

*Élaboration des films minces  
de Ni<sub>2</sub>MnGa*

## ***Introduction***

Depuis quelques années, plusieurs équipes de recherche élaborent des films minces de Ni<sub>2</sub>MnGa. Des investigations sur des études de faisabilité par PVD ont été menées principalement par M. Kohl et V.A. Chernenko [18, 23, 55]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, les paramètres d'élaboration et la nature des substrats influent sur les propriétés des films. Dans ce chapitre, on se propose de faire une revue des différents paramètres que nous avons étudiés au cours de nos travaux dans le but d'optimiser la qualité des couches déposées et leurs caractéristiques physiques. Après avoir présenté les cibles et les substrats utilisés, les paramètres d'élaboration durant le dépôt seront abordés. En dernière partie, on présentera brièvement les différents types de traitements thermiques ainsi que les essais de gravure qui ont été réalisés.

### III.1 Cibles

#### III.1.1 Nature et composition de la cible

Les cibles de  $Ni_2MnGa$  sont préparées et commercialisées par Kurt J. Lesker (<http://www.lesker.com>). Les éléments constituant la cible sont frittés puis pressés à chaud afin d'obtenir une cible de 50,8 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Les analyses de composition du fabricant révèlent une pureté de 99,98 % pour chacun des éléments, ces dernières étant vérifiées dans un second temps par microanalyse au MEB. Les mesures révèlent la stœchiométrie suivante : Ni 50 %<sub>at</sub>, Mn 25 %<sub>at</sub> et Ga 25 %<sub>at</sub> (%<sub>at</sub> représente le pourcentage atomique de l'élément en présence) en accord avec la composition demandée. Les cibles se révèlent particulièrement instables sous contraintes mécaniques. La présence du gallium non allié, dont la température de fusion à 29,8 °C, entraîne une mobilité de cet élément très supérieure à celle des autres composants de la cible. Dans un second temps, une cartographie de la composition de la cible a été réalisée afin de vérifier son homogénéité sur toute la surface. Elle n'a toutefois révélé aucun défaut de composition.

Après utilisation de la cible, on remarque l'apparition de zones sombres et claires d'environ 2 mm<sup>2</sup> sur toute la surface. On peut parler en l'occurrence d'une usure en facettes ou en mosaïque. Afin de déterminer la nature de cette inhomogénéité de surface, des analyses de composition sur les différentes zones ont été menées. Elles ne révèlent aucune déviation de la composition comparée à une cible non utilisée. On remarque cependant la formation d'îlots d'environ 50 μm de diamètre répartis de manière aléatoire sur la surface (fig. III.1). La composition de ces amas est  $Ni_{53}Mn_{34}Ga_{13}$  ; la différence de composition entre ces îlots et la cible initiale tend à montrer que leur formation est due au phénomène de pulvérisation des atomes de queue de profil de distribution. Le Ga élément beaucoup plus volatile est directement pulvérisé sur le substrat ou sur les parois de l'enceinte alors que les atomes de Ni et de Mn, peu énergétiques, sont eux redéposés sur la cible sous ces formes d'îlots de composition différente.

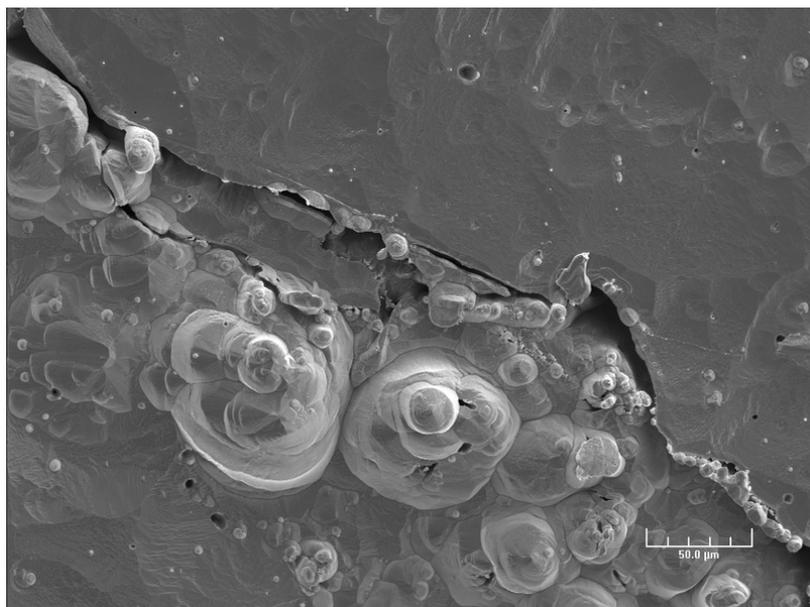


Figure III.1 : Image MEB de la surface de la cible qui présente des îlots dus à des effets de re-dépôt du Ni et du Mn sur la surface de la cible.

