



**HAL**  
open science

# Etude de carbures, nitrures et carbonitrures de fer élaborés par pulvérisation de fer élaborés par pulvérisation cathodique

Isabelle Jouanny

► **To cite this version:**

Isabelle Jouanny. Etude de carbures, nitrures et carbonitrures de fer élaborés par pulvérisation de fer élaborés par pulvérisation cathodique. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL095N . tel-01752785

**HAL Id: tel-01752785**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752785v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>





## Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire Science et Génie des Surfaces (U.M.R. CNRS 7570) de l'INPL dont je tiens à remercier le directeur, Monsieur J.Ph. Bauer. Je tiens à remercier également Monsieur H. Michel de m'y avoir accueillie.

Je remercie Madame E. Bauer-Grosse, professeur à l'INPL, d'avoir assuré la direction de ce travail et d'avoir, par sa rigueur scientifique, permis de le mener à bien.

Je tiens à remercier sincèrement Madame V. Demange, chargée de recherche au CNRS, pour le soutien et les compétences scientifiques qu'elle m'a apportés en dirigeant ce travail. C'est avec grand plaisir que je lui exprime ma reconnaissance.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur F. Maury, directeur de recherche au CNRS, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur A. Djouadi, professeur à l'IMN, et Monsieur T. Epicier, directeur de recherche au CNRS, de l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur A. Billard de s'être intéressé à ce travail et pour ses conseils avisés et ses remarques qui m'ont énormément aidée dans l'élaboration des dépôts. J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Tran Huu Loï, qui a contribué à la réalisation de ce travail et envers qui je suis particulièrement reconnaissante pour son aide précieuse dès mon arrivée au laboratoire.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes du laboratoire et en particulier C. Etienne, C. Gendarme, dont j'ai pu bénéficier de l'expérience et des conseils.

Je remercie tout particulièrement P. Weisbecker de m'avoir fait bénéficier de son expérience dans le domaine de la diffraction des rayons X ainsi que M.C. De Weerd pour en avoir assuré le service commun. Je remercie également S. Migot pour l'aide technique qu'elle m'a apportée dans la réalisation des lames minces.

J'adresse tous mes remerciements à ma famille et mes proches qui m'ont soutenue et encouragée.



---

## Sommaire

Sommaire .....	3
Introduction.....	7
Chapitre I : Etude bibliographique .....	9
I.1 - Diagrammes de phases .....	10
I.1.1 - Système Fe-N .....	10
I.1.2 - Système Fe-C.....	12
I.1.3 - Système Fe-N-C .....	14
I.2 - Phases Fe <sub>2-3</sub> (N,C).....	15
I.2.1 - Phases Fe <sub>2-3</sub> N : phases ε, ε', ε'' et phase ζ .....	15
I.2.1.1 - Description de l'ordre des éléments interstitiels des phases ε, ε', ε'' .....	15
I.2.1.2 - Structure ordonnée de la phase ε : phase ζ.....	18
I.2.2 - Phases Fe <sub>2-3</sub> C et Fe <sub>2-3</sub> (N,C) .....	19
I.3 - Potentialités en nouveaux matériaux des systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C.....	21
I.3.1 - Phases cubiques équiatomiques FeN .....	21
I.3.1.1 - Description des structures cubiques de type-NaCl et de type-ZnS.....	22
I.3.1.2 - Phase cubique γ''-FeN.....	23
I.3.1.3 - Phase cubique γ'''-FeN.....	25
I.3.1.4 - Propriétés des phases cubiques.....	27
I.3.2 - Composés sur-stœchiométriques .....	28
I.3.3 - Phases amorphes et produits de cristallisation .....	28
I.4 - Conclusion .....	30
Chapitre II : Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des dépôts .....	31
II.1 - Méthode d'élaboration des dépôts.....	32
II.1.1 - Aspects généraux de la pulvérisation cathodique magnétron en courant continu en atmosphères réactives.....	32
II.1.1.1 - Principe de la pulvérisation cathodique en courant continu.....	32
II.1.1.2 - Principe et rôle du magnétron .....	33
II.1.1.3 - Principe de la pulvérisation réactive .....	34
II.1.2 - Description du dispositif expérimental.....	35
II.1.2.1 - Description globale du dispositif expérimental.....	35
II.1.2.2 - Description du réacteur en configuration triode.....	36
II.1.3 - Démarche expérimentale .....	37
II.1.3.1 - Aménagement de la cible magnétique.....	37

II.1.3.2 - Préparation des substrats .....	41
II.1.3.3 - Conditions d'élaboration des dépôts .....	41
II.2 - Méthodes de caractérisation des dépôts .....	46
II.2.1 - Techniques d'analyse chimique .....	46
II.2.1.1 - Profil de la composition en éléments : sonde ionique .....	46
II.2.1.2 - Composition chimique globale : sondes électroniques .....	47
II.2.1.2.1 - Microsonde de Castaing.....	47
II.2.1.2.2 - Spectrométrie à sélection d'énergie des rayons X .....	48
II.2.1.3 - Composition locale : spectroscopie de pertes d'énergie des électrons.....	49
II.2.2 - Techniques de caractérisation structurale et microstructurale.....	50
II.2.2.1 - Diffraction des rayons X .....	50
II.2.2.2 - Microscopies électroniques .....	51
II.2.2.2.1 - Microscopie électronique à balayage.....	51
II.2.2.2.2 - Microscopie électronique en transmission.....	52
II.2.2.3 - Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons .....	54
II.2.2.3.1 - Signification du signal reçu .....	55
II.2.2.3.2 - Dispositif expérimental.....	56
II.2.2.3.3 - Procédure d'acquisition d'un spectre.....	57
II.3 - Conclusion.....	59
Chapitre III : Etude générale des dépôts $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$ .....	61
III.1 - Elaboration des dépôts.....	62
III.1.1 - Systèmes binaires : Fe-C et Fe-N .....	62
III.1.2 - Système ternaire : Fe-N-C .....	63
III.2 - Caractérisation chimique et structurale des dépôts .....	63
III.2.1 - Système Fe-N .....	64
III.2.1.1 - Analyse chimique des dépôts .....	64
III.2.1.1.1 - Identification des éléments .....	64
III.2.1.1.2 - Homogénéité des dépôts en profondeur.....	65
III.2.1.1.3 - Composition chimique locale .....	66
III.2.1.1.4 - Dosage des éléments.....	66
III.2.1.2 - Caractérisation structurale.....	68
III.2.1.3 - Observation de la microstructure .....	74
III.2.1.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons .....	76
III.2.1.5 - Bilan des résultats de caractérisation .....	78
III.2.2 - Système Fe-C .....	78
III.2.2.1 - Analyse chimique des dépôts .....	78
III.2.2.1.1 - Identification des éléments .....	78
III.2.2.1.2 - Homogénéité des dépôts en profondeur.....	80
III.2.2.1.3 - Composition chimique locale .....	80
III.2.2.1.4 - Dosage des éléments.....	81
III.2.2.2 - Caractérisation structurale.....	83
III.2.2.3 - Observation de la microstructure .....	88

III.2.2.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons .....	92
III.2.2.5 - Bilan des résultats de caractérisation .....	93
III.2.3 - Système Fe-N-C .....	94
III.2.3.1 - Analyse chimique des dépôts .....	94
III.2.3.1.1 - Identification des éléments .....	94
III.2.3.1.2 - Homogénéité des dépôts en profondeur.....	95
III.2.3.1.3 - Composition chimique locale .....	96
III.2.3.1.4 - Dosage des éléments.....	96
III.2.3.2 - Caractérisation structurale.....	98
III.2.3.2.1 - Influence du débit de méthane .....	98
III.2.3.2.2 - Influence du débit de diazote .....	101
III.2.3.3 - Observation de la microstructure .....	103
III.2.3.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons .....	105
III.2.3.5 - Bilan des résultats de caractérisation .....	106
III.3 - Conclusion.....	107
Chapitre IV : Etude approfondie des dépôts de composition proche de $\text{Fe}_{0,50}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_{0,50}$ .....	111
IV.1 - Elaboration des dépôts .....	112
IV.1.1 - Système Fe-N.....	112
IV.1.2 - Système Fe-N-C.....	112
IV.2 - Caractérisation des phases cubiques .....	113
IV.2.1 - Phases $\gamma''$ -FeN et $\gamma'''$ -FeN .....	113
IV.2.1.1 - Influence des intensités appliquées à la cible et à la triode en configuration triode.....	113
IV.2.1.1.1 - Analyse chimique.....	113
IV.2.1.1.2 - Caractérisation structurale.....	114
IV.2.1.1.3 - Observation de la microstructure .....	116
IV.2.1.1.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons .....	118
IV.2.1.1.5 - Bilan des résultats de la caractérisation.....	119
IV.2.1.2 - Influence de l'intensité appliquée à la cible en configuration diode.....	120
IV.2.1.2.1 - Analyse chimique.....	120
IV.2.1.2.2 - Caractérisation structurale.....	121
IV.2.1.2.3 - Observation de la microstructure .....	124
IV.2.1.2.4 - Bilan des résultats de la caractérisation.....	124
IV.2.1.3 - Influence de la pression totale .....	125
IV.2.1.3.1 - Analyse chimique.....	125
IV.2.1.3.2 - Caractérisation structurale.....	126
IV.2.1.3.3 - Observation par microscopie électronique à balayage .....	129
IV.2.1.3.4 - Caractérisation par microscopie électronique en transmission.....	131
IV.2.1.3.5 - Bilan des résultats de la caractérisation.....	132
IV.2.2 - Phases cubiques Fe(N,C) .....	140
IV.2.2.1 - Pression partielle de méthane faible (0 - 0,04 Pa) .....	140
IV.2.2.2 - Pression partielle de méthane de 0 à 0,25 Pa .....	145
IV.2.2.3 - Bilan des résultats de la caractérisation .....	148

IV.3 - Etude thermique des phases cubiques $\gamma''$ -FeN, $\gamma'''$ -FeN et $\gamma'''$ -Fe(N,C).....	149
IV.3.1 - Phase cubique $\gamma''$ -FeN .....	149
IV.3.2 - Phase cubique $\gamma'''$ -FeN .....	149
IV.3.3 - Phase cubique $\gamma'''$ -Fe(N,C) .....	150
IV.3.4 - Bilan des résultats de la caractérisation .....	150
IV.4 - Etude de la phase X.....	154
IV.4.1 - Conditions d'obtention de la phase X.....	154
IV.4.2 - Observation de la phase X par diffraction des rayons X .....	154
IV.4.3 - Hypothèses sur la phase X .....	156
IV.4.4 - Bilan des résultats de la caractérisation .....	159
IV.5 - Conclusion .....	161
Conclusions et perspectives .....	163
Références bibliographiques .....	167
Annexes.....	173

---

## Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit dans une thématique de recherche qui vise à caractériser chimiquement et structuralement les dépôts obtenus par pulvérisation cathodique dans les systèmes métaux de transition – non-métaux.

Dans ce contexte, nous nous proposons d'exploiter ce procédé pour explorer les systèmes Fe-C, Fe-N, Fe-N-C en recherchant plus particulièrement les conditions de formation de nitrures et carbonitrides de fer cristallins riches en non-métaux répertoriés ou non dans la littérature.

En effet, un certain nombre de carbures, nitrures et carbonitrides de métaux de transition dont le fer sont bien connus en raison de leurs propriétés attractives leur permettant de jouer un rôle important dans l'industrie, notamment dans le domaine de la métallurgie. Ils sont donc l'objet d'un grand nombre de travaux relevant aussi bien du domaine des alliages métalliques que celui des céramiques et/ou des traitements de surface (cémentation, nitruration et carbo-nitruration). Cependant, il est possible qu'il reste encore à découvrir des carbures, nitrures et carbonitrides de fer à structures inédites qu'un procédé tel que la pulvérisation cathodique pourrait synthétiser.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres qui se présentent ainsi :

**Le premier chapitre** traite du contexte scientifique dans lequel se situe notre étude. Les trois systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C sont détaillés en terme de diagrammes de phases et de structures connues. Notre étude portant sur des domaines de composition peu explorés, cette partie traite également de phases récemment découvertes ou prédites.

**Le second chapitre** a pour objectif d'exposer la démarche expérimentale et de décrire les principes et les techniques d'élaboration et de caractérisation des dépôts. Les principes généraux de la pulvérisation cathodique magnétron sont tout d'abord présentés, puis sont décrits le dispositif expérimental utilisé au cours de cette étude ainsi que les aménagements spécifiques qui lui ont été apportés. Enfin, chaque technique de caractérisation est détaillée dans son principe et dans sa conception et les caractéristiques de chaque matériel utilisé sont spécifiées.

**Le troisième chapitre** présente les résultats de l'étude générale réalisée pour chaque système dans un domaine de composition très large en non-métaux et qui a permis, entre autres, de déterminer les domaines d'existences de nitrures cristallins riches en azote et d'observer une nouvelle structure. Le recours à différentes analyses nous ont permis de comprendre le mode d'enrichissement en non-métaux dans les dépôts et d'explorer ainsi les trois systèmes.

**Le quatrième chapitre** présente les résultats de l'étude réalisée spécifiquement sur les domaines de composition restreints des systèmes Fe-N et Fe-N-C où sont présentes les phases cubiques riches en non-métaux, l'objectif étant de mieux appréhender la formation et l'évolution de ces phases en fonction des différents paramètres d'élaboration. Le rôle de l'oxygène sur ces phases est également décrit.

Nous concluons ce manuscrit par un récapitulatif des points importants développés au cours de ce travail et par les perspectives qui peuvent être envisagées.

---

# Chapitre I

---

## Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats d'études antérieures réalisées sur des nitrures, carbures et carbonitrures de fer en développant plus particulièrement ceux auxquels nous nous référons au cours de cette étude. Après une présentation et une synthèse des diagrammes de phases des systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C, nous présentons les caractéristiques structurales et chimiques des phases interstitielles les plus riches en non-métaux : les phases  $Fe_{2-3}(N,C)$ . La dernière partie est consacrée aux études expérimentales et théoriques des phases récemment découvertes (les phases équiatomiques FeN, les phases sur-stœchiométrique, les phases amorphes) ainsi qu'aux études prédictives portant sur ces systèmes.

## I.1 - Diagrammes de phases

Les nitrures, les carbures et les carbonitrures de fer sont des phases interstitielles. Ils sont constitués d'un empilement compact d'atomes de fer avec des interstices occupés par des atomes de non-métaux (azote et / ou carbone) en quantité variable et pouvant être positionnés de manière ordonnée. Ce paragraphe est consacré à la localisation de ces structures sur les diagrammes de phases des trois systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C.

### I.1.1 - Système Fe-N

Jack, qui a étudié à partir de 1948 les structures des phases  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N [1], a établi en 1951 le premier diagramme de phases du système Fe-N [2]. Une version de ce diagramme, datant de 1986, est présentée Figure I-1 [3]. Le maximum de solubilité de l'azote dans la maille cubique centrée du fer  $\alpha$  est très faible, de l'ordre de 0,4 % at. à 592°C tandis que l'austénite  $\gamma$  a un maximum de solubilité de 10,3 % at. à 650°C. Les atomes d'azote occupent de façon aléatoire les sites octaédriques dans l'arrangement de type cubique faces centrées des atomes de fer. Trois autres structures sont stables dans le système Fe-N :  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N (solution solide qui dérive de l'austénite par mise en ordre des atomes d'azote dans les sites interstitiels),  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N (solution solide qui dérive de la structure hexagonale du fer) et  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N (de structure orthorhombique, et qui est une distorsion de  $\epsilon$ ). Le diagramme de phases se caractérise en particulier par deux réactions eutectoïdes, respectivement à 650°C, où la phase  $\epsilon$  se décompose en  $\gamma$  et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et à 590°C, où la phase  $\gamma$  se décompose en  $\alpha$  et  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Pour une teneur en azote de 33 % at., il se produit une distorsion anisotropique du réseau hexagonal qui aboutit à la formation de la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N dont le domaine de composition se situe entre 33 % at. et 33,8 % at. Les structures des phases  $\epsilon$  et  $\zeta$  sont présentées paragraphe I.2.

Le diagramme le plus récent, établi en 2002 par Schaaf [4], en se basant sur les études de Fernández Guillermet et Du [5] et de Wriedt *et al* [6], est présenté Figure I-2. Aux teneurs élevées en azote (autour de 50 % at.), deux domaines tracés en pointillés ont été ajoutés. Ces derniers correspondent à deux phases cubiques récemment découvertes, appelées  $\gamma''$  et  $\gamma'''$ , et dont les domaines de stabilité et les solubilités ne sont pas encore connus. Les études dédiées à ces deux structures sont détaillées au paragraphe I.3.1. Le diagramme a été étendu aux températures supérieures à 1200 K par des calculs théoriques CALPHAD [5], cependant aucune étude expérimentale n'a été réalisée dans ce domaine de températures.

En fonction de la composition, la mise en ordre des atomes d'azote dans la structure  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N conduit à la formation de différentes structures appelées  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  (décrites paragraphe I.2). La trempe de l'austénite peut conduire à la formation de deux phases métastables (solutions solides interstitielles), les martensites  $\alpha'$  et  $\alpha''$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> de structure quadratique.

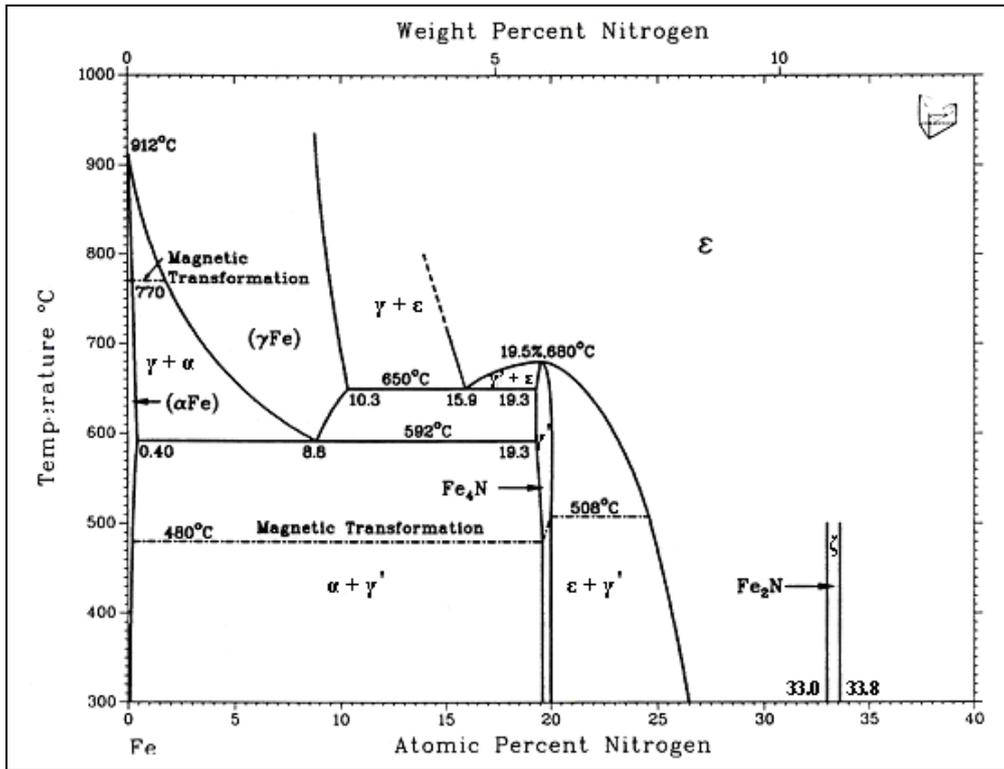


Figure I-1 : Diagramme de phases du système Fe-N d'après [3]

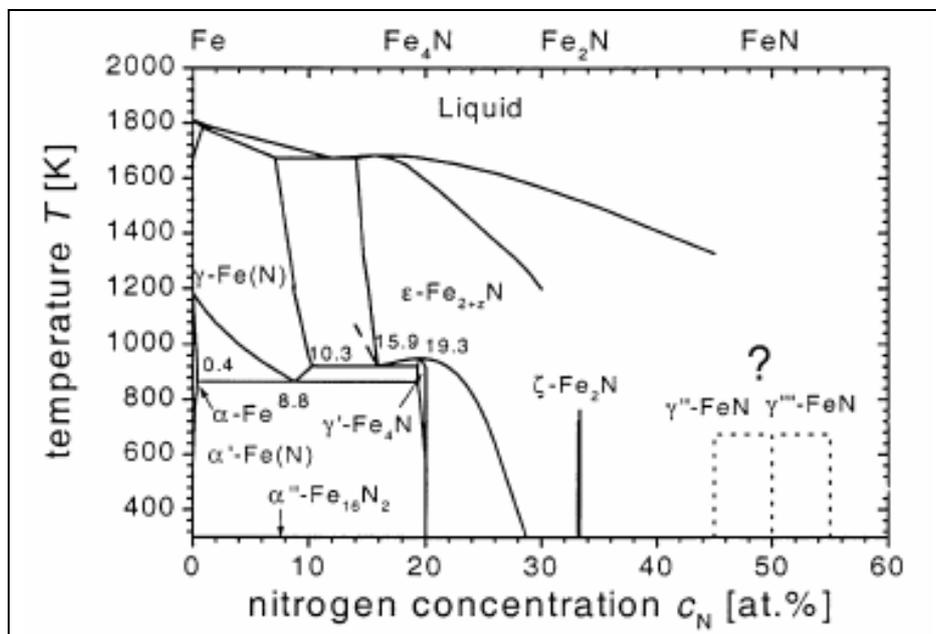


Figure I-2 : Diagramme de phases du système Fe-N d'après Schaaf [4] basé sur [5] et [6]

Le Tableau I-1 répertorie les structures de phases stables et métastables couramment rencontrées dans le système Fe-N.

Phase	Alias	Structure		Paramètres de maille (nm)		
		Symétrie	Groupe spatial	a	b	c
$\alpha$ -Fe(N)	ferrite	cubique	$Im\bar{3}m$ (229)	~ 0,286		
$\gamma$ -Fe(N)	austénite	cubique	$Fm\bar{3}m$ (225)	~ 0,362		
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	Fe <sub>4</sub> N	cubique	$Pm\bar{3}m$ (221)	~ 0,38		
$\varepsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N	$\varepsilon$	hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc (194)	~ 0,2705	~ 0,437	
$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N	$\zeta$	orthorhombique	Pbcn (60)	0,44373(2)	0,55413(1)	0,48429(1)
Phases non répertoriées sur le diagramme de phases						
$\varepsilon$ -Fe <sub>2</sub> N	$\varepsilon'$	hexagonale	$P\bar{3}1m$ (162)	~ 0,478	~ 0,441	
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N	$\varepsilon'$	hexagonale	P6 <sub>3</sub> 22 (182)	0,46982(3)	0,43789(3)	
$\varepsilon''$ -Fe <sub>24</sub> N <sub>10</sub>	$\varepsilon''$	hexagonale	P312 (149)	~ 0,921	~ 0,434	
$\eta$ -Fe <sub>2</sub> N	$\eta$	orthorhombique	Pnmm (58)	~ 0,482	~ 0,442	~ 0,276
$\gamma''$ -FeN	$\gamma''$	cubique	$F4\bar{3}m$ (216)	~ 0,4307		
$\gamma'''$ -FeN	$\gamma'''$	cubique	$F4\bar{3}m$ (216) ou $Fm\bar{3}m$ (225)	~ 0,450		
$\alpha'$ -Fe(N)	martensite	quadratique	I4/mmm (139)	~ 0,285	~ 0,309	
$\alpha''$ -Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	$\alpha''$	quadratique	I4/mmm (139)	~ 0,572	~ 0,623	

Tableau I-1 : Structures des principales phases du système Fe-N ([3], [4], [5] et [6])

### 1.1.2 - Système Fe-C

Le système Fe-C est couramment décrit à l'aide de deux diagrammes de phases selon la forme de la phase riche en carbone : la forme stable est le graphite C<sub>gr</sub>, la forme métastable étant la cémentite Fe<sub>3</sub>C. Les deux diagrammes Fe-Fe<sub>3</sub>C et Fe-graphite sont superposés Figure I-3. [7]

Les structures communes aux deux diagrammes sont les solutions solides d'insertion  $\alpha$  (ferrite) et  $\gamma$  (austénite). Les solubilités limites du carbone dans le fer  $\alpha$  sont très faibles (environ 0,10 % at. à 727°C) en comparaison des solubilités dans l'austénite. Le paramètre de maille de la ferrite est peu influencé par la variation de la concentration en carbone et est donc proche de celui de la phase  $\alpha$ -Fe. Dans la phase  $\gamma$ , le carbone atteint un maximum de solubilité de 9,11 % at. à la température de 1148°C pour le diagramme métastable et de 8,99 % at. à 1154°C pour le diagramme stable. Les deux diagrammes sont caractérisés par une transformation péritectique, une transformation eutectique et une transformation eutectoïde :

Transformation péritectique :

- diagramme stable (T = 1495°C) :  $L + \delta \rightarrow \gamma$

- diagramme métastable (T = 1495°C) :  $L + \delta \rightarrow \gamma$

Transformation eutectique :

- diagramme stable ( $T = 1154^{\circ}\text{C}$ ) :  $L \rightarrow C_{gr} + \gamma$
- diagramme métastable ( $T = 1148^{\circ}\text{C}$ ) :  $L \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \gamma$  (lédéburite)

Transformation eutectoïde :

- diagramme stable ( $T = 738^{\circ}\text{C}$ ) :  $\gamma \rightarrow C_{gr} + \alpha$
- diagramme métastable ( $T = 727^{\circ}\text{C}$ ) :  $\gamma \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + \alpha$  (perlite)

La solubilité du fer dans le carbone  $C_{gr}$  est pratiquement nulle. La cémentite, qui est un carbure interstitiel orthorhombique métastable, a tendance à se décomposer en ferrite (ou austénite) et graphite selon la réaction suivante  $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + C_{gr}$ .

Il existe d'autres carbures que la cémentite ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ , ...) qui, obtenus sous certaines conditions (trempes, haute pression, ...), peuvent être stabilisés par des éléments d'impuretés [8]. D'autre part, Zhukov *et al* ont proposé un diagramme de phases fer-diamant (autre forme du carbone) à 80 kbar avec un nouvel eutectique à  $1400^{\circ}\text{C}$  impliquant la cémentite  $\text{Fe}_3\text{C}$  et la phase orthorhombique  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  [9].

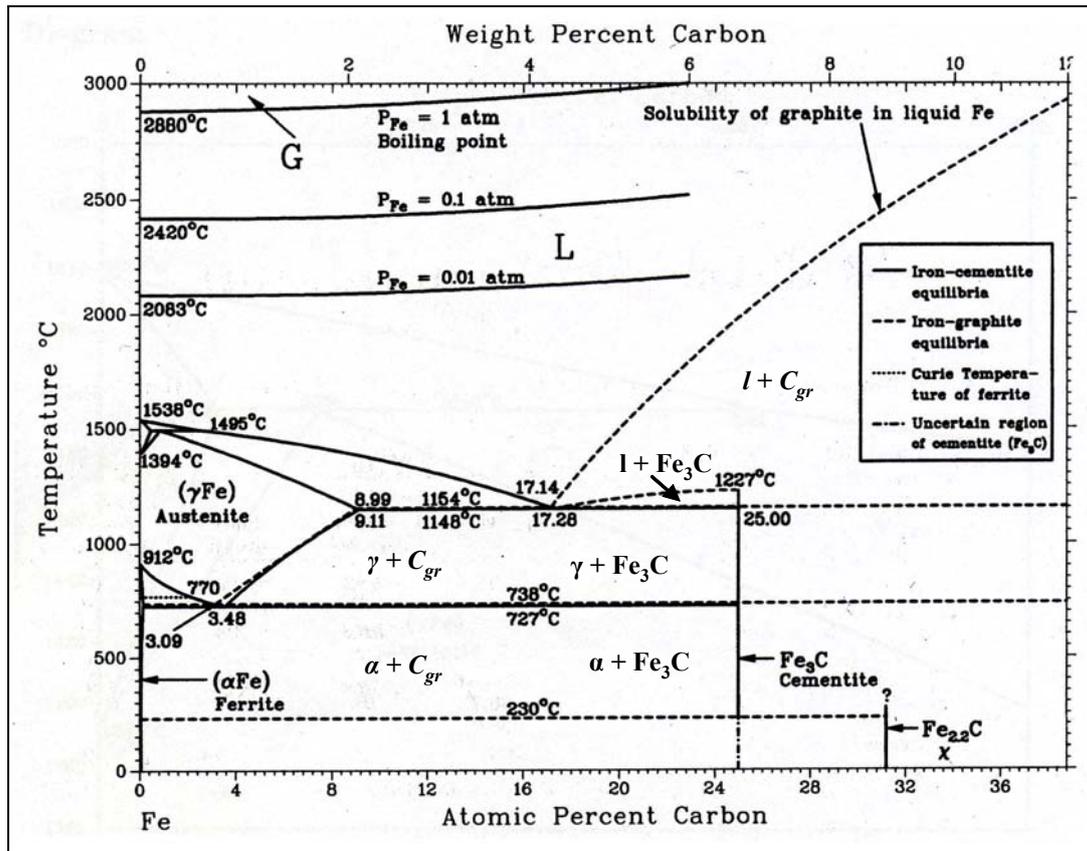


Figure I-3 : Diagrammes de phases Fe-graphite et Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  d'après [7]  
(trait continu diagramme métastable, en pointillé diagramme stable)

Le Tableau I-2 récapitule les structures des principales phases du système Fe-C.

Phase	Alias	Structure		Paramètres de maille (nm)		
		Symétrie	Groupe spatial	a	b	c
$\alpha$ -Fe(C)	ferrite	cubique	Im $\bar{3}m$ (229)	~ 0,286		
$\gamma$ -Fe(C)	austénite	cubique	Fm $\bar{3}m$ (225)	~ 0,362		
C <sub>gr</sub>	graphite	hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc (194)	0,24704		0,67244
$\theta$ -Fe <sub>3</sub> C	cémentite	orthorhombique	Pbnm (62)	0,4514(4)	0,5078(7)	0,6729(7)
$\chi$ -Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	carbure de Hägg	monoclinique	C2/c (15)	1,1563	0,4573	0,5058
Phases non répertoriées sur les diagrammes de phases						
$\alpha'$	martensite	quadratique	I4/mmm (139)	~ 0,285		~ 0,309
Fe <sub>4</sub> C		cubique	P $\bar{4}3m$ (215)	0,3878		
Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		hexagonale	P6 <sub>3</sub> mc (186)	0,6882		0,454
Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>		orthorhombique	Pnma (62)	0,4537	0,6892	1.1913
$\varepsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> C	$\varepsilon$	hexagonale	P6 <sub>3</sub> /mmc (194)	~ 0,270		~ 0,437
$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> C	$\varepsilon$	hexagonale	P6 <sub>3</sub> 22 (182)	0,4767		0,4354
$\eta$ -Fe <sub>2</sub> C	$\eta$	orthorhombique	Pnnm (58)	0,4704	0,4318	0,2830
C <sub>D</sub>	diamant	cubique	Fd $\bar{3}m$ (227)	0,356691		

Tableau I-2 : Structures des principales phases du système Fe-C [7]

### 1.1.3 - Système Fe-N-C

Les phases du système ternaire Fe-N-C sont issues des deux systèmes binaires Fe-C et Fe-N [10]. Ces deux derniers possèdent des phases isostructurales stables et métastables (phases hexagonales de la famille  $\varepsilon$  et phases orthorhombiques  $\zeta$ ) qui sont également observées dans le système ternaire.

La Figure I-4 représente une section isotherme partielle à 500°C du diagramme de phases Fe-N-C [11]. Les carbonitrides obtenus dérivent à la fois des nitrures et des carbures de fer. Les phases carbonitrurées qui dérivent des nitrures de fer sont les phases hexagonales de type- $\varepsilon$ , la phase orthorhombique de type  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N et la phase cubique à faces centrées de type  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N. Celles qui dérivent des carbures de fer sont la phase monoclinique  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> (carbure de Hägg) et la phase orthorhombique  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C (cémentite). Actuellement, aucune structure ternaire autre que des phases binaires présentant une solubilité pour le 3<sup>ème</sup> élément n'a été observée.

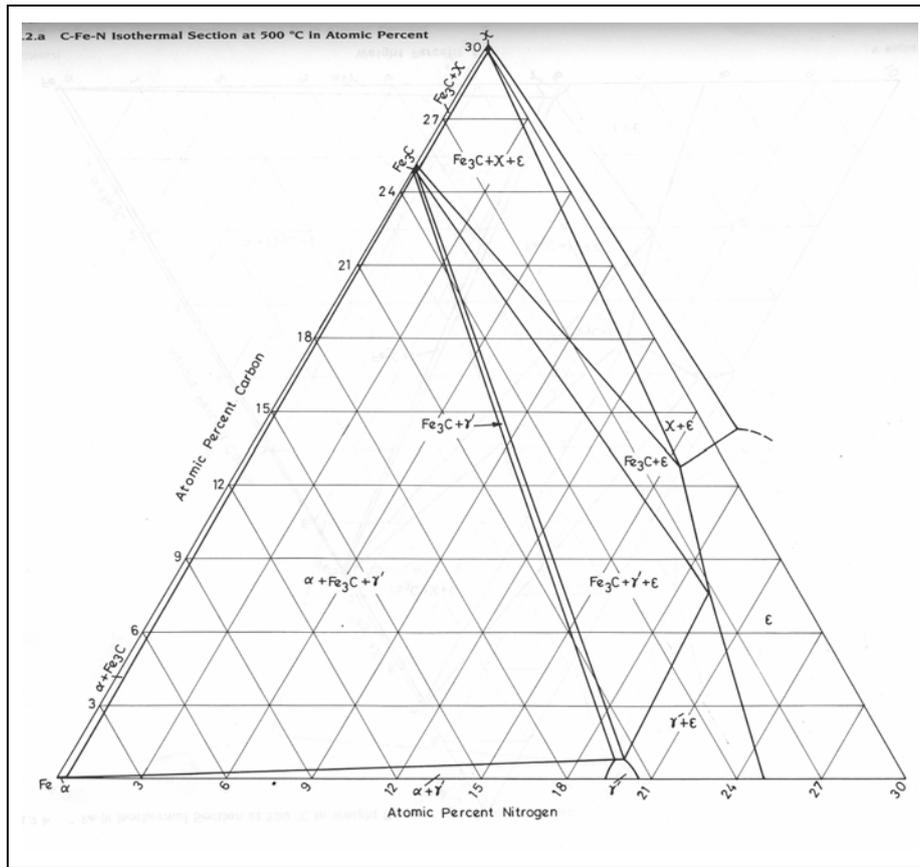


Figure I-4 : Section isotherme partielle à 500°C du diagramme de phases Fe-N-C d'après [11]

## 1.2 - Phases $Fe_{2-3}(N,C)$

Dans cette partie sont tout d'abord décrites les structures des phases hexagonales  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  et de la phase orthorhombique  $\zeta$  du système binaire Fe-N. Cette description est ensuite prolongée aux deux autres systèmes Fe-C et Fe-N-C.

### 1.2.1 - Phases $Fe_{2-3}N$ : phases $\epsilon$ , $\epsilon'$ , $\epsilon''$ et phase $\zeta$

Les structures des phases  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$  et  $\zeta$ - $Fe_2N$  dans le système Fe-N sont connues depuis les années 1940 [1], [2]. Les études que Jack a réalisées sur ces phases sont très détaillées. Elles ont été complétées par celles de Jacobs *et al* [12], [13], [14] par des analyses de diffraction des neutrons.

#### 1.2.1.1 - Description de l'ordre des éléments interstitiels des phases $\epsilon$ , $\epsilon'$ , $\epsilon''$

La structure de la phase hexagonale  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$  est présentée Figure I-5-a (inspirée de [15]). Les atomes de fer, situés dans les plans 001 (ABAB), forment un réseau hexagonal et les sites interstitiels octaédriques, occupés ou non par des atomes d'azote, sont localisés dans des plans parallèles et équidistants aux plans 001.

Le taux d'occupation ainsi que la position des atomes d'azote dans les sites des plans interstitiels dépendent de la teneur en azote. Les taux d'occupation des atomes d'azote dans les phases  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  sont présentés Figure I-5-b.

- Pour  $\text{Fe}_3\text{N}$ , le taux d'occupation des plans interstitiels par l'azote est de  $1/3$ .

- Pour  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ , les atomes d'azote s'insèrent de telle façon que deux plans interstitiels contigus aient respectivement un taux de remplissage de  $1/3$  et  $x/3$  avec  $1 < x < 2$ . Ainsi, les atomes d'azote vont toujours se fixer dans des sites inoccupés des plans interstitiels dont le taux d'occupation est déjà supérieur à  $1/3$ .

- Pour  $\text{Fe}_2\text{N}$ , l'occupation des plans interstitiels par l'azote s'effectue de façon alternée avec des taux d'occupation respectifs de  $1/3$  et de  $2/3$  pour des plans contigus.

Un atome de fer est entouré de six sites interstitiels octaédriques. L'environnement du fer, qui forme un prisme, est montré Figure I-5-c (inspiré de [16]). Pour migrer de la composition  $\text{Fe}_3\text{N}$  (25 % at. en azote) à celle de  $\text{Fe}_2\text{N}$  (33 % at. en azote), la coordination du fer augmente de 2 à 3 et son environnement devient asymétrique.

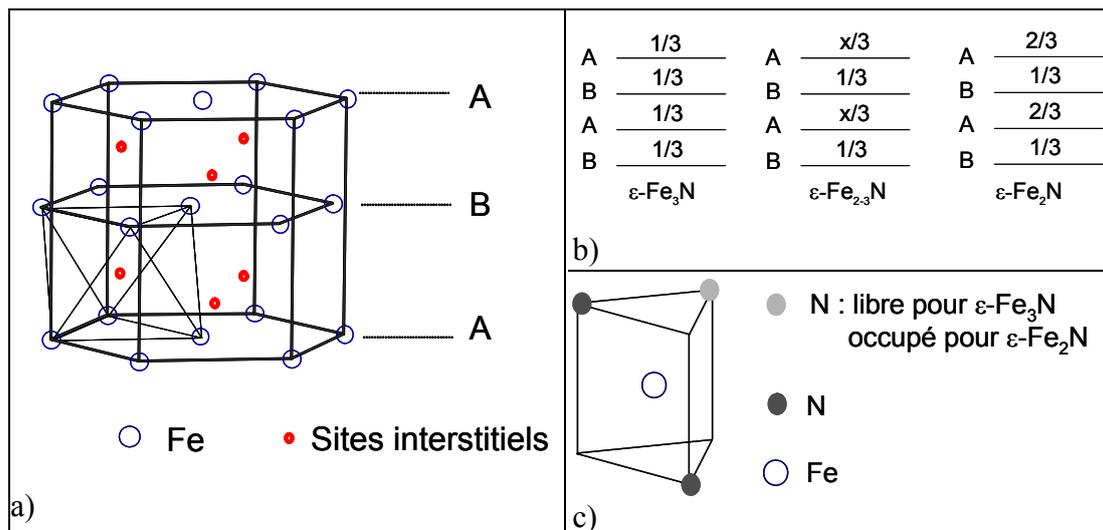


Figure I-5 : Structure des phases  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  : a) réseau hexagonal de fer avec des sites interstitiels octaédriques ; b) taux d'occupation des sites octaédriques par l'azote ; c) environnement du fer dans les phases  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  et  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  (inspiré de [15] et [16])

La position des atomes d'azote dans les phases  $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$  est présentée Figure I-6 (projection des plans  $\{001\}$ ). Pour les compositions  $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\text{Fe}_2\text{N}$ , les atomes d'azote sont ordonnés de telle sorte qu'ils forment un nouveau réseau hexagonal de paramètres de maille  $a' = a\sqrt{3}$  et  $c' = c$  où  $a$  et  $c$  sont les paramètres cristallins de la maille hexagonale du fer. Dans ce nouveau repère, les composés  $\text{Fe}_3\text{N}$  et  $\text{Fe}_2\text{N}$  sont notés  $\epsilon'$ . Un ordre a été proposé par Jack pour un nitrure intermédiaire noté  $\epsilon''$  de composition  $\text{Fe}_{24}\text{N}_{10}$  avec  $a'' = 2a\sqrt{3}$  et  $c'' = c$  (non représenté sur la figure) [2]. Les phases  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  ont été identifiées par diffraction électronique par Liu *et al* [17], [18].



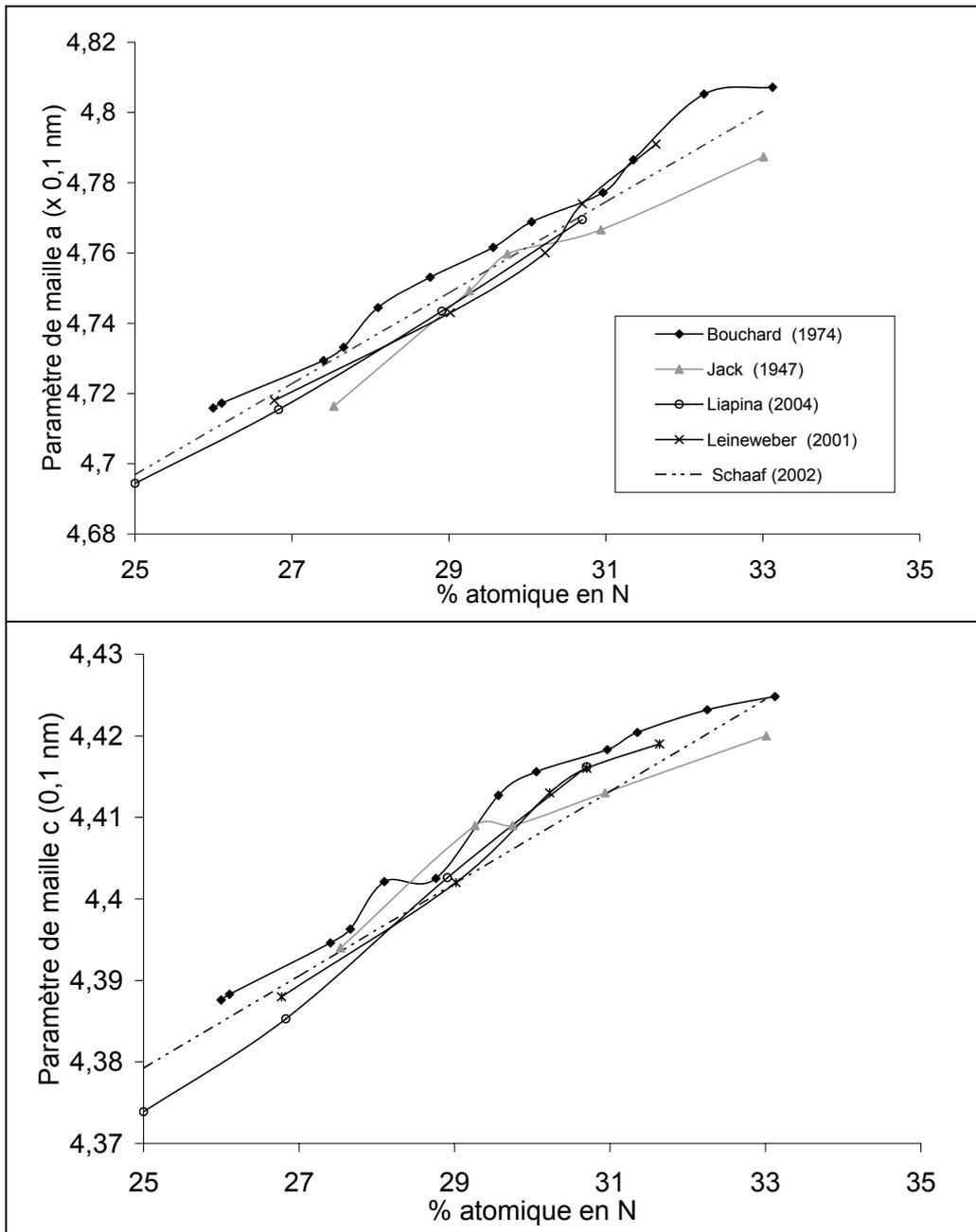


Figure I-7 : Evolution des paramètres de maille a et c des phases epsilon en fonction de la teneur en azote ([1], [4], [16], [19], [20])

### 1.2.1.2 - Structure ordonnée de la phase $\epsilon$ : phase $\zeta$

Pour une teneur en azote de 33 % at. à 400 K, la phase orthorhombique  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N apparaît (Figure I-1). Les atomes d'azote se réarrangent et se déplacent dans la direction c. Ils se réorganisent de telle sorte que chaque plan interstitiel ait la moitié de ses sites octaédriques occupés de façon ordonnée et que deux sites interstitiels voisins et situés dans des plans interstitiels contigus soient l'un occupé et l'autre inoccupé. Le réseau orthorhombique de  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N est représenté en pointillé Figure I-8.

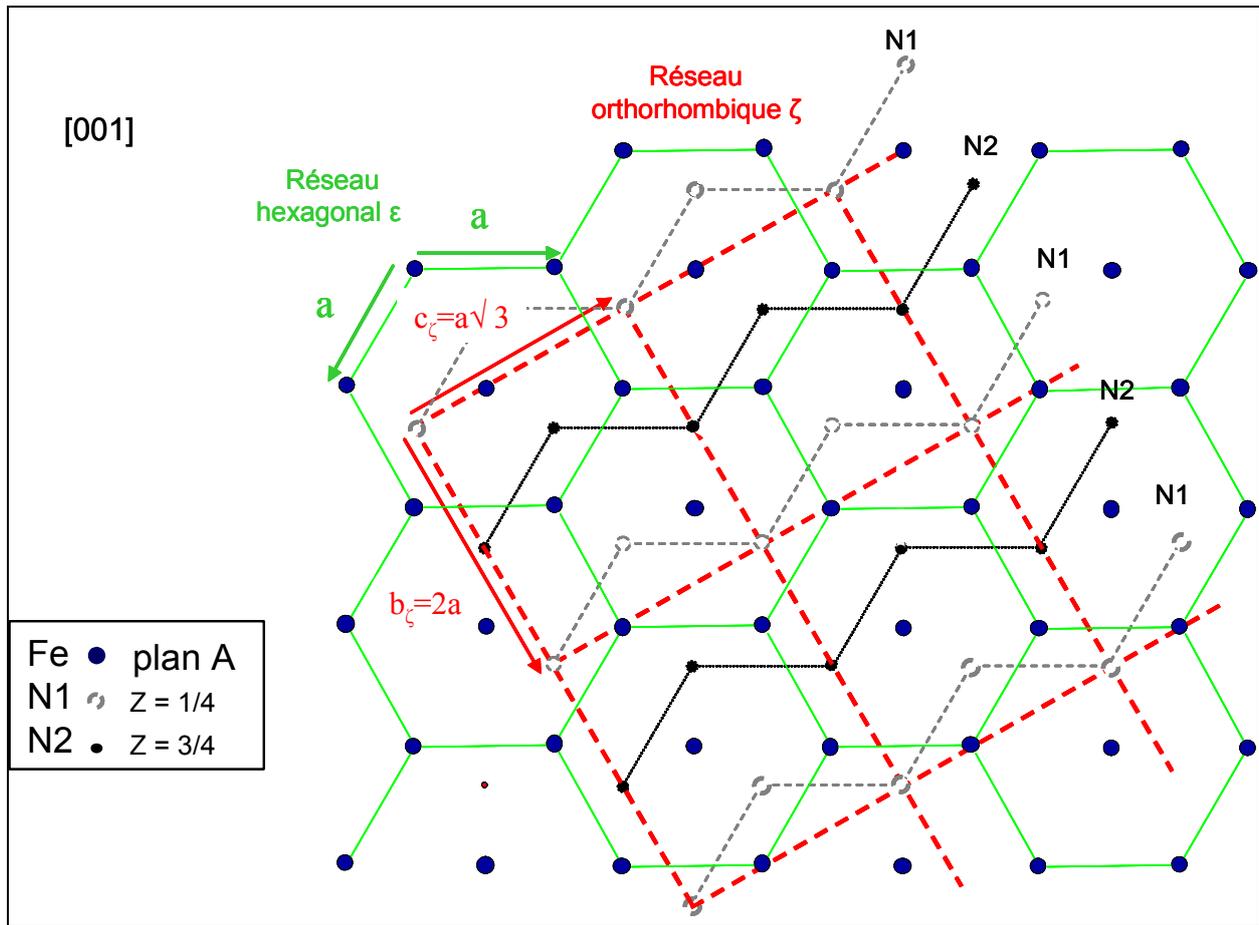


Figure I-8 : Position des atomes d'azote dans la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N (inspiré de [2])

Ce réarrangement d'atomes entraîne une réduction de la symétrie qui modifie le réseau des atomes de fer qui passe alors d'une structure hexagonale à une structure orthorhombique. Les relations entre les paramètres de maille des réseaux hexagonaux  $\epsilon$ ,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  et ceux du réseau orthorhombique  $\zeta$ , sont :

$$a_{\zeta} = c$$

$$b_{\zeta} = 2a = \frac{2a'}{\sqrt{3}} = \frac{a''}{\sqrt{3}}$$

$$c_{\zeta} = a\sqrt{3} = a' = \frac{a''}{2}$$

Les valeurs expérimentales des paramètres de maille du réseau orthorhombique sont :  $a = 0,44373(2)$  nm,  $b = 0,55413(1)$  nm et  $c = 0,48429(1)$  nm. Le groupe d'espace de la structure  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N est Pbcn (N°60) [13].

### 1.2.2 - Phases Fe<sub>2-3</sub>C et Fe<sub>2-3</sub>(N,C)

Les phases hexagonales  $\epsilon$ , qui existent dans les 3 systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C, sont isostructurales. Ainsi que dans le système Fe-N, le système Fe-C présente des phases  $\epsilon$  avec une composition variant de Fe<sub>3</sub>C à Fe<sub>2</sub>C en passant par Fe<sub>x</sub>C avec  $2 < x < 3$ . Pour des teneurs élevées en carbone, il se produit également une distorsion du réseau hexagonal mais qui est différente de celle du

système Fe-N. La structure ordonnée de la phase  $\epsilon$  est une phase orthorhombique, appelée  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ , isostructurale aux composés  $\text{Co}_2\text{C}$ ,  $\text{Co}_2\text{N}$  [21].

Les carbonitrides  $\epsilon$  et  $\zeta$  sont également isostructuraux aux nitrures mais la substitution partielle de l'azote par le carbone n'est pas encore très bien définie. Aucun ordre entre le carbone et l'azote ne serait observé. La Figure I-9 représente l'évolution des paramètres de maille dans les carbonitrides epsilon en fonction de la teneur en non-métaux.

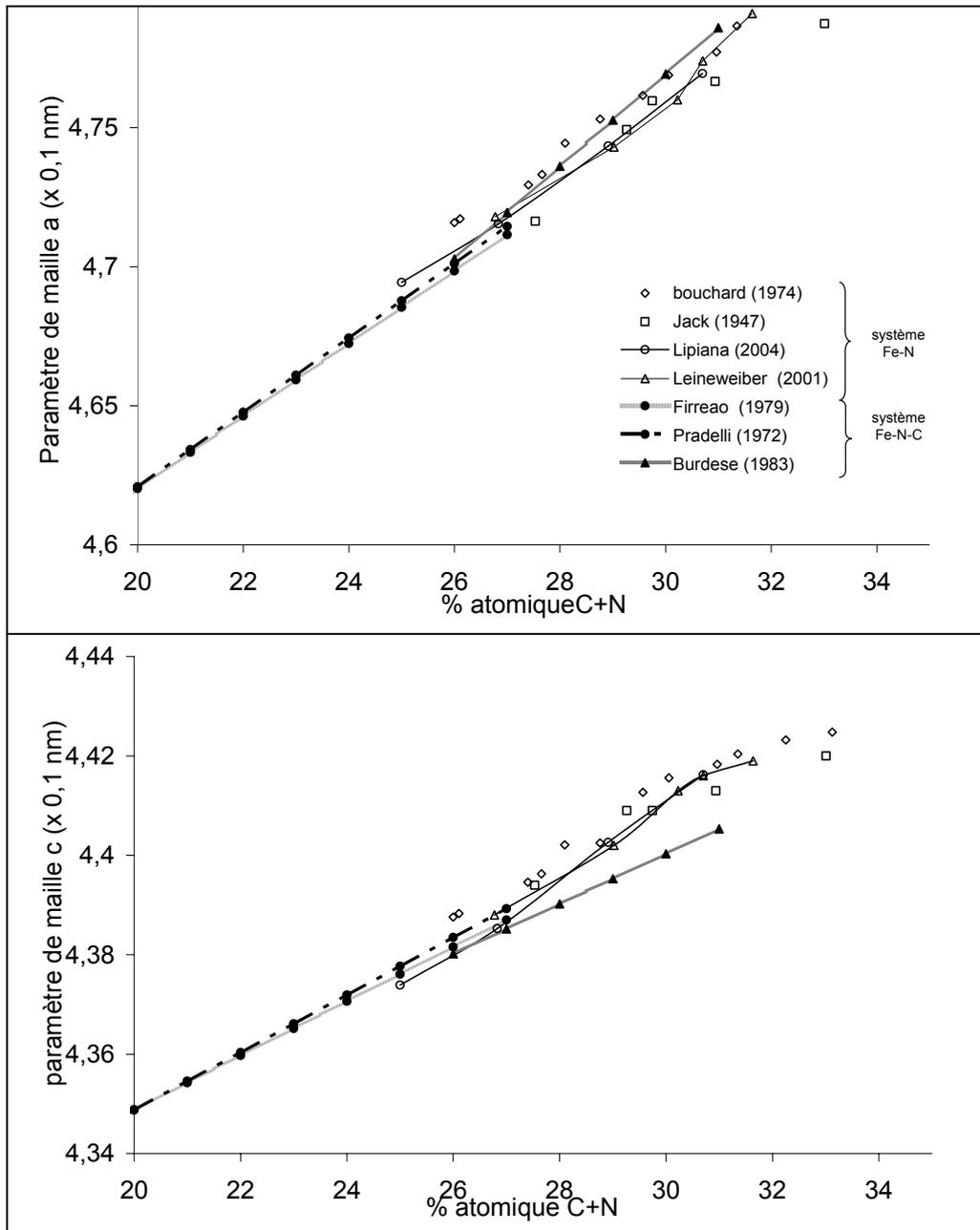


Figure I-9 : Evolution des paramètres de maille a et c des phases epsilon dans le système Fe-N-C en fonction de la teneur en carbone et en azote (symboles pleins [22]) pour comparaison les paramètres de maille des phases epsilon dans le système Fe-N sont également représentés (symboles vides [1], [16], [19], [20])

D'après Burdese *et al* [22], pour des teneurs en éléments interstitiels (C+N) inférieures à 27 % at., la substitution de l'azote par le carbone n'a aucun effet sur les paramètres de maille par rapport aux nitrures correspondants. Pour des teneurs supérieures à 27 % at., la substitution de l'azote par le carbone entraîne une distorsion du réseau hexagonal. Le paramètre de maille 'a' croît tandis que le paramètre 'c' diminue par rapport aux nitrures, ce qui au final entraîne une augmentation du volume de la maille. D'après [15], cette distorsion s'expliquerait par les différents types de liaison qui existent entre les atomes de fer. Les liaisons entre deux atomes de fer sont plus fortes lorsque ces atomes sont situés chacun dans des plans 00l différents que lorsqu'ils sont situés dans un même plan 00l. Les atomes de fer situés dans des plans contigus 00l et 00(l+1) sont liés par des liaisons covalentes (liaisons fortes), tandis que les atomes situés dans un plan 00l sont liés par des liaisons métalliques (liaisons faibles) (Cf. Figure I-5-a). L'insertion du carbone, dont le rayon atomique (0,077 nm) est plus élevé que celui de l'azote (0,070 nm), entraîne une dilatation de la maille dans la direction a.

Dans le cas des carbonitrures  $\zeta$  ( $\text{Fe}_8\text{N}_4$  à  $\text{Fe}_8\text{C}_3\text{N}$ ), avec des teneurs en interstitiels presque constantes (de 33,5 à 36 % at.) et en remplaçant l'azote par le carbone jusqu'à l'obtention de la composition  $\text{Fe}_8\text{C}_3\text{N}$ , Jack a mis en évidence une nouvelle phase  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  isomorphe à la phase  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  [23].

### 1.3 - Potentialités en nouveaux matériaux des systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C

Dans cette partie, nous présentons les possibilités d'obtenir de nouveaux matériaux. Compte tenu de la maîtrise croissante des procédés d'élaboration loin de l'équilibre thermodynamique, on peut s'attendre à découvrir de plus en plus de phases métastables. Dans un premier temps, nous décrivons les structures cubiques à faces centrées  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  récemment découvertes (structures, domaines d'existence, conditions d'élaboration, ...) et dans un deuxième temps des études théoriques prédictives dont le but est d'identifier les composés susceptibles d'exister dans les systèmes. Enfin, des études expérimentales réalisées pour découvrir de nouveaux matériaux sont également présentées.

#### 1.3.1 - Phases cubiques équiatomiques $\text{FeN}$

Les phases cubiques équiatomiques  $\text{M}_T\text{N}$  sont soit de type-NaCl soit de type-ZnS et leur rapport théorique  $\text{N}/\text{M}_T$  est égale à 1.

Dans le système Fe-N, deux phases cubiques plus riches en azote que la phase  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ , ont été observées. La première phase a été découverte par Oueldennaoua *et al* en 1985 [24]. Son paramètre de maille est  $a = 0,453$  nm et sa structure n'est pas actuellement définie. La deuxième phase, découverte en 1991 par Nakagawa *et al* [25], a pour paramètre de maille  $a = 0,433$  nm et est de structure de type ZnS. Ces auteurs, qui ont observé conjointement les 2 structures, les ont désignés par les symboles  $\gamma''$  (plus petit paramètre) et  $\gamma'''$  (plus grand paramètre).

Nous décrivons tout d'abord les structures cubiques de type-NaCl et de type-ZnS, puis les études théoriques et expérimentales récentes réalisées sur ces deux phases cubiques.

1.3.1.1 - Description des structures cubiques de type-NaCl et de type-ZnS

Les structures des phases  $M_TN$  de type NaCl et ZnS correspondent à un empilement cfc d'atomes de métal dont les coordonnées sont :  $0, 0, 0$  ;  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$ . Ces deux structures diffèrent par les positions des atomes d'azote dans la maille (Figure I-10).

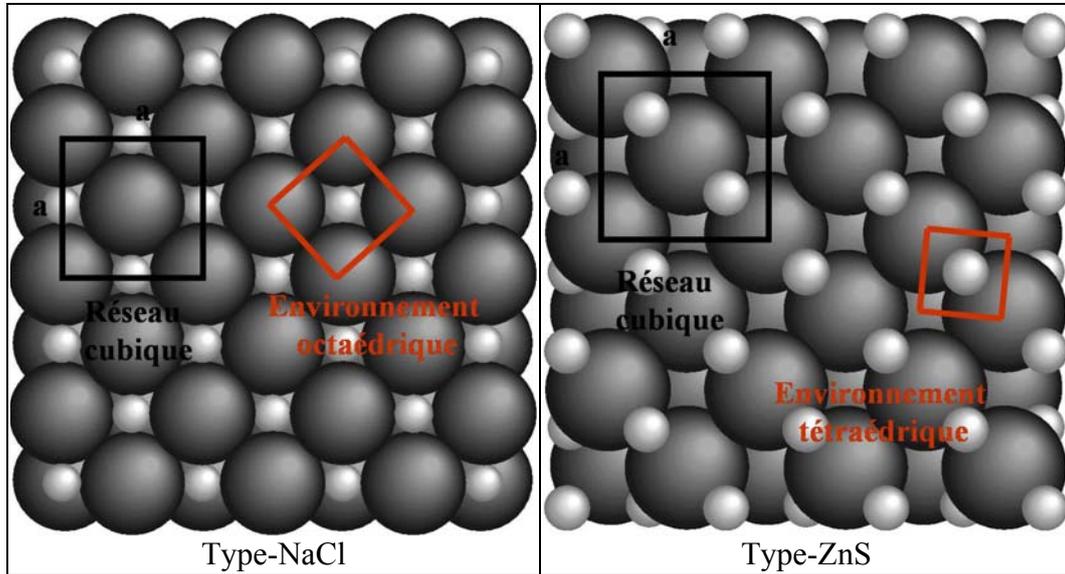


Figure I-10 : Schémas des structures cubiques de type-NaCl et de type-ZnS

Dans la structure de type-NaCl (Figure I-11), les atomes d'azote occupent tous les sites octaédriques. Les octaèdres sont reliés entre eux par leurs faces et leurs sommets. L'atome de métal est entouré de 6 atomes d'azote. Le groupe d'espace de la structure est  $Fm\bar{3}m$  (225). Les coordonnées des atomes d'azote sont :  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  + 3 positions équivalentes  $0, \frac{1}{2}, 0$  ;  $0, \frac{1}{2}, 0$  ;  $\frac{1}{2}, 0, 0$ .

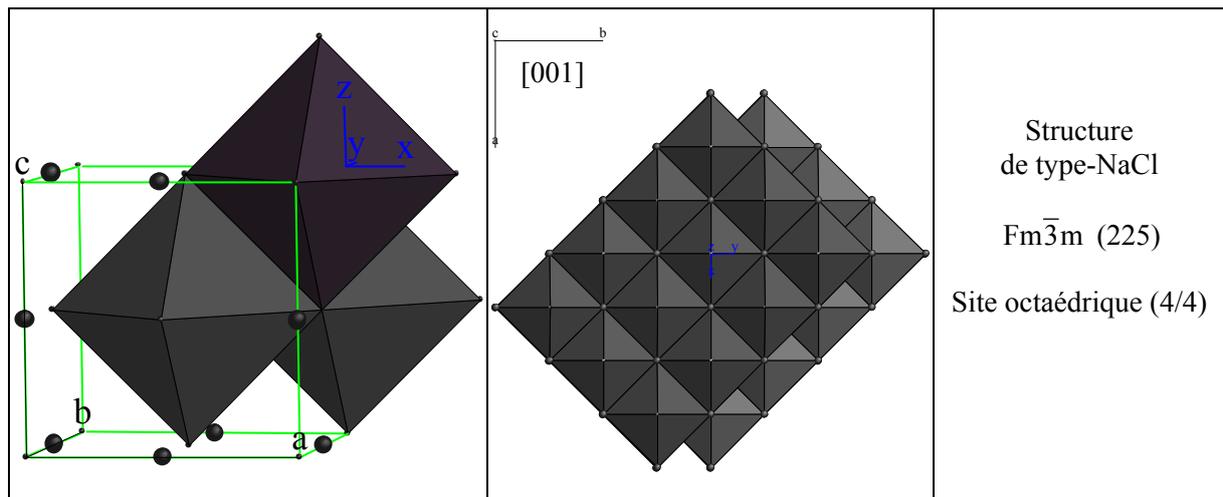


Figure I-11 : Schémas de la structure de type-NaCl

Dans la structure de type-ZnS (Figure I-12), les atomes d'azote occupent la moitié des sites tétraédriques. L'atome de métal est entouré de 4 atomes d'azote. Tous les tétraèdres ont la même orientation et sont reliés entre eux par leurs sommets. Le groupe d'espace de la structure est

$\bar{F}43m$  (216). Les coordonnées des atomes d'azote sont :  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} + 3$  positions équivalentes  $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$  ;  $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  ;  $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ .

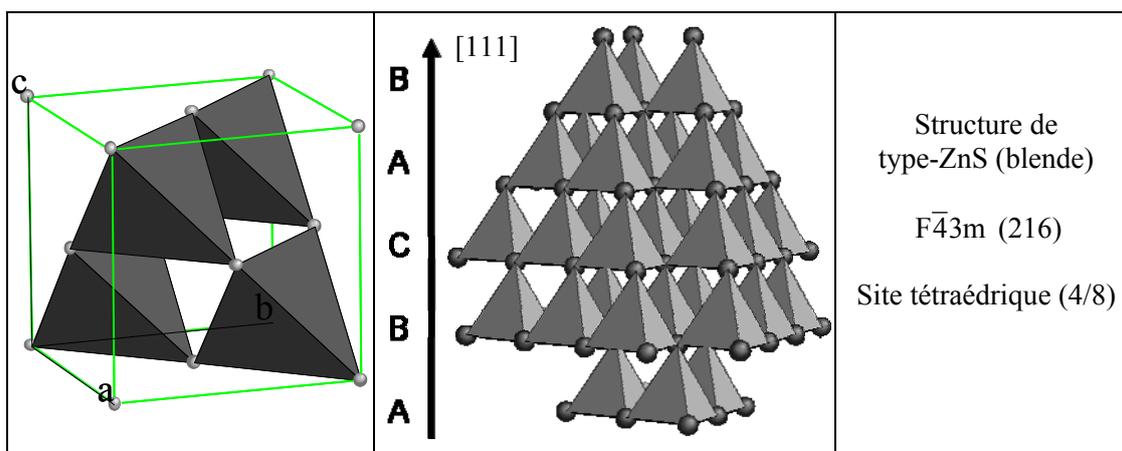


Figure I-12 : Schémas de la structure de type-ZnS

### 1.3.1.2 - Phase cubique $\gamma''$ -FeN

Le nitrure  $\gamma''$ -FeN est de type-ZnS (blende) [25], [26]. Suzuki *et al* ont confirmé sa structure par diffraction des rayons X [27] puis par diffraction des neutrons [28]. La composition, le paramètre de maille ainsi que le procédé et les paramètres d'élaboration des études réalisées sur le composé  $\gamma''$ -FeN sont présentés Tableau I-3.

Types de matériaux	Procédé et conditions d'élaboration	Paramètre de maille a (nm)	Composition globale $Fe_{1-x}N_x$	Références
Dépôt	Pulvérisation cathodique rf Ar-N <sub>2</sub> 4 Pa	0,433	$Fe_{0,53}N_{0,47\pm 0,03}$	[25], [26]
Dépôt d'épaisseur 90 $\mu m$	Pulvérisation cathodique dc triode Ar-N <sub>2</sub> 4 - 6 Pa	0,4307	$Fe_{0,51}N_{0,49}$	[27]
Dépôt d'épaisseur 0,2-0,5 $\mu m$	Pulvérisation cathodique rf Ar-N <sub>2</sub> 0,5 Pa	0,433(1)	$Fe_{0,51}N_{0,49}$	[29]
Cluster de diamètre 8-25 nm	Plasma-gaz-condensation	0,428	-	[30]
Dépôts d'épaisseur 0,2 $\mu m$	Pulvérisation cathodique dc Ar-N <sub>2</sub> 2 Pa	$0,4310 \pm 0,0001$	$Fe_{0,47}N_{0,53}$ $Fe_{0,46}N_{0,54}$ $Fe_{0,49}N_{0,51}$	[31]
Dépôts monophasés	Pulvérisation cathodique dc Ar-N <sub>2</sub> 0,24 – 1,67 Pa	$0,43006(5)$ < a < $0,43199(2)$	$Fe_{1-x}N_x$ avec $x < 0,50$	[32]
Dépôt d'épaisseur 0,8 $\mu m$	Arc cathodique équipé d'un guide magnétique (FCWA) Ar-N <sub>2</sub> $2,1$ et $2,3 \cdot 10^{-4}$ torr	-	$Fe_{0,51}N_{0,49(5)}$	[33]
Dépôts	Pulvérisation cathodique dc assisté équipé d'un système rf Ar-N <sub>2</sub>	$0,4279$ < a < $0,4307$	-	[34]
Dépôt d'épaisseur 1,8 $\mu m$	Pulvérisation dc Ar-N <sub>2</sub> 6,7 Pa	$0,4319 (5)$	$Fe_{0,53}N_{0,47\pm 0,03}$	[35]

Tableau I-3 : Méthodes et paramètres d'élaboration de la phase cubique  $\gamma''$ -FeN

A l'exception de l'étude réalisée par Wang *et al* [31], la phase  $\gamma''\text{-Fe}_{1-x}\text{N}_x$  obtenue est sous-stœchiométrique ( $x < 0,50$ ) et son domaine d'existence serait alors  $0,47 < x < 0,50$ . Il est néanmoins difficile de déterminer les limites de son domaine de composition. Sa stabilité thermique a été établie par différentes études. Suzuki *et al* [27] ont montré que ce nitrure se décompose sous vide entre 593 et 615 K en  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N} + \text{FeN} + \text{N}_2$  et qu'à 615 K, il apparaît une seule phase  $\text{Fe}_x\text{N}$  avec  $2 < x < 3$ . Rissanen *et al* obtiennent le composé  $\gamma''$  quand la température de dépôt est inférieure à 615 K et le composé  $\varepsilon\text{-Fe}_x\text{N}$  à partir de cette température. Demange *et al* [35] ont récemment observé une surstructure de cette phase possédant un paramètre de maille deux fois plus grand, soit  $a = 2a_{\gamma''} = 0,866$  nm. Cette nouvelle phase est notée  $\gamma_4$ .

Les analyses Mössbauer peuvent apporter des informations complémentaires. Nakagawa *et al* [25] suggèrent que le spectre Mössbauer de la phase pure  $\gamma''\text{-FeN}$  peut être déconvolué avec un seul singulet noté S1 correspondant aux cations  $\text{Fe}^{3+}$  (Figure I-13). La composante S1 devient ainsi un indicateur du composé  $\gamma''\text{-FeN}$  avec un déplacement isomérique d'environ 0,08 mm/s. L'apparition d'une petite composante supplémentaire sur le spectre de déconvolution correspond probablement à des atomes de fer qui ont des atomes d'azote voisins manquants car le composé se trouve sous la forme non-stœchiométrique  $\gamma''\text{-FeN}_x$  avec  $x < 1$ . Contrairement aux autres nitrures, pour lesquels les déplacements isomériques sont connus et croissent avec l'augmentation à la fois de la teneur en azote  $x$  et du nombre d'atomes d'azote proches voisins, le déplacement isomérique mesuré du composé  $\gamma''\text{-FeN}$  reste relativement faible. La cause principale proviendrait de la liaison entre l'azote et le fer et plus précisément de l'hybridation entre les orbitales 3d du fer et les orbitales 2p de l'azote. Les électrons de l'orbitale 3d contribueraient à réduire le déplacement isomérique par effet d'écran [25].

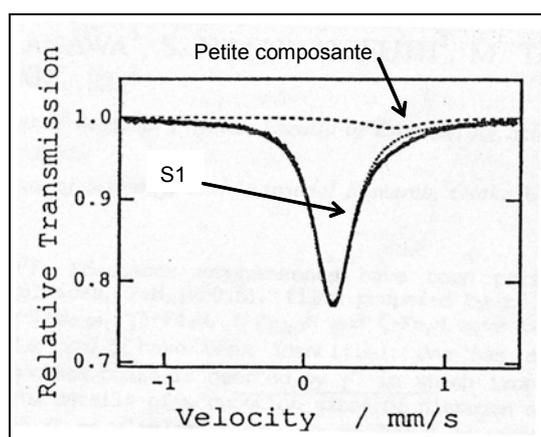


Figure I-13 : Spectre Mössbauer à 300 K d'un dépôt contenant la phase  $\gamma''\text{-FeN}$  de composition  $\text{Fe}_{0,53}\text{N}_{0,47 \pm 0,03}$  [25]

1.3.1.3 - Phase cubique  $\gamma'''$ -FeN

Le nitrure  $\gamma'''$ -FeN a été synthétisé pour la première fois, par pulvérisation dans une atmosphère d'azote pur avec un substrat refroidi à la température de l'azote liquide, par Oueldennaoua *et al* [24]. Ce composé est difficile à synthétiser et à isoler car sa formation s'accompagne de celle du nitrure  $\gamma''$ -FeN riche en azote. Cependant, le refroidissement du substrat semble favoriser son élaboration [25].

Le procédé d'élaboration et la composition globale issues des études réalisées sur le composé  $\gamma'''$ -FeN sont présentés Tableau I-4.

Types de matériaux	Conditions d'élaboration	Composition globale $Fe_{1-x}N_x$	Références
Dépôt monophasé $\gamma'''$	Pulvérisation triode $N_2$ 0,10 Pa	$Fe_{50,8}N_{49,2}$	[24]
Dépôt biphasé $\gamma''$ , $\gamma'''$ avec $R_{\gamma''/\gamma'''} = 3/1$	Pulvérisation rf $N_2$ 12 Pa	$Fe_{0,60}N_{0,40}$	[25]
Dépôt biphasé $\gamma''$ , $\gamma'''$ avec $R_{\gamma''/\gamma'''} = 2/1$	Pulvérisation rf $N_2$ 12 Pa ; $T_S$ : refroidi	$Fe_{0,61}N_{0,39}$	[25]
Dépôts biphasés $\gamma''$ , $\gamma'''$ d'épaisseur 0,1 - 0,5 $\mu m$	Pulvérisation rf Ar- $N_2$ 0,5 Pa	$x \sim 0,50$	[36], [37]
Dépôts biphasés $\gamma''$ , $\gamma'''$	Dépôt par ablation laser $N_2$ $5.10^{-6}$ - $1.10^{-2}$ mbar	-	[38]
Dépôts biphasés $\gamma''$ , $\gamma'''$ et dépôts multiphasés $\gamma''$ , $\gamma'''$ , $\zeta$ , $\epsilon$	Pulvérisation Ar- $N_2$ 0,24-1,67 Pa	$0,40 < x < 0,45$	[32]
Dépôts biphasés	Evaporation rf du fer $N_2$ $1.10^{-6}$ mbar	$Fe_{0,64}N_{0,36}$ $Fe_{0,61}N_{0,39}$	[39]

Tableau I-4 : Méthodes et paramètres d'élaboration de la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN

La difficulté de synthétiser et d'isoler le nitrure  $\gamma'''$ -FeN se traduit par des difficultés à le caractériser. Sa composition et sa structure ne sont pas encore bien définies. Toutes les études, à l'exception de celle réalisée par Oueldennaoua *et al* [24] montrent que ce nitrure est largement sous-stœchiométrique.

Plusieurs facteurs permettent d'envisager une structure de type-ZnS :

- Elle peut être envisagée car le diffractogramme des rayons X de ce composé montre que le rapport des intensités des pics  $I_{111}/I_{200}$  est supérieur à 1 [40]. Cependant, ce résultat peut aussi être dû à un effet de texture.

- Schimizu *et al* [41] ont envisagé l'existence du nitrure FeN avec une structure de type-NaCl, mais la valeur théorique du paramètre de maille qu'ils ont trouvée (0,395 nm) est bien inférieure à la valeur expérimentale du paramètre de maille du nitrure  $\gamma'''$ -FeN (0,450 nm). Eck *et al* [42], par des calculs *ab-initio*, trouvent également un paramètre de maille théorique inférieur et montrent que cette valeur

dépend de la teneur en azote. Plus la teneur en azote diminue, plus le paramètre de maille diminue, soit  $a = 0,386$  nm pour  $\text{FeN}_{0,75}$  et  $a = 0,378$  nm pour  $\text{FeN}_{0,5}$ .

Plusieurs facteurs permettent d'envisager également une structure de type-NaCl :

- Le fait que la plupart des composés  $M_T\text{N}$  comme TiN ou CrN cristallisent dans une structure NaCl et que l'azote se place préférentiellement en position octaédrique dans les autres nitrures de fer.

- Un oxynitrure  $\text{Fe}_{1,06}\text{O}_{0,35}\text{N}_{0,65}$  de structure cubique de type-NaCl est obtenu avec un paramètre de maille de 0,452 nm qui est proche de celui de  $\gamma''\text{-FeN}$  [43], [44]. La substitution partielle des atomes d'azote par les atomes d'oxygène dans une structure NaCl permettrait la formation de cet oxynitrure. Néanmoins, cette hypothèse est de moins en moins privilégiée.

Dans la littérature, il existe beaucoup de controverses portant sur les interprétations des spectres Mössbauer. Nous avons relevé trois types de déconvolution (Figure I-14).

Rissanen *et al* [36]-[37] ont interprété les spectres Mössbauer de dépôts biphasés contenant les nitrures  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  en les déconvoluant en deux singulets S1 et S2 et un doublet D (Figure I-14-a). Ils ont attribué la composante S1 aux cations  $\text{Fe}^{3+}$  du composé  $\gamma''\text{-FeN}$  (singulet avec un déplacement isomérique  $\delta$  faible de 0,09 mm/s) et la composante S2 aux cations  $\text{Fe}^{2+}$  du composé  $\gamma'''\text{-FeN}$  (singulet avec un déplacement isomérique plus élevé de 0,48 mm/s), tous ces cations ayant des sites voisins occupés par les atomes d'azote. Les singulets S1 et S2 sont les signatures des phases  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$ . Bien que l'origine du doublet D ne soit pas encore très bien définie, ils ont néanmoins montré qu'il est lié à un environnement asymétrique du fer dans la maille dû à des défauts (lacunes) ou à la présence d'impuretés (C, H, O,...) sur les sites normalement occupés par des atomes d'azote et qu'il est également lié au paramètre cristallin de la phase  $\gamma'''\text{-FeN}$  car la fraction du doublet D croît linéairement avec son augmentation. Ils ont aussi suggéré que l'oxygène préférerait la structure NaCl. Dans leurs travaux, Gupta *et al* [38] aboutissent à la même déconvolution.

Boersa et Boerma [45] ont montré que les spectres Mössbauer pouvaient être déconvolués de deux façons, soit en deux singulets S1 et S2 sans doublet (Figure I-14-b) soit en un singulet S1 avec un doublet D (Figure I-14-c). Dans les deux cas, le singulet S1 présente un déplacement isomérique de 0,118 mm/s, ce qui coïncide avec les caractéristiques de  $\gamma''\text{-FeN}$ . Comme la composition des dépôts contenant les deux phases cubiques est largement sous- stœchiométrique (Tableau I-4), l'existence de la seconde phase  $\gamma'''\text{-FeN}$  peut être remise en cause. La même équipe [39] a publié récemment une étude plus approfondie allant dans ce sens en interprétant les spectres Mössbauer selon l'hypothèse qu'il n'existerait qu'une seule phase cubique qui serait soit de type ZnS, soit de type NaCl avec présence d'un certain taux de lacune. La déconvolution se décompose alors en un singulet et un doublet et seule la phase  $\gamma''\text{-FeN}$  de type ZnS convient. Cependant, le déplacement isomérique du singulet assigné à la phase  $\gamma''\text{-FeN}$  qu'ils ont trouvé se situe entre -0,02 et 0,01 mm/s, ce qui est nettement inférieur à celui obtenu par Nakagawaka qui est de 0,08 mm/s pour un dépôt contenant la phase  $\gamma''\text{-FeN}$ .

