



HAL
open science

MET et DRX une complémentarité pour la compréhension et la conception de matériaux et de films minces déposés par voie plasma

Valerie Brien

► To cite this version:

Valerie Brien. MET et DRX une complémentarité pour la compréhension et la conception de matériaux et de films minces déposés par voie plasma. Physique [physics]. Université de Lorraine; EMMA - Ecole Doctorale Energie - Mécanique - Matériaux, 2014. tel-01394688

HAL Id: tel-01394688

<https://hal.science/tel-01394688>

Submitted on 14 Nov 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Habilitation à Diriger des Recherches

présentée par

Valérie Brien

En Physique

Ecole Doctorale EMMA – ED409

***MET et DRX une complémentarité
pour la compréhension et
la conception de matériaux et
de films minces déposés par voie plasma***

Soutenue le 22 Mai 2014

Membres du jury :

Président :

M. Dubois Jean Marie, Directeur de Recherche CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy

Rapporteurs :

Me Besland Marie Paule, Directrice de Recherche CNRS, Institut des Matériaux de Nantes

M. Pons Michel, Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire de Science et ingénierie des matériaux et des procédés, Grenoble

M. Gourbilleau Fabrice, Directeur de Recherche CNRS, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique, Caen

Examineurs :

Me. Barbara Shollock, *Professor* à l'Imperial College et Warwick University, Londres, Royaume Uni

M. Billard Alain, Professeur à l'Université de Technologie Belfort-Montbéliard, Laboratoire d'Études et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces, Belfort

M. Henrion Gérard, Directeur de Recherche CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy

Parrain :

M. Barrat Silvère, Professeur à l'Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, Nancy

Table des Matières

Remerciements

Chapitre A : Liste des travaux et responsabilités de recherche et d'enseignement

1. CV
2. Enseignements
3. Activités administratives
4. Encadrement
5. Participation à des jurys
6. Collaborations
7. Animation scientifique, organisation de congrès
8. Liste complète des publications
9. 5 publications les plus significatives

Chapitre B : Présentation des résultats de recherche depuis le doctorat

Partie 1. Préambule, MET et DRX, intérêt de la complémentarité

Partie 2. 1995-1997 : Superalliages base nickel et modélisation du comportement mécanique

Partie 3. 1998-2003 : Synthèse et caractérisations de quasicristaux ou intermétalliques aperiodiques

- a/ Introduction
- b/ Elaboration / structures, microstructures
 - b1 Films quasicristallins TiNiZr préparés par ablation laser en vue de stockage d'hydrogène
 - b2 Films AlCrFe(Mo) à faible adhérence pour applications optiques préparés par évaporation thermique
 - b3 Ajout de bore dans des alliages frittés de référence AlCuFe
- c/ Structures, microstructures / propriétés physiques
 - c1 Films amorphes à propriétés magnétiques spécifiques : $\text{Co}_{95-x}\text{Zr}_5\text{RE}_x$
 - c2 Reflectivité optique de quasicristaux, d'approximants et d'amorphes
 - c3 Modification des microstructures de l'alliage quasicristallin AlCuFe lors de sollicitations tribologiques

Partie 4. 2004-2014 : Le nitrure d'aluminium dopé ou non déposé par voie plasma : maîtrise des nano-morphologies et propriétés

- a/ Introduction
 - a1. Historique et propriétés physiques générales du nitrure d'aluminium
 - a2. Morphologies existantes de l'AlN et mode d'élaboration
 - a2.1 Films monocristallins
 - a2.2 Autres morphologies des dépôts AlN
 - a3. Photoluminescence et AlN
 - a3.1 Photoluminescence de l'AlN non dopé
 - a3.2 Photoluminescence de l'AlN dopé par des terres rares
 - a4. Principes et fondamentaux de la pulvérisation magnétron

- b/ Génie des procédés : Elaborations-Caractérisations
 - b1 Nanostructuration de films d'AlN par PVD magnétron R.F.
 - b1.1 Mécanismes de croissance – Génération de films nano colonnaires, nano granulaires et amorphes
 - b1.2 Rôle de l'oxygène dans les mécanismes
 - b1.3 Une nanostructure originale en forme de plume, modélisation de sa croissance

 - b2 Elaboration par PVD magnétron de l'AlN dopé à l'Erbium, Stabilité des protocoles obtenus pour AlN: obtention de nano-morphologies différentes AlN:Er
 - b2.1 Motivation du dopage par l'erbium
 - b2.2 Dopage des films à taux fixe ou variable, méthode
 - b2.3 Stabilité des protocoles d'élaboration établis pour l'AlN lors du dopage à l'erbium
 - b2.4 Puissance magnétron et morphologies AlN:Er
 - b2.5 Polarisation du substrat et morphologies AlN et AlN:Er
 - b2.6 Effet du substrat sur les modes de croissance des films d'AlN
 - b2.7 Obtention de morphologies d'AlN:Er marquées
 - b2.8 Résultats annexes mais probants : calibration des analyses chimiques

- c/ Caractérisations des propriétés électro-optiques des films en vue d'une fonctionnalisation
 - c1 Films d'AlN
 - c1.1 Caractérisation optique par ellipsométrie
 - c1.2 Caractérisation électrique : mesure de résistivité

 - c2 Propriétés de photoluminescence (PL) des films AlN dopés à l'erbium
 - c2.1 PL dans le visible : effet de la puissance magnétron W
 - c2.2 PL haute résolution dans le visible : effet de la morphologie
 - c2.3 « *Concentration quenching* » de la PL dans le domaine infra rouge (IR)
 - c2.4 PL IR et puissance magnétron W
 - c2.5 PL IR et polarisation des échantillons lors de l'élaboration
 - c2.6 Choix de morphologies marquées emblématiques pour simplifier l'étude des mécanismes de PL

