

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

3-6 octobre 2022 - Bonascre



Motivations

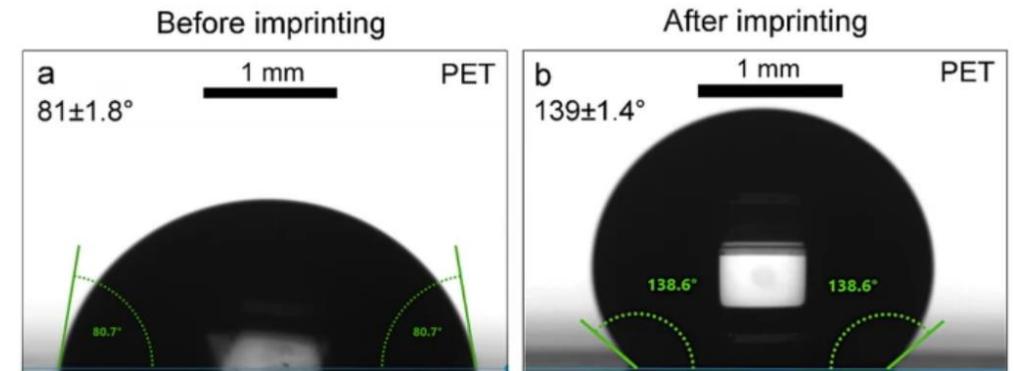
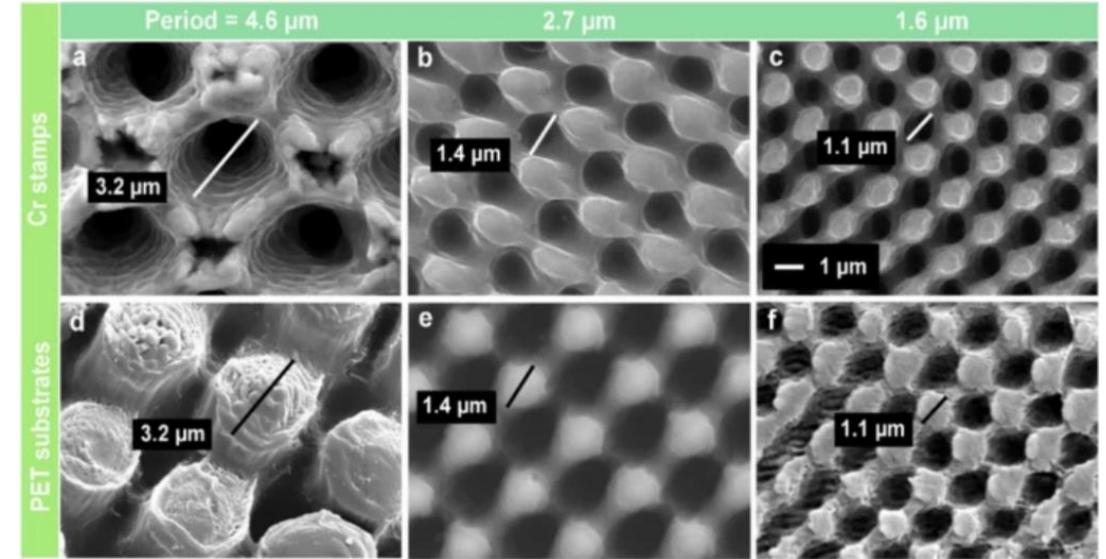
Intérêts de la fonctionnalisation des surfaces

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

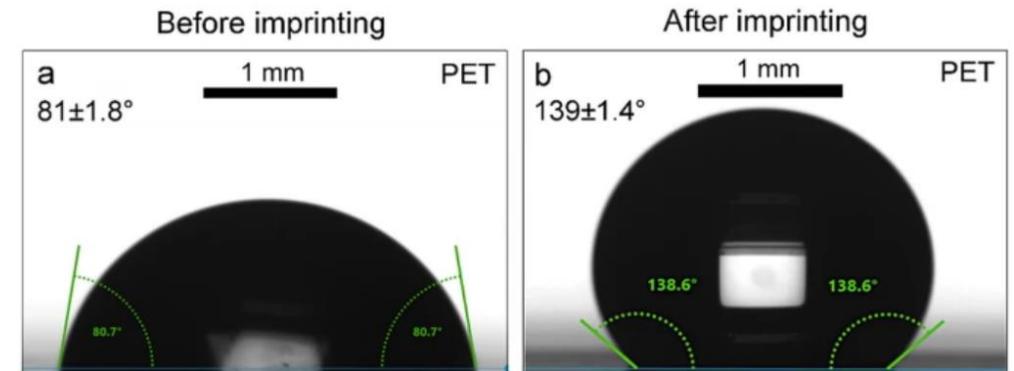
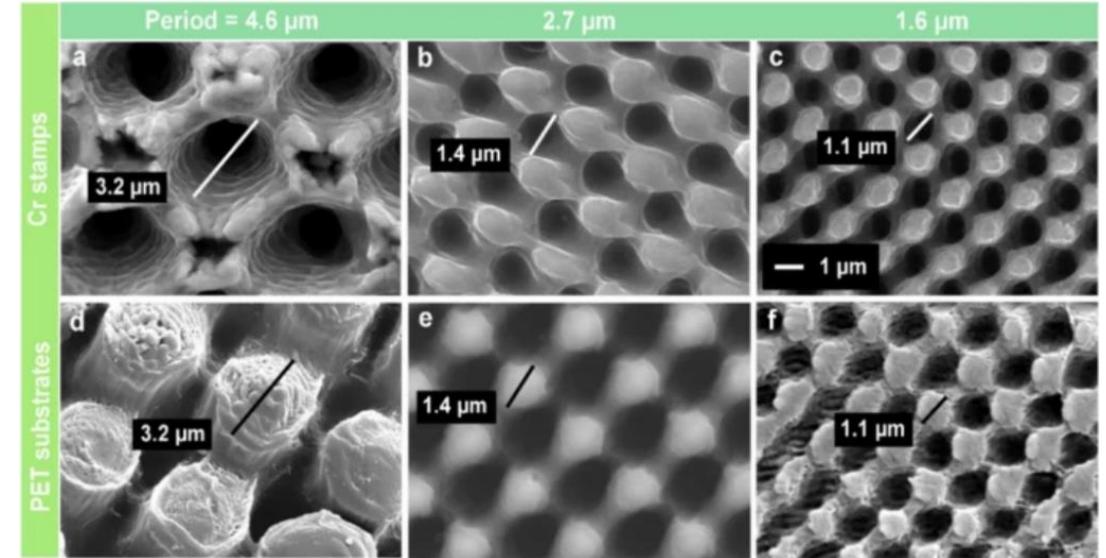


Propriétés fonctionnelles (Optiques, antibactérien, mouillabilité, ...)

Approches top-down

Plusieurs étapes impliquées

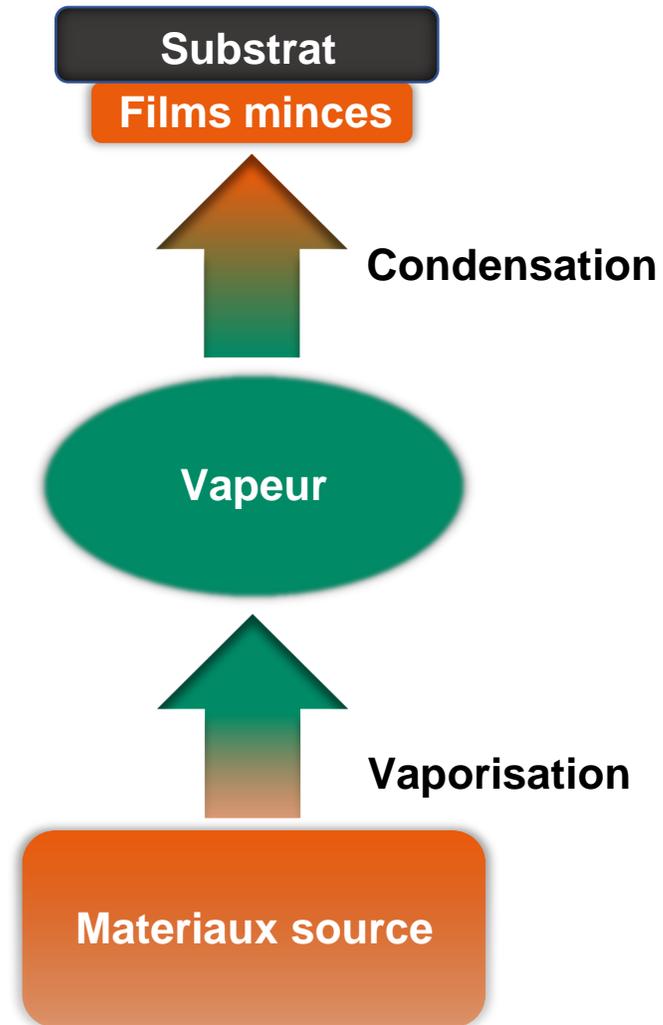
Le développement d'approches bottom-up est recherché



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

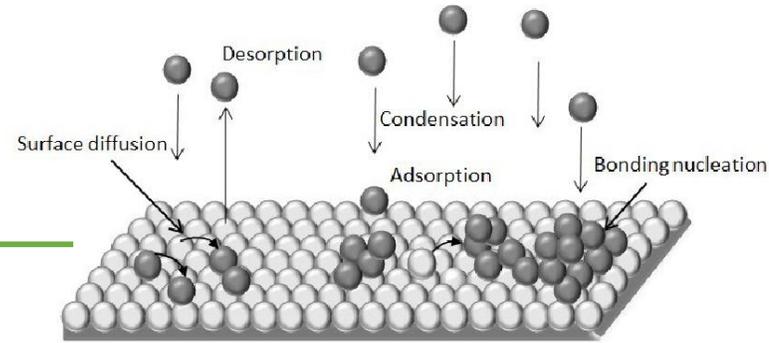
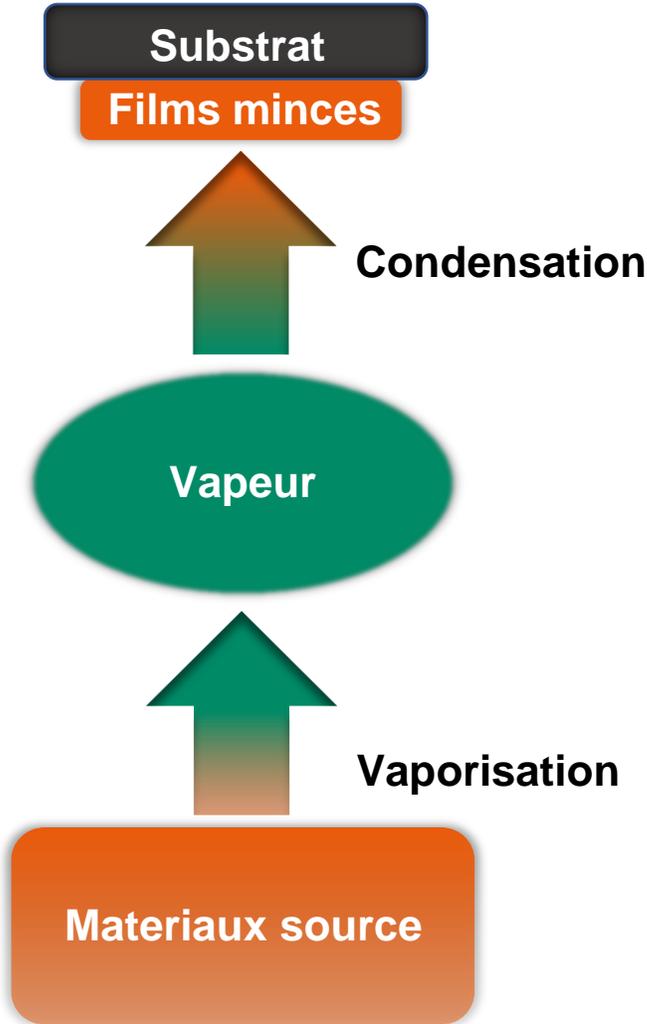
Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur– Principes communs

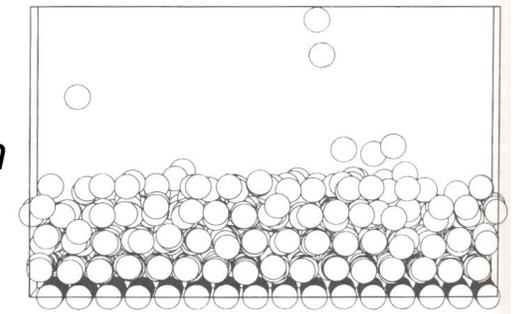


Introduction

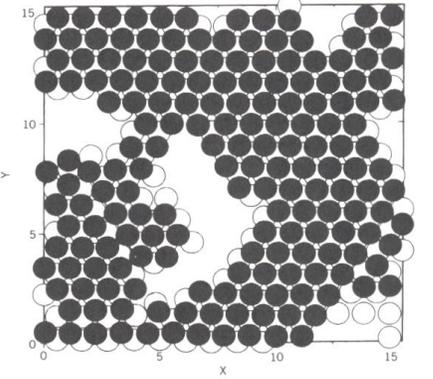
Dépôts physiques en phase vapeur– Morphologie de surface



$$T_s = 0.4 T_m$$



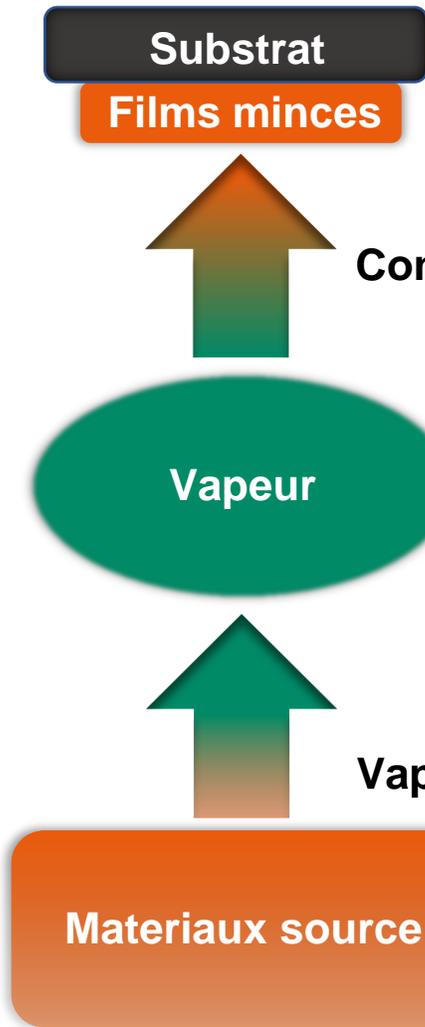
$$T_s = 0K$$



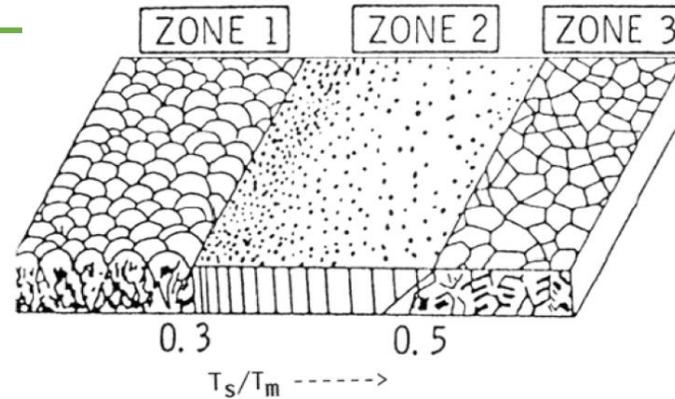
D.B. Chrisey et al., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (1984) Wiley
P. M. Martin, *Introduction to surface engineering and functionally engineered materials* (2011) Wiley.