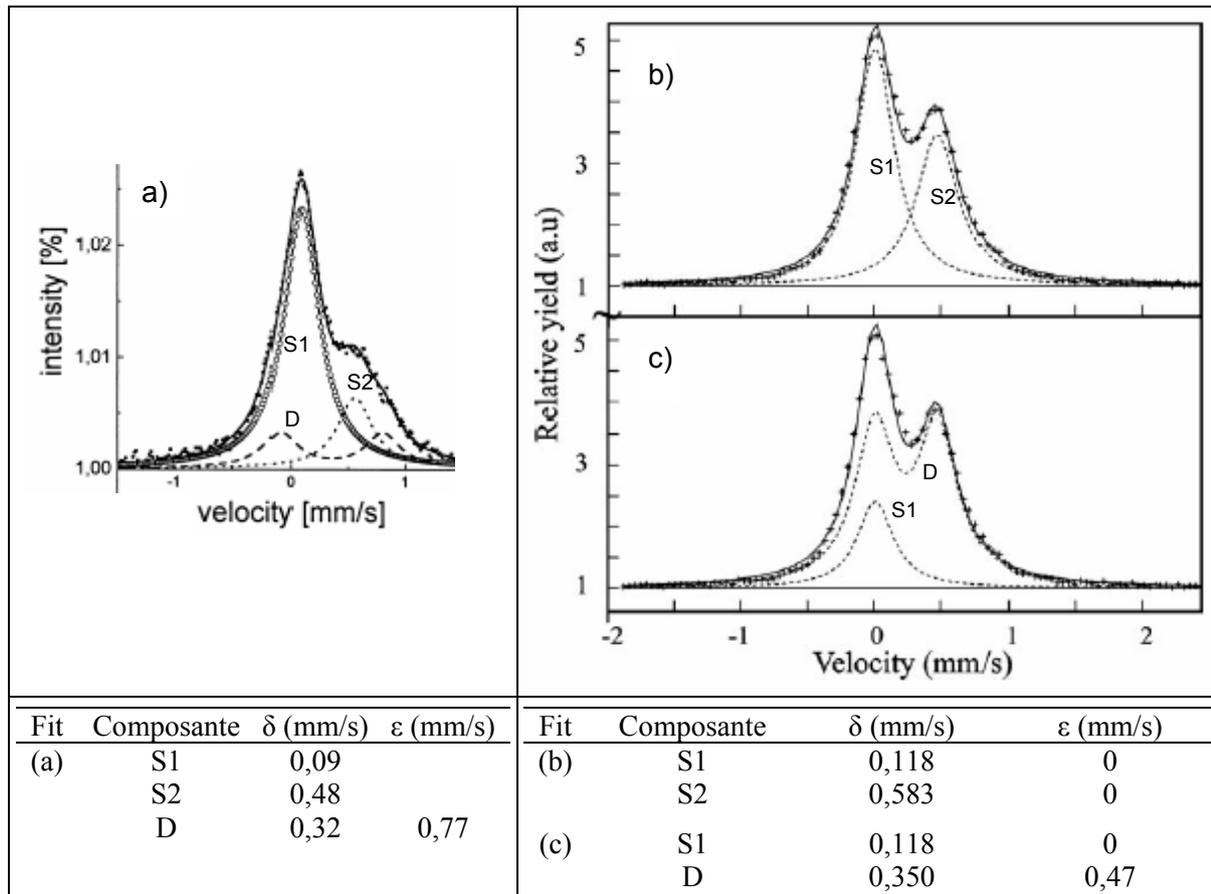


Figure I-14 : Spectres Mössbauer d'échantillons contenant les nitrures  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN avec les résultats de la déconvolution (S : Singulet, D : Doublet,  $\delta$  : déplacement isomérique,  $\epsilon$  : séparation quadripolaire), en a) Rissanen *et al* [37] et en b) et c) Boersa et Boerma [45]

#### 1.3.1.4 - Propriétés des phases cubiques

Les propriétés des phases cubiques ont été également très peu étudiées et les quelques résultats publiés jusqu'ici sont contradictoires. En ce qui concerne la phase  $\gamma''$ -FeN, Nakagawa *et al* [25], Hinomura et Nasu [46] ainsi que Peng *et al* [30] ont établi que cette structure était paramagnétique de 5 K à la température ambiante, tandis que Suzuki *et al* [27] affirment qu'elle possède un faible caractère ferromagnétique à température ambiante et est antiferromagnétique en dessous de 200 K. Par ailleurs, Takahashi *et al* observent que la résistivité de  $\gamma''$ -FeN augmente avec la température [26]. La phase  $\gamma'''$ -FeN, quant à elle, est soit paramagnétique [40], antiferromagnétique [46] ou à nouveau paramagnétique mais en considérant qu'elle est de structure ZnS [47]. La seule référence faisant état de propriétés électriques porte en réalité sur l'oxynitride  $\gamma'''$ -Fe<sub>0,51</sub>N<sub>0,31</sub>O<sub>0,18</sub> qui possède une résistivité électrique de l'ordre de  $10^6 \mu\Omega\text{cm}$  à température ambiante [44].

En conclusion, deux phases cubiques à faces centrées existent dans le système Fe-N notées  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  avec comme paramètres de maille respectifs  $a \sim 0,433 \text{ nm}$  et  $a \sim 0,450 \text{ nm}$ . Certains points tels que leur domaine de composition ou la structure de la phase  $\gamma'''$  restent encore à éclaircir.

### 1.3.2 - Composés sur-stœchiométriques

Dans le cas des nitrures, des études théoriques prédisent l'existence de phases plus riches en azote qu'en fer alors qu'à notre connaissance aucune de ces phases n'a actuellement été découverte expérimentalement.

- Fernández Guillermet et Du, qui ont réalisé une analyse thermodynamique du système Fe-N, prédisent, en se basant sur un modèle adapté aux phases interstitielles avec une approche par l'entropie à température élevée sur les nitrures stables et métastables, l'existence d'un nitrure métastable  $\text{FeN}_3$  [5].

- Du fait de l'existence des nitrures  $\text{M}_{\text{T}3}\text{N}_4$  avec  $\text{M}_{\text{T}}$  un des métaux de transition de la colonne IVA ou de la colonne IVB d'une part et de l'existence de l'oxyde  $\text{c-Fe}_3\text{O}_4$  (magnétite) d'autre part, il peut être envisagé que, dans le système Fe-N, l'isotype  $\text{Fe}_3\text{N}_4$  existe. C'est pourquoi, une étude par des calculs *ab-initio* a été réalisée par Ching *et al* [48]. Elle a permis de démontrer que la phase cubique  $\text{Fe}_3\text{N}_4$ , avec un groupe d'espace  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (227) et un paramètre de maille  $a = 0,7896$  nm, serait stable et que sa stabilité serait même supérieure à celle du nitrure FeN de type-ZnS. Son énergie interne calculée est égale à 0,014 eV, ce qui est plus faible que la somme des énergies internes  $3\text{FeN} + 1/2 \text{N}_2$ .

Dans le cas des carbures, deux nouvelles structures notées  $\tau_1\text{-FeC}_3$  et  $\tau_2\text{-Fe}_2\text{C}_7$  ont été élaborées par évaporation thermique sous vide. Leurs structures ont été déterminées par la méthode de Patterson-Fourier. Le carbure  $\tau_1\text{-FeC}_3$  possède la structure rhomboédrique de groupe d'espace  $\text{P}\bar{3}1\text{m}$  avec les paramètres de maille hexagonaux suivants :  $a = 0,5286$  nm et  $c = 0,34 \pm 0,5$  nm. Le carbure  $\tau_2\text{-Fe}_2\text{C}_7$ , quant à lui, a une structure cubique de groupe d'espace  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ , avec le paramètre de maille  $a = 0,784$  nm [49].

### 1.3.3 - Phases amorphes et produits de cristallisation

L'obtention de nouveaux matériaux peut être envisagée par la formation de phases amorphes et par la cristallisation de ces phases.

Certaines techniques d'élaboration telles que la trempe, la pulvérisation, le broyage mécanique, la pyrolyse, ... favorisent la formation de matériaux amorphes. La cristallisation thermique et mécanique des matériaux est basée sur la cinétique et sur la thermodynamique. Les produits de cristallisation de ces alliages dépendent principalement de la pression, de la température, de la composition et de l'environnement. La température de cristallisation dépend à la fois de la pression et de la composition [50].

Les produits de cristallisation thermique et mécanique d'une phase amorphe, peuvent révéler parfois de nouvelles phases. Dans ce qui suit, nous recensons les phases amorphes obtenues dans les systèmes Fe-N et Fe-C et leurs produits de cristallisation. L'amorphisabilité des alliages a un lien avec le type de site interstitiel. Ainsi, les carbures de fer, dont les atomes de carbone sont situés préférentiellement

en site prismatique, sont facilement amorphisables alors que les nitrures, dont les atomes d'azote sont plutôt situés en site octaédrique, semblent l'être beaucoup moins.

- Dans le système Fe-N, des dépôts non cristallins ont été obtenus par pulvérisation dans 2 domaines de composition distincts avec 25 à 60 % at. d'azote [51] et avec 13,5 à 18,3 % at. d'azote [52]. Gupta *et al* ont étudié l'effet d'un traitement thermique sur un nitrure amorphe avec une teneur en azote de 41,15 % at. Celui-ci est stable jusqu'à une température de 280°C sous vide et se décompose en fer pur à 430°C [53].

- Dans le système Fe-C, des dépôts non cristallins de composition  $Fe_{1-x}C_x$  avec des teneurs élevées en carbone ( $0,18 < x < 0,50$ ) ont été élaborés par pulvérisation. La cristallisation de ces alliages a conduit à la formation de carbures métastables contenant du carbone en sites prismatiques. Pour  $x < 1/3$ , les carbures formés varient continûment par maclage chimique de la cémentite  $Fe_3C$  au carbure  $Fe_2C$  (alors non répertorié) en passant par le carbure de Hägg  $Fe_5C_2$ . Pour  $x > 1/3$ , le seul carbure formé est  $Fe_7C_3$  de structure orthorhombique. Pour  $x \sim 0,5$ , ce carbure cristallise à une échelle nanométrique indiquant ainsi la présence d'une matrice de carbone amorphe [54].

- Dans le système ternaire Fe-N-C, à notre connaissance, aucune phase amorphe n'a été obtenue.

Des matériaux nanostructurés, constitués de nanoparticules riches en fer encapsulées dans une phase de carbone soit sous forme amorphe soit sous forme graphitique, peuvent être obtenus. La composition globale de ces matériaux est souvent élevée en carbone. Babonneau *et al* [55] ont obtenu, par pulvérisation d'une cible de fer, des nanoparticules de fer sous forme de solution solide métastable contenant une importante quantité de carbone. Ces nanoparticules, dont la taille est d'environ 4,5 nm, sont encapsulées dans une phase de carbone qui se trouve sous forme graphitique lorsque la température du substrat est supérieure à 300°C. Elles sont observables sur la micrographie MET de la Figure I-15.

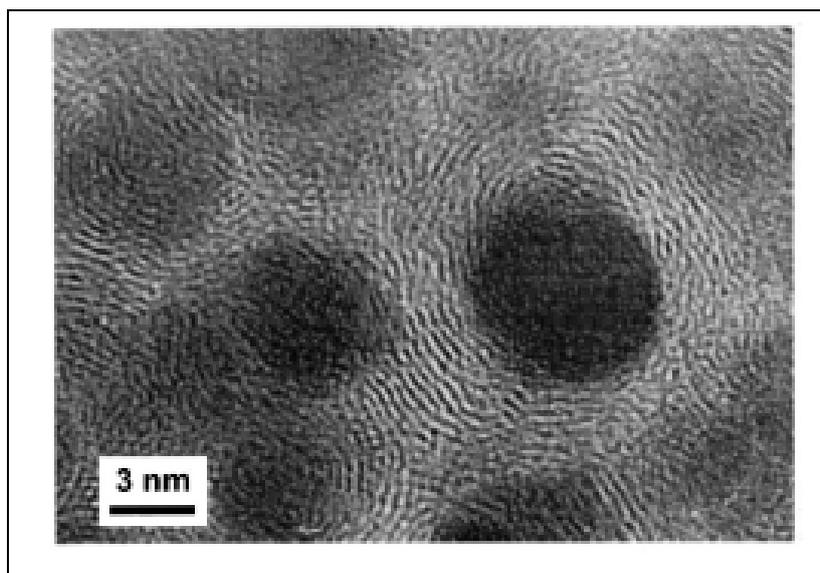


Figure I-15 : Micrographie MET de l'échantillon  $Fe_{0,20}C_{0,80}$  contenant des particules riches en fer entourées d'une nappe de graphite obtenu lorsque la température du substrat est de 500°C d'après [55]

## 1.4 - Conclusion

Parmi les différentes études dont nous venons de présenter les résultats, certaines montrent qu'il existe une réelle potentialité de découvrir de nouveaux matériaux dans les systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C. Le système Fe-N, parfaitement connu jusqu'à des teneurs en azote d'environ 33,8 % at. (correspondant à la phase  $\zeta$ ), a été étendu tout récemment à des phases contenant 50 % at. ( $\gamma''$  et  $\gamma'''$ ). Cependant, des incertitudes persistent sur ces phases et en particulier sur leurs stabilités respectives. De plus, des phases sont prédites théoriquement telle que la phase cubique  $\text{Fe}_3\text{N}_4$ . Pour le système Fe-C, les carbures existant sont obtenus dans des conditions de métastabilité et leur capacité à s'amorphiser permet d'envisager de nouveaux carbures. Compte tenu des résultats présentés dans les systèmes Fe-N et Fe-C, le système Fe-N-C, devrait permettre de découvrir de nouveaux carbonitrides à structure inédite.

---

## Chapitre II

---

### Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des dépôts

Ce chapitre a pour objectif de présenter les techniques et les méthodes employées pour élaborer les dépôts et les caractériser. Les dépôts ont été obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en courant continu. Cette technique est un procédé permettant de former des couches minces. Après un rappel sur les aspects généraux de cette méthode de pulvérisation, nous décrivons le dispositif expérimental qui a été utilisé dans le cadre de cette étude. La pulvérisation d'une cible magnétique nous a amené à réaliser un nouveau modèle de cible dont nous présentons la conception. Nous présentons également la préparation des substrats qui conditionne en partie la qualité des dépôts, surtout lorsqu'ils sont réalisés à basse pression. Nous terminons cette première partie en donnant les conditions d'élaboration des dépôts.

Nous présentons dans une deuxième partie les principes des différentes techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour cette étude. Pour établir la composition chimique, plusieurs techniques complémentaires ont été sollicitées : la composition globale des dépôts a été déterminée par microanalyse X (spectrométrie à sélection d'énergie des rayons X et microsonde de Castaing), le profil de concentration en épaisseur par sonde ionique et la composition locale par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. La structure et la microstructure ont été étudiées par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et microscopie électronique en transmission. Enfin, les principes de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons sont également exposés.

## II.1 - Méthode d'élaboration des dépôts

### II.1.1 - Aspects généraux de la pulvérisation cathodique magnétron en courant continu en atmosphères réactives

La pulvérisation cathodique connaît un intérêt croissant tant dans le domaine de la recherche que dans le milieu industriel. La simplicité du procédé et son coût relativement faible en font un équipement facilement accessible. Il existe différents types de système qui ont donné lieu à de nombreuses publications : en configuration diode ou triode, avec ou sans magnétron, en courant continu, pulsé ou radio-fréquence, ... [56]-[58]. Le procédé d'élaboration que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude est la pulvérisation cathodique magnétron en courant continu en atmosphères réactives.

#### II.1.1.1 - Principe de la pulvérisation cathodique en courant continu

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt sous vide. Dans la configuration diode, deux électrodes sont placées dans une enceinte en atmosphère contrôlée (Figure II-1). La cathode, qui correspond à la cible, est constituée du matériau à pulvériser. Reliée à un générateur de courant continu, elle est portée à un potentiel négatif. L'anode, reliée à la masse, constitue le porte-substrat.

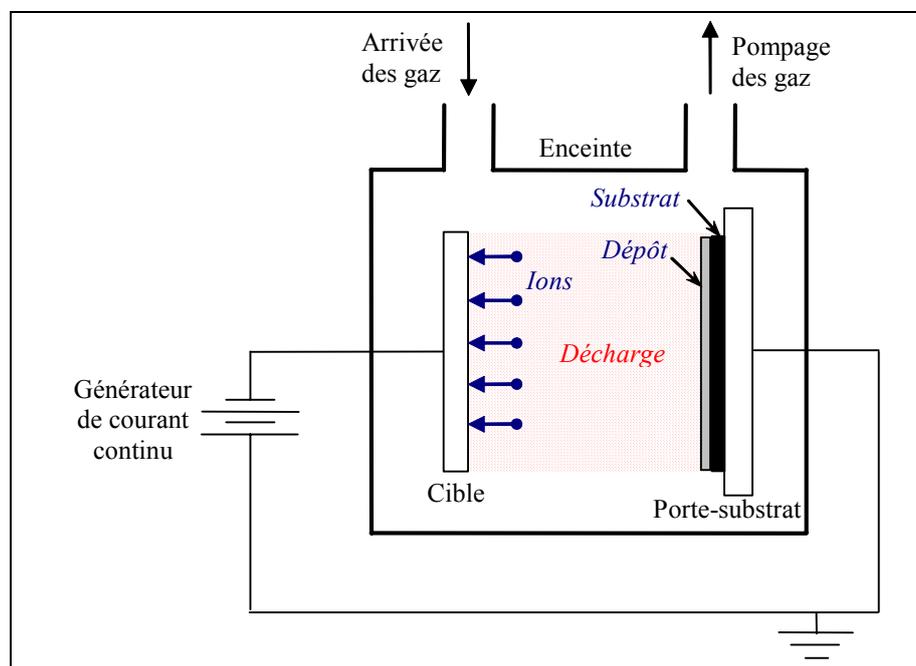


Figure II-1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode

Les particules du gaz introduit dans l'enceinte subissent le champ électrique appliqué et il se produit une décharge brillante qui est le résultat de nombreuses excitations et recombinaisons. La surface de la cible est soumise à un bombardement de flux d'ions positifs qui entraîne, en particulier, l'émission d'électrons secondaires en partie responsables du maintien de la décharge et l'émission

d'une vapeur constituée des éléments de la cible. Une partie des atomes pulvérisés provenant de la cible va finalement se condenser sur le substrat fixé sur le porte-substrat pour former un dépôt.

Dans la configuration triode (Figure II-2), une cathode, source d'électrons supplémentaires et une anode auxiliaire destinée à accélérer ces électrons, sont ajoutées. Ce système permet, par un apport supplémentaire d'électrons, d'ioniser le gaz raréfié afin de générer un plasma. La décharge peut alors être amorcée et entretenue à très basse pression. Dans ce cas, la polarisation négative de la cible ne sert plus qu'à favoriser le bombardement de celle-ci. De plus, en introduisant des électrons supplémentaires énergétiques dans la décharge (distribution en énergie des électrons vers des niveaux plus élevés), la probabilité de dissociation des espèces réactives croît et le mélange gazeux devient très réactif.

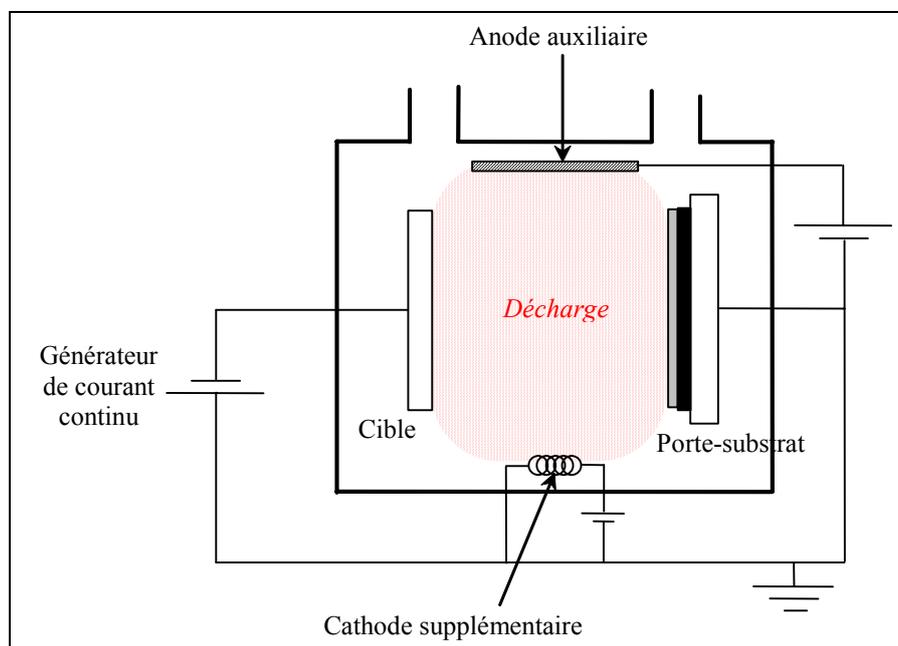


Figure II-2 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration triode

### II.1.1.2 - Principe et rôle du magnétron

Le magnétron est constitué d'aimants permanents de polarité inverse (Figure II-3). Positionné derrière la cible, son rôle est de former au voisinage de celle-ci, un plasma intense appelé plasma magnétron en piégeant les électrons autour des lignes de champ. Les particules chargées sont déviées par les lignes de champ du magnétron d'après la formule suivante donnant leur rayon de giration,  $r$  :

$$r = \frac{mv}{eB}$$

avec  $m$ ,  $v$ ,  $e$ , respectivement la masse, la vitesse et la charge des particules et  $B$  le champ magnétique du magnétron.

Deux constatations peuvent être déduites de la formule ci-dessus. Tout d'abord, en raison de leur grande masse, les ions ne sont pratiquement pas déviés. Ensuite, les électrons et, en particulier ceux qui sont émis par la cible, s'enroulent autour des lignes de champ avec un rayon d'autant plus faible que le champ magnétique est élevé. Ainsi, l'augmentation de la trajectoire des électrons près de la cible accroît les collisions ionisantes et donc le bombardement ionique. C'est pourquoi la cible doit être refroidie avec, par exemple, un circuit d'eau.

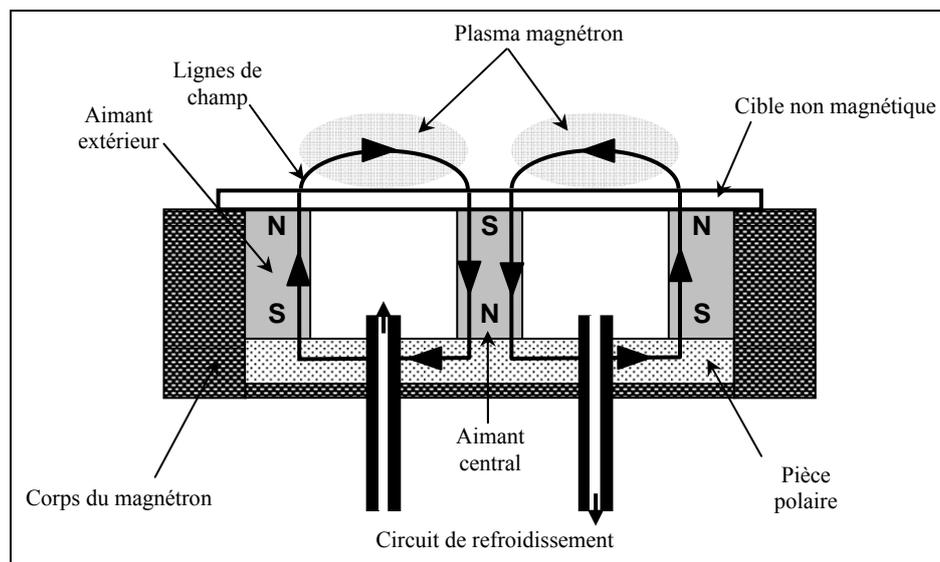


Figure II-3 : Schéma de principe du magnétron

### II.1.1.3 - Principe de la pulvérisation réactive

Les atmosphères réactives sont des atmosphères gazeuses qui contiennent des gaz chimiquement réactifs dont le rôle est d'incorporer au dépôt certains des éléments gazeux qu'ils contiennent. Le diazote, le méthane et le dioxygène sont parmi les plus utilisés afin de former des nitrures, des carbures et des oxydes. La réactivité chimique des espèces en phase gazeuse, qui dépend de leur affinité, est favorisée par l'emploi du dispositif triode [24]-[27]. Les espèces réactives réagissent également avec les différentes surfaces et, en particulier, avec celle de la cible. Cette contamination progressive de la cible entraîne une modification du taux de pulvérisation. C'est pourquoi on ajoute souvent aux gaz réactifs un gaz rare facilement ionisable et qui, étant inactif, n'a pas de réaction chimique avec la cible. Le gaz rare le plus utilisé est l'argon.

## II.1.2 - Description du dispositif expérimental

### II.1.2.1 - Description globale du dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé dans cette étude est présenté Figure II-4. Il se compose d'un réacteur, d'une alimentation en gaz, d'un groupe de pompage, de jauges de pression, d'une cathode magnétron, d'un porte-substrat polarisable ainsi que d'un générateur électrique à courant continu non visible sur la figure.

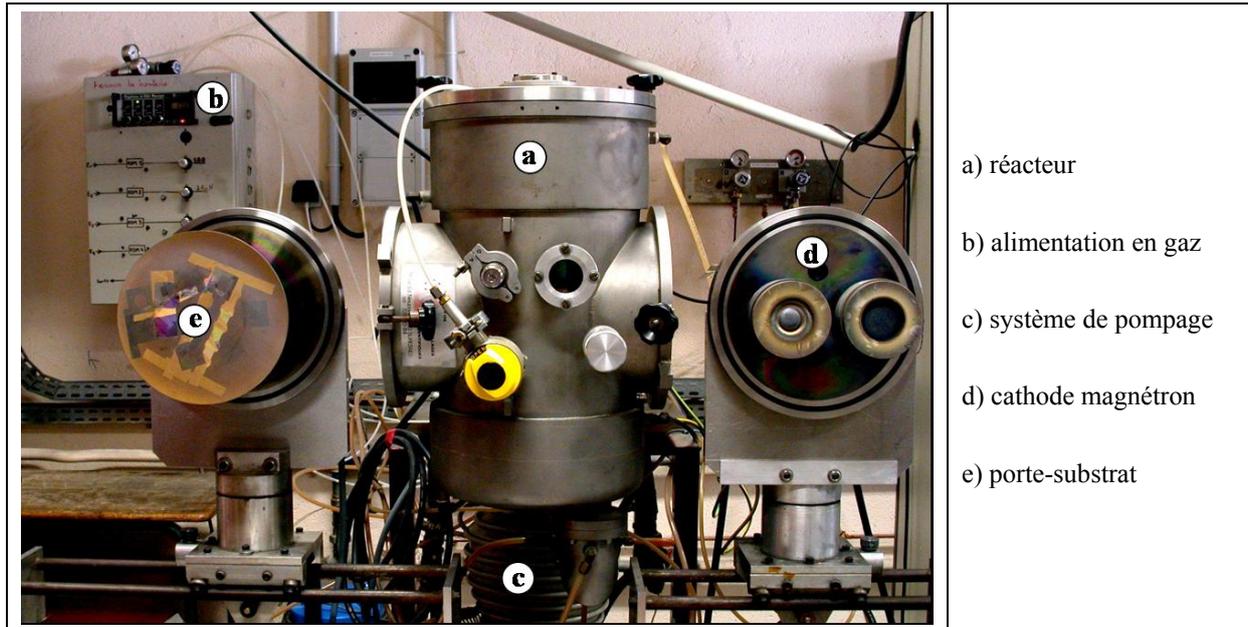


Figure II-4 : Photographie du dispositif expérimental

**Le réacteur (a)** est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable amagnétique d'un volume de 30 L. Un hublot permet d'observer le plasma. Ce réacteur est équipé d'un dispositif triode.

**L'alimentation en gaz (b)** est assurée par quatre canalisations munies chacune d'un débitmètre massique afin de régler séparément le débit des gaz. Les flux sont mesurés en sccm (centimètre cube par minute dans les conditions standards de température et de pression, 273,15 K et 1013,25 hPa). Trois débitmètres massiques standards, étalonnés avec du diazote et de capacités maximales respectives de 100 sccm, 30 sccm et 10 sccm avec ce gaz, sont utilisés. Des coefficients de correction donnés par le fabricant Air Liquide sont à prendre en compte pour les différents gaz qui ont été utilisés : 1,42 pour l'argon, 1,00 pour le diazote (N64) et 0,72 pour le méthane (N55). Les gaz sont mélangés à la sortie des débitmètres et introduits dans l'enceinte par une canalisation unique.

**Le système de pompage (c)** est constitué de deux pompes : une pompe primaire à palette et une pompe secondaire à diffusion d'huile. Le vide est réalisé en deux temps : on obtient tout d'abord un vide primaire (jusqu'à  $10^{-1}$  Pa) en isolant la pompe secondaire et en reliant la pompe primaire au réacteur. Puis un vide secondaire ( $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  Pa) est obtenu en basculant sur la pompe secondaire

reliée directement au réacteur. Deux jauges de type Pirani et Penning permettent de contrôler les différents vides. La pression de travail est donnée par une jauge capacitive de type MKS baratron ( $10^{-2}$  à  $10^2$  Pa). Afin d'éviter la pollution de ces jauges par des vapeurs métalliques, celles-ci sont placées au niveau du coude reliant l'enceinte au groupe de pompage. Une vanne de laminage manuelle, intercalée entre la pompe secondaire et le réacteur, permet de faire varier la pression de travail.

**La cathode magnétron (d)** comprend un disque en fer doux sur lequel sont placés deux aimants concentriques permanents de polarité inverse (Figure II-5). L'ensemble est recouvert d'un disque en cuivre sur lequel vient se fixer la cible. Les deux aimants, en samarium-cobalt (Sm-Co), sont qualifiés de « forts ». Le système magnétron est refroidi par un circuit d'eau. Un écran relié à la masse est positionné autour du système magnétron pour éviter la pulvérisation de ses parois et ainsi l'incorporation d'impuretés dans les films.

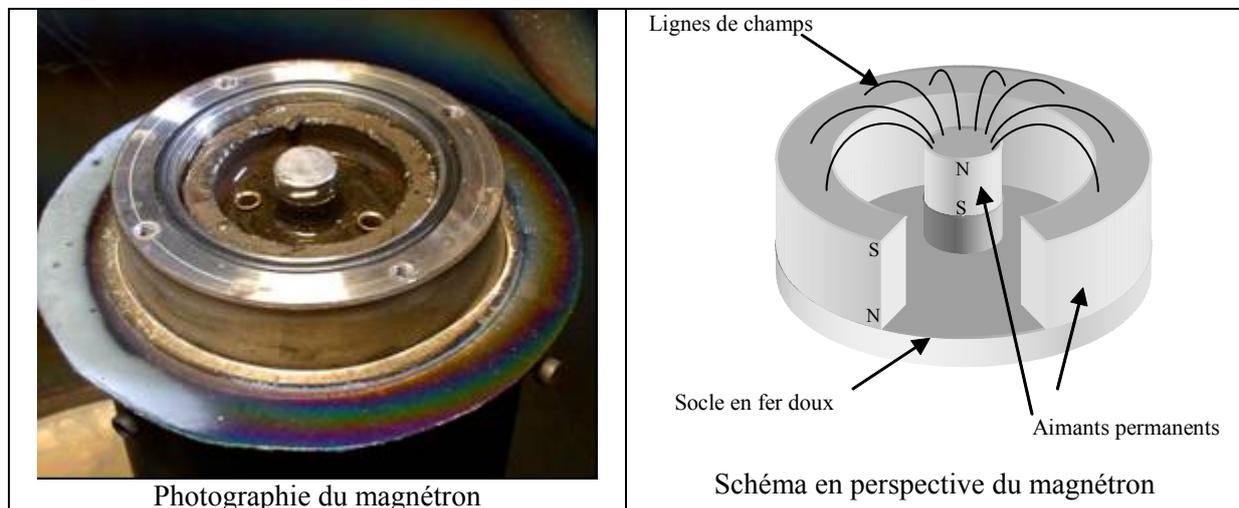


Figure II-5 : Photographie et schéma en perspective du magnétron

**Le porte-substrat (e)** est un disque en acier. Utilisé comme anode, il est positionné face à la cible à une distance variable de celle-ci. Isolé électriquement de l'enceinte, il peut être polarisé avec une tension continue.

### II.1.2.2 - Description du réacteur en configuration triode

La Figure II-6 représente le schéma du réacteur en configuration triode magnétron ainsi que le circuit électrique d'alimentation. La cathode, constituée d'un filament thermo-émissif en tungstène (W), est située dans un coude relié à l'enceinte et l'anode auxiliaire en forme d'anneau est placée entre le substrat et la cible. Un variac (35 A – 20 V) assure l'alimentation de la cathode. L'anode, maintenue à une position fixe, est refroidie par circulation d'eau. Pour attirer les électrons émis par la cathode par effet Joule (flux intense d'électrons de 5 à 7 A), l'anode est polarisée positivement à une tension de + 50 V. Elle est située à 20 mm du substrat. Cet emplacement favorise les interactions chimiques en phase gazeuse au voisinage du substrat. Un cache amovible est placé devant la cible pour éviter le

dépôt des impuretés sur sa surface pendant la phase de décapage des substrats. Un écran suppresseur placé autour du dispositif magnétron isole celui-ci du plasma.

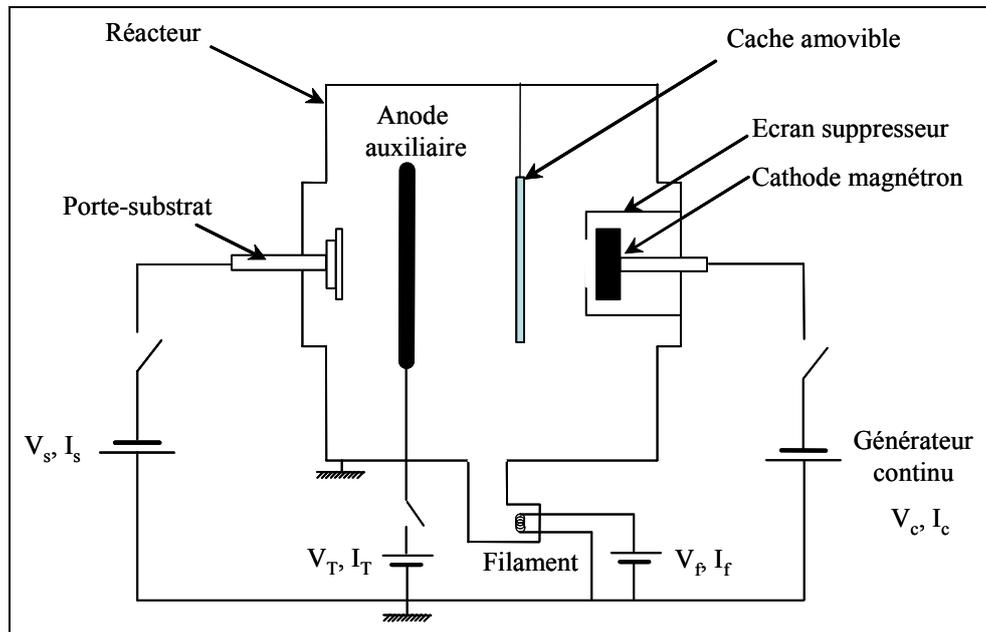


Figure II-6 : Schéma du réacteur en configuration triode

### II.1.3 - Démarche expérimentale

Pour obtenir les dépôts de composition  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$ , la démarche expérimentale a consisté à pulvériser en courant continu une cible métallique de fer de pureté élevée (99,5 %) en utilisant différentes atmosphères réactives :

- nitrure : cible de fer en atmosphère réactive Ar - N<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>
- carbure : cible de fer en atmosphère réactive Ar - CH<sub>4</sub>
- carbonitride : cible de fer en atmosphère réactive Ar - N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> ou N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub>

Les dépôts ont été formés sur deux types de substrat :

- substrat métallique non ferreux (cuivre)
- substrat isolant (verre)

Dans un premier temps, les différentes préparations de la phase de dépôt (aménagement de la cible et préparations des substrats) sont décrites. Dans un second temps, les conditions d'élaboration, dans lesquelles les dépôts ont été obtenus, sont précisées.

#### II.1.3.1 - Aménagement de la cible magnétique

La Figure II-7 représente les schémas de coupes transversales du magnétron et les lignes de champ dans trois configurations différentes. A l'intérieur du magnétron, les lignes de champ sont concentrées et canalisées. A l'extérieur, en l'absence de cible, elles sont en forme d'arc et reliées aux deux pôles de signes opposés (Figure II-7-a). Avec une cible plate non magnétique d'épaisseur de 3 à

6 mm, la répartition de ces lignes de champ reste inchangée (Figure II-7-b). Avec une cible plate magnétique, les lignes de champ sont canalisées dans celle-ci (Figure II-7-c). Lorsque l'on diminue l'épaisseur, une partie des lignes de champ se délocalise et quand cette épaisseur devient trop faible, la température de la cible augmente et celle-ci se déforme.

Rissannen *et al* [36] notent que l'utilisation d'une cible ferromagnétique entraîne une délocalisation des lignes de champ. Les parois du réacteur sont alors chauffées et les impuretés condensées sur leurs surfaces se vaporisent, entrent dans le plasma et peuvent se retrouver dans les dépôts. C'est le cas, en particulier, des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

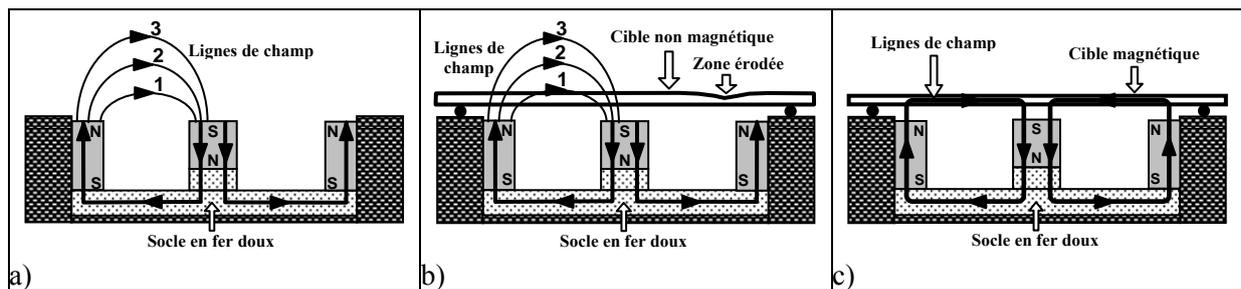


Figure II-7 : Schémas en coupe du magnétron et des lignes de champ magnétiques : a) sans cible, b) en présence d'une cible plate non magnétique et c) en présence d'une cible magnétique

Pour palier les problèmes que posent les lignes de champ magnétiques, nous avons modifié la géométrie de la cible magnétique. Parmi les différents modèles que nous avons élaborés, trois sont représentés Figure II-8.

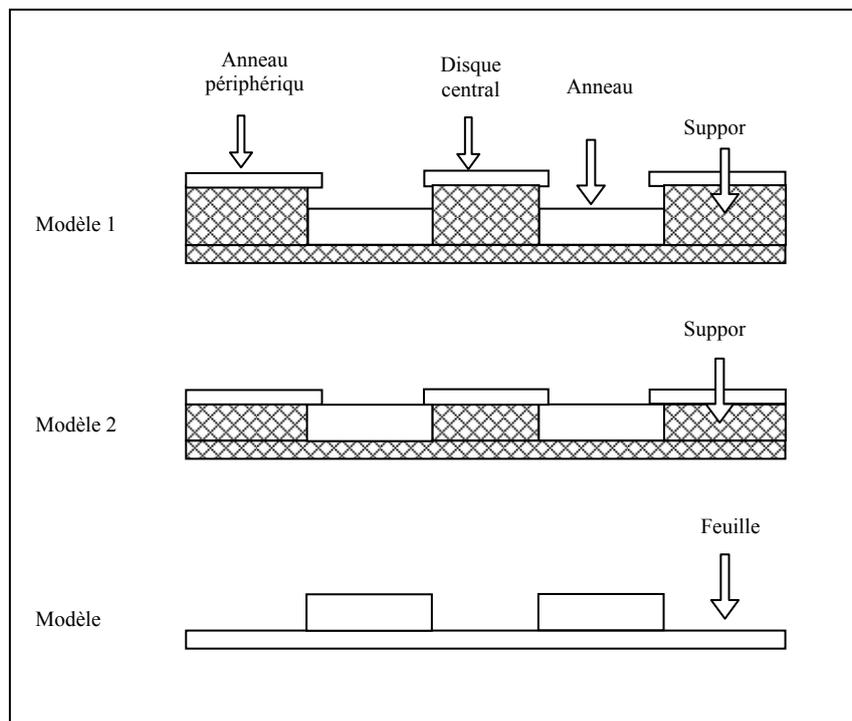


Figure II-8 : Configurations de 3 modèles de cibles magnétiques (parties blanches : matériau magnétique, parties hachurées : matériau non magnétique)

Les modèles 1 et 2 se composent de 4 parties : 1 pièce en matériau non magnétique qui constitue le support et 3 pièces concentriques en matériau magnétique qui forment la cible : un anneau périphérique, un anneau intermédiaire et un disque central. Le disque central et l'anneau périphérique sont de faible épaisseur et se situent dans le même plan. Cependant, dans le modèle 2, le support est moins haut que celui du modèle 1, de sorte que toutes les pièces de la cible sont en contact. Pour le modèle 3, le disque central et l'anneau périphérique de la cible sont supprimés et le support en matériau non magnétique est remplacé par une feuille mince en matériau magnétique.

Les paramètres géométriques des inserts tels que les épaisseurs, les diamètres, les hauteurs, ... sont également à prendre en compte. Les essais ont été réalisés en faisant varier ces paramètres. Les résultats sont résumés ci-dessous :

- modèle 1 : le plasma se forme et se maintient avec facilité,
- modèle 2 : le plasma ne s'amorce pas,
- modèle 3 : le plasma s'amorce par intermittence. Les instabilités électriques provoquent une surchauffe de la feuille mince qui prend une couleur rouge. Celle-ci se déforme et ne permet donc pas de travailler dans des conditions reproductibles.

Le modèle 1 est donc le plus adapté pour former les dépôts. La Figure II-9-a montre la photographie de cette configuration en présence d'un plasma Ar + N<sub>2</sub>. Nous constatons que le plasma est essentiellement confiné sur l'anneau intermédiaire. Le processus de pulvérisation y est donc plus important. L'usure de la cible est hétérogène. Le disque central et l'anneau périphérique ne s'usent pratiquement pas. Placés au-dessus des aimants du magnétron, leur rôle se limite à diriger les lignes de champ. Ils correspondent à des pièces polaires. Seul l'anneau intermédiaire situé dans l'entrefer des aimants du magnétron est pulvérisé. Il correspond à la cible.

La répartition des lignes de champ de cette configuration est représentée Figure II-9-b. La ligne de champ 1 est canalisée dans la cible et ne contribue donc pas à la formation du plasma. La ligne de champ 2 ne sort de la cible que dans l'espace situé entre la cible et les deux pièces polaires. Elle ne contribue donc à former le plasma que dans cet espace. La ligne 3 sort des pièces polaires et investit entièrement l'espace situé au-dessus de la cible participant ainsi fortement à la formation du plasma dans cette zone.

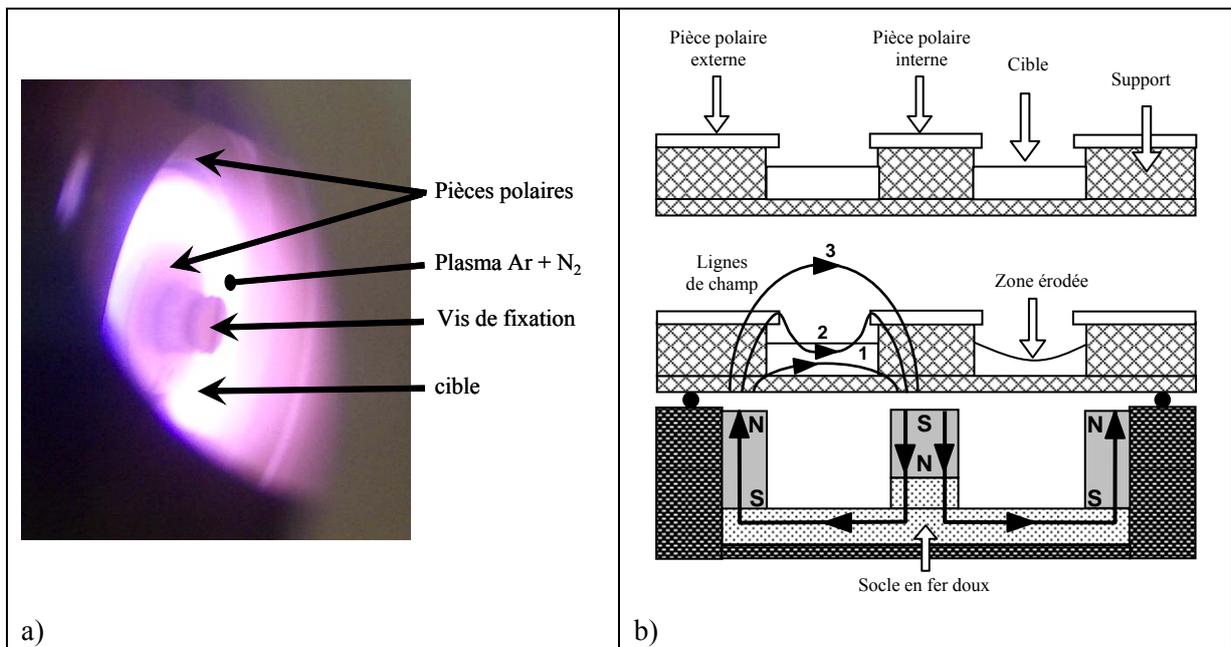


Figure II-9 : a) photographie de la cible avec présence du plasma Ar + N<sub>2</sub> ; b) schéma de la cible en fer du modèle 1 et du magnétron en coupe transversale avec les lignes de champ

Le modèle 1, qui a été utilisé pour cible avec comme pièces magnétiques du fer d'une pureté de 99,5 % et comme pièce non magnétique du cuivre (Figure II-10), se compose :

- d'un support en cuivre d'une épaisseur de 2 mm sous la cible et de 5 mm sous les pièces polaires,
- d'une cible en fer d'une épaisseur de 1 mm,
- de deux pièces polaires concentriques en fer d'une épaisseur de 0,38 mm et situées dans un même plan.

plan.

Afin d'éviter la pulvérisation du support en cuivre par la ligne 2, ce qui provoquerait la contamination des dépôts, une fine couche de fer a été déposée sur les parois latérales visibles du support.

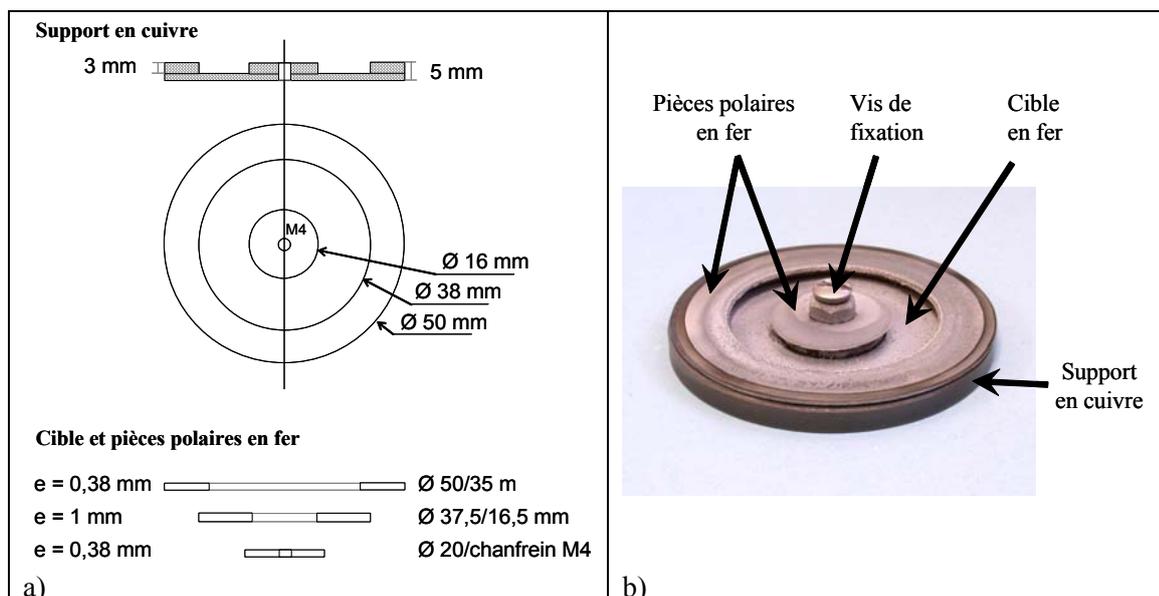


Figure II-10 : Représentation du modèle 1 : a) caractéristiques techniques; b) photographie

### *II.1.3.2 - Préparation des substrats*

Les dépôts sont formés sur deux types de substrat : des plaques de verre et des plaques de cuivre.

**Les substrats en verre** sont intéressants car, en raison de la faible rugosité et réactivité de leur surface, ils ne nécessitent aucune préparation particulière. Avant d'être placés sur le porte-substrat, ils sont seulement nettoyés à l'aide d'un savon liquide afin d'éliminer les traces de graisse puis rincés à l'alcool. Leur structure amorphe peut également être un avantage pour l'exploitation des diffractogrammes des rayons X.

**Les substrats métalliques** en cuivre subissent un polissage mécanique en utilisant tout d'abord des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 3  $\mu\text{m}$ ) puis, en finition, un lustrant (OPS) constitué d'une solution diluée de silice en suspension. Avant de les placer sur le porte-substrat, ils sont dégraissés dans un bain de trichlorométhane chaud sous ultrasons, rincés à l'alcool, passés dans un bain d'alcool sous ultrasons et séchés à l'air chaud.

Lors de l'utilisation de substrats métalliques, avant la phase de dépôt, une procédure de décapage ionique *in situ* de la surface du substrat est nécessaire. Elle a pour but d'éliminer les couches de contaminants qui y sont déposées et permettre ainsi une meilleure adhérence et une meilleure qualité des dépôts. Le porte-substrat est porté à un potentiel négatif de -700 V et le substrat est alors bombardé par les ions argon (débit d'argon de 40 sccm) présents dans le plasma primaire généré par la triode (flux intense d'électrons de 7 A). Pendant cette phase qui dure 30 minutes, la présence du cache amovible qui sépare les substrats de la cible est indispensable sinon les impuretés se condenseraient sur la surface de la cible. Cette étape doit immédiatement précéder la phase de dépôt.

### *II.1.3.3 - Conditions d'élaboration des dépôts*

Les dépôts ont été élaborés sous atmosphères réactives en pulvérisant la cible de fer dont la configuration est présentée Figure II-10. Les principaux paramètres d'élaboration sont présentés Tableau II-1.

Cible	Fer d'une pureté de 99,5 %
Substrat	Verre, cuivre
Distance cible-substrat	80 mm (triode) 30 mm - 80 mm (diode)
Durée de dépôt	3600 ou 7200 s
Température moyenne de dépôt *	~ 100°C
<b>Etape de décapage</b>	(substrat métallique)
Intensité / tension du substrat	0,08 A / 700 V
Intensité de la triode (anode auxiliaire)	7 A
Débit Ar	40 sccm
<b>Etape de dépôt</b>	
Intensité / tension de la cible	0,15 - 0,35 A / 400 - 500 V
Intensité de la triode (anode auxiliaire)	0 - 7 A
Débites Ar / N <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	0 - 40 / 0 - 40 / 0 - 10 sccm

Tableau II-1 : Principaux paramètres expérimentaux d'élaboration (\* configuration triode)

Dans un premier temps, des dépôts dans les systèmes Fe-C, Fe-N et Fe-N-C ont été élaborés sur des substrats en cuivre. Ces dépôts ont été réalisés dans la configuration triode sous les atmosphères réactives Ar-CH<sub>4</sub>, Ar-N<sub>2</sub> et Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>. L'utilisation du dispositif triode avec l'anode auxiliaire placée à 20 mm du porte-substrat permet, en augmentant la dissociation des molécules, d'activer la vapeur métallique afin de la rendre plus réactive au voisinage du substrat. Cette série de dépôts a été réalisée à basse pression (0,2 à 0,5 Pa) en maintenant le débit d'argon, responsable du processus de pulvérisation, à 30 sccm et en faisant varier les débits de gaz réactifs dans l'atmosphère, CH<sub>4</sub> pour le système Fe-C de 2,5 à 10 sccm, N<sub>2</sub> pour le système Fe-N de 0 à 40 sccm et N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> pour le système Fe-N-C respectivement de 20 à 30 sccm et de 0 à 7,5 sccm.

Pour les trois systèmes, la vitesse des dépôts reste faible quel que soit le débit des gaz réactifs. Pour le système Fe-C, la vitesse moyenne de dépôt varie de 0,9 à 1,4  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  (Figure II-11-a) alors que pour les systèmes Fe-N et Fe-N-C, elle est quasiment constante, de l'ordre de 0,9  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$  (Figure II-11-b,c). Le porte-substrat n'est pas refroidi et la température moyenne des dépôts est de 100°C. Celle-ci a été déterminée par un thermocouple en Cu-W fixé sur le porte-substrat dans la configuration triode. Avec des débits élevés de méthane, le carbone se dépose sur les parois et en particulier sur l'anneau de l'anode auxiliaire dont l'activité diminue et sur la cible, ce qui peut alors produire des effets d'arc. Aussi est-il nécessaire, après chaque dépôt, de nettoyer l'anneau avec une brosse métallique.

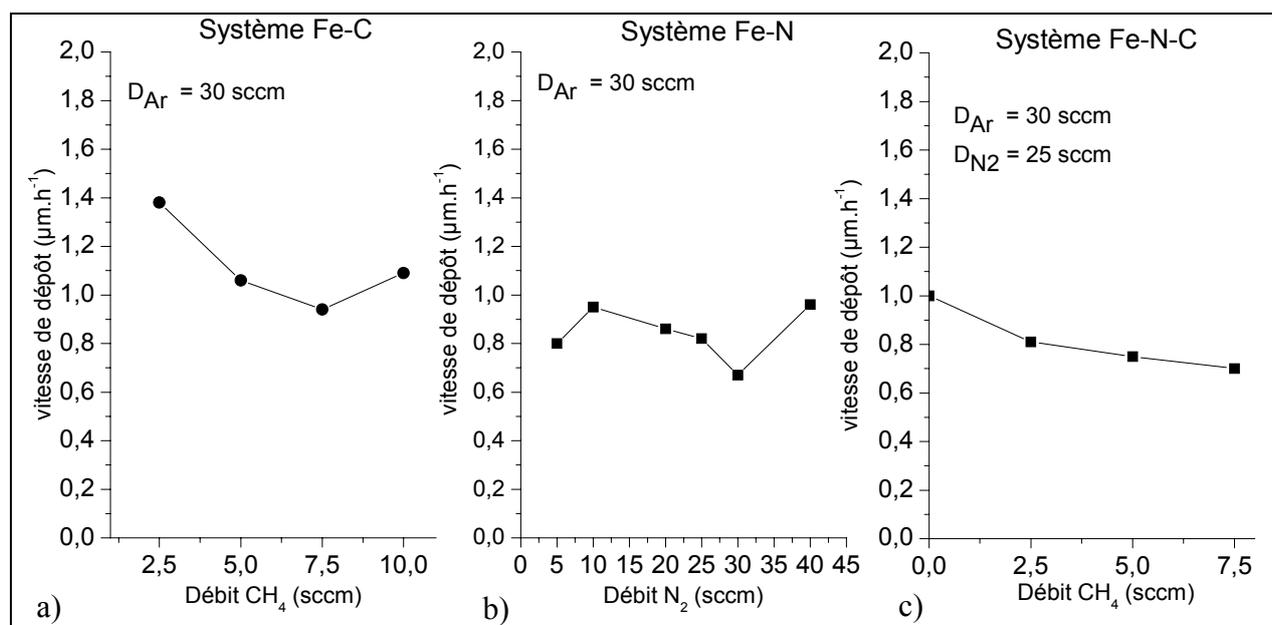


Figure II-11 : Vitesses de dépôt en fonction des débits des gaz réactifs : a) débit  $CH_4$  pour le système Fe-C ; b) débit  $N_2$  pour système Fe-N ; c) débit  $CH_4$  pour le système Fe-N-C avec un débit de  $N_2$  constant ( $D_{N_2} = 25$  sccm)

Dans un deuxième temps, des dépôts ont été élaborés dans les systèmes Fe-N et Fe-N-C pour une gamme de teneur en non-métaux élevée et donc plus restreinte. Ces dépôts ont été réalisés principalement dans la configuration diode. La suppression de l'anode auxiliaire permet de travailler avec une distance cible-substrat plus faible (30 mm). En plus des substrats en cuivre, des substrats en verre ont été utilisés. Pour atteindre le composé souhaité et obtenir des microstructures différentes, plusieurs séries de dépôts ont été réalisées en faisant varier certains paramètres d'élaboration (les proportions du mélange gazeux, la pression totale et les valeurs d'intensité de la cible et de la triode). Les dépôts sont désignés par des lettres majuscules en suivant l'ordre alphabétique A, B, C, ... suivies des indices, N pour les nitrures, C pour les carbures et NC pour les carbonitrures (Tableau II-2).

Système	Label	Gaz	$Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$
Fe-N	$A_N, B_N, C_N, \dots$	$N_2$ (Ar)	$y = 0$ $Fe_{1-x}N_x$
Fe-C	$A_C, B_C, C_C, \dots$	$CH_4$ (Ar)	$y = 1$ $Fe_{1-x}C_x$
Fe-N-C	$A_{NC}, B_{NC}, C_{NC}, \dots$	$N_2-CH_4$ (Ar)	$Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$

Tableau II-2 : Nomenclature des dépôts

Le Tableau II-3 récapitule l'ensemble des dépôts réalisés en indiquant leurs appellations et les conditions opératoires dans lesquelles ils ont été obtenus ainsi que les chapitres où ils sont étudiés.

Chapitre II - Méthodes expérimentales d'élaboration et de caractérisation des dépôts

Système	Références chapitre	Label	Mode	Substrats	Distances (mm)	Débits		Pression totale (Pa)		Intensités		Durée et vitesse	
						$D_{Ar}$	$D_{N_2} - D_{CH_4}$	Température (°C)		Cible et Triode		moyenne de dépôt	
								$P_T, T$	$I_C - I_T$ (A)			$t$ (s) – $v$ ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )	
Fe-N	Chapitre III – en fonction de la teneur en azote Influence du débit $N_2$	$A_N-G_N$	Triode	Cuivre	Cible - substrat 80 Anode - substrat 20	$D_{Ar}$ 30 $D_{N_2}$ 0 à 40	$P_T$ 0,21 à 0,49 T ~ 100	$I_C$ 0,2 $I_T$ 5	t 7200 V ~ 1				
Fe-N	Chapitre IV – $x \sim 0,5$ Influence des intensités appliquées à la cible et à la triode	$H_N-J_N$	Triode	Cuivre	Cible - substrat 80 Anode - substrat 20	$D_{Ar}$ 30 $D_{N_2}$ 30	$P_T$ ~ 0,35 T ~ 100	$I_C$ 0,15 - 0,2 $I_T$ 5 – 7	T 7200 v ~ 1				
Fe-N	Chapitre IV – $x \sim 0,5$ Influence de l'intensité appliquée à la cible	$O_N-T_N$	Diode	Verre	Cible - substrat 30	$D_{N_2}$ 30	$P_T$ 1	$I_C$ 0,15 - 0,35	t 3600 v ~ 1 – 2,4				
Fe-N	Chapitre IV – $x \sim 0,5$ Influence de la pression de travail	$T_N-Y_N$	Diode	Verre	Cible - substrat 30	$D_{N_2}$ 30	$P_T$ 1 à 6	$I_C$ 0,35	t 3600 ou 7200 v ~ 1,5 – 2,5				
Fe-C	Chapitre III – en fonction de la teneur en carbone Influence du débit $CH_4$	$A_C-D_C$	Triode	Cuivre	Cible - substrat 80 Anode - substrat 20	$D_{Ar}$ 30 $D_{CH_4}$ 2,5 à 10	$P_T$ 0,22 à 0,25 T 100	$I_C$ 0,2 $I_T$ 5	t 7200 v ~ 0,9-1,6				

Système	Références chapitre	Label	Mode	Substrats	Distances (mm)	Débits		Pression totale (Pa)		Intensités		Durée et vitesse	
						$D_{Ar}$	$D_{N_2} - D_{CH_4}$	Température (°C)		Cible et Triode		moyenne de dépôt	
								$P_T$	$T$	$I_C - I_T$	(A)	t (s)	v ( $\mu\text{m.h}^{-1}$ )
Fe-N-C	Chapitre III – en fonction des teneurs en carbone et en azote Influence du débit $CH_4$	$A_{NC}-D_{NC}$	Triode	Cuivre	Cible - substrat 80 Anode - substrat 20	$D_{Ar}$ 30 $D_{N_2}$ 25 $D_{CH_4}$ 0 à 7,5	$P_T$ 0,33 à 0,45 $T$ 100	$I_C$ 0,2 $I_T$ 5	t 7200 v ~ 1				
Fe-N-C	Chapitre III – en fonction des teneurs en carbone et en azote Influence du débit $N_2$	$E_{NC}-B_{NC}-F_{NC}$	Triode	Cuivre	Cible - substrat 80 Anode - substrat 20	$D_{Ar}$ 30 $D_{N_2}$ 20 à 30 $D_{CH_4}$ 2,5	$P_T$ 0,31 à 0,36 $T$ 100	$I_C$ 0,2 $I_T$ 5	t 7200 v ~ 1				
Fe-N-C	Chapitre IV – en fonction des teneurs en carbone et en azote Influence du débit $CH_4$	$H_{NC}-N_{NC}$	Diode	Verre	Cible - substrat 30	$D_{Ar}$ 30 $D_{N_2}$ 30 $D_{CH_4}$ 0 à 1,75	$P_T$ ~ 0,35	$I_C$ 0,2	t 7200 v ~ 1				
Fe-N-C	Chapitre IV – en fonction des teneurs en carbone et en azote Influence du débit $CH_4$	$O_{NC}-T_{NC}$	Diode	Verre	Cible - substrat 80	$D_{N_2}$ 30 $D_{CH_4}$ 0 à 12,5	$P_T$ 1,5 à 1,88	$I_C$ 0,3	t 3600*4 v 0,5 – 1				

Tableau II-3 : Liste des paramètres expérimentaux des dépôts réalisés pour cette étude

## II.2 - Méthodes de caractérisation des dépôts

Les méthodes de caractérisation sont présentées en précisant les procédures de préparation des matériaux. Les principes de chaque technique d'analyse sont décrits de façon succincte et les caractéristiques et propriétés qu'elles apportent sont précisées.

### II.2.1 - Techniques d'analyse chimique

La composition chimique des dépôts a été déterminée à l'aide de plusieurs méthodes : la sonde ionique qui donne le profil de concentration en épaisseur, la microanalyse X (spectrométrie à sélection d'énergie des rayons X et microsonde de Castaing) qui indique la composition globale et la spectroscopie par pertes d'énergie des électrons qui renseigne sur la composition locale.

#### II.2.1.1 - Profil de la composition en éléments : sonde ionique

Les analyses de SNMS (Secondary Neutral Mass Spectroscopy) ont été effectuées par S. Weber du Service Commun de l'Ecole des Mines de Nancy. Cette technique est très intéressante car elle permet de déterminer le profil de concentration des éléments en épaisseur. Cependant, elle est destructrice car le bombardement du dépôt avec un faisceau d'ions pulvérise la matière.

Un faisceau d'ions  $Ar^+$  (8 kV, 0,3 à 0,7  $\mu A$ ) bombarde l'échantillon avec une vitesse de 0,1 à 0,14  $nm.s^{-1}$ . Les particules pulvérisées sont majoritairement neutres. Elles sont ionisées dans une boîte d'ionisation, puis accélérées avant d'être séparées en fonction de leur masse. Afin d'éviter les effets de bord, seules les particules provenant d'une zone centrale correspondant à un quart de la zone pulvérisée (500  $\mu m^2$ ), soit 125  $\mu m^2$  sont analysées. Un courant ionique secondaire  $I_s$  est associé à chaque catégorie d'ion. L'expression de ce courant mesuré pour un élément X est donnée par :

$$I_{sX} \propto C_X V \alpha_X^+ \eta$$

avec  $C_x$  la concentration de l'élément X, V le volume pulvérisé,  $\alpha_X^+$  le rendement d'ionisation et  $\eta$  le coefficient de transfert (constante de l'appareil).

Pour déterminer la composition, il est nécessaire de disposer, pour chaque élément X, d'un élément de référence M. On obtient ainsi le système d'équations :

$$\begin{cases} \frac{I_{sX}}{I_{sM}} = \frac{C_X V \alpha_X^+ \eta}{C_M V \alpha_M^+ \eta} = \frac{C_X}{C_M} \alpha_{X/M}^+ \\ \sum C_X = 100\% \end{cases}$$

A titre d'exemple, les concentrations en azote, en carbone et en fer d'échantillons ne contenant que ces 3 éléments sont déterminées à partir des équations suivantes :

$$C_N = \frac{I_{SN} C_{Fe}}{I_{SFe} \alpha_{N/Fe}^+}$$

$$C_C = \frac{I_{SC} C_{Fe}}{I_{SFe} \alpha_{C/Fe}^+}$$

$$C_{Fe} = \frac{100}{\left( \frac{I_{SN}}{I_{SFe} \alpha_{N/Fe}^+} + \frac{I_{SC}}{I_{SFe} \alpha_{C/Fe}^+} + 1 \right)}$$

Dans le cadre de cette étude, les rendements d'ionisation et les standards respectivement utilisés sont pour l'azote  $\alpha_{N/Fe}^+ = 0,1$  et  $Fe_4N$ , pour le carbone  $\alpha_{C/Fe}^+ = 0,25$  et C-Cr-Fe-Ni (3 échantillons avec un taux de carbone variant de 4 % à 18,3 %) et pour l'oxygène  $\alpha_{O/Fe}^+ = 0,19$  et  $FeO$ .

La profondeur du volume pulvérisé est déterminée avec un profilomètre de haute précision. Le taux de pulvérisation étant constant, l'expression reliant la profondeur et la durée de pulvérisation permet de remplacer le temps de pulvérisation (en seconde) par la profondeur (en  $\mu m$ ). Ainsi, cette technique permet de déterminer la concentration de chaque élément du dépôt en fonction de sa profondeur.

### II.2.1.2 - Composition chimique globale : sondes électroniques

La microanalyse X est une technique élémentaire qui permet de déterminer la composition chimique globale. Un faisceau d'électrons bombarde la surface de l'échantillon. Un volume de matière est excité. De l'ordre du  $\mu m^3$ , il est fonction du numéro atomique moyen de l'échantillon. Les interactions des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon entraînent l'émission de rayonnements et en particulier de rayons X. L'analyse de ces rayons X est réalisée soit par sélection de la longueur d'onde (XWDS pour X-ray Wavelength Dispersive Spectroscopy), soit par sélection d'énergie (XEDS pour X-ray Energy Dispersive Spectrometry).

#### II.2.1.2.1 - Microsonde de Castaing

Les analyses des dépôts par microsonde de Castaing ont été réalisées avec un appareil de type Cameca SX50 par C. Leroy et J.P. Houin du Service Commun de l'Ecole des Mines de Nancy. La séparation des éléments se fait en longueur d'onde. Les photons X, émis sous l'effet d'un faisceau d'électrons produit par la microsonde, sont dispersés à l'aide d'un monochromateur.

Cette technique a été utilisée de manière quantitative en régulant l'intensité de la microsonde et en utilisant des témoins purs ou composés. La tension d'accélération de la microsonde est égale à 10 kV et son intensité à 100 nA. Les éléments des dépôts ont été quantifiés individuellement en utilisant des témoins et des monochromateurs adaptés à l'élément à doser (Tableau II-4). En moyenne, 30 mesures ont été réalisées sur chaque échantillon.

Elément à doser	Raie K $\alpha$ de l'élément à analyser		Témoin	Cristal monochromateur	
	E (keV)	$\lambda$ (nm)		Monochromateur	Domaine d'analyse $\lambda$ (nm)
Carbone	0,277	4,475	SiC	PC2 - empilements Ni/C	1,9 - 7,6
Azote	0,392	3,160	Fe <sub>4</sub> N	PC2 - empilements Ni/C	1,9 - 7,6
Oxygène	0,521	2,362	TiO <sub>2</sub>	PC1 - empilements W/C	1,2 - 4,8
Fer	6,404	0,194	Fe pur	LIF (fluorure de lithium)	0,084 - 0,330
Cuivre	8,047	0,154	Cu pur	LIF (fluorure de lithium)	0,084 - 0,330

Tableau II-4 : Témoins et monochromateurs des éléments à doser par microsonde de Castaing ( $\lambda = 1,24 E^{-6}/E$  (eV))

Les compositions chimiques des témoins composés sont les suivantes :

- SiC : C : 29,95 %W - Si : 70,05 %W
- Fe<sub>4</sub>N : N : 5,88 %W - Fe : 94,12 %W
- TiO<sub>2</sub> : O : 40,05 %W - Ti : 59,95 %W

#### II.2.1.2.2 - Spectrométrie à sélection d'énergie des rayons X

Le bombardement électronique de la surface est réalisé par le microscope électronique à balayage. Celui-ci est équipé d'un spectromètre d'analyse X (système commercial EDAX) composé d'un détecteur semi-conducteur (monocristal de silicium dopé au lithium), d'une chaîne électronique qui produit des pics de tension proportionnels à l'énergie du photon et d'un analyseur multicanal qui classe ces événements en fonction de leur énergie.

Cette technique d'analyse chimique, qui a été utilisée de manière qualitative et comparative au moyen d'une méthode dite semi-quantitative, présente deux avantages. Elle permet l'acquisition instantanée d'un spectre de tous les éléments présents dans le volume excité sans aucune préparation des échantillons et elle donne un dosage de ces éléments.

Tous les spectres sont réalisés dans les mêmes conditions. La tension d'accélération est réglée à 10 kV ou à 20 kV et la durée d'acquisition d'un spectre est fixée à 100 s. Le diamètre de la sonde est choisi afin d'obtenir 33 % de temps mort (durée pendant laquelle la chaîne de comptage traite une impulsion) pour un taux de comptage d'environ 1000 coups par seconde.

Le traitement d'un spectre consiste en l'identification des pics, la déconvolution et la modélisation du fond continu. Il est réalisé à l'aide du logiciel Genesis EDAX. Ce traitement nécessite au préalable une calibration en énergie. Le fond continu est modélisé en tenant compte des coefficients d'absorption des éléments légers. Dans la mesure où aucun standard n'est utilisé, la contribution de tous les éléments est fixée à 100 % et la méthode de correction qui a été retenue pour déterminer la contribution de chaque élément, est la méthode  $\phi(\rho, z)$ , préconisée pour les éléments légers [59]. Pour chaque échantillon étudié avec cette technique, 5 à 10 mesures ont été réalisées.

*II.2.1.3 - Composition locale : spectroscopie de pertes d'énergie des électrons*

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy) permet une analyse élémentaire très localisée. Elle est associée à un microscope électronique en transmission et nécessite par conséquent une préparation particulière de l'échantillon qui est décrite paragraphe II.2.2.2. Pour identifier et quantifier les éléments, nous nous intéressons ici, au domaine des pertes lointaines (le principe et la procédure d'acquisition d'un spectre de pertes d'énergie sont décrits §II.2.2.3).

Le domaine des pertes lointaines présente des seuils d'ionisation. Le traitement des spectres se déroule en 3 étapes :

- l'identification des seuils d'ionisation,

- l'extraction des seuils d'ionisation observés : les seuils d'ionisation sont inclus dans le signal brut.

Il est tout d'abord nécessaire d'ôter de ce signal le bruit de fond électronique puis de diviser le résultat par la réponse non linéaire du détecteur. Le bruit de fond continu est ensuite déterminé par extrapolation du signal dans une fenêtre en énergie précédant les seuils selon la loi de puissance  $A \cdot e^{-r}$  avec  $r \sim 0,2$ . Les seuils d'ionisation sont obtenus en soustrayant ce bruit de fond au signal. Un exemple de méthode d'extraction des seuils est présenté Figure II-12.

- la quantification des différents éléments : elle est réalisée par la mesure des intensités des différents seuils. Le signal de pertes d'énergie  $S$  est proportionnel au nombre d'électrons incidents  $I_0$ , ainsi qu'au nombre d'atomes par unité de volume  $n$  interagissant avec le faisceau incident. Il dépend également de la section efficace  $\sigma(\Delta E, \beta, \alpha)$  qui est intégrée sur une fenêtre d'énergie  $\Delta E$  choisie et qui est fonction à la fois de l'élément à quantifier et des semi-angles de convergence  $\alpha$  et de collection  $\beta$  (définis §II.2.2.3.3). La modélisation de la section efficace est basée sur le modèle de Hartree-Slater.

L'expression du signal de pertes d'énergie des électrons est [60] :

$$S(\Delta E, \beta) \propto I_0 n \sigma(\Delta E, \beta, \alpha)$$

Pour un composé contenant trois éléments A, B et C, le rapport de leurs concentrations atomiques est donné par :

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{S_A}{S_B} \times \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \quad \text{et} \quad \frac{n_A}{n_C} = \frac{S_A}{S_C} \times \frac{\sigma_C}{\sigma_A}$$

où  $S_A$ ,  $S_B$  et  $S_C$  sont les intensités mesurées sous les seuils des éléments A, B, C et  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ ,  $\sigma_C$  leurs sections efficaces respectives.

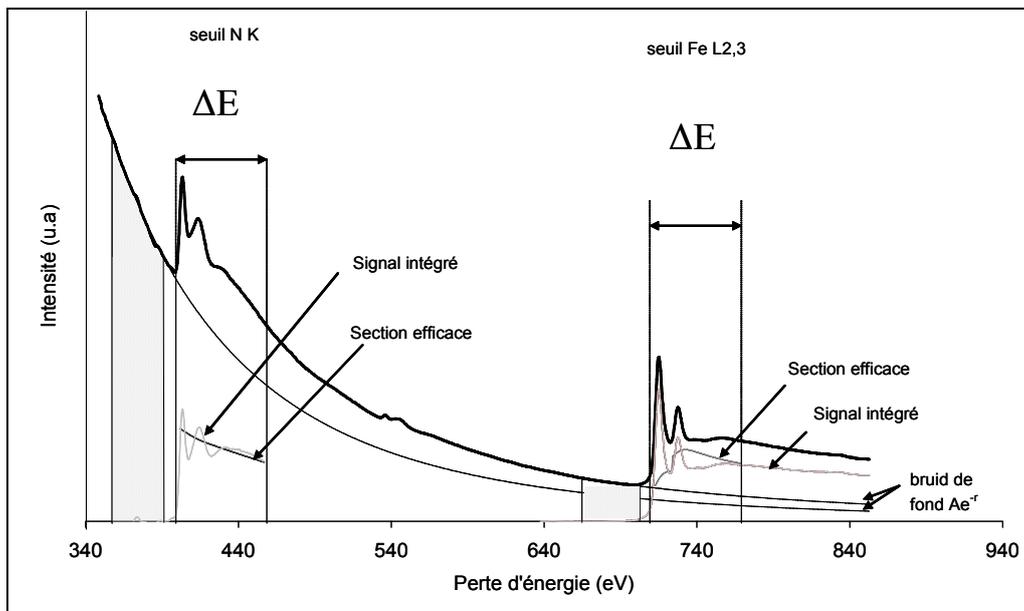


Figure II-12 : Spectre EEL représentant les seuils du fer (Fe L2,3) et de l'azote (N K). Après soustraction du bruit de fond, les seuils sont intégrés dans une fenêtre  $\Delta E$

### II.2.2 - Techniques de caractérisation structurale et microstructurale

Dans cette partie, sont tout d'abord présentées la diffraction des rayons X, puis les techniques de microscopie électronique (MEB et MET) et une technique de spectroscopie, la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons.

#### II.2.2.1 - Diffraction des rayons X

Le principe de cette technique est l'envoi d'un faisceau monochromatique de rayons X sur l'échantillon à analyser. Les rayons X sont diffractés si l'échantillon est cristallin et l'intensité diffractée est collectée en fonction de l'angle de diffraction. La courbe obtenue, qui constitue un diffractogramme des rayons X, est composée de pics discrets dont la position est reliée à la distance entre les plans réticulaires  $d_{hkl}$  des cristaux présents dans l'échantillon par la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

avec  $\theta$  l'angle de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement X et  $n$  l'ordre de diffraction.

Dans le cas d'une phase amorphe, le diffractogramme de rayons X est constitué d'une enveloppe large suivie d'oscillations atténuées.

Les diffractogrammes expérimentaux des rayons X sont traités avec le logiciel EVA qui utilise la base de données PDF Maint (Powder Diffraction File) dans laquelle les fiches de référence de phases connues JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) sont répertoriées et régulièrement mises à jour. A partir de la composition chimique et de la position des pics, l'identification des phases cristallines des dépôts est réalisée par superposition des diffractogrammes des structures connues avec les diffractogrammes expérimentaux. Les paramètres de maille sont déterminés par ajustement des pics théoriques avec les pics expérimentaux. Les dépôts présentent

souvent une texture, c'est-à-dire que les cristallites ont une orientation préférentielle qui dépend des conditions d'élaboration. L'orientation de la texture est liée à l'intensité relative des pics expérimentaux.

Un diffractomètre à compteur courbe (INEL) a été utilisé avec un rayonnement incident fixe et une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}(\text{Co}) = 0,178897$  nm. Il est équipé d'un porte-substrat tournant afin de diminuer les effets de texture. Les diffractogrammes des rayons X des dépôts ont été réalisés avec un angle d'incidence fixe de  $4^\circ$ . Afin de déterminer avec précision les paramètres cristallins des phases identifiées, les diffractogrammes ont été calibrés en utilisant une poudre de silicium standard (Si N°JCPDS : 01-027-1402). Un goniomètre à 4 cercles ( $2\theta$ ,  $\omega$ ,  $\chi$ ,  $\phi$ ) a également été utilisé ( $\lambda_{K\alpha}(\text{Co}) = 0,17889$  nm) afin de diminuer les effets de texture des dépôts. Un diffractomètre à compteur proportionnel  $\theta/2\theta$  (D500) avec une longueur d'onde  $\lambda_{K\alpha}(\text{Co}) = 0,178897$  nm et une géométrie Bragg-Brentano a également été utilisé pour sa précision. Cet appareillage adapté pour les poudres permet d'évaluer les textures des échantillons.

### *II.2.2.2 - Microscopies électroniques*

Les microscopes électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET), brièvement présentés ci-dessous, sont deux techniques complémentaires et très informatives sur la microstructure et la chimie des matériaux.

#### *II.2.2.2.1 - Microscopie électronique à balayage*

A une échelle micrométrique et partiellement nanométrique, le MEB contribue à la caractérisation structurale, morphologique et chimique des matériaux. Une sonde électronique balaye la surface du matériau. L'interaction du faisceau d'électrons émis par la sonde avec les atomes de l'échantillon se traduit par l'émission de signaux dont la détection est mise à profit pour obtenir des images et réaliser une analyse chimique (Cf. II.2.1.2.2 - mesure XEDS).

Le MEB utilisé est de type Philips XL 30S-FEG. Il est équipé d'une pointe à effet de champ FEG (Field Emission Gun) qui constitue une source d'électrons ponctuelle très intense et d'un détecteur TLD (Through the Lens Detector) prévu pour travailler à très faible distance de la surface de l'échantillon (3 mm) et dont l'utilisation correspond au mode Ultra Haute Résolution (UHR). Ce détecteur permet de collecter les électrons secondaires « vrais » provenant de l'extrême surface et ainsi d'obtenir des images à fort grandissement utilisées pour l'observation de la microstructure des dépôts. Des images en vue de dessus et des faciès de rupture en section transverse ont été réalisés. Pour obtenir une bonne qualité d'image, un pont conducteur entre le dépôt et la masse du MEB a été réalisé à l'aide d'un ruban adhésif en cuivre. Ce dernier permet aux électrons primaires de s'évacuer de la surface et donc d'éviter le phénomène de charges qui produit une image trop claire pour être exploitée. Les faciès de rupture ont été obtenus soit par rupture à l'azote liquide pour les dépôts réalisés sur des substrats métalliques, soit par réalisation d'une fracture avec une pointe diamantée pour ceux réalisés sur des substrats en verre.

*II.2.2.2 - Microscopie électronique en transmission*

Le MET permet d'observer les microstructures à une échelle beaucoup plus fine que le MEB, d'identifier les phases en présence, de mettre en évidence les défauts ou de déterminer les relations d'orientation par l'association de différents modes : fond clair, fond sombre, diffraction et microdiffraction électroniques, haute résolution, ... [61]-[64].

Deux microscopes électroniques en transmission ont été utilisés, de type Philips CM200 et Philips CM12. Ils se différencient par leur tension d'accélération, respectivement de 200 et 120 kV. Ils sont équipés d'un filament thermoélectronique LaB<sub>6</sub>. Le microscope CM200 est de plus équipé d'une caméra Gatan Multiscan permettant de travailler en temps réel et d'acquérir des images au format numérique. Le logiciel de traitement d'images est Digital Micrograph.

L'interprétation des clichés de diffraction, obtenus par la technique de diffraction des électrons en aire sélectionnée (SAED : Selected Area Electron Diffraction), est basée sur la formule classique ci-dessous qui relie la distance réticulaire  $d_{hkl}$  du cristal avec la distance  $D$  entre la tache transmise non déviée et la tache diffractée, la longueur de chambre  $L$  et la longueur d'onde relativiste des électrons  $\lambda$  :

$$d_{hkl} D = L \lambda = K$$

avec  $K$  la constante du microscope et  $\lambda = 0,00335$  nm pour 120 kV et 0,00251 nm pour 200 kV [61].

La distance  $D$  est mesurée sur le cliché de diffraction, ce qui permet de calculer la distance  $d_{hkl}$ .

