

## L'ABLATION LASER POUR L'ELABORATION DES COUCHES MINCES DE CARBONE HYDROGENE

R.H. BENHAGOUGA<sup>1,\*</sup>, S. ABDELLI-MESSACI<sup>2</sup>, M. ABDESSELAM<sup>3</sup>, M. SIAD<sup>4</sup>, A.  
RAHAL<sup>1</sup>

<sup>1</sup>LPM, Faculté de physique, USTHB, BP 32, El-Alia, Bab Ezzouar, Alger, Algerie

<sup>2</sup> Centre de Développement des Technologies Avancées CDTA, Houch-Oukil, BP.17, Baba  
Hassen, Alger.

<sup>3</sup>SNIRM, Faculté de physique, USTHB, BP 32, El-Alia, Bab Ezzouar, Alger, Algerie

<sup>4</sup>Centre de Recherche Nucléaire d'Alger CRNA, 2 Bd Frantz Fanon, B.P. 399 Algiers,  
Algeria

### ABSTRACT

The effect of CH<sub>4</sub> pressure and substrate temperature on the synthesis of hydrogenated carbon thin films by pulsed laser deposition is investigated. Thus, two sets of samples were elaborated. For the first set hydrogenated amorphous carbon thin films were elaborated at a fixed condition of laser fluence and substrate temperature and varied CH<sub>4</sub> pressure from 0.1 mbar to 1 mbar. For the second set of samples, the CH<sub>4</sub> pressure was fixed at 0.3 mbar and the substrate temperature was varied from room temperature to 600°C. The ERDA analysis revealed the highest amount of hydrogen in the film elaborated at room temperature and 0.3 mbar of CH<sub>4</sub>. Furthermore, this amount decreases along with the increase of the substrate temperature. The Raman spectroscopy shows the structural change induced by the substrate temperature increases. Indeed, the films evolved from hydrogenated amorphous carbon to hydrogenated graphene.

**Keywords:** PLD, DLC, hydrogenated graphene, Raman spectroscopy, RBS/ERDA

---

Author Correspondence, e-mail: [authorC@mail.com](mailto:authorC@mail.com)

## 1. INTRODUCTION

Les couches minces de carbone amorphe hydrogéné ou DLC trouvent des applications dans de nombreux domaines. Ils sont utilisés comme couches de revêtement pour le stockage optique et magnétique [1], dans le biomédical comme valves artificielles pour le cœur [2], comme outils de coupes, pour la fabrication de moules pour les métaux, enfin, ils constituent de nombreuses pièces dans les moteurs d'automobiles [3]. Toute cette diversité d'applications résulte de leurs propriétés attrayantes et diverses. Les DLC présentent d'excellentes propriétés mécaniques, ils sont transparents dans une large gamme spectrale, possèdent une conductivité électrique très faible, ils sont inertes chimiquement et biocompatibles [4].

Les DLC ont été synthétisés par différentes méthodes parmi elles l'ablation laser (PLD). Cette technique consiste à vaporiser à l'aide d'un laser une cible tournante d'un matériau donné dans une enceinte sous vide ou sous ambiance gazeuse. L'interaction laser matière donne naissance à un plasma constituant les espèces ablatées. Ce plasma va se mouvoir sur une distance en direction perpendiculaire à la cible pour être ensuite condensé sur un substrat placé en vis-à-vis de la cible. L'ablation laser présente l'avantage de générer des espèces dont l'énergie cinétique est de l'ordre de 100 eV [5]. Cette grande énergie peut augmenter la mobilité des espèces une fois condensées sur un substrat placé en vis-à-vis. Par conséquent, des films minces de bonne qualité cristalline peuvent être déposés à des températures relativement basses par rapport aux autres techniques de dépôts.

