

*Techniques d'élaboration et de
caractérisation des couches minces*

Introduction

Dans le cadre de notre étude, les couches d'AMF magnétique ont été déposées grâce au procédé PVD. Cette technique fait intervenir uniquement les propriétés physiques des matériaux, les mécanismes mis en jeu seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Les différentes techniques utilisées pour les caractérisations physique, chimique et mécanique des couches déposées seront abordées dans la suite de ce chapitre. Dans ce cadre, nous allons présenter individuellement les protocoles des diverses expériences qui ont été menées. Pour clore ce chapitre, nous présenterons les techniques qui nous ont permis de quantifier les propriétés fonctionnelles des couches et la façon dont nous avons pu exploiter ces outils tout au long de ces travaux.

II.1 La pulvérisation cathodique magnétron

Actuellement, les techniques d'élaboration de revêtements doivent être compatibles avec les contraintes environnementales et être capables d'offrir de nouvelles propriétés au matériau. Dans cette perspective, nous avons choisi l'utilisation de la pulvérisation cathodique magnétron, une technologie largement utilisée en microélectronique et qui se positionne comme une technique émergente pour la réalisation de dispositifs à base de films minces exploités dans les domaines de la robotique, de l'industrie automobile et de l'environnement, notamment dans les composants utilisés pour le recyclage de l'énergie solaire et thermique. Cette technologie « propre », peu connue du grand public, devrait connaître un grand essor dans les années à venir si l'on tient compte des considérations écologiques du moment. En effet, dans la perspective de diminuer les rejets humains sur notre planète, cette technique de dépôt par plasma permet d'obtenir des revêtements usuellement produits par voie humide, évitant ainsi tout rejet de solvants, métaux lourds ou autres résidus issus de l'élaboration des alliages.

La technique PVD (pour rappel Physical Vapor Deposition) est un procédé de dépôt sous vide qui permet, *a priori*, de déposer tous types de matériaux sur n'importe quel substrat compatible avec les conditions de pression et de température imposées par le procédé. Elle présente de nombreux avantages notamment sur le plan de l'adhérence et de la qualité des couches. De plus, les progrès récents et les travaux consacrés à la connaissance et à la compréhension de la technologie PVD ne cessent d'élargir les potentialités et les champs d'application de ce procédé.

II.1.1 Principe

Un gaz se trouvant entre deux électrodes contient toujours quelques électrons libres provenant de l'ionisation par les rayons ultraviolets ou par les rayons cosmiques. Lorsqu'un champ électrique est appliqué entre les électrodes, ces électrons sont accélérés. Ils vont rencontrer des molécules de gaz et les ioniser par choc. Ces ions chargés positivement vont être attirés par l'électrode négative (la cible du système de pulvérisation) d'où ils vont expulser, sous l'effet de l'impact, des atomes et des électrons. Ces derniers vont être accélérés

par le champ électrique et vont rencontrer sur leur parcours des atomes ou molécules de gaz qu'ils vont ioniser en produisant de nouveaux électrons. Une décharge stable contenant des électrons, des ions positifs et négatifs et des éléments neutres est obtenue. Ce quatrième état de la matière est appelé « plasma » (gaz ionisé électriquement neutre à l'échelle macroscopique).

Les électrons, accélérés par le champ électrique, parcourent une distance de l'ordre du libre parcours moyen. Soit dl un élément de déplacement, l'énergie cinétique acquise par les électrons est égale au travail de la force électrostatique :

$$dW = - e E dl. \quad (\text{eq. II.1})$$

Il suffit d'intégrer ce travail sur le libre parcours moyen pour calculer l'énergie moyenne prise par l'électron. Pour la grande majorité des plasmas utilisés dans les applications industrielles, l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de l'électronvolt. Le champ électrique qui produit la décharge électrique peut être :

- continu,
- basse fréquence (de l'ordre du kHz),
- radiofréquence ($13,56 MHz$),
- micro-onde (fréquence de l'ordre du GHz).

Les électrons sont donc les précurseurs de toutes les réactions qui se produisent dans un plasma :

- à l'origine de la production d'un plasma, on retrouve l'accélération des électrons libres par le champ électrique continu ou alternatif de la décharge,
- ceux-ci accumulent de l'énergie cinétique entre deux chocs successifs avec les espèces lourdes, neutres ou ioniques du plasma,
- lorsque le milieu est faiblement ionisé, les collisions les plus fréquentes se produisent avec les espèces neutres.

Les électrons subissent deux types de collisions sur les espèces lourdes (atomes ou molécules neutres ou ionisés) :

- les chocs élastiques leur confèrent une distribution en vitesse isotrope. Au cours des chocs, les électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique aux espèces neutres qui sont ainsi "chauffées". Ces collisions élastiques limitent ainsi leur échauffement propre par transfert aux dites espèces. La température des électrons dans une décharge sera ainsi donnée

par l'équilibre entre un terme « d'échauffement » par le champ électrique et un terme de « refroidissement » par les collisions avec les espèces neutres.

- les chocs inélastiques qui ont pour effet de :
 - ioniser les espèces neutres,
 - exciter les niveaux d'énergie interne des atomes, des molécules et des ions,
 - engendrer de nouveaux électrons libres,
 - dissocier les molécules.

Les mécanismes de production et d'entretien d'un plasma sont donc les suivants :

- le champ électrique accélère les électrons ; leurs vitesses isotropes correspondent à une température élevée ($10^4 - 10^5$ °C) ; les électrons sont dits "chauds",
- les électrons sont refroidis par collisions élastiques et inélastiques,
- les électrons chauds se multiplient par collisions inélastiques d'ionisation. En régime permanent, l'ionisation est exactement compensée par la recombinaison électron-ion qui a lieu en volume ou sur les parois.

Les collisions inélastiques d'excitation des niveaux radiatifs atomiques ou moléculaires sont à l'origine de l'émission lumineuse étudiée en spectroscopie optique d'émission et qui permet aujourd'hui de suivre en temps réel un procédé de dépôt (PVD, PECVD pour Pressure Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou de gravure (RIE ou DRIE pour Deep Reactive Ion Etching) assisté par plasma. Les processus de dissociation moléculaire vont libérer des espèces chimiquement actives qui pourront être utilisées pour la gravure, le dépôt ou la production d'espèces réactives comme l'ozone ou des atomes d'oxygène, d'azote, etc. Ce principe apparemment simple nécessite néanmoins la maîtrise d'un grand nombre de paramètres pour garantir la stabilité du plasma et le rendement du processus de dépôt (ou de gravure) que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

II.1.2 Paramètres spécifiquement liés au plasma

Dans un premier temps, nous allons aborder les considérations physiques mises en jeu dans un plasma. La notion de potentiel qui gouverne les modèles de rendement de pulvérisation des matériaux sera ensuite introduite. Pour conclure ce paragraphe, nous

discuterons des différents types de décharges plasmiques en expliquant le choix que nous avons fait pour notre étude.

II.1.2.1 *Le degré d'ionisation et la densité du gaz*

On désigne par n_n , n^+ , n^- et n_e respectivement les concentrations de particules neutres, d'ions positifs, d'ions négatifs et d'électrons. La neutralité électrique du plasma impose que localement, dans un élément de volume unité, la relation suivante soit vérifiée [36] :

$$n_e + n^- = \sum_i Z_i n_i^+ . \quad (\text{eq. II.2})$$

Dans cette expression, Z_i représente la charge des ions positifs. Généralement, les ions négatifs utilisés dans ce contexte ne comportent qu'une seule charge négative.

Si la concentration des particules chargées est petite devant celle des particules neutres, le plasma est faiblement ionisé. Si au contraire, la concentration des espèces neutres est faible devant celle des particules chargées, le plasma est fortement ionisé. On définit le degré d'ionisation comme le rapport α défini tel que :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_n + n_e} . \quad (\text{eq. II.3})$$

Ainsi, on considère, suivant la valeur de α :

- $\alpha < 10^{-3}$ un gaz faiblement ionisé,
- $\alpha > 10^{-3}$ un gaz fortement ionisé.

Dans le cas des plasmas de dépôt à basse pression ($P < 10^{-2}$ mbar), le taux d'ionisation peut varier de 10^{-3} à 10^{-4} . Notons que si les particules neutres sont majoritaires, la densité du plasma peut être estimée en utilisant la loi des gaz parfaits comme suit :

$$n_n = \frac{P}{k_B T} , \quad (\text{eq. II.4})$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹), P la pression et T la température du gaz. En unités pratiques, la densité n_n vaut :

$$n_n (\text{cm}^{-3}) = 7,25 \cdot 10^{16} \frac{P(\text{Pa})}{T(\text{K})} . \quad (\text{eq. II.5})$$

II.1.2.2 *La température électronique*

Un plasma est un milieu dilué. Les différents constituants sont soumis à une agitation thermique décrite par une fonction de distribution en énergie. Une des propriétés importantes

des plasmas à basse pression est que chacun des constituants peut avoir sa propre fonction de distribution : le milieu est hors d'équilibre thermodynamique.

On caractérise généralement un plasma par l'énergie moyenne des électrons ou par leur température. En régime permanent dans les plasmas de décharge électrique, l'énergie moyenne des électrons (c'est-à-dire leur température) est obtenue par l'équilibre entre le processus de « chauffage » des électrons par le champ électrique et le processus de « refroidissement » par collisions élastiques sur les espèces lourdes. La température des électrons dépend donc à la fois du champ électrique E et de la densité n_n du gaz. Pour l'électron, on peut définir une température à partir de la relation :

$$\frac{1}{2} m_e \langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2} k T_e, \quad (\text{eq. II.6})$$

où $\langle v_e^2 \rangle$ est la vitesse quadratique moyenne des électrons, définie par :

$$\langle v_e^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f_e(v) d^3v. \quad (\text{eq. II.7})$$

Ici, $f_e(v)$ représente la fonction de distribution en vitesse des électrons. Pour calculer T_e , il est donc nécessaire de connaître $f_e(v)$. On fait généralement l'hypothèse simplificatrice que la fonction de distribution de vitesse des électrons suit la loi de Maxwell Boltzmann [37] telle que :

$$f_e(v) = \left(\frac{m_e}{2\pi k_B T_e} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2k_B T_e} \right). \quad (\text{eq. II.8})$$

En considérant la fonction de distribution en énergie des électrons, $f_d(E) = 4\pi v^2 f_e(v) dv$, on obtient pour une distribution maxwellienne :

$$f_d(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} (k_B T_e)^{-3/2} E^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_e} \right), \quad (\text{eq. II.9})$$

d'où l'on déduit T_e pour une valeur de champ électrique E donnée.

II.1.2.3 La fréquence « plasma »

À l'équilibre, sans force extérieure, les nuages électronique et ionique sont distribués de telle manière qu'en moyenne, le milieu est électriquement neutre. Les ions étant plus lourds que les électrons, on pourra, en première approximation, les supposer immobiles. Imaginons que l'on déplace globalement le nuage d'électrons de sa position d'équilibre, il sera soumis à une force de rappel électrostatique de la part des ions positifs. Le nuage d'électrons se mettra

alors à osciller autour de sa position d'équilibre avec un mouvement d'oscillateur harmonique. Cette oscillation se fait à la pulsation plasma électronique donnée par la relation :

$$\omega_{Pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}} . \quad (\text{eq. II.10})$$

Cette pulsation est donc proportionnelle à la racine carrée de la densité des électrons, les autres termes étant des constantes physiques. On a ainsi :

$$\omega_{Pe} (\text{rad.s}^{-1}) = 56.3 \sqrt{n_e (\text{m}^{-3})} \quad \text{ou} \quad f_{Pe} (\text{Hz}) = 8.97 \sqrt{n_e (\text{m}^{-3})} . \quad (\text{eq. II.11 \& II.12})$$

On peut, de la même manière, définir une fréquence plasma ionique f_{Pi} , proportionnelle à la racine carrée de la densité ionique. Pour les plasmas à basse pression utilisés par exemple en micro-électronique, on a typiquement pour une pression d'environ 1 Pa, $n_e \sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, ce qui donne $f_{Pe} \approx 1 \text{ GHz}$.