- d/ Etudes annexes
 - d1 Caractérisations structurales de phases dans les aciers
 - d2 Interaction photons –phonons dans l'AlN: spectrométrie Brillouin
 - d3 Films de carbo-nitrures préparés par MPACVD pour des applications mécaniques
 - d4 Spectrométrie d'Emission Optique du plasma lors de dépôt d'AlN par PVD magnétron pour la gestion du procédé
 - d5 Revêtements Cr-Ni-N déposés par pulvérisation magnétron DC

Chapitre C : Perspectives de recherche

Références

REMERCIEMENTS

J'adresse tout d'abord mes profonds remerciements à Madame Marie Paule Besland, Monsieur Michel Pons et Monsieur Fabrice Gourbilleau qui ont accepté d'examiner ce travail. Je remercie également Madame Barbara Shollock, Alain Billard et Gérard Henrion pour leur participation au jury, et plus particulièrement Monsieur Jean Marie Dubois d'avoir bien voulu siéger en tant que président de ce jury. C'est pour moi un honneur et une chance que ces personnalités scientifiques soient disponibles et acceptent d'évaluer mon travail.

Je tiens à remercier très chaleureusement mon cher collègue Silvère Barrat qui en qualité de parrain m'a réellement soutenu dans cette démarche.

A l'heure de ce bilan professionnel, c'est l'occasion pour moi de remercier tout particulièrement les chercheurs qui ont accompagné mon parcours et mes différentes mutations thématiques au sein des laboratoires. Ces moments qui s'étalent sur une quinzaine d'années ont été sources de joies, de doutes, de différents, de solidarités et surtout de nombreuses discussions... Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à celles et ceux qui m'ont fait confiance jusque là et ont cru en moi tout au long de ce chemin. Lors de mes travaux au LSG2M, j'ai ainsi pu bénéficier des conseils et orientations de Jean-Marie Dubois qui m'a recrutée au CNRS et lancée sur les rails de mes premières études sur les quasicristaux (qc), de Francis Machizaud toujours disponible pour une question ou l'autre et avec qui nous avons souvent débattu des aspects de cristallographie et d'optique des qc et d'Anne Dauscher avec qui nous avons fructueusement collaboré, développé une amitié et qui m'a initiée et formée à l'ablation LASER. Plus tard au LPMIA, j'ai partagé de nombreuses discussions et débats sur le nitrure d'aluminium avec Philippe Pigeat qui m'a fait découvrir la pulvérisation magnétron r.f. A Robin Gosh, Hervé Rinnert, Manuel Dossot, Jafaar Ghanbaja, Pascal Boulet ou Kevin O'Donnel ... je souhaite exprimer ma reconnaissance pour l'aide apportée et les collaborations développées toujours enrichissantes ...

Cela fut extrêmement enrichissant de travailler avec des collègues dont les qualités scientifiques ne sont plus à établir, et les divergences comme les consensus que nous avons partagés auront été pour moi très constructifs, ils ont affiné mon esprit (peut être aussi j'ose espérer mon caractère), m'ont permis d'évoluer et ont continué de façon indéniable ma 'formation'. Au-delà de leurs compétences scientifiques, j'aurai ainsi pu apprécier leur patience, leur rigueur et leur ouverture d'esprit : qualités bien essentielles et tout à fait fondamentales dans notre métier.

Plus formellement, je tiens à remercier bien sûr les différents directeurs qui m'ont accueilli dans leur laboratoire, (feu) Mr M. McLean à l'Imperial College, Mr A. Simon au LSG2M et Mr Weber au LPMIA, ainsi que leurs successeurs Messieurs Jean Marie Dubois, Jamal Bougdira, Gérard Henrion et Eric Gaffet.

J'exprime également toute ma reconnaissance aux membres et collaborateurs des divers laboratoires que j'ai côtoyés et avec qui ce fut un plaisir de travailler au quotidien. Ils sont nombreux, j'espère qu'ils se reconnaîtront et me pardonneront de ne pas tous les citer.

De la même façon, je remercie les étudiants que j'ai eu la chance d'accompagner et qui m'ont conforté dans l'idée que nos travaux de recherche ont régulièrement besoin de la 'naïveté' ou de la nouveauté d'un regard.

Enfin, j'ai à l'occasion de ce temps suspendu, une pensée particulière pour mes parents, qui m'ont inculqué très jeune l'esprit de découverte, de curiosité, de compétition et de discipline tout en gardant en tête cette phrase qui peut paraître assez insensée certains jours : 'Tout est toujours possible' ... Et pour finir avec l'essentiel et le plus important à mon cœur, je dédicace ce travail à Daniel, Clara et Anthony ...