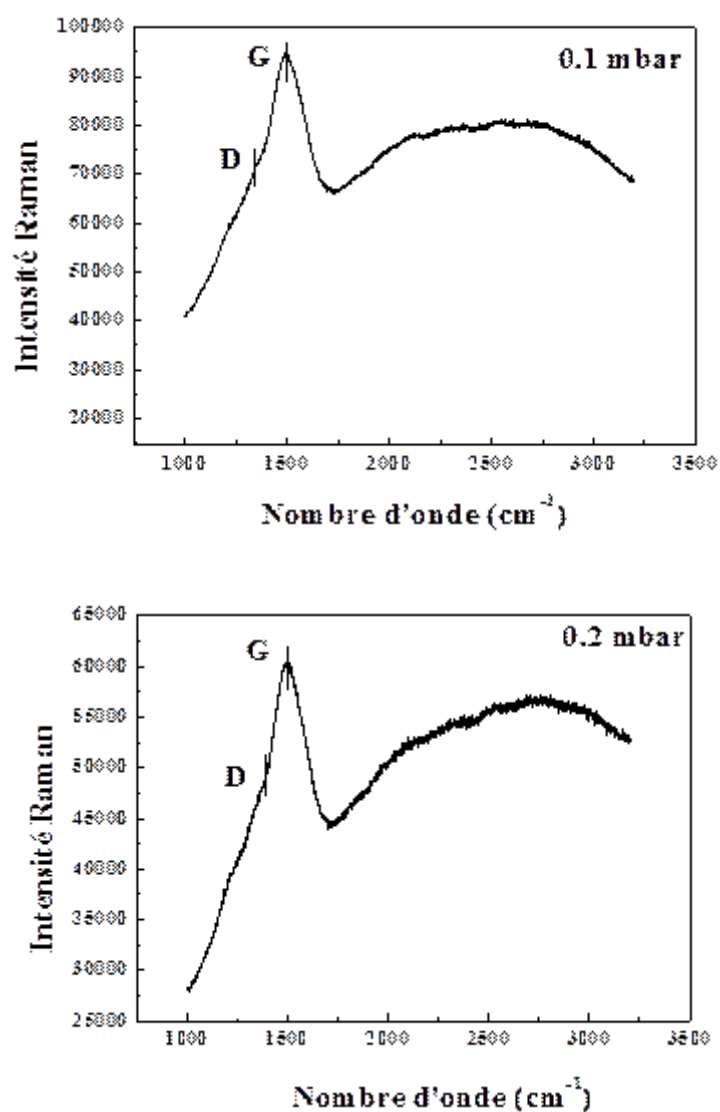
En utilisant cet avantage de la PLD ainsi que la possibilité de contrôler la température du substrat durant le dépôt sur un large domaine de température, des couches de graphène hydrogéné peuvent être élaborées. Le graphène hydrogéné est une couche de graphène [6] où le carbone dans l'état  $sp^2$  est transformé en carbone dans l'état  $sp^3$  par introduction de l'hydrogène. Le graphène hydrogéné présente de grands potentiels d'applications dans le domaine de l'électronique [7] et dans le stockage de l'hydrogène [8].