Si l'on crée localement un déséquilibre de neutralité de charge, celui-ci va engendrer un champ électrique. Les particules du plasma vont « écranter » ce champ électrique qui ne pourra produire des effets sur les particules polarisées que sur une certaine distance, la longueur de Debye. Autrement dit, la distance au-dessus de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu, est définie par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{kT_e \epsilon_0}{n_e e^2}} . \quad (\text{eq. II.13})$$

On a ainsi :

$$\lambda_D (\text{cm}) = 743 \sqrt{\frac{T_e (\text{eV})}{n_e (\text{cm}^{-3})}} . \quad (\text{eq. II.14})$$

Dans cette zone, les considérations de fréquence « plasma » ne peuvent plus être appliquées. Si, par exemple, le potentiel dans le plasma est modifié localement par un conducteur polarisé placé dans ce plasma, la perturbation ne sera active que sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye. Pour une pression de 1 Pa, la longueur de Debye est environ 10^{-2} cm .

II.1.2.4 Notion de potentiels

En dehors de toute perturbation, un plasma peut être considéré comme équipotentiel. On définit alors le potentiel plasma V_p comme le potentiel de référence pour toutes les espèces chargées du plasma. Lorsque l'on place une surface électriquement isolée dans un plasma, elle ne peut pas écouler de charges, ce qui explique pourquoi les électrons, dotés d'une vitesse

moyenne très supérieure à celle des ions, arrivent en premier à la surface de la cible et la chargent négativement par rapport au plasma. Le potentiel négatif qui en résulte perturbe les charges voisines, repoussant les électrons et attirant les ions positifs. Le flux d'électrons arrivant à la surface de la cible décroît jusqu'à compenser exactement le flux d'ions. La surface se fixe alors au potentiel flottant V_f négatif, qui dépend de la géométrie de la surface considérée (plane, cylindrique etc.). Néanmoins, on aura toujours $V_f < V_p$.

Notons que la chute de potentiel entre le plasma et la surface ainsi chargée se traduit par l'apparition d'une zone appauvrie en électrons appelée gaine ionique, dont l'épaisseur vaut quelques longueurs de Debye. La connaissance des valeurs du potentiel plasma et du potentiel flottant donne accès à l'énergie des ions qui arrivent sur la surface de la cible. En effet, les ions munis dans le plasma d'une énergie thermique faible (1 ou 2 eV), on peut considérer que leur énergie cinétique lors de l'impact sur la surface est celle acquise lors de la traversée de la gaine. Pour un gaz plasmagène Ar^+ , cette énergie notée E_{Ar^+} s'exprime alors telle que :

$$E_{Ar^+} = e(V_p - V_f). \quad (\text{eq. II.15})$$

II.1.2.5 Types de plasma

Pour amorcer et maintenir le plasma, il faut que les électrons soient soumis à un champ électrique continu ou alternatif. Actuellement les décharges en mode alternatif sont très largement utilisées car elles peuvent être amorcées plus aisément que les décharges continues et permettent de déposer des matériaux isolants sur des électrodes. Suivant la fréquence d'excitation du plasma et sa valeur par rapport aux fréquences plasma électronique f_{pe} et ionique f_{pi} caractéristiques du plasma, nous obtenons différents types de décharges. Dans un procédé de PVD, on retrouve usuellement deux types de décharges que l'on appelle décharge continue ou DC ($f = 0$) et décharge radiofréquence RF ($f_{pi} < f < f_{pe}$ avec $f = 13,56 \text{ MHz}$). Dans le cadre de cette étude, nous allons utiliser ce dernier mode de décharge radiofréquence à cause de l'emploi du matériau cible Ni_2MnGa qui ne permet pas d'amorcer facilement une décharge en courant continu.

II.1.2.6 Décharges radiofréquence

La fréquence la plus couramment utilisée pour ce genre de procédé est fixée de façon standard à $f = 13,56 \text{ MHz}$. À cette fréquence, seuls les électrons répondent au champ électrique instantané alors que les ions, à cause de leur inertie élevée, sont soumis à un

potentiel moyenné dans le temps. La puissance RF est couplée à la décharge à travers une capacité de blocage et aucune tension continue n'est appliquée à la cathode. On peut ainsi pulvériser une cible de matériau isolant et amorcer un plasma à faible pression ($P_{Ar} < 1 Pa$). Le milieu compris entre l'anode et la cathode est donc soumis à des potentiels schématisés sur la figure suivante (fig. II.1).

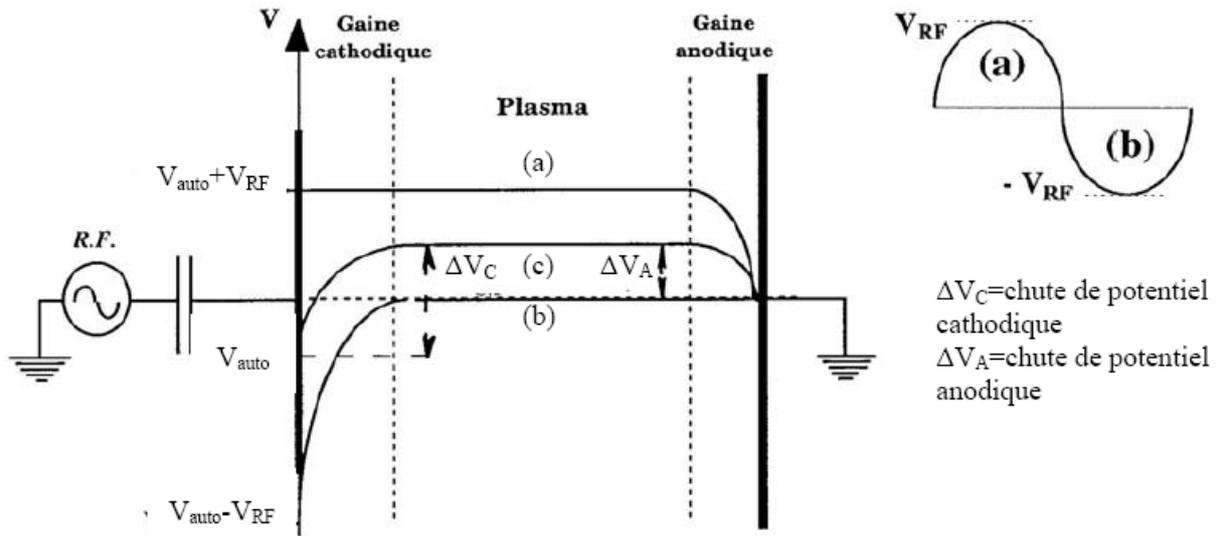


Figure II.1 : Oscillations des potentiels en décharge RF. Les lignes de potentiel représentent les valeurs extrêmes du potentiel « vu » par les électrons lors d'un cycle RF (a et b) et le potentiel moyenné dans le temps « vu » par les ions (c).

Lorsque l'on applique le signal RF à la cathode, une composante continue de tension négative dite d'auto-polarisation V_{auto} apparaît spontanément et assure la formation d'une gaine ionique et, par-là, le phénomène de pulvérisation cathodique. Il s'agit d'un potentiel flottant dont on explique l'origine de la manière suivante : lors de la demi-période positive du signal, un flux intense d'électrons est attiré par l'électrode, alors que pendant la demi-période négative, peu d'ions sont attirés (du fait de leur plus grande inertie). Puisqu'aucune charge ne peut s'écouler dans la capacité, le potentiel de surface de l'électrode se place à un potentiel moyen négatif par rapport au plasma. Ce potentiel d'auto-polarisation V_{auto} s'ajuste de façon à équilibrer les flux de charges positives et négatives sur une période afin que le courant moyen sur l'électrode soit nul. Alors que les ions ne sont sensibles qu'au potentiel d'auto-polarisation V_{auto} , les électrons plus mobiles suivent le signal instantané qui correspond à la somme de V_{auto} et du signal alternatif, soit :

$$V = V_{auto} + V_{RF} \sin(\omega_{RF} t). \quad (\text{eq. II.16})$$

En conséquence, les gaines cathodique et anodique oscillent selon la même pulsation ω_{RF} . La tension d'auto-polarisation peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$V_{auto} = -V_{RF} + \ln\left(\frac{2\pi e V_{RF}}{k_B T_e}\right). \quad (\text{eq. II.17})$$

Ainsi, la tension d'auto-polarisation est généralement du même ordre de grandeur que l'amplitude du signal alternatif. En pratique, la tension lue par le générateur RF soustraite du potentiel plasma exprime le potentiel des ions pulvérisés ou leur énergie exprimée en électronvolt (eq. II.15).

II.1.3 Effet magnétron

L'utilisation de l'effet magnétron s'est généralisée depuis une vingtaine d'années. Celui-ci est obtenu par la mise en place de pôles magnétiques derrière la cathode (fig. II.2). Les lignes de champ magnétique qui en résultent sont globalement parallèles au plan de la cible (donc perpendiculaires au champ électrique). L'action combinée du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{B}_o permet de confiner les électrons (notamment les électrons secondaires émis par la cible lors du bombardement ionique) au voisinage de la cathode en leur imposant un déplacement d'ensemble dans la direction $\vec{E} \wedge \vec{B}_o$. La valeur du champ magnétique dans les procédés de pulvérisation est typiquement comprise entre 200 et 500 Gauss. Un confinement des électrons compatible avec les conditions de dépôt requises est obtenu lorsque la fréquence des collisions électron-neutre est très inférieure à la fréquence cyclotronique électronique définie par :

$$f_{ce} = \frac{eB_0}{2\pi m_e}. \quad (\text{eq. II.18})$$

Dans ce cas, l'électron effectue plusieurs girations cyclotroniques entre deux collisions, générant ainsi plus de paires électron-ion. La présence du champ magnétique, s'il n'affecte pas le coefficient de diffusion des électrons dans la direction parallèle à \vec{B}_o , réduit de plusieurs ordres de grandeur leur mobilité dans la direction parallèle au champ électrique (normale à la surface de la cible). Les collisions sont le seul mécanisme qui permette aux électrons piégés de pouvoir diffuser au travers des lignes de champ magnétique. Ainsi l'effet magnétron engendre :

- une augmentation de la densité ionique aux alentours de la cible,
- une augmentation de la vitesse de dépôt,
- une réduction de la pression de travail,
- une réduction du bombardement électronique du substrat, et par là même, une diminution de son échauffement.

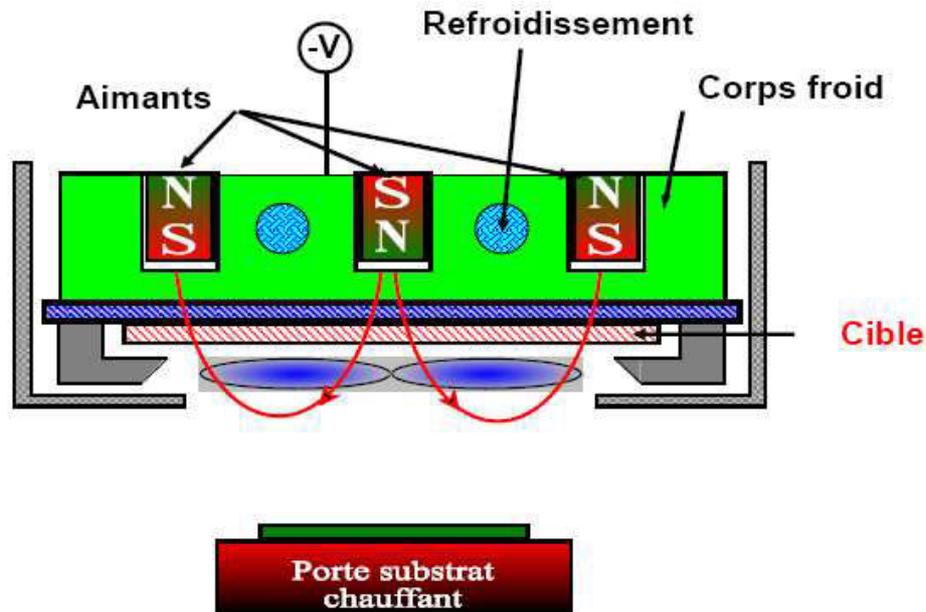


Figure II.2 : Schéma de fonctionnement d'un système cathode magnétron / porte substrat chauffant.