Si la taille des grains est suffisamment importante pour ne sélectionner qu'un seul grain avec le diaphragme de sélection d'aire, il est alors possible d'obtenir des coupes monocristallines. Si l'échantillon est suffisamment épais, les lignes de Kikuchi peuvent également être observées. Ces lignes sont le résultat de l'interaction du cristal avec les électrons qui subissent deux événements consécutifs : un événement inélastique où l'électron perd de l'énergie et est dévié, puis un événement élastique de diffraction s'il est en position de Bragg. Le changement de direction suite au phénomène de diffraction donne soit un faisceau  $hkl$ , soit un faisceau  $\overline{hkl}$ , ce qui, étendu à 3 dimensions, correspond à des lignes. Celles-ci correspondent aux traces des plans cristallographiques et leurs croisements à des axes de zones (pôles). Par conséquent, en ne sélectionnant qu'un seul grain et en s'orientant avec les lignes de Kikuchi, il est possible de réaliser une série de clichés de diffraction et ainsi d'identifier des phases cristallines à l'aide d'un logiciel de cristallographie préalablement renseigné avec les caractéristiques cristallographiques (les paramètres de maille et le groupe d'espace relevés sur les fiches ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)).

Parallèlement à la technique de diffraction des électrons, il est possible d'observer la microstructure des matériaux en mode image. L'insertion d'un diaphragme de contraste (ou diaphragme objectif) permet de révéler différents contrastes en sélectionnant différentes parties du faisceau diffusé. Lorsque l'on sélectionne le faisceau transmis, on parle de contraste en champ clair. Les zones claires de l'image correspondent aux parties de l'échantillon qui diffusent peu et qui sont

hors condition de Bragg. Lorsque l'on sélectionne un faisceau diffracté, on parle de contraste en champ sombre. Les zones claires de l'image correspondent aux parties de l'échantillon qui diffusent beaucoup et qui sont en condition de Bragg du plan diffracté. Le contraste de l'image est également fonction de l'orientation cristallographique du cristal (contraste de diffraction), de la différence d'absorption entre deux phases (une zone sombre correspond à un Z moyen plus élevé), de la différence d'épaisseur ou de la présence de défauts.

Pour étudier par microscopie électronique la cristallisation thermique des matériaux amorphes et les transformations de phase *in situ* au microscope, une platine chauffante Philips de type PW 6592/00 a été utilisée. Ce porte-échantillon est équipé d'une résistance reliée à un thermocouple permettant d'atteindre une température maximale de 600°C. La vitesse de montée en température a été maintenue constante. Le cycle thermique est un cycle par palier de 50°C. Chaque palier a une durée de 15 minutes après lequel, si aucune transformation n'a été observée, la montée en température se poursuit. En revanche, si une transformation se produit, une trempe est aussitôt réalisée. Cette trempe est nécessaire car, à haute température, il y a une dérive de l'échantillon. Des clichés de diffraction et des images sont enregistrés à température ambiante, puis le cycle thermique est repris à la température où il a été interrompu.

### Méthodes de préparation des échantillons pour le MET (lames minces)

Pour que l'échantillon soit correctement imagé en transmission par des électrons, son épaisseur doit être typiquement inférieure à quelques centaines de nm. On parle alors de lame mince. L'amincissement d'un échantillon est une phase délicate car la méthode de préparation de l'échantillon ne doit pas être brutale pour ne pas endommager le matériau (défauts, amorphisation, ...). Le choix des techniques de préparation d'un échantillon dépend de la nature du matériau, de sa forme (matériau massif, film mince, ...) ainsi que des types d'analyses à effectuer. Parmi les différentes techniques de préparation des lames minces existantes, les trois méthodes suivantes ont été utilisées :

- l'amincissement ionique : pour les dépôts peu adhérents, il est possible de prélever des copeaux de taille suffisante et de les coller sur un anneau en cuivre pour ensuite les amincir par bombardement ionique (flux d'ions argon d'une tension variant de 3 à 5 kV). Ces lames sont extrêmement fragiles. L'amincisseur ionique utilisé est de type PIPS GATAN.

- le microclivage : pour les dépôts clivables (cas des dépôts sur verre), la formation d'une rayure sur la surface de l'échantillon avec une pointe diamantée provoque des éclats. Ces paillettes sont ensuite récupérées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone troué permettant ainsi une analyse chimique.

- l'amincissement par la méthode tripode (Figure II-13) : pour les dépôts non clivables et adhérent fortement au substrat en cuivre, il est nécessaire de réaliser des lames minces des échantillons par la méthode dite « du tripode » en biseau. Le schéma ci-dessous montre une lame de microscopie obtenue

avec cette méthode. L'angle de biseau  $\alpha$  est d'environ  $0,40^\circ$  et la zone mince observable au MET, qui a une surface moyenne de  $0,75 \mu\text{m}^2$ , se trouve à l'extrémité de la pointe. Nous observons donc le dépôt à sa surface et non à l'interface substrat-dépôt.

Le mode opératoire est le suivant. L'échantillon préalablement découpé (épaisseur du substrat plus celui du dépôt compris entre 100 et  $150 \mu\text{m}$ ) est monté sur le tripode où il est aminci en biseau avec des disques abrasifs diamantés posés sur une plaque en verre. Durant cette étape, l'épaisseur de l'échantillon est régulièrement contrôlée avec un microscope inversé et au fur et à mesure qu'elle diminue, la taille de grains de l'abrasif passe progressivement de 15 à  $1 \mu\text{m}$ . En dessous de  $3 \mu\text{m}$ , il y a un risque d'arrachement du bord de l'échantillon car le cuivre est un matériau mou. L'échantillon est alors récupéré puis collé sur un anneau en cuivre. Il est parfois nécessaire de faire suivre ce polissage par un amincissement ionique.

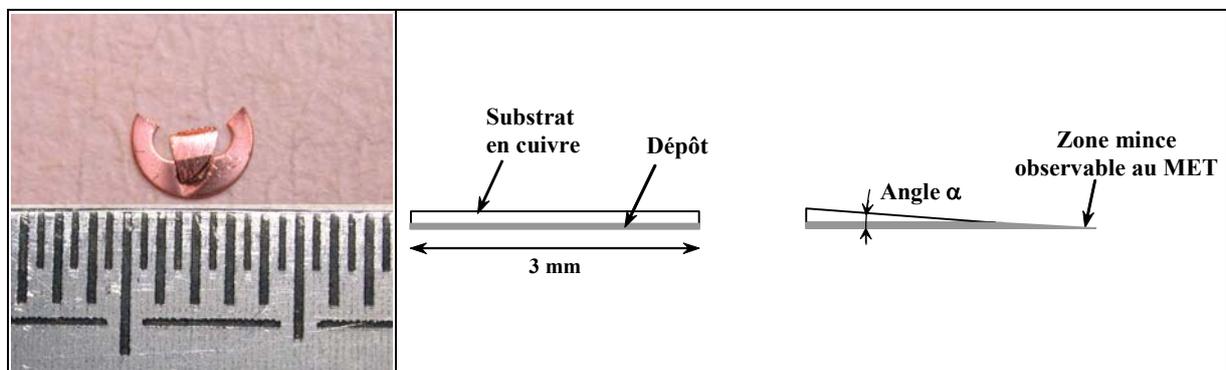


Figure II-13 : Photographie et schéma d'une lame de microscopie réalisée par la méthode tripode

Pour être tenu dans le porte-échantillon du microscope, le diamètre de l'échantillon doit être de 3 mm. Aussi, lorsqu'il est inférieur à cette dimension, l'échantillon est collé sur un disque de 3 mm de diamètre.

### II.2.2.3 - Spectroscopie de pertes d'énergie des électrons

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons permet une analyse élémentaire très localisée (les méthodes d'identification et de quantification des éléments sont présentées paragraphe II.2.1.3) et fournit des informations sur la structure électronique du solide (environnement atomique, liaisons chimiques), sur les propriétés électroniques et sur l'épaisseur de l'échantillon analysé [61], [60], [65].

### II.2.2.3.1 - Signification du signal reçu

La spectroscopie de pertes d'énergie des électrons est basée sur l'étude de la distribution en énergie des électrons qui ont subi une perte d'énergie lors de la traversée de l'échantillon. Le spectromètre reçoit un signal provenant des électrons issus du mécanisme de diffusion inélastique.

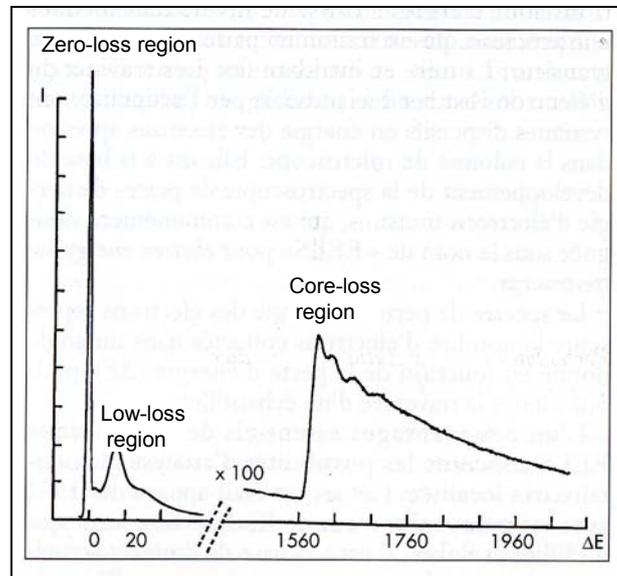


Figure II-14 : Spectre EEL (d'après [62])

Le spectre d'EEL se compose de trois domaines qui mettent en jeu des excitations électroniques différentes (Figure II-14) :

- région de perte nulle (zero-loss region) : cette région correspond aux électrons qui ont perdu très peu ou pas d'énergie. Le pic obtenu est appelé pic élastique. Il est intense et étroit et sa largeur à mi-hauteur détermine la résolution du système optique comprenant le microscope et le spectromètre lorsqu'il est mesuré sans objet.

- région de pertes proches ou pertes faibles (low-loss region) (inférieures à 100 eV) : les pertes faibles correspondent aux interactions inélastiques entre les électrons incidents et les électrons les moins liés, situés sur les couches externes des atomes. Deux types de processus peuvent être observés :

- un processus qui correspond à une excitation collective des électrons de valence du matériau (pic de plasmon).
- des processus individuels qui correspondent à des transitions interbandes (excitation des électrons de valence vers des états électroniques inoccupés de faible énergie au dessus du niveau de Fermi).

L'intensité de la zone des pertes faibles correspond à 90 % de la diffusion inélastique totale, ce qui permet de déterminer l'épaisseur des échantillons. Sans aucune connaissance sur la nature du matériau, le rapport  $t/\lambda$  peut être déterminé avec  $t$ , l'épaisseur du matériau et  $\lambda$ , le libre parcours moyen inélastique (inversement proportionnel à la section efficace), d'après la formule classique d'absorption,  $I_0 = I_t e^{-t/\lambda}$  où  $I_0$  et  $I_t$  correspondent respectivement à l'intensité élastique (perte nulle) et l'intensité totale (pertes proches + perte nulle) (Figure II-15).

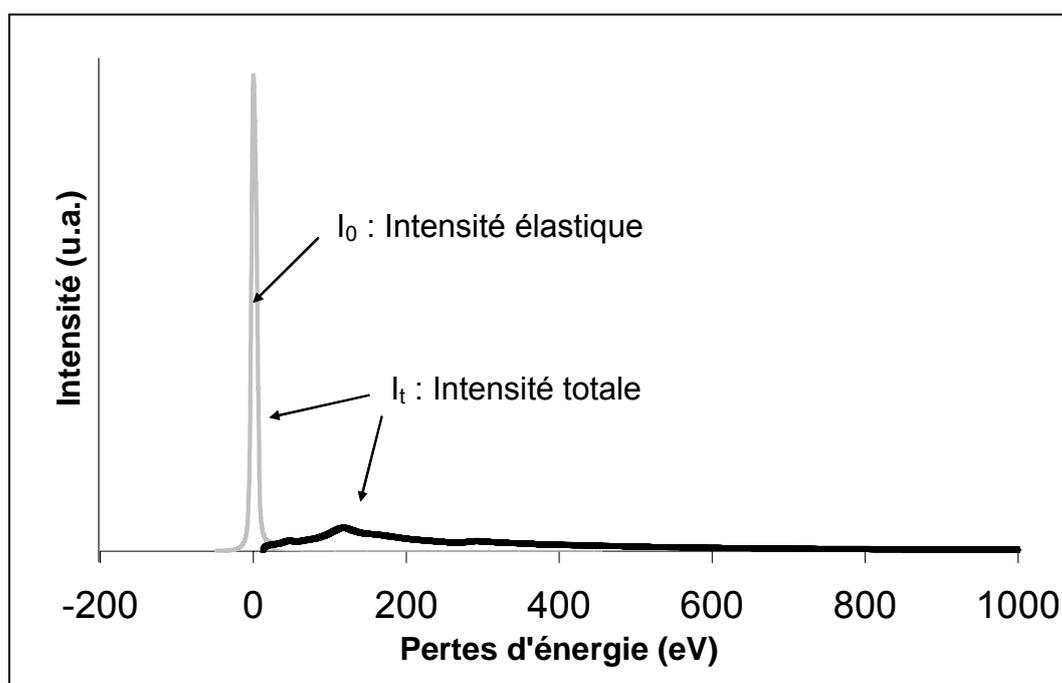


Figure II-15 : Spectre EEL dans la région de perte nulle et de pertes proches (inspiré de [60])

- région des pertes lointaines (core-loss region) ( $>100$  eV) : cette région comporte une série de seuils d'ionisation caractéristiques de la chimie du matériau. Les seuils correspondent à des transitions discrètes (transition des états de cœur vers le continuum). Par exemple, est représentée sur la Figure II-14 l'énergie de seuil K de l'aluminium se trouvant à 1560 eV, ce qui correspond à la transition monoélectronique du niveau 1s vers des niveaux situés au dessus du niveau de Fermi.

Des oscillations très complexes observées dans les 40 – 50 eV qui suivent le seuil d'ionisation sont appelées structures ELNES (Electron Energy-Loss Near Edge Structure). L'électron incident qui subit une perte d'énergie  $\Delta E$  lors d'un choc inélastique avec un atome dans un état solide interagit fortement avec les atomes environnants. Ces structures ELNES reflètent donc l'environnement atomique de l'atome qui vient de subir une excitation, on parle de sphère de première coordination (polyèdres de coordinations : octaèdres, tétraèdres, ...). Cette méthode de comparaison est souvent appelée « coordination fingerprint » [66]-[69]. Les structures ELNES sont gouvernées par la symétrie du polyèdre et du nombre d'électrons de valence. Les espèces iso-électroniques possèdent des structures ELNES identiques. Elles constituent donc une véritable empreinte d'un état chimique de l'atome central et peuvent être comparées avec des composés de référence de propriétés chimiques et structurales connues.

#### II.2.2.3.2 - Dispositif expérimental

Le MET Philips CM 200 est équipé d'un spectromètre de perte d'énergie PEELS (Parallel Electron Energy Loss Spectrometer) commercialisé par GATAN. Les spectres sont acquis à l'aide du logiciel GATAN EL/P version 2.1. Ce spectromètre, représenté Figure II-16, est situé sous la colonne du microscope.

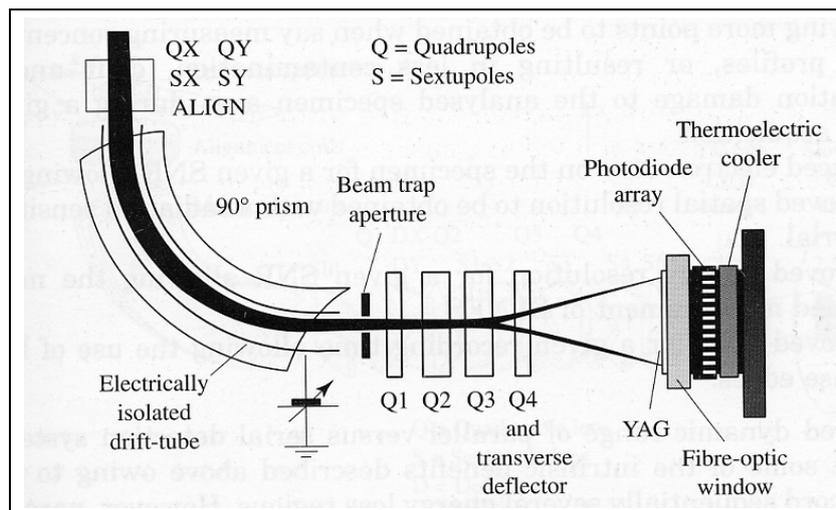


Figure II-16 : Spectromètre PEELS Gatan [65]

Les électrons ayant interagi avec l'échantillon sont dispersés en fonction de leur énergie dans un prisme magnétique à 90° à la sortie duquel un détecteur multicanal, constitué d'une barrette formée de 1024 photodiodes, enregistre simultanément tous les points du spectre, chaque diode étant interrogée périodiquement (temps d'intégration).

Selon la dispersion choisie (eV/canal), la fenêtre d'énergie du spectre est plus ou moins étendue. La modification de la dispersion des électrons s'effectue grâce à des lentilles quadripolaires (Q1, Q2, Q3, Q4) interposées entre le prisme et le détecteur. La dispersion peut varier de 0,05 à 2 eV par canal. L'étude des seuils d'ionisation nécessite que la fenêtre d'énergie soit située face à la barrette de photodiodes. Ceci est réalisé en appliquant une tension électrique à un tube placé à l'intérieur du prisme (drift tube). Tous les électrons subissent alors la même déviation et le spectre est translaté.

### II.2.2.3.3 - Procédure d'acquisition d'un spectre

L'acquisition a été réalisée en « mode diffraction », selon la terminologie utilisée en microscopie, car le cliché de diffraction est situé sur l'écran. Ce mode est également appelé « couplage image » (image coupling) car l'image se forme dans le plan objet du spectromètre (Figure II-17).

Les paramètres d'acquisition d'un spectre sont présentés Tableau II-5. L'aire de la zone analysée correspond à la taille du spot, soit environ 100 nm (donnée constructeur). Le semi angle de convergence  $\alpha$  définit la convergence du faisceau incident sur l'échantillon et le semi-angle de collection des électrons  $\beta$  correspond à l'angle selon lequel les électrons pénètrent dans le spectromètre.

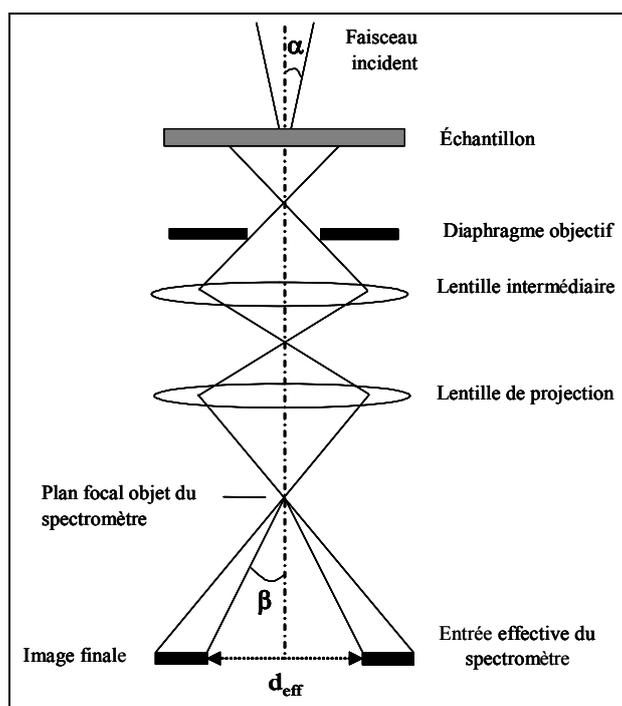


Figure II-17 : Schéma de principe représentant les semi-angles de convergence  $\alpha$  et de collection  $\beta$  (inspiré de [65])

Condition respectée	$t/\lambda < 0,5$
Longueur de caméra L	100 mm
Diaphragme d'entrée du spectromètre	2 mm
Taille du spot	100 nm
Semi-angle de collection $\beta$	6,5 mrad
Semi-angle de convergence $\alpha$	3,75 mrad
Temps d'acquisition/spectre	1 s

Tableau II-5 : Paramètres d'acquisition des spectres

La résolution, qui correspond à la largeur minimale à mi-hauteur du pic de perte nulle en énergie, est de 0,58 à 1 eV selon les conditions d'acquisition, et en particulier la désaturation du filament. Pour chaque analyse, deux types de spectre ont été enregistrés, tout d'abord un spectre global présentant tous les seuils présents (pour la quantification), puis un spectre par seuil en choisissant la dispersion la mieux adaptée. Par exemple, une dispersion de 0,1 eV/canal (de l'ordre de 0,098 eV/canal après calibration) a été utilisée pour les spectres ne contenant qu'un seul seuil et une dispersion de 0,5 eV/canal (0,498 eV/canal après calibration) pour les nitrures dont le spectre contient à la fois le seuil du fer et celui de l'azote. Les données sur la dispersion en énergie sont récapitulées Tableau II-6.

Dispersion (eV/canal)	Fenêtre en énergie (eV)	Seuil des éléments présents sur le spectre (valeur du drift en eV)	C K 284 eV	N K 401 eV	Fe L2L3 708-712 eV
~ 0,1	~ 100	Fe (700), N (390), C (280)	X	X	X
~ 0,5	~ 500	Fe-N (390)		X	X
~ 1	~ 1000	Fe-C (280) Fe-N-C (280)	X X	X	X X

Tableau II-6 : Valeur des données expérimentales : dispersion en énergie et énergie des différents seuils

### II.3 - Conclusion

Les principes et les techniques d'élaboration des matériaux utilisés au cours de cette étude ont été décrits dans ce chapitre, en particulier l'aménagement de la cible magnétique qui a permis la pulvérisation d'une cible de fer nécessaire à l'élaboration de carbures, de nitrures et de carbonitrures de fer par pulvérisation cathodique magnétron. La caractérisation chimique, structurale et microstructurale des dépôts, au niveau global et local, est réalisée par une approche multi-techniques. L'ensemble de ces techniques, complémentaires dans la détermination des caractéristiques des dépôts, a été présenté et les spécificités propres à chaque matériel utilisé ont été détaillées. La composition chimique des dépôts est déterminée par sonde ionique, par spectrométrie à sélection d'énergie des rayons X et par microsonde de Castaing. La structure et la microstructure sont déterminées par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons, par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage et par microscopie électronique en transmission.



---

## Chapitre III

---

### Etude générale des dépôts $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$

Ce chapitre présente les résultats de l'exploration des trois systèmes Fe-C, Fe-N et Fe-N-C afin de découvrir des matériaux à structure inédite. Pour étudier ces systèmes, nous avons dans un premier temps élaboré des carbures, des nitrures et des carbonitrures de fer dans un large domaine de composition. Ces dépôts  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$ , en fonction de la teneur en non-métaux x et y, ont été obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en mode triode, dans différentes atmosphères réactives Ar-N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> et en faisant varier les débits des gaz réactifs. Dans un deuxième temps, nous avons déterminé les compositions chimiques, les structures et les microstructures de ces dépôts à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

Après une présentation succincte des paramètres d'élaboration de ces dépôts, nous exposons, pour chacun des trois systèmes, tout d'abord les résultats des analyses chimiques et de la caractérisation structurale qui nous ont permis de déterminer la composition des dépôts et d'identifier les différentes phases en présence, puis les résultats des études réalisées au niveau local par microscopies électroniques et par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons, qui nous ont permis d'observer la microstructure de ces dépôts et d'étudier les signaux des pertes faibles et les signatures ELNES des différentes structures.

### III.1 - Elaboration des dépôts

Les dépôts  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  ont été élaborés par la pulvérisation de la cible métallique en fer (Figure II-10) en utilisant le dispositif triode. Ils ont été réalisés à très basse pression totale (0,2 à 0,5 Pa) en maintenant le débit d'argon constant à 30 sccm. Seuls les débits de gaz réactif ( $N_2$ - $CH_4$ ) évoluent, ce qui entraîne une variation de la pression totale ( $P_T$ ) dans l'enceinte ainsi qu'une variation des pressions partielles des différents gaz ( $P_{N_2}$ ,  $P_{CH_4}$ ). Tous les autres paramètres d'élaboration sont maintenus constants. Les dépôts sont formés sur des substrats en cuivre, préalablement polis et ayant subi un décapage *in situ*. Ils ne sont pas refroidis et la température de dépôt se situe aux environs de 100°C. Selon l'atmosphère gazeuse, trois systèmes sont obtenus :

- les systèmes binaires Fe-C et Fe-N, dont les composés respectifs  $Fe_{1-x}C_x$  et  $Fe_{1-x}N_x$  sont élaborés en faisant varier le débit de  $CH_4$  ou le débit de  $N_2$ ,
- le système ternaire Fe-N-C, dont les composés  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  sont élaborés en faisant varier soit le débit de  $CH_4$  en gardant un débit de  $N_2$  constant, soit le débit de  $N_2$  en gardant un débit de  $CH_4$  constant.

#### III.1.1 - Systèmes binaires : Fe-C et Fe-N

Pour chaque système, une série de dépôts a été réalisée en faisant varier le débit des gaz réactifs de 2,5 à 10 sccm pour le méthane ( $D_{CH_4}$ ) et de 0 à 40 sccm pour le diazote ( $D_{N_2}$ ). Dans le système Fe-C, avec  $y = 1$ , 4 dépôts de composition  $Fe_{1-x}C_x$  notés de  $A_C$  à  $D_C$  ont été obtenus alors que dans le système Fe-N, avec  $y = 0$ , 7 dépôts de composition  $Fe_{1-x}N_x$  notés de  $A_N$  à  $G_N$  ont été élaborés. Les paramètres d'élaboration de ces dépôts sont reportés dans le Tableau III-1.

Système Fe-C				Système Fe-N			
Label	$D_{CH_4}$ (sccm)	$P_T$ (Pa)	$D_{CH_4}/D_T$	Label	$D_{N_2}$ (sccm)	$P_T$ (Pa)	$D_{N_2}/D_T$
$A_C$	2,5	0,22	0,08	$A_N$	0	0,21	0
$B_C$	5	0,23	0,14	$B_N$	5	0,23	0,14
$C_C$	7,5	0,24	0,20	$C_N$	10	0,25	0,25
$D_C$	10	0,25	0,25	$D_N$	20	0,30	0,40
				$E_N$	25	0,33	0,45
				$F_N$	30	0,35	0,50
				$G_N$	40	0,49	0,57

Tableau III-1 : Paramètres d'élaboration des dépôts des systèmes Fe-C et Fe-N ( $D_{Ar} = 30$  sccm,  $D_{CH_4}$  : débit de méthane,  $D_{N_2}$  : débit de diazote,  $D_T$  : débit total,  $P_T$  : pression totale)

### III.1.2 - Système ternaire : Fe-N-C

Une série de dépôts a été réalisée en faisant varier le débit de méthane de 0 à 7,5 sccm tout en maintenant le débit de diazote à 25 sccm (dépôts  $A_{NC}$  à  $D_{NC}$ ) tandis que pour une deuxième série le débit de diazote varie de 20 à 30 sccm alors que le débit de méthane reste fixé à 2,5 sccm (dépôts  $E_{NC}$ ,  $B_{NC}$ ,  $F_{NC}$ ). Les paramètres d'élaboration de ces dépôts sont reportés dans le Tableau III-2.

Label	$D_{N_2}$ (sccm)	$D_{CH_4}$ (sccm)	$P_T$ (Pa)	$D_{N_2}/D_T$	$D_{CH_4}/D_T$
$A_{NC}$	25	0	0,33	0,45	0
$B_{NC}$	25	2,5	0,34	0,43	0,04
$C_{NC}$	25	5	0,35	0,42	0,08
$D_{NC}$	25	7,5	0,45	0,40	0,12
$E_{NC}$	20	2,5	0,31	0,38	0,05
$F_{NC}$	30	2,5	0,36	0,48	0,04

Tableau III-2 : Paramètres d'élaboration des dépôts du système Fe-N-C ( $D_{Ar} = 30$  sccm,  $D_{CH_4}$  : débit de méthane,  $D_{N_2}$  : débit de diazote,  $D_T$  : débit total,  $P_T$  : pression totale)

### III.2 - Caractérisation chimique et structurale des dépôts

Pour réaliser l'analyse chimique des dépôts, le recours à quatre techniques complémentaires a été nécessaire. Pour déterminer l'ensemble des éléments présents dans les dépôts, la spectroscopie XED a été utilisée. Cette technique permet d'acquérir un spectre de l'ensemble des éléments présents dans un échantillon et de doser chacun d'eux. Il est donc possible de détecter la présence d'éventuelles impuretés. Pour étudier l'homogénéité des dépôts en profondeur, il a été fait appel à la technique SNMS qui permet d'obtenir les profils des éléments en fonction de la profondeur des dépôts. Pour déterminer la composition au niveau local, la spectroscopie EEL a été utilisée. Un dosage des éléments présents dans les dépôts a également été effectué par microsonde de Castaing. Pour cette analyse, qui nécessite de connaître par avance les éléments à étudier, l'ensemble des éléments détectés préalablement par spectroscopie XED a été pris en compte.

Pour identifier les structures cristallines, la diffraction des rayons X et la diffraction des électrons ont été utilisées. Le diffractomètre de rayon X utilisé possède une source de Cobalt et l'angle d'incidence est fixe ( $4^\circ$ ). L'indexation des diffractogrammes des rayons X couplée à la connaissance de la composition chimique a permis l'identification des phases en présence dans les différents dépôts.

Afin d'observer la microstructure des composés  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  et de suivre son évolution en fonction des teneurs en non-métaux, une étude par imageries microscopiques a été réalisée : MET (champ clair, champ sombre) et MEB (mode UHR). Afin de discriminer les phases, la spectroscopie EEL en mode diffraction a été utilisée avec une dispersion d'environ 1 eV/canal. Les signatures ELNES des éléments des différentes phases obtenues sont ainsi relevées. Néanmoins, cette approche reste qualitative.

### III.2.1 - Système Fe-N

#### III.2.1.1 - Analyse chimique des dépôts

##### III.2.1.1.1 - Identification des éléments

La Figure III-1 montre, à titre d'exemple, le spectre XED du dépôt  $B_N$ . Les raies observées sont, dans l'ordre des énergies croissantes, la raie  $K\alpha$  de l'azote (N) à 0,37 keV, la raie  $K\alpha$  de l'oxygène (O) à 0,51 keV, les raies L et K du fer (Fe) aux énergies respectives 0,61-0,70 et 6,40-7,06 keV et la raie  $K\alpha$  du cuivre (Cu) à 8,04 keV. Aucun autre élément n'est observé. Le cuivre peut provenir du substrat ou du support de la cible. L'oxygène observé peut se trouver en surface (oxydation au contact de l'atmosphère normale) ou à l'intérieur des dépôts (insertion lors de l'élaboration). Tous les autres dépôts Fe-N comportent les mêmes éléments.

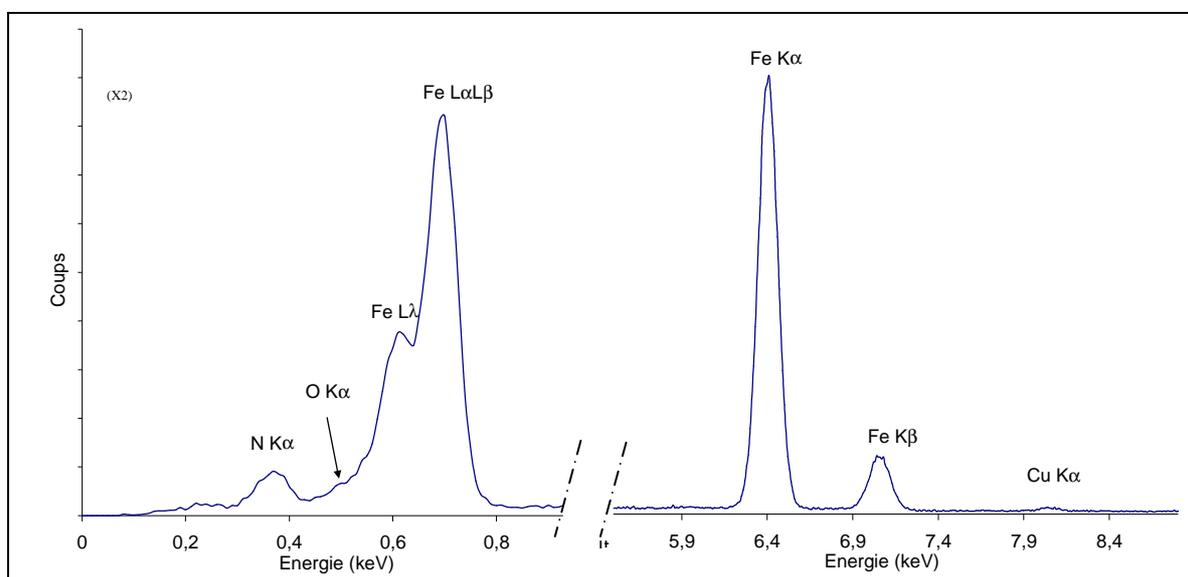


Figure III-1 : Spectre XED du dépôt  $B_N$  obtenu avec une tension d'accélération de 20 kV

Afin d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la composition chimique des différents dépôts, les spectres XED ont été superposés en les normalisant sur la raie  $L\alpha$  du fer. La Figure III-2 regroupe l'ensemble des spectres Fe-N des dépôts  $B_N$  à  $G_N$ . On observe que l'augmentation de la pression partielle du gaz réactif  $N_2$  dans l'enceinte d'élaboration correspond à une augmentation de la teneur en azote dans les dépôts. L'intensité du pic de l'oxygène observé à 0,51 keV est également plus élevée pour les dépôts riches en azote mais reste néanmoins très faible.

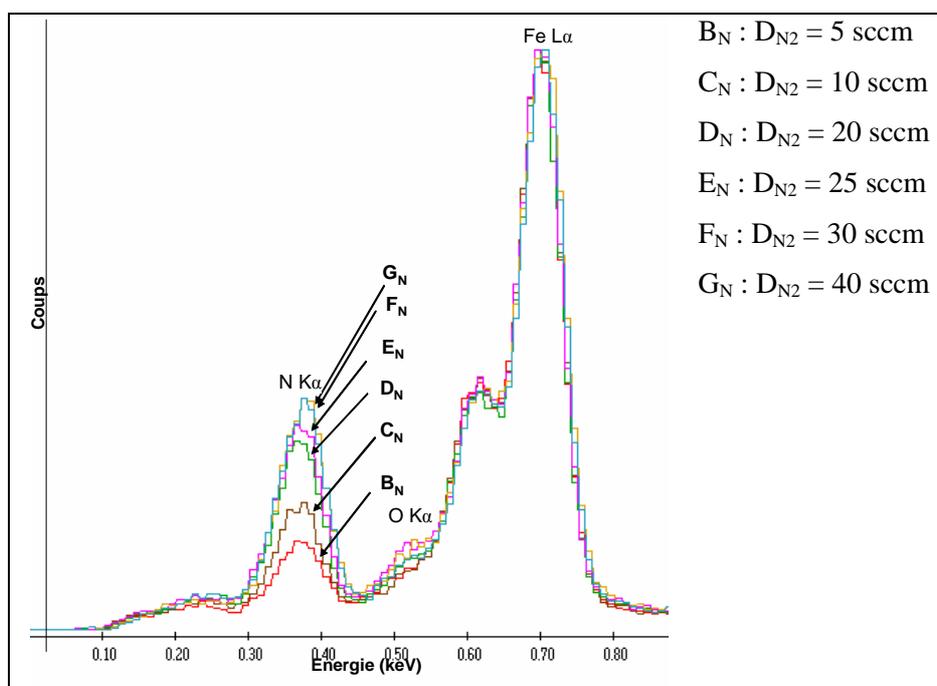


Figure III-2 : Superposition des spectres XED des dépôts  $B_N$  à  $G_N$  réalisés à 10 kV (fenêtre d'énergie de 0 à 1 keV)

### III.2.1.1.2 - Homogénéité des dépôts en profondeur

La Figure III-3 représente le profil de composition, obtenu par SNMS, du dépôt  $B_N$  à partir de la surface jusqu'au substrat en cuivre. Il montre que les teneurs en azote et en fer restent constantes sur toute l'épaisseur du dépôt avec une incertitude moyenne respective  $\Delta N/2 = 4,5\%$  at. et  $\Delta Fe/2 = 5\%$  at. On note également que l'oxygène est présent en faible quantité (inférieur à 1 % at.) et que l'absence de cuivre dans le dépôt signifie que le signal du cuivre observé avec les analyses XED provient du substrat. Ces caractéristiques se vérifient pour tous les dépôts Fe-N élaborés qui sont donc homogènes en épaisseur.

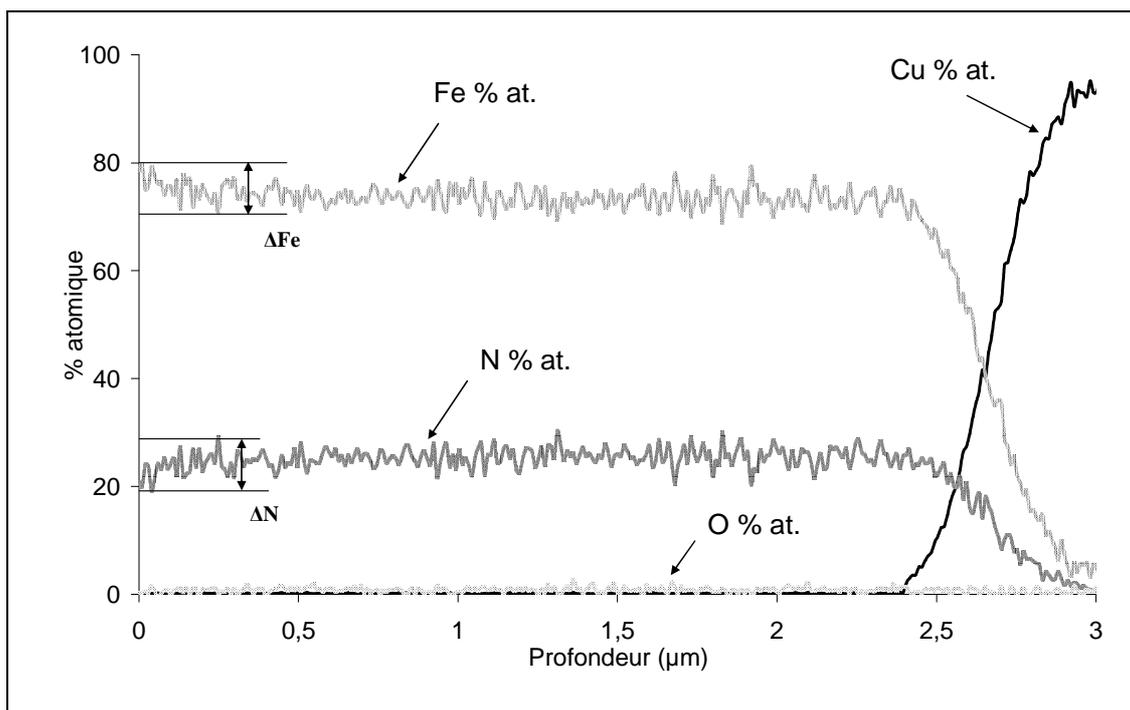


Figure III-3 : Profil des éléments du dépôt  $B_N$  en fonction de la profondeur par SNMS

## III.2.1.1.3 - Composition chimique locale

La Figure III-4 représente les spectres EEL des dépôts  $\text{A}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$  après soustraction du bruit de fond. Sur chaque spectre, les seuils de l'azote (raie K) à 401 eV (absent pour  $\text{A}_\text{N}$ ), de l'oxygène (raie K) à 532 eV et du fer (raies  $\text{L}_2$  et  $\text{L}_3$ ) à 708 et 721 eV sont présents. La superficie des zones analysées correspond à la taille de spot du faisceau d'électrons, soit environ 100 nm de diamètre. Ces spectres permettent de déterminer les rapports N/Fe et O/Fe, selon la procédure de quantification décrite II.2.1.3. La présence d'oxygène, environ 6 % at., provient probablement de la préparation de la lame mince (Cf. §II.2.2.2.2 - amincissement par tripode). Les teneurs en azote indiquées sur chaque spectre représentent, comme pour les autres éléments, une moyenne établie sur une dizaine de mesures. Les pourcentages atomiques que nous obtenons par dépôt sont du même ordre. Il est donc observé une homogénéité des dépôts au niveau local.

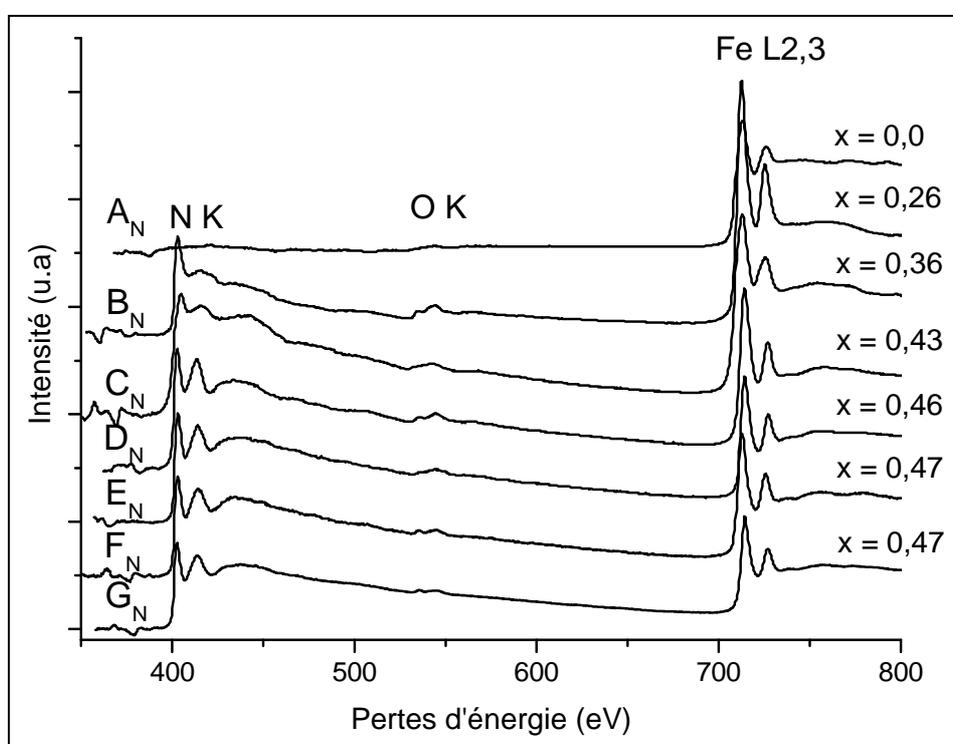


Figure III-4 : Evolution des spectres EEL des dépôts  $\text{A}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$  de composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  en fonction de la teneur en azote  $x$ , obtenus sur des zones respectant la condition  $t/\lambda < 0,5$  avec un semi-angle de collection  $\beta$  de 6,5 mrad

## III.2.1.1.4 - Dosage des éléments

Le dosage des dépôts par microsonde de Castaing a été réalisé en prenant en compte le fer, l'azote, l'oxygène et le cuivre qui sont les seuls éléments présents dans les dépôts Fe-N. Ces analyses montrent que les dépôts ne contiennent quasiment pas d'oxygène. Celui-ci n'est présent qu'à environ 1,3 % at. Afin de réaliser une étude comparative, les pourcentages atomiques d'azote, déterminés par microsonde de Castaing, SNMS, XEDS et EELS en fonction du débit du gaz réactif  $\text{N}_2$ , sont

représentés Figure III-5. Deux courbes XEDS ont été réalisées. La première, XEDS (1), représente les résultats obtenus en tenant compte de l'oxygène et la seconde, XEDS (2), sans en tenir compte. Ces deux courbes ont été réalisées car le pic d'oxygène a une faible intensité et il est partiellement recouvert par le pic du fer (Figure III-1), ce qui peut entraîner des erreurs de déconvolution et par conséquent un dosage erroné de l'oxygène.

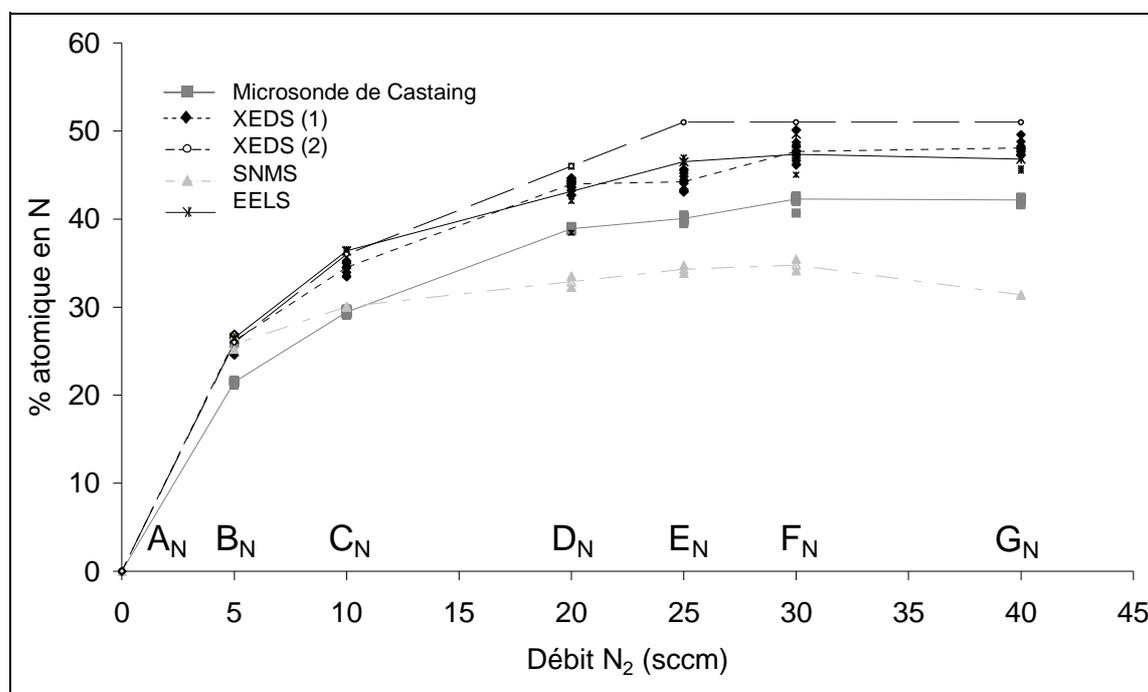


Figure III-5 : Evolutions du pourcentage atomique d'azote des dépôts  $Fe_{1-x}N_x$  en fonction du débit  $N_2$  introduit dans l'atmosphère obtenu par microsonde de Castaing, XEDS, SNMS et EELS

En première observation, il apparaît que les teneurs en azote obtenues dépendent de la pression partielle et que les courbes présentent un profil similaire.

Tout d'abord, du dépôt  $A_N$  au dépôt  $D_N$ , la teneur en azote dans les dépôts croît avec l'augmentation du débit de diazote. On note une augmentation de 20 à 25 % at. quand le débit de diazote passe de 0 à 5 sccm et une augmentation d'environ 20 % at. lorsque le débit de diazote passe de 5 à 20 sccm. Ensuite, à partir d'un débit d'environ 20 sccm (dépôt  $D_N$ ), la teneur en azote dans les dépôts n'augmente plus et reste pratiquement constante. Ainsi, le transfert de l'azote dans les dépôts ne se fait plus et il se produit une saturation des dépôts en cet élément.

Bien que les courbes présentent des tendances semblables, nous notons que les valeurs données par XEDS et EELS, qui sont très proches, sont supérieures de 5 % at. aux valeurs obtenues par microsonde de Castaing et que ces dernières sont, du moins pour des valeurs élevées d'azote, supérieures à celles déterminées par SNMS de 5 à 10 % at.

Le sous-dosage de l'azote par SNMS est probablement dû aux standards utilisés car ils contiennent des teneurs en azote faibles et sont, par conséquent, peu adaptés pour doser des dépôts avec des teneurs

élevées de cet élément. Ainsi, pour des teneurs en azote faibles ( $< 10$  scem), les résultats donnés par cette méthode sont en accord avec ceux des autres analyses mais divergent lorsque la teneur en azote augmente. Des témoins avec des teneurs en azote plus importantes sont nécessaires pour déterminer une courbe d'étalonnage et ainsi remonter aux coefficients d'ionisation de cet élément.

Pour des teneurs en azote faibles, hormis pour la microsonde de Castaing, toutes les méthodes d'analyse donnent approximativement les mêmes valeurs, par exemple, environ 26 % at. pour le dépôt  $B_N$ . En faisant abstraction, pour les teneurs plus élevées en azote, de la méthode SNMS qui, comme nous l'avons démontré, ne peut être retenue dans ce cas, il ressort que la microsonde de Castaing donne, sur l'ensemble des dépôts, des dosages en azote toujours nettement inférieurs aux autres méthodes, au minimum de 5 % at. et jusqu'à 10 % at. pour les écarts les plus grands. Or, la microsonde de Castaing ne révèle aucune trace de cuivre et donne une teneur en oxygène très faible, de l'ordre de 1,3 % at. Les teneurs en azote qu'elle fournit semblent beaucoup trop faibles en regard des autres résultats, notamment ceux obtenus par diffraction des rayons X (présentés dans le paragraphe suivant), pour qu'elle soit retenue. Les courbes XEDS (1) et EELS sont sensiblement analogues. Cette concordance s'explique par la prise en compte, pour ces deux techniques d'analyse, d'une teneur en oxygène identique bien que sur-dosée, environ 5 % at., due, pour la première, à une erreur de déconvolution sur le pic d'oxygène et pour la seconde, à la préparation de la lame mince. La courbe XEDS (2) est obtenue sans tenir compte de l'oxygène alors que celui-ci n'est pas totalement absent des dépôts. Cependant sa teneur est faible et bien que nous n'avons pu la doser avec exactitude, elle est très inférieure au 5 % at. donnée par les analyses XEDS (1) et EELS. Aussi, ce sont les valeurs de la courbe XEDS (2) qui ont été retenues pour doser les éléments.

### *III.2.1.2 - Caractérisation structurale*

La Figure III-6 représente les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $Fe_{1-x}N_x$  de  $A_N$  à  $G_N$ . La composition  $Fe_{1-x}N_x$  de chaque dépôt, obtenue par spectroscopie XEDS (2) est indiquée. Le Tableau III-3 présente les distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes.

En première observation, nous notons que les dépôts  $Fe_{1-x}N_x$  obtenus sont tous cristallisés mais avec une évolution de la largeur des pics de diffraction qui traduit des tailles de grains différentes. D'après la relation de Scherrer, la largeur des pics à mi-hauteur est inversement proportionnelle à la taille des cristallites. Ainsi, le diffractogramme du dépôt  $C_N$  présente des pics très fins révélateurs d'une microstructure bien cristallisée, avec une taille de grains importante. Les diffractogrammes des dépôts  $A_N$  et  $B_N$  présentent des pics moins fins que ceux du dépôt  $C_N$  et les diffractogrammes des dépôts  $D_N$ ,  $E_N$ ,  $F_N$  et  $G_N$ , riches en azote, présentent, quant à eux, des pics très larges révélateurs d'une diminution de la taille des grains.

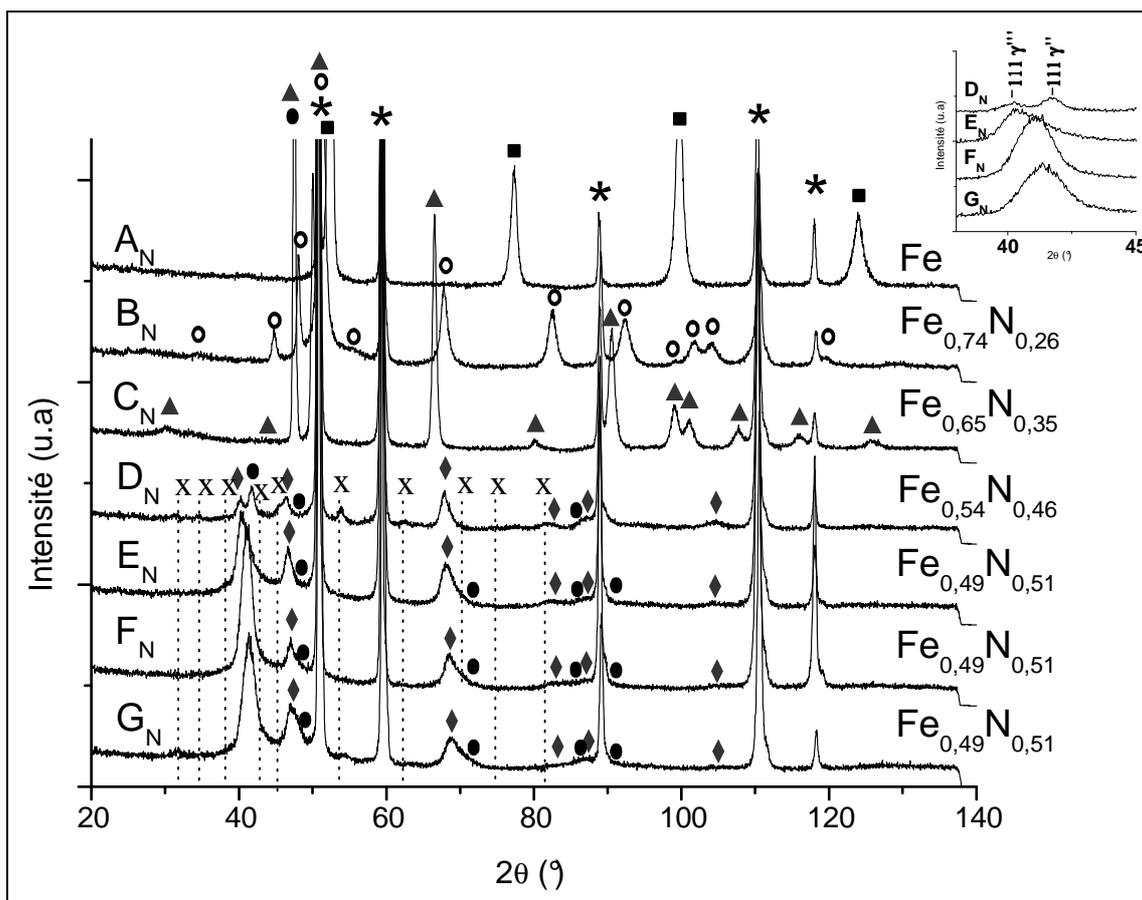


Figure III-6 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts de composition  $Fe_{1-x}N_x$ :  $A_N$  -  $G_N$  (\* : substrat en cuivre, ■  $\alpha$ -Fe, o :  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ , ▲ :  $\zeta$ - $Fe_2N$ , ● :  $\gamma'$ -FeN, ◆ :  $\gamma''$ -FeN, X : phase non identifiée). L'insert montre les pics de diffraction de  $\gamma'$ -FeN {111} et de  $\gamma''$ -FeN {111} pour les dépôts  $D_N$  à  $G_N$ .

Dépôt $A_N$		$\alpha$ -Fe JCPDS 03-065-4899		Dépôt $B_N$		$\epsilon$ - $Fe_3N$ JCPDS 01-083-0878		Dépôt $C_N$		$\zeta$ - $Fe_2N$ JCPDS 01-086-1025	
$2\theta$ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)	$2\theta$ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)	$2\theta$ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)
				25,0	0,413	0,407	100	30,2	0,344	0,346	110
				34,4	0,302	0,298	101				
				44,8	0,235	0,235	110	43,6	0,241	0,242	002
				48,1	0,219	0,219	002	47,5	0,222	0,222	200
50,7	0,209	0,203	110	50,0	0,212	0,212	121	50,0	0,212	0,212	121
77,4	0,143	0,143	200	55,4	0,192	0,193	102	66,5	0,163	0,163	221
				67,8	0,160	0,160	112	80,1	0,139	0,139	023
				82,5	0,136	0,136	300				
				90,0	0,126	0,126	212	90,6	0,126	0,126	321
				92,4	0,124	0,124	113	99,1	0,118	0,118	223
				99,2	0,117	0,117	220	101,1	0,116	0,116	142
				101,6	0,115	0,115	302	108,0	0,111	0,111	400
				104,0	0,114	0,113	221				
				109,4	0,110	0,109	004				

Dépôt $D_N$		Dépôt $E_N$		Dépôt $F_N$		Dépôt $G_N$		$\gamma''$ -FeN JCPDS 01-088-2153		$\gamma'''$ -FeN		Phase X
$2\theta$ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)							
25,6	0,404	23,0	0,449	23,0	0,449	23,0	0,449					x
31,3	0,332	26,5	0,391			31,6	0,329					x
34,5	0,301					34,8	0,299					x
37,8	0,276	38,0	0,275									x
40,2	0,260	40,2	0,260							0,260	111	
41,8	0,251	42,1	0,249	41,1(l)	0,255	41,38 (l)	0,253	0,249	111			
43,1	0,244	43,1	0,244	43,3	0,243							x
45,4	0,232	45,5	0,232	46,0	0,230	46,0	0,230					x
46,4	0,227	46,5	0,226	47,1	0,224	47,1	0,224			0,225	200	
49,5	0,214	49,5	0,214	48,2	0,220	48,2	0,220					
53,9	0,197			49,5	0,214	49,5	0,214	0,215	200			
57,5	0,186			54,4	0,196	54,6	0,195					x
62,4	0,173			62,3	0,173							x
64,5	0,168			63,1	0,171	62,9	0,171					x
67,9	0,160	67,9	0,160	68,3	0,159	68,8	0,158			0,159	220	
70,0	0,156	69,7	0,157	69,6	0,157							x
		71,7	0,153	71,0	0,154	71,0	0,154	0,152	220			
74,8	0,147											x
75,6	0,146					76,2	0,145					x
76,7	0,144											x
81,8	0,137											x
82,5	0,136	82,0	0,136	83,7	0,134	82,7	0,135			0,136	311	
		86,1	0,131	86,0	0,131	86,6	0,130	0,130	311			
87,0	0,130	87,3	0,130	87,0	0,130	87,7	0,129			0,130	222	
		90,7	0,126	90,6	0,126	90,1	0,126	0,124	222			
94,3	0,122					95,4	0,121					x
103,6	0,114											x
104,7	0,113	104,2	0,113	104,4	0,113	105,3	0,112			0,113	400	

Tableau III-3 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $A_N$  à  $G_N$  avec celles des phases  $\alpha$ -Fe,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N,  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N,  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN [25] (l : large)

Le diffractogramme du dépôt  $A_N$  présente des pics correspondant à la phase  $\alpha$  du fer (fiche JCPDS 03-065-4899).

L'indexation des diffractogrammes des dépôts  $B_N$  et  $C_N$  révèle respectivement la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N (fiche JCPDS 01-083-0878) de structure hexagonale avec les paramètres cristallins  $a = 0,470$  nm et  $c = 0,438$  nm et la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N (fiche JCPDS 01-086-1025) de structure orthorhombique avec les paramètres de maille  $a = 0,444$  nm,  $b = 0,554$  nm et  $c = 0,482$  nm. Sur le diffractogramme du dépôt  $B_N$ , on observe, en plus des pics discrets de la phase cristalline  $\epsilon$ , un large pic autour d'un angle  $2\theta$  de  $55^\circ$  qui permet d'envisager la présence d'une phase amorphe ou d'une phase mal cristallisée. Or, la diffraction des électrons en condition SAED (Figure III-7) présente des anneaux ponctués dont l'indexation confirme la présence de la phase hexagonale  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N tandis que la phase amorphe n'est pas observée dans la zone analysée.

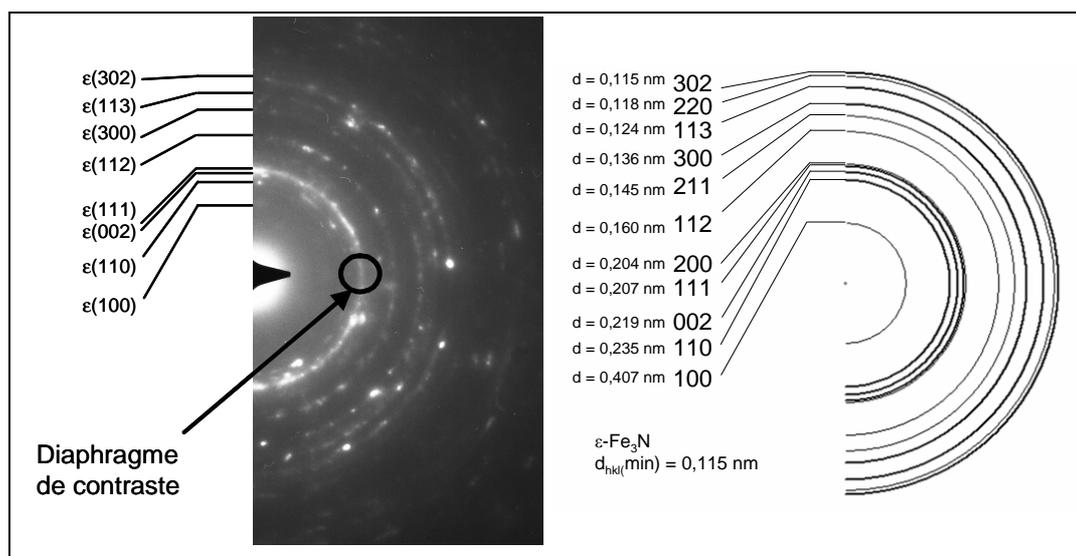


Figure III-7 : Cliché de diffraction des électrons du dépôt  $\text{B}_\text{N}$  et cliché de diffraction calculé pour la phase  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$

Le diffractogramme du dépôt  $\text{D}_\text{N}$  présente des pics caractéristiques des phases cubiques faces centrées  $\gamma''\text{-FeN}$  (fiche JCPDS 01-088-2153) et  $\gamma'''\text{-FeN}$  [25] avec les paramètres de maille respectifs  $a = 0,435 \text{ nm}$  et  $a = 0,450 \text{ nm}$  ainsi que des pics ne correspondant à aucune phase répertoriée. Ces pics que nous n'avons pas pu assigner à une phase connue sont repérés par la lettre X. Ils correspondent à une nouvelle phase dans le système Fe-N désignée par la suite phase X et dont l'étude et la caractérisation sont présentées au chapitre IV. Lors d'une récente étude du système Fe-N, des pics inconnus ont été observés dans des dépôts multiphasés élaborés par sputtering et contenant les phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  et la phase orthorhombique  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  [32]. Cependant, nous ne pouvons savoir si ces pics correspondent à ceux que nous avons observés car les distances interréticulaires ne sont pas répertoriées dans l'article.

Les diffractogrammes des dépôts  $\text{E}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$ , pour lesquels la teneur en azote est élevée, environ 50 % at., et reste constante malgré l'augmentation du débit de diazote dans l'atmosphère, présentent les pics correspondant aux phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  et ceux correspondant à la phase X.

Du dépôt  $\text{D}_\text{N}$  au dépôt  $\text{G}_\text{N}$ , les proportions entre les phases  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  évoluent. La Figure III-8 présente les diffractogrammes des dépôts  $\text{D}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$  obtenus à l'aide d'un goniomètre 4 cercles, où les effets de texture sont atténués. En se limitant au domaine angulaire  $35\text{-}45^\circ$ , où sont représentés les pics correspondant aux plans  $\{111\}$  des phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$ , nous constatons que :

- de  $\text{E}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$ , les pics de diffraction se décalent, sur l'axe  $2\theta$ , vers des valeurs d'angles élevées. Ainsi, l'augmentation de la pression partielle de diazote favoriserait la phase  $\gamma''\text{-FeN}$  au détriment des phases  $\gamma'''\text{-FeN}$  et X.

- de  $\text{D}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$ , les pics s'élargissent, ce qui indique que la taille des grains diminue.

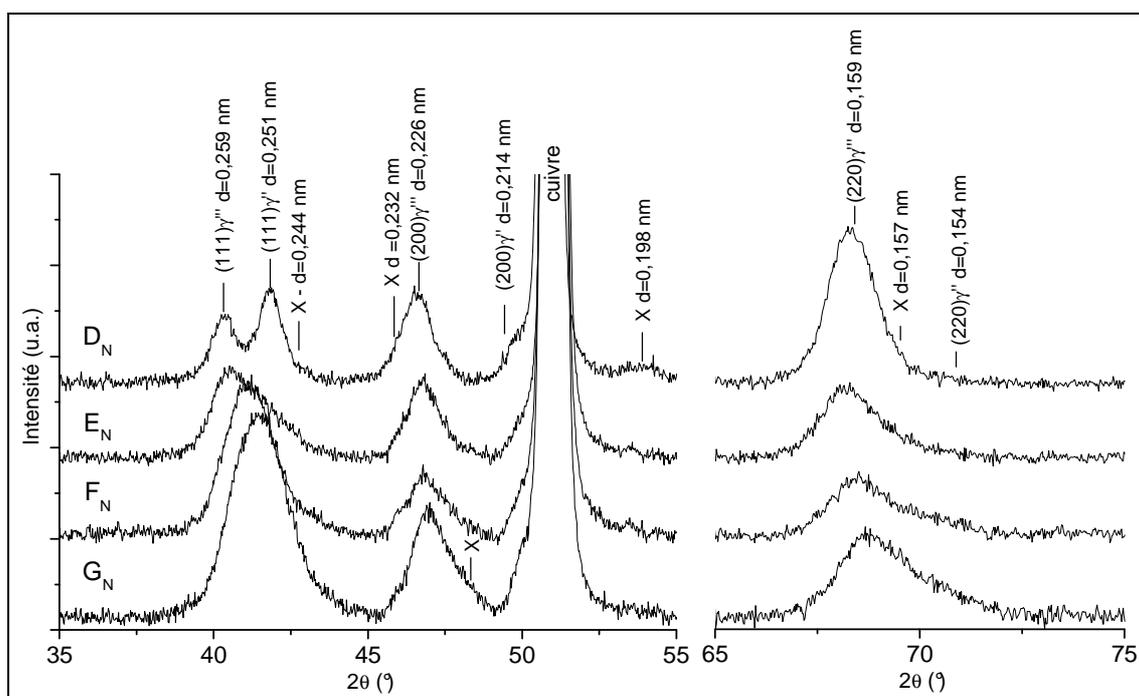


Figure III-8 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts de  $D_N$  à  $G_N$  réalisés avec un goniomètre « 4 cercles » (13 scans avec  $\chi$  variant de 0 à 45° et avec rotation de l'échantillon)

Les clichés de diffraction électronique en condition SAED des dépôts  $D_N$  à  $G_N$  (Figure III-9) représentent des anneaux bien définis. Cependant, du fait que les deux nitrures cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  ont des paramètres de maille proches, respectivement 0,431 nm et 0,450 nm, leurs anneaux respectifs peuvent parfois se superposer. C'est le cas des anneaux correspondant aux plans  $\{311\}$  de la phase  $\gamma''$  et aux plans  $\{222\}$  de la phase  $\gamma'''$  ainsi que le montre la Figure III-9-e qui représente les clichés d'anneaux calculés de  $\gamma''$  et  $\gamma'''$ . En s'éloignant du centre, les anneaux correspondant à une même famille de plan devraient théoriquement se distancer. Cependant en raison de la discontinuité et de la largeur des anneaux, il est difficile d'observer une évolution entre les phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  en se basant seulement sur les clichés obtenus par diffraction des électrons.

Le cliché de diffraction du dépôt  $D_N$  révèle des anneaux très fins et ponctuels permettant de les assigner aux phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  et à la phase X. Les clichés de diffraction des dépôts  $E_N$ ,  $F_N$  et  $G_N$  révèlent principalement les anneaux correspondant aux phases cubiques ainsi que quelques anneaux de la phase X avec des distances interréticulaires égales à 0,198 nm, 0,234 nm et 0,334 nm. Du dépôt  $D_N$  au dépôt  $G_N$ , les anneaux correspondant aux plans  $\{111\}$  des phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  ( $d_{hkl} \sim 0,260-0,250$  nm) deviennent de plus en plus intenses tandis que les anneaux correspondant aux plans  $\{220\}$  des phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  ( $d_{hkl} \sim 0,159-0,154$  nm) s'estompent.

Les diffractogrammes des rayons X présentés Figure III-8 sont en accord avec ces résultats. Ils montrent les pics de diffraction correspondant aux plans  $\{220\}$  des phases cubiques des dépôts  $D_N$  à  $G_N$  dans le domaine angulaire 65-75°. Du dépôt  $D_N$  au dépôt  $G_N$ , l'intensité du pic de diffraction de la phase  $\gamma'''$  à 68° ( $d_{hkl} = 0,159$  nm) diminue et le pic de la phase  $\gamma''$  à 71° ( $d_{hkl} = 0,154$  nm) n'est détectable que pour le dépôt  $G_N$  et avec une intensité qui reste néanmoins faible.

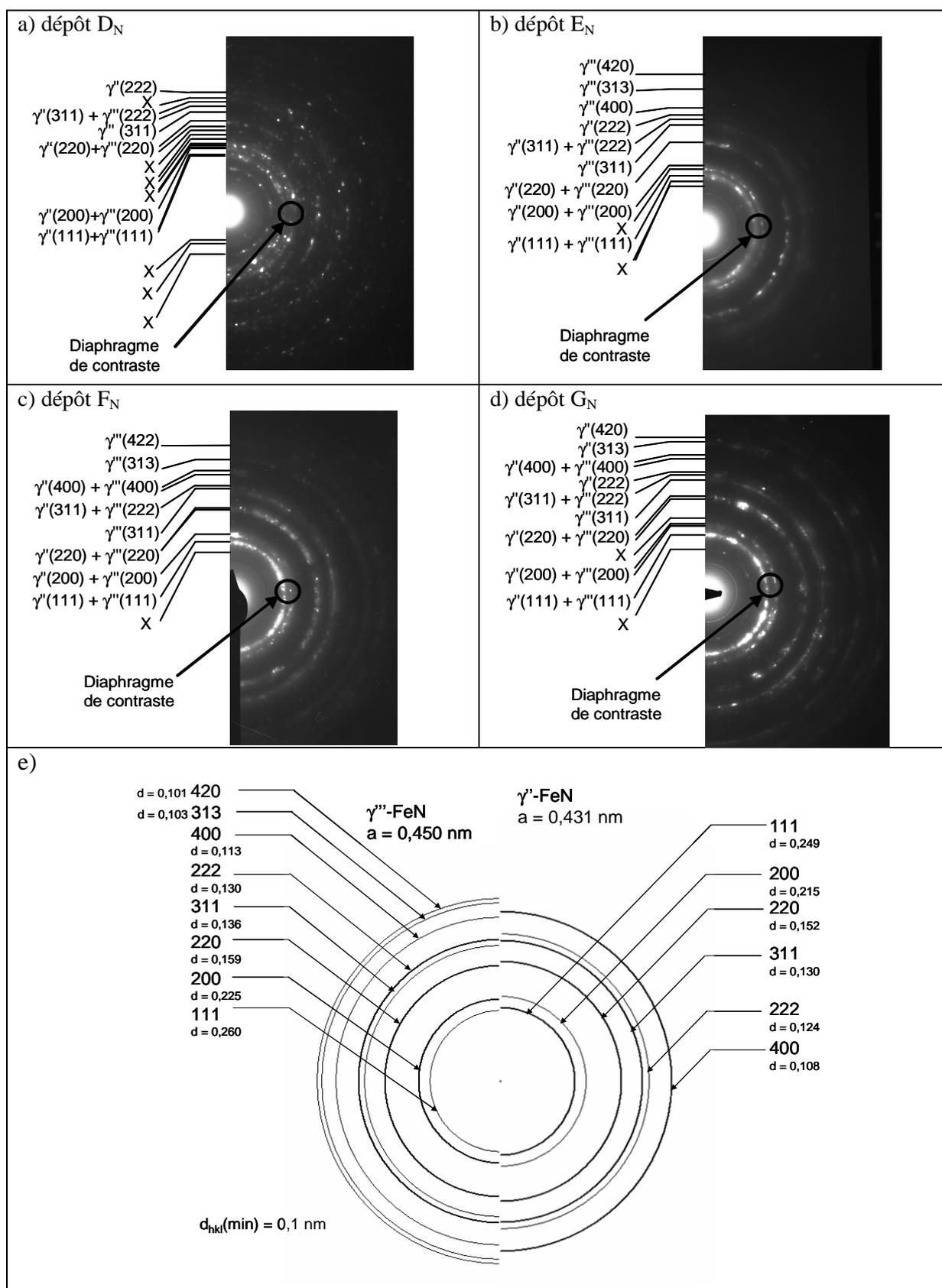


Figure III-9 : Clichés de diffraction des électrons des dépôts  $D_N$  à  $G_N$  (a à d) et clichés de diffraction calculés (e) pour les nitrures cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  ( $F\bar{4}3m$  ; a = 0,431 nm) et  $\gamma'''\text{-FeN}$  ( $Fm\bar{3}m$  ; a = 0,450 nm). La distance réticulaire  $d_{hkl}$  minimale est de 0,1 nm.

### III.2.1.3 - Observation de la microstructure

La Figure III-10 représente les micrographies MET des dépôts  $Fe_{1-x}N_x$  de  $B_N$  à  $G_N$ . Les images MET en champ clair sont réalisées en sélectionnant le faisceau transmis à l'aide d'un diaphragme de contraste et les images en champ sombre sont réalisées en sélectionnant certains faisceaux diffractés. Cette sélection est schématisée par un cercle sur les clichés de diffraction des dépôts  $B_N$ ,  $D_N$ ,  $E_N$ ,  $F_N$  et  $G_N$  (Figure III-7 et Figure III-9).

La microstructure du nitrure orthorhombique  $\zeta$  observée dans le dépôt  $C_N$  est différente de celle du nitrure hexagonal  $\epsilon$  observé dans le dépôt  $B_N$ . Les images en champ clair et en champ sombre du dépôt  $B_N$  montrent que celui-ci a une microstructure complexe avec des grains de 100 nm tandis que celles du dépôt  $C_N$  révèlent des grains de taille d'environ 500 nm.

Les images des dépôts  $D_N$  à  $G_N$ , riches en azote, révèlent une microstructure contenant des cristallites dont la taille est d'environ 20 à 50 nm. Du dépôt  $D_N$  au dépôt  $G_N$ , la taille des cristallites semble diminuer lorsque le débit de diazote dans l'atmosphère augmente alors que la teneur en azote dans les dépôts reste sensiblement constante.

L'évolution de la microstructure dans les dépôts  $Fe_{1-x}N_x$  dépend de la valeur de  $x$  et donc des phases en présence. Les différentes phases obtenues possèdent des microstructures différentes et ces observations sont en accord avec l'évolution de la largeur des pics de diffraction observée sur les diffractogrammes des rayons X.

Les fractures en sens travers du dépôt  $C_N$ , caractérisé par une faible teneur en azote ( $x = 0,35$ ) et constitué de la phase  $\zeta$ , et du dépôt  $G_N$ , caractérisé par une teneur en azote élevée ( $x = 0,51$ ) et contenant les phases  $\gamma''$ ,  $\gamma'''$  et X, sont présentées Figure III-11. Le dépôt  $C_N$ , dont la taille des grains est d'environ 500 nm, présente une microstructure compacte tandis que le dépôt  $G_N$  présente une microstructure plutôt colonnaire et des grains dont la taille est comprise entre 20 et 50 nm. L'augmentation de la pression partielle de diazote entraîne donc une diminution de la taille des grains et une croissance colonnaire.

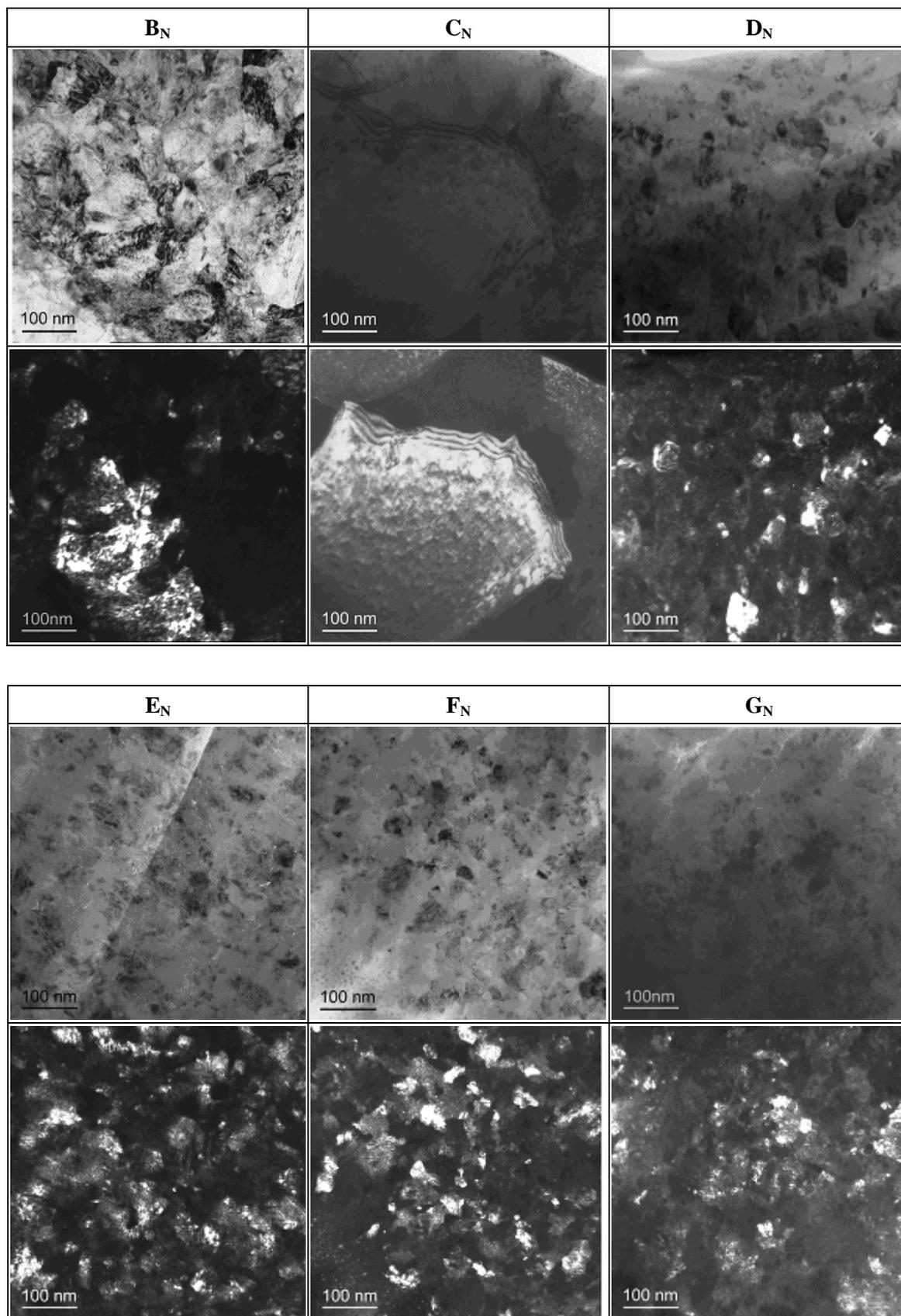
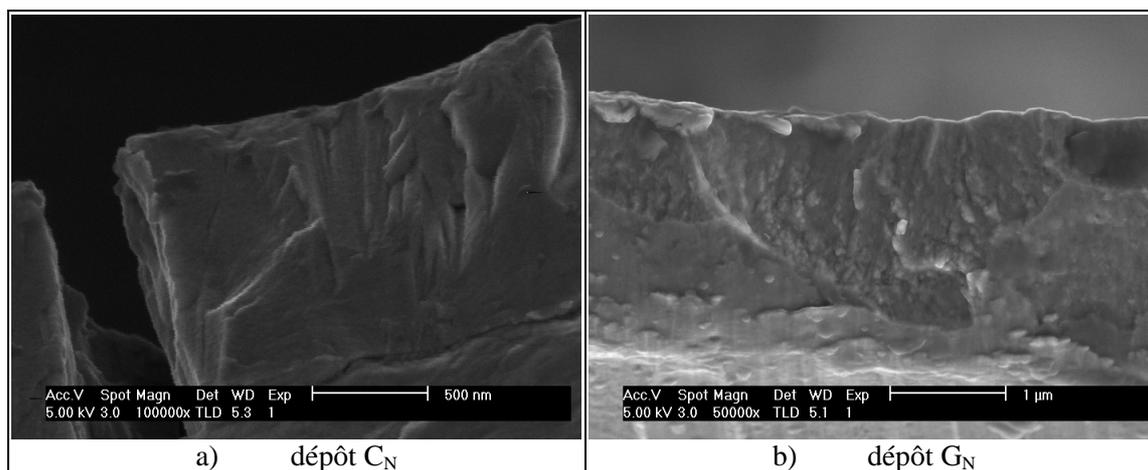


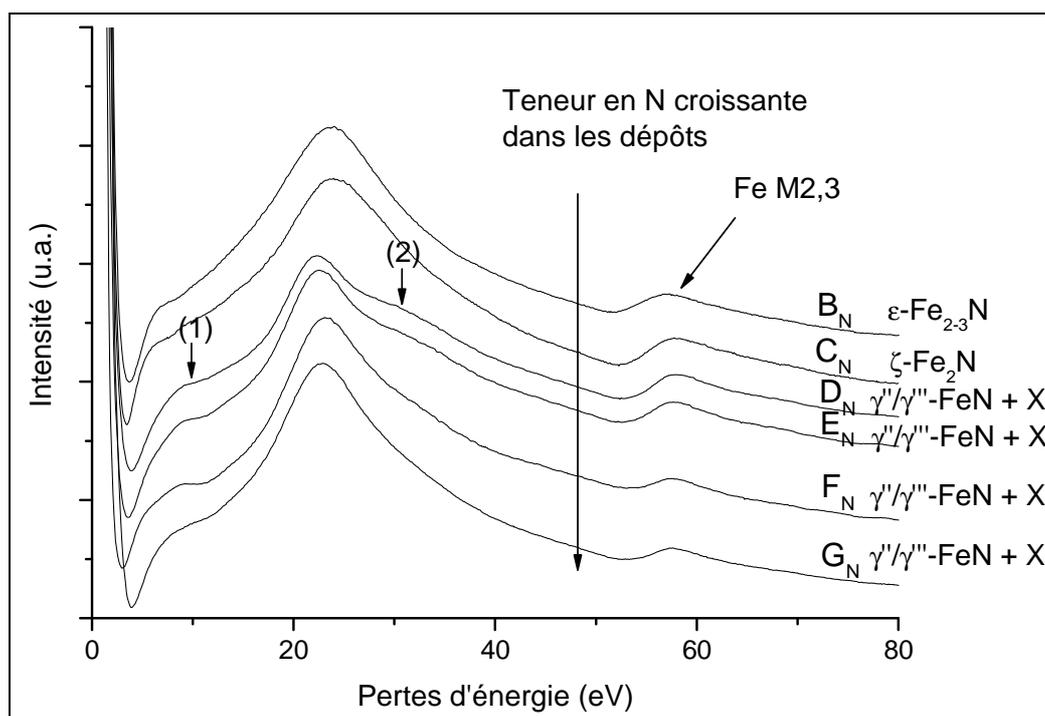
Figure III-10 : Micrographies MET des dépôts  $Fe_{1-x}N_x$  de  $B_N$  à  $G_N$ , images en champ clair et en champ sombre


 Figure III-11 : Micrographie MEB des dépôts  $\text{C}_N$  et  $\text{G}_N$ 

### III.2.1.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons

La Figure III-12 représente les spectres de pertes faibles après une procédure de déconvolution des dépôts  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  de  $\text{B}_N$  à  $\text{G}_N$ . Sur chaque courbe sont annotés les résultats de la caractérisation obtenus par diffraction.

