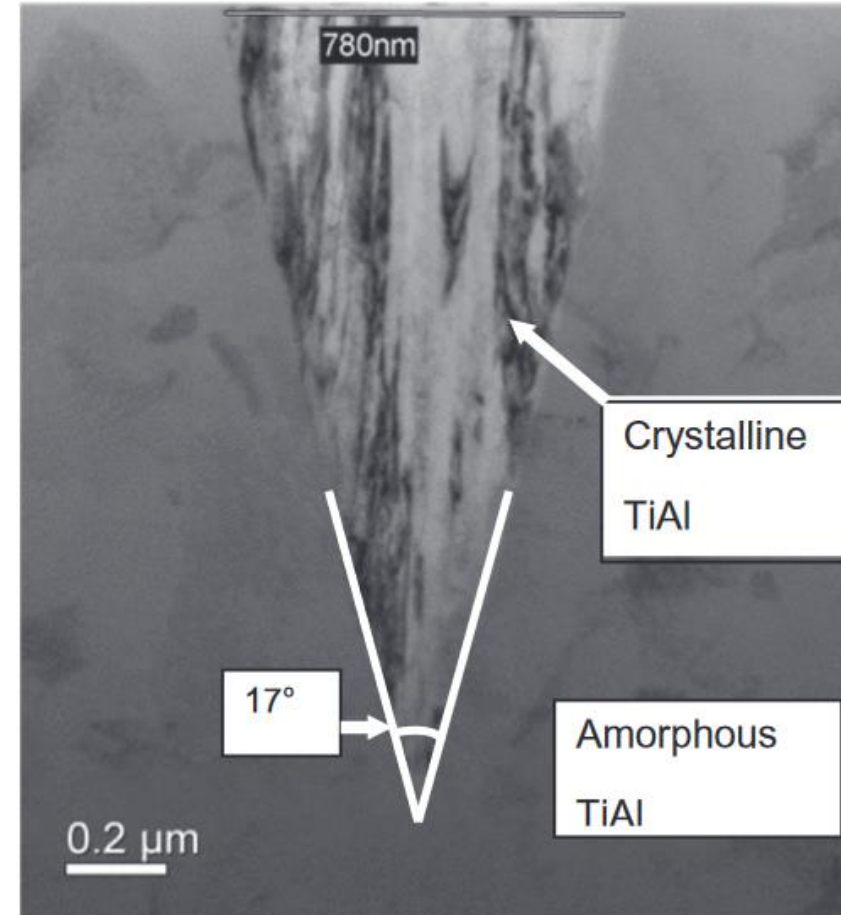
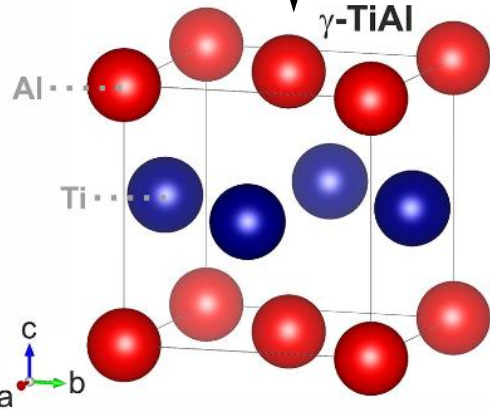
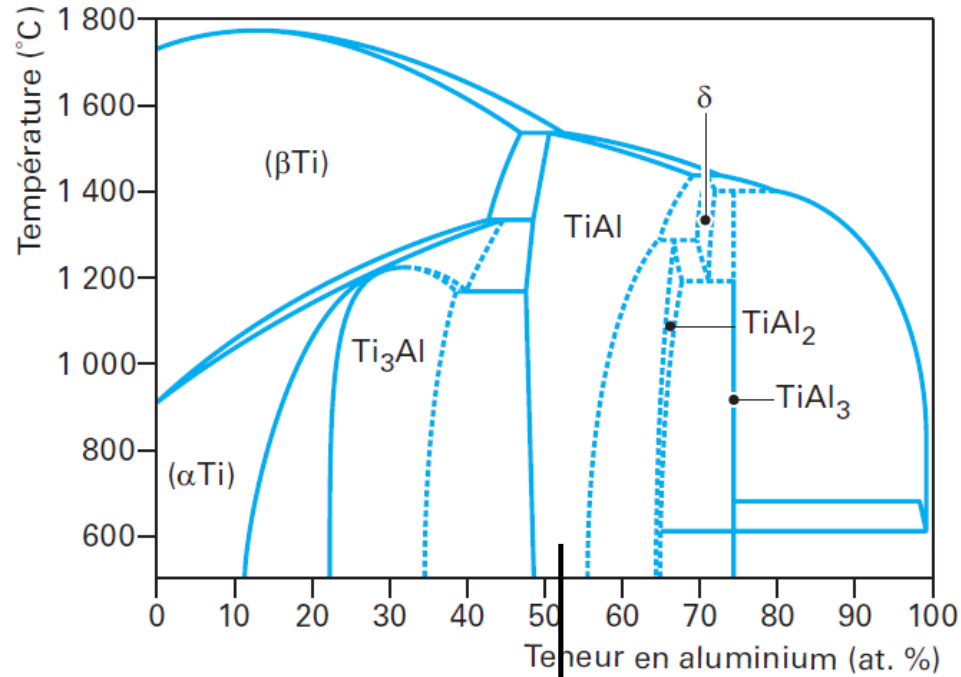
-  Crystallite
- Nucleation point (amorphous/crystalline)
- Nucleation point (crystalline/crystalline)