On en déduit que la pulvérisation d'un matériau magnétique nécessite quelques précautions d'ordre géométrique pour ne pas déséquilibrer l'effet du magnétron. Malgré ces considérations, il a été décidé d'utiliser un tel système pour son effet bénéfique sur la vitesse de pulvérisation.

II.1.4 Interactions ion/atome – surface

II.1.4.1 La pulvérisation : interaction ion-surface

Un ion positif va se neutraliser avant d'atteindre la surface, selon trois types de mécanismes : le processus Auger, l'échange de charge résonnant entre ion/surface et l'émission de photons. Le temps de séjour de l'ion à proximité de la surface étant très bref, le mécanisme d'émission de photons (durée 10^{-8} s) est très peu probable. La neutralisation de l'ion incident fait essentiellement intervenir les processus Auger et résonant avec émission

d'un électron secondaire. Ainsi, une fois neutralisée, l'interaction de l'ion avec le solide est identique à celle d'un élément neutre rapide.

Dans le cas de la pulvérisation cathodique de type magnétron, les produits de réaction favorisés sont les électrons secondaires (rapides et nécessaires à l'auto-entretien de la décharge) et les atomes éjectés de la cible, dont une partie se condense sur le substrat pour former le film mince.

Au sein du plasma, les ions ont une énergie d'impact variant de quelques dizaines à quelques centaines d'électronvolts. La pulvérisation résulte alors du transfert de la quantité de mouvement de l'ion vers la cible. De manière générale, on distingue pour la pulvérisation trois régimes illustrés par la figure II.3. Dans le régime de collision simple, l'énergie transférée par l'ion incident ($E_{Ar^+} < 100 \text{ eV}$) est suffisante pour éjecter des atomes mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade. Pour des énergies supérieures, typiquement comprises entre 100 et 1000 eV, nous sommes dans le régime de cascade linéaire, qui se caractérise par de multiples collisions, c'est le cas de la pulvérisation intervenant dans les dépôts de films minces en pulvérisation cathodique. Au-delà de $E_{Ar^+} = 1000 \text{ eV}$, la quantité de mouvement de l'ion incident est telle que tous les atomes de la zone voisine de l'impact sont en mouvement, ce qui crée un échauffement local : c'est le régime de pointes. Bien entendu, nous nous placerons en régime de cascade linéaire, seul propice à l'obtention efficace de nos films.

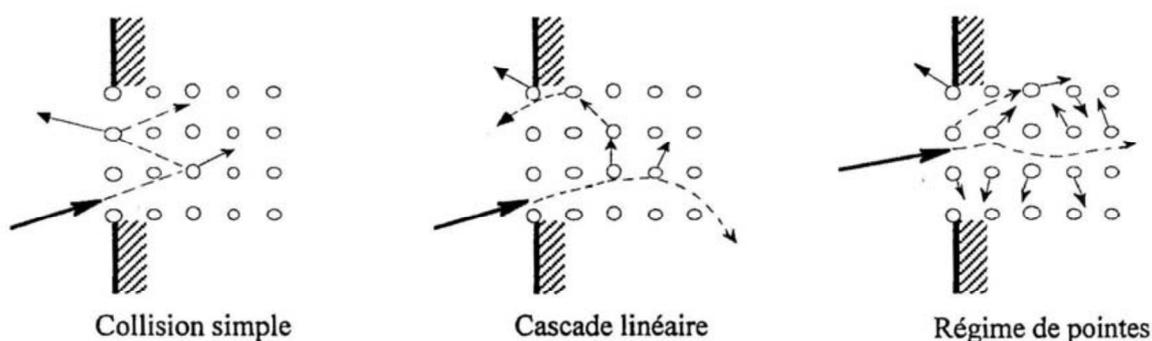


Figure II.3 : Schéma représentatif des régimes de collision en PVD.

II.1.4.2 Le rendement de pulvérisation

On définit le rendement de pulvérisation comme le nombre moyen d'atomes éjectés par l'impact d'un ion. Il dépend de la nature de l'ion, de son énergie et de la nature du matériau à pulvériser. Au préalable, il est nécessaire d'introduire le terme de seuil de pulvérisation, qui correspond à l'énergie minimale de l'ion projectile nécessaire pour arracher un atome de la

cible. Si l'énergie de l'ion incident est inférieure à ce seuil, typiquement autour de 20 eV avec l'argon, alors le rendement de pulvérisation vaut zéro. Dans le cas du régime de collision typiquement mis en jeu au sein d'un réacteur de dépôt, des développements mathématiques dus à Sigmund [38] permettent d'exprimer ce rendement de pulvérisation, noté S, par la formule :

$$S_{at\ ion} = 3.56 \delta \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} Z_2^{2/3})^{1/2}} \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{S_n(\varepsilon)}{U_0} (\cos \theta_{ion})^{-g}, \quad (\text{eq. II.19})$$

avec M_1 : masse de l'ion incident, Z_1 : numéro atomique de l'ion incident, M_2 : masse de l'atome cible, Z_2 : numéro atomique de l'atome cible, U_0 : énergie de liaison d'un atome à la surface (eV), δ : grandeur sans dimension dépendant du rapport M_2/M_1 , g : exposant dépendant du rapport M_2/M_1 , $S_n(\varepsilon)$: énergie d'écrantage atomique, θ_{ion} : angle entre la trajectoire de l'ion et la normale à la surface de la cible (rendements de pulvérisation du Ni et du Mn en annexe 1 et 2).

Lorsque les atomes sont pulvérisés, ils ont une énergie de quelques eV. On peut aussi observer lors de la pulvérisation, le transfert de groupes d'atomes, de fractions de molécules ainsi que des ions positifs ou négatifs. La figure II.4 présente la fonction de distribution de l'énergie d'atomes de cuivre (Cu) pulvérisés par des ions kripton (Kr^+) de 80 à 1200 eV. On observe ainsi que, si le rendement de pulvérisation augmente avec l'énergie cinétique des ions, l'énergie moyenne des atomes pulvérisés est constante et la majorité des atomes présente une énergie de quelques eV. Il faut donc garder à l'esprit qu'une augmentation de la puissance RF ou DC appliquée à la cathode aura pour effet majeur d'augmenter la vitesse de dépôt, sans pour autant modifier l'énergie des espèces pulvérisées. Néanmoins, les atomes de grande énergie cinétique (quelques dizaines d'eV), situés dans la « queue » du profil de distribution d'énergie, voient leur concentration absolue augmenter fortement. Or, ces derniers peuvent jouer un rôle important dans le mécanisme de dépôt : leur énergie étant supérieure au seuil de pulvérisation de la plupart des matériaux, de tels atomes vont pulvériser le film en cours de dépôt. Cet effet peut être exploité à bon escient pour « nettoyer le dépôt » (par exemple pour re-pulvériser des atomes d'oxygène présents dans un dépôt métallique). Il peut également être néfaste si l'on dépose un film composé, car la re-pulvérisation interviendra de manière sélective : les atomes les plus faiblement liés sont les premiers pulvérisés et la stœchiométrie du film s'en trouvera un peu altérée.

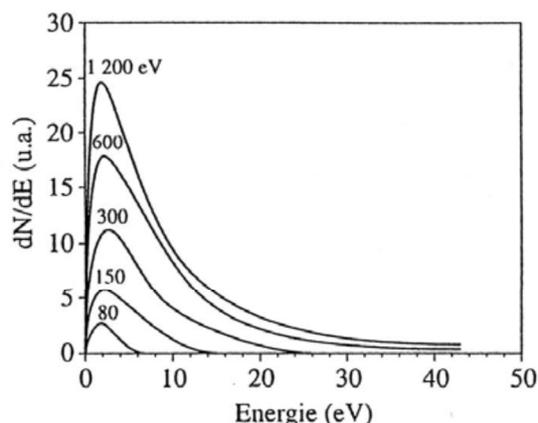


Figure II.4 : Distribution de l'énergie des atomes de Cu pulvérisés pour des ions (Kr^+) incidents possédant une énergie cinétique moyenne de 80 eV à 1200 eV [38].

Ce phénomène peut être observable lors de la pulvérisation d'un film composé. Nous prendrons la précaution de déposer nos films avec des énergies faibles (< 200 eV) afin de s'affranchir, le plus possible, de l'influence des queues de profil.

II.1.4.3 Le dépôt : interaction atome – surface

Comme nous l'avons vu précédemment, les atomes pulvérisés vont se re-condenser au contact de la paroi et du substrat. L'énergie des atomes n'est pas constante mais on peut observer plusieurs phénomènes au niveau de la surface du substrat qui dépendent de la nature de l'atome et de l'état de la surface. Ainsi, on appelle collage le fait d'un atome arrivant à la surface du substrat et migrant pendant un certain temps sur celle-ci, passant d'un site d'adsorption à un autre, jusqu'à son association à un autre atome migrant par nucléation pour former une paire stable. Le coefficient de collage est la proportion d'atomes incidents qui sont ainsi adsorbés. Or, le coefficient de collage de chaque élément est généralement spécifique, ce qui peut affecter la stœchiométrie du film déposé lorsqu'il s'agit de réaliser un film en alliage. Dans d'autres conditions, des espèces peuvent retourner dans la phase gazeuse par un processus de recombinaison de surface ou de rétrodiffusion, qui subvient respectivement, lorsque l'atome se lie chimiquement avec une espèce provenant de la surface pour former une molécule volatile ou lorsque l'atome subit une collision élastique sur la surface et retourne dans le plasma avec une énergie plus faible que celle dont il était muni initialement.

La croissance du film, initiée par la nucléation d'atomes qui forment des îlots (appelés clusters en anglais), se fait schématiquement selon trois modes illustrés sur la figure II.5. Dans les trois cas, les îlots coalescent, se rejoignant pour former un nouvel îlot occupant une surface plus petite que la somme originelle des deux, et tendre vers la continuité de la couche.

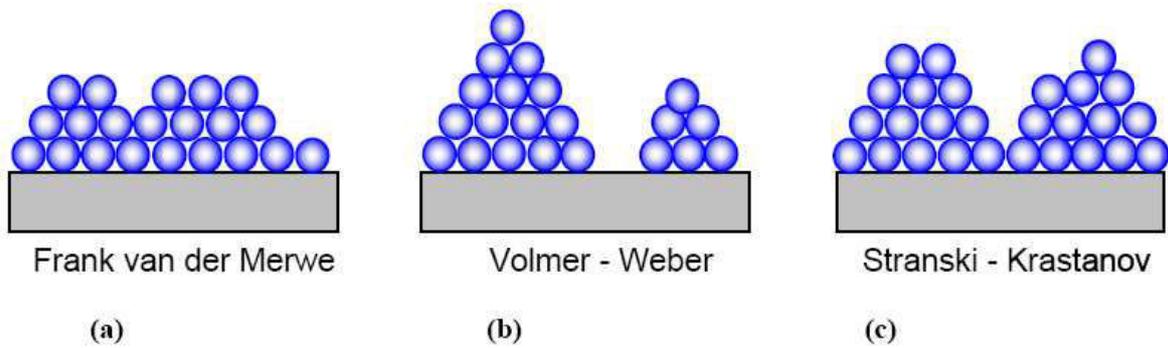


Figure II.5 : Il existe trois modes de croissances du film mince. Les atomes peuvent s'organiser (a) en monocouches, (b) en îlots ou (c) selon une structure hybride.

