

Fabrication du système en couches minces :

Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise au point des séquences technologiques de fabrication d'un détecteur micromécanique à effet SPR. Son orientation est essentiellement qualitative, l'aspect quantitatif sera abordé dans les chapitres consacrés au travail expérimental.

Dans une première partie, on expose brièvement les différents dispositifs expérimentaux utilisés dans la fabrication des multicouches, en explicitant leurs intérêts et défauts. On décrit les conditions physiques, sous lesquelles les étapes essentielles de la fabrication doivent être réalisées. On discute, de plus, les principales difficultés qu'on pourrait rencontrer lors la fabrication d'un détecteur à effet SPR.

Notons que l'objectif essentiel de cette étape de l'élaboration du concept est de démontrer sa faisabilité. Alors, on n'a recherché que des solutions technologiques les plus faciles et les moins coûteuses. Par conséquent, il s'agissait, tout d'abord, d'adapter à nos besoins les processus de routine de technologies de micro-usinage existantes et, surtout, étant disponibles au CSL, telles que l'évaporation thermique, la pulvérisation ionique (angl., *sputtering*), la gravure (angl., *etching*) sèche/humide.

Ensuite, nous allons présenter les méthodes de caractérisation des couches mince. Cette étape est essentielle pour interpréter plus tard les résultats expérimentaux.

Dépôt des couches minces

Propriétés des couches minces réelles

Une couche dite mince est un objet dont l'une des dimensions géométriques est très faible (*de quelques dizaines nanomètres à quelques micromètres*). Cela explique un rôle essentiel des interactions surfaciques dans l'établissement des propriétés physiques de ces objets. D'ailleurs, c'est la raison principale pour laquelle les propriétés physiques des couches minces diffèrent de manière significative de celles des corps massiques.

Revêtement de surface

Revêtement métallique	Par immersion dans un métal fondu	Galvanisation Étamage par immersion Aluminisation Cuivrage Dorure
	Par dépôt chimique	Oxalation Étamage chimique Nickelage chimique Nickelage électrolytique Chromage Cuivrage électrolytique Zingage
	Par dépôt électrochimique	Argentage Dorage électrolytique Rhodiage Palladiage Ruthéniage
Revêtement à partir d'une phase vapeur	Dépôt physique par phase vapeur (PVD)	Évaporation sous vide Pulvérisation cathodique Épitaxie par jet moléculaire (MBE) Electron beam physical vapor deposition (EBPVD) Ablation laser pulsé (PLD)
	Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) Épitaxie en phase vapeur aux organométalliques (MOCVD) Atomic Layer Deposition (ALD)
Revêtement non métallique	Par dépôt physique	Émaillage Vernis laque Peinture Apprêt
	Par dépôt électrochimique	Cataphorèse
Autres procédés	Projection thermique (Flame-plating) Rechargement	
Essais	Mesure d'épaisseur -Essais d'adhérence -Dureté Persoz	

L'aire totale de grains cristallins est supérieure à celle des deux faces d'une couche mince. Par conséquent, généralement, l'effet de frontières de grains cristallins sur les

propriétés d'une couche mince prévaut sur celui de ses faces. Ainsi, les propriétés physiques d'une couche mince¹ dépendent essentiellement de sa *morphologie interne*.

En général, les couches minces utilisées dans les applications optiques sont poly-cristallines ; leur état est métastable, hors de l'équilibre et éloigné du minimum énergétique. D'un point de vue microscopique, elles se composent des grains cristallins enrichis par des défauts, qui sont séparés par des zones enrichies par des impuretés (*Fig.1*). Les dimensions des grains cristallins sont du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche mince. Il ressort de l'étude bibliographique que les couches minces présentent une micro structure en forme de colonnes de diamètres variant de **10 à 30 nm**. L'orientation des grains cristallins varie en fonction de l'angle entre le plan du substrat et le flux de molécules lors du dépôt.

La microstructure des couches minces est extrêmement sensible aux propriétés chimiques et physiques de tout matériau mis en jeu lors de sa croissance, ainsi que des conditions physiques de dépôt à chaque étape d'évolution de la couche mince (*Tableau 1*). En particulier, les propriétés d'une couche mince sont très sensibles à la nature du substrat, sur lequel elle se situe. Cela explique, par exemple, pourquoi les couches d'un même matériau et d'une même épaisseur peuvent présenter des propriétés physiques essentiellement différentes sur les substrats de nature différente.

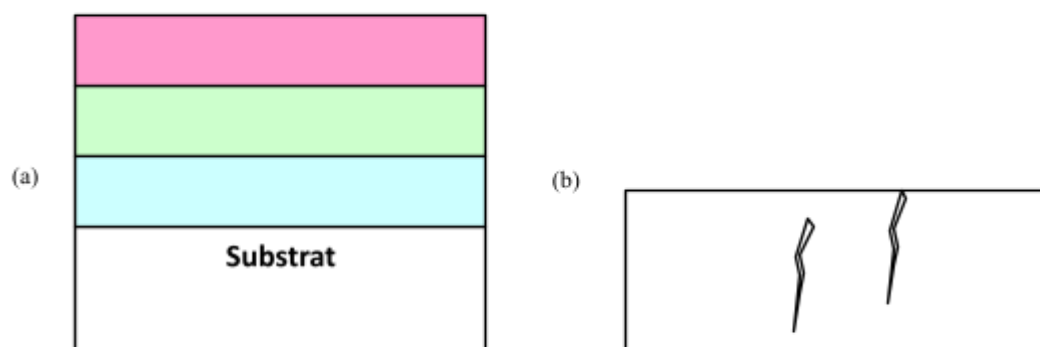
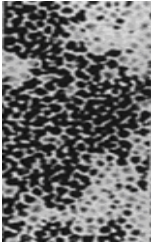
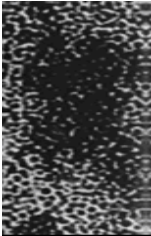


Fig. Structure des couches minces : a) théorique ; b) réelle.

Évolution d'une couche mince lors du dépôt

Étape	Processus	Structure	Épaisseur
Nucléation	Apparition sur la surface du substrat des petites îles d'adatomés.		<5 nm
Agrégation	Croissance des îles isolées ; la formation d'un réseau macroscopique continu (percolation). <u>Mécanisme</u> : un atome arrivé sur la surface du substrat transmet une partie de son énergie au réseau cristallin. Le reste de l'énergie incite la migration de l'atome sur la surface.		10-14 nm
Croissance	Agrandissement de l'épaisseur de la couche jusqu'à la valeur prédéterminée. ⇒ La structure finale de la couche est déterminée essentiellement par le rapport entre la température du substrat et la température de fusion du matériau à déposer.		>20 nm

⇒ L'épaisseur de **percolation**, au-delà de laquelle les îlots coalescent et la couche mince devient **continue**, varie suivant la nature du matériau, la vitesse du dépôt, la température du substrat, l'adhérence de sa surface etc. Typiquement, elle vaut de 10 à 20 nm.

Technique de dépôt de couches minces

Suivant le mécanisme de la création des adatoms et de l'interaction de ces atomes avec le substrat, les méthodes de dépôt des couches minces peuvent être groupées en deux familles :

Tableau 1. Résumé sur les techniques de dépôt en couches minces.

Classe de méthode	Principe	Remarques
Dépôt Chimique en phase Vapeur	<i>La couche mince est obtenue par une réaction chimique entre les produits gazeux en phase vapeur et le substrat au moyen d'une énergie d'activation, par exemple thermique</i>	Les couches minces obtenues sont : - peu denses ; - contaminées par des gaz résiduels de la réaction chimique Avantage important : les contraintes internes sont, en générale, très faibles
Dépôt Physique en phase Vapeur	<i>La couche mince est obtenue par une condensation du matériau de sa phase vapeur</i>	Les couches minces obtenues sont denses, non contaminées. Le processus de dépôt est facile à contrôler.

L'énergie des adatoms dans le cas d'un dépôt chimique est typiquement plus petite que celle dans le cas du dépôt physique. Pour cette raison, les domaines d'application de ces techniques sont différents : le dépôt chimique ne peut pas être utilisé pour fabriquer des couches plasmoniques. En revanche, c'est le dépôt chimique, qui offre la meilleure qualité des couches structurales d'une structure micromécanique (*les contraintes internes sont, typiquement très faibles*).

En ce qui concerne cette étude, notre choix des méthodes du dépôt était dicté, essentiellement, par un critère de disponibilité des dispositifs de micro fabrication. Cette partie du manuscrit est concentrée, ainsi uniquement sur les techniques étant réellement disponibles au sein du CSL: l'évaporation thermique et la pulvérisation ionique (*dépôt en phase de vapeur physique*).

Évaporation thermique

L'évaporation thermique est une technique très utilisée dans la technologie du micro- usinage. Elle consiste à évaporer sous vide un matériau à déposer, en le chauffant à haute température, telle que la pression de vapeur soit supérieure à la pression restante dans la cuve à vide. Ensuite, la condensation des molécules de vapeur conduit à la formation d'une couche mince sur un substrat.

Dans ce travail, nous avons employé un dispositif d'évaporation au chauffage par résistance (*effet Joule*). Ce dispositif est représenté sur la *Fig suivante* et la *photo 1*.

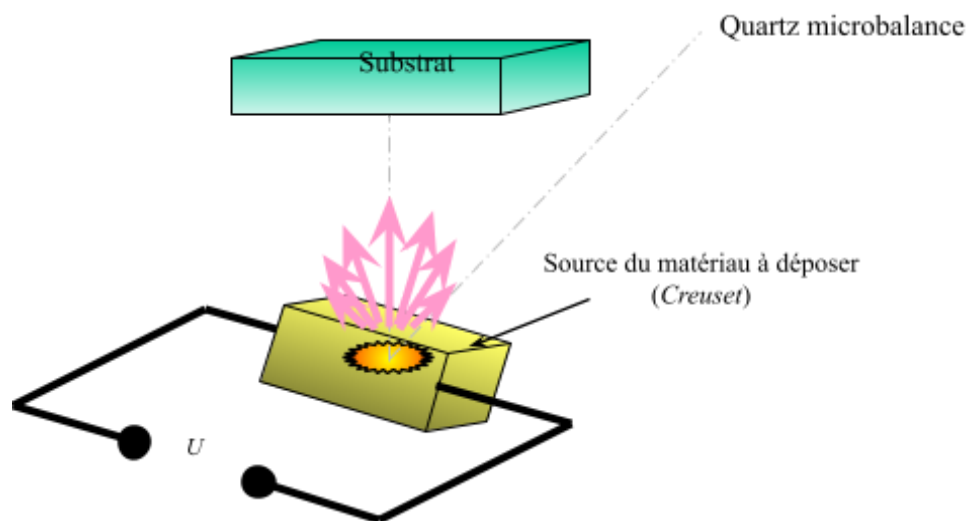
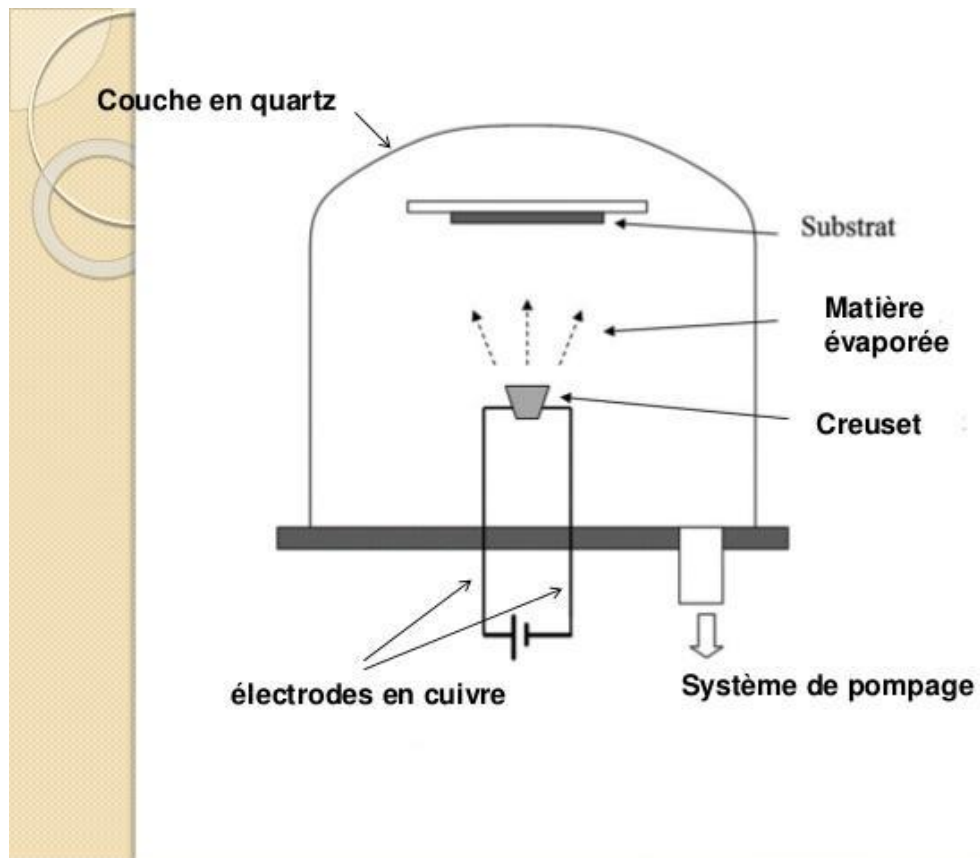


Fig. Principe de l'évaporation thermique.

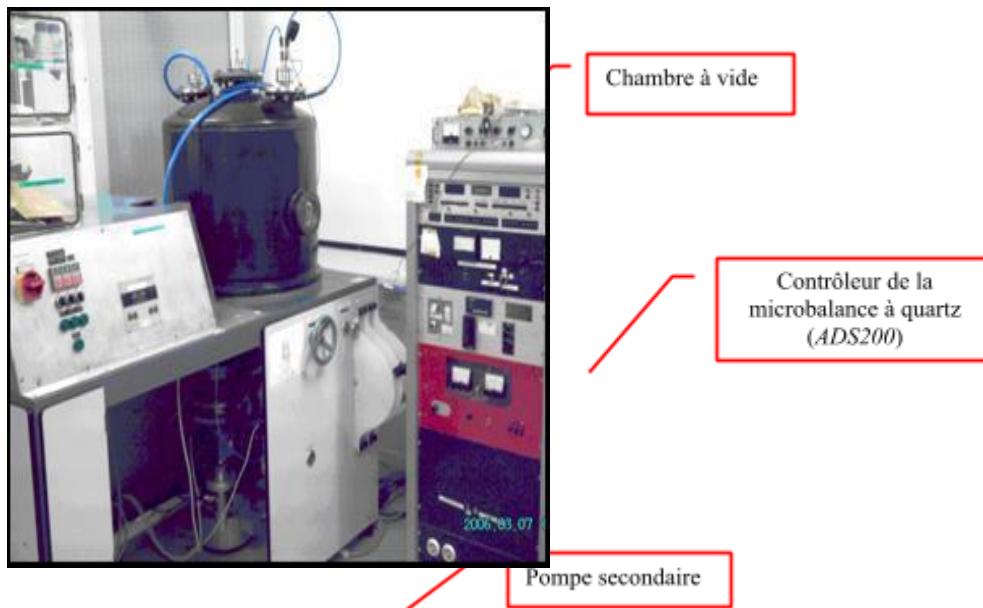


Photo. Dispositif d'évaporation thermique.

Remarque : le taux de dépôt (angl., « *rate* ») varie en fonction de la température de la source, du coefficient de collage du matériau évaporé sur le substrat, ainsi que de la distance entre le creuset et le substrat. Notons qu'une vitesse trop faible provoque l'inclusion d'impuretés dans le film et au contraire, une vitesse trop élevée induit des défauts structuraux. Dans notre travail, la vitesse de dépôt typique était de l'ordre de quelques nanomètres par seconde.

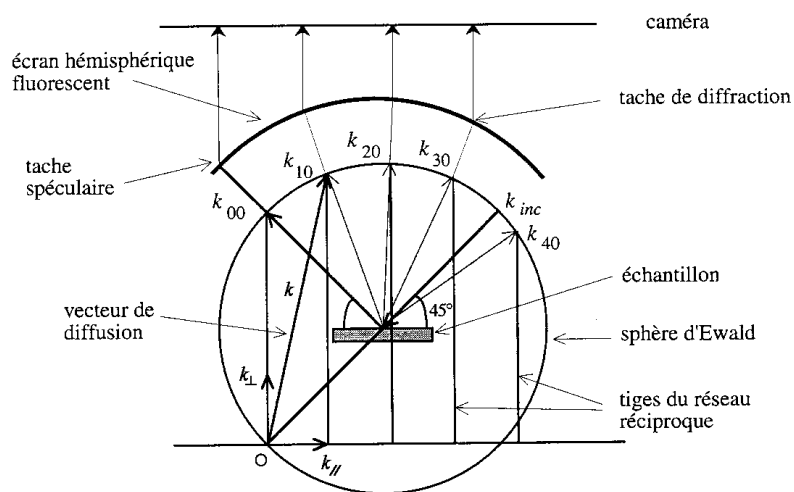
En général, dans le cas de l'évaporation thermique, les adatoms présentent une basse énergie cinétique (de 0,1 à 0,3eV). De ce fait, les couches minces obtenues sont fréquemment poreuses. Cela favorise une dégradation rapide de la couche mince et, par conséquent, ne permet pas d'atteindre une bonne reproductibilité des propriétés thermomécaniques et diélectriques des couches minces. Un autre principal désavantage de cette technique est le manque d'adhérence entre les couches minces, qui se traduit couramment par une rupture (décollement) imprévisible des microstructures. Cette situation a lieu, par exemple, lorsque l'épaisseur d'une couche mince s'approche d'une valeur dite critique. Enfin, pour cette raison, l'épaisseur maximale d'une couche non- métallique qu'on peut obtenir par évaporation thermique est inférieure à 0.5-1 μm .

Par ailleurs, notons que l'épaisseur des couches minces obtenues par cette technique varie au plan de surface souvent de manière inadmissible pour le concept de détection élaboré dans ce travail. Les solutions connues de ce problème (par exemple,

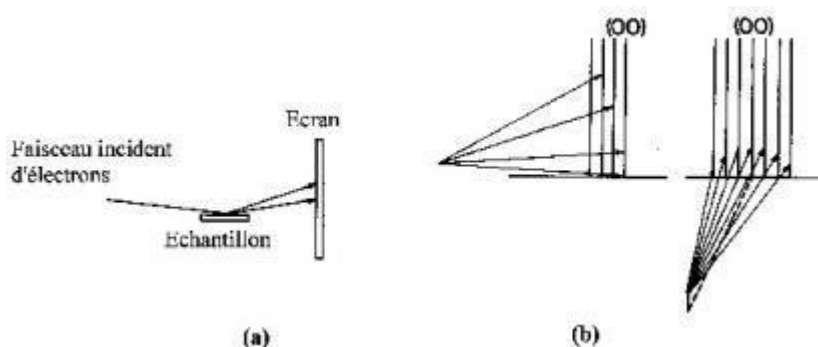
l'augmentation de la distance entre la source et le substrat) entraînent d'autres difficultés techniques : le temps opératoire, par exemple, devient très long, le système de pompage devient trop coûteux etc.

Alors, dans la majorité des cas, nous avons abandonné cette méthode au profit de la pulvérisation ionique.

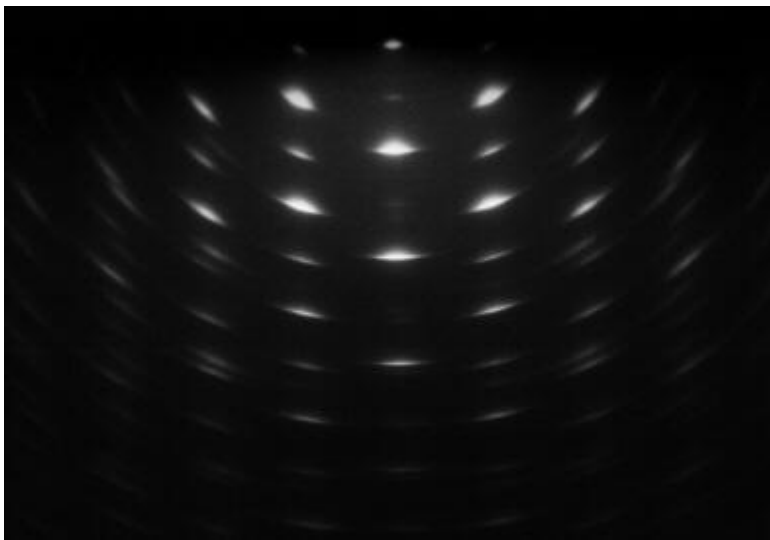
Diffraction des électrons



Principe de la diffraction des électrons lents dans la géométrie du montage utilisé au laboratoire. Un faisceau d'électrons dont l'énergie peut augmenter jusqu'à une centaine d'électronvolts arrive sous une incidence de 45° sur l'échantillon. Les électrons diffractés sont ensuite accélérés pour pouvoir exciter un écran fluorescent. L'image est ensuite enregistrée à l'aide d'une caméra CCD.