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

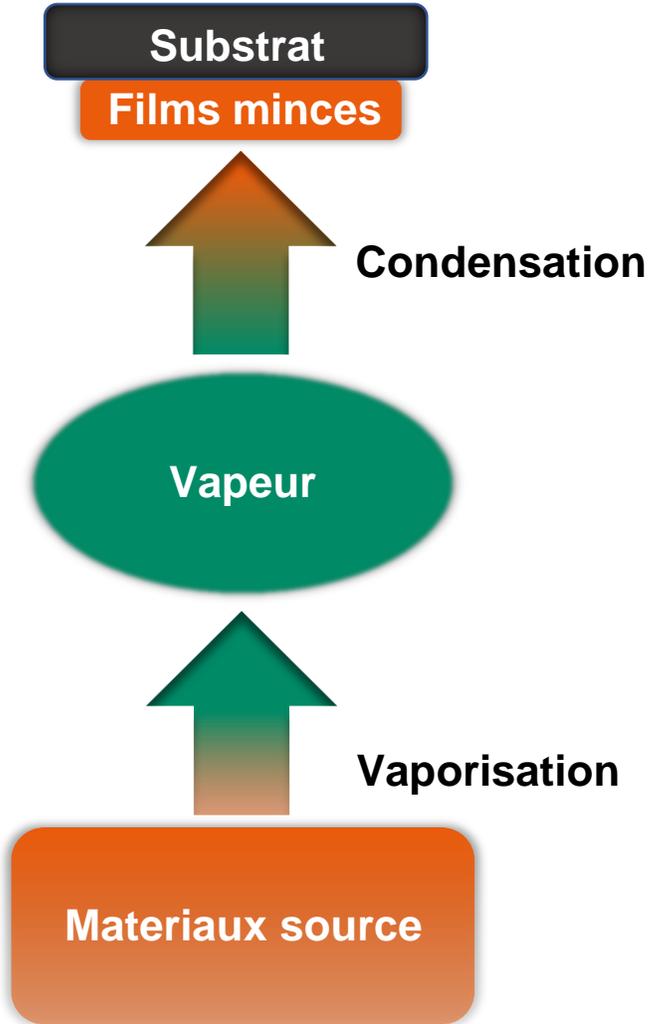
Zone 3 : Surface and bulk diffusion
Dense coatings, equiaxed microcrystalline

Movchan, Demchishin 1969

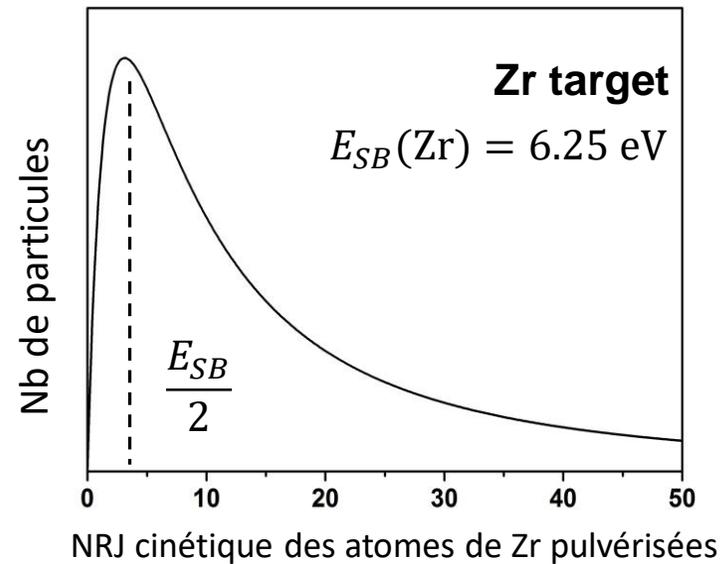
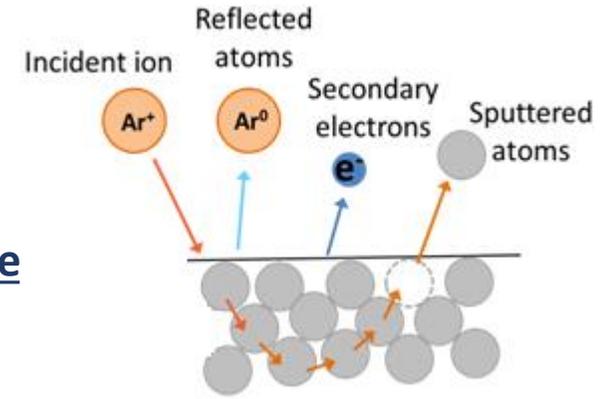
Rôle important de la température (mobilité)

Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur– Diagrammes de zones de structures



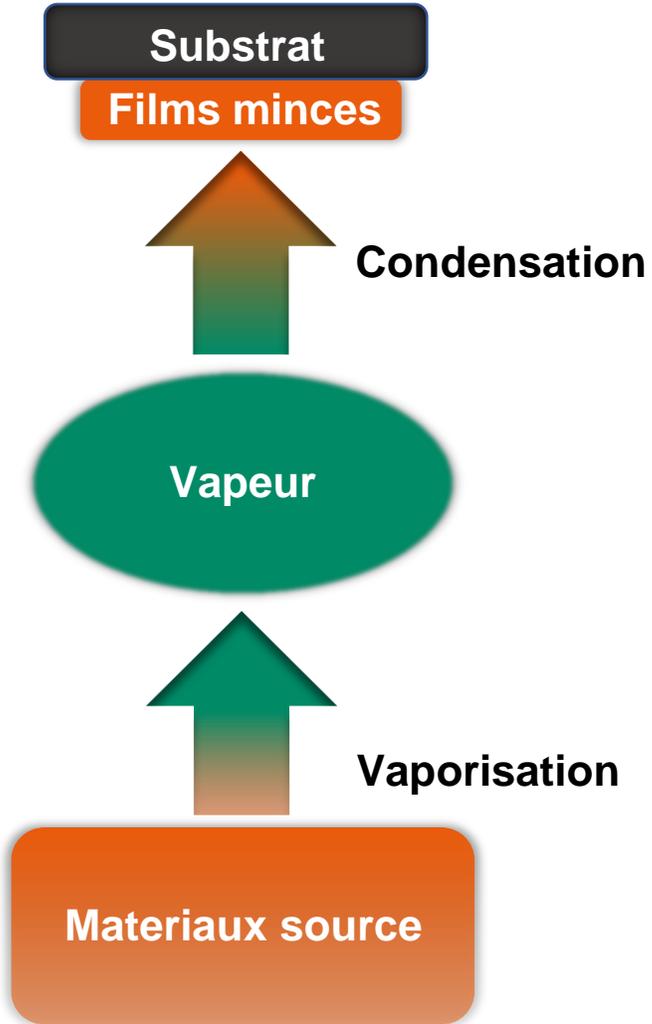
Pulvérisation cathodique



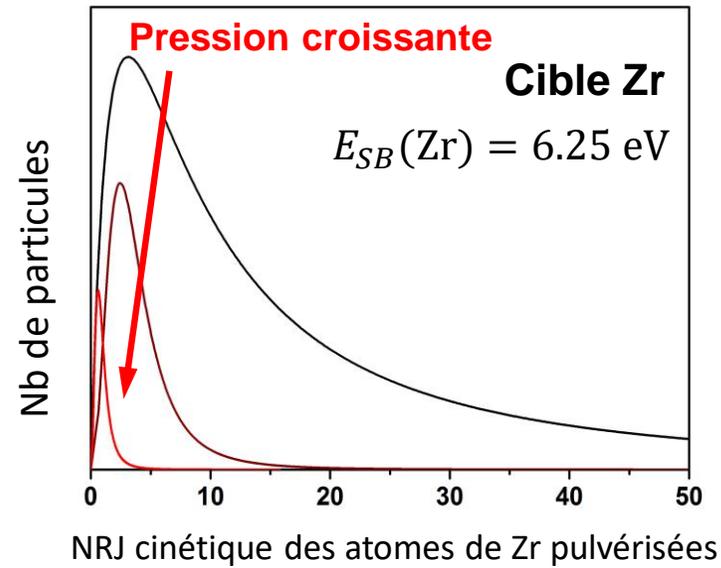
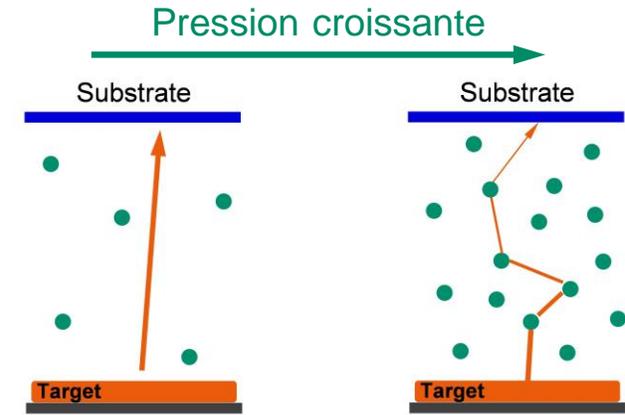
$$f_{Thompson}(E) \propto \frac{E}{(E + E_{SB})^3}$$

Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – Diagrammes de zones de structures

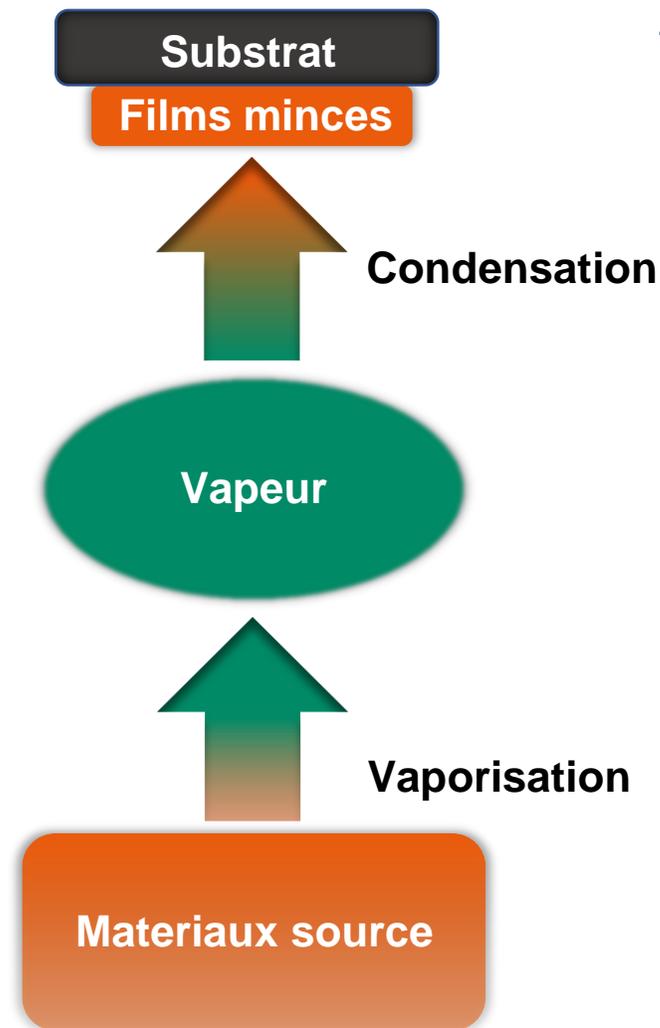


Pulvérisation cathodique

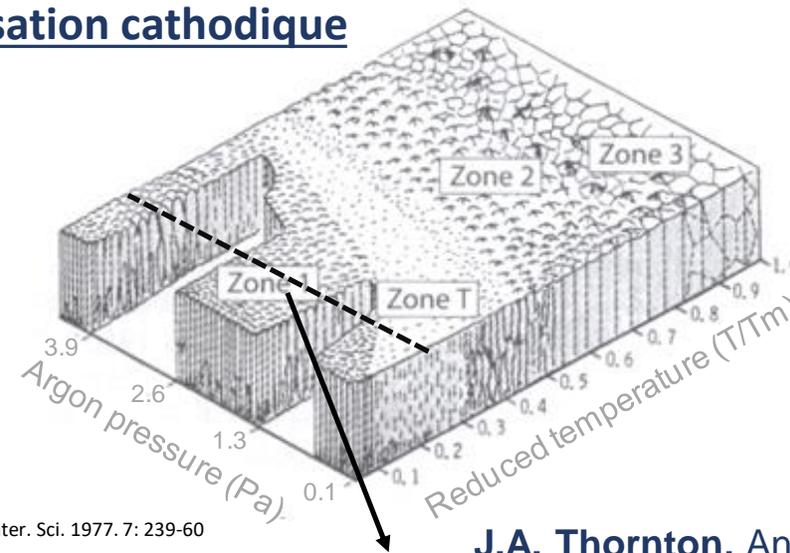


Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – Diagrammes de zones de structures