Sur tous les spectres est observée la transition électronique du fer M2,3 correspondant à une transition d'électrons des niveaux  $3p_{1/2}, 3/2$  vers un niveau situé au dessus du niveau de Fermi. Pour les dépôts  $\text{B}_N$  et  $\text{C}_N$ , les pertes faibles sont constituées d'un pic large centré respectivement à 24,1 eV et à 23,7 eV qui correspond à l'excitation des plasmons de volume. Pour les dépôts  $\text{D}_N$  à  $\text{G}_N$ , les pertes faibles sont constituées d'un pic large centré de 22,3 à 23,5 eV qui correspond à l'excitation des plasmons de volume et de deux caractéristiques (épaulements), l'une située à 9,5 eV et notée (1) et l'autre à 32 eV notée (2) qui pourraient correspondre à des transitions interbandes.


 Figure III-12 : Evolution dans les spectres EEL des pertes faibles des dépôts de composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$ :  $\text{B}_N$  à  $\text{G}_N$

La Figure III-13 montre l'évolution du seuil de l'azote (raie K) après soustraction du bruit de fond selon la loi  $Ae^{-r}$  des dépôts  $B_N$  à  $G_N$ . Sur chaque courbe sont annotés les résultats de la caractérisation obtenus par diffraction.

Les structures ELNES évoluent en fonction de la teneur en azote dans le dépôt. Il existe une différence notable entre les phases orthorhombique et hexagonale de teneur plus faible en azote (dépôts  $B_N$  à  $C_N$ ) et les phases riches en azote, où les phases cubiques et la phase X sont présentes (dépôts  $D_N$  à  $G_N$ ). Les structures ELNES peuvent être globalement séparées en 3 composantes notées (a), (b) et (c). Pour le dépôt  $B_N$ , le spectre est composé d'un pic intense (a) qui est suivi par une bosse peu prononcée. Pour le dépôt  $C_N$ , il apparaît, à la base du pic (a), une caractéristique supplémentaire (a'). Pour les dépôts riches en azote, soit  $x \sim 0,50$  (dépôts  $D_N$  à  $G_N$ ), les pics (a), (b) et (c) sont nettement séparés et les pics (a) et (b) sont intenses. Le pic (b) est large et, du dépôt  $D_N$  au dépôt  $G_N$ , où nous avons noté par diffraction des rayons X que la proportion de la phase  $\gamma''$  augmente par rapport à celle de la phase  $\gamma'''$ , son maximum se décale vers les valeurs élevées en énergie. Nous notons la présence d'une composante (b') supplémentaire pour le dépôt  $E_N$ .

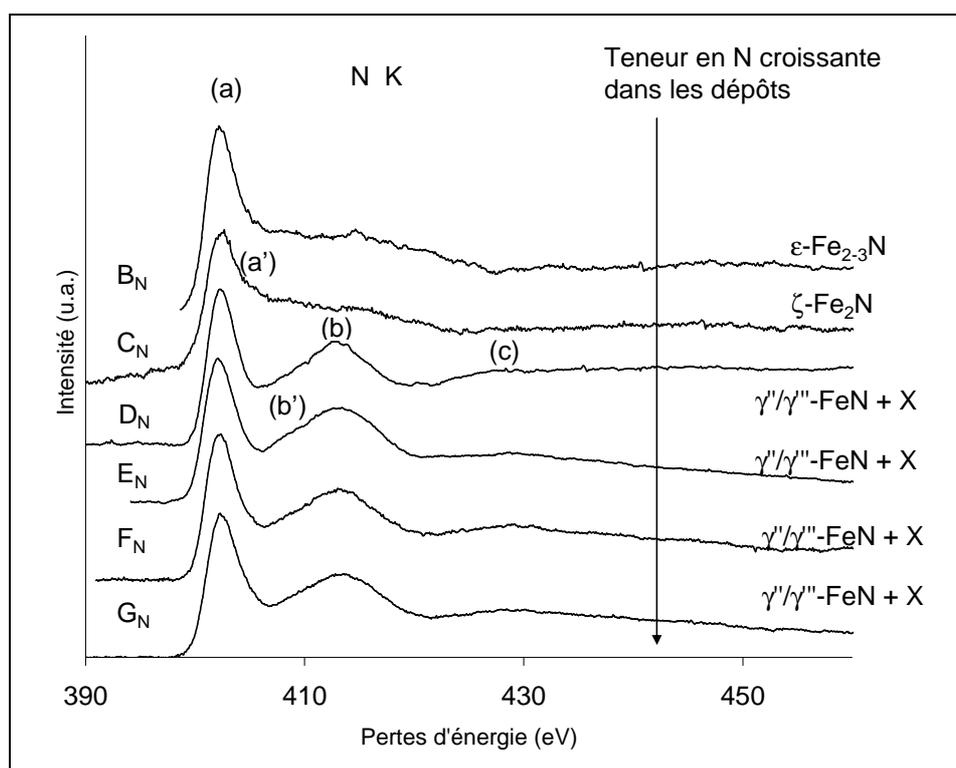


Figure III-13 : Evolution dans les spectres EEL des structures ELNES du seuil de l'azote K des dépôts de composition  $Fe_{1-x}N_x$  :  $B_N$  à  $G_N$

Cette étude comparative a permis de relever les différences de signatures ELNES entre les phases pauvres en azote (phases hexagonale et orthorhombique) pour lesquelles l'azote se trouve en site octaédrique et celles qui sont riches en azote (phases cubiques et phase X). Si la position de l'azote dans  $\gamma''$ -FeN correspond aux sites tétraédriques de la maille, l'arrangement des atomes d'azote n'est en revanche pas connu pour la phase X et reste ambigu pour la phase  $\gamma'''$ -FeN (octaédrique si la structure est de type NaCl ou tétraédrique si elle est de type ZnS).

### III.2.1.5 - Bilan des résultats de caractérisation

Le Tableau III-4 récapitule, pour chaque dépôt, les teneurs en fer et en azote, les phases observées ainsi que la microstructure. Les analyses chimiques ont montré que les dépôts  $B_N$  à  $G_N$  ont été obtenus dans un large domaine de composition, environ 26 à 51 % at. en azote. L'étude structurale révèle qu'ils sont tous cristallisés et qu'en augmentant le débit de diazote, ils contiennent successivement les phases  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ ,  $\zeta$ - $Fe_2N$  et un mélange  $\gamma''$ - $FeN$  et  $\gamma'''$ - $FeN$ . La proportion de la phase  $\gamma''$ - $FeN$  par rapport à la phase  $\gamma'''$ - $FeN$  augmente avec la pression partielle de diazote. Pour des teneurs élevées en azote ( $x > 0,35$ ), des pics qui ne correspondent pas à une phase connue ont été observés. Ils ont été assignés à une phase notée X. Cette phase est observée surtout dans le dépôt  $D_N$ . L'observation de la microstructure montre une tendance à la diminution de la taille de grains avec l'augmentation de la pression partielle de diazote, ce qui est confirmé par l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction des rayons X.

Dépôts	$B_N$	$C_N$	$D_N$	$E_N$	$F_N$	$G_N$
Composition obtenue par XEDS	$Fe_{0,74}N_{0,26}$	$Fe_{0,65}N_{0,35}$	$Fe_{0,54}N_{0,46}$	$Fe_{0,49}N_{0,51}$	$Fe_{0,49}N_{0,51}$	$Fe_{0,49}N_{0,51}$
Phases observées par DRX	$\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$	$\zeta$ - $Fe_2N$	$\gamma''$ - $FeN$ $\gamma'''$ - $FeN$ X			
Taille des grains	100 nm	500 nm	50 nm	20 nm	20 nm	20 nm

Tableau III-4 : Résultats de la caractérisation des dépôts  $Fe_{1-x}N_x$  :  $B_N$  à  $G_N$

## III.2.2 - Système Fe-C

### III.2.2.1 - Analyse chimique des dépôts

#### III.2.2.1.1 - Identification des éléments

La Figure III-14 montre, à titre d'exemple, le spectre XED du dépôt  $B_C$ . Nous observons la raie  $K\alpha$  du carbone (C) à 0,25 keV, la raie  $K\alpha$  de l'oxygène à 0,51 keV, les raies L et K du fer aux énergies respectives 0,61-0,70 et 6,40-7,06 keV et la raie  $K\alpha$  du cuivre à 8,04 keV. Aucun autre élément n'est observé. Comme pour les dépôts Fe-N, le cuivre peut provenir du substrat ou du support de la cible et l'oxygène observé peut se trouver en surface par oxydation au contact de l'atmosphère normale ou à l'intérieur des dépôts par insertion lors de l'élaboration. Tous les autres dépôts Fe-C comportent les mêmes éléments.

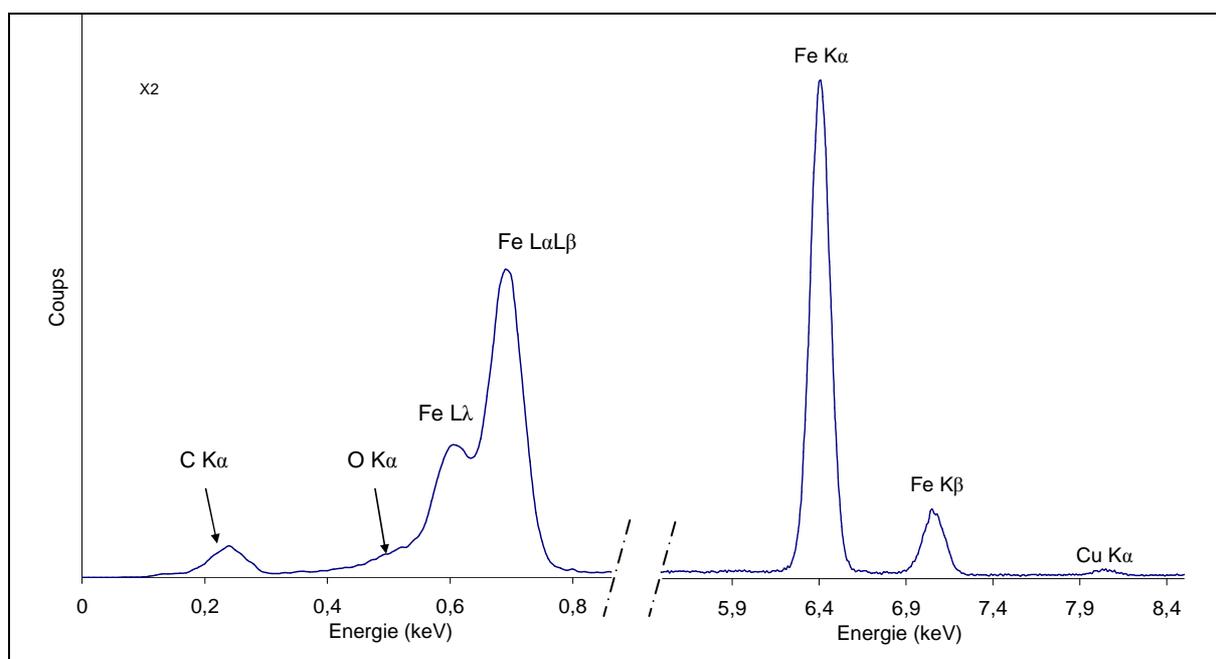


Figure III-14 : Spectre XED du dépôt  $B_C$  obtenu avec une tension d'accélération de 20 kV (dans une fenêtre d'énergie de 0 à 9 keV)

Afin d'étudier l'influence des paramètres d'élaboration sur la composition chimique des dépôts Fe-C, les spectres XED ont été superposés en les normalisant sur la raie  $L\alpha$  du fer. La Figure III-15 regroupe l'ensemble des spectres des dépôts Fe-C. On observe que la teneur en carbone augmente avec la pression partielle du gaz réactif  $CH_4$ . Pour les dépôts  $A_C$ ,  $B_C$  et  $C_C$ , le pic d'oxygène est de faible intensité. Il est en revanche nettement visible pour le dépôt  $D_C$ .

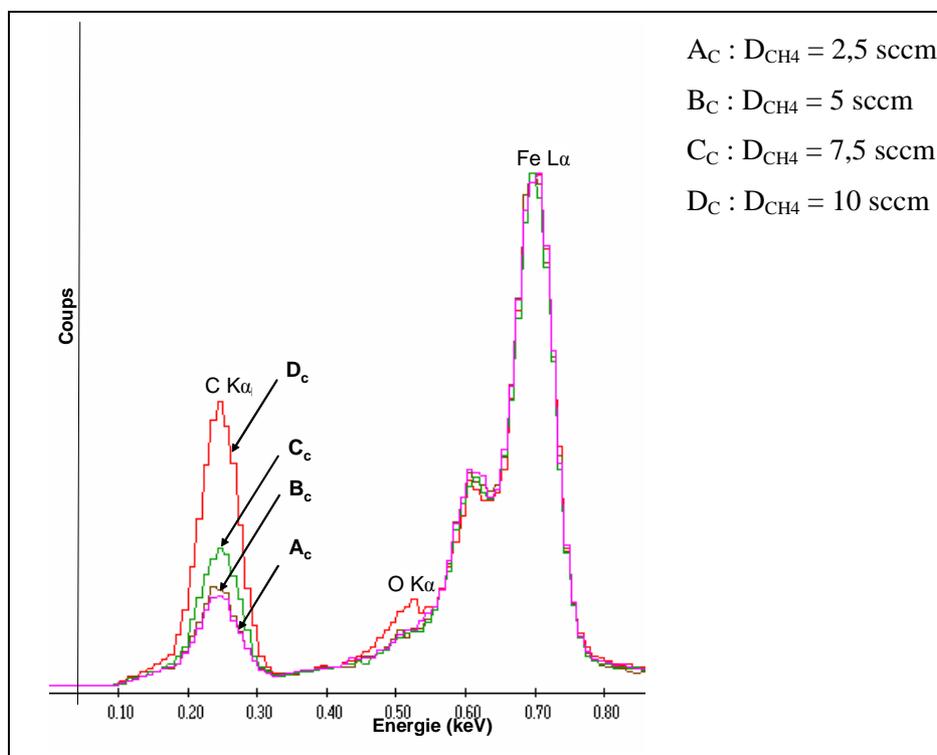


Figure III-15 : Superposition des spectres XED des dépôts  $A_C$  à  $D_C$  réalisés à 10 kV (fenêtre d'énergie de 0 à 1 keV)

## III.2.2.1.2 - Homogénéité des dépôts en profondeur

La Figure III-16 représente le profil de composition obtenu par SNMS, des éléments du dépôt  $B_C$  à partir de la surface jusqu'au substrat en cuivre. Elle montre que les teneurs en carbone, avec une incertitude  $\Delta C/2 \sim 3,5\%$  at. et les teneurs en fer, avec une incertitude  $\Delta Fe/2 \sim 5\%$  at., restent constantes sur toute l'épaisseur du dépôt. On notera également une faible teneur en oxygène et l'absence de cuivre dans le dépôt. Ces caractéristiques sont vérifiées pour tous les dépôts Fe-C élaborés. En prenant en compte la barre d'incertitude, les dépôts peuvent être considérés homogènes en composition dans toute l'épaisseur.

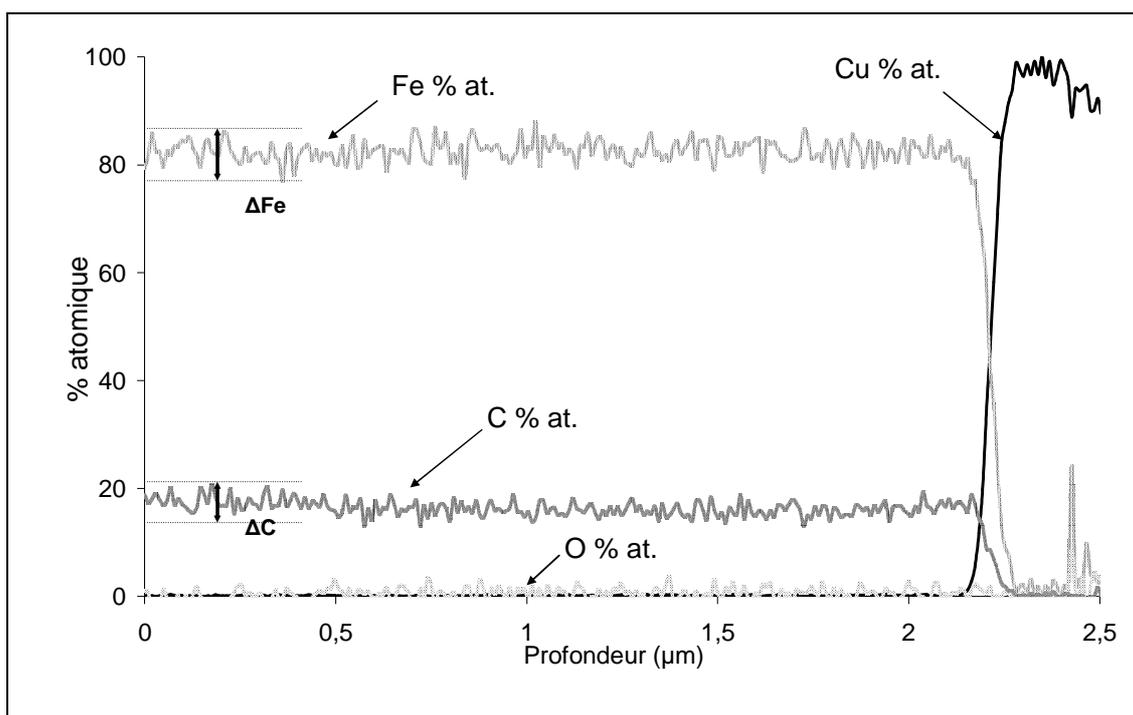


Figure III-16 : Profil des éléments du dépôt  $B_C$  en fonction de la profondeur par SNMS

## III.2.2.1.3 - Composition chimique locale

La Figure III-17 représente les pourcentages atomiques en carbone déterminés par EELS sur différentes zones pour chaque dépôt. On observe que ceux-ci peuvent varier jusqu'à 20 % at. pour un même dépôt et que cet écart tend à se réduire lorsque la teneur en carbone augmente. Ainsi, pour le dépôt  $D_C$ , l'écart entre les valeurs extrêmes est du même ordre que celui observé avec les méthodes d'analyses chimiques globales. Il est néanmoins difficile de donner une tendance et de se fier à la composition chimique locale pour déterminer la composition des dépôts, du moins lorsque ceux-ci ont une faible teneur en carbone. Il est possible que les dépôts  $Fe_{1-x}C_x$  ne soient pas homogènes au niveau local. Ce résultat peut également provenir d'un artefact dû à une contamination au carbone sous le faisceau d'électrons.

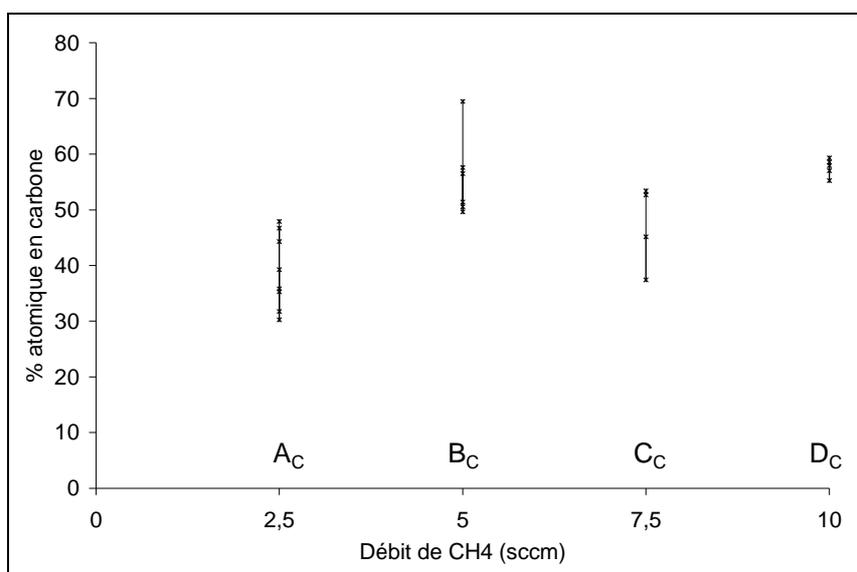


Figure III-17 : Evolution du pourcentage atomique de carbone en fonction du débit CH<sub>4</sub> introduit dans l'atmosphère obtenu par EELS

#### III.2.2.1.4 - Dosage des éléments

Le dosage des éléments par microsonde de Castaing a été réalisé en prenant en compte l'ensemble des éléments révélés par analyse XEDS, à savoir le fer, le carbone, l'oxygène et le cuivre. La teneur en oxygène est d'environ 0,02 % at., ce qui est beaucoup plus faible que celle des dépôts Fe-N (1,3 % at.).

La Figure III-18 représente le pourcentage atomique de carbone en fonction du débit de méthane, déterminé par la microsonde de Castaing, SNMS et XEDS. Les teneurs obtenues par EELS sont également représentées sans toutefois donner une courbe de tendance. Deux analyses XEDS ont été réalisées. La première, notée XEDS (1), tient compte de la teneur en oxygène alors que la seconde, notée XEDS (2), n'en tient pas compte.

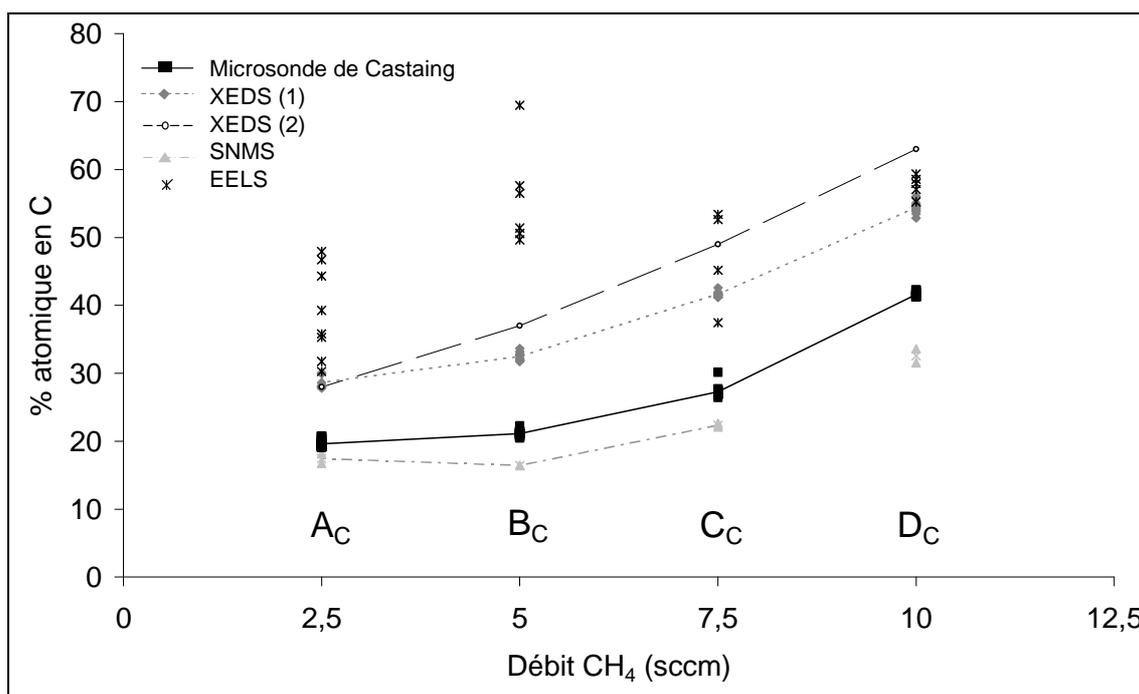


Figure III-18 : Evolutions du pourcentage atomique de carbone en fonction du débit de CH<sub>4</sub> introduit dans l'atmosphère obtenu par microsonde de Castaing, XEDS, SNMS et EELS

En première observation, on note que le taux d'enrichissement en carbone des dépôts ( $\Delta C/\Delta D_{\text{CH}_4}$ ) croît avec l'augmentation du débit de méthane, contrairement à celui de l'azote qui stagne à partir d'un débit de diazote de 20 sccm. Cette augmentation de la teneur en carbone dans les dépôts provient de l'augmentation dans l'atmosphère de la pression partielle de méthane qui entraîne une augmentation de la dissociation du méthane et donc de la réactivité près du substrat mais aussi de la déposition de carbone sur la surface de la cible dont la pulvérisation contribue à l'enrichissement du dépôt en cet élément.

Les valeurs obtenues par SNMS sont les plus faibles. Ce sous-dosage, par rapport aux valeurs données par les autres techniques, peut être expliqué, comme pour le système Fe-N, par les standards utilisés qui contiennent des teneurs en carbone faibles et ne sont donc pas adaptés pour doser les dépôts. Les résultats donnés par cette méthode ne peuvent donc être retenus. Une série d'échantillons connus avec des teneurs en carbone plus importantes permettrait de déterminer les coefficients d'ionisation de cet élément.

Les valeurs obtenues par microsonde de Castaing sont nettement inférieures aux valeurs fournies par les analyses XEDS et EELS. L'écart minimal avec ces courbes, qui est d'environ 7 % at. pour les faibles teneurs en carbone, s'accroît avec l'augmentation de la teneur en carbone jusqu'à atteindre approximativement 15 % at. Cet écart est plus important que celui relevé avec le dosage de l'azote dans les dépôts Fe-N. Les teneurs en carbone déterminées par la microsonde ne sont que légèrement supérieures à celles déterminées par SNMS. L'écart, ici, n'est plus que d'environ 3 % at. pour les faibles teneurs en carbone et il ne dépasse pas les 10 % at. pour les teneurs les plus élevées. La sonde de Castaing donne donc des valeurs trop proches de celles fournies par SNMS et trop éloignées des valeurs données par les autres techniques pour être prise en compte.

La spectrométrie EEL donne des pourcentages atomiques en carbone élevés, en particulier pour les dépôts A<sub>C</sub> et B<sub>C</sub> (débit de méthane inférieur à 6 sccm) où ces valeurs sont largement supérieures à celles obtenues avec les autres méthodes d'analyse. Pour des débits de méthane plus élevés, les teneurs en carbone sont proches de celles données par XEDS (dépôts C<sub>C</sub> et D<sub>C</sub>). Ces teneurs en carbone importantes peuvent provenir de la pollution de l'échantillon qui se produit au cours des analyses EELS et qui se présente sous forme d'une fine couche de carbone en surface. A la fin des analyses, nous constatons un noircissement des zones analysées, significatif d'une concentration élevée en carbone. Afin de limiter au maximum cette pollution, ces analyses sont réalisées sur des temps très courts, inférieurs à 10 s.

La courbe XEDS (1), qui prend en compte l'oxygène, se situe en dessous de la courbe XEDS (2). L'écart important entre ces deux courbes, provient probablement d'un sur-dosage de la teneur en oxygène dû, comme pour les dépôts Fe-N, à la proximité du pic du fer qui entraîne des erreurs de déconvolution du pic de l'oxygène. L'oxygène n'étant présent dans les dépôts que sous forme de traces, la courbe XEDS (2) est la plus représentative des teneurs en carbone. Elle montre que l'enrichissement en carbone est quasiment linéaire.

### III.2.2.2 - Caractérisation structurale

La Figure III-19 représente les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  de  $\text{A}_C$  à  $\text{D}_C$  et le Tableau III-5 présente les distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X.

Pour chaque dépôt, la composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  obtenue par XEDS est indiquée. En première observation, nous notons que les dépôts deviennent rapidement amorphes lorsque le débit de méthane augmente dans l'atmosphère.

Le diffractogramme du dépôt  $\text{A}_C$  présente les pics correspondant à la phase hexagonale  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{C}$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 0,275$  nm et  $c = 0,436$  nm. La présence de la phase hexagonale a été confirmée par diffraction des électrons en mode microdiffraction dont un cliché en axe de zone  $[\bar{1}2\bar{3}]$  est montré Figure III-20-a. Cependant, il est possible que la surstructure  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$  (de paramètre  $a' = a\sqrt{3}$  et  $c' = c$ ) soit également présente dans l'échantillon. En effet, le pic permettant de différencier les deux structures est détecté (Tableau III-5) avec une intensité très faible sur le diffractogramme.

Les dépôts  $\text{B}_C$ ,  $\text{C}_C$  et  $\text{D}_C$  sont polyphasés. Leurs diffractogrammes présentent une bosse large autour de la position  $2\theta$  égale à  $50^\circ$  caractéristique d'une phase amorphe et des pics discrets, correspondant à des phases cristallines, qui évoluent avec l'augmentation de la teneur en carbone.

Sur le diffractogramme du dépôt  $\text{B}_C$ , nous observons les pics caractéristiques de la phase hexagonale  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{C}$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 0,276$  nm et  $c = 0,436$  nm. Le paramètre de maille  $a$  est plus élevé que celui obtenu pour le dépôt  $\text{A}_C$ . Ces pics sont plus fins et mieux résolus que ceux du diffractogramme du dépôt  $\text{A}_C$ , ce qui permet d'envisager une microstructure avec une taille de grains plus élevée. A nouveau, la présence de la surstructure  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$  peut être envisagée. Nous avons étudié par diffraction des électrons en condition SAED un même grain selon plusieurs axes de zone, en suivant deux lignes de Kikuchi distinctes (Figure III-20-b). Les clichés présentent des taches de diffraction de forte intensité (taches fondamentales) ainsi que des taches de faible intensité qui proviennent d'un ordre du carbone dans la maille de fer. Ces clichés ont donc été indexés en considérant la surstructure hexagonale  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$  avec  $a' = a\sqrt{3}$  et  $c' = c$ , soit  $a' = 0,478$  nm et  $c' = 0,436$  nm. La Figure III-20-c présente un cliché de diffraction (correspondant à un autre grain) selon l'axe de zone  $[\bar{1}01]$  comparé au cliché théorique fourni par le logiciel CaRine, confirmant la présence de la surstructure dans le dépôt.

D'autres taches supplémentaires, provenant du phénomène de double diffraction, apparaissent également sur ces clichés.

Les pics présents dans le diffractogramme du dépôt  $\text{C}_C$  permettent d'identifier la phase  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  (fiche JCPDS 00-036-1248) de structure monoclinique. Le cliché de diffraction électronique du dépôt  $\text{C}_C$  (Figure III-21-a) présente des anneaux larges et diffus significatifs de la présence d'une phase amorphe et des anneaux fins représentatifs d'une phase cristalline. Les anneaux fins sont difficilement observables et les distances  $d_{hkl}$  mesurées ne correspondent pas aux distances des

anneaux les plus intenses de la phase  $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$ , par conséquent il est difficile de confirmer la présence de cette phase. Aussi, il est possible que dans la zone qui est analysée, la phase  $\chi$  ne soit pas présente.

Le diffractogramme du dépôt  $\text{D}_\text{C}$  révèle principalement une phase amorphe mais aussi des pics discrets de faible intensité. Noyés dans le bruit de fond, ces pics correspondent à la présence d'une phase cristalline qui ne peut être identifiée à partir du diffractogramme des rayons X seul. Le cliché de diffraction électronique du dépôt  $\text{D}_\text{C}$  (Figure III-21-b) révèle, comme pour le dépôt  $\text{C}_\text{C}$ , des anneaux larges et diffus significatifs de la présence d'une phase amorphe et des anneaux fins représentatifs d'une phase cristalline. Bien que les anneaux fins soient plus facilement observables sur le cliché de diffraction du dépôt  $\text{D}_\text{C}$ , les mesures  $d_{\text{hkl}}$  de ces anneaux ne permettent pas d'identifier la phase cristalline.

Dans le but d'identifier cette dernière, les échantillons  $\text{C}_\text{C}$  et  $\text{D}_\text{C}$  ont été chauffés *in situ* au MET jusqu'à une température de 250°C. Les résultats obtenus sont identiques pour les deux dépôts, aussi seuls les résultats du dépôt  $\text{C}_\text{C}$  sont présentés Figure III-21-c. Cette étude ne nous a pas permis d'identifier la phase cristalline mais de nouveaux anneaux qui correspondent à un oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (fiche JCPDS 01-086-1349) sont apparus. Il est possible que les échantillons soient oxydés par la préparation de la lame mince.

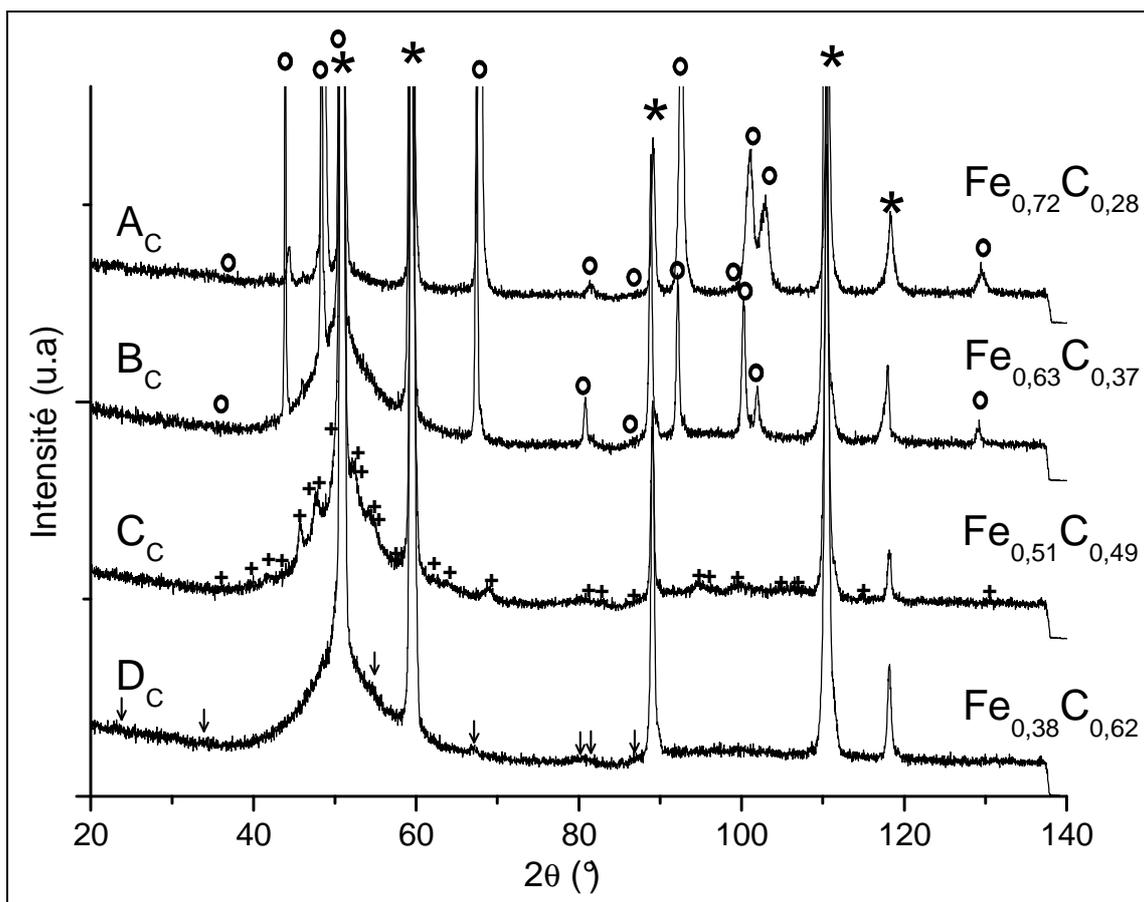


Figure III-19 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $Fe_{1-x}C_x$  :  $A_C$  -  $D_C$   
 (\* : substrat en cuivre, o :  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}C$ , + :  $\chi$ - $Fe_5C_2$ , ↓ : phase non identifiée)

Dépôt $A_C$		Dépôt $B_C$		$\epsilon$ - $Fe_2C$ JCPDS 01-036-1249		$\epsilon$ - $Fe_3C$ JCPDS 01-089-2005		Dépôt $C_C$		$\chi$ - $Fe_5C_2$ JCPDS 00-036-1248		Dépôt $D_C$	
$2\theta$ (°)	d (nm)	$2\theta$ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)	$2\theta$ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)	$2\theta$ (°)	d (nm)
								36,2	0,288	0,286	400	23,6	0,438
								39,7	0,263	0,265	-311	34,0	0,306
								41,6	0,252	0,251	002	55,0	0,194
35,7 (f)	0,292	35 (f)	0,297			0,300	101	43,3	0,243	0,242	311	56,9	0,188
								45,8	0,230	0,229	020	67,2	0,162
								47,6	0,222	0,221	-112	80,8	0,138
44,4	0,238	44,0	0,239	0,239	100	0,238	110	47,9	0,220	0,219	202	81,7	0,137
								49,7	0,213	0,212	220	87,2	0,130
48,6	0,218	48,6	0,218	0,218	002	0,218	002	51,9	0,204	0,205	510		
50,1	0,211	50,6	0,209	0,209	101	0,210	111	52,9	0,201	0,201	31-2		
67,8	0,160	67,7	0,161	0,161	10-2	0,161	112	54,2	0,196	0,198	51-1		
82,6	0,136	82,1	0,136	0,138	110	0,138	300	55,0	0,194	0,192	221		
86,6	0,130	86,9	0,130			0,131	301	58,6	0,183	0,182	312		
92,6	0,124	92,1	0,124			0,124	113	62,4	0,173	0,173	42-1		
99,0	0,118					0,119	220	63,8	0,169	0,169	022		
101,0	0,116	100,0	0,117			0,116	302	68,9	0,158	0,158	222		
103,0	0,114	102,0	0,115			0,115	221	80,8	0,138	0,138	-331		
129,5	0,099	129,3	0,099			0,110	311	83,1	0,135	0,135	-223		
								86,3	0,131	0,132	-802		
								94,8	0,122	0,122	-114		

Tableau III-5 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $A_C$  à  $D_C$  avec celles des phases  $\epsilon$ - $Fe_2C$ ,  $\epsilon$ - $Fe_3C$  et  $\chi$ - $Fe_5C_2$  (f : faible)

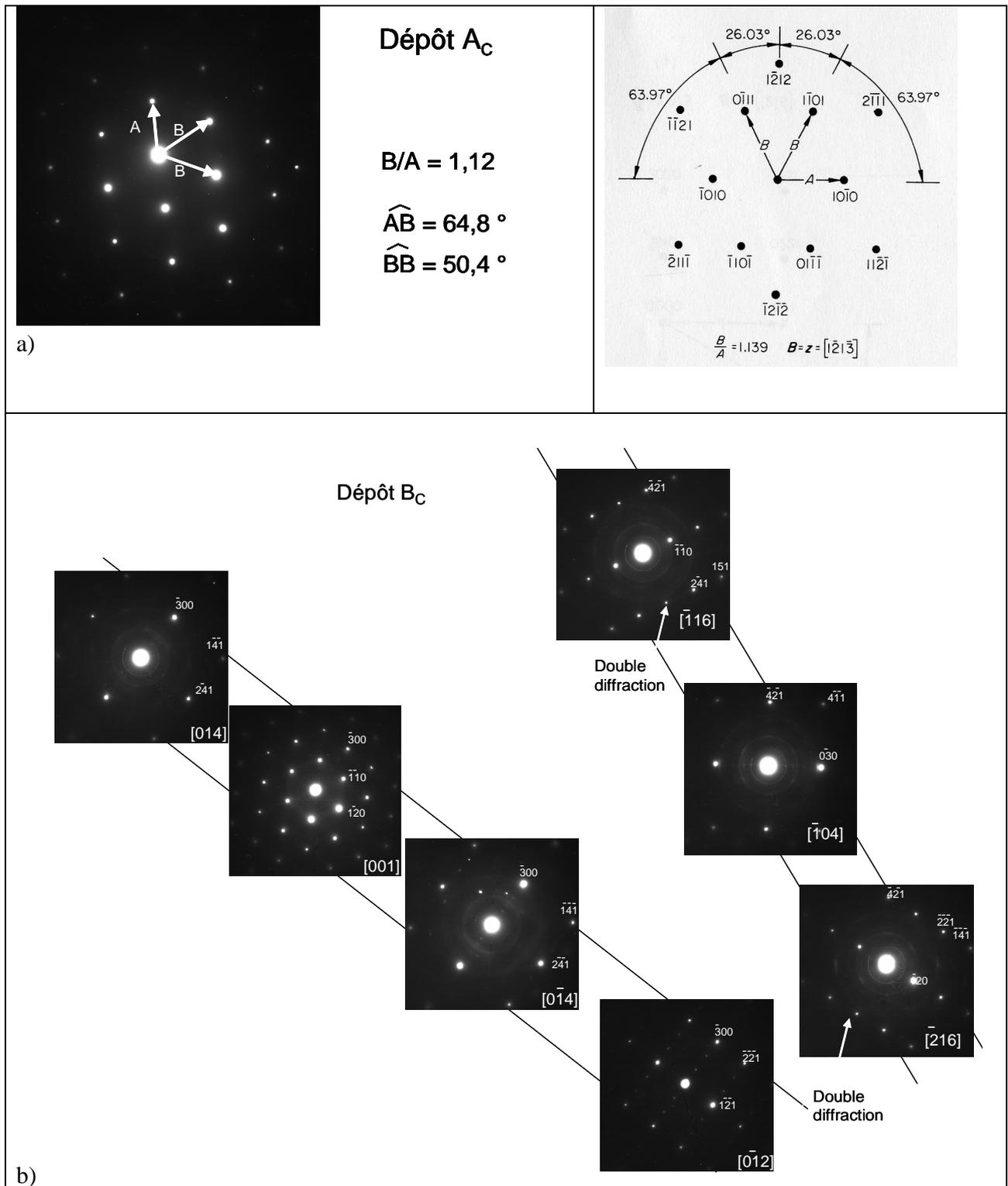


Figure III-20 : (a) : cliché de microdiffraction et cliché théorique d'une phase hexagonale du dépôt  $A_C$  (b) : série de clichés de diffraction électronique en condition SAED de la phase  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}C$  du dépôt  $B_C$

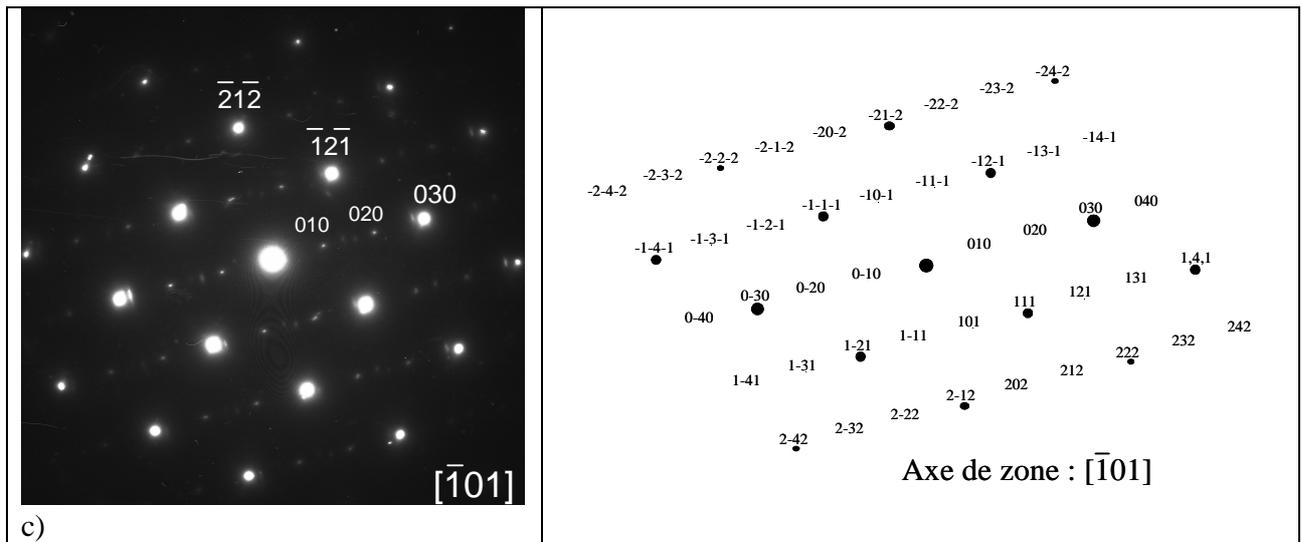


Figure III-20 (suite) : (c) cliché de diffraction en axe de zone  $[\bar{1}01]$  du dépôt  $B_C$  et simulation avec le logiciel CaRine du cliché théorique de la phase  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{C}$

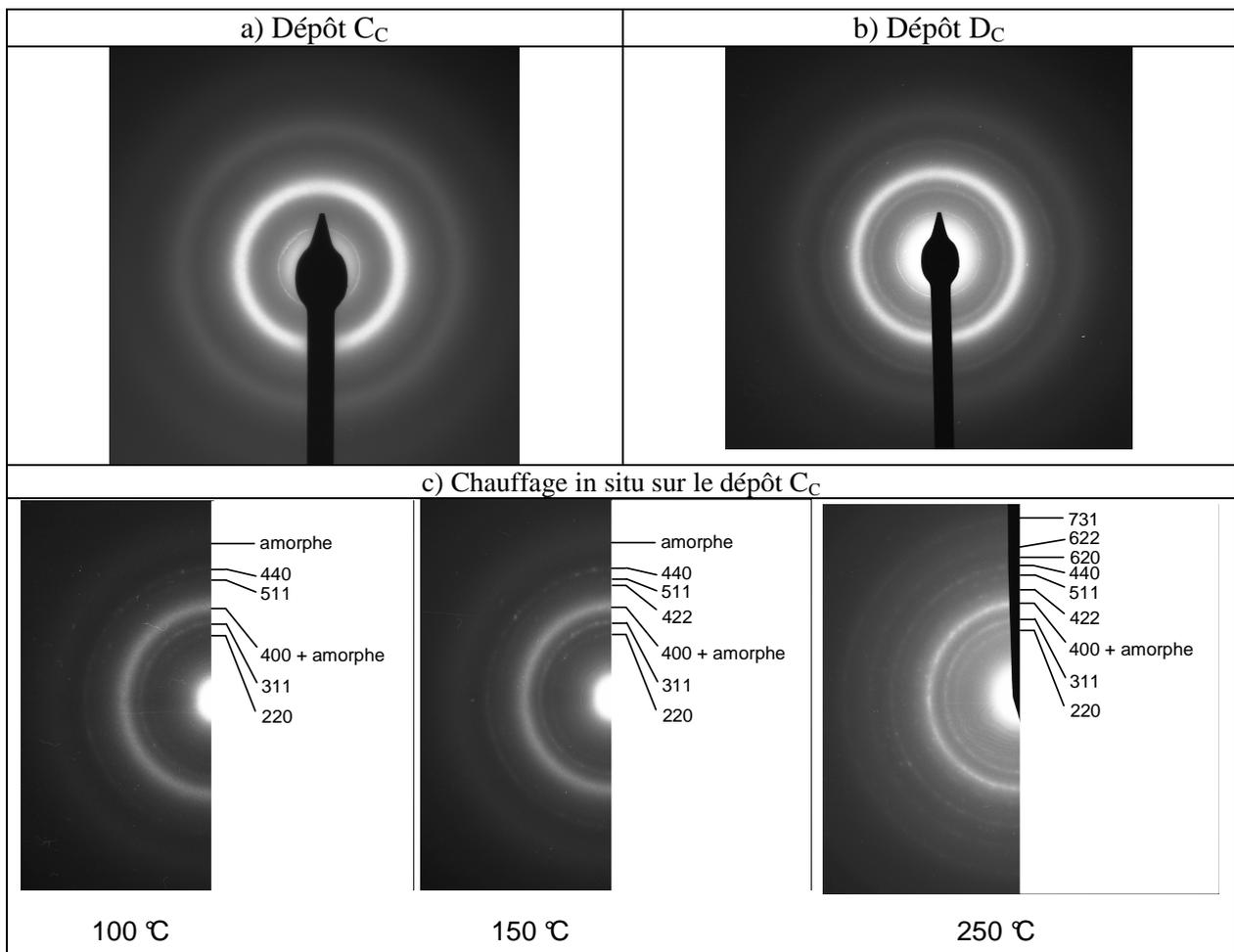


Figure III-21 : a) et b) : clichés de diffraction électronique en condition SAED des dépôts  $C_C$  et  $D_C$  ; c) : clichés de diffraction du dépôt  $C_C$  à  $100^\circ\text{C}$ ,  $150^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ . L'indexation correspond à l'oxyde  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 01-086-1349)

### III.2.2.3 - Observation de la microstructure

Les micrographies MET des dépôts  $A_C$  et  $B_C$  sont montrées Figure III-22. Le dépôt  $A_C$  est constitué de grains d'une taille moyenne de 100 nm alors que le dépôt  $B_C$  présente des grains dont la taille est d'environ 400 nm. Le type de microstructure est identique pour ces deux dépôts, seule la taille des grains diffère. Sur les diffractogrammes des rayons X (Figure III-19), on constate que les pics de diffraction de la phase  $\epsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{C}$  sont plus larges pour le dépôt  $A_C$ , ce qui est particulièrement le cas des pics situés entre  $90^\circ$  et  $100^\circ$ . Nous pouvons donc déjà envisager une taille de grain plus petite pour le dépôt  $A_C$ . Sur le diffractogramme du dépôt  $B_C$ , une phase amorphe est également observée alors qu'elle ne l'est pas sur les micrographies MET. Ceci peut être expliqué par l'observation de la micrographie MEB du dépôt en sens travers (Figure III-23) qui présente deux types de domaine, d'aspect lisse au sommet et d'aspect granuleux à la base. Or, comme la préparation de la lame mince par tripode ne permet que l'analyse de surface, nous n'observons que la partie supérieure du dépôt qui contient uniquement la phase cristalline. Le dépôt  $B_C$  serait donc de type bicouche, la couche supérieure, d'aspect lisse, étant cristallisée et la couche à l'interface substrat-dépôt, d'aspect granuleux, étant amorphe.

Les micrographies MET en champ clair des dépôts  $C_C$  et  $D_C$  sont montrées Figure III-24. A faible grandissement, elles révèlent des microstructures caractéristiques des matériaux amorphes, ayant un aspect de peau d'orange. Les micrographies MET en champ sombre (Figure III-25) montrent que ces dépôts ont des domaines correspondant à la phase amorphe (a, d) et des domaines correspondant à la phase cristalline (b, e). Les deux types de domaines sont illuminés en utilisant un diaphragme de contraste de plus grand diamètre (c, f).

En observant les dépôts  $C_C$  et  $D_C$  avec un fort grandissement (Figure III-26), nous constatons la présence d'une microstructure particulière composée de nanograins d'une taille moyenne de 5 nm (en sombre) réparties de façon aléatoire dans une matrice (en clair). Nous pouvons donc penser que nous sommes ici en présence de nanoparticules riches en fer avec une matrice carbonée et que certaines de ces particules se soient oxydées. Pour des dépôts riches en carbone, ce type de microstructure a déjà été observé dans les systèmes ferreux [55]

La fracture en sens travers du dépôt  $D_C$  (Figure III-27) présente un aspect granuleux sur toute sa hauteur qui correspond probablement à la phase amorphe détectée par DRX. La microstructure nanogranulaire que nous avons observée par MET est située en surface de dépôt. L'hypothèse selon laquelle la microstructure composite constitue l'ensemble du dépôt reste à confirmer par l'analyse de lames en sens travers permettant d'observer celui-ci sur toute son épaisseur.

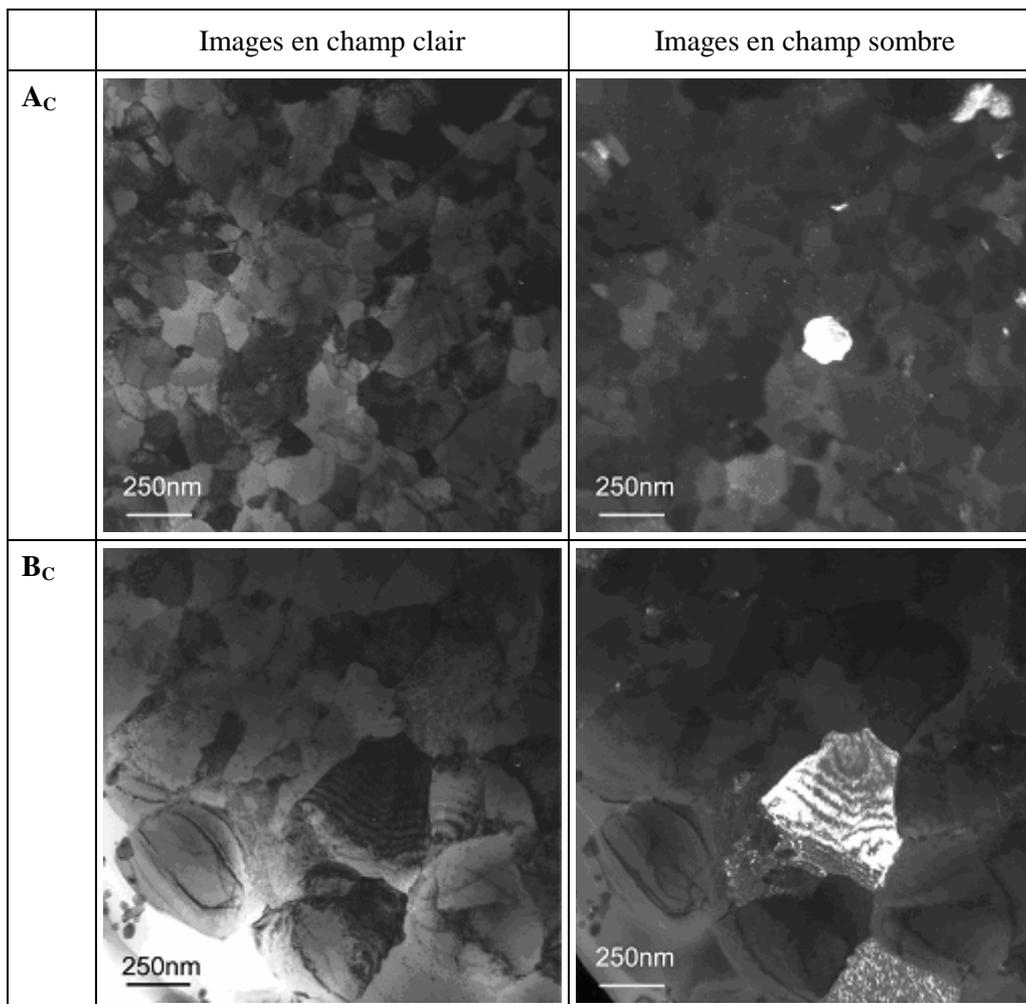


Figure III-22 : Micrographies MET des dépôts A<sub>C</sub> et B<sub>C</sub>

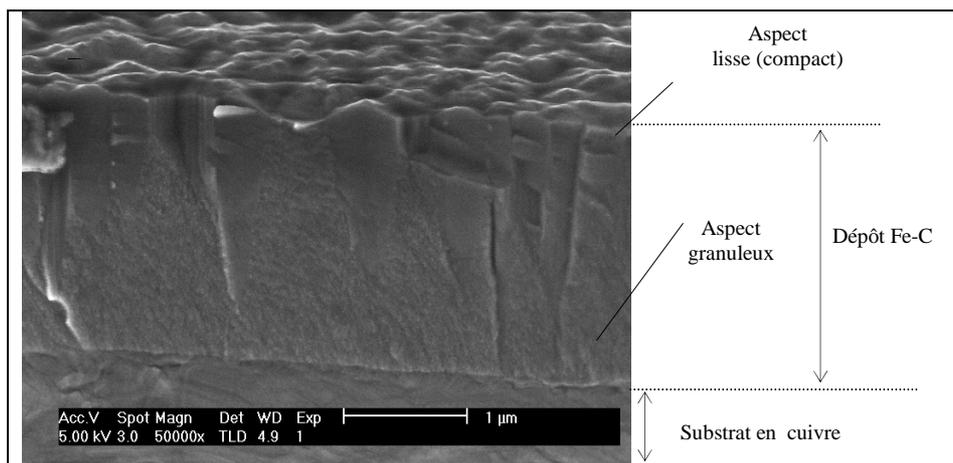


Figure III-23 : Micrographie MEB du dépôt B<sub>C</sub>

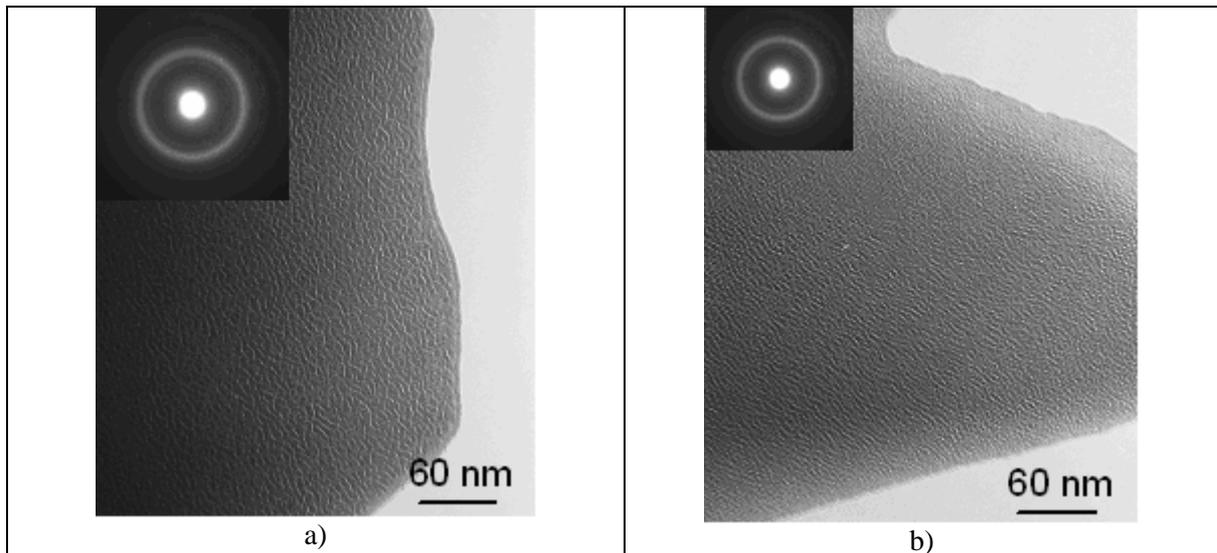


Figure III-24 : Micrographies MET en champ clair du dépôt a)  $\text{C}_C$  et b)  $\text{D}_C$

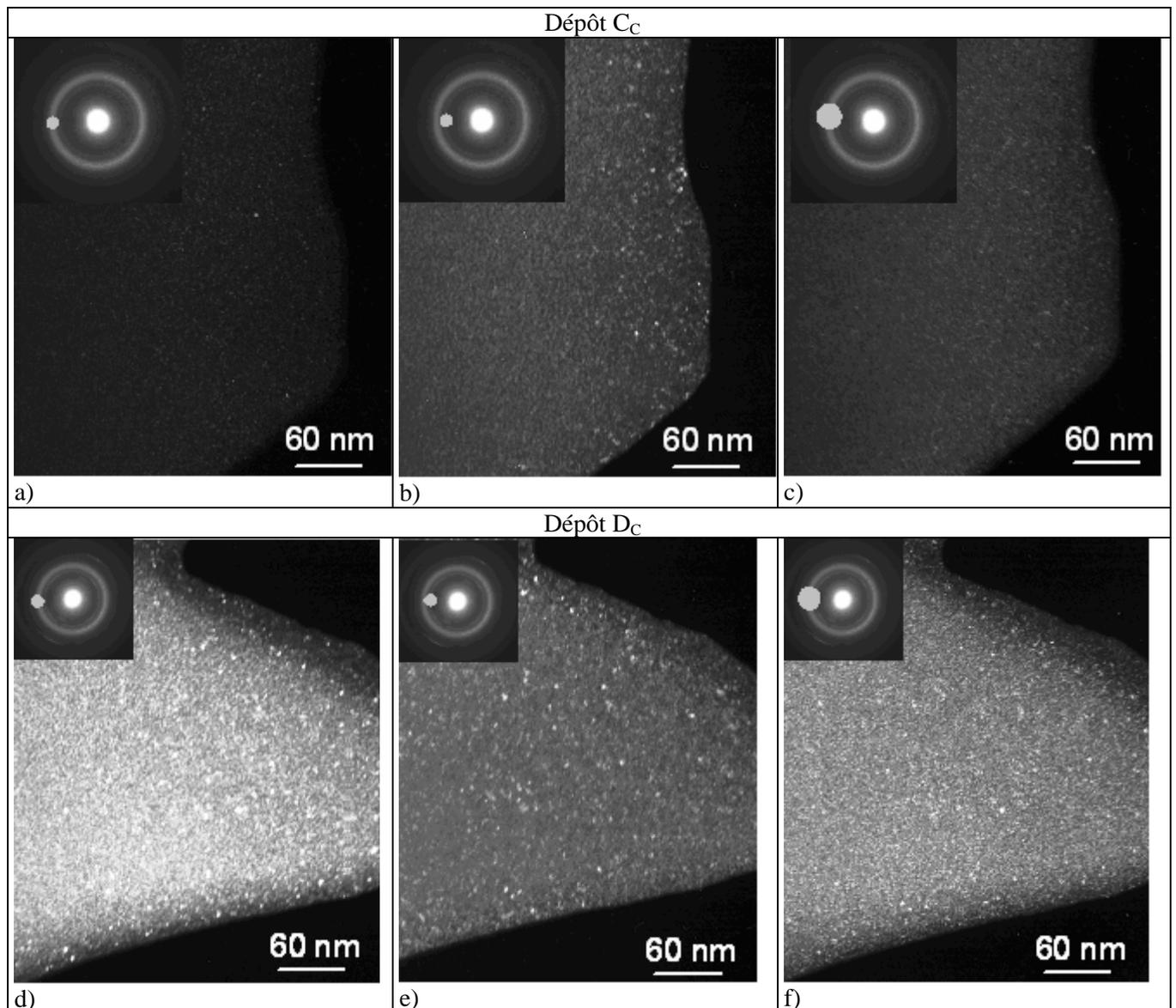


Figure III-25 : Micrographies MET en champ sombre et cliché de diffraction des électrons des dépôts  $\text{C}_C$  et  $\text{D}_C$  : a et d) en sélectionnant l'anneau diffus correspondant à la phase amorphe, b et e) en sélectionnant l'anneau fin et c et f) en sélectionnant les anneaux diffus et fin

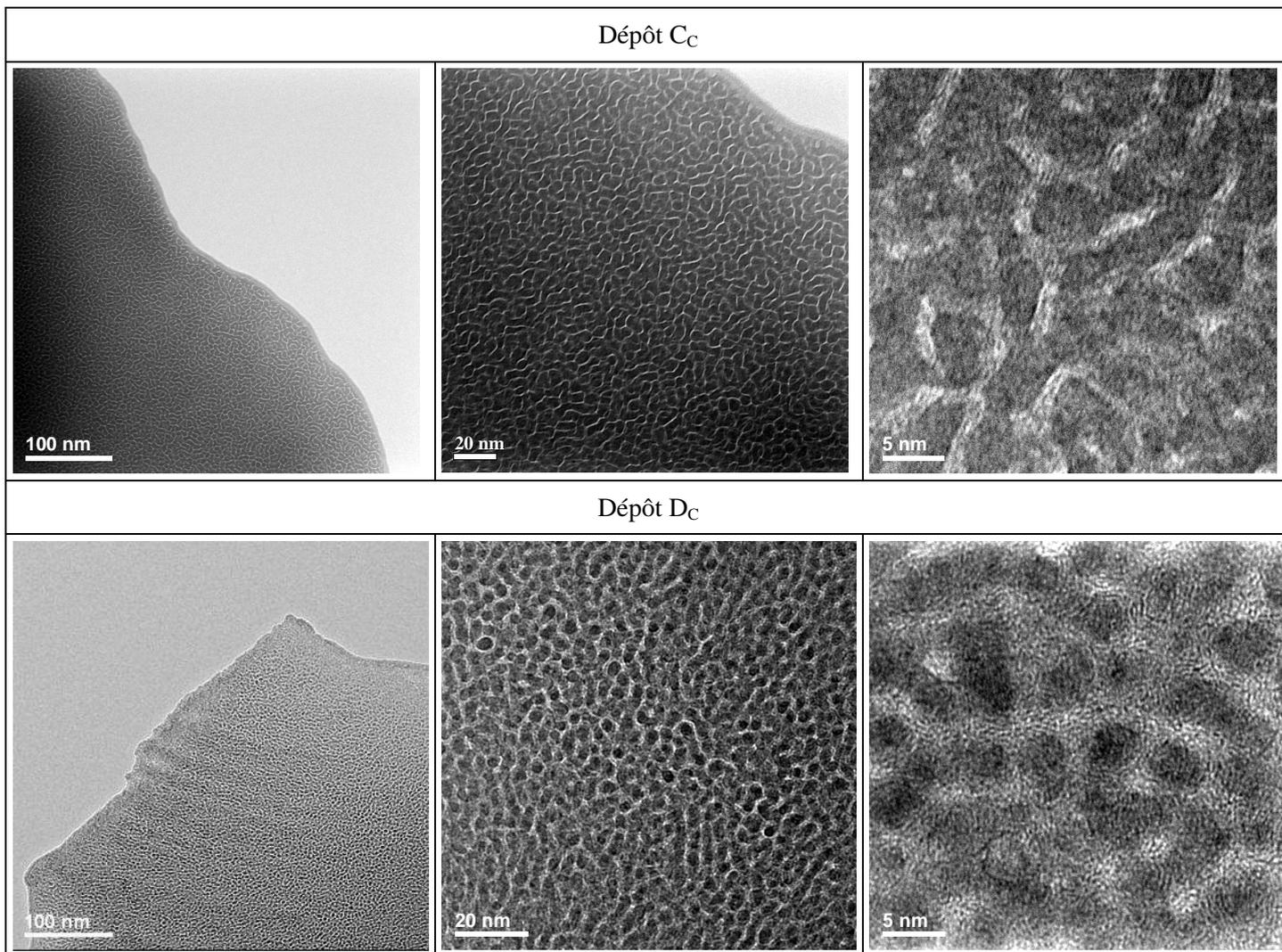


Figure III-26 : Micrographies MET à fort grandissement des dépôts  $C_C$  et  $D_C$

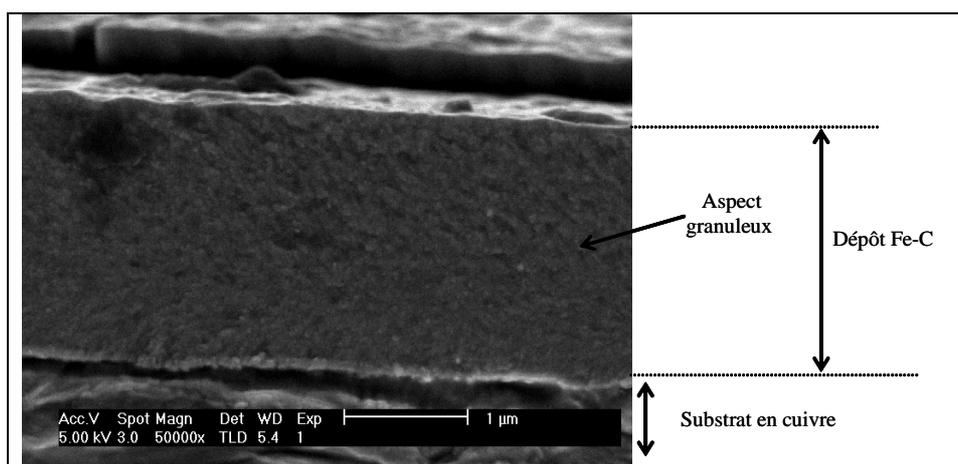


Figure III-27 : Micrographie MEB du dépôt  $D_C$

## III.2.2.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons

La Figure III-28 représente les spectres des pertes faibles après une procédure de déconvolution des dépôts  $Fe_{1-x}C_x$  de  $A_C$  à  $D_C$ . Sur chacun d'eux sont indiqués les résultats de caractérisation obtenus par diffraction des rayons X.

Les spectres des dépôts Fe-C ont le même profil. Ils présentent tous un pic large centré sur une énergie de plasmon comprise entre 24 et 25 eV et avec l'augmentation du carbone dans le dépôt, il se produit un déplacement de la position du maximum de ce pic vers les basses énergies ainsi qu'une diminution de sa largeur. La transition électronique du fer M2,3 est également observée.

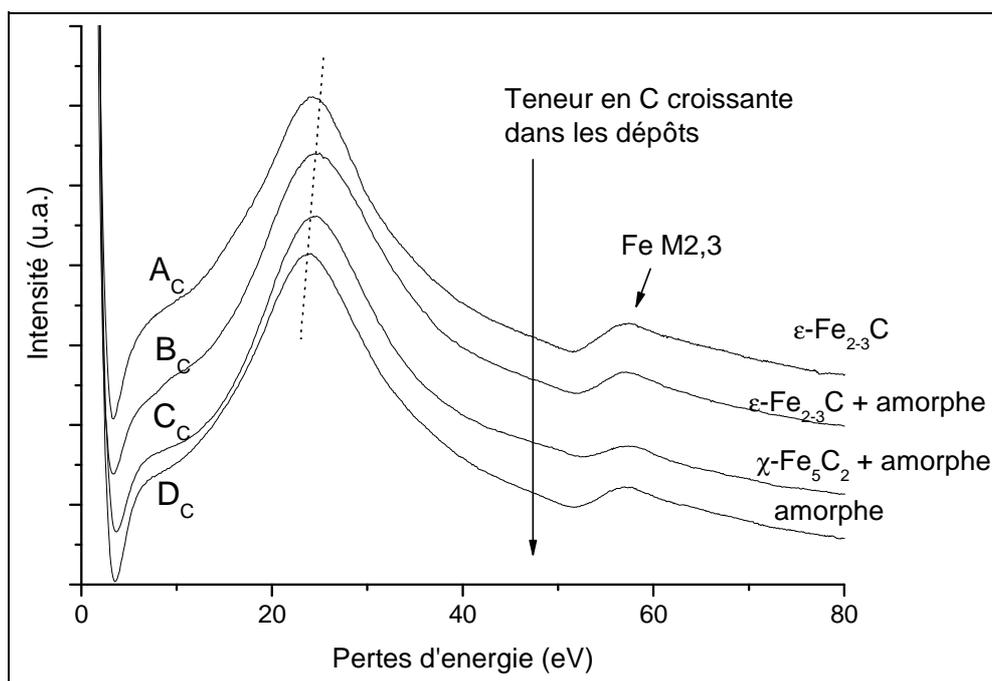


Figure III-28 : Evolution dans les spectres EEL des pertes faibles des dépôts de composition  $Fe_{1-x}C_x$  :  $A_C$  à  $D_C$

La Figure III-29 montre l'évolution du seuil du carbone (raie K) après soustraction du bruit de fond selon la loi  $Ae^{-T}$ . Sur chaque courbe, sont annotés les résultats de diffraction.

Le seuil du carbone se caractérise par un pic fin (a) pour tous les échantillons. Après seuil, la structure ELNES du dépôt  $A_C$  se décompose en deux contributions (b et c), qui sont encore observables pour le dépôt  $B_C$ . La proportion de phase amorphe augmentant dans les dépôts, la structure après seuil devient une seule contribution très large (d) dont l'intensité, relativement à celle du seuil, est de plus en plus importante. Pour les dépôts  $C_C$  et  $D_C$  en particulier, les spectres sont semblables à ceux obtenus sur du carbone amorphe par Avalos-Borja *et al* [70]. De plus, l'énergie de plasmons relevée à 23 eV par ces auteurs correspond au déplacement du pic de plasmons vers les basses énergies que nous avons observé.

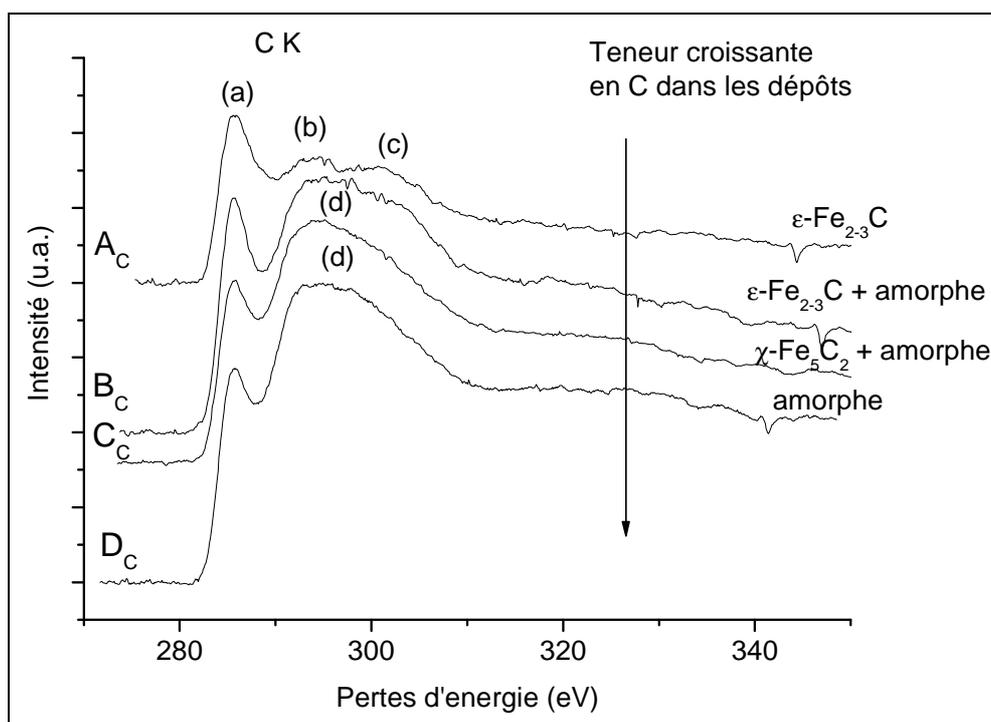


Figure III-29 : Evolution dans les spectres EEL des structures ELNES du seuil du carbone (raie K) des dépôts de composition  $Fe_{1-x}C_x$  :  $A_C$  à  $D_C$

### III.2.2.5 - Bilan des résultats de caractérisation

Le Tableau III-6 récapitule, pour chaque carbure, la composition chimique obtenue par XEDS, les phases observées par DRX et diffraction des électrons ainsi que la microstructure observée par MET.

Les analyses chimiques ont montré que les dépôts  $A_C$  à  $D_C$ , avec des pourcentages atomiques en carbone variant de 28 à 62 % at., ont été élaborés dans un domaine de composition en non-métaux plus large qu'avec les nitrures. La teneur en carbone est sensiblement proportionnelle au débit de méthane et, contrairement à l'azote, il ne se produit pas de saturation du dépôt en carbone. Les analyses effectuées par DRX et par diffraction des électrons montrent que le dépôt  $A_C$  est constitué de la phase cristalline  $\epsilon-Fe_{2-3}C$  et que les dépôts  $C_C$  et  $D_C$  contiennent une phase cristalline et une phase amorphe. Pour le dépôt  $B_C$ , ces deux méthodes donnent des résultats différents. Alors que l'analyse par DRX révèle à la fois la phase  $\epsilon-Fe_{2-3}C$  et une phase amorphe, la diffraction des électrons ne met en évidence que la phase  $\epsilon-Fe_{2-3}C$ . Or, l'observation au MEB d'une fracture en sens travers du dépôt  $B_C$  confirme la présence de deux domaines différents, l'un situé à la surface et l'autre à la base du dépôt. C'est pourquoi, la diffraction des électrons, qui n'analyse que la surface des dépôts, ne détecte qu'une phase contrairement à la DRX qui réalise une analyse sur toute la hauteur du dépôt. Les dépôts deviennent rapidement amorphes et l'observation de leur morphologie et de leur microstructure permet d'envisager des dépôts de type « bicouche ».

Dépôts	Profondeur analysée	A <sub>C</sub>	B <sub>C</sub>	C <sub>C</sub>	D <sub>C</sub>
Composition obtenue par XEDS	1 μm	Fe <sub>0,72</sub> C <sub>0,28</sub>	Fe <sub>0,63</sub> C <sub>0,37</sub>	Fe <sub>0,51</sub> C <sub>0,49</sub>	Fe <sub>0,38</sub> C <sub>0,62</sub>
Phases observées par DRX	> 1 μm	ε-Fe <sub>2-3</sub> C	Amorphe + ε-Fe <sub>2-3</sub> C	Amorphe + χ-Fe <sub>5</sub> C <sub>2</sub>	Amorphe + Phase cristalline
Phases observées par diffraction des électrons	En surface	ε-Fe <sub>2-3</sub> C	ε-Fe <sub>2-3</sub> C	Amorphe + Phase cristalline	Amorphe + Phase cristalline
Microstructure observée par MET	En surface	Grains de 100 nm	Grains de 400 nm	Nanocomposite	

 Tableau III-6 : Résultats de la caractérisation des dépôts  $Fe_{1-x}C_x$  : A<sub>C</sub>-D<sub>C</sub>

### III.2.3 - Système Fe-N-C

#### III.2.3.1 - Analyse chimique des dépôts

Pour déterminer la composition en éléments des dépôts  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$ , nous n'avons retenu que trois des quatre méthodes d'analyses chimiques utilisées dans l'étude des carbures et des nitrures : la spectroscopie XED, qui donne les meilleurs résultats pour identifier et doser les éléments présents dans les dépôts, la SNMS, qui permet d'obtenir un profil en profondeur des éléments et l'EELS pour avoir un profil de la composition chimique locale sur différents domaines de la surface de l'échantillon.

