

LISTE DES SYMBOLES

λ	: longueur d'onde monochromatique
n	: ordre de diffraction
d_{hkl}	: distance inter réticulaire des plans du réseau cristallin
h, k, l	: les indices de Miller
θ	: angle de diffraction
F	: force de Lorentz
\bar{E}	: champ électrique
\bar{B}	: champ magnétique
$R_{p0.2}$: limite apparente d'élasticité
R_m	: la résistance limite à la traction
$A \%$: l'allongement relatif
E	: module de Young
y_{bi}	: l'intensité du fond continu à i pas de mesure
s	: le facteur d'échelle
M_k	: le facteur de multiplicité de la $K^{i\text{ème}}$ réflexion
L_{p_k}	: le facteur de Lorentz-polarisation
P_k	: le facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle
A	: le facteur d'absorption
F_k	: le facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique)
Ω_{ik}	: la fonction de profile expérimental décrivant les pics
e	: l'épaisseur de l'échantillon
ρ	: la résistivité du matériau
U_H	: tension de Hall
M_s	: l'aimantation à saturation
$(H_c$: le champ coercitif
M_r	: l'aimantation rémanente

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I. 1.	Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces.....	p.9
Figure I. 2.	Effet de la température du substrat sur l'épaisseur dans différents procédés.....	p.11
Figure I. 3.	Principe d'un procédé de dépôts CVD thermique.....	p.13
Figure I. 4.	Schéma du dispositif cathodique diode.....	p.16
Figure I. 5.	Schéma du dispositif cathodique triode.....	p.17
Figure I. 6.	Le principe fondamental des aimants de la pulvérisation magnétron.....	p.17
Figure I. 7.	Schéma du dispositif de pulvérisation cathodique magnétron.....	p.18
Figure I. 8.	Evolution de la microstructure de revêtements déposés par pulvérisation en fonction de la teneur en éléments dans l'alliage Al-Mn.....	p.21
Figure I. 9.	La maille cristalline de type- $L1_0$ de la phase métastable τ -AlMn.....	p.23
Figure I.10.	Comportement anodique d'alliages d'aluminium évalués en milieu KCl 0,1M.....	p.24
Figure I.11.	Diagramme de phase Al-Mn optimisé par [63].....	p.27
Figure I.12.	Partie du diagramme binaire Al-Mn optimisé par [63] et comparé aux résultats expérimentaux [64-67].....	p.27
Figure I.13.	Les phases obtenues dans les alliages Al-Mn élaborés par électrodéposition.....	p.34

Chapitre II

Figure II. 1.	Photographie de l'installation de pulvérisation : a) Vue externe et b) vue en coupe du l'enceinte du réacteur.....	p.48
Figure II. 2.	Schéma d'un dispositif magnétron.....	p.49
Figure II. 3.	Dépôt Al-Mn après déposition sur lame de verre.....	p.50
Figure II. 4.	Photo montrant des échantillons Al-Mn introduits dans un tube de quartz.....	p.51
Figure II. 5.	Four de traitement thermique électrique type Thermolyne 6000.....	p.51

Figure II. 6.	Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB Quanta 200 ESEM/FEG, Philips) (LREMPS-UTBM).....	p.53
Figure II. 7.	Micrographie par microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transversale d'une couche mince d'alliages binaire Al-Mn à 26 at.% Mn sur substrat en acier 35CD4.....	p.54
Figure II. 8.	Micrographie par microscopie électronique à balayage (MEB) en surface d'une couche mince d'alliage binaire Al-Mn à 26 at.% Mn.....	p.54
Figure II. 9.	Spectres EDX (avec : (1) = 10.33, (2) = 17,52, (3) = 31.71, (4) = 25,98 et (5) = 40.94 at. % Mn).....	p.56
Figure II.10.	Illustration de la loi de Bragg.....	p.59
Figure II.11.	Principe du dispositif de diffraction à incidence rasante.....	p.60
Figure II. 12.	Spectres des rayons X des dépôts bruts d'élaboration Al-Mn.....	p.64
Figure II. 13.	Spectres des rayons X des dépôts Al-Mn traités thermiquement à 500°C/1h.....	p.65
Figure II.14.	Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 10 at.% Mn.....	p.67
Figure II.15.	Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 18 at.% Mn.....	p.67
Figure II. 16.	Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 26 at.% Mn.....	p.68
Figure II. 17.	Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 32 at.% Mn.....	p.68
Figure II. 18.	Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 41 at.% Mn.....	p.69
Figure II. 19.	Evolution de la taille moyenne des cristallites de la phase Al ₁₁ Mn ₄ dans les dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.....	p.71
Figure II. 20.	Evolution des microcontraintes et des proportions relatives de la phase Al ₁₁ Mn ₄ dans les dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.....	p.72
Figure II. 21.	Mesures du courant et de la tension avec la configuration Van der Pauw de la résistivité.....	p.75
Figure II. 22.	Effet Hall.....	p.76
Figure II. 23.	Variation de la conductivité électrique des dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.....	p.78

Figure II. 24.	Variation de la concentration en porteurs de charge des dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.....	p.79
Figure II. 25.	Variation de la mobilité des charges électriques des dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.....	p.79
Figure II. 26.	Grandeurs magnétiques caractéristiques déterminées à partir du cycle hystérésis d'un échantillon.....	p.82
Figure II. 27.	Un magnétomètre à échantillon vibrant : a) Schéma de fonctionnement d'un VSM [31] et b) Photographie de l'appareil (DPEM- CRTI).....	p.83
Figure II. 28.	Courbe d'hystérésis obtenue pour les dépôts à 41at % Mn après traitement thermique.....	p.84
Figure II. 29.	Diagramme d'équilibre binaire Al-Mn.....	p.86

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I. 1	L'ensemble des phases stables dans le système Al-Mn.....	p.28
Tableau I. 2	Phases observées dans les films minces Al-Mn (S/N et C/N) durant un traitement thermique.....	p.33

Chapitre II

Tableau II. 1	Compositions des couches d' $Al_{1-x}Mn_x$ déterminées par EDS pour différents dépôts obtenus.....	p.55
Tableau II. 2	Paramètres microstructuraux moyens obtenus par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X des films Al-Mn	p.70
Tableau II. 3	Différents résultats obtenus par mesure VSM du film $Al_{59}Mn_{41}$	p.84

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Revue bibliographique	4
I. Introduction.....	5
II. Définition de couche mince.....	5
II.1. Types de couches minces	6
III. Propriétés des couches minces	6
IV. Domaines d'applications	7
V. Etapes pour déposer une couche mince.....	8
IV.1. Source.....	8
IV.2. Transport.....	8
IV.3. Condensation	9
IV.3. Analyse	9
VI. Méthodes de dépôts des revêtements et de couches minces métalliques.....	9
VI.1. Déposition chimique et physique en phase vapeur	11
VI.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD	11
i. CVD thermique	12
ii. Dépôt assisté plasma (PECVD).....	13
iii. Dépôt CVD à radiation laser (LCVD).....	13
iv. Dépôt à basse pression (LPCVD)	14
VI.1.2. Dépôts physique en phase vapeur	14
i. L'évaporation.....	14
ii. Pulvérisation par bombardement ionique	14
iii. Pulvérisation cathodique	15
iv. Pulvérisation diode	15
v. Pulvérisation triode	16
vi. Pulvérisation magnétron	17
VII. Revue bibliographique sur le système étudié: les revêtements à base d'aluminium	19
VII.1.Généralités sur l'aluminium et ses alliages à l'état massif	19
VII.2. Les alliages d'aluminium en couche mince	20
VII.2.1. Propriétés structurales	20

i. Revêtements élaborés par PVD.....	20
VII.2.2. Propriétés mécaniques	21
VII.2.3. Propriétés électriques	22
VII.2.4. Propriétés magnétiques	22
VII.2.5. Propriétés électrochimiques.....	23
VII.3. Les couches minces d'alliages binaires Al- Mn	24
VII.3.1. Le système Al-Mn massif	25
VII.3.2. Le diagramme d'équilibre Al-Mn.....	25
i. Les intermétalliques (Al, Mn)	28
ii. Les phases métastables (Al, Mn)	28
VII.3.3. Le système Al-Mn en couche mince.....	29
VII.4. Formation de phases métastables dans les couches minces Al-Mn	30
VII.4.1. Effet des paramètres d'élaboration sur la formation des phases métastables Al-Mn	30
VII.5. Le retour à l'équilibre des phases métastables.....	32
VII.5.1. Le retour à l'équilibre des phases métastables du système binaire Al-Mn	32
VII.5.2. Le retour à l'équilibre des phases métastables du système ternaire Al-Mn -X	35
VIII. Conclusion	36
Objectif du travail.....	36
Références chapitre I	37
Chapitre 2: Elaboration des couches minces, méthodes de caractérisation employées et résultats	44
I. Introduction.....	45
Partie I : Elaboration des couches minces Al_{1-x}-Mn_x	47
I.1. Introduction.....	47
I.2. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron	47
I. 2.1. Présentation du dispositif expérimental	47
I.2.2. Conditions de synthèse	49
I.3. Traitement thermique des échantillons	50
I.3.1. Recuit isotherme	50
I.4. Conclusion	51
Partie II: Caractérisations morphologique et chimique des couches minces Al_{1-x}-Mn_x brutes d'élaboration	52
II.1. Introduction.....	52
II.2. Techniques de caractérisation : Microscopie électronique à Balayage (MEB)	52

II.3. Résultats et discussion	53
II.4. Composition chimique: analyse par Spectroscopie dispersive en énergie (EDS).....	54
II.5. Résultats et discussion	55
II.5. Conclusion	57
Partie III : Caractérisation microstructurale des couches minces $Al_{1-x}Mn_x$	58
III.1. Introduction.....	58
III.2. Technique de caractérisation : Diffraction des Rayons X (DRX).....	58
III.2.1. La diffraction des rayons X à incidence rasante	60
III.3. Méthode de fitting : Méthode de Rietveld.....	61
III.3.1. Choix du programme	62
III.4. Résultats et discussion	62
III.4.1. Affinement de la structure : la méthode de Rietveld.....	66
III.4.2. Paramètres microstructuraux	70
i. Taille moyenne des cristallites.....	70
ii. Microcontraintes et proportions relatives des phases.....	71
III.5. Conclusion	72
Partie IV : Caractérisation électrique des couches minces $Al_{1-x}Mn_x$	74
IV.1 Introduction	74
IV.2 Technique de caractérisation : Mesure de l'effet Hall.....	74
IV.2.1. Technique de Van-der-Pauw.....	74
IV.2.2. Technique de mesures Hall.....	76
IV.3. Résultats et discussion	77
IV.4. Conclusion.....	80
Partie V : Caractérisation magnétique des couches minces $Al_{1-x}Mn_x$	81
V.1. Introduction	81
V.2. Technique de caractérisation : Magnétomètre à échantillon vibrant (VSM)	81
V.3. Résultats et discussion	83
V.4. Conclusion	
Références chapitre II.....	98
Conclusion générale	102

Introduction générale

Introduction générale

En raison du développement de l'industrie, le souci économique d'accéder à des quantités de matière ou à des coûts pertinents a excité le développement des technologies permettant de produire des matériaux microcristallins et nanocristallins par plusieurs méthodes d'élaboration. C'est en cela que les processus de dépôts en phase vapeur, mettant en jeu des méthodes physiques ou chimiques (PVD ou CVD), sont actuellement employés pour produire des couches minces (ou des films) métalliques pour des industries de construction mécanique et électronique.

L'aluminium et ses alliages avec leur faible densité et leur facilité d'utilisation occupent une place significative dans l'industrie automobile, l'aéronautique, l'électronique ainsi que l'agro-alimentaire. Néanmoins, l'élaboration de certains alliages par des processus à des températures relativement basses peut engendrer la formation de structures métastables.

Dans ce contexte, une grande variété de phases stables et métastables, qui comprennent des solutions solides, phases intermétalliques, phases quasi-cristallines icosaédriques et décagonales, ainsi que des structures amorphes ont été obtenues dans les alliages Al-Mn préparés par divers méthodes. On cite entre autre, la pulvérisation (sputtering), le dépôt assisté par canon à ions (ion-beam mixing), l'électrodéposition et autres techniques. Plusieurs études montrent que ces alliages présentent des caractéristiques structurales et physiques tout à fait particulières.

Dans le cadre de cette thèse, deux principaux objectifs ont été suivis. D'une part, l'étude multi-échelles (structurale, microstructurale et physico-chimique) des systèmes binaires Al-Mn élaborés par pulvérisation cathodique magnétron (PVD) en fonction de leur teneur en manganèse. D'autre part, l'étude du retour à l'équilibre thermodynamique de ces couches minces et leur stabilité par un poste traitement thermique, de façon à mieux comprendre leur comportement en service à des températures plus au moins élevées.

En plus d'une introduction et d'une conclusion générale, ce manuscrit est scindé en deux chapitres :

Le premier chapitre englobe une étude bibliographique assez générale sur l'alliage binaire Al-Mn. Après un bref rappel de quelques notions sur les couches minces et leurs techniques de dépôt, nous avons présenté et discuté les différents paramètres qui interviennent dans la formation des phases métastables. Enfin, nous avons établi un état de l'art sur les méthodes appliquées pour réaliser le retour à l'état d'équilibre thermodynamique dans les alliages à base d'aluminium. Les différentes problématiques abordées dans cette étude ont été introduites.

Le deuxième chapitre est divisé en cinq parties. La première partie est consacrée à la présentation de la technique de synthèse "co-pulvérisation cathodique magnétron", des conditions expérimentales et de l'installation d'élaboration des films minces $Al_{1-x}-Mn_x$. Les parties suivantes sont consacrées aux différentes techniques expérimentales qui sont utilisées pour caractériser les couches minces Al-Mn d'un point de vue cristallographique, morphologique, électrique et magnétique. Nous avons abordé l'étude de l'effet de l'incorporation du manganèse ensuite l'étude de l'influence du recuit thermique sur les propriétés intrinsèques des revêtements Al-Mn, ainsi nous nous sommes proposés d'interpréter les résultats obtenus. Les conclusions partielles permettent de retrouver une synthèse des résultats marquants de ce travail.

Chapitre I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Revue bibliographique

I. Introduction

Depuis la fin du 20^{ème} siècle le développement de l'industrie moderne a favorisé l'exploitation des technologies basées sur les propriétés spécifiques des couches minces. Un progrès qui a permis la mise en évidence de nouveaux phénomènes liés à la miniaturisation où le développement de nouveaux matériaux dont la réalisation ne pourrait se faire sans cette technologie. Les couches minces sont une des technologies de l'avenir pour plusieurs domaines surtout en micro et nanoélectronique. Leurs avantages sont entre autres un coût de fabrication moindre et des possibilités de dépôt sur différents types de substrat (rigide, flexible...). Le principal objectif pour lequel sont développées les couches minces est leurs conférer des propriétés fonctionnelles que le substrat ne peut pas posséder.

Pour cela nous porterons, dans ce chapitre, un grand intérêt aux couches minces (leurs définitions, domaines d'application, mécanismes de croissance et les techniques de dépôt...), afin d'apporter une contribution pour comprendre les phénomènes d'élaboration de couches et leurs caractérisations microstructurales.

II. Définition de couche mince

Une couche mince (*thin film*), d'un matériau donné, est un revêtement dont l'une des dimensions qu'on appelle l'épaisseur a été fortement réduite et que l'on exprimera habituellement en nanomètres (nm) ou en angströms (Å) [1].

La structure des films déposés peut être mono ou multicouches avec des épaisseurs pouvant varier d'un plan atomique (quelques Angströms) à plusieurs centaines de micromètres. La très faible distance entre les deux surfaces-limites, explique les modifications apportées de la majorité des propriétés physiques de ces revêtements. Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent des propriétés physico-chimiques qui diffèrent en de nombreux points de celles des matériaux massifs [2, 3].

II.1. Types de couches minces

Les couches minces peuvent être classées en fonction de la taille des espèces qui les constituent, mais aussi selon le nombre de couches (monocouche ou multicouches), selon le nombre de composés ou de phases (multi-phases), selon la composition des phases et selon que les composés sont uniformes ou non.

Dans ce qui suit, nous présenterons les définitions et les classifications utilisées pour les couches minces en fonction de la taille des espèces.

On distingue trois types de dépôts :

i) Dépôts massifs : sont constitués par des particules d'une taille supérieure à cent micromètres. Ils se caractérisent par une grande quantité de matière déposée en une seule fois. Leurs applications bien connues sont la peinture, l'impression, la projection thermique ou le soudage [4].

ii) Dépôts granulaires : sont constitués par des espèces dont les dimensions varient entre quelques dizaines et une centaine de micromètres [4]. L'industrie concernée par ce type de dépôts est l'aéronautique ainsi que l'industrie automobile.

iii) Dépôts atomistiques : sont les films minces dont l'épaisseur est inférieure à 10 μ m. Ils sont constitués par des molécules, des atomes ou des ions où leur source est un matériau appelé cible qui peut être un solide, un liquide ou un gaz. La cible peut prendre la configuration d'une poudre, un fil ou un barreau, c'est sa composition chimique et la distribution interne des éléments qui déterminent et influencent la composition du dépôt [4]. Ces dépôts sont essentiellement employés dans l'industrie électronique, mécanique et les domaines esthétiques. Leurs propriétés sont influencées par les propriétés physico-chimiques du matériau de dépôt, mais aussi par d'autres conditions technologiques et d'exploitation [5].

III. Propriétés des couches minces

L'étude des matériaux à l'état massif néglige le rôle des limites pendant l'analyse des propriétés physiques, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux très faibles distances entre les deux surfaces limites qui sont prépondérants de la majorité des propriétés physiques. Pour un matériau donné, plus l'épaisseur est faible, plus cet effet de bi-dimensionnalité est exacerbé. Inversement, lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépasse

un certain seuil, l'effet de l'épaisseur devient minime et le matériau retrouve les propriétés bien connues du matériau massif [2, 3].

La seconde caractéristique essentielle d'une couche mince est que, quelle que soit la procédure utilisée pour sa fabrication, elle est toujours solidaire d'un support sur lequel elle est déposée. En conséquence, le support influence très fortement les propriétés structurales et morphologiques de la couche qui y est déposée [6].

Par ailleurs, les propriétés spécifiques des films minces nanométriques sont multiples : physiques, magnétiques, mécaniques, optiques, électriques, chimiques, thermiques et tribologiques. Ces propriétés spécifiques découlent notamment de deux caractéristiques des nano-objets, conséquences de leur très faible taille : la quasi-absence de défauts et le fort rapport entre les dimensions de surface et de volume.

Les propriétés physiques originales des couches minces sont différentes par rapport aux matériaux massifs. Les propriétés des couches minces vont dépendre notamment de deux caractéristiques essentielles liées aux conditions de dépôt : la microstructure et les contraintes mécaniques. Ainsi, le changement des propriétés magnétiques d'une couche mince par rapport au matériau massif est lié à la forme, à la taille des grains, à la présence de joints, à leur composition, à la distribution des cations mais aussi aux contraintes. Les champs coercitifs peuvent en effet être plus forts à cause du phénomène de magnétostriction lié à la présence d'un état contraint. D'autre part, les propriétés électriques sont liées majoritairement à la densité de la couche et aux caractéristiques des zones inter-granulaires. Plus le revêtement est poreux plus la résistivité aura tendance à être élevée [7].

IV. Domaines d'applications :

La technologie des couches minces a connu un développement accéléré de leurs applications, une évolution qui provient essentiellement du :

- besoin de la miniaturisation des dispositifs ;
- l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques ;
- la simplicité des technologies mise en œuvre pour leur réalisation (élaboration facile, peu coûteuse).

Ainsi, le but d'innover et de créer de nouveaux matériaux présentant de meilleures propriétés, explique la variété de la nature des matériaux produits en couches minces qui ne fait que se multiplier : isolants, semi-conducteurs, carbures, polymères, supraconducteurs,

leurs applications s'étendant sur plusieurs disciplines : microélectronique, optique, mécanique, chimie, biomédical... [8]. Aujourd'hui, les couches minces sont utilisées dans de nombreux domaines tels que [9, 10]:

- **optique** : filtres optiques, guides optiques, revêtements réflecteurs, couches antireflets, photo-détection ...
- **électronique** : conductivité, contacts, composants solides actifs et passifs, isolants, supraconducteurs, interconnexions...
- **magnétique** : enregistrement magnétique (stockage de grande densité), dispositifs de sécurité, capteurs (comme les capteurs de flux de chaleur, les capteurs de radiation, les capteurs de pression, les capteurs de puissance électrique, les thermocouples ...
- **mécanique** : revêtements-tribologiques...
- **chimique** : résistance à la corrosion, revêtements catalytiques, couches protectrices, capteurs chimiques ...;
- **décorative** : La décoration, la bijouterie (montres, lunettes, bijoux...) et la coutellerie ont été séduites par ces nouveaux matériaux et plus récemment *Balzars*® a ainsi réalisé des bracelets et des boîtiers de montres recouverts de nitrure de titane : aussi beaux que de l'or, mais moins chers et beaucoup plus résistants aux rayures ! *Innovatique*® a également revêtu des lames de couteau pour *Téfal*® avec du carbure de tungstène dopé au carbone [11].

V. Étapes pour déposer une couche mince

Dans la réalisation d'une couche quelque soit le procédé de déposition, on peut distinguer les quatre étapes suivantes:

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme de paquets d'atomes ou de molécules : clusters (groupes d'atomes ou de molécules),
- le transport de ces espèces de la source vers le substrat,
- la condensation sur le substrat et la croissance de la couche,
- l'analyse et le contrôle du revêtement obtenu.

Ces principales étapes de la fabrication de couches minces sont décrites brièvement dans la *figure I.1.*

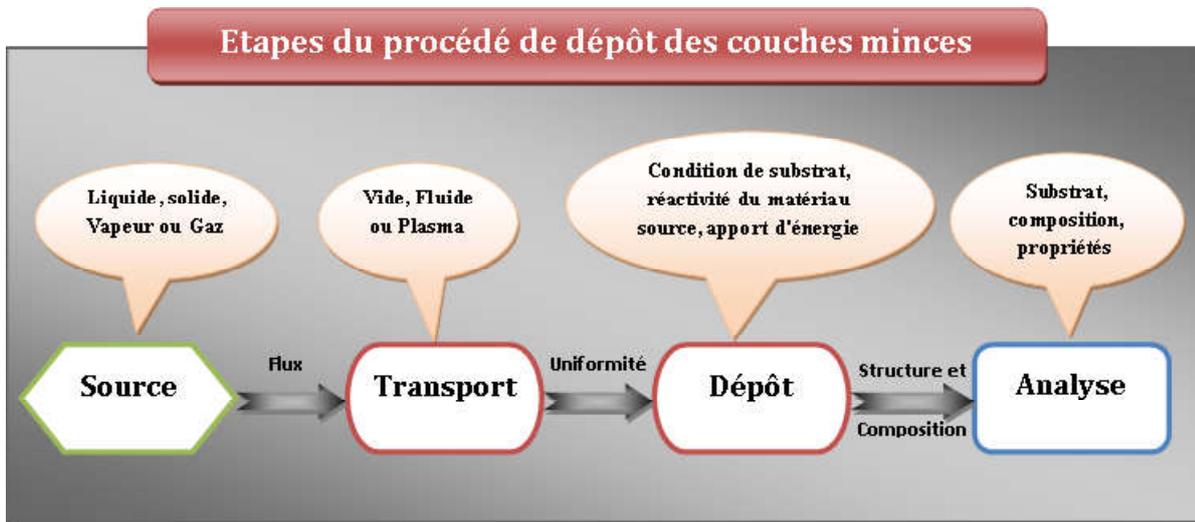


Figure I. 1. Diagramme des étapes du procédé de déposition des couches minces [12].

V.1. Source : C'est le matériau à déposer. Il peut être un solide, un liquide, une vapeur ou un gaz. La nature de la source impose le moyen de transport de la matière à déposer vers le substrat, si le matériau est solide son transport s'effectue par vaporisation. Ce qui peut être réalisé par évaporation thermique, par canon à électrons, par ablation laser ou par des ions positifs "pulvérisation". L'ensemble de ces méthodes est classé sous le nom de dépôt physique en phase vapeur PVD.

Dans d'autres cas, le matériau de base est sous forme d'un gaz ou d'un liquide ayant une pression de vapeur suffisante pour qu'il soit transporté à des températures modérées. Les procédés qui utilisent, comme matériau de base, les gaz, les liquides évaporés ou solides évaporés par voie chimique sont connus sous le nom de dépôts chimiques en phase vapeur, CVD [13].

V.2. Transport : Dans l'étape de transport, l'uniformité du flux des espèces qui arrivent sur la surface du substrat est un élément important, plusieurs facteurs peuvent affecter cette uniformité et dépendent du milieu dans lequel s'effectue le transport, un vide poussé ou un fluide (principalement des gaz).

Dans le cas d'un vide poussé, les espèces en vapeur métallique provenant de la source et allant vers le substrat, traversent le milieu selon des lignes droites, tandis que dans un

milieu fluide elles subissent plusieurs collisions au cours de leurs transports. En conséquence, dans le vide, l'uniformité du flux qui arrive sur le substrat est déterminée par la géométrie du réacteur, tandis que dans un fluide il est déterminé par le débit du gaz et par la diffusion des molécules de la source dans les autres gaz présents.

D'autres procédés de dépôt des couches minces utilisent un milieu plasma. La grande quantité d'énergie contenue dans ce milieu permet, à faible température, l'activation de la formation des couches. La pression de travail d'un plasma peut être celle d'un fluide [13].

V.3. Condensation (Dépôt) : La troisième étape dans les procédés d'élaboration des films minces est la condensation du film sur la surface du substrat. Cette phase passe par les étapes de nucléation et de coalescence.

Plusieurs paramètres gèrent le comportement de déposition tels que : les facteurs source, le transport et aussi les principales conditions de la surface du substrat (la rugosité, le niveau de contamination, le potentiel chimique avec le matériau qui arrive, la réactivité du matériau arrivant sur cette surface, le coefficient de collage ou l'adhérence, l'énergie incidente sur la surface ainsi que la température de substrat) [13].

V.4. Analyse : La dernière étape dans le processus de fabrication est la nécessité de l'analyse du film obtenu. Le premier niveau de contrôle du matériau consiste à effectuer des mesures directes de ses propriétés importantes. Si les résultats de l'analyse sont insuffisants, il est indispensable de recourir à des expériences particulières qui permettent de lever les éventuelles ambiguïtés d'un processus donné [13].

VI. Méthodes de dépôts des revêtements et des couches minces métalliques

Elaborer une couche mince signifie déposer un matériau sur un substrat ou sur une autre couche, pour en changer les propriétés de surface. Les applications de ces dépôts concernent essentiellement la protection contre l'usure et la corrosion, la décoration ou la réalisation de dépôts à propriétés physiques spécifiques (électriques, magnétiques, thermiques,...) [14].

Parmi les techniques les plus utilisées nous pouvons citer : l'électrodéposition, l'immersion dans un bain de métal en fusion, les dépôts physiques ou les dépôts chimiques en phase vapeur et la projection thermique.

Le choix de la technique et des paramètres d'élaboration employés est primordial pour un traitement efficace. La *figure I.2* montre l'effet de la température du substrat sur l'épaisseur dans différents procédés.

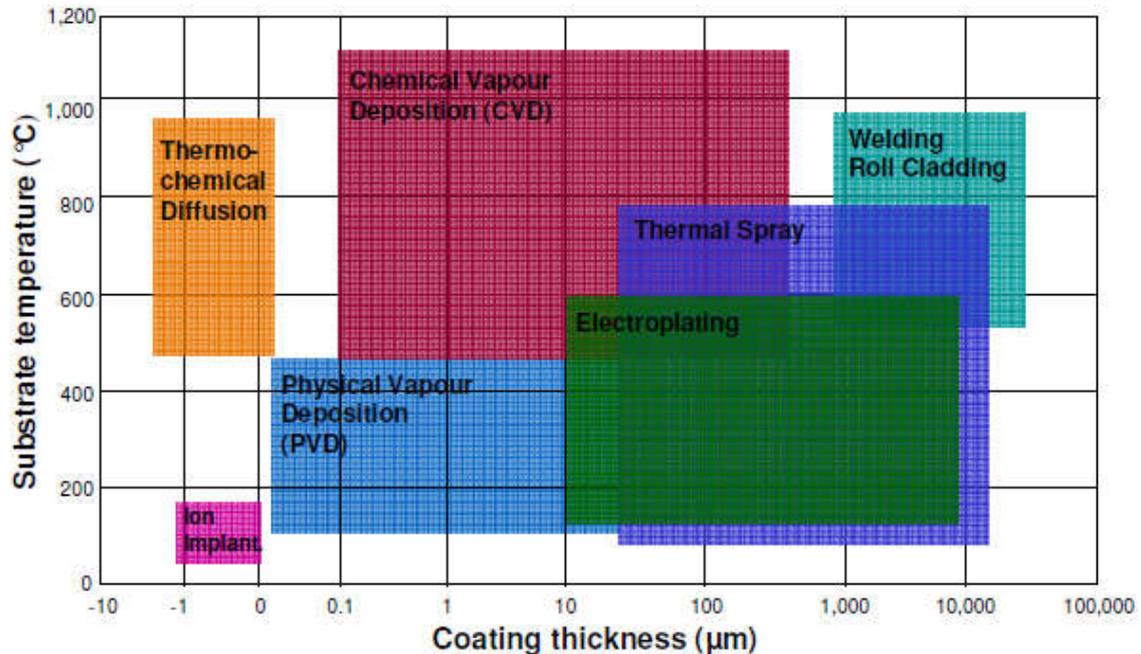


Figure I. 2. Effet de la température du substrat sur l'épaisseur dans différents procédés [15].