Géométrie de la diffraction des électrons rapides en incidence rasante dans l'espace réel (a) et dans l'espace réciproque (b).



RHEED pattern from Si-doped GaN/(001)GaAs indicating rotated columnar growth with grain c-axes in the growth direction.



Plan view TEM image confirming the distribution of rotated grains.

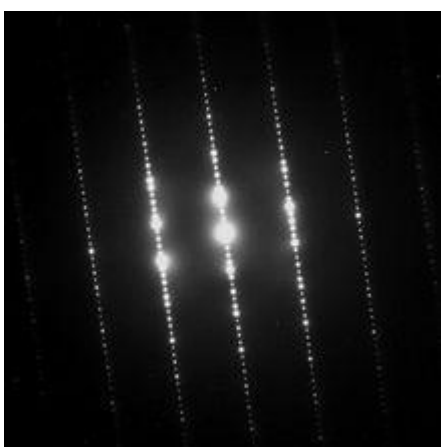


figure de diffraction typique LEED.

-Films minces d'alliage Ag-Pd

Cet alliage a été déposé par évaporation sur de nombreux substrats tels que le pyrex, l'alumine le mica ou encore sur NaCl. Les études des propriétés de surface d'alliage déposés sur de tels substrats ne manquent pas.

Néanmoins, parmi celles-ci, seul Christien a étudié et préparé des films épitaxiaux d'alliage déposé sur NaCl (100) et Mica (001).

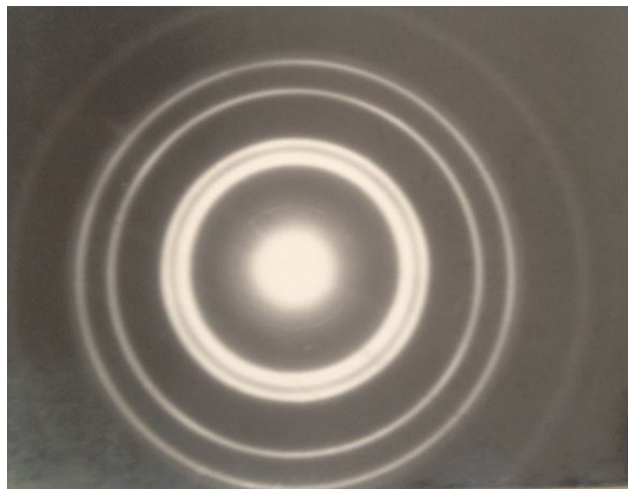
La préparation d'alliages Ag-Pd par pulvérisation cathodique n'a pas encore été étudiée.

Films minces épitaxiaux d'alliages Ag-Pd sur NaCl(100)

*** Par évaporation simultanée**

Cette technique s'est révélée fort délicate tant par les difficultés expérimentales qu'à cause des propriétés intrinsèques des deux métaux en présence.

Si nous n'avons pu obtenir d'épitaxie de l'alliage, nous avons néanmoins préparé des films polycristallins de celui-ci. Cela a été vérifié par diffraction électronique figure suivante.



Macro-diffraction d'un film d'alliage déposé sur NaCl à une température de $473^{\circ}\text{K}, 10^{-4}$

Les résultats sont présentés dans le tableau.

traitement du substrat	Conditions			commentaires
	Ts (K)	P (Pa)	t(s)	
NaCl clivé non lavé non recuit	300	$3,33 \cdot 10^{-4}$	-	film amorphe
NaCl recuit 1h 30 à 573 k	300	$3,33 \cdot 10^{-4}$	20	anneaux diffus par réflexion, début de cristallisation
NaCl recuit 1h 30 à 573 k	328	$1,66 \cdot 10^{-4}$	30	polycristallin, alliage
NaCl lavé, recuit 1h à 623 k	473	$2,6 \cdot 10^{-4}$	40	alliage polycristallin

Evaporation d'argent et de Palladium sur NaCl

- Détermination des proportions relatives des deux métaux dans les alliages Ag-Pd

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les concentrations relatives d'un alliage. Citons entre autres la fluorescence X, la microsonde électronique, la spectroscopie Auger, la diffraction de rayons X en incidence rasante et la diffraction d'électrons.

L'appareil à fluorescence X du laboratoire ne permettant pas d'analyser les films minces, nous avons tenté d'utiliser la microsonde. Malheureusement, les raies d'émission X du palladium et de l'argent sont très proches l'une de l'autre et le pouvoir séparateur de l'appareil dont nous disposions n'était pas suffisant pour distinguer les différentes raies accessibles compte tenu de l'énergie d'excitation imposée aux électrons.

La diffraction d'électrons et la diffraction de R.X permettent de déterminer les paramètres cristallographiques d'un alliage et comme les alliages Argent-Palladium suivant la loi de VEGARD, il devrait être possible de déterminer les concentrations relatives des deux éléments. Néanmoins, les paramètres cristallographiques de l'argent et Palladium diffèrent de 5 % seulement cf. et la valeur réduite de la longueur d'onde des électrons utilisés (50kev) rend la détermination des concentrations relatives par diffraction électronique peu précise.

Nous avons donc opté pour la diffraction de R.X en incidence rasante selon la technique de READ. Les erreurs sont limitées à la sur papier de par la présence des substrats (NaCl ou MgO) qui servent de références internes.

Le faisceau monochromatique utilisé est la raie $K\alpha$ du fer. les spectres obtenus sont représentés sur la figure.

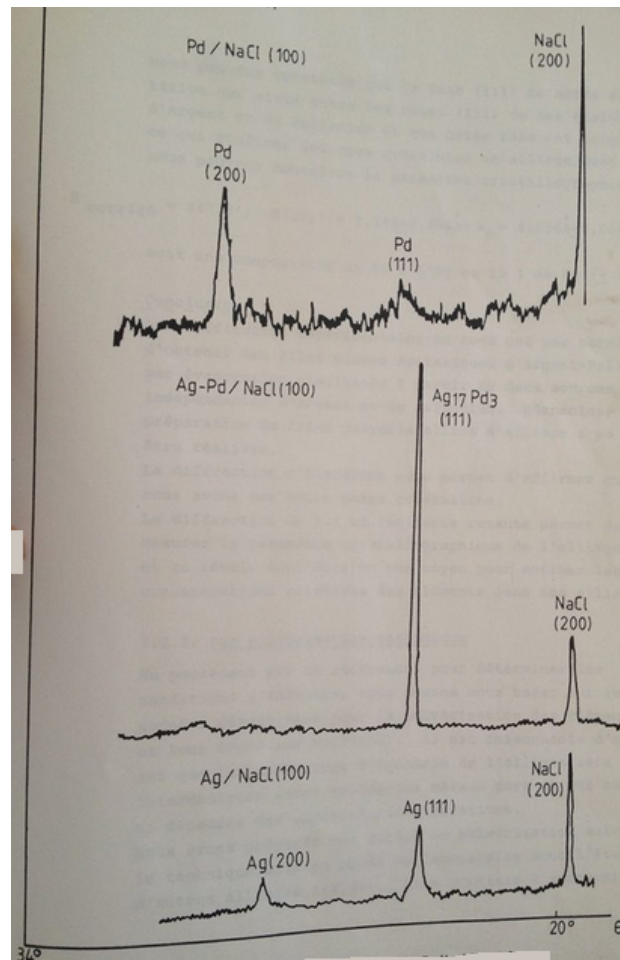


diagramme de diffraction de R.X (incidence rasante) de films de Palladium, d'Argent et d'alliage polycristallin.

Nous pouvons constater que la raie(111) de notre échantillon est située entre les raies (111) de nos étalons d'argent et de palladium et que cette raie est unique, ce qui confirme que nous avons bien un alliage dont nous pouvons connaître le paramètre cristallographique

$$\theta_{\text{corrigé}} = 24^{\circ} 28', d(111)=2,342+0,004\text{\AA}; a_0 = 4,056\text{\AA} + 0,004\text{\AA}$$

Soit une composition de 85% d'Ag et 15% de Pd ($\pm 2\%$)

Les difficultés expérimentales n'ont pas permis d'obtenir des films minces épitaxiaux d'Argent-Palladium par évaporation simultanée à partir de deux sources indépendantes

d'Argent et de Palladium, Néanmoins, la préparation de films polycristallins d'alliage a pu être réalisée.

La diffraction d'électrons nous permet d'affirmer que nous avons une seule phase cristalline.

La diffraction d'électrons nous permet d'affirmer que nous phase cristalline.

La diffraction de R.X en incidence rasante permet de mesurer le paramètre cristallographique de l'alliage et se révèle donc être un bon moyen pour estimer les concentrations relatives des éléments dans nos alliages.

A. Détermination de la vitesse moyenne de dépôt.

Etant dans l'impossibilité de mesurer une vitesse instantanée de dépôt, nous estimons la vitesse moyenne. Pour déterminer celle-ci, il suffit de connaître le temps d'évaporation (ou de pulvérisation) et l'épaisseur du film condensé.

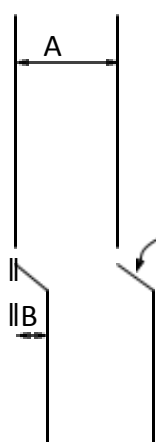
$$V = \frac{e(nm)}{t(secsec)} \quad \text{où } e = \text{épaisseur du film}$$

$t = \text{durée d'évaporation (ou de pulvérisation)}$

B. Mesure de l'épaisseur par interféromètre :

L'évaporation (ou la pulvérisation) du métal condensé se fait simultanément sur le substrat et sur une plaque de verre recouverte partiellement par un écran ; on suppose que l'épaisseur est la même sur les deux échantillons.

On effectue la pulvérisation (ou l'évaporation). Après le retrait de l'ensemble substrat-film mince, on évapore de l'argent sur la totalité de la plaque de verre. Cette opération a pour but de rendre la surface plus réfléchissante. Cette plaque est ensuite placée sur la platine d'un interféromètre.



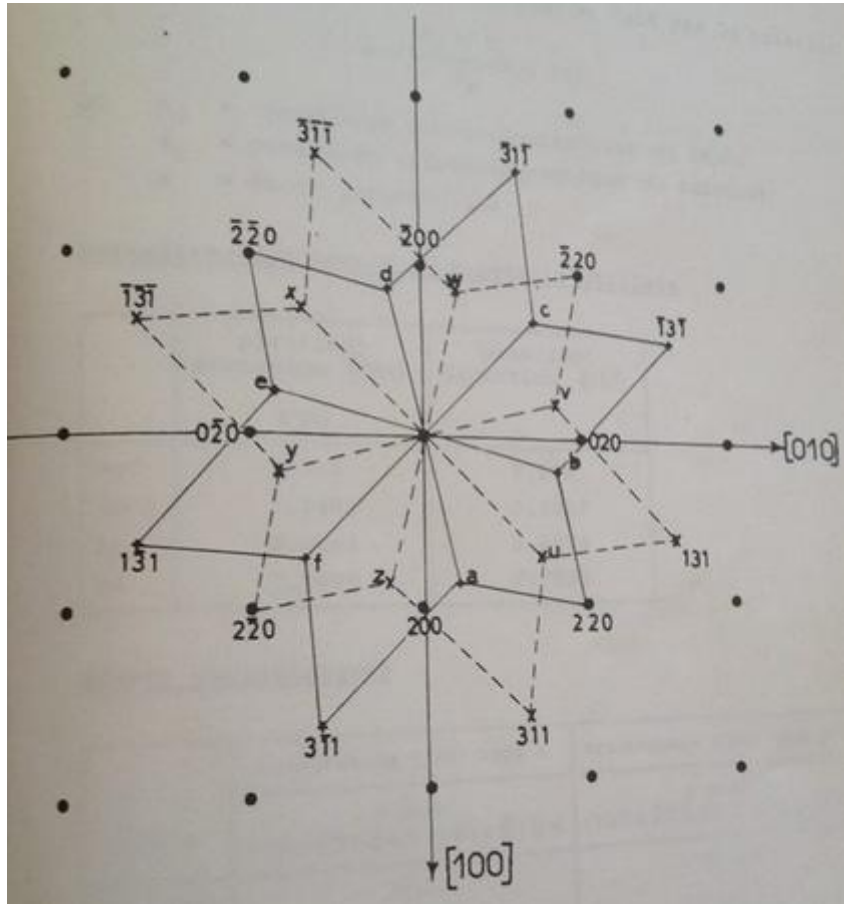
$2\lambda =$ longueur d'onde de la lampe de l'interféromètre, en nm

$e =$ épaisseur du film de métal exprimée en nm

Marche due au passage de la zone sans dépôt à celle avec dépôt

$e =$

C. Indexation des diffractions électroniques



D. Calcul des écarts paramétriques des matériaux utilisés

Le calcul des écarts paramétriques se fait par la relation

$$e = \frac{a_d - a_s}{a_s} \times 100$$

où a_d = paramètre cristallographique du dépôt.

a_s = paramètre cristallographique du substrat.

e = écart paramétrique.

Paramètre des métaux et substrats utilisés

	Plan (100)	Plan (100)
--	------------	------------

	Direction [001] a (Å)	Direction [011] a (Å)
MgO	4,213	2,97
NaCl	5,64	3,98
Ag	4,08	2,88
Pd	3,88	2,75
Ag-Pd	2,88	1,56

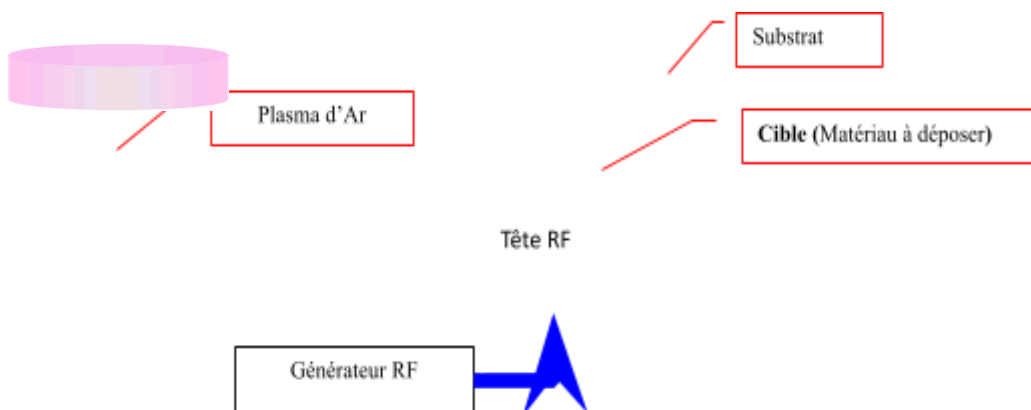
Ecart paramètre

Couple	e pour (100) d [011]/(100) d [001]
Ag _ Pd	0,39%
Ag-Pd _ NaCl	-11,86%
Ag-Pd _ MgO	-15,87%

Pulvérisation ionique

La pulvérisation ionique (Sputtering) permet de réaliser le dépôt de n'importe quels matériaux solides, aussi bien diélectriques que métalliques. L'énergie cinétique des adatoms est supérieure à celle dans le cas de l'évaporation thermique (*20eV/atome à peu près*). De ce fait, les couches minces obtenues sont, en général, denses et homogènes.

Le principe du dépôt: une cible et un substrat sont placés dans une escient, où on injecte le gaz (*en général, l'Argon*), sous une pression de 10^{-3} à 10^{-1} Torr (*typiquement, $1-8 \cdot 10^{-3}$ Torr*). Le plasma est, ensuite créé par l'application sur la cible d'une tension électrique continue (DC) ou haute fréquence (RF). Les ions du plasma commencent à bombarder la cible en éjectant des atomes qui, ensuite, se précipitent sur la surface du substrat placé face à la cible.



Principe de la pulvérisation ionique.

Selon les gaz du plasma, on distingue deux techniques de pulvérisation ionique : simple et réactive.

Dans le premier cas, pour créer le plasma on utilise généralement l'argon pur. Dans ce cas, pour contrôler la vitesse du dépôt, on varie la puissance RF et, pour contrôler

l'énergie des ions on varie la pression du gaz (*en règle générale, son augmentation réduit cette énergie*).

Dans le cas de la pulvérisation *réactive*, on injecte au plasma un certain pourcentage d'un gaz actif, *par exemple de l'azote* ; ce qui permet de contrôler la morphologie cristalline des couches minces par l'intermédiaire du pourcentage de ce gaz. Cette technique élargit considérablement la gamme des matériaux pouvant être utilisés dans les microstructures. Dans ce travail, par exemple, nous l'avons utilisée pour fabriquer les couches minces organiques.

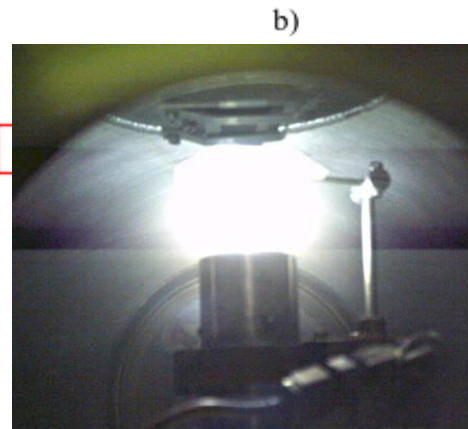
Dans la salle blanche du CSL, nous avons à notre disposition un pulvérisateur à magnétron cathodique cylindrique de diamètre 33 mm équipé d'un générateur RF=27,120 MHz, 100W (*angl., RF Magnetron Cathode Sputtering*) et d'un boîtier d'auto-couplage (*matchbox*). Le magnétron avec les cibles à pulvériser (*appelée « tête de sputtering »*) est placé dans une chambre à vide reliée à un système de pompage et à un système d'injection de gaz. La distance entre la cible et le substrat était de 6 cm. Une vue générale de ce dispositif est donnée sur les *Photo 2*.

Dans notre dispositif, les paramètres susceptibles de varier durant le dépôt sont la nature et la pression du gaz de plasma et la puissance RF appliquée sur la cible. Les conditions optimales (*la puissance RF/le temps/matériau/ pression du gaz, etc.*) ont été trouvées à l'issue de l'étude de l'évolution des épaisseurs des couches minces en fonction du temps et des paramètres de dépôt (*appelée « calibration »*).

Pour le gaz de plasma, on a utilisé généralement l'Argon (*sauf les dépôts de couches organiques pour lesquels le gaz utilisé est l'azote pur*). La pression des gaz du plasma était dans la gamme allant de $3 \cdot 10^{-3}$ à $1.2 \cdot 10^{-2}$ mbar. La puissance RF appliquée à la cible varie de 10 à 25 W.



- Bâti de pulvérisation ;
- Vannes d'injection des gaz du plasma ;
- Générateur RF avec le module de raccordement ;
- Pompe secondaire ;
- Pompe primaire ;
- Vanne UHV ;
- Module de contrôle (*Contrôleur des jauges, Fluxmètre ; Contrôleur des pompes*).

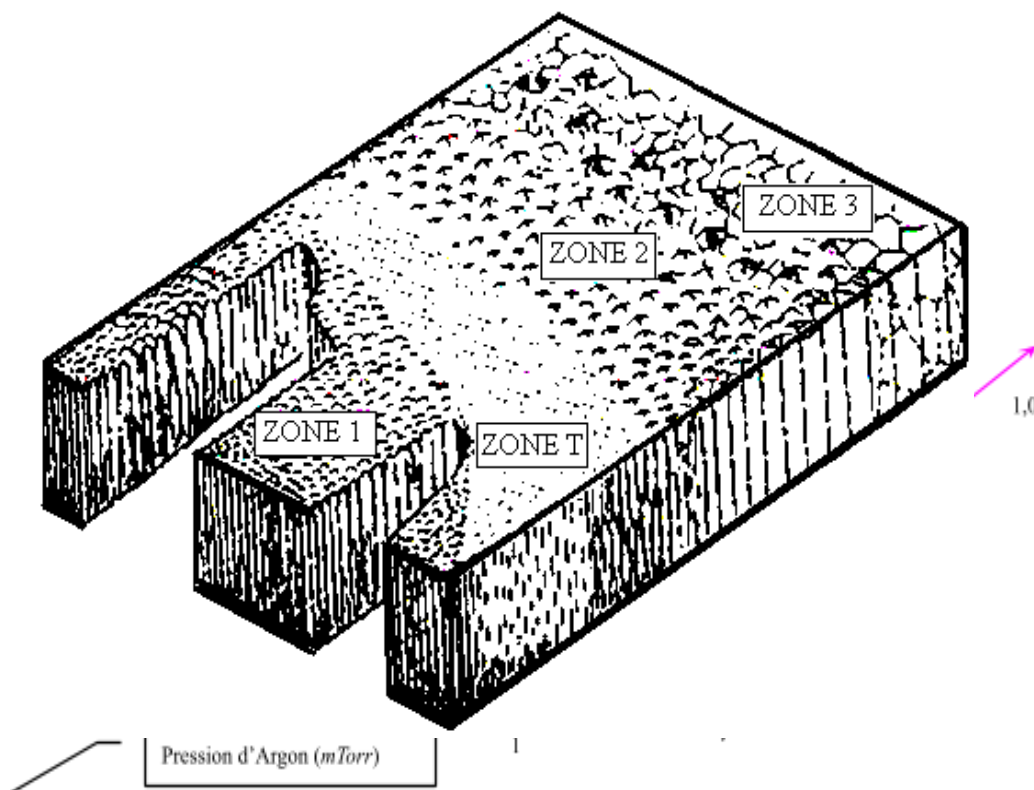


- Porte d'échantillons ;
- Plasma ;
- Obturateur ;
- Tête RF.