### III.1.2 Paramètres géométriques

La pulvérisation de la cible est réalisée à l'aide d'une cathode magnétron qui permet d'établir une distribution de champ électrique accélérant les ions du plasma vers la cible. Les lignes de champ magnétique bouclant le circuit magnétique au voisinage de la surface de la cible nous permettent d'augmenter la densité électronique et la vitesse de dépôt (chapitre II.1.3). Cependant, l'emploi d'une cible contenant du Ni, élément ferromagnétique, perturbe le fonctionnement du magnétron. Au lieu de se développer au-dessus de la surface de la cible, les lignes de champ magnétique se referment au sein même de la cible à cause du Ni. Cela a été vérifié qualitativement grâce à de la limaille de fer. Cette expérience est facile à mettre en œuvre : on place de la limaille dans un récipient cylindrique et l'on approche la surface plane du cylindre vers la cible en gardant les surfaces parallèles entre elles (fig. III.2). En l'absence de la cible, la limaille de fer est attirée par le magnétron à une distance notée A. En présence de cette dernière, la limaille de fer doit être approchée beaucoup plus près pour subir l'influence des lignes de champ. À l'aide de cette expérience, on observe une complète annihilation de l'effet magnétron pour une cible de 6 mm d'épaisseur. Après de nombreux essais, l'épaisseur maximum efficace retenue pour la cible est de 2 mm.

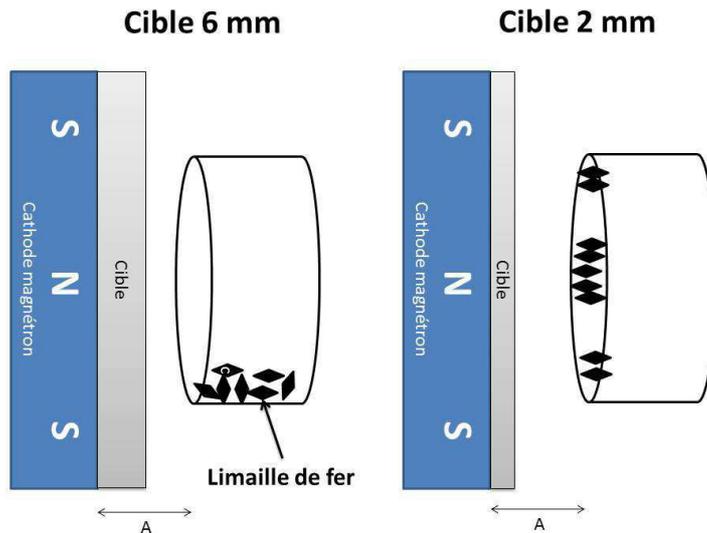


Figure III.2 : Schéma représentant l'expérience réalisée pour déterminer l'épaisseur de la cible.

On remarque que la vitesse de dépôt de  $Ni_2MnGa$  évolue en fonction de l'épaisseur de cible, ce qui n'est usuellement pas le cas en PVD. Par exemple à une puissance de pulvérisation de 40 W et une pression de travail de 0,45 Pa, la vitesse de dépôt passe de  $1,25 \text{ nm.min}^{-1}$  à  $20 \text{ nm.min}^{-1}$  pour des cibles de respectivement 6 mm et 2 mm.

La préparation des cibles de 2 mm d'épaisseur est assez complexe car la friabilité du matériau ne nous permet pas la fabrication par pression à chaud, chaque tentative d'élaboration ayant produit des résultats infructueux. Il a alors été envisagé de découper, par électroérosion (fils de diamètre 0,25 mm) chaque cible mère de 6,35 mm d'épaisseur, en trois cibles filles de 1,95 mm. Les cibles ainsi obtenues ont mis en évidence une tenue mécanique suffisante pour la réalisation des dépôts et la suite de toute cette étude.

