

PROSPECTIVE 'CARBONE 2005'

Palaiseau, le 18 janvier 2005.

L'un des rôles majeurs d'une structure du type GDR (Groupement de Recherche du CNRS) est de réaliser une prospective vivante, en relation avec les résultats et les questionnements scientifiques récents.

A l'issue du Symposium du E-MRS (Strasbourg, mai 2004) et de l'Ecole Thématique (Goutelas, 2-8 juin 2004), organisés à l'initiative du GDR 'Carbone', il apparaît maintenant utile et opportun d'établir un bilan et une prospective scientifiques dans les domaines concernés par le GDR.

En vue d'appréhender de façon plus globale les propriétés complexes de cette famille de matériaux, une amélioration de la compréhension des problèmes passe par une approche multi-disciplinaire, imposée par l'étendue des phénomènes fondamentaux mis en jeu et par la diversité des applications actuelles et potentielles. L'objectif initial du GDR était d'étudier et d'améliorer la compréhension des propriétés physiques les plus essentielles (mécaniques, tribologiques, opto-électroniques) des Carbones amorphes et nanostructurés, en relation avec les procédés de synthèse des couches minces et leur structure locale à l'échelle du nanomètre, selon 3 axes :

Procédés de synthèse à basse température
Propriétés optiques et électroniques
Propriétés mécaniques et tribologiques

Rappelons qu'un premier rapport de prospective (transmis en 2002 aux départements STIC et SDV du CNRS) sur l'intérêt des couches minces de carbone dans le domaine bio-médical établissait une revue des principales caractéristiques de bio-compatibilité des couches minces de carbone et leurs propriétés spécifiques permettant d'envisager une application rapide, notamment pour augmenter la durabilité d'implants bio-médicaux (prothèse de hanche par exemple).

Dans ce rapport qui couvre un spectre très étendu de problématiques scientifiques et d'applications actuelles ou potentielles, une Introduction rappelle d'abord quelques propriétés générales des couches minces de carbone amorphe et nanostructuré (carbone DLC), ainsi que celles de matériaux analogues produits dans des conditions non-conventionnelles, puis présente le bilan de l'Ecole Thématique 'Carbone 2004'.

Ce rapport montre qu'une évolution de l'activité des équipes de recherche (CNRS, universitaires ou industrielles) et l'émergence de thèmes connexes nouveaux ont partiellement modifié les thématiques traitées au sein du GDR. Cette évolution est reflétée par le choix des thématiques abordées par ce rapport de prospective.

INTRODUCTION

Les couches minces de carbone "adamantin" sont plus connues sous le nom de "Diamond Like Carbon" (DLC), bien qu'elles contiennent une fraction importante d'atomes de carbone hybridés sp^2 (20% - 60%). Ces couches constituent une vaste famille de matériaux dont les propriétés sont très versatiles, allant de couches dures et transparentes dans l'infra-rouge rappelant les propriétés du diamant (d'où le nom de carbone adamantin) à des couches très hydrogénées, isolantes et photo-luminescentes à l'ambiante s'apparentant aux films polymères, en passant par des couches denses et semi-conductrices.

Cette grande variété de propriétés résulte des caractéristiques allotropiques du carbone. Dans le solide, les atomes de carbone ont la possibilité de se lier entre eux aussi bien dans un état d'hybridation sp^2 (de type graphite) que sp^3 (de type diamant). Les possibilités de conjugaison des orbitales moléculaires π conduisent à des regroupements des doubles liaisons C=C en chaînes et/ou en cycles de différentes tailles. Le matériau ainsi obtenu possède généralement une nanostructure constituée d'amas d'atomes de carbone hybridés sp^2 enrobés dans une matrice (plus ou moins hydrogénée) d'atomes de carbone hybridés sp^3 . La caractérisation des propriétés optiques et électroniques, reliées aux proportions relatives sp^3/sp^2 , vise notamment à mieux comprendre la formation des couches DLC, leur nanostructure particulière et leur stabilité.

Les concepts d'organisation à courte et à moyenne distance sont au cœur des travaux actuels visant à comprendre ou à optimiser, en vue d'une application donnée, les propriétés opto-électroniques et mécano-tribologiques des couches minces à base de carbone. Le problème de la "nanostructure" concerne différents niveaux : physico-chimie, structure atomique, microscopie, ordre local, propriétés électroniques, contraintes locales, interfaces... La comparaison des différentes approches est nécessaire pour traiter de manière transversale et originale des aspects variés et complémentaires de la physique des matériaux en couches minces.