'Toute chose est possible tant qu'elle ne s'est pas avérée impossible- et même en ce cas, elle ne l'est peut-être que pour l'instant'
Pearl Buck

CHAPITRE A : LISTE DES TRAVAUX ET RESPONSABILITES DE RECHERCHE ET D'ENSEIGNEMENT

1. Curriculum Vitae

CHARGÉE DE RECHERCHE CR1 CNRS en SCIENCE des MATERIAUX

TITRES, DIPLOMES

1995 **DOCTORAT (Orsay Paris XI) Mention très honorable avec les félicitations du jury**
1988/1991 **D.E.A.** à Caen, "Physique et chimie des matériaux" **Mention assez bien**
INGENIEUR de l'ENSI-CAEN / ISMRa

RECHERCHE

2009... CR1 : Institut Jean Lamour Nancy, Equipe "Elaboration et Fonctionnalité de Couches Minces"
"Films minces d'AlN dopés ou non élaborés par PVD magnétron r.f.: procédé de synthèse, caractérisation, propriétés optiques, corrélations microstructures propriétés et recherche de fonctionnalisation"

2008-2004 CR1 : LPMIA Nancy, Equipe "Plasmas réactifs et couches minces"
*"Nano Structuration de films minces : procédé de synthèse et propriétés physiques
Application à 1/ AlN (dopé ou non avec des terres rares) préparé par PVD magnétron r.f. et propriétés optiques 2/ Couches CxNy préparé par MPACVD pour des applications mécaniques"*

1998-2003 CR2 : LSG2M Nancy Equipe "Quasicristaux"
*"Caractérisation et synthèse d'intermétalliques aperiodiques :
formation de films de quasicristaux, lien microstructure-propriétés"*

1995-1997 Post-doct : Imperial College - Londres Royaume Uni "Materials Department"
"Modélisation du comportement en fluage de superalliages à base de Nickel : SRR99 et CMSX4"
Séjour 1 mois en Inde : Laboratoire NPL Jamshedpur
Financements : Gouvernement britannique puis Bourse Marie Curie (CEE)

1992-1995 Doctorante : LEM (UMR CNRS-ONERA) et LMS (URA CNRS-Université PARIS XI-Orsay)
"Etude par Microscopie Electronique en Transmission des microstructures de déformation d'un superalliage à base de Nickel après fatigue oligocyclique à haute température"
Séjour 1 mois en Australie : Laboratoire du CSIRO (CNRS Australien) Université de Melbourne
Financement : Contrat BDI CNRS-SNECMA

1991 Stage de DEA et de fin d'études : AEA Technology ("CEA britannique" Royaume Uni 6 mois)
"Evolution de la température critique et des paramètres structuraux de supraconducteurs à structure bidimensionnelle après intercalation électrochimique d'ions alcalins "

CNRS

DOMAINES DE COMPETENCE

Caractérisation nano, micro et mésostructurales ou chimique des matériaux

par microscopies (MET, MEB) et techniques de diffraction des rayons X et des électrons (DRX: θ -2 θ , X rasants, 4 cercles, méthodes de Laüe, EBSD) ou spectroscopies (EDSX, microsonde de Castaing, Auger, SNMS/SIMS)

Elaboration et traitements thermiques de films minces: Pulvérisation magnétron, ablation laser, évaporation thermique, recuits
Elaboration de matériaux massifs : fusion à induction, frittage

Corrélation Microstructures-Propriétés physiques des matériaux (Propriétés mécaniques, optiques, de transport...)

2. Enseignements

ANNEE	ETABLISSEMENT	NIVEAU DES ELEVES	SUJET	NOMBRE D'HEURES	Type*: CM, TD, TP
2009/2010	IUT BRABOIS Nancy I Université UHP Nancy I	DUPFST (BAC+1)	Anglais scientifique *avec évaluation de l'enseignement par les étudiants chinois	50 h	CM
2007/2008	Université UHP Nancy I	MASTERE II ERASMUS MUNDUS	<i>Techniques of diffraction</i> (cours dispensé en anglais)	6 h	CM
2006/2007	Université UHP Nancy I	MASTERE II	Techniques de diffraction	6 h	CM
2004/2005	Ecole d'ingénieurs à Nancy EEIGM INPL	1 ^{ère} année BAC +3	Microscopie électronique en transmission	52 h	TP
2002/2003	Ecole d'ingénieurs à Nancy EEIGM INPL	1 ^{ère} année BAC +3	Microscopie électronique en transmission	52 h	TP
1997/1998	Imperial College à Londres	BAC + 2	<i>Mechanics of materials</i> (cours dispensé en anglais)	10 h	TP
1995	Formation permanente du CNRS, Paris	Doctorants, Chercheurs	Microscopie électronique en transmission	5 h	TP
1993/1994	Université Paris XI (Orsay)	DEUG 1ERE ANNEE	Chimie minérale	60 h	TD

TOTAL :

62h CM, 60 h TD et 119 h TP

*CM =Cours magistral, TD = Travaux dirigés, TP : Travaux pratiques

3. Activités administratives

1/ Fonctions ou missions d'intérêt général pour le compte du laboratoire

Participation à l'organisation de congrès ou animation scientifique (voir plus loin).

Mes interventions sont rangées par ordre chronologique inverse (à partir des plus récentes) :

- **Participation au choix de l'achat d'un nouveau microscope MET du service commun CCMET de l'IJL (2009-2010)**
Participation en tant qu'expert en MET à la commission chargée de la réflexion préliminaire pour choisir les spécificités techniques et scientifiques du nouveau MET.
Appareil JEOL-ARM200F (cold FEG) choisi en 2010 (par les autres membres car absence due à mon congé maternité) appareillage acheté en 2011, installé en 2012.
- **Relations extérieures de l'unité IJL (2008-2014)**
Responsable **correspondance** bibliothèques et éditeurs pour le compte du laboratoire dans le département II CP2S (un responsable par département).
- **Site WEB de l'unité IJL (2008-2012)**
Elaboration et mise à jour du site de l'équipe 202 "EFCM" dans l'IJL
<http://cp2s.uhp-nancy.fr/php/index202>
- **Site WEB de l'unité LPMIA (2005-2008)**
Elaboration et mise à jour pour l'équipe "plasmas réactifs et couches minces"
http://www.lpmi.uhp-nancy.fr/lpmi/plasmas_reactifs.php
- **Relations extérieures de l'unité LPMIA (2005-2008)**
Responsable **correspondance** bibliothèques et éditeurs pour le compte du laboratoire
- **Participation à la préparation et à la mise en place de l'Institut Jean Lamour (UMR 7198) (2004 – 2007)**
1/ Participation en tant qu'expert en MET à la commission chargée de la réflexion sur le futur "**service commun de microscopie électronique**" de l'institut. Estimation des besoins matériels techniques, humains, mode de fonctionnement, qui a abouti à la rédaction de projet du service commun ...
2 / Participation à la réflexion sur la mise en place d'un axe transversal à l'IJL : sur les spectroscopies (STAN) dont le but principal est de favoriser les échanges scientifiques au sein de l'IJL autour des spectroscopies: réflexion, mise en place de cycles de séminaires, prise en charge de l'organisation de la journée sus-citée ...