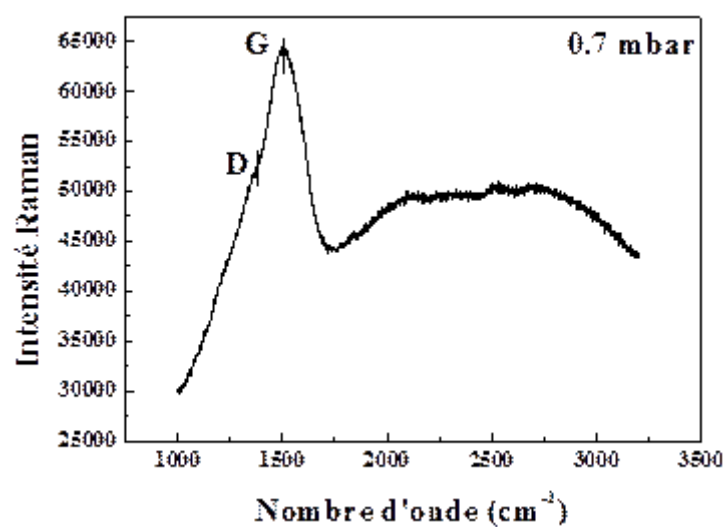
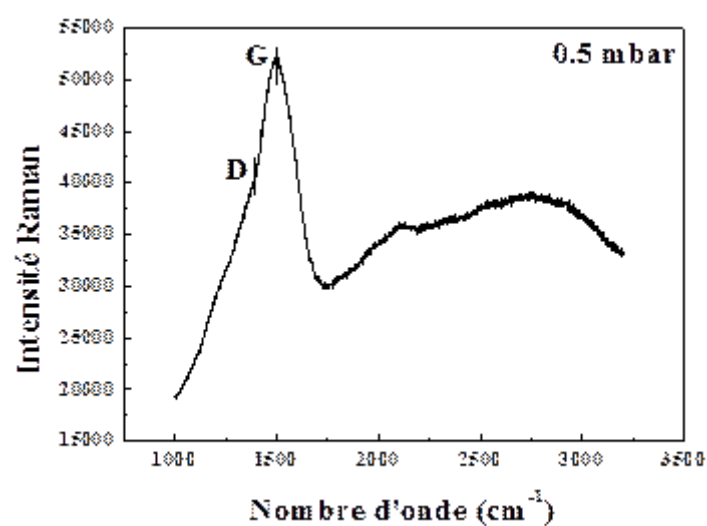
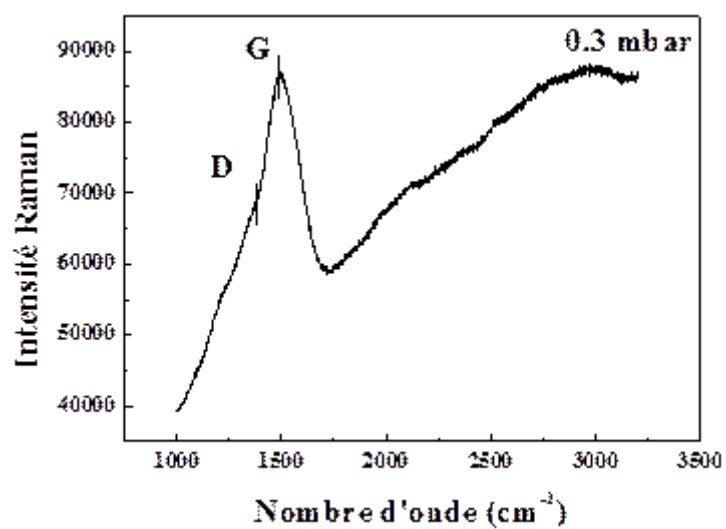
Dans ce travail, nous nous proposons en premier lieu d'étudier l'effet de la pression de méthane sur les propriétés structurales des couches minces de carbone élaborées par ablation laser sous atmosphère de méthane ( $CH_4$ ). L'effet de la température du substrat sera ensuite abordé. Nous nous intéressons au changement structurel induit par la température pour déterminer la température qui donne la couche la mieux structurée dans le but de se rapprocher des conditions d'élaborations du graphène ou du graphène hydrogéné.

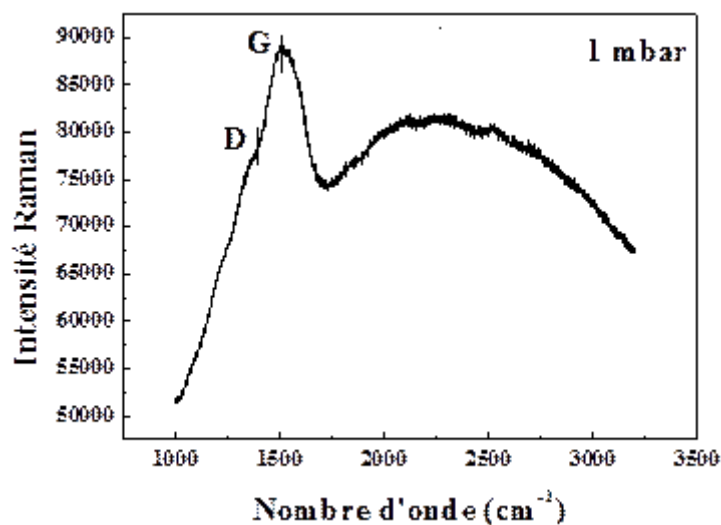
## 2. RESULTS AND DISCUSSION

### Partie-I effet de la pression de $\text{CH}_4(\text{S-I})$

La **figure1** représente les spectres Raman des couche minces élaborée à différentes pressions de  $\text{CH}_4$