## III.2 Substrats

### III.2.1 Nature des substrats employés

Les substrats employés usuellement en PVD sont les substrats métalliques, en verre et en silicium. Dans la perspective de la réalisation d'alliages à mémoire de forme magnétiques, les substrats métalliques ne pourront pas être employés à cause de leurs propriétés électriques non adaptées. Les substrats en verre ont été utilisés pour l'étude préliminaire qui consistait à déterminer l'épaisseur de la cible (chapitre III.1) La majorité des couches réalisées et caractérisées dans cette étude a donc été conçue sur substrats en silicium. La connaissance précise des propriétés de ce substrat et de son comportement physique en général est un atout non négligeable en ce qui concerne la réalisation et la compréhension du comportement du système  $Si/Ni_2MnGa$ . En parallèle, son utilisation généralisée dans le milieu de la microélectronique nous permet d'employer des techniques de gravure et de masquage couramment utilisées au sein de la centrale de technologie MIMENTO de l'Institut FEMTO-ST. Grâce aux ressources et aux techniques développées dans cette centrale, les études de faisabilité de microsystèmes sont ainsi grandement favorisées.

Chaque substrat est méticuleusement nettoyé avec de l'acétone puis de l'alcool pour le verre et par soufflage de la surface pour le silicium. Ce dernier subit ensuite un bombardement ionique *in situ* (avant d'être revêtus par le film) pour minimiser l'épaisseur de la couche de  $SiO_2$  native et retirer les impuretés. Pour ce faire, on utilise un gaz plasmagène Ar ionisé, puis accéléré jusqu'à obtenir une énergie de 200 eV. Le bombardement par ces ions argon est réalisé pendant 600 s sur le porte substrat refroidis à 20 °C.

### III.2.2 Les différentes formes de substrats employés

Les couches sont déposées sur des substrats de Si de type (100) dopés *n* d'une épaisseur de 280  $\mu m$ . La surface n'excède pas 35 mm de diamètre correspondant à la zone d'homogénéité en épaisseur de la couche. Pour l'étude des propriétés mécaniques, des poutres encastrées-libres ont été préparées au sein de la centrale MIMENTO. Pour cela, on utilise des morceaux de silicium de 10 mm de côté dont les bords sont masqués pour former un cadre qui sert de support aux poutres. Le cadre est ensuite soumis à une attaque chimique sélective pour

amincir la partie centrale jusqu'à une épaisseur d'environ 15  $\mu\text{m}$ . On obtient un support composé de 8 poutres encastrées-libres de largeur 0,5 mm et de longueurs comprises entre 1 mm et 6 mm. La déformée de ces poutres permet de déterminer l'état de contrainte des couches réalisées. Chaque cadre est observé par microscopie optique afin de quantifier l'épaisseur et la hauteur de déflexion des poutres. En appliquant les formulations décrites dans le paragraphe II.3.2, on calcule alors les contraintes mécaniques engendrées dans le film lors de la phase de dépôt.

### III.3 Conditions expérimentales

#### III.3.1 Paramètres globaux

La réalisation des dépôts a été menée sous forme de campagnes au cours desquelles différentes conditions expérimentales ont été explorées. Tout d'abord, la vitesse de dépôt et la distance cible-substrat de 6,3 cm ont été vérifiées. En regard de la distance inter-électrode utilisée, les atomes d'argon ionisés atteindront la cible dans un régime balistique (sans aucune autre collision avec d'autres particules). On en déduit que la pression de travail utile dans cette configuration de réacteur se situe dans la gamme 0,1 Pa – 10 Pa. En dehors de cette zone, la quantité d'atomes d'argon est soit trop faible, soit trop importante pour initier une décharge plasma continue et homogène.

Les paramètres fixes de notre étude sont vérifiés avant chaque dépôt et énumérés ci-dessous :

- vide limite de  $10^{-7}$  mbar pour une vitesse de pompage maximum de  $320 L.s^{-1}$ ,
- vitesse de pompage de  $10 L.s^{-1}$ ,
- vide avant introduction de l'argon de  $10^{-5}$  mbar.

L'intégralité des paramètres est enregistrée au cours du temps au sein du système de pilotage du bâti via une interface-utilisateur, ce qui permet de garantir le contrôle et la reproductibilité de l'expérience entre les différentes campagnes.

On notera qu'après chaque ouverture de l'enceinte à la pression atmosphérique, celle-ci est soumise à un étuvage de 21,6 ks afin de faire désorber les parois de toutes les sources de contaminants possibles. Cette étape s'avère particulièrement importante pour éviter l'oxydation des couches pendant les traitements thermiques *in situ*. En l'absence de celle-ci, les couches recuites prennent un aspect oxydé mate en surface, symptôme de la présence de polluants interagissant avec le film déposé.