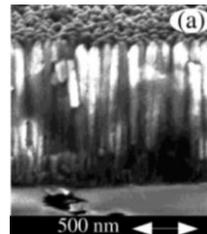
Pulvérisation cathodique



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

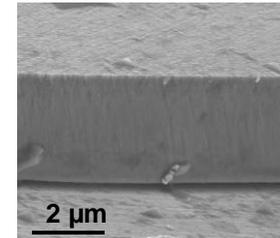
Pression de dépôt

Zone 1: poreux



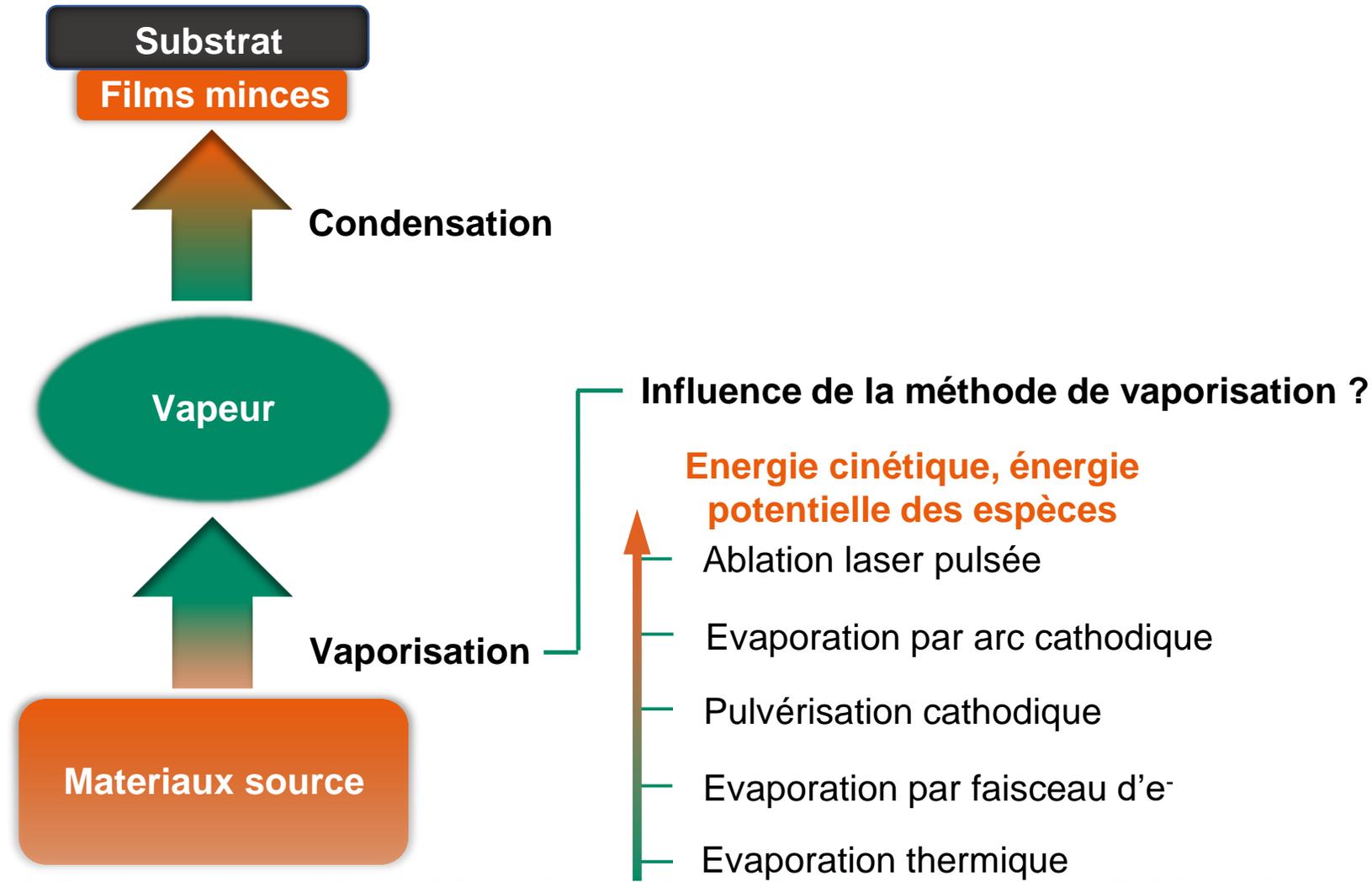
Nanocristallin ou amorphe

Zone T: dense



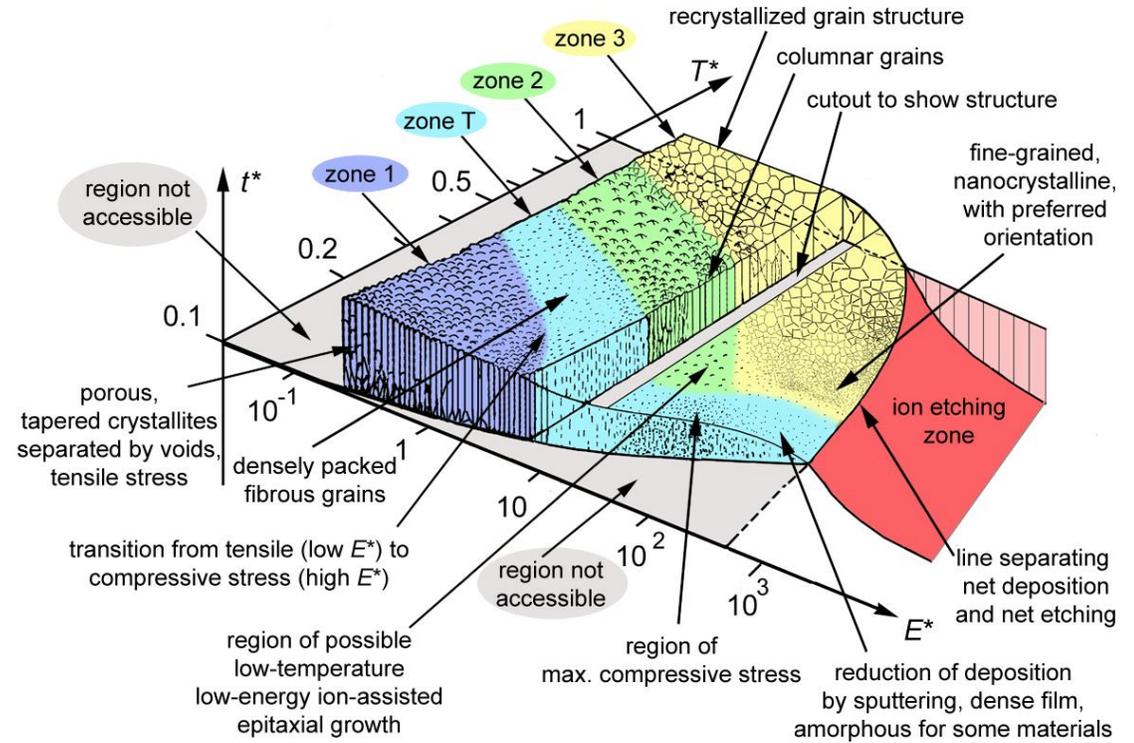
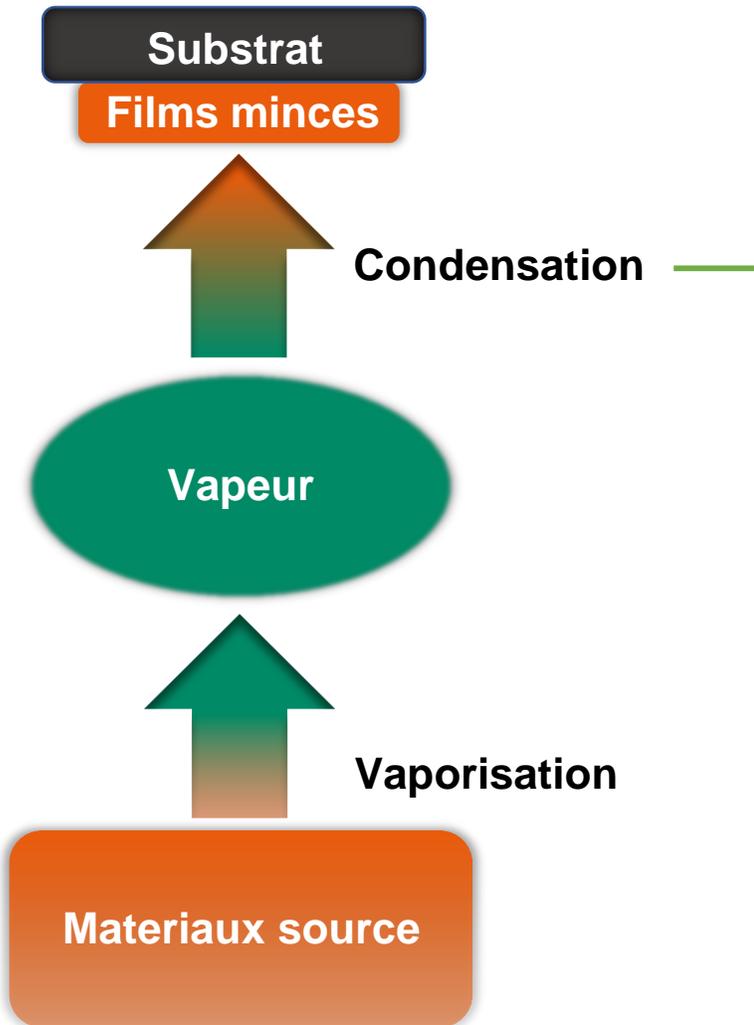
Introduction

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

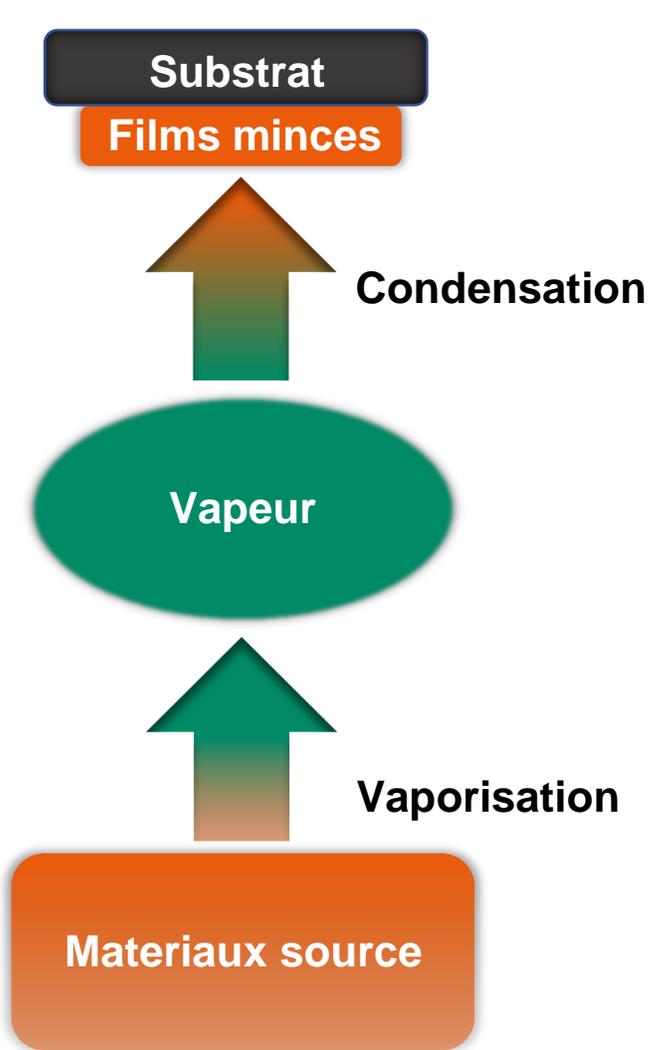
E^* = flux d'énergie normalisé

Structure, effets chimiques ?

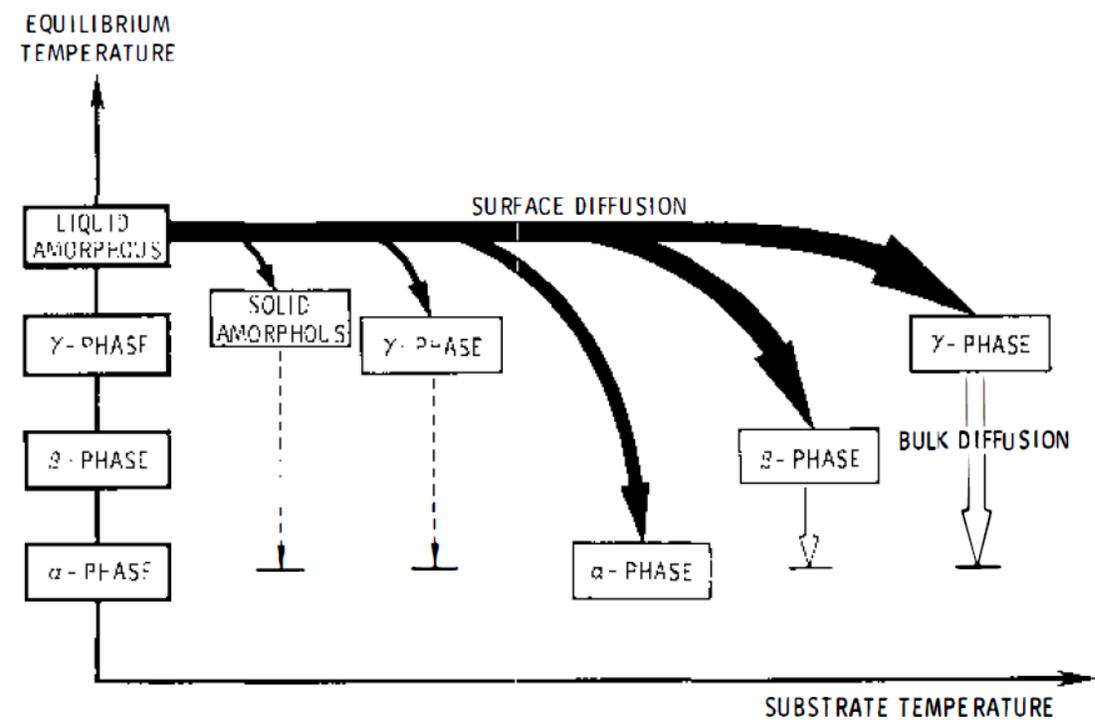
Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – états hors équilibre

Etats en dehors de l'équilibre thermodynamique stable



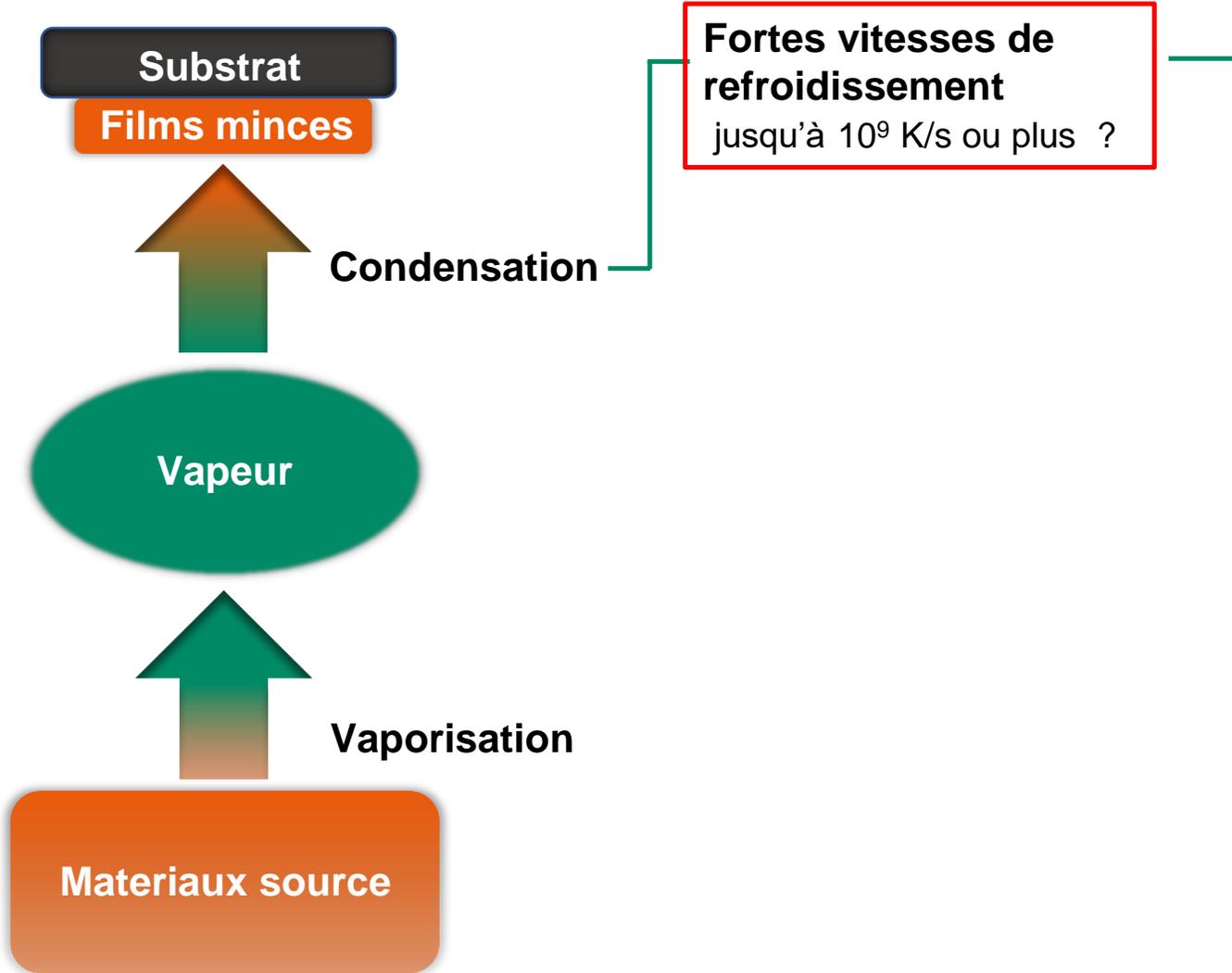
Fortes vitesses de refroidissement jusqu'à 10^9 K/s ou plus ?