VI.1. Dépôt chimique et physique en phase vapeur

La réalisation des couches minces repose sur un certain nombre de variétés de techniques sous vide, classées en deux grandes familles en fonction du processus qui est utilisé : chimiques ou physiques :

- Les méthodes physiques : les procédés de dépôts PVD regroupent principalement l'évaporation et la pulvérisation cathodique sous toutes formes ;
- Les méthodes chimiques : les techniques de dépôt en phase vapeur chimique (CVD : Chemical Vapor Deposition).

VI.1.1. Dépôt chimique en phase vapeur CVD

Le dépôt chimique en phase vapeur est une technique reposant sur le dépôt d'espèces gazeuses actives sur une surface. Cette activation se fait en apportant de l'énergie à un mélange gazeux dans une enceinte à une pression réduite, soit par apport de chaleur (CVD thermique « classique ») soit à l'aide d'un plasma (CVD assistée par plasma, PECVD ou PACVD). Les radicaux activés réagissent en phase gazeuse et/ou en surface pour créer de

nouvelles espèces qui participent à la croissance du film en se condensant à la surface. Des réactions de désorption ont également lieu, soit par activation thermique (chauffage du substrat), soit assisté par des phénomènes de gravure chimique ou physique. La croissance du film résulte de cet équilibre entre absorption et désorption [16].

Les procédés CVD peuvent être classés de la façon suivante :

- CVD thermique ;
- CVD assisté par plasma (PACVD) ;
- CVD assisté par laser (LECVD) ;
- MOCVD à partir de précurseurs organométalliques.

i) CVD thermique: Le CVD thermique est le plus important des procédés industriels de dépôts chimiques en phase vapeur. Le principe de cette technique (*figure I.3*) est basé sur l'injection des gaz réactifs et un gaz porteur dans un réacteur. Les gaz arrivent vers la zone de haute température dans laquelle une réaction a lieu. Les molécules du produit désiré de la réaction traversent la couche limite du gaz près du substrat. Il est très important que la nucléation soit hétérogène, c'est-à-dire quelle ait lieu à la surface du substrat. Il faut éviter une réaction homogène qui donne un produit qui n'adhère pas au substrat. Les molécules sont synthétisées par la surface et diffusent vers un site de nucléation en formant le revêtement. Le produit volatil de la réaction diffuse vers la sortie du réacteur [4].

Ainsi, pour le procédé thermique, plusieurs moyens peuvent être employés pour chauffer la pièce à revêtir :

- Chauffage par effet Joule provoqué ;
- Chauffage par radiation thermique ;
- Chauffage par induction haute fréquence.

La théorie de la CVD thermique est basée sur la thermodynamique des réactions chimiques qui permettent d'établir l'équilibre des phases en fonction de la température, la pression et la composition des gaz [4].

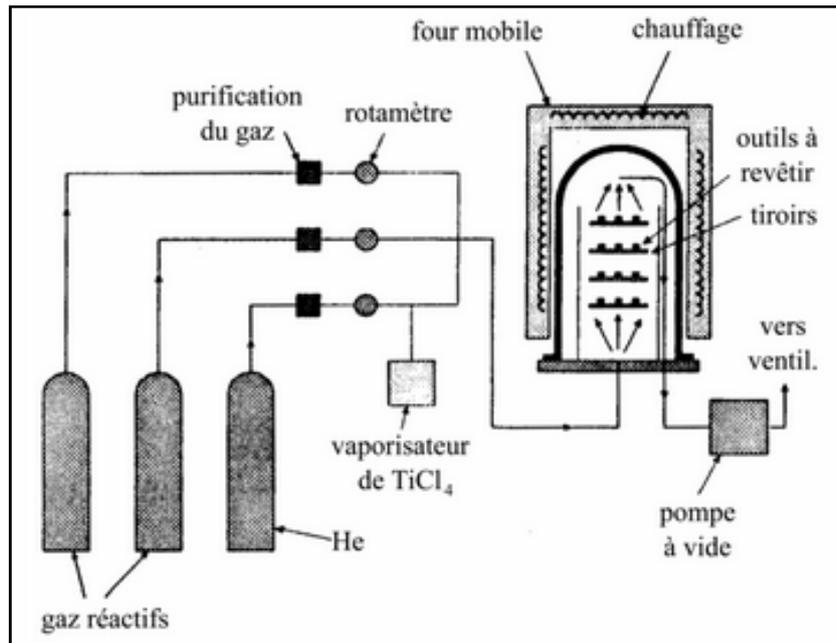


Figure I. 3. Principe d'un procédé de dépôts CVD thermique [4].

ii) Dépôt assisté plasma (PECVD) : La réaction chimique peut être activée à l'aide d'un plasma. Cette méthode s'appelle "CVD plasma" ou PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Ce dépôt est donc fondé sur la création d'espèces ou d'éléments à déposer à basse température grâce à l'apport d'énergie sous forme électromagnétique (source radiofréquence en général). Cette technique évite donc des passages à haute température qui peuvent entraîner une redistribution des dopants par exemple. Toutefois, afin d'améliorer la qualité du matériau des couches déposées, il est nécessaire de chauffer "légèrement" les substrats (quelques centaines de degrés éventuellement). Industriellement, deux types de four sont proposés:

- Four à platine porte-substrat horizontal ;
- Four à mur chaud.

iii) Dépôt CVD à radiation laser (LCVD) : L'énergie de la radiation laser est utilisée soit pour activer (ou casser) les espèces gazeuses (photolyse), soit pour chauffer le substrat afin de promouvoir la réaction de surface. Il est possible de restreindre la surface chauffée à des lignes submicroniques sur lesquelles seulement le dépôt aura lieu (circuits pour microélectronique). La photolyse permet un chauffage minimal du substrat. De plus

l'irradiation laser du substrat ne chauffe que la surface du substrat évitant d'éventuels dommages de la masse.

iv) Dépôt à basse pression (LPCVD) : La technique LPCVD consiste à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur à basse pression. Ce dépôt s'effectue normalement dans un four à mur chaud à des températures de l'ordre de 500 à 600 °C. On injecte les gaz qui réagissent et qui synthétisent le matériau à déposer. Pour ce type de dépôts les paramètres les plus importants sont la pression, la température et la type de gaz dopant utilisé. De ces paramètres, dépend la morphologie du matériau qui conditionne aussi les propriétés électriques.

VI.1.2. Dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapour Deposition, PVD ou sputtering)

Les différentes techniques de dépôt PVD se distinguent par la façon dont le matériau est vaporisé. Cela peut être effectué de différentes manières comme par exemple, échauffement du matériau ou bombardement ionique [17].

i) L'évaporation : Cette méthode consiste simplement à évaporer ou à sublimer le matériau à déposer dans un creuset sous vide en le chauffant à haute température. Il existe plusieurs méthodes pour chauffer le matériau : à l'aide d'un filament réfractaire par effet Joule, à l'aide d'un faisceau d'électrons intense et énergétique, ou à l'aide d'un laser. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors, des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Ce dernier peut être soit une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit un atome ou une molécule se déplaçant dans l'espace [18]. Dans le cas de rencontre d'une surface solide, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie. Si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. Le matériau évaporé est déposé donc, par condensation sur le substrat à recouvrir. La vitesse de dépôt varie classiquement de 1 nanomètre par minute à 10 micromètres par minute.

ii) Pulvérisation par bombardement ionique (Ion Beam Deposition "IBD"):

Dans cette technique de pulvérisation, des ions sont envoyés sur le matériau à déposer (la source). Ces ions entrent en collision avec les atomes de la cible, créant ainsi une phase vapeur du matériau à déposer. Les atomes pulvérisés se condensent au niveau du substrat qui

est placé à proximité des cibles. Le processus d'éjection des atomes est purement mécanique, c'est-à-dire que les ions transfèrent leur énergie cinétique aux atomes de la cible. Les vitesses de dépôt sont généralement plus élevées. Toutefois, si l'énergie des atomes qui arrivent au substrat est trop élevée, ils peuvent pulvériser les atomes qui ont déjà été déposés [17].

iii) La pulvérisation cathodique :

La technique de pulvérisation cathodique est une méthode d'élaboration permettant le dépôt par voie sèche d'une grande variété de matériaux : métalliques, céramiques, diélectriques ou des semi-conducteurs sur n'importe quel substrat qu'il soit isolant ou conducteur. De plus, elle permet de déposer des matériaux sur des grandes surfaces avec des vitesses de dépôt élevées, à la différence avec d'autres techniques. Ces caractéristiques rendent la pulvérisation cathodique très intéressante pour certains procédés industriels.

Lorsqu'on fait varier les conditions d'élaboration telles que la nature de la cible de pulvérisation, la composition et la pression du gaz plasmagène, la puissance de la décharge électrique ou la température du substrat, il est possible de déposer un matériau aux propriétés variées et parfaitement contrôlées [19].

Par ailleurs, avec cette technique, il est possible de garder la stœchiométrie d'une cible dans le matériau déposé. C'est pour cette raison, qu'elle est particulièrement bien adaptée aux dépôts d'alliages [17].

iv) La pulvérisation diode :

Les décharges diodes (DC) sont les premières décharges à avoir été utilisées pour le dépôt de films minces. Elles sont produites par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes immergées dans un gaz à basse pression, conduisant à la création d'un plasma. Le matériau à pulvériser constitue généralement la cathode du dispositif (électrode polarisée négativement).

Cette électrode peut être alimentée en continu (DC), pour le dépôt de matériaux conducteurs, ou en radio-fréquence (RF), pour le dépôt de matériaux conducteurs et isolants.

En effet, dans le cas des matériaux isolants, l'alternance de polarité permet d'éviter l'accumulation de charges sur la cible, qui empêcherait sa pulvérisation en supprimant le puit de potentiel lié à la gaine. La polarisation RF de la cathode nécessite une boîte d'accord afin d'adapter l'impédance du générateur à celle du plasma et d'annuler ainsi la puissance réfléchi par celui-ci (*figure I.4*) [20].

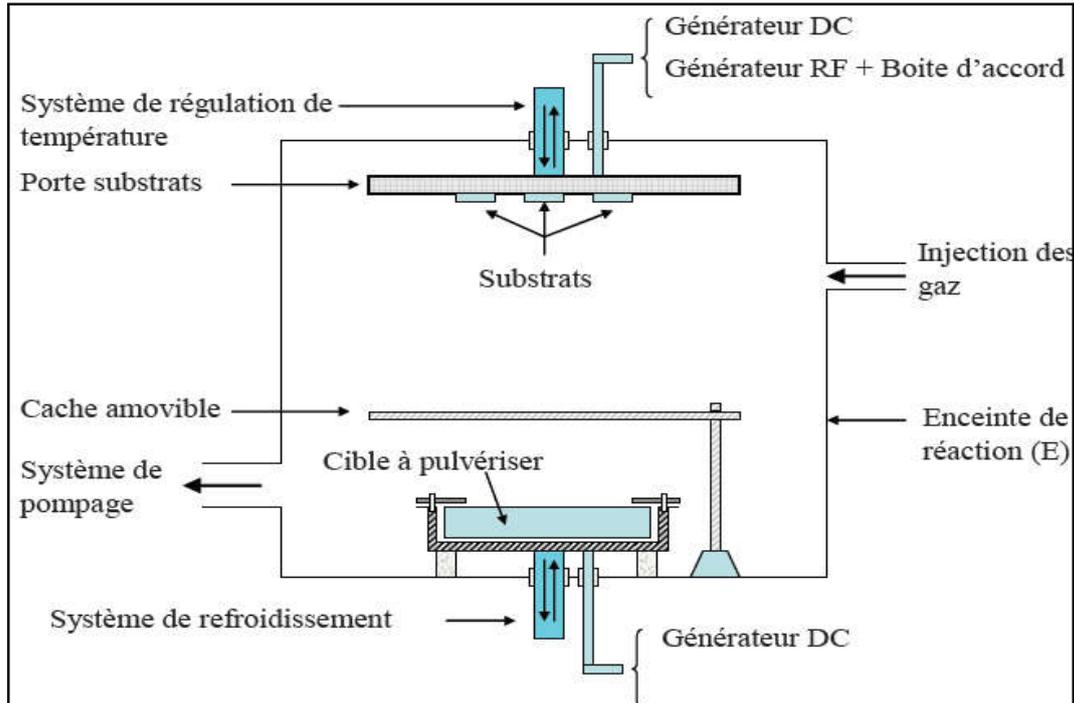


Figure I. 4. Schéma du dispositif cathodique diode [19].

v) *Pulvérisation triode:*

Dans ce procédé, la plupart des électrons qui entretiennent le plasma ne proviennent pas de la cible, mais d'une cathode chauffée, constituée d'un ruban de tungstène. Une anode dite anode primaire est placée en face du ruban de tungstène et portée à un potentiel suffisant pour ioniser le gaz plasmagène introduit dans l'enceinte. Les ions, ainsi créés, sont attirés par la cible qu'ils pulvérisent. Le porte substrat peut lui aussi être porté à un potentiel faiblement négatif afin d'attirer des ions du plasma (*figure I.5*). Ceci permet d'améliorer la qualité des films déposés. L'efficacité de ce dispositif peut être améliorée par l'application d'un champ magnétique longitudinal. En effet, la trajectoire hélicoïdale des électrons autour des lignes de champs permet d'augmenter la probabilité de collision entre un électron et un atome du gaz.

La pulvérisation triode permet des vitesses de pulvérisation de l'ordre de 40 nm/min sous une pression de 0.1 Pa. De plus, elle rend possible le contrôle de la densité d'ions récoltés par la cible en agissant directement sur l'émission électronique, et sans avoir à modifier la tension de la cible ou la pression de gaz. Cependant, le système présente des inconvénients, et notamment, une vitesse de pulvérisation inhomogène (plus importante du côté du filament) ce qui implique une inhomogénéité dans l'épaisseur du film déposé. De plus, le temps de vie du

filament est réduit lors de l'utilisation d'un gaz réactif (O_2 , N_2) en supplément du gaz plasmagène [21-24].

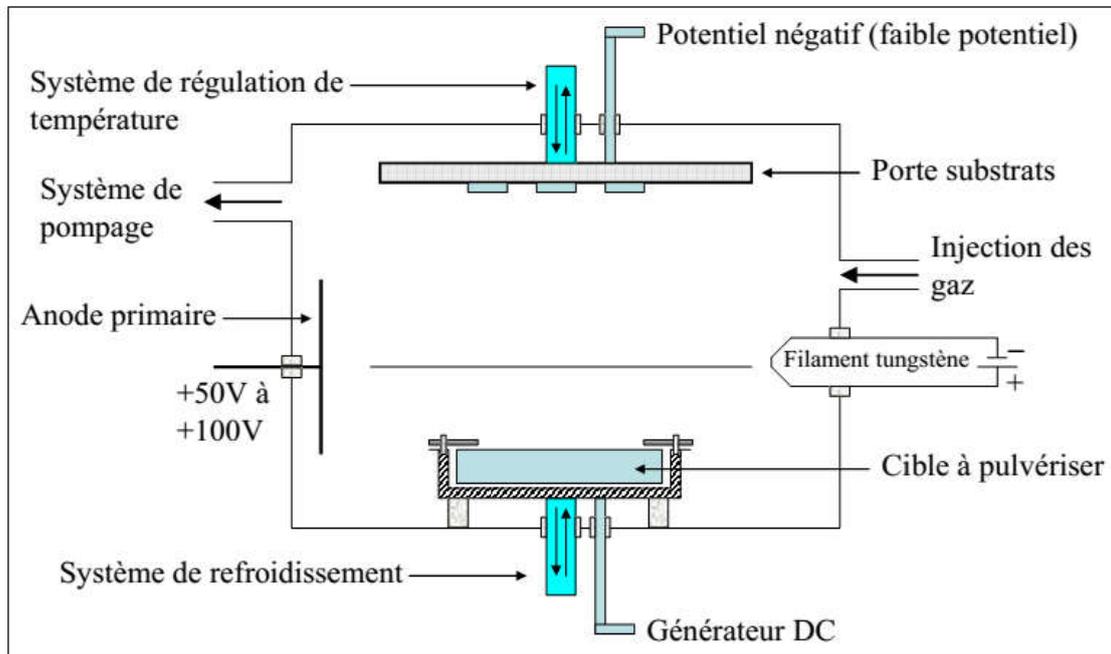


Figure I. 5. Schéma du dispositif cathodique diode triode

vi) La pulvérisation magnétron [25] :

Le principe fondamental de la pulvérisation magnétron (*Figure I.7*) repose sur deux aimants permanents concentriques qui sont disposés à l'arrière de la cible (la cathode). L'intensité du champ magnétique de ces aimants, au voisinage de la cible et parallèlement à sa surface, est de l'ordre de 20 à 50 mT [27].

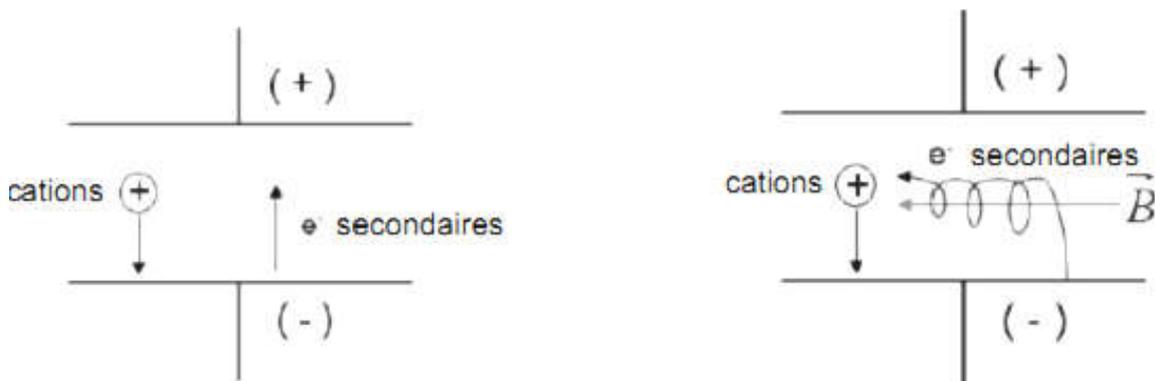


Figure I. 6. Le principe fondamental des aimants de la pulvérisation magnétron.

La combinaison du champ électrique \vec{E} présent dans la gaine et du champ magnétique \vec{B} lié aux aimants (figure I.6), agit sur les électrons par l'intermédiaire de la force de Lorentz (I.1) :

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \cap \vec{B}) \quad (\text{I.1})$$

Où : q est la charge des particules et \vec{v} leur vitesse : les électrons sont piégés par les lignes de champs magnétiques, autour desquelles leurs trajectoires s'enroulent.

La densité d'électrons aux abords de la cible est ainsi augmentée, et la probabilité d'ioniser les atomes du gaz est accrue. Le bombardement ionique de la cible dans cette zone s'intensifie alors considérablement, conduisant à une augmentation du rendement de pulvérisation [24].

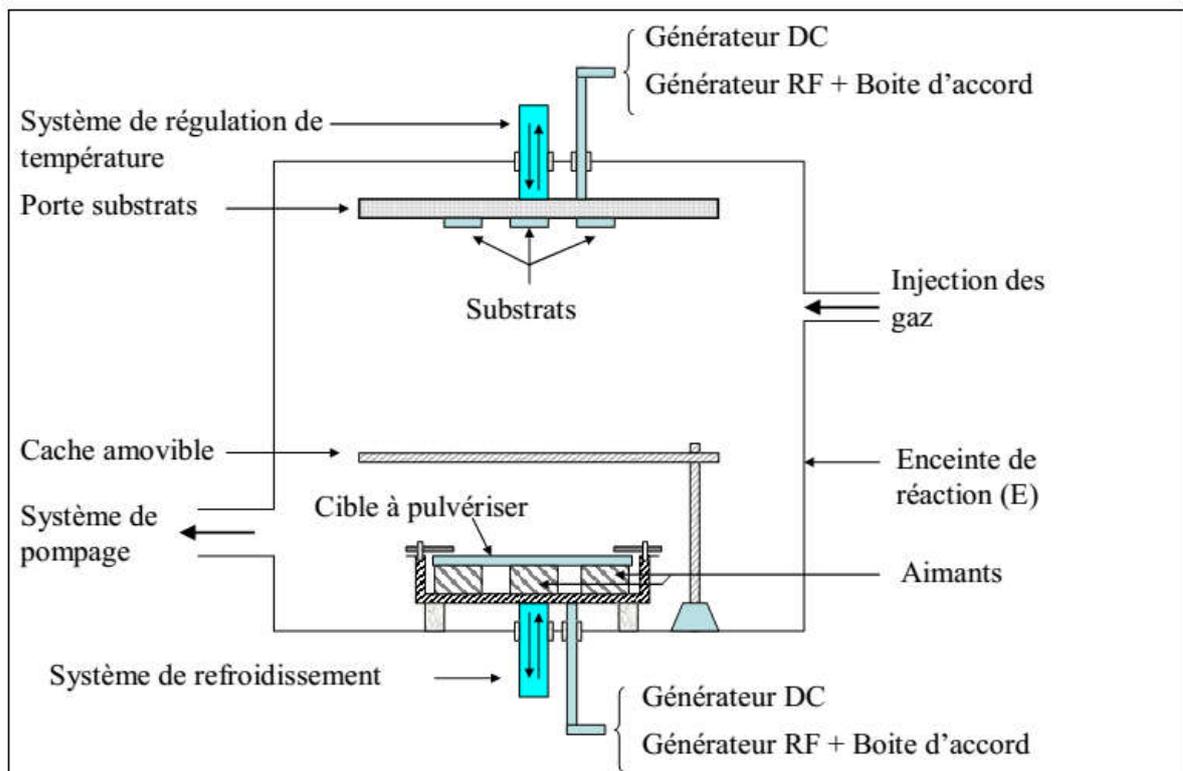


Figure I. 7. Schéma du dispositif de pulvérisation cathodique magnétron

VII. Revue bibliographique sur le système étudié : Les revêtements à base d'aluminium

VII.1. Généralités sur l'aluminium et ses alliages à l'état massif

L'aluminium est le deuxième métal le plus utilisé dans l'industrie, du fait de ses nombreuses propriétés qui en font un matériau intéressant, et, notamment: sa légèreté, ses conductivités thermique et électrique, sa résistance à la corrosion et sa facilité de mise en œuvre [28]. L'aluminium pur est très malléable et ductile et son utilisation reste limitée en raison de ses propriétés mécaniques médiocres (par exemple, pour l'aluminium à 99,5 % : $R_{p0,2} = 10-20$ MPa, $R_m = 70-80$ MPa, $A \% = 50-60$ et $E = 65-70 \times 10^3$ MPa).

Il apparaît intéressant et nécessaire de développer des alliages d'aluminium avec l'addition des petites quantités de cuivre, magnésium, manganèse, silicium et d'autres éléments, qui peuvent augmenter considérablement sa résistance à la traction, mais modifie bien d'autres propriétés. Le choix des éléments d'additions se fait dans le but d'obtenir une amélioration de certaines caractéristiques par rapport aux propriétés de l'aluminium pur.

Ainsi, une gamme étendue de nuances d'alliages d'aluminium, regroupées conformément à une nomenclature, ont donc été développées afin de satisfaire les caractéristiques requises. Néanmoins, la modification de la composition chimique d'un alliage dans le but d'améliorer une performance donnée s'accompagne souvent d'une diminution d'autres propriétés. Il est alors essentiel de garder un compromis entre les propriétés.

Les principaux éléments d'addition de l'aluminium fréquemment utilisés sont : Cu, Mg, Si et les moins utilisés : Mn, Ni, Cr, Zn, Fe [29]. Les classes proposées commencent par le métal pur non allié qui constitue la série 1000 et les autres séries dépendent de la nature de l'élément d'alliage principal (2000 pour le Cuivre, 3000 pour le Manganèse, 4000 pour le Silicium, 5000 pour le Magnésium, 6000 pour le Silicium et le Magnésium, 7000 pour le Zinc) [28].

Généralement, ces classes sont groupées en deux grandes catégories d'alliages d'aluminium :

- Les alliages de corroyage (alliages sans durcissement structural et alliages à durcissement structural) ;
- Les alliages de moulage.

Il existe de nombreux domaines d'applications pour ces alliages, tels que, l'industrie automobile, l'industrie aéronautique, le bâtiment, les constructions navales, l'agro-alimentaire, l'industrie spatiale, l'armement, etc....

VII.2. Les alliages d'aluminium en couches minces

Les systèmes binaires, ternaires et quaternaires en couches minces d'alliages d'aluminium ont suscité un fort intérêt scientifique et commercial ces dernières années en raison de la grande variété des phases stables et métastables, qui comprennent des solutions solides, des phases intermétalliques, des phases quasi-cristallines icosaédriques et décagonales, ainsi que des structures amorphes. Ces phases peuvent être obtenues par divers techniques d'élaboration, dont on cite : la pulvérisation (sputtering), le dépôt assisté par canon à ions (ion-beam mixing), l'électrodéposition, la solidification rapide (melt quenching) et autres techniques. Plusieurs études montrent que ces alliages présentent des caractéristiques structurales et physiques tout à fait particulières.

VII.2.1. Propriétés structurales

Les propriétés structurales des films d'alliages d'aluminium obtenus sont étroitement liées aux procédés et aux conditions de leur élaboration.

i) Revêtements élaborés par PVD

La pulvérisation cathodique permet la synthèse de couches minces de matériaux complexes, ainsi que la réalisation des dépôts hors équilibre thermodynamique d'un matériau: l'énergie nécessaire à la réaction est apportée par les espèces ionisées de la phase plasma et non sous forme thermique par chauffage comme c'est le cas en CVD.

Or, les cibles utilisées en pulvérisation cathodique sont directement constituées de matériaux alliés et permettent de reproduire au niveau de la couche une composition chimique quasi identique. Cependant, la distribution spatiale (dépendant de la masse molaire des différents éléments constitutifs du dépôt) n'est pas toujours la même d'un constituant à un autre et il faudra parfois ajuster les paramètres électriques de la source pour être le plus proche de la composition souhaitée [19].

Le cas des revêtements à base d'alliages d'aluminium élaborés par PVD a été largement étudié [33-36]. Plusieurs types de microstructures ont été observés en fonction de la teneur en éléments d'alliages (*figure I.8*). Les résultats de la littérature montrent trois types de microstructures en fonction de la teneur en éléments d'alliages [30] : Les revêtements avec

une faible teneur en éléments d'alliages (tels que le chrome, le titane [31], le molybdène [32] et le magnésium [33]), présentent une solution solide de substitution d'aluminium α -Al [31,32,] mais dans le cas du niobium et du tungstène, pour de faibles teneurs en éléments d'alliages, les revêtements sont biphasés avec l'existence simultanée d'une structure amorphe et d'une structure cristalline [34]. Lorsque la teneur en éléments d'alliages augmente, les revêtements peuvent être : monophasés ou biphasés :

- monophasés : soit une phase amorphe (du molybdène, du zirconium, du niobium, du tantale et du tungstène [34]).
- Biphasés : soit une solution solide de substitution d'aluminium et une phase amorphe (du chrome et du titane) [31].

Pour des revêtements à base d'aluminium avec de fortes teneurs en éléments d'alliages, les revêtements présentent une solution solide de substitution liée à l'élément d'alliage. Les compositions correspondantes sont : 60-100 at. % Ti, 40-100 at. % Cr [31], 58-100 at. % Mo [31], 58-100 at. % Mg [32], 80-100 at. % Nb, 80-100 at. % W [34].

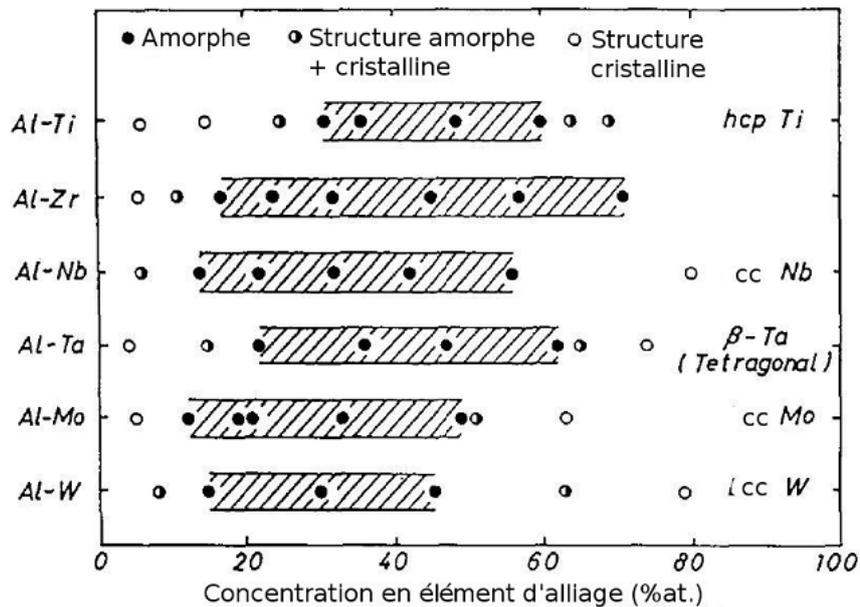


Figure I. 8. Evolution de la microstructure de revêtements déposés par pulvérisation en fonction de la teneur en éléments d'alliages [34].

VII.2.2. Propriétés mécaniques

L'incorporation de certains éléments d'alliages peut améliorer les propriétés mécaniques des revêtements à base d'aluminium, telle que la dureté ou les propriétés

tribologiques. De nombreuses études ont été réalisées pour essayer de comprendre comment ces éléments agissent sur les propriétés mécaniques de ces revêtements. Sanchette *et al.* [31] ont trouvé que l'addition du chrome ou du titane augmente la dureté jusqu'à 10 GPa (80 at. % Cr) ou 8,2 GPa (32 at. % Ti). Ce durcissement est attribué à un effet combiné d'une solution solide de substitution et d'un affinement de taille des grains. Ensuite, pour des teneurs plus élevées, la dureté diminue pour atteindre la dureté des éléments purs. Ce résultat est confirmé par Hampshire *et al.* [35]. L'ajout de magnésium augmente également la dureté jusqu'à 4,5 GPa pour des teneurs comprises entre 22 et 27 at. %Mg [36]. Abu- Zaid *et al.* [37], montre que l'ajout de molybdène améliore les propriétés tribologiques du revêtement, et spécifiquement pour des teneurs supérieures à 80 at. % Mo. Stubicar *et al.* [38] affirment que l'ajout de tungstène améliore la dureté du revêtement pour des teneurs importantes (supérieures à 40 at. %). Cette amélioration est liée principalement à un changement de la microstructure du revêtement. Ruan *et al.* [39] montrent que l'ajout de manganèse augmente les propriétés mécaniques des revêtements à base d'aluminium.