##### III.2.3.1.1 - Identification des éléments

La Figure III-30 montre, à titre d'exemple, le spectre XED du dépôt D<sub>NC</sub>. Il met en évidence la présence de carbone, d'azote, d'oxygène, de fer et de cuivre. Aucun autre élément n'a été observé et tous les dépôts  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  contiennent ces éléments. La présence des raies d'oxygène et de cuivre sur les spectres a préalablement été expliquée au cours des analyses chimiques sur les nitrures et les carbures (Cf. § III.2.1.1 et § III.2.2.1)

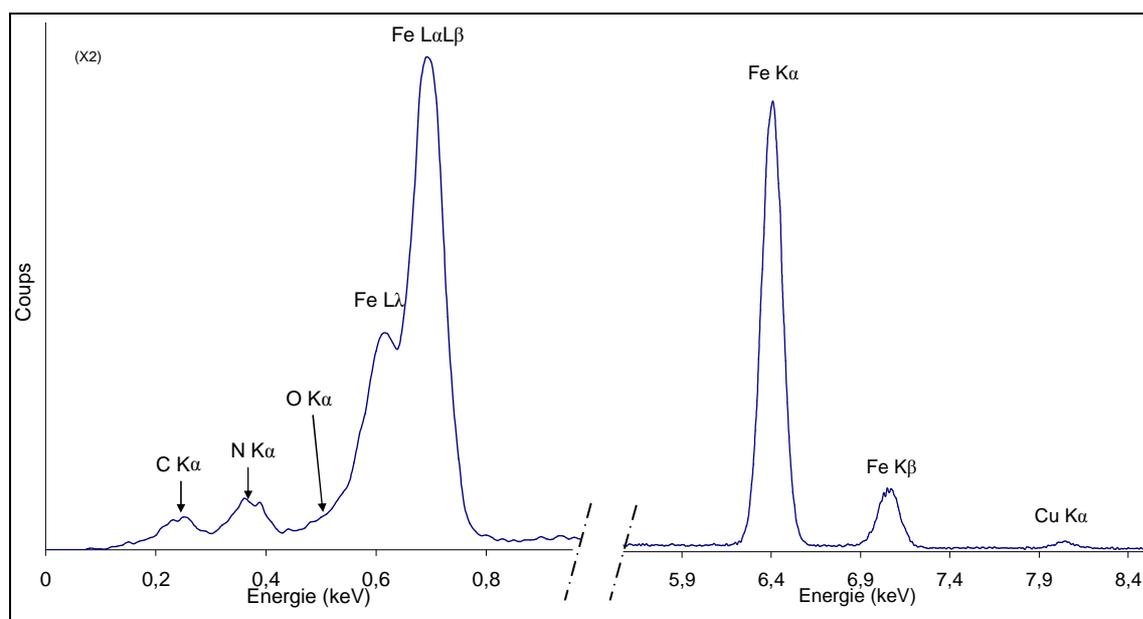


Figure III-30 : Spectre XED du dépôt  $D_{NC}$  obtenu avec une tension d'accélération de 20 kV

### III.2.3.1.2 - Homogénéité des dépôts en profondeur

La Figure III-31 représente le profil de composition du dépôt  $D_{NC}$  en fonction de la profondeur obtenu par analyse SNMS. Il apparaît que les teneurs en azote, en carbone et en fer sont constantes sur toute l'épaisseur du dépôt à partir de la surface jusqu'au substrat en cuivre. Le cuivre n'est pas présent dans le dépôt et l'oxygène ne se trouve qu'en faible quantité. Ces caractéristiques ont été vérifiées pour l'ensemble des carbonitrides qui présentent donc une homogénéité en composition sur toute leur épaisseur.

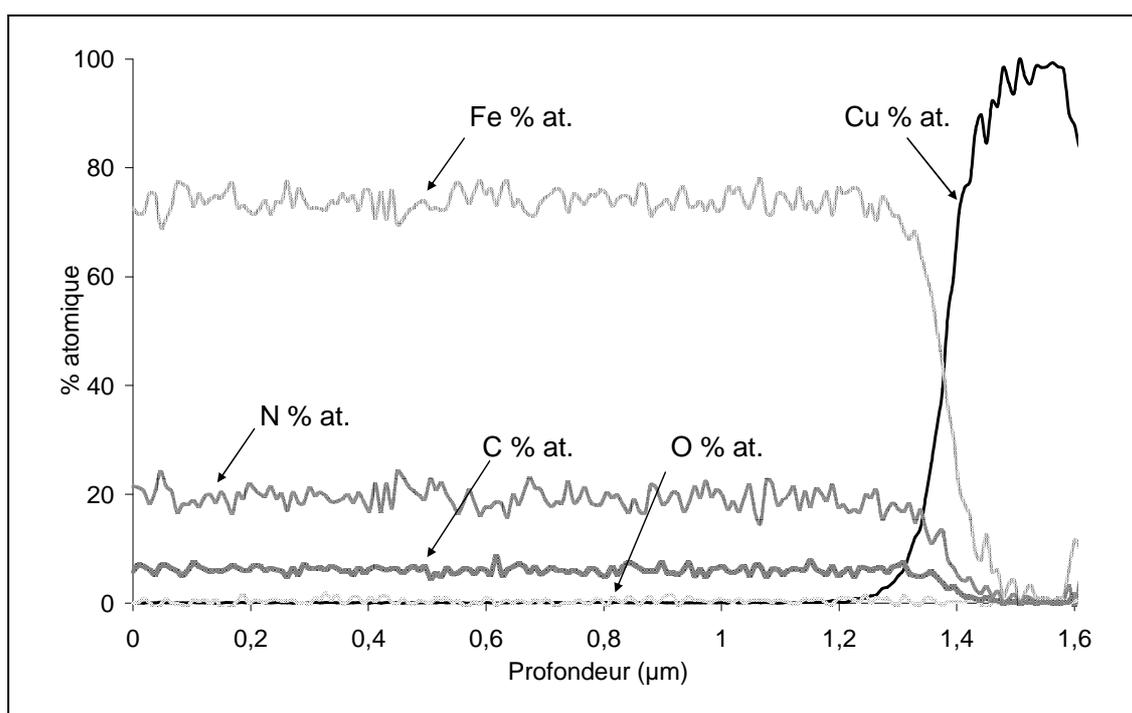


Figure III-31 : Profil des éléments du dépôt  $D_{NC}$  en fonction de la profondeur par SNMS

### III.2.3.1.3 - Composition chimique locale

La Figure III-32 représente les pourcentages atomiques en carbone et en azote en fonction du débit de méthane déterminés par EELS sur différentes zones pour chaque dépôt de  $B_{NC}$  à  $D_{NC}$ . Nous observons une variation importante des rapports C/Fe et N/Fe. Les pourcentages atomiques peuvent varier jusqu'à 20 % at. pour certains dépôts. Des zones plus riches en carbone sont observées et bien que, globalement, la teneur en carbone augmente lorsque la teneur en azote diminue, il n'est pas possible de donner une courbe de tendance précise sur l'évolution des teneurs en élément. La contamination des échantillons contenant du carbone sous le faisceau d'électrons joue un rôle non négligeable dans la mesure de la teneur en cet élément, et par conséquent dans la mesure de la teneur des autres éléments, cette technique d'analyse fournissant en effet des ratios. Ces constatations, qui sont semblables à celles observées avec les dépôts Fe-C (Cf. § III.2.2.1.3), sont également valides pour les dépôts  $E_{NC}$ - $B_{NC}$ - $F_{NC}$  pour lesquels le débit de diazote varie (courbe non représentée).

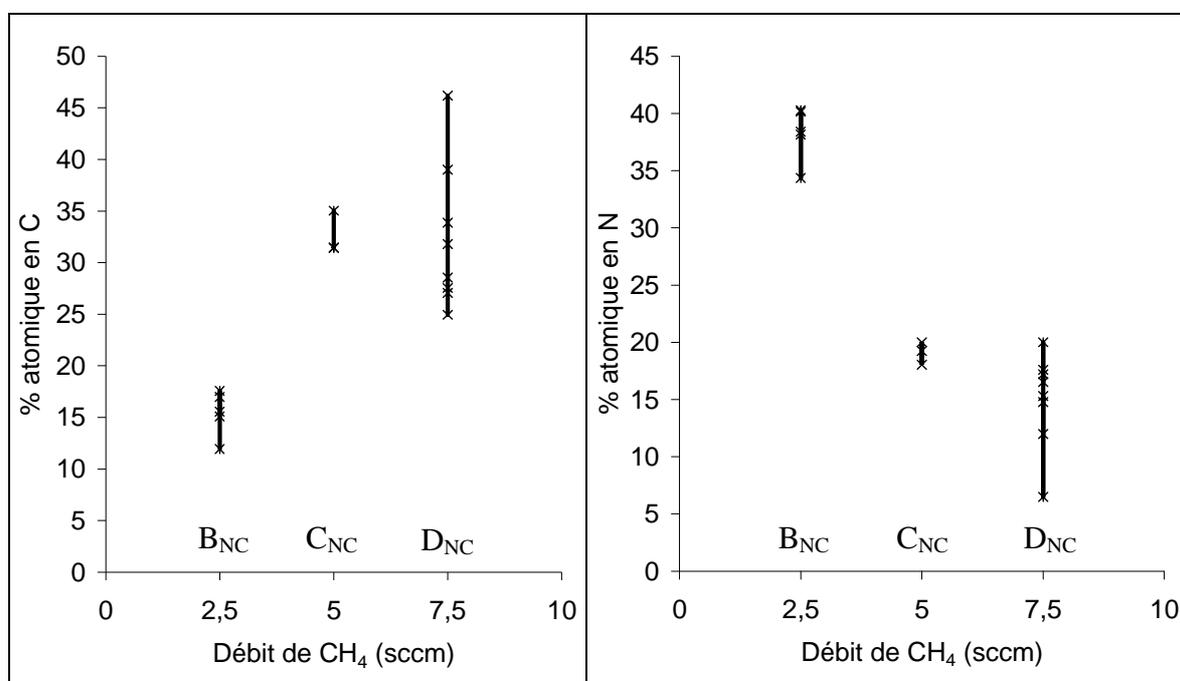


Figure III-32 : Evolutions, données par EELS, du pourcentage atomique du carbone et de l'azote en fonction du débit de méthane introduit dans l'atmosphère pour les dépôts  $B_{NC}$  à  $D_{NC}$

### III.2.3.1.4 - Dosage des éléments

La Figure III-33 montre les pourcentages atomiques du carbone et de l'azote déterminés par XEDS et SNMS des dépôts  $A_{NC}$  à  $D_{NC}$  en fonction du débit de méthane. La courbe XEDS (1) est obtenue en tenant compte de l'oxygène et la courbe XEDS (2) sans en tenir compte. Les valeurs obtenues par EELS étant non représentatives de la composition globale des dépôts, elles ne sont pas représentées sur cette figure.

Comme pour les systèmes Fe-N et Fe-C, les pourcentages atomiques des non-métaux déterminés par SNMS sont très inférieurs à ceux obtenus par XEDS en raison des standards qui sont peu adaptés pour doser ces échantillons. L'écart peut atteindre 20 % at. Les courbes XEDS (1) indiquent également des valeurs inférieures à celles des courbes XEDS (2) mais avec des écarts moins importants. Néanmoins, nous observons que les analyses dans leur ensemble montrent des tendances identiques pour l'évolution du carbone comme pour celle de l'azote. En raison de la déconvolution imprécise du pic de l'oxygène qui est difficile à isoler, les teneurs en carbone et en azote indiquées par les courbes XEDS (1) sont sous-dosées. Ce sont les courbes XEDS (2) qui donnent, là encore, les teneurs en non-métaux les plus exactes. On observe alors que la teneur en azote dans les dépôts diminue en proportion quasiment égale à l'augmentation de la teneur en carbone. Les atomes de carbone s'insèrent donc dans les dépôts à la place des atomes d'azote. Ainsi, en augmentant le débit de méthane, la teneur en non-métaux  $x$  des dépôts  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  reste inchangée, et c'est la proportion carbone/azote,  $y$ , qui varie.

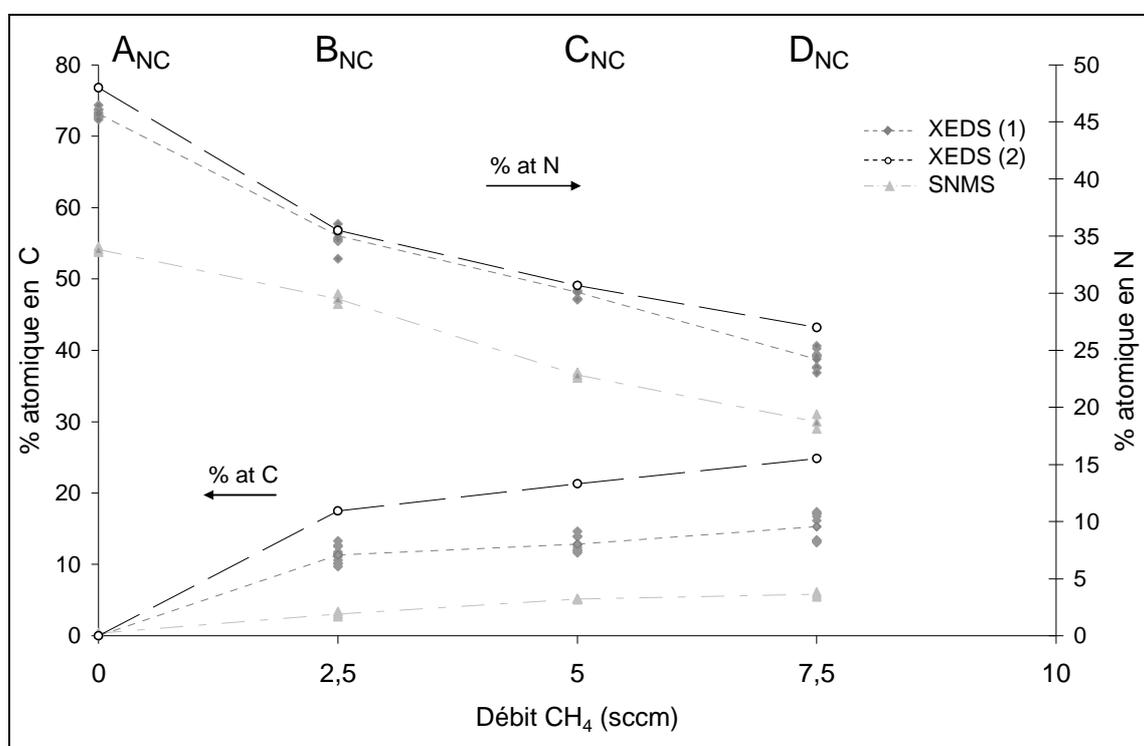


Figure III-33 : Evolutions du pourcentage atomique en azote et en carbone en fonction du débit  $CH_4$  introduit dans l'atmosphère avec un débit  $N_2$  fixé à 25 sccm

La Figure III-34 montre les pourcentages atomiques du carbone et de l'azote des dépôts  $E_{NC}$ ,  $B_{NC}$  et  $F_{NC}$  déterminés par XEDS en fonction du débit de diazote et sans prendre en compte l'oxygène. En augmentant le débit de diazote dans l'atmosphère, on constate que le pourcentage atomique d'azote augmente alors que celui du carbone reste quasiment constant. Ainsi, l'insertion d'azote dans les dépôts ne se réalise pas au détriment du carbone. En augmentant le débit de diazote, la teneur en non-métaux  $x$  des dépôts  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  augmente.

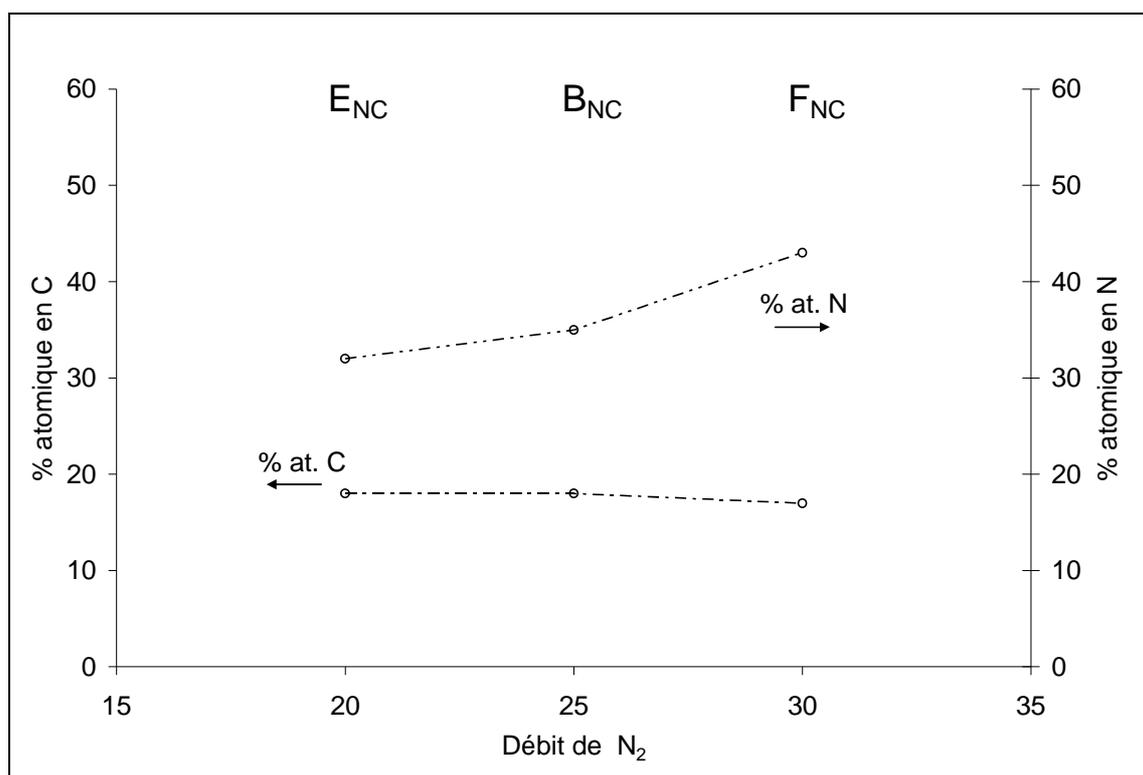


Figure III-34 : Evolutions du pourcentage atomique en carbone et en azote en fonction du débit  $\text{N}_2$  introduit dans l'atmosphère avec un débit de  $\text{CH}_4$  fixé à 2,5 sccm

### III.2.3.2 - Caractérisation structurale

#### III.2.3.2.1 - Influence du débit de méthane

La Figure III-35 représente les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  de  $\text{A}_{\text{NC}}$  à  $\text{D}_{\text{NC}}$ . La composition  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  de chaque dépôt, obtenue par spectroscopie XED est indiquée. Le Tableau III-7 présente les distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X.

Seul le dépôt  $\text{A}_{\text{NC}}$  se situe dans le système binaire ( $D_{\text{CH}_4} = 0$  sccm). Son diffractogramme présente des pics correspondant aux phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  et à la phase X déjà observée dans le système binaire Fe-N (Cf. § III.2.1).

Le diffractogramme des rayons X du dépôt  $\text{B}_{\text{NC}}$  correspond à une transition entre le système binaire Fe-N (dépôt  $\text{A}_{\text{NC}}$ ) et le système ternaire Fe-N-C (dépôts  $\text{C}_{\text{NC}}$  et  $\text{D}_{\text{NC}}$ ) car il présente des pics correspondant aux phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  (connues dans le système Fe-N) et des pics correspondant à la phase orthorhombique  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  et à la phase hexagonale  $\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  qui sont respectivement isostructurales aux phases  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  et  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$  du système binaire Fe-N. Il est possible de les différencier dans le domaine angulaire de 20 à 50° (Figure III-36). Les deux pics observés aux angles  $2\theta$  de 23,5° et 34,4°, correspondant respectivement aux distances interréticulaires 0,440 nm et 0,302 nm, sont caractéristiques de la phase hexagonale  $\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ . Ceux observés aux angles  $2\theta$  de 30°, 37° et 42° correspondant respectivement aux distances interréticulaires 0,346 nm, 0,282 nm et 0,242 nm, sont caractéristiques de la phase orthorhombique  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ . Sur le cliché de diffraction

électronique du dépôt  $\text{B}_{\text{NC}}$  (Figure III-37-a), nous distinguons des anneaux correspondant aux phases cubiques et aux phases  $\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ .

Le diffractogramme des rayons X du dépôt  $\text{C}_{\text{NC}}$  affiche des pics correspondant aux phases  $\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ . Sur le cliché de diffraction électronique (Figure III-37-b), sont présents les anneaux correspondant aux phases  $\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ .

Le diffractogramme du dépôt  $\text{D}_{\text{NC}}$  n'affiche que les pics correspondant à la phase orthorhombique  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ . Sur le cliché de diffraction (Figure III-37-c), les anneaux observés correspondent à la phase  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  et sont très intenses.

Ainsi, l'augmentation de la teneur en carbone dans les dépôts au détriment de l'azote entraîne la disparition des phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  et de la phase X au profit de la phase orthorhombique  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ . Cependant, les compositions des phases observées par DRX sont de l'ordre de  $\text{Fe}_{0,7}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_{0,3}$ , or les analyses XEDS réalisées sur les échantillons sont de l'ordre de  $\text{Fe}_{0,50}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_{0,50}$ . La présence de phases riches en non-métaux et non détectées par DRX peut être à l'origine de ces résultats. Afin de vérifier cette hypothèse, l'échantillon  $\text{D}_{\text{NC}}$  a été caractérisé par DRX en diminuant l'angle d'incidence du faisceau des rayons X à 2, 1 et 0,5° (Figure III-38). La contribution du substrat de cuivre diminue très fortement avec l'incidence du faisceau et permet l'observation de 3 pics de faible intensité qui peuvent correspondre à la phase hexagonale  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  (fiche JCPDS 01-087-1523), présente de façon minoritaire dans le dépôt.

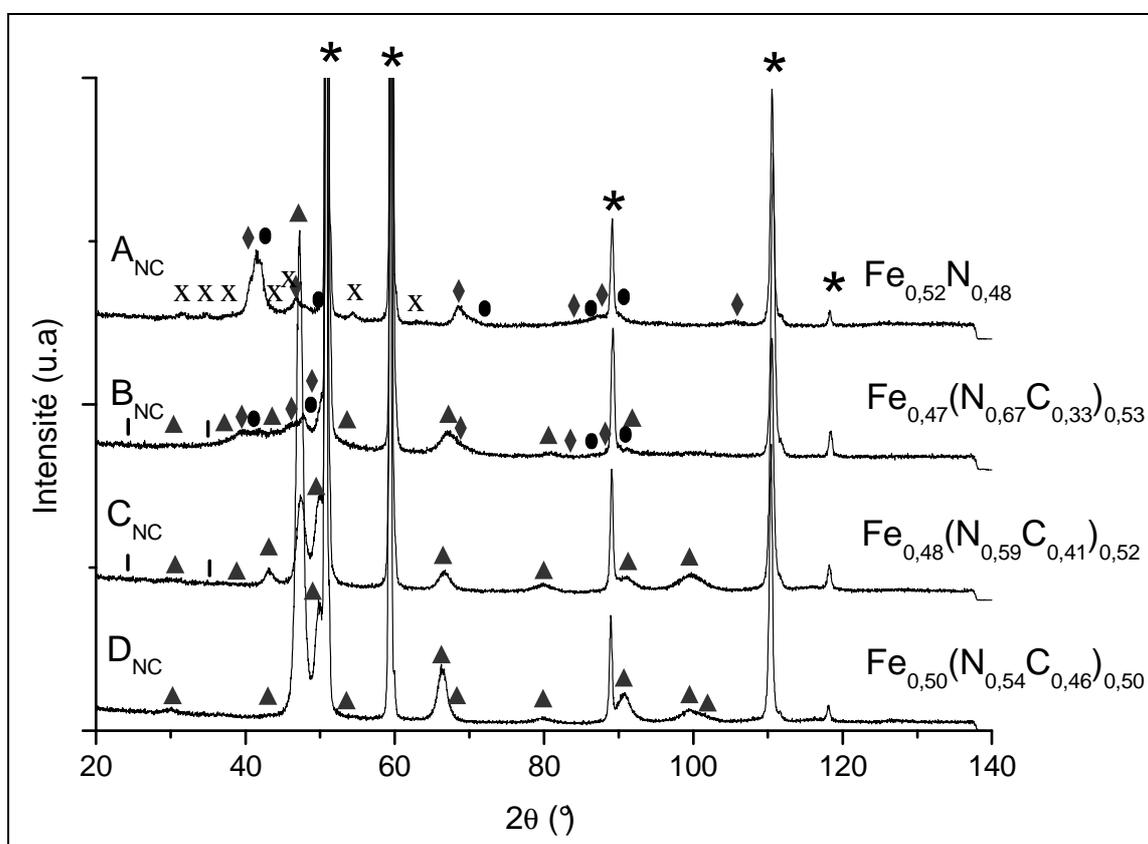


Figure III-35 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  :  $\text{A}_{\text{NC}}$  à  $\text{D}_{\text{NC}}$   
 (\* : substrat en cuivre, ▲ :  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ , I :  $\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ , ● :  $\gamma''\text{-FeN}$ , ◆ :  $\gamma'''\text{-FeN}$ , X : phase inconnue)

Dépôt A <sub>NC</sub>		Dépôt B <sub>NC</sub>		Dépôt C <sub>NC</sub>		Dépôt D <sub>NC</sub>		ε-Fe <sub>2</sub> N JCPDS 01-073-2102		ζ-Fe <sub>2</sub> N JCPDS 01-086-1025		γ''-FeN JCPDS 01-088-2153		γ'''-FeN		Phase X
2θ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)							
31,4	0,330	23,5	0,439	23,5 (f)	0,439			0,442	001							X
		30,1	0,344	30,1	0,344	30,0	0,346			0,346	110					
34,9	0,298	34,4	0,302	34,4 (f)	0,302			0,302	101							X X
		37,0	0,282													
41,0 (l)	0,256	37,3	0,280	37,3	0,280	37,2	0,281			0,281	111					X X
		39,8	0,263													
43,4	0,242	41,9	0,250									0,249	111	0,260	111	X X
		43,8	0,240	43,1	0,243	43,1	0,244			0,242	002					
46,0	0,229							0,239	110	0,240	021					X
		46,9	0,225	46,6	0,226									0,225	200	
48,0	0,220	47,8	0,221	47,5	0,222	47,3	0,223	0,221	002	0,221	200					X
													0,215	200		
50,3	0,210			50,0	0,212	50,0	0,212			0,212	102					X
				50,4	0,210					0,210	-1-11	0,211	121			
54,4	0,196					53,8	0,198			0,198	112					X
				53,5	0,199			53,8	0,198							
68,6	0,159	67,0	0,162	66,5	0,163	66,4	0,163	0,162	-1-12	0,163	221					X
				67,3	0,161						0,161	131				
73,0	0,150											0,152	220	0,159	220	X
				79,9	0,139	80,0	0,139			0,139	023					
84,6	0,133	80,7	0,138	81,7	0,137			0,138	300	0,138	040					X
87,3	0,130	83,1	0,135									0,130	311	0,136	311	X
				87,3	0,130										0,130	
90,0	0,127	90,1	0,126			90,8	0,126	0,125	-1-13	0,126	321					X
				91,4	0,125	91,0	0,125						0,124	222		
95,4	0,121	93,4	0,123					0,120	220	0,120	042					X
				99,7	0,117	99,6	0,117	99,6	0,117		0,118	223				
105,7	0,112	101,4	0,116			100,6	0,116	0,117	302	0,117	240					X
															0,113	

Tableau III-7 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts A<sub>NC</sub> à D<sub>NC</sub> avec celles des phases ε-Fe<sub>2</sub>N, ζ-Fe<sub>2</sub>N, γ''-FeN et γ'''-FeN [25]

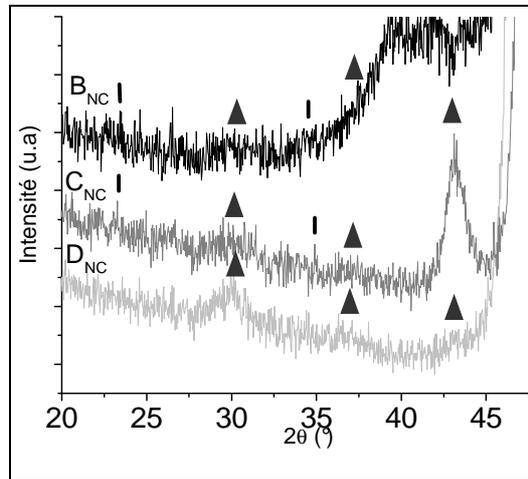
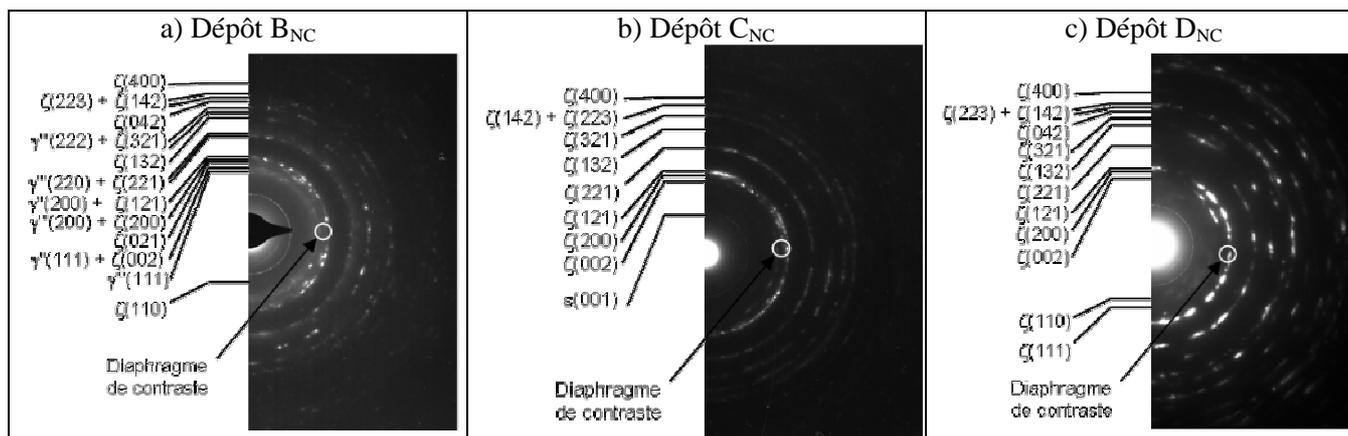
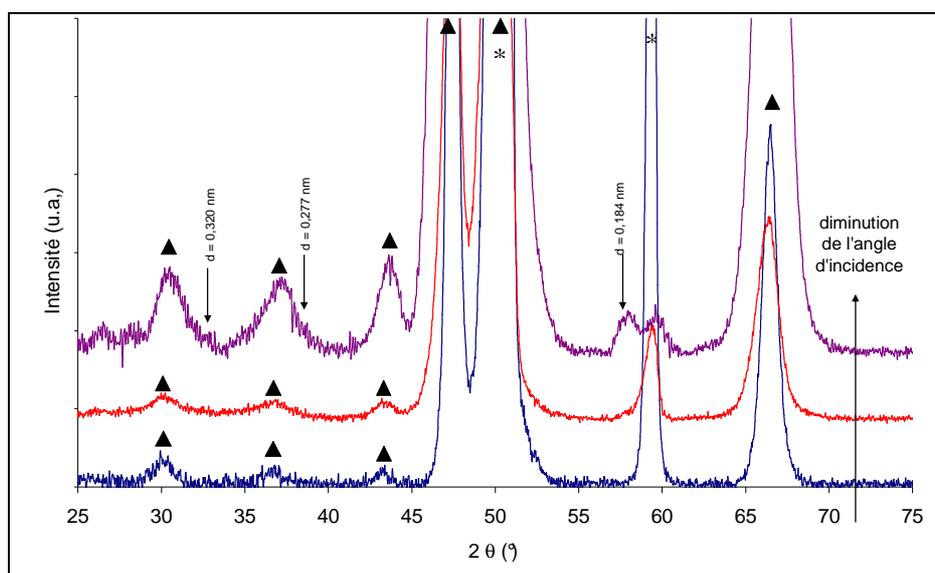


Figure III-36 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts B<sub>NC</sub>, C<sub>NC</sub> et D<sub>NC</sub> (20° < 2θ < 50°) (▲ : ζ-Fe<sub>2</sub>(N,C), | : ε-Fe<sub>2</sub>(N,C)), (ε-Fe<sub>2</sub>N (JCPDS 01-073-2102), ζ-Fe<sub>2</sub>N (Fe<sub>2</sub>N<sub>0,94</sub> JCPDS 01-086-1025))


 Figure III-37 : Clichés de diffraction des électrons des dépôts  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  :  $\text{B}_{\text{NC}}$  à  $\text{D}_{\text{NC}}$ 

 Figure III-38 : Diffractogrammes des rayons X du dépôt  $\text{D}_{\text{NC}}$  en fonction de différents angles d'incidence (\* : substrat en cuivre, ▲ :  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ , ↓ :  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ )

### III.2.3.2.2 - Influence du débit de diazote

La Figure III-39 représente les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{E}_{\text{NC}}$ ,  $\text{B}_{\text{NC}}$  et  $\text{F}_{\text{NC}}$  obtenus en fonction du débit de diazote dans l'atmosphère. La composition chimique des dépôts obtenue par XEDS est indiquée sur chaque diffractogramme. Le Tableau III-8 présente les distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X.

Ces trois dépôts se situent dans le système ternaire et leurs diffractogrammes présentent tous les pics de la phase orthorhombique  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  et ceux des phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$ . Cependant, quand le débit de diazote augmente (dépôts  $\text{B}_{\text{NC}}$  et  $\text{F}_{\text{NC}}$ ), on observe l'apparition de la phase hexagonale  $\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  ainsi qu'une diminution de l'intensité des pics de la phase  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  qui s'accompagne d'une augmentation de l'intensité des pics des phases  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$ , principalement sur le dépôt  $\text{F}_{\text{NC}}$  (Figure III-40). Ainsi, l'insertion de l'azote dans les dépôts permet l'évolution vers les deux phases cubiques connues dans le système Fe-N au détriment de la phase orthorhombique. Notons que les pics de la phase X ne sont pas observés ici.

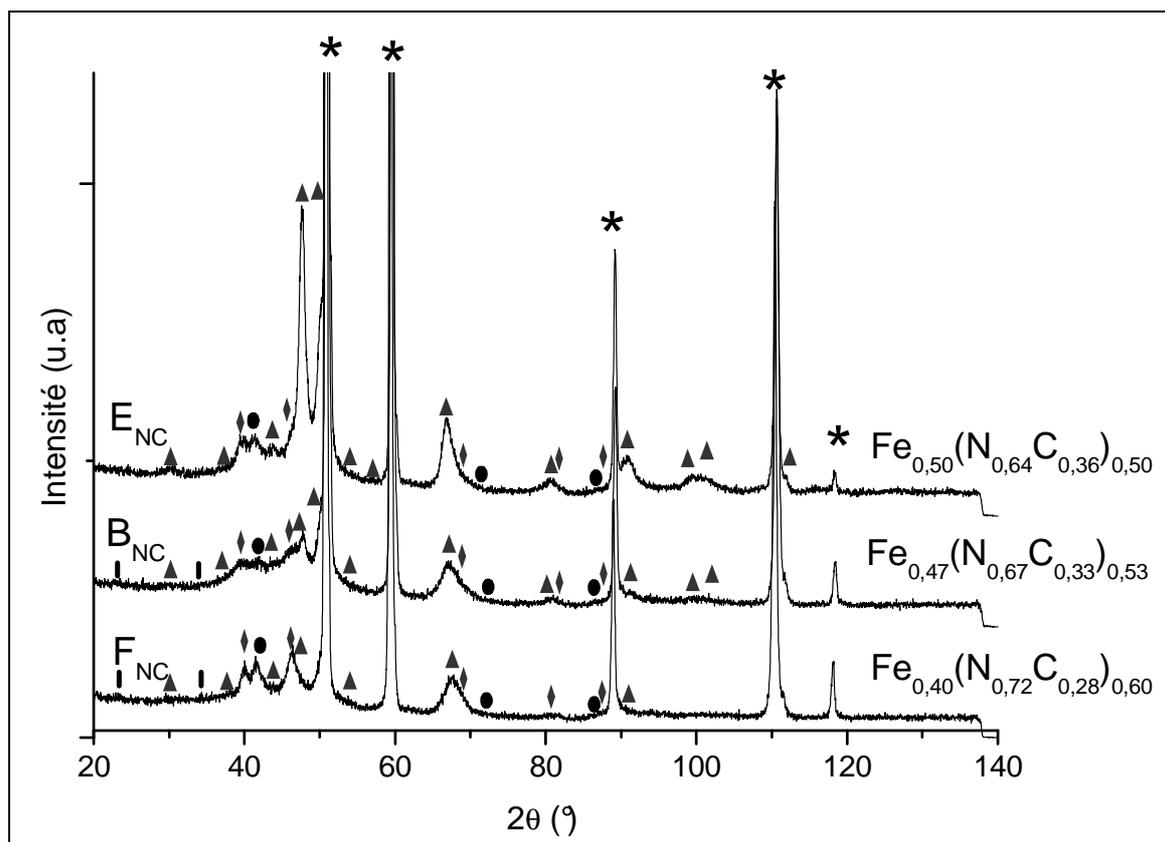


Figure III-39 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  :  $\text{E}_{\text{NC}}$ ,  $\text{B}_{\text{NC}}$ ,  $\text{F}_{\text{NC}}$   
 (\* : substrat en cuivre, ▲ :  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N},\text{C})$ , | :  $\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N},\text{C})$ , ● :  $\gamma''\text{-FeN}$ , ◆ :  $\gamma'''\text{-FeN}$ )

Dépôt $\text{E}_{\text{NC}}$		Dépôt $\text{B}_{\text{NC}}$		Dépôt $\text{F}_{\text{NC}}$		$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ JCPDS 01-073-2102		$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ JCPDS 01-086-1025		$\gamma''\text{-FeN}$ JCPDS 01-088-2153		$\gamma'''\text{-FeN}$	
$2\theta$ (°)	d (nm)	$2\theta$ (°)	d (nm)	$2\theta$ (°)	d (nm)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)
		23,5	0,439	23,3	0,443	0,442	001						
30,4	0,341	30,1	0,344	30,7	0,338			0,346	110				
		34,4	0,302	35,0	0,298	0,302	101						
37,7	0,277	37,3	0,280	38,0	0,275			0,281	111				
39,9	0,262	39,8	0,263	40,0	0,261							0,260	111
41,3	0,254	41,9	0,250	41,8	0,251					0,250	111		
43,7	0,240	43,8	0,240	43,9	0,239	0,239	110	0,240	021				
46,4	0,227	46,6	0,226	46,2	0,228							0,225	200
47,2	0,223	47,8	0,221	47,5	0,222	0,221	002	0,221	200				
50,5	0,210	50,4	0,210	50,0	0,212	0,210	-1-11	0,211	121				
53,9	0,197	53,5	0,199	52,4	0,203			0,198	112				
57,0	0,187			61,8	0,174			0,187	201				
67,0	0,162	67,0	0,162	67,7	0,161	0,162	-1-12	0,163	221				
								0,161	131				
69,0	0,158	68,8	0,158	69,5	0,157							0,159	220
		72,0	0,152	72,0	0,152					0,152	220		
81,0	0,138	80,7	0,138	81,7	0,137	0,138	300	0,138	040				
83,1	0,135	83,1	0,135	83,1	0,135							0,136	311
86,7	0,130	87,3	0,130							0,130	311	0,130	222
90,9	0,126	90,1	0,126	90,7	0,126			0,126	321				
		91,4	0,125			0,125	-1-13			0,125	222		
		93,4	0,123	94,0	0,122	0,120	220	0,120	042				
		99,7	0,117					0,118	223				
101,3	0,116	101,4	0,116			0,117	302	0,117	240				
111,9	0,108			111,6	0,108							0,113	400
116,5	0,105												

Tableau III-8 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{E}_{\text{NC}}$ ,  $\text{B}_{\text{NC}}$  et  $\text{F}_{\text{NC}}$  avec celles des phases  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ,  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ ,  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  [25]

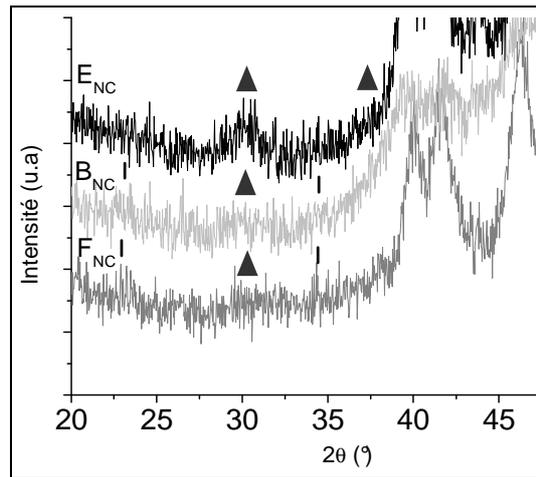


Figure III-40 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $E_{NC}$ ,  $B_{NC}$  et  $F_{NC}$  ( $20^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ) (▲ :  $\zeta$ - $Fe_2(N,C)$ , | :  $\epsilon$ - $Fe_2(N,C)$  ( $\epsilon$ - $Fe_2N$  JCPDS 01-073-2102),  $\zeta$ - $Fe_2N$  ( $Fe_2N_{0,94}$  JCPDS 01-086-1025))

### III.2.3.3 - Observation de la microstructure

Les micrographies MET en champ clair et en champ sombre des 3 dépôts  $B_{NC}$ ,  $C_{NC}$  et  $D_{NC}$  sont présentés Figure III-41. Pour le carbonitride le plus riche en azote (dépôt  $B_{NC}$ ), les images en champ clair et en champ sombre révèlent des cristallites d'une taille moyenne de 20 nm. Lorsque la teneur en carbone dans les dépôts augmente (dépôts  $C_{NC}$  et  $D_{NC}$ ), on observe une évolution dans la morphologie des dépôts. Ainsi, la substitution de l'azote par le carbone a pour effet d'augmenter la taille des grains.

Les micrographies MEB en sens travers sont présentées Figure III-42 pour les dépôts  $B_{NC}$  et  $D_{NC}$ . Comme pour le système Fe-N, les dépôts présentent une croissance colonnaire.

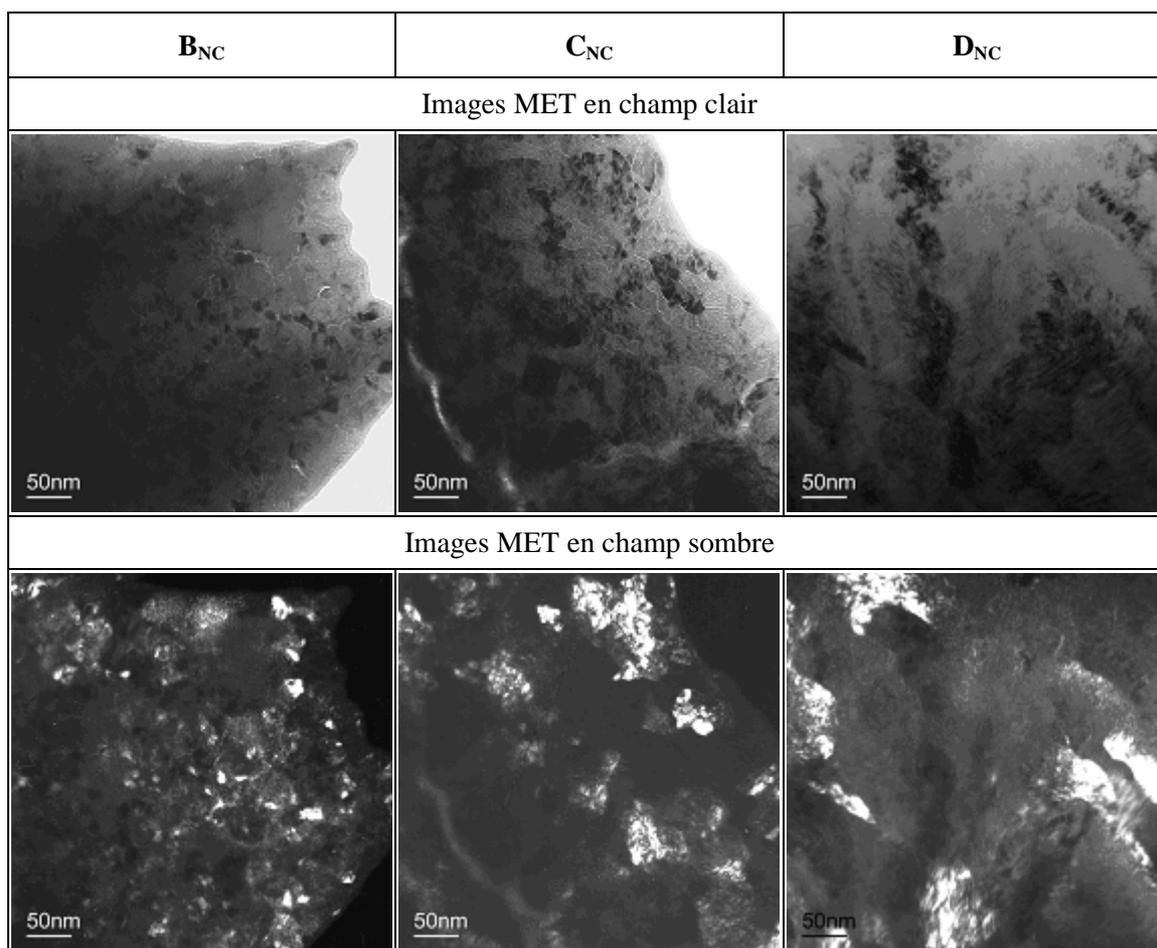


Figure III-41 : Micrographies MET des dépôts  $\text{B}_{\text{NC}}$ ,  $\text{C}_{\text{NC}}$  et  $\text{D}_{\text{NC}}$  (champ clair et champ sombre)

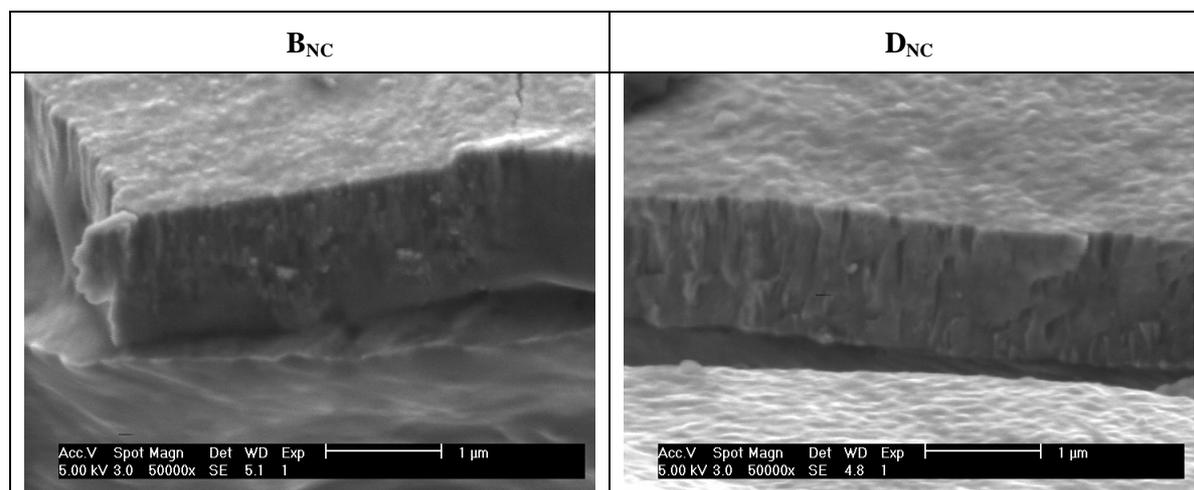


Figure III-42 : Micrographies MEB des dépôts  $\text{B}_{\text{NC}}$  et  $\text{D}_{\text{NC}}$

## III.2.3.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons

La Figure III-43 et la Figure III-44 représentent la raie K de l'azote et du carbone après soustraction du bruit de fond dans le système Fe-N-C pour les dépôts  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  de  $\text{B}_{\text{NC}}$  à  $\text{D}_{\text{NC}}$ .

Du dépôt  $\text{B}_{\text{NC}}$  au dépôt  $\text{D}_{\text{NC}}$ , la teneur en azote diminue. Le dépôt multiphasé  $\text{B}_{\text{NC}}$ , qui contient les phases cubiques et la phase hexagonale, présente un seuil de l'azote dont la forme est similaire à ceux obtenus pour les dépôts  $\text{E}_{\text{N}}$ ,  $\text{F}_{\text{N}}$ ,  $\text{G}_{\text{N}}$  dans le système Fe-N. Ce seuil présente les trois composantes nettement séparées, a, b et c que nous avons associé aux phases cubiques. La présence d'une phase cubique de type Fe(N,C) peut donc être envisagée. Lorsque la teneur en azote dans les dépôts diminue, l'intensité du pic (b) s'atténue et les deux composantes (a') et (b'') apparaissent. Cette structure ELNES est similaire à celles des dépôts  $\text{B}_{\text{N}}$  et  $\text{C}_{\text{N}}$  dans le système Fe-N. De même, le seuil de carbone évolue lorsque la teneur en carbone augmente dans les dépôts. Le pic (b) diminue pour laisser apparaître deux pics (b') et (b'') (Figure III-44).

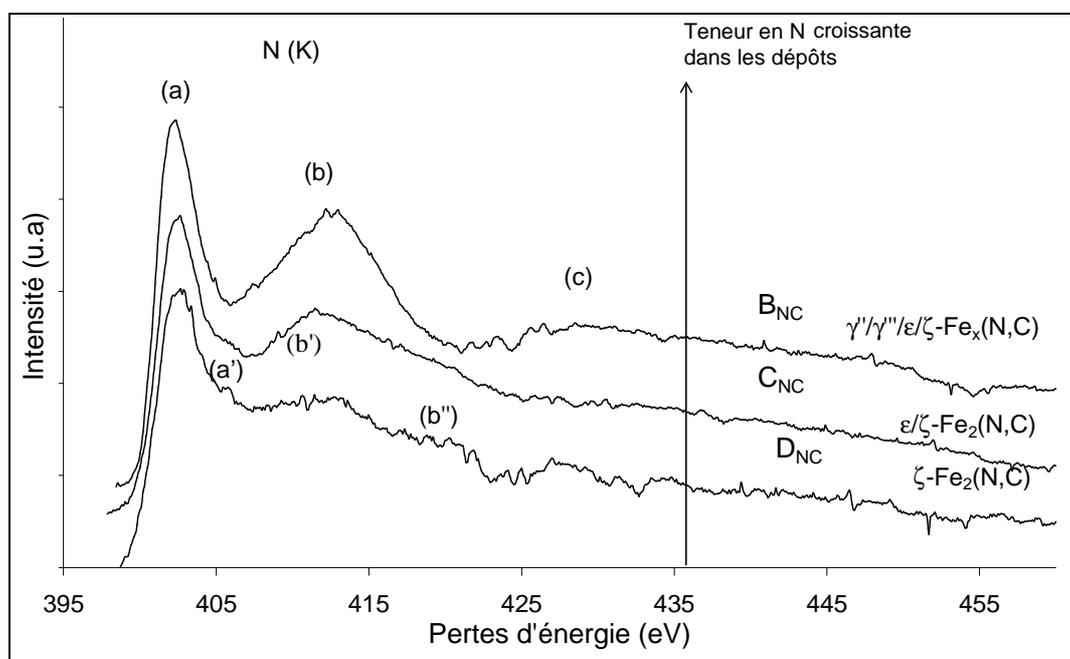


Figure III-43 : Evolution dans les spectres EEL des structures ELNES du seuil K de l'azote des dépôts de composition  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  :  $\text{B}_{\text{NC}}$  à  $\text{D}_{\text{NC}}$

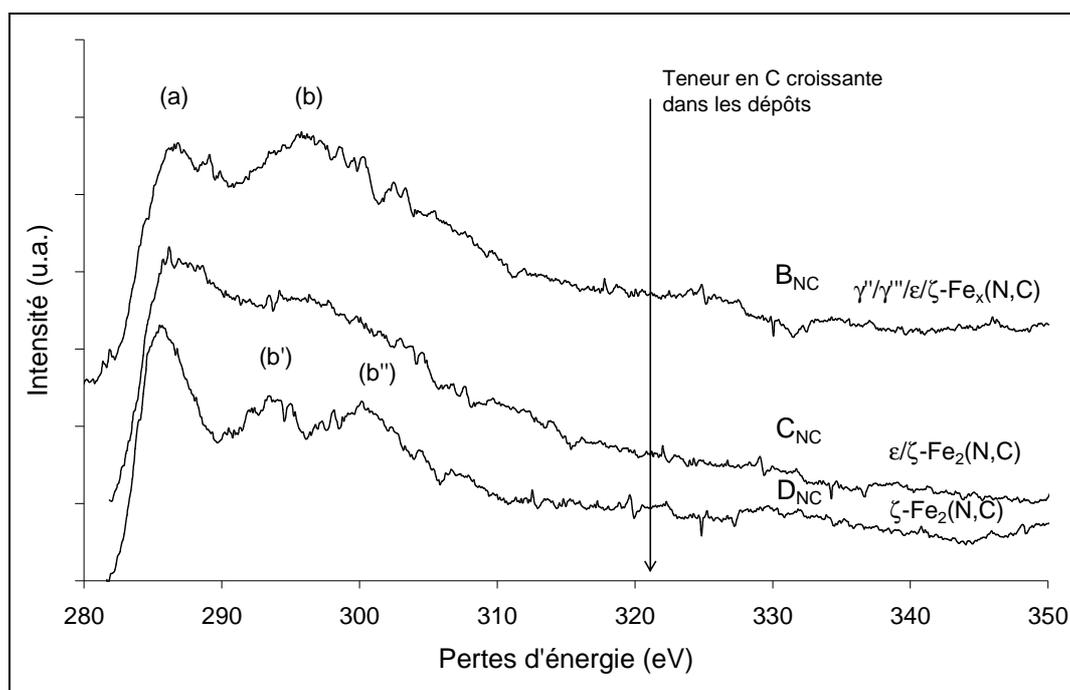


Figure III-44 : Evolution dans les spectres EEL des structures ELNES du seuil K du carbone des dépôts de composition  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  :  $B_{NC}$  à  $D_{NC}$

### III.2.3.5 - Bilan des résultats de caractérisation

Les analyses chimiques réalisées sur les dépôts  $A_{NC}$  à  $D_{NC}$ , obtenus en augmentant le débit de méthane, montrent que le carbone s'insère facilement à la place de l'azote alors que la proportion fer / non-métaux ne varie pas. La caractérisation par microscopie des dépôts  $B_{NC}$ ,  $C_{NC}$  et  $D_{NC}$  montre que les carbonitrides que nous avons obtenus sont tous cristallisés. L'augmentation de la teneur en carbone entraîne la disparition des phases cubiques (mélange de  $\gamma''$  et de  $\gamma'''$ ) au profit des phases  $Fe_2(N,C)$  (mélange de  $\epsilon$  et de  $\zeta$ ). Les microstructures sont constituées de grains de taille plus importante pour les dépôts dont la teneur en carbone est plus élevée.

Les analyses chimiques réalisées sur les dépôts  $E_{NC}$ ,  $B_{NC}$  et  $F_{NC}$  par XEDS, obtenus en augmentant le débit de diazote, montrent que l'azote ne s'insère pas à la place du carbone car le pourcentage atomique de ce dernier reste quasiment constant alors que le pourcentage atomique de l'azote augmente. Ces dépôts présentent tous les phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  et la phase orthorhombique  $\zeta$ - $Fe_2(N,C)$ . Cependant, avec l'augmentation de la teneur en azote dans les dépôts, la proportion des phases cubiques augmente tandis que la proportion de la phase orthorhombique diminue.

Le Tableau III-9 donne, pour chaque dépôt, la composition chimique des carbonitrides  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$ , obtenue par XEDS, la microstructure observée par MET ainsi que les phases observées par diffraction.

Dépôt	$B_{NC}$	$C_{NC}$	$D_{NC}$
Composition obtenue par XEDS	$Fe_{0,47}(N_{0,67}C_{0,33})_{0,53}$	$Fe_{0,48}(N_{0,59}C_{0,41})_{0,52}$	$Fe_{0,50}(N_{0,54}C_{0,46})_{0,50}$
Phases observées par diffraction	$\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ + $\gamma''$ et $\gamma'''$	$\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$	$\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$
Microstructure observée par MET	Grains de 20 nm	Matériaux hétérogènes Croissance de grains	
Dépôt	$E_{NC}$	$B_{NC}$	$F_{NC}$
Composition obtenue par XEDS	$Fe_{0,50}(N_{0,64}C_{0,36})_{0,50}$	$Fe_{0,47}(N_{0,67}C_{0,33})_{0,53}$	$Fe_{0,40}(N_{0,72}C_{0,28})_{0,60}$
Phases observées par diffraction	$\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ + $\gamma''$ et $\gamma'''$	$\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ + $\gamma''$ et $\gamma'''$	$\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ + $\gamma''$ et $\gamma'''$

Tableau III-9 : Résultats de la caractérisation des dépôts  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  :  
 $B_{NC}$  à  $D_{NC}$  et  $E_{NC}$ ,  $B_{NC}$  et  $F_{NC}$

### III.3 - Conclusion

Les matériaux étudiés dans ce chapitre ont été obtenus dans un large domaine de composition en fonction de la teneur en non-métaux. Avant d'explorer le système ternaire Fe-N-C, nous avons réalisé deux études préliminaires, une sur le système binaire Fe-N et une autre sur le système Fe-C qui ont chacun un enrichissement en non-métaux différent. Les résultats de ces études sont regroupés Figure III-45.

Dans le système Fe-N, les dépôts ont été élaborés jusqu'à une teneur en azote  $x \sim 0,50$ . L'enrichissement en azote augmente dans un premier temps avec l'augmentation du débit de diazote, puis est asymptotique à 50 % at. malgré un enrichissement croissant de l'atmosphère en diazote. Les différentes phases obtenues sont toutes cristallisées, leur structure dépendant de la teneur en azote,  $x$ . Les phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  et la phase X apparaissent pour une valeur élevée,  $x \sim 0,46$ .

Dans le système Fe-C, les dépôts ont été élaborés jusqu'à une teneur en carbone  $x \sim 0,62$ . L'insertion de carbone dans les dépôts avec l'augmentation du débit de méthane est quasiment linéaire et se réalise facilement. Avec l'augmentation de la teneur en carbone  $x$ , apparaît une structure amorphe.

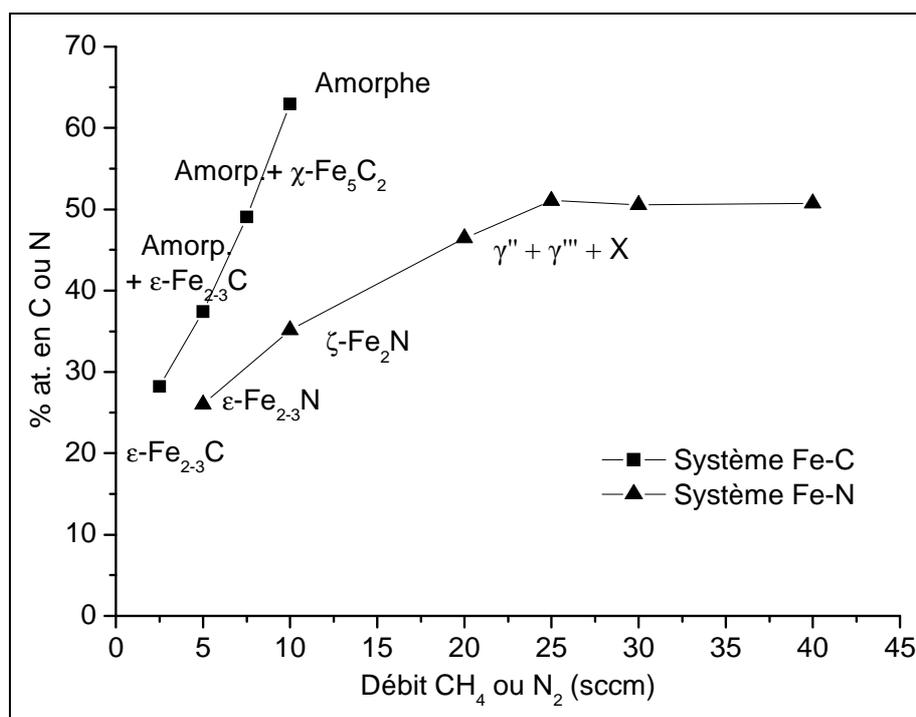


Figure III-45 : Comportement de l'enrichissement en non-métaux, azote et carbone, dans les systèmes binaires :  $Fe_{1-x}N_x$  et  $Fe_{1-x}C_x$  (valeur XEDS (2))

L'exploration du système Fe-N-C a été réalisée à l'aide de deux études complémentaires dont les résultats sont représentés Figure III-46 et Figure III-47. La première étude a été effectuée en augmentant le débit de méthane et la seconde en augmentant le débit de diazote.

Lorsque le débit de méthane augmente et que le débit de diazote reste fixe, la teneur en carbone augmente dans les dépôts alors que la teneur en azote diminue dans des proportions identiques. Le rapport non-métaux / fer reste constant. Les phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  connues dans le système binaire Fe-N disparaissent pour former la phase orthorhombique  $\zeta-Fe_2(N,C)$ . La composition globale obtenue ne correspond pas aux phases observées par diffraction. L'existence de zones riches en non-métaux de type  $C_3N_4$  permet de conserver la composition chimique globale du dépôt.

Lorsque le débit de diazote augmente et que le débit de méthane reste fixe, la teneur en azote augmente dans les dépôts alors que la teneur en carbone reste constante. Le rapport non-métaux / fer augmente. La proportion des phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  augmente par rapport à la phase orthorhombique  $\zeta-Fe_2(N,C)$ .

Le processus d'enrichissement des dépôts en carbone et en azote est donc différent et non réversible. Dans le système ternaire, les phases sont toutes cristallisées et se rapprochent de celles du système Fe-N. Ce n'est pas la teneur du carbone mais celle de l'azote qui influence majoritairement les phases présentes dans les dépôts. Cependant, les phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  sont présentes avec une teneur en azote d'environ 35 % at. alors que, dans le système Fe-N, elles apparaissent à partir d'une teneur élevée, soit environ 46 % at. Ainsi, la présence de carbone, dans une proportion inférieure à 20 % at., permet d'obtenir les phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  avec des teneurs en azote plus faibles que dans le système Fe-N.

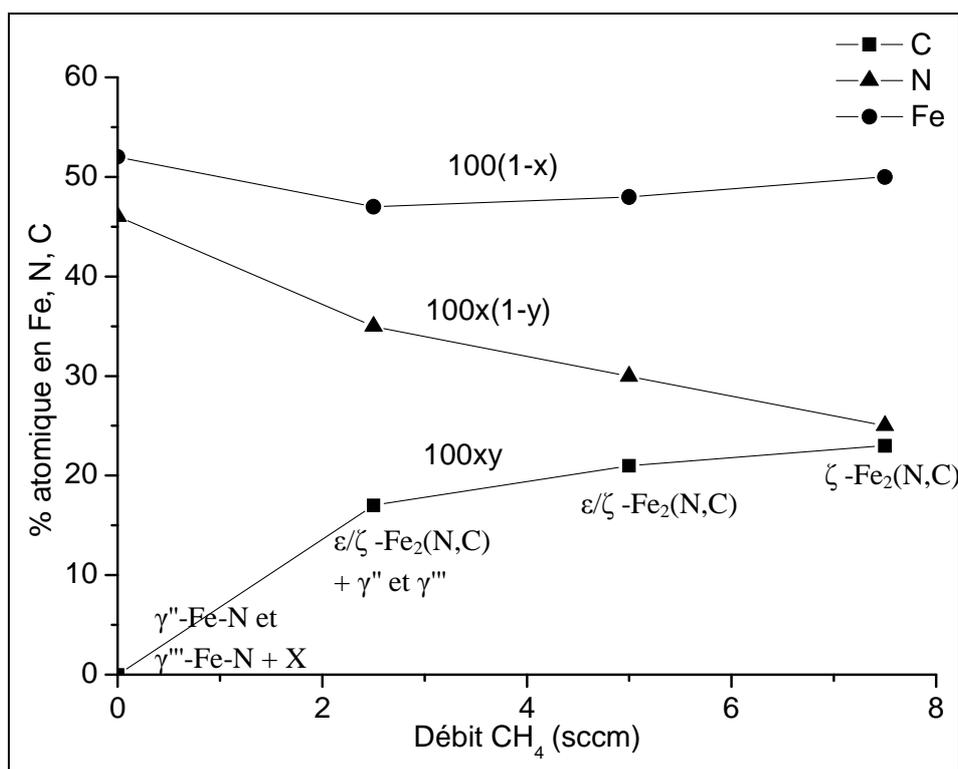


Figure III-46 : Comportement de l'enrichissement des non-métaux, azote ( $100x(1-y)$ ) et carbone ( $100y$ ), et du fer ( $100(1-x)$ ) dans le système ternaire en fonction du débit de méthane avec un débit de diazote fixé à 25 sccm (valeur XEDS (2))

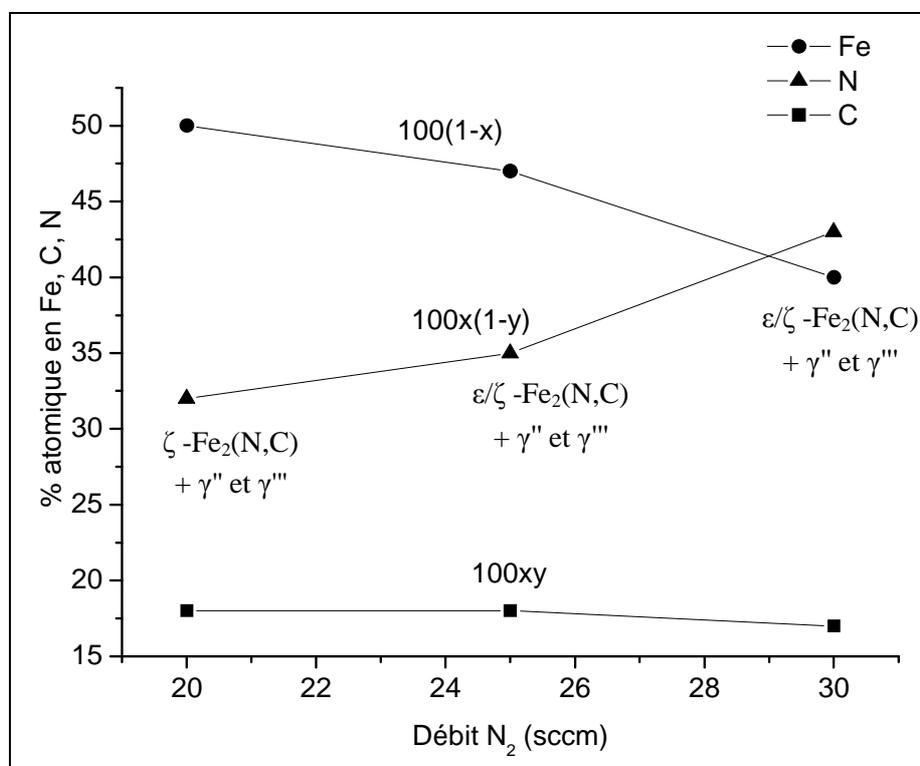


Figure III-47 : Comportement de l'enrichissement des non-métaux, azote ( $100x(1-y)$ ) et carbone ( $100y$ ), et du fer ( $100(1-x)$ ) dans le système ternaire en fonction du débit de diazote avec un débit de méthane fixé à 2,5 sccm (valeur XEDS (2))

Les études par microscopies des dépôts  $Fe_{1-x}N_x$ ,  $Fe_{1-x}C_x$  et  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  nous ont permis d'effectuer des observations microstructurales dans ces trois systèmes.

Les dépôts Fe-C qui ont des teneurs élevées en carbone contiennent une phase amorphe et sont caractérisés par une microstructure de type nanocomposite (nanograins riches en métal dans une matrice amorphe). D'après les micrographies MEB en sens travers, l'aspect de cette microstructure est granuleux. Les dépôts avec des teneurs plus faibles en carbone contiennent simultanément une phase cristalline et une phase amorphe. L'observation par MEB de fractures en sens travers montre que ces dépôts sont de type bicouche d'aspect lisse en surface et d'aspect granuleux à la base. Les dépôts Fe-C, bien qu'homogènes en composition, ne sont donc pas homogènes structurellement.

Les dépôts Fe-N qui ont des teneurs élevées en azote ( $x > 0,35$ ) contiennent les phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  et X, ont une croissance colonnaire et sont constitués de grains de taille de 20 à 50 nm.

Tous les dépôts du système Fe-N-C ont une croissance colonnaire et les plus riches en azote, à partir de 30 % at., contiennent les phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  et ont des grains de taille d'environ 20 nm.

Ainsi, aux valeurs élevées d'azote, les systèmes Fe-N et Fe-N-C contiennent les mêmes phases ( $\gamma''$  et  $\gamma'''$ ), une croissance colonnaire et des tailles de grains du même ordre de grandeur. Pour des valeurs plus faibles en azote, la phase  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  et la phase  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  sont observées mais la microstructure et les fractures en sens travers dans chacun des systèmes ne sont pas semblables : pour le système Fe-N, les dépôts sont compacts et la taille des grains est de 500 nm, tandis que pour le système Fe-N-C, la croissance est colonnaire et les grains ont une taille de 20 nm. Ces différences s'expliquent par une dissemblance dans la composition globale.

Nous venons d'étudier les 3 systèmes, Fe-C, Fe-N et Fe-N-C en fonction de la teneur en non-métaux. Notre étude a pour objectif la découverte de matériaux à structures inédites dans le système ternaire Fe-N-C avec des teneurs en non-métaux élevées. Etant donné que pour des teneurs élevées en azote, le système ternaire présente les mêmes phases que le système FeN, à savoir  $\gamma''$  et  $\gamma'''$ , nous allons nous intéresser dans le quatrième chapitre à ces structures ainsi qu'à la phase X et plus précisément dans le domaine  $A_{NC}$  à  $C_{NC}$  qui correspond à la transition entre ces deux systèmes et où la disparition des phases cubiques peut être observée.

---

## Chapitre IV

---

### Etude approfondie des dépôts de composition proche de $\text{Fe}_{0,50}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_{0,50}$

Ce chapitre est consacré à l'étude des dépôts dont la teneur en non-métaux est élevée. L'objectif est d'étudier de façon plus approfondie les phases cubiques  $\gamma$ "-FeN et  $\gamma$ "'-FeN du système Fe-N ainsi que leur comportement lors de l'ajout de carbone dans les dépôts, ce qui correspond à explorer l'intervalle compris entre les dépôts  $A_{\text{NC}}$  et  $C_{\text{NC}}$  où ces phases disparaissent pour former la phase orthorhombique  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>(N,C). Afin de réaliser l'étude dans le système Fe-N, des paramètres d'élaboration autres que les débits des gaz réactifs sont modifiés comme les intensités appliquées à la cible ou à la triode, la pression totale ou la configuration (mode triode ou diode). Les débits des gaz réactifs, quant à eux, restent constants ou varient peu. L'étude dans le système Fe-N-C est réalisée en configuration diode en faisant varier uniquement le débit de méthane.

Dans la première partie, nous résumons les conditions d'élaboration de tous les dépôts étudiés dans ce chapitre. Les deux parties suivantes sont consacrées à l'étude des phases cubiques des systèmes Fe-N et Fe-N-C. Nous y présentons successivement les résultats des analyses chimiques, des études structurales et microstructurales et ceux de l'étude de la stabilité thermique. La dernière partie aborde, par diffraction des rayons X et par diffraction des électrons, l'étude de la phase X observée dans le système binaire Fe-N et dans le système ternaire Fe-N-C.

## IV.1 - Elaboration des dépôts

### IV.1.1 - Système Fe-N

Dans le système Fe-N, nous avons réalisé trois séries de dépôts en faisant varier, pour chacune d'elles, un paramètre d'élaboration tout en maintenant les autres paramètres constants (Tableau II-3). Les débits d'argon et de diazote ont été fixés à 30 sccm.

- Les trois dépôts de la première série,  $H_N$ ,  $I_N$  et  $J_N$  ont été réalisés en configuration triode sur des substrats en cuivre dans un plasma de diazote et d'argon à une pression totale de 0,35 Pa. Pour cette série, nous avons fait varier les intensités de la triode (5 A et 7 A) et de la cible (0,15 A et 0,20 A).

- Les trois dépôts  $O_N$ ,  $S_N$  et  $T_N$ , qui constituent la seconde série, ont été réalisés en configuration diode sur des substrats en verre dans un plasma de diazote à une pression totale de 1 Pa et en fixant respectivement l'intensité de la cible à 0,15 A, 0,25 A et 0,35 A.

- Les six dépôts,  $T_N$  à  $Y_N$  de la dernière série ont été réalisés en configuration diode sur des substrats en verre dans un plasma de diazote en fixant l'intensité de la cible à 0,35 A. Dans cette série, nous avons fait varier la pression totale de 1 à 6 Pa.

### IV.1.2 - Système Fe-N-C

Dans le système Fe-N-C, les dépôts ont tous été élaborés sur des substrats en verre et dans la configuration diode. Deux séries de dépôts ont ainsi été réalisées en faisant varier le débit de méthane dans des plages très différentes (Tableau II-3 et Tableau IV-1).

- La première série, constituée des 7 dépôts notés de  $H_{NC}$  à  $N_{NC}$ , a été réalisée avec une intensité de la cible fixée à 0,2 A. Ces dépôts ont été effectués en faisant varier le débit de méthane de 0 à 1,75 sccm tout en maintenant les débits d'argon et de diazote à 30 sccm. La pression totale est restée quasiment constante, de l'ordre de 0,35 Pa.

- La deuxième série, constituée des 6 dépôts notés de  $O_{NC}$  à  $T_{NC}$ , a été réalisée avec une intensité de la cible fixée à 0,3 A. Ces dépôts ont été effectués dans une atmosphère exempte d'argon, avec un débit de diazote constant de 30 sccm et un débit de méthane variant de 0 à 12,5 sccm. Cette variation du débit de méthane a entraîné une modification de la pression totale de 1,5 à 1,88 Pa.

1 <sup>ère</sup> série			2 <sup>ème</sup> série		
Dépôt	D <sub>CH4</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (Pa)	Dépôt	D <sub>CH4</sub> (sccm)	P <sub>T</sub> (Pa)
H <sub>NC</sub>	0	0,33	O <sub>NC</sub>	0	1,5
I <sub>NC</sub>	0,5	0,34	P <sub>NC</sub>	2	1,56
J <sub>NC</sub>	0,75	0,35	Q <sub>NC</sub>	5	1,63
K <sub>NC</sub>	1	0,37	R <sub>NC</sub>	7,5	1,71
L <sub>NC</sub>	1,25	0,37	S <sub>NC</sub>	10	1,81
M <sub>NC</sub>	1,5	0,37	T <sub>NC</sub>	12,5	1,88
N <sub>NC</sub>	1,75	0,37			

Tableau IV-1 : Paramètres d'élaboration des deux séries de dépôts : H<sub>NC</sub> à N<sub>NC</sub> et O<sub>NC</sub> à T<sub>NC</sub>

## IV.2 - Caractérisation des phases cubiques

### IV.2.1 - Phases $\gamma''$ -FeN et $\gamma'''$ -FeN

L'étude des évolutions des phases cubiques  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN a été réalisée en faisant varier différents paramètres d'élaboration tels que la pression totale et les intensités appliquées à la cible et de la triode. Pour chaque série de dépôts du système Fe-N, nous présentons les résultats des analyses chimiques obtenues par XEDS, ceux des études structurales effectuées par DRX ainsi que ceux des études microstructurales réalisées par microscopie électronique (MEB). Pour certains dépôts, les résultats obtenus par EELS, diffraction des électrons et MET sont aussi présentés.

#### IV.2.1.1 - Influence des intensités appliquées à la cible et à la triode en configuration triode

##### IV.2.1.1.1 - Analyse chimique

La Figure IV-1 montre la superposition des spectres XEDS réalisés à 10 kV et normalisés sur la raie  $L\alpha$  du fer, pour les dépôts H<sub>N</sub>, I<sub>N</sub> et J<sub>N</sub> obtenus en fonction de l'intensité appliquée à la cible et à la triode. L'intensité du pic d'oxygène est plus importante pour les dépôts H<sub>N</sub> et J<sub>N</sub> que pour le dépôt I<sub>N</sub>. L'oxygène peut soit être inséré dans la maille et la composition des dépôts est de la forme  $Fe_{1-x}(N_{1-y}O_y)_x$ , soit se trouver sous forme d'oxyde et la composition des dépôts serait alors de la forme  $Fe_xN_yO_z$ . Les résultats des analyses chimiques donnés par XEDS (1) et par EELS qui prennent en compte l'oxygène et ceux donnés par XEDS (2) qui n'en tient pas compte sont présentés dans le Tableau IV-2. La teneur en oxygène (z) déterminée par XEDS (1) est d'environ 0,08. Cette valeur est surévaluée car d'une part, ces dépôts ont été élaborés dans les mêmes conditions que les dépôts Fe-N étudiés au chapitre III où la microsonde de Castaing révélait une teneur en oxygène sous forme de trace et d'autre part, les analyses EELS donnent des valeurs inférieures (~ 0,03 pour les dépôts H<sub>N</sub> et I<sub>N</sub> et 0,07 pour le dépôt J<sub>N</sub>). De plus, la présence d'oxygène détectée par EELS peut provenir de la

préparation de la lame mince. La teneur de 0,07 obtenue par EELS pour le dépôt  $\text{J}_\text{N}$ , révèle que ce dépôt, en particulier, est plus sensible à l'oxygène. L'intensité des raies d'azote (Figure IV-1) est pratiquement la même, ce qui indique que ces trois dépôts ont des teneurs en azote sensiblement égales. La composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  donnée par XEDS (2) est la plus adaptée pour ces dépôts.

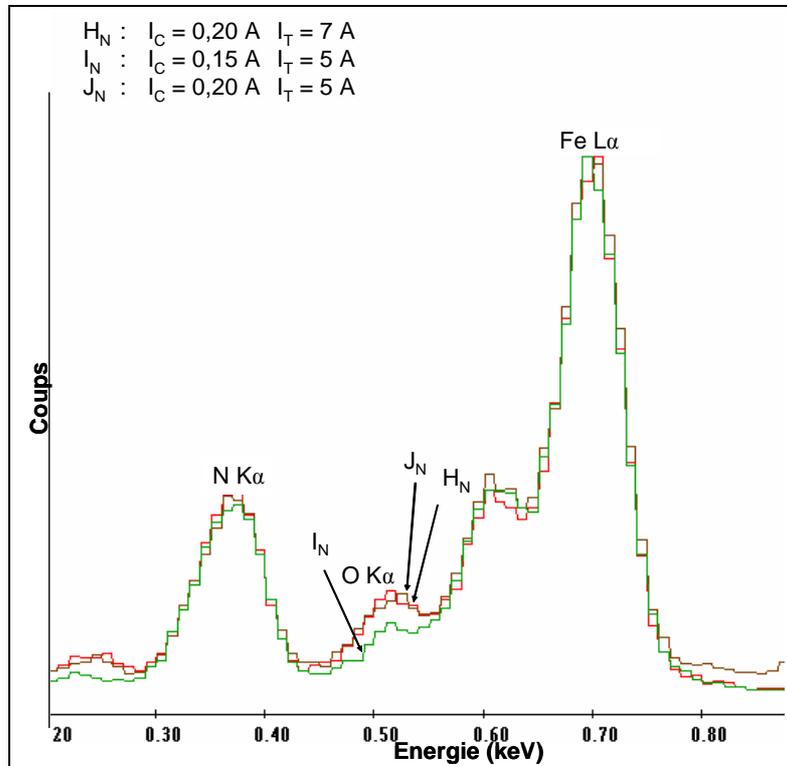


Figure IV-1 : Superposition des spectres XEDS réalisés à 10 kV des dépôts  $\text{H}_\text{N}$ ,  $\text{I}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$  (plage en énergie de 0,2 à 0,9 keV)

Dépôt	$I_C$ (A)	$I_T$ (A)	$\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_z$		$\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$		$\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$ XEDS (2)
			XEDS (1)	EELS	XEDS (1)	EELS	
$\text{H}_\text{N}$	0,20	7	$\text{Fe}_{0,46}\text{N}_{0,46}\text{O}_{0,08}$	$\text{Fe}_{0,50}\text{N}_{0,48}\text{O}_{0,02}$	$\text{Fe}_{0,46}(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,15})_{0,54}$	$\text{Fe}_{0,50}(\text{N}_{0,96}\text{O}_{0,04})_{0,50}$	$\text{Fe}_{0,50}\text{N}_{0,50}$
$\text{I}_\text{N}$	0,15	5	$\text{Fe}_{0,47}\text{N}_{0,47}\text{O}_{0,06}$	$\text{Fe}_{0,50}\text{N}_{0,47}\text{O}_{0,03}$	$\text{Fe}_{0,47}(\text{N}_{0,89}\text{O}_{0,11})_{0,53}$	$\text{Fe}_{0,50}(\text{N}_{0,94}\text{O}_{0,06})_{0,50}$	$\text{Fe}_{0,50}\text{N}_{0,50}$
$\text{J}_\text{N}$	0,20	5	$\text{Fe}_{0,47}\text{N}_{0,45}\text{O}_{0,08}$	$\text{Fe}_{0,47}\text{N}_{0,46}\text{O}_{0,07}$	$\text{Fe}_{0,47}(\text{N}_{0,85}\text{O}_{0,15})_{0,53}$	$\text{Fe}_{0,47}(\text{N}_{0,87}\text{O}_{0,13})_{0,53}$	$\text{Fe}_{0,52}\text{N}_{0,48}$

Tableau IV-2 : Compositions chimiques des dépôts  $\text{H}_\text{N}$ ,  $\text{I}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$

#### IV.2.1.1.2 - Caractérisation structurale

La Figure IV-2 présente l'évolution des diffractogrammes des rayons X des trois dépôts  $\text{H}_\text{N}$ ,  $\text{I}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$  obtenus en fonction des intensités appliquées à la cible et à la triode. Sur chaque diffractogramme est indiquée la composition chimique obtenue par XEDS (2). Dans le Tableau IV-3 sont regroupés les résultats de la caractérisation.