Q. Liebgott et al., Under review

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Vers une généralisation ?

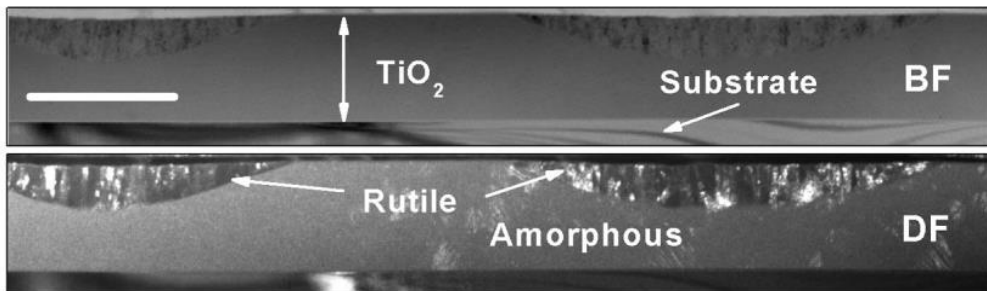
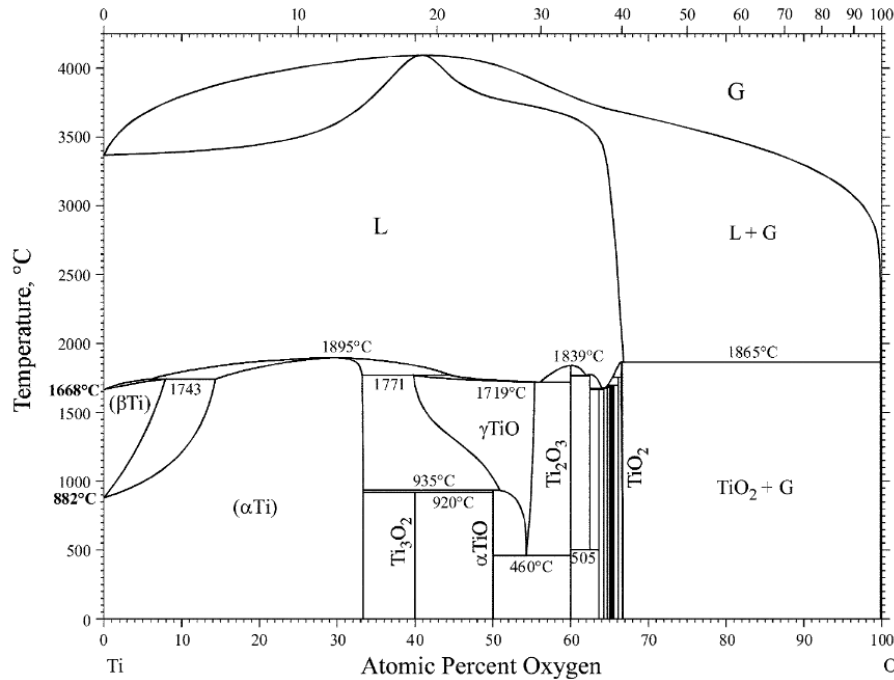