#### III.3.2 Puissance de pulvérisation

La puissance de pulvérisation, appliquée à la cible, est commandée par des générateurs Hüttinger, les puissances utilisées varient de 40 W à 120 W pour les 20 cm<sup>2</sup> de cible, soit des

densités de puissance respectivement de  $2 W.cm^{-2}$  à  $6 W.cm^{-2}$ . À une puissance de 120 W, la durée moyenne d'utilisation de la cible est de 72 ks. La présence du magnétron focalise l'érosion entre 2 cercles concentriques d'environ 2,5 cm et 3,5 cm de diamètre. Additionné à l'épaisseur (2 mm) et à la fragilité de la cible, son utilisation ne peut pas être prolongée sans risque de destruction irréversible.

Des essais ont également été réalisés à des puissances supérieures à 120 W mais les contraintes thermiques et mécaniques induites ont provoqué des fissures profondes dans la structure de la cible avec pour conséquence l'arrêt du plasma et une incapacité à réutiliser celle-ci. La puissance limite se situe vers 130 W.

### III.3.3 Pression d'argon

Au cours de cette étude, nous avons fait varier la pression d'argon de 0,3 Pa à 2 Pa. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la pression a une influence directe sur la microstructure de la couche ainsi que sur le libre parcours moyen des ions plasma. Les morphologies de couches présentées sur la figure III.3 ont les caractéristiques suivantes :

- zone 1 ( $T/T_m < 0,25$ ) : microstructure composée de colonnes à la surface en forme de dômes, séparées par des vides inter-colonnaires assez larges. Une telle structure à la surface rugueuse est due à des effets d'ombrage et à une diffusion de surface très limitée.
- zone T (transition) : la croissance s'effectue sous forme de fibres assemblées en une structure dense, et comme les effets d'ombrage sont minimisés par rapport à la zone 1, l'aspect de surface est relativement lisse. Les films ont une dureté peu élevée.
- zone 2 ( $0,25 < T/T_m < 0,5$ ) : la largeur des colonnes est fixe sur l'épaisseur de la couche, et les colonnes, organisées de manière dense sont séparées par des joints de grains bien définis. Les effets d'ombrage sont très peu présents dans cette zone où la diffusion de surface est importante.
- zone 3 ( $T/T_m > 0,5$ ) : la diffusion de volume étant prépondérante dans cette zone, la recristallisation engendre des grains qui ne sont plus colonnaires mais équiaxes.

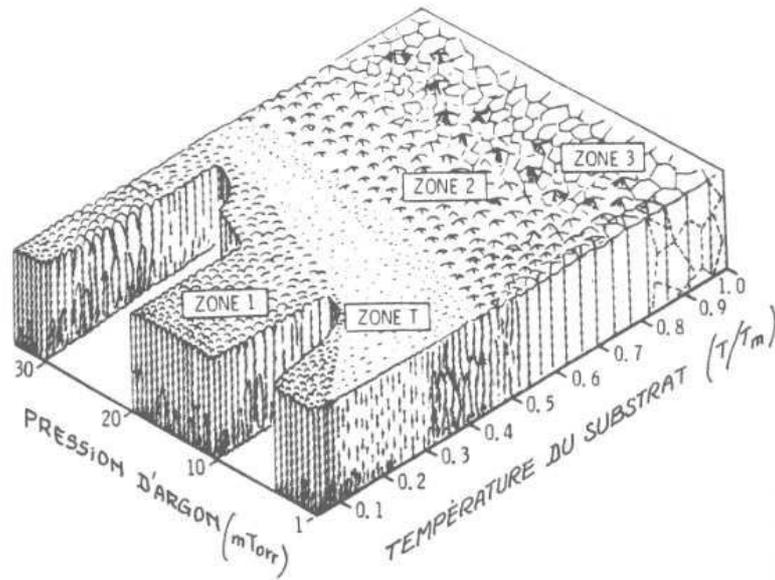


Figure III.3 : Schéma représentant l'évolution de la microstructure en fonction de la pression de gaz et de la température du substrat (diagramme de Thornton [56]).