La pulvérisation cathodique permet d'avoir plusieurs degrés de liberté pour faire varier la vitesse de déposition des films typiquement de 1 à 100 nm/min . À des vitesses supérieures à 5 nm/min , une croissance avec une organisation en monocouches ne peut pas être envisagée. Dans le cadre de notre étude, les vitesses mesurées sont comprises entre 20 et 60 nm/min , la croissance suit alors le modèle de Stranski – Krastanov.

Nous venons d'exposer les différents paramètres considérés dans notre étude mais d'autres éléments pourraient également être décrits tels que l'influence de la température ou de la nature du substrat ou encore la distance inter-électrode. Cependant, nous avons énuméré les paramètres que nous considérons comme clef dans la perspective de la réalisation des couches de Ni_2MnGa . Nous allons maintenant présenter le bâti de pulvérisation utilisé lors de ces travaux.

II.1.5 Dispositif expérimental

Le système utilisé pour nos expériences est un ensemble Alliance Concept AC 450. Il est composé d'une partie pilotage et acquisition, et d'une partie enceinte, respectivement sur la gauche et la droite de la figure ci-dessous.

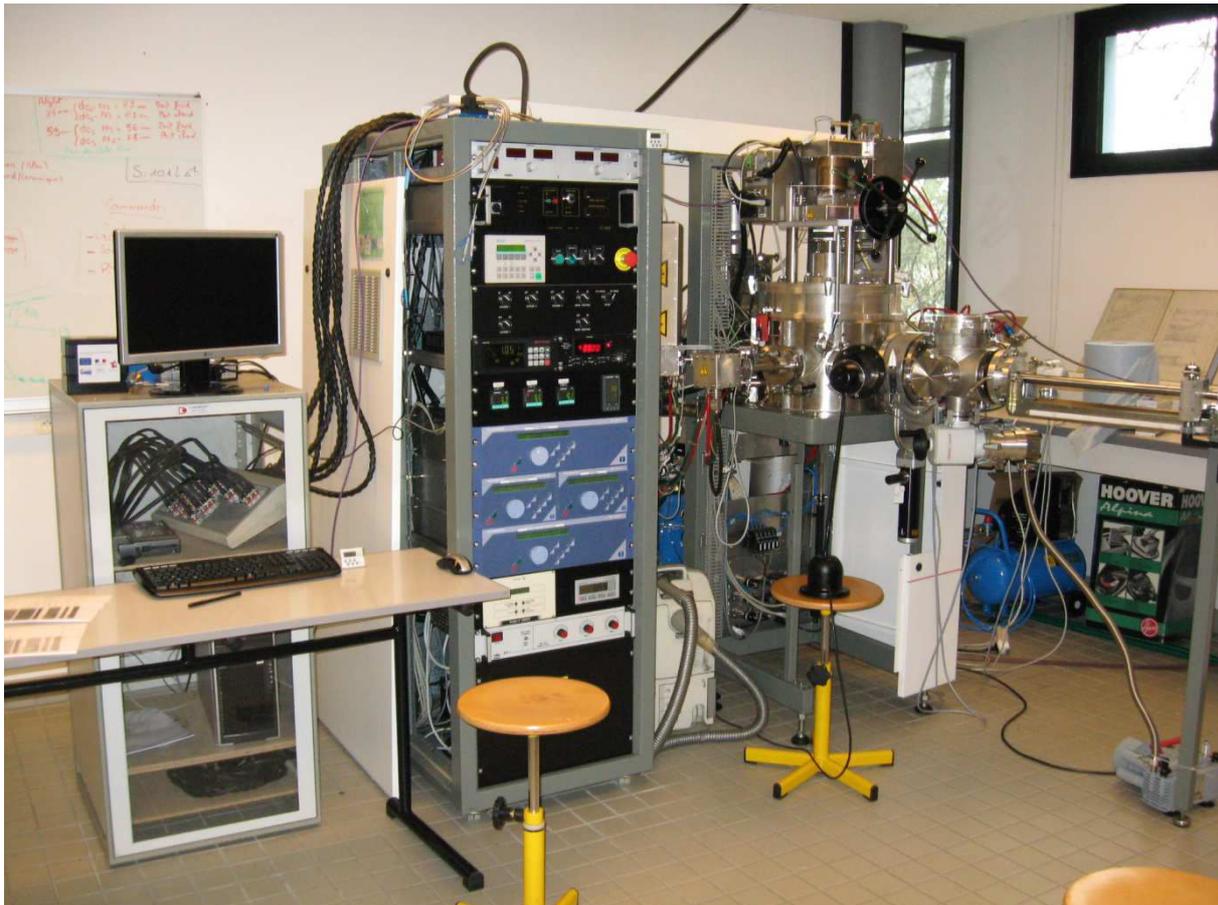


Figure II.6 : Photographie de l'ensemble Alliance Concept AC450 composé d'une partie pilotage et acquisition (à gauche) et du bâti de pulvérisation.

Le bâti de pulvérisation, relié à un groupe de pompage constitué d'une pompe primaire à palette et d'une pompe turbo-moléculaire, est équipé de trois cathodes de type magnétron escamotables de diamètre 50 mm contenues dans un volume de 70 L (fig. II.7). Au centre de ce volume, on retrouve en position radiale deux porte-substrats, l'un refroidi à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et l'autre piloté en température par le biais d'un contrôleur Eurotherm. La flexibilité de cette interface permet, par exemple, de chauffer le substrat ou d'effectuer toute sorte de traitements thermiques jusqu'à des températures de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'enceinte est couplée à une pompe turbo-moléculaire par l'intermédiaire d'une vanne de laminage pilotable afin de commander la vitesse de pompage avant et pendant le dépôt. En fonction de son ouverture, le pompage peut varier de 0 à $300\text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ pour atteindre, en pleine ouverture, un vide limite de l'ordre de 10^{-7} mbar . Les gaz plasmagènes sont introduits par l'intermédiaire de 3 débitmètres massiques. Le contrôle de la pression totale en cours de dépôt est effectué par une jauge capacitive de type baratron. L'enceinte est équipée d'un sas autonome permettant ainsi l'introduction et la sortie des échantillons sans « casser » le vide dans le réacteur.

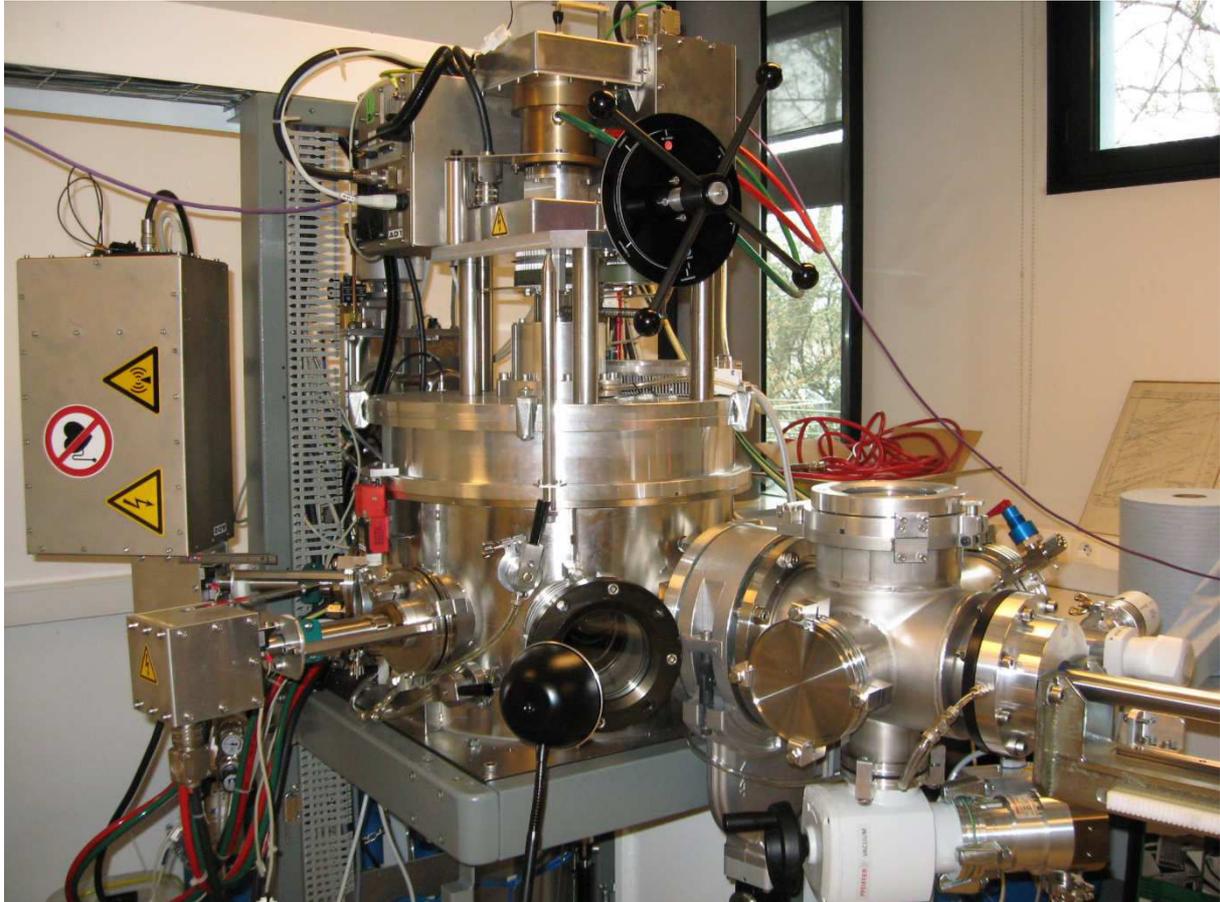


Figure II.7 : Photographie de l'enceinte de pulvérisation : au premier plan, on observe le sas d'introduction et en second plan, l'enceinte de pulvérisation.

L'armoire de pilotage et d'acquisition du bâti est munie de 4 générateurs de puissance : deux générateurs de tension continue (DC) et deux générateurs de tension en mode radiofréquence (RF) afin d'alimenter les cathodes et les porte-substrats. Elle est munie également de nombreuses interfaces pour contrôler l'intégralité des paramètres durant le procédé. Chacune de ces interfaces, telles que les afficheurs de pressions et de débits de gaz, est reliée à l'ordinateur dédié à l'acquisition et la visualisation des paramètres, ce qui procure un grand confort pour le contrôle et la reproductibilité des procédés (fig. II.8).