2/ Participation à des conseils scientifiques et autres commissions

Conseil de laboratoire :

2013-2017 : Membre élue du conseil de laboratoire de l'IJL

Commissions de spécialistes :

2007-2008 : Membre nommé de la commission CNU **30** "Milieux dilués et optique" Nancy Université

2005-2006 :

Membre de la commission CNU **63** "Optronique, Electronique et systèmes" Nancy Université

3/ Participation à des comités de lecture

Referee en

2012 Pour la revue Applied Surface Science (nombre de publications : 1)

2011 Pour la revue Vacuum (1)

2009 Pour la conférence MRS Fall Meeting 2008, Boston, 1-5 déc. 2008, USA (2)

2007 Pour la revue Vacuum de Elsevier (1)

2007 Pour la revue Mat. Sci. and Eng. B (3)

2006 Pour la revue Thin Solid Films (1)

2005 Pour la revue Vacuum de Elsevier (1)

4. Encadrement

DOCTORATS, POST-DOC

Période	Taux Encadrement / Durée	Sujet d'étude	Niveau De la personne encadrée / Date de soutenance	Nom	Nationalité
2010 –2013 *	25% 3 ans	Dopage par l'erbium de couches minces d'AlN préparées par PVD magnétron pour leur fonctionnalisation optique	Doctorant	Jérémy Legrand	Française
2008 –2009	40% 1 an	Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique lors du dépôt de films AlN par PVD magnétron r.f.	Post-doc	Jorge Acosta Flores	Mexicaine
2007- 2010	40% 3 ans	Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron r.f.	Doctorant 21/09/2010	Syed Sajjad Hussain	Pakistanaise
2005 –2007	50% 1 an et demi	Synthèse de films minces de CNx et de SiCN par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes et par dépôt physique en phase vapeur assisté par pulvérisation magnétron réactive	Doctorant 31/05/2008	Paul Kouakou	Ivoirienne
2002	40% 1 an	Etude des transformations de phases induites par laser lors de mises en forme 3D	Post-doc	Catherine Hewszwinski	Française
2001	50% 1 an	Oxydation des quasicristaux pour des applications industrielles	Doctorant 25/09/2003	Gaëtan Bonhomme	Française
2001	100% 1 an	Etude des propriétés mécaniques des quasicristaux : système AlCuFe	Post-doc	Jinsong Wu	Chinoise
1999	30% 1 an	Sélection, élaboration et caractérisation d'alliages et de couches minces approximants Al-Cr-Fe	Doctorant 25/10/2001	Valérie Demange	Française
1998	100% 6 mois	Modélisation du comportement en fluage de superalliages à base nickel	Post-doc	Hector Basoalto	Britannico-Chilienne

Devenir des doctorants :

- Legrand postulera pour un post-doc en Corée du Sud fin 2013.

- Hussain est professeur assistant à l'université de Lahore (Pakistan) (information datant de 2012)

- Kouakou est enseignant à l'université d'Abidjan (Côte d'Ivoire) (information datant de 2012)

- Demange est CR au CNRS, affectée sur Rennes (information datant de 2012)

- Bonhomme : Chargé de projet à Saint Gobain Recherche (Etats-Unis), master de commerce à la MIT Sloan School of Management, l'école de commerce du MIT, co-fondateur de Kurion au Japon en 2009 (pour la gestion des déchets dangereux: nucléaire, eaux) : vice président chargé de la stratégie d'entreprise.

*** Deux congés maternité (arrêts maladie) : 10 mois en 2010 et 10 mois en 2013.**

MASTERE II (DEA), ELEVE INGENIEUR (BAC + 5)

Période	Taux d'encadrement Période	Niveau	Nom étudiant	Nationalité	Titre des travaux
2009/ 2010	100% 6 mois	Projet Elève Ingénieur 3A (Ec. Mines, INPL)	Caroline Poinsignon	Française	Verrous technologiques relevant de la science des matériaux dans le domaine du solaire, approche expérimentale d'une cellule solaire
2007/2008	100 % 6 mois	Master II Erasmus Mundus Socrates	Hagen Languth	Allemande	Effet de la polarisation sur la structure de films d'AIN lors de leur élaboration par pulvérisation magnétron
2007/2008	70 % 10 mois	Master II	Nolwenn Tranvouez	Française	Effet de la nano-structure sur les modes vibrationnels obtenus par spectrométries RAMAN, FTIR de films d'AIN obtenus par pulvérisation magnétron
2006/2007	50% 6 mois	Master II	Julien Ologoudou	Française	Réalisation de dépôts d'AIN dopé Erbium par PVD Magnétron et caractérisation de leurs propriétés de photoluminescence
2004	50 % 6 mois	DEA	Thomas Gries	Française	Elaboration de couches minces d'AIN par PVD magnétron r.f.: établissement des conditions de dépôts pour une nanostructuration
2004	50 % 6 mois	DEA	Rafik Nouar	Française	Caractérisation du plasma par spectroscopie d'émission optique lors du dépôt de films AIN par PVD magnétron r.f.
2001	100 % 6 mois	Projet Elève Ingénieur 3A (Ec. Mines, INPL)	Florent Donot	Française	Etude préliminaire de la faisabilité de dépôts quasicristallins TiNiZr par évaporation thermique flash

Devenir des étudiants :

Poinsignon : (2010) Stage d'ingénieur des Mines dans un cabinet de conseil parisien en environnement.
Languth (2008-2011) Doctorat en Allemagne.
Tranvouez (2008-2012) Doctorat dans notre équipe de recherche à l'institut Jean Lamour. Thèse soutenue en 2012.