V.I. Kolkovsky et al., *Thin Solid Films* 669 (2019) 169

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

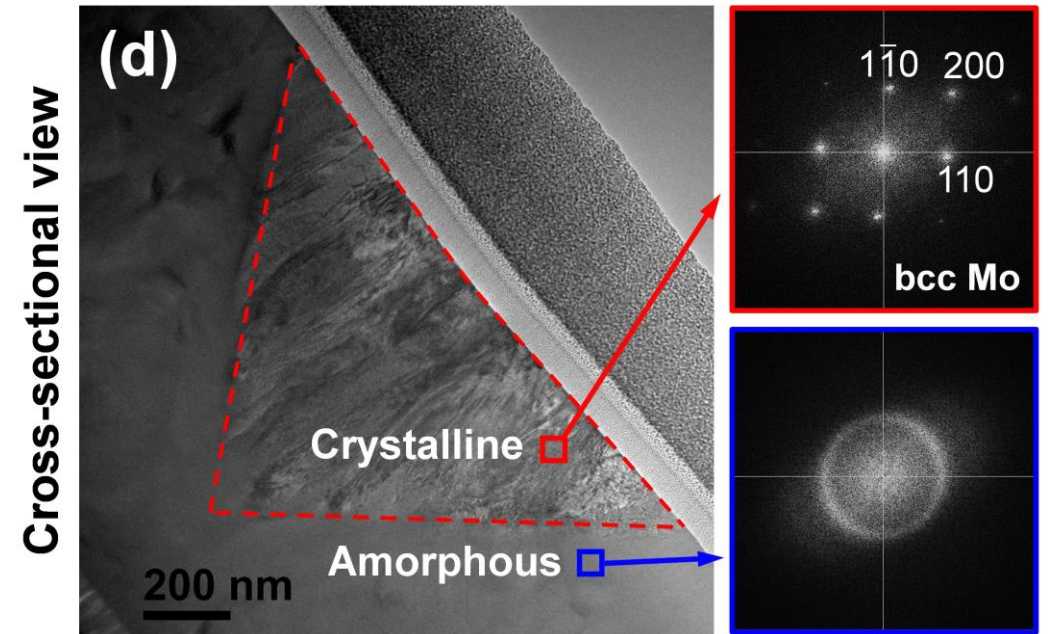
Vers une généralisation ?

Ti-O (basse pression)



R. Gago et al., *Plasma Process. Polym.* 7 (2010) 813-823

Zr-Mo (basse pression)