Dispositif de la pulvérisation ionique cathodique : a) Vue d'ensemble ; b) Chambre de la pulvérisation ionique RF

Structure de couches minces déposées par pulvérisation ionique

Il ressort de l'étude bibliographique que la morphologie interne d'une couche mince obtenue par pulvérisation au plasma d'argon est très sensible à la température du substrat T_S , à la température de fusion du matériau de la cible T_F et à la pression du gaz.



Structure cristalline d'une couche mince en fonction des conditions du dépôt,

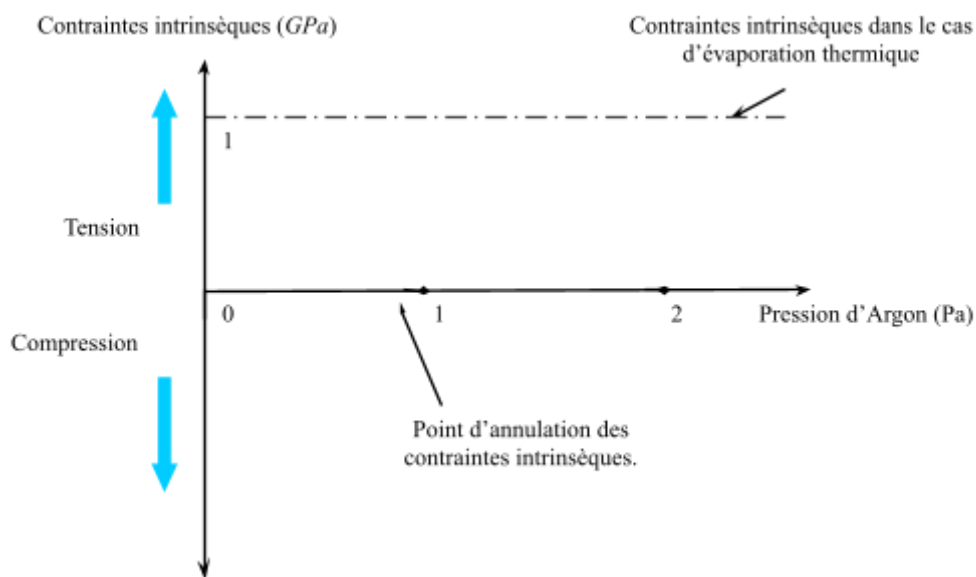
Dans notre travail, le rapport T_S/T_F était, en règle générale, faible. Les couches minces déposées avaient alors une structure colonnaire de type I ou T.

Résumé sur les techniques du dépôt sous vide

1. La microstructure d'une couche mince déposée par pulvérisation ionique et celle d'une autre couche du même matériau obtenue par évaporation thermique ne sont pas identiques. De ce fait, ces deux couches montrent différentes propriétés diélectriques/optiques. *Par exemple, la permittivité diélectrique à $\lambda=633$ nm d'une couche d'argent déposée par évaporation thermique est $-18,2+0,5j$ et celle d'une autre couche d'argent obtenue par pulvérisation ionique est $-15,1+1,2j$.*

2. La pulvérisation ionique offre la meilleure adhérence des couches minces sur le substrat. Par ailleurs, la pulvérisation ionique permet d'obtenir des couches minces plus denses et homogènes que l'évaporation thermique.

3. En ce qui concerne les contraintes intrinsèques, dans le cas du dépôt par pulvérisation ionique, une optimisation de la pression du gaz de plasma permet, en principe, d'annuler les contraintes de ce type. *Ceci n'est pas possible dans le cas de l'évaporation thermique.*



Importance des contraintes intrinsèques en fonction de la pression d'Argon du plasma lors du dépôt d'une couche de Mo, [16]

4. Le taux typique de dépôt par pulvérisation ionique est très faible : dans nos expériences, par exemple, il était de l'ordre de 0,5nm/s (*Tableau 6*). Ainsi, en règle générale, le retard caractéristique de la réaction du dispositif de dépôt sur les signaux de contrôle est négligeable par rapport au temps de dépôt ; ce qui assure un contrôle simple et efficace de l'épaisseur des couches minces lors du dépôt avec une précision subnanométrique.

5. Le bombardement ionique du substrat amplifie d'une manière importante la désorption des impuretés de sa surface. Cela se traduit par un très faible *coefficient de collage des impuretés*² (typiquement, inférieur à 1%). De ce fait, la pulvérisation ionique

offre, en règle générale, la meilleure pureté de couches minces (*en comparaison avec l'évaporation thermique*).

Taux typiques du dépôt par pulvérisation ionique.

Matériau	Vitesse du dépôt ($RF=20W$ et $P=5\cdot 10^{-3}Torr$), <i>nm/s</i>
Au	0,6645
Ag	0,443
Cu	0,213043
Al	0,19492
Cr	0,161091
Ni	0,161091
Ti	0,145787
W	0,127665

6. La pulvérisation ionique permet le dépôt des matériaux dont la température de fusion est très élevée, à basse température du substrat ; ce qui s'avère très profitable dans le cas des détecteurs bolométriques. En effet :

- d'une part, pour minimiser la capacité calorifique de l'absorbeur, on doit utiliser des matériaux de haute *température de Debye*. Il s'agit donc des matériaux très rigides. Mais la rigidité d'un solide est liée directement à l'énergie des liaisons intermoléculaires qui, en général, s'avère être du même ordre de grandeur que l'énergie d'agitation thermique à *la température de fusion* (voir le *Chapitre II*). Par conséquent, la température de Debye d'un matériau est une fonction croissante de sa température de fusion ;

- d'autre part, l'importance des contraintes thermomécanique est d'autant plus petite que la différence entre la température du substrat durant le dépôt et la température ambiante est petite. Par conséquent, afin de minimiser ces contraintes dans la microstructure, on doit réaliser le dépôt de façon à éviter une modification significative de la température du substrat.

7. L'épaisseur d'une couche mince déposée n'est pas constante sur toute la surface du substrat. L'importance de cette non-uniformité est définie par la géométrie du dispositif de dépôt : la disposition mutuelle du substrat et de la cible, la forme géométrique de la cible, l'homogénéité du flux des molécules etc.

En règle générale, c'est la pulvérisation ionique qui offre la meilleure uniformité du dépôt³.

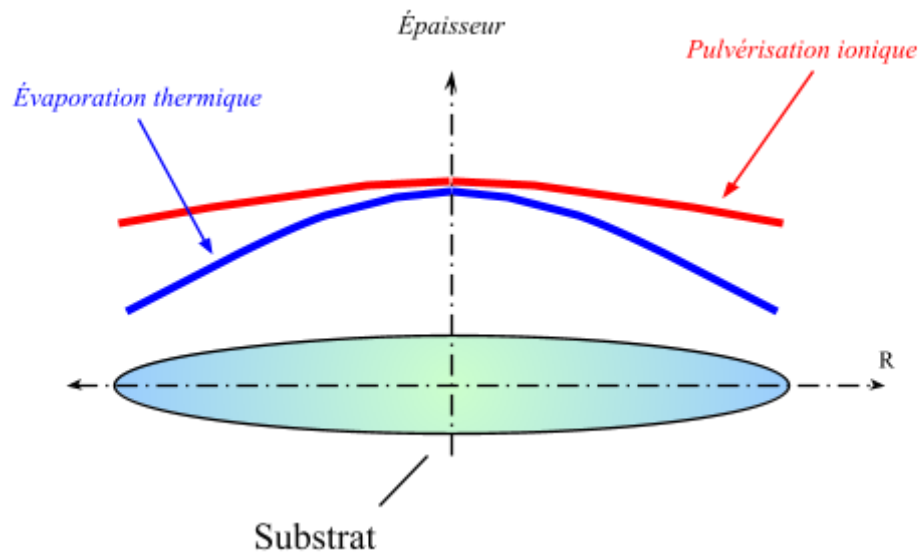


Fig. 1. Variation typique de l'épaisseur du dépôt

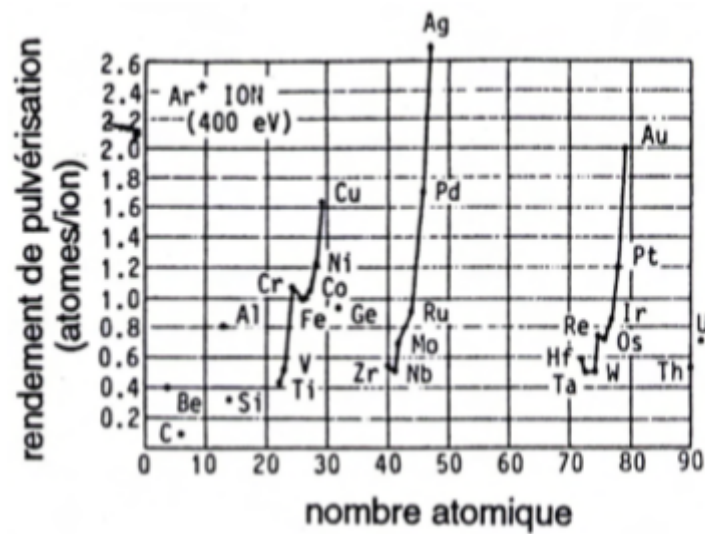


Figure II.3 : Variation du rendement de pulvérisation avec le nombre atomique

a. Par pulvérisation cathodique

Ne possédant pas de référence, pour déterminer les conditions d'épithaxie, nous basons sur les données déterminées pour la pulvérisation des éléments et leur dépôt sur NaCl (100). Il est raisonnable d'estimer que la température d'épithaxie de l'alliage sera intermédiaire entre celles des métaux purs et que celle-ci dépendra des concentrations relatives.

Nous avons préparés nos cibles de pulvérisation suivant la technique mise au point au laboratoire pour l'étude d'autres alliages. Elle consiste à recouvrir une partie de la surface du disque de métal dominant par du métal d'addition. à cette effet, un film mince de métal d'addition est déposé par pulvérisation cathodique ou par évaporation, sur la surface du disque de métal dominant, et cela sous la forme de bandes ou de pastilles régulièrement réparties, de manière à ne recouvrir qu'une fraction donnée de cette surface. Par exemple, pour obtenir une cible à 30% de Palladium, il suffirait de pulvériser ce métal sur 30% de la surface du disque d'argent. Précisons que, compte tenu de la différence des coefficients de pulvérisation de l'Argent et du Palladium, la composition du film d'alliage sera différente des proportions relatives à la surface de la cible.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4 et les figures 16, 17, 18, 19, 20 et 21.

% Pd sur la cible	traitement du substrat	Conditions						commentaire
		Ts (K)	t(min)	P Ar (Pa)	P (Pa)	i (ma)	V(kv)	
30	NaCl recuit 45 min à 643 K	688	12	13,3	8	6	2,4-3	polycristallin
30	NaCl lavé à l'éthanol , recuit 30 min à 793 k	783	10	13,3	6,7	6	2,6-3	monocristallin, épaisseur du film 110 nm
30	NaCl recuit 45 min à 645 k	803	11	13,3	6,7	6	2,5-3	essentiellement monocristallin, présence de
50	NaCl recuit 45 min à 723 k	863	11	13,3	6,7	6	2,2-3	monocristallin par réflexion
50	NaCl recuit 1h30 à 803 K	893	9	13,3	6,7	6	2,8-3,4	polycristallin

Tableau 4: Pulvérisation d'Argent et de Palladium sur NaCl



Figure 16 : Macro-diffraction par transmission d'un échantillon monocristallin maclé



Figure 17 : Micro-diffraction à 80 KV d'un échantillon monocristallin



Figure 18 : Microscopie électronique d'un échantillon monocristallin grossissement 21500× film entièrement continu



Figure 19 : Macro-diffraction par réflexion d'un échantillon monocristallin

Les figures 20 et 21 (sont des diagrammes de diffraction de R.X de films minces d'Argent, de Palladium et d'alliage déposés sur NaCl (100). La condensation de nos deux films d'alliage fut réalisée par pulvérisation d'une cible recouverte de 30% de Palladium. Le bon accord entre les concentrations relatives des deux films d'alliage (4ù) démontre la précision de cette méthode d'analyse.

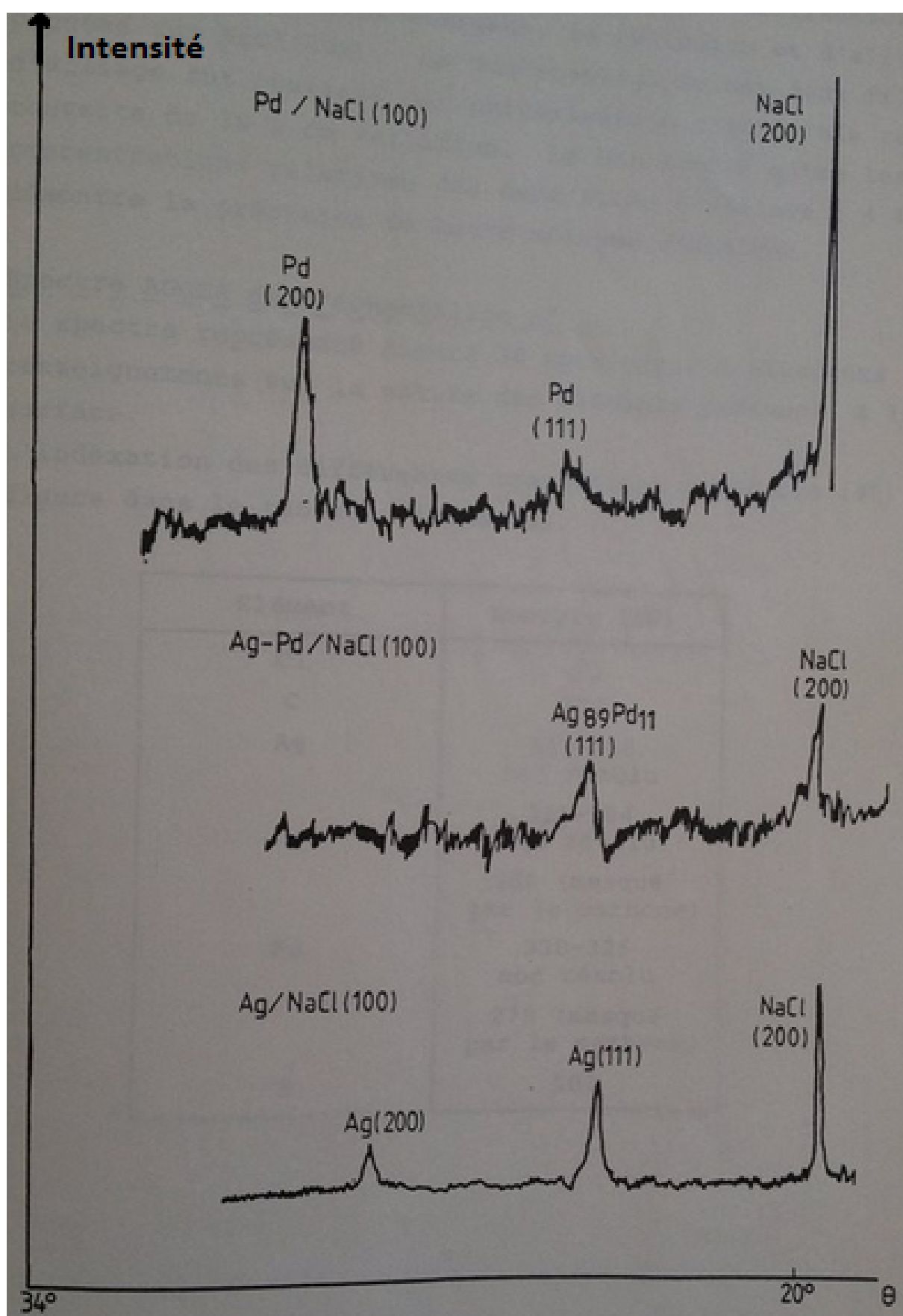


Figure 20 : diagramme de diffraction de R.X de film mince d'Argent, de Palladium et d'alliage condensés par pulvérisation sur NaCl

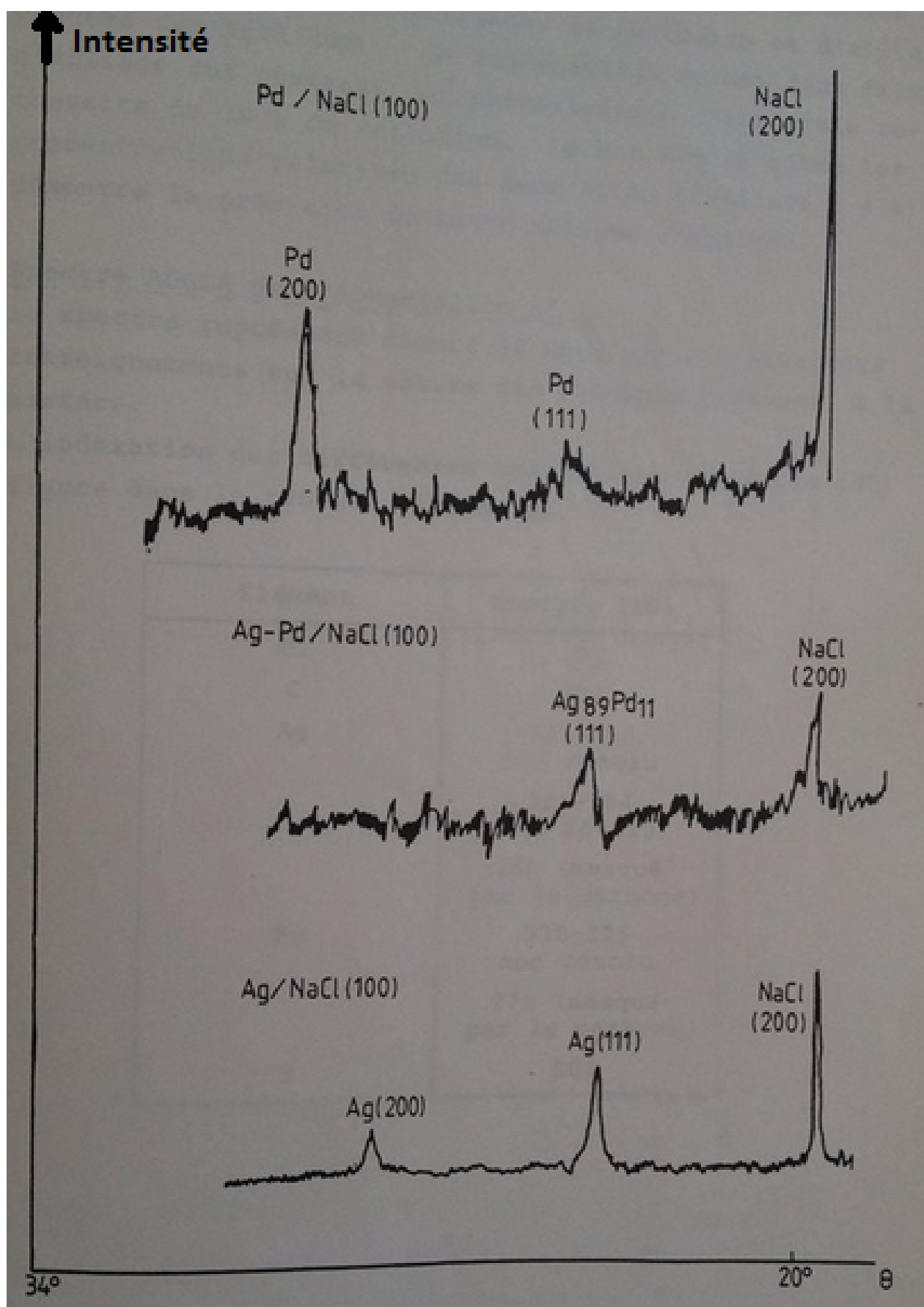


Figure 21 : diagramme de diffraction de R.X de films minces d'Argent de Palladium et d'Alliage

condensés par pulvérisation sur NaCl.

Le spectre représenté dans la figure 22 nous apporte plusieurs renseignements sur la nature des éléments présents à la surface.