Gries (2010) Recruté CR au CNRS (IJL) après un doctorat à Limoges.
Nouar : (2006-2009) Doctorat à Montbéliard, 2009-2010: Post doc à Paris, 2010-2011: Post-doc à l'ICMB à Bordeaux., puis Canada.

AUTRES : De BAC +1 à BAC + 4

Encadrement à 100% des élèves suivants : au total 24 étudiants sur 12 ans, donc en moyenne 2 par an.

Période	Durée	Niveau	Nom étudiant	Titre des travaux
2012	Stage 3 mois	Master I	L. Thiébaud	Elaboration et caractérisation de couches minces de nitrure pour des applications photovoltaïques
2012	Projet 5 mois	Ecole d'ingénieur EEIGM – INPL Nancy 1 ^{ère} année (BAC + 1)	J.-P. Debrumetz L. Mouëlle R. Stricher	Les céramiques dans le milieu chirurgical
2006	Tutorat 5 mois	Classe prépa Physique - Chimie Lycée Loritz Nancy	L. Leckmann S. Riess	Le désordre dans les matériaux, notion d'amorphe
2006	Stage 2 mois	Licence PRO Nancy I	A. Corbel	Dépôt par évaporation thermique de films quasicristallins ou approximants
2004	Projet 1 mois	Ecole des Mines de Nancy 1 ^{ère} année (BAC + 3)	Chevignard Tréguet	Stratégie de communication d'une équipe de recherche sur internet : réflexion et application à un cas pratique
2003	Projet 1 mois	Ecole des Mines de Nancy 1 ^{ère} année (BAC + 3)	Dechelette A. Carta M. et Gatineau O.	Etat de l'art sur les énergies durables
2003	Stage 4 mois	BTS Lycée Varoquaux Tomblaine	D. Fagnoni	Installation d'un module de chauffage sur une enceinte de dépôt par évaporation : application au dépôt de TiNiZr
2002	Projet 1 mois	Ecole des Mines de Nancy 2 ^{ème} année (BAC + 4)	R. Blondeau-Patissier Y. Aspa T. Legrand	Elaboration de massifs quasicristallins Ti Ni Zr et caractérisation optique
2002	Stage 4 mois	Maîtrise INPL	S. Kenzari	Elaboration et caractérisation de films minces de quasicristaux AlCrFeMo et TiNiZr
2001	Stage 4 mois	BTS Lycée Varoquaux Tomblaine	S. Collin	Elaboration de films Al-Cr-Fe-Mo sur substrats de verre et caractérisation optique de frittés Al-Cr-Fe-Mo
2001	Projet 1 mois	Ecole des Mines de Nancy 1 ^{ère} année (BAC + 3)	Pétréquin A. Désidéri L.	Etat de l'art d'alternatives énergétiques, étude d'un cas particulier
2000	Projet 1 mois	Ecole des Mines de Nancy 1 ^{ère} année (BAC + 3)	Boubrik. A Bertrand N.	Les revêtements sur les matériaux, pourquoi, comment ?
2000	Projet 1 mois	Ecole des Mines de Nancy 1 ^{ère} année (BAC + 3)	Zaradski M. Ammar A.	Des Maths à la rescousse des quasicristaux !

5. Participation à des jurys

D'étudiants non encadrés :

Jury de mastère II :

En 2009 : Emilie Steveler « Luminescence de nitrures de silicium dopés à l'erbium ».
9 Juillet 2009

Jury de DEA :

En 2004 : Amadou Thiam « Production et caractérisation physico-chimique de nanoparticules de solution solide à base de tellurure de bismuth par ablation laser en milieu liquide »
10 juin 2004

D'étudiants encadrés (voir précédemment : tableaux en A.4)

1 Jury de thèse : En 2010 : Syed Sajjad Hussain « Elaboration, caractérisation structurale et luminescence de dépôts AlN dopés Er obtenus par PVD magnétron RF »
21 Septembre 2010

2 mastère II et 2 DEA

1 master I, 1 maîtrise.

Jury de concours (en tant qu'expert)

2007 **Concours IR (Ingénieur de Recherche) du CNRS BAP C**
En tant qu'expert.