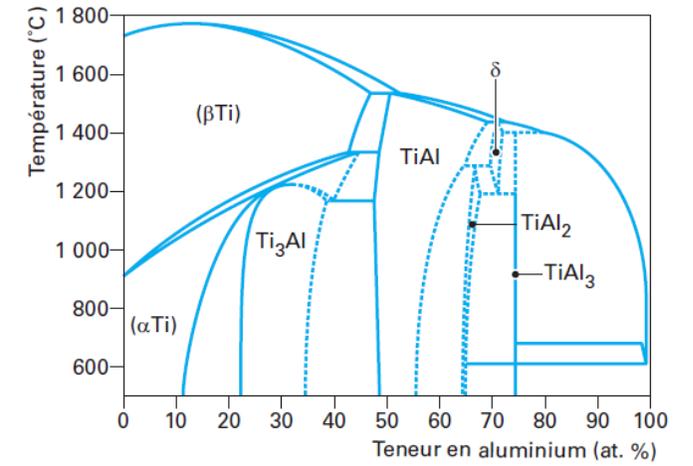
J.A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci. 7 (1977) 239

Introduction

Dépôts physiques en phase vapeur – états hors équilibre



Etats en dehors de l'équilibre thermodynamique stable



(a)



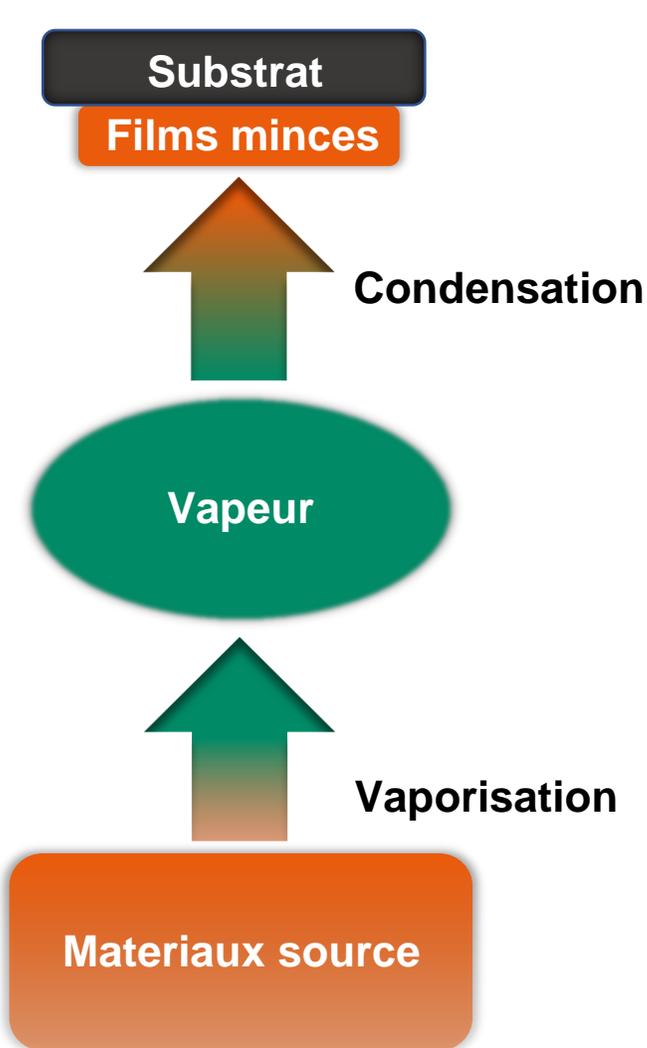
HC hexagonal compact
CFC cubique à faces centrées
Am amorphe

(b)

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

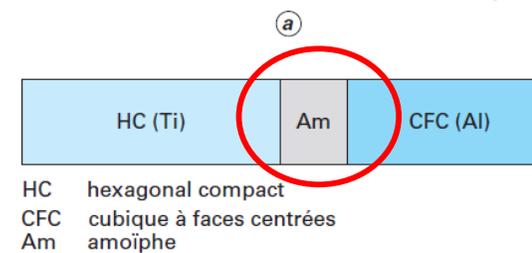
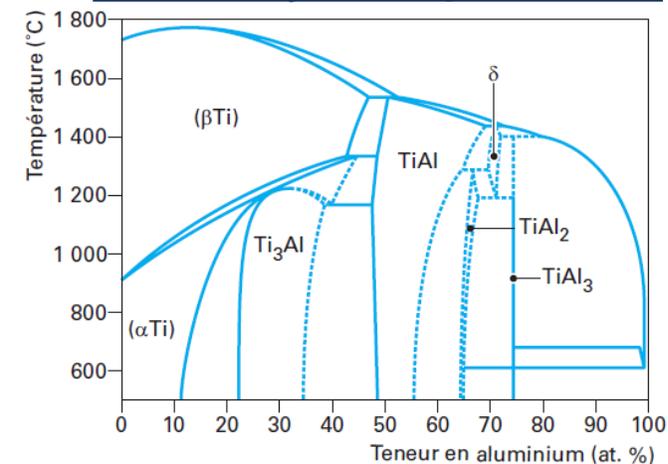
Introduction

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



HC hexagonal compact
CFC cubique à faces centrées
Am amorphe

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

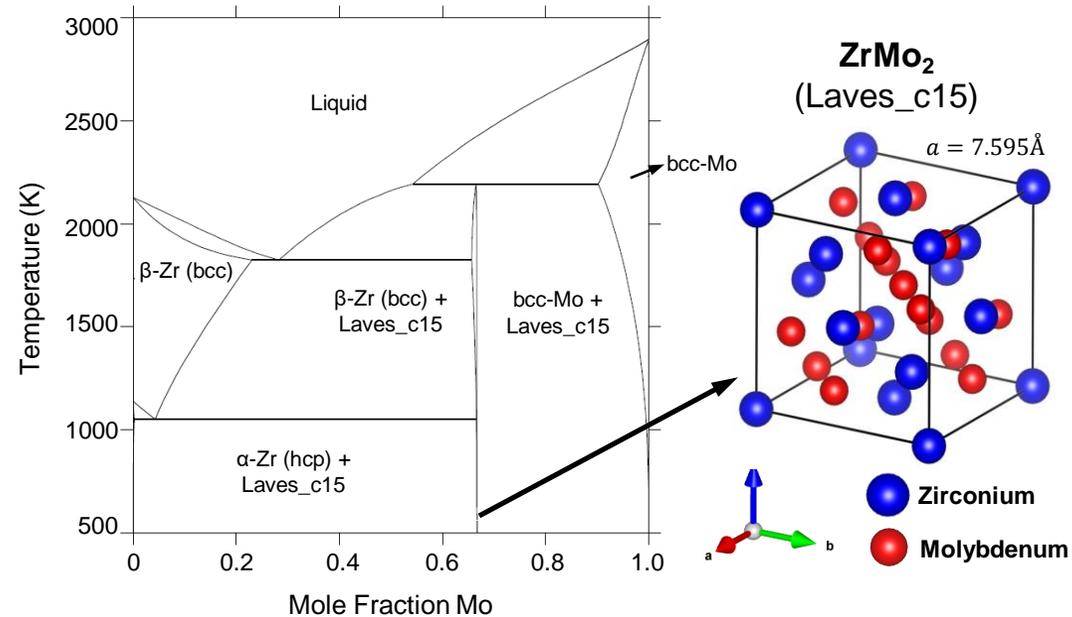
Une opportunité pour manipuler les propriétés fonctionnelles liées à l'état de surface

- 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

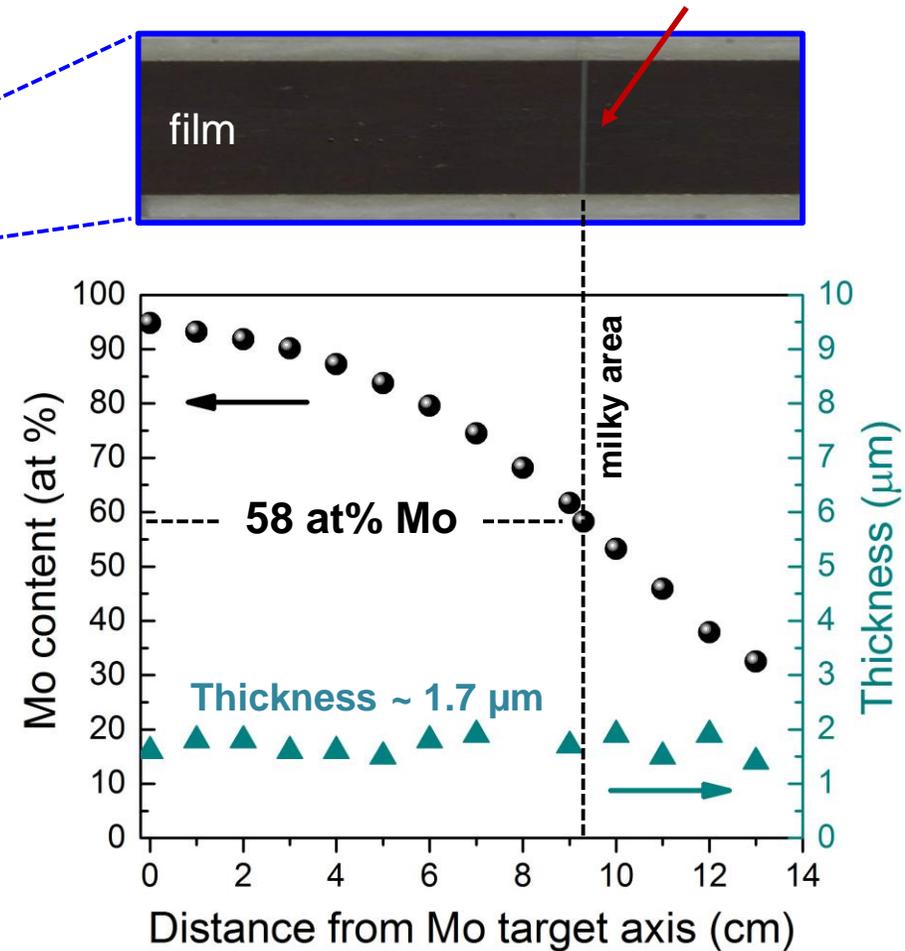
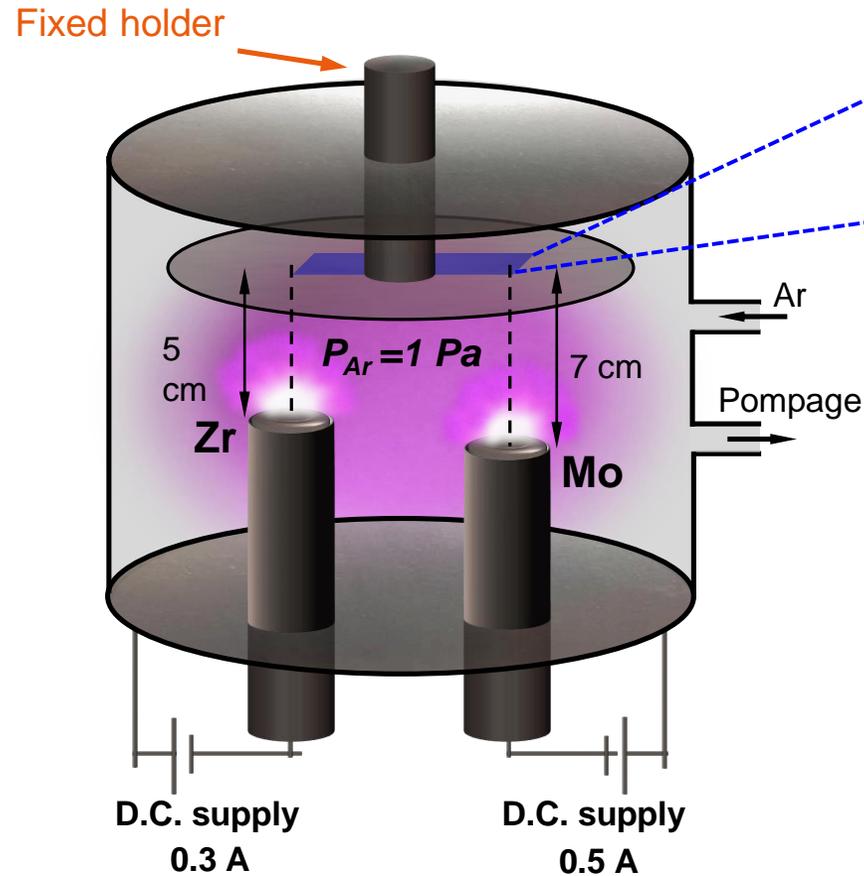


Les systèmes présentant des phases intermédiaires de structure complexe sont plus facilement sujets à l'amorphisation

Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en évidence – Système Zr-Mo

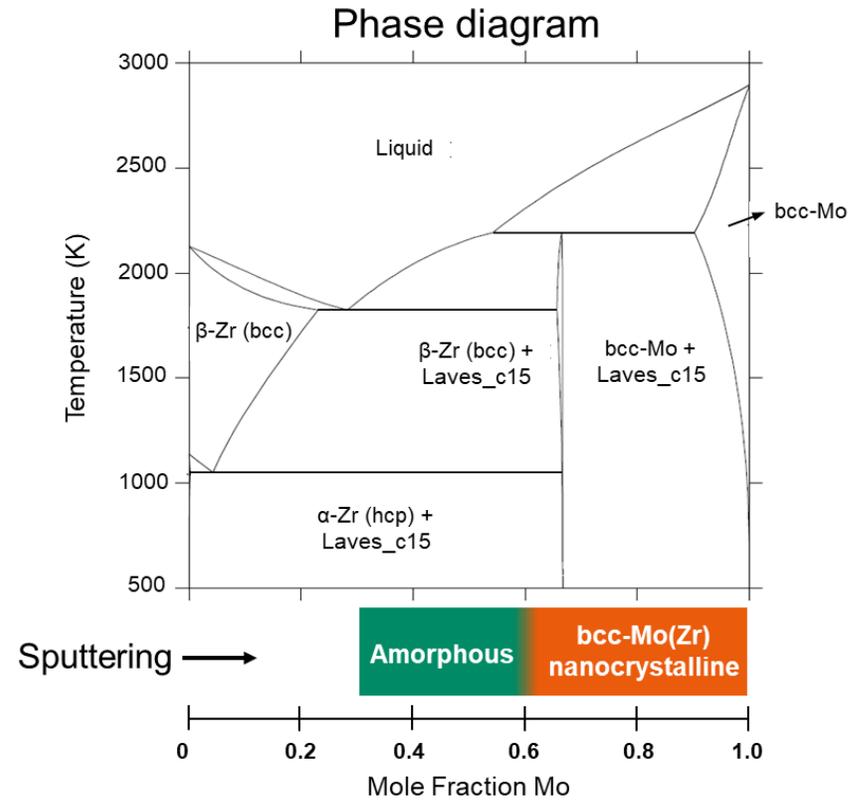
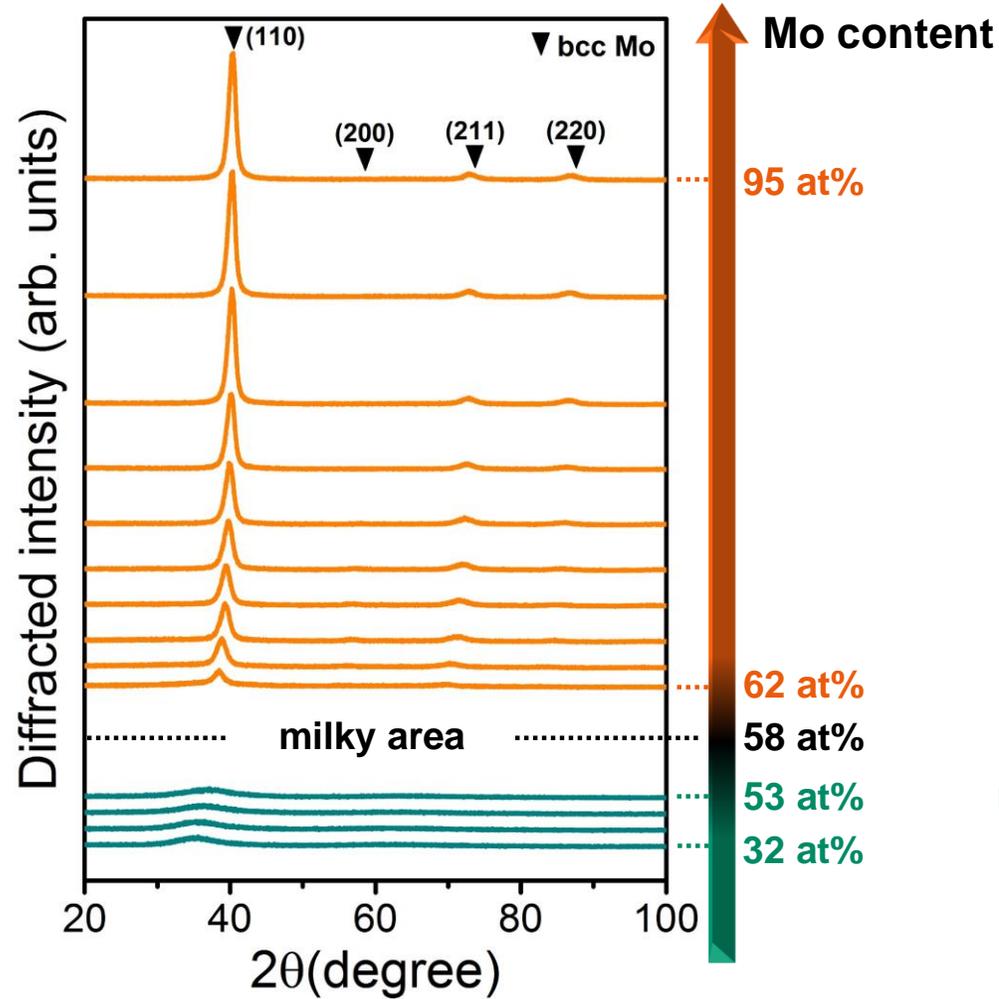
Zone d'apparence laiteuse