L'indexation des différentes transitions observées figure dans le **tableau 5** ci-dessous

Elément	Energie (eV)
Cl	181
C	272
Ag	266
Pd	279
O	503

Tableau 5 : Indexation des différentes transitions observées

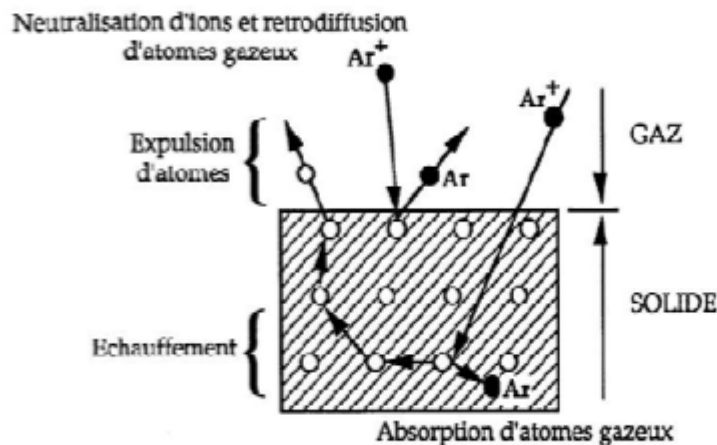
COURS COMPLEMENTAIRE

Elaboration des couches minces de TiO_2 par pulvérisation cathodique

II .1. Elaboration de couches minces par pulvérisation cathodique :

II.1.1. Principe :

La pulvérisation correspond au processus d'éjection de certains atomes provenant des premières couches atomiques d'un matériau appelé cible, soumis à un bombardement par des particules lourdes (atomes ou ions). Le mécanisme de pulvérisation est un processus purement mécanique de transfert de quantité de mouvement des particules incidentes aux atomes de la cible (figure)



Mécanisme de pulvérisation du matériau cible.

Le principe de pulvérisation peut se décrire en trois temps. En premier lieu, le bombardement est obtenu en ionisant un gaz par une décharge électrique produite au voisinage du matériau cible qui est polarisé négativement et joue le rôle de cathode. Le gaz ionisé (généralement de l'argon), appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage luminescent et est composé d'atomes d'argon, d'ions Ar^+ et d'électrons. La cible est alors bombardée par des ions positifs Ar^+ extraits du plasma (figure)

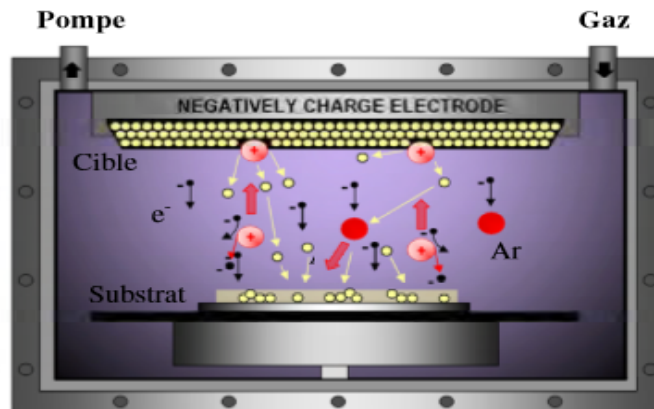


Schéma de principe de la pulvérisation cathodique en configuration diode (cible face au substrat).

Une partie d'entre eux est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Cette énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau cible lors de la collision. Enfin, des atomes (ou clusters d'atomes) sont éjectés, puis traversent le plasma avant de venir se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions Ar^+ produit également des électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge.

II.1.3. Les plasmas :

Les plasmas sont considérés comme le quatrième état de la matière et constituent près de 99 % de l'univers. On les trouve soit à l'état naturel (couronne solaire, soleil, ionosphère...), soit en laboratoire où ils sont généralement produits par des décharges électriques. Ces plasmas ont une composition complexe car ils sont formés de gaz contenant des atomes, des molécules et des ions dans leurs états fondamental ou excité, d'électrons et enfin de photons qui proviennent de la désexcitation des états excités. Les électrons, du fait de leur faible masse par rapport aux ions et de leur charge par rapport aux neutres sont fortement accélérés par le champ électrique ; ils jouent un rôle particulièrement important dans le maintien de ces décharges. Il existe une grande variété de plasmas qui dépendent fortement de la densité des électrons et leur température (ou énergie) et qu'on peut distinguer par différents critères : leur état d'ionisation (très faible ou total) et les collisions entre leurs composants. On peut les séparer, d'une part, en plasma thermique où les collisions sont très nombreuses et l'ionisation est due à l'effet thermique (pression au voisinage de la pression atmosphérique) et, d'autre part, en plasmas de décharges où le libre parcours moyen des particules est suffisant pour

permettre l'ionisation. Les plasmas que nous allons utiliser lors de notre étude sont produits par une décharge électrique. Celle-ci est due à l'ionisation d'un gaz rendu conducteur par la présence d'espèces chargées, principalement des électrons. La quantité d'électrons et d'ions contenus dans une décharge est définie par le degré d'ionisation du gaz utilisé.

II.1.3. Interaction ion-cible :

Les différents mécanismes d'interaction ion incident-cible sont schématisés dans la figure 10 [46]. Les ions incidents peuvent soit s'implanter en créant des défauts interstitiels ou des lacunes soit donner des espèces qui se retrouvent dans la phase gazeuse

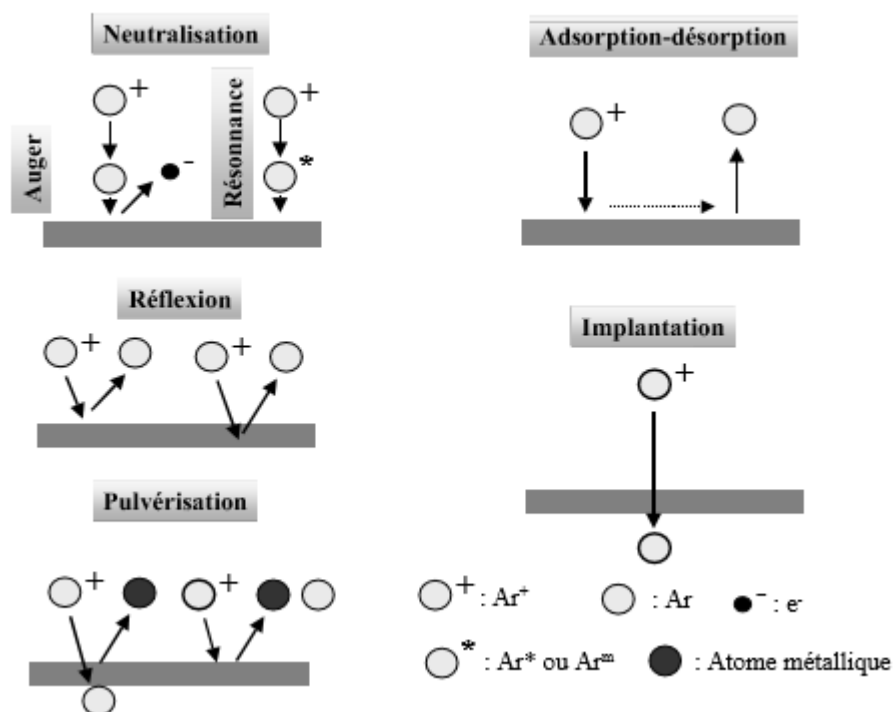


Figure 10. Phénomènes d'interaction ion incident-cible.

II.1.3.1. Neutralisation et réflexion :

La neutralisation d'un ion incident par une surface métallique peut se produire suivant deux mécanismes majoritaires : la neutralisation résonante et la neutralisation Auger. Dans le premier cas, l'électron migre de la bande de conduction du métal vers un état excité de l'ion incident. Dans le cas de la neutralisation Auger, deux électrons sont mis en jeu. Un premier électron migre, par effet tunnel, du métal vers le niveau fondamental de l'ion incident. L'énergie potentielle perdue par l'électron primaire est récupérée sous forme d'énergie cinétique par un

deuxième électron du métal, situé sur un autre niveau d'énergie de la bande de conduction. Grâce, à cette énergie, ce dernier peut se libérer de la bande de conduction, et même être éjecté du solide. Après neutralisation, les ions incidents peuvent être réfléchis et donc se retrouver dans le plasma sous forme de particules neutres [47, 48]. Toutefois, si leur énergie est trop importante, ces ions peuvent s'implanter dans le matériau qu'ils bombardent.

II.1.3.2. Pulvérisation et implantation :

Un ion incident d'énergie E qui interagit avec un atome de la cible lui transfère une énergie T . Si N est le nombre d'atomes de la cible et $d\sigma(E, T)$ la section efficace différentielle de collision, la distance parcourue dans la cible par l'ion incident ayant initialement l'énergie E_1 est donnée par l'expression T étant l'énergie maximale transférée à un atome.

$$d = \int_0^{E_1} \frac{dE}{N \int_0^{T_M} T \cdot d\sigma(E, T)}$$

T_M étant l'énergie maximale transférée à un atome .

Lorsque l'ion incident pénètre dans le matériau, celui-ci peut subir, en fonction de son énergie, une interaction avec le noyau ou avec le cortège électronique de l'atome cible. Pour les faibles énergies, ($E_i < 1$ keV), les interactions ions-noyau qui dominent. Les interactions ions-électrons deviennent prépondérantes pour des énergies plus élevées.

Pour des énergies d'incidence variant entre 0 et quelques keV, différents mécanismes de pulvérisation peuvent avoir lieu [52]. La figure 12 montre que lorsque l'énergie des ions bombardant la cible est inférieure à 100 eV, la quantité d'énergie transférée est suffisante pour éjecter les atomes de la cible mais trop faible pour provoquer des collisions en cascade. Ce mécanisme est appelé le régime de collision simple. Pour des ions incidents d'énergie comprise entre 100 eV et 1 keV, les atomes de la cible acquièrent assez d'énergie pour entrer en collision avec leurs voisins ; c'est le régime de cascades collisionnelles. Quand l'énergie d'incidence est supérieure à 1 keV, il se produit un important mouvement des atomes situés dans la zone d'interaction de l'ion incident ce qui peut provoquer une forte élévation de température locale de l'ordre de 100 K ; on parle alors de régime de porosité thermique.

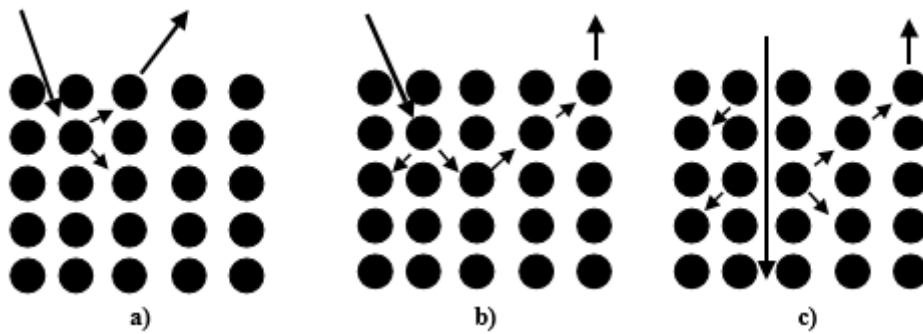


Figure : Mécanismes de pulvérisation : (a) régime de collision simple ; (b) régime de cascades collisionnelles ; (c) régime de porosité thermique.

II.1.4. Produits de la pulvérisation :

II.1.4.1. Nature des espèces pulvérisées :

Les différents mécanismes qui ont lieu durant la pulvérisation donnent naissance à différentes particules que nous allons présenter brièvement.

- Les neutres stables : ce sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules.
- Les électrons : les électrons libres sont le véritable moteur des décharges électriques. A énergie égale, et du fait de leur faible masse, ils se déplacent beaucoup plus vite que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons par la suite, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ils sont aussi, du fait de leur grande mobilité, responsables de la conductivité des plasmas.
- Les ions : dans une décharge très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} . Par contre, dans les décharges usuelles, les ions portent en général une seule charge élémentaire mais peuvent être des édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule dans la phase gazeuse.
- Les fragments moléculaires, ou radicaux libres : en présence d'un ou plusieurs gaz réactifs, un grand nombre de fragments moléculaires peut être généré. Au bout d'un temps assez court, ces espèces réagissent soit avec une autre molécule du plasma, soit avec les parois de l'enceinte de pulvérisation.

- Les photons : les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des espèces chimiques : ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition de la décharge.

Pulvérisation réactive :

La pulvérisation réactive consiste à introduire un gaz réactif dans le plasma de pulvérisation. Ce gaz réactif dépend évidemment du matériau que l'on désire déposer à partir du matériau cible utilisé. Par exemple, on utilise N_2 et NH_3 pour déposer des nitrures, O_2 ou H_2O pour déposer des oxydes et des mélanges O_2/N_2 si on désire obtenir des oxynitrures. Les électrons du plasma jouent alors un rôle important dans la dissociation, l'excitation et l'ionisation de ces gaz. Les espèces neutres, ainsi créées, réagissent avec les vapeurs métalliques provenant de la pulvérisation de la cible et viennent former le dépôt. Les espèces ioniques sont accélérées dans la gaine cathodique en fonction de la nature de leur charge. Elles peuvent se neutraliser à la surface de la cible ou s'incorporer dans le dépôt. Elles peuvent réagir avec la cible, ce qui entraîne la formation d'un composé et modifie le processus de pulvérisation.

Dispositif expérimental et conditions de dépôt :

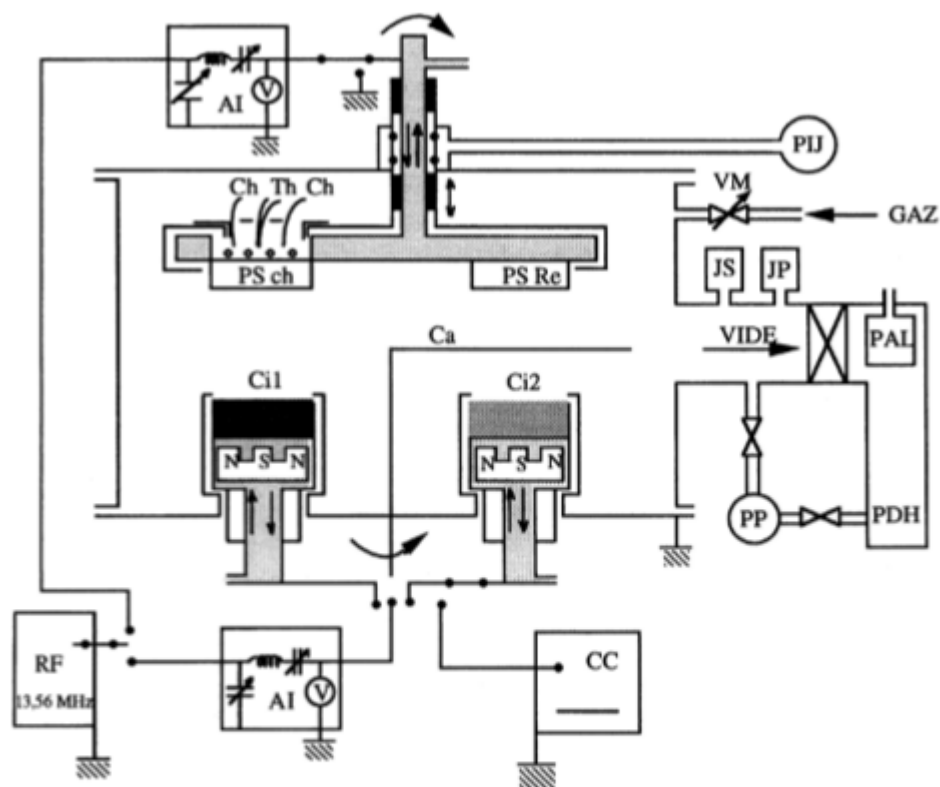
Les couches minces d'oxyde de titane (TiO_2), dans les structures $TiO_2/c-Si$ et $TiO_2/verre$, sont déposés, à partir d'une cible de titane de haute pureté (5N), dans une enceinte de pulvérisation cathodique radio fréquence. L'enceinte est mise sous un vide secondaire de 10^{-7} mbar avant l'introduction d'un plasma formé d'un mélange d'argon (5N) et d'oxygène (5N) à une pression totale de 10^{-2} mbar.

a) Appareillage :

Le dispositif utilisé pour élaborer des couches minces de TiO_2 : **la station Alcatel SCM 450** dont le schéma de principe est présenté dans la figure .

Ce dispositif est constitué de cinq parties :

- une enceinte de dépôt,
- un groupe de pompage,
- un dispositif d'introduction des gaz,
- un circuit d'alimentation électrique en radiofréquence,
- une armoire de commande munie d'un automate qui permet de gérer les diverses opérations à effectuer pour réaliser un dépôt.



AI : adaptateur d'impédance	PAL : piège à azote liquide
PIJ : pompe inter - joints	Ca : cache
Ch : système chauffant	Ci 1, Ci 2 : cibles
Th : Thermocouple	N, S : pôles des aimants
PS Ch : porte-substrat chauffant	PP : pompe primaire
PS Re : porte-substrat refroidi	PDH : pompe à diffusion d'huile
JP : jauge primaire	RF : générateur radiofréquence
JS : jauge secondaire	CC: générateur à courant continu

Schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour l'étude du procédé réactif de dépôt de couches minces de TiO_2

Choix du substrat :

Des lames de verre, dont l'indice de réfraction est de 1,513 pour une longueur d'onde de 632,8 nm, ont été utilisées comme substrats qui sont mieux adaptés à la caractérisation optique des couches élaborées. Leur température de ramollissement est de 520 °C. D'autres dépôts ont obtenu sur des substrats de silicium monocristallin Si (100). Ces substrats s'adaptent bien pour la caractérisation optique de nos couches. Ces substrats présentent un excellent état de surface et de plus, ils permettent d'effectuer des recuits à des températures plus élevées. Si est complètement opaque dans le domaine visible, Ce qui complique parfois la caractérisation optique des films dans certaines gammes de longueur d'onde.

Nettoyage du substrat :

La qualité des couches déposées dépend de l'état de surface du substrat. Pour cela, les substrats avant leur trempage dans la solution, ont été nettoyés selon le protocole standard suivant :

- Les substrats employés sont en verre ordinaire sodocalcique (lame de microscopie) et sont préalablement lavés dans une solution aqueuse dégraissante à 50°C.
- Ils sont ensuite plongés dans une solution de tensioactifs alcalins à 50°C.
- Puis rincés plusieurs fois à l'eau désionisée dans un bac à ultrasons et
- Enfin séchés à l'azote.

Caractéristiques des couches minces élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence :

Croissance des couches :

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, qui peuvent être décomposés de la manière suivante :

✓ Formation d'amas :

Les atomes incidents transfèrent de l'énergie cinétique au réseau du substrat et deviennent des adatoms (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés sur d'autres espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

✓ Nucléation :

Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux sont thermodynamiquement instables et tendent naturellement à désorber. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.

✓ Saturation :

Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est bien plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.

✓ **Coalescence :**

Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées, par exemple en augmentant la température du substrat. Selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

La taille des grains des films minces obtenus par pulvérisation cathodique RF dépend donc de la température du substrat ainsi que de l'énergie cinétique des particules incidentes. L'augmentation de ces deux paramètres, pris séparément ou conjointement, aura tendance à accroître la mobilité de surface des adatoms (atomes adsorbés) et donc à favoriser la croissance des grains. Toutefois, il est à noter que pour des énergies cinétiques suffisamment élevées, la mobilité sera réduite à cause de la pénétration des espèces incidentes dans le substrat. L'augmentation du nombre de sites de nucléation, qui résulte de l'effet d'ancrage, mène alors à des grains de plus faible diamètre.

La particularité de la pulvérisation cathodique réside dans le bombardement continu de la couche en croissance par un flux de particules très énergétiques (atomes et cations provenant de la cible, atomes d'argon rétro-diffusés, électrons secondaires, ...). Ainsi, le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des adatoms. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat.

En effet, en fonction du rapport T/T_m (où T et T_m sont respectivement les températures du substrat et de fusion du matériau déposé. On distingue principalement trois zones :

- Zone 1 : Lorsque $T/T_m < 0,3$. L'énergie des adatoms est trop faible pour diffuser notablement. Les dépôts présentent une structure colonnaire et une faible compacité.
- Zone 2 : Lorsque $0,3 < T/T_m < 0,5$. La mobilité des adatoms devient importante en surface. La taille des grains et la compacité augmentent. La structure reste colonnaire mais la surface est plus lisse.
- Zone 3 : Lorsque $0,5 < T/T_m < 1$. La mobilité des atomes devient importante, ce qui permet la diffusion, la relaxation et la recristallisation dans le dépôt. Les couches deviennent très compactes avec des grains équiaxiaux sur toute l'épaisseur.

Thornton [66] a complété le modèle précédent en prenant en compte la pression d'argon. Il a mis en évidence une zone de transition, appelée zone « T », entre les zones 1 et 2. Dans cette zone, les grains ont une forme fibreuse sans microporosités.