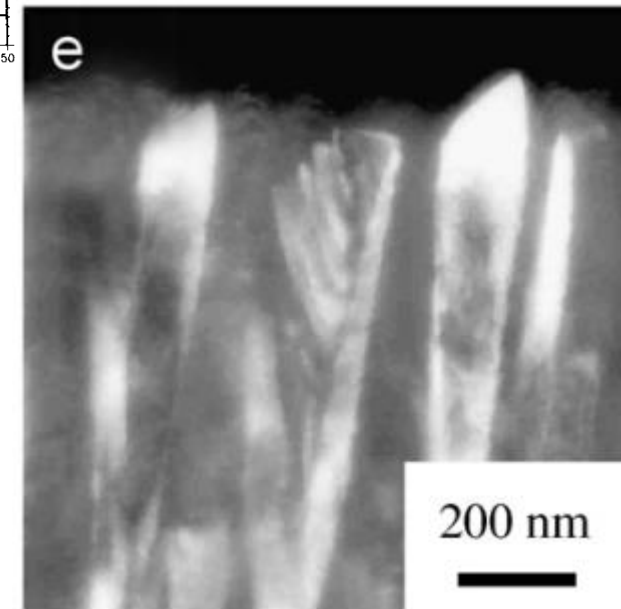
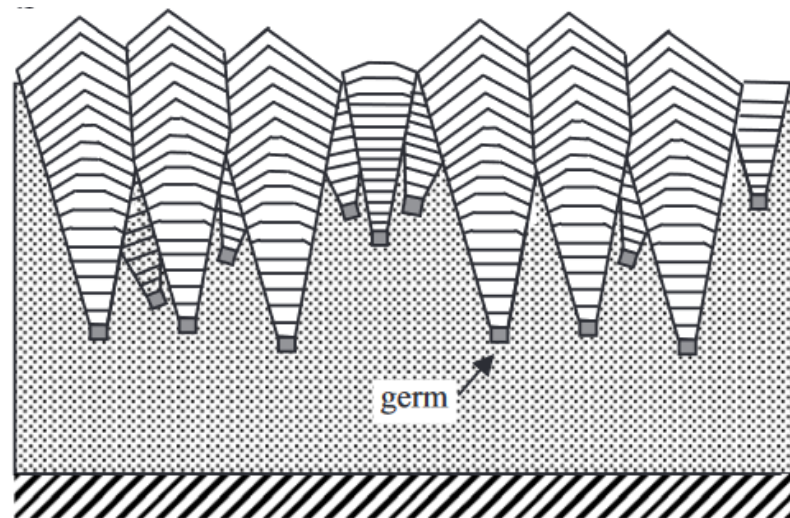
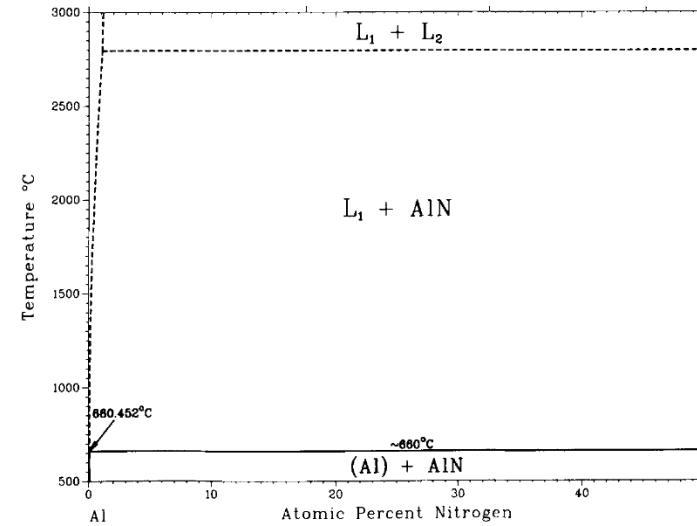
A. Borroto et al., *Acta Materialia* 181 (2019) 78



# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Vers une généralisation ?

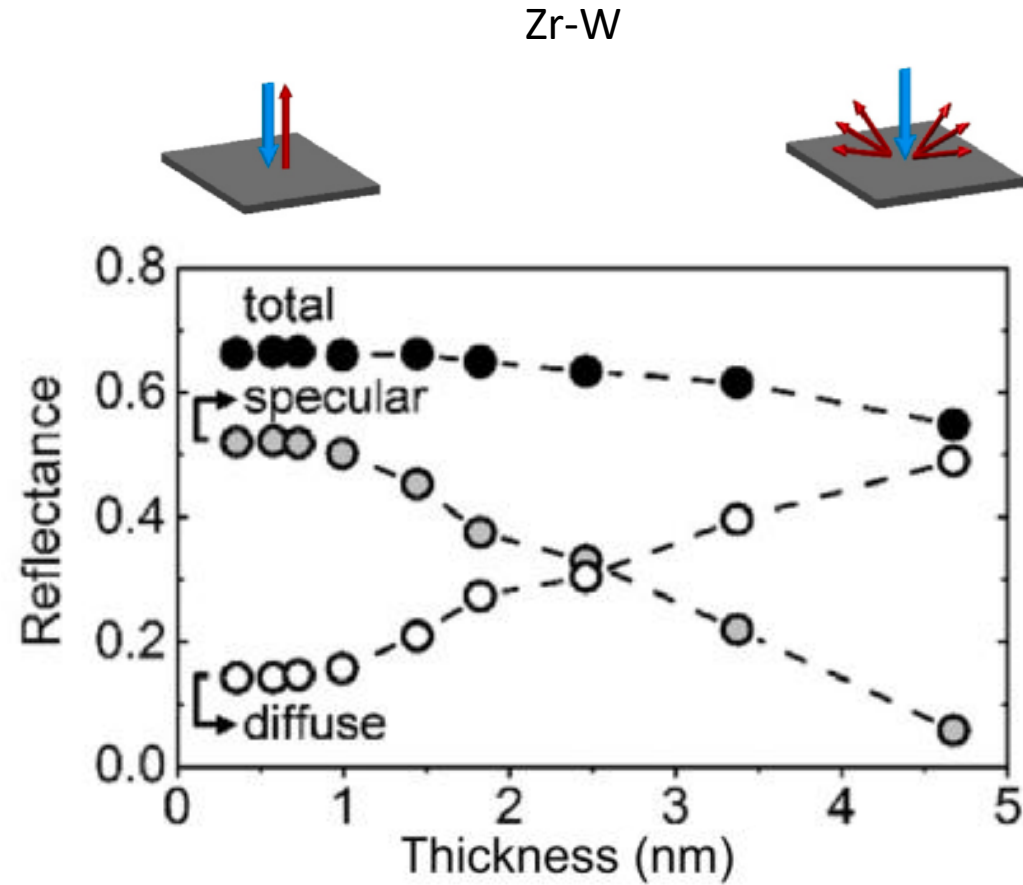
Al-N (haute pression)