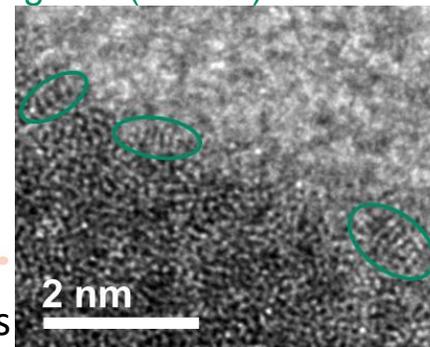
A. Borroto et al., *J. Alloys Comps* 729 (2017) 137

Croissance compétitive amorphe/cristallin

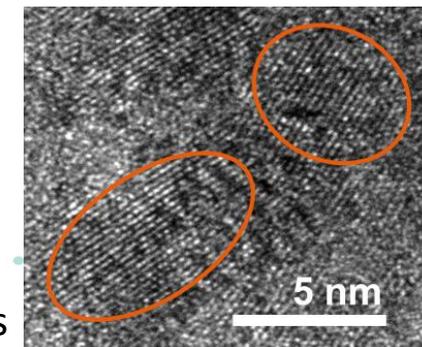
Mise en evidence – Système Zr-Mo



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



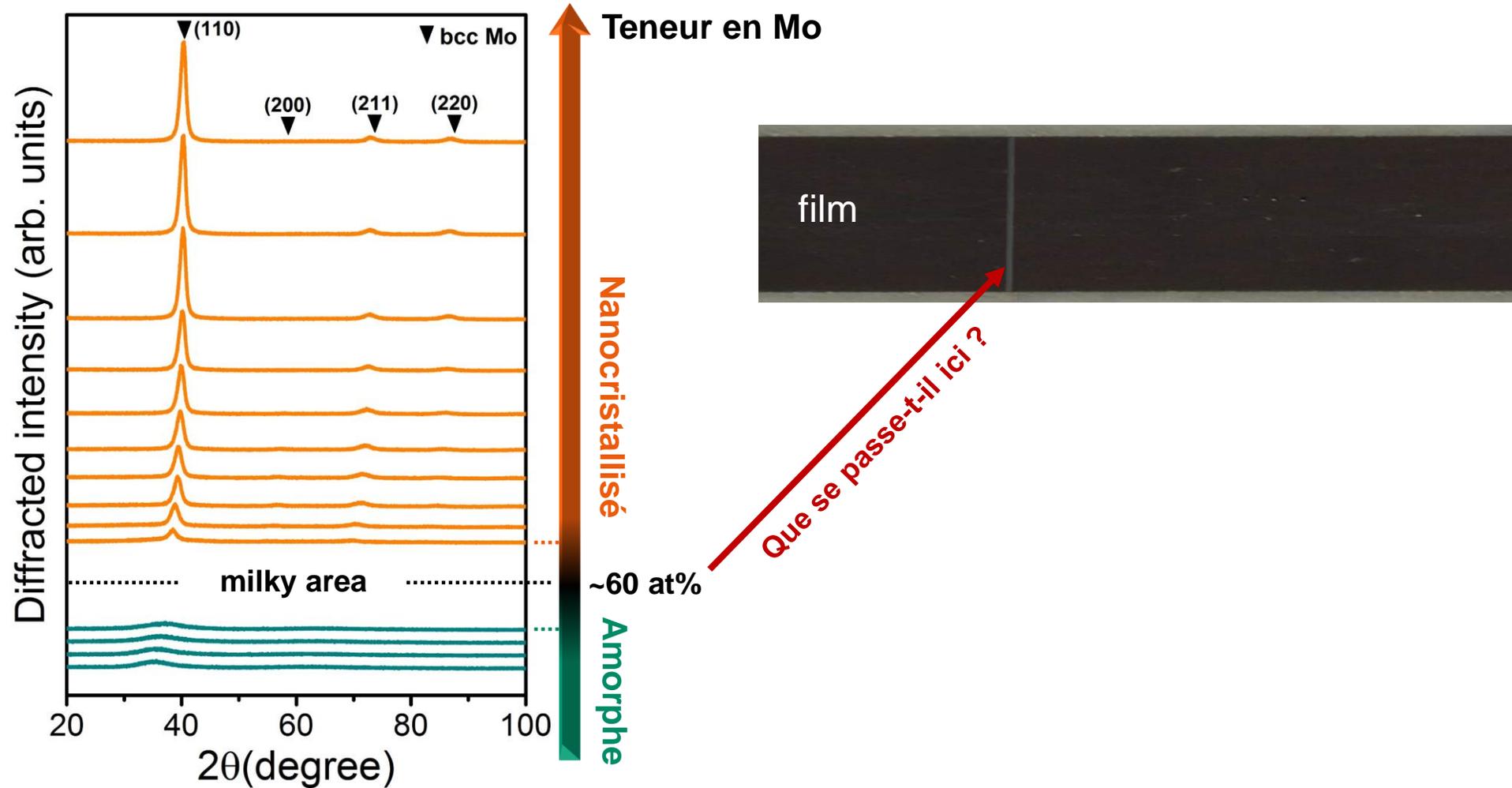
Coherence length ~ 5-7 nm



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

Croissance compétitive amorphe/cristallin

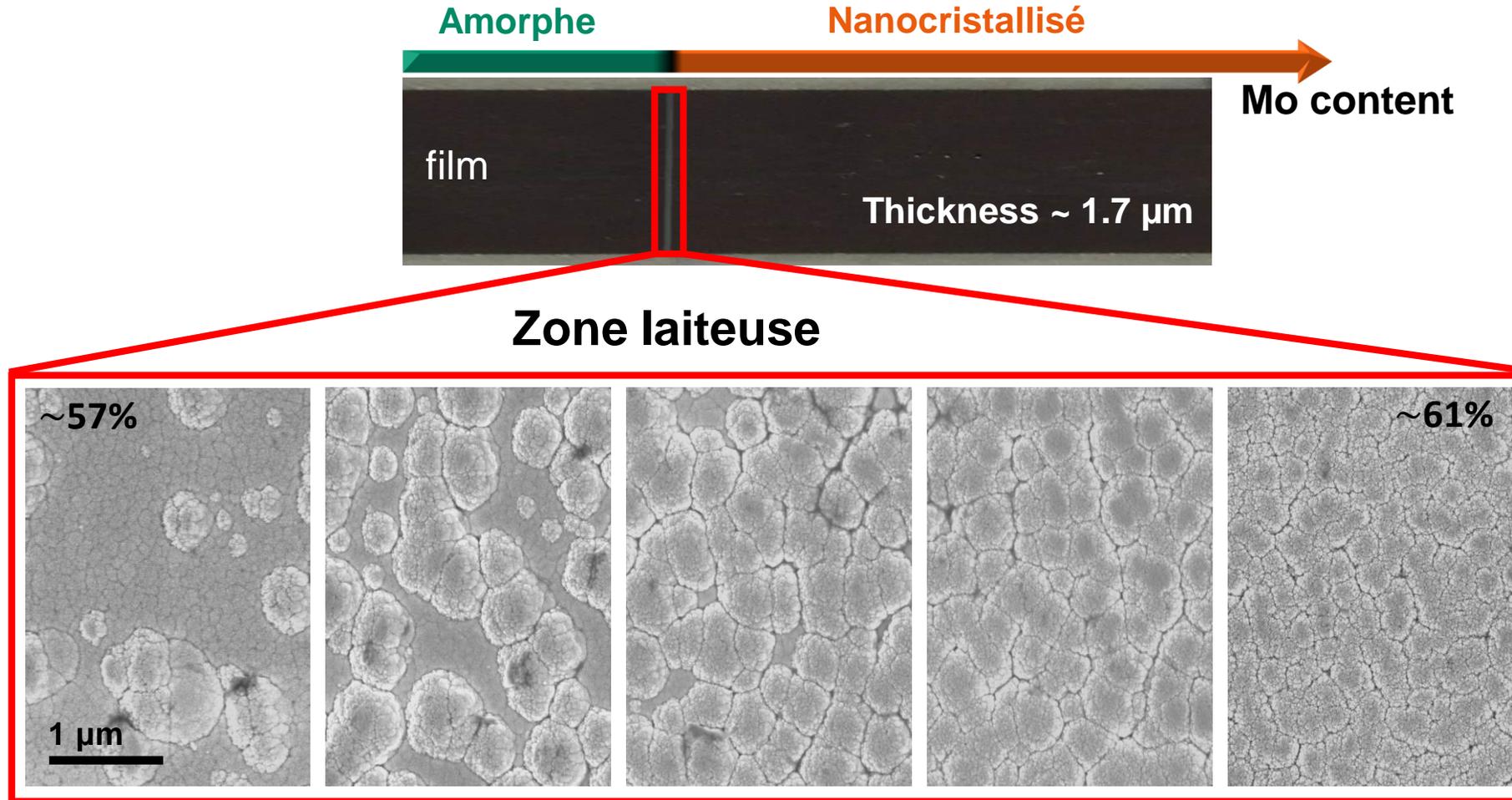
Mise en evidence – Système Zr-Mo



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

Croissance compétitive amorphe/cristallin

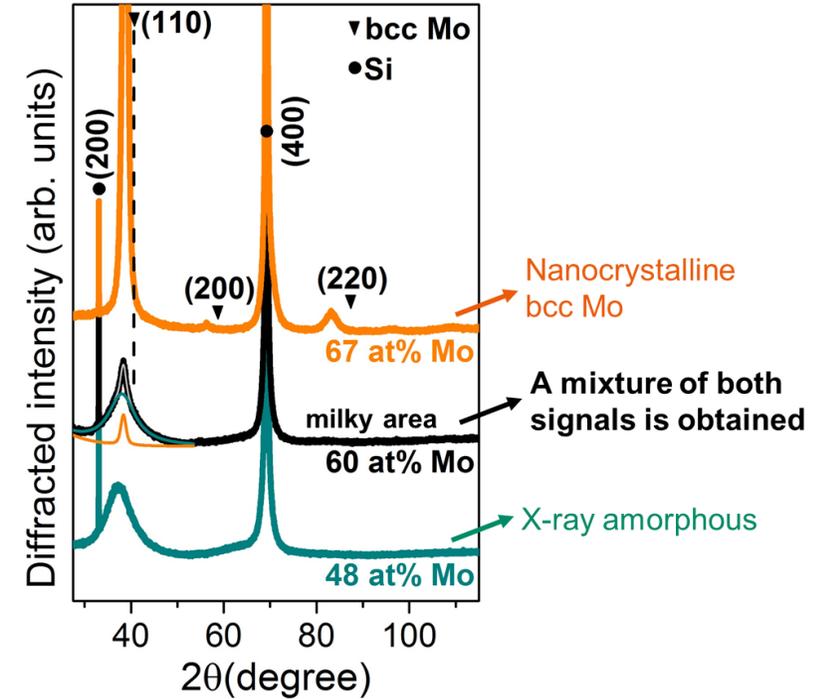
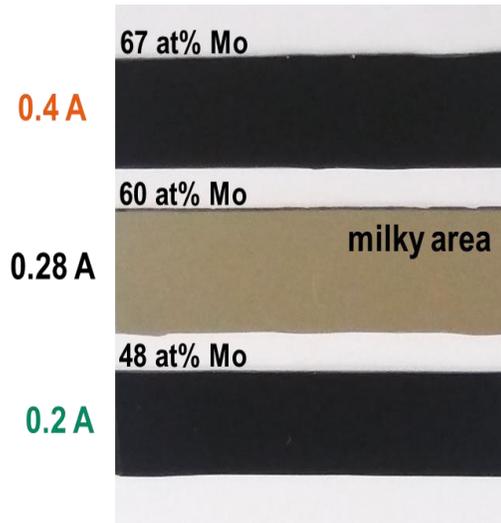
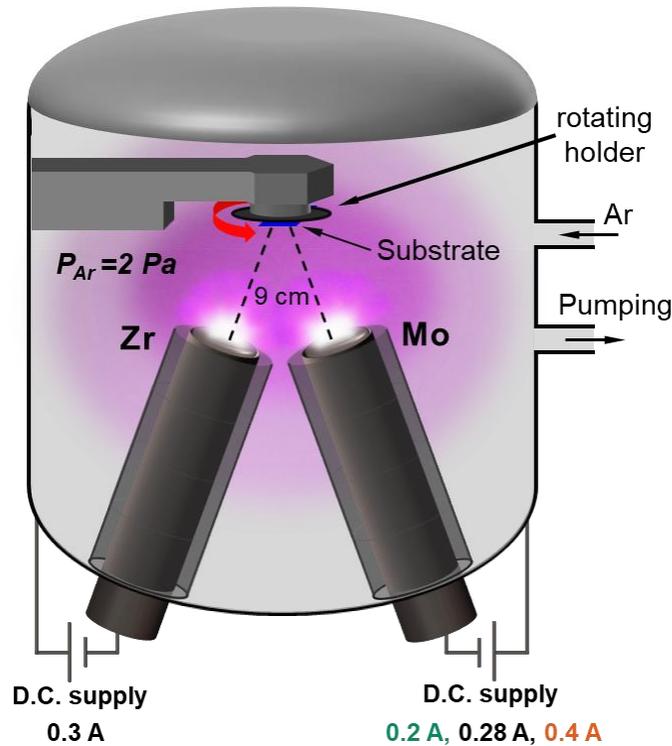
Mise en evidence – Système Zr-Mo