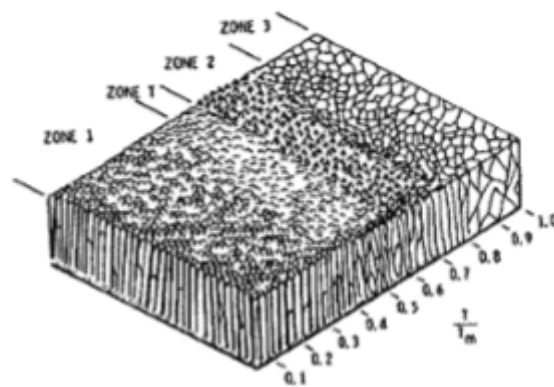


Figure : Modèle structural proposé par Movchan et Demchischin et repris par Thornton

Composition chimique :

En pulvérisation cathodique, les paramètres de dépôt, tels que la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF, ont une influence sur la composition chimique des couches minces élaborées. Ces deux paramètres conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions Ar^+ diminue. De cette manière, les différentes

espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions Ar^+ , électrons secondaires, ...) possèdent une énergie cinétique plus élevée. L'augmentation de la puissance RF engendre le même phénomène puisqu'elle implique l'augmentation de la tension d'auto-polarisation et par conséquent, celle de l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat par ces particules très énergétiques entraîne alors la repulvérisation des atomes les plus légers du film en croissance. C'est ainsi que Ben Amor et al. [2], lors des dépôts de ZnO à puissance RF constante, ont observé un appauvrissement en oxygène lorsque la pression totale dans l'enceinte diminuait.

La configuration magnétron permet de limiter le départ en oxygène de la couche en croissance. En effet, le confinement des électrons près de la cible a pour conséquence une diminution du bombardement de la couche en croissance, mais également une augmentation du nombre de particules. Le nombre de collisions subies aux abords de la cible augmente alors, ce qui engendre une diminution de l'énergie des particules.

La composition chimique du film élaboré dépend également de celle de la cible. Chaque atome pris dans une phase donnée possède en effet un rendement de pulvérisation différent. Celui-ci est défini comme étant le nombre d'atomes pulvérisés par atome d'argon incident et dépend de l'énergie des particules incidentes, de leur angle d'incidence ainsi que de la force des liaisons chimiques des atomes de surface. Comme le montre la Figure II.3, il dépend également du nombre atomique.

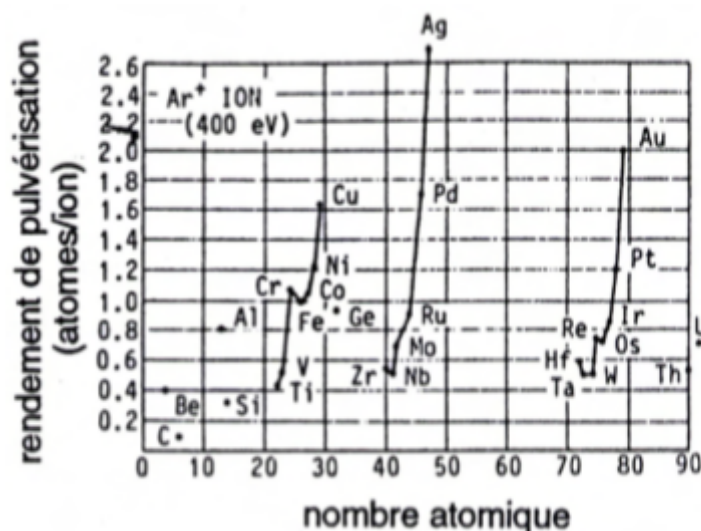


Figure II.3 : Variation du rendement de pulvérisation avec le nombre atomique [1]

Cependant un mécanisme simple en pulvérisation, permet en théorie, d'élaborer des couches minces ayant la même composition que le matériau cible. En effet, pendant les premiers instants de la pulvérisation, la composition de la surface de la cible sera déficiente de l'élément dont le rendement est le plus élevé. Elle s'enrichit donc, indirectement, en élément de plus faible rendement. Puisque sa concentration augmente, la probabilité de pulvérisation de cet élément augmente. Un équilibre va donc s'installer à la surface de la cible. Il peut se traduire sous la forme :

$$\frac{S_a C_a}{S_b C_b} = \frac{C_a}{C_b}$$

Avec S_a et S_b les rendements de pulvérisation des éléments A et B composant une cible. C_a et C_b étant les concentrations de ces éléments dans la cible, Ca' et C'_b les concentrations superficielles à la surface de la cible.

Chapitre 3 : Technique de caractérisation des couches minces de TiO_2

Le but de cette partie est de donner un aperçu des différentes techniques d'analyse que l'on a été amené à utiliser pour caractériser les propriétés physico-chimiques de dépôts [61-65]. Les performances actuelles des moyens d'études des couches minces rendent aisées l'évaluation de leurs caractéristiques chimiques, structurales et morphologiques lorsqu'il s'agit de revêtements dont l'épaisseur est suffisante (au-delà d'une cinquantaine de nanomètres). Mais un tout autre problème se pose dès lors que l'examen s'effectue à l'échelle nanométrique, sachant que la majorité des dépôts pour l'obtention des valeurs nominales de résistances souhaitées se situe dans cet ordre de grandeur. Les analyses se sont donc avérées très délicates que ce soit au niveau de l'acquisition comme de l'interprétation des résultats. La géométrie et la nature isolante des substrats couplés à des dépôts relativement fins n'ont pas facilité les mesures et leur exploitation. Certaines mesures de composition chimique ou d'épaisseur se sont même révélées impossibles à réaliser tant les caractéristiques des

échantillons étaient inadaptées, notamment pour les mesures d'épaisseurs par microscopie électronique à balayage (MEB) où des effets de charges apparaissent et limitent le grandissement nécessaire aux examens.

III.1. Mesure des épaisseurs de couches :

Les méthodes de mesure des épaisseurs des couches minces sont généralement basées sur des mesures mécaniques et/ou optiques et permettent des mesures en temps réel in-situ au moment de la fabrication ou ex-situ, il existe deux techniques pour la mesure d'épaisseur : **la profilométrie** et la **microscopie à force atomique (AFM)**.

III.1.1. la profilométrie :

a) Principe de fonctionnement :

En profilométrie, le principe repose sur le balayage de la surface d'un dépôt par un palpeur mécanique (généralement une pointe diamant) en contact direct avec la surface de l'échantillon et qui suit les variations de hauteur lors du déplacement du substrat. Ces variations sont converties en signal électrique qui produit un profil transversal avec une résolution verticale dépendant de la qualité de l'appareil (généralement 10/20 nm). Du fait des épaisseurs nanométriques synthétisées pour l'obtention de valeurs de résistances élevées, cette technique servira essentiellement d'outil comparatif car elle est mal adaptée à la mesure des épaisseurs des dépôts nanométriques

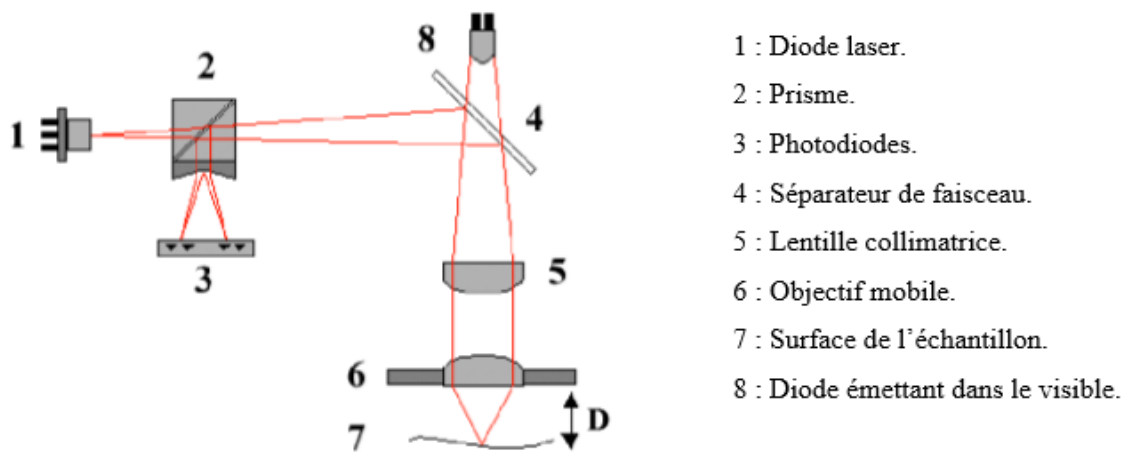


Figure : schéma de principe de profilométrie optique

Un exemple de profil d'épaisseur obtenu par profilométrie et représentatif de la hauteur de la marche est donné sur la figure

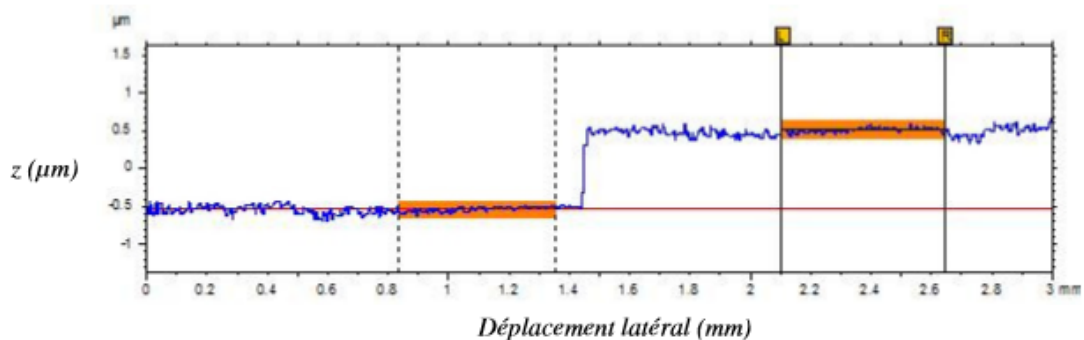


Figure : Profil d'épaisseur de dépôt obtenu par profilométrie sur un substrat

III.1.1. :

Les épaisseurs seront mesurées par microscopie à force atomique (AFM) où l'on déplace une pointe située au bout d'un levier (cantilever) à la surface d'un échantillon, conducteur ou non. La déflexion du cantilever, résultat des forces d'interaction pointe/surface est détectée à l'aide d'un laser et d'un détecteur spécifique. La résolution verticale d'un AFM est inférieure à 0,1 nm d'où l'intérêt de cet outil qui permet aussi de visualiser la qualité de l'état de surface à cette échelle.

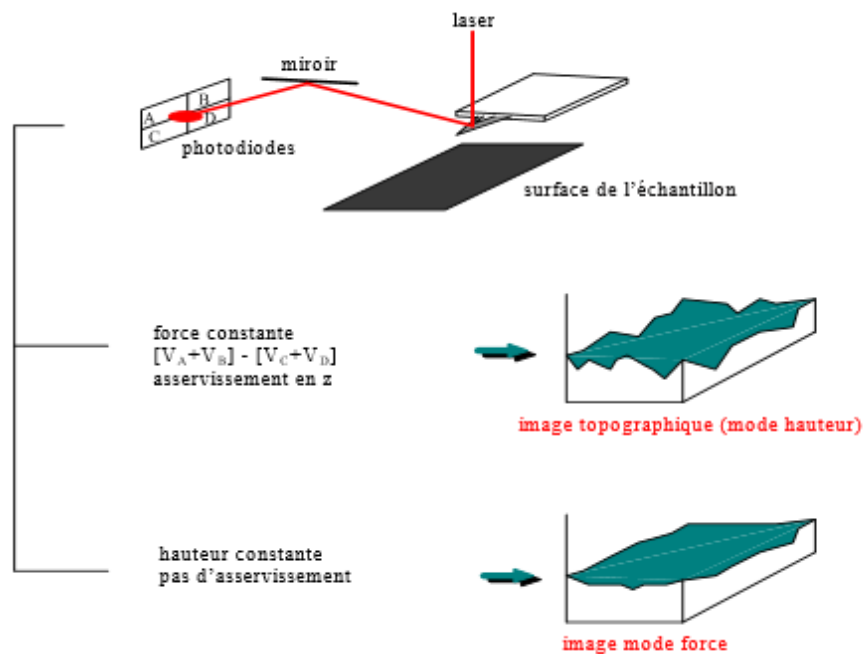


Figure 1 : AFM en mode contact, morphologie de surface

Un exemple de signal obtenu par AFM

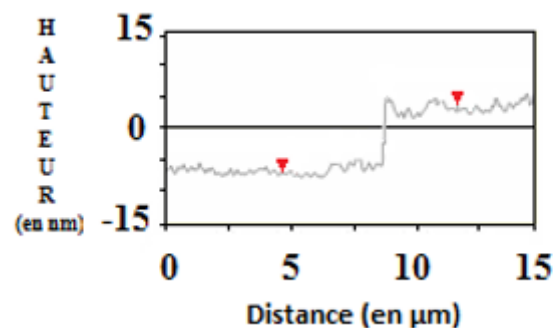


Figure : Profil d'épaisseur de dépôt obtenu par AFM

III.2. Moyens de caractérisations structurales

L'analyse des propriétés des dépôts a été effectuée grâce à l'emploi d'outils de caractérisation spécifiques. Selon les particularités des films minces (essentiellement l'épaisseur) et des substrats utilisés comme support (nature et géométrie), certaines techniques seront plus adaptées pour obtenir les informations telles que la composition chimique (concentration et répartition des éléments chimiques), l'état de surface

(morphologie, topographie, rugosité) et l'état structural (structure cristallographique, défauts de cristallinité...) de nos couches minces.

III.2.1. Microscopie MEB et analyses EDS :

Le principe d'un MEB est le suivant : un faisceau d'électrons (dont l'énergie peut varier de 1 keV à 40 keV) balaie la surface de l'échantillon à analyser. En chaque point, les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés qui s'échappent de l'échantillon sont détectés. L'image est formée sur un écran, image en balayage synchrone avec le balayage de l'échantillon. Le volume d'interaction entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon a la forme d'une poire dont les dimensions dépendent de l'énergie des électrons incidents et du matériau analysé. Typiquement, la profondeur totale de la poire est de l'ordre de 1 μm et la largeur maximale de l'ordre de 0,7 μm . Suivant la proportion et le type d'électrons (secondaires et/ou rétrodiffusés) collectés, on a alors accès à différentes informations. En condition classique d'utilisation, les électrons rétrodiffusés sont utilisés pour analyser la topographie (ou relief) et la composition chimique d'un échantillon alors que les électrons secondaires sont utilisés simplement pour la topographie ou l'épaisseur (dans le cas d'une fractographie). C'est une méthode peu destructive mais qui nécessite une métallisation en cas d'échantillons isolants. Le MEB est donc très utile pour l'analyse chimique et topographique de nombreux films. Mais ceux-ci doivent présenter des épaisseurs suffisantes pour que les analyses ne soient pas faussées par une interaction de la poire avec le substrat. D'autre part, le MEB associé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) permet la détermination des compositions chimiques des revêtements synthétisés. Le spectromètre analyse des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du microscope électronique à balayage. Des spectres de microanalyses X sont obtenus présentant des pics d'intensités différentes, caractéristiques des éléments composant l'échantillon, grâce aux rayonnements émis lors de l'interaction entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon. L'analyseur EDS couplée au MEB permet de déterminer la composition chimique de la surface examinée via la détection qualitative et quantitative des éléments atomiques présents. L'identification des éléments chimiques métalliques ainsi que les analyses de surface et d'interfaces (défauts, hétérogénéité, inclusions, pollutions, migrations, gradients par cartographie X...) sont ainsi réalisables.

III.2.2. Spectroscopie Auger :

La spectroscopie des électrons Auger (AES pour Auger Electron Spectroscopy) est une technique d'analyse des surfaces qui permet d'identifier les éléments constituant les toutes premières couches atomiques (quelques nanomètres) de la surface des solides [69]. Son principe repose sur le mécanisme de l'effet Auger avec l'émission d'électrons ayant des énergies cinétiques caractéristiques des éléments dont ils sont issus et indépendantes de l'énergie des particules excitatrices incidentes. Le processus Auger est généralement induit par un faisceau finement focalisé d'électrons incidents

de quelques kiloélectronvolts (5 keV à 25 keV). Le spectre des électrons est émis entre 50 eV et 2,5 keV. La position énergétique des raies Auger permet de déterminer la nature des éléments constitutants et la mesure de l'intensité des raies donne accès à la concentration. La précision sur les concentrations peut atteindre 5 %. Les limites de la technique sont liées aux effets perturbateurs du faisceau électronique incident qui rendent sa mise en œuvre délicate sur des matériaux isolants (effets de charge) et sur les matériaux fragiles comme par exemple les polymères (effets thermiques).

III.2.3. Diffraction **X** :

La diffraction des rayons X (DRX) est mise en œuvre pour la détermination de la structure cristalline et la taille des grains des couches TiO₂ déposées.

Principe:

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau solide, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certaines cristallites. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier. Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phase de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur, comme il est illustré à la figure (II.10).

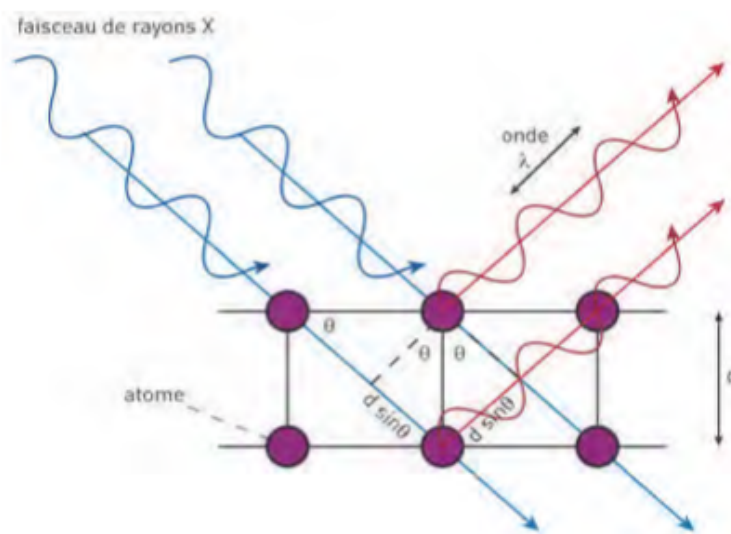


Figure. II.10. Représentation des conditions de Bragg dans un cristal.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg $2 d_{hkl} \cdot \sin (\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda$

Avec θ_{hkl} : l'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant d'indices de Miller (hkl)

d_{hkl} : la distance interréticulaire entre les plans diffractant.

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

n : l'ordre de la diffraction.

Le diffractomètre utilisé est de type **Panalytical X'PERTv** avec un **détecteur XCELERTOR** :

Dans le cas de l'incidence rasante le faisceau incident reste fixe en formant un angle très petit (de quelques dixièmes de degrés à quelques degrés) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le film et minimise sa pénétration dans le substrat.

La source des rayons X est une anticathode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) alimentée par un générateur tension-courant de 40 kV – 30 mA. Les mesures sont effectuées sous un angle d'attaque de 0.54° , un pas angulaire de 0.017° avec un temps d'acquisition 0.05s. Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle angulaire $2\theta = 20^\circ$ et 80° . La nature des phases présentes dans les échantillons est déterminée par la comparaison des spectres DRX expérimentaux avec ceux de références dans les bases de données (fiches ASTM).

ANNEXE

A. Détermination de la vitesse moyenne de dépôt.

Etant dans l'impossibilité de mesurer une vitesse instantanée de dépôt, nous estimons la vitesse moyenne. Pour déterminer celle-ci, il suffit de connaître le temps d'évaporation (ou de pulvérisation) et l'épaisseur du film condensé.

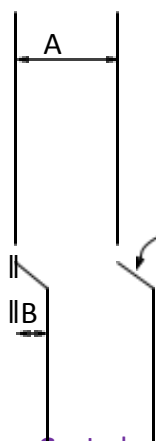
$$V = \frac{e(nm)}{t(secsec)} \quad \text{où } e = \text{épaisseur du film}$$

t = durée d'évaporation (ou de pulvérisation)

B. Mesure de l'épaisseur par interféromètre :

L'évaporation (ou la pulvérisation) du métal condensé se fait simultanément sur le substrat et sur une plaque de verre recouverte partiellement par un écran ; on suppose que l'épaisseur est la même sur les deux échantillons.

On effectue la pulvérisation (ou l'évaporation) . Après le retrait de l'ensemble substrat-film mince, on évapore de l'argent sur la totalité de la plaque de verre. Cette opération a pour but de rendre la surface plus réfléchissante. Cette plaque est ensuite placée sur la platine d'un interféromètre.