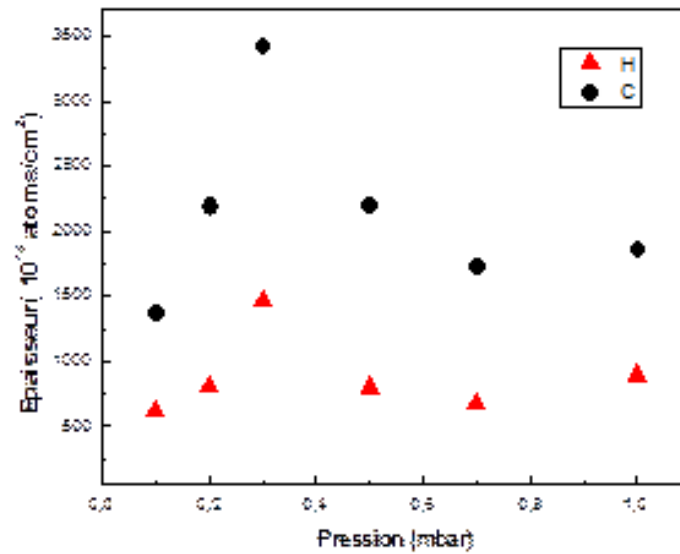


**Fig.1.** Spectre Raman des couches minces déposées à différentes pressions de  $\text{CH}_4$

Ces spectres présentent une allure typique d'un spectre de carbone amorphe hydrogéné. Ils montrent un large pic G asymétrique avec un épaulement vers les faibles nombres d'onde représentant le pic D. Les pics D et G sont situés vers  $1330 \text{ cm}^{-1}$  et  $1530 \text{ cm}^{-1}$  respectivement. Le pic G est dû au mode  $E_{2g}$ , des vibrations d'élongations de tous les paires de carbone  $\text{C-sp}^2$  entre eux. Le pic D est dû au mode de vibration de la symétrie  $A_{1g}$  impliquant la présence de phonons au niveau de la limite de la zone de Brillouin [10,11]. Nous remarquons que les différents spectres montrent une allure similaire, la variation de la pression de  $\text{CH}_4$  n'influence pas vraiment l'allure générale de ces spectres.

### Analyse ERDA

La **figure2** représente la quantification de l'hydrogène et du carbone à différentes pressions de  $\text{CH}_4$ .



**Fig.2.** Densité surfacique d'hydrogène et du carbone en fonction des pressions de CH<sub>4</sub>.

Nous remarquons que la quantité d'hydrogène croît en fonction des pressions de méthane jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour la couche de CH<sub>x</sub> déposée à 0,3 mbar. Après cette valeur la quantité d'hydrogène diminue et reste stable à partir de 0,6 mbar. Nous remarquons que la quantité de carbone suit la même évolution avec un maximum à 0,3 mbar.

Durant le dépôt de carbone à des énergies cinétiques élevées nous avons une compétition entre deux processus adsorption et désorption. Lorsque la pression augmente de 0,1 mbar à 0,3 mbar, le nombre de particules désorbées diminue. La pression de CH<sub>4</sub> de 0,3 mbar conduit à l'énergie cinétique optimale pour laquelle toutes les particules qui arrivent sur le substrat sont adsorbées.