La morphologie de surface change avec la composition

Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en évidence – Système Zr-Mo



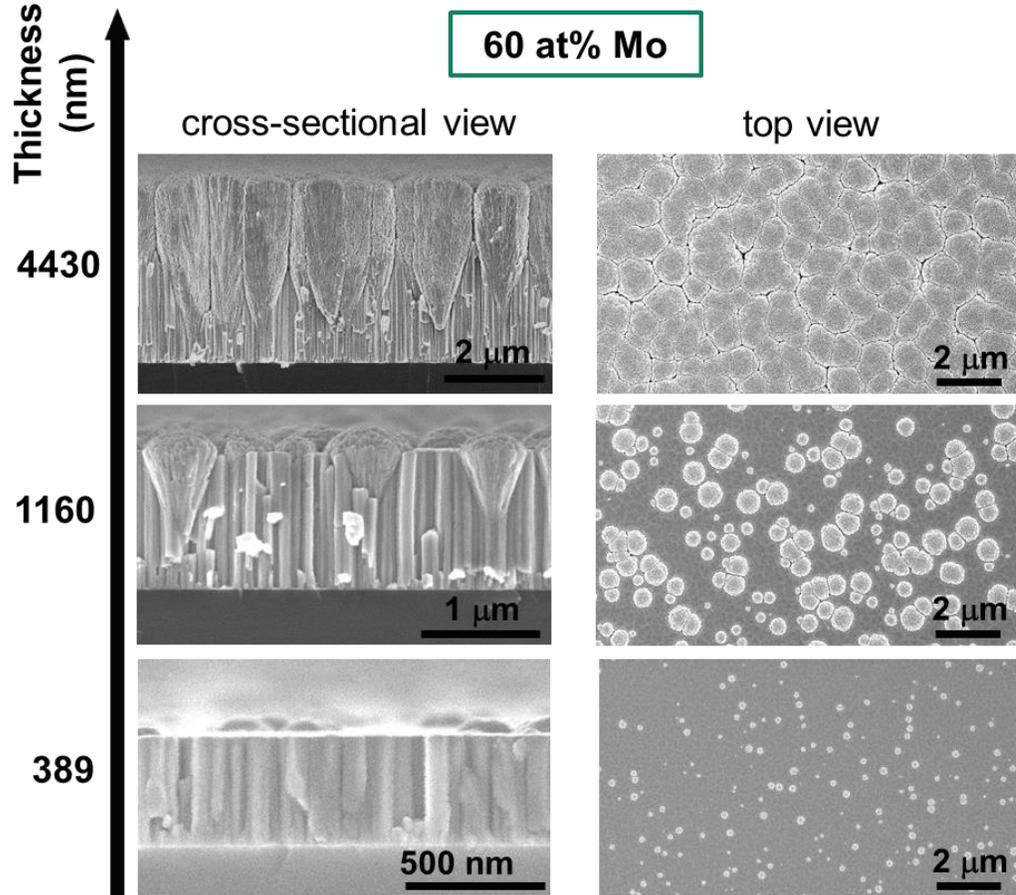
A. Borroto et al., *Acta Materialia* 181 (2019) 78

Croissance compétitive amorphe/cristallin

Mise en évidence – Système Zr-Mo

Croissance compétitive amorphe/cristallin

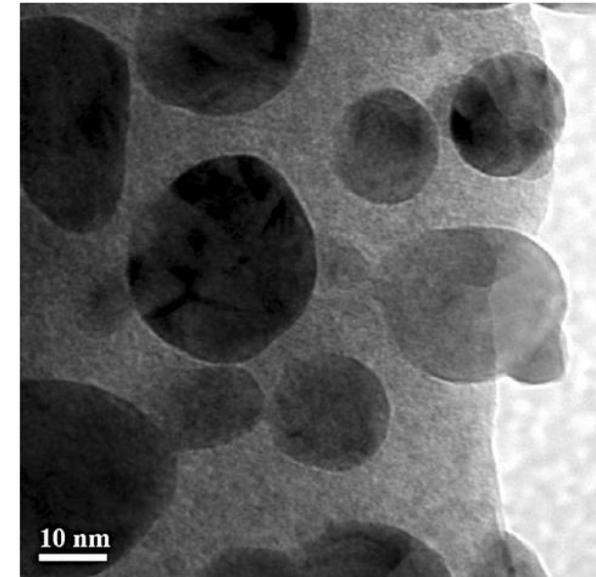
60 at% Mo



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

Films nanocomposites "conventionnels"

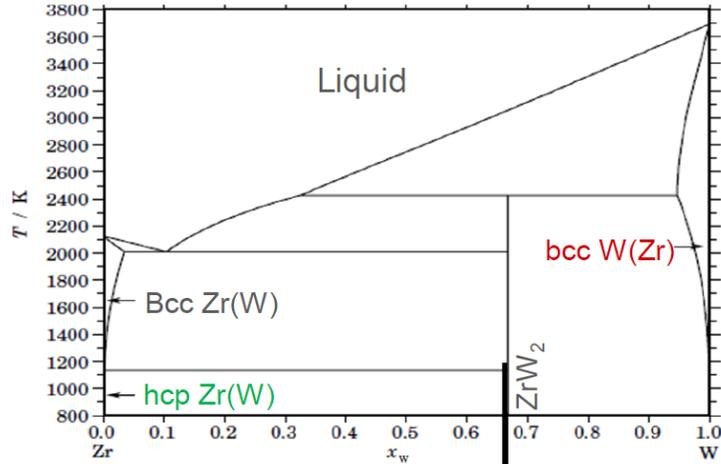
Vs



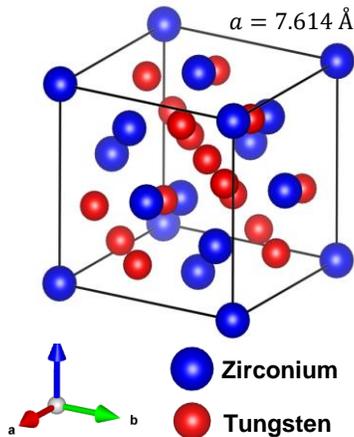
R. Perez-Tanoira et al., *J. Mater Sci: Mater Med* 27 (2016) 6

Croissance compétitive amorphe/cristallin

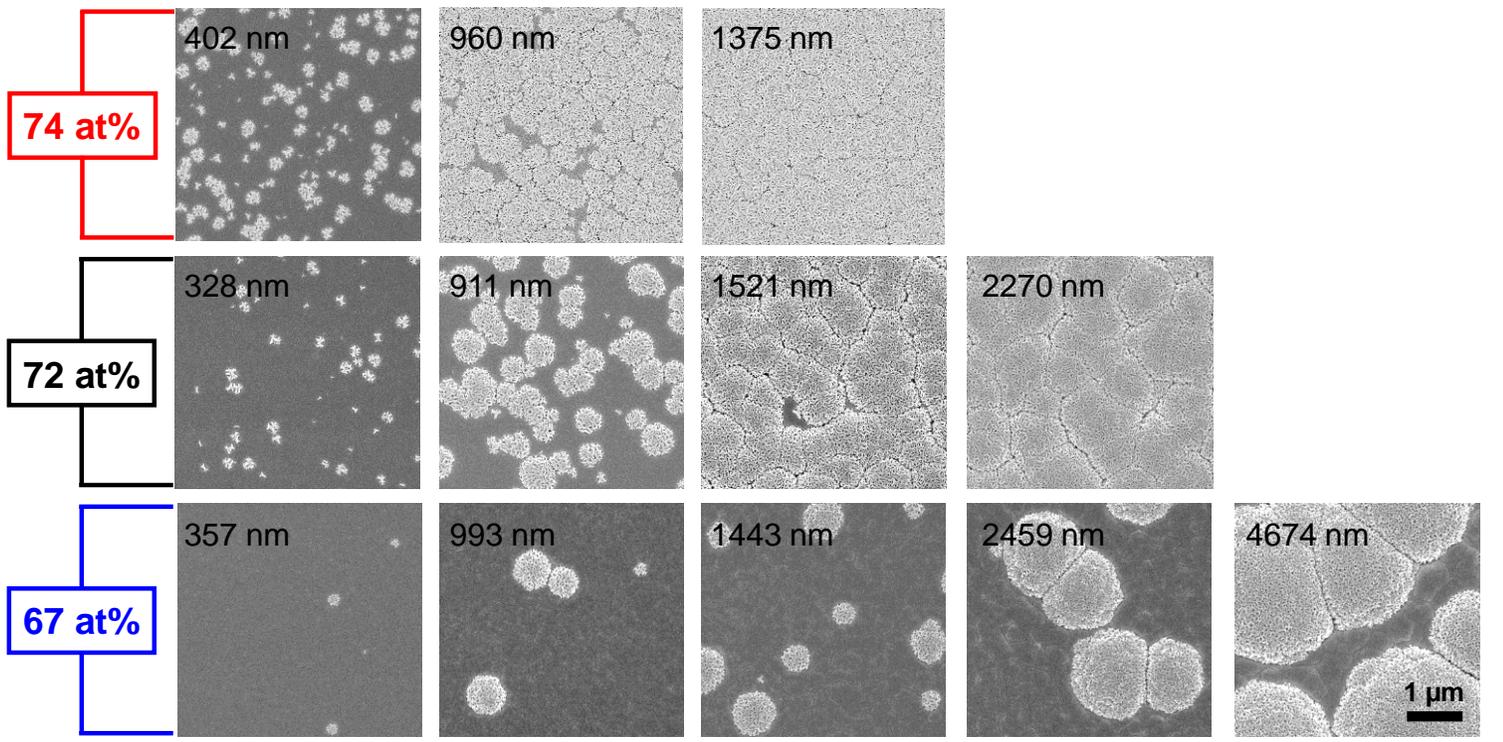
Conditions d'observation – cinétique – Système Zr-W



ZrW₂ (Laves_c15)



Système Zr-W



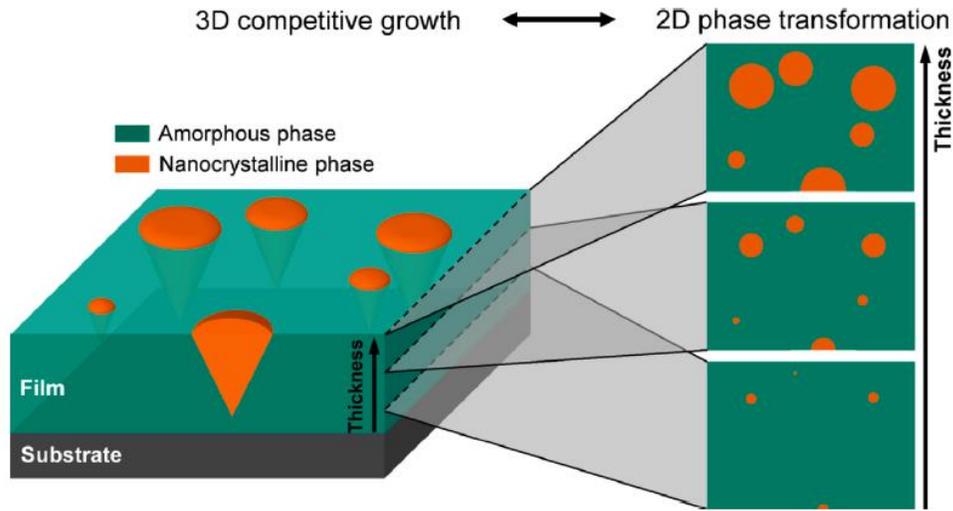
A. Borroto et al., *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 148133
 D. Horwat et al., *Intermetallics* 17 (2009) 421

Thickness

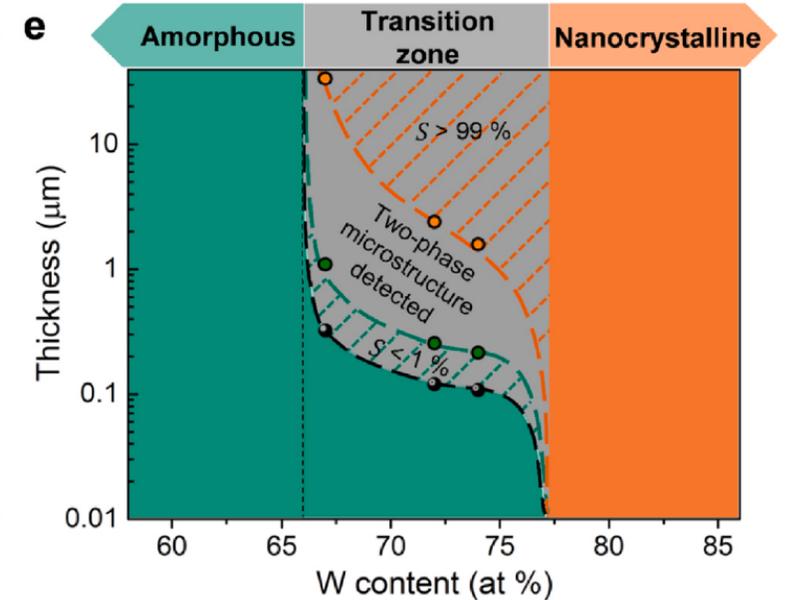
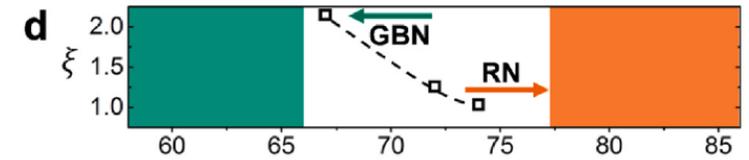
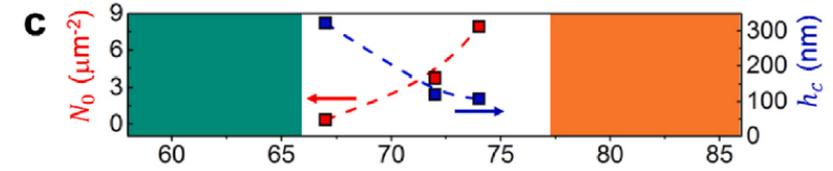
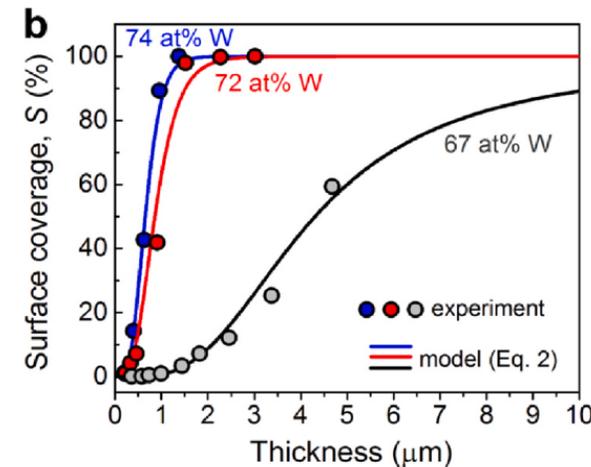
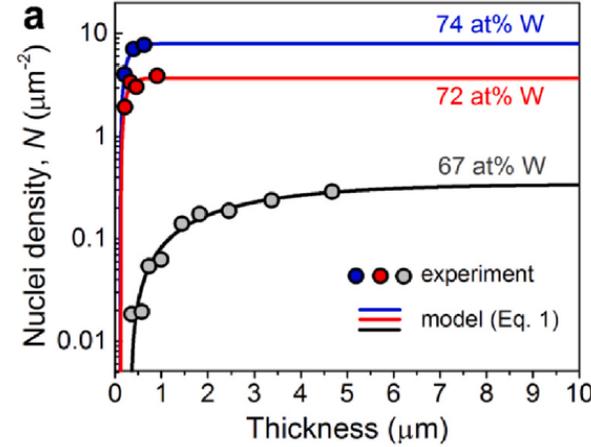
La taille et la densité des régions cristallines sont contrôlées par la composition et l'épaisseur. Modélisation de la cinétique ?