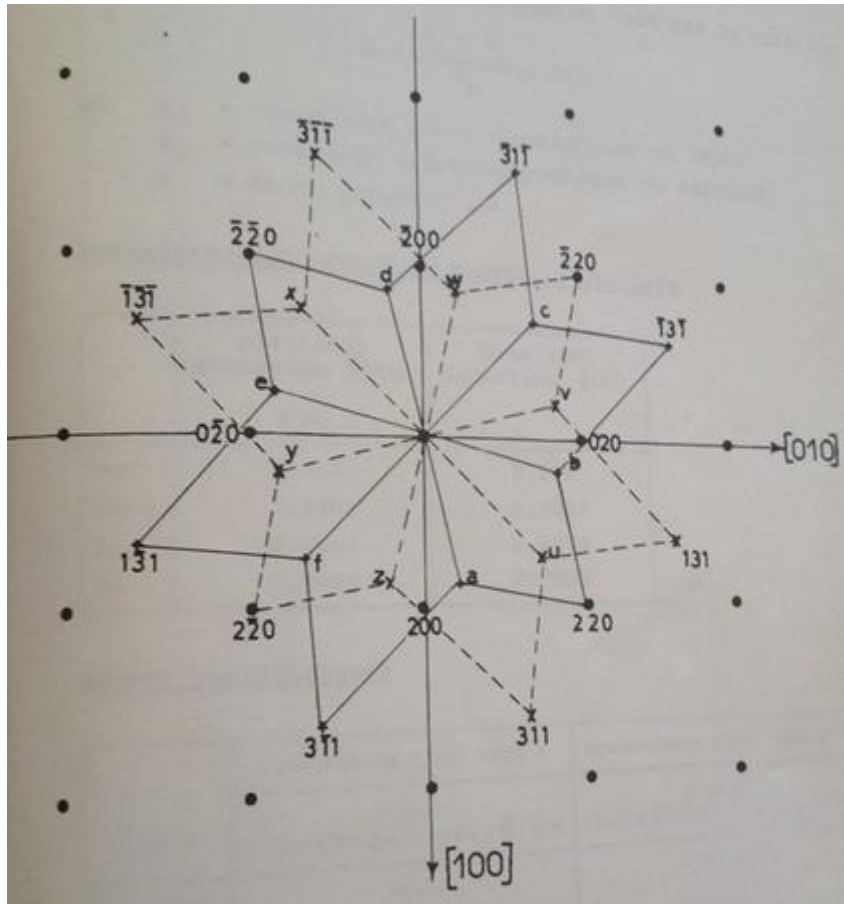
2λ = longueur d'onde de la lampe de l'interféromètre, en nm

e = épaisseur du film de métal exprimée en nm

Marche due au passage de la zone sans dépôt à celle avec dépôt

$e =$

C. Indexation des diffractions électroniques



D. Calcul des écarts paramétriques des matériaux utilisés

Le calcul des écarts paramétriques se fait par la relation

$$e = \frac{a_d - a_s}{a_s} \times 100$$

où a_d = paramètre cristallographique du dépôt.

a_s = paramètre cristallographique du substrat.

e = écart paramétrique.

Paramètre des métaux et substrats utilisés

	Plan (100) Direction [001] a (Å)	Plan (100) Direction [011] a (Å)
MgO	4,213	2,97
NaCl	5,64	3,98
Ag	4,08	2,88
Pd	3,88	2,75
Ag-Pd	2,88	1,56

Ecart s paramètres

Couple	e pour (100) d [011]//(100) d [001]
Ag _ Pd	0,39%
Ag-Pd _ NaCl	-11,86%
Ag-Pd _ MgO	-15,87%

L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces, de quelques nanomètres d'épaisseur. Pour cela des atomes sont déposés sur la surface parfaitement polie d'un monocristal, le substrat. Le substrat est choisi de façon à avoir des paramètres de maille proches de ceux du cristal qui souhaite être obtenu.

I. système Argent –Palladium

le palladium a été identifié en 1803 par WOLLASTON dans des résidus d'attaque de platine par l'eau régale ; il fut appelé palladium du nom de l'astéroïde PALLAS découvert à peu près à la même époque.

Ce métal appartient au même groupe VIII que les métaux Ruthénium ; Rhodium ; Osmium, Iridium et Platine.

Ils sont généralement connus sous la dénomination de métaux du groupe du platine. Ce sont des métaux assez rares et précieux, ils sont résistants à l'attaque chimique . C'est apparemment la grande stabilité de leur réseau métallique qui est surtout responsable de la nature inerte de ces métaux.

Le palladium est de couleur blanche, très brillant et plus mou que les autres métaux du groupe.

L'argent est un métal relativement ductile et très malléable, apprécié pour son éclat blanc particulier.

Il est attaqué par les sulfures contenus dans les aliments, d'où le noircissement de la vaisselle en argent qu'on observe parfois.

Les sulfures présents dans l'atmosphère réagissent avec l'argent pour former Ag_2S . Le ternissement est accéléré par la présence de cuivre dans les alliages. On peut éviter le ternissement en le stockant avec du papier imprégné d'acétate de cuivre ou de cadmium, qui ont plus d'affinité pour H_2S . Traiter l'argent par électrolyse avec une solution de chromate alcalin retarde le ternissement.

	Ag	Pd
Système	CFC	CFC
Paramètre cristallin (nm)	0,46	0,389
Rayon atomique (nm)	0,16	0,137
Température de Fusion ($^{\circ}\text{K}$)	1134	1825

Densité	10,5	12,02
---------	------	-------

Tableau 1 : les propriétés cristallographique des deux éléments Ag et Pd

Le système en question présente un diagramme de phase qui est donné sur la figure suivante.

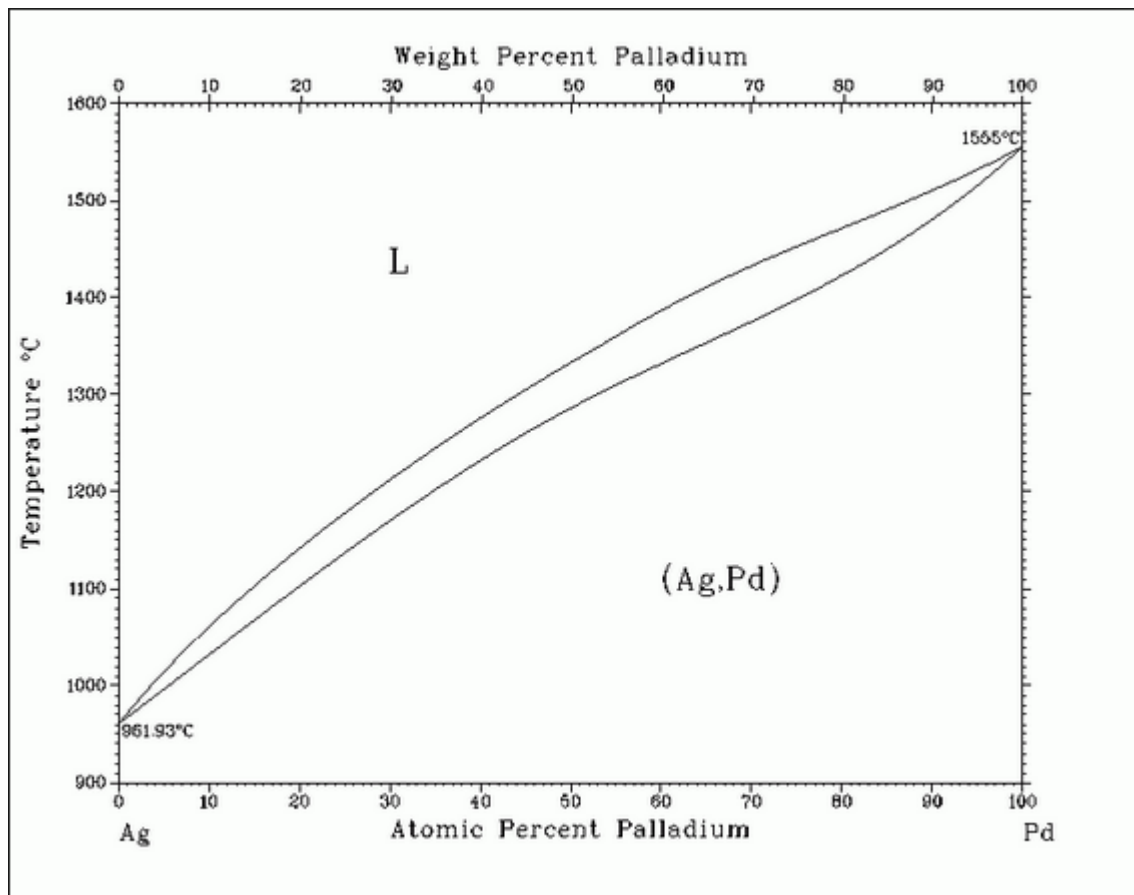


Figure : diagramme de phase de l'alliage Ag-Pd

Le diagramme montre qu'il existe qu'une seul phase solide dans tout le domaine de concentration (solution solide continue).

1) les règles générales de Hume –Ruthery

L'alliage Ag-Pd doit satisfaire aux quatre règles générales de Hume –Ruthery pour former une solution solide de substitution.

	Ag	Pd
Paramètre cristallin a(nm)	0,46	0,389

Rayon atomique r (nm)	0,16	0,137
Electronégativité	1,93	2,2
Valence	1,45	0

Tableau 2 : propriétés électronique des deux éléments Ag et Pd

i. Structure cristalline :

Les deux métaux doivent cristalliser dans le même système.

Ag : CFC $a=0,46$ nm

Pd : CFC $a=0,389$ nm

ii. Rayon atomique:

L'écart des deux rayons ne doit pas excéder 15%.

Ag : 0,16 nm

Pd : 0,137

iii. Effet électrochimique

Les électronégativités devraient être voisines.

Ag : 1,93(U.A)

Pd : 2,2 (U.A)

iv. Effet de valence :

Le système Ag-Pd satisfait à cette condition uniquement dans les domaines suivants :

-le premier s'étend de 0 à 9 atomes %. Il est riche en Argent.

-le second s'étend de 60 à 100%. Celui-ci est riche en Palladium.

Etant donné que le système Argent-palladium satisfait à ces quatre conditions dans les domaines cités ci-dessus. la formation d'une solution solide de substitution est possible et par suite on peut espérer obtenir des monocristaux.

2) Préparation des monocristaux :

i. Macroségrégation :

Elle correspond à la variation globale de composition entre les extrémités du lingot.

D'après les expériences déjà faites dans notre laboratoire. Il s'est avéré que la concentration moyenne en élément d'addition se trouve au milieu du lingot. Alors qu'une extrémité est riche et l'autre est pauvre en cet élément. Pour la suite. Dans nos études ultérieures , nous avons pris la soin de travailler avec des tranches du milieu du lingot.

ii. Microségrégation :

Elle correspond à une ségrégation microscopique due à la différence de concentration observable dans les cellules. Les dendrites et les joints de grains.

Dans le cas du Cu-Ni et Ag-Pd où $k_0 < 1$, les cellules sont riches en soluté ; alors que les bords en sont pauvres.

On peut distinguer deux types de microségrégation ; cellulaire et dendritique.

Comme $k_0 < 1$ dans notre cas on observe un enrichissement du cœur des dendrites en élément d'addition >Pd> et des bords en Argent on a pu le montrer par la mesure de la microdureté.

II. Etude par spectroscopie Auger sur des films minces du système Ag-Pd.

1. Techniques de préparation des films minces d'alliage Ag-Pd.

a. Formation effective d'alliage Argent-Palladium.

Suivant le diagramme de phase, il n'existe qu'une seule phase solide dans tout le domaine de concentration (solution solide continue) (figure11).

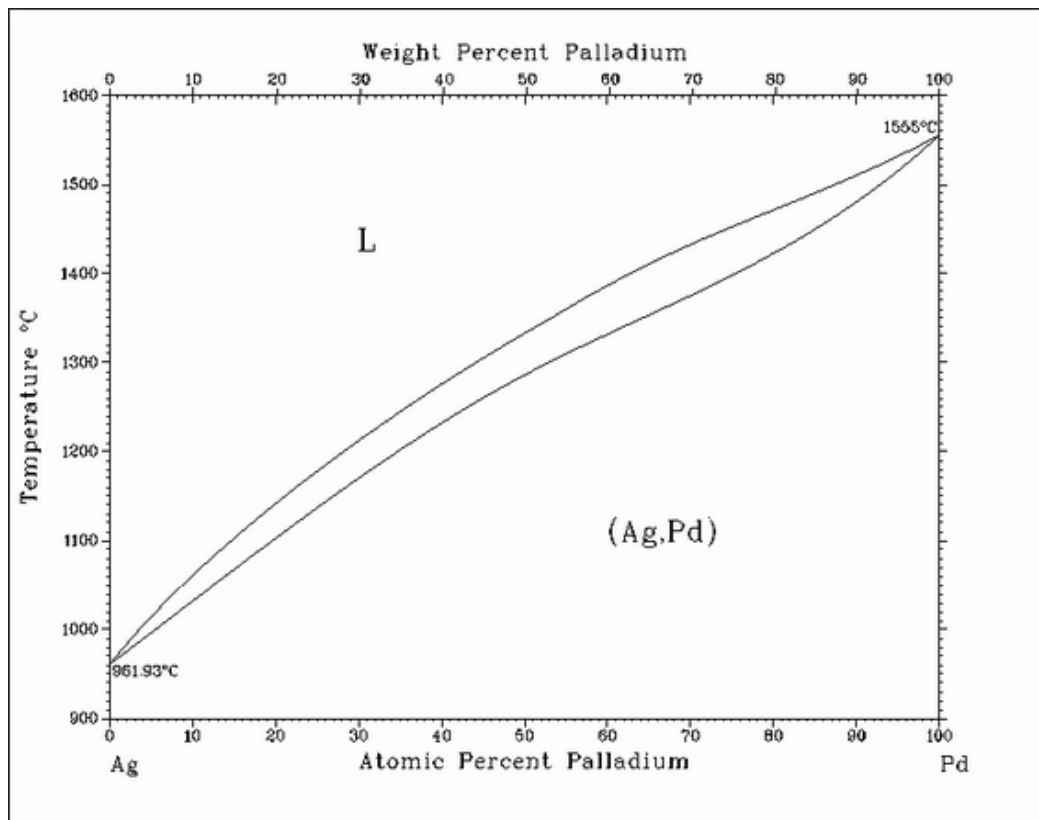


Figure 11 : diagramme de phase de l'alliage Ag-Pd

Néanmoins, cette référence concerne les alliages massifs solidifiés à partir de la phase liquide. En est-il de même pour les films minces condensés par évaporation ou par pulvérisation ?

La plupart des références se contentent de citer le fait que le système Ag-Pd forme une série continue de solutions solides. Pour vérifier cela et pour éprouver la résolution de notre diffractographe, nous avons voulu comparer les diagrammes d'anneaux de nos échantillons à ceux d'un "Sandwich" constitué d'un dépôt d'un film sur un autre. Pour éviter la formation d'un alliage interracial ($T > 473$ K) ou celle de films amorphes ($T < 300$ K) et pulvérisé successivement du Palladium ($t = 10$ minutes) et de l'Argent ($t = 4$ minutes) sur un substrat chauffé à 373 K.

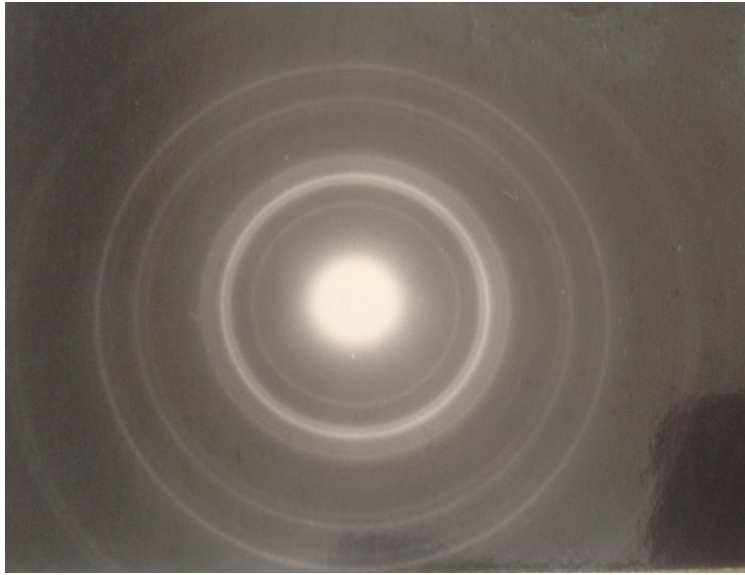


Figure 12 : Macro-diffraction par transmission au travers de deux couches superposées d'Argent et de Palladium polycristallins

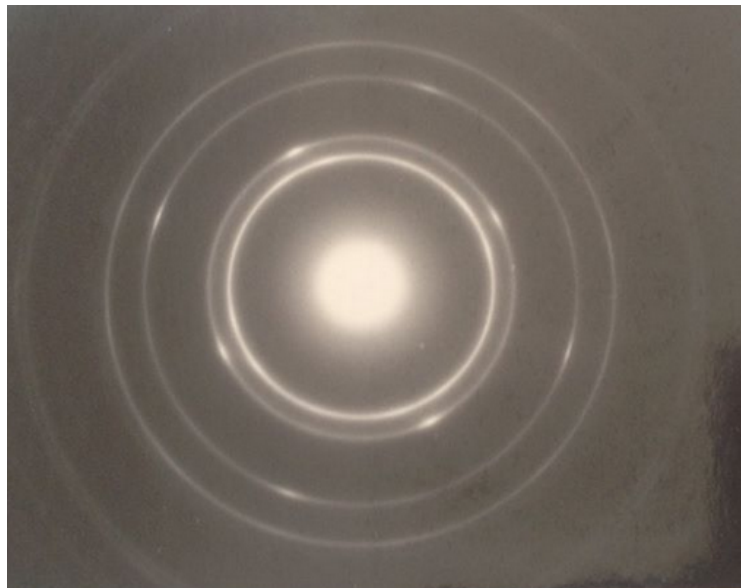


Figure 13 : Macro-diffraction par transmission d'un film d'alliage Ag-Pd polycristallin.

Comme nous pouvons le constater dans la figure 12, la diffraction du sandwich montre des anneaux dédoublés. Nous sommes donc en présence de deux phases cristallines distinctes. Par contre, la diffraction d'un échantillon constitué des deux éléments pulvérisés d'anneaux (figure 13), indiquant la formation d'un alliage.

Séparation prévisible des anneaux de diffraction de l'Argent de diffraction de l'Argent et du Palladium

$\lambda_L = 26,548$

$$d = \frac{\lambda L}{R} = 2 \frac{\lambda L}{D} \text{ avec } d \text{ en } \text{\AA} \text{ et } D \text{ en mm.}$$

b. Films minces d'alliage Ag-Pd

Cet alliage a été déposé par évaporation sur de nombreux substrats tels que le pyrex, l'alumine le mica ou encore sur NaCl. Les études des propriétés de surface d'alliage déposés sur de tels substrats ne manquent pas (6,29,30,31,32,33,34).

Néanmoins, parmi celles-ci, seul Christien 6 a étudié et préparé des films épitaxiaux d'alliage déposé sur NaCl (100) et Mica (001).

La préparation d'alliages Ag-Pd par pulvérisation cathodique n'a pas encore été étudiée.

2. Films minces épitaxiaux d'alliages Ag-Pd sur NaCl(100)

a. Par évaporation simultanée

Cette technique s'est révélée fort délicate tant par les difficultés expérimentales qu'à cause des propriétés intrinsèques des deux métaux en présence.

Si nous n'avons pu obtenir d'épitaxie de l'alliage, nous avons néanmoins préparé des films polycristallins de celui-ci. Cela a été vérifié par diffraction électronique figure 14 ;

Les résultats sont présentés dans le **tableau 3**.

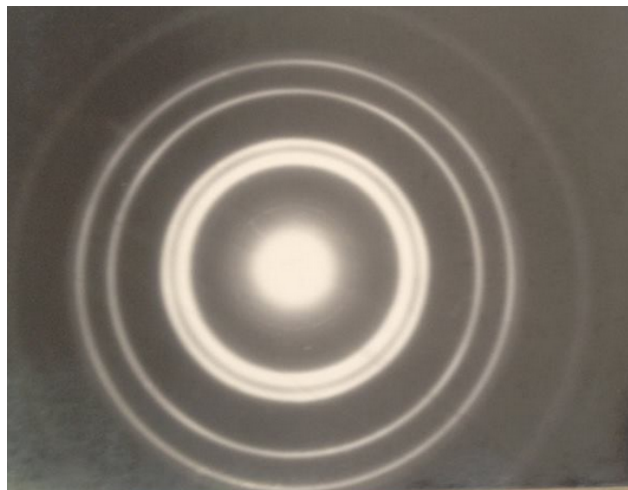


Figure 14 : Macro-diffraction d'un film d'alliage déposé sur NaCl à une température de 473 °K

10^{-4}

traitement du substrat	Conditions			commentaires
	Ts (K)	P (Pa)	t(s)	
NaCl clivé non lavé non recuit	300	$3,33 \cdot 10^{-4}$	-	film amorphe
NaCl recuit 1h 30 à 573 k	300	$3,33 \cdot 10^{-4}$	20	anneaux diffus par réflexion, début de cristallisation
NaCl recuit 1h 30 à 573 k	328	$1,66 \cdot 10^{-4}$	30	polycristallin, alliage
NaCl lavé, recuit 1h à 623 k	473	$2,6 \cdot 10^{-4}$	40	alliage polycristallin

Tableau 3: Evaporation d'argent et de Palladium sur NaCl

Détermination des proportions relatives des deux métaux dans les alliages Ag-Pd

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer les concentrations relatives d'un alliage. Citons entre autres la fluorescence X, la microsonde électronique, la spectroscopie Auger, la diffraction de rayons X en incidence rasante et la diffraction d'électrons.