### III.4 Traitements thermiques

D'après la littérature, le traitement thermique des couches minces d'alliage de  $Ni_2MnGa$  est nécessaire pour obtenir des films aux propriétés fonctionnelles correspondant à des matériaux à mémoire de forme magnétiques. Ces traitements thermiques sont tous généralement longs et réalisés à très haute température ( $600\text{ }^{\circ}\text{C} - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Dans l'optique de la réalisation de microsystemes, un tel traitement thermique peut engendrer des effets de dilatation thermique différents entre les matériaux associés, qui présentent rarement des propriétés de dilatation thermique similaires ou au moins proches les unes des autres. L'apparition de processus de diffusion des espèces et par conséquent, l'adjonction d'une couche barrière, pose également un réel problème en termes de faisabilité d'un point de vue application industrielle. Nécessitant une étape supplémentaire lors de la réalisation d'un procédé finalisé, cela semble rédhibitoire dans l'optique d'une production à grande échelle. Dans notre étude, nous allons effectuer des traitements thermiques *in situ* sous vide secondaire ( $< 5.10^{-7}\text{ mbar}$ ). La particularité de notre expérience repose sur la source de chaleur amenée par l'arrière du substrat grâce au porte-substrat chauffant.



Figure III.4 : Photographie de l'ensemble porte substrat : en premier plan, on observe le porte-substrat chauffant accolé au porte substrat refroidi que l'on nomme porte-substrat « chaud » (PSC) et porte-substrat « froid » (PSF).

### III.4.1 Température de dépôt

En PVD, la température du substrat lors du dépôt a une influence directe sur la microstructure de la couche comme en témoigne le diagramme de Thornton représenté sur la figure III.3. Il est reconnu [56] que l'énergie apportée par la température permet la croissance de colonnes plus grosses et la formation de plus gros grains qu'à température ambiante. Ces changements structuraux peuvent être mis à profit pour tendre vers le but recherché, c'est-à-dire obtenir des couches avec des caractéristiques mécanique et magnétique proches de celles du  $Ni_2MnGa$  à l'état massif. Pour cela, nous avons travaillé à des températures de dépôt comprises entre la température ambiante et 800 °C. Après la pulvérisation de la couche, les échantillons sont laissés sous vide secondaire jusqu'à la redescente à température ambiante. On notera qu'une série de dépôts a subi à la fois un chauffage pendant le dépôt et un recuit d'homogénéisation, dans la perspective d'une diminution de la durée du recuit post-dépôt.

### III.4.2 Recuits d'homogénéisation

Nous avons effectué des recuits d'homogénéisation en utilisant 2 protocoles distincts dans lesquels nous faisons varier la durée du recuit de 21,6 ks à 72 ks ainsi que la température de 300 °C à 600 °C.

Le premier protocole consiste à maintenir les films déposés sur le substrat en position PSF ou PSC (avec chauffage pendant le dépôt), sous un vide secondaire de  $10^{-7}$  mbar et de les déplacer sur le PSC le cas échéant. Ils sont ensuite soumis au recuit selon les conditions définies précédemment.

Pour le second protocole, les films ont été libérés du substrat par attaque chimique et ensuite réintroduits dans l'enceinte de dépôt pour subir le recuit. Ce second protocole nous permet d'observer l'influence du substrat lors du recuit. Divers essais de rampes de montée et de descente en température ont été réalisés. Dans notre étude, celles-ci s'échelonnent de 1 °C/min jusqu'à 60 °C/min et peuvent être commandées via un programme lancé dans un contrôleur de type Eurotherm.

### III.5 Préparation des films minces

#### III.5.1 Gravure des films supportés

Des tests préliminaires de gravure sur les échantillons ont été réalisés dans la salle blanche de MIMENTO. La centrale de technologie ayant d'étroites collaborations avec différents partenaires industriels, plusieurs procédés de gravure sur films supportés par des substrats en silicium ont été développés. Plusieurs types de procédé standardisés ont été testés sur les films de  $Ni_2MnGa$ . On notera que ces essais préliminaires ont été menés sur des films dont les conditions d'élaboration n'avaient pas encore été optimisées.

Un test de gravure sèche sur un échantillon préalablement recouvert d'un masque de nickel a été réalisé. La gravure par  $SF_6$  montre une attaque sélective du nickel laissant apparaître des îlots à la surface du silicium (fig. III.5).