Croissance compétitive amorphe/cristallin

Conditions d'observation – cinétique – Système Zr-W



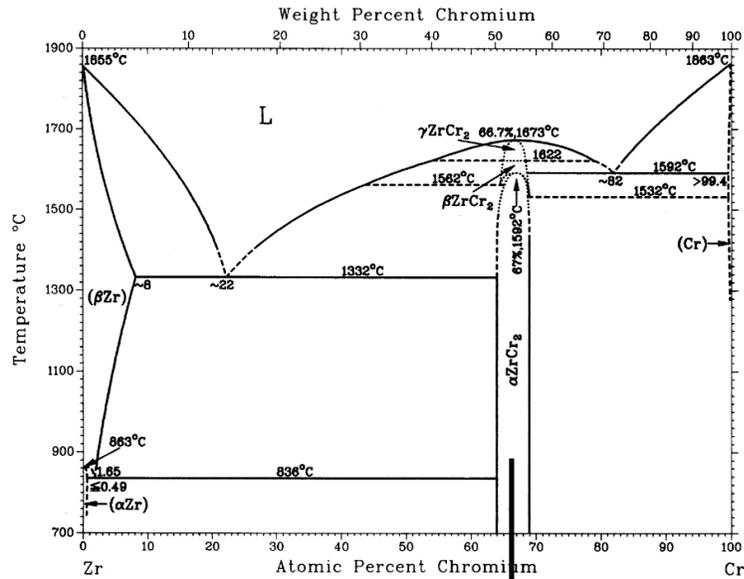
A. Borroto et al., *Appl. Surf. Sci.* 538 (2021) 148133



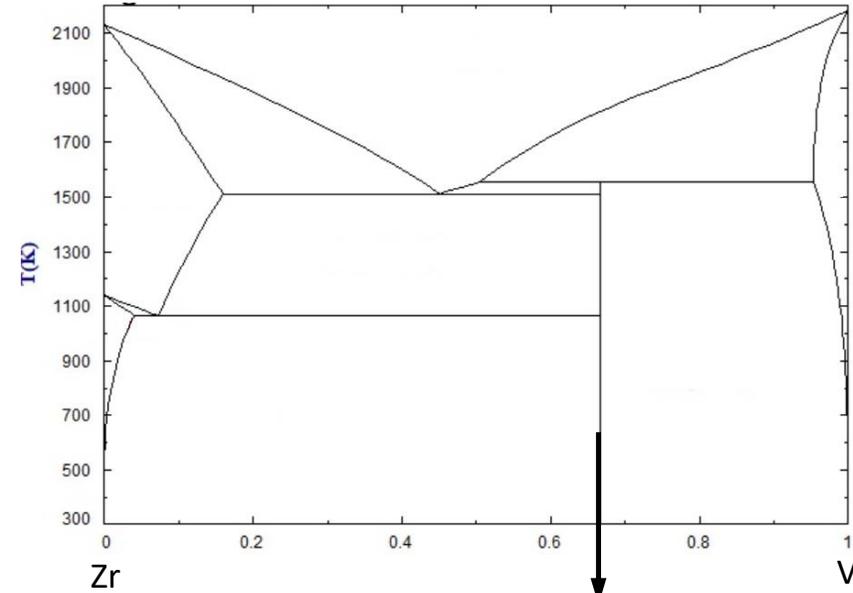
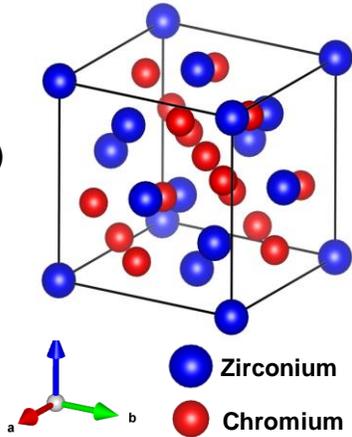
L'observation du phénomène se fait dans une gamme étroite de compositions et d'épaisseurs

Croissance compétitive amorphe/cristallin

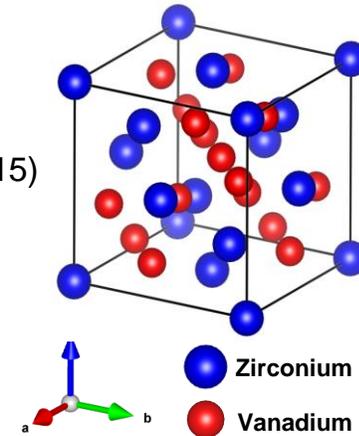
Cinétique – Systèmes Zr-Cr, Zr-V



ZrCr₂ (Laves_c15)



ZrV₂ (Laves_c15)



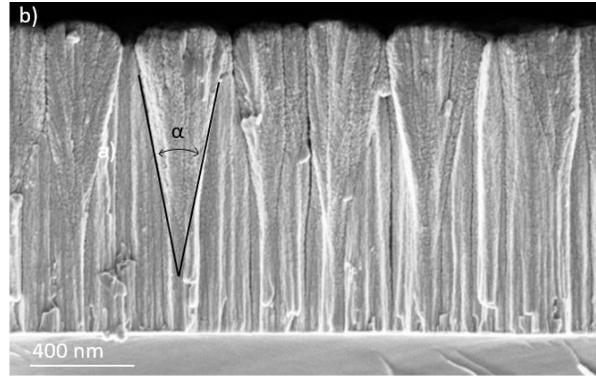
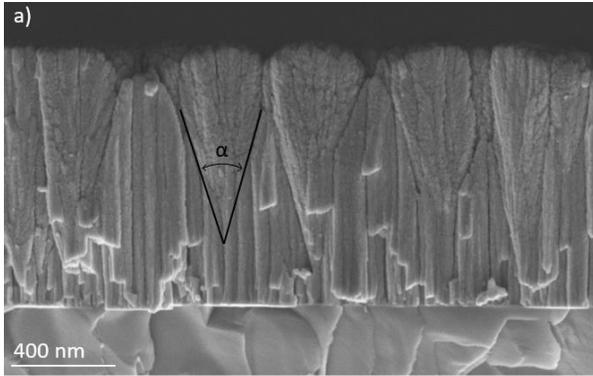
Croissance compétitive amorphe/cristallin

Cinétique – Systèmes Zr-Cr, Zr-V

Zr-Cr

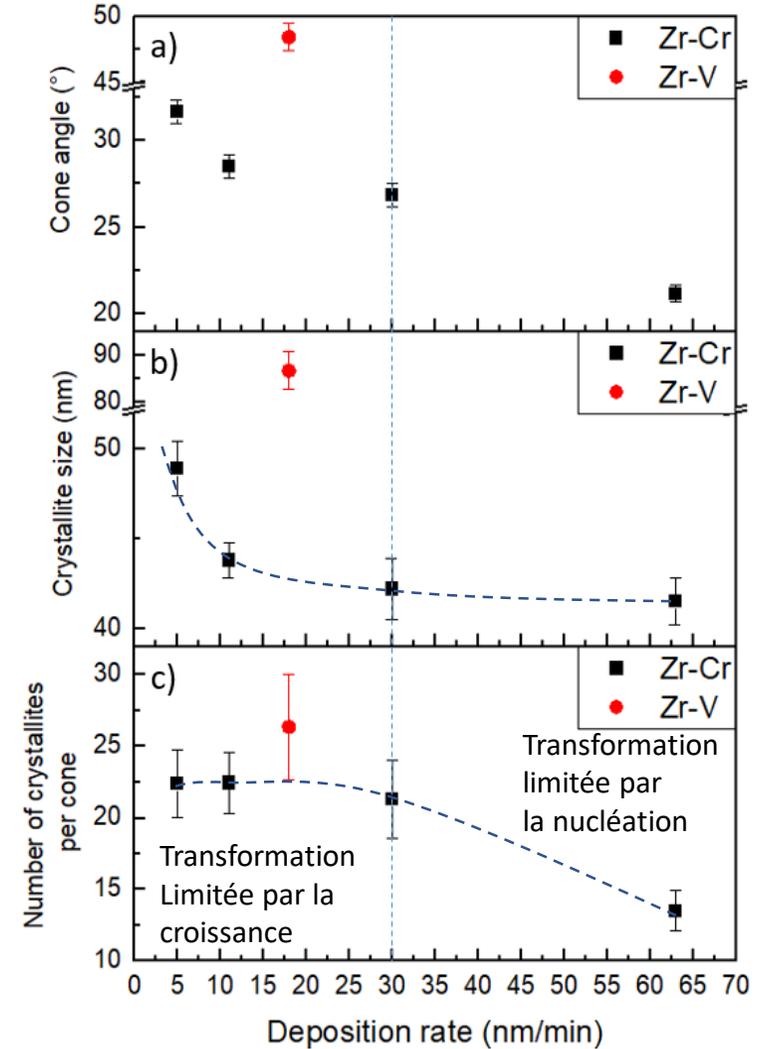
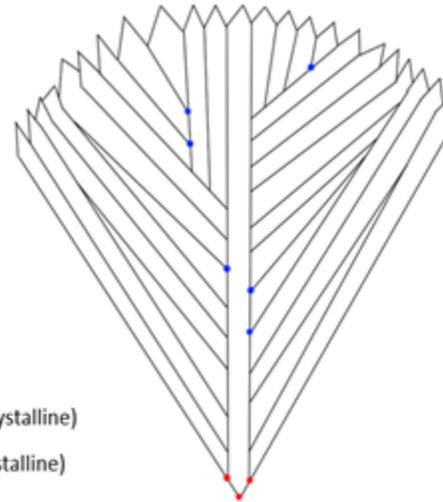
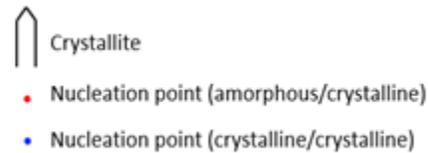
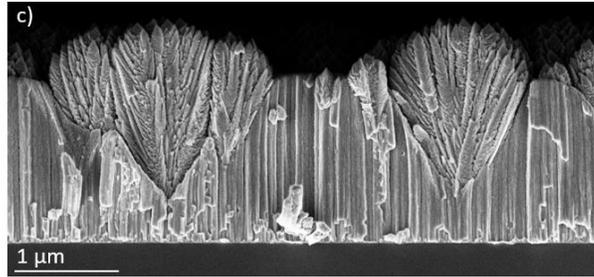
5 nm/min

63 nm/min



Zr-V

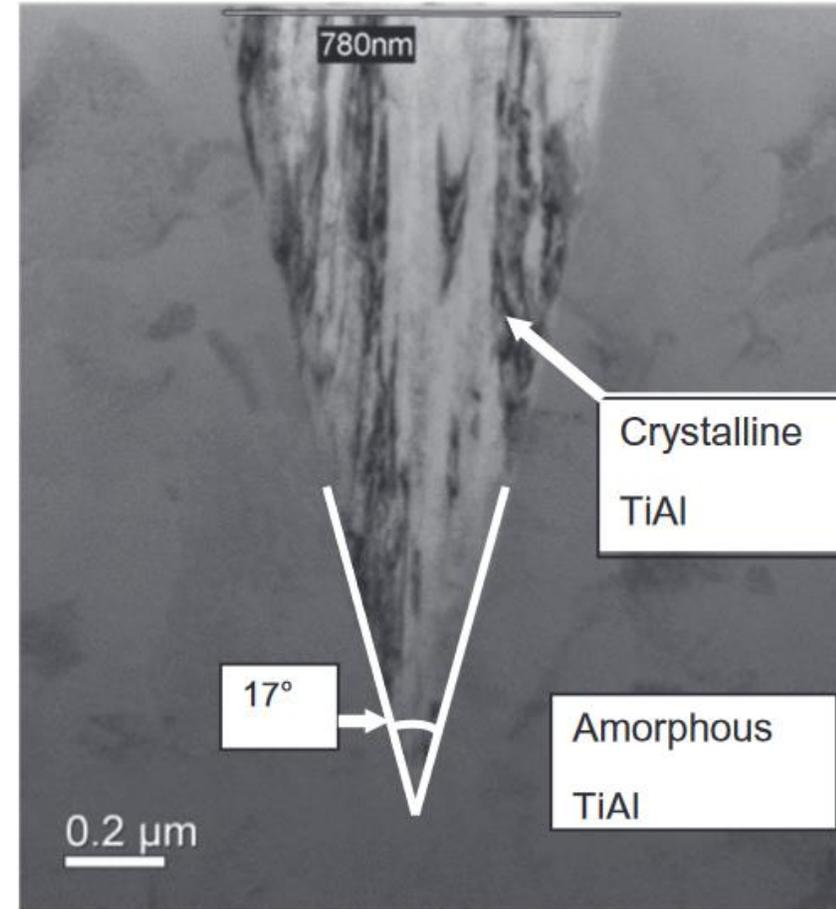
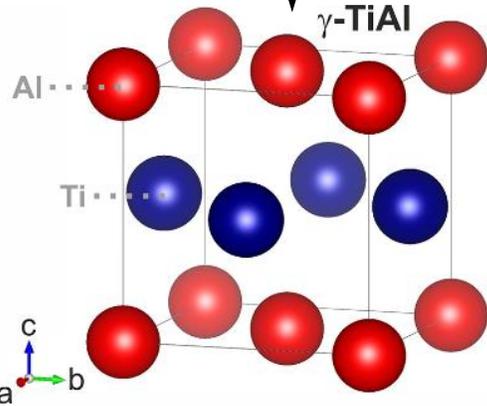
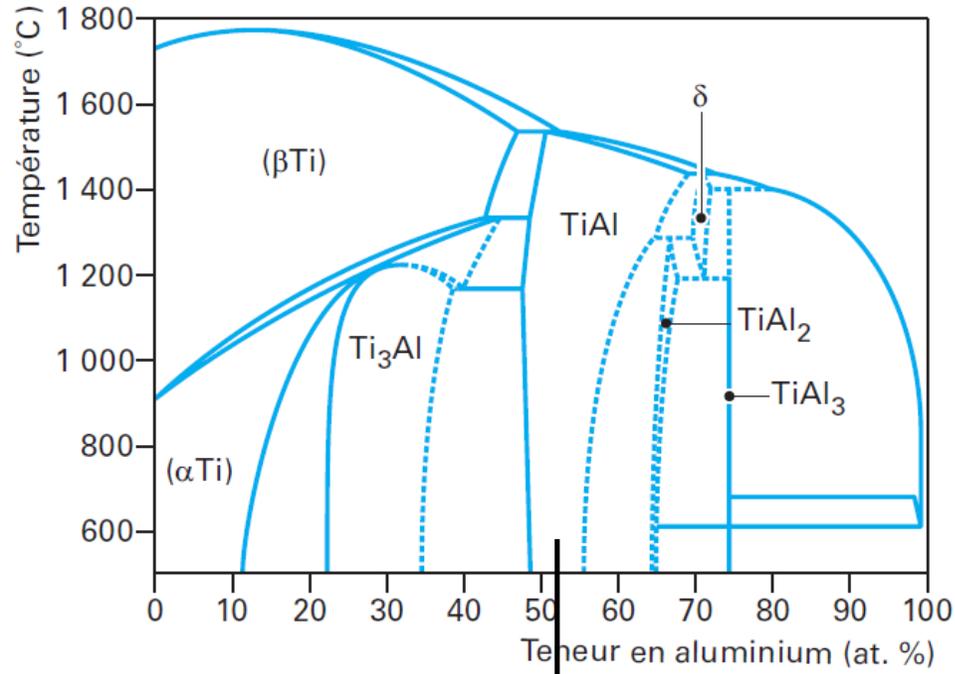
18 nm/min



Q. Liebgott et al., Under review

Croissance compétitive amorphe/cristallin

Vers une généralisation ?