L'appareil à fluorescence X du laboratoire ne permettant pas d'analyser les films minces, nous avons tenté d'utiliser la microsonde. Malheureusement, les raies d'émission X du palladium et de l'argent sont très proches l'une de l'autre et le pouvoir séparateur de l'appareil dont nous disposons n'était pas suffisant pour distinguer les différentes raies accessibles compte tenu de l'énergie d'excitation imposée aux électrons.

La diffraction d'électrons et la diffraction de R.X permettent de déterminer les paramètres cristallographiques d'un alliage et comme les alliages Argent-Palladium suivant la loi de VEGARD, il devrait être possible de déterminer les concentrations relatives des deux éléments. Néanmoins, les paramètres cristallographiques de l'argent et Palladium diffèrent de 5 % seulement cf. et la valeur réduite de la longueur d'onde des électrons utilisés (50keV) rend la détermination des concentrations relatives par diffraction électronique peu précise.

Nous avons donc opté pour la diffraction de R.X en incidence rasante selon la technique de READ. Les erreurs sont limitées à la sur papier de parla présence des substrats (NaCl ou MgO) qui servent de références internes.

Le faisceau monochromatique utilisé est la raie $K\alpha$ du fer.les spectres obtenus sont représentés sur la **figure 15**.

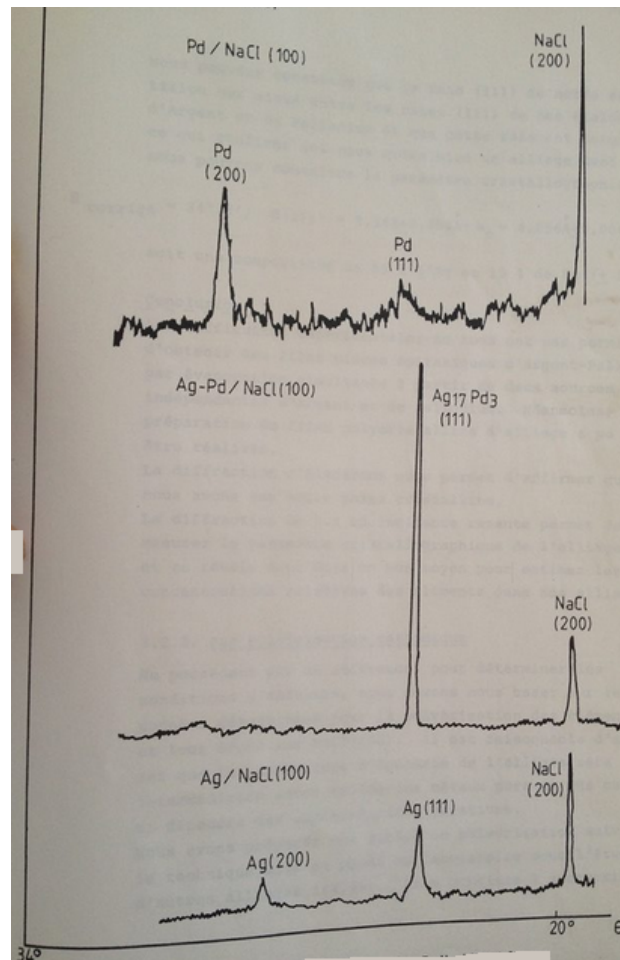


Figure 15 : diagramme de diffraction de R.X (incidence rasante) de films de Palladium, d'Argent et d'alliage polycristallin.

Nous pouvons constater que la raie(111) de notre échantillon est située entre les raies (111) de nos étalons d'argent et de palladium et que cette raie est unique, ce qui confirme que nous avons bien un alliage dont nous pouvons connaitre le paramètre cristallographique

$$\theta_{\text{corrigé}} = 24^{\circ} 28', d(111)=2,342+0,004\text{\AA}; a_0 = 4,056\text{\AA} + 0,004\text{\AA}$$

Soit une composition de 85% d'Ag et 15% de Pd ($\pm 2\%$)

Les difficultés expérimentales n'ont pas permis d'obtenir des films minces épitaxiaux d'Argent-Palladium par évaporation simultanée à partir de deux sources indépendantes d'Argent et de Palladium, Néanmoins, la préparation de films polycristallins d'alliage a pu être réalisée.

La diffraction d'électrons nous permet d'affirmer que nous avons une seule phase cristalline.

La diffraction d'électrons nous permet d'affirmer que nous avons une seule phase cristalline.

La diffraction de R.X en incidence rasante permet de mesurer le paramètre cristallographique de l'alliage et se révèle donc être un bon moyen pour estimer les concentrations relatives des éléments dans nos alliages.

b. Par pulvérisation cathodique

Ne possédant pas de référence, pour déterminer les conditions d'épitaxie, nous basons sur les données déterminées pour la pulvérisation des éléments et leur dépôt sur NaCl (100). Il est raisonnable d'estimer que la température d'épitaxie de l'alliage sera intermédiaire entre celles des métaux purs et que celle-ci dépendra des concentrations relatives.

Nous avons préparés nos cibles de pulvérisation suivant la technique mise au point au laboratoire pour l'étude d'autres alliages. Elle consiste à recouvrir une partie de la surface du disque de métal dominant par du métal d'addition. à cette effet, un film mince de métal d'addition est déposé par pulvérisation cathodique ou par évaporation, sur la surface du disque de métal dominant, et cela sous la forme de bandes ou de pastilles régulièrement réparties, de manière à ne recouvrir qu'une fraction donnée de cette surface. Par exemple, pour obtenir une cible à 30% de Palladium, il suffirait de pulvériser ce métal sur 30% de la surface du disque d'argent. Précisons que, compte tenu de la différence des coefficients de pulvérisation de l'Argent et du Palladium, la composition du film d'alliage sera différente des proportions relatives à la surface de la cible.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4 et les figures 16, 17, 18, 19, 20 et 21.



% Pd sur la cible	traitement du substrat	Conditions						commentaire
		Ts (K)	t(min)	P Ar (Pa)	P (Pa)	i (ma)	V(kv)	
30	NaCl recuit 45 min à 643 K	688	12	13,3	8	6	2,4-3	polycristallin
30	NaCl lavé à l'éthanol , recuit 30 min à 793 k	783	10	13,3	6,7	6	2,6-3	monocristallin, épaisseur du film 110 nm
30	NaCl recuit 45 min à 645 k	803	11	13,3	6,7	6	2,5-3	essentiellement monocristallin, présence de
50	NaCl recuit 45 min à 723 k	863	11	13,3	6,7	6	2,2-3	monocristallin par réflexion
50	NaCl recuit 1h30 à 803 K	893	9	13,3	6,7	6	2,8-3,4	polycristallin

Tableau 4: Pulvérisation d'Argent et de Palladium sur NaCl



Figure 16 : Macro-diffraction par transmission d'un échantillon monocristallin maclé

Figure 17 :Micro-diffraction à 80 KV d'un échantillon monocristallin

Figure 18 : Microscopie électronique d'un échantillon monocristallin grossissement 21500× film entièrement continu

Figure 19 : Macro-diffraction par réflexion d'un échantillon monocristallin



Les figures 20 et 21 (sont des diagrammes de diffraction de R.X de films minces d'Argent, de Palladium et d'alliage déposés



sur NaCl (100). La condensation de nos deux films d'alliage fut réalisée par pulvérisation d'une cible recouverte de 30% de Palladium. Le bon accord entre les concentrations relatives des deux films d'alliage (4ù) démontre la précision de cette méthode d'analyse.

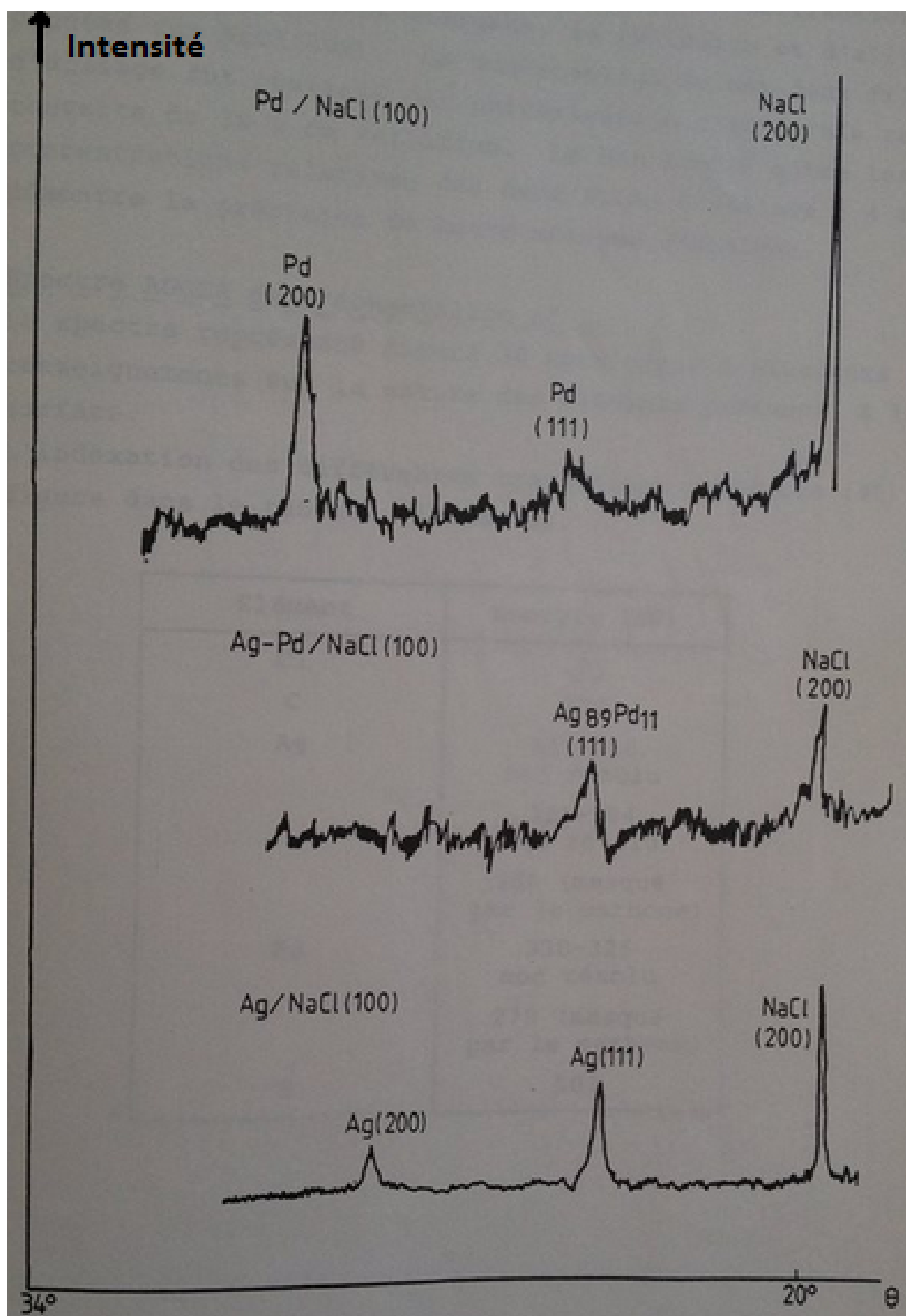


Figure 20 : diagramme de diffraction de R.X de film mince d'Argent, de Palladium et d'alliage condensés par pulvérisation sur NaCl

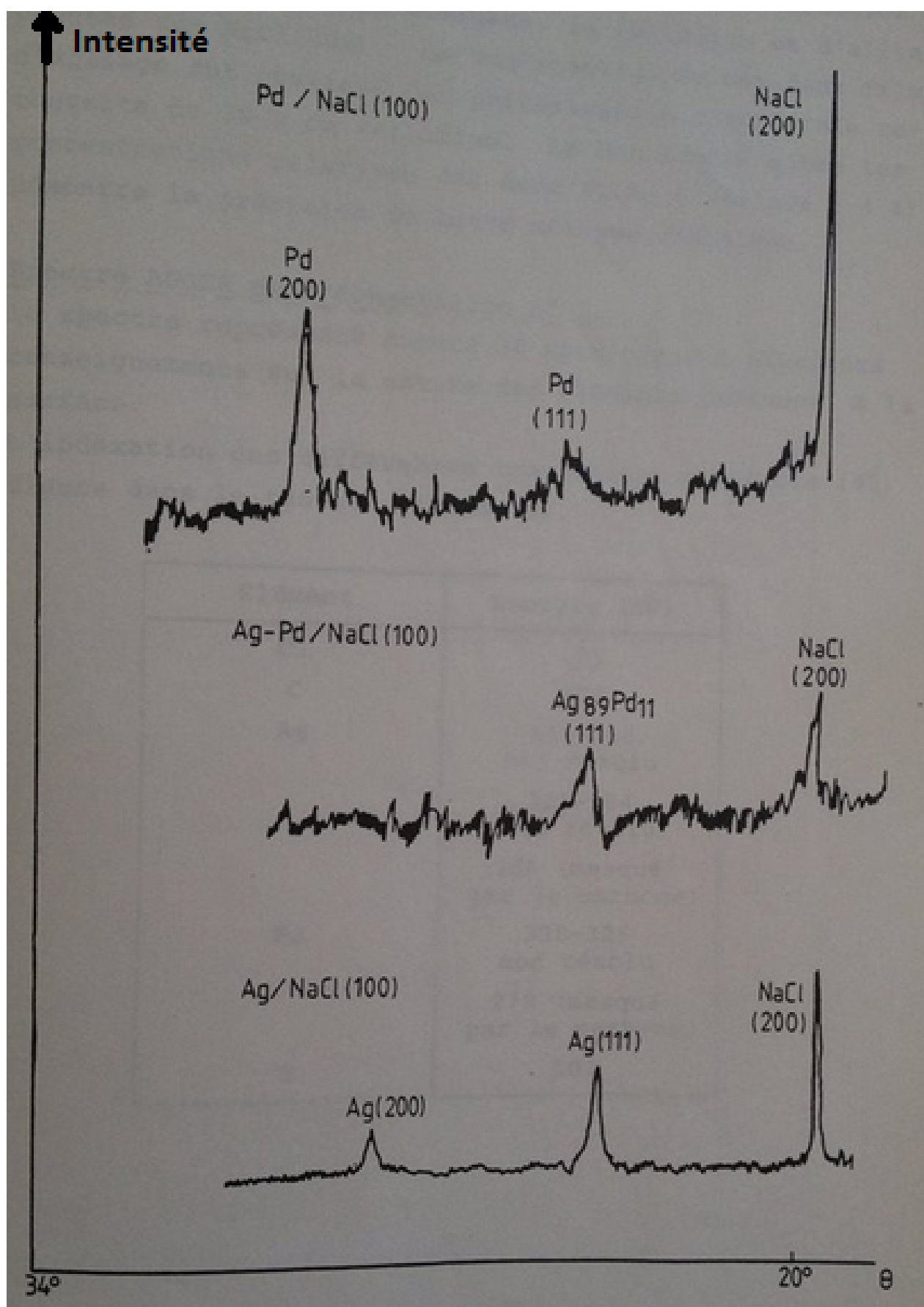


Figure 21 : diagramme de diffraction de R.X de films minces d'Argent de Palladium et d'Alliage

condensés par pulvérisation sur NaCl.

Le spectre représenté dans la figure 22 nous apporte plusieurs renseignements sur la nature des éléments présents à la surface.

L'indexation des différentes transitions observées figure dans le **tableau 5** ci-dessous

Elément	Energie (eV)
Cl	181
C	272
Ag	266
Pd	279
O	503

Tableau 5 : Indexation des différentes transitions observées

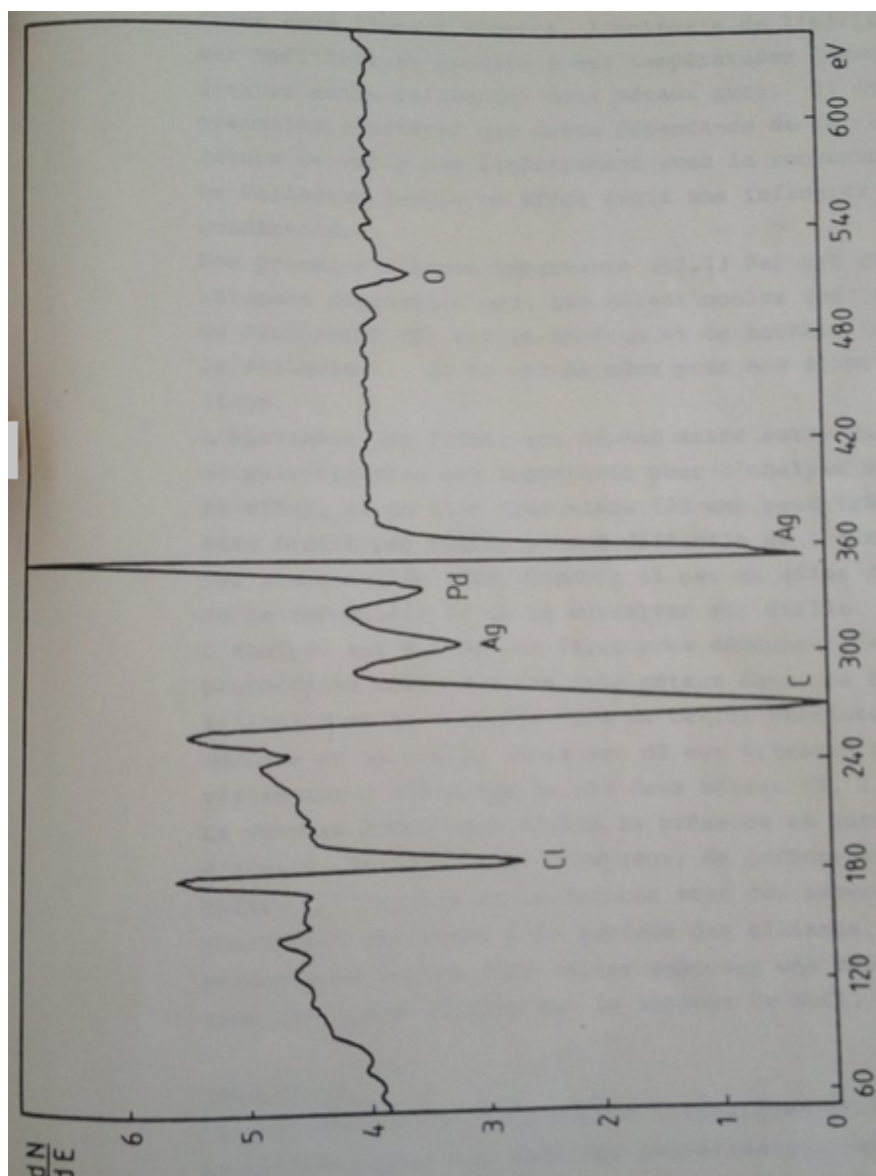


Figure 22 : Spectre Auger de pulvérisation Ag-Pd sur NaCl

L'épitaxie de l'alliage sur NaCl (100) se produit à des températures intermédiaires entre celles des deux métaux purs. Il faut néanmoins constater que cette dépendance de la température ne varie pas linéairement avec la concentration. Le palladium semble en effet avoir une influence prépondérante.

Une pression d'Argon importante (1 »,33 Pa) est généralement nécessaire pour les métaux nobles. il en est de même pour nos films d'alliage.

L'épaisseur des films, qui dépend entre autre du temps de pulvérisation est importante pour l'analyse des films. En effet, si un film très mince (20nm) peut très bien être étudié par RHEED, il est difficile de l'examiner par transmission (TEM,) il est en effet difficile de le recueillir et de le conserver sur grille.

L'analyse aux R.X de films nous démontre que les proportions relatives des deux métaux dans nos échantillons sont fort différentes de nos deux métaux, le spectre AUGER nous révèle la présence en surface d'Argent, de Palladium, d'Oxygène et le Carbone sont des impuretés couramment observées à la surface des alliages. La présence de chlore nous laisse supposer une contamination du film d'alliage par le support de NaCl.

La préparation de films minces épitaxiaux d'alliage Argent-Palladium sur NaCl par pulvérisation cathodique se révèle assez aisée.

Les films obtenus sont très bien orientés, monocristallins (100) et homogènes.

Les macles présentes peuvent être éliminées par recuit à 673 K sous vide

.Les concentrations relatives des deux métaux sont assez bien contrôlées. la technique de la cible partiellement recouverte est donc valable.

La productibilité de nos expériences est très bonne grâce au contrôle permanent de paramètres de base : pression d'argon, température du substrat, courant de décharge, potentiel, temps de pulvérisation.

