

Nanostructures complexes produites par la méthode LTVA (Laser Induced Vacuum Thermionic Arc) pour des applications industrielles

*Note: Sub-titles are not captured in Xplore and should not be used

Rodica Vladioiu¹, *
dept. Physique et Electronics
Ovidius Université
du Constanta
Constanta, Romania
*Académie Roumaine des Recherches
Bucarest, Romania
rvladioiu@univ-ovidius.ro

Aurelia Mandes
dept Physique et Electronics
Ovidius Université
du Constanta
Constanta, Romania
amandes@univ-ovidius.ro

Virginia Dincă
dept. Physique et Electronics
Ovidius Université
du Constanta
Constanta, Romania
vdinca@univ-ovidius.ro

Victor Ciupină*
dept. Physique et Electronics
Ovidius Université
du Constanta
Constanta, Romania
*Académie Roumaine des Recherches
Bucarest, Romania
victorcp41@yahoo.com

Silviu Poloșan*
dept Nanostructures Multifonctionnelle
Institut National de Physique des
Matériaux
Bucarest, Romania
*Académie Roumaine des Recherches
Bucarest, Romania
silv@infim.ro

Elena Matei
dept. Nanostructures Multifonctionnelle
Institut National de Physique des
Matériaux
Bucarest, Romania
ematei@infim.ro

Résumé – Plusieurs techniques de dépôt de couches minces sont développées, mais leurs applications peuvent être conditionnées par des conditions opératoires ou restreintes à une surface réduite de substrat. La technique LTVA ‘Laser induced Thermionic Vacuum Arc’ est une option idéale pour effectuer des dépôts de couches minces dans des conditions de température plus douce et de contrôle d’épaisseur de couches sur des substrats avec grande pureté. Elle peut être utilisée pour des applications variées en comparaison avec d’autres techniques. Nous avons analysé les couches minces de Mg:X (X=Zn, Ag).

Mots-clés – nanostructures à base de magnésium, Arc sous vide thermionique induit par laser (LTVA); batteries

I. INTRODUCTION

Les nanotechnologies sont des enjeux majeurs pour le futur, tant au niveau des concepts que des applications pour modifier les propriétés de surface des matériaux, comme les couches anti-corrosion, les couches bio-compatibles, celles pour améliorer la dureté. Le développement des techniques de dépôt est devenu aussi essentiel que la découverte de nouveaux matériaux ou la mise au point de nouveaux dispositifs. Parmi les techniques, l'utilisation de la méthode du Thermionic Vacuum Arc (TVA) présente un grand intérêt pour les applications industrielles. La méthode TVA offre des avantages convaincants pour les dépôts multi-composants, tels qu'une vitesse de dépôt élevée, un faible transfert d'énergie thermique, des conditions de décharge très stables, aucune impureté cathodique et une très bonne adhérence. Ce système combine les avantages associés aux techniques sous vide et à la vitesse de dépôt relativement élevée, notamment la facilité de contrôle de la composition du film en contrôlant la puissance de l'arc d'entrée.

Pour améliorer les performances de la technologie TVA, une attention considérable a été accordée au développement d'une combinaison moderne de la méthode TVA et d'un laser pulsé, générant l'arc sous vide induit par

laser (LASER-Arc). Cette combinaison présente l'avantage d'augmenter la stabilité du plasma et de maintenir des valeurs adéquates de ses paramètres, offrant ainsi la possibilité d'une utilisation dans une plus grande variété d'applications.

II. LA METHODE ET LES MATERIAUX

A. Le principe de la LTVA methode

La méthode de l'arc thermionique sous vide (Thermionic Vacuum Arc -TVA) pour le dépôt de films minces est une technique couramment utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Elle permet de déposer des couches minces de matériaux sur des substrats à l'aide d'un plasma généré par un arc thermionique dans un environnement sous vide.

Le processus de dépôt de films minces par arc thermionique sous vide implique généralement les étapes suivantes :

1. Cathode chauffée : Une cathode est chauffée à une température élevée, ce qui permet l'émission d'électrons par effet thermionique.

2. Accélération des électrons : Les électrons émis par la cathode sont accélérés par une différence de potentiel électrique appliquée entre la cathode et l'anode. Cette accélération crée un faisceau d'électrons à haute énergie.

3. Ionisation des gaz résiduels : Le faisceau d'électrons à haute énergie peut ioniser les atomes neutres présents dans l'anode à vide, créant ainsi un plasma.

4. Dépôt du matériau: Le plasma généré par l'arc thermionique sous vide est utilisé pour vaporiser le matériau dans l'anode. Les atomes ou les ions du matériau vaporisé sont ensuite déposés sur le substrat, formant ainsi une couche mince.