L'incorporation de terres rares augmente également la dureté des alliages d'aluminium élaborés par solidification rapide [40].

VII.2.3. Propriétés électriques

L'aluminium offre une excellente conductivité électrique. C'est pour cette raison que de nombreuses applications de conduction électrique, principalement en microélectronique, ont recours à l'emploi de films minces en alliages d'aluminium. Ces revêtements doivent présenter une résistivité aussi faible que possible afin d'optimiser les performances de conduction. Or, les films minces présentent toujours une résistivité supérieure à celle du même matériau massif pour plusieurs raisons. Leur structure étant poly-cristalline, les joints de grains représentent une barrière de potentiel que doivent franchir les électrons. A cette principale raison vient s'ajouter une pollution des cristaux par d'autres éléments, la possibilité de phases d'oxydes ou toute anomalie écartant le film de la perfection du monocristal [41].

VII.2.4. Propriétés magnétiques

Avec l'augmentation du potentiel des coûts de fabrication et la diminution des réserves des terres rares principalement utilisés dans le domaine magnétique, les industriels se sont convertis vers le ferromagnétique à base de matériaux de transition tels les alliages d'aluminium. En effet, depuis la fin des années 1950 [34, 42], on a découvert l'importance de ces systèmes dans des applications magnétiques tels-que les aimants permanents.

Dans l'étude de l'alliage Al-Mn, la plupart des phases étudiées jusqu'à maintenant sont non magnétiques, c'est le cas des phases $G\text{-Al}_{12}\text{Mn}$, $o\text{-Al}_6\text{Mn}$ et $\lambda\text{-Al}_{4.5}\text{Mn}$ [8,9], mais une excellente propriété magnétique du système est attribuée à la phase τ [43, 44]. Les propriétés magnétiques du système Al-Mn sont sensibles à la microstructure et à la présence de défauts développés au cours de la formation de la phase $\tau\text{-AlMn}$. Ces propriétés sont fortement déterminées par la méthode de l'élaboration employée [45-48]. Largement étudiée depuis sa découverte [34, 42, 44, 49-52.], la phase $\tau\text{-AlMn}$, est métastable d'une structure $L1_0$ et possède de bonnes propriétés magnétiques intrinsèques ($K_1=1.7 \text{ MJ/N}^3$, $M_s= 7.5 \text{ k G}$ [53]). La phase $\tau\text{-AlMn}$, dans laquelle les atomes de Mn coexistent dans huit sommets en superstructure $L1_0$ (figure I.9), est formée par trempe de la phase ϵ , qui est stable au-dessus de 870°C et se forme à partir de la décomposition de la phase ϵ , la phase γ_2 et la phase $\beta\text{-Mn}$ [42]. Un travail récent de Simonet *et al.* [54] a montré qu'un comportement magnétique à été détecté par la présence de la phase $\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$.

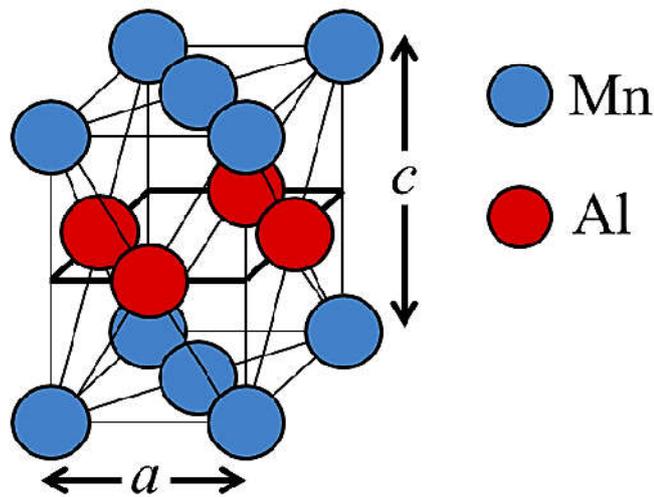


Figure I. 9. La maille cristalline de type- $L1_0$ de la phase métastable $\tau\text{-AlMn}$ [55].

VII.2.5. Propriétés électrochimiques

L'aluminium a été l'un des premiers métaux suggérés pour des revêtements sacrificiels [57, 34] dans des applications diverses. La résistance à la corrosion d'un matériau dépend fortement de la méthode d'élaboration, la composition chimique et le milieu d'utilisation. En effet, un certain nombre d'éléments d'alliages dans les couches en aluminium améliore le comportement à la corrosion en jouant un rôle sur le film passif du revêtement [29].

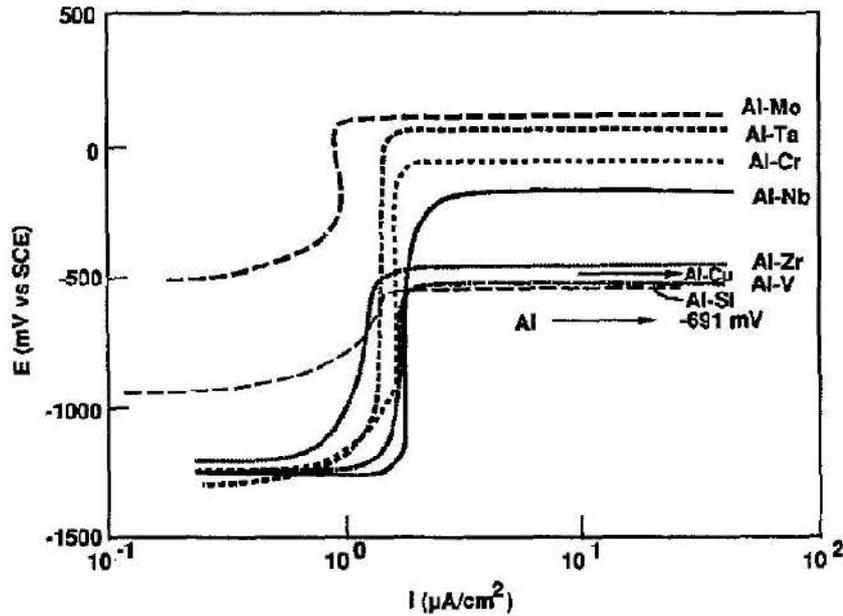


Figure I. 10. Comportement anodique d'alliages d'aluminium évalués en milieu KCl 0,1M [58].

De nombreux travaux [57-60], rapportent l'influence des éléments d'alliages modifiant le comportement électrochimique de l'aluminium. La *figure I.10* montre le comportement anodique en milieu salin de différents revêtements en alliages d'aluminium déposés par PVD. On remarque que l'incorporation d'éléments d'alliages tels que le zirconium, le vanadium, le tantale, le niobium et le molybdène mène à un anoblissement du potentiel de piqûres.

VII.3. Les couches minces d'alliages binaires Al-Mn

Le développement croissant des technologies de l'information et des télécommunications a entraîné l'intégration des alliages d'aluminium en couches minces. En effet, Les alliages binaires Al-Mn sont très employés dans des applications technologiques grâce à leurs propriétés mécaniques très intéressantes, leurs résistances accrues à la corrosion et leurs propriétés magnétiques attractives [42, 49-51].

Les films minces concernés dans le cadre de la présente étude sont des dépôts d' $Al_{1-x}Mn_x$ obtenus grâce à la technique de la co-pulvérisation cathodique magnétron.

VII.3.1. Le système Al-Mn massif

Les alliages à base d'aluminium et de manganèse sont connus par la série 3000 et se caractérisent par une résistance mécanique faible (peut être augmentée par écrouissage, ou addition de magnésium), par une bonne aptitude à la mise en forme, au soudage et au brasage, et par une excellente résistance à la corrosion dans des conditions normales d'utilisation [61].

En effet, ces alliages d'aluminium corroyés, ont un champ d'applications industrielles très large du fait notamment de leur aptitude à la mise en forme. Ils se caractérisent également par des propriétés optiques, mécaniques, magnétiques et électroniques d'un grand intérêt [62].

L'addition de magnésium permet d'augmenter la résistance mécanique des alliages Al-Mn en complétant le durcissement par phases dispersées, obtenues par le manganèse, par un durcissement par solution solide en présence de magnésium [61]. Les alliages d'aluminium dans lesquels le principal additif est le manganèse sont utilisés sous formes de feuilles pour l'emballage ou les revêtements [63].

VII.3.2. Le diagramme d'équilibre Al-Mn

Le diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique d'alliages binaires Al-Mn a été étudié par différents auteurs [64-67], la version générale a été établie en 1940 en utilisant la technique d'analyse thermique ATD. La plus récente a été réalisée par Asgar-Khan [68], le résultat représente une réévaluation de la plus part des études expérimentales du système binaire Al-Mn [43, 47, 69-71]. La *figure I.11* montre le diagramme Al-Mn [72] ainsi optimisé tandis que la *figure I.12* présente une comparaison entre le diagramme établi par Asgar-Khan et les résultats expérimentaux déjà acceptés [69, 62].

D'après les diagrammes à l'équilibre thermodynamique Al-Mn (*figure I.11*), un nombre très large de phases stables peuvent exister. La limite de solubilité du manganèse dans l'aluminium à température ambiante est d'environ 1,25%at. (pour les teneurs en manganèse d'ordres supérieurs entre 35 et 55% at. ...).

Taylor [72] et Godecke [73] ont étudié la partie Al-riche. L'étude réalisée par Taylor [73] caractérise la structure de la phase Al_4Mn obtenue à partir de 810°C où deux formes de structures μ et δ ont été déterminées pour cette phase. La phase φ ($Al_{10}Mn_3$) a été définie comme une phase métastable qui se forme à partir d'un liquide durant la décomposition de la solution solide sursaturée Al de structure cfc. Les observations de Godecke [73], affirment

que les phases marquées par Taylor [72], ϕ et μ n'appartiennent pas au diagramme d'équilibre.

Un conflit est apparu concernant la température péritectique à laquelle est formée la phase Al_6Mn , [63] et [73] affirment que celle-ci est une phase stable formée à l'issue des réactions établies à partir de $670^\circ C$ jusqu'à $690^\circ C$ au refroidissement, et, autour de $710^\circ C$ au chauffage. Les deux chercheurs placent l'équilibre péritectique isotherme entre 700 et $710^\circ C$. Par contre, Phillips [74] observe une réaction thermique à $690^\circ C$ au refroidissement et au chauffage et non pas à $710^\circ C$. Il est possible que l'intégration de la phase λ dans le diagramme d'équilibre présume que la phase Al_6Mn peut se former par $L + \mu$ ou $L + \lambda$ au voisinage de $700^\circ C$. J.L. Murray [65] confirme que λ est une phase stable équilibrée, formée à partir d'une réaction péritectoïde : $Al_6Mn + \mu \leftrightarrow \lambda$ à $693^\circ C \pm 2^\circ C$.

A des températures supérieures, Murraray [65], confirme les deux réactions rapportées par Godecke [73]:

- la réaction eutectoïde à $957^\circ C$: $\gamma_1 \leftrightarrow Al_{11}Mn_4 + \gamma_2$;
- la réaction péritectoïde $\gamma_1 + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$ à $900^\circ C$.

Jansson [75], en se basant sur les travaux de Ansara [76], montre qu'il y a trois phases intermétalliques nommées γ , γ_1 et γ_2 . La phase Al_8Mn_5 englobe ces trois phases dans une seule structure (D810) du type Al_8Cr_5 . L'étude réalisée par Liu [77] distingue entre les phases γ et γ_2 alors que la phase γ_1 est intégrée dans la phase γ_2 - Al_8Mn_5 .

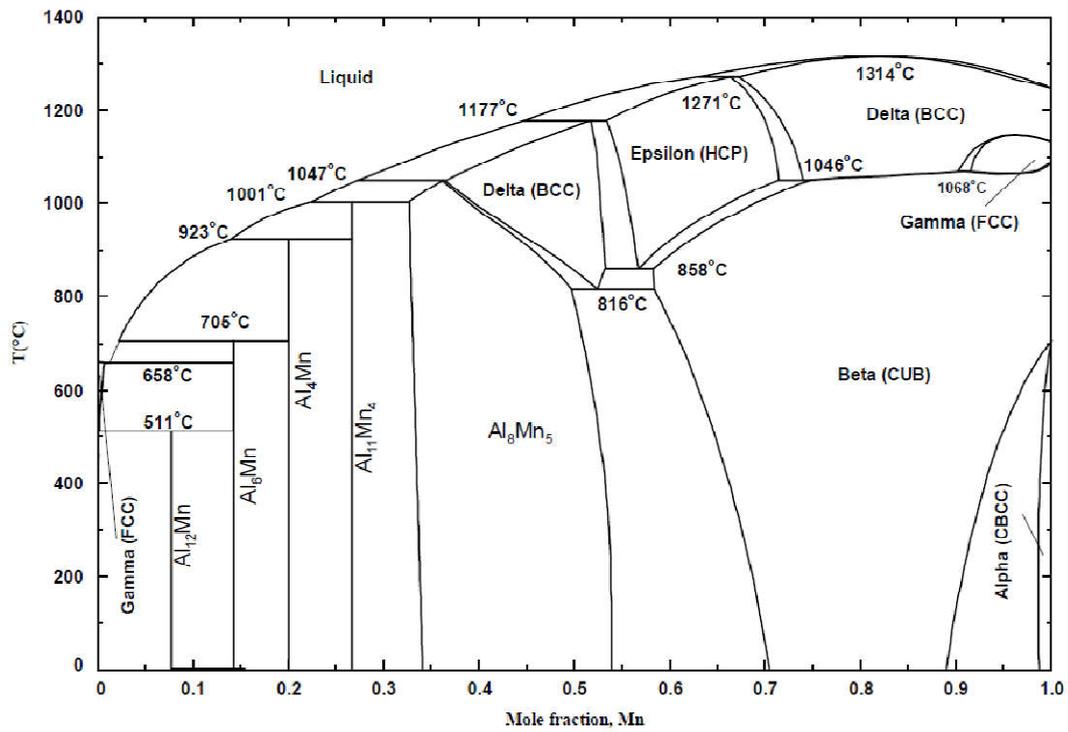


Figure I. 11. Diagramme de phases Al-Mn optimisé par [68].

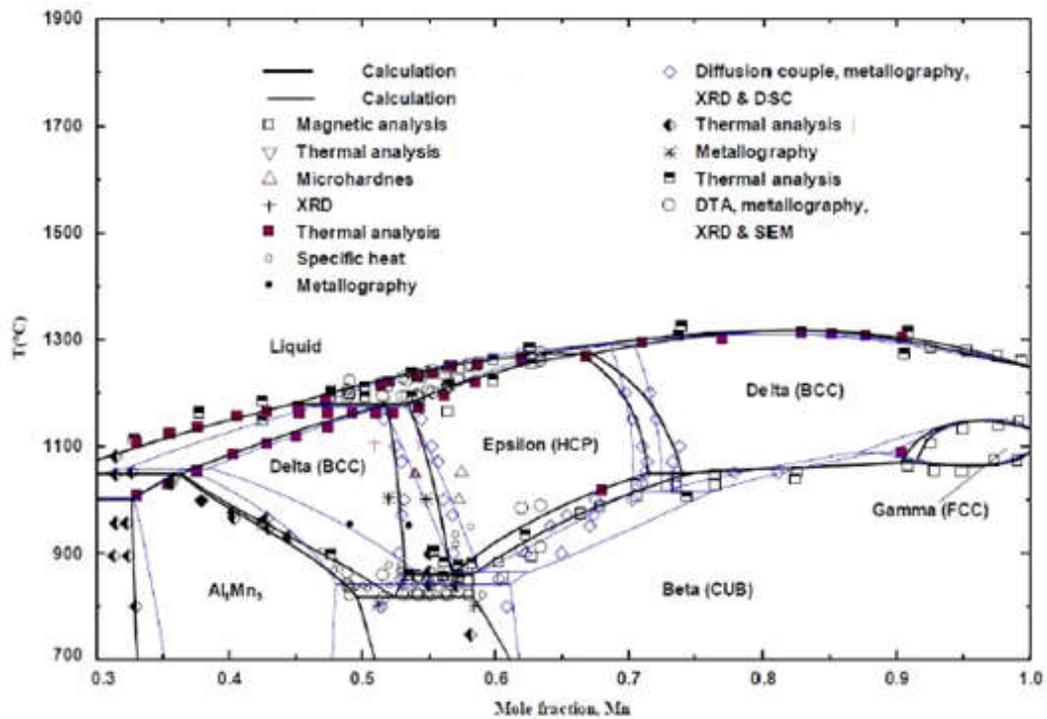


Figure I. 12. Partie du diagramme binaire Al-Mn optimisé par [68] et comparé aux résultats expérimentaux [69-71].

Notons que la phase γ a une structure bcc désordonnée (A2) [78], et la structure de la phase γ_1 est inconnue. De plus, Liu [77] a montré que la phase γ subit une transformation d'ordre, de A2 à B2. Cette évaluation prend aussi en compte l'extension du domaine de stabilité de la phase ε . Liu a décrit les phases γ et $\delta(\text{Mn})$ avec une même structure désordonnée bcc.

L'étude du système Al-Mn entre 800°C jusqu'à 1200°C, réalisée par Liu [77], définit l'existence de la phase stable $\varepsilon/\delta\text{-Mn}$ à une teneur de 72 at. % Mn. D'autres études ont poussé les limites de la phase $\varepsilon\text{-Mn}$ à de fortes concentrations en Mn, ainsi, la réaction eutectoid ($\delta\text{-Mn} \rightarrow \varepsilon + \beta\text{-Mn}$) est établie à 1040°C.

i. Les intermétalliques (Al, Mn)

Plusieurs phases intermétalliques peuvent être formées par diffusion entre l'aluminium et le manganèse, le *tableau I.1* regroupe les phases stables du système Al-Mn.

Tableau I.1. L'ensemble des phases stables dans le système Al-Mn [78, 68]

Phases stable	Description	Composition at.% Mn
(Al)	Solution solide finale	0 - 0,62
Al_{12}Mn	Stoichiometrique	7,7
Al_6Mn	Stoichiometrique	14,2
$\lambda\text{-Al}_4\text{Mn}$	Composé avec solubilité limitée	16,8 – 19,0
$\mu\text{-Al}_4\text{Mn}$	Composé avec solubilité limitée à haute température	19,0 - 20,8
$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ (HT)	Phase stœchiométrique à haute température	27,0
$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ (LT)	Phase stœchiométrique à basse température	25,0 - 28,7
γ_1	Un composé avec une grande solubilité	30,0 - 38,7
γ_2	Un composé avec une grande solubilité	31,4 – 50,0
γ	Solution solide intermédiaire	34,5 – 52,0
ε	Solution solide intermédiaire	53,2 – 72,0
δ	Solution solide finale	71,0 – 100,0
γ_{Mn}	Solution solide finale	90,9 – 100,0
β_{Mn}	Solution solide finale	59,5 – 100,0
α_{Mn}	Solution solide finale	98,0 – 100,0

ii. Les phases métastables (Al, Mn)

Dans le système Al-Mn plusieurs phases métastables ont été observées en fonction de leur teneur en éléments d'alliages et du mode d'élaboration. Pour des teneurs en manganèse d'environ 10 à 25 at. %, des quasi-cristaux peuvent être formés par solidification rapide à

partir d'un alliage fondu. Cette nouvelle définition pour un cristal est une phase métastable icosaédrique qui a été introduite par l'union internationale de cristallographie (IUC) 10 ans après leur découverte par D. Schechtman, I. Blech, D. Gratias et J. W. Cahn en 1984 dans un alliage Al-Mn (86 % d'aluminium et 14 % de manganèse) [79]. Cette phase possède une symétrie de rotation d'ordre 5 ; elle est incompatible avec un ordre à grande distance périodique.

Pour une concentration de 20 at. % de manganèse [80, 81], Schaefer *et al.* [82], et Bendersky *et al.* [83], affirment qu'il existe aussi des quasi-cristaux métastables avec une symétrie d'ordre 10 qui se forme à des concentrations supérieures à 20 at. % de manganèse (phase T ou phase décagonale).

Dunlap *et al.* [84], ont découvert une autre phase métastable $Al_{0.86}Mn_{0.14}$ quasi-cristalline qui se transforme en $Al_6Mn + (Al)$ à une température d'environ 670 K.

Miroshnichenko *et al.* et Bletry [85, 86], montrent que durant le refroidissement de l'alliage fondu Al-Mn à des teneurs allant jusqu'à 6,7 at. % du manganèse, une phase métastable $Al_{10}Mn_3$ (ϕ -phase) se forme. Cette phase métastable peut se transformer en un précipité sursaturé d'Al par trempe rapide (rapid quenching) à partir de l'état liquide [87].

Il est rapporté que la solution solide sursaturée (Al) qui se compose d'un mélange de cristaux peut se décomposer au cours d'un refroidissement en plusieurs phases métastables, telles que la phase ε -AlMn, et la phase τ -AlMn [88]. Ernst *et al.*, annoncent que la phase τ -AlMn peut être stable à une pression plus élevée que 6 GPa pour une température d'environ 600 °K [88].

Par conséquent, l'identification de ces phases métastables dans l'alliage Al-Mn est difficile. Ceci est dû aux différentes phases. Ce problème devient particulièrement complexe quand les phases coexistent avec une phase intermétallique d'équilibre sur cette gamme de composition [89].

VII.3.3. Le système Al-Mn en couche mince

Les systèmes binaires en couches minces d'alliages aluminium-manganèse ont été étudiés depuis 1970 [90], ils ont suscité un fort intérêt scientifique et commercial ces dernières années en raison de la grande variété des phases stables et métastables, qui comprennent des solutions solides, des phases intermétalliques [91], des phases quasi-cristallines icosaédriques et décagonales, ainsi que des structures amorphes [92-95].

Ces alliages peuvent être obtenus par diverses techniques d'élaboration, dont on cite : la pulvérisation (sputtering) [96, 97], l'électrodéposition [98, 99], l'évaporation thermique [100], la solidification rapide (melt-spining) [101], le dépôt assisté par canon à ions (ion-beam mixing) [65] et autres techniques.

VII.4. Formation de phases métastables dans les couches minces Al-Mn

L'état d'équilibre thermodynamique microstructural d'un système est un état local, déterminé par un minimum d'énergie. Habituellement, tous les matériaux tendent toujours à atteindre leur état d'équilibre pendant suffisamment de temps.

Parfois, un état, qui n'est pas stable, peut apparaître et continuer à être présent. Cet état particulier s'appelle un état métastable.

Dans la mesure où les couches minces sont élaborées avec des structures hors équilibre thermodynamique, cela peut engendrer des effets néfastes sur les revêtements élaborés, telle que les contraintes résiduelles, liées principalement au mode de dépôt. Ces contraintes peuvent atteindre des valeurs très élevées, de l'ordre de plusieurs GPa., et engendrent des perturbations du système telles que: cloquage, fissuration, déformation Ces effets néfastes des phases métastables sont aussi constatés sur les propriétés de transport. Toutefois, en 1996, l'équipe de recherche de Xerox au Palo Alto Research Center (Etats-Unis) [102], a mis au profit ces contraintes résiduelles [103].

VII.4.1. Effet des paramètres d'élaboration sur la formation de phases métastables Al-Mn

Selon le matériau déposé ainsi que la méthode et les conditions d'élaboration, les couches minces peuvent posséder des caractéristiques de morphologie et des propriétés physiques différentes, en particulier, dans le cas de films minces métalliques. Pour obtenir les caractéristiques souhaitées des films élaborés, il est indispensable de maîtriser au préalable et d'optimiser les paramètres de dépôt.

Nous nous intéressons ici plus particulièrement à la formation de phases métastables du système Al-Mn. La littérature met en évidence la formation des phases hors équilibre thermodynamique (phases icosahedrales et phases amorphes), en fonction de la vitesse de refroidissement [104].

Nous citons le travail de Frigerio *et al.* [100], qui ont étudié l'effet des conditions d'élaboration de l'alliage binaire Al-Mn préparé par deux processus, l'évaporation thermique

et le dépôt assisté par canon ionique (ion-beam mixing). Les résultats de cette étude comparative montrent que la méthode d'élaboration influe considérablement sur la microstructure des revêtements préparés à partir du même matériau source. Des phases métastables (amorphes et quasicristallines) ont été obtenues dans les films préparés.

Le paramètre de la température d'élaboration a été revu par Niko Rozman *et al.* [104]. Ils ont étudié l'effet des températures de solidification et de refroidissement sur la microstructure d'un système ternaire Al-Mn-Be élaboré par solidification rapide. Ils ont obtenu des phases métastables formées par refroidissement rapide.

Toutefois, il faut mentionner que la qualité et les propriétés physiques (électriques, magnétiques, optiques, ...) d'un dépôt dépendent non seulement des méthodes et des paramètres d'élaboration mais aussi de sa composition chimique, de sa morphologie et de la microstructure (les phases); cette dernière étant elle-même fortement influencée par les conditions d'élaborations [4].

La littérature fait apparaître de nombreux travaux qui concernent la composition chimique dans l'étude des systèmes Al-Mn. En effet, l'incorporation du manganèse dans l'aluminium par diverses techniques induit des propriétés distinctes.

Il est rapporté que la taille des grains diminue avec l'augmentation de la teneur en Mn allant de l'échelle du micromètre, nanomètre, et éventuellement atteindre les structures de matrice amorphe dans l'électrodéposition [104-108].

Moon-Ho Ham *et al.* [109], ont étudié l'effet de la concentration de Mn sur les propriétés structurales, électriques et magnétiques de couches minces (Al,Mn)N synthétisés par épitaxie de faisceau moléculaire plasma-augmentée (PEMBE). Ils affirment l'obtention de films (Al_{1-x}Mn_x)N avec x =1,7% et 2,6%, à structure monophasée de type würtzite sans phases secondaires, indiquant qu'il existe une valeur critique de concentration de manganèse à partir de la quelle tous les films exhibent des caractéristiques isolantes. Ils montrent également que l'origine du ferromagnétisme du (Al, Mn)N, pourrait être attribué à l'interaction indirecte d'échange provoqué par des excitations virtuelles d'électrons de niveau accepteur du manganèse dans la bande de valence des échantillons.

D'après Moffat [110], les systèmes binaires Al-Mn en couches minces synthétisés par pulvérisation et par voie électrolytique montrent des microstructures similaires. Trois microstructures différentes sont relevées en fonction de la teneur en manganèse :

- une phase cristalline d'aluminium pour de faibles teneurs en manganèse (jusqu'à 15% at. Mn) ;
- un mélange de phase amorphe et de solution solide d'aluminium entre 15 et 25% at. Mn;
- une phase amorphe entre 25 et 45% at. Mn.

Ce résultat a été confirmé par plusieurs auteurs [104, 111-114].

VII.5. Le retour à l'équilibre des phases métastables

Avec l'évolution de la technologie et la demande croissante des performances des dispositifs optiques, électroniques et magnétiques, le contrôle des structures des films minces s'avère une priorité des chercheurs ces dernières années. De nombreux efforts ont été consacrés à l'étude des modes de croissance [115-117], à la formation de structures cristallographiques [118, 119] et à l'évolution de la morphologie des microstructures, telle que la taille des cristallites [119].

Des structures ayant une composition et une structure différentes de celles des phases rencontrées dans les diagrammes binaires d'équilibre thermodynamique sont obtenues généralement par refroidissement rapide d'un composé à l'état liquide ou surfondu. Dans ce processus, la diffusion atomique est freinée, évitant la réorganisation atomique et la formation d'un arrangement cristallin. Les atomes sont figés dans un état désordonné. Ce phénomène est possible quand un certain nombre de critères thermodynamiques et la différence de rayon atomique des constituants sont respectés.

De nouvelles procédures pour revenir à l'équilibre thermodynamique des structures cristallines par traitements thermiques ont été imaginées, soit par recuit thermique du film métastable (amorphe) dans une atmosphère inerte, soit par microscopie électronique in-situ ; soit par faisceau ionique ; soit par l'utilisation d'un faisceau laser ou d'électrons ; soit par implantation ionique [120-124].

VII.5.1. Le retour à l'équilibre de phases métastables du système Al-Mn

Le traitement thermique de recuit dit de recristallisation de films minces amorphes pour revenir à l'équilibre thermodynamique est l'une des méthodes par lesquelles les propriétés intrinsèques peuvent potentiellement être développées pour permettre aux dispositifs d'être plus performants. Il existe pour chaque alliage une température dite de

recristallisation à l'état solide à partir de laquelle l'amorphe devient cristallin de manière irréversible. En effectuant des traitements thermiques à des températures et des temps variés, il est possible d'obtenir des alliages partiellement ou totalement cristallisés avec des tailles de grains variables. Le phénomène de réorganisation atomique est contrôlé par la diffusion atomique [120].

Une revue de littérature sur l'influence des traitements thermiques sur la cristallinité des systèmes Al-Mn apparaît comme primordiale. Le système Al-Mn en couche mince pour différents traitements isothermes et temps de recuit a été étudié [119, 117], dans le but de trouver la cinétique de la transition de l'état amorphe à l'état cristallin. Le nombre de phases existantes dans ce système pose plusieurs difficultés, quant à l'étude de la stabilité structurale de l'alliage Al-Mn. Comme la transition amorphe-cristallin d'un dépôt est induite pour ces couches, notre étude serait plus générale par rapport aux travaux précédents et va traiter le retour à l'équilibre du système Al-Mn dans les deux cas cristallin et amorphe.