## Partie-II effet de la température du substrat (série S-II)

### Analyses RBS/ERDA

Les analyses RBS/ERDA ont été effectuées sur des échantillons élaborés à température ambiante (TA), 400°C, 600°C. Le choix de ces trois températures est dû à un changement structural observé sur les spectres Raman que nous verrons ultérieurement.

A partir des spectres RBS/ERDA, nous remarquons la contamination des échantillons par d'oxygène. Cette contamination a pu survenir lors ou après l'élaboration des couches minces

de carbone. A partir des spectres RBS, nous observons l'évolution de l'épaisseur des couches minces élaborées. En effet, le décalage du front de montée du Si représente l'épaisseur de la couche, plus ce front de montée se décale vers les grands canaux (les grandes énergies) plus la couche est épaisse. Nous constatons que l'élévation de la température du substrat de la température ambiante à 600°C induit une diminution de l'épaisseur des couches.

A partir des spectres RBS/ERDA, une quantification du carbone et de l'hydrogène présent dans les couches minces élaborées est possible cela se fait en simulant simultanément les spectres RBS/ERDA à l'aide du logiciel SIMNRA [9]. Le tableau 1 regroupe les résultats de cette simulation.

**Table 1.** Résultats de la Simulation RBS/ERDA

| (E15at./cm <sup>2</sup> ) | Epaisseur H | Epaisseur C | Epaisseur totale |
|---------------------------|-------------|-------------|------------------|
| TA                        | 107         | 1387        | 1540             |
| 400°C                     | 59          | 730         | 811              |
| 600°C                     | 27          | 473         | 563              |

A partir des résultats de la simulation (**tableau 1**), nous remarquons que la quantité d'hydrogène dans les couches minces diminue avec l'augmentation de la température du substrat. Cette diminution peut être attribuée à l'exo-diffusion de l'hydrogène induit par l'élévation de la température du substrat [12].

### Spectroscopie Raman

La **figure 3** représente les spectres Raman des films de carbone hydrogéné déposés à différentes températures du substrat.