La diffraction de R.X en incidence rasante nous permet d'estimer les proportions des deux métaux au cœur de l'alliage et le substrat NaCl constitue une bonne référence interne pour les mesures d'angles de diffraction. Néanmoins, la présence d'une importante contamination par le chlore révélée par spectroscopie AUGER nous incite à changer le substrat pour de futures expériences.

En résumé, les conditions d'épitaxie sur NaCl (100) sont les suivantes :

- pour un pourcentage de Palladium sur cible de 30%

$T_s = 73 \text{ K}$

$T = 10 \text{ min}$

$P_{\text{Ar}} = 13,3 \text{ Pa}$

$P_{\text{cloche}} = 6,7 \text{ Pa}$

$I = 6 \text{ mA}$

$V = 2,6 - 3 \text{ KV}$

- Pour un pourcentage de Palladium sur cible de 50%

$T_s = 63 \text{ K}$

$T = 11 \text{ min}$

$P_{\text{Ar}} = 13,3 \text{ Pa}$

$P_{\text{cloche}} = 6,7 \text{ Pa}$

$I = 6 \text{ mA}$

$V = 2,2 - 3 \text{ KV}$

3. Films minces d'alliage sur MgO par pulvérisation cathodique

Nous avons vu que notre film d'alliage, tout en ayant une structure monocristallin, était relativement contaminée par chlore provenant pas à haute température.

Nous avons donc poursuivi les expériences en utilisant un autre type de support constitué cette fois par un monocristallin de MgO olivé suivant la face (100).

L'impossibilité d'obtenir l'épitaxie de l'argent sur MgO sous une pression de 13,3 Pa nous a incité à faire varier également la pression de la décharge ;

Les résultats obtenus à différentes températures et sous plusieurs pressions sont résumées dans le [tableau 6](#) et illustrés [figures 23, 24 et 25](#).

% Pd sur la cible	traitement du substrat	Conditions						commentaire
		Ts (K)	t(min)	P Ar (Pa)	P (Pa)	i (ma)	V(kv)	
50	MgO poli 10 min dans l'éthanol, recuit 1h à 773 K	813	10	13,3	6,7	6	3,6-4	Film Polycristallin
50	MgO poli 15 min dans l'éthanol, recuit 1h à 923 K	973	12	13,3	8	6	2,4	Film Polycristallin
30	MgO poli 10 min dans l'éthanol, recuit 1h à 813 K	923	12	13,3	8	6	3,6	film essentiellement polycristallin , début d'orientation(100)
30	MgO poli 10 min dans l'éthanol, recuit 1h à 853 K	878	13	13,3	8,8	6	3,6	Film Monocristallin, présence permanente d'anneaux
30	MgO poli 10 min dans l'éthanol, recuit 1h à 883 K	896	11	13,3	7,3	6	2	Film Monocristallin
30	MgO poli 10 min dans l'éthanol, recuit 1h 30 à 893 K	888	20	9,3	4	6	4	film polycristallin par réflexion

Tableau 6 : pulvérisation d'Argent et de Palladium sur MgO

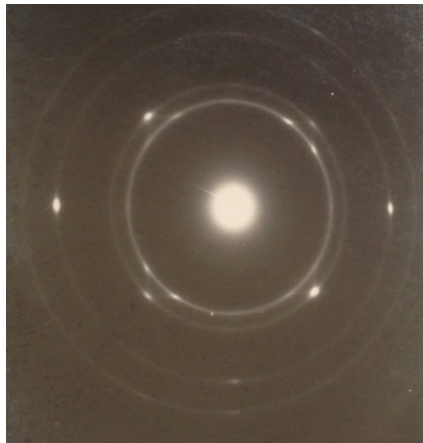


Figure 23 : Macro-diffraction par transmission : film polycristallin avec début d'orientation (100)

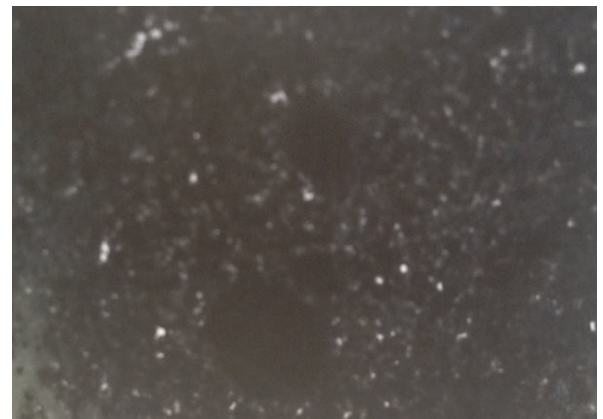


Figure 24 : Micro-diffraction à 80 kV, Film monocristallin, orientation (100)

Figure 25 : Micro-diffraction électronique dans la direction (100) du film polycristallin. Micro-diffraction fig :24
t = 21500

La mesure de l'épaisseur du film par interférométrie donne $80\text{nm} \pm 6\text{nm}$ avec une vitesse de dépôt de 0,10 nm/s. (figure 23)

Un spectre AUGER d'un échantillon témoin fig 26 a pu être obtenu dans le but d'établir une comparaison avec celui de l'alliage AgPd déposé sur NaCl (fig 22).

Cette comparaison montre que la surface de l'alliage déposé sur MgO (100) est nettement moins contaminé par les impuretés (S, Cl, C, O) car les hauteurs pic à pic normalisées des raies de ces éléments présents dans l'alliage sont nettement plus faibles (voir [tableau 7](#) ci-dessous)

Élément	Energie (eV)	Hi norm. Pour fig 22	Hi norm. Pour fig 26
S	152	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$
Cl	181	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
C	272	$3,3 \cdot 10^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Ag	266	$4 \cdot 10^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-1}$
Pd	330-326	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
O	279	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$

N.B : les hauteurs pic à pic normalisés sont calculées selon la formule

$$H_i \text{ norm} = \frac{H_i}{\sum_{i=1}^n H_i}$$

Où H_i est la hauteur du pic principal de l'élément i.

n est le nombre d'éléments présents.

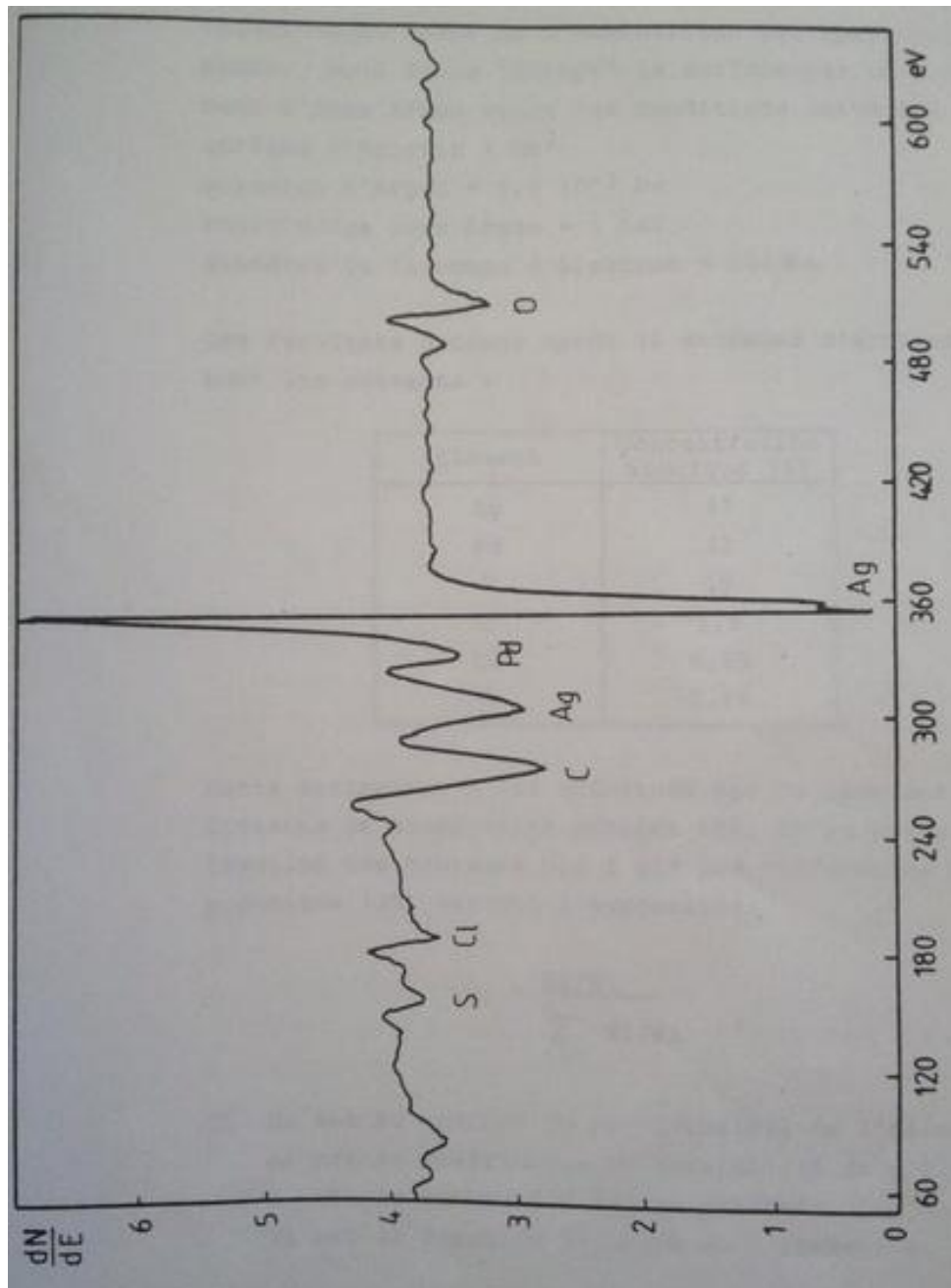


Figure 26 : spectre Auger de pulvérisation Ag-Pd sur MgO

Les estimations des concentrations relatives au cœur de l'échantillon par spectroscopie AUGER et le décapement par un bombardement d'ions Argon selon les conditions suivantes :

Surface d'érosion 1 mm^2

Pression d'Argon = $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$

Energie des ions d'argon = 1 keV

Diamètre du faisceau d'électron = 100 μm

Donnent les résultats suivant :

Elément	Concentration atomique %
Ag	47
Pd	32
C	19
O	1,5
Cl	0,25
S	0,25

Tableau 8 : Concentration atomique des différents éléments après 30s d'érosion

Cette estimation a été effectuée sur la base des coefficients de sensibilités ref 35 et après normalisation des hauteurs pic à pic des différentes raies présentés en fig 21 suivant l'expression

$$X_i = \frac{\frac{H_i}{S_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{H_i}{S_i}}$$

Où H_i est la hauteur du pic principal de l'élément i,

S_i est le coefficient de sensibilité de l'élément i,

N est le nombre d'éléments présents,

X_i est la fraction atomique en l'élément i,

Elle n'est que semi-quantitative valable doit en effet être fondée sur une meilleure connaissance des coefficients de sensibilité de tous les éléments présents, ce qui demande la préparation minutieuse de standards de concentration superficielle difficiles à réaliser.

L'alliage Argent-Palladium s'építaxie sur MgO à une pression d'Argon plus faible que celle qui doit être utilisée pour le substrat NaCl, ceci pourrait être associé à la difficulté qu'a l'Argent pour prendre une orientation convenable sur MgO.

Tout comme pour le substrat NaCl, la température d'építaxie de l'alliage est environ 100 degrés plus basse que celle de Palladium. L'alliage se comporterait donc de la même façon sur deux substrats.

L'effet le plus significatif de la variation de pression d'Argon apparaît dans la modification de la vitesse de pulvérisation et donc de la vitesse de dépôt.

La condensation sur MgO est donc plus lente et compte supposé que la mobilité des particules à la surface et la reconstruction progressive du film en croissance sont importantes, les couches supérieures du film, moins recristallisées, sont aussi moins bien orientées ; cela est vérifié par diffraction électronique par réflexion.

Le spectre AUGER nous révèle que l'impureté prépondérante est le Carbone ; Le chlore présent avec NaCl a quant à lui presque disparu ; les traces restantes sont probablement dues à la contamination atmosphérique et au bain de polissage qui contient du chlore d'hydrogène.

☐ La pulvérisation cathodique d'argent et de Palladium sur une surface monocristalline (100) de MgO conduit, dans de bonnes conditions, à la formation de films minces épitaxiaux d'alliage.

Les couches de surface de ces films sont généralement moins bien orientées que le cœur de l'alliage mis ceci peut être corrigé par recuit.

Le contaminant le plus important est le carbone ; le Chlore et le Soufre sont présents sous forme de traces. Le niveau général des impuretés superficielles est nettement plus bas lorsque le dépôt d'alliage s'effectue sur MgO (100).

Moyennant un recouvrement adéquat de la cible, il semble possible de réaliser des alliages dans toute la gamme de concentration ;

Il est nécessaire d'imposer une pression d'Argon plus faible que pour nos autres expériences ; la croissance épitaxiale du film est donc favorisée par une vitesse plus lente.

Les conditions que nous proposons pour l'épitaxie de l'alliage sur MgO sont les suivantes : (surface de la cible recouverte de 30% de Palladium)

$T_s = 888 \text{ K}$

$P_{\text{Ar}} = 9,3 \text{ Pa}$

$P_{\text{cloche}} = 9,3 \text{ Pa}$

Temps = 20 min

$V = 4 \text{ KV}$

$I = 6 \text{ mA}$

Tout comme les deux métaux qui le composent, l'alliage Argent-Palladium cristallise dans le système cubique à face centrées.

L'épitaxie de films minces d'alliage Ag-Pd peut être obtenue par pulvérisation cathodique. Des films monocristallins orientés (100) peuvent être réalisés sur NaCl (100) et sur MgO (100)

Le traitement du substrat se révèle important : une surface plane favorise l'épitaxie.

La concentration au cœur de l'alliage peut être déterminée par diffraction de R.X en incidence rasante. Cette concentration peut également être déterminée par spectroscopie AUGER après décapage progressif des couches superficielles par bombardement ionique et après détermination préalable des coefficients de sensibilité des deux éléments.

La pureté des films dépend très fort du substrat. En effet, aux températures imposées pour réaliser la croissance épitaxique, le Chlore de NaCl contamine les films déposés sur ce substrat. Le niveau des impuretés détectées sur la surface des alliages AgPd déposés sur MgO(100) apparaît être bien inférieur. Le Carbone constitue l'impureté principale.

CONCLUSION

L'oxyde de magnésium semble être le substrat le mieux adapté à l'étude de l'épitaxie de l'alliage Argent-Palladium.

Il apparaît cependant que la préparation de la surface joue un rôle important sur la structure des films obtenus.

La formation d'alliages Argent-palladium a été obtenue par pulvérisation cathodique.

L'épitaxie des alliages Argent-palladium apparaît à des températures comprises entre 783 K et 863 K pour NaCl (100) et entre 885 K et 900 K pour MgO(100). L'orientation épitaxique observée par diffraction électronique est dans tous les cas (100).

Nous constatons que la pureté des films d'alliage déposés sur MgO est supérieure à celle de films condensés sur NaCl, ce dernier substrat contaminerait l'alliage.

Les concentrations relatives de nos alliages peuvent être déterminées par diffraction de R.X en incidence rasante à condition d'utiliser une anticathode au fer.

Ces concentrations peuvent également être déterminées par spectroscopie AUGER après décapage de la surface par bombardement d'ions Argon.

La pulvérisation cathodique apparaît donc comme une méthode de préparation de films minces facilement reproductible grâce au contrôle exercé sur les différents paramètres du processus : pression d'Argon, intensité du courant de décharge, potentiel, température du substrat et composition de la surface de la cible.

ANNEXE

E. Détermination de la vitesse moyenne de dépôt.

Etant dans l'impossibilité de mesurer une vitesse instantanée de dépôt, nous estimons la vitesse moyenne. Pour déterminer celle-ci, il suffit de connaître le temps d'évaporation (ou de pulvérisation) et l'épaisseur du film condensé.

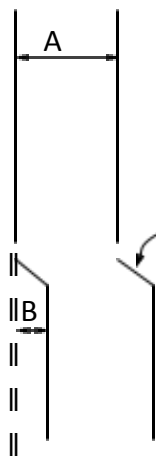
$$V = \frac{e(nm)}{t(secsec)} \quad \text{où } e = \text{épaisseur du film}$$

t = durée d'évaporation (ou de pulvérisation)

F. Mesure de l'épaisseur par interféromètre :

L'évaporation (ou la pulvérisation) du métal condensé se fait simultanément sur le substrat et sur une plaque de verre recouverte partiellement par un écran ; on suppose que l'épaisseur est la même sur les deux échantillons.

On effectue la pulvérisation (ou l'évaporation). Après le retrait de l'ensemble substrat° film mince, on évapore de l'argent sur la totalité de la plaque de verre. Cette opération a pour but de rendre la surface plus réfléchissante. Cette plaque est ensuite placée sur la platine d'un interféromètre.



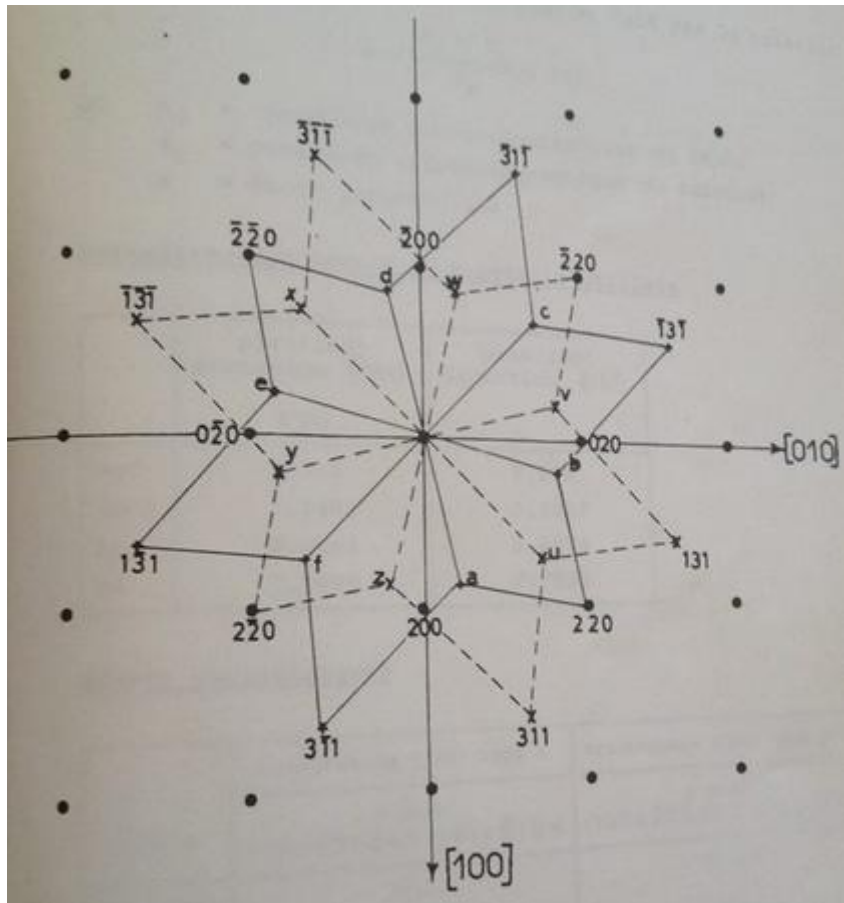
2λ = longueur d'onde de la lampe de l'interféromètre, en nm

e = épaisseur du film de métal exprimée en nm

Marche due au passage de la zone sans dépôt à celle avec dépôt

$e =$

G. Indexation des diffractions électroniques



H. Calcul des écarts paramétriques des matériaux utilisés

Le calcul des écarts paramétriques se fait par la relation

$$e = \frac{a_d - a_s}{a_s} \times 100$$

où a_d = paramètre cristallographique du dépôt.

a_s = paramètre cristallographique du substrat.

e = écart paramétrique.

Paramètre des métaux et substrats utilisés

	Plan (100) Direction [001] a (Å)	Plan (100) Direction [011] a (Å)
MgO	4,213	2,97
NaCl	5,64	3,98
Ag	4,08	2,88
Pd	3,88	2,75
Ag-Pd	2,88	1,56

Ecarts paramètres

Couple	e pour (100) d [011] / (100) d [001]
Ag _ Pd	0,39%
Ag-Pd _ NaCl	-11,86%
Ag-Pd _ MgO	-15,87%

2- Procédés de revêtements par voie sèche :

- Dépôts chimiques en phase vapeur (APCVD, LPCVD, UHCVD, ALCVD, MOCVD, HWCVD, HPCVD)
- Dépôts chimiques en phase vapeur assistés par plasma (MPCVD, PECVD, RPECVD)
- Dépôts physiques en phase vapeur (pulvérisation cathodique, ablation laser, épitaxie par jet moléculaire, dépôt par arc électrique, ...)
- Projection Thermique (Flamme simple, HVOF, Plasma d'arc soufflé, projection { froid, arc fil})