Cette transformation nous a permis d'étudier les propriétés physiques de ces couches après un retour à l'équilibre. Plusieurs travaux affirment que la transformation des dépôts Al-Mn de la structure amorphe à la structure cristalline commence à partir de 250 °C [121-123].

Tableau I. 2. Phases observées dans les films minces Al-Mn (S/N et C/N) durant un traitement thermique [116].

Sample type	Temperature (°C)	Observed phases
S/N	370	Al ₆ Mn
	380	Al ₁₁ Mn ₄
	660	Al ₃ Mn and "holes"
	700	Quasi-crystalline phases
	800	AlMn and diffuse scattering
C/N	340	Al ₁₁ Mn ₄
	380	Al ₆ Mn
	550	Al ₃ Mn and "channels"
	620	Quasi-crystalline phases
	650	AlMn
	700	AlMn and diffuse scattering

Au début, l'étude de la transformation amorphe-cristallin de ses alliages en couches minces s'est principalement basée sur des études sur la nucléation et la croissance des phases

quasi-cristallines [124, 125, 117]. Reyes-Gasga *et al.* [116] ont étudié ces transformations après un traitement thermique in-situ par microscopie électronique en transmission de films minces $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ ($x = 0,10, 0,14, 0,20, 0,25$ et $0,32$), préparés par évaporation sur des substrats en NaCl, avec de l'azote (C/N) et à température ambiante dans vide de 10^{-6} Torr (S/N) (tableau I.2). Pour établir le processus de transition amorphe-cristallin, les films élaborés présentant une structure amorphe, ont été traité à des températures qui varient entre 340 et 800°C . Plusieurs phases du système Al-Mn : Al_6Mn , Al_3Mn , Al_4Mn , $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$, Al_8Mn_5 , AlMn ainsi que des phases quasi-cristallines ont été observées pendant le traitement.

Le travail de Benjamin *et al.* [126] ayant pour objectif de comparer les phases brutes d'élaboration de dépôts $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ (avec $x = 0$ à $0,5$) obtenues par électrodéposition à des températures élevées (entre 150 et 350°C), à celles obtenues après un post-traitement thermique appliqué (de 200 à 620°C). L'étude structurale de ces dépôts Al-Mn à l'état brut d'élaboration révèle la formation de plusieurs phases avec des degrés de déviation par rapport au diagramme d'équilibre. Les auteurs affirment que la nature des phases obtenues dépend fortement de la composition de l'alliage et de la température du dépôt préparé par électrodéposition.

La figure I.13 montre les phases obtenues en fonction des concentrations de Mn et des températures de dépôts durant l'étude de Benjamin *et al.* [126].

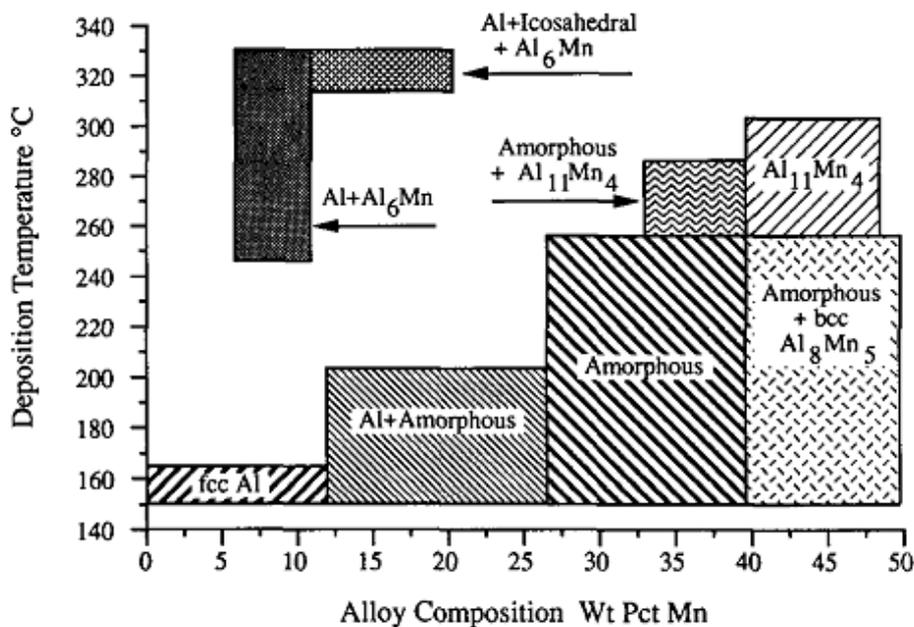


Figure I.13. Les phases obtenues dans les alliages Al-Mn électro-dépôtés [126].

L'effet d'un traitement thermique sous vide a été étudié pour des températures de 200°C jusqu'à 345°C, sur la composition de 28 wt. % Mn, d'une structure initialement amorphe [126]. La transition amorphe-cristallin a été observée pour des températures supérieures à 225°C après 30 heures de traitement. Pour la même teneur mais à 610°C, un retour à l'équilibre est établi et la phase Al₆Mn est obtenue. En revanche, l'étude du dépôt à forte teneur en Mn (39 wt. %), montre que la transformation des phases amorphes est complète après 30 minutes de traitement à 345°C. Par ailleurs, les auteurs affirment que les dépôts riches en Mn se transforment après recuit thermique en deux phases non-identifiées.

L'influence de l'enrichissement en magnésium de revêtements d'aluminium a également été étudiée par Nguyen *et al.* [127], en vue d'apporter une amélioration des propriétés électriques par traitement thermiquement de revêtements monocouches minces en Al_{1-x}Mn_x élaborés par co-évaporation (10 <x<14 at. %). Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) sur ces couches élaborées, révèlent la présence des phases icosaèdres ainsi que la phase α -Al(Mn). Après recuit, les résultats montrent que les propriétés de transport sont très sensibles aux changements de structure et pourrait donner des informations précieuses sur l'influence du «désordre» caractérisant les différentes phases. Cependant, il est difficile de tirer une conclusion de la comparaison entre les différents échantillons étudiés parce que les rubans filés en fusion sont constitués d'un mélange de phases dans des proportions inconnues et parce que la valeur des propriétés électriques intrinsèques de la phase icosaédrique ne peut être identifiée.

VII.5.2. Le retour à l'équilibre de phases métastables du système ternaire Al-Mn-X

L'alliage Al-Mn est l'un des premiers systèmes où les phases hors équilibre thermodynamique ont été découvertes, et depuis cette découverte, les alliages Al-Mn-X (X = Fe, Cr, Si, Zn, Ce, Ni, Cu, etc) ont été étudiés en détails [127-137]. Ebert *et al.* [138] ont montré dans l'étude du système Al-Mn-Pd, la coexistence de certaines phases cristallines avec des quasi-cristaux après un recuit à basse température. Les phases obtenues correspondent à l'équilibre thermodynamique, telle que prévues par le diagramme de phases à cette même température. Les phases en équilibre à une température donnée sont d'après les auteurs, une conséquence directe de la stœchiométrie du liquide ternaire qui suit la surface du solidus lors de la réaction péritectique de formation de la phase icosaédrique.

Une étude menée par Tsai *et al.* [128] sur des films minces nanostructurés Al-Mn-Si et Al-Cu-V élaborés par trempe rapide (rapidly quenched), a montré que des phases amorphes se transforment graduellement en phases icosaédres après un recuit thermique.

VIII. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé en premier lieu quelques notions sur les couches minces, leurs applications et leurs méthodes d'élaboration. Un intérêt particulier a été porté sur l'incorporation de Mn dans les films minces à base d'aluminium. Nous avons exposé les propriétés structurales, magnétiques et électriques des alliages Al-Mn en massif et en couches minces.

Pour l'étude du retour à l'équilibre, nous avons choisi Mn comme élément d'addition, car, selon la littérature, nous savons que le système Al-Mn, est l'un des premiers systèmes à avoir possédé des phases métastables. Ces dernières peuvent être produites par une variété de méthodes d'élaboration de non-équilibre. Ensuite, nous avons présenté et discuté les différents paramètres qui interviennent pour la formation des phases hors équilibre thermodynamique.

Enfin, nous avons fait le point sur l'état de l'art du retour à l'état d'équilibre thermodynamique et les procédés utilisés. En effet, plusieurs techniques de traitement thermique ont été appliquées sur des systèmes à base d'alliages d'aluminium à partir de cette état pour produire les phases du diagramme d'équilibre thermodynamique.

Objectif du travail

Il existe un fort intérêt à la compréhension des phénomènes de la transformation du retour à l'équilibre thermodynamique du film. L'évolution de la nature et des propriétés des films minces combinée à l'analyse de la phase peut permettre de mieux appréhender ce processus.

Le but de ce travail de thèse est ainsi de synthétiser des films minces d' $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ sur des substrats en verre. L'étude concerne principalement l'influence d'un retour à l'équilibre par un post-traitement thermique sur les caractéristiques des films (structure et propriétés physiques) avec comme objectif de moduler leurs propriétés électriques et magnétiques en fonction de la teneur en éléments d'addition.

Références bibliographiques du chapitre I

- 1- M. Khechba, thèse de doctorat, Université de Constantine, Algérie, (2008).
- 2- M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, J. Appl. Phys. 75 (3), (1994), p. 1557.
- 3- N. Bouaouadja, Matériaux Métalliques, Office Des Publications Universitaires, (1992).
- 4- Lech Pawlowski, Dépôts physiques Techniques, Microstructures et Propriétés, Presse polytechniques et universitaires romandes, (2003).
- 5- Amel Zairi, thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, Alger, Algérie, (2013).
- 6- L.X. Sho, K.H. Hwang, Appl. Surf. Sci. 305, (2003), p.p. 212-213.
- 7- Bruno MAUVERNAY, Nanocomposites d'oxydes de fer en couches minces. études de leur élaboration et de leurs propriétés en vue de leur utilisation comme matériaux sensibles pour la détection thermique, thèse de l'Université de Toulouse, (2007).
- 8- P.J. Dean, A.D. Pitt, M.S. Skolnick, P.J. Wright, B. Cockayne, J. Cryst. Growth 59, (1982), p.301.
- 9- B.D. Terris, T. Thomson, Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, R199, (2005).
- 10- H. Jiang, H.J. Wlatlaw, M.Ostling, F.M. D'heule, C.S. Pettrson, J. Appl. phys 65, (1989), p. 567.
- 11- <http://www.usinenouvelle.com/article/>
- 12- N. Attaf, Etudes énergétique d'une décharge luminescente utilisée dans le dépôt de couches minces de a-Si :H, Thèse Doctorat d'état, Université de Constantine, (2003).
- 13- K. L. Chopra. S. Major, D. K. Panday, Thin Solid Films, (1983), p.p. 102-105.
- 14- Salman Nourouzi, Contribution à l'étude du procédé arc-fil pour la réalisation de dépôts métalliques durs résistants à l'usure abrasive, thèse de l'Université de Limoges, (2004).
- 15- Schneider KE, Belashchenko V, Dratwinski M, Siegmann S, Zagorski A, Termale Spraying for power Generation components, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2006).
- 16- Simon Bulou, Synthèse de couches minces de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde. Caractérisation du procédé et des films élaborés dans le mélange N₂/Ar/CH₄/H₂/hexaméthylsilazane, thèse Université Henri Poincaré Nancy I, (2010).
- 17- Guillermo Ortiz Hernandez, Elaboration et étude des propriétés physiques de couches minces monocristallines d'alliage de Heusler à faible amortissement magnétique pour composants hyperfréquences, thèse Université Toulouse, (2013).
- 18- <http://perso.orange.fr/michel.hubin/physique/phys.html>.
- 19- Rafik Nouar, Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI. Mécanique, Thèse Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2009).
- 20- Julien Tranchant. Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron positionnée pour l'ingénierie de contraintes - cas du Mo-Cr et de nano-canaux de carbone, Condensed Matter, thèse Université de Nantes, (2007). <tel-00347846>

- 21- A. Galerie, Traitements de surfaces en phase vapeur, Paris: Hermès Science publ., (2002) livre.
- 22- A. Durand et H. Le Gall, vide, Paris: In Fine, (1994) livre.
- 23- Brian Chapman Glow discharge processes: Sputtering and Plasma Etching, New York: John Wiley & sons, (1980).
- 24- A. Billard et F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'Ingénieur, vol. M 1 654, (2005).
- 25- Alexandre Morilhat, Synthèse de couches minces résistives par pulvérisation cathodique magnétron pour l'élaboration de résistances étalons calculables en courant alternatif, thèse Université de technologie de Belfort-Montbéliard, (2011).
- 26- Bogaerts, E. Neyts, R. Gijbels et J. van der Mullen, Spectrochim. Acta Part B, 57, (2002), p.609.
- 27- J.A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol., 15 (2), (1978), p. 171.
- 28- C. Vargel, Corrosion de l'aluminium, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- 29- R. Cesario and A. Brunetti, Journal of X-Ray Science and Technology 16, (2008), p.119.
- 30- Andréa Perez, Influence de la nano-structuration sur le comportement à la corrosion de revêtements multicouches élaborés par PVD, thèse Université de la Rochelle, (2011).
- 31- F. Sanchette, Tran Huu Loi, A. Billard, C. Frantz, Structure-properties relationship of metastable Al-Cr and Al-Ti alloys deposited by r.f. magnetron sputtering : role of nitrogen. Surface and Coatings Technology, 74-75, (1995), p.p. 903–909.
- 32- R.I. Bates & R.D. Arnell, Microstructure of novel corrosion-resistant coatings for steel components by unbalanced magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology, 89, (1997), p.p.204–212.
- 33- A. Griguševičienė, K. Leinartas, R. Juskenas & E. Juzeliūnas, Voltammetric and structural characterization of sputter-deposited Al-Mg films. Journal of Electroanalytical Chemistry, 565, (2004), p.p.203–209.
- 34- K. Hashimoto, N. Kumagai, H. Yoshioka, J. H. Kim, E. Akiyama, H. Habazaki, S. Mrowec, A. Kawashima & K. Asami, Corrosion resistant amorphous surface alloys. Corrosion Science, 35, (1993), p.p.363–370.
- 35- J. Hampshire, P.J. Kelly & D.G. Teer, The tribological properties of co-deposited Al-Ti alloy coatings. Thin Solid Films, 447-448, (2004), p.p.392–398.
- 36- R.D. Arnell, R.I. Bates, The deposition of highly supersaturated metastable aluminium magnesium alloys by unbalanced magnetron sputtering from composite targets. Vacuum, 43, (1992), p.p. 105–109.
- 37- O.A. Abu-Zeid, R.I. Bates, Friction and corrosion resistance of sputter-deposited supersaturated metastable Al-Mo alloys. Surface and Coatings Technology, 86-87, (1996), p.p.526–529.
- 38- M. Stubicar, A. Tonejc, N. Radic, Microhardness characterization of Al-W thin films. Vacuum, 61, (2001), p.p. 309–316.
- 39- A. Inoue, Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems. Progress in Materials Science, 43, (1998), p.p. 365–520.
- 40- S. Ruan, C.A. Schuh, Electrodeposited AlMn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures. Acta Materialia, 56, (2009), p.p. 3810–3822.

- 41- Ismaël Guesmi, Dépôt de couches minces de cuivre sur substrats polymère de formes complexes par pulvérisation cathodique magnétron avec ionisation de la vapeur ; thèse Université Paris SUD – XI, (2012).
- 42- A.J.J. Koch , P. Hokkeling, M.G.V.D. Sterg, K.J. DeVos, New material for permanent magnets on a base of Mn and Al, *J. Appl. Phys.* 31 (71S-1–71S-3), (1960).
- 43- Skomski, R.; Manchanda, P.; Kumar, P.; Balamurugan, B.; Kashyap, A.; Sellmyer, D.J. Predicting the future of permanent-magnet materials. *IEEE Trans. Magn.*, 49, (2013), p.p.3215–3220.
- 44- B. Braun and J. A. Goodkoop, On X-Ray and neutron diffraction investigation of the magnetic phase in Mn-Al alloy, *ActaCryst.*, vol. 16, (1963), p. 737.
- 45- P. Saravanan et al.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 374 (2015) 427– 432.
- 46- H. Kono; *J. Phys. Soc. Jpn.* 13, (1958), p.p. 1444–1451.
- 47- A. Koch, P. Hokkeling, M. Steeg and K. Vos, New Material for Permanent Magnets on a Base of Mn and Al, *J. Appl. Phys.*, Vol. 31, No. 5, (1960), pp. 75-77.
- 48- Q. Zeng, et al.; *J. Magn.Magn. Mater.* 308, (2007), p. 214.
- 49- J. J. Van Den Broek, H. Donkersloot, G. Van Tendeloo, and J. VanLanduyt, Phase transformation in pure and carbon-doped Mn-Al alloys, *ActaMetallu.*, vol. 27, (1979), p. 1497.
- 50- J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, J. J. Van Den Broek, and H.Donkersloot, Permanent magnetism and microstructure in Mn-Al(C), *J. Mag. Mag. Mater.*, vol. 15, no. 8, (1980), p. 1451.
- 51- M. A. Bohlmann, J. C. Koo, and J. H. Wise, Mn-Al-C for permanent magnets, *J. Appl. Phys.*, vol. 52, (1981), p. 2542.
- 52- C. T. Lee, K. H. Han, I. H. Kooh, and W. K. Choo, Phase and lattice parameter relationships in rapid solidified and head-treated Mn-Al-C pseudo-binary alloys, *J. Marer. Res.*, vol. 7, no. 7, (1992), p. 1690.
- 53- Skomski, R.; Coey, J.M.D. *Permanent Magnetism*; Institute of Physics Publishing: Bristol, UK, (1999).
- 54- V. Simonet, F. Hippert, M. Audier, G. Trambly de Laissardiére, *Phys. Rev. B* 58, (1998), p. 8865.
- 55- Joshua Leland Marion, *Towards Rare-Earth-Free Permanent Magnets: Exchange Bias In Binary Mn based Alloys*, thèse Université Northeastern, (2013).
- 56- E.W. Brooman, Corrosion behaviour of environmentally acceptable alternatives to cadmium and chromium coatings: cadmium, part 1. *Metal Finishing*, 87, (2000), p.p. 42–50.
- 57- G.D. Davis, T.L. Moshier, W.C. Fritz, G.O. Cote, Evolution of the chemistry of passive films of sputter-deposited, superstaurated Al alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 137, (1990), p.p. 422–427.
- 58- B.A. Shaw, The influence of tungsten alloying additions on the passivity of aluminium. *Journal of the Electrochemical Society*, 138, (1991), p.p. 3281–3295.
- 59- M. Janik-Czachor, A. Jaskiewicz, M. Dolata, Z. Werner, Passivity and its breakdown in Al-based amorphous alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 92, (2005), p.p. 348–353.
- 60- A.C. Crossland, G.E. Thompson, P. Skeldon, G.C. Wood, C.J.E. Smith, H. Habazaki, K. Shimizu, Anodic oxidation of Al-Ce alloys and inhibitive behaviour of cerium species. *Corrosion Science*, 40, (1998), p.p. 871–885.

- 61- R. Develay, Propriétés de l'aluminium et des alliages d'aluminium corroyés. Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, vol. M440, (1992), p. 2.
- 62- Meddour A. et Rivory J., Phys. Stat. Sol. (b), 208, (1998), p.517.
- 63- Jean-Yves Poussardin and al, Hétérogénéités de déformation plastiques dans les monocristaux d'Al 1%Mn soumis à compression plane bi-encastree, Matériaux, (2002) livre.
- 64- L. Kaufman and H. Nesor, Calphad, Vol 2, (1978), p.p. 325-340.
- 65- J.L. Murray, A.J. McAliter, R.J. Schaefer, L.A. Bendersky, F. Biancanello, and D.L. Hoffat, Metall. Trans., Vol 18A, (1987), p.p. 385-392.
- 66- A. Jansson, Metall. Trans., Vol 23A, (1992), p.p. 2953-2962.
- 67- Y. A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer and W. A. Oates, Phase Diagram Calculation: Past, Present and Future, Progress in Materials Science, Vol.49, (2004), pp.313-345.
- 68- Mohammad Asgar-Khan and Mamoun Medraj, Thermodynamic Description of the Mg-Mn, Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems Using the Modified Quasichemical Model for the Liquid Phases, Materials Transactions Vol. 50, No. 5, (2009), p.p. 1113-1122.
- 69- C. Müller, H. Stadelmaier, B. Reinsch and G. Petzow, Metallurgy of the Magnetic τ -Phase in Mn-Al and Mn-Al-C, Z. Metallkd., Vol. 87, No.7, (1996), pp. 594-597.
- 70- A. Shukla and A. Pelton, Thermodynamic Assessment of the Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems, J. Phase Equilib. Diffus.:Section I: Basic and Applied Research, J. Phase Equilibria and Diffusion, Vol. 30, (2009), p.p. 28-29.
- 71- W. Koster and E. Wachtel, Constitution and Magnetic Properties of Aluminum-Manganese Alloys with More Than 25 At. %Mn, Z. Metallkd., Vol. 51, (1960), p.p. 271-280.
- 72- M. A. Taylor, Intermetallic Phases in the Aluminum-Manganese Binary system, Acta Metall., Vol.8, (1960), p.p. 256-262.
- 73- T. Godecke and W. Koster, A supplement to the constitution of the Aluminum-Manganese System, Z. metallkd., Vol. 62, No.10, (1971), p.p. 727-732.
- 74- H. W. L. Phillips, The constitution of Alloys of Aluminum with Manganese, silicon, and Iron. I- The binary system: Aluminum-Manganese. II- The ternary systems: Aluminum-manganese-Silicon and Aluminum-Manganese-Iron, J. Inst. Met., Vol. 69, (1943), pp. 275-350.
- 75- A. Jansson, A Thermodynamic Evaluation of the Al-Mn System, Metall. Trans. A, Vol. 23, No. 11, (1991), p.p. 2953-2962.
- 76- I. Ansara, A.T. Dinsdale, M.H. Rand, Thermochemical database for light metal alloys. July. European Commission and COST 507, (1998).
- 77- X. Liu, R. Kainuma and K. Ishida, Thermodynamic Assessment of the Aluminum-Manganese (Al-Mn) Binary Phase Diagram, J. Phase Equilib., Vol. 20, No. 1, (1999), p.p. 45-56.
- 78- M. Ellner, The structure of the high-temperature phase MnAl(h) and the displacive transformation from MnAl(h) into Mn₅Al₈. Metallurgical Transactions A; 21A, (1990), p. 1669.

- 79- D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn. Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry. *Letters, Physical Review*, Vol. 53(20), (1984), pp. 1951-1955.
- 80- Guyot, P., Audier, M.: *Philos. Mag.* 52, L15, (1985).
- 81- Kimura, K., Hashimoto, T., Suzuki, K., Nagayama, K., Ino, H., Takeuchi, S.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, (1985), p. 3217.
- 82- L. Schaefer, R.J. Biancaniello, F.S. Boettinger, W.J. Kaufman, M.J. Shechtman, D. *Scr. Metall.* 19, (1985), p. 909.
- 83- L. Bendersky, *Rapid Solidified Alloys and Their Mechanical and Magnetic Properties*, Pittsburgh: Mater. Res. Soc. (1986), p. 237; (Proc. Conf. Boston, MA. 1985).
- 84- Dunlap, R.A., Dini, K.: *Can. J. Phys.* 63, (1985), p. 1267.
- 85- Miroshnichenko, I.A., Sergeev, G.A., *Zh. Fiz. Khim* 39, (1969), p. 1571.
- 86- Bletry *Russ. J. Phys. Chem.(English Transl.)* 39, (1969), p. 873.
- 87- A. J.J., Hokkeling, P., v.d. Steeg, M.G., De Vos, K.J.: *J. Appl. Phys.* 31, (1960), p.755.
- 88- D. Ernst, J. Tydings, M., Pasnak, J. *Appl. Phys.* 36, (1965), p. 1241.
- 89- M. Laridjani, A new structural study for an old quasicrystal, *Journal de Physique I France* 6, (1996), pp. 1347-1364.
- 90- Zhang Liping et al., Preparation and properties of Al-Mn coating in NaCl-KCl-AlCl₃-CeCl₃ molten salts, *Journal of rare earths*, Vol.30, N°3, (2012), pp. 278-282.
- 91- A. Du, J. Wang, J. Zhao, J. C. Schuster, F. Weitzer, R. Schmid-Fetzer, M. Ohno, H. Xu, Z. Liu, S. Shang, and W. Zhang, "Reassessment of the Al-Mn system and a thermodynamic description of the Al-Mg-Mn system," *Journal of Materials Research*, (2007), p.p. 855–871.
- 92- A. Ysasmoto and K. Hirsigs, "Structure of an icosahedral Al-Mn quasicrystal," *Physical Review B*, vol. 37, no. 11, (1988).
- 93- D. M. Follstaedt and J. A. Knapp, "Formation of Icosahedral Al-Mn and Al-Ru by Solid State Process," *Materials science and engineering*, vol. 90, (1987), p.p. 1–8.
- 94- D. Shechtman and I. Blech, *Metallic Phase with Long-Range Orientation Order and No Translational Symmetry*, *Physical review letters*, vol. 53, no. 20, (1984), p.p. 1951–1954.
- 95- J. C. Li, S. H. Nan, and Q. Jiang, Study of the electrodeposition of Al–Mn amorphous alloys from molten salts, *Surface and Coatings Technology*, vol. 106, no. 2–3, pp. 135–139, 1998.
- 96- S. T. Ruggiero et al., Dilute Al-Mn alloys for superconductor tunneling and other devices *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, V.15, 2, (2005), p.p. 125 – 128.
- 97- K. Masui, H. Nakamoto, S. Maruno, T. Kawaguchi and S. Sakakibara, *J. Non-Cryst. Solids* 124, 121, (1990)
- 98- S. Ruan, C.A. Schuh, Electrodeposited Al–Mn alloys with microcrystalline, nanocrystalline, amorphous and nano-quasicrystalline structures *Acta Materialia* 57, (2009), p.p. 3810–3822.
- 99- T. Takayama et al., *Journal of Applied Electrochemistry*, V. 24, (1994), p.p. 131-138.
- 100- J.-M. Frigerio, J. Rivory, Al-Mn metastable phases prepared by solid state interdiffusion and observed by tem and optical measurements, *Colloque de physique*, Colloque C4, supplément au n°14, Tome 51, (1990).
- 101- A. Sadoc, A. M. Flank and P. Lagarde, *Physica B* 158, (1989), p. 60.

- 102- J.H. Ho, R.R. Allen et T.-C. Chuang, Xerox Corporation, US Patent 5693983.
- 103- Julien Tranchant. Etude de couches minces déposées par pulvérisation magnétron post-ionisée pour l'ingénierie de contraintes - cas du MoCr et de nano-canaux de carbone. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Nantes, (2007), <tel-00347846.
- 104- Niko ROZMAN, Tonica Bonina, Ivan Anél, Franc Zupani, The influence of cooling rate on the microstructure of an Al-Mn-Be alloy, *Materiali in tehnologije / Materials and technology* 42, 2, (2008), p.p. 65–68.
- 105- H. Seto and S. Metal, Local structure and concentration in Al-Mn alloy electrodeposits, vol. 24, (1994), p.p. 131-138.
- 106- B. Grushko, G.R. Stafford, Structural study of electrodeposited aluminum-manganese alloys, *Metallurgical Transactions-Physical Metallurgy and Materials Science* 20, (1989), p. 1351.
- 107- H.J. Read, D.A. Shores, Structural characteristics of some electrodeposited aluminum–manganese alloys, *Electrochemical Technology* 4, (1966), p. 526.
- 108- B. Grushko, G.R. Stafford, Effect of Mn content on the microstructure of Al–Mn alloys electrodeposited at 150 °C, *Israel Journal of Technology* 24, (1988), p.523.
- 109- M.-H. Ham et al., Observation of room-temperature ferromagnetism in (Al,Mn)N thin films, *Journal of Crystal Growth* 271, (2004), p.p. 420–424.
- 110- T.P. Moffat. G.R. Stafford. D.E. Hall. *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993). p.p. 2779–2786.
- 111- V. Musolino, A. Dal Corso, and A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* 83, (1999), p. 2761.
- 112- M. Hu, S. Noda, and H. Komiyama, *Surf. Sci.* 513, (2002), p. 530.
- 113- G. Fuchs, P. Melinon, S. F. Aires, M. Treilleux, B. Cabaud, and A. Hoareau, *Phys. Rev. B* 44, (1991), p. 3926.
- 114- J. M. Soler, M. R. Beltran, K. Michaelian, I. L. Garzon, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* 61, (2000), p. 5771.
- 115- A. A. Schmidt, H. Eggers, K. Herwig, and R. Anton, *Surf. Sci.* 349, (1996), p. 301.
- 116- J. Reyes-Gasga, G. Mondragan-Galicia and M. Jos Yacamn, *Thin Solid Films*, 227, (1993), p.p. 24-31.
- 117- J. Reyes-Gasga, B. S. Zou, G. Mondragan-Galicia and M. Jos Yacamn, *Thin Solid Films*, 230, (1993), p. 108.
- 118- D. A. Lilienfeld, M. Nastasi, H. H. Johnson, D. G. Ast and J. W. Mayer, *Phys. Rea. Let.* 55, (1985), p. 1587.
- 119- K. Urban, J. Mayer, M. Rapp, M. Wilkens, A. Csanady and J. Fidler, *J. Phys. (Paris), Colloq. C3*, 47, (1986), p. 465.
- 120- J. A. Knapp and D. M. Follstaedt, *Phys. Reo. Lett.*, 55 (1985), p. 1591.
- 121- Afsset – Les nanomatériaux effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement, (2006).
- 122- K. Yoshida and A. Takekawa: *Thin Solid Films*, vol. 48, (1978), pp. 293-308.
- 123- M.J. Kaufman, F.S. Biancaniello, and K.G. Kreider: *J. Mater.Res.*, vol. 3, (1988), p.p. 1342-1348.
- 124- B. Grushko and G.R. Stafford: *Metall. Trans. A*, vol. 20A, (1989), pp. 1351-59.
- 125- J. A. Knapdev and D. M. Follstaedt, *Phys. Reu. Lett.* 55, (1986), p. 1591.
- 126- Benjamin Grushko and Gery R. Stafford, Phase Formation in Electrodeposited and Thermally Annealed Al-Mn Alloys, *Metallurgical Transactions A*, V. 21A, (1990), p. 2871.