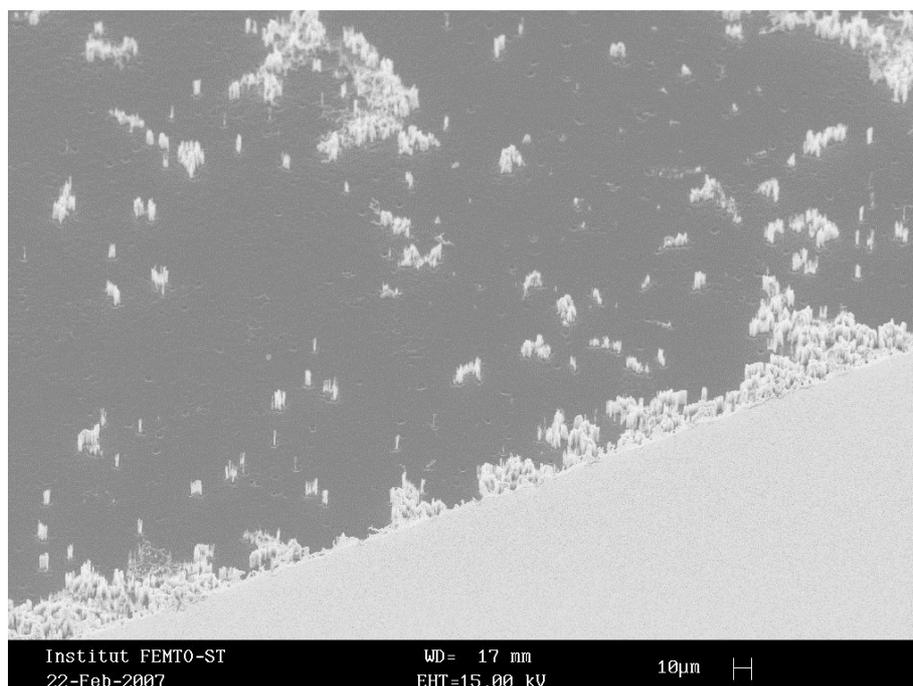


Figure III.5 : Photographie réalisée au MEB de la surface d'un échantillon de  $Ni_2MnGa$  ayant subi une gravure sèche par  $SF_6$  après masquage par un film de nickel.

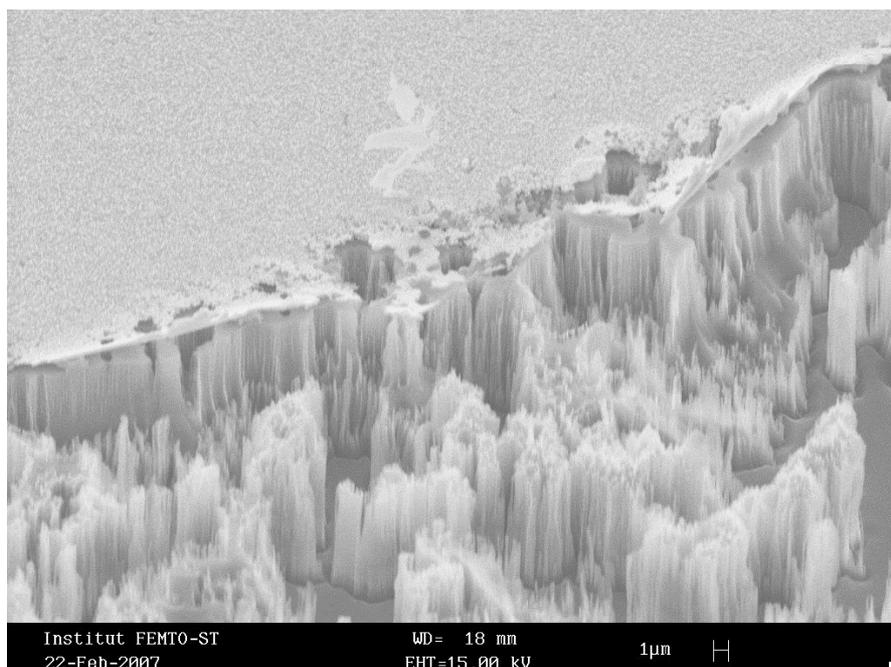


Figure III.6 : Zoom de la photographie précédente sur la zone limite où l'attaque a été réalisée.

Plusieurs tests de gravure par voie humide ont également été effectués. Dans un premier temps, nous avons réalisé un simple test d'attaque par HCl. Pour ce faire, l'échantillon est recouvert d'une couche de Ni et d'une couche de Cr puis immergé dans une solution d'acide chlorhydrique dilué à 47 %. On observe sur la photographie de la figure III.7, l'apparition de formes arrondies pouvant correspondre au MnGa ou  $Ni_2MnGa$  ou à un autre résidu de même nature. Une étude plus approfondie permettrait de déterminer la composition de ces formes mais elle n'a pas encore été envisagée.