Les avantages de la méthode de l'arc thermionique sous vide pour le dépôt de films minces comprennent une bonne adhérence des couches minces, une faible contamination du substrat et la possibilité de déposer une large gamme de

matériaux, y compris des métaux, des diélectriques, des nitrures, et des matériaux organiques.

Cependant, il convient de noter que cette méthode peut nécessiter des conditions de vide élevées. Une attention particulière doit donc être portée à l'optimisation des paramètres du processus pour obtenir des films minces de haute qualité.

L'arc thermionique sous vide induit par le laser est utilisé dans divers domaines, tels que la fabrication de dispositifs électroniques, des batteries pour l'énergie et le revêtement de matériaux. Il offre des avantages tels qu'une meilleure précision, une plus grande puissance et une réduction des contaminants.

B. La préparation des substrats

Les échantillons ont été préparés sur des substrats en verre et en c-Si (silicium cristallin) polis sur une face d'une taille de $(1 \times 1) \text{ cm}^2$, nettoyés dans un bain à ultrasons avec un nettoyant spécial très efficace (ultrasonsol), puis rincés avec un nettoyant de qualité technique, acétone pour obtenir un séchage rapide. Un autre substrat important demandé par un partenaire industriel était l'OLC45, contenant 45 % de carbone dans l'acier inoxydable, un disque de forme ronde ($\phi = 15 \text{ mm}$) poli selon les exigences de son application et nettoyé comme décrit précédemment.

C. Schémas représentatifs dans la technologie

La figure 1 montre un aperçu schématique de la configuration expérimentale. Dans la configuration LTVA, le faisceau laser est fourni par un Laser QUANTEL Q-Smart 850 Nd:YAG compact Q-switched, avec module seconde harmonique.

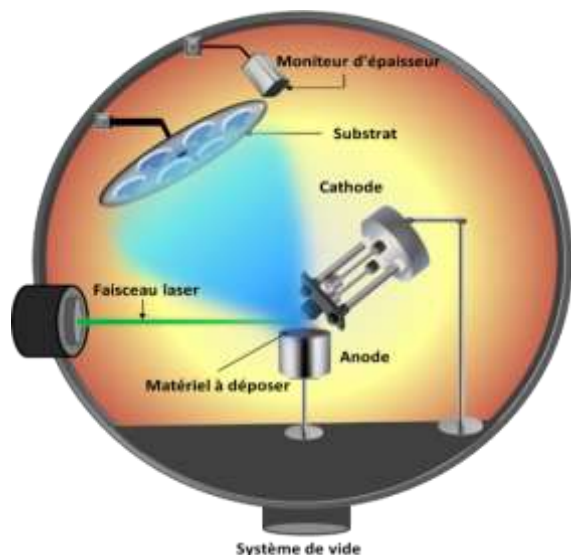


Fig. 1 Représentation schématique de l'enceinte sous vide pour le dépôt des couches minces par la méthode LTVA.

D. Les paramètres de dépôt

Les principaux paramètres expérimentaux utilisés dans cette étude sont résumés dans le Tableau 1, où : P la pression de travail pendant le dépôt, I_F l'intensité du courant de chauffage du filament après la décharge, d l'épaisseur du film mince et t_{dep} le temps de dépôt, E l'énergie de l'impulsion laser, I_L l'irradiance du laser.

TABLE I. LES PRINCIPAUX PARAMETRES EXPERIMENTAUX

TVA technique				Laser	
Pression de travail (Pa)	Intensité du courant sur le filament (A)	Epaisseur du film (nm)	Temps du dépôt (s)	Energie (mJ)	Irradiance (GW/cm ²)
$4,7 \times 10^{-5}$	58	100	900	100	20

III. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Afin de se rapprocher des applications et du contrôle technologique, un grand intérêt a été porté au développement d'une technique combinée pour déposer des films minces en utilisant un arc à courant élevé induit par laser qui présente les avantages d'une énergie ionique élevée et d'une densité élevée. Ce travail offre un aperçu de l'influence des paramètres de dépôt sur la morphologie et les propriétés du plasma TVA induit par un faisceau laser de puissance réglable (Laser-induc Thermionic Vacuum Arc - LTVA).

Les interactions plasma/surface combinées aux processus photoniques et aux mécanismes de croissance sont pertinentes pour trouver la meilleure combinaison de nanocomposites complexes à base de magnésium avec des propriétés adaptées. [2] Nous avons analysé les couches minces de Mg:X (X=Zn, Ag) et trouvé les paramètres de dépôt, qui incluent l'intensité du courant chauffé par le canon à électrons, la fluence du faisceau laser, l'épaisseur du film, et le choix du substrat ont un impact énorme sur la nanocristallinité et la morphologie.