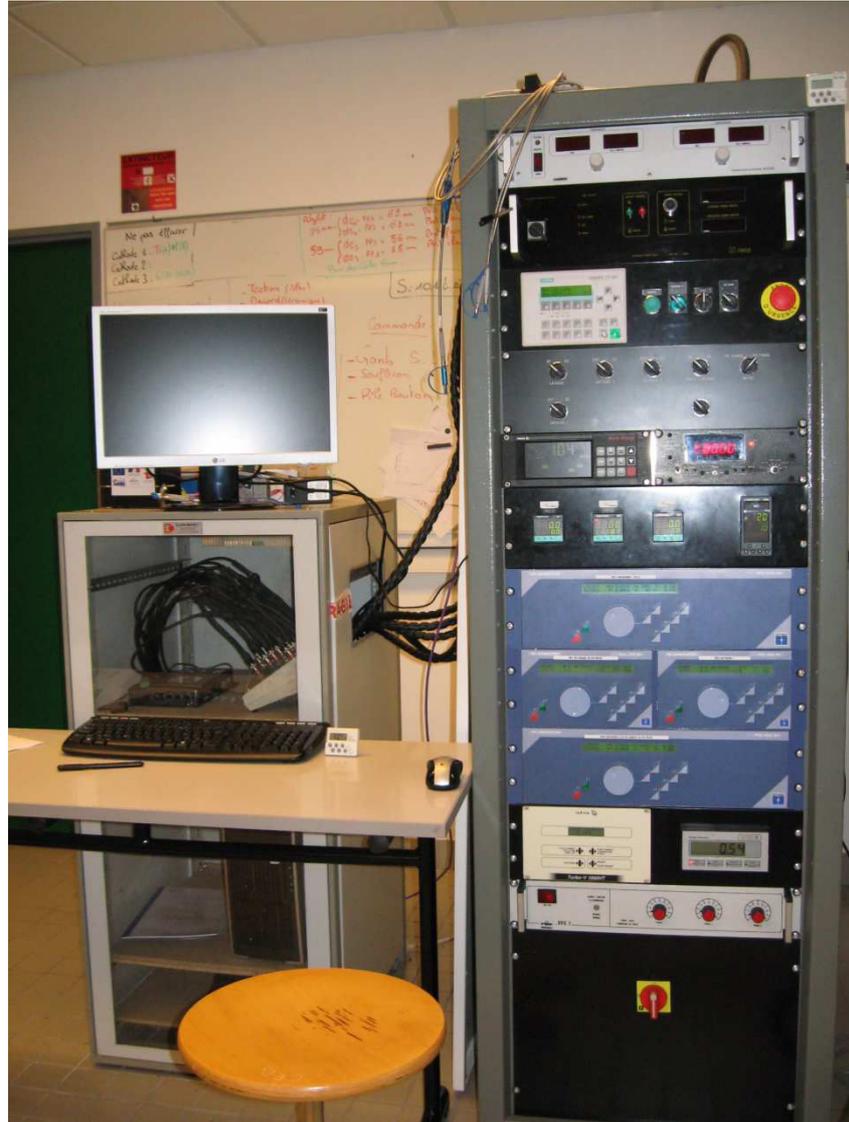


Figure II.8 : Photographie de l'armoire de pilotage et d'acquisition de l'enceinte PVD.

Après la présentation de ces équipements, nous allons nous attacher à décrire les outils nécessaires à la caractérisation des films élaborés, tant au niveau de leur composition et leur morphologie, que de leurs propriétés physiques et plus particulièrement celles leur conférant l'effet mémoire de forme.

II.2 Étude des propriétés chimiques et physiques

II.2.1 Profilomètre tactile

L'épaisseur des couches minces, de l'ordre du micron, est déterminée avec un profilomètre tactile. Les modèles Alpha-Step IQ et Dektak 3030 ont été utilisés pour mesurer des hauteurs de « marche » obtenues par l'intermédiaire d'un masquage physique.

Avant de déposer notre film, nous déposons une bande de scotch Kapton sur le substrat. Ce dernier est ensuite revêtu par la couche mince. Après retrait du masque, nous obtenons une « marche » mesurable avec le profilomètre. Pour qualifier une mesure, on effectue au minimum trois essais par zone de 1 mm afin de diminuer l'incertitude de l'expérience. Cette technique d'analyse tactile est basée sur l'analyse du déplacement d'un stylet (de masse et de forme calibrée) sur une surface. On en déduit qu'en fonction des propriétés mécaniques du matériau testé, le passage du stylet peut engendrer une modification de la hauteur de la marche. Il est donc nécessaire de se déplacer le long de la marche après chaque mesure pour s'affranchir de l'érosion de la couche pouvant subvenir lors de l'essai. En masquant une zone définie sur le substrat, on réalise une cartographie en épaisseur de la surface de l'échantillon. Cette dernière permet de déterminer la zone d'homogénéité « critique » en épaisseur, des films déposés.

II.2.2 Spectroscopie de fluorescence X

La composition chimique des films a été déterminée grâce à un appareil de mesure de fluorescence X. Le principe de cette méthode consiste à bombarder le matériau à caractériser par un rayonnement X et à analyser les rayons X réémis (dits secondaires) dont la longueur d'onde est représentative de la nature des éléments composant le film. Cette technique non destructive fait ainsi intervenir l'effet photoélectrique des éléments. Malgré une limitation en ce qui concerne la détection des éléments légers, cette technique d'analyse nous permet cependant d'obtenir une proportion des 3 éléments composant notre alliage ternaire Ni, Mn et Ga.

On rappelle que les couches couramment explorées en spectroscopie de fluorescence X sont les couches K (pour les analyseurs de composition, on utilise des photons peu énergétiques, on ne peut ainsi éjecter que des électrons des couches externes). La transition $L \rightarrow K$ est traditionnellement appelée $K\alpha$. Toute transition génère un photon fluorescent avec son énergie caractéristique. La longueur d'onde du photon est liée à son énergie par la constante de Planck (fig. II.9). Cette énergie caractéristique est fonction du numéro atomique Z . Ainsi l'étude de l'intensité du rayonnement fluorescent en fonction de l'énergie aussi appelée analyse dispersive en énergie permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon. Le spectre résultant est exprimé en nombre de coups comptés en fonction l'énergie en eV .

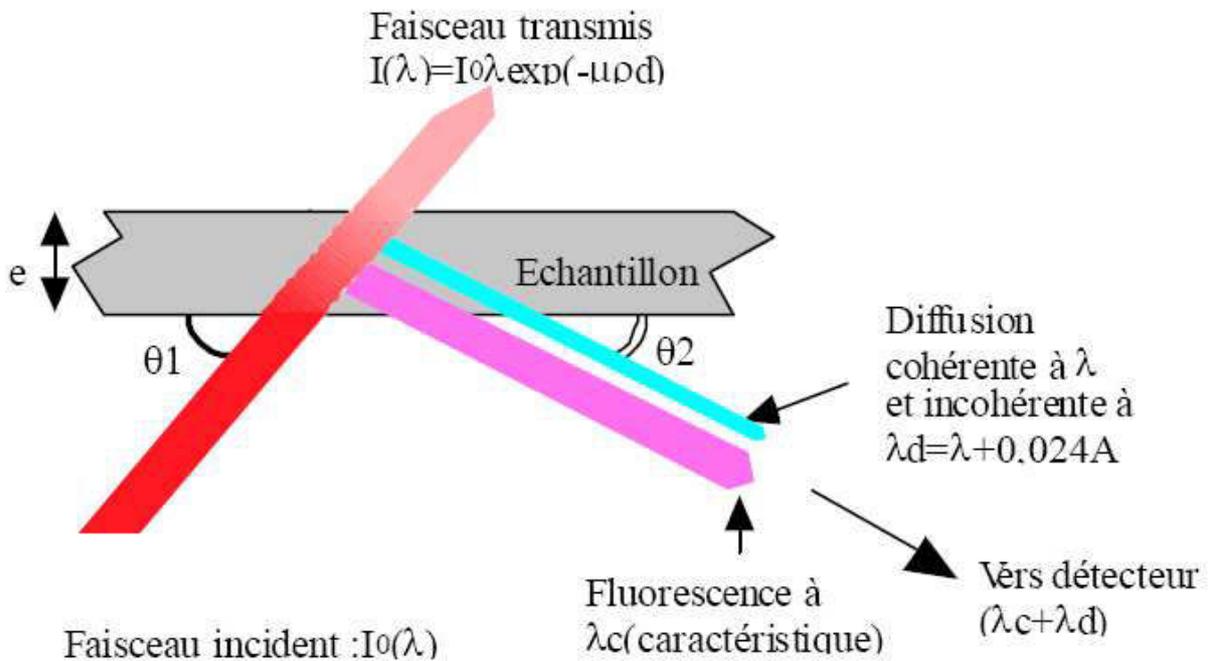


Figure II.9 : Absorption des rayons X par la matière.

Pour nos travaux, les analyses ont été réalisées dans le laboratoire UTINAM de Besançon sur un spectroscope FISCHERSCOPE® X-RAY XDAL. La haute tension et le courant utilisés pour générer le faisceau incident sont respectivement de 50 kV et de 128 μA . Cinq mesures ont été effectuées sur chaque échantillon caractérisé afin d'établir une cartographie de la composition. Cette caractérisation permet de déterminer l'homogénéité et la répétabilité de la composition et de vérifier, dans un second temps, la déviation pouvant intervenir en périphérie des échantillons.

II.2.3 Spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie RBS est une technique sensible et quantitative, particulièrement adaptée à l'étude des couches minces. Elle permet de déterminer, de manière précise, les concentrations des éléments et aussi celles d'éléments légers tels que le carbone, l'oxygène ou l'azote que l'on peut qualifier de contaminants dans le cadre de cette étude. Un faisceau d'ions accélérés rencontre la surface de l'échantillon et pénètre dans celui-ci sur une profondeur variable. Les interactions noyau-noyau engendrent une diffusion élastique de l'ion incident. L'analyse du spectre d'énergie de ce faisceau d'ions rétrodiffusés appelée spectroscopie RBS rend compte du taux de présence des éléments cités précédemment dans la composition du film. On comprend alors que cette technique puisse être utilisée pour établir des profils de concentration dans le volume avec une résolution de l'ordre du nanomètre selon l'analyseur utilisé.

On rappelle qu'il existe une relation simple liant l'énergie du projectile (E_0) et celle de l'ion diffusé (E_1) telle que : $E_1 = k.E_0$. Le coefficient k est fonction de l'angle de diffusion et du rapport entre la masse du noyau-cible et celle de l'ion incident. E_1 dépend de la masse du noyau-cible, soit de la nature de la cible.

Les analyses RBS ont été effectuées au Laboratoire d'Analyses par Réaction Nucléaire des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix à Namur (FUNDP). L'étude a été supervisée par le Professeur G. Terwagne.

Les échantillons ont été mesurés avec des particules α de 5,3 MeV pour déterminer les éléments les plus légers présents dans la couche. Un détecteur d'ions rétrodiffusés (BS) ainsi qu'un analyseur de rayons X (PIXE) sont disponibles dans la chambre, ce qui a permis une analyse complète des échantillons.

Le premier est utilisé pour la mesure de Si, O, C, Mn, Ni et Ga. Les particules α diffusées vers l'arrière sont analysées dans un détecteur PIPS (Passivated Implanted Planar Silicon) positionné à 170° du faisceau incident. Les sections efficaces de diffusion sur les éléments légers présentent des résonances dont l'intensité est nettement plus élevée que la section efficace de diffusion élastique. Dès lors, l'analyse quantitative des éléments légers devient possible. Les profils de concentration obtenus sont systématiquement comparés à des simulations de spectre afin de vérifier la fiabilité des résultats.

Le détecteur de rayons X (PIXE) est, quant à lui, placé à un angle de 135° par rapport au faisceau incident. L'utilisation de ce type de détecteur est particulièrement intéressante pour déterminer la concentration de l'argon (le gaz « plasma » dans notre application) dans le volume de la couche mince.

II.2.4 Spectroscopie d'énergie dispersive de photons X (EDS)

Cette technique d'analyse est fondée sur le même principe que l'analyse par fluorescence X décrite précédemment. Dans ce cas, le faisceau incident, l'échantillon et l'analyseur sont placés sous vide, permettant ainsi une détection optimale des photons réémis. L'interaction avec les éléments extérieurs est ainsi minimisée et permet de produire de plus grandes tensions d'accélération qu'en présence d'éléments polarisés. On peut alors sonder des transitions de niveaux énergétiques plus élevés qu'en analyse par fluorescence X et avec une plus grande résolution.