V. Brien et al., *J. Cryst. Growth* 307 (2007) 245

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

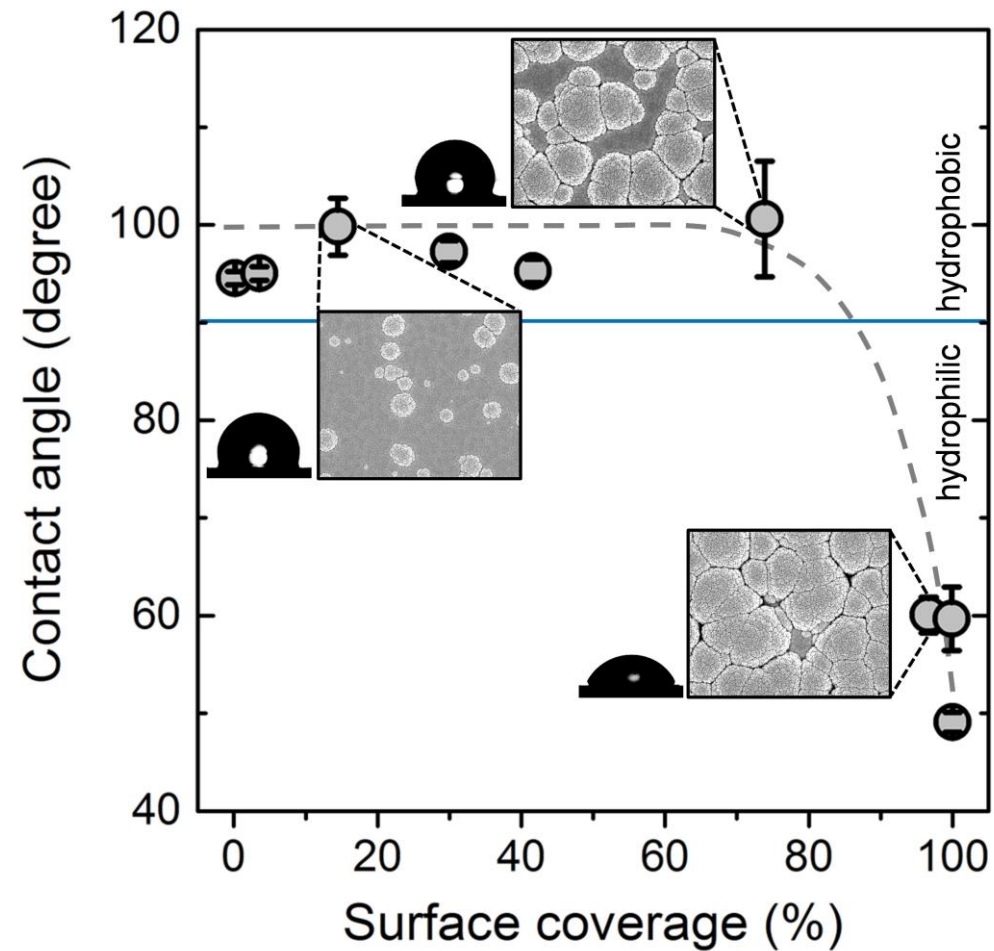
Quelques propriétés fonctionnelles associées - Optique



*A. Borroto et al., Appl. Surf. Sci. 538 (2021) 148133*

# Croissance compétitive amorphe/cristallin

Quelques propriétés fonctionnelles associées - Mouillabilité



A. Borroto et al., *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 148133



Merci pour votre attention !