Les propriétés des composites déposés à base de magnésium ont été étudiées en termes de mouillabilité, de morphologie et de tribologie. L'énergie libre de surface a été déterminée au moyen du système d'évaluation de l'énergie de surface et la morphologie a été déterminée à partir d'une image BF-TEM réalisée par le système Philips CM 120 ST TEM. Des analyses compositionnelles et topographiques ont également été entreprises en utilisant la microscopie électronique à balayage avec détection de rayons X à dispersion d'énergie (SEM/EDX).

L'analyse morphologique et compositionnelle a été réalisée avec le microscope Gemini 500 avec détection de rayons X à dispersion d'énergie (SEM/EDX), et l'analyse compositionnelle a été complétée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) au moyen d'un spectromètre SPECS XPS basé sur un Phoibos. Analyseur d'énergie de 150 électrons fonctionne en mode énergie constante. Les mesures ont été effectuées à une pression de base de 10 à 7 Pa, en utilisant une anode en aluminium (Al $K\alpha$ 1486,74 eV) comme source monochromatique. Les images SEM/EDX sont présentées sur les figures 2 et 3.

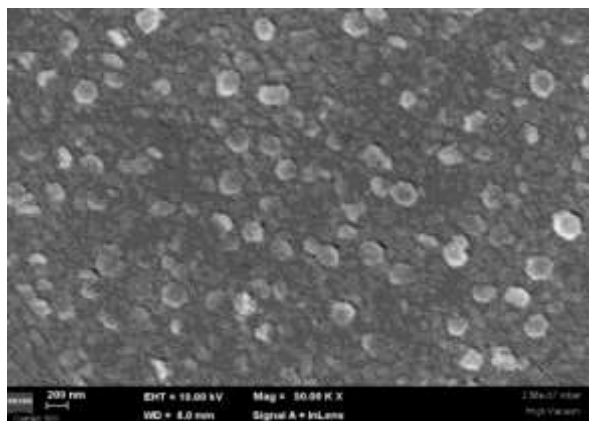


Fig. 2. Image SEM de l'échantillon MgAg déposé par la méthode LTVA

Les images SEM ont montré des structures hexagonales de nanocristaux métalliques de magnésium, confirmant les principales découvertes obtenues lors des mesures XRD.

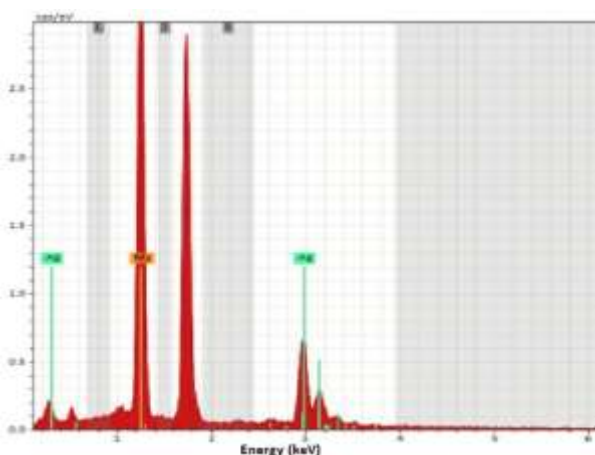


Fig. 3. Analyse EDX de l'échantillon MgAg déposé par la méthode LTVA

Dans le cas de l'échantillon de MgZn, les images SEM/EDX (Figures 4 et 5) révèlent la structure hexagonale des nanocristaux et le rapport entre le pourcentage atomique de Mg, d'environ 1,57% et celui de Zn d'environ 60,83%, conduit à une valeur de 2,5% de Mg dans les couches minces de Zn.