La spectroscopie EDS de nos films a été réalisée au Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM). L'appareil utilisé est un Princeton Gamma-Tech. Les mesures ont été effectuées dans un vide secondaire inférieur à 10^{-5} mbar avec un temps d'intégration de 60 s. Dans ces conditions, le faisceau incident généré par une tension de 15 kV et un courant de 0,6 nA est suffisant pour obtenir un facteur de corrélation proche de 1, synonyme d'une analyse fiable et précise. Chaque échantillon est soumis au moins trois fois au bombardement pour établir une cartographie en composition. On remarquera que la contribution du silicium est facilement différenciable, comparée à celles du Ni, du Mn et du Ga, ce qui s'avère particulièrement intéressant dans le cadre de l'étude sur les traitements thermiques.

II.2.5 La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utile à toute caractérisation de matériaux cristallisés. Dans le domaine des couches minces, elle permet d'identifier à la fois

les phases cristallines présentes dans la couche, l'orientation et la taille des cristallites ainsi que leurs défauts structuraux.

Un faisceau incident est créé par une anticathode de cuivre qui émet un rayonnement composé d'un doublet CuK_{α} ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,54439 \text{ \AA}$) et d'une raie CuK_{β} ($\lambda_{K_{\beta 1}} = 1,392 \text{ \AA}$). Pour une meilleure lisibilité des diffractogrammes, un monochromateur au germanium ainsi que des masques de natures différentes permettent de filtrer la raie CuK_{β} et d'éliminer la contribution de la raie $CuK_{\alpha 2}$. La position des pics de diffraction est régie par la loi de Bragg telle que :

$$2d_{hkl} * \sin \theta = n\lambda , \quad (\text{eq. II.20})$$

d_{hkl} étant la distance inter-réticulaire des plans (hkl), θ l'angle de diffraction, n l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde.

Les analyses ont été réalisées en géométrie Bragg-Brentano, couramment nommé θ - 2θ , où θ vaut la moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur. Ce mode permet la détermination des plans parallèles à la surface du film. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'Pert Pro muni d'un détecteur X'Celerator, installé au sein du Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlé (LMPC) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Ce détecteur de dernière génération procure l'avantage de supporter des grandes valeurs de saturation tout en préservant sa résolution grâce à un rapport signal/bruit faible, permettant de scanner une grande plage d'angles sans se soucier de la contribution du substrat en Si. Habituellement, les acquisitions doivent être stoppées à cause de la raie très intense du substrat. Dans notre étude, les substrats de Si font ressortir une harmonique de la raie du Si à $\theta = 69^\circ$. Ce type de détecteur peut être aussi considéré comme un multi-détecteur car il présente la particularité de pouvoir compter simultanément à différents angles (selon les paramètres expérimentaux employés), avec pour conséquence une réduction de la durée nécessaire pour balayer la plage d'angles souhaitée. Nous avons soumis la source radioactive à une tension de 45 kV avec une intensité de 35 mA. Les diffractogrammes ont été réalisés avec un pas de $0,008^\circ$ et un temps d'intégration de 100 s par pas. En routine, nous avons effectué des mesures à température ambiante sur l'intégralité des échantillons. En parallèle, la possibilité d'ajouter une chambre à température imposée, sous balayage de gaz, nous a permis de mesurer l'évolution de la structure des couches minces en fonction de la température et durant un traitement thermique. Ces analyses nous permettent de déterminer les températures caractéristiques et la durée du recuit minimale nécessaire à la transition de structure. On

rappelle que les propriétés d'AMF sont fondées sur un changement de structure cristallographique, on pourra alors établir un modèle en analogie aux résultats trouvés dans la littérature [39].

Les pics de diffraction discriminant la phase austénite de la phase martensite se situent dans une zone angulaire comprise entre $2\theta = 40^\circ$ et $2\theta = 50^\circ$. En regard des résultats de cette technique d'analyse, nous concentrerons nos efforts pour obtenir un pic de diffraction symétrique proche de $44,4^\circ$, synonyme de la présence d'un film monophasé de structure martensite. Les paramètres d'élaboration jouant un rôle majeur pour la réalisation de ces films types, nous ferons particulièrement attention à l'influence des contraintes mécaniques qui ont pour effet de modifier la taille de la maille cristalline et donc la position du pic de diffraction.

II.2.6 Microscopie électronique en transmission (MET)

L'analyse par MET a été réalisée au Centre Interdisciplinaire de Microscopie Électronique (CIME) de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Suisse. Les microscopes Philips CM300 et CM30 nous ont permis d'obtenir des images à haute résolution, des photographies de diffraction sur des zones définies (comparables à des figures Laue obtenues en DRX) et des microanalyses de composition sur des zones d'une dizaine de nanomètres carré. Le MET est une technique de microscopie fondée sur un faisceau d'électrons « transmis » à travers un échantillon très mince. Il reprend les principes de l'interaction rayonnement/matière évoqués dans les paragraphes précédents. Pour traverser la matière, il est nécessaire que l'épaisseur de l'échantillon soit d'une dizaine de nanomètres et que le faisceau électronique incident, généré par un canon à électrons sous ultravide soit très énergétique. Le faisceau transmis est focalisé par des lentilles magnétiques pour reconstruire l'image si le faisceau est dirigé dans le plan image ou pour reconstruire un cliché de diffraction si l'on se place dans le plan focal du faisceau. Cette technologie rend accessible l'étude de l'échantillon selon des directions et des plans définis à des résolutions de l'ordre de la distance interatomique, permettant ainsi de caractériser les cristaux de manière précise. On utilise principalement deux modes de fonctionnement en mode image que l'on appelle champ clair et champ sombre. En champ clair, un diaphragme d'objectif est placé dans le plan focal de manière à sélectionner uniquement le faisceau transmis en ligne droite par l'échantillon. Dans ce cas, seuls les électrons non-diffractés formeront l'image sur l'écran. Les zones de

l'échantillon diffractant fortement le faisceau apparaissent donc en sombre. En l'absence d'échantillon, 100 % du faisceau est transmis et l'image apparaît claire. En champ sombre, on sélectionne un faisceau diffracté particulier pour composer l'image. L'image est alors formée uniquement par les électrons diffractés à l'angle correspondant à l'angle de diffraction résultant du faisceau sélectionné. Les zones de l'image qui diffractent à des angles différents apparaissent donc en sombre. De même, en l'absence d'échantillon, tout le faisceau est transmis, il n'y a pas de diffraction et l'image est sombre.

En parallèle, on peut réaliser une étude de composition chimique, le réacteur étant muni d'un analyseur en énergie dispersive (EDS). En utilisant un faisceau incident focalisé sur une petite échelle (10 nm), on a pu réaliser une étude de la composition chimique de la couche sur son épaisseur, de manière analogue à des profils de concentration que l'on pourrait obtenir par RBS. L'imagerie en simultanée permet de pointer des zones cristallines ou des zones préalablement sélectionnées.

On comprend que la préparation de l'échantillon requiert une attention particulière. Plusieurs méthodes ont été testées afin de choisir la plus efficace en termes de résultat et d'analyse.

La méthode du tripode (méthode Anderson/Benedict/Klepeis) a été mise en œuvre [40]. Elle consiste à amincir mécaniquement en coin une zone de l'échantillon jusqu'à réaliser une préparation ne nécessitant plus qu'un bref bombardement ionique pour être transparent aux électrons. Cette méthode permet une observation en coupe transverse. L'échantillon a d'abord été collé sous forme de sandwich, film contre film, avec une colle époxy Gatan® 1 (G1), avant d'être aminci. Durant le polissage, on s'aperçoit que le film s'est décollé du substrat mais est resté attaché à l'époxy.

La méthode du coin clivé dans laquelle l'échantillon est aminci mécaniquement à une épaisseur de 80 μm . Des carrés de 0,5x0,5 mm^2 sont ensuite clivés et collés sur un support. Les images des films nous montrent une fragmentation des bords de la couche causée par l'amincissement mécanique et par la longueur du bombardement ionique nécessaire pour obtenir une transmission compatible avec le principe de mesure.

La compression par barre de titane a également été testée. Deux fines lames sont compressées l'une contre l'autre par deux barreaux de titane. Le tout est enrobé de colle Gatan® 1 (G1) puis aminci dans un premier temps mécaniquement à une épaisseur de 30 μm et enfin soumis à un bombardement ionique. On obtient les mêmes résultats que par la méthode du coin clivé avec des images peu exploitables.

Finalement, la méthode retenue consiste en une préparation par ultra-microtomie : le film est libéré du substrat puis enrobé dans de l'époxy EPON 812. Des tranches d'environ 80 nm d'épaisseur sont coupées par ultra-microtomie. Les films ainsi obtenus ont été déposés sur une grille de cuivre de 400 mailles (unité de mesure de taille d'un tamis, ici 37 μm).

Cette technique de microscopie haute résolution (échelle atomique) nous permet de vérifier si la couche a une microstructure granulaire ou colonnaire. À plus fort grossissement, on cherchera à observer des arrangements périodiques de maille de martensite. Enfin, l'étude sur la composition chimique de la couche en fonction de son épaisseur qualifiera l'homogénéité du film.

II.3 Essai mécanique

II.3.1 Nano-indentation

La dureté est définie par la résistance d'un matériau à la pénétration par un matériau plus dur tel que le diamant. La résistance à la déformation plastique s'exprime par une grandeur notée H qui dépend du rapport entre la force appliquée P_{max} et la surface projetée dans le plan perpendiculaire à la direction de l'indenteur de l'emprunte résiduelle [41] telle que :

$$H = \frac{P_{max}}{A} . \quad (\text{eq. II.21})$$

Les champs de déformation élasto-plastique de l'indenteur couvre de 10 à 15 fois la profondeur d'indentation en fonction des matériaux utilisés (modèle de Bückle) [42]. Pour déterminer la dureté et le module d'Young intrinsèque de nos films, il est donc nécessaire en première approximation que la pénétration de l'indenteur ne dépasse pas 10 % de l'épaisseur du film afin de s'affranchir de l'influence du substrat en silicium. Les essais ont donc été réalisés sur un appareil de nano-indentation qui permet de travailler avec des charges de quelques dizaines de μN au mN . À partir de cycles de chargement-déchargement (quasi-statique ou dynamique) lors desquels on mesure en continu la commande de force appliquée à l'indenteur en fonction de la profondeur de pénétration, on peut remonter à la dureté H et au module d'Young E grâce à la méthode d'Oliver et Pharr [41].

Pour les matériaux anisotropes, le module mesuré par nano-indentation est une grandeur complexe fonction de l'angle entre la normale à la surface de l'échantillon et l'orientation cristallographique ou la texture de l'échantillon. On l'exprime sous la forme d'un modèle réduit noté $M_{\langle hkl \rangle}$. Dans la littérature, on retrouve son expression sous la forme suivante [43] :

$$M_{\langle hkl \rangle} = 16\pi^2 \left[\int_0^{2\pi} \alpha_m \beta_{km}^{-1}(\gamma) \alpha_k d\gamma \right]^{-1} , \quad (\text{eq. II.22})$$

où γ définit l'angle par rapport au plan de surface et $\beta_{km}(\gamma)$ une matrice qui dépend des coefficients d'élasticité C_{ij} du matériau étudié et de γ .