Le diffractogramme du dépôt  $\text{H}_\text{N}$  révèle des pics correspondant à la phase cubique  $\gamma$ "-FeN avec un paramètre de maille  $a = 0,435$  nm. Cette valeur est supérieure à celles données dans la littérature (Cf. Tableau I-3). Cette différence pourrait s'expliquer par la présence, de façon très minoritaire, de la

phase  $\gamma''$ . L'observation de pics de diffraction asymétriques (indiqués par des flèches sur la figure) aux valeurs d'angles élevées semble corroborer cette hypothèse. Les pics de diffraction sont fins, ce qui indique un matériau bien cristallisé. De plus, le pic de diffraction  $\{111\}$ , dont la largeur à mi-hauteur est faible, a une intensité très élevée avec un rapport  $I_{111}/I_{200}$  important. Or, pour un composé FeN (poudre), donc non texturé, contenant la phase cubique  $\gamma''$ -FeN de type ZnS, Suzuki *et al* mesurent un rapport de 3,9 [28] et par la simulation d'un spectre théorique sur poudre avec le logiciel Powder Cell, nous obtenons un rapport de 3,6. Aussi, plus le rapport des intensités sera éloigné de ces valeurs et plus le dépôt sera texturé  $\langle 111 \rangle$ . Ainsi, avec un rapport  $I_{111}/I_{200}$  de 85, le dépôt  $\text{H}_\text{N}$  révèle une forte texture  $\langle 111 \rangle$ . Notons que l'observation d'une texture  $\langle 111 \rangle$  dans les dépôts contenant la phase  $\gamma''$  a déjà été observée par différents auteurs [29], [31], [35].

Le dépôt  $\text{I}_\text{N}$  est biphasé. Son diffractogramme révèle à la fois les pics de la phase  $\gamma''$ -FeN et ceux de la phase  $\gamma'''$ -FeN. Les valeurs des paramètres de maille ne sont pas déterminables.

Le diffractogramme du dépôt  $\text{J}_\text{N}$  révèle des pics correspondant à la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN avec un paramètre de maille  $a = 0,450$  nm, ce qui correspond aux valeurs relevées dans la littérature (Cf. § I.3.1.3). Néanmoins, il est possible que la phase  $\gamma''$  soit aussi présente car le pic de diffraction  $\{111\}$  à  $40^\circ$  semble asymétrique. La largeur des pics de diffraction pour le dépôt  $\text{J}_\text{N}$  est plus élevée que pour le dépôt  $\text{H}_\text{N}$ , ce qui est révélateur d'un matériau plus finement cristallisé.

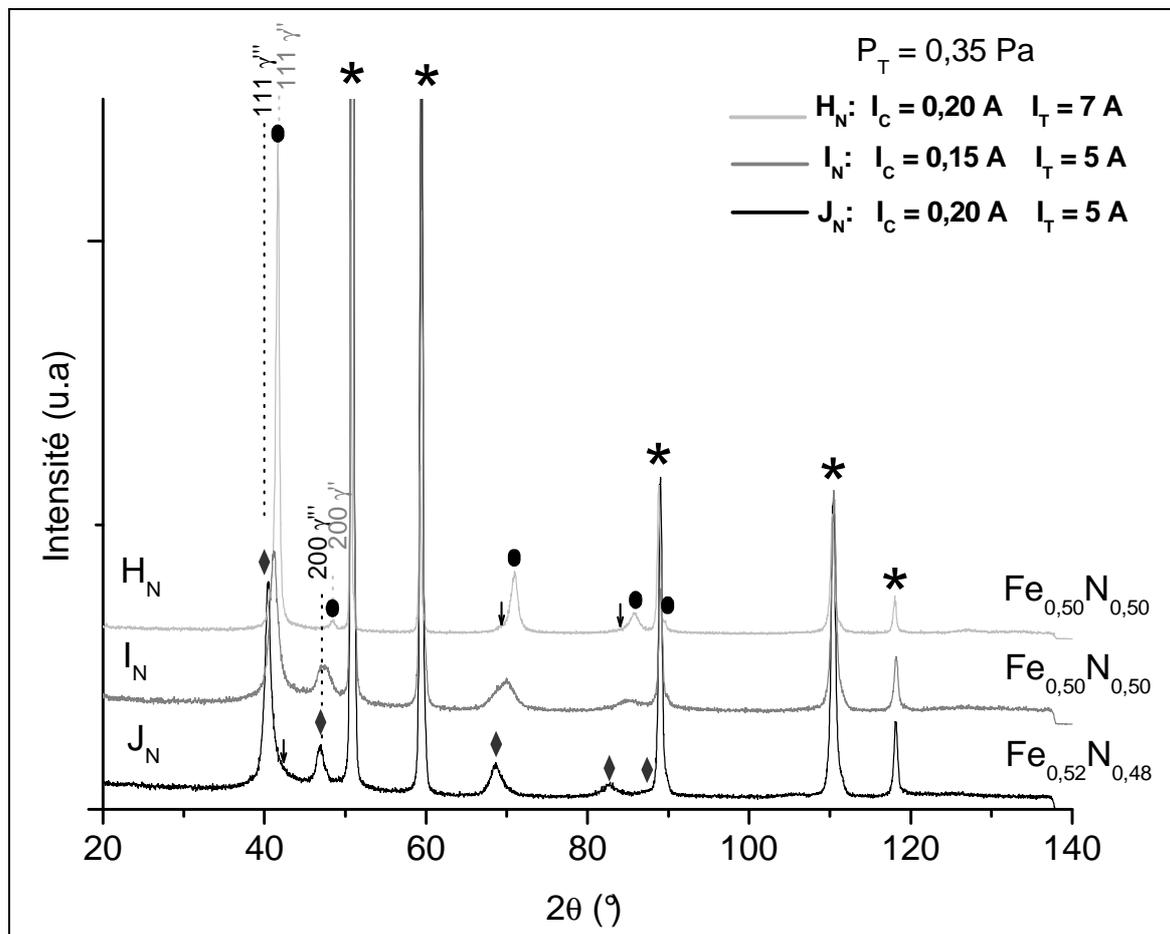


Figure IV-2 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{H}_\text{N}$ ,  $\text{I}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$  en fonction des intensités appliquées à la cible et à la triode (\* : cuivre, ● :  $\gamma''$ -FeN, ◆ :  $\gamma'''$ -FeN, ↓ : Cf. texte)

Dépôt	I <sub>C</sub> (Å)	I <sub>T</sub> (Å)	Composition déterminée par XEDS (2)	Phases observées par DRX	Paramètre de maille (nm)	FWHM {111}	I <sub>111</sub> /I <sub>200</sub>
H <sub>N</sub>	0,20	7	Fe <sub>0,50</sub> N <sub>0,50</sub>	γ"-FeN	0,435	0,53	85
I <sub>N</sub>	0,15	5	Fe <sub>0,50</sub> N <sub>0,50</sub>	γ"-FeN γ'''-FeN	- -		
J <sub>N</sub>	0,20	5	Fe <sub>0,52</sub> N <sub>0,48</sub>	γ'''-FeN	0,450	0,80	3,7

Tableau IV-3 : Résultats de la caractérisation des dépôts H<sub>N</sub>, I<sub>N</sub> et J<sub>N</sub>

Les clichés de diffraction électronique en condition SAED des dépôts H<sub>N</sub>, I<sub>N</sub> et J<sub>N</sub> sont montrés Figure IV-3. Pour ces 3 dépôts, les clichés révèlent des anneaux fins et suffisamment bien définis pour être indexés. Les indexations de ces 3 clichés correspondent à une structure cubique à faces centrées. La précision sur les clichés de diffraction est néanmoins insuffisante pour déterminer les paramètres de maille. Les anneaux de diffraction du dépôt H<sub>N</sub> qui contient la phase γ"-FeN sont ponctués. Pour le dépôt J<sub>N</sub>, qui contient la phase γ'''-FeN, les anneaux de diffraction sont mieux définis et quasiment continus. Quant au dépôt I<sub>N</sub>, qui présente les deux phases cubiques en DRX, ses anneaux de diffraction électronique sont continus et similaires à ceux du cliché du dépôt J<sub>N</sub>. La formation d'un dépôt de type bicouche où deux domaines distincts pourraient coexister, γ"-FeN et γ'''-FeN, peut être alors envisagée. Dans ce cas, nous observons le cliché de diffraction d'une zone du dépôt I<sub>N</sub> où seule la phase γ'''-FeN serait présente.

#### IV.2.1.1.3 - Observation de la microstructure

Les micrographies des dépôts H<sub>N</sub>, I<sub>N</sub> et J<sub>N</sub> obtenues par MET sont présentées Figure IV-4 et celles obtenues par MEB sont présentées Figure IV-5. Les images en champ sombre sont réalisées en sélectionnant les anneaux correspondant aux plans {111} et {200} à l'aide du diaphragme de contraste indiqué Figure IV-3.

En accord avec les résultats DRX, le dépôt H<sub>N</sub> correspond au dépôt le mieux cristallisé de la série. Sur la micrographie MEB, nous observons des sommets de colonnes en forme de pointes triangulaires dans des directions assez aléatoires, certaines sont penchées et d'autres sont dirigées vers le haut. L'image en champ clair de ce dépôt permet d'observer des grains de 50 nm de côté qui pourraient correspondre aux sections de certaines de ces colonnes. Le dépôt J<sub>N</sub> a le même type de microstructure que celui du dépôt H<sub>N</sub>. L'observation par MEB montre cependant un dépôt plus dense, avec des colonnes plus fines. Quant au dépôt I<sub>N</sub>, l'observation au MEB montre un aspect de type " chou-fleur " et des grains de dimension d'environ 20 nm, cette microstructure est du même type que celles des dépôts D<sub>N</sub> à G<sub>N</sub> (Cf. Figure III-11).

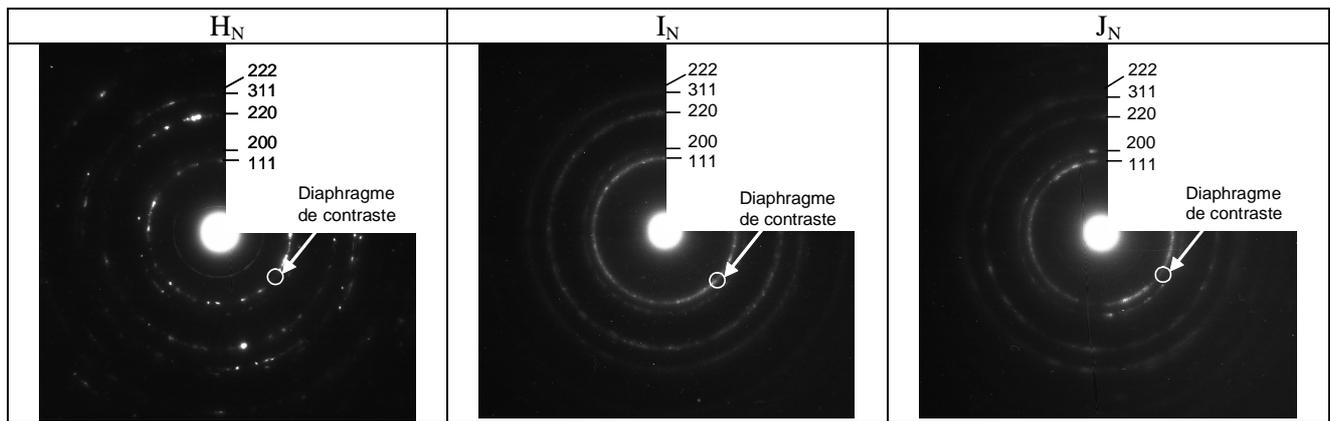


Figure IV-3 : Clichés de diffraction des électrons des dépôts  $\text{H}_\text{N}$ ,  $\text{I}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$

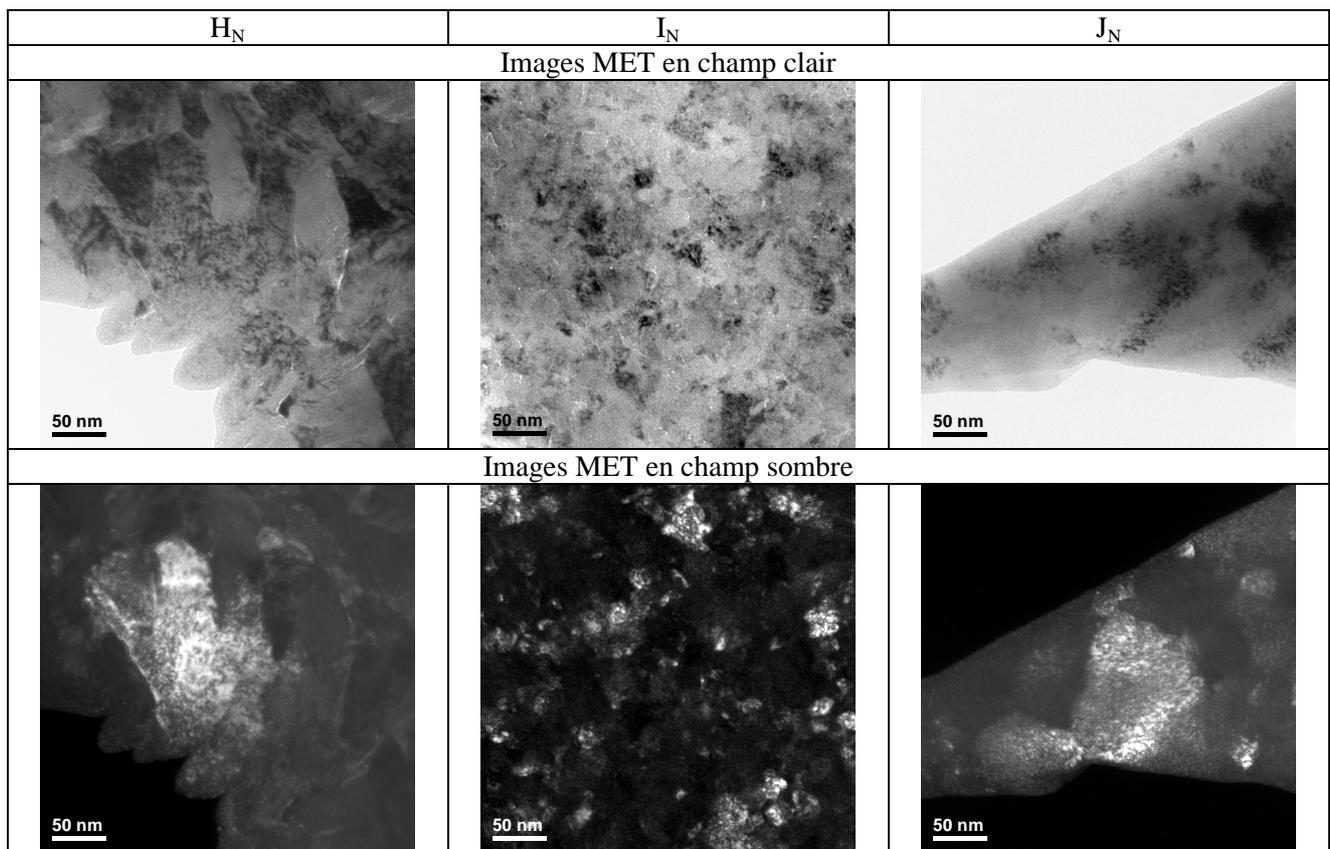


Figure IV-4 : Micrographies MET des dépôts  $\text{H}_\text{N}$ ,  $\text{I}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$

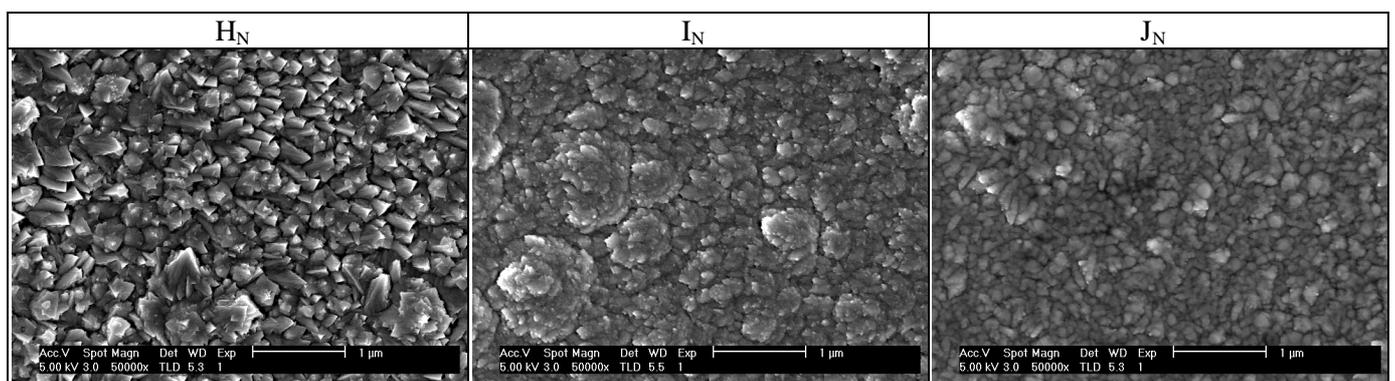


Figure IV-5 : Micrographies MEB des dépôts  $\text{H}_\text{N}$ ,  $\text{I}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$

## IV.2.1.1.4 - Apport de la perte d'énergie des électrons

La Figure IV-6 représente les spectres des pertes faibles, après une procédure de déconvolution, du dépôt  $\text{H}_\text{N}$  qui contient la phase  $\gamma'$ -FeN et du dépôt  $\text{J}_\text{N}$  qui contient la phase  $\gamma''$ -FeN. Les pertes faibles de ces dépôts sont semblables à celles des dépôts  $\text{D}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$  qui contiennent les deux phases cubiques  $\gamma'$  et  $\gamma''$  (Cf. Figure III-12). Elles présentent les caractéristiques similaires (1) et (2) situées respectivement à 8,7 eV et à 32 eV et qui pourraient correspondre à des transitions interbandes. Ces caractéristiques sont plus prononcées pour le dépôt  $\text{H}_\text{N}$  qui a une teneur en oxygène très faible. Le pic correspondant à l'excitation du plasmon est situé à 22,3 eV pour le dépôt  $\text{J}_\text{N}$  et à 23,1 eV pour le dépôt  $\text{H}_\text{N}$ .

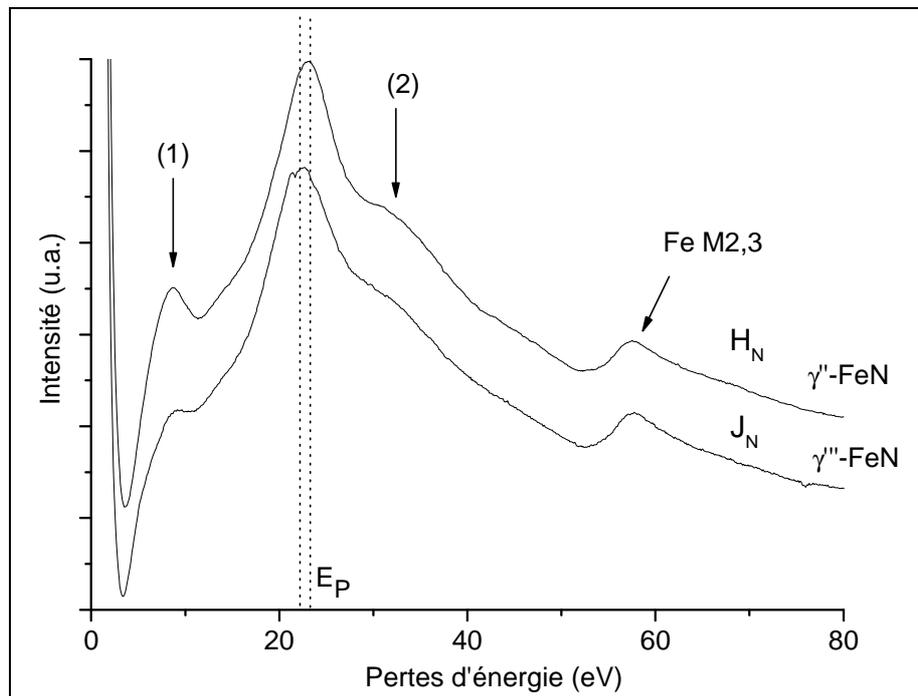


Figure IV-6 : Spectres EEL des pertes faibles des dépôts  $\text{H}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$

La Figure IV-7 montre l'évolution du seuil de l'azote K après soustraction du bruit de fond selon la loi  $Ae^{-\tau}$  pour les dépôts  $\text{H}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$ . Leurs structures ELNES sont les mêmes que celles obtenues pour des dépôts  $\text{D}_\text{N}$  à  $\text{G}_\text{N}$  riches en azote (Cf. Figure III-13). Nous distinguons les 3 composantes (a), (b) et (c) et la composante supplémentaire (b') qui est plus prononcée pour le dépôt  $\text{H}_\text{N}$ . Les deux signatures ELNES de l'azote des dépôts  $\text{J}_\text{N}$  et  $\text{H}_\text{N}$  ne sont pas fortement distinctes, ce qui pourrait se traduire par un environnement cristallographique de l'azote identique. En effet, dans le cas du nitrure d'aluminium AlN, les signatures de l'azote K sont significativement différentes selon que l'azote est en position 'octaédrique' ou en position 'tétraédrique' [72]. Une comparaison du seuil de l'azote K avec des nitrures cubiques tels que  $\delta$ -TiN, VN de type NaCl [73] et c-BN de type ZnS [74] ne permet pas de lever l'ambiguïté car intervient, en plus de l'environnement atomique, la nature chimique des espèces mises en jeu.

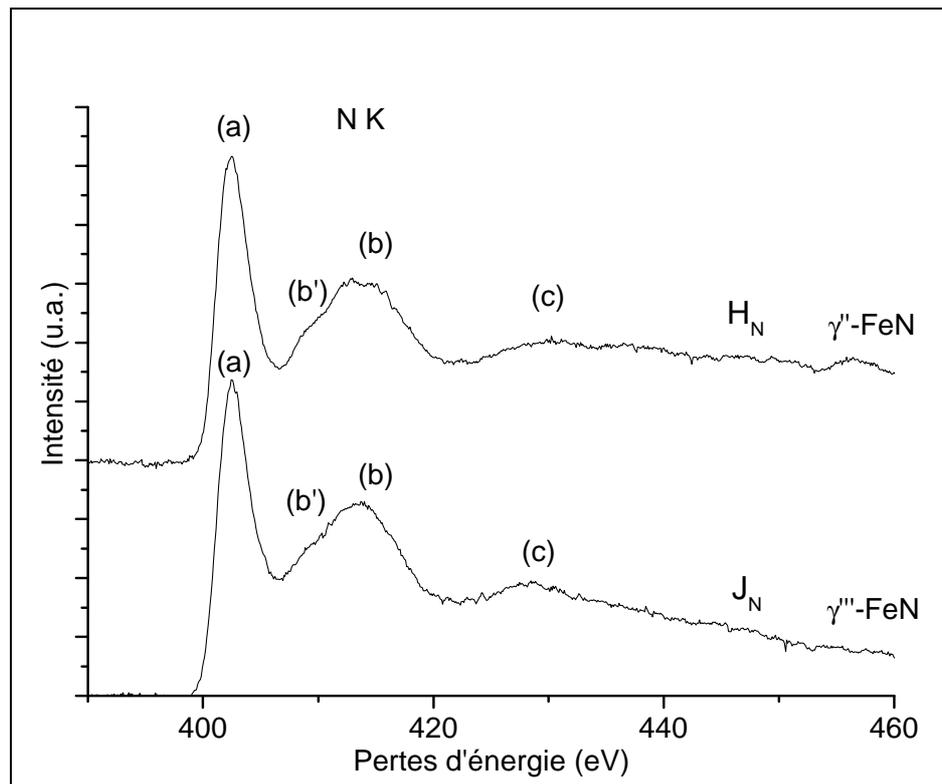


Figure IV-7 : Spectres EEL des structures ELNES du seuil de l'azote K des dépôts  $\text{H}_\text{N}$  et  $\text{J}_\text{N}$

Du fait que les signatures ELNES sont représentatives de l'arrangement atomique local des éléments, nous pouvons supposer que la signature de la phase  $\gamma''$ -FeN de structure ZnS est différente de celle de la phase  $\gamma'''$ -FeN si celle-ci est de structure NaCl. Le fait que les signatures ELNES soient semblables pour ces deux phases permet d'envisager un environnement local similaire. Cette hypothèse pourrait être confirmée en comparant les spectres ELNES des phases cubiques par la méthode "co-ordination fingerprint" avec des dépôts CoN et TiN de structures respectives ZnS et NaCl. Ces analyses sont en cours d'étude. De plus, il pourrait être intéressant de comparer ces spectres expérimentaux ELNES avec des profils théoriques de structure ZnS et NaCl dans le système Fe-N.

#### IV.2.1.1.5 - Bilan des résultats de la caractérisation

Pour cette série de dépôts, les teneurs en azote sont identiques et les analyses EELS indiquent une teneur en oxygène suffisamment faible pour que la composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  soit retenue. Ce n'est que pour le dépôt  $\text{J}_\text{N}$  que l'oxygène, dont la teneur est cependant inférieure au 7 % at. relevé, peut avoir une influence. Le dispositif triode permet d'intervenir à la fois sur la réactivité en phase gazeuse en modifiant l'intensité de la triode et sur la pulvérisation de la cible en modifiant l'intensité de la cible. C'est en influant sur ces paramètres que nous avons pratiquement isolé les phases  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN. Ainsi, à partir de conditions d'élaboration de dépôt où ces deux phases coexistent, nous avons obtenu séparément chacune d'elle en modifiant uniquement les intensités appliquées à la cible et à la triode, sans que la composition chimique des dépôts ainsi obtenus ne soit modifiée. En augmentant seulement

l'intensité de la cible, la phase cubique avec le plus grand paramètre de maille,  $\gamma'''$ -FeN, a été isolée, et en augmentant l'intensité de la triode tout en conservant cette valeur d'intensité de la cible, la phase cubique avec le plus petit paramètre de maille,  $\gamma''$ -FeN, a été obtenue. Ainsi, la formation de la phase  $\gamma''$  est favorisée par l'augmentation de la réactivité en phase gazeuse et la formation de la phase  $\gamma'''$  est favorisée par l'augmentation de la proportion de la vapeur métallique en phase gazeuse. La présence d'oxygène dans le dépôt  $J_N$  peut contribuer à stabiliser la phase  $\gamma'''$ . Dans ces dépôts, les pics de la phase X ne sont pas observés.

En accord avec les résultats obtenus par DRX, l'étude réalisée au niveau local sur ces trois dépôts par microscopie électronique montre que la microstructure de la phase  $\gamma''$ -FeN obtenue présente une taille de grains plus importante que pour la phase  $\gamma'''$ -FeN.

Le dépôt  $J_N$ , constitué uniquement de la phase  $\gamma'''$ -FeN, ne présente pas d'orientation préférentielle d'après les résultats de diffraction des électrons et l'étude de la microstructure. L'intensité des pics de DRX n'est donc à priori pas affectée par un effet de texture et la phase  $\gamma'''$ -FeN serait de type ZnS.

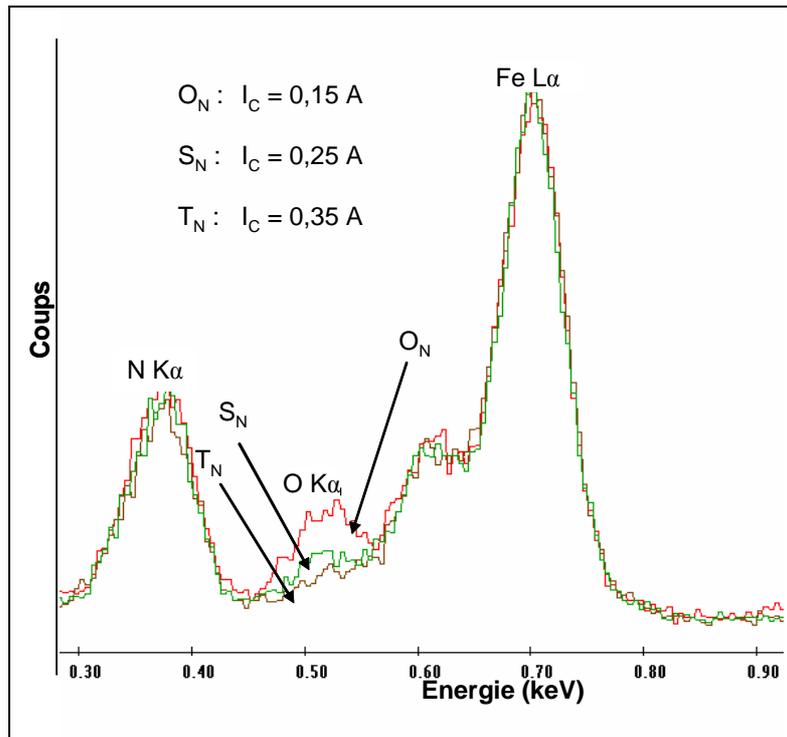
#### *IV.2.1.2 - Influence de l'intensité appliquée à la cible en configuration diode*

Dans la configuration triode, nous avons étudié les effets conjugués des variations de l'intensité de la cible et de la triode. Les résultats de l'étude sur l'influence de l'intensité de la cible dans la configuration diode sont maintenant présentés.

##### *IV.2.1.2.1 - Analyse chimique*

La Figure IV-8 montre la superposition des spectres XEDS normalisés sur la raie  $L\alpha$  du fer des dépôts  $O_N$ ,  $S_N$  et  $T_N$  obtenus en fonction de l'intensité appliquée à la cible dans la configuration diode. Afin d'éviter l'excitation du substrat en verre, ces spectres ont été réalisés avec une tension d'accélération des électrons faible (5 kV). Le pic d'oxygène est absent pour le dépôt  $T_N$ , peu prononcé pour le dépôt  $S_N$  et nettement observable pour le dépôt  $O_N$  alors que le pic d'azote a sensiblement la même intensité pour les trois dépôts.

Le Tableau IV-4 présente les résultats des analyses chimiques réalisées par XEDS (1) qui tiennent compte de l'oxygène en donnant les compositions  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$  et  $\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_z$  selon que l'oxygène s'insère ou non dans la maille et ceux de XEDS (2) qui donnent la composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$ . Les analyses XEDS (1) donnent une teneur en oxygène de 8 % at. pour le dépôt  $O_N$  et de 4 % at. pour les dépôts  $S_N$  et  $T_N$ . Elles donnent également une teneur en azote quasiment constante pour les trois dépôts (environ 50 % at.), ce qui est en accord avec les spectres XEDS. La teneur en oxygène du dépôt  $T_N$  est surévaluée, en raison d'une part d'une erreur de déconvolution et d'autre part de la limite de cette technique qui ne permet pas de doser avec fiabilité des teneurs en élément faibles (Cf. Chapitre III). Pour ce dépôt, la composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  a été retenue. Pour les dépôts  $O_N$  et  $S_N$ , la composition chimique globale retenue est de type  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$ . Ce choix est justifié dans le paragraphe suivant par les résultats de DRX.


 Figure IV-8 : Superposition des spectres XEDS réalisés à 5 kV des dépôts  $\text{O}_N$ ,  $\text{S}_N$  et  $\text{T}_N$  (plage en énergie de 0,30 à 1,00 keV)

Dépôt	$I_C$ (A)	XEDS (1)		XEDS (2)
		$\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_z$	$\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$	$\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$
$\text{O}_N$	0,15	$\text{Fe}_{0,49}\text{N}_{0,43}\text{O}_{0,08}$	$\text{Fe}_{0,49}(\text{N}_{0,84}\text{O}_{0,16})_{0,51}$	$\text{Fe}_{0,53}\text{N}_{0,47}$
$\text{S}_N$	0,25	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,45}\text{O}_{0,04}$	$\text{Fe}_{0,51}(\text{N}_{0,92}\text{O}_{0,08})_{0,49}$	$\text{Fe}_{0,53}\text{N}_{0,47}$
$\text{T}_N$	0,35	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,45}\text{O}_{0,04}$	$\text{Fe}_{0,51}(\text{N}_{0,92}\text{O}_{0,08})_{0,49}$	$\text{Fe}_{0,53}\text{N}_{0,47}$

 Tableau IV-4 : Compositions chimiques des dépôts  $\text{O}_N$ ,  $\text{S}_N$  et  $\text{T}_N$ 

#### IV.2.1.2.2 - Caractérisation structurale

La Figure IV-9 présente l'évolution des diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{O}_N$ ,  $\text{S}_N$  et  $\text{T}_N$  obtenus en fonction de l'intensité de la cible et le Tableau IV-5 donne les distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur chaque diffractogramme. La composition chimique de ces dépôts, déterminée à partir des résultats des analyses XEDS, est indiquée sur chaque diffractogramme. Le Tableau IV-6 récapitule les résultats de la caractérisation de ces dépôts.

Le diffractogramme du dépôt  $\text{O}_N$  révèle principalement les pics correspondant à la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN avec comme paramètre de maille  $a = 0,453$  nm. Il révèle également quelques pics de la phase X et une asymétrie du pic de diffraction  $\{111\}$  révélatrice de la présence, de façon minoritaire, de la phase  $\gamma''$ -FeN. Le diffractogramme du dépôt  $\text{S}_N$  révèle à la fois les pics correspondant à la phase

cubique  $\gamma'''$ -FeN, un nombre plus important de pics de la phase X ainsi qu'un accroissement de l'asymétrie du pic de diffraction {111} qui permet de supposer que la phase  $\gamma''$ -FeN est présente. Quant au diffractogramme du dépôt  $T_N$ , s'il révèle les pics de la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN et des pics de la phase  $\gamma''$ -FeN, il présente essentiellement ceux de la phase X. La phase  $\gamma''$ -FeN semble texturée ( $\langle 111 \rangle$ ). Nous notons que, du dépôt  $O_N$  au dépôt  $T_N$ , les pics de diffraction sont de plus en plus fins. Pour les dépôts  $O_N$  et  $S_N$ , la valeur du paramètre de maille de la phase  $\gamma''$ -FeN, 0,453 nm, est supérieure aux valeurs relevées dans la littérature (Cf. § I.3.1.3). La présence d'oxygène dans la maille pourrait expliquer cet écart, ce qui confirmerait la composition  $\text{Fe}_x(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$  pour ces dépôts. On constate, en effet, que cette valeur est proche de celle du paramètre de maille de l'oxynitride cubique  $\text{Fe}_{0,51}(\text{N}_{0,65}\text{O}_{0,35})_{0,49}$  déterminée par Petitjean *et al* (0,452 nm) [43].

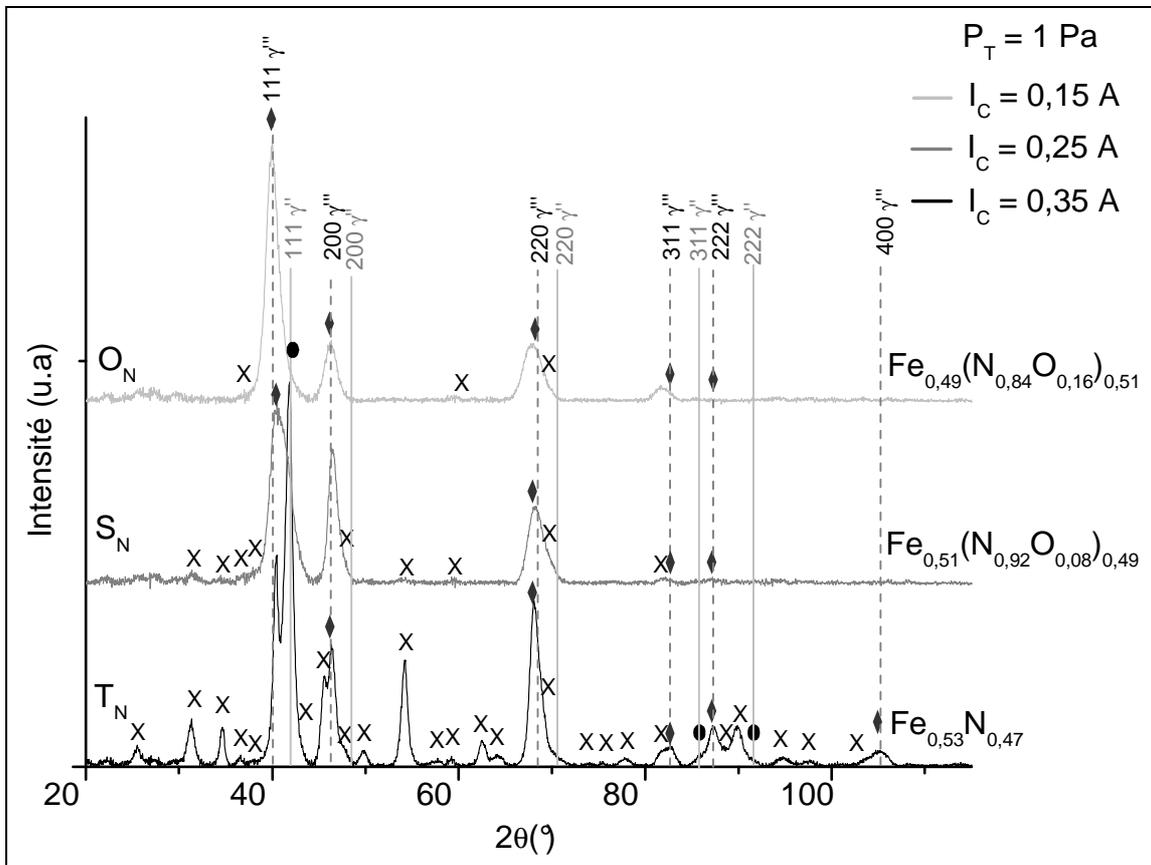


Figure IV-9 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $O_N$ ,  $S_N$  et  $T_N$  en fonction de l'intensité appliquée à la cible ( ● et — :  $\gamma''$ -FeN ; ◆ et --- :  $\gamma'''$ -FeN ; X : phase non identifiée )

$\sim 2\theta$ (°)	Dépôt $O_N$		Dépôt $S_N$		Dépôt $T_N$		$\gamma''$ -FeN JCPDS 01-088-2153		$\gamma'''$ -FeN		Phase X
	d (nm)	I (%)	d (nm)	I (%)	d (nm)	I (%)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)	
25,5					0,405	6,3					x
31,5			0,331	8,1	0,332	12,9					x
34,6			0,302	3,9	0,301	10,7					x
36,5	0,283	3,2	0,283	5,8	0,285	3					x
37,8			0,275	9,4	0,276	2,2					x
<b>40,4</b>	<b>0,262</b>	<b>100</b>	<b>0,261</b>	<b>100</b>	<b>0,259</b>	<b>55,2</b>			<b>0,260</b>	<b>111</b>	
41,8	0,250	13,7	0,251	81,2	0,251	100	0,250	111			
43,1					0,244	10,4					x
45,6					0,231	24,1					x
<b>46,4</b>	<b>0,228</b>	<b>23,9</b>	<b>0,227</b>	<b>77,3</b>	<b>0,227</b>	<b>31,9</b>			<b>0,225</b>	<b>200</b>	
47,5			0,220	13,8	0,222	6,7					x
48,6							0,215	200			
49,8					0,212	4,9					x
54,2			0,197	3,4	0,196	27,6					x
57,7					0,185	2,3					x
59,1	0,180	2,4	0,181	3,9	0,181	2,8					x
62,5					0,172	7					x
64,1					0,168	3,4					x
<b>68,1</b>	<b>0,161</b>	<b>25,1</b>	<b>0,160</b>	<b>44</b>	<b>0,160</b>	<b>43,4</b>			<b>0,159</b>	<b>220</b>	
69,2		12,3	0,157	26,1	0,157	15					x
71,7					0,153	1,2	0,152	220			
74,1					0,148	1					x
75,3					0,146	1,3					x
77,9					0,142	2,3					x
81,6					0,137	4,5					x
<b>82,5</b>	<b>0,137</b>	<b>7,1</b>	<b>0,136</b>	<b>4,2</b>	<b>0,135</b>	<b>5,2</b>			<b>0,136</b>	<b>311</b>	
85,8					0,131	3,1	0,130	311			x
<b>87,3</b>	<b>0,132</b>	<b>1,6</b>	<b>0,130</b>	<b>3,5</b>	<b>0,130</b>	<b>10,6</b>			<b>0,130</b>	<b>222</b>	
88,5					0,128	5,4					x
89,8					0,127	10,7					x
91,4					0,125	2,6	0,125	222			
94,8					0,122	2,7					x
98,0					0,119	1,8					x
103,0					0,114	2,8					x
<b>104,9</b>					0,113	<b>4,3</b>			<b>0,113</b>	<b>400</b>	
111,0							0,108	400			

Tableau IV-5 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $O_N$ ,  $S_N$  et  $T_N$  avec celles des phases  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN [25]

Dépôt	$I_C$ (A)	Composition chimique	Paramètre de maille de la phase $\gamma'''$ -FeN (nm)	Phases observées par DRX	
				Phase majoritaire	Autres phases
$O_N$	0,15	$Fe_{0,49}(N_{0,84}O_{0,16})_{0,51}$	0,453	$\gamma'''$	$\gamma''$ X
$S_N$	0,25	$Fe_{0,51}(N_{0,92}O_{0,08})_{0,49}$	0,453	$\gamma'''$	$\gamma''$ X
$T_N$	0,35	$Fe_{0,53}N_{0,47}$	0,449	X	$\gamma'''$ $\gamma''$

Tableau IV-6 : Résultats de la caractérisation chimique et structurale des dépôts  $O_N$ ,  $S_N$  et  $T_N$

IV.2.1.2.3 - Observation de la microstructure

La Figure IV-10 montre les micrographies MEB des dépôts  $O_N$  à  $T_N$ . En première observation, nous notons un accroissement de l'épaisseur des dépôts  $O_N$  à  $T_N$ . En effet, l'augmentation de l'intensité appliquée à la cible (0,15 à 0,35 A) entraîne une augmentation de la vitesse de dépôt (1 à 2,4  $\mu\text{m/h}$ ). Ces dépôts ont une croissance colonnaire, leur morphologie est sensiblement identique. Cependant, les colonnes sont nettement observables sur les fractures en sens travers des dépôts  $O_N$  et  $S_N$  tandis que le dépôt  $T_N$  présente un aspect plus compact. Ce dernier fait l'objet d'une étude plus détaillée dans le paragraphe IV-2.1.3.

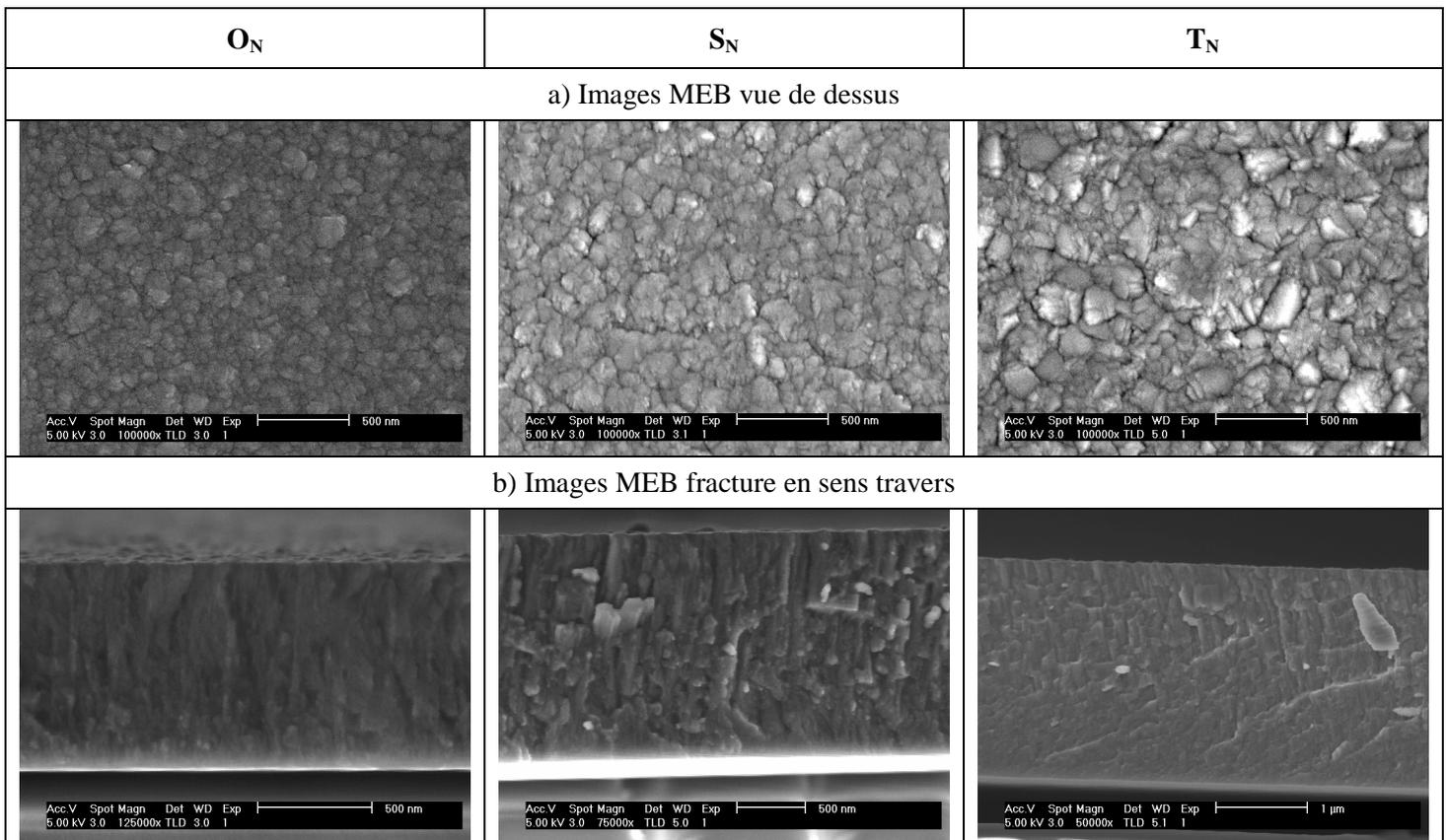


Figure IV-10 : Micrographies MEB des dépôts  $O_N$ ,  $S_N$  et  $T_N$  :  
a) vue de dessus, b) fracture en sens travers

IV.2.1.2.4 - Bilan des résultats de la caractérisation

L'augmentation de l'intensité appliquée à la cible nous a permis d'une part, de former la phase X, déjà observée dans le dépôt  $D_N$  et qui fait l'objet d'une étude au paragraphe IV-4, et d'obtenir d'autre part des microstructures avec des grains de taille plus importante, ce que révèle la diminution de la largeur des pics de diffraction.

La distance cible-substrat étant faible, 30 mm, le bombardement de la cible provoque le chauffage par rayonnement du substrat. En augmentant l'intensité de la cible, ce rayonnement augmente et par conséquent la température du substrat aussi. Ainsi, les atomes sur la surface sont plus mobiles et ont

par conséquent le temps de s'organiser, ce qui permet l'obtention d'un dépôt mieux cristallisé.

La teneur en oxygène augmente avec la diminution de l'intensité de la cible. La présence d'oxygène peut être expliquée par une faible vitesse de dépôt qui favoriserait l'insertion dans le plasma de l'oxygène présent initialement dans le réacteur mais aussi par la formation d'une fine couche d'oxyde sur la surface de la cible. Une faible vitesse de pulvérisation augmente le rapport oxygène / fer dans le plasma. Avec une intensité de la cible de 0,15 A, nous avons formé un oxynitride de structure cubique avec un paramètre de maille de 0,453 nm dans le dépôt  $\text{O}_N$  de composition proche de  $\text{Fe}_{0,49}(\text{N}_{0,84}\text{O}_{0,16})_{0,51}$ . Il serait intéressant d'approfondir les analyses EELS sur l'évolution de la signature ELNES du seuil de l'oxygène et de la comparer aux signatures des différents oxydes afin de confirmer la présence de l'oxygène dans la maille du fer et par conséquent, la formation de l'oxynitride  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$ .

#### IV.2.1.3 - Influence de la pression totale

Après les études réalisées sur les intensités de la triode et de la cible, nous nous proposons d'observer, dans la configuration diode, les effets de la pression totale des gaz sur les dépôts en maintenant constants l'intensité appliquée à la cible et le débit des gaz.

##### IV.2.1.3.1 - Analyse chimique

La Figure IV-11 montre la superposition des spectres XEDS, réalisés à 5 kV pour ne pas exciter le substrat en verre et normalisés sur la raie  $L\alpha$  du fer, des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$  obtenus en fonction de la pression totale. Nous constatons que le pic d'oxygène est absent pour les dépôts  $T_N$  et  $U_N$  réalisés à basse pression (1 et 2 Pa) alors qu'il est présent pour les dépôts  $W_N$ ,  $X_N$  et  $Y_N$  réalisés à plus haute pression (3,5 à 6 Pa). Le dépôt  $V_N$ , non représenté sur la figure et réalisé à 3 Pa, ne présente pas de pic d'oxygène.

Le Tableau IV-7 présente les résultats des analyses chimiques XEDS en faisant apparaître les compositions  $\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_z$  et  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$  pour XEDS (1) et la composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  pour XEDS (2). Nous observons deux tendances :

- de 1 à 3 Pa (dépôts  $T_N$  à  $V_N$ ), la teneur en oxygène obtenue est très faible, inférieure à 4 % at., difficile à doser et peut être négligée. La composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  est donc celle qui a été retenue. Pour ces dépôts, le pourcentage atomique en azote augmente de 47 à 49 % at.

- de 3,5 à 6 Pa (dépôts  $W_N$  à  $Y_N$ ), la teneur en oxygène est plus importante et le pourcentage atomique en azote diminue de 48 à 42 % at. Cette diminution du pourcentage atomique en azote est probablement due à l'augmentation de l'oxygène dans les dépôts, de 7 à 14 % at. La présence de l'oxygène dans ces dépôts ne peut plus être ignorée et la composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  ne peut plus être utilisée.

La composition chimique globale utilisée pour ces dépôts est de la forme générale  $\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_z$ . Les dépôts réalisés avec des pressions supérieures à 3 Pa se situent dans le système Fe-N-O.

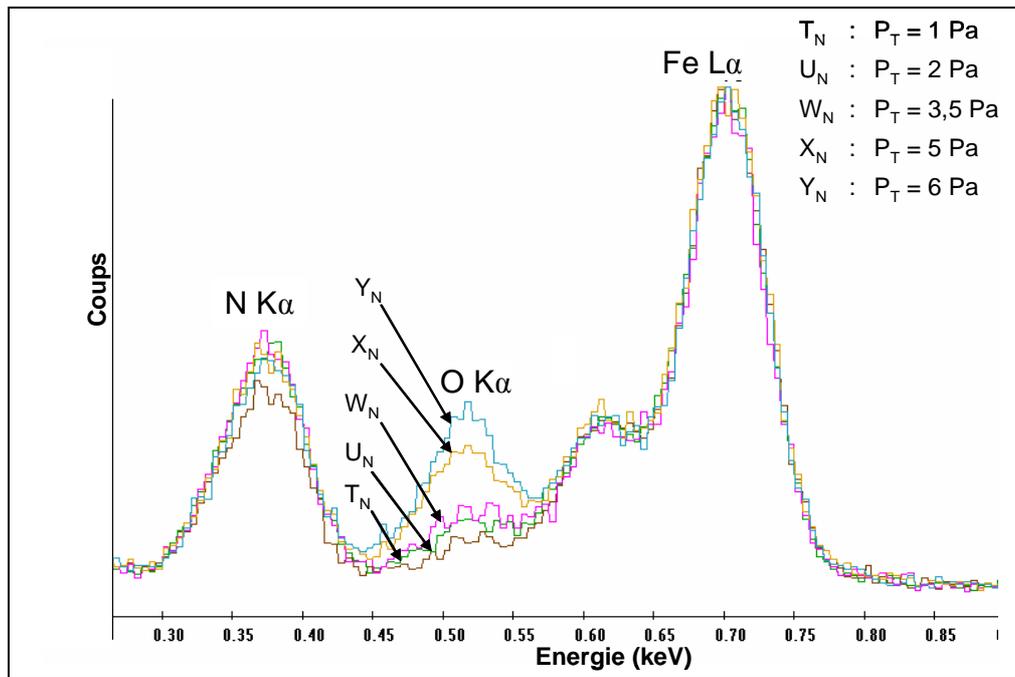


Figure IV-11 : Superposition des spectres XEDS réalisés à 5 kV des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$  (plage en énergie de 0,25 à 0,85 keV)

Dépôt	$P_T$ (Pa)	XEDS (2)	XEDS (1)	
		$\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$	$\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_z$	$\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{O}_y)_x$
$T_N$	1	$\text{Fe}_{0,53}\text{N}_{0,47}$	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,45}\text{O}_{0,04}$	$\text{Fe}_{0,51}(\text{N}_{0,92}\text{O}_{0,08})_{0,49}$
$U_N$	2	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,49}$	$\text{Fe}_{0,49}\text{N}_{0,48}\text{O}_{0,03}$	$\text{Fe}_{0,49}(\text{N}_{0,94}\text{O}_{0,06})_{0,51}$
$V_N$	3	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,49}$	$\text{Fe}_{0,48}\text{N}_{0,49}\text{O}_{0,03}$	$\text{Fe}_{0,48}(\text{N}_{0,94}\text{O}_{0,06})_{0,52}$
$W_N$	3,5	-	$\text{Fe}_{0,45}\text{N}_{0,48}\text{O}_{0,07}$	$\text{Fe}_{0,45}(\text{N}_{0,87}\text{O}_{0,13})_{0,55}$
$X_N$	5	-	$\text{Fe}_{0,44}\text{N}_{0,44}\text{O}_{0,12}$	$\text{Fe}_{0,44}(\text{N}_{0,78}\text{O}_{0,22})_{0,56}$
$Y_N$	6	-	$\text{Fe}_{0,44}\text{N}_{0,42}\text{O}_{0,14}$	$\text{Fe}_{0,44}(\text{N}_{0,75}\text{O}_{0,25})_{0,56}$

Tableau IV-7 : Compositions chimiques des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$

#### IV.2.1.3.2 - Caractérisation structurale

La Figure IV-12 montre l'évolution des diffractogrammes des rayons X des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$  obtenus en fonction de la pression totale. La composition chimique XEDS de ces dépôts est annotée sur chaque diffractogramme. Le Tableau IV-8 indique les distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur chaque diffractogramme.

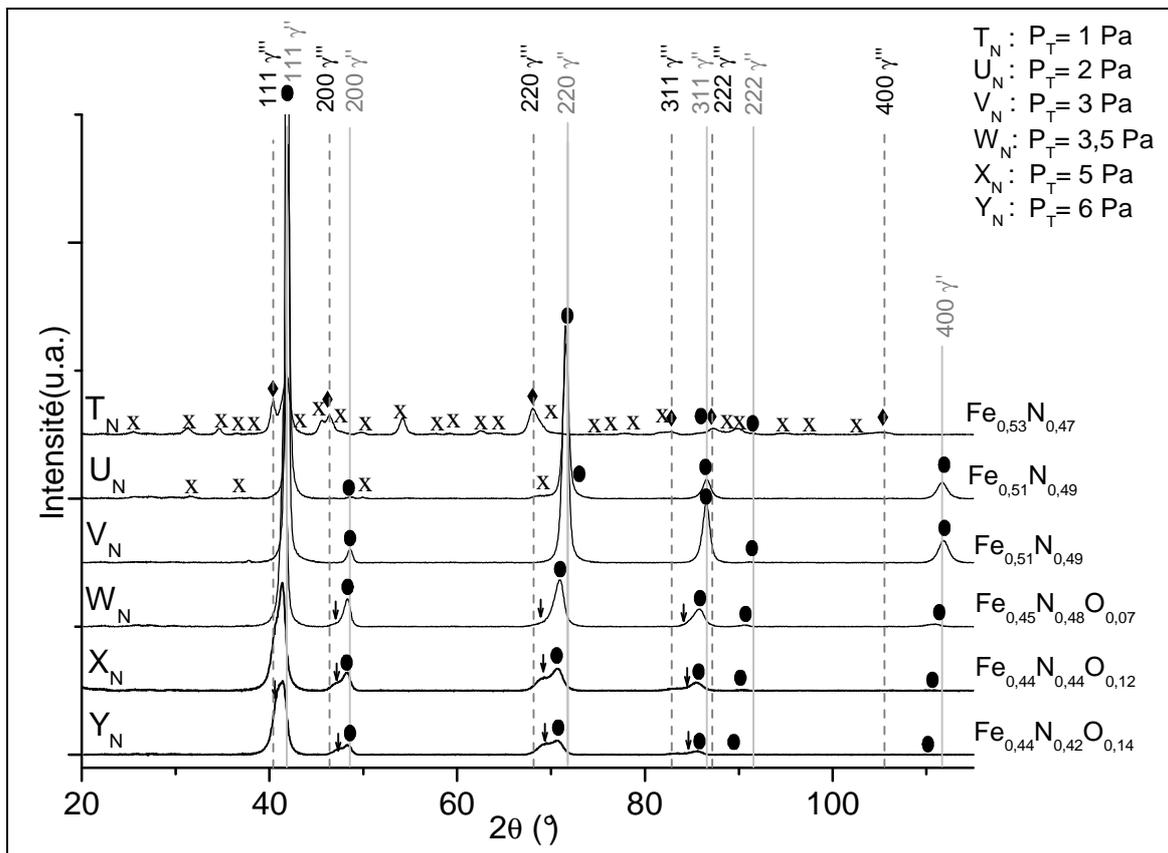


Figure IV-12 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$  en fonction de la pression totale  $P_T$  (• et — :  $\gamma'$ -FeN, ◆ et --- :  $\gamma''$ -FeN, X : phase non identifiée, ↓ : Cf. texte)

- 2θ (°)	Dépôt $T_N$		Dépôt $U_N$		Dépôt $V_N$		Dépôt $W_N$		Dépôt $X_N$		Dépôt $Y_N$		$\gamma'$ -FeN JCPDS 01-088-2153		$\gamma''$ -FeN		Phase X
	d (nm)	I (%)	d (nm)	I (%)	d (nm)	I (%)	d (nm)	I (%)	d (nm)	I (%)	d (nm)	I (%)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)	
25,5	0,405	6,3															x
31,5	0,332	12,9	0,329	0,9													x
34,6	0,301	10,7															x
36,5	0,285	3	0,284	0,3													x
37,8	0,276	2,2															x
40,4	0,259	55,2															
41,8	<b>0,251</b>	<b>100</b>	<b>0,250</b>	<b>100</b>	<b>0,250</b>	<b>100</b>	0,255	31,3	0,257	65,8	0,256	92,7	0,250	111			
43,1	0,244	10,4															x
45,6	0,231	24,1															x
46,4	0,227	31,9															
47,5	0,222	6,7															x
48,6			<b>0,217</b>	<b>0,6</b>	<b>0,217</b>	<b>0,8</b>	0,224	1,8	0,223	10	0,222	10,2	0,215	200			
49,8	0,212	4,9	0,212	0,5													x
54,2	0,196	27,6	0,194	0,3													x
57,7	0,185	2,3															x
59,1	0,181	2,8	0,180	0,3													x
62,5	0,172	7															x
64,1	0,168	3,4															x
68,1	0,160	43,4															
69,2	0,157	15	0,158	0,9													x
71,7	<b>0,153</b>	<b>1,2</b>	<b>0,153</b>	<b>44</b>	<b>0,153</b>	<b>14,1</b>	0,156	7,9	0,157	13,2	0,157	16,2	0,152	220			
74,1	0,148	1															x
75,3	0,146	1,3															x
77,9	0,142	2,3															x
81,6	0,137	4,5															x
82,5	0,135	5,2															
85,8	<b>0,131</b>	<b>3,1</b>	<b>0,130</b>	<b>5,5</b>	<b>0,130</b>	<b>3,6</b>	0,132	7,9	0,134	2,7	0,134	2,8	0,130	311			
87,3	0,130	10,6															
88,5	0,128	5,4															x
89,8	0,127	10,7															x
91,4	<b>0,125</b>	<b>2,6</b>			<b>0,125</b>	<b>0,1</b>	0,126	1,2	0,126	1,4	0,126	0,7	0,125	222			
94,8	0,122	2,7															x
98,0	0,119	1,8															x
103,0	0,114	2,8															x
104,9	0,113	4,3															x
111,0			<b>0,108</b>	<b>4,8</b>	<b>0,108</b>	<b>1,3</b>	0,110	0,4	0,112	0,6	0,112	0,7	0,108	400			

Tableau IV-8 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$  avec celles des phases  $\gamma'$ -FeN et  $\gamma''$ -FeN [25]

Le diffractogramme du dépôt  $T_N$  révèle les pics correspondant à la fois aux phases cubiques  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -FeN et à la phase X qui est étudiée au paragraphe IV-4.

Le diffractogramme du dépôt  $U_N$  présente les pics correspondant à la phase  $\gamma''$ -FeN avec comme paramètre de maille  $a = 0,432$  nm et certains pics de la phase X mais avec des intensités très faibles, ce qui indique qu'elle est minoritaire.

Le diffractogramme du dépôt  $V_N$  ne révèle que les pics de la phase  $\gamma''$ -FeN avec comme paramètre de maille  $a = 0,433$  nm. Ce dépôt semble monphasé et la valeur du paramètre de maille est proche de celles relevées dans la littérature (Cf. Tableau I-3).

Le diffractogramme du dépôt  $W_N$  révèle les pics correspondant à la phase  $\gamma''$ -FeN. Ces pics deviennent asymétriques (indiqués par des flèches sur le diffractogramme), ce qui pourrait indiquer l'apparition d'une seconde phase avec un paramètre de maille plus grand que celui de la phase  $\gamma''$ -FeN. Ce dépôt pourrait donc être biphasé.

Les diffractogrammes des dépôts  $X_N$  et  $Y_N$  révèlent les pics de la phase  $\gamma''$ -FeN avec, cependant, des intensités qui diminuent et montrent que les pics de la deuxième phase, déjà observés dans le dépôt  $W_N$ , correspondent à la phase  $\gamma'''$ -FeN avec un paramètre de maille  $a = 0,448$  nm.

Le Tableau IV-9 récapitule les résultats de la caractérisation de ces dépôts. L'augmentation de la pression totale a plusieurs conséquences :

- De 1 à 6 Pa, elle conduit à un décalage de la position des pics de la phase  $\gamma''$ -FeN vers les faibles valeurs d'angle, ce qui équivaut à une augmentation de son paramètre de maille. Cette augmentation est plus importante lors la réapparition de la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN à 3,5 Pa.

- En dessous de 3,5 Pa, elle amène la disparition progressive de la phase X (dépôts  $T_N$  à  $V_N$ ) et la disparition de la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN au profit de la phase cubique  $\gamma''$ -FeN (dépôts  $T_N$  à  $U_N$ ).

- A partir de 3,5 Pa, la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN réapparaît avec un paramètre de maille  $a = 0,448$  nm (dépôts  $V_N$  à  $W_N$ ). L'augmentation de la pression de 3,5 à 6 Pa semble entraîner la disparition progressive de la phase  $\gamma''$ -FeN au profit de la phase  $\gamma'''$ -FeN. Nous pouvons cependant supposer que cette évolution est due à l'augmentation du taux d'oxygène dans les dépôts et que la phase  $\gamma'''$ -FeN est stabilisée par la présence d'oxygène. La formation d'un oxynitride de structure cubique de paramètre de maille plus élevé que celui de  $\gamma'''$ -FeN (dépôt  $O_N$ ) permet de supposer que de l'oxygène s'est inséré dans la maille de  $\gamma'''$ -FeN.

Les rapports des intensités  $I_{111}/I_{200}$  de la phase  $\gamma''$ -FeN sont également indiqués dans le Tableau IV-9. Nous observons que ce rapport est élevé à basse pression. Les dépôts  $U_N$  et  $V_N$ , avec des rapports  $I_{111}/I_{200}$  supérieurs à 100, sont fortement texturés. L'effet de texture s'atténue très fortement lorsque la pression totale est élevée dans l'atmosphère (entre 3,5 et 6 Pa), ce qui coïncide avec l'apparition d'une teneur en oxygène importante dans les dépôts (entre 7 et 14 % at.) et de la phase  $\gamma'''$ -FeN, c'est-à-dire dès le dépôt  $W_N$ .

Dépôt	$P_T$ (Pa)	Composition chimique	Phases observées par DRX				$\gamma''\text{-FeN}$ $I_{111}/I_{200}$
				a (nm)		a (nm)	
$T_N$	1	$\text{Fe}_{0,53}\text{N}_{0,47}$	$\gamma''$	-	$\gamma'''$	0,449	X
$U_N$	2	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,49}$	$\gamma''$	0,432			X
$V_N$	3	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,49}$	$\gamma''$	0,433			125
$W_N$	3,5	$\text{Fe}_{0,45}\text{N}_{0,48}\text{O}_{0,07}$	$\gamma''$	0,436	$\gamma'''$	-	8
$X_N$	5	$\text{Fe}_{0,44}\text{N}_{0,44}\text{O}_{0,12}$	$\gamma''$	0,439	$\gamma'''$	0,448	5
$Y_N$	6	$\text{Fe}_{0,44}\text{N}_{0,42}\text{O}_{0,14}$	$\gamma''$	0,439	$\gamma'''$	0,448	7

Tableau IV-9 : Résultats de la caractérisation chimique et structurale des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$ 

#### IV.2.1.3.3 - Observation par microscopie électronique à balayage

Les micrographies MEB des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$  en vue de dessus et en section transverse sont présentées Figure IV-13. Ces micrographies permettent d'observer l'évolution morphologique de ces dépôts en fonction de la pression totale et à partir du dépôt  $W_N$ , de l'effet conjugué de l'incorporation d'oxygène.

Les micrographies du dépôt  $T_N$  en section transverse montrent deux zones distinctes, un dépôt compact près du substrat et des colonnes fines, très serrées et légèrement inclinées à partir d'une épaisseur de 500 nm.

Les micrographies du dépôt  $U_N$  montrent des colonnes observables sur toute l'épaisseur du dépôt et qui se développent perpendiculairement au substrat. Ces colonnes sont moins fines que celles du dépôt  $T_N$ , relativement droites et leur hauteur est d'environ 3  $\mu\text{m}$ . En vue de dessus, nous observons que les sommets des colonnes sont de formes géométriques simples de côtés droits.

Les micrographies du dépôt  $V_N$  montrent également une croissance colonnaire sur toute la hauteur du dépôt. Ces colonnes ne semblent pas solidaires entre elles. De sections plus importantes que celles du dépôt  $U_N$ , elles se développent perpendiculairement au substrat. Elles sont rectilignes et semblent se rompre perpendiculairement à leur direction de croissance. Leur largeur est de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$  et leur hauteur de 4,8  $\mu\text{m}$ . En vue de dessus, nous constatons que le sommet de ces colonnes est constitué d'un assemblage de petites colonnes qui restent solidaires entre elles.

Les micrographies du dépôt  $W_N$  montrent des colonnes de hauteur et de largeur différentes. Elles ne sont plus rectilignes, sont moins bien définies et présentent des ramifications. La vue de dessus montre que les sommets de ces colonnes ont des géométries plus ou moins complexes.

Les micrographies en vue de dessus des dépôts  $X_N$  et  $Y_N$  montrent une microstructure de type " chou-fleur ".

La pression totale et l'incorporation de l'oxygène jouent un rôle important sur la microstructure. Plus la pression augmente et moins les dépôts sont compacts. Nous pouvons distinguer deux étapes :

- jusqu'à une pression totale de 3 Pa (dépôts  $T_N$  à  $V_N$ ) où la teneur en oxygène reste faible, les colonnes augmentent aussi bien en section qu'en hauteur et les sommets des colonnes gardent des géométries pyramidales à côtés droits.

- de 3,5 à 6 Pa, (du dépôt  $W_N$  au dépôt  $Y_N$ ) où le taux d'oxygène est élevé et augmente, les colonnes et les microstructures deviennent de plus en plus complexes. Ces dépôts sont très poreux et la taille de leurs grains diminue.

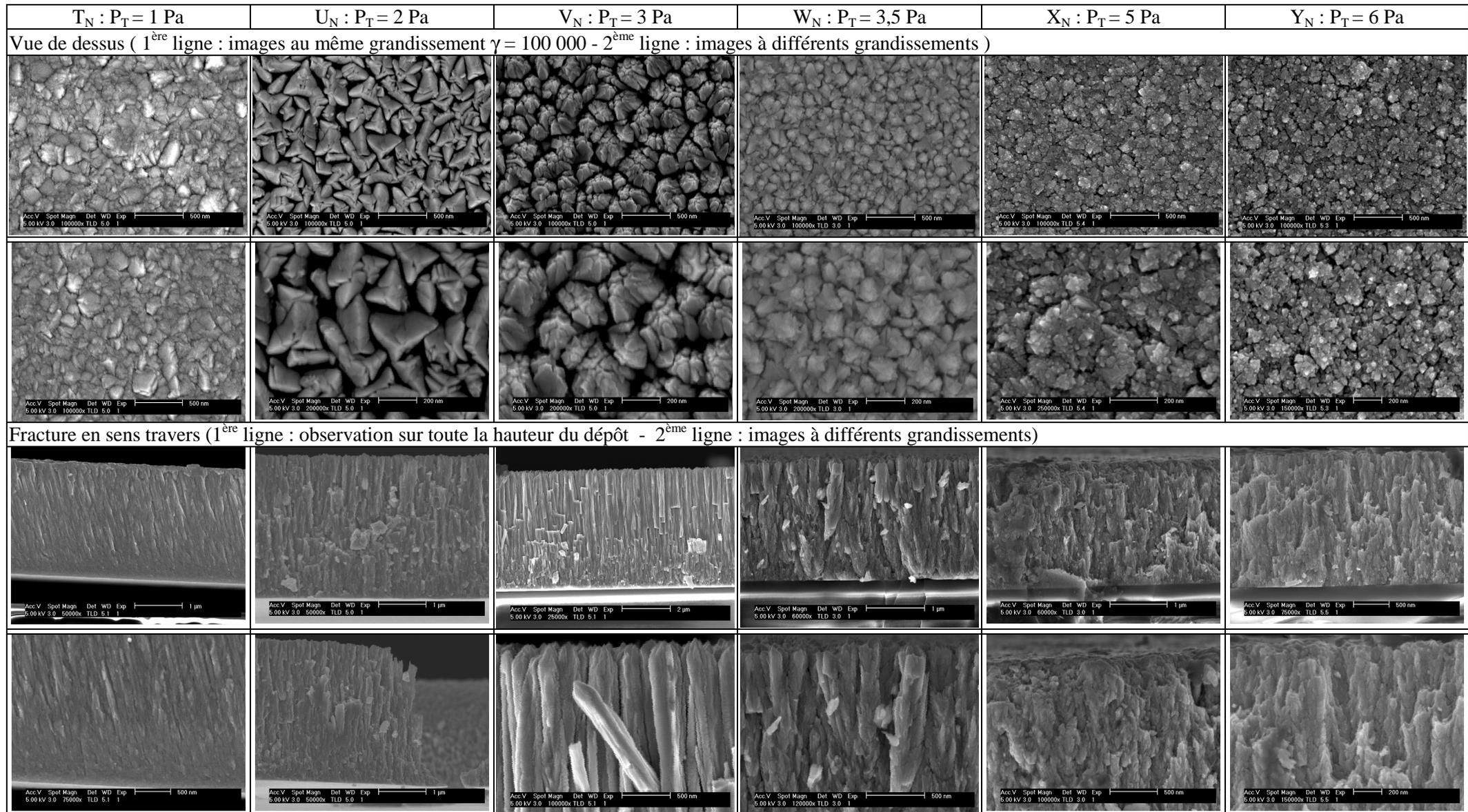


Figure IV-13 : Evolution des micrographies MEB des dépôts  $T_N$  à  $Y_N$  en fonction de la pression totale ( $P_T$ )

#### IV.2.1.3.4 - Caractérisation par microscopie électronique en transmission

Les dépôts  $T_N$  à  $V_N$ , élaborés avec une pression totale de 1 à 3 Pa, se situent dans le système Fe-N. Les dépôts  $T_N$  et  $U_N$  sont non-adhérents au substrat, ce qui a permis leur amincissement directement par bombardement ionique.

Le dépôt  $T_N$  révèle une microstructure nano-cristallisée (Figure IV-14) et le cliché de diffraction des électrons présente des anneaux fins. L'étude de ce dépôt est réalisée dans la partie IV-4 qui aborde l'étude de la phase X.

Les micrographies MET en champ clair montrent que le dépôt  $U_N$  est constitué de grains de taille d'environ 200 nm séparés par un vide important (Figure IV-15-a, c, e). Afin d'effectuer une comparaison, une image MEB en vue de dessus (f), de même échelle que la micrographie MET (e), est insérée. Celle-ci montre des colonnes bien séparées dont les extrémités présentent des formes géométriques simples de côtés droits. Les micrographies MET en champ sombre (b, d) révèlent la présence de microcristaux à l'intérieur de chaque grain. Les clichés de microdiffraction pris sur différents grains sont montrés Figure IV-16. Leur indexation correspond à la phase cubique  $\gamma'$ -FeN.

L'étude par microscopies électroniques du dépôt  $V_N$  est présentée Figure IV-17 et Figure IV-18. Les micrographies MET en champ clair montrent des grains individuels d'environ 0,2  $\mu\text{m}$  de largeur et de hauteur variable (0,5 à 2  $\mu\text{m}$ ), ce qui est en accord avec les images MEB en section transverse (e et f) qui montrent la présence de colonnes. Nous observons par conséquent au MET des portions de colonnes. Dans la Figure IV-17-d, le cliché de diffraction électronique en condition SAED montre des anneaux non continus, ce qui est révélateur d'une texture dans les grains et dont l'indexation correspond à la phase cubique  $\gamma'$ -FeN, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX où nous avons observé une forte texture  $\langle 111 \rangle$ . L'anneau correspondant au plan  $\{200\}$  n'est pas observé. Un anneau correspondant à une distance interréticulaire de 0,297 nm correspondant à une distance de la phase X, est présent. La micrographie MET en champ sombre (b), réalisée en sélectionnant le plan  $\{111\}$  par le diaphragme de contraste, montre que la phase cubique  $\gamma'$ -FeN est localisée dans le volume de la colonne. La micrographie MET en champ sombre (c), réalisée en sélectionnant l'anneau correspondant à une distance interréticulaire de 0,297 nm, permet de situer la phase X en surface de la colonne.

Une série de micrographie MET est présentée Figure IV-18. Des défauts planaires à la direction de croissance sont ainsi imagés. Ces défauts séparent des domaines de largeurs différentes dans une même colonne. Le cliché de microdiffraction des électrons en axe de zone  $[\bar{1}10]$  correspondant montre que ces défauts sont des macles dont les plans sont de type  $\{111\}$  (Figure IV-18-g et h). Le plan de macle de la phase  $\gamma'$ -FeN de structure ZnS n'est pas un plan miroir étant donné la non-centrosymétrie de la maille. Une colonne est ainsi constituée d'une succession de cristallites de même orientation dans le sens de la croissance (Figure IV-18-a à e). Les images MEB en section transverse montrent que les colonnes se cassent préférentiellement de façon perpendiculaire à la direction de croissance (Figure IV-17-e).

Les dépôts  $W_N$  à  $Y_N$ , élaborés avec une pression totale de 3,5 à 6 Pa, contiennent de l'oxygène. L'étude du dépôt  $W_N$  est présentée Figure IV-19. Le cliché de diffraction en condition SAED présente des anneaux pouvant être indexés dans une structure cubique de paramètre de maille  $a \sim 0,45$  nm. Les micrographies MET et MEB montrent également une croissance colonnaire mais avec des colonnes moins bien définies que celles des précédents dépôts et de dimensions très variées. Les colonnes observées sont rarement individuelles et leur croissance devient de moins en moins directionnelle. Différents types de croissance sont observés en a, b et c. En a, les colonnes sont isolées et croissent à partir d'une base commune. En b, les colonnes ne sont plus isolées, elles partent d'une base commune et chacune d'elles se dirige selon une direction perpendiculaire au substrat. Elles sont en compétition, ce qui donne des colonnes courbes. En c, les colonnes croissent verticalement et se rejoignent à leur sommet.

Les micrographies MET des dépôts  $X_N$  et  $Y_N$  et les clichés de diffraction correspondants sont montrés Figure IV-20. Les images MET montrent des amorces de colonnes qui s'agglomèrent entre elles sans se développer totalement et une microstructure constituée de nanograins et les clichés de diffraction en conditions SAED montrent des anneaux assez bien définis dont l'indexation révèle une structure cubique de paramètre de maille  $a \sim 0,45$  nm, ce qui correspond à celui de la phase  $\gamma'''$ .

#### *IV.2.1.3.5 - Bilan des résultats de la caractérisation*

Contrairement à l'intensité appliquée à la cible qui influe essentiellement sur la vitesse de dépôt, la pression totale agit sur la réactivité en phase gazeuse (pression partielle de diazote). Les variations de la pression totale modifient fortement la microstructure des dépôts. A pression élevée, ses effets se conjuguent à ceux engendrés par l'apparition d'une teneur en oxygène importante.

En augmentant tout d'abord la pression, de 1 à 3 Pa, le taux d'oxygène reste négligeable. Les dépôts appartiennent au système Fe-N et sont de composition  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$ . Leur microstructure est colonnaire et avec l'augmentation de la pression totale, les colonnes augmentent en largeur et deviennent de plus en plus distinctes. A la pression de 3 Pa, la phase  $\gamma''$ -FeN est obtenue pratiquement pure avec une composition  $\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,49}$  et la présence de macles. Ces macles, qui sont perpendiculaires à la croissance des colonnes, sont en nombre important et répartis sur toute la hauteur de la colonne.