Avant de détailler les réflexions prospectives relatives à chacune des thématiques retenues, il est intéressant de rappeler l'analyse de la situation scientifique et technologique dans le domaine du Carbone amorphe et nanostructuré en Couches minces, réalisée lors de la rédaction du projet de GDR (2000-2001).

En complément d'un recensement des activités menées dans ce domaine à l'échelle nationale et internationale, le rapport précisait :

"Les couches minces de carbone amorphe DLC constituent une vaste famille de matériaux pouvant être synthétisés à température ambiante, dont les propriétés sont très versatiles, allant de couches dures et transparentes rappelant les propriétés du diamant à des couches très hydrogénées s'apparentant aux films polymères. Les propriétés étudiées couvrent un spectre très large allant de la mécanique à la macro-électronique en passant par l'optique. La réalisation de dispositifs nécessite d'ailleurs souvent l'optimisation conjointe des propriétés mécaniques et électroniques.

De nombreux travaux visent actuellement à construire les bases d'une opto-électronique sur grands substrats (dispositifs d'affichage, émission électronique de champ, électrochimie).

Outre les problèmes de contraintes et d'adhésion, notamment sur substrats métalliques, on peut prévoir une diversification des applications mécaniques vers les couches dures bio-compatibles (prothèses), les coatings ultra-minces de disques magnétiques ou de diodes électro-luminescentes, ou encore les couches de revêtement de polymères (durcissement, barrières à perméation gazeuse sélective ...).

Pour les prochaines années, les propriétés extrêmes ou étonnantes de cette famille de matériaux laissent entrevoir un foisonnement important des recherches sur le plan international, en particulier dans le domaine des propriétés reliées à l'organisation locale et à la nanostructure des couches à base de carbone, en volume ou au voisinage de la surface ou de l'interface avec un substrat. Nous sommes ainsi au cœur d'une problématique où mécaniciens, physiciens spécialistes d'élaboration, électroniciens, opto-électroniciens et spécialistes de caractérisation et de modélisation doivent interagir de manière beaucoup plus profonde, pour répondre aux enjeux des recherches sur cette famille de matériaux désormais considérée comme générique.

L'évaluation des différents procédés de dépôt (ablation laser, procédés plasma ou faisceaux d'ions) des couches de carbone nécessite un échange à la fois de l'expérience de chacune des équipes et des matériaux originaux qu'elles ont commencé à synthétiser, pour aller vers une caractérisation par un spectre plus large de techniques adaptées à ces matériaux complexes.

Pour mener à bien les caractérisations structurales et opto-électroniques des couches nanostructurées et des alliages à base de carbone, et la modélisation des phénomènes physico-chimiques mis en jeu, des collaborations multiples avec des spécialistes de chaque discipline sont devenues indispensables. Ces échanges sont également nécessaires en ce qui concerne les propriétés fonctionnelles ou la réalisation de dispositifs incorporant les matériaux optimisés qui requièrent un environnement de R&D."

Cette analyse nous a conduits à privilégier trois types de fonctionnalités pour lesquelles une optimisation des couches minces de Carbone DLC semblait importante :

- a) l'émission électronique sous faible champ électrique appliqué, pour dispositifs d'affichage (en concurrence avec les réseaux de nanotubes de carbone) ou la vitesse de transfert électronique en électrochimie (inhibition des réactions de décomposition du solvant H₂O) grâce à l'optimisation de leur densité d'états électroniques (en volume et en surface) et au contrôle de leur rugosité de surface et de leur stabilité mécanique (adhésion et dureté).
- b) l'élaboration, la caractérisation et le test d'une sélection de couches génériques représentatives des différentes familles de DLC, pour comprendre et optimiser des couches minces (ou des empilements multicouches) possédant des propriétés mécaniques ou tribologiques spécifiques : rugosité, contraintes internes intrinsèques ou thermiques, dureté, coefficient de frottement, longévité, adhérence sur métaux, sur silicium ou sur polymères.
- c) l'étude détaillée des surfaces, aussi bien du point de vue tribologique que de la compréhension des propriétés électroniques, soit sous vide, soit en interaction avec une atmosphère contrôlée, soit à l'interface avec un liquide (électrochimie).

Au cours de ces dernières années, dans le domaine des couches minces, on constate que les recherches sur la synthèse et la caractérisation de matériaux nano-structurés (organisés à l'échelle du nanomètre) se sont considérablement développées. Ces travaux permettent de mieux comprendre les matériaux désordonnés à base de silicium (micro-cristallin, nano-cristallin, oxydes ou nitrures de silicium amorphe) ou les différents types de carbone (carbone amorphe adamantin ou polymérique, polymères, phases graphitiques ou fullerènes, nano-diamant) pouvant être synthétisés en couches minces.