2006 et 2007 **Assistant Ingénieur** concours ITRF (Ingénieur et personnel technique de recherche et de formation) en **BAPC** : Sciences de l'Ingénieur et Instrumentation Scientifique (SIIS) UHP

6. Collaborations

Organisme, unité	Pays	Cadre	Période	Nature de l'activité	Impact du travail	Mon rôle
CEA INES Chambéry, INESS Strasbourg	France	-	2011 2012	Influence de la présence d'une couche d'AlN ou AlNO par pulvérisation magnétron sur le comportement électronique du silicium	-	Elaboration des couches et caractérisations morphostructurale et chimique
CNRS/ Université Henri Poincaré LPM Lab. de Physique des Matériaux Devenu Dpt I de l'IJL	France	-	2007- 2014	Photoluminescence de films d'AlN dopés ou non Co-direction de 2 thèses	Co-direction de 2 thèses 2 thèses soutenues 7 articles de rang A 3 articles en écriture 2 proceeding référés 6 oraux dans conf. int. 4 posters dans conf. int. 1 oral dans conf. nat. 11 posters dans conférence nationale 3 séminaires nationaux	Elaboration, traitement des échantillons et caractérisation morphologique et structurale : Co-encadrement des doctorants Hussain et Legrand
			2006- 2007	Spectroscopie FTIR de films d'AlN dopés ou non	Mastère II de Tranvouez intégré dans thèse Hussain (voir + haut)	Co-encadrement du Mastère II
				Morphologies de surfaces de films par AFM	Mastère II de Languth, intégré dans thèse Hussain	Encadrement du Mastère II
Instituto Tecnológico Estudios Superiores Monterrey / Univ. de México	Mexique	Bourse CONACYT	2008- 2009	Contrôle du procédé de dépôt d'AlN	1 oral dans conférence internationale	Co-encadrement post-doc
CNRS/ Institut Jean Bariol LCPME	France	-	2008- 2009	Propriétés optiques de AlN + X (X = terre rare), Spectrométrie Raman, Mesures de photoluminescence haute résolution	Mastère II de Tranvouez Résultats intégrés dans la thèse de Hussain 1 oral conf. int., 1 article de rang A	Elaboration des échantillons Encadrement du Mastère II

Organisme, unité	Pays	Cadre	Période	Nature de l'activité	Impact du travail	Mon rôle
CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Cientificas)	Espagne	-	2004-2008	Interactions phonons-photons par spectrométrie Brillouin dans les films nanostructurés (AIN)	1 article de rang A	Réalisation des échantillons
Université Paul Verlaine (Metz), CNRS LETAM	France	-	2005-2008	Etude de texture cristallographique au LETAM de films minces d'AIN nanostructurés. DRX Mesures et interprétation. Collaboration scientifique.	1 article de rang A	Réalisation des échantillons Réalisation des caractérisations morphologiques et structurales par MET, Interprétation
UTBM Belfort Montbéliard / LERMPS	France	-	2005-2008	Identification de nanostructures au LPMIA de films Cr-Ni-N ou TiAIN élaborés à l'UTBM par PVD magnétron. Mesures et interprétation. Collaboration scientifique.	2 articles de rang A	Réalisation des caractérisations morphologiques et structurales par MET, Interprétation
CNRS LPMIA Equipe microsystèmes	France	-	2005-2007	Possibilité d'intégration de films nanostructurés dans des microsystèmes Réalisation de démonstrateurs SAW	-	
Centre de Recherche Gabriel Lippman LAM	Luxembourg	Contrat TRASU* FNR du Ministère de la Recherche du Luxembourg	2005-2006	Suivi d'un doctorant commun Réalisation de films de carbo-nitrures par MPACVD au LPMIA et par PVD au LAM	2 articles de rang A 1 oral dans conférence internationale 3 posters dans conférence nationale	Co-encadrement doctorant Expertise en MET
Université Sarrebrück LERULS	Allemagne	-	2004-2005	Compréhension des phénomènes de germination-croissance par spectrométrie Brillouin	-	Elaboration des couches Caractérisation morphologique (MET)
LCMTR	France	-	1998-2003	Test de couches quasicristallines pour stockage d'hydrogène	-	Elaboration des couches Caractérisation morphologique
LPM	France	PRIMA Projet de Recherche sur les intermétalliques aperiodes	1998-2003	Ablation Laser	5 articles de rang A, 3 articles à CL, 1 oral dans conf int 2 posters dans conf int 2 oraux dans conf nat 2 posters dans conf nat	Caractérisation morphologique Corrélations procédé – nature des films

Organisme, unité	Pays	Cadre	Période	Nature de l'activité	Impact du travail	Mon rôle
LEMTA	France		2001-2003	Reflectivité optique spéculaire	1 article de rang A	Elaboration des couches Caractérisation morphologique Corrélation structures-propriétés
Laboratoire Louis Néel Grenoble, Laboratoire de Magnétisme et d'optique Versailles, Institut de Physique Chimie Matériaux Strasbourg	France		2001-2003	Etude des propriétés magnétiques de films amorphes	1 article à CL	Caractérisation structurale (DRX)
Dalian University of Technology, Beijing Laboratory of Microscopy	Chine		1999	Echange de post-doc	2 articles de rang A, 1 oral dans conf int	Encadrement du post-doc

* *"Development of innovative surfaces by means of optimized plasma techniques and technological transfer to industries"*

7. Animation scientifique, organisation de congrès

Participation à l'organisation d'un colloque national (2008-2009)

Demande de soutiens financiers aux institutionnels (Communauté urbaine du Grand Nancy, Conseil régional Lorraine, Conseil général Lorraine, CNANO_EST, INPL, IJL, Université Henri Poincaré). Emission du rapport moral pour ces organismes et suivi des dossiers.

Journée des surfaces et interfaces 2009 "Chimie physique des solides et des surfaces" 27- 29 Janvier 2009.