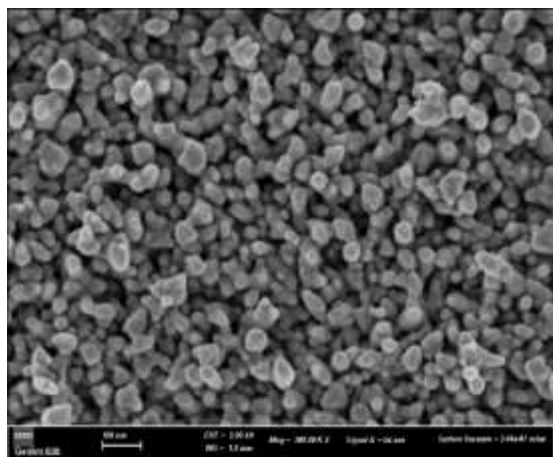


Fig. 4. Image SEM de l'échantillon MgZn déposé par la méthode LTVA

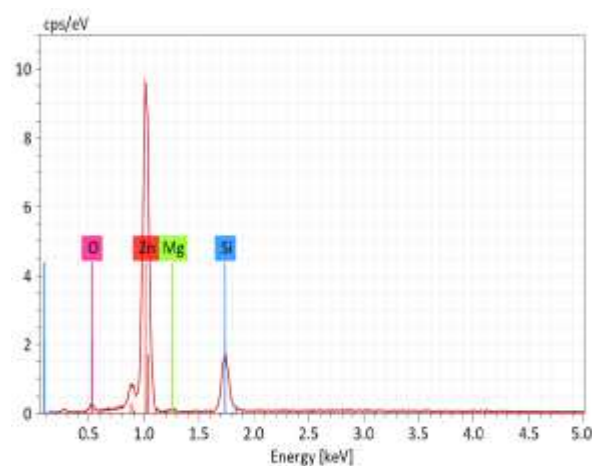


Fig. 5. Analyse EDX de l'échantillon MgAg déposé par la méthode LTVA

IV. CONCLUSIONS

La méthode LTVA offre des avantages convaincants pour les dépôts multi-composants, tels qu'une vitesse de dépôt élevée, un faible transfert d'énergie thermique, des conditions de décharge très stables, aucune impureté cathodique et une très bonne adhérence.

Les dépôts sont réalisés sous vide poussé de façon à conférer une grande pureté aux couches. Dans ce cas, seules les parties du substrat directement en regard de la source seront recouvertes.

Cela a entraîné, outre l'oxydo-réduction du film déposé, également une augmentation de sa conductivité électrique. En application, la conductivité plus élevée de la couche AgMg3 entraînera une meilleure injection d'électrons dans les OLED à émission inférieure, ce qui pourrait conduire à un meilleur rendement actuel et à un rendement énergétique plus élevé de ces OLED.

V. COLABORATIONS PRECEDENTES AVEC LA FRANCE DANS AUF

A. Entre les années 2016-2018

L'Agence universitaire de la Francophonie - Projets de recherche conjoints 2016-2018, pendant le projet « Modèles thermocinétiques pour la croissance de Graphène et de Nanotubes de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ». Le projet a été développé entre LA ROUMANIE – Université Ovidius de Constanta, Co-responsable scientifique : Vladioiu Rodica, et LA FRANCE – Université Paris 13, Co-responsable scientifique : Farhat Samir sous la coordination scientifique de Bulgarie, l'Université de Technologie chimique et de Métallurgie de Sofia, Directeur Dr Hinkov Ivaylo.

B. Entre les années 2006-2008

Le projet ARCUS PHYCAFOR: en 2008, Organisation de la 3^e édition de l'Ecole d'Été « **PHYSICO-CHIMIE DE L'ATMOSPHERE : DES EXPERIENCES DE LABORATOIRE AUX CAMPAGNES DE TERRAIN** » dans l'Université Ovidius de Constanta, ROUMANIE soutenu par le Ministère des Affaires Etrangères et la Région Nord Pas de Calais. L'objectif principal du projet était le développement structuré des

relations de recherche dans le domaine de l'environnement entre les laboratoires de la Région et les équipes partenaires de trois pays émergents (la Roumanie, la République Tchèque et la Hongrie), avec un accent particulier mis sur la formation des jeunes chercheurs.

C. Depuis l'année 2000 au présent

Pendant le programme ERASMUS entre l'Université Ovidius de Constanta et l'Université de Lille 1, France. Ce programme représentait une excellente opportunité pour les étudiants et les enseignants des pays partenaires d'améliorer leur expérience de la vie universitaire et leur niveau de connaissances.

RECONNAISSANCE

Les auteurs (S. P. et E. M.) reconnaissent le financement par CCDI- UEFISCDI, PN-III-P2-2.1-PED-2021-0828, dans PNCDI III en Roumanie

REFERENCES

- [1.] R. Vladioiu, M. Tichý, A. Mandes, V. Dinca-Balan, P. Kudrna, Thermionic Vacuum Arc-A versatile technology for thin film deposition and its applications, *Coatings*, vol. 10, (3), Feb. 2020, Art. no. 211, <https://dx.doi.org/10.3390/coatings10030211>.
- [2.] R. Vladioiu, A. Mandes, A. V. Dinca, P. Kudrna, M. Tichy, S. Polosan., **J. Alloys Comp.**, 869 (2021) 159364
- [3.] R. Vladioiu, V. Ciupina, C.P. Lungu, V. Bursikova, G. Musa, Thermionic vacuum arc (TVA) deposited tungsten thin film characterization. *J. Optoelect. Adv. Mater.* 2006, 8, 71–73.
- [4.] Vladioiu, R.; Mandes, A.; Dinca, V.; Kudrna, P.; Tichý, M.; Polosan, S. Magnesium-Silver Cathodes for Efficient Charge Injection into Organic Light Emitting Diodes Deposited by LTVA Method. *J. Alloys Compd.* **2021**, 869, 159364.