Cette expression ne peut pas être résolue de manière analytique. Dans le cas isotrope, seules deux constantes élastiques sont nécessaires, le module d'Young E et le coefficient de poisson ν , une solution analytique approchée est proposée par Oliver et Pharr [41]. Pour cela, il est nécessaire d'introduire plusieurs fonctions que nous allons brièvement définir. $M_{\langle hkl \rangle}$ intervient dans le calcul du module d'Young réduit du système indenteur-revêtement M_r qui dépend aussi de ν_{ind} et E_{ind} , respectivement le coefficient de Poisson et le module d'Young propres à l'indenteur.

$$\frac{1}{M_r} = \frac{1}{M_{\langle hkl \rangle}} + \frac{(1 - \nu_{ind}^2)}{E_{ind}}, \quad (\text{eq. II.23})$$

soit

$$M_{\langle hkl \rangle} = \left[\frac{1}{M_r} - \frac{(1 - \nu_{ind}^2)}{E_{ind}} \right]^{-1}. \quad (\text{eq. II.24})$$

La rigidité de contact entre l'indenteur et le matériau, c'est-à-dire la raideur à la décharge S est donnée par la pente de la courbe de déchargement $P(h)$ à la profondeur maximale d'indentation h . Elle s'exprime en fonction de M_r , de l'aire projetée de l'indentation A et d'un coefficient β fonction de la géométrie de l'indenteur utilisé :

$$S = \frac{dP}{dh} = \beta \cdot M_r \cdot \frac{2\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{eq. II.25})$$

soit

$$M_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \cdot \frac{dP}{dh}. \quad (\text{eq. II.26})$$

Par des considérations purement géométriques, A est liée à la profondeur résiduelle de pénétration, h_c par une fonction de forme telle que $A = f(h_c)$. Dans notre étude, on utilise un indenteur Berkovich dont la fonction de forme est connue et le terme h_c est défini comme la résultante de la différence entre la profondeur de pénétration totale h et le retour élastique noté h_s [44], soit :

$$h_c = h - h_s, \quad (\text{eq. II.27})$$

avec

$$A(h_c) = 24.5h_c^2 + \sum_{n=1}^4 (a_n h_c^{1/n}). \quad (\text{eq. II.28})$$

La valeur de h_s dépend de la géométrie de l'indenteur et par comparaison avec un indenteur conique, on introduit le coefficient ε qui vaut 0,72 pour une pointe Berkovich [45]. On définit h_s tel que :

$$h_s = \varepsilon \frac{P}{S}. \quad (\text{eq. II.29})$$

À partir de l'équation II.27, on peut donc écrire :
$$h_c = h - \varepsilon \cdot \frac{P}{S}. \quad (\text{eq. II.30})$$

En utilisant l'équation II.24 et en injectant le terme M_r (II.26), l'expression du module d'indentation réduit peut donc être exprimée de la façon suivante :

$$M_{\langle hkl \rangle} = \left[\left(\frac{2\beta\sqrt{A}}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{dh}{dP} \right) - \left(\frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right) \right]^{-1}, \quad (\text{eq. II.31})$$

avec A et h les termes décrits ci-dessus et $\beta = 0,34$ pour une pointe Berkovich.

Dans la littérature, quelques auteurs ont proposé des solutions approchées à partir de simulations numériques d'indentation. Vlassak et Nix proposent une solution pour des cristaux de symétrie cubique. $M_{\langle hkl \rangle}$ s'exprime en fonction du module d'Young isotrope réduit, tel que [46] :

$$M_{\langle hkl \rangle} = \beta_{(hkl)} \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)_{isotr}, \quad (\text{eq. II.32})$$

avec
$$\beta_{(hkl)} = a + c(f_{ani} - f_0)^n \quad (\text{eq. II.33})$$

et
$$f_{ani} = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}. \quad (\text{eq. II.34})$$

Les coefficients a , c , f_0 et n sont tabulés pour les trois orientations $\langle 001 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ et dépendent du coefficient de Poisson $\nu_{\langle 100 \rangle}$ et de l'orientation $\langle hkl \rangle$. f_{ani} est le coefficient d'anisotropie cubique. Cette formulation du module d'indentation réduit a été vérifiée sur des cristaux comme le CuZn, Cu, Al, W et Ni ($f_{ani} = 2,44$) [45].

Dans le cas de matériaux isotropes ($f_{ani} = 1$), le coefficient $\beta_{\langle hkl \rangle}$ se réduit à l'unité et selon la formulation reportée précédemment (eq. II.32 & eq. II.24), on obtient alors :

$$M_{\langle hkl \rangle} = \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)_{isotr} \quad (\text{eq. II.35})$$

soit
$$\left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)_{isotr} = \left(\frac{1}{M_r} - \frac{1-\nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right)^{-1}. \quad (\text{eq. II.36})$$

Les calculs de dureté H_b sont déterminés à partir de l'équation :

$$H_{b\langle hkl \rangle} = \frac{P}{A}. \quad (\text{eq. II.37})$$

Les essais ont été réalisés sur un nano-indenteur II^S de marque Nano-Instrument selon la méthode dynamique de mesure de rigidité en contrainte (Contact Stiffness Measurement CSM). Durant la pénétration de l'indenteur, la pointe Berkovich utilisée vibre à une fréquence de 45 Hz avec une amplitude de 1 nm. Ceci permet de quantifier le module d'indentation réduit $M_{\langle hkl \rangle}$ et la dureté réduite $H_{B\langle hkl \rangle}$. [47]

Chaque film est indenté 15 fois en deux endroits différents de la surface, la profondeur d'indentation maximale h est de 300 nm et l'espacement entre les indents d'une même série est de 50 μm . La surface utile de mesure est ainsi de 200×200 mm^2 . Au cours de chaque série, la vitesse de pénétration est augmentée graduellement de 1 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 8 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. En parallèle, on a appliqué le même protocole sur un monocristal de Ni₂MnGa massif de même nature et orienté $\langle 100 \rangle$ afin de comparer les résultats obtenus. Notre but sera d'obtenir des films de propriétés aussi proches que possible du matériau massif jouant ici le rôle de référence.

II.3.2 Les contraintes dans le film

Le processus de dépôt par pulvérisation cathodique engendre des contraintes résiduelles au sein du film. L'état total des contraintes du bilame couche/substrat dépend de la contamination du film par les impuretés, de la présence de défauts (lacunes, dislocation, etc.) ainsi que de la différence entre les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat. L'expression des contraintes totales σ_{tot} peut se diviser selon 3 composantes, respectivement les contraintes internes intrinsèques σ_{int} , les contraintes externes σ_{ext} éventuellement appliquées par une charge et les contraintes d'origine thermique σ_{th} dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat. On obtient alors l'équation suivante [47] :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{int} + \sigma_{ext} + \sigma_{th}. \quad (\text{eq. II.38})$$

On peut exprimer les contraintes thermiques σ_{th} à partir des propriétés et des paramètres d'élaboration du matériau, soit :

$$\sigma_{th} = E_f \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \cdot (T_d - T_M), \quad (\text{eq. II.39})$$

E_f étant le module d'Young du film, α_f et α_s les coefficients de dilatation thermique du film et du substrat et T_d et T_M les températures pendant le dépôt et lors de la mesure.

Les contraintes intrinsèques engendrées lors de la croissance du film σ_{int} sont liées exclusivement aux conditions inhérentes au processus de synthèse du film [48, 49].

Les contraintes sont de nature soit extensive, soit compressive comme illustré sur la figure suivante [50].

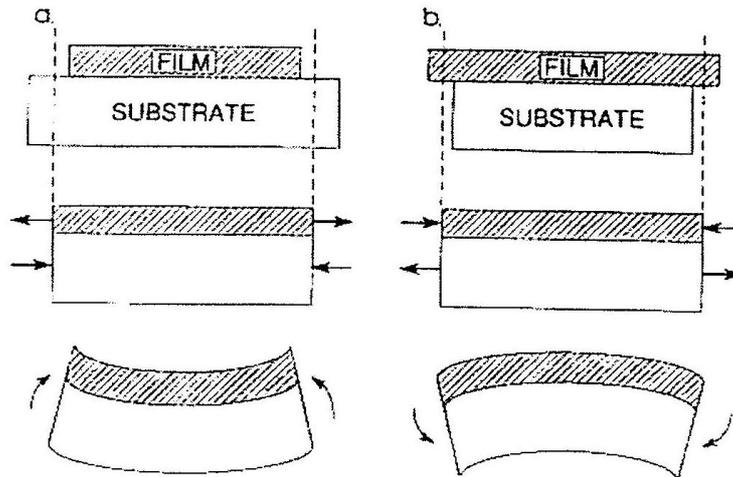


Figure II.10 : Les 2 types de contraintes existant au sein de films : (a) film en tension et (b) film en compression.

À partir de la mesure du rayon de courbure du système film-substrat, on peut remonter à la valeur de la contrainte totale en appliquant le modèle de Stoney [51], modifié afin de s'affranchir des hypothèses simplificatrices de ce modèle.

Pour quantifier les contraintes de manière précise, les ingénieurs de la salle blanche de l'Institut FEMTO-ST nous ont préparé des supports sous forme de poutres encastrées-libres en Si. Chaque support est composé de 6 poutres de 0,5 mm de largeur et de différentes longueurs comprises entre 1 mm et 4 mm. Les déflexions des poutres par rapport à la hauteur d'encastrement sont mesurées avec un microscope optique. Les épaisseurs caractéristiques des poutres de Si sont, quant à elles, déterminées à partir de l'étude en coupe de l'échantillon par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB). Les épaisseurs relevées varient de 10 à 15 μm . Chaque réseau de poutres présente une épaisseur différente. Ceci est en partie dû à la méthode de fabrication des poutres. En effet, celles-ci sont réalisées par attaque chimique, ce qui ne permet pas de maîtriser de manière précise leurs épaisseurs. En conséquence, toutes les épaisseurs de poutres ont été préalablement mesurées, cette information étant nécessaire pour la mise en œuvre du modèle de Stoney modifié.

Pour remonter aux valeurs de contraintes, on a utilisé le modèle de Stoney modifié [52, 53, 54] pour corrélérer les paramètres avec le dimensionnement des poutres de Si et la nature des films. On retrouve ainsi dans la littérature, l'expression de la déflexion δ_m à une distance L de l'encastrement de la poutre, sous la forme :

$$\delta_m = \frac{3(1-\nu)E_s e_s^2 - E_f e_f^2}{E_q e_{eq}^2 E_s e_s + E_f e_f} L^2 \sigma_0, \quad (\text{eq. II.40})$$

avec l'expression des contraintes globales : $\sigma_0 = \frac{\sigma_f e_f + \sigma_s e_s}{e_{eq}} \cong \frac{\sigma_f e_f}{e_s + e_f}$, (eq. II.41)

avec E_s , E_f , e_s , e_f et σ_s , σ_f respectivement les modules d'Young, les épaisseurs et les contraintes du substrat (s) et du film (f). L représente la distance à partir de l'encastrement où est mesurée la déflexion δ_m et ν le coefficient de Poisson considéré comme égal pour les deux matériaux.

Le terme e_{eq} est égal à la somme de e_s et e_f alors que le terme E_{eq} est défini comme :

$$E_{eq} = \frac{E_f^2 e_f^4 + E_s^2 e_s^4 + 2E_s E_f e_s e_f (2e_s^2 + 2e_f^2 + 3e_s e_f)}{(E_s e_s + E_f e_f) e_{eq}^3}. \quad (\text{eq. II.42})$$

En développant au premier ordre l'expression de la déflexion de la poutre (eq. II.40 & eq. II.41), on obtient une expression de l'équation de Stoney modifiée :

$$\sigma_f = \frac{E_s e_s^2 \delta_m}{3(1-\nu) e_f L^2} \left(1 + 4 \underbrace{\frac{E_f e_f}{E_s e_s}}_A + \varepsilon(0) \right). \quad (\text{eq II.43})$$

Notons que cette expression est aussi en accord avec celle établie par Röhl [53]. On remarque que le modèle de Stoney, premier terme de l'équation II.43, introduit une sous-estimation de la contrainte non négligeable puisque le terme A est compris entre 0,13 et 0,25 dans nos expériences.

La mesure et l'interprétation de la forme du film libéré de son substrat permettent de déterminer le gradient de contrainte et son sens, exprimé sous la forme :

$$\frac{\Delta \sigma_f}{\Delta z} = \frac{1}{R} \frac{E_f}{1-\nu_f}, \quad (\text{eq. II.44})$$

avec R le rayon de courbure du film libéré. Nous nous efforcerons bien entendu d'amener ce rayon de courbure à une valeur aussi grande que possible afin d'obtenir des films plans.