Succès de la journée : une centaine de participants, dont 18 conférenciers (4 étrangers) et 38 communications par affiche.

http://cp2s.uhp-nancy.fr/php/JSI2009_index

Participation à l'organisation d'un colloque local (2004)

Dans le but de sensibiliser les acteurs locaux de la recherche (politiques ou autres) aux problématiques des chercheurs, et dans la mouvance du collectif SLR lors des états généraux de la recherche, participation à l'organisation d'un colloque "**Quel avenir pour la recherche**" le 17 mars 2004 une journée constituée de débats de type table ronde: débats sur les thèmes "Recherche et Société", "Organisation globale de la recherche publique", "Statuts des personnels" et "Evaluation des structures et des personnels de l'enseignement supérieur et de la recherche, importance d'une évaluation à composante internationale"

Succès de la journée : nous avons eu trois débateurs officiels par table ronde et un public d'une cinquantaine de personnes, ainsi qu'une diffusion dans les organes de presse régionale.

Animation scientifique intra-laboratoires sur Nancy pendant 2 ans (1998-2000)

A l'initiative de Jean Marie Dubois, futur directeur de l'Institut Jean Lamour à l'époque, lancement en **1998** et animation soutenue et régulière **sur 2 années complètes** d'un groupement ou cercle de microscopistes baptisé **CIM- μ** sur le thème « **Microscopies** ». J'ai assuré à 100% le lancement du cycle de conférences, rassemblé 27 (membres dispersés dans les futurs laboratoires qui fusionneraient par la suite au sein de l'IJL) intéressés par le sujet, et impulsé toutes les réunions. J'y ai participé en tant que membre, ai donné un séminaire au sein du cycle, et participé aux différentes actions, notamment l'organisation d'une journée entière de conférence avec des intervenants d'envergure nationale.

CIM "Centre d'ingénierie des Matériaux" était le nom que s'était donné le regroupement des 3 laboratoires de Nancy : le LSG2M, LPM et LSGS basés sur le site de l'Ecole des Mines à Saurupt à l'époque. Ce centre avait pour vocation de créer les conditions d'une synergie entre trois laboratoires de profils d'activité adjacents dans le domaine des matériaux, au niveau de la recherche, de l'enseignement et des collaborations avec le tissu industriels, et d'améliorer la visibilité régionale et nationale de leurs compétences, de leurs objectifs et de leur positionnement scientifique.

L'activité du groupe CIM- μ que j'ai coordonnée s'est déclinée comme suit :

1/ Organisation de séminaires informels réguliers sur les microscopies en général et plus particulièrement sur la Microscopie Electronique à Transmission. Liste des séminaires dans le tableau page suivante.

2/ Discussion de problèmes et besoins commun (achat de matériels)

3/ Mise à jour régulière d'un recueil de type annuaire établissant le bilan des compétences locales en microscopie électronique, diffusé auprès des membres du groupe et auprès des permanents ou doctorants du CIM le demandant.

4/ Veille continue et diffusion spécifique sur les différentes formations en relation avec les microscopies

5 / Organisation le 12 novembre 1998 de la 3^{ème} journée thématique annuelle de CIM-PCMM (rassemblement de 5 laboratoires préfigurant les laboratoires qui fonderaient plus tard l'institut Jean Lamour) confiée à CIM- μ sur « Microscopies de surfaces et d'interfaces » : 2 conférences d'intervenants extérieurs à CIM, 5 intervenants locaux, inauguration d'un MEB (avec responsables politiques locaux), une séance poster.

Date	Intervenant	Audience	Titre de l'exposé
27/02/98	M. Legros LPM	19	« Utilisation du tripode pour la préparation de lames minces pour MET »
27/03/98	A. Hazotte LSG2M	12	« Généralités sur l'utilisation du logiciel d'analyses d'images APHELION »
3/06/98	J. Eugène LPM	18	« Microscopies optique en champ proche »
28/09/98	D. Rats LSGS	13	« Microscopies acoustique pour la science des matériaux »
18/02/99	V. Brien LSG2M	27	« Généralités et bases en microscopie électronique : technique d'imagerie et d'analyses »
26/05/99	JP Haussler LSG2M	21	« Principe, utilité et limites de l'analyse par microsonde pour les matériaux »
6/07/99	JP Mornirolli Université Lille	13	« Diffraction Electronique en faisceau convergent »
9/11/99	M. Legros LPM	13	« Contraste et réalité en Microscopie Electronique en Transmission »
25/02/00	B. Décamps LTPCM CNRS Vitry	6	« Etude par MET du vieillissement d'alliages à base de Pd au cours du stockage du tritium »

En 2000, j'ai pu constater un essoufflement de la participation de la communauté CIM à cim—usurtout au niveau des demandes d'exposés sur le thème « Microscopies ». J'ai donc décidé de stopper l'activité. La réelle participation rencontrée lors de la vie de ce groupement a cependant bien mis en évidence plusieurs points : 1/ la présence d'une réelle communauté intéressée par des méthodes « directes » de visualisation du matériau 2/ la preuve qu'il était possible au sein de plusieurs laboratoires « matériau » de se fédérer ensemble autour de cette thématique, préfigurant ainsi la mise en place de l'Institut Jean Lamour.

8. Liste complète des publications (par ordre chronologique inverse)

Articles publiés dans des revues à comité de lecture (rang A)

P30. H. Rinnert, S. S. Hussain, V. Brien, and P. Pigeat

Photoluminescence properties of Er-doped AlN films prepared by magnetron sputtering

Journal of Luminescence, 132, 9, 2367-2370 (2012)

P 29 S.S. Hussain, V. Brien, H. Rinnert, P. Pigeat

Influence of the magnetron power on the Er-related photoluminescence of AlN:Er films prepared by magnetron sputtering

Physica Status Solidi C 7, No. 1, 72–75 (2010)

P27. R. J. Jiménez Riobóo, V. Brien, P. Pigeat

"Elastic properties in different nano-structured AlN films"

Journal of Materials Science 45, 2, 363 (2010)