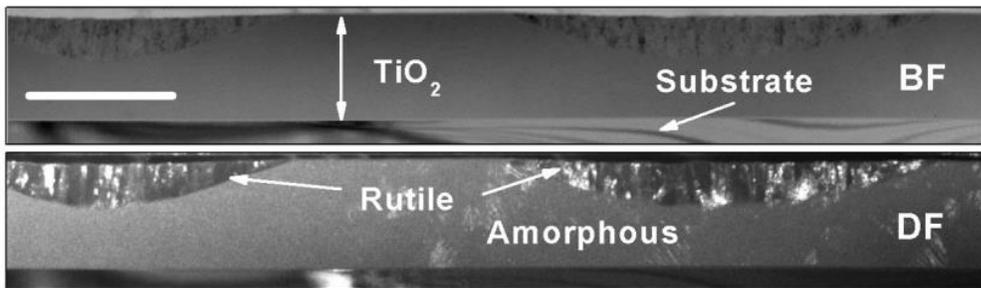
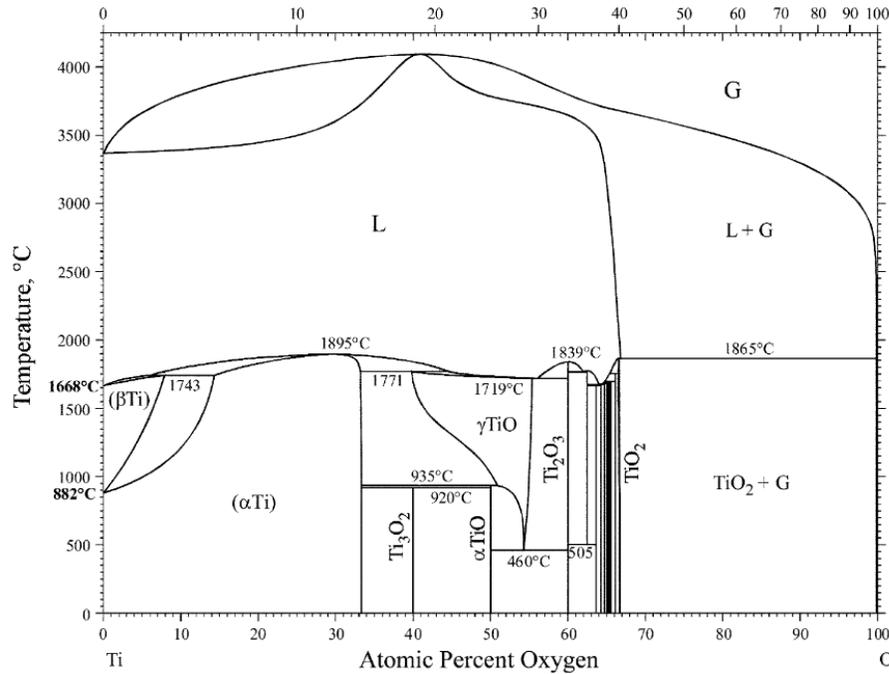


V.I. Kolkovsky et al., Thin Solid Films 669 (2019) 169

Croissance compétitive amorphe/cristallin

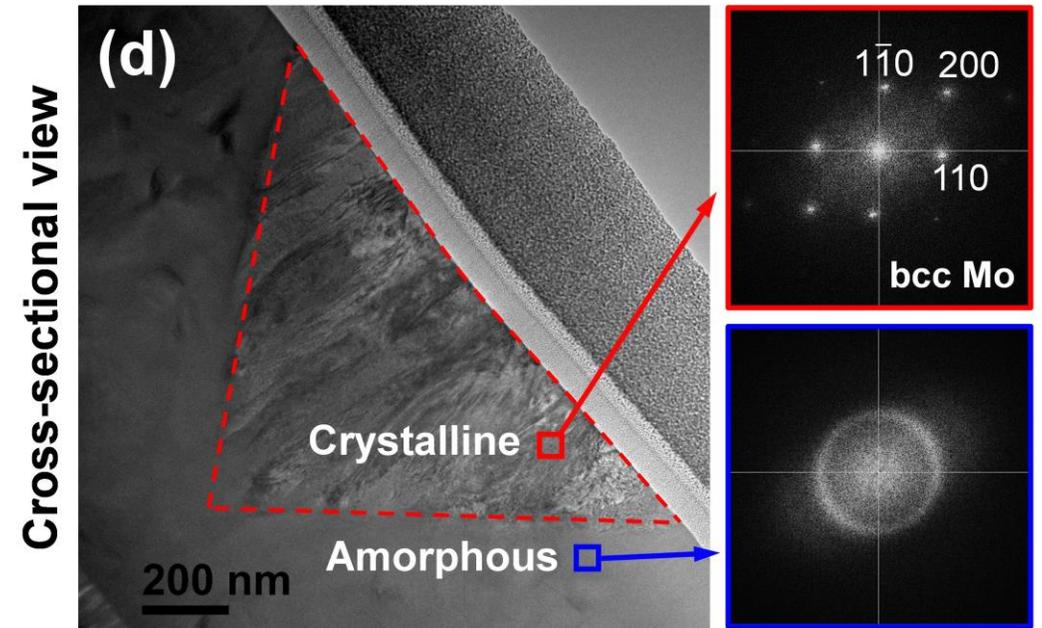
Vers une généralisation ?

Ti-O (basse pression)



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

Zr-Mo (basse pression)

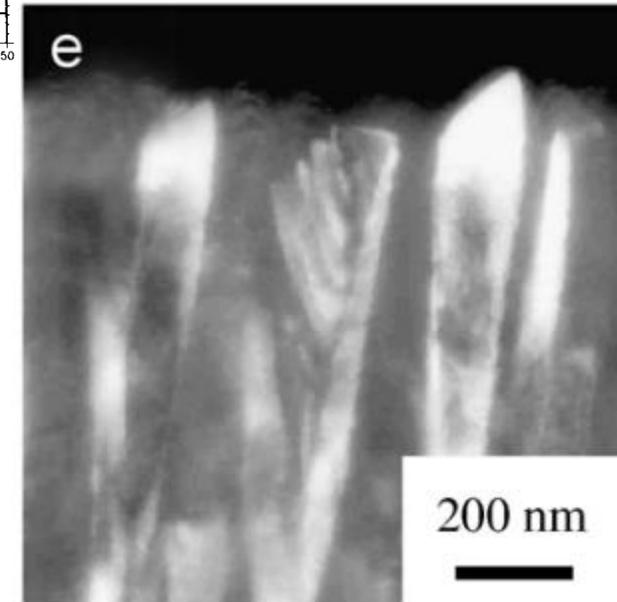
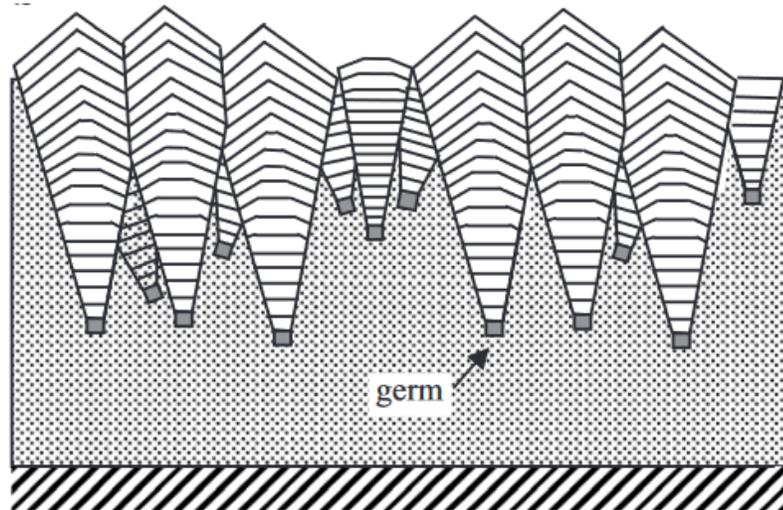
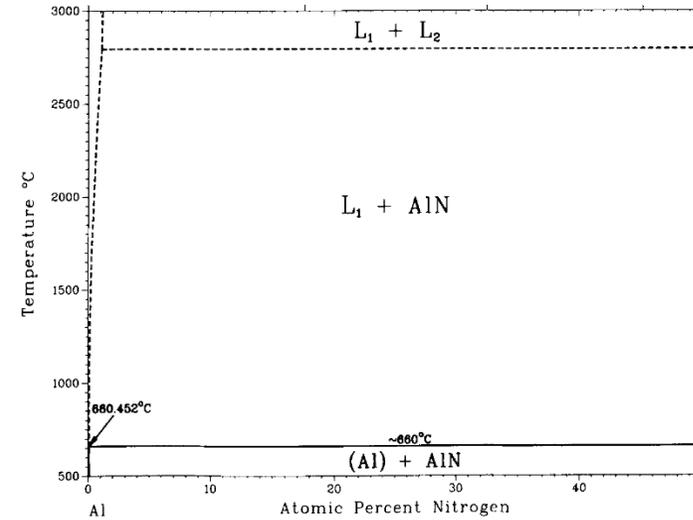


A. Borroto et al., *Acta Materialia* 181 (2019) 78

Croissance compétitive amorphe/cristallin

Vers une généralisation ?

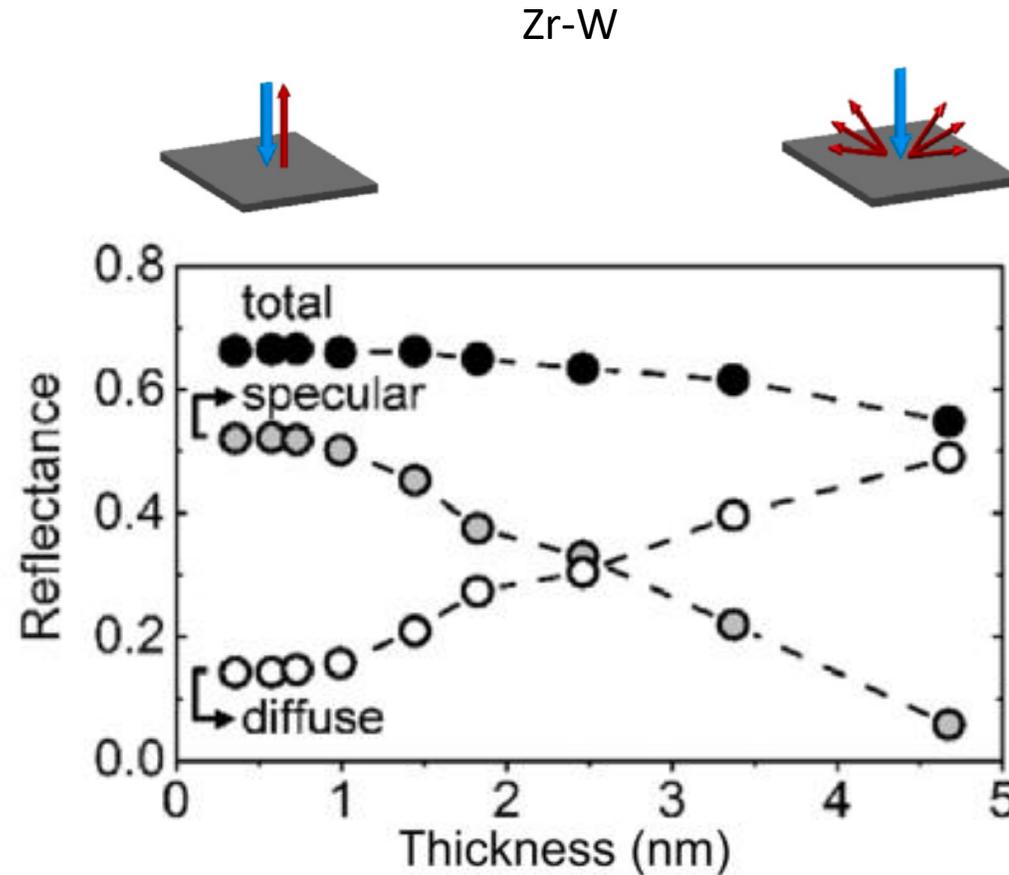
Al-N (haute pression)



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

Croissance compétitive amorphe/cristallin

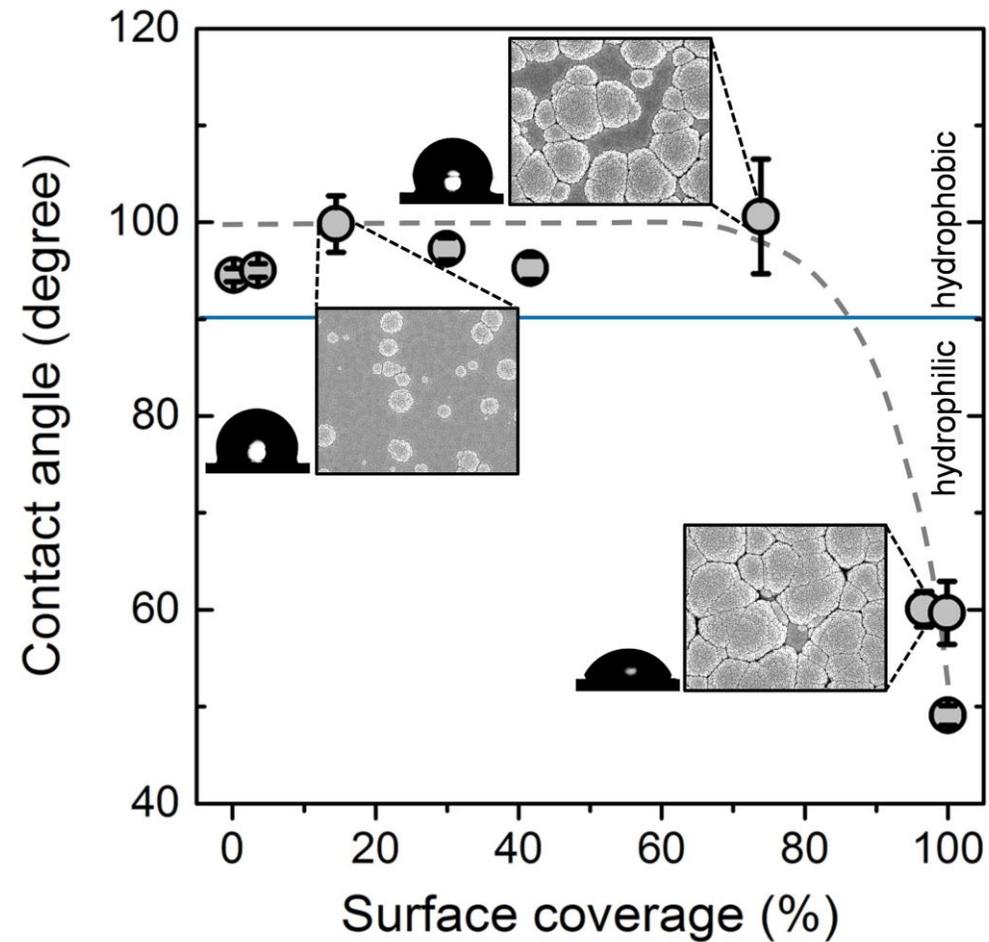
Quelques propriétés fonctionnelles associées - Optique



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 !