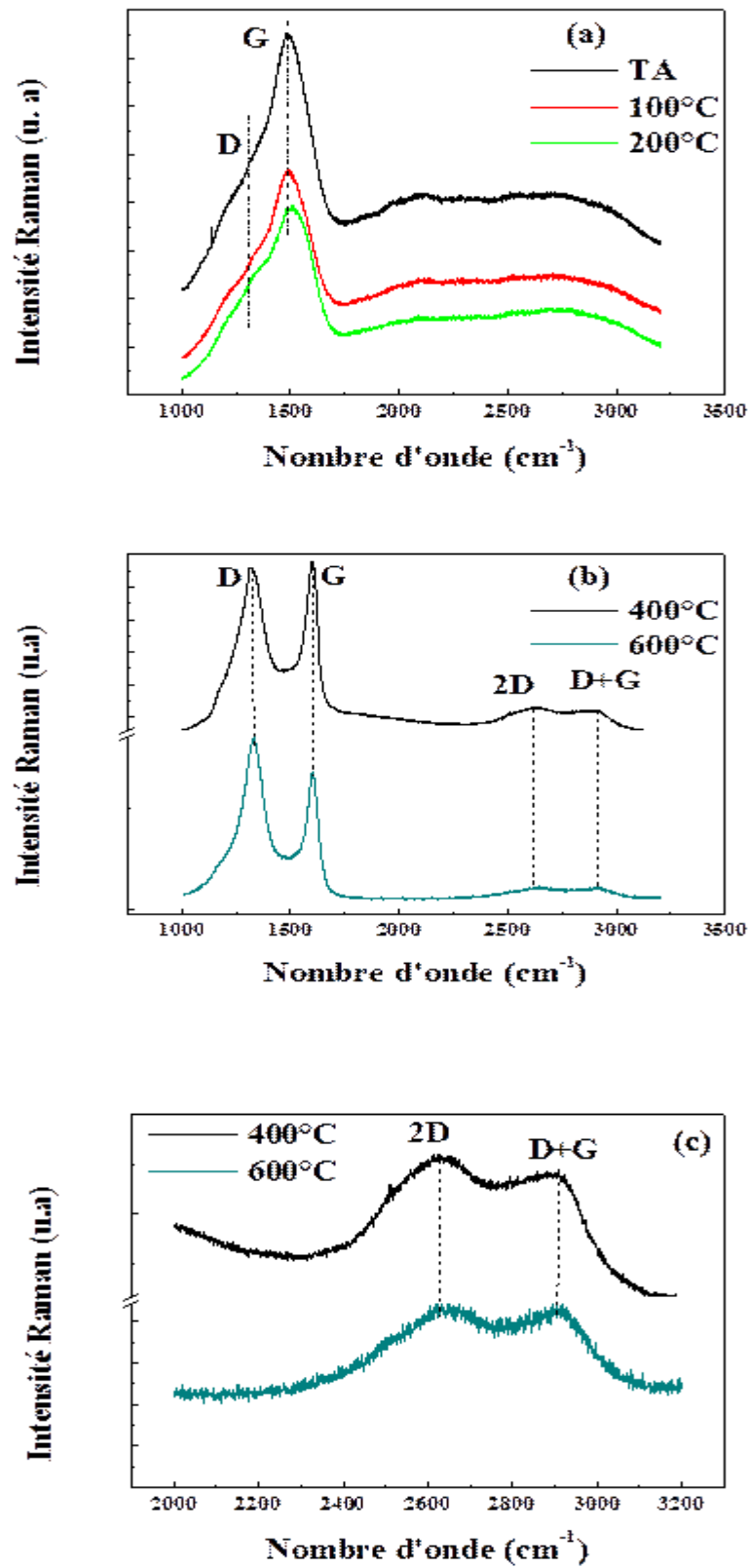


Fig.3. Spectres Raman des couches minces de carbone hydrogéné déposées à  
(a)TA,100°C et 200°C (b) 400°C et 600°C (c) zoom sur les pics 2D et D+G

Lorsque la température du substrat croît de la température ambiante (TA) à 200°C (**figure 3 a**), des spectres Raman typique de couche de carbone amorphe hydrogéné avec des pic D et G sont observés.

Lorsque la température du substrat croît à 400°C et plus, les spectres Raman obtenus montrent un changement significatif. En effet, le spectre Raman évolue d'un spectre d'une couche de carbone amorphe hydrogéné à un spectre Raman d'une couche de graphène hydrogéné.

Les spectres Raman de la **figure 3 b**, présentent des pics D et G bien séparés situés vers 1320 cm<sup>-1</sup> et 1590 cm<sup>-1</sup> respectivement. Cette séparation des pics indique que les couches minces deviennent du graphite nanocristallin en formant des agrégats composés de la phase aromatique résultant ainsi à la cristallisation de la phase amorphe [13]. En plus des pics D et G, les spectres Raman montrent l'apparition de deux autres pics, le pic 2D et le pic (D+G) (**figure 3 c**). Le pic 2D est la signature du graphène, il est situé vers 2650 cm<sup>-1</sup>. Il est dû à une double résonnance faisant intervenir deux phonons au niveau de la zone de Brillouin [14]. Le pic (D+G) ou le S3 se trouve vers 2915 cm<sup>-1</sup> c'est la combinaison des pics D et G [15].

Pour mieux exploiter les spectres Raman des couches minces de carbone hydrogéné élaborées, une décomposition avec des fonctions Gaussiennes est effectuée comme rapporté dans la littérature [16,17]. La position du pic G et le rapport des intensités des pics G et D (

$\frac{I_D}{I_G}$ ) sont ensuite déterminés.

Dans la gamme des températures inférieures à 400°C, le rapport d'intensité  $\frac{I_D}{I_G}$  croît indiquant ainsi l'augmentation des Csp<sup>2</sup> en anneaux (phase aromatique). De plus, pour cette même gamme de températures, nous observons un décalage de la position des pics D et G vers les grands nombres d'onde lorsque la température augmente de la TA à 200°C.