- 127- V. Nguyen Van and S. Flsson, Electron Transport in Co-evaporated Thin Film and Melt-spun Ribbon $Al_{1-x}Mn_x$ Alloys, Materials Science and Engineering, 99, (1988), p.p. 219-222.
- 128- A. P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, J. Japan appl. Phu. 26. L1994, (1987).
- 129- A.K. Srivastava, S. Ranganathan, Acta Mater. 44, (1996), p.p. 2935–2946.
- 130- A. Singh, S. Ranganathan, L.A. Bendersky, Acta Mater. 45, (1997), p.p. 5327–5336.
- 131- R. Manaila, D. Macovei, R. Popescu, A. Devenyi, A. Jianu, E. Vasile, P.B. Barna, J.L. Labar, Mater. Sci. Eng. A 294–296, (2000), p.p. 82–85.
- 132- H. Mingjian, L. Chunzhi, X. Jianming, Y. Minggao, Mater. Res. Bull. 23, (1988), p.p. 87–90.
- 133- A. Singh, S. Ranganathan, Mater. Sci. Eng. A 181–182, (1994), p.p. 754–757.
- 134- M. Scheffer, J.B. Suck, J. Noncryst. Sol. 334–335, (2004), p.p. 287–290.
- 135- T. Shinohara, Y. Yokoyama, M. Sato, A. Inoue, T. Masumoto, Mater. Sci. Eng. A 181–182, (1994), p.p. 798–800.
- 136- A. Singh, S. Ranganathan, Mater. Sci. Eng. B 32, (1995), p.p. 137–144.
- 137- D. Vojt'ech et al., Materials Science and Engineering A 428, (2006), p.p.188–195.
- 138- Ebert P., Feuerbqcher M., Tamura N., Wollgarten M., Urban K., Physical Review Letters 77, (1996), p. 3827.

Chapitre II

**Elaboration des couches minces, méthodes de
caractérisation employées et résultats
expérimentaux**

Chapitre 2 : Elaboration des couches minces, méthodes de caractérisation employées et résultats expérimentaux

I. Introduction

L'étude de la matière à l'échelle nanométrique est le sujet d'un nombre croissant de travaux depuis les deux dernières décennies, en raison des avancées technologiques dans l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux. En effet, les efforts se sont orientés vers la recherche de nouveaux matériaux d'une part et vers le développement de nouvelles techniques de croissance d'autre part.

Pour l'élaboration de matériaux métalliques en couche minces, différentes techniques ont été utilisées. Ces techniques peuvent faire appel à un procédé physique où les atomes et les molécules à déposer sont amenés de l'état solide à l'état gazeux par un processus thermique ou physique. Dans ce cadre on peut citer l'exemple de l'évaporation thermique, dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la pulvérisation cathodique (PVD).

La pulvérisation cathodique magnétron est une évolution de la pulvérisation DC conventionnelle et apparaît comme un procédé particulièrement intéressant pour le dépôt de métaux conducteurs en films minces [1-4]. Elle permet de déposer avec des vitesses importantes (3 nm.s^{-1}), sur de grandes surfaces et de garder une température de substrat basse [5]. Dans notre travail, nous avons opté pour la **co-pulvérisation cathodique magnétron** pour l'élaboration de nos films minces en alliage binaire à base d'aluminium avec un rajout de manganèse. Ces dépôts ont été élaborés selon les besoins de l'étude, soit sur des substrats en verre, pour la caractérisation intrinsèque des dépôts ou sur des substrats autres pour d'autres caractérisations de couplages.

Un post-traitement thermique (recuit isotherme) a été envisagé sur ces dépôts après élaboration dans le but d'étudier le retour à l'équilibre thermodynamique de ces couches minces et leur stabilité thermique.

Ce chapitre est scindé en plusieurs parties. Une première partie sera dédiée à la présentation des dispositifs de synthèse notamment les conditions opératoires d'élaboration des revêtements. Les parties suivantes seront dédiées aux techniques mises en œuvre ainsi que les conditions expérimentales adoptées.

Nous présentons ce chapitre de la manière suivante :

- Les outils de caractérisations des films $Al_{1-x}Mn_x$ synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron. Nous détaillerons les techniques de caractérisation utilisées pour observer et analyser les produits élaborés.
- les résultats expérimentaux seront présentés conjointement, pour les films bruts d'élaboration et les traités thermiquement. Nous distinguerons quatre types de caractérisations : la caractérisation structurale et chimique, la caractérisation électrique permettant, entre autres, d'avoir accès aux valeurs de conductivité électrique DC, de mobilité Hall et de concentration en porteurs de charge et enfin la caractérisation magnétique.

Partie I : Elaboration des couches minces $Al_{1-x}Mn_x$

I.1. Introduction :

Pour l'élaboration de nos échantillons, la technique de co-pulvérisation cathodique magnétron a été choisie. Dans cette partie, la réalisation de films minces Al-Mn sera décrite ainsi que l'équipement utilisé. Une présentation du post-traitement thermique sera envisagée.

Les dépôts ont été réalisés à LERMPS (Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces-UTBM, Montbéliard- France), sous la direction du Pr. Alain Billard.

I.2. Principe de la pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une des variantes des procédés de dépôts sous plasma froid. Le plasma, considéré comme une source d'énergie et de matière, permet de réaliser toutes sortes de dépôts minces (métaux, alliages, céramiques) sur différents substrats. Son principe consiste à créer un plasma d'argon dans l'enceinte et à partir d'une cible soumise à l'action d'un bombardement de particules énergétiques (des ions Ar^+) accélérées, crée une vapeur métallique qui se dépose ensuite sur le substrat en face de cette cible.

Le plasma est entretenu par une différence de potentiel entre la cible (cathode : la matière qui sera pulvérisée) et le substrat (anode), porté généralement au potentiel 0. Les électrons se trouvent confinés près de la cible par effet combiné d'un champ électrique et d'un champ magnétique pour augmenter l'ionisation du gaz porteur (Ar) et augmente ainsi la pulvérisation de la cible [6]. Le principe de ce procédé de pulvérisation cathodique magnétron est schématisé sur la *figure I.7* (chapitre I).

I.2.1. Présentation du dispositif expérimental

Le système Alcatel SCM 450 (*figure II.1.a*) est le bâti de pulvérisation cathodique magnétron utilisé pour déposer les couches $Al_{1-x}Mn_x$. Ce bâti est composé de trois parties principales : un système de pompage, une enceinte de dépôt et une armoire électrique de commande.

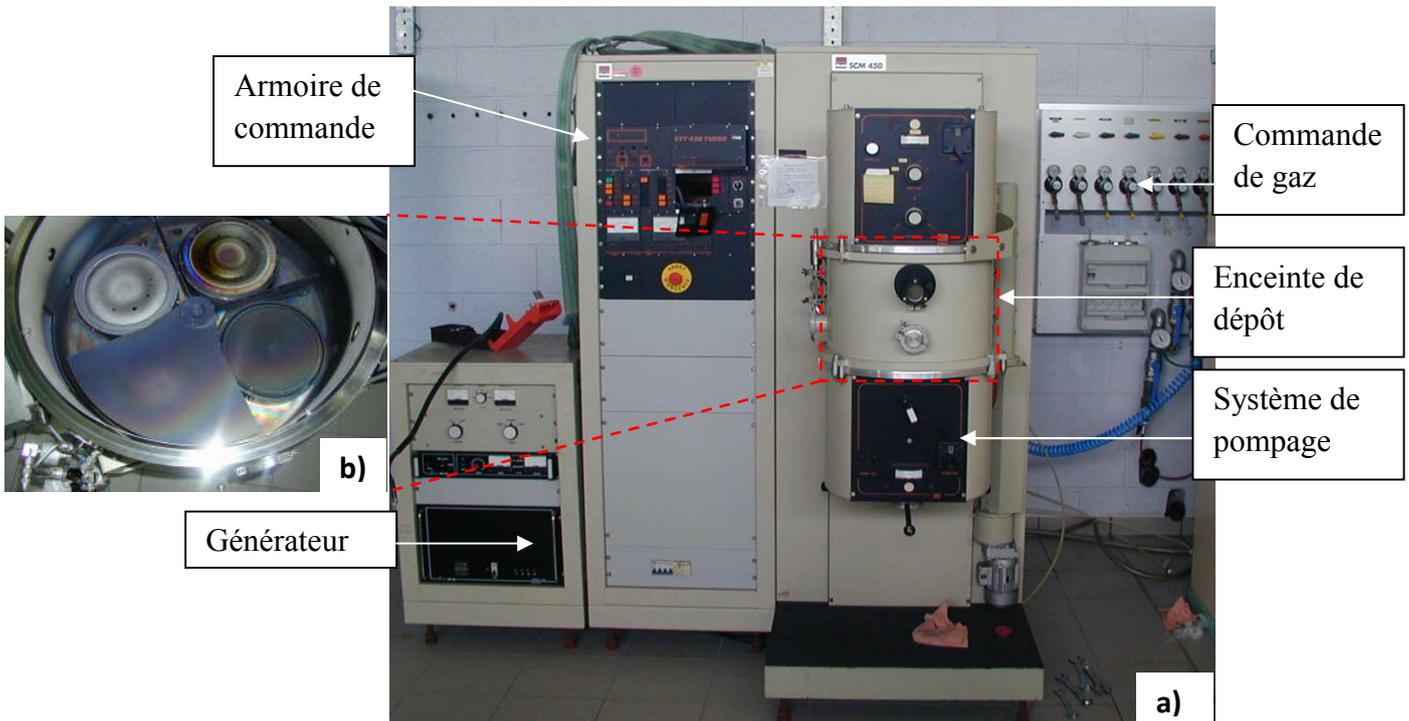


Figure II. 1. Photographie de l'installation de pulvérisation : a) Vue externe et b) système à plusieurs cibles

Le réacteur de dépôt (*figure II.1.b*), se compose principalement d'une enceinte de dépôt formée d'une chambre en acier cylindrique permet la mise en place de 3 cibles de diamètre de 150 mm. Cette enceinte d'un volume d'environ 45 litres, est reliée à un système de pompage composé de deux pompes : pompe à palette et une pompe turbo-moléculaire, ce système de pompage permet d'atteindre le vide souhaité ($\leq 10^{-5}$ Pa), et un générateur pour permettre la création du plasma. Différents éléments complémentaires sont rajoutés pour permettre le contrôle du procédé de dépôt.

Le réacteur, offre la possibilité d'utiliser plusieurs cibles simultanément (4 dans notre cas). Des sources magnétrons fixées à l'arrière des cibles sont refroidies par circulation d'eau. Le porte-substrat rotatif à l'aide d'un moteur afin d'assurer l'obtention de revêtements homogènes en composition et en épaisseur. Ce porte-substrat est placé en face des cibles et est isolé électriquement afin de pouvoir être polarisé.

Le système magnétron est constitué de deux aimants concentriques polarisés en sens inverse, générant un champ magnétique (\vec{B}) parallèle à la surface de la cible. Le magnétron utilisé est déséquilibré, et est formé de deux aimants différents. Les lignes de champ qui se referment

dans le gaz lorsque les cibles sont magnétisées, piègent les électrons secondaires émis par la cathode (cible). Ceci conduit à une plus grande efficacité d'ionisation ce qui permet d'augmenter la vitesse de dépôt et de diminuer la pression de travail.

Le porte échantillon est un système rotatif ajustable en hauteur offrant ainsi la possibilité de régler la distance de tir cible-substrat (D_{c-s}).

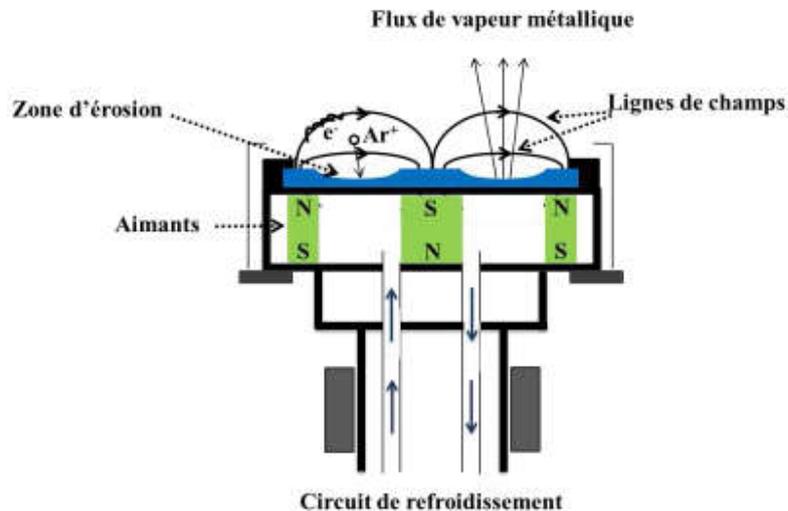


Figure II. 2. Schéma d'un dispositif magnétron [7].

I.2.2. Conditions de synthèse

Les dépôts $Al_{1-x}Mn_x$ ont été synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron à partir de deux cibles métalliques pures sur des substrats de verres de dimensions 75 x 28 mm et 6 mm d'épaisseurs pour la caractérisation intrinsèques des couches et aussi sur substrat en acier pour l'observation sur MEB (problème d'évacuation des charges). Le vide de base pour ces dépôts est de 0.4 Pa., le substrat ayant une température inférieure à 400 °k est monté horizontalement à une distance de 80 mm au dessus des cibles. Le temps moyen de pulvérisation est de 1 heure et la vitesse de croissance des dépôts atteinte dans l'axe de magnétron est de l'ordre de 5 $\mu\text{m/h}$. Les dépôts obtenus (*figure II. 3*) ont une épaisseur de l'ordre de 5 μm avec une composition homogène.

Deux types de cibles ont été utilisés pour cette étude : une cible en Al pur à 99,5 % et une cible en Mn pur. L'intensité de la cible Al est fixée à 3 A et l'intensité de la cible Mn varie entre 0,5 et 1 A.



Figure II. 3. Dépôt Al-Mn après déposition sur lame de verre.

I.3. Traitement thermique des échantillons (retour à l'équilibre)

La définition retenue par la norme NF EN 10052 pour un traitement thermique est une succession d'opérations au cours desquelles un produit solide est soumis en totalité ou partiellement à des cycles thermiques pour obtenir un changement de ses propriétés et/ou de sa structure [8].

Dans le but d'obtenir un retour à l'équilibre des dépôts métastables Al-Mn de différentes compositions, un post-traitement est envisagé. Ces couches élaborées par co-pulvérisation cathodique magnétron sont hors équilibre thermodynamique.

I.3.1. Recuit isotherme

On souhaite réaliser une transformation de phases et obtenir l'état d'équilibre des dépôts de différentes compositions en Mn. Le choix de la température de recuit a été dicté par des travaux antérieurs sur les systèmes Al-Mn. Le recuit envisagé est fait à la température de 500 °C sous atmosphère inerte dans des ampoules scellées avec la procédure présentée ci-dessous :

- Dégazage du tube en quartz sous vide primaire ($4 \cdot 10^{-3}$ torr - 10^{-3} Pa) ;
- Introduction de l'échantillon dans le tube sous vide (*figure II. 4*) ;
- Pompage;
- Introduction du tube dans un four de type Thermolyne 6000 (*figure II.5*), avec une température de 500 °C ajustée au préalable, puis un maintien de 1h suivi d'un refroidissement lent au four.



Figure II. 4. Photo montrant des échantillons Al-Mn introduits dans un tube de quartz.



Figure II. 5. Four de traitement thermique électrique type Thermolyne 6000 (LEREC).

I.4. Conclusion

Dans notre cas cinq revêtements de différents teneurs en Mn, ont fait l'objet de cette étude.

Nous avons également présenté dans ce chapitre le principe de la pulvérisation cathodique magnétron ainsi que le dispositif multi-cibles utilisé pour l'élaboration. Et nous avons ensuite exposé le protocole d'un post-traitement thermique dans des ampoules scellées sous atmosphère neutre sur ces dépôts.

Partie II : Caractérisations morphologique et chimique des couches minces $Al_{1-x}Mn_x$ brutes d'élaboration

II.1. Introduction

Une fois que les revêtements élaborés, il est important de les caractériser et connaître leurs propriétés.

Dans cette partie, l'analyse microstructurale des revêtements binaires d'Al-Mn bruts d'élaboration sera effectuée par MEB en coupe transversale et en surface, tandis que la composition chimique sera analysée par spectroscopie d'énergie dispersive (EDS) afin de déterminer les concentrations des éléments en présence.

II.2. Technique de caractérisation : Microscopie Electronique à Balayage (MEB) associée à la spectroscopie EDS (Energy Dispersive Spectroscopy)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM de l'anglais Scanning Electron Microscopy) est une technique non destructive qui permet d'obtenir des informations sur la topographie d'un échantillon mais également sur sa composition chimique en surface. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents et des rayons X caractéristiques de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ ainsi qu'une information sur la nature et la composition des éléments chimique présents dans la partie excitée.

Le MEB utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et des électrons AUGER. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition et la nature des éléments de la surface [9].

Le MEB est un outil souvent utilisé pour l'observation des films minces. Il fournit une image de la surface des objets et des informations qualitatives sur l'homogénéité de l'échantillon et

permet aussi une analyse de la composition chimique en surface par dispersion d'énergie des rayons X «EDS » (en anglais Energy Dispersive Spectroscopy).

Le MEB utilisé au besoin de cette étude est un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB Quanta 200 ESEM/FEG. Philips) couplé à une microsonde à dispersion de rayons X (EDS) (*figure II.6*).



Figure II. 6. Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB Quanta 200 ESEM/FEG. Philips) (LREMPS-UTBM).

II.3. Résultats et discussion

Des observations au MEB en coupe transversale et en surface des revêtements déposés sur des substrats en acier fournissent des informations sur la qualité de nos dépôts. Ceci permet en outre de vérifier les épaisseurs des couches, ainsi que leur mode de croissance et leur morphologie. Les images MEB présentées dans ce travail ont été réalisées sur l'échantillon à 26 at.% Mn. (*figures II.7 et II.8*).

Les observations sur MEB ont révélé une morphologie fine à faible taille de grains avec peu de défauts de croissance et mènent à dire que le mode de croissance de ces films est une croissance colonnaire non-marquée. Les couches obtenues ont une épaisseur de 5 μm environ.

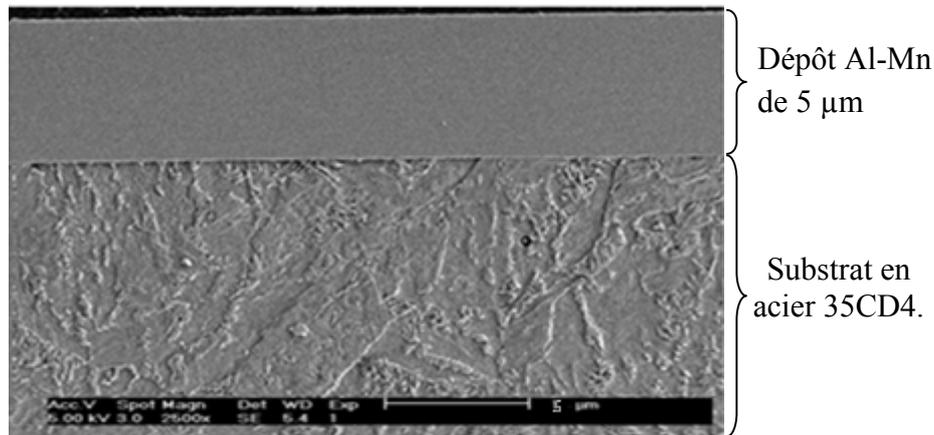


Figure II. 7. Micrographie par microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transversale d'une couche mince d'alliages binaire Al-Mn à 26 at.% Mn sur substrat en acier 35CD4.

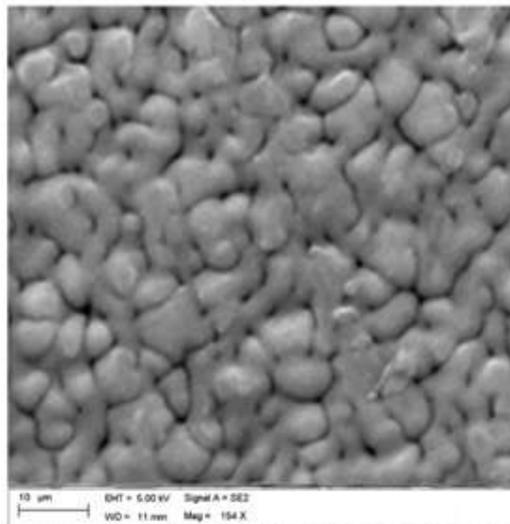


Figure II. 8. Micrographie par microscopie électronique à balayage (MEB) en surface d'une couche mince d'alliages binaire Al-Mn à 26 at. % Mn.

II.4. Composition chimique : Analyse par Spectroscopie Dispersive en Energie (EDS)

Le détecteur EDS est composé d'une diode (monocristal de silicium dopé au lithium) qui reçoit l'intégralité du spectre de rayons X. ceux sont des photons X issus des transitions K et L des atomes issus de l'échantillon.

Un analyseur multicanaux classe le nombre d'occurrences (information quantitative) de chaque niveau d'énergie reçu (information qualitative) et reconstitue le spectre d'émission de l'échantillon ou l'axe des abscisses représente l'énergie et celui des ordonnées le nombre d'impulsion enregistrées [10].

Dans ce cas, on peut en tirer une analyse quantitative des éléments présents dans une poire d'interaction faisceau d'électron-échantillon dont les dimensions sont de l'ordre du micromètre environ.

II.5. Résultats et discussion

Une analyse en composition par EDS a été effectuée après chaque dépôt pour déterminer le pourcentage atomique des constituants des revêtements. Ces données ont été traitées par le logiciel *SPIRIT* qui permet d'identifier la nature et la quantité des éléments présents dans l'échantillon automatiquement.

Les spectres EDS (*figure II.9*) ont donné les compositions relatives à chaque élément pour les différents dépôts. Ils montrent la présence des éléments Al et Mn. Le *tableau II.1.* résume la composition de chaque revêtement.

Tableau II. 1. Compositions des couches d' $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ déterminées par EDS pour différents dépôts obtenus.

Code échantillon	1	2	3	4	5
Al (at. %)	86.67	82.67	68.27	74.02	59.06
Mn (at. %)	10.33	17.52	31.71	25.98	40.94

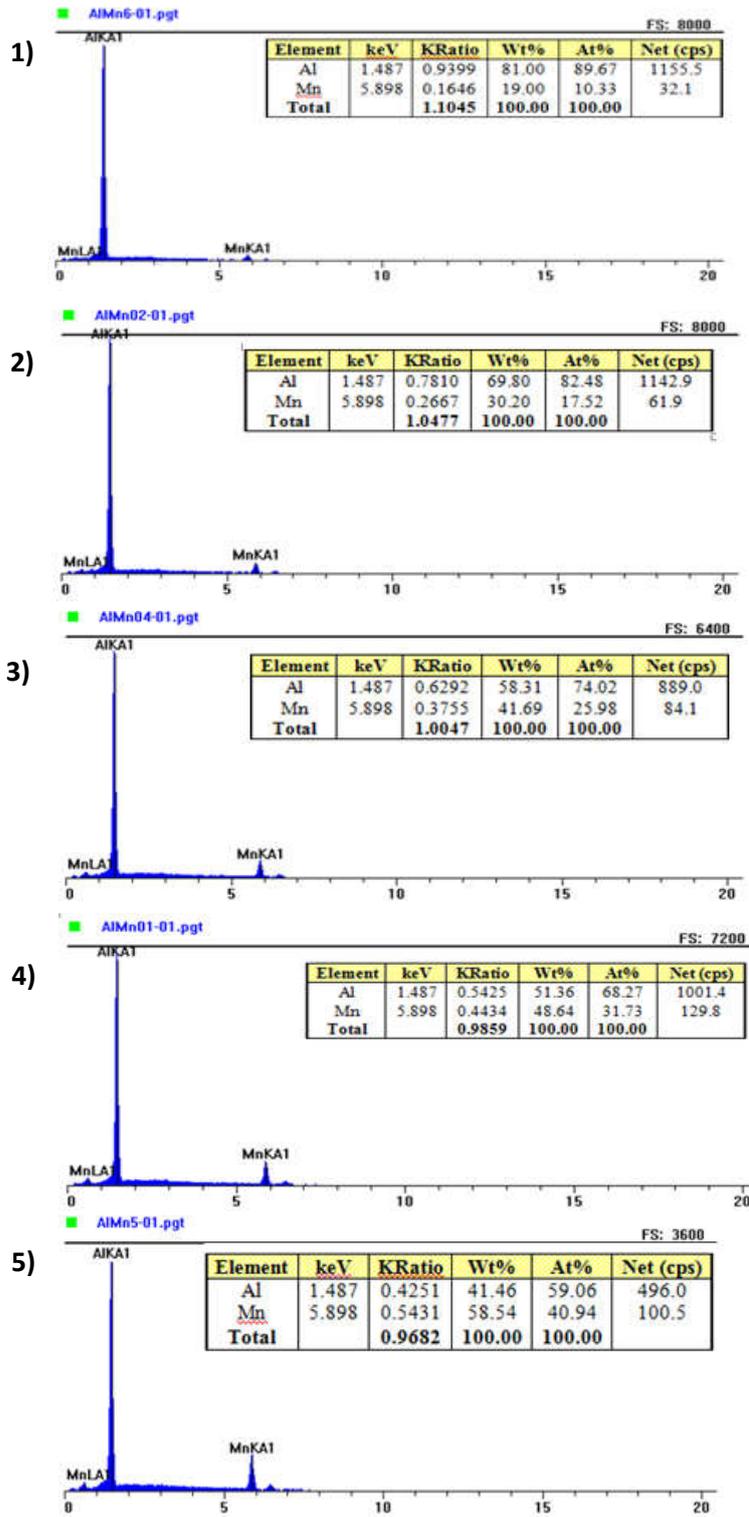


Figure II. 9. Spectres EDX (avec : (1) =10.33, (2) =17.52, (3) =31.71, (4) =25.98 et (5) =40.94 at. % Mn)

II.6. Conclusion

Les films d' $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$ ont été synthétisés par co-pulvérisation cathodique magnétron avec des cibles métalliques d'aluminium et de manganèse pures.

Les observations par MEB de ces couches minces ont révélé une morphologie fine à faible taille des grains et avec peu de défaut de croissance. Les analyses EDS donnent des informations complémentaires à celles de la micrographie, en particulier l'analyse chimique qui a révélée les concentrations en aluminium et en manganèse des couches élaborées.

Partie III : Caractérisations microstructurales des couches minces $\text{Al}_{1-x}\text{Mn}_x$

III.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, plusieurs techniques de diffractions ont été développées de façon significative pour déterminer la structure et l'étude des propriétés microstructurales de matériaux cristallins de différentes symétries. On peut citer entre autres la diffraction de rayons X, la diffractions neutronique, le synchrotron.

Dans notre étude, la caractérisation microstructurale des couches minces après leur élaboration est faite par la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique permet d'avoir à la fois les propriétés structurales et microstructurales par l'exploitation de leurs spectres de diffraction de rayons X. Ces spectres permettent d'identifier la nature des phases présentes des couches Al-Mn brutes d'élaboration et ceux après un post-traitement thermique.

Nous présentons en premier le principe et les caractéristiques de la diffraction de rayons X. puis les équipements et les conditions qui ont été utilisées pour remonter à la structure à partir des spectres de diffraction. Les diffractogrammes obtenues en été analysés en utilisant le programme MAUD basé sur la méthode de Rietveld pour l'affinement des profils des pics de diffraction.

III.2. Technique de caractérisation: Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X (DRX), (en anglais XRD pour X-Ray Diffraction) est une technique de caractérisation très utilisée dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Son principe est basé sur la diffraction des rayons X par la matière et apporte des connaissances sur la structure des phases, la composition, la taille moyenne des grains, la texture et les contraintes macro et micro appliquées.

La diffraction des rayons X est un phénomène de diffusion cohérente et élastique qui se produit lorsque les rayons X interagissent avec la matière organisée en général en polycristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes arrangés de façon périodique. Cet empilement peut être

décrit par des plans cristallins définis par une distance inter réticulaire d_{hkl} en fonction des indices de Miller h, k, l du plan $\{hkl\}$, sur lesquels est effectuée la mesure, est reliée à une position 2θ de la raie de diffraction par l'intermédiaire de la loi de Bragg (*figure II.10*) [11, 12].

L'onde diffractée résulte de l'interférence des ondes diffusées par chaque atome ; elle dépend donc de la structure cristallographique. La direction du faisceau diffracté est donnée par la loi de Bragg, donnée par l'équation II.1:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où ;

λ (nm) : longueur d'onde monochromatique

n : ordre de diffraction ;

d_{hkl} (nm): distance inter réticulaire des plans ;

h, k, l : sont les indices de Miller

θ (°): angle de diffraction.

Dans le cas des matériaux topologiquement désordonnés comme l'amorphe, aucun plan cristallin ne diffracte les rayons X. Le signal sortant est du à la diffusion des rayons X dans la matière.

Les couches élaborées ont une épaisseur faible, l'utilisation du dispositif $\theta/2\theta$ permet d'atteindre le substrat et fait ressortir les rais caractéristiques de celui-ci.