En augmentant à nouveau la pression, jusqu'à 6 Pa, le taux d'oxygène devient important. Les dépôts appartiennent alors au système Fe-N-O avec pour composition  $\text{Fe}_x\text{N}_y\text{O}_z$ . La croissance des dépôts est toujours colonnaire mais les colonnes ne sont plus aussi rigides et elles sont constituées de grains de taille nanométrique. L'apparition de la phase  $\gamma'''$ -FeN à 3,5 Pa, accompagnée d'un taux important en oxygène, semble confirmer l'hypothèse de Rissanen [71] selon laquelle l'oxygène favoriserait la formation de la phase  $\gamma'''$ -FeN. Si la présence d'oxygène dans ces trois derniers dépôts est attribuée à l'augmentation de la pression totale, sa teneur élevée et son accroissement brusque entre 3 et 3,5 Pa pourrait aussi provenir partiellement d'un défaut d'étanchéité du réacteur dont les effets sont accrus lorsque la pression augmente. Aussi, il serait intéressant de réaliser une étude plus approfondie sur les

évolutions des signatures ELNES des non-métaux, oxygène et azote, afin de comprendre les différentes évolutions, le rôle de l'oxygène sur la stabilité de certaines phases ainsi que les structures des deux phases cubiques du système Fe-N. Le rapport de l'intensité des pics de DRX  $\{111\}$  et  $\{200\}$  de la phase  $\gamma''$ -FeN associée au fait que la microstructure ne montre pas d'orientation préférentielle indique que la phase est probablement de type ZnS

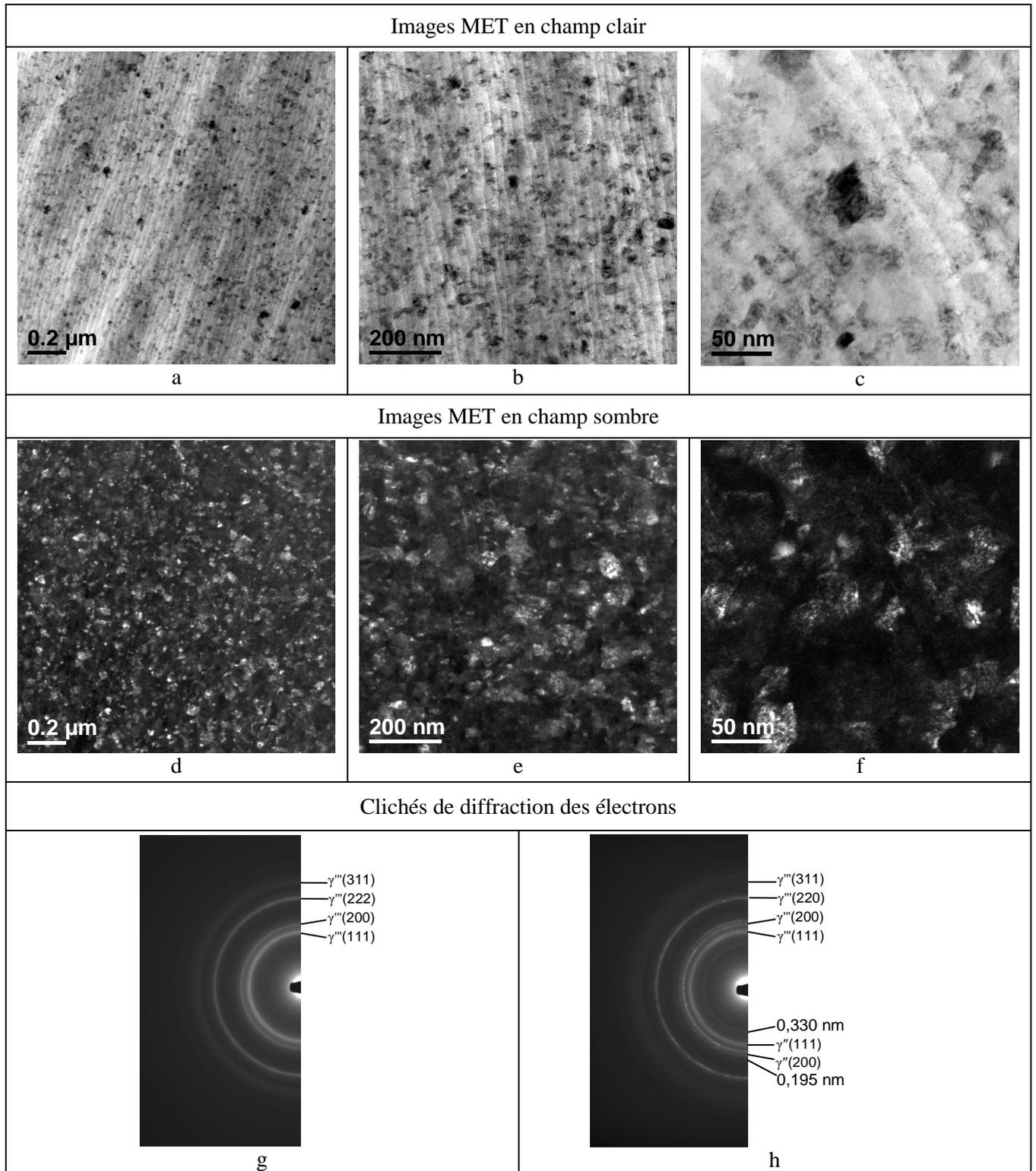


Figure IV-14 : Micrographies MET du dépôt  $T_N$  : a, b, c) images en champ clair; d, e, f) images en champ sombre; g, h) clichés de diffraction des électrons

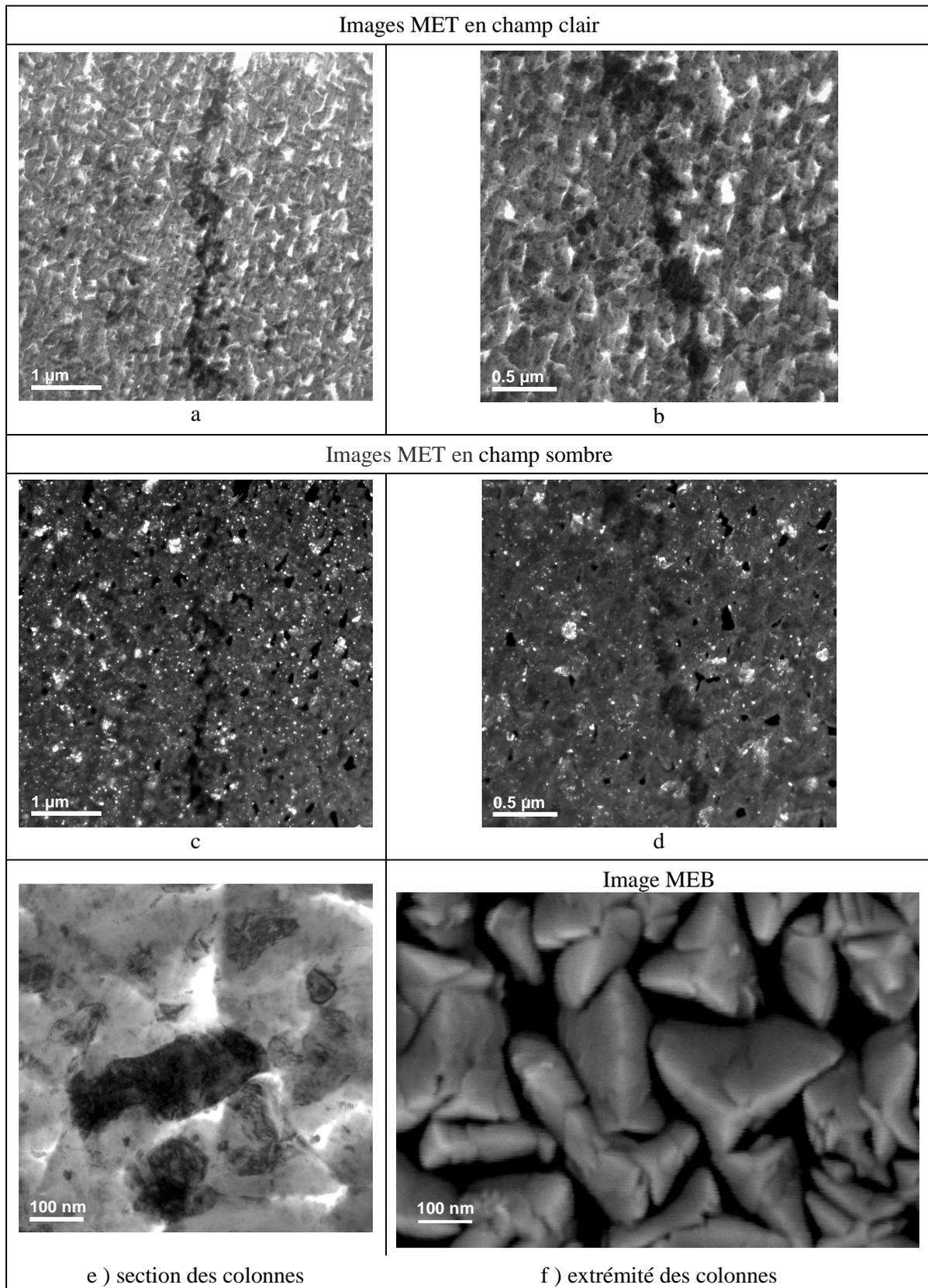


Figure IV-15 : Micrographies MET et MEB du dépôt  $\text{U}_\text{N}$  : a à e) images MET en champ clair et en champ sombre; f) image MEB en vue de dessus



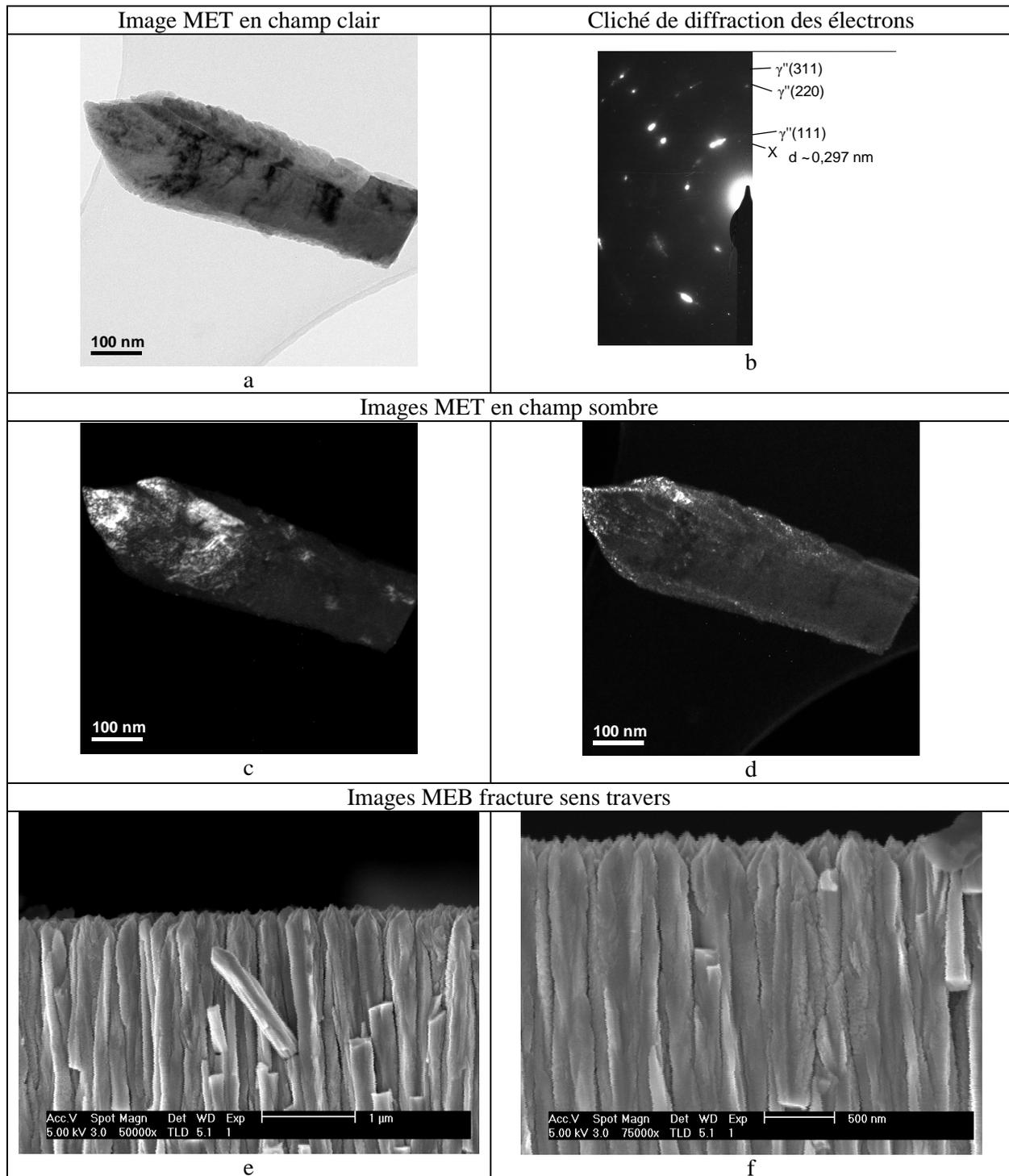


Figure IV-17 : Micrographies MET et MEB du dépôt  $\text{V}_N$  : a) image MET en champ clair ; b) cliché de diffraction des électrons correspondant obtenu en condition SAED, c et d) images MET en champ sombre en sélectionnant respectivement l'anneau correspondant aux plans {111} de la phase cubique  $\gamma''$ -FeN et l'anneau correspondant à la distance interréticulaire 0,297 nm ; e et f) images MEB en sens travers

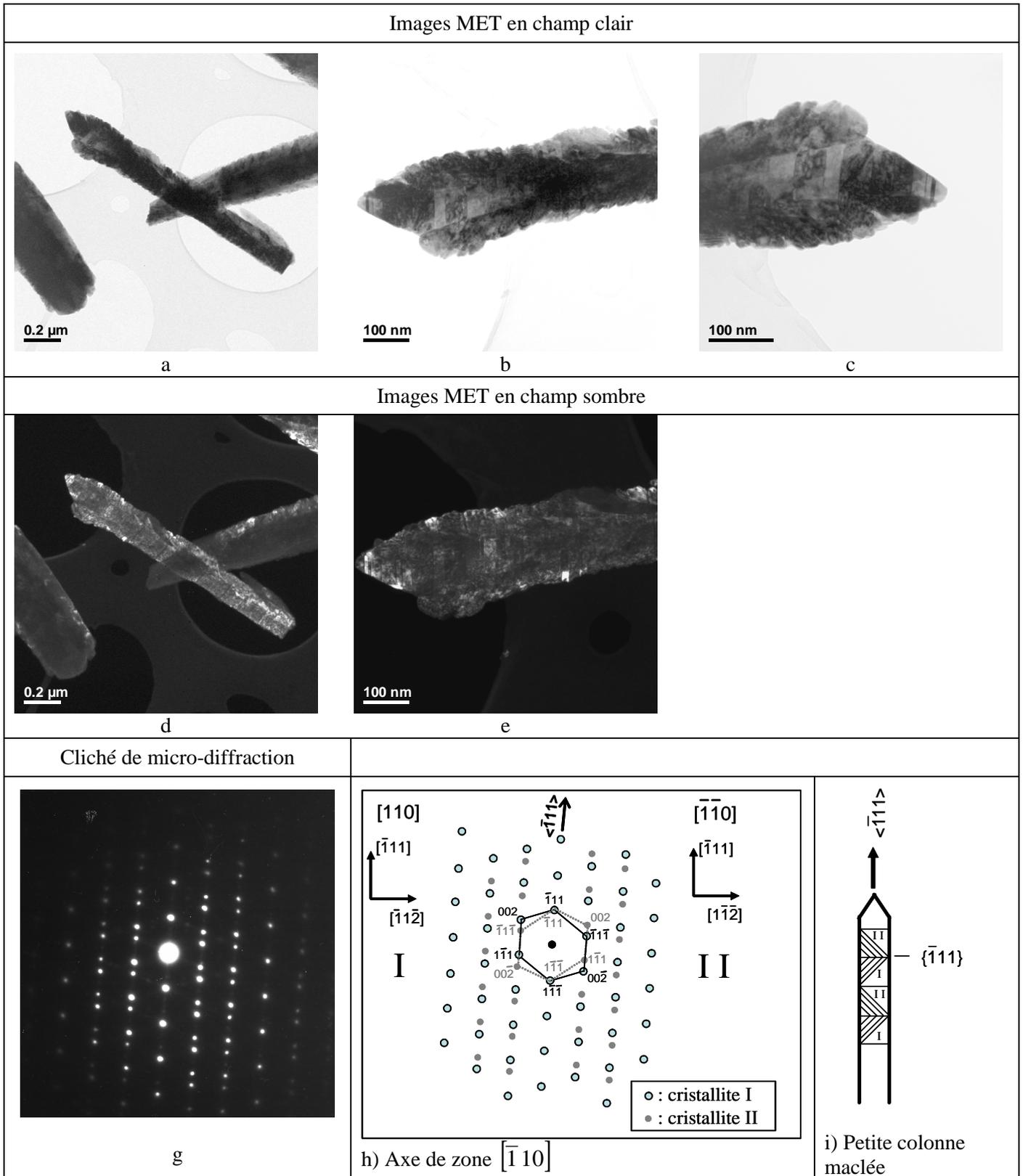


Figure IV-18 : Etude par MET du dépôt  $V_N$  : a, b et c) images en champ clair; d et e) images en champ sombre en sélectionnant les plans  $\{002\}$  et  $\{11\bar{1}\}$  de la phase  $\gamma''\text{-FeN}$ ; g) cliché de microdiffraction en axe de zone  $[\bar{1}10]$  de la phase cubique  $\gamma''\text{-FeN}$  présentant une maclé; h) indexation du cliché de microdiffraction selon une structure ZnS, i) schéma d'une petite colonne contenant des macles

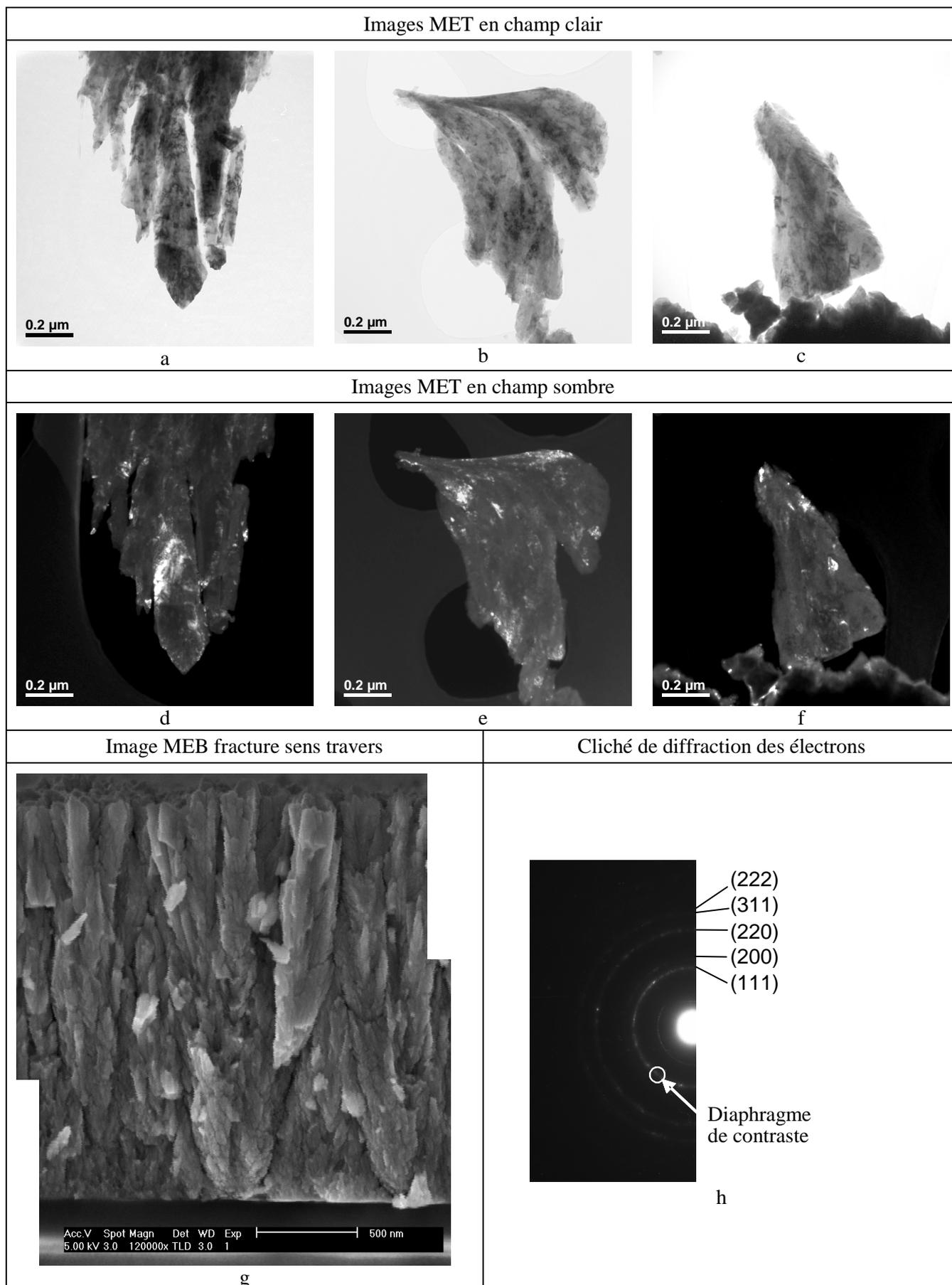


Figure IV-19 : Micrographies MET et MEB du dépôt  $\text{W}_\text{N}$  et cliché de diffraction des électrons : a à f) images MET en champ clair et en champ sombre; g) image MEB; h) cliché de diffraction des électrons

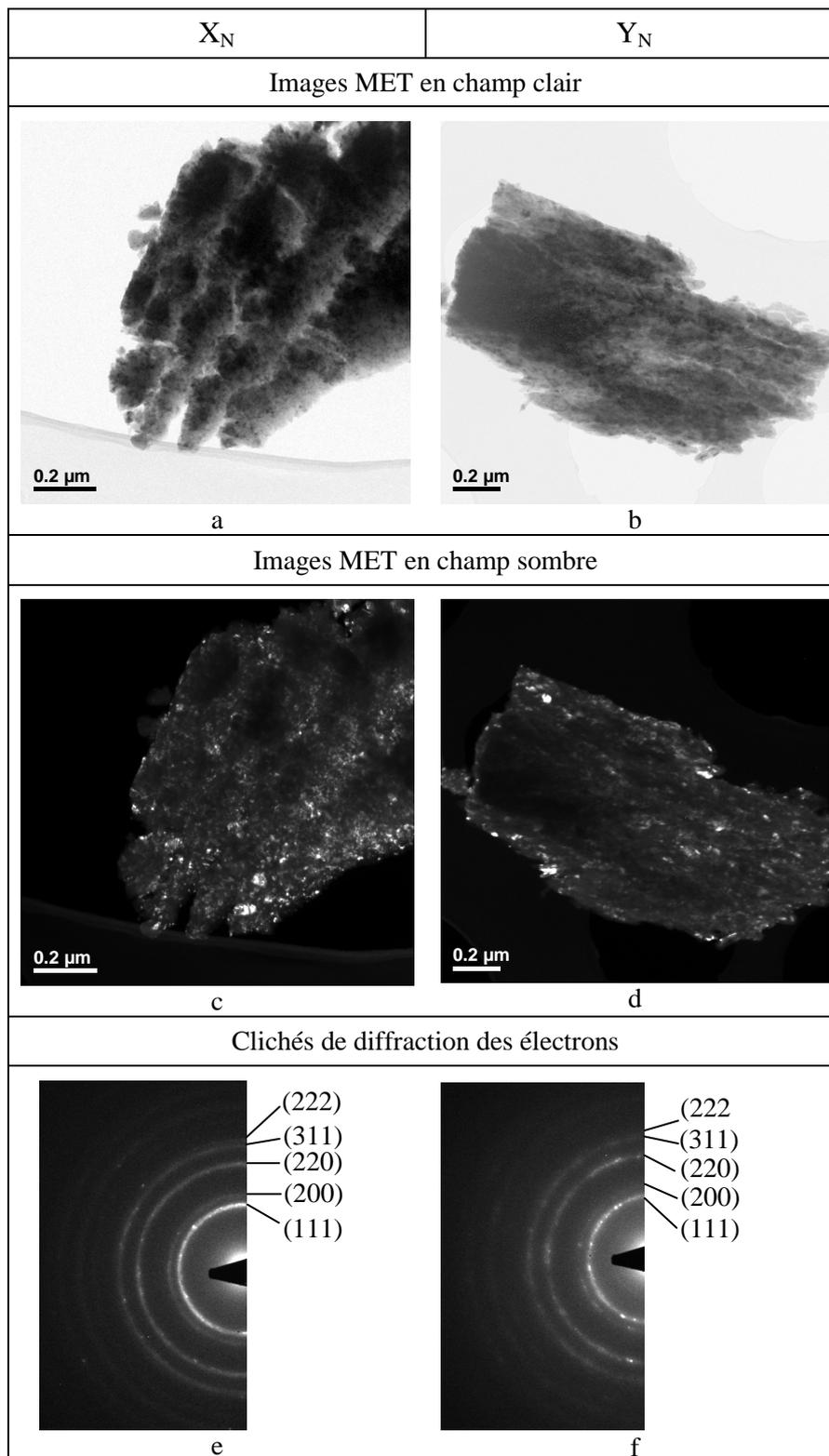


Figure IV-20 : Micrographies MET et clichés de diffraction des électrons des dépôts  $X_N$  et  $Y_N$  : a à d) images MET en champ clair et en champ sombre; e et f) clichés de diffraction électronique

### IV.2.2 - Phases cubiques $Fe(N,C)$

Pour étudier les phases cubiques dans le système Fe-N-C, nous avons réalisé deux séries de dépôts, en faisant varier le débit de méthane. Ces deux séries se distinguent principalement par deux plages distinctes de variation du débit de méthane, ce qui se traduit par des gammes de pression totale très différentes. Les analyses chimiques sont effectuées par XEDS. Nous avons noté dès le chapitre III la difficulté de doser avec cette technique des éléments qui ne sont présents qu'en faible quantité et qu'une erreur de dosage sur un élément se répercute sur les teneurs des autres éléments du dépôt. Aussi, les compositions ne sont données que pour la deuxième série et sans tenir compte de l'oxygène car nous atteignons la limite de détection pour le dosage des trois éléments légers simultanément, le carbone, l'azote et l'oxygène. Nous présentons tout d'abord l'étude réalisée avec les pressions totales les plus faibles.

#### IV.2.2.1 - Pression totale faible ( $\sim 0,35$ Pa)

La Figure IV-21 présente l'évolution des diffractogrammes des rayons X de la série de dépôts  $H_{NC}$  à  $N_{NC}$  obtenus en fonction de la variation du débit de méthane dans l'atmosphère de 0 à 1,75 sccm et le Tableau IV-10 donne les distances interréticulaires relevées sur chaque diffractogramme. Le Tableau IV-11 récapitule les résultats de la caractérisation de ces dépôts.

Le dépôt  $H_{NC}$ , avec un débit de méthane nul, est le seul de la série à faire partie du système binaire Fe-N. Son diffractogramme révèle les pics de la phase orthorhombique  $\zeta$ - $Fe_2N$  ainsi que ceux de la phase cubique  $\gamma''$ -FeN. Pour les autres dépôts, qui appartiennent au système Fe-N-C, les phases  $\zeta$ - $Fe_2(N,C)$  et  $\gamma''$ -Fe(N,C) sont toujours présentes. Cependant, au fur et à mesure que le débit de méthane augmente, on observe la disparition de la phase cubique  $\gamma''$  au profit de la phase orthorhombique  $\zeta$  : les diffractogrammes des dépôts  $I_{NC}$  et  $J_{NC}$  révèlent principalement les pics de la phase  $\gamma''$ -Fe(N,C) alors que les diffractogrammes des dépôts  $K_{NC}$  à  $N_{NC}$  révèlent essentiellement ceux de la phase  $\zeta$ - $Fe_2(N,C)$ .

La Figure IV-22 représente un agrandissement des diffractogrammes des dépôts  $H_{NC}$  à  $K_{NC}$  pour les valeurs d'angle  $2\theta$  comprises entre 35 et 55°. Un décalage de la position des pics {111} et {200} de la phase cubique vers les faibles valeurs d'angle est observé alors que la position des pics de la phase orthorhombique ne varie pratiquement pas. L'augmentation du débit de méthane dans l'atmosphère de 0 à environ 0,75 sccm (dépôts  $H_{NC}$ ,  $I_{NC}$  et  $J_{NC}$ ) entraîne une augmentation du paramètre de maille de la phase cubique de  $a = 0,451$  nm pour le dépôt  $H_{NC}$  à  $a = 0,456$  nm pour le dépôt  $I_{NC}$  et  $a = 0,455$  nm pour le dépôt  $J_{NC}$ . A partir de 1 sccm (dépôt  $K_{NC}$ ), il reste sensiblement constant, ce qui est également le cas pour les paramètres de maille de la phase orthorhombique  $\zeta$ - $Fe_2(N,C)$ , avec  $a = 0,444$  nm,  $b = 0,554$  nm et  $c = 0,484$  nm.

Le dosage du carbone ne peut être réalisé avec fiabilité par la méthode XEDS car les incertitudes sur les mesures deviennent trop grandes. Cependant, comme nous avons montré précédemment que l'enrichissement en carbone dans les dépôts est proportionnel au débit de méthane, nous pouvons faire l'hypothèse que, pour les dépôts de cette série, la teneur en carbone augmente de la même façon. Cet enrichissement en carbone serait à l'origine de l'apparition de la phase cubique dans les dépôts. Le paramètre de maille de la phase cubique est plus élevé que celui de la phase  $\gamma''\text{-FeN}$ , ce qui permet de supposer que le carbone peut s'insérer dans la maille de phase cubique et qu'il serait possible de former une phase cubique de type  $\gamma''\text{-Fe(N,C)}$ . Alors que les paramètres de maille de la phase cubique évoluent, ceux de la phase orthorhombique restent pratiquement inchangés, néanmoins il est difficile de connaître la répartition du carbone et de l'azote dans ces deux phases. Dans la littérature, l'évolution des paramètres de maille de la phase  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  en fonction de la proportion C/N n'est pas clairement définie.

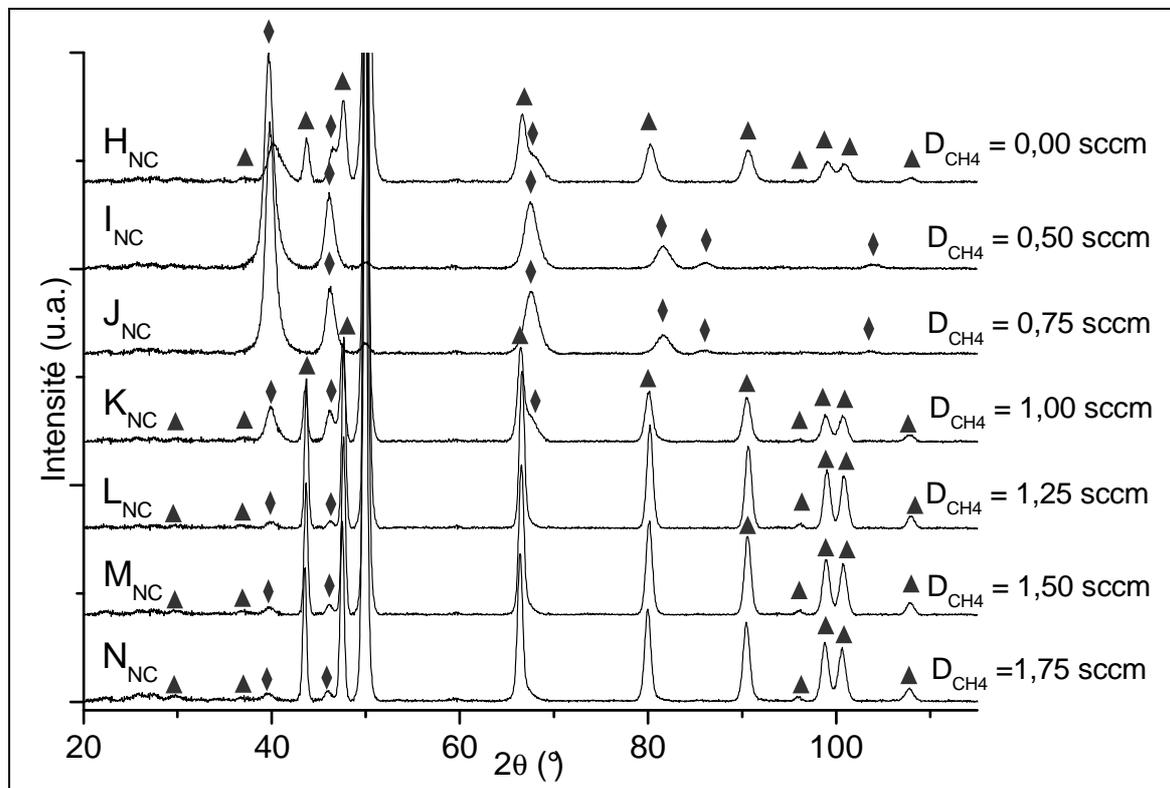


Figure IV-21 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{H}_{\text{NC}}$  à  $\text{N}_{\text{NC}}$  en fonction du débit de méthane ( ◆ :  $\gamma''\text{-Fe(N,C)}$ , ▲ :  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  )

Dépôt $\text{H}_{\text{NC}}$	Dépôt $\text{I}_{\text{NC}}$	Dépôt $\text{J}_{\text{NC}}$	Dépôt $\text{K}_{\text{NC}}$	Dépôt $\text{L}_{\text{NC}}$	Dépôt $\text{M}_{\text{NC}}$	Dépôt $\text{N}_{\text{NC}}$	$\gamma''\text{-FeN}$		$\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ JCPDS 01-086-1025	
d (nm)	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)						
0,348			0,347	0,347	0,345	0,349			0,346	110
0,282			0,281		0,282	0,283			0,281	111
0,261	0,264	0,263	0,263	0,262	0,264	0,264	0,260	111		
0,240			0,241	0,240	0,241	0,241			0,241	021
0,227	0,228	0,228	0,228	0,228	0,229	0,229	0,225	200		
0,222			0,222	0,221	0,222	0,222			0,222	200
0,211	0,212	0,212	0,212	0,211	0,212	0,212			0,211	121
0,163			0,163	0,163	0,163	0,163			0,163	221
0,160	0,161	0,161	0,161	0,161	0,161	0,161	0,159	220		
0,157			0,159	0,157	0,157	0,157			0,157	212
			0,146	0,146	0,146	0,146			0,146	113
0,139			0,139	0,139	0,140	0,139			0,139	023
0,136	0,137	0,137	0,137	0,138	0,138	0,138	0,136	311		
	0,131	0,131					0,130	222		
0,126			0,126	0,126	0,126	0,126			0,126	302
0,126			0,126			0,125			0,126	321
0,120			0,120	0,120	0,120	0,120			0,12	042
			0,119		0,119				0,118	223
0,118			0,118		0,118	0,118			0,117	240
			0,117	0,118	0,117				0,117	133
0,116			0,116	0,116	0,117	0,116			0,117	104
					0,116	0,116			0,116	142
	0,114	0,114					0,112	400		
0,111			0,111	0,111	0,111	0,111		313	0,111	024
	0,109	0,109					0,103	313		

Tableau IV-10 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{H}_{\text{NC}}$  à  $\text{N}_{\text{NC}}$  avec celles des phases  $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$  et  $\gamma''\text{-FeN}$  [25]

Notation	$D_{\text{CH}_4}$ (sccm)	Phases observées par DRX		Paramètres de maille (nm)			
		Phase majoritaire	Phase minoritaire	Phase $\gamma''$	Phase $\zeta$		
$\text{H}_{\text{NC}}$	0	$\gamma''\text{-FeN} + \zeta\text{-Fe}_2\text{N}$		$a = 0,451$	$a = 0,444$	$b = 0,554$	$c = 0,484$
$\text{I}_{\text{NC}}$	0,50	$\gamma''\text{-Fe(N,C)}$	$\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$	$a = 0,456$	-	-	-
$\text{J}_{\text{NC}}$	0,75	$\gamma''\text{-Fe(N,C)}$	$\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$	$a = 0,455$	-	-	-
$\text{K}_{\text{NC}}$	1,00	$\gamma''\text{-Fe(N,C)} + \zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$		$a = 0,455$	$a = 0,443$	$b = 0,554$	$c = 0,482$
$\text{L}_{\text{NC}}$	1,25	$\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$	$\gamma''\text{-Fe(N,C)}$	$a = 0,454$	$a = 0,444$	$b = 0,554$	$c = 0,484$
$\text{M}_{\text{NC}}$	1,50	$\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$	$\gamma''\text{-Fe(N,C)}$	$a = 0,456$	$a = 0,444$	$b = 0,554$	$c = 0,484$
$\text{N}_{\text{NC}}$	1,75	$\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$	$\gamma''\text{-Fe(N,C)}$	$a = 0,455$	$a = 0,444$	$b = 0,554$	$c = 0,484$

Tableau IV-11 : Résultats de la caractérisation structurale par DRX des dépôts  $\text{H}_{\text{NC}}$  à  $\text{N}_{\text{NC}}$

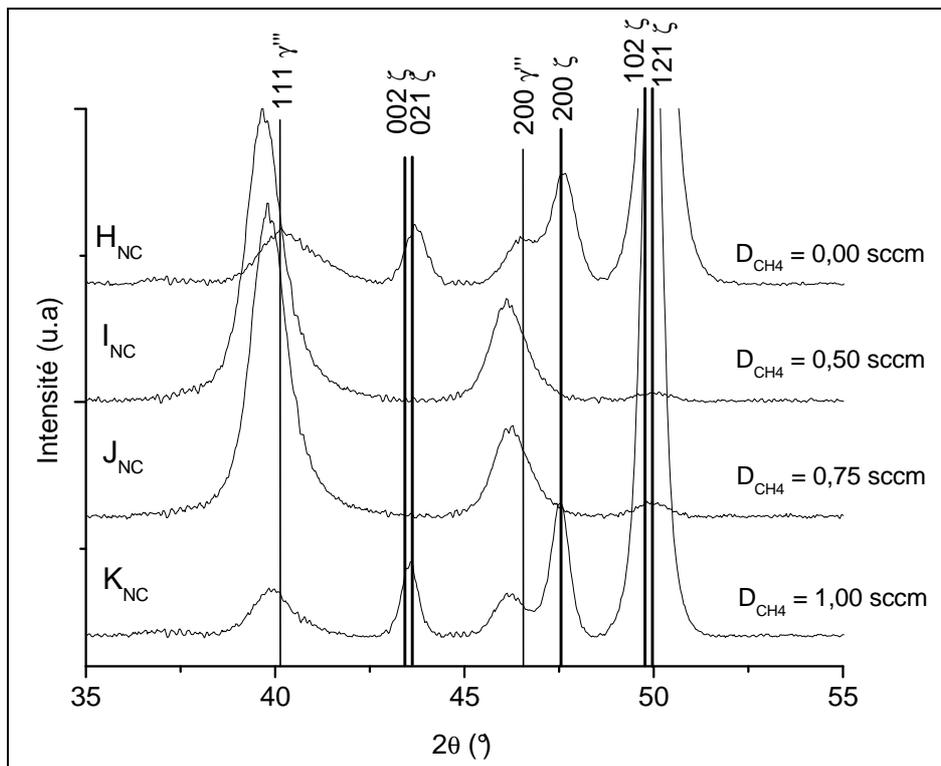


Figure IV-22 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{H}_{\text{NC}}$  à  $\text{K}_{\text{NC}}$  en fonction du débit de méthane pour les angles  $2\theta$  compris entre 35 et 55°

Les images MEB en vue de dessus et les fractures en sens travers des dépôts  $\text{H}_{\text{NC}}$  à  $\text{N}_{\text{NC}}$  sont présentées Figure IV-23. En vue de dessus, des grains qui peuvent être associés à la section des colonnes sont observés. Le dépôt  $\text{H}_{\text{NC}}$  présente à sa base un aspect compact tandis qu'à son sommet des colonnes sont observables. La taille des grains est comprise entre 100 et 150 nm. Les dépôts  $\text{I}_{\text{NC}}$  et  $\text{J}_{\text{NC}}$  ont une morphologie similaire. Ils sont plus denses sur toute l'épaisseur du dépôt et leurs vues de dessus montrent une diminution de la taille des grains. A partir du dépôt  $\text{K}_{\text{NC}}$ , des colonnes sont de nouveaux observées plus larges au sommet qu'à leur base. En vue de dessus, un accroissement de la taille des grains est observé. Le dépôt  $\text{K}_{\text{NC}}$  ressemble au dépôt  $\text{H}_{\text{NC}}$  car il présente à sa base un aspect dense et à son sommet un aspect colonnaire. Contrairement aux autres dépôts, les dépôts  $\text{L}_{\text{NC}}$ ,  $\text{M}_{\text{NC}}$  et  $\text{N}_{\text{NC}}$  présentent des colonnes pratiquement sur toute l'épaisseur du dépôt avec des largeurs de colonne plus grandes. Des dépôts  $\text{K}_{\text{NC}}$  à  $\text{N}_{\text{NC}}$ , les grains sont de plus en plus facettés.

Une différence importante est observée entre les morphologies des dépôts  $\text{I}_{\text{NC}}$  et  $\text{J}_{\text{NC}}$  et des dépôts  $\text{K}_{\text{NC}}$  à  $\text{N}_{\text{NC}}$ . En comparant les résultats obtenus par DRX avec ceux de l'étude sur la morphologie des dépôts par MEB, il est possible d'établir une relation entre la morphologie des dépôts et les phases obtenues. En effet, la phase cubique est majoritaire dans les dépôts  $\text{I}_{\text{NC}}$  et  $\text{J}_{\text{NC}}$  où les pics de diffraction sont larges tandis que la phase orthorhombique devient majoritaire du dépôt  $\text{K}_{\text{NC}}$  jusqu'au dépôt  $\text{N}_{\text{NC}}$  où les pics de diffraction sont assez fins. Nous pouvons conclure que la phase cubique se présente sous la forme de dépôts denses avec des grains de petites tailles (microstructure particulièrement fine) et que la phase orthorhombique se présente sous la forme de dépôts colonnaires qui laisse envisager une microstructure avec des tailles de grains plus importantes. Des dépôts de type bicouche sont également observés (dépôts  $\text{H}_{\text{NC}}$  et  $\text{K}_{\text{NC}}$ ).

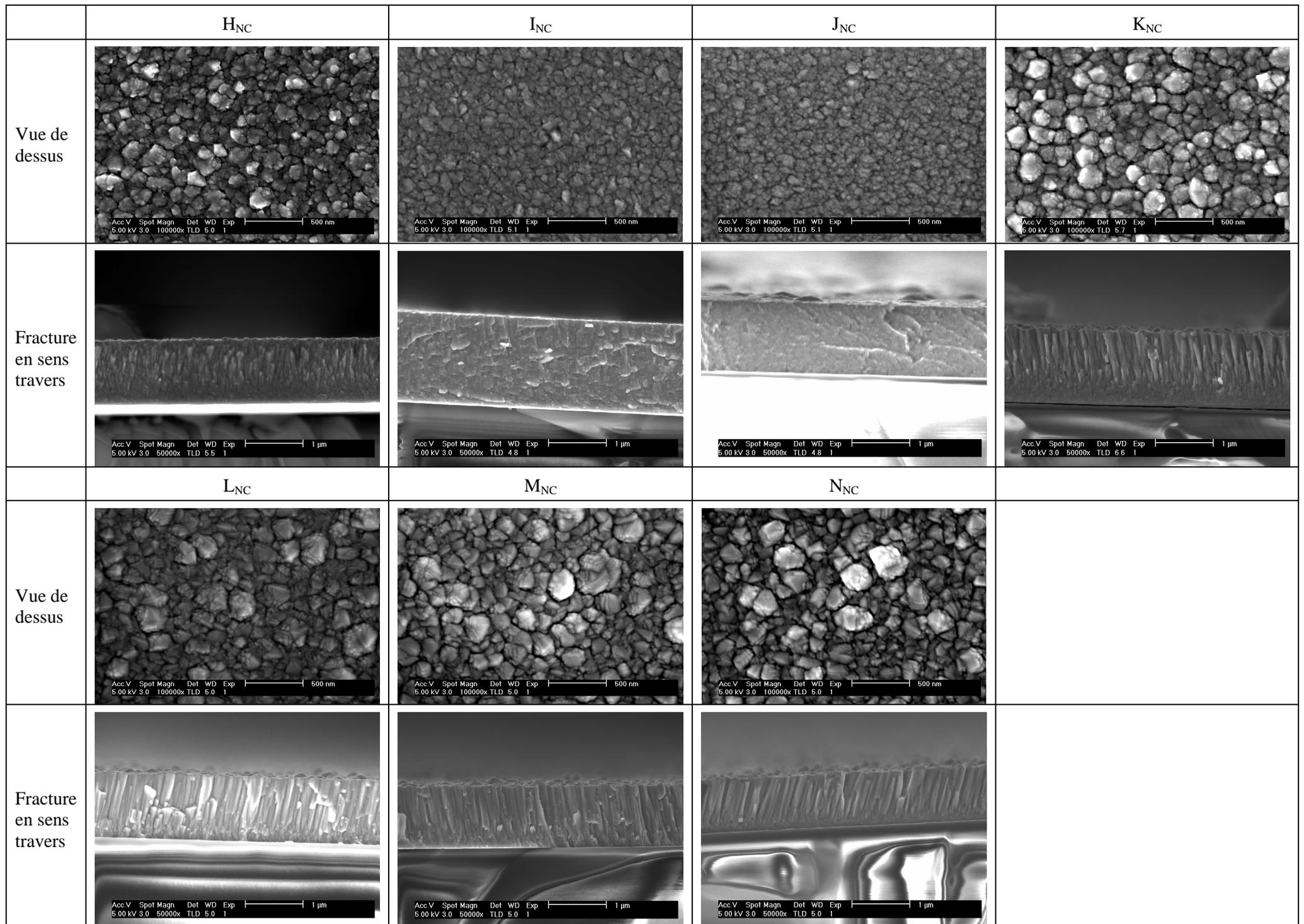


Figure IV-23 : Micrographies MEB des dépôts de  $H_{NC}$  à  $K_{NC}$

## IV.2.2.2 - Pression totale de 1,5 à 1,8 Pa

La teneur en oxygène est d'environ 5 % at., pour les dépôts  $O_{NC}$  à  $T_{NC}$  obtenus en fonction du débit de méthane. Nous faisons l'hypothèse que l'oxygène n'intervient pas dans l'évolution des teneurs de l'azote et du carbone et que ces dépôts appartiennent au système Fe-N-C avec une composition  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$ . La composition chimique déterminée à partir des résultats des analyses XEDS des dépôts  $O_{NC}$  à  $T_{NC}$  est représentée Figure IV-24. En augmentant le débit de méthane, le pourcentage atomique en carbone ( $100xy$ ) dans les dépôts augmente tandis que le pourcentage atomique en azote ( $100x(1-y)$ ) reste pratiquement constant pour les dépôts  $O_{NC}$  à  $S_{NC}$  et tend à diminuer pour le dépôt  $T_{NC}$ .

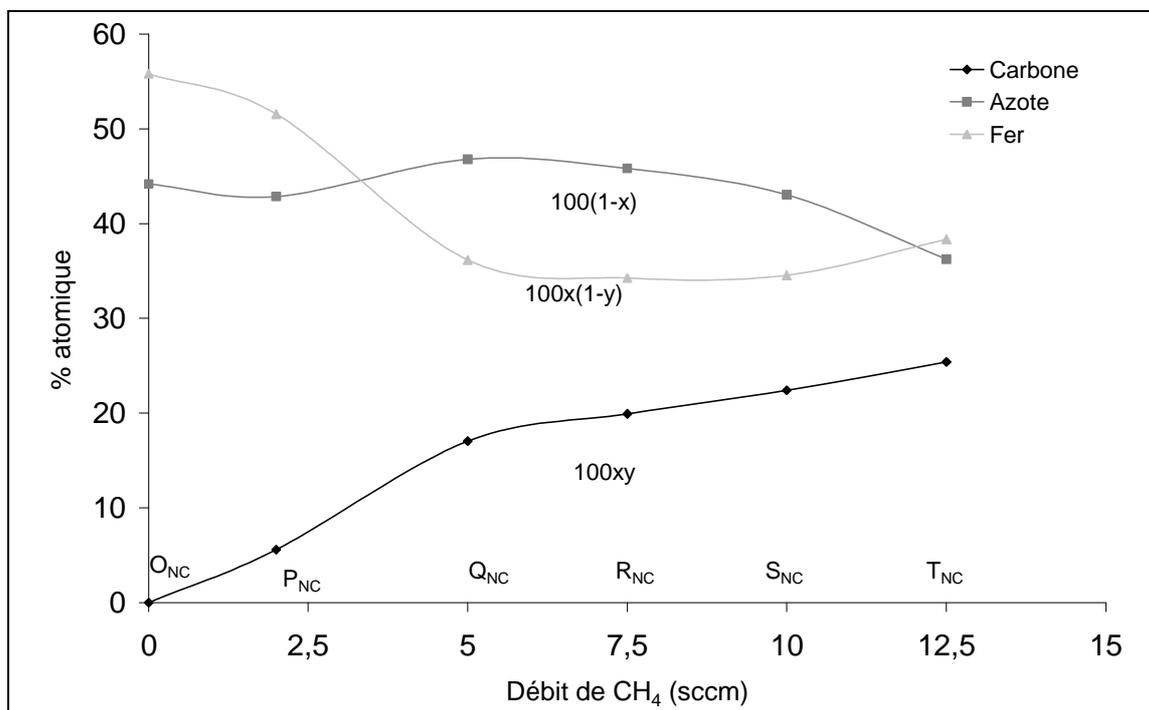


Figure IV-24 : Pourcentages atomiques en carbone, en azote et en fer des dépôts  $O_{NC}$  à  $T_{NC}$  de composition  $Fe_{1-x}(N_{1-y}C_y)_x$  en fonction du débit de méthane

La Figure IV-25 présente les diffractogrammes des dépôts  $O_{NC}$  à  $T_{NC}$  obtenus en faisant varier le débit de méthane de 0 à 12,5 sccm et le Tableau IV-12 donne les distances interréticulaires relevées sur chaque diffractogramme. Le Tableau IV-13 récapitule les résultats de la caractérisation de ces dépôts. Les dépôts  $Q_{NC}$ ,  $R_{NC}$  et  $S_{NC}$  sont peu adhérents au substrat et se sont détachés de celui-ci sous forme de paillettes. Celles-ci sont déposées sur un substrat en verre à l'aide de graisse, ce qui explique le fond continu très bruité de certains diffractogrammes et en particulier celui de  $S_{NC}$ .

Nous observons un soulèvement du fond continu sur les diffractogrammes, qui peut provenir de la contribution du verre mais aussi de la présence d'une phase amorphe dans les dépôts. Les pics de diffraction des dépôts  $O_{NC}$  à  $Q_{NC}$  correspondent à une phase cubique et ils sont très larges, ce qui est

caractéristique d'une microstructure très fine. Le dépôt  $\text{O}_{\text{NC}}$  est le seul à appartenir au système binaire Fe-N. Le dépouillement de son diffractogramme correspond à la phase cubique  $\gamma'''$ -FeN avec comme paramètre de maille  $a = 0,448$  nm. Le diffractogramme du dépôt  $\text{P}_{\text{NC}}$  présente des pics de la phase  $\gamma'''$ -Fe(N,C) avec un paramètre de maille  $a = 0,451$  nm. Le diffractogramme du dépôt  $\text{Q}_{\text{NC}}$  présente des pics larges et de faible intensité décalés vers les faibles valeurs d'angle et qui pourraient correspondre à la phase cubique  $\gamma'''$ -Fe(N,C). Sur les diffractogrammes de ces trois échantillons est également observé un pic de faible intensité non attribuable à la phase  $\gamma'''$  (indiqué par une flèche sur la figure).

Le diffractogramme du dépôt  $\text{R}_{\text{NC}}$  présente les pics de la phase cubique  $\gamma'''$ -Fe(N,C) avec un paramètre de maille moyen de 0,455 nm et quelques pics de faible intensité de la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C). Les pics de la phase cubique sont intenses et fins et une inversion des intensités est observée.

Le diffractogramme du dépôt  $\text{S}_{\text{NC}}$  présente à la fois les pics de la phase cubique avec comme paramètre de maille  $a = 0,455$  nm et les pics de la phase hexagonale  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C) avec comme paramètres de maille  $a = 0,478$  nm et  $c = 0,442$  nm.

Le diffractogramme du dépôt  $\text{T}_{\text{NC}}$  ne présente que les pics de la phase hexagonale  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C) avec comme paramètres de maille  $a = 0,480$  nm et  $c = 0,440$  nm.

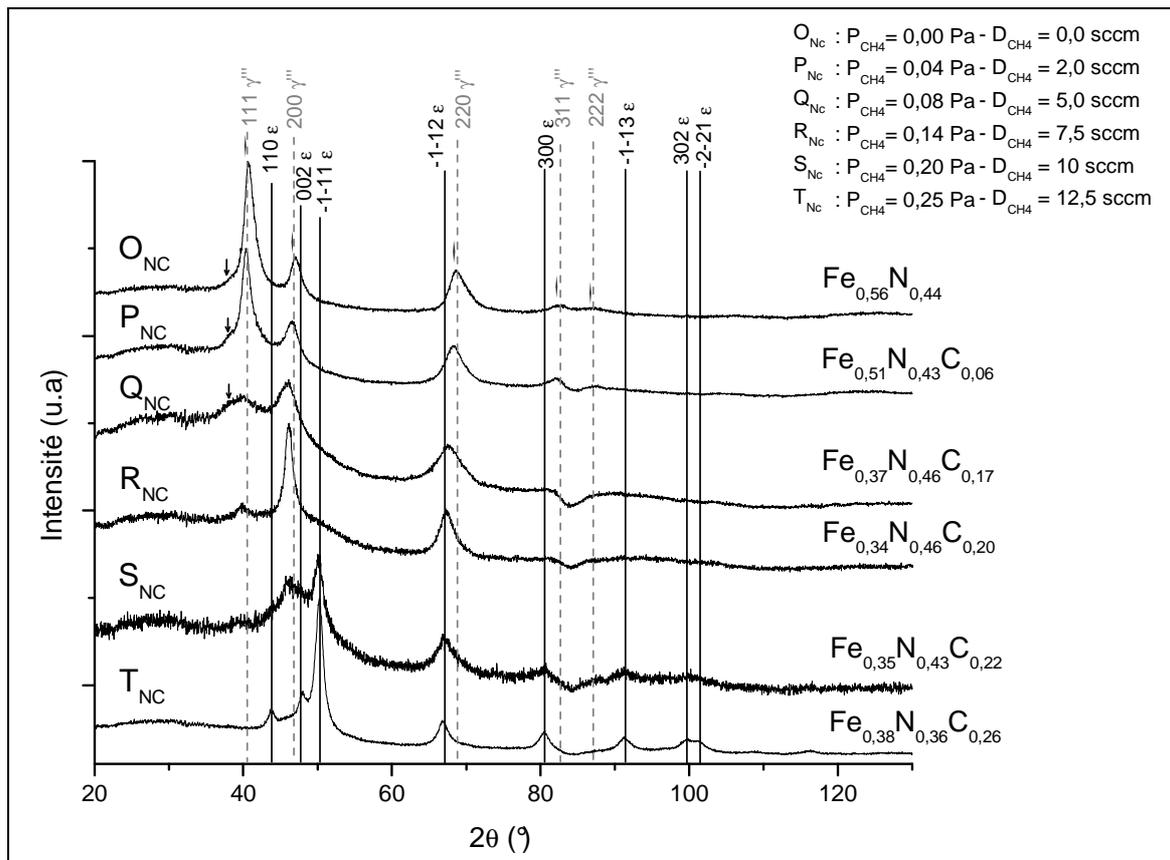


Figure IV-25 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $\text{O}_{\text{NC}}$  à  $\text{T}_{\text{NC}}$  en fonction du débit de méthane ( --- :  $\gamma'''$ -FeN et — :  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C) )

~ 2θ (°)	O <sub>NC</sub>	P <sub>NC</sub>	Q <sub>NC</sub>	R <sub>NC</sub>	S <sub>NC</sub>	T <sub>NC</sub>	γ <sup>'''</sup> -FeN / γ <sup>'''</sup> -Fe(N,C)		ε-Fe <sub>2</sub> N JCPDS 01-073-2102	
	d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)						
38	0,271	0,273	0,273	0,271	0,275					
41	0,258	0,260	0,262	0,262	0,263		0,260-0,263	111		
44					0,239	0,240			0,239	110
47	0,224	0,226	0,229	0,228	0,228	0,229	0,225-0,227	200		
52					0,221	0,220			0,221	002
50				0,211	0,211	0,211			0,210	-1-10
67				0,162	0,162	0,162			0,162	-1-12
69	0,159	0,160	0,161	0,161			0,159-0,161	220		
81					0,138	0,138			0,138	300
83	0,136	0,136	0,137				0,136-0,137	311		
87	0,130	0,130					0,130-0,131	222		
91					0,125	0,125			0,125	-1-13
100					0,118	0,117			0,117	302
101					0,116	0,116			0,116	-2-21

Tableau IV-12 : Comparaison des distances interréticulaires correspondant aux pics présents sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts O<sub>NC</sub> à T<sub>NC</sub> avec celles des phases γ<sup>'''</sup>-FeN/γ<sup>'''</sup>-Fe(N,C) (a ~ 0,450 nm / a ~ 0,455 nm) et ε-Fe<sub>2</sub>N

Dépôt	D <sub>CH4</sub> (sccm)	Composition Fe <sub>x</sub> N <sub>y</sub> C <sub>z</sub>	Phases observées par DRX	Paramètres de maille (nm)			
				γ <sup>'''</sup> -FeN	γ <sup>'''</sup> -Fe(N,C)	ε-Fe <sub>2</sub> (N,C)	
						a	c
O <sub>NC</sub>	0	Fe <sub>0,56</sub> N <sub>0,44</sub>	γ <sup>'''</sup> -FeN	0,448			
P <sub>NC</sub>	2	Fe <sub>0,51</sub> N <sub>0,43</sub> C <sub>0,06</sub>	γ <sup>'''</sup> -Fe(N,C) + possibilité phases amorphes		0,451		
Q <sub>NC</sub>	5	Fe <sub>0,37</sub> N <sub>0,47</sub> C <sub>0,17</sub>	γ <sup>'''</sup> -Fe(N,C) + possibilité phases amorphes		0,454		
R <sub>NC</sub>	7,5	Fe <sub>0,34</sub> N <sub>0,46</sub> C <sub>0,20</sub>	γ <sup>'''</sup> -Fe(N,C) ε-Fe <sub>2</sub> (N,C) + possibilité phases amorphes		0,455	-	-
S <sub>NC</sub>	10	Fe <sub>0,35</sub> N <sub>0,43</sub> C <sub>0,22</sub>	γ <sup>'''</sup> -Fe(N,C) ε-Fe <sub>2</sub> (N,C) + possibilité phases amorphes		0,455	0,478	0,442
T <sub>NC</sub>	12,5	Fe <sub>0,38</sub> N <sub>0,36</sub> C <sub>0,26</sub>	ε-Fe <sub>2</sub> (N,C)			0,480	0,440

Tableau IV-13 : Résultats de la caractérisation chimique et structurale des dépôts O<sub>NC</sub> à T<sub>NC</sub>

L'insertion de carbone dans les dépôts a plusieurs conséquences :

- des dépôts O<sub>NC</sub> à S<sub>NC</sub>, on note un déplacement de la position des pics des plans {111}, {200} et {220} de la phase cubique γ<sup>'''</sup>-Fe(N,C) vers les faibles valeurs d'angle par rapport aux pics de référence de la phase cubique γ<sup>'''</sup>-FeN (en pointillé sur la Figure IV-25). L'insertion de carbone entraîne une augmentation du paramètre de maille de la phase cubique γ<sup>'''</sup>.

- des dépôts  $\text{O}_{\text{NC}}$  à  $\text{Q}_{\text{NC}}$ , les pics de la phase  $\gamma'''$  sont larges, leur intensité s'atténue et le rapport  $I_{200}/I_{111}$  est supérieur à 1. Des dépôts  $\text{Q}_{\text{NC}}$  à  $\text{R}_{\text{NC}}$ , on observe une diminution de la largeur des pics à mi-hauteur et une inversion de leur intensité avec un rapport  $I_{200}/I_{111}$  qui devient inférieur à 1. Cette inversion des intensités des pics de la phase  $\gamma'''$  pourrait provenir d'un effet de texture ou de contrainte.

- Du dépôt  $\text{S}_{\text{NC}}$  au dépôt  $\text{T}_{\text{NC}}$ , on note la disparition de la phase cubique  $\gamma'''$ -Fe(N,C) au profit de la phase hexagonale  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C).

Les résultats de la caractérisation par MET des dépôts  $\text{O}_{\text{NC}}$  et  $\text{P}_{\text{NC}}$  sont montrés Figure IV-27 et Figure IV-28. Les images MET révèlent une microstructure finement cristallisée et les clichés de diffraction présentent des anneaux continus dont l'indexation confirme la présence de la structure cubique.

#### IV.2.2.3 - Bilan des résultats de la caractérisation

Avec un débit de méthane qui augmente tout en restant faible, de 0 à 1,75 sccm, donc avec une pression totale qui reste extrêmement faible, environ 0,35 Pa, la phase cubique  $\gamma'''$  et la phase orthorhombique  $\zeta$  sont présentes simultanément dans les dépôts. Dès l'insertion de méthane dans l'atmosphère, la phase orthorhombique disparaît presque totalement et la phase cubique devient majoritaire avec un paramètre de maille qui passe de 0,451 nm à 0,456 nm tandis que la morphologie du dépôt devient compacte. Cette augmentation du paramètre de maille de la phase  $\gamma'''$  suggère que le carbone s'insère préférentiellement dans la phase cubique et que, comme l'oxygène, il pourrait favoriser la formation de la phase  $\gamma'''$  et permettre sa stabilisation. Ensuite, avec l'augmentation du débit de méthane dans l'atmosphère, la proportion de la phase cubique diminue, la phase orthorhombique devient majoritaire et la morphologie du dépôt devient colonnaire. Les paramètres de maille de ces deux phases restent pratiquement invariants. Ainsi, la phase cubique, avec des pics de diffraction très larges, se présente sous une forme plutôt nanostructurée tandis que la phase orthorhombique présente des grains de taille plus importante. La moindre variation du débit de méthane a des conséquences sur la structure, la microstructure et sur la morphologie des dépôts.

Avec une variation de débit de méthane plus importante, de 0 à 12,5 sccm, donc avec une pression totale qui varie de 1,5 Pa à 1,8 Pa, la teneur en carbone dans les dépôts devient rapidement élevée, ce qui permet d'envisager une phase amorphe. Une augmentation importante de la teneur en carbone entraîne la disparition de la phase cubique  $\gamma'''$ -Fe(N,C) au profit de la phase hexagonale  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>(N,C). Il semble qu'il se produise une saturation de la phase  $\gamma'''$ -Fe(N,C) avec un paramètre de maille de  $a = 0,455$  nm.

Deux cas se présentent lorsque la phase cubique arrive à saturation en non-métaux. Pour des pressions faibles, la phase qui apparaît est la phase orthorhombique alors que pour des pressions élevées, la phase qui apparaît est la phase hexagonale. Il est fortement probable que le rapport C/N soit différent dans ces deux séries.

### IV.3 - Etude thermique des phases cubiques $\gamma'$ -FeN, $\gamma''$ -FeN et $\gamma'''$ -Fe(N,C)

Cette étude a pour but de suivre les transformations de phase susceptibles de se produire par chauffage des échantillons contenant les phases cubiques. Elle a été réalisée sous vide par chauffage *in situ* au MET sur deux dépôts du système Fe-N,  $V_N$  et  $O_{NC}$  et sur un dépôt du système Fe-N-C,  $P_{NC}$  qui présentent respectivement les phases  $\gamma'$ -FeN ( $a = 0,433$  nm),  $\gamma''$ -FeN ( $a = 0,448$  nm) et  $\gamma'''$ -Fe(N,C) ( $a = 0,451$  nm). Ainsi, nous avons pu suivre par microscopie, les transformations de phase en fonction de la température de la phase  $\gamma'$ -FeN de microstructure colonnaire et des phases  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'''$ -Fe(N,C) obtenues sous forme de nanocristallites. Des paillettes du dépôt sont récupérées et déposées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. Pour chaque échantillon, nous avons suivi la cristallisation de plusieurs paillettes du dépôt. L'échantillon est posé sur un anneau en platine dont le rôle est de transmettre la chaleur à l'échantillon. Ainsi, les zones de l'échantillon situées près de cet anneau (bord de la lame mince) sont plus chaudes que les zones qui en sont éloignées (centre de la lame). Il est donc difficile de connaître avec précision les températures de transformation de phase. Il s'agit d'un premier dépouillement qualitatif des clichés de diffraction des diagrammes d'anneaux. En raison de la faiblesse des signaux et de la discontinuité des anneaux, il est parfois difficile de dénombrer et d'identifier avec exactitude les phases présentes.

#### IV.3.1 - Phase cubique $\gamma''$ -FeN

Les transformations de phase de la structure cubique  $\gamma''$ -FeN du dépôt  $V_N$  de composition  $\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,49}$  en fonction de la température sont montrées Figure IV-26.

- A la température ambiante, les micrographies MET montrent une microstructure colonnaire et les clichés de diffraction de ces zones en SAED montrent des anneaux discontinus correspondant à la phase  $\gamma''$ -FeN. La discontinuité des anneaux se caractérise par la présence d'arcs de cercles, caractéristiques d'une orientation préférentielle.

- A 300°C, les anneaux se transforment en points, significatifs d'une amélioration de la cristallinité de la phase cubique.

- A 400°C, il se produit une modification de la microstructure. Des petits cristaux apparaissent sur toute la longueur de la colonne. Le cliché d'anneau se transforme en clichés de points et seuls quelques anneaux sont observables. Il est ici difficile de déterminer toutes les phases en présence à partir de ce cliché. Néanmoins, parmi ces anneaux, un anneau peut correspondre aux phases  $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$  et les autres à la phase  $\gamma_4\text{-FeN}$ , surstructure de  $\gamma''\text{-FeN}$  [35]. Il se produirait une perte en azote. Nous observons une transformation de phase pour la phase  $\gamma''\text{-FeN}$  à partir de 400°C. En prenant en compte des incertitudes sur les valeurs des températures données par l'instrumentation, ce résultat correspond aux études de Suzuki *et al* [27] qui lors de l'étude thermique sous vide de la phase  $\gamma''\text{-FeN}$  trouvent une température de transformation de phase de 350°C.

- A 500°C, un grossissement des grains et une déformation des colonnes sont observés. L'indexation du cliché de diffraction révèle la présence de la phase  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  et présente quelques anneaux de la phase  $\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{N}$ .

### IV.3.2 - Phase cubique $\gamma'''$ -FeN

La Figure IV-27 présente l'évolution de la phase  $\gamma'''$ -FeN du dépôt  $O_{NC}$  de composition  $Fe_{0,56}N_{0,44}$  en fonction de la température.

- A la température ambiante, la microstructure est constituée de nanograins. Cela se traduit par des anneaux fins et continus sur le cliché de diffraction. Ces nanocristaux correspondent au nitrure cubique  $\gamma'''$  avec comme paramètre de maille  $a \sim 0,45$  nm.

- Jusqu'à 350°C, la structure cubique est conservée. A 100°C et à 200°C, les clichés de diffraction révèlent des anneaux très fins et ponctués significatifs d'une amélioration de la cristallinité de la phase cubique.

- A 400°C, il se produit une transformation de phase. Les images MET en champ clair et en champ sombre montrent un grossissement des grains. Les clichés de diffraction sont formés d'anneaux ponctués dont l'indexation révèle la présence de deux phases qui pourraient être la phase cubique  $\gamma_4$ -FeN et la phase hexagonale  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N.

- A 500°C (non représenté sur la figure), il se produit une déformation de l'échantillon. L'indexation du cliché révèle la présence de la phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N.

### IV.3.3 - Phase cubique $\gamma'''$ -Fe(N,C)

Sur la Figure IV-28 nous pouvons suivre les transformations de phase de la structure cubique  $\gamma'''$ -Fe(N,C) du dépôt  $P_{NC}$  de composition  $Fe_{0,51}N_{0,43}C_{0,06}$  en fonction de la température, pour deux zones, l'une de la température ambiante à 300°C et l'autre de la température ambiante à 450°C.

- A la température ambiante, la microstructure est constituée de fibres de nanocristallites. Le cliché de diffraction donne des anneaux fins et continus correspondant à la phase  $\gamma'''$ -Fe(N,C).

- Jusqu'à 350°C, les anneaux du cliché de diffraction correspondent à la structure cubique  $\gamma'''$ -Fe(N,C).

- A 400°C, il se produit une transformation de phase. La microstructure est alors constituée de grains de taille plus importante et le cliché de diffraction révèle des anneaux qui correspondent à la phase  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>(N,C).

### IV.3.4 - Bilan des résultats de la caractérisation

Les résultats de l'étude thermique des trois phases sont résumés dans le Tableau IV-14. Au cours de ces expériences, il a été souvent mis en évidence un mélange de phases. Il est prévu de réaliser une analyse numérique des clichés de diffraction électronique, ce qui permettrait de conforter les résultats. Il est probable que l'échantillon soit sujet à une oxydation partielle et que les transformations de phase s'accompagnent d'une perte d'azote par évaporation.

Dépôt	Composition chimique	Température			
		Ambiante	300°C	400°C	500°C
$V_N$	$Fe_{0,51}N_{0,49}$	$\gamma''$ -FeN	$\gamma''$ -FeN	$\gamma_4$ -FeN $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N
$O_{NC}$	$Fe_{0,56}N_{0,44}$	$\gamma'''$ -FeN	$\gamma'''$ -FeN	$\gamma_4$ -FeN $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N	$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N
$P_{NC}$	$Fe_{0,51}N_{0,43}C_{0,06}$	$\gamma'''$ -Fe(N,C)	$\gamma'''$ -Fe(N,C)	$\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> (N,C)	$\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> (N,C)

Tableau IV-14 : Résultats de l'étude thermique pour les trois phases  $\gamma''$ -FeN,  $\gamma'''$ -FeN et  $\gamma'''$ -Fe(N,C)

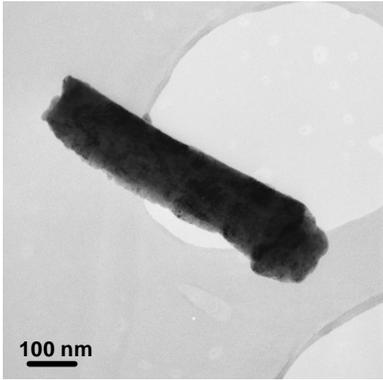
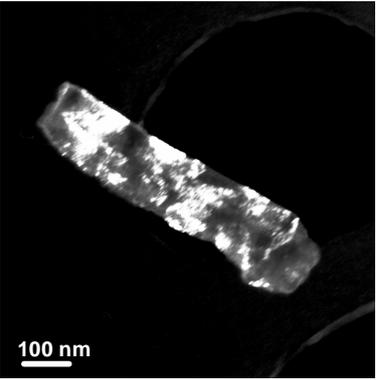
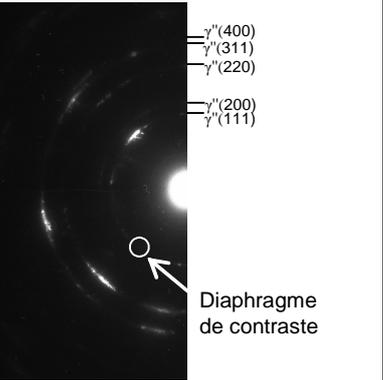
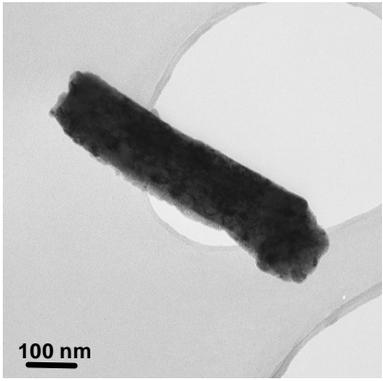
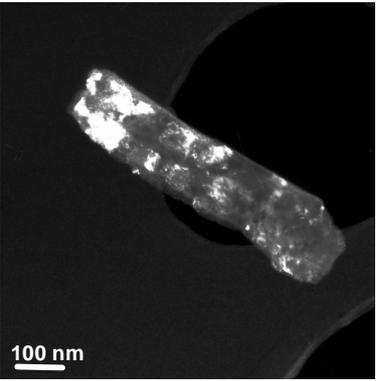
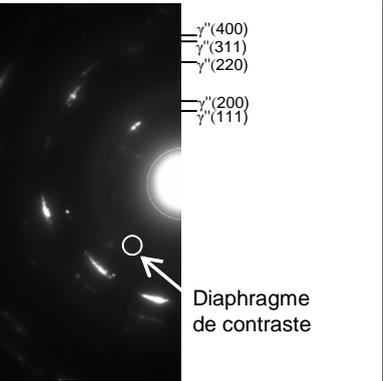
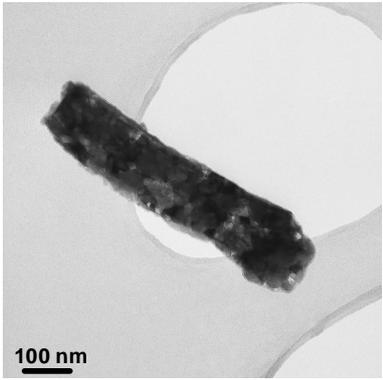
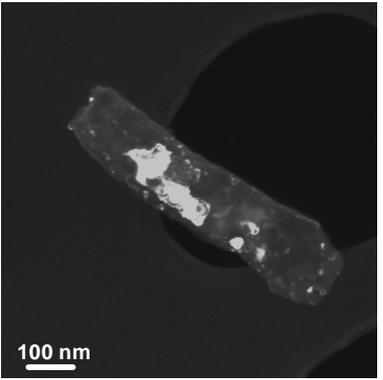
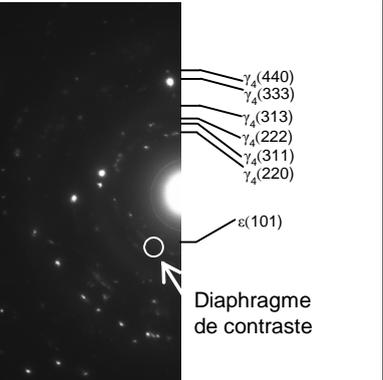
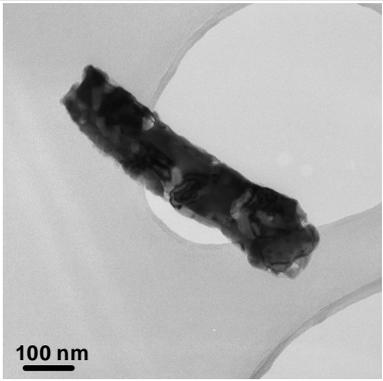
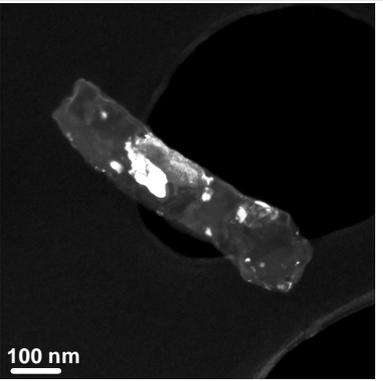
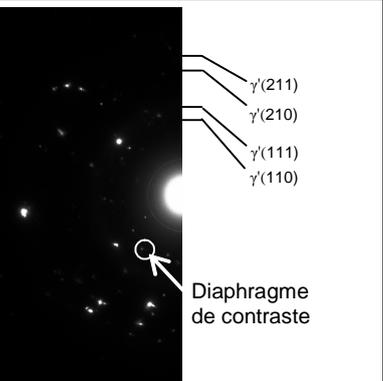
	Images MET en champ clair	Images MET en champ sombre	Clichés de diffraction des électrons
Température ambiante			
300 °C			
400 °C			
500 °C			

Figure IV-26 : Micrographies MET et clichés de diffraction de l'échantillon  $\text{V}_N$  de composition  $\text{Fe}_{0.51}\text{N}_{0.49}$  au cours d'un chauffage *in situ* jusqu'à 500°C

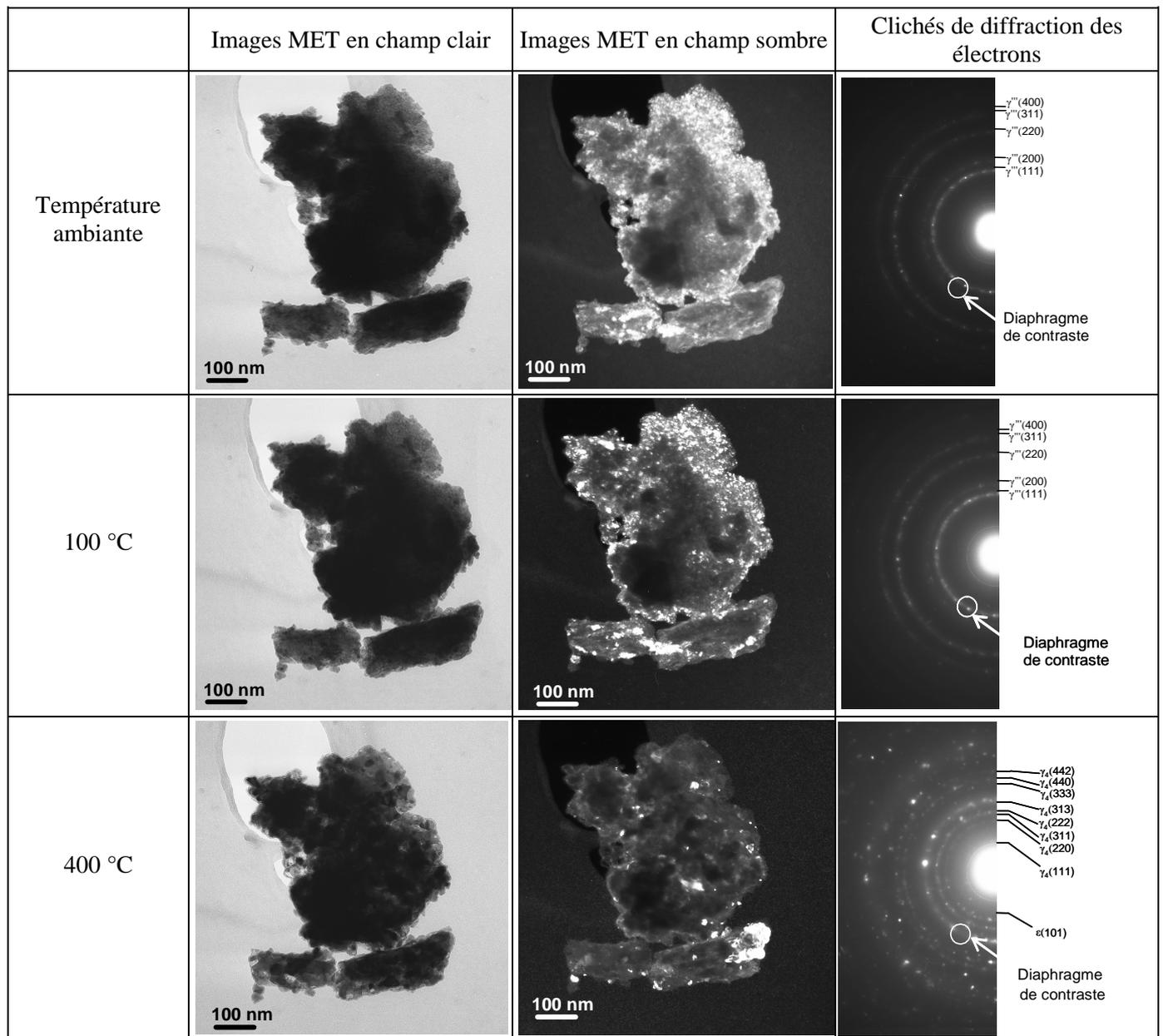


Figure IV-27 : Micrographies MET et clichés de diffraction de l'échantillon  $\text{O}_{\text{NC}}$  de composition  $\text{Fe}_{0.56}\text{N}_{0.44}$  au cours d'un chauffage *in situ* jusqu'à 500 °C

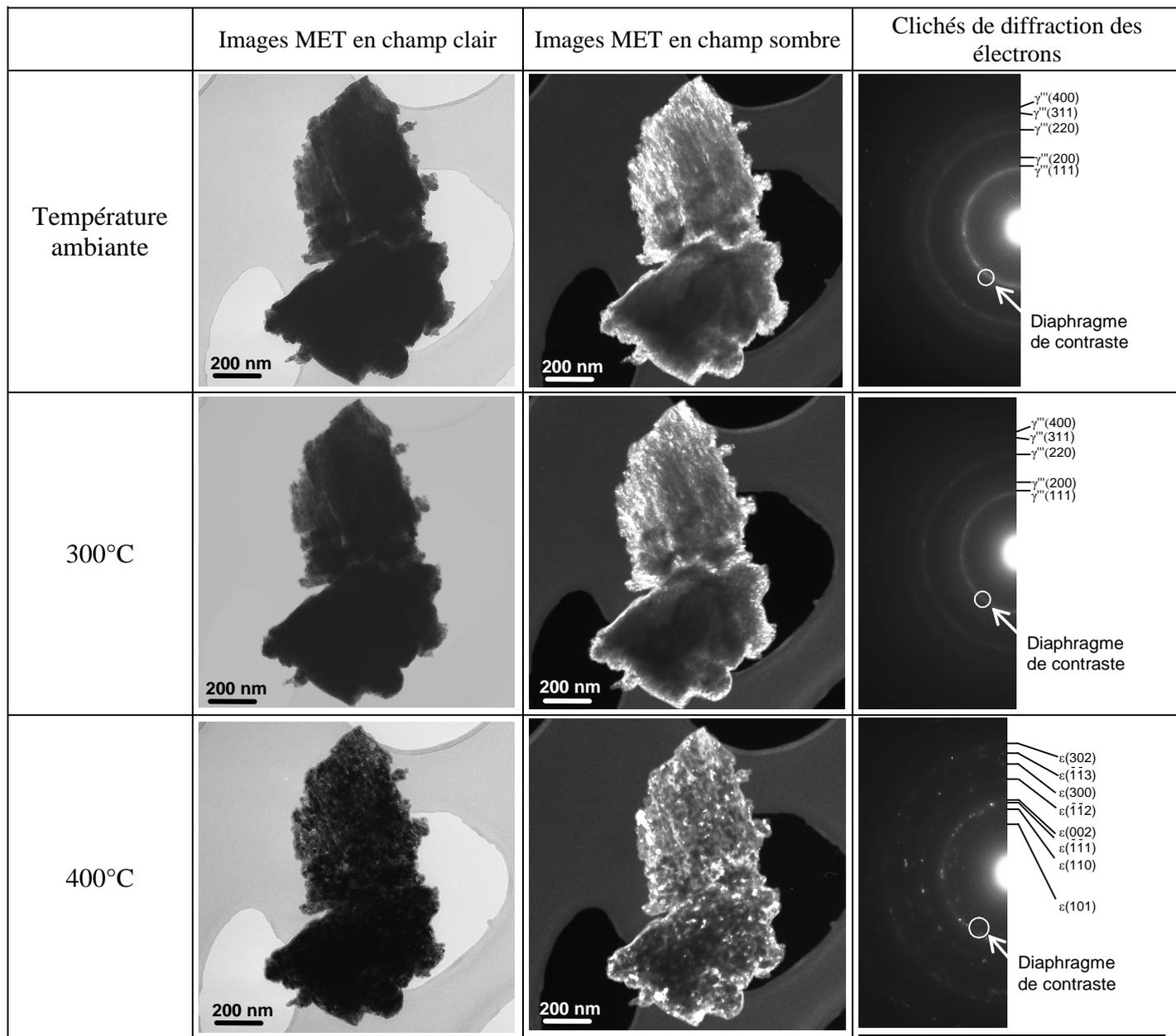


Figure IV-28 : Micrographie MET et clichés de diffraction de l'échantillon  $\text{P}_{\text{NC}}$  de composition  $\text{Fe}_{0.51}\text{N}_{0.43}\text{C}_{0.06}$  au cours d'un chauffage *in situ* jusqu'à 400°C

## IV.4 - Etude de la phase X

### IV.4.1 - Conditions d'obtention de la phase X

Sur les diffractogrammes des rayons X des dépôts des systèmes Fe-N et Fe-N-C, des pics qui n'ont pu être assignés à une phase connue ont souvent été observés. Ces pics, attribués à une phase notée X, sont particulièrement observables dans le cas des dépôts  $D_N$ ,  $T_N$  et  $\alpha_N$  dont les paramètres d'élaboration sont indiqués dans le Tableau IV-15, les conditions d'obtention de la phase X sont également recensées dans ce tableau. Ces trois dépôts ont un pourcentage atomique d'azote d'environ 46 % at. et une composition chimique globale qui s'éloigne de la stœchiométrie FeN. La phase X est particulièrement observable lorsque les dépôts sont élaborés selon les conditions suivantes :

- diminution de la pression partielle de diazote
- diminution de la pression totale
- augmentation de l'intensité appliquée à la cible

Dépôt	Composition chimique globale	Conditions d'obtention de la phase X	Paramètres d'élaboration du dépôt
$D_N$	$\text{Fe}_{0,54}\text{N}_{0,46}$	Diminution de la pression partielle de diazote	Configuration triode (substrat en cuivre) $P_T \sim 0,30$ Pa, plasma Ar + $\text{N}_2$ , $I_C = 0,2$ A
$T_N$	$\text{Fe}_{0,51}\text{N}_{0,45}\text{O}_{0,04}$ ( $\text{Fe}_{0,53}\text{N}_{0,47}$ )	Diminution de la pression totale et augmentation de l'intensité appliquée à la cible	Configuration diode (substrat en verre) $P_T \sim 1$ Pa, plasma $\text{N}_2$ , $I_C = 0,35$ A
$\alpha_N$	$\text{Fe}_{0,54}\text{N}_{0,46}$	Diminution de la pression totale	Autre réacteur PVD - Configuration diode (substrat en verre) $P_T \sim 0,5$ Pa, plasma Ar + $\text{N}_2$ , $I_C = 0,35$ A

Tableau IV-15 : Conditions d'obtention de la phase X dans le système Fe-N

### IV.4.2 - Observation de la phase X par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des dépôts  $D_N$ ,  $T_N$  et  $\alpha_N$  sont présentés Figure IV-29. Les distances interréticulaires relevées sur les diffractogrammes de ces dépôts et celles des phases cubiques  $\gamma''$ -FeN et  $\gamma'$ -FeN sont répertoriées dans le Tableau IV-16. Tous les pics correspondant à la phase  $\gamma''$ -FeN sont présents alors que seulement quelques pics correspondant à la phase  $\gamma'$ -FeN sont observés, il est donc possible que celle-ci soit fortement texturée. 13 pics, parmi ceux qui n'ont pu être assignés à une phase connue, sont communs aux trois dépôts, ce qui laisse supposer que ces pics appartiennent à la phase X. Le dépôt  $T_N$  possède le plus grand nombre de pics de la phase X (23) et ces pics ont la plus grande intensité. Les dépôts  $D_N$  et  $\alpha_N$  en possèdent respectivement 20 et 16.