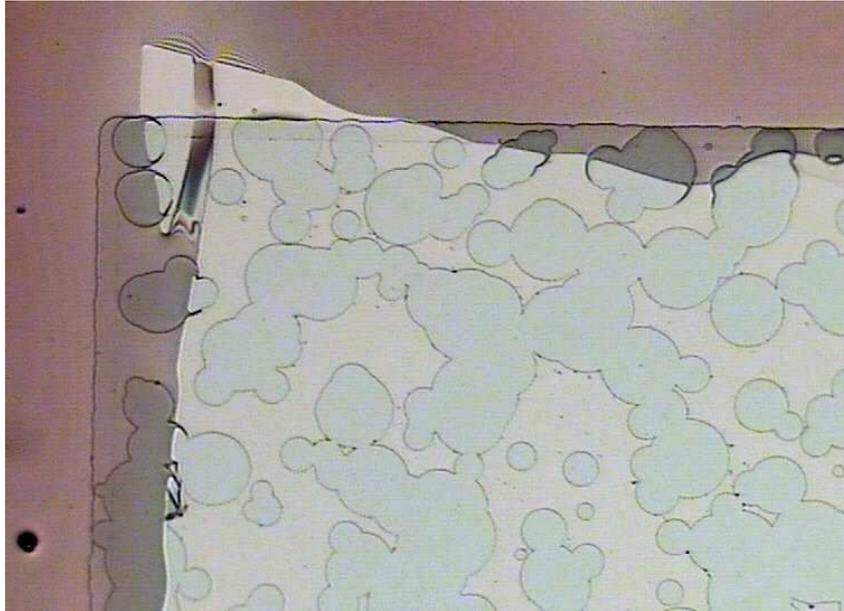


Figure III.7 : Photographie d'un échantillon de  $Ni_2MnGa$  ayant subi une attaque acide par  $HCl$ , les bords rectilignes entourant les taches délimitent les masques de  $Ni$  et de  $Cr$ .

Deux autres techniques d'attaque chimique utilisant des produits commerciaux ont été testées. Ces deux protocoles se sont révélés efficaces pour la gravure du  $Ni_2MnGa$  comme on peut l'observer sur les deux photographies suivantes.

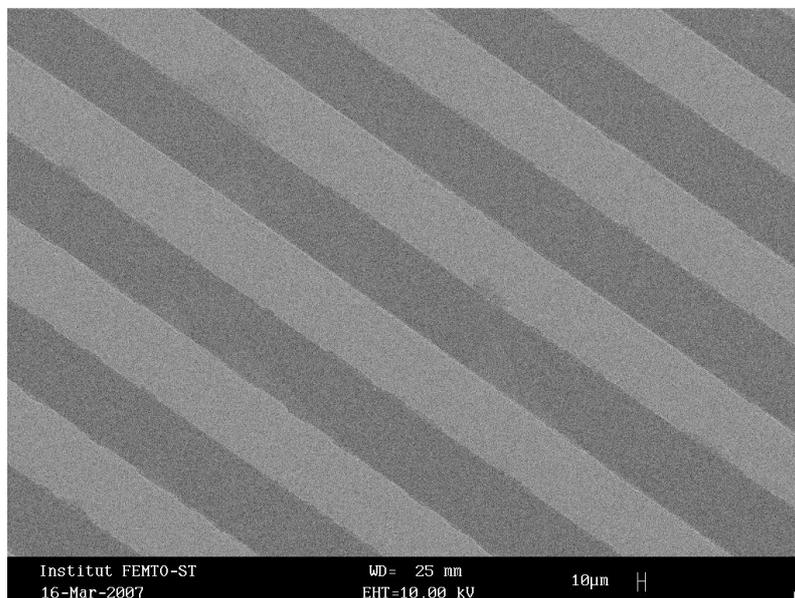


Figure III.8 Photographie de la surface d'un échantillon gravé par une solution d'etch  $Cr$ . Les lignes sombres représentent les zones où le film a été attaqué sélectivement.

