

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Caractérisation de nitrures de carbone synthétisés par implantation simultanée de carbone et d'azote dans du cuivre

Colaux, Julien

Award date:
2009

Awarding institution:
Universite de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Faculté des Sciences
Département de Physique (PMR)
Laboratoire LARN

Caractérisation de nitrures de carbone synthétisés par implantation simultanée de carbone et d'azote dans du cuivre

Dissertation présentée par
Julien L. Colaux
en vue de l'obtention du grade
de docteur en Sciences

Composition du Jury :

Prof. N. Moncoffre
Prof. S. Donnelly
Prof. S. Lucas
Dr. P. Louette
Prof. G. Terwagne (Promoteur)

Namur 2009

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

Characterisation of carbon nitride compounds synthesised by simultaneous implantation of carbon and nitrogen in copper

by Julien L. Colaux

Abstract:

Amongst the different elements constituting the universe, carbon has a preferential position. Indeed, this element is not only observed within the composition of all living species, but it has also a great importance for many industrial outlets. One of the most important applications, is the use of a particular structure of amorphous carbon (i.e. diamond-like carbon) as super-hard and wear resistant coating of various substrates (i.e. drill bits, hard-disk platters and hard-disk read heads, parts of motorcycles engines...).

Last years, numerous studies were driven in order to develop new materials with superlative mechanical properties. In particular, the synthesis of the elusive β -C₃N₄ phase has been extensively investigated since the prediction of its highly interesting physical properties by Liu and Cohen in 1989. Despite the numerous elaborate techniques attempted to date, mixed phase layers are quite often obtained and the fully crystalline β -C₃N₄ phase remains very difficult to achieve. However, even amorphous carbon nitride compounds may have suitable physical properties for the use in many tribological applications.

In this work, we have studied the possibility of using the simultaneous implantation of carbon and nitrogen in copper in order to synthesise carbon nitride compounds. This method seemed to be a good solution for the following reasons: carbon and nitrogen have to form precipitates at high fluence due to their very low solubility inside copper; the interaction between carbon and nitrogen atoms during the implantation process was enhanced due to their simultaneous arrival inside copper; the high compressive stress applied by the host matrix on the precipitates favoured compact growing structures; and implantation at medium energies (typically 600 keV) allowed to deeply bury the atoms (typically 600 nm) in copper matrix in order to avoid the nitrogen migration and surface release processes.

The influence of temperature on the carbon nitride structures formed during the implantation process was studied. For that purpose we performed several implantations at 25, 250, 350 or 450°C with a fluence fixed at 1×10^{18} at.cm⁻². The implanted samples were characterised by NRA, XPS, TEM and nano-indentation in order to study the carbon and nitrogen depth profiles, C–N type bonds, structure of carbon nitride compounds and mechanical properties, respectively. Experimental results are presented and discussed in this manuscript. Then we give some conclusions and perspectives about this work.

Note that this thesis has been completed in a laboratory of nuclear reaction analysis. Special attention was consequently given to the development of a NRA method allowing to simultaneously depth profile all light elements contained in a sample. The experimental setup of acquisition and the method of data processing are described in this work.

Ph.D. thesis in Physical Sciences, October 15th 2009

Laboratoire d'Analyses par Réactions Nucléaires, Physics Department (PMR)

Advisor: Prof. Guy Terwagne

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

Caractérisation de nitrures de carbone synthétisés par implantation simultanée de carbone et d'azote dans du cuivre

par Julien L. Colaux

Résumé:

Parmi les différents éléments constituant l'univers, le carbone occupe une place préférentielle. Il est en effet non seulement observé dans la composition de toutes les espèces vivantes (quelles soient animales ou végétales), mais il est également utilisé dans de nombreuses applications industrielles. L'une des plus importantes est probablement l'utilisation de « l'adimant » (en anglais DLC : diamond-like carbon) comme revêtement de matériaux. Cette phase particulière du carbone amorphe, qui présente des propriétés de dureté et de résistance à l'usure remarquables, est largement utilisée afin d'améliorer les propriétés de surfaces de nombreux substrats (forets, tête de lecture de disque dur, pièces de moteurs...).

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été menées afin de développer de nouveaux matériaux ayant d'excellentes propriétés mécaniques. La synthèse de l'hypothétique phase de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ a en particulier focalisé l'attention de la communauté scientifique. Et pour cause, Liu et Cohen prédirent en 1989 que la dureté et la conduction thermique de ce matériau pourrait égaler, voir dépasser, celles du diamant. Malgré les nombreuses techniques testées à ce jour, les composés synthétisés sont le plus souvent formés de diverses phases de nitrure de carbone, et la structure cristalline de $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ reste très difficile à obtenir. Cependant, même les phases amorphes de nitrure de carbone peuvent avoir des propriétés mécaniques intéressantes pour de nombreuses applications tribologiques.