P 28. Z.G. Zhang, O. Rapaud, N. Allain, D. Mercs, V. Brien, C. Dong, C. Coddet

Influence of Ni content on the structure and properties of Cr-Ni-N coatings prepared by direct current magnetron sputtering

Thin Solid Films, 517, 3304-3309 (2009)

P26. V. Brien, P. Pigeat

Correlation between the oxygen content and the morphology of AlN films grown by r.f. magnetron sputtering

Journal of crystal growth, 310, 16, (2008), 3890-3895

P25. P. Kouakou, M. Belmahi V. Brien, V. Hody, H.N. Migeon, J. Bougdira

Role of silicon on the growth mechanisms of CN_x and SiCN thin films by N₂/CH₄ microwave plasma assisted chemical vapour deposition

Surface coating and technology, 203, 277-283 (2008)

P24. V. Brien, P. Miska, H. Rinnert, D. Genève, P. Pigeat

Structural, chemical and optical characterization of nanocrystallized AlN:Er thin films prepared by r.f. magnetron sputtering

Materials Science and Engineering B, 146 (1-3) pp. 200-203 (2008)

P23 . V. Brien, P. Miska, B. Bolle, P. Pigeat

Columnar growth of AlN films prepared by r.f. magnetron sputtering: role of the {103} planes

Journal of crystal growth, Vol 307/1 pp 245-252, (2007)

P22 P. Kouakou, V. Brien, M. Belmahi, V. Hody, H.N. Migeon, J. Bougdira

Synthesis of carbon nitride thin films by N₂/CH₄ microwave plasma assisted chemical vapor deposition : characterization of discharge and the obtained films

Plasma processes and Polymers, 4, S1, S210-S218 (2007)

P21. A.-S Dehlinger, F. Lapostolle, S. Lamy, O. Rapaud, C. Meunier, V. Brien, D. Klein, C. Coddet

Influence of Cr and Si addition on structural and mechanical properties of TiAlN coatings reactively sputter deposited

Plasma processes and Polymers, 4, S1, S588-S592 (2007)

P. 20 V. Brien, P. Pigeat

Microstructures diagram of magnetron sputtered AlN deposits: amorphous and nanostructured films

Journal of crystal growth, 299, 189-194 (2007)

P. 19 V. Brien, A. Dauscher, F. Machizaud

Optical reflectivity as a simple diagnostic method for testing structural quality of icosahedral quasicrystals

Journal of Applied Physics A , 100(4): 43503-1-8 (2006)

P18 Su. T.J., Li S.K., Zhang Z.H., Aeby-Gautier E., Denis S., Brien V.

Effects of external stress on bainitic morphologies

Cailiao Kexue yu Gongyi/Materials Science and Technology, Vol 13, Issue 3, 251-253 (2005)

P17. V. Brien, S. Kenzari, P. Weisbecker, S. Weber, F. Machizaud and J.-M. Dubois

Synthesis, characterization and optical behaviour of vapour grown nano-crystalline Al-Cr-Fe-Mo thin films

Journal of alloys and compounds, 391 (1-2), 206-211 (2005)

P16. O. Boffoué, B. Lenoir, A. Jacquot, V. Brien, C. Bellouard et A. Dauscher

“Transport properties of Ti-Zr-Ni films grown by Pulsed Laser Deposition”

Solid State Communications, Vol 132/3-4 pp 209-212 (2004)

P15. V. Brien, V. Khare, F. Herbst, P. Weisbecker, J.-B. Ledeuil, M.C. DeWeerd, F. Machizaud, J.-M. Dubois

“Influence of boron content on the microstructure of sintered $Al_{62.5-x}Cu_{25.3}Fe_{12.2}B_x$ alloys, ($x=0, 3, 5$)”

Journal of Materials Research, Vol 19, 10, 2974-2980 (2004)

P14. V. Brien, A. Dauscher, S. Weber, J.B. Ledeuil and F. Machizaud

Structural and chemical investigation of thermally evaporated Ti-Ni-Zr films

Accepté à **Bulgarian Journal of Physics**, vol 29 (2003): Le journal a, à ma connaissance arrêté sa diffusion.

P13 . V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, J. Ghanbaja and F. Machizaud

Transversal growth microstructures of quasicrystalline Ti-Zr-Ni films

Journal of Crystal Growth, 256 (3-4), 407-415 (2003)

P12. T.J. Su, M. Veaux, S. Denis, E. Aeby-Gautier, V. Brien, P. Archambault

Effect of tensile stresses on bainitic isothermal transformation

Journal de Physique IV, 112, Part 1 : 293-296, (2003)

P11. V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker J. Ghanbaja and F. Machizaud

Growth of a textured quasicrystalline phase in Ti-Ni-Zr films elaborated by pulsed laser deposition

Applied Physics A. 76 187-195 (2003)

P10 D. H. Shin, H. Niedoba, Y. Henry, F. Machizaud, V. Brien, D. Chumakov, R. Schafer and G. Suran

Properties of amorphous CoZr (RE) (RE=Gd, Sm, Dy) films with various uniaxial anisotropies, prepared by a new process

Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 249, 422-427 (2002)

P9. V. Brien, B. Décamps and Kubin L.P

Low Cycle Fatigue of a Nickel Based Superalloy at High Temperature: Simplified Micromechanical Modelling

Philosophical Magazine A Vol. 81, n°9 pp 2285-2301 (2001)

P8. V. Brien, B. Décamps

Low Cycle Fatigue of a Nickel Based Superalloy at High Temperature: Deformation microstructures

Materials Science and Engineering, Vol 316/1-2, pp18-31 (2001)

P7. V. Demange, JS. Wu, V. Brien, F. Machizaud