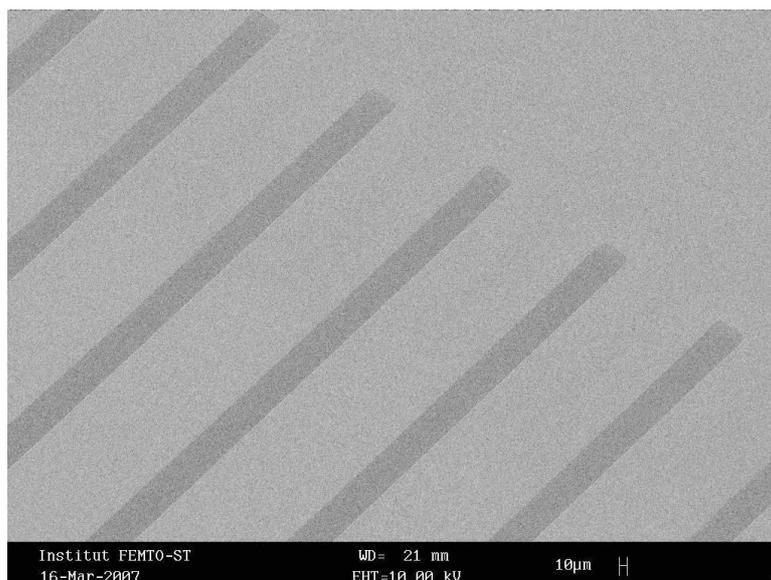


Figure III.9 : Photographie de la surface d'un échantillon gravé par une solution d'etch Ni. Les lignes sombres représentent les zones où le film a été attaqué sélectivement.

À l'heure actuelle, l'étude de faisabilité d'une gravure complexe n'a pas été approfondie dans ce travail. On trouve cependant des exemples de nano-structuration utilisant des technologies telles que la photolithographie ou la gravure par faisceau d'électrons (*e-beam*) [57, 58].

### III.5.2 Libération des films

Pour étudier certaines propriétés caractéristiques des films minces d'alliages à mémoire de forme, il a été nécessaire de libérer les couches de leur substrat. Cette étape a été effectuée par attaque chimique sélective des échantillons.

La solution de KOH, de concentration  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ , permet une attaque sélective du substrat. Les échantillons sont installés dans des ballons contenant la solution de soude. Les ballons sont équipés d'un système de reflux réfrigérant et sont chauffés dans un bain-marie thermostaté. La température du milieu réactionnel est très importante et conditionne l'état du film à la fin de l'attaque. De nombreux essais à différentes températures ont été réalisés avant d'obtenir la température du bain-marie adéquate qui est de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la durée moyenne de l'attaque complète du silicium de  $280 \mu\text{m}$  d'épaisseur est de  $61,2 \text{ ks}$ , celle-ci pouvant varier sensiblement selon si l'échantillon a subi un traitement thermique ultérieur ou non.

On notera que des analyses de composition sur les films libérés ou non ont été réalisées afin de vérifier que l'attaque a bien été sélective. Aucun changement de composition n'a été observé, ce qui confirme que tous les éléments de la couche sont alliés. Les échantillons sont découpés en forme rectangulaire d'environ 2 cm x 0,5 cm afin de pouvoir comparer les déformations avec celle reportées dans la littérature [59, 60].

La libération des films peut être envisagée en utilisant une couche sacrificielle [61, 62], le but premier étant d'étudier des couches pulvérisées sur silicium et ensuite libérées, cette solution n'a pas été retenue.

## **Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons décrit les moyens mis en œuvre pour l'élaboration des films minces d'AMF magnétique. Les paramètres de procédés tels que la pression, la puissance et les traitements thermiques ont été largement décrits dans le but d'optimiser les propriétés des films. Celles-ci sont mesurées via différents types de corps d'épreuve dont on a décrit la préparation. Ces véhicules de test sont mis en œuvre selon des procédés de micro-usinage pouvant nécessiter des opérations d'usinage imposant une définition géométrique *in-situ*. Pour ce faire, et dans la perspective du transfert de cet alliage comme application MEMS, des essais concluants de gravure sélective des couches ont été menés par attaques chimiques. Des protocoles de gravure ont été sélectionnés pour leur efficacité et la fidélité des motifs obtenus après usinage. La possibilité de réaliser des structures bi-morphes sur silicium a également été validée. Cette validation est cruciale dans la mesure où nous souhaitons combiner des fonctions d'AMF avec d'autres fonctionnalités rendues particulièrement possibles par le recours au silicium, matériau-phare des microsystèmes intégrés. Nous allons maintenant décrire les résultats de caractérisation des couches et ainsi démontrer le bien-fondé de nos choix technologiques.