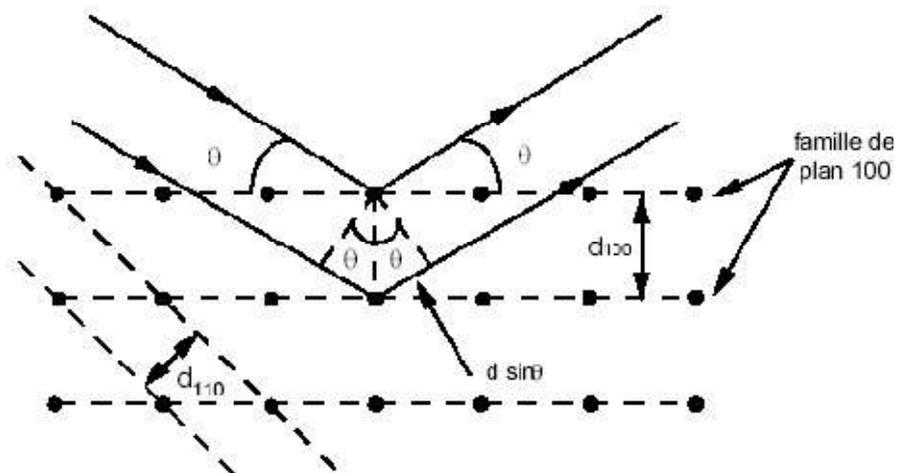


Figure II. 10. Illustration de la loi de Bragg [11].

III.2.1. La diffraction des rayons X à incidence rasante

La diffraction des rayons X classique admet une grande profondeur de la pénétration dans la matière. Dans le cadre de notre étude, la technique la diffraction des rayons X en faible incidence ou à incidence rasante a été utilisée pour nos échantillons traités thermiquement.

La méthode est comme représenté sur la *figure II.11*, pour éviter le signal dominant du substrat par rapport au dépôt. Le parcours du faisceau incident dans le revêtement augmente et interagit avec la surface du dépôt sous un angle faible. Les angles d'incidence peuvent varier entre 1 et 10° [11].

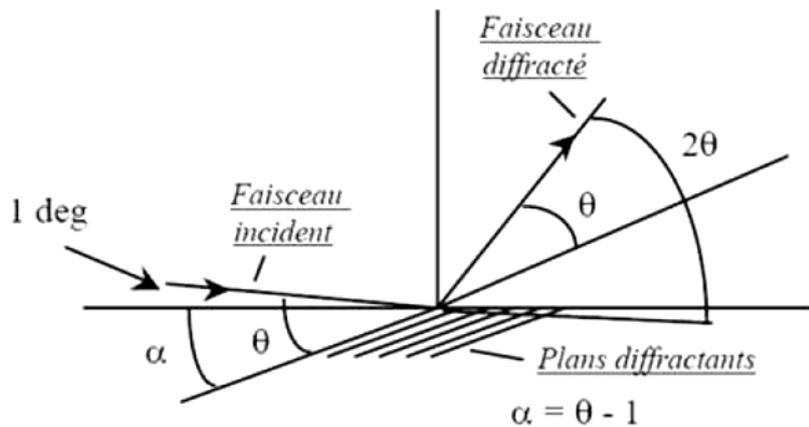


Figure II. 11. Principe du dispositif de diffraction à incidence rasante.

Les diffractogrammes de rayons X des couches brutes d'élaboration ont été enregistrés sur un diffractomètre Brucker D8 Advance (LREMPS) de géométrie $(\theta - 2\theta)$ dite de Bragg-Brentano dans la gamme angulaire 20-80° en 2θ avec un pas de 0.02°. Le rayonnement utilisé est celui du Co de longueur d'onde $\lambda_{CoK\alpha} = 1.78897 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes obtenus ont été analysés et les positions des pics observés ont été comparées avec les fiches de diffraction répertoriées dans la base de Données du Centre International de Diffraction ICDD (fichier JCPDS).

Après traitement thermique des échantillons $Al_{1-x}Mn_x$ par recuit à 500 °C, il est nécessaire d'identifier les phases cristallines formées et d'analyser leurs caractéristiques structurales afin de mieux comprendre le retour à l'équilibre thermodynamique. Dans cette partie, l'analyse des phases constitutives sera effectuée par diffraction X à incidence rasante. Les diagrammes de diffraction des rayons X des couches Al-Mn traitées thermiquement ont

été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type «*PANalytical*» (LM2S) de géométrie Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$). Le rayonnement utilisé est celui du cuivre $\text{Cu}_{K\alpha}$ de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 0.15406$ nm et $\lambda_{K\alpha 2} = 0.15444$ nm et un incrément angulaire de 0.02° (en 2θ) en mode à incidence rasante avec un angle d'incidence de 2° , pour obtenir les données dans la gamme $10^\circ < 2\theta < 100^\circ$.

III.3. Méthode de fitting : Méthode de Rietveld

Dans les années 70, Rietveld a développé une méthode d'affinement de données de diffraction neutroniques qui s'est par la suite étendu aux diagrammes de rayons X de poudres polycristallines [13. 14]. Cette méthode de modélisation permet d'affiner la structure (et non de déterminer la structure) par une analyse et une estimation de chaque phase en présence. Elle nécessite la connaissance d'un modèle structural initial (les positions atomiques), elle a pour but l'affinement des paramètres structuraux à partir d'un diagramme de diffraction par la poudre. Elle est considérée comme la procédure la plus efficace dans l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X ou des neutrons par les poudres.

Le principe de la méthode consiste à la minimisation des modèles calculés aux données observées : trouver le minimum de l'amplitude de la différence entre les valeurs expérimentales et calculées des intensités et des positions des réflexions des différents plans réticulaires par la méthode des moindres carrés, une fois que le groupe d'espace et la position des atomes dans la maille élémentaire sont connus. La minimisation des moindres carrés est renouvelée jusqu'à l'obtention du meilleur affinement du diagramme de diffraction expérimental considéré dans son ensemble.

L'algorithme de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variables : (i) les caractéristiques instrumentales du diffractomètre ou sa courbe de résolution et (ii) les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions des atomes dans le réseau et paramètre d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de microdéformations).

Les intensités calculées sont déterminées en chaque point et celle de fond continu à l'aide de l'équation suivante:

$$y_{ci} = y_{bi} + S \sum_{K=1}^{K_n} M_K L p_k P_K A |F_K|^2 \Omega_{iK} \quad (\text{II.2})$$

Où ; k: indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ;

y_{bi} : l'intensité du fond continu à i pas de mesure ;

s : le facteur d'échelle ;

M_k : le facteur de multiplicité de la $K^{\text{ième}}$ réflexion ;

L_{pk} : le facteur de Lorentz-polarisation ;

P_k : le facteur décrivant les effets d'orientation préférentielle ;

A : le facteur d'absorption ;

F_k : le facteur de structure (incluant les termes de l'agitation thermique) ;

Ω_{ik} : la fonction de profile expérimental décrivant les pics.

II.3.1. Choix du programme

L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé à l'aide du programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [15], dans lequel l'analyse structurale utilise un affinement basé sur la méthode de Rietveld et l'analyse microstructurale est basée sur les séries de Fourier (la méthode Warren et Averbach). Le programme MAUD prend en compte une forme sphérique du grain cristallin et de microdéformation et permet une caractérisation moyenne du matériau à travers le contrôle de plusieurs paramètres structuraux et microstructuraux (paramètre de maille, taille des cristallites, taux de microdéformations, proportions de phases en présence, facteur de Debye et effet de texture).

III.4. Résultats et discussion

La microstructure des revêtements élaborés a été caractérisée, et les diffractogrammes sont montrés en *figure II.12*. L'identification des phases dans les échantillons étudiés se fait en comparant les données expérimentales à des données de référence qui constituent le fichier JCPDS.

Les spectres montrent que lorsque le dépôt est faiblement allié en élément d'alliage, il exhibe une seule phase: solution solide de Mn dans l'aluminium (αAl) de même structure que l'aluminium pur (c.f.c), la limite de cette phase s'étend jusqu'à la valeur 10 at. % Mn.

Dans les conditions d'équilibre thermodynamique, la limite de solubilité du manganèse dans l'aluminium à température ambiante est d'environ 1.25 at. % (diagramme d'équilibre binaire Al-Mn [16]). En effet, les processus de dépôt PVD permet de synthétiser des dépôts de toute concentration en Mn au sein d'une couche [17].

On remarque aussi un décalage du pic principal de l'aluminium vers des angles plus importants, indiquant que le paramètre de maille du revêtement est plus petit que celui de l'aluminium pur. Cette différence est due à l'insertion d'atomes plus petits ($r_{\text{Mn}} = 0,1367 \text{ nm}$

pour le manganèse) que l'aluminium ($r_{Al} = 0.143$ nm pour l'aluminium), la substitution de ces atomes dans la maille d'aluminium implique un paramètre de maille plus petit [18].

Pour les revêtements à des teneurs en manganèse entre 18 et 26 at. % Mn, la structure est toujours une solution solide de substitution d'aluminium (c.f.c) mais un halo de diffusion apparaît sur les spectres de diffraction des rayons X présentent une phase désordonné par affinement de grains [19].

Lorsque la teneur en élément d'addition est plus élevée (dépôts à 32 et 41 at. % de manganèse), le pic principal devient plus large visible à environ 49° , indiquant une structure de plus en plus désordonnée et tend à être amorphe. Ceci est en accord avec la littérature [20-22]. Ces résultats sont confirmés par plusieurs études de systèmes pulvérisés Al-X (X=Fe, Cr, Ti, Mg) [23-25].

En effet, aucun composé intermétallique n'a été observé dans ces dépôts bruts d'élaboration pour des faibles teneurs en élément d'alliage et les auteurs ont mis en évidence l'existence d'un domaine de composition dans lequel les dépôts sont monophasés amorphes.

Sur la *figure II.13*, nous avons porté les spectres de diffractions des rayons X des couches minces $Al_{1-x}Mn_x$ pour différents taux de manganèse ($x = 0.10, 0.18, 0.26, 0.32$ et 0.41) et traités thermiquement à $500^\circ C/1h$. Ces spectres montrent que le traitement conduit à l'apparition de plusieurs phases intermétalliques à caractère poly-cristallin à savoir : solution solide αAl , Al_6Mn , $Al_{11}M_4$, βMn et $\tau-AlMn$.

Le diagramme de diffraction des rayons X du film à teneur 10 at. % Mn (*figure II.13*) montre toujours la présence d'une solution solide d'Al (α) caractérisé par des pics plus intenses contrairement au dépôt brut de même composition et même structure.

Le retour à l'équilibre du dépôt à teneur de 18 at. % Mn conduit à un domaine biphasé, correspondant à l'existence d'un composé définie la phase stable Al_6Mn (non prévue par le diagramme d'équilibre pour cette teneur) orthorhombic de group spatial Cmc et une phase secondaire βMn (cc).

Les dépôts traités à teneur en manganèse comprise entre 26 et 32 at. % sont caractérisés par un domaine biphasé mais avec une évolution de structure non prévu par le digramme d'équilibre, à savoir $Al_{11}M_4$ (δ phase) et la phase βMn .

La phase $Al_{11}M_4$ continue à apparaître pour les fortes teneurs en Mn (à 41 at. %) mais avec la présence cette fois-ci d'une phase métastable $\tau-AlMn$ tétragonale faces centrés (f.c.t).

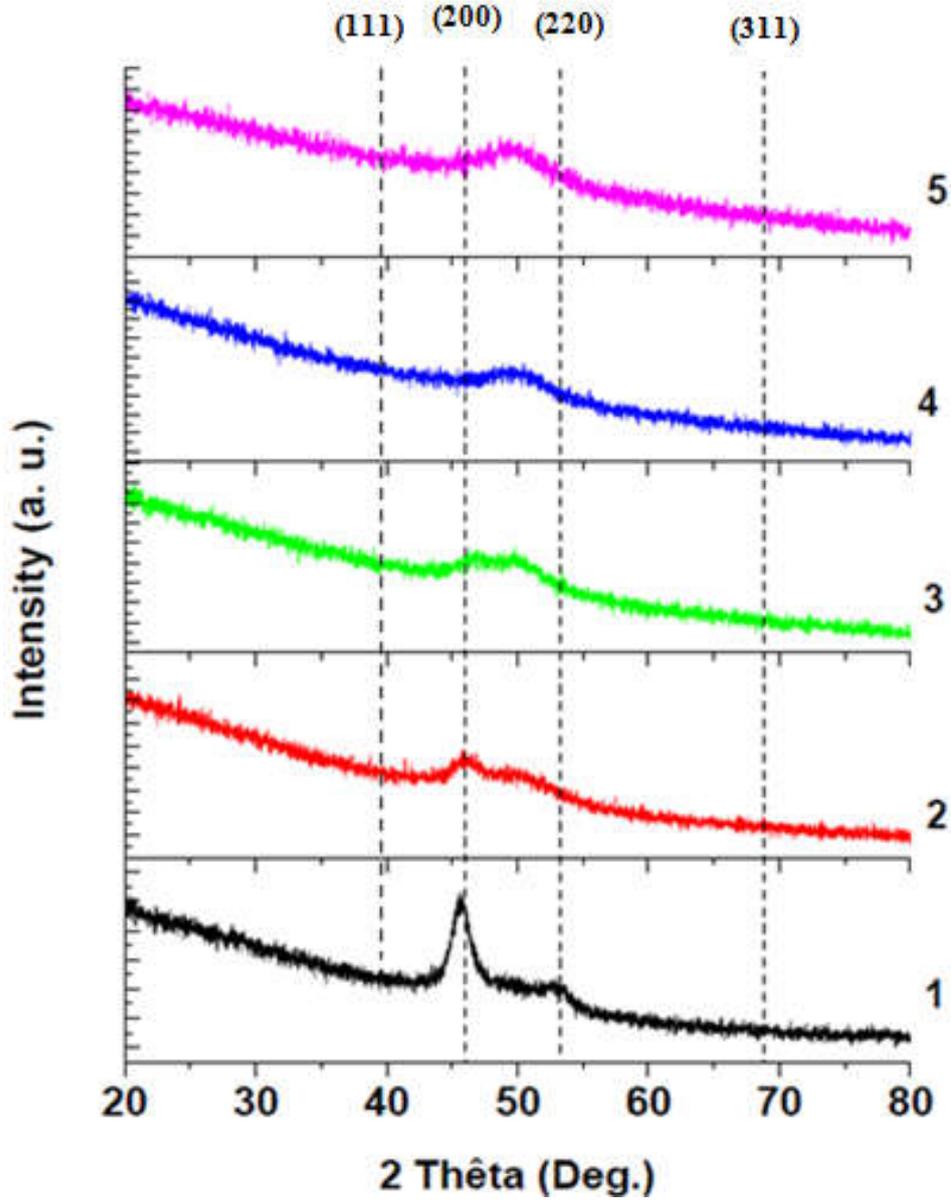


Figure II.12. Spectres des rayons X des dépôts bruts d'élaboration Al-Mn :

- (1) Al-10 at. % Mn : α Al
- (2) Al-18at. % Mn : α Al + amorphe
- (3) Al-26at. % Mn : α Al + amorphe
- (4) Al-32at. % Mn : amorphe
- (5) Al-41at. % Mn : amorphe

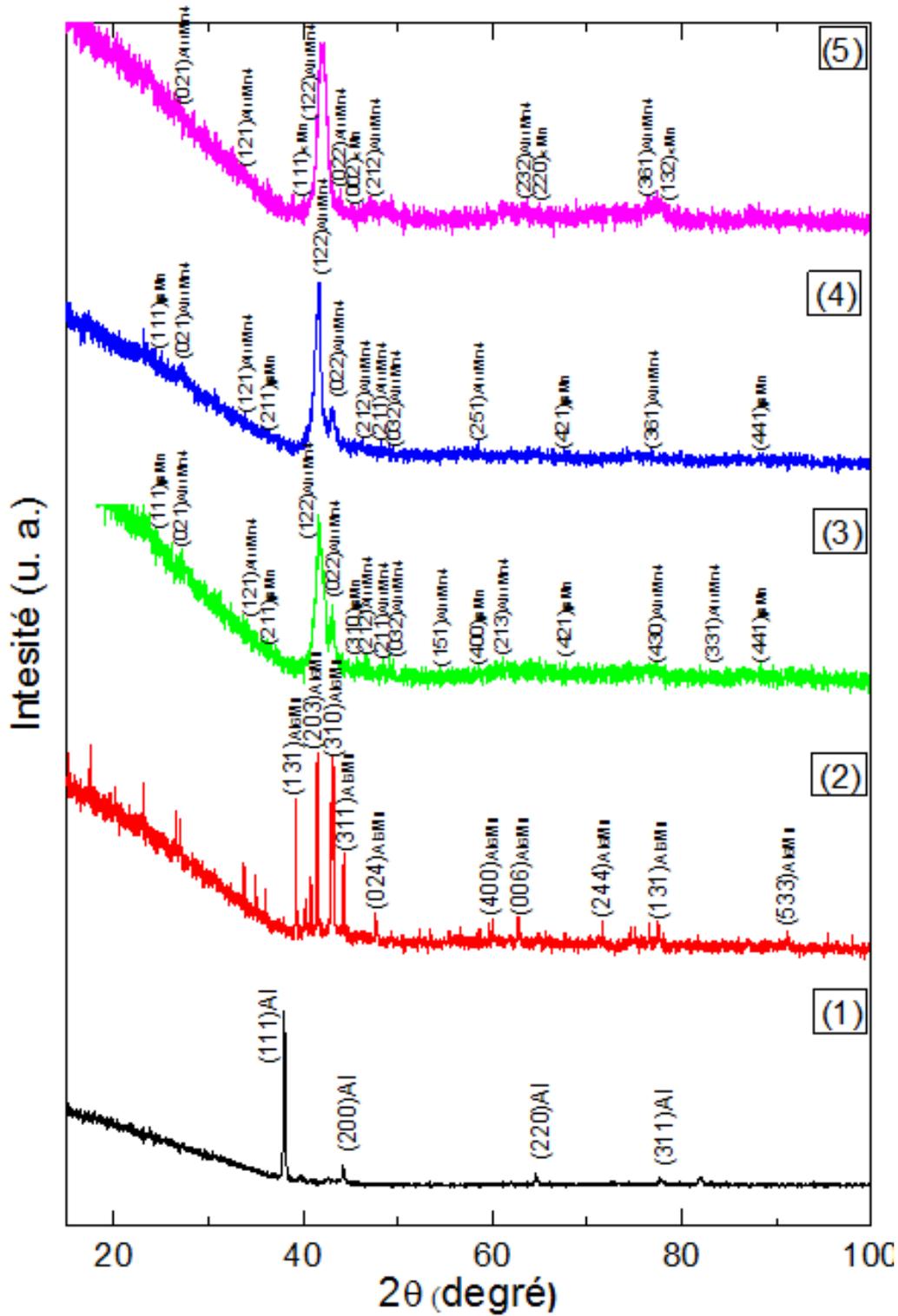


Figure II.13. Spectres des rayons X des dépôts Al-Mn traités thermiquement à 500 °C/1h :

- (1) Al-10 at. % Mn : α Al
- (2) Al-18 at. % Mn : $\text{Al}_6\text{Mn} + \beta\text{Mn}$
- (3) Al-26 at. % Mn : $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4 + \beta\text{Mn}$
- (4) Al-32 at. % Mn : $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4 + \beta\text{Mn}$
- (5) Al-41 at. % Mn : $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4 + \tau\text{-AlMn}$

III.4.1. Affinement de la structure: la méthode de Rietveld

L'analyse des profils des pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus de la pulvérisation (PVD). En effet, il existe deux catégories d'imperfections structurales ou effet susceptibles de modifier de façon significative le profil du pic de diffraction : l'effet de la taille et l'effet de distorsion.

En générale, les effets de taille et de microdéformations provoquent un élargissement symétrique et afin de tenir compte des effets des microcontraintes et de l'anisotropie de forme (taille), il existe plusieurs méthodes pour traiter le digramme DRX. Ainsi, connaissant la structure des cristallites dans les films Al-Mn traités thermiquement, nous allons analyser les diffractogrammes par un programme d'affinement basé sur la méthode de Rietveld (programme MAUD) [15], qui permet une analyse plus précise. Cette méthode consiste à ajuster, aux données expérimentales un modèles représentant le diagramme dans son ensemble, en affinant de façon simultanée en modèle structurale et les paramètres définissant les caractéristiques de l'instrument. Cette technique requiert des diagrammes de diffraction d'une bonne qualité générale mais permet à la fois de surmonter le problème des superpositions des raies et d'obtenir l'ensemble des informations à la fois structurale et microstructurale.

Les figures ci-dessous (*figures II.14-15-16-17-18*), présentent des diagrammes de diffraction simulés par affinement Rietveld correspondant aux dépôts Al-Mn traités thermiquement. Les diagrammes simulés sont en très bonne adéquation avec les diagrammes expérimentaux. Les résultats issus de la simulation donnent le paramètre de maille, une taille moyenne des grains, les microdéformations et la proportion de chaque phase en présence avec la teneur en manganèse.

Les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld du dépôt traité possédant 10 at. % Mn (*figure II.14*), indiquent une structure monophasé α Al déjà prédite par le diagramme expérimental. Le paramètre de maille de l'aluminium vaut 4.037 \AA (la valeur expérimentale obtenue étant de 4.078842 \AA) une légère augmentation s'explique par la différence de taille entre l'atome du Al et du Mn. La taille des cristallites de l'aluminium et le taux de microdéformation pour cette composition est de 1416.3 \AA et 0.00126% respectivement.

Pour le résultat de l'affinement effectué sur le dépôt à 18 at. % Mn (figure II.15), nous constatons à première vue que la structure est monophasée : β Mn. Ce résultat est en désaccord avec la structure trouvée précédemment où on observe, en plus de la phase β Mn, le composé Al_6Mn de structure orthorhombique. La cause de ce comportement de la structure particulier du dépôt à 18 at. % Mn reste inconnue.

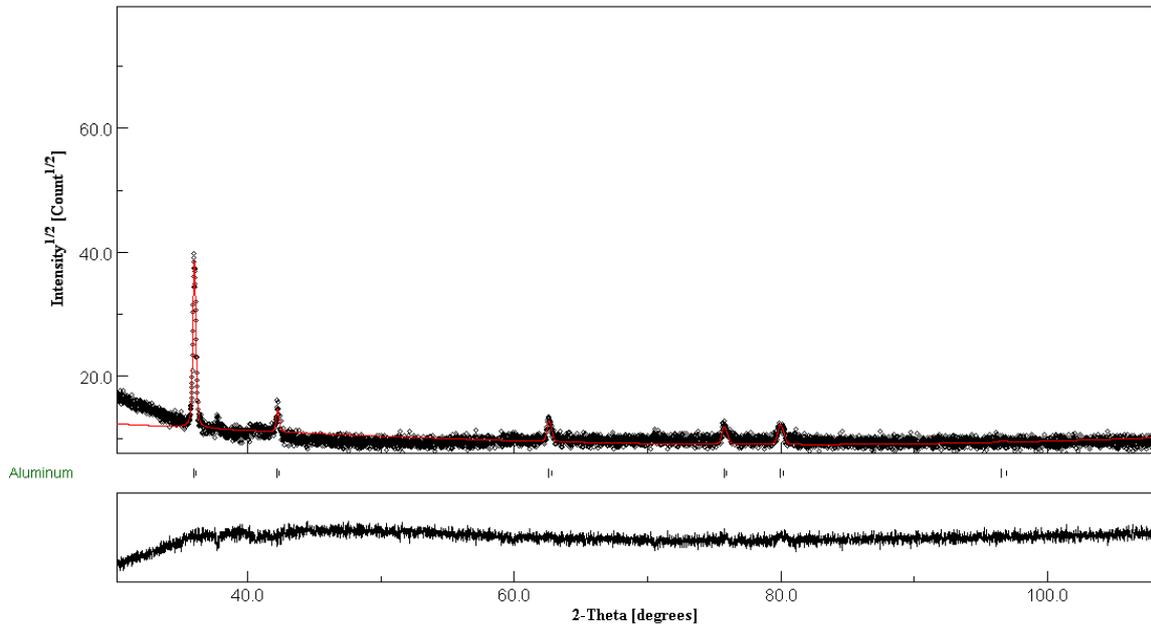


Figure II. 14. Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 10 at. % Mn.

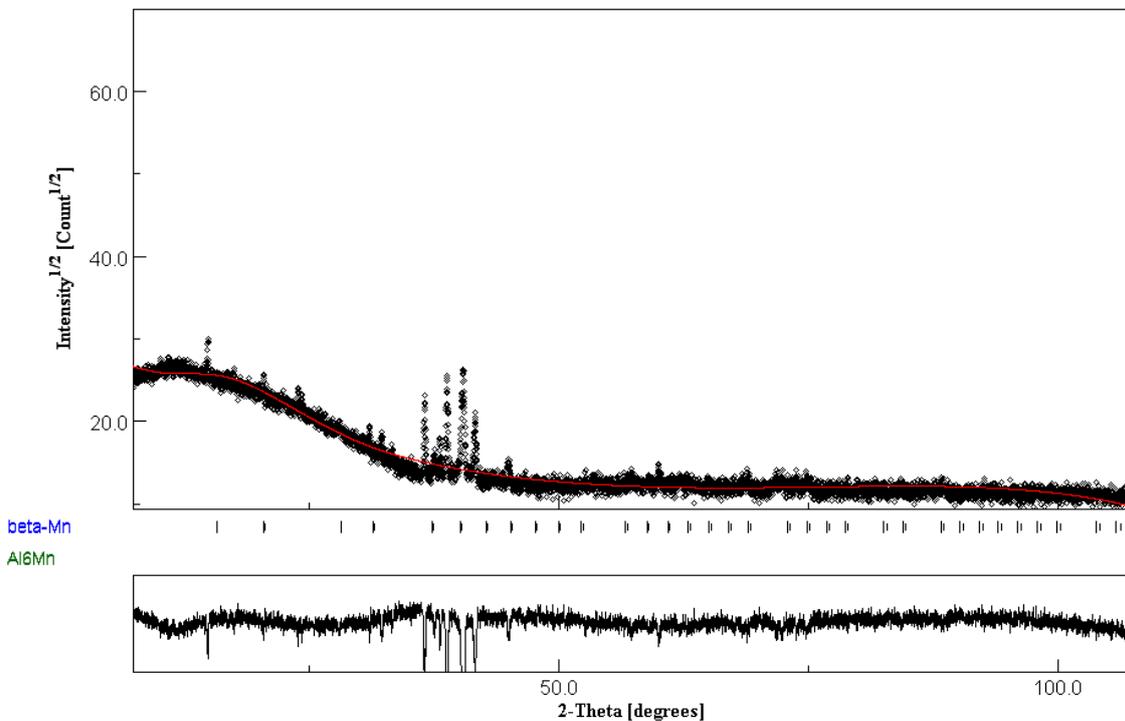


Figure II. 15. Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 18 at. % Mn.

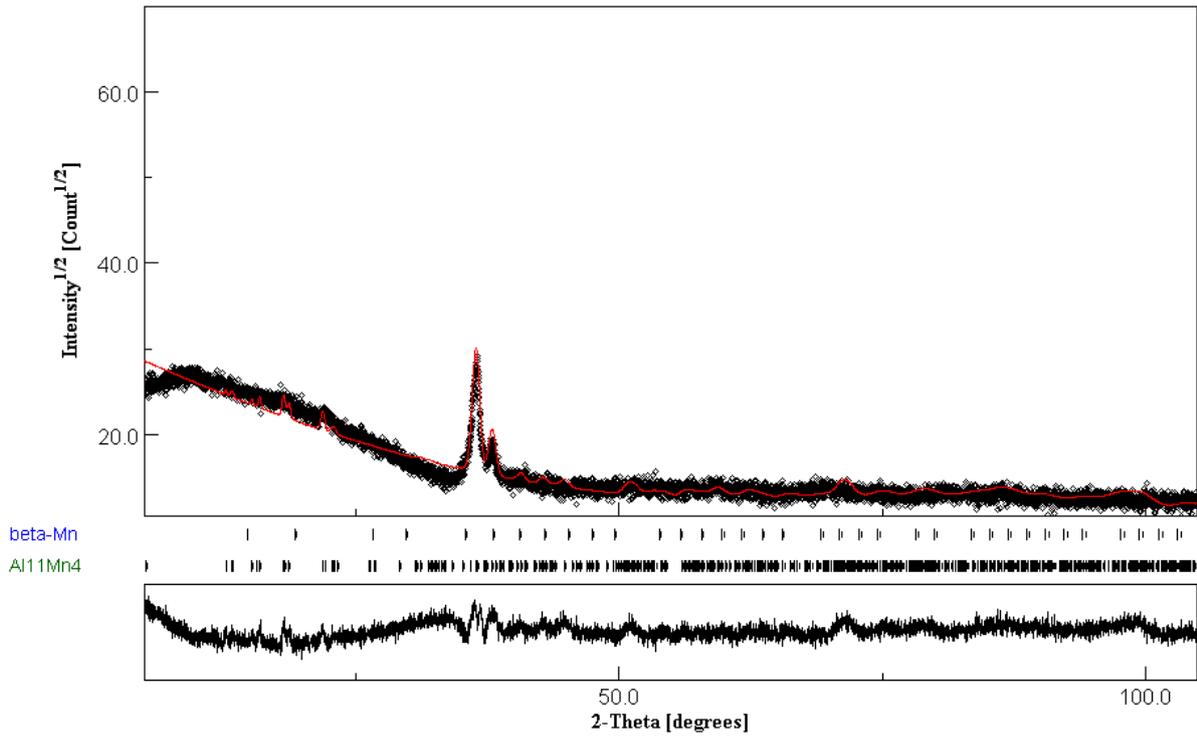


Figure II. 16. Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 26 at. % Mn.