II.3.3 Déflexion sous champ magnétique

Dans la perspective de la réalisation d'un micro-actionneur, il est nécessaire de caractériser la réponse magnétique des couches minces. Pour cela, nous avons mis en œuvre une technique permettant de mesurer les déflexions de poutre de bimorphes Si/film sous l'influence d'un champ magnétique. Les déflexions des poutres encastées-libres sont mesurées de manière optique : un faisceau émis par un appareil 2032 RX est focalisé sur l'extrémité de la poutre et le déplacement du faisceau réfléchi est analysé grâce à un capteur MTI 2000 Fonic sensor. Le système est alors positionné de manière précise entre les entrefers d'un électro-aimant BRUCKER B-E 20 alimenté par un générateur BLMP5 90/30 UCM2. Ce dernier permet de faire varier le champ magnétique qui est mesuré par une sonde à effet Hall BELL 6010. Les mesures ont été effectuées en appliquant un champ magnétique parallèlement et perpendiculairement à l'axe long de la poutre, ce qui permet de déterminer l'anisotropie magnétique des couches.

On obtient alors des courbes de déflexion sous champ magnétique du bimorphe Si/Ni₂MnGa. Des tests ont également été réalisés sur des films libérés, dans cet état l'enroulement des films due au gradient de contrainte interne ne nous a pas permis d'obtenir des résultats exploitables. Une approche qualitative a toutefois pu être réalisée en appliquant un champ magnétique grâce à un aimant permanent dont le champ est estimé à 0,2 MA.m⁻¹.

L'expression de la déflexion sous champ magnétique λ_f , exprimée en ppm, est obtenue à partir des déflexions δ_m mesurées en bout de poutre. Pour cela, on utilise la même formulation de l'équation de Stoney modifiée, décrite dans le paragraphe précédent (eq. II.43), en intégrant la contribution du champ magnétique. On obtient alors l'équation suivante :

$$\lambda_f = \frac{1}{3} \frac{E_s}{E_f} \left(\frac{1+\nu_f}{1-\nu_s} \right) \frac{e_s^2 \delta_m}{e_f L^2} \left(1 + 4 \frac{E_f e_f}{E_s e_s} + \varepsilon(0) \right). \quad (\text{eq. II.45})$$

Dans cette équation λ_f est le terme généralisé de la déflexion sous champ magnétique. On notera que le module E_f du film intervient au dénominateur, λ_f est donc très dépendant de cette valeur qui *a priori* est mal connue. Ce modèle a été qualifié par Chernenko [55].

II.3.4 Mesure d'aimantation

Pour tout matériau magnétique, il est intéressant de caractériser la nature de ses propriétés telles que le diamagnétisme, le paramagnétisme, le ferromagnétisme et son anti-ferromagnétisme. La difficulté d'une telle caractérisation sur des couches minces est liée au faible volume de matière accessible ainsi qu'à la taille des grains de matière constituant le film. Pour surmonter ces obstacles, une technique de mesure précise appelée Vibrating Sample Magnetometer (VSM) a été utilisée. Elle permet de mesurer l'aimantation des films sous un champ magnétique variable. À partir des courbes d'aimantation ainsi produites, on peut déterminer le champ coercitif, la susceptibilité ainsi que l'aimantation rémanente spécifique du film.

Pour mesurer l'aimantation, on place l'échantillon soumis à un moment vibratoire par l'intermédiaire d'un transducteur piézoélectrique, dans un électro-aimant. Les détecteurs placés dans le proche environnement de l'échantillon mesurent la variation de son moment magnétique en fonction du champ magnétique appliqué. L'analyse de la déviation du signal induit par le détecteur et de celui du transducteur piézoélectrique conduit à la variation de l'aimantation du matériau.

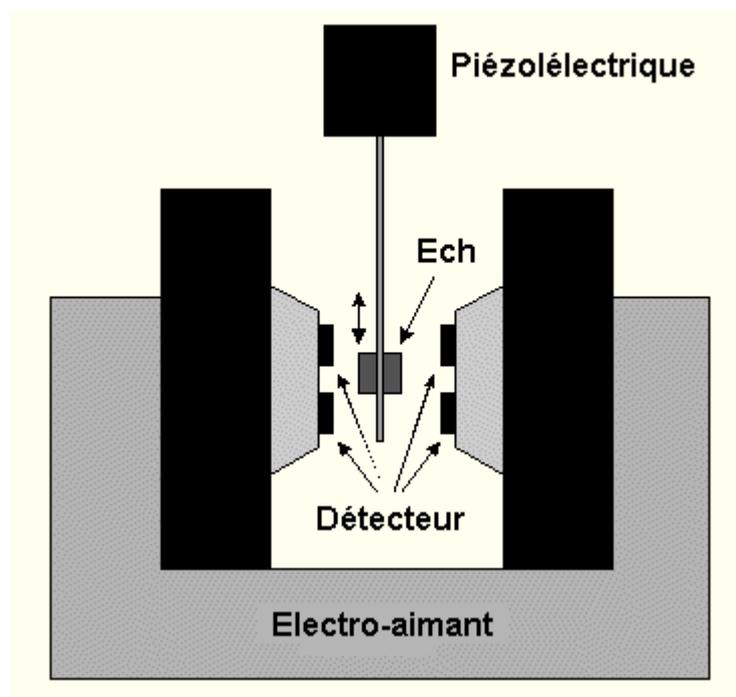


Figure II.11 : Schéma représentant le fonctionnement d'un VSM.

Les mesures effectuées sur nos couches minces ont été réalisées sur un VSM au Laboratoire Louis Néel (INP Grenoble), la gamme de mesure étant comprise entre $-8 T$ et $8 T$. Le comportement sous champ magnétique nous permet de sélectionner les conditions d'élaboration nécessaires à l'obtention de films aux propriétés fonctionnelles. L'appareillage utilisé est équipé d'un contrôle en température permettant de balayer des températures comprises entre $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il permet ainsi d'observer sous champ constant les changements de comportement magnétique en fonction de la température, synonyme dans notre cas de transition de structure.

II.4 Propriétés fonctionnelles des films

II.4.1 Analyse calorimétrique différentielle

Habituellement, l'analyse par calorimétrie différentielle (ou Differential Scanning Calorimetry, DSC) permet de mesurer le flux de chaleur et donne accès aux énergies de transformation. Les grandeurs thermodynamiques obtenues sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et la capacité calorifique qui permettent d'accéder à d'autres valeurs comme l'entropie et l'énergie interne. Dans notre étude, on s'intéressera plus particulièrement à la détermination de la température et de l'énergie de transformation des films.

La méthode DSC est une technique pour laquelle la différence de température entre un échantillon témoin passif et un échantillon actif est mesurée en fonction de la température. On utilise pour ceci des creusets en platine soumis à un même programme de température. On obtient alors une information énergétique qui nous renseigne sur l'influence du milieu environnant avec l'échantillon mais aussi sur ses transformations structurales internes. Un dispositif à thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons. En l'absence de réaction ou de transformation, un faible écart de température ($< 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$) et régulier constitue la ligne de base de la mesure. Lorsqu'une transformation de l'échantillon actif intervient, elle met en jeu une certaine quantité d'énergie et sa température s'écarte alors de celle du témoin. La température différentielle est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps. La température de l'échantillon est enregistrée simultanément ce qui permet, par exemple, de remonter à la température de transformation du phénomène.

Ce type de mesure est difficile à mettre en œuvre sur des couches minces et nécessite des précautions particulières lors de sa préparation compte tenu des faibles variations d'énergie que peuvent produire des masses de l'ordre du *mg*. Afin de mesurer les propriétés propres à la couche et annihiler tout processus de diffusion entre le Si et l'alliage de Ni_2MnGa , les films ont été libérés du substrat. En effet, l'étude des diagrammes de phase nous permet d'observer la possibilité de formation d'amalgame Ni-Si. Les films sont ensuite introduits dans des creusets en Pt de $150 \mu\text{L}$ afin de pouvoir travailler à très haute température. Ces creusets sont préalablement chauffés à une température de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pour détruire toutes les

impuretés. Des cycles sont répétés jusqu'à l'obtention d'une ligne de base avec le moins d'artefacts possible.

L'appareil utilisé est un Mettler Toledo DSC 821. Les mesures ont été réalisées sous balayage d'argon à 60 mL/min pour éviter tout phénomène d'oxydation. L'interprétation des résultats a été réalisée par le logiciel STAR qui nous permet de corriger le signal en fonction de la nature du creuset et du gaz de balayage. À partir des courbes de DSC, nous avons pu déterminer la température de transformation martensitique, la durée et la température de recuit nécessaire à l'obtention d'un alliage de Ni₂MnGa aux propriétés thermo-magneto-mécaniques conformes à nos attentes.

II.4.2 Analyse par thermogravimétrie sous champ magnétique

La plupart des phénomènes physiques, chimiques ou physico-chimiques se caractérisent par des variations de masse des échantillons réactifs lorsque ceux-ci sont soumis à des conditions d'environnement diverses, telles qu'un changement de température, un changement de température, etc. La thermogravimétrie est fondée sur un pesage de la masse de l'échantillon. La thermo-balance permet de porter l'échantillon à des températures définies tout en enregistrant les variations de masse en fonction du temps. On dispose alors de 3 variables : la masse, le temps et la température. Habituellement, on trace les courbes soit à température constante, soit en faisant varier la température linéairement en fonction du temps. Dans le cadre de notre étude, nous avons soumis le creuset échantillon à un champ magnétique permanent positionné en dessous de la nacelle. Le film ferromagnétique est ainsi attiré par l'aimant et possède donc un poids donné. Lorsque la température dépasse la température de Curie propre à la couche, le film n'est plus attiré par l'aimant et voit donc son poids diminuer. L'analyse de la courbe de variation de poids en fonction de la température nous permet de remonter à la température de Curie de l'échantillon.

Les mesures ont été réalisées grâce à un appareil de thermogravimétrie TA instrument TGA Q50. Pour cela, des couches ont été libérées de leur substrat afin de mesurer la température de Curie intrinsèque au matériau. Dans le chapitre V, nous discuterons de façon plus détaillée de l'influence des contraintes mécaniques induites par le substrat sur les températures remarquables.

Conclusion

Dans ce second chapitre, les techniques d'élaboration mises en œuvre au cours de cette étude ont été présentées. Nous avons introduit les outils technologiques de réalisation des couches minces en insistant sur l'impact des paramètres de dépôt sur les qualités et propriétés des films. Il en ressort que l'élaboration de ce type de matériau passe par la maîtrise de paramètres comme l'ionisation du gaz plasmagène ou les traitements thermiques qui affectent directement la nature du film. Nous avons donc été en mesure de choisir des modes et conditions de dépôt permettant de favoriser au maximum l'obtention de couches conformes à nos attentes en termes de morphologie et de comportement thermo-magnéto-mécanique. Dans cette perspective, l'emploi d'une décharge RF a été choisi afin de pulvériser le matériau cible. Des limitations en termes de pression et puissance de travail ont été introduites et la maîtrise de l'influence des traitements thermiques se révèle être un paramètre clef de l'étude.

Nous avons également montré l'existence d'un panel complet de méthodes de caractérisation nécessaires à la qualification de nos couches. Compte tenu du nombre de paramètres à caractériser, nous avons dû recourir à des techniques faisant intervenir des principes physiques très différents, certains relevant de la physique quantique et d'autres plus conformes aux pratiques courantes de la thermodynamique. Il ressort de ce passage en revue que certains moyens d'analyses actuels, tels que décrit dans l'état de l'art, ne nous permettent pas de caractériser les films au niveau de précision que nous recherchions. La mise en œuvre de nouveaux moyens d'analyse fut un enjeu particulier tout au long de la thèse qui nous a poussé à diversifier les méthodes, à les corréler et à les recouper pour parfaire notre connaissance des propriétés de nos films.