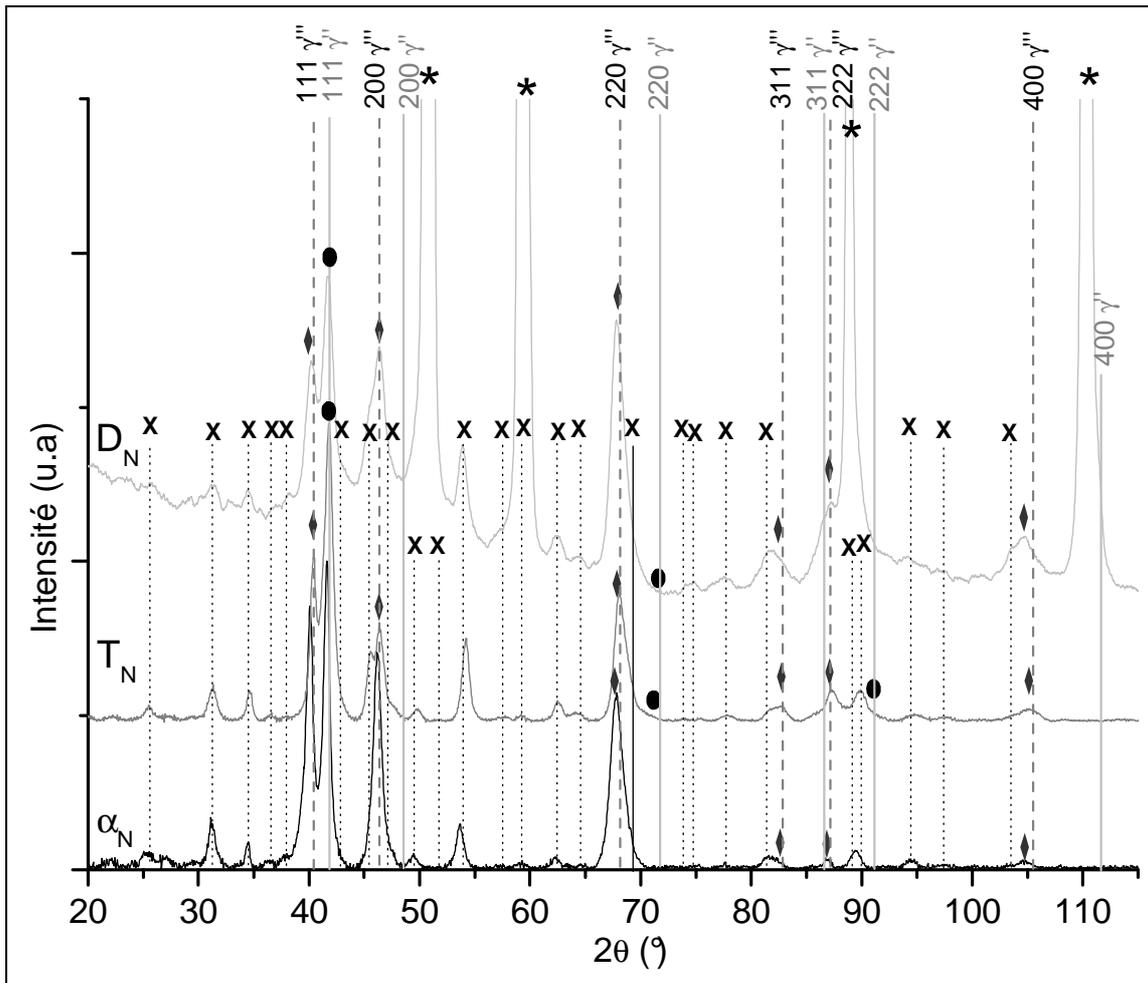


Figure IV-29 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts  $D_N$ ,  $T_N$  et  $\alpha_N$   
 ( x : phase X, ● et — :  $\gamma'$ -FeN, ◆ et --- :  $\gamma''$ -FeN )

$\sim 2\theta$ (°)	Dépôt $D_N$	Dépôt $T_N$	Dépôt $\alpha_N$		$\gamma''$ -FeN JCPDS 01-088-2153		$\gamma'''$ -FeN	
	d (nm)	d (nm)	d (nm)		d (nm)	(hkl)	d (nm)	(hkl)
25,5	0,404	0,405	0,409	x				
33,3	0,332	0,332	0,333	x				
34,6	0,301	0,301	0,302	x				
36,5	0,000	0,285	0,287	x				
37,8	0,276	0,276	0,275	x				
40,4	0,260	0,259	0,261				0,260	111
41,8	0,251	0,251	0,252		0,249	111		
43,1	0,244	0,244		x				
45,6	0,232	0,231		x				
46,4	0,227	0,227	0,228				0,225	200
47,5	0,222	0,222	0,224	x				
49,5	0,214		0,214		0,215	200		
49,8	0,212	0,212						
54,2	0,197	0,196	0,198	x				
57,7	0,186	0,185	0,187	x				
59,1		0,181	0,181	x				
62,5	0,173	0,172	0,173	x				
64,1	0,168	0,168	0,167	x				
68,1	0,160	0,160	0,160				0,159	220
69,2	0,156	0,157	0,158					
71,7		0,153			0,152	220		
74,1	0,147	0,148		x				
75,3	0,146	0,146		x				
77,9	0,144	0,142	0,143	x				
81,6	0,137	0,137		x				
82,5	0,136	0,135	0,136				0,136	311
85,8		0,131		x	0,130	311		
87,3	0,130	0,130	0,130				0,130	222
88,5		0,128		x				
89,8		0,127	0,127	x				
91,4		0,125			0,124	222		
94,8	0,122	0,122	0,122	x				
98,0		0,119		x				
103,0	0,114	0,114		x				
104,9	0,113	0,113	0,113				0,113	313

Tableau IV-16 : Distances interréticulaires relevées sur les diffractogrammes des dépôts  $D_N$ ,  $T_N$ ,  $\alpha_N$  et comparaison avec les distances interréticulaires de  $\gamma'$ -FeN et de  $\gamma'''$ -FeN [25]

#### IV.4.3 - Hypothèses sur la phase X

Dans la littérature, nous avons répertorié des articles qui font références à une phase inconnue observée dans le système Fe-N. Aussi, nous avons comparé les résultats de ces études avec les nôtres.

- Oda *et al* [75] font référence dans leurs travaux à une phase inconnue observée dans un dépôt obtenu par PVD r.f. avec une forte pression partielle de diazote, mais ces derniers ne spécifient pas les distances interréticulaires correspondantes. Il est donc difficile d'effectuer une comparaison.

- Les pics relevés sur le diffractogramme des rayons X de la nouvelle phase que Liu *et al* [76] ont obtenue par cristallisation mécanique d'un alliage amorphe Fe-N à 2 GPa, ne coïncident pas avec ceux de la phase X.

- Sur les diffractogrammes des rayons X de 3 dépôts multiphasés, avec la présence des phases

$\gamma'$ -FeN,  $\gamma''$ -FeN,  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N et  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>N et une teneur en azote comprise entre 38,5 % at. et 44 % at., Easton *et al* [32] ont observé des pics qu'ils n'attribuent à aucune phase connue. Pour expliquer la présence de ces pics, ils envisagent 3 possibilités, soit la présence d'impuretés, soit la présence d'une sur-structure ou soit encore la présence d'une nouvelle phase. Ils ne spécifient pas les distances interréticulaires correspondantes. Cependant, deux similitudes avec notre étude permettent de penser qu'il s'agirait de la même phase, la gamme de composition similaire et la présence des phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$ .

- La structure spinelle de la phase Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, prédite par Ching *et al* [48], avec un rapport N/Fe = 1,33, est sur-stœchiométrique. Or, la phase X est sous-stœchiométrique car la composition chimique globale des dépôts où ses pics sont les plus intenses donne une teneur en azote inférieure à 50 % at. et cette teneur, déterminée par pertes d'énergie sur les zones analysées, est de 46 % at. pour le dépôt D<sub>N</sub> et de 45 % at. – 47 % at. pour le dépôt T<sub>N</sub>. De plus, les distances interréticulaires calculées de la phase Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ne correspondent pas à celles que nous avons obtenues par diffraction des électrons et des rayons X. La phase X ne peut donc correspondre à la phase Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Plusieurs hypothèses ont été formulées afin d'identifier le réseau cristallin ainsi que les paramètres de maille de la phase X.

Dans un premier temps, les valeurs des positions des pics de diffraction supplémentaires ont été comparées à celles correspondant aux extinctions des réseaux CFC de  $\gamma''$ ,  $\gamma'''$  et  $\gamma_4$ -FeN, sans obtenir de correspondance. Il a également été envisagé que la phase inconnue soit issue d'une déformation d'une des phases cubiques due à des contraintes de compression ou d'extension. Un certain nombre de déformations simples ont été simulées :

- déformation le long d'une direction  $\langle 111 \rangle$  d'une des 3 phases cubiques conduisant à une structure rhomboédrique avec  $\alpha_R = 90^\circ - \varepsilon$  et  $a_C > a_R$  (traction) ou  $\alpha_R = 90^\circ + \varepsilon$  et  $a_C < a_R$  (compression),
- déformation perpendiculairement à une face d'une des 3 phases cubiques conduisant à une structure quadratique avec  $a_Q > a_C$  (compression le long de [100]) ou  $a_Q < a_C$  (traction le long de [100]),
- déformation d'une des 3 phases cubiques conduisant à une structure orthorhombique avec

$$\begin{aligned} \vec{a}_o &= \vec{a}_c + \vec{b}_c \\ \vec{b}_o &= \frac{1}{2}(\vec{b}_c - \vec{a}_c) \\ \vec{c}_o &= \vec{c}_c \end{aligned}$$

Les distances interréticulaires de ces structures ont été calculées et comparées à celles de la structure inconnue, sans qu'un résultat concluant ait été obtenu. Des essais d'identification ont été effectués *via* le logiciel TREOR qui permet de déterminer les paramètres de maille à partir de la liste des distances  $d_{hkl}$  (ou des positions  $2\theta$ ). Cependant, le logiciel converge vers un très grand nombre de solutions en raison du manque de données dans la liste, notamment aux bas angles. Ces solutions ne conviennent pas car les structures proposées devraient faire apparaître d'autres pics sur le diffractogramme expérimental. Enfin, les pics de la phase inconnue ont été reportés sur des abaques de Hull-Davey

destinées au dépouillement des structures hexagonale, rhomboédrique et quadratiques (réseaux P et I) [77]. Aucun résultat concluant n'a été obtenu avec cette méthode.

A ce stade, la diffraction des électrons a été sollicitée. La taille de grains étant très petite dans le dépôt  $T_N$ , il n'a pas été possible de faire diffracter des cristaux en aire sélectionnée (Figure IV-14, a-f). Les clichés de diffraction électronique montrent tous des anneaux continus. Cependant, des résultats différents sont obtenus selon la zone de l'échantillon observée. La Figure IV-14 (g et h) montre deux clichés correspondant pour l'un à la phase  $\gamma''$ -FeN et pour l'autre aux phases  $\gamma''$ -FeN et X. Certains des anneaux supplémentaires peuvent également être attribués à la phase  $\gamma''$ -FeN. Il est donc envisageable que les phases X et  $\gamma''$ -FeN aient en commun certaines distances  $d_{hkl}$ . Dans ce cas, l'interprétation de l'indexation des diffractogrammes des rayons X (i.e. présence dans le dépôt de  $\gamma''$ -FeN) pourrait être erronée (Tableau IV-6). Cette hypothèse est renforcée par le fait que seul le pic de la famille de plans  $\{111\}$  de  $\gamma''$ -FeN est nettement observé sur le diffractogramme. Ceci pourrait être la conséquence d'un effet de texture mais l'étude par diffraction des électrons montre l'absence de texture dans l'échantillon. Il a été observé sur une troisième zone, en bord de lame, la présence de la surstructure  $\gamma_4$ -FeN dont la formation est très probablement issue de l'interaction de l'échantillon avec le faisceau d'ions de l'amincisseur (Figure IV-30-a, b, c). En effet, l'image en champ clair de cette zone montre une importante déformation de l'échantillon.

Il a été fait appel à la microdiffraction en sondant de façon aléatoire les cristaux. De nombreux clichés en axe de zone (ou proche d'un axe de zone), correspondant à autant de grains analysés, ont été enregistrés. A partir de ces clichés, la présence de plusieurs structures a été confirmée :  $\gamma''$ , X et une nouvelle surstructure de  $\gamma''$ , appelée ici  $\gamma_5$ -FeN. En ce qui concerne la phase X, un certain nombre de clichés avec des spots de diffraction dont les distances interréticulaires correspondent à celles relevées sur les diffractogrammes des rayons X sont présentées Figure IV-30-d, e, f. Les angles entre plans relevés sur ces clichés suggèrent que la structure est de symétrie basse, par exemple triclinique ou monoclinique. A ce stade, il n'est pas possible d'en déduire la structure de la phase X.

Les perspectives à cette étude sont l'acquisition par microdiffraction de clichés en axes de zone supplémentaires, ainsi que des diffractogrammes aux bas angles en utilisant des angles d'incidence du faisceau de rayons X faibles. Les clichés de microdiffraction électronique correspondant à la nouvelle surstructure  $\gamma_5$ -FeN sont présentés Figure IV-30-g,h. En ne considérant que les taches de plus forte intensité, ces clichés s'indexent selon les axes de zone de type  $\langle 110 \rangle$  et  $\langle 111 \rangle$  de la phase  $\gamma''$ . Les taches supplémentaires de plus faible intensité indiquent qu'il s'agit d'une surstructure de  $\gamma''$  pouvant correspondre à une mise en ordre des atomes d'azote. Cette surstructure, de grand paramètre de maille possède une symétrie de type orthorhombique ou quadratique. La détermination du réseau de Bravais et des paramètres de maille de cette phase fait l'objet d'une étude en cours. Certaines des distances interréticulaires de la phase  $\gamma_5$ -FeN correspondent à celles relevées sur les diffractogrammes des rayons X et attribuées à la phase X. De plus, la présence

de la phase  $\gamma_4\text{-FeN}$  en bord de lame, suite au bombardement ionique, suggère que la mise en ordre des atomes d'azote dans les sites interstitiels peut également être induite par interaction avec le faisceau d'électrons. Par conséquent, il est possible que la surstructure  $\gamma_5\text{-FeN}$  ne soit pas présente dans l'échantillon avant caractérisation par MET. D'autre part, les pics attribués dans un premier temps à la phase X peuvent appartenir à au moins deux structures (X et  $\gamma_5\text{-FeN}$ ).

#### *IV.4.4 - Bilan des résultats de la caractérisation*

La phase X a été obtenue soit en augmentant l'intensité appliquée à la cible, soit en diminuant la pression partielle de diazote ou la pression totale. Les recherches bibliographiques et les hypothèses avancées sur la phase X ne nous ont pas permis de l'identifier et de déterminer sa structure. Les investigations effectuées par microscopie électronique en transmission ont permis cependant d'observer la présence d'un mélange de phases ( $\gamma'''\text{-FeN}$ , X,  $\gamma_5\text{-FeN}$ ) dans le dépôt  $T_N$ . La présence de certaines de ces phases peuvent être introduites au cours de la préparation de lame mince ou par le faisceau d'électrons lors des analyses. A ce stade de recherche, il n'est pas possible de déterminer la structure de la phase X. La détermination du réseau de Bravais et des paramètres cristallins fait actuellement l'objet d'une étude plus approfondie au sein de l'équipe.

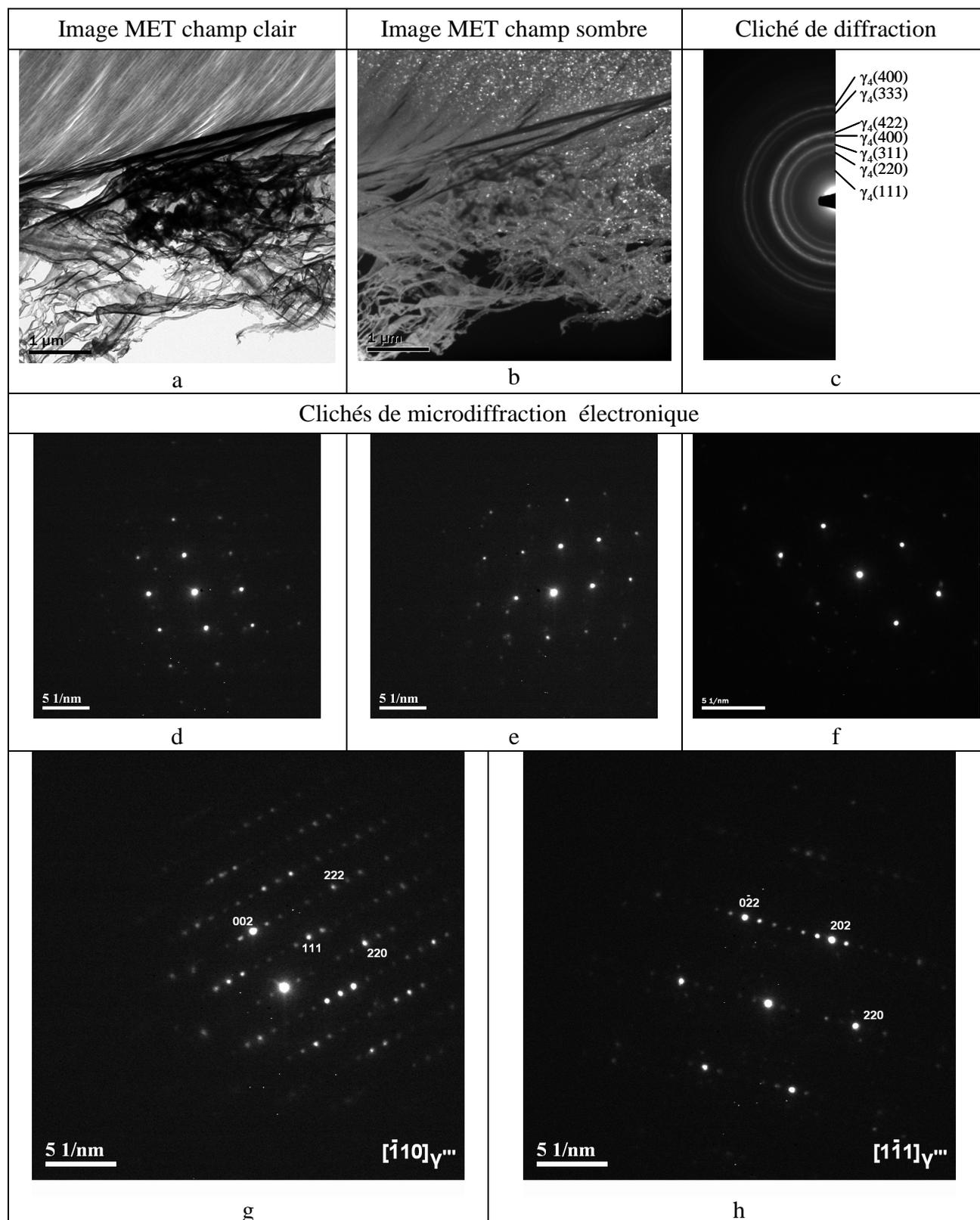


Figure IV-30 : Etude par MET du dépôt  $T_N$  : a-c) Micrographies MET en champ clair et en champ sombre en bord de lame et cliché de diffraction correspondant en condition SAED ; d-e) clichés de microdiffraction correspondant à la phase X ; g-h) clichés de microdiffraction correspondant à la phase  $\gamma''$ -FeN. Les taches de plus forte intensité sont indexées en considérant  $\gamma''$ -FeN.

## IV.5 - Conclusion

Dans ce chapitre, ont été étudiés, pour les systèmes binaire Fe-N et ternaire Fe-N-C, les phases cubiques et leur évolution en fonction de paramètres d'élaboration des dépôts très différents. La phase X, qui est une phase non répertoriée et qui n'est observée que lorsque les phases cubiques sont présentes, a également fait l'objet d'une étude.

La variation de certains paramètres tels que l'intensité appliquée à la cible ou la pression totale influe sur la teneur en oxygène introduite dans les dépôts. Celle-ci est plus importante lorsque les dépôts sont élaborés avec une vitesse de dépôt faible. Or, il a été observé que l'oxygène avait une influence sur la formation et la stabilité des phases cubiques, notamment sur la phase  $\gamma''$ . C'est donc un facteur important qui a été pris en compte lorsque les phases cubiques étaient présentes dans les dépôts.

Dans le système Fe-N, nous avons réalisé trois séries de dépôts en faisant varier les paramètres d'élaboration et une corrélation a été faite entre la formation des phases cubiques et les paramètres d'élaboration. Avec la configuration triode, où des dépôts ont été élaborés avec une teneur en azote  $x \sim 0,5$ , nous avons pratiquement isolé la phase  $\gamma''$  en augmentant l'intensité appliquée à la cible et la phase  $\gamma'$  en augmentant à la fois l'intensité appliquée à la triode et celle appliquée à la cible. Dans ces dépôts, la phase X n'est pas présente. Avec la configuration diode, les études menées sur l'influence de l'intensité appliquée à la cible et sur l'influence de la pression totale ont montré que l'intensité de la cible influait essentiellement sur la vitesse de dépôt et que la pression totale influait essentiellement sur la morphologie du dépôt. Cependant, en diminuant l'intensité de la cible, la teneur en oxygène dans les dépôts augmente et la phase cubique  $\gamma''$  devient majoritaire avec un paramètre de maille de 0,453 nm. Nous pouvons envisager la formation d'un oxynitride de phase cubique. En augmentant la pression totale, nous avons également isolé la phase  $\gamma'$ -FeN.

Ainsi, dans le système Fe-N, la phase  $\gamma'$ -FeN est isolée, avec une teneur en oxygène très faible, dans le mode triode en augmentant les intensités de la cible et de la triode et dans le mode diode en augmentant la pression totale. Ce qui a pour effet, dans ces deux cas, d'augmenter la réactivité en phase gazeuse.

Nous avons également observé que la pression avait une influence sur la microstructure des dépôts. Ainsi, la phase  $\gamma'$ -FeN, présente une microstructure fine avec une forte texture, toujours très marquée dans la direction  $\langle 111 \rangle$ . Elle présente également des macles dont les plans sont perpendiculaires à la direction de croissance des cristallites. La phase  $\gamma''$ -FeN a une microstructure sous forme de nanocristallites et une absence de texture. Les signatures ELNES des phases  $\gamma'$ -FeN et  $\gamma''$ -FeN sont quasiment identiques, ce qui laisse supposer un environnement local identique. Nous pouvons donc envisager que la phase  $\gamma''$ -FeN soit, comme la phase  $\gamma'$ , de type ZnS. Les dépôts dans lesquels les

phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  sont présentes ont des teneurs en azote quasiment constantes, environ 50 % at. Ce qui permet de penser que les phases cubiques auraient également des domaines de stabilité communs.

Dans le système Fe-N-C, nous avons réalisé deux séries de dépôts dans la configuration diode en faisant varier le débit de méthane mais avec des paramètres d'élaboration très différents. Nous avons pu mettre en évidence l'existence possible d'une phase cubique Fe(N,C). La disparition de cette phase cubique avec l'augmentation du débit de méthane entraîne soit la formation de la phase  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  aux faibles pressions soit la formation de la phase  $\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  aux fortes pressions.

Une phase inconnue que nous avons notée phase X a été mise en évidence dans les systèmes Fe-N et Fe-N-C. Nous l'avons étudiée plus spécifiquement dans le système Fe-N. Cette phase apparaît principalement lorsque l'on diminue la pression partielle d'azote ou la pression totale ou encore lorsque l'on augmente l'intensité de la cible. Nous montrons que cette phase X présente probablement une symétrie basse.

L'étude thermique des trois phases cubiques  $\gamma''\text{-FeN}$ ,  $\gamma'''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-Fe(N,C)}$  nous a permis de mettre en évidence que la transformation de phase des structures  $\gamma''\text{-FeN}$  et  $\gamma'''\text{-FeN}$  se produit à 400°C. Ces deux transformations aboutissent à la phase  $\gamma_4\text{-FeN}$ , qui est une sur-structure de la phase  $\gamma''\text{-FeN}$ , et à la phase  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ . La transformation de phase de  $\gamma'''\text{-Fe(N,C)}$ , qui a également lieu à 400°C, aboutit à la formation de la phase  $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ .

---

## Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons étudié des dépôts riches en non-métaux, carbures, nitrures et carbonitrures de fer cristallins. Pour mener cette étude, nous avons réalisé plusieurs séries de dépôts que nous avons ensuite caractérisés. Les dépôts ont été élaborés par pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de fer dans des configurations diode et triode, en faisant varier différents paramètres tels que le mélange et les débits des gaz réactifs, la pression ou encore l'intensité appliquée à la cible ou à l'anode. La composition chimique globale et locale, la structure et la microstructure des dépôts ont été déterminées par différentes techniques de caractérisation.

L'élaboration de dépôts par pulvérisation à basse pression nécessite la formation, près de la surface de la cible, d'un plasma magnétron. Ce plasma est généré par les lignes de champ créées par les aimants du magnétron. Dans le cas d'une cible constituée d'un matériau magnétique tel que le fer, les lignes de champ sont canalisées à l'intérieur de la cible et le plasma magnétron ne se forme plus. Nous avons donc élaboré une nouvelle cible qui permet la création et le maintien du plasma magnétron en dirigeant les lignes de champ vers l'extérieur et près de sa surface. Sa conception a nécessité une étude expérimentale pour définir une géométrie de la cible qui modifie la distribution des lignes de champ.

La caractérisation des dépôts a été effectuée à l'aide de techniques conventionnelles. Pour déterminer la composition chimique, nous avons utilisé principalement trois méthodes, la spectroscopie à sélection d'énergie des électrons, la spectrométrie de masse de particules neutres secondaires et la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. La structure a été étudiée par diffraction des rayons X et par diffraction des électrons. La microstructure a été déterminée par microscopies électroniques à balayage et à transmission. La stabilité thermique a été suivie par chauffage *in situ* par microscopie électronique à transmission.

La détermination de la composition chimique est nécessaire pour caractériser les carbures, les nitrures et les carbonitrures de fer. Lors de nos études, nous avons porté une attention particulière à la présence d'oxygène qui est un élément difficile à éviter totalement dans les dépôts. Le carbone, l'azote et l'oxygène sont des éléments légers de numéro atomique ( $Z$ ) respectif 6, 7 et 8. Ils sont difficiles à doser en raison de leur faible masse et du fait qu'ils sont voisins dans la classification périodique.

L'étude des 3 systèmes Fe-N, Fe-C et Fe-N-C qui a été réalisée en configuration triode dans un très large domaine de composition en fonction des débits des gaz réactifs nous a permis de comprendre l'enrichissement des dépôts en non-métaux.

L'enrichissement en carbone des dépôts du système Fe-C est proportionnel au débit de méthane introduit dans l'enceinte. Dans ce système, nous avons élaboré des dépôts jusqu'à une teneur en carbone proche de 0,62. Cependant, il se produit rapidement une amorphisation des dépôts au détriment des phases cristallines. L'enrichissement en azote des dépôts du système Fe-N s'effectue linéairement en fonction du débit de diazote jusqu'à une teneur limite en azote d'environ 0,50. Une fois cette limite atteinte, la teneur en azote reste constante quel que soit l'accroissement du débit de diazote. Dans ce système, nous avons obtenu des phases cristallines de plus en plus riches en azote : tout d'abord la phase hexagonale  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N, puis la phase orthorhombique  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>N pour aboutir aux deux phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  de composition FeN, les phases les plus riches en azote connues jusqu'à présent dans le système Fe-N. Nous avons également formé une phase inconnue, que nous avons notée X et qui co-existe avec les phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$ .

Le système Fe-N-C a fait l'objet de deux études, une en fonction du débit de méthane et une autre en fonction du débit de diazote. L'augmentation du débit de méthane dans des dépôts dont la teneur initiale en azote est élevée entraîne la substitution de l'azote par le carbone. La teneur en carbone augmentant dans les mêmes proportions que la teneur en azote diminue, la composition globale des dépôts Fe<sub>0,50</sub>(N,C)<sub>0,50</sub> est conservée, jusqu'à 23 % at. en carbone. Les phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  observées initialement disparaissent au profit de la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>(N,C). L'augmentation du débit de diazote entraîne, quant à lui, une augmentation de la teneur en azote sans que la teneur en carbone dans les dépôts ne soit modifiée. Ainsi, la teneur globale en non-métaux dans les dépôts augmente par rapport à celle du fer. La proportion des phases les plus riches en azote,  $\gamma''$  et  $\gamma'''$ , augmente tandis que la proportion de la phase  $\zeta$ -Fe<sub>2</sub>(N,C) diminue. Toutes les phases cristallines observées dans le système Fe-N-C existent dans le système Fe-N.

Les images obtenues par microscopies électroniques à transmission et à balayage montrent que la microstructure des dépôts dépend de la teneur en non-métaux. Les dépôts Fe-C avec un taux élevé de carbone sont nanostructurés. Les dépôts Fe-N et Fe-N-C avec un taux élevé d'azote présentent une croissance colonnaire.

L'existence possible d'une phase cubique Fe(N,C) et l'intérêt que porte actuellement la communauté scientifique sur les phases cubiques FeN nous a amené à étudier plus particulièrement ces phases. Nous avons donc réalisé des séries de dépôts dans les systèmes Fe-N et Fe-N-C dans une gamme de composition plus restreinte et limitée à des teneurs élevées en azote. L'augmentation de la pression totale et de l'intensité appliquée à la triode et de la pression partielle du diazote favorisent l'apparition de la phase  $\gamma''$  alors que l'augmentation appliquée à l'intensité de la cible favorise la phase  $\gamma'''$ . Dans le système Fe-N, nous avons isolé la phase  $\gamma''$  et la phase  $\gamma'''$  dans des dépôts de composition chimique identique, en faisant varier seulement l'intensité appliquée à la triode.

Les structures ELNES de ces deux phases sont assez similaires, ce qui permet de supposer un environnement local identique et donc d'envisager des structures identiques. Le rapport des pics {111} et {200} de la phase  $\gamma'''$  associé au fait que la microstructure des dépôts ne montre pas d'orientation préférentielle indique que la phase est probablement de type ZnS. Dans ces séries, l'oxygène est présent et sa teneur dépend des paramètres d'élaboration. La diminution de l'intensité appliquée à la cible ou l'augmentation de la pression totale entraîne un accroissement du taux d'oxygène dans les dépôts. Dans ces conditions, il faut considérer le système ternaire Fe-N-O à la place du système binaire Fe-N. Les phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  sont très sensibles à la présence d'oxygène et plus particulièrement la phase  $\gamma'''$ . Cette observation a été faite dans un premier temps en amont, lors de la préparation de la lame mince contenant la phase  $\gamma'''$  où la teneur en oxygène au niveau local obtenue est plus élevée que dans les autres dépôts et dans un second temps lors de l'augmentation de la pression totale de 3,5 à 6 Pa où la phase  $\gamma''$  disparaît au profit de la phase  $\gamma'''$ , ce qui coïncide avec l'augmentation de l'oxygène dans les dépôts. La formation d'un oxynitride de structure cubique avec comme paramètre de maille  $a = 0,453$  nm a été observée dans un dépôt de composition  $\text{Fe}_{0,49}(\text{N}_{0,84}\text{O}_{0,16})_{0,51}$ .

Dans le système Fe-N-C, au cours de l'étude réalisée en fonction de la pression partielle de méthane, la formation de carbonitrides  $\text{Fe}(\text{N},\text{C})$  de structure cubique est observée. Le dopage en carbone de la phase  $\gamma'''$ , entraîne un accroissement de son paramètre de maille de  $a = 0,448$  nm à  $a = 0,455$  nm. L'augmentation du débit de méthane entraîne la disparition de la phase cubique  $\gamma'''$  au profit soit de la phase  $\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N},\text{C})$  soit de la phase  $\zeta\text{-Fe}_2(\text{N},\text{C})$ . Il n'est cependant pas possible d'évaluer le pourcentage d'atomes de carbone qui se substituent aux atomes d'azote dans les phases.

La phase cubique  $\gamma'''$ -FeN répertoriée avec un paramètre de maille proche de 0,450 nm, voit celui-ci augmenter par l'insertion de carbone ou d'oxygène dans sa maille. L'aptitude de la phase  $\gamma'''$  à la nanostructuration est également observée.

La structure notée phase X, que nous avons mise en évidence dans les systèmes Fe-N et Fe-N-C, a été étudiée plus spécifiquement dans le système Fe-N. Cette structure coexiste avec les phases cubiques et apparaît avec la diminution de la pression partielle de diazote, la diminution de la pression totale ou l'augmentation de l'intensité appliquée à la cible. Cette phase n'est pas encore identifiée structuralement et chimiquement et fait actuellement l'objet d'une étude plus approfondie par microdiffraction au sein de l'équipe.

En perspectives à ce travail, des analyses quantitatives des intensités des clichés de diffraction électronique sont envisagées. En particulier, une telle analyse sur les clichés d'anneaux de la phase  $\gamma'''$  peut conforter les résultats de diffraction de rayons X, en confirmant la coordination tétraédrique des atomes d'azote dans la maille. Cette technique sera également utilisée sur les clichés résultant de

l'étude thermique afin de confirmer l'identification des phases observées et d'évaluer les proportions relatives de celles-ci.

Il serait également intéressant de réaliser de l'imagerie à haute résolution sur certains échantillons afin d'en compléter la caractérisation et en particulier ceux contenant la phase X, afin de déterminer sa structure.

L'élaboration de lames en sens travers pour les dépôts Fe-C permettrait de comprendre l'évolution des proportions entre les phases cristallines et les phases amorphes dans l'épaisseur du dépôt. La préparation des lames minces avec un procédé sans eau et une conservation de ces lames dans un dessiccateur permettraient de limiter l'oxydation de la lame par l'atmosphère et ainsi de doser avec plus de précision l'oxygène inséré dans les dépôts au cours de l'élaboration.

Nous avons présenté les premiers résultats obtenus par pertes d'énergie. Des études complémentaires réalisées avec cette technique sont en cours afin d'obtenir des informations supplémentaires au niveau local telles que la connaissance de la géométrie de l'arrangement atomique. Dans un premier temps, en utilisant la méthode « fingerprint » de comparaison des signatures ELNES avec des structures connues, il serait possible d'obtenir des renseignements sur la coordination des non-métaux, azote, carbone et oxygène, avec le fer. Les structures similaires ELNES des phases  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  obtenues vont être comparées avec celle de CoN de structure ZnS. A cet effet, l'élaboration de dépôts CoN est prévue. De plus, une étude spécifique sur la structure ELNES de l'oxygène afin de déterminer la localisation de ce dernier pourrait être réalisée (formation d'un oxyde de fer et insertion dans la maille d'un nitrure et d'un carbonitride de fer). Une étude des signatures ELNES des non-métaux des phases iso-structurales ( $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\gamma$ ) obtenues dans les différents systèmes Fe-C, Fe-N, Fe-N-C est envisagée, permettant si possible de réaliser un 'atlas'. Dans un second temps, il peut être envisagé l'interprétation des spectres EEL des structures ELNES obtenus au moyen de simulation de spectre en utilisant des codes de calculs (Wien<sup>®</sup> [78] et/ou Feff<sup>®</sup> [79]).

Des analyses complémentaires de caractérisation sur certains de ces échantillons sont engagées. En raison des propriétés magnétiques du fer, des analyses par spectrométrie Mössbauer en réflexion sont possibles. Cette technique non destructrice, qui apporte des informations structurale et chimique d'ordre local, permettrait de déterminer l'environnement atomique du fer (existence ou non d'un ordre des atomes dans la maille).

Les matériaux à base de fer sont connus pour leurs propriétés mécaniques et magnétiques. Il serait intéressant de déterminer également ces propriétés sur les phases cubiques  $\gamma''$ -FeN,  $\gamma'''$ -FeN, Fe(N,C) en utilisant des échantillons monophasés.

L'étude peut se prolonger à d'autres métaux de transition M<sub>T</sub>-N-C. L'élaboration de composés cubiques quaternaire de type Cr,Fe(N,C) et Co,Fe(N,C) pourrait être envisagée.

---

## Références bibliographiques

- [1] K.H. Jack  
I. The Iron-Nitrogen System: The Structures of Fe<sub>4</sub>N and Fe<sub>2</sub>N  
The British Iron and Steel Research Association, (1948), **195**, 34-40
- [2] K.H. Jack  
The Iron-Nitrogen System: The Crystal Structures of ε-Phase Iron Nitrides  
Acta Cryst., (1952), **5**, 404-411
- [3] H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger  
In Binary Alloy Phase Diagrams  
Ed. T. B. Massalski, 1986, American Society for Metals, Ohio, 1079-1083
- [4] P. Schaaf  
Laser nitriding of metals  
Progr. Mat. Sci., (2002), **47**, 1-161
- [5] A. Fernández Guillermet, H. Du  
Thermodynamic analysis of Fe-N system using the compound-energy model with  
predictions of the vibrational entropy  
Z. Metallknd, (1994), **85**, 154-163
- [6] H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger  
Bull. Alloy Phase Diag., (1987), **8**, 355-357
- [7] In Binary Alloy Phase Diagrams (from Metals Handbook Metallography, Structures and  
Phase Diagrams, 1979, American Society for Metals, Ohio)  
Ed. T. B. Massalski, 1986, American Society for Metals, Ohio, 562-566
- [8] H.L. Yakel  
Crystal structures of stable and metastable iron-containing carbides  
Int. Met. Rev., (1985), **30**, 17-40
- [9] A.A. Zhukov, L.E. Shterenberg, V.A. Shalashov, V.K. Thomas, N.A. Baerazovskaya  
The iron-carbon system. New developpements-I. The pseudo hexagonal iron carbide  
Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and the Fe<sub>3</sub>C-Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> eutectic  
Acta Metall., (1973), **21**, 195-197
- [10] R. Bridelle, A. Michel  
Propriétés des carbonitrides de fer  
Revue Metall., (1955), **LII n°5**, 397-400
- [11] V. Raghavan  
Phase diagrams of ternary iron alloys, Part I  
Indian Institute of Technology, (1987), 153-165
- [12] H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja  
Structure determination of γ'-Fe<sub>4</sub>N and ε-Fe<sub>3</sub>N  
J. Alloys Comp., (1995), **227**, 10-17
- [13] D. Rechenbach, H. Jacobs  
Structure determination of ζ-Fe<sub>2</sub>N by neutron and synchrotron powder diffraction  
J. Alloys Comp., (1996), **235**, 15-22

- [14] A. Leineweber, H. Jacobs  
Theoretical analysis of occupational ordering in hexagonal interstitial compounds: carbides, nitrides and oxides with “ $\epsilon$ -type” superstructures  
*J. Alloys Comp.*, (2000), **308**, 178-188
- [15] X.Q. Zhao, Y. Liang, Z.Q. Hu, B.X. Liu  
Synthesis and characterization of iron carbonitride ultrafine particles  
*J. Appl. Phys.*, (1996), **79**, 7911-7915
- [16] R.J. Bouchard, C.G. Frederick, V. Jonhson  
Preparation and properties of submicron hexagonal  $\text{Fe}_x\text{N}$   
*J. Appl. Phys.*, (1974), **45**, 4067-4070
- [17] Z.Q. Liu, D.X. Li, Z.K. Hei, H. Hashimoto  
Electron diffraction study on  $\epsilon''$  superstructure in the compound layer of iron-nitrided pure iron  
*Scripta Mater.*, (2002), **46**, 179-185
- [18] Z.Q. Liu, D.X. Li, Z.K. Hei, H. Hashimoto  
Identification of  $\epsilon'$ - $\text{Fe}_2\text{N}$  and  $\epsilon'$ - $\text{Fe}_3\text{N}$  superstructures studied with high-resolution electron microscopy  
*Scripta Mater.*, (2001), **45**, 455-462
- [19] A. Leineweber, H. Jacobs  
Nitrogen ordering and ferromagnetic properties of  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3\text{N}_{1+x}$  ( $0,10 \leq x \leq 0,39$ ) and  $\epsilon$ - $\text{Fe}_3(\text{N}_{0,80}\text{C}_{0,20})_{1,38}$   
*J. Alloys Comp.*, (2001), **316**, 21-38
- [20] T. Liapina, A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, W. Kockemann  
The lattice parameters of iron nitrides : lattice strains due to a varying degree of nitrogen ordering  
*Acta Mat.*, (2004), **52**, 173-180
- [21] Y. Hirotsua, S. Nagakuraa  
Crystal structure and morphology of the carbide precipitated from martensitic high carbon steel during the first stage of tempering  
*Acta Metall.*, (1972), **20**, 645-655
- [22] A. Burdese, D. Firrao, M. Rosso  
On the crystal structure of  $\epsilon$ -iron carbonitrides with high interstitial element content  
*Gazetta Chimica Italiana*, (1983), **113**, 265-268
- [23] K.H. Jack  
Binary and ternary interstitial alloys: II. The iron-carbon-nitrogen system  
The British Iron and Steel Research Association, 1947, 41-55
- [24] A. Oueldennaoua, E. Bauer-Grosse, M. Foos, C. Frantz  
Formation d'un nitrure métastable  $\text{FeN}$  de structure  $\text{NaCl}$  par pulvérisation cathodique  
*Scripta Metall.*, (1985), **19**, 1503-1506
- [25] H. Nakagawa, S. Nasu, H. Fujii, M. Takahashi, F. Kanamaru  
 $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of  $\text{FeN}_x$  ( $x = 0.25 \sim 0.91$ ) alloys  
*Hyperfine Inter.*, (1991), **69**, 455-458
- [26] M. Takahashi, H. Fujii, H. Nakagawa, S. Nasu, F. Kanamaru  
Structure and electronic and magnetic properties of sputter-deposited new iron nitrides  
Proceedings of the Sixth International Conference on Ferrites (ICF6), Tokyo and Kyoto, Japan, 1992  
The Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1992, 508-511

- [27] K. Suzuki, H. Morita, T. Kaneko, H. Yoshida, H. Fujimori  
Crystal structure and magnetic properties of the compound FeN  
*J. Alloys Comp.*, (1993), **201**, 11-16
- [28] K. Suzuki, Y. Yamaguchi, T. Kaneko, H. Yoshida, Y. Obi, H. Fujimori, H. Morita  
Neutron diffraction studies of the compounds MnN and FeN  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, (2001), **70**, 1084-1089
- [29] L. Rissanen, K.-P. Lieb, M. Niederdrenk, O. Schulte, P. Schaaf  
Structure and stability of the new cubic FeN phase produced by magnetron  
Conference Proceedings, ICAME 95, SIF Bologna  
Ortalli (Ed), (1996), **50**, 595-598
- [30] D.L. Peng, T. Hihara, K. Sumiyama  
Crystal structure of FeN clusters prepared by plasma gas condensation  
*Mat. Trans.*, (2003), **44**, 677-680
- [31] X. Wang, W.T. Zheng, H.W. Tian, S.S. Yu, S.H. Meng, X.D. He, J.C. Han, C.Q. Sun, B.K. Tay  
Growth, structural, and magnetic properties of iron nitride thin films deposited by dc magnetron sputtering  
*Appl. Surf. Sci.*, (2003), **220**, 30-39
- [32] E. Bradley Easton, Th. Buhrmester, J.R. Dahn  
Preparation and characterization of sputtered Fe<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> films  
*Thin Solid Films*, (2005), **493**, 60-66
- [33] W.H. Zhong, B.K. Tay, S.P. Lau, X.W. Sun, S.Li, C.Q. Sun  
Structural and magnetic properties of iron nitride thin films deposited using a filtered cathodic vacuum arc  
*Thin Solid Films*, (2005), **478**, 61-66
- [34] W.L. Li, F. Zheng, W.D. Fei  
Effect of assistant rf field on phase composition of iron nitride film prepared by magnetron sputtering process  
*J. Vac. Sci. Technol.*, (2006), **24**, 170-173
- [35] V. Demange, Tran Huu Loi, P. Weisbecker, E. Bauer-Grosse  
Characterization of a magnetron sputtered  $\gamma$ -FeN coating by electron microscopies  
*Thin Solid Films*, (2006), **494**, 184-189
- [36] L. Rissanen, M. Neubauer, K.-P. Lieb, P. Schaaf  
The new cubic iron-nitride phase FeN prepared by reactive magnetron sputtering  
*J. Alloys Comp.*, (1998), **274**, 74-82
- [37] L. Rissanen, P. Schaaf, M. Neubauer, K.-P. Lieb, J. Keinonen, T. Sajavaara  
The production of the new cubic FeN phase by reactive magnetron sputtering  
*Appl. Surf. Sci.*, (1999), **138-139**, 261-265
- [38] M. Gupta, A. Gupta, P. Bhattacharya, P. Mirsa, L.M. Kukreja  
Study of iron nitride thin films deposited by pulsed laser deposition  
*J. Alloys Comp.*, (2001), **326**, 265-269
- [39] E. Andrzejewska, R. Gonzalez-Arrabal, D. Borsa, D.O. Boerma  
Study of the phases of iron-nitride with a stoichiometry near to FeN  
*Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, (2006), **249**, 838-842
- [40] E. Bauer-Grosse, C. Frantz, G. Le Caer  
New nitrides and carbides formed by sputtering  
*High Iron Steel*, Lille, 1988, 310 -312

- [41] H. Shimizu, M. Shirai, N. Suzuki  
Theoretical investigation of magnetic structure and hyperfine field of NaCl-type FeN  
*J. Phys. Soc. Jpn.*, (1998), **67**, 922-926
- [42] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, S. Kikkawa  
Theoretical calculations on the structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides  
*J. Mat. Chem.*, (1999), **9**, 1527-1537
- [43] C. Petitjean, M. Grafouté, J.F. Pierson, C. Rousselot, O. Banakh  
Structural, optical and electrical properties of reactively sputtered iron oxynitride films  
*J. Phys. D : Appl. Phys.*, (2006), **39**, 1894-1898
- [44] M. Grafouté, C. Petitjean, C. Rousselot, J.F. Pierson, J.M. Grenèche  
Chemical environment of iron atoms in iron oxynitride films synthesized by reactive magnetron sputtering  
*Scripta Mater.*, (2006), en parution
- [45] D.M. Boersa, D.O. Boerma  
Phase identification of iron nitrides and iron Oxy-nitrides with Mössbauer Spectroscopy  
*Hyperfine Inter.*, (2003), **151/152**, 31-48
- [46] T. Hinomura, S. Nasu  
<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of Fe-N alloys  
*Phys. B.*, (1997), **237-238**, 557-558
- [47] Y. Cai, A. Li, J. Cao, X. Ni, G. Zhang, G. Yu, W. Xu  
Mössbauer study of RF-sputtered Fe<sub>x</sub>N (x ≈ 2) film  
*Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B.*, (2000), **168**, 422-426
- [48] W.Y. Ching, Y.N. Xu, P. Rulis  
Structure and properties of spinel Fe<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and comparison to zinc blende FeN  
*Appl. Phys. Lett.*, (2002), **80**, 2904-2906
- [49] T. Komekyu, T. Matsumoto, S. Nagakura  
Electron diffraction structure analysis of two kinds of new iron carbides with high carbon content  
*JIM, Materials Transactions*, (1995), **36**, 1332-1337
- [50] B. Yao, L. Liu, S.E. Liu, B.Z. Ding, W.H. Su, Y. Li  
Effect of local pressure on the crystallization product of amorphous alloys induced by mechanical milling  
*J. Non-Cryst. Solids*, (2000), **277**, 91-97
- [51] N. Heiman, N.S. Kazama  
Magnetic and recording properties of non-crystalline FeN films  
*J. Appl. Phys.*, (1981), **52**, 3562-3564
- [52] J.-F. Bobo, M. Vergnat, H. Chatbi, L. Hennet, O. Lenoble, Ph. Bauer, M. Piecuch  
Magnetic and structural properties of sputtered Fe-N thin films  
*J. Magn. Magn. Mat.*, (1995), **140**, 717-718
- [53] M. Gupta, A. Gupta, S.M. Chaudhari, D.M. Phase, V. Ganesan, M.V. Rama Rao, T. Shripathi, B.A. Dasannacharya  
Microstructural study of iron nitride thin films deposited by ion beam sputtering  
*Vacuum*, (2001), **60**, 395-399
- [54] E. Bauer-Grosse  
Structural evolution of sputtered amorphous Fe<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub> films for 0,19 < x < 0,49  
*Phil. Mag. B*, (1987), **56**, 485-500

- [55] D. Babonneau, J. Briatico, F. Petroff, T. Cabioc'h, A. Naudon  
Structural and magnetic properties of  $\text{Fe}_x\text{C}_{1-x}$  nanocomposite thin films  
J. Appl. Phys., (2000), **87**, 3432-3443
- [56] Y. Pauleau  
Traitements de surfaces en phase vapeur (Traité MIM, Série alliages métalliques)  
sous la direction de Alain Galerie. Hermès Science Publication, Paris (2002), 71-107
- [57] B. Chapman  
Glow discharge processes - sputtered and plasma etching  
John Wiley & Sons, New York, (1980)
- [58] A. Billard, F. Perry  
Pulvérisation cathodique magnétron  
Techniques de l'ingénieur, M1654 1-17
- [59] M. Fialin, J.L Pouchou, J.F. Bresse  
Microanalyse et microscopie électronique à balayage  
ANRT, Paris (1997)
- [60] R.F. Egerton  
Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope  
Plenum Press, New York (1996)
- [61] D.B. Williams, C. B. Carter  
Transmission electron microscopy: a textbook for materials science  
Plenum Press, New York, (1996)
- [62] P. Hawkes  
Electrons et microscopes vers les nanosciences  
CNRS Edition, Paris, (1995)
- [63] Formation permanente organisée par M. Walls, J. Ayache  
Microscopie électronique en transmission Module I : Aspects fondamentaux et  
interprétation des observations  
Gif sur Yvette, CNRS formation IDF Thiais, 11-15 octobre 2004
- [64] Formation permanente organisée par M. Walls, J. Ayache  
Microscopie électronique en transmission Module II : Applications à la microscopie des  
matériaux  
Gif sur Yvette, CNRS formation IDF Thiais, 15-19 novembre 2004
- [65] R. Brydson  
Electron energy-loss spectroscopy  
Bios, Oxford (2001)
- [66] N. J. Zaluzec  
An electron energy loss spectral library  
Ultramicrosc., (1982), **9**, 319-324
- [67] R. Brydson, H. Sauer, W. Engel, E. Zeitler  
EELS as fingerprint of the chemical co-ordination of light elements  
Microsc. Microanal. Microstruct., (1991), **2**, 159-169
- [68] A.J. Craven  
The electron energy-loss near-edge structures (ELNES) on the N K-edges from the  
transition metal mononitrides with the rock-salt structure and its comparison with that on  
the C K edges from the corresponding transition metal monocarbides  
J. Microsc., (1995), **180**, 250-262

- [69] A.J. Craven, L.A.J. Garvie  
Electron energy-loss near-edge structures (ELNES) on the carbon K-edges in transition metal carbides with the rock-salt structure  
*Microsc. Microanal. Microstruct.*, (1995), **6**, 89-98
- [70] M. Avalos-Borja, G.A. Hirata, O. Contreras, X.G. Ning, A. Duarte-Moller, A. Barna  
TEM and PEELS characterization of diamond films grown on Si substrates  
*Diamond Rel. Mater.*, (1996), **5**, 1249-1253
- [71] A. Rissanen  
Manufacturing and irradiation of thin transition metal nitride films  
These, Gottingen, (2000)
- [72] M. Sennour, C. Esnouf.  
Contribution of advanced microscopy techniques to nano-precipitates characterization: case of AlN precipitation in low-carbon steel  
*Acta Mater.*, (2003), **51**, 943-957
- [73] J. Pflüger, J. Fink, G. Crecelius, K. P. Bohnen and H. Winter  
Electronic structure of unoccupied states of TiC, TiN, and VN by electron-energy-loss-spectroscopy  
*Solid State Comm.*, (1982), **44**, 489-492
- [74] M. Jaouen, G. Hug, V. Gonnet, G. Demazeau and G. Tourillon  
An EELS and XAS Study of Cubic Boron Nitride Synthesized under High Pressure - High Temperature Conditions  
*Microsc. Microanal. Microstruc.*, (1995), **6**, 127-139
- [75] K. Oda, T. Yoshio  
Préparation of Fe-N films by r.f. sputtering  
*J. Materials science*, (1990), **25**, 2554-2561
- [76] L. Liu, Si. Lun, Shu-E. Liu, Xu-Dong Zhao, Bin Yao, Wen-Hui Su  
Thermodynamic of mechanical crystallization of amorphous Fe-N alloy  
*J. Alloys Comp.*, (2002), **333**, 202-206
- [77] A.W. Hull, W.P. Davey  
Graphical determination of hexagonal and tetragonal crystal structures from x-ray data  
*Phys. Rev.*, (1921), **17**, 549-570
- [78] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey  
Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems  
*Comput. Phys. Commun.*, (1990), **59**, 399-415
- [79] A.L. Andukinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson  
Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure  
*Phys. Rev. B.*, (1998), **58**, 7565

---

## ANNEXES

---

Fiches JCPDS	Phases
03-065-4899	$\alpha$ -Fe
01-083-0878	$\varepsilon$ -Fe <sub>3</sub> N
01-086-1025	$\zeta$ -Fe <sub>2</sub> N
01-088-2153	$\gamma''$ -FeN
00-036-1249	Fe <sub>2</sub> C
01-089-2005	Fe <sub>3</sub> C
00-036-1248	$\chi$ -FeC <sub>2.5</sub>
01-086-1349	Fe <sub>2,957</sub> O <sub>4</sub>
01-073-2102	$\varepsilon$ -Fe <sub>2</sub> N
01-087-1523	$\beta$ -C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

$\alpha$ -Fe  
  
Iron

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.02728	999	1	1	0
1.43350	115	2	0	0
1.17045	177	2	1	1
1.01364	47	2	2	0
0.90662	64	3	1	0
0.82763	17	2	2	2

<b>Lattice</b> : Body-centered cubic		<b>Mol. weight</b> = 55.85
<b>S.G.</b> : Im-3m (229)		<b>Volume [CD]</b> = 23.57
<b>a</b> = 2.86700	<b>Z</b> = 2	<b>Dx</b> = 7.870
		<b>l/lor</b> = 10.77

**NIST M&A collection code:** L 27527 13520 0  
**Temperature factor:** TF was not given, B set to 1.000 for calc.  
**Sample preparation:** The sample is buel electrolytic iron powder,hydrogen annealed at 465C.  
**Remarks from ICSD/CSD:** low-temperature phase stable below 1098 K.  
**Temperature of data collection:** 298K  
**Data collection flag:** Ambient.

Gorton, A. T., Bitsianes, G., Joseph, T. L., Trans. Met. Soc. AIME, volume 233, page 1519 (1965)  
 Calculated from NIST using POWD-12++

<b>Radiation</b> : CuKa1	<b>Filter</b> : Not specified
<b>Lambda</b> : 1.54060	<b>d-sp</b> : Calculated spacings
<b>SS/FOM</b> : F6=1000(0.0000,6)	

$\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N  
  
Iron Nitride  
Siderazot, syn

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
4.06876	1	1	0	0
2.98067	23	1	0	1
2.34910	184	1	1	0
2.18945	235	0	0	2
2.07004	999	1	1	1
2.03438	9	2	0	0
1.92803	5	1	0	2
1.84499	3	2	0	1
1.60164	156	1	1	2
1.53785	1	2	1	0
1.49033	1	2	0	2
1.45097	6	2	1	1
1.37390	1	1	0	3
1.35625	132	3	0	0
1.29554	1	3	0	1
1.25844	1	2	1	2
1.23979	119	1	1	3
1.18596	1	2	0	3
1.17455	12	2	2	0
1.15297	103	3	0	2
1.13445	80	2	2	1
1.09473	17	0	0	4
1.09277	9	3	1	1

<b>Lattice</b> : Hexagonal		<b>Mol. weight</b> = 181.55
<b>S.G.</b> : P6322 (182)		<b>Volume [CD]</b> = 83.71
<b>a</b> = 4.69820	<b>Z</b> = 2	<b>Dx</b> = 7.203
<b>c</b> = 4.37890		<b>Dm</b> = 7.300
		<b>l/ cor</b> = 7.23

**ICSD collection code:** 079983  
**Remarks from ICSD/CSD:** REM TEM 295.  
**Remarks from ICSD/CSD:** REM RVP.  
**Temperature factor:** ITF  
**Additional pattern:** See PDF 49-1663 and PDF 86-232.  
**Remarks from ICSD/CSD:** For subcell with a/SQRT(3).  
**Test from ICSD:** Calc. density unusual but tolerable.  
**Data collection flag:** Ambient.

Jacobs, H., Rechenbach, D., Zachwieja, U., J. Alloys Compds., volume 227, page 10 (1995)  
 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

<b>Radiation</b> : CuKα1	<b>Filter</b> : Not specified
<b>Lambda</b> : 1.54060	<b>d-sp</b> : Calculated spacings
<b>SS/FOM</b> : F23=1000(0.0001,24)	

Fe<sub>2</sub>N<sub>0.94</sub>

Iron Nitride

**Lattice** : Orthorhombic

**S.G.** : Pbcn (60)

**a** = 4.43730

**b** = 5.54130

**c** = 4.84290

**a/b** = 0.80077

**c/b** = 0.87396

**Z** = 4

**Mol. weight** = 124.86

**Volume [CD]** = 119.08

**Dx** = 6.965

**Dm** = 7.030

**l/lcor** = 4.61

**ICSD collection code**: 081732  
**Remarks from ICSD/CSD**: REM RVP.  
**Test from ICSD**: At least one TF implausible.  
**Temperature factor**: ITF  
**Data collection flag**: Ambient.

Rechenbach, D., Jacobs, H., J. Alloys Compds., volume 235, page 15 (1996)  
 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

**Radiation** : CuKα1

**Lambda** : 1.54060

**SS/FOM** : F30=739(0.0012,34)

**Filter** : Not specified

**d-sp** : Calculated spacings

<b>d (Å)</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
3.46365	19	1	1	0
2.81727	29	1	1	1
2.77065	2	0	2	0
2.42145	83	0	0	2
2.40490	152	0	2	1
2.21865	304	2	0	0
2.12556	511	1	0	2
2.11433	999	1	2	1
1.98456	5	1	1	2
1.89539	1	2	1	1
1.82326	1	0	2	2
1.73182	1	2	2	0
1.70526	2	1	3	0
1.68645	1	1	2	2
1.63583	93	2	0	2
1.63070	192	2	2	1
1.60846	2	1	3	1
1.56889	1	2	1	2
1.46319	1	1	1	3
1.42907	1	3	1	0
1.40863	1	2	2	2
1.39482	141	0	2	3
*1.39482	141	1	3	2
1.38532	68	0	4	0
1.37064	1	3	1	1
1.33063	1	1	2	3
1.27568	1	1	4	1
1.26225	61	3	0	2
1.25988	124	3	2	1
1.23072	1	3	1	2
1.22462	1	2	3	2
1.21072	5	0	0	4
1.20245	10	0	4	2
1.18085	90	2	2	3
1.17507	46	2	4	0
1.17232	25	1	3	3
1.16803	41	1	0	4
1.16059	75	1	4	2
1.14866	1	3	2	2
1.14291	1	1	1	4
1.14194	1	2	4	1
1.12308	1	3	3	1
1.10933	25	4	0	0
*1.10933	25	0	2	4

FeN

Iron Nitride

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.48665	999	1	1	1
2.15350	258	2	0	0
1.52275	297	2	2	0
1.29861	200	3	1	1
1.24332	35	2	2	2

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 69.85

**S.G.** : F-43m (216)

**Volume [CD]** = 79.90

**a** = 4.30700

**Dx** = 5.807

**Z** = 4

**l/|cor** = 7.07

**ICSD collection code**: 041258

**Remarks from ICSD/CSD**: REM XDP.

**Remarks from ICSD/CSD**: REM MAG.

**Remarks from ICSD/CSD**: REM M Zincblende-type, stable below 593 K.

**Test from ICSD**: At least one TF missing.

**Data collection flag**: Ambient.

Suzuki, K., Morita, H., Kaneko, T., Yoshida, H., Fijimori, H., J. Alloys Compds., volume 201, page 11 (1993)  
 Calculated from ICSD using POWD-12++

**Radiation** : CuKα1

**Filter** : Not specified

**Lambda** : 1.54060

**d-sp** : Calculated spacings

**SS/FOM** : F5=1000(0.0002,5)

Fe<sub>2</sub>C  
  
Iron Carbide

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
2.38500	25	1	0	0
2.17500	25	0	0	2
2.09100	100	1	0	1
1.60700	13	1	0	-2
1.37700	16	1	1	0

**Lattice** : Hexagonal  
**S.G.** : P63/mmc (194)

**Mol. weight** = 123.71  
**Volume [CD]** = 28.57

**a** = 2.75400  
  
**c** = 4.34900

**Z** = 1

**Dx** = 7.191

**General comments**: ε-L'3.  
**Additional pattern**: To replace 6-670.  
**Data collection flag**: Ambient.

Dirand, M., Afqir., Acta Metall., volume 31, page 1089 (1983)

**Radiation** : CoKa1  
**Lambda** : 1.78900  
**SS/FOM** : F5=216(0.0046,5)

**Filter** : Not specified  
**d-sp** : Calculated spacings

Fe<sub>3</sub>C  
  
Iron Carbide  
Bainite (upper), syn

d (Å)	i	h	k	l
4.12834	7	1	0	0
2.99578	15	1	0	1
2.38350	205	1	1	0
2.17700	226	0	0	2
2.09073	999	1	1	1
1.92566	1	1	0	2
1.86518	2	2	0	1
1.60743	139	1	1	2
1.56037	1	2	1	0
1.49789	1	2	0	2
1.46889	1	2	1	1
1.37611	123	3	0	0
1.31214	1	3	0	1
1.26824	1	2	1	2
1.23961	101	1	1	3
1.19175	11	2	2	0
1.16321	91	3	0	2
1.14947	70	2	2	1
1.10735	1	3	1	1

Lattice : Hexagonal  
S.G. : P6322 (182)

Mol. weight = 179.55  
Volume [CD] = 85.69

a = 4.76700  
  
c = 4.35400

Z = 2

Dx = 6.959  
  
I/|cor = 6.93

ICSD collection code: 042542  
Remarks from ICSD/CSD: REM M PDF 36-1249 (1/3 cell for Fe<sub>2</sub> C).  
Test from ICSD: No R value given.  
Test from ICSD: At least one TF missing.  
Additional pattern: See PDF 89-3689.  
Data collection flag: Ambient.

Yakel, H.L., Int. Mater. Rev., volume 30, page 17 (1985)  
Calculated from ICSD using POWD-12++

Radiation : CuKα1  
Lambda : 1.54060  
SS/FOM : F19=1000(0.0000,23)

Filter : Not specified  
d-sp : Calculated spacings

$\chi$ -CFe<sub>2.5</sub>

Iron Carbide  
*Also called:* Hagg carbide

**Lattice :** Base-centered monoclinic

**Mol. weight =** 303.26

**S.G. :** C2/c (15)

**Volume [CD] =** 265.04

**a =** 11.56300

**beta =** 97.70

**Dx =** 7.600

**b =** 4.57300

**c =** 5.05800

**a/b =** 2.52854

**Z =** 4

**c/b =** 1.10606

**Additional pattern:** See 51-997 for experimental data.  
**Data collection flag:** Ambient.

Dirand, M., Afqir., Acta Metall., volume 31, page 1089 (1983)

**Radiation :** CoKa1

**Filter :** Not specified

**Lambda :** 1.78900

**d-sp :** Calculated spacings

**SS/FOM :** F30=138(0.0062,35)

d (Å)	i	h	k	l
3.32212	1	1	1	-1
2.93090	1	3	1	0
2.86543	2	4	0	0
2.65226	10	3	1	-1
2.50630	10	0	0	2
2.42454	10	3	1	1
2.41816	6	2	0	-2
2.28648	22	0	2	0
2.20700	34	1	1	-2
2.19063	27	2	0	2
2.11340	19	1	1	2
2.08005	66	0	2	1
2.04931	100	5	1	0
2.02530	26	4	0	-2
2.00964	35	3	1	-2
1.99148	13	2	2	-1
1.98186	18	5	1	-1
1.92175	25	2	2	1
1.90972	5	6	0	0
1.82159	17	5	1	1
1.81485	21	3	1	2
1.78738	2	4	2	0
1.77242	15	4	0	2
1.72974	12	4	2	-1
1.68941	3	0	2	2
1.68846	8	5	1	-2
1.66162	3	2	2	-2
1.64061	1	4	2	1
1.62796	8	6	0	-2
1.58207	21	2	2	2
*1.58207	21	1	1	-3
1.52917	1	1	1	3
*1.52917	1	7	1	-1
1.52035	2	3	1	-3
1.51636	4	4	2	-2
1.50063	2	5	1	2
1.44774	1	6	2	-1
1.43976	2	1	3	1
1.43252	1	8	0	0
1.42971	1	6	0	2
1.42352	1	7	1	1
1.40094	3	4	2	2
1.38071	9	-3	3	1

Fe<sub>2.957</sub>O<sub>4</sub>

Iron Oxide  
Magnetite

d (Å)	i	h	k	l
4.86389	103	1	1	1
2.97851	292	2	2	0
2.54008	999	3	1	1
2.43194	74	2	2	2
2.10613	203	4	0	0
1.93271	6	3	3	1
1.71964	82	4	2	2
1.62130	260	5	1	1
1.48926	338	4	4	0
1.42400	7	5	3	1
1.33203	26	6	2	0
1.28472	61	5	3	3
1.27004	25	6	2	2
1.21597	19	4	4	4
1.17967	3	7	1	1
1.12577	24	6	4	2
1.09678	84	7	3	1

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 229.14

**S.G.** : Fd-3m (227)

**Volume [CD]** = 597.91

**a** = 8.42450

**Dx** = 5.091

**Z** = 8

**l/cor** = 4.84

**ICSD collection code**: 082443

**Remarks from ICSD/CSD**: REM TEM 623.

**Sample source or locality**: Specimen from Nagatoro, Saitama Prefecture, Japan.

**Additional pattern**: See PDF 86-1359, PDF 86-1360, PDF 86-1357, PDF 86-1348, PDF 86-1347 and PDF 86-1346.

**Data collection flag**: Non ambient temperature.

Okudera, H., Kihara, K., Matsumoto, T., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, volume 52, page 450 (1996)  
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

**Radiation** : CuKα1

**Filter** : Not specified

**Lambda** : 1.54060

**d-sp** : Calculated spacings

**SS/FOM** : F17=1000(0.0004,18)

$\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N  
  
Iron Nitride  
Siderazot, syn

d (Å)	i	h	k	l
4.42000	5	0	0	1
3.02376	32	1	0	1
2.39350	155	1	1	0
2.21000	209	0	0	2
2.10472	999	-1	-1	1
1.87671	4	2	0	1
1.62371	169	-1	-1	2
1.47686	3	2	1	1
1.47333	1	0	0	3
1.38827	3	1	0	3
1.38189	133	3	0	0
1.31893	1	3	0	1
1.25468	105	-1	-1	3
1.20089	1	2	0	3
1.19675	10	2	2	0
1.17169	84	3	0	2
1.15516	71	-2	-2	1
1.11277	1	-3	-1	1
1.10500	15	0	0	4

**Lattice** : Hexagonal

**Mol. weight** = 125.70

**S.G.** : P312 (149)

**Volume [CD]** = 87.72

**a** = 4.78700

**Dx** = 7.139

**c** = 4.42000

**Z** = 3

**l/lcor** = 3.59

**ICSD collection code:** 024651  
**Test from ICSD:** No R value given.  
**Test from ICSD:** At least one TF missing.  
**Sample preparation:** Prepared by heating Fe in NH<sub>3</sub> at 773 K.  
**Additional pattern:** See PDF 2-1206.  
**Analysis:** 49.3N/100Fe, greatest possible N-contents for this phase.  
**Remarks from ICSD/CSD:** Also data for 24.9, 41.3, 42.3, 45.0N/100Fe given.  
**Test from ICSD:** Calc. density unusual but tolerable.  
**Data collection flag:** Ambient.

Jack, K.H., Acta Crystallogr., volume 5, page 404 (1952)  
 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

**Radiation** : CuK $\alpha$ 1

**Filter** : Not specified

**Lambda** : 1.54060

**d-sp** : Calculated spacings

**SS/FOM** : F19=1000(0.0001,26)

$\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Carbon Nitride

**Lattice** : Hexagonal

**S.G.** : P3 (143)

**a** = 6.40170

**c** = 2.40410

**Z** = 2

**Mol. weight** = 92.06

**Volume [CD]** = 85.32

**Dx** = 3.583

**l/|cor** = 0.55

<b>d (Å)</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
5.54403	643	1	0	0
3.20085	382	1	1	0
2.77202	999	2	0	0
2.40410	1	0	0	1
2.20565	568	0	1	1
2.09545	360	1	2	0
1.92228	495	1	1	-1
1.84801	347	3	0	0
1.60043	15	2	2	0
1.57963	87	1	2	-1
1.53764	72	3	1	0
1.46516	80	3	0	1
1.38601	1	4	0	0
1.33222	110	2	2	-1
1.29535	1	3	1	-1
1.27189	66	2	3	0
1.20981	9	1	4	0
1.20205	72	0	0	2
1.17475	2	1	0	2
1.12425	187	3	2	-1
1.10881	1	5	0	0
1.10283	26	2	0	2

**ICSD collection code:** 083262  
**Hypothetical structure:** Structure calculated theoretically.  
**Test from ICSD:** No R value given.  
**Test from ICSD:** At least one TF missing.  
**Data collection flag:** Ambient.

Teter, D.M., Hemley, R.J., Science, volume 271, page 53 (1996)  
 Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

**Radiation** : CuKα1

**Lambda** : 1.54060

**SS/FOM** : F22=1000(0.0000,25)

**Filter** : Not specified

**d-sp** : Calculated spacings



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Abdou DJOUADI, Professeur, IMN, CNRS, Nantes**

**Monsieur Thierry EPICIER, Directeur de Recherche, GEMPPM, INSA de Lyon, Villeurbanne**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame JOUANNY Isabelle**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude de carbures, nitrures et carbonitrures de fer élaborés par pulvérisation  
cathodique"**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 30 novembre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANDŒUVRE CEDEX





---

**Résumé:** Le système Fe-N présente un grand intérêt en raison de la possibilité de former des composés riches en non-métaux inédits. Ainsi, 3 nouvelles phases cubiques ( $\gamma''$ ,  $\gamma'''$  et  $\gamma_4$ ) ont récemment été découvertes dans ce système, de composition proche de  $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ . De plus, les systèmes Fe-N et Fe-C possèdent en commun un certain nombre de structures ce qui permet également d'envisager la formation de structures inédites dans le système ternaire Fe-N-C. Les systèmes Fe-C, Fe-N et Fe-N-C sont explorés en élaborant puis en caractérisant structurellement et chimiquement des dépôts de composition  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$ .

Les dépôts sont obtenus dans les 3 systèmes par pulvérisation cathodique en atmosphères réactives  $\text{Ar-N}_2\text{-CH}_4$  et sont ensuite caractérisés par XEDS, SNMS, microsonde de Castaing, DRX, MEB, MET, EELS. Les dépôts  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  riches en carbone sont constitués d'une structure nanocomposite (grains métalliques dans une matrice amorphe). Les dépôts  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  riches en azote sont constitués des phases cristallines cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  et d'une phase non répertoriée appelée X. L'insertion de carbone dans ces dépôts entraîne la disparition des phases cubiques  $\gamma''$  et  $\gamma'''$  et X au profit des phases  $\zeta/\varepsilon\text{-Fe}_2(\text{N,C})$ .

Les phases cubiques dans le système Fe-N ont été isolées. La phase  $\gamma'''$  serait de structure de type ZnS et serait favorisée par la présence d'oxygène. Les dépôts monophasés  $\gamma'''$  présentent une microstructure nanostructurée. Il a été observé la possibilité d'insérer des atomes de carbone ou d'oxygène dans la maille de cette structure. Les dépôts monophasés  $\gamma''$  présentent une forte texture  $\langle 111 \rangle$  et des macles dont les plans sont de type  $\{111\}$ . Dans le système Fe-N-C, l'existence de la phase cubique  $\gamma'''\text{-Fe(N,C)}$  est mise en évidence.

**Mots clés :** nitrure de fer, carbure de fer, carbonitride de fer, pulvérisation cathodique, phase riche en azote, phase non répertoriée, XEDS, SNMS, microsonde de Castaing, DRX, MEB, MET, EELS

---

**Abstract:** The Fe-N system shows a great interest by reason of the possibility to form new rich non-metals phases. For a composition near to  $\text{Fe}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ , three new phases ( $\gamma''$ ,  $\gamma'''$  and  $\gamma_4$ ) were recently discovered in this system. Moreover, Fe-N and Fe-C systems own several phases with the same structures which allows to assume the formation of new structures in the Fe-N-C system. Exploration of Fe-N, Fe-C and Fe-N-C systems is achieved by deposition of  $\text{Fe}_{1-x}(\text{N}_{1-y}\text{C}_y)_x$  coatings followed by structural and chemical characterizations.

Coatings were obtained by d.c. magnetron sputtering in various ( $\text{Ar-N}_2\text{-CH}_4$ ) reactive plasmas then were characterised by XEDS, SNMS, Castaing probe, XRD, SEM, TEM and EELS. For carbon-rich  $\text{Fe}_{1-x}\text{C}_x$  coatings, metallic nanograins encapsulated in amorphous carbon matrix are observed. In nitrogen-rich  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  coatings, with a nitrogen content of about 50 at.%, fcc  $\gamma''$  and  $\gamma'''$ -FeN phases are observed together with a no-referenced phase, called X. With increase of the C amount in coatings, these phases disappear for the benefit of  $\varepsilon/\zeta\text{-Fe}_2(\text{N,C})$  phases.

The fcc FeN phases in the Fe-N system were isolated. The  $\gamma'''$  phase would have a ZnS-type structure and would be favoured by presence of oxygen in coatings. The single-phased  $\gamma'''$  coatings show an aptitude into the nanostructuration. Insertion of carbon and oxygen in the cubic lattice was observed. The single-phased  $\gamma''$  coatings shows a strong  $\langle 111 \rangle$  texture together with twins whose planes are lying perpendicularly to the growth axis ( $\{111\}$  type planes). The existence of a  $\gamma'''$ -Fe(N,C) cubic structure in the Fe-N-C system is highlighted.

**Keywords:** iron carbide, iron nitride, iron carbonitride, nitrogen rich phase, no-referenced phase, sputtering, XEDS, SNMS, Castaing probe, XRD, SEM, TEM, EELS