L'évolution du rapport  $\frac{I_D}{I_G}$  et la position du pic G selon le modèle proposé par Ferrari et al. [11] indiquent que l'élévation de la température du substrat de la température ambiante à 400°C induit une évolution de la structure des couches minces élaborées d'une structure amorphe à une structure nanocristalline.

Pour des températures de substrat de 400°C et plus, les pics D et G deviennent plus fins, le

rapport  $\frac{I_D}{I_G}$  peut alors être utilisé pour la détermination de la taille de la cristallite  $L_a$  selon l'équation (1) [18] :

$$L_a \text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} \times \lambda_{\text{laser}}^4 \times \frac{I_G}{I_D} \quad \text{eq (1)}$$

Où  $I_G$  et  $I_D$  sont les intensités des pics G et D respectivement et  $\lambda_{\text{laser}}^4$  est la longueur d'onde du laser utilisé.

Une diminution de 10 nm dans la taille des cristallites est constatée lorsque la température du substrat croît de 400°C à 600°C, indiquant la présence de plus de défauts. Ces défauts peuvent être dû aux liaisons pendantes induite par l'exo-diffusion de l'hydrogène. Elias et *al.* [19] ont observé un désordre structural induit par la déshydrogénation d'une couche de graphène en faisant un recuit de 24h à 450°C sous atmosphère d'Argon. Par ailleurs, le spectre Raman de l'échantillon déposé à 600°C présente un pic D avec une intensité plus importante, cela peut être dû à la conversion des  $\text{Csp}^3$  en  $\text{Csp}^2$  mais aussi à la désorption de l'hydrogène [20].

Le changement structural induit par l'élévation de la température du substrat peut être expliqué en termes de mobilité des espèces de carbone arrivant sur le substrat. A température ambiante ces espèces de carbone ne possèdent pas une énergie suffisante pour diffuser sur la surface, le résultat est une structure amorphe. Lorsque la température du substrat augmente cela induit une augmentation de la mobilité des espèces de carbone qui arrivent. Ces dernières ont ainsi assez d'énergie pour diffuser, se réarrange pour former des domaines de graphène hydrogéné.

### 3. EXPERIMENTAL

Les couches minces de carbone ont été synthétisées en ablatant une cible de graphite (99.99% de pureté) avec un laser à excimère KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) à une fluence laser de  $12 \text{ J/cm}^2$  pendant 15 min. Les différentes couches minces ont été déposées sur des substrats de Si (100) placés à une distance de 4 cm de la cible. La chambre de dépôt a été évacuée à une pression de  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$  ensuite du  $\text{CH}_4$  a été introduit dans la chambre.

Dans une première étape, nous avons étudié l'effet de la pression de gaz (série S-I). Pour se faire nous avons élaboré des couches minces de carbone à température ambiante en variant la pression de  $\text{CH}_4$  de 0.1 mbar à 1 mbar. Nous avons fixé tous les autres paramètres (fluence, distance cible-substrat et temps de dépôts).

Dans une deuxième étape, nous avons étudié l'effet de la température du substrat (série S-II), nous avons par conséquent élaboré des couches minces de carbone dans les mêmes conditions que la série S-I en fixant cette fois la pression de  $\text{CH}_4$  à 0.3 mbar. La température du substrat a été variée de la température ambiante (TA) à  $600^\circ\text{C}$ .

Une fois synthétisée, ces couches minces sont caractérisées par spectroscopie Raman pour la structure, le laser utilisé est dans la gamme du visible avec une longueur d'onde de 633 nm. Le carbone et l'hydrogène présents dans les couches élaborées ont été quantifiés par les méthodes de rétrodiffusion de Rutherford (RBS) et la détection de noyaux de recul (ERDA) respectivement. Une fois enregistrés, les spectres RBS et ERDA sont traités avec un code de simulation SIMNRA [9].