De ce point de vue, la compréhension des propriétés électroniques (transport électrique, propriétés diélectriques, absorption optique), mécaniques (dureté, contraintes, adhésion) et tribologiques (coefficient de frottement, usure) des carbones désordonnés et nanostructurés en couches minces revêt une importance considérable pour les dispositifs électroniques et les couches protectrices sur grands substrats ou sur des objets tri-dimensionnels.

Les travaux menés au sein du GDR montrent que cette famille de matériaux constitue également un système modèle pour l'étude de systèmes désordonnés complexes, tant pour la tribologie que pour les propriétés électroniques, à la jonction entre des problématiques fondamentales (relations élaboration - structure - propriétés) et appliquées (propriétés d'usage).

Leur compréhension nécessite le développement (et l'adaptation au cas des carbones nanostructurés) de concepts physiques fondamentaux faisant appel à des phénomènes quantiques (états électroniques localisés distribués en énergie), à des approches multi-échelles (propriétés mécaniques) et à la physico-chimie des surfaces.

On peut remarquer un renouvellement dans les procédés de synthèse et les matériaux étudiés. L'apparition de nouveaux procédés de dépôt (par exemple l'ablation laser femto-seconde) ou la combinaison de plusieurs procédés classiques, s'accompagne également d'un intérêt accru pour les matériaux carbonés synthétisés dans des conditions non conventionnelles et / ou mal maîtrisées (par exemple, dans les réacteurs de type tokamak).

De nouvelles formes de matériaux composites (oxyde / carbone, carbone / métal, ...), la combinaison de matériaux sous forme de multicouches ou la modification contrôlée des surfaces (fonctionnalisation) sont également très prometteuses pour développer des couches minces plus performantes ou possédant des propriétés électroniques ou mécaniques nouvelles.

NB : Le rapport de prospective 'Carbone 2005' vise à évaluer les recherches en cours sur les couches minces DLC, les problématiques scientifiques les plus importantes, et les nombreux domaines prometteurs pour les applications actuelles ou potentielles. Il est consultable sur demande auprès des rédacteurs.

<i>Thème</i>		<i>Rédacteurs</i>
A1	Dépôts plasma et combinaison de procédés	Pierre-Yves TESSIER
A2	Dépôt de couches minces de carbone par ablation laser nano-seconde	Alain CATHERINOT
A3	Dépôt de couches minces de carbone par ablation laser femto-seconde	Florence GARRELIE
A4	Poudres et nanoparticules de carbone : pyrolyse laser et plasma	Nathalie HERLIN Brigitte BOUCHET André PLAIN
A5	Dépôts non-conventionnels :Tokamak	Pascale ROUBIN
A6	Carbones terrestres et extra-terrestres	Jean-Noël ROUZAUD
B	Caractérisations physiques et chimiques des DLC : complémentarité des méthodes d'analyse.	Christophe DONNET
C1	Tribologie et applications mécaniques	Christophe HEAU Julien FONTAINE
C2	Surfaces : biocompatibilité, prothèses	Christophe DONNET Florence GARRELIE
D1	Fonctionnalisation et propriétés physico-chimiques des DLC	Christian GODET
D2	Electro-chimie des matériaux carbonés	Hubert CACHET Claude DESLOUIS
E1	Propriétés et dispositifs électroniques	Christian GODET Kacem ZELLAMA
E2	Propriétés diélectriques et optiques des composites carbone-métal	Yves PAULEAU
E3	Micro-technologies, MEMs	Pierre-Yves TESSIER Yves PAULEAU

Le rapport de prospective 'Carbone 2005' est consultable sur demande auprès des rédacteurs.

bouchet@drecam.cea.fr,
Hubert Cachet <huc@ccr.jussieu.fr>,
catherinot@unilim.fr,
Christophe.Donnet@univ-st-etienne.fr,
Julien.Fontaine@ec-lyon.fr,
garrelie@univ-st-etienne.fr,
godet@poly.polytechnique.fr,
cheau.hefrd@hef.fr,
yves.pauleau@grenoble.cnrs.fr,
Andre.Plain@univ-orleans.fr,
Pierre-Yves.Tessier@cnrs-imn.fr,
pascale.roubin@up.univ-mrs.fr,
rouzaud@mailhost.geologie.ens.fr,
Kacem.Zellama@sc.u-picardie.fr,