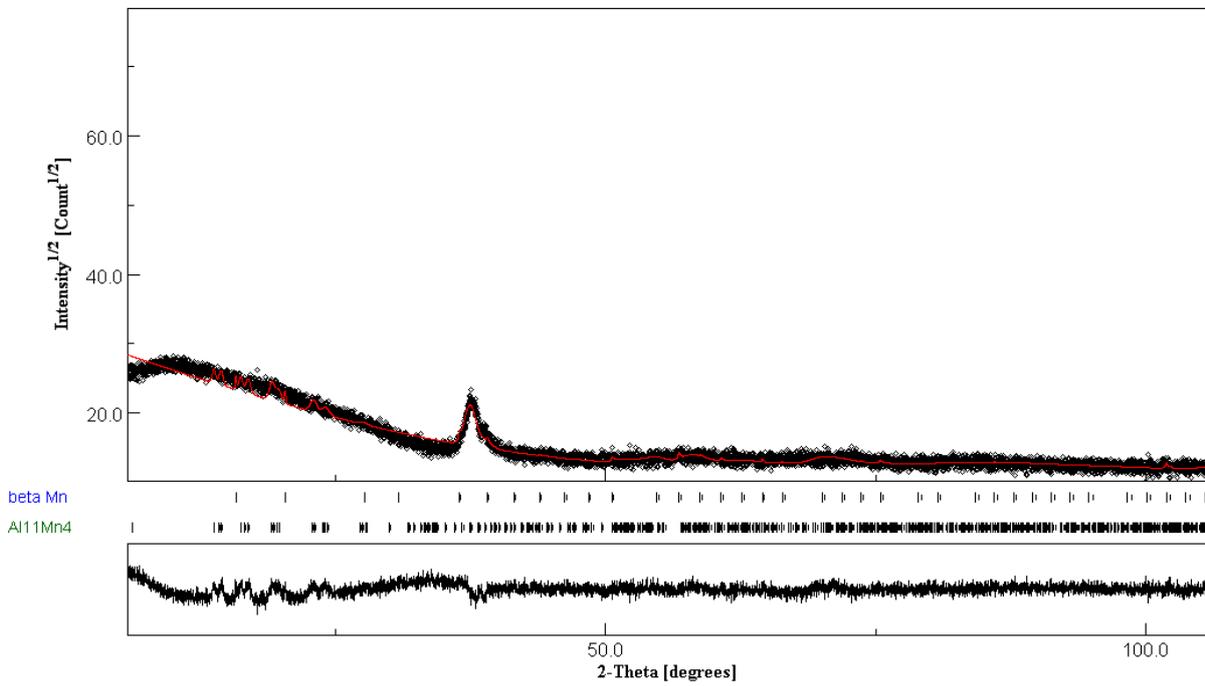


Figure II. 17. Affinement Rietveld de diffraction des rayons X du dépôt traité 32 at. % Mn.

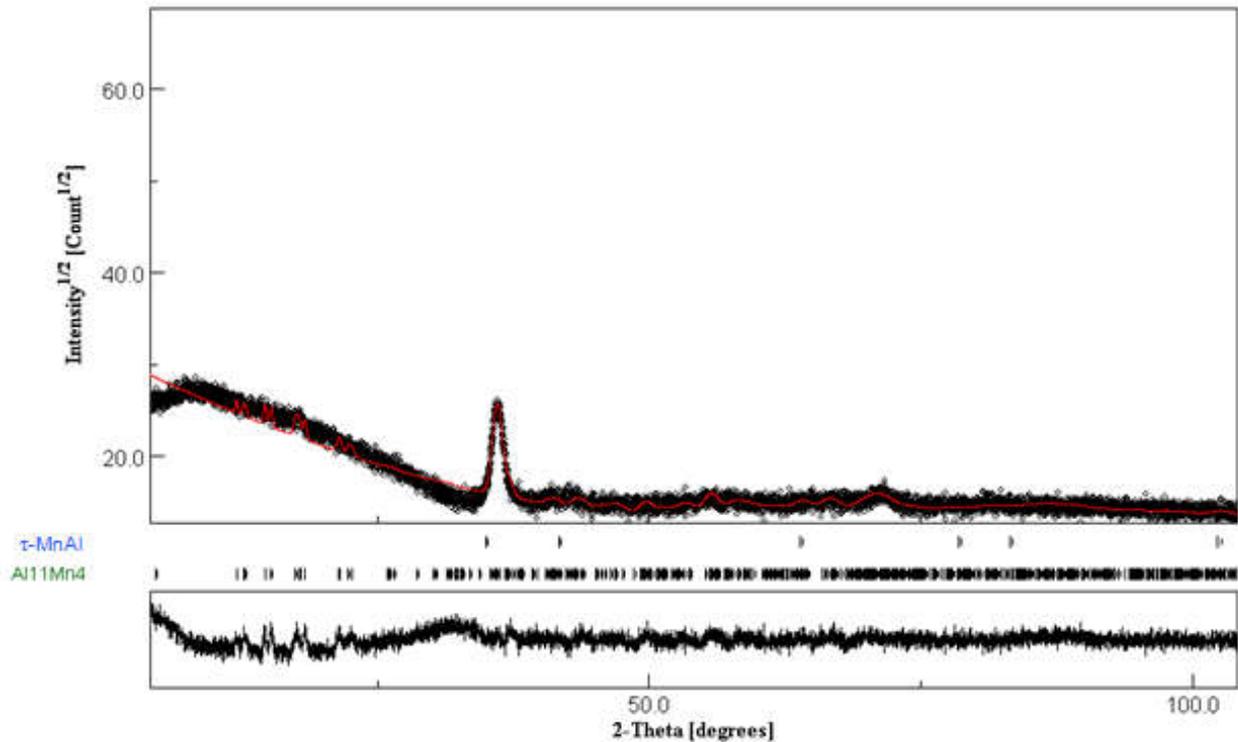


Figure II. 18. Affinement Rietveld de diffraction de rayons du dépôt traité 41 at. % Mn.

Pour les teneurs en manganèse supérieures, le traitement conduit à des structures biphasées : $Al_{11}Mn_4$ et une phase secondaire qui dépend de la composition chimique. La phase est identifié comme βMn pour l'intervalle de 18 jusqu'à 32 at. %Mn.

La *figure II.18*, montre un exemple d'affinement effectué sur le dépôt 41 at.% Mn. nous constatons que le traitement thermique isotherme a conduit à la formation d'une phase majoritaire stable ($Al_{11}Mn_4$) (proportion volumique est de 99.96 %) et une phase de très faibles proportions $\tau-AlMn$ type métastable (proportion volumique est de $30.62 \cdot 10^{-4}$ %).

Huang et Kuo [26] ont obtenu la phase ($\tau-AlMn$) une après recuit isotherme à des températures proche de $500^\circ C$ avec des temps de maintien différents. Ils affirment que la fraction volumique de cette phase ($AlMn$) est graduellement proportionnelle au temps de maintien. Ainsi, différents mécanismes ont été proposés pour la formation de la phase τ [27. 28], mais le mécanisme habituellement accepté c'est la transformation martensitique de la phase ϵ (h.c.p) [26].

III.1.1. Paramètres microstructuraux

Les paramètres microstructuraux moyens : taille des cristallites $\langle d \rangle$ et taux de microdéformations $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ ainsi que la proportion des phases, déterminés par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X sont regroupés dans le *tableau II.2*.

Tableau II. 2. Paramètres microstructuraux moyens obtenues par l'affinement Rietveld des diagrammes de diffraction de rayons X des films Al-Mn.

Dépôts (at. % Mn)	phase	$\langle d \rangle$ (nm)	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)	fraction volumique (%)
10	$\alpha(\text{Al})$	1,41	$1,26 \times 10^{-3}$	100
26	$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$	2,32	$8,86 \times 10^{-3}$	98,53
	βMn	0,51	$4,76 \times 10^{-5}$	1,47
32	$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$	1,28	$1,34 \times 10^{-2}$	99,64
	βMn	1,00	$6,13 \times 10^{-5}$	0,36
41	$\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$	2,59	$11,27 \times 10^{-2}$	99,96
	$\tau\text{-AlMn}$	0,93	$9,78 \times 10^{-5}$	0,04

i. Taille moyenne des cristallites

La variation de la taille moyenne des cristallites de la phase $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ dans les films Al-Mn en fonction de la teneur en manganèse, est présentée sur la *figure II.19*. Il est observé que lorsque la composition du manganèse augmente (32 at. % Mn), la taille des cristallites diminue jusqu'à 1,28nm puis augmente brutalement (41 at. % Mn). L'augmentation de la teneur de l'élément d'addition apporte au film déposé, une augmentation de la mobilité atomique, et favorise ainsi l'augmentation de la taille des cristallites. Ce comportement peut s'expliquer en terme de diffusion de l'aluminium dans la solution solide de Mn au cours du recuit ainsi que la précipitation du composé d'équilibre $\text{Al}_{11}\text{Mn}_4$ après la disparition de phase male ordonnée (amorphe) dans l'état brut, ce qui provoque un accroissement de la mobilité atomique dans le film et une augmentation de la taille des cristallites, ainsi qu'une baisse de la densité des défauts.

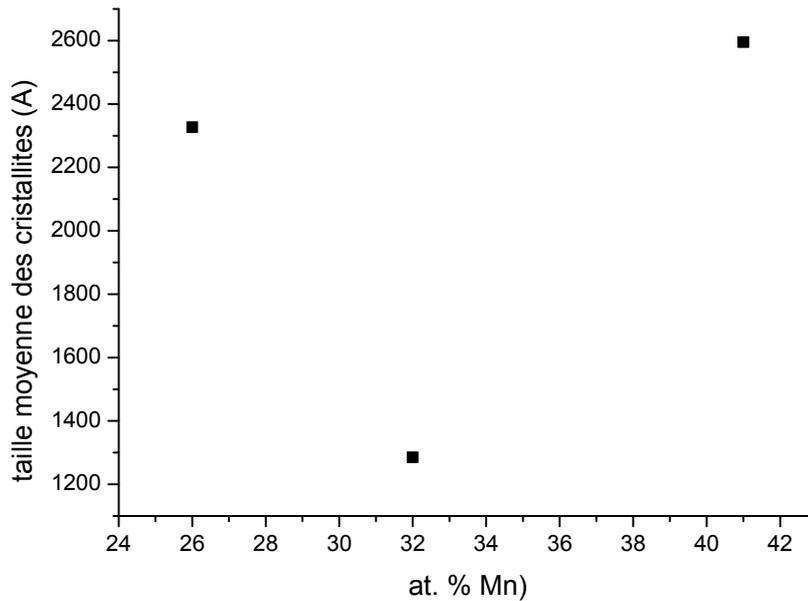


Figure II. 19. Evolution de la taille moyenne des cristallites de la phase $Al_{11}Mn_4$ dans les dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.

ii. Microcontraintes et proportions relatives des phases

Les variations des microcontraintes et des proportions relatives des phases existantes dans les dépôts Al-Mn à forte teneur en Mn après traitement de retour à l'équilibre, sont représentées sur la *figure II.20*. On constate que pour les dépôts à 26 ; 32 et 41 at. % Mn. la proportion de la phase $Al_{11}Mn_4$ est toujours majoritaire et croît avec l'augmentation du manganèse. Simultanément, la proportion de la phase secondaire (β Mn et τ -AlMn) (*tableau II.2*) diminue pour atteindre une valeur très faible pour la phase τ -AlMn à 41 at. % Mn. Ce comportement est corrélé à la disparition de la phase type β Mn et la formation de la phase métastable τ -AlMn (type CuAu), cela peut être expliqué par un réarrangement atomique donc à des transformations de phases.

L'évolution des microcontraintes montre une croissance rapide en fonction de la teneur en Mn, ce résultat peut s'expliquer par la précipitation de l'élément d'addition, si les atomes de Mn forment des précipités cohérents avec la matrice d'aluminium, ceux-ci peuvent provoquer une augmentation des microcontraintes. Cependant, si les atomes du Mn diffusent hors de la matrice d'aluminium ($Al_{11}Mn_4$) et forment de précipités incohérents, ceux-ci ne peuvent pas influencer les microcontraintes [29].

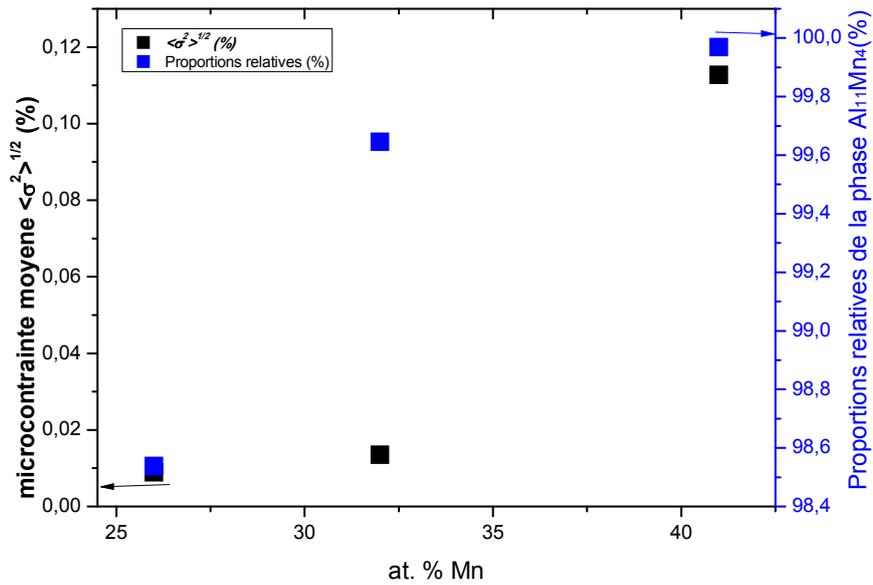


Figure II. 20. Evolution des microcontraintes et des proportions relatives de la phase Al₁₁Mn₄ dans les dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.

III.5. Conclusion

Les caractéristiques des couches dépendent de la teneur en Mn. L'objectif de cette partie est d'étudier la microstructure (phases, paramètre cristallin, taille des grains, déformation...) des films Al-Mn élaborés et traités thermiquement sous vide à 500 °C, afin d'étudier le retour à l'équilibre.

Cette étude a permis de révéler les points suivants :

- La nature des phases obtenues dans les couches brutes d'élaboration montre trois structures différentes : une phase c.f.c de solution solide de substitution de l'aluminium (α Al), a été obtenue à 10 at.% Mn, un mélange toujours d'une solution solide de substitution d'aluminium (c.f.c) et une phase amorphe pour les alliages avec 18 at. % Mn et une seule phase de plus en plus désordonnée et tend à être amorphe pour les teneurs en Mn au-dessus de 26 at. %.
- Pour les couches Al-Mn traitées, leurs qualités cristallines a été améliorées avec formation de plusieurs phases intermétalliques : à faible teneurs en élément d'alliages, à 10 at. % Mn, la structure est similaire à celle de l'état non traité, Lorsque la concentration en élément d'alliage augment (18 at. % Mn), le diffractogramme montre la disparition des phases observées à l'état brut et formation d'une phase stable

Al₆Mn. Enfin, quand la concentration en manganèse augmente (supérieure à 26 at.% Mn), on observe l'apparition d'une structure biphasé : la phase Al₁₁Mn₄ et une phase secondaire non similaire en fonction de la tenue de Mn.

- Les diffractogrammes ont été ajustés par la méthode de Rietveld en utilisant le programme MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) qui permet une caractérisation moyenne du matériau. Tous les paramètres sont affinés en adoptant une méthode itérative des moindres carrés à travers une minimisation des paramètres résiduels. La méthode d'affinement Rietveld nous a permis d'analyser les phases en présence et d'obtenir divers caractérisations en particulier les contraintes internes appliquées à ces revêtements.

Partie IV : Caractérisation électrique des couches minces $Al_{1-x}Mn_x$

IV.1. Introduction

Les liens entre la microstructure et les paramètres de transport nous ont poussés à étudier les propriétés électriques en fonction de la teneur en élément d'addition du système $Al_{1-x}Mn_x$ élaboré par co-pulvérisation cathodique magnétron à l'état brut d'élaboration, et à l'état traité thermiquement.

Lors de l'étude des propriétés de transport de nos couches, l'effet Hall a constitué une source d'information importante en ce qui concerne la conductivité, la mobilité et la densité des porteurs de charge en présence.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés de transport de ces différents échantillons et tenter de corrélérer les phases obtenues après traitement thermique au comportement électrique obtenu.

IV.2. Mesures de l'effet Hall

La conductivité électrique est un paramètre très important pour la conception des dispositifs électroniques. La conductivité d'un matériau dépend de la densité de porteurs libres, de leur mobilité et par conséquent des paramètres structuraux de la couche, et des défauts ponctuels et étendus.

IV.2.1. Technique de Van der Pauw :

La méthode des quatre pointes est très sensible à la géométrie de l'échantillon et à l'espacement entre les points de mesure. Dans notre cas (notamment pour des géométries arbitraires), nous avons utilisé la technique de Van der Pauw qui permet de mesurer la résistivité ρ d'un échantillon plat, de forme quelconque.

On dispose d'un échantillon de forme quelconque, possédant quatre contacts A, B, C et D, de sorte que l'on soit proche des trois conditions de Van der Pauw. On injecte le courant entre les contacts A et B et on mesure la tension entre D et C (côté opposé). Ensuite, on

injecte le courant entre B et C et la tension est mesurée entre A et D, comme illustré sur la figure II.21 [30]. Le rapport entre la tension mesurée et le courant injecté, nous donne les résistances R_A et R_B .

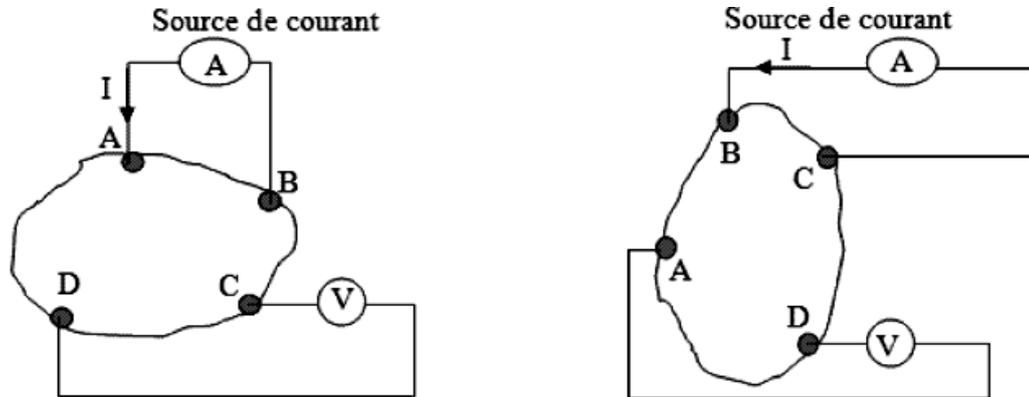


Figure II. 21. Mesure du courant et de la tension avec la configuration Van der Pauw de la résistivité.

Trois conditions sont cependant nécessaires pour pouvoir appliquer cette méthode :

- Echantillon plat et uniforme ;
- Contacts ponctuels, ohmiques et situés à la périphérie de l'échantillon, avec un espacement très grand par rapport à la dimension de ces contacts ;
- Echantillon connexe, c'est-à-dire sans trous isolés.

Van der Pauw a montré que la résistivité ρ de l'échantillon obéit à la relation suivante (Théorème de Van der Pauw) [31]:

$$\exp\left(-\pi \frac{R_A}{\rho} e\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_B}{\rho} e\right) = 1 \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$R_A = \frac{V_{DC}}{I_{AB}} \quad (\text{II.3})$$

$$R_B = \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \quad (\text{II.4})$$

Où e est l'épaisseur de l'échantillon et ρ la résistivité du matériau.

Si $R_A \approx R_B$ (pour un échantillon de forme carré par exemple), alors :

$$\rho \approx \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} e = 4.53 \frac{R_A + R_B}{2} e \quad (\text{II.5})$$

IV.2.2. Technique de mesures Hall

L'effet Hall, découvert en 1979, est observé lorsque l'on applique un champ magnétique \vec{B} à un conducteur ou à un semi-conducteur parcouru par un courant électrique de densité de courant \vec{j} .

Pour effectuer la mesure Hall, on utilise la même configuration de Van der Pauw avec les quatre connections.

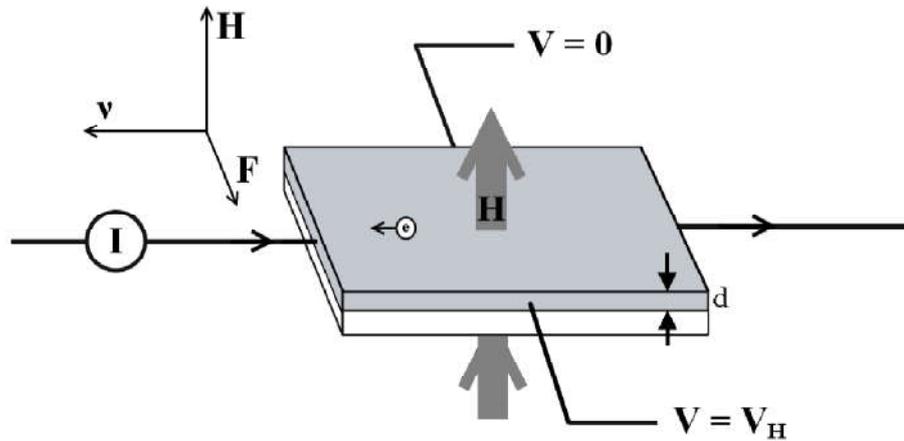


Figure II. 22. Effet Hall.

L'effet Hall consiste à appliquer un champ magnétique H perpendiculairement à un échantillon parcouru par un courant I (figure II.22). Les particules chargées sont alors soumises à une force de Lorentz qui les déplacent dans la direction perpendiculaire au plan formé par I et H . Les charges ne peuvent pas s'échapper dans cette direction. Ils s'accumulent sur les parois de l'échantillon. La distribution de charge sur les faces avant et arrière de l'échantillon donne naissance à une différence de potentiel, dite tension de Hall (U_H) qui compense exactement la force due au champ magnétique.

La tension de Hall vaut :

$$U_H = \frac{E_H}{l} = \frac{I.B}{n.e.q} \quad (\text{II-6})$$

IV.3. Résultats et discussion

Les caractéristiques électriques sont des propriétés spécifiques des matériaux purs et des alliages. La mesure des variations de ces grandeurs physiques spécifiques permettent de suivre de manière continue les transformations d'ordre physique ou chimique liées aux changements de phases du matériau étudié.

La conductivité électrique est extrêmement sensible à la présence d'élément en solution et à la présence de phases multiples. On pourra ainsi admettre de façon générale que toute perturbation de la périodicité du réseau cristallin, la précipitation de nouvelle phase et la variation du nombre de défauts ponctuels (lacune) ou linéaires (dislocation), conduira à limiter la mobilité des électrons de conduction et de ce fait à modifier de façon notable la conductivité. La présence d'interstitiels, de précipités mais aussi de dislocations (sensible à la déformation), aura donc tendance à accroître le caractère de structure.

L'étude des transformations de phase par mesure des propriétés électriques a fait, depuis longtemps, l'objet d'un certain nombre de travaux [31, 32], dont nous pouvons tirer quelques conclusions générales. Il a été montré, en particulier, que la résistivité a tendance à augmenter lorsqu'une nouvelle phase précipite. Ainsi, toute perturbation du réseau cristallin est traduite généralement par une variation de la conductivité qui est un paramètre physique extrêmement sensible au degré d'ordre de la structure [33].

Dans cette partie nous avons essayé de mesurer les propriétés de transport (conductivité, mobilité et concentration des porteurs de charges) à des structures métastables du système à base d'aluminium (Al-Mn), et de les comparer à celles après un traitement thermique de retour à l'équilibre.

L'évolution de la conductivité des films Al-Mn en fonction de la concentration de Mn pour l'état brut d'élaboration et l'état traité thermiquement (*figure II.23*), montre l'existence de deux stades : une diminution rapide de 3.7×10^{-5} ($\text{cm de } \Omega)^{-1}$ (une valeur similaire du Al pur [34]) jusqu'à 9.3 et 1.2×10^{-4} ($\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ pour les concentrations 10 et 18 at. % Mn respectivement (stade i) puis un état presque stationnaire au delà de 18 at. % Mn (stade ii), caractérisé par une conductivité très faibles pour les concentrations élevées dans les échantillons bruts, elle est presque nulle dans ces dépôts. Cet effet est dû à l'augmentation de l'amorphisation jusqu'à un comportement quasi-isolant. On peut interpréter cette diminution probablement par l'augmentation du nombre des défauts (contraintes et désordres) dans les

phases amorphes. Après traitement la conductivité s'améliore. Un comportement pourrait être expliqué par la concentration des défauts (contraintes et désordres) qui peuvent être éliminées et /ou réduites par le recuit et par la formation des précipités de composé intermétallique d'alliage d'Al [35]. Les précipités sont les emplacements efficaces de nucléation pour des grains.

La précipitation peut également libérer l'effort de compression [32, 36]. Les résultats obtenus indiquent que les films de l'alliage Al-Mn ont une meilleure conductivité après traitement thermique.

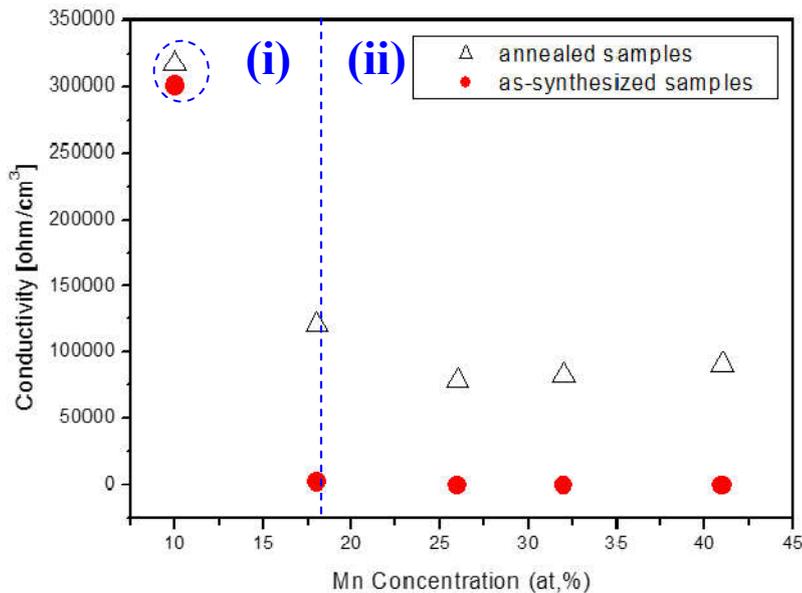


Figure II. 23. Variation de la conductivité électrique des dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.

La figure II.24, présente l'évolution de la concentration en porteurs de charge (n) des films Al-Mn en fonction de la concentration de Mn pour l'état brut d'élaboration et l'état traité thermiquement. De même que la conductivité on constate deux stades : (i) l'allure de la courbe montre une diminution de la concentration en porteurs (n) des couches brutes en augmentant la concentration de Mn de 10 à 18 at. %. (ii) un accroissement de la concentration du manganèse cause une stabilisation à des valeurs proches et très faibles de (n) (entre $1.23 \times 10^{+23}$ et $2.82 \times 10^{+22} \text{ cm}^{-3}$), probablement dû au taux d'augmentation de la formation de la structure amorphe, induisant un désordre structural plus élevé dans les joints de grains (présences de dislocations et des précipités), ainsi que la recombinaison probable des porteurs de charge.

Cependant, dans les films Al-Mn traité, la concentration en porteurs augmente jusqu'à une valeur maximum de $n=7.32 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ à 18 et 26 at. % de manganèse, puis on remarque une diminution au fur à mesure que la teneur en Mn augmente.

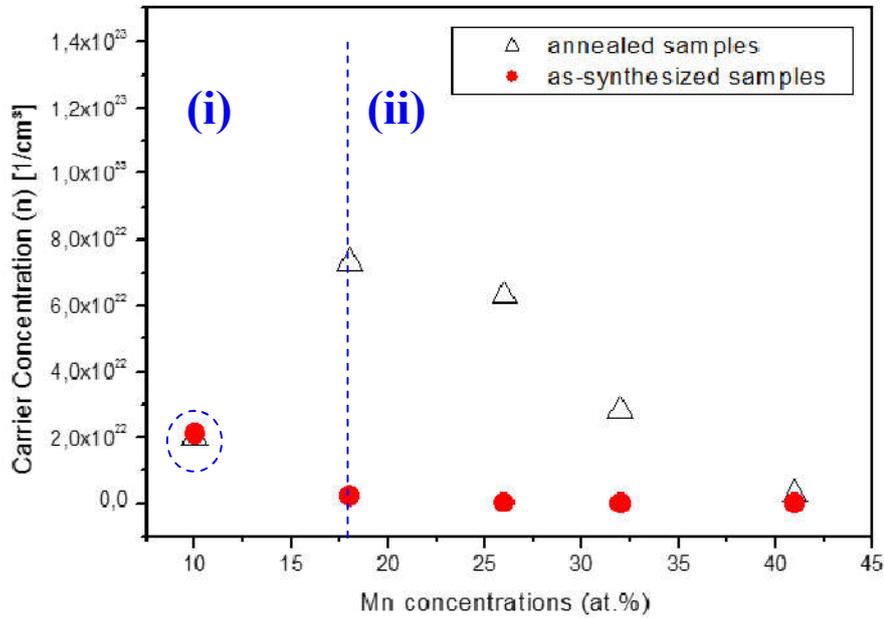


Figure II. 24. Variation de la concentration en porteur de charge des dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.