#### 4. CONCLUSION

Nous avons élaboré des couches minces de carbone hydrogéné par ablation laser. Pour la première étude : effet de la pression de  $\text{CH}_4$ , la spectroscopie Raman présente des spectres typiques de carbone amorphe hydrogéné avec la présence de pics D et G caractéristiques de ces matériaux. Les analyses RBS/ERDA révèlent un maximum d'hydrogène pour l'échantillon élaboré à 0.3 mbar de  $\text{CH}_4$ . Pour la deuxième étude : effet de la température du substrat. Les analyses RBS/ERDA indiquent une diminution de la quantité d'hydrogène lorsque la température du substrat augmente. Un changement de structure est mis en évidence par la spectroscopie Raman où a été observé une évolution de cette structure, de carbone amorphe hydrogéné présentant des pics D et G, à graphène hydrogéné présentant en plus, un pic 2D signature du graphène.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank Kamel MIROUH from Laboratoire de couches minces et interfaces, Département de Physique, Université Mentouri Constantine-1, Constantine for his help.

## 6. REFERENCES

- [1] Piazza F, Grambole D, Zhou L, Talke F, Casiraghi C, Ferrari A & Robertson J. *Diam. Relat. Mater.*,2004, 13(4), 1505-1510. doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.08.030>.
- [2] Hauert R, *Diam. Relat. Mater.*,2003, 12(3), 583-589. doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00081-5](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00081-5)
- [3] Moriguchi H, Ohara H, & Tsujioka M, *Sei Tech Rev*,2016, 82, 52-58.
- [4] Robertson J, *Mater. Sci. Eng., R*, 2002,37(4–6), 129-281.
- [5] Balakrishnan G, Sundari S, Kuppusami P, Mohan P, Srinivasan M, Mohandas E, . . . Sastikumar D, *Thin Solid Films*,2011, 519(8), 2520-2526. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.013>
- [6] Novoselov K, Geim A, Morozov S, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S, . . . Firsov A, *Science*,2004, 306(5696), 666-669. doi: 10.1126/science.1102896
- [7] Kumar, V., Santosh, R., & Chandra, S, *Mater. Sci. Eng.,B*,2017, 226(Supplement C), 64-71. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.09.005>
- [8] Eng A, Sofer Z, Bouša D, Sedmidubský D, Huber Š, & Pumera M, *Adv. Funct. Mater.*,2017, 27(13), n/a-n/a. doi: 10.1002/adfm.201605797
- [9] Mayer M, *AIP Conference Proceedings*,1999, 475(1), 541-544. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.59188>
- [10] Ferrari A & Robertson J, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*,2004, 362(1824), 2477-2512. doi: 10.1098/rsta.2004.1452
- [11] Ferrari A & Robertson J, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*,2000, 61(20), 14095-14107.
- [12] Datta J, Biswas H, Rao P, Reddy G, Kumar S, Ray N, . . . Reddy A, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*,2014, 328, 27-32. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2014.02.127>
- [13] Modabber Asl A, Kameli P, Ranjbar M, Salamati H & Jannesari M, *Superlattices. Microstruct.*,2015, 81, 64-79. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.spmi.2014.11.041>
- [14] Ferrari A, Meyer J, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, . . . Geim A, *Phys. Rev. Lett.*, 2006,97(18), 187401.
- [15] Sarath Kumar S, Alshareef H, *Appl. Phys. Lett.*, 2013,102(1), 012110. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.4773987>
- [16] Casiraghi C, Ferrari A & Robertson J, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2005,72(8), 085401.

- [17] Chu P & Li L, Mater. Chem. Phys.,2006, 96(2–3), 253-277. doi:  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048>
- [18] Cançado L, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim Y, Mizusaki H, . . . Pimenta M, Appl. Phys. Lett., 2006,88(16), 163106. doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.2196057>
- [19] Elias D, Nair R, Mohiuddin T, Morozov S, Blake P, Halsall M, . . . Novoselov K, Science,2009, 323(5914), 610-613. doi: 10.1126/science.1167130
- [20] Li L, Zhang H, Zhang Y, Chu P, Tian X, Xia L & Ma X, Mater. Sci. Eng., B,2002, 94(1), 95-101. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(02\)00079-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(02)00079-X)