Dans ce travail, nous avons évalué la possibilité d'utiliser un procédé d'implantation simultanée de carbone et d'azote dans du cuivre afin de synthétiser des nitrures de carbone. Cette méthode nous est apparue être une bonne solution pour les raisons suivantes : la très faible solubilité du carbone et de l'azote dans le cuivre, ainsi que leur arrivée simultanée dans la matrice hôte, favorisent l'interaction entre ces atomes durant le processus d'implantation ;

les contraintes de compression appliquées par la matrice hôte sur les composés favorise la croissance de structures compactes ; enfin, l'implantation à moyennes énergies (typiquement 600 keV) permet d'éviter la migration en surface suivie d'une désorption des atomes d'azote.

L'influence de la température sur les structures de nitrure de carbone, formées durant le procédé d'implantation, a été étudiée. Pour ce faire, nous avons réalisé diverses implantations à 25, 250, 350 ou 450°C avec une fluence fixée à 1×10^{18} at.cm⁻². Les échantillons implantés ont été caractérisés par NRA, XPS, MET et nano-indentation en vue d'étudier les profils de concentration du carbone et de l'azote, le type de liaisons C-N, la structure des composés de nitrure de carbone ainsi que leurs propriétés mécaniques. Les résultats expérimentaux sont présentés et discutés dans ce manuscrit. Ce dernier se termine sur quelques conclusions et perspectives données à ce travail.

Notez que cette thèse a été réalisée dans un laboratoire d'analyse par réactions nucléaires. Nous avons par conséquent accordé une attention toute particulière au développement d'une méthode d'analyse par réactions nucléaires, permettant de déterminer simultanément le profil de concentration de tous les éléments légers contenus dans un échantillon. Le dispositif expérimental d'acquisition ainsi que la méthode de traitement de données sont décrits dans ce travail.

Dissertation doctorale en Sciences Physiques, le 15 octobre 2009

Laboratoire d'Analyses par Réactions Nucléaires, Département de Physique (PMR)

Promoteur : Prof. Guy Terwagne

Avant-propos

Cette thèse de doctorat est avant tout l'aboutissement d'une extraordinaire expérience de vie, longue de six années. Je tiens ici à saluer les très nombreuses rencontres, collaborations et discussions qui ont jonché cette aventure, et qui m'ont permis de mener ce travail à son terme. MERCI à tout ceux et celles qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de ce projet. Que ceux que j'omettrais de citer, acceptent déjà mes excuses et soient assurés de ma plus profonde reconnaissance.

Je commencerai bien évidemment par remercier le Professeur Guy Terwagne qui, au travers de nos discussions, a guidé et encouragé mes recherches tout au long de cette thèse. Je salue aussi la souplesse et l'ouverture d'esprit de mon promoteur de thèse qui a su me laisser une large marge de liberté pour mener à bien ce travail de recherche. Je tiens surtout à remercier Guy pour la confiance qu'il m'a toujours accordée dans le cadre de ce travail, mais aussi dans le cadre de mon job d'assistant. Enfin, je le remercie vivement d'avoir supporté « mon caractère d'Ardennais » qui, selon lui, devrait s'adoucir avec l'âge...

Merci à Tristan Thomé pour le travail que nous avons accompli lors de son séjour postdoctoral au LARN. Le coup de fouet qu'il aura donné à cette thèse m'aura sans nul doute permis de terminer la course dans les délais. Je salue également son humour sarcastique qui nous a valu de nombreux moments de franche rigolade !

J'adresse mes plus sincères et vifs remerciements à Julien Demarche pour son investissement particulier dans ce travail. Julien m'a non seulement permis de corriger bien des erreurs dans SIMTarget avant de le mettre en ligne, mais il a également accepté de relire et corriger ce manuscrit. Pour peu, il aurait même publié ses propres résultats sous mon nom... Merci aussi pour les « blagues du vendredi » qui arrivent toujours à point nommé pour détendre l'atmosphère et amuser la galerie.

Je voudrais également remercier le Professeur Stéphane Lucas, directeur du laboratoire LARN ces deux dernières années, pour les nombreux conseils qu'il a dispensés ci et là, au gré de nos discussions. Merci également pour les nombreux échanges constructifs que nous avons eus, mais surtout, merci de m'avoir donné l'opportunité de rejoindre le projet TRIBOFUTUR, tout en me permettant de terminer cette thèse.

Comment ne pas remercier le Professeur Franz Bodart qui est toujours là... quand on l'attend le moins ?! Merci pour tous ses conseils avisés et sa légendaire bonne humeur. Je m'en voudrais également de ne pas le remercier de m'avoir formé aux « rédactions express », sans quoi ce manuscrit ne serait probablement pas arrivé à temps et à heure.

Je remercie chaleureusement Pierre Louette pour les longues heures que nous avons passées devant le XPS. Les résultats présentés dans ce manuscrit n'auraient sans nul doute pas la même qualité sans l'expertise et l'aide précieuse qu'il a apportées à ce travail.