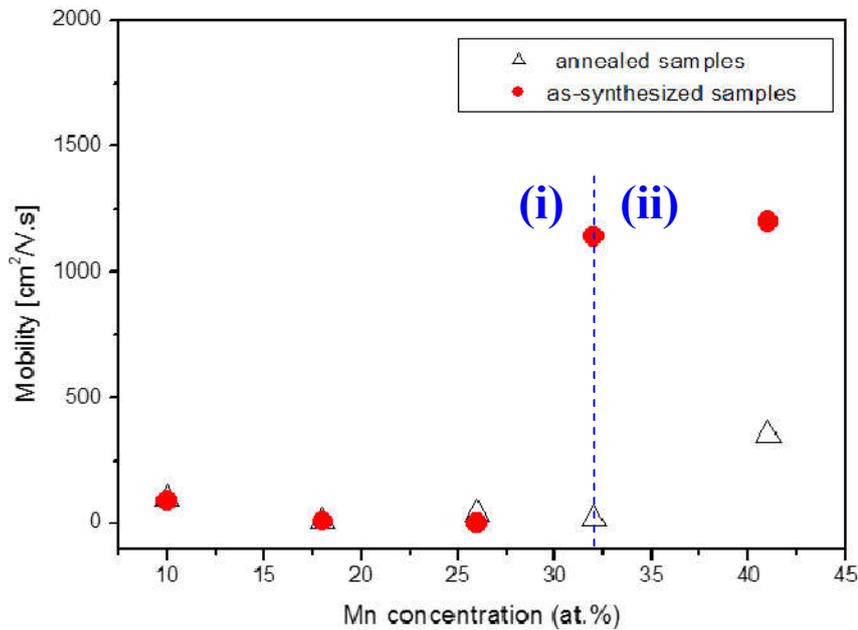


Figure II. 25. Variation de la mobilité des charges électrique des dépôts Al-Mn en fonction de la teneur en Mn.

La *figure II.25*, montre la variation de la mobilité dans les films Al-Mn bruts et traités avec la teneur de manganèse. On observe que les valeurs de la mobilité des électrons sont très basses et à peu près identiques pour les deux cas à faibles concentrations en Mn (jusqu'à 26 at. %) (stade i). Cependant, pour les concentrations les plus élevées de Mn (36 et 41 at. %), la mobilité des électrons augmente (autour de $1200 \text{ (cm}^2 / \text{V.s)}$), dans les films bruts possédant une structure amorphe (stade ii). Cela peut être attribué à la finesse des grains qui conduit à une réduction des énergies de surface aux frontières de grains.

IV.4. Conclusion

Les propriétés de transports des films Al-Mn bruts d'élaboration déposés par pulvérisation magnétron composés de phases métastables et les mêmes films après un traitement thermique de retour à l'équilibre, réalisés par effet Hall ont été corrélées de manière directe à la teneur du Mn, donc à l'évolution structurale des dépôts.

L'ajout de manganèse dans l'aluminium affecte significativement les propriétés électriques des couches Al-Mn, en particulier, la conductivité. L'étude a permis de confirmer les transformations de phase mis en jeu lors du traitement.

Partie V : Caractérisation magnétique des couches minces

Al_{1-x}Mn_x

V.1. Introduction

Lorsqu'un matériau subit des transformations structurales, il peut y avoir modification de certaines de ses propriétés physiques les plus importantes.

Nous nous proposons d'étudier les propriétés magnétiques intrinsèques telles que l'aimantation à saturation (M_s) et extrinsèques telles que le champ coercitif (H_c) et l'aimantation rémanente (M_r) de ces dépôts bruts d'élaboration et recuit. Ces résultats viennent en complément aux propriétés structurales et électriques.

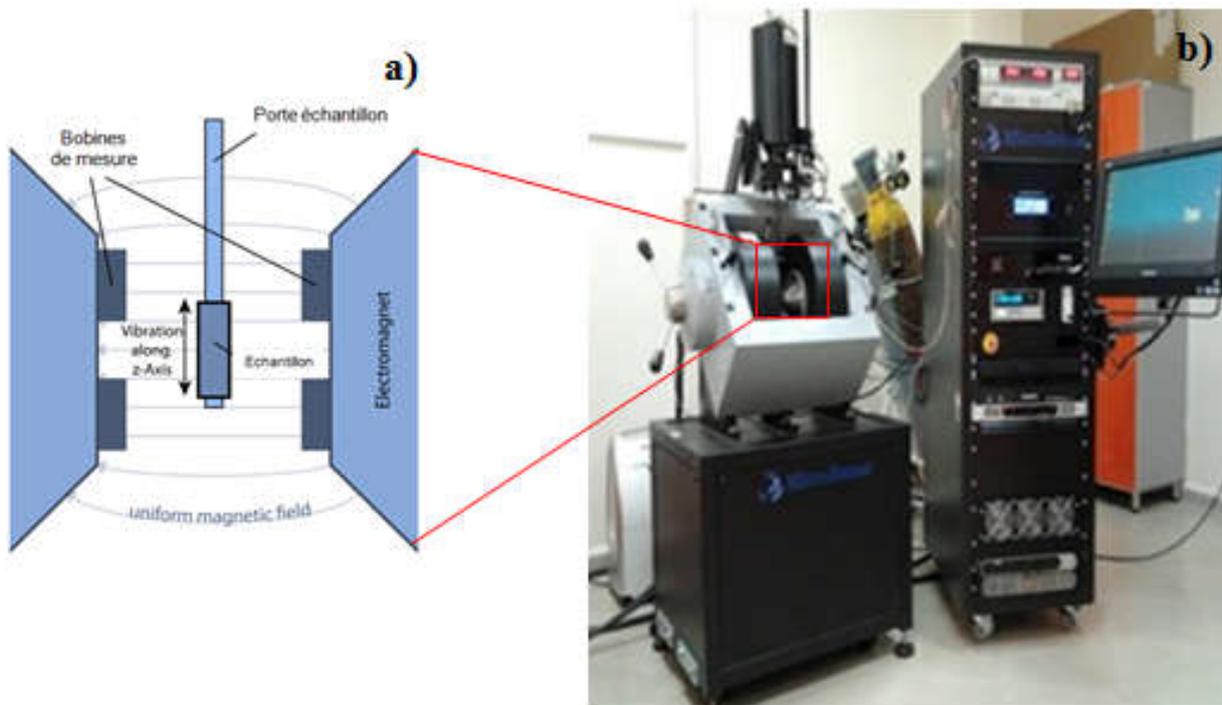
V.2. Technique de caractérisation : magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer. VSM)

Nous avons étudié les propriétés magnétiques statiques à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (en anglais VSM pour Vibrating Sample Magnetometer), modèle Microsense® (*figure II.26.b*). On mesure directement l'aimantation M (emu) d'un échantillon en fonction du champ magnétique H (Oe) appliqué dans le plan de l'échantillon ou perpendiculaire à celui-ci et d'obtenir ainsi des cycles d'hystérésis $M=f(H)$. Ces mesures ont été réalisées au Centre de recherche en Technologie Industrielle CRTI ex-CSC (Division de Procédés Électriques et Magnétiques).

La caractérisation magnétique quasi-statique sous forme de cycle d'hystérésis permet d'appréhender finement les propriétés collectives de l'assemblage des nanoparticules au sein des films composites. Le principe de fonctionnement d'un magnétomètre à échantillon vibrant s'appuie sur la loi de Faraday, qui stipule que la variation au cours du temps du flux d'induction traversant une bobine, induit une différence de potentiel aux bornes de la bobine. Dans un VSM la variation de flux est créée par la variation de l'aimantation d'un échantillon magnétique qui vibre près des bobines de détection [37].

L'échantillon est placé sur une canne porte-échantillon (*figure II.26.a*), connectée à une source de vibration et est placé au milieu des bobines de détection. Un électroaimant entoure l'échantillon et les bobines de détection. Celui-ci est utilisé pour faire varier le champ appliqué sur l'échantillon afin de mesurer la variation de l'aimantation en fonction du champ. Le port-échantillon dans notre cas permet la rotation de l'échantillon avec une amplitude de 360° par rapport à la direction du champ appliqué.

Cette analyse est basée principalement sur l'évaluation de la forme du cycle d'aimantation et sur les mesures des grandeurs caractéristiques qui sont : le champ coercitif H_c , l'aimantation rémanente M_r et l'aimantation à saturation M_s (*figure II.27*).



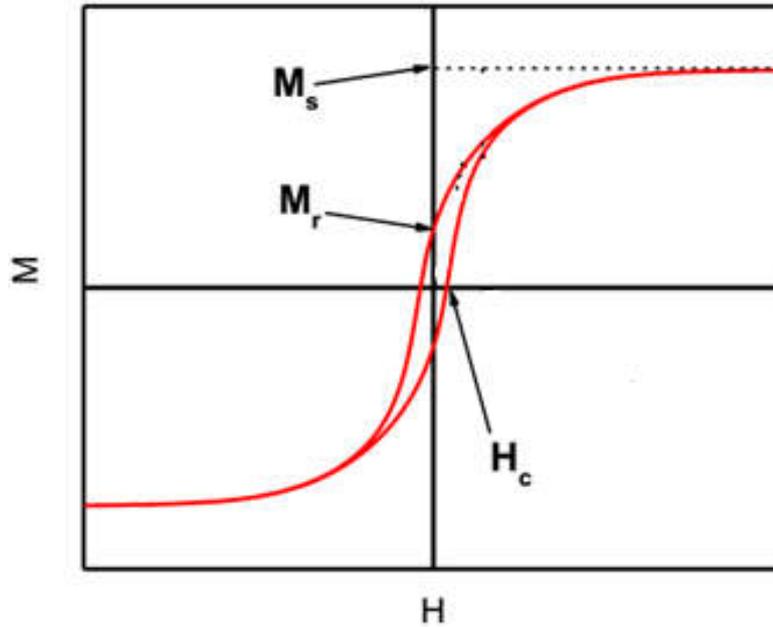


Figure II. 27. Grandeurs magnétiques caractéristiques déterminées à partir du cycle hystérésis d'un échantillon.

V.3. Résultats et discussion

Nous avons réalisé des cycles d'hystérésis à température ambiante pour tous les échantillons. Les résultats montrent un comportement paramagnétique pour l'ensemble des échantillons étudiés, excepté pour le dépôt à 41 at. % Mn à l'état traité. Nous présentons ici les résultats obtenus du film $Al_{59}Mn_{41}$ recuit à $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, avec un champ externe de 6 kOe en parallèle dans le plan de l'échantillon. La *figure II.28* montre l'évolution de l'aimantation (M) de la couche, en fonction du champ magnétique appliqué (H).

Le cycle d'hystérésis du film $Al_{59}Mn_{41}$ présente une faible réponse ferromagnétique (*figure II.28*). Le *tableau II.3*, résume les différents résultats obtenus de mesure magnétique (VSM) : l'aimantation à saturation M_s , l'aimantation rémanente M_r , le champ coercitif H_c et enfin le champ de saturation H_{sat} .

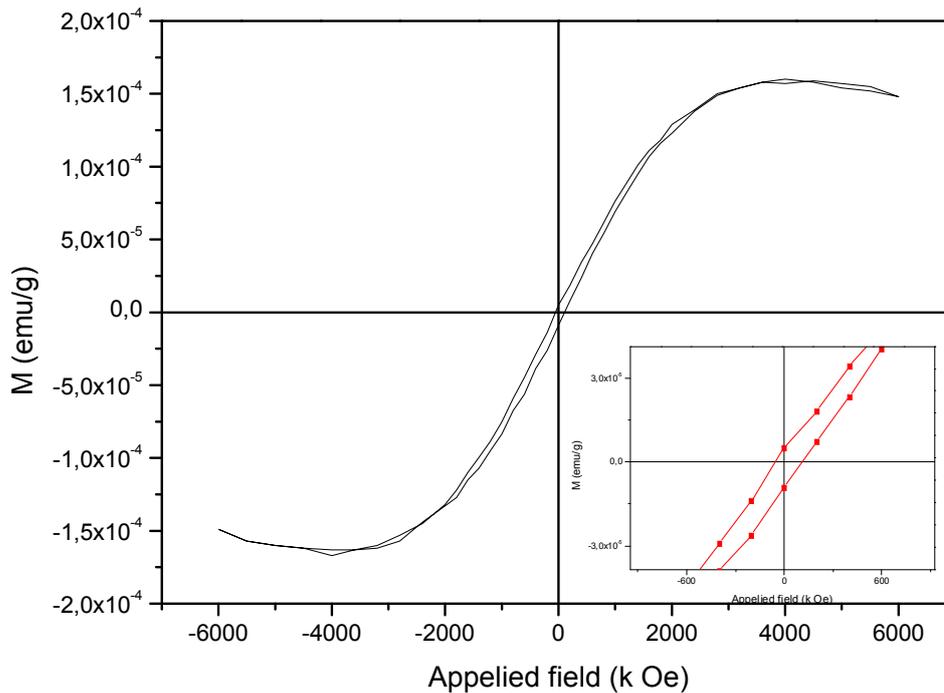


Figure II. 28. Courbe d'hystérésis réalisée à la température ambiante avec le dépôt à 41 at. % Mn traité à 500 °C/1h.

Tableau II. 3. Différents résultats obtenus par mesure VSM du film $\text{Al}_{59}\text{Mn}_{41}$

Champ coercitif $H_c(\text{Oe})$	Aimantation Remanente M_r (emu/g)	Aimantation Saturation M_s (emu/g) (à $H = 4000$ Oe)	Champ Saturation H_{sat} (Oe)
81.05 (8.105 mT)	$6.96 \cdot 10^{-6}$	$1.63 \cdot 10^{-4}$	4515

Le caractère ferromagnétique de cette couche à teneur de 41 at. % Mn, pourrait s'expliquer probablement par la présence d'une phase magnétique τ -AlMn. En effet, l'existence de la phase τ , a été confirmée dans l'échantillon par l'analyse DRX (*figure II.12*).

La faible valeur de l'aimantation M_s (*tableau II.3*) est probablement due à la faible proportion de la phase τ incorporée par rapport à toutes les autres phases formées.

Cependant, le cycle sigmoïdale réalisé est symétrique (aller-retour), mais sa forme ne montre pas une saturation pour les valeurs les plus élevées du champ magnétique appliqué, traduit par un arrondi à 4000 Oe. Cette diminution de la magnétisation à l'approche de la

saturation peut être expliquée par le changement de la forme des domaines magnétiques de bandes en bulles, due aux variations d'épaisseur [39, 40].

La phase métastable τ -AlMn est un composé intermétallique avec une structure tétragonale faces centrés (f.c.t) [40], sa structure et ses propriétés magnétiques ont été largement étudiés. Ses principales caractéristiques sont sa bonne résistance à la corrosion ainsi que son caractère ferromagnétique dur: anisotropie magneto-cristalline (K_1) $\sim 107 - 108$ erg/cm³, le champ coercitif (H_c) $\sim 1.5 - 3.0$ kOe, l'aimantation à saturation (M_s) $\sim 88 - 98$ emu/g, une température de curie modérée de (T_c) 650K et une énergie maximale de formation de $((BH)_{\max}) \sim 2-7$ MGOe [2, 3, 10-12, 17-25, 31-33].

Les propriétés magnétiques des systèmes Al-Mn sont généralement déterminées par l'existence (formation) de la phase de τ -AlMn, car il est connu que la phase τ -AlMn est la seule phase ferromagnétique dans le système binaire Al-Mn, bien qu'il n'y ait aucun élément ferromagnétique tel que le Fe, le Co, le Ni, etc... [40-43]. Cette phase tétragonale a comme paramètres de maille $a = 3,54$ Å et $c = 3,92$ Å [44-46].

On peut noter cependant que c'est la seule phase ferromagnétique du système Al-Mn qui a été intensivement étudiée par plusieurs groupes de recherche depuis sa découverte par Kono [39], pour la première fois par une transformation du ϵ -AlMn (hcp) en phase métastable possédant une structure tétragonale faces centrées (fct) τ -AlMn de type $L1_0$ dans un intervalle de 48 à 58 at. % Mn. Le diagramme de phase binaire de l'équilibre Al-Mn (*figure II.29*), développé par McAlister et Murray, montre l'ajout de la phase métastable de τ -AlMn. L'obtention de cette phase est largement influencée par la composition chimique de l'alliage (le rapport du Mn sur Al), par la méthode de préparation et par le traitement thermique de recuit appliqué [46-48].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour préparer la phase métastable τ -AlMn, telle que la pulvérisation cathodique magnétron qui a été largement employée pour l'obtention de cette phase dans des couches minces par des sources en composites ou en alliage [49].

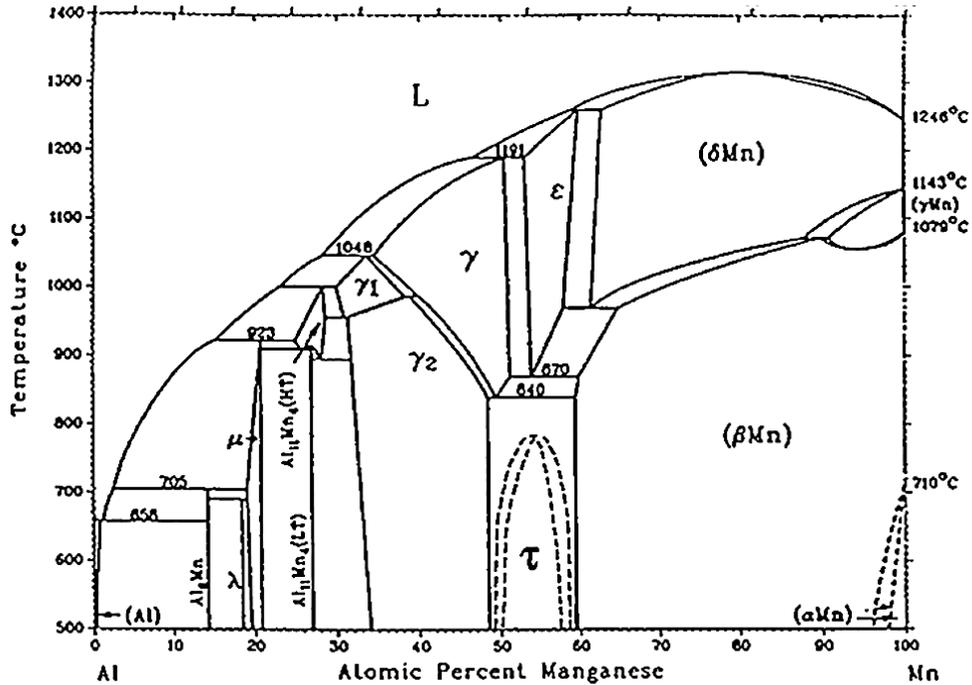


Figure II. 29. Diagramme d'équilibre binaire Al-Mn développé par [50, 51].

V.4. Conclusion

Nous avons présenté la technique utilisée pour la caractérisation magnétique des produits métastables Al-Mn issus de la synthèse et après traitement thermique de retour à l'équilibre. Les résultats montrent que tous les échantillons étudiés ne présentent aucune activité magnétique exceptée pour l'échantillon possédant 41 at. % Mn. En effet, l'étude structurale montre l'existence d'une phase magnétique métastable τ -AlMn après recuit isotherme à 500 °C.

Référence bibliographique chapitre II

1. A. Billard, F. Perry, Pulvérisation cathodique magnétron, Techniques de l'ingénieur. M1654, (2005).
2. D. M. Mattox, Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing, Noyes Publications,(1998).
3. L. Pawlowski, Dépôts physiques. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2003).
4. A. Richard, A.-M. Durand, Le vide, Les couches minces, les couches dures, In Fine, Paris, France, (1994).
5. H. Trambly de Laissardière, Etude de miroirs multicouches X en réflexion et lumière diffuse, Application à l'analyse des multicouches implantées et à la fabrication d'optiques diffractives, Thèse de doctorat, Université Aix-Marseille III, (1997).
6. Mohamed-Cherif Benoudia, Interdiffusions et déformations dans des multicouches Cu/Ni et Mo/V: Diffractions des rayons X et simulation de la cinétique, Condensed Matter. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, (2009).
7. M. Arab Pour Yazdi, "Synthèse par pulvérisation cathodique et caractérisation d'électrolytes conducteurs protoniques pour les piles à combustible de type PCFC", Thèse de doctorat, Université de Technologie Belfort – Montbéliard, (2009).
8. Norme AFNOR : NF EN 10052 Janvier 1994 : Vocabulaire du traitement thermique des produits ferreux.
9. Jacky RUSTE, Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement, technique de l'ingénieur P865, (2013).
10. R. Fliti, Master 2R (IMS) LaBoMaP, Caractérisation en usure de revêtements par tribométrie haute température pour des applications mécaniques, (2012).
- 11- Lech Pawlowski, Dépôts physiques Techniques, Microstructures et Propriétés. Presse polytechniques et universitaires romandes, (2003), p. 53.
12. V.S.H. Hollek, Surface and Coating Technology, 76-77. (1995), p.p. 328-336.
13. H. M. Rietveld, acta cryst, 6 (1967) 266.
14. H. M. Rietveld, j. Appl. Cryst., 2 (1969) 65.
15. Lutterotti L. and Scardi P.. J. Appl. Cryst. 23 (1990) 246.
16. MOUET Toufik. Etude et caractérisation des structures MIS sur InP et des nanostructures à base de ZnO, thèse de l'université Mentouri Constantine, (2011).
17. Mohammad Asgar-Khan and Mamoun Medraj, Thermodynamic Description of the Mg-Mn, Al-Mn and Mg-Al-Mn Systems Using the Modified Quasichemical Model for the Liquid Phases, Materials Transactions Vol. 50. No. 5. (2009), pp. 1113-1122.
18. A. Leyland, A. Matthews, Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy metal coatings, Surface and Coatings Technology, 177-178 (2004), 317–324
19. G.R. Stafford. J. Electrochem, Soc. 136, (1989), p.p. 635–639.
20. A. Saker. Etude des produits de pulvérisation cathodique magnétron a base température Des aciers inoxydables austénitiques dans des plasmas réactifs contenant de l'azote, Thèse I.N.P.L Nancy, (1993).

21. F. Sanchette, A. Billard, C. Frantz, Mechanically reinforced and corrosion resistant sputtered amorphous aluminium alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*, 98, (1998), p.p.1162–1168.
22. F. Sanchette, A. Billard, Main features of magnetron sputtered aluminium transition metal alloy coatings, *Surface and Coatings Technology*, 142-144 (2001), p.p. 218–224.
23. M. Naka, T. Shibayanagi, M. Maeda, S. Zhao, H. Mori, Formation and physical properties of Al base alloys by sputtering, *Vacuum*, 59(1), (2000), p.p. 252–259.
24. M.Y. Debili, Solidification rapide sur roue et pulvérisation cathodique magnétron d'alliages Fe-Al ou Al-Fe, thèse de doctorat. (1998).
25. F. Sanchette, Synthèse et caractérisation de dépôts Al-Cr(N) et Al-Ti(N) obtenus par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, thèse de doctorat I.N.P.L., Nancy, (1996).
26. J. H. Huang, P. C. Kuo, *Materials Science and Engineering*, B22, (1994), p.p. 256-260,.
27. Ye. Z, Vintaykin, v.A. Udoenko, I. S. Belyatskaya, N. N. Luarsanishvili, S. Yu, Makushev, *Fiz, Metal Mtalloed* 38, (1974), p. 768.
28. S. Kohima, T. Ohtani, N. Kato, K. Kojima, Y. Sakamoto, I. Konno, M. tsukahara, T. Kubo, *AIP Conf. Proc.*,24. (1974), p.768.
29. d. H. Lee, D.M. Jeon, S.Y Yoon, J.P. Lee, B. G. Kim, S. J. Suh, *Thin Solid Films*, 435, (2003), p.p. 170-173.
30. Tewfik Baghdadli, Etude des propriétés structurales et électronique de nouveau matériau à base d'alliage III-N pour l'optoélectronique, thèse de doctorat, Alger, (2009).
31. C. Kim, S. I. Selitser, J. W. Morris Jr, *J. Appl. Phys.*, 75. (1994), p. 879.
32. R. Sanguinetti, thèse de doctorat de l'université de Mets, (1994).
33. L. J. Van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape . *Philips Res.* 13. (1958). p.p. 1-9.
34. S. Bein. these de doctorat du CNAM Paris. (1996).
35. Onishi. T.; Iwamura. E. ; Takagi. K.; *Thin Solid Films*. 340. (1999). pp. 306–316.
36. M. S. Miller. F.E. Stageberg. Y. M. Chow. K. Rook. L. A. Heuer. *J. Appl. Phys.*. 75(10). (1994). p. 5779.
37. K. F. Chiu. M. G. Blamire et Z. H. Barber. *J. Vac. Sci. Technol. A*. 17 (5). (1999). p.2891.
38. Adriana Paula Popa. Elaboration et caractérisation de nanostructures magnétiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I. (2004)
39. Kono. H.J.; *J. Phys. Soc. Jpn.*. 13. (1958). pp.1444-1451.
40. T. Godecke. W. Koster. *Z. Metallkd.*. 62(10). (1971). pp. 727-732.
41. S. Nagasaki. M. Hirabayashi. Binary alloy phase-diagrams. Metallurgy Industry Press. (2004).
42. T.S. Chin. *J. Magn. Magn. Mater.* 209. (2009). p.75.
43. J.D. Boek. W.V. Roy. V. Motsnyi. Z. Liu. K. Dessen. G. Boyghts. *Thin solid films* 412. (2002). p.3.
45. Koch. A. J. J.. P. Hokkeling. M. G. v. D. Steeg. K. J. D. Vos. *New material for permanent magnets on a base of Mn and Al*. *Journal of Applied Physics*. S31 (5). S75. (1960).
46. Predel. B.. Al-Mn (Aluminum-Manganese). Springer Materials - The Landolt Börnstein Database. (2013).

47. Yanar. C., J. M. K. Wiezorek. V. Radmilovic. W. A. Soffa. *Massive transformation and the formation of the ferromagnetic L10 phase in manganese aluminum-based alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science. 33 (8). (2002). p.p.2413-2423.
48. Okamoto. H.. *Al-Mn (aluminum-manganese).* Journal of Phase Equilibria. 18 (4). (1997). p.p. 398-399.
49. A.Morisako. M. Matsumoto. N. Naoe. J. Appl.Phys.61. (1984). p.4281.
50. Yanar. C., J. M. K. Wiezorek. V. Radmilovic. W. A. Soffa. *Massive transformation and the formation of the ferromagnetic L10 phase in manganese aluminum-based alloys.* Metallurgical and Materials Transactions A – Physical Metallurgy and Materials Science. 33 (8). (2002). p.p. 2413-2423.
51. McAlister. A., J. Murray. *The (Al-Mn) Aluminum-Manganese system.* Journal of Phase Equilibria. 8 (5). (1987). p.p. 438-447.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude microstructurale des alliages métalliques est d'une importance fondamentale dans la compréhension de leurs propriétés.

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des films métastables $Al_{1-x}Mn_x$ élaborés par la co-pulvérisation cathodique magnétron dont la teneur en manganèse variant de 10 à 41 at.%. Un post-traitement thermique des échantillons $Al_{1-x}Mn_x$ par recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ a été appliqué dans le but d'étudier le retour à l'équilibre thermodynamique des couches étudiées.

L'étude intrinsèque des revêtements Al-Mn bruts d'élaboration et traités thermiquement d'épaisseur voisine de $5\text{ }\mu\text{m}$ a été réalisée grâce à différentes techniques, entre autres, la microscopie électronique à balayage, l'analyse EDS, la diffraction de rayons X, des mesures par effet Hall pour les propriétés de transport électriques et des mesures magnétiques statiques à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (VSM).

Les principales conclusions tirées de cette étude sont :

- Les observations par MEB de ces couches minces déposées sur des substrats en acier ont révélé une morphologie fine à faible taille des grains et avec peu de défauts de croissance et mènent à dire que le mode de croissance de ces films est une croissance colonnaire non-marquée. Les analyses ponctuelles par EDX nous ont donné les compositions relatives à chaque élément pour les différents dépôts.
- L'analyse par diffraction de rayons X nous a permis de déterminer la nature des phases qui caractérise les alliages élaborés sous forme de couches minces et de vérifier, également, pour les dépôts recuits qu'il y a une bonne corrélation entre les phases et le diagramme d'équilibre thermodynamique Al-Mn.
- Pour les dépôts bruts d'élaboration, les spectres de diffraction révèlent trois structures différentes : une phase de structure cfc en solution solide de substitution de l'aluminium (αAl), a été obtenue jusqu'à 10 at.% Mn, un mélange toujours d'une solution solide de substitution d'aluminium de structure cfc et une phase amorphe pour les alliages avec 18 at.% Mn et une seule phase de plus en plus désordonnée et tend à être amorphe pour les teneurs en Mn au-dessus de 26 at. %.

Pour les couches Al-Mn traitées, leurs qualités cristallines ont été améliorées avec formation de plusieurs phases intermétalliques : à faible teneurs en élément d'alliages, à 10 at. % Mn, la structure est similaire à celle de l'état non traité avec certainement une réduction notable des défauts. Lorsque la concentration en élément d'alliage augment jusqu'à 18 at. % Mn, le diffractogramme montre la disparition des phases observées à l'état brut et la formation d'une structure biphasée caractérisée par les phases stables Al_6Mn et βMn . Enfin, quand la concentration en manganèse augmente à des valeurs supérieures à 26 at.% Mn, on observe l'apparition d'une structure biphasée : la phase $Al_{11}Mn_4$ et une phase secondaire non similaire en fonction de la teneur de Mn : βMn pour les teneurs 26 et 32 at. % Mn et $\tau-AlMn$ pour 41 at. % Mn.

- Les mesures électriques des films étudiés sont en grande partie affectées par le traitement thermique dû à la qualité cristalline des structures qui conduit à une réduction des défauts.
- En outre, un comportement magnétique est observé pour le film contenant 41 at. % de Mn à l'état traité due à la présence de la phase secondaire $\tau-AlMn$ à caractère ferromagnétique.

Ce travail est une contribution importante dans l'étude de la transformation de phases métastables et leurs propriétés structurales et physiques des couches minces à base d'aluminium.