Je remercie vivement le Professeur Steve Donnelly et toute son équipe pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, à l'université de Salford, pour un séjour de 3 mois. Les résultats émanant de cette collaboration ont largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Cependant, au-delà des résultats scientifiques, je retiendrai surtout la formidable expérience de vie que fut ce séjour en votre compagnie !!

Merci à Jean-François Colomer pour l'expertise qu'il m'a apportée en microscopie électronique, et pour avoir accepté de se rendre, à plusieurs reprises, jusqu'à Anvers pour y observer mes échantillons.

Toute ma gratitude s'adresse également à Yvon Morciaux pour ses compétences et sa passion du boulot bien fait, mais aussi pour la patience dont il fait preuve quand il s'agit de transmettre son savoir et son savoir-faire. J'estime avoir eu beaucoup de chance de réaliser ma thèse avant qu'il ne quitte le LARN. Bien sûr Aurélien Nonet et Louis Lambotte ne sont pas étrangers à ce travail. Merci à eux pour leur ingéniosité et le support matériel et technique qu'ils ont apporté à ce projet.

Si cette thèse fut une formidable expérience de vie, c'est sans nul doute grâce aux membres du LARN qui s'attèlent, chaque jour, à faire régner une ambiance de travail des plus chaleureuses et des plus conviviales. Lister tous les membres du LARN qu'il m'a été donné de rencontrer serait trop long... et surtout, je risquerais d'en oublier. Je me contenterai donc de remercier mille fois tout ceux et celles qui se reconnaîtront dans ces quelques lignes, pour tous les bons moments que nous avons partagés. Merci en particulier à GG et à Bilou qui ont joué un rôle important durant la rédaction de cette thèse, notamment en me permettant de me défouler au tennis.

Merci également à tous les membres du département de physique avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer afin d'accomplir mes charges didactiques. Je remercierai en particulier Robert Sporken, Jacques Darville, Fernande Frising, Tijani Tabarrant et Laurent Zanotto, au contact desquels j'aurai énormément appris dans le domaine de l'enseignement.

Toute ma gratitude s'adresse également à mes amis Bouddha, Nuts, Boutch et Matthieu, que j'ai eu le bonheur de rencontrer et que je côtoie maintenant depuis presque 10 ans. Même si nous nous voyons beaucoup moins que par le passé, je sais que notre amitié reste intacte et n'est pas prête de s'éteindre.

Je tiens également à remercier mes sœurs, leurs familles et mes parents, pour le soutien moral et le réconfort qu'ils m'apportent en permanence, et ce depuis toujours ! Je remercierai plus particulièrement mes parents qui m'ont poussé à entreprendre ces études, alors que leur cœur aurait souhaité me voir reprendre la ferme familiale. Je ne peux trouver les mots pour exprimer la reconnaissance, le respect et la gratitude que j'ai envers eux, mais qu'ils en soient assurés, je n'oublierai jamais tout ce qu'ils ont fait pour moi.

Au moment de clôturer ces remerciements, mes pensées se tournent tout naturellement vers Anne-Catherine, mon épouse. Elle seule a enduré tous les mauvais jours dus au stress de la rédaction. Bravant ses peurs et angoisses, elle a également accepté de vivre seule dans notre maison, trois mois durant. Pardon pour tout ce que je lui ai fait endurer ces derniers mois, et merci pour l'optimisme à toutes épreuves dont elle a le secret. Il va sans dire que l'aboutissement de ce travail lui revient en grande partie !

Table of contents

1. Introduction	15
1.1 Carbon and its common structures	17
1.2 Novel carbon structures	21
1.3 The C ₃ N ₄ structure	26
1.4 Outline of the thesis	27
2. Position of the problem	29
2.1 Synthesis of carbon nitride compounds by sputter deposition	32
2.2 Synthesis of carbon nitride compounds by ion implantation	34
2.3 Aims of the thesis	36
3. C_xN_y Fullerene-Like structure	37
3.1 Hybridisations of C–N chemical bonds	41
3.2 Role of nitrogen incorporation for the evolution of curvature	42
3.3 Role of nitrogen incorporation for the initiation of cross-linking	43
4. Samples preparation	45
5. Characterisation techniques and methods of analysis	51
5.1 Nuclear reaction analysis	53
5.2 X-ray photoelectron spectroscopy	57
5.3 Mass spectroscopy	60
5.4 Transmission electron microscopy	62
5.5 Nano-indentation	66
6. Results and discussion	69
6.1 Characterisation of the implantation beam	71
6.2 NRA depth profiling	79
6.3 Characterisation of carbon nitride compounds	86

7. Conclusions and perspectives	95
8. References	103
9. Papers included in the Thesis	115
9.1 Paper I	117
9.2 Paper II	133
9.3 Paper III	141
9.4 Paper IV	147
9.5 Paper V	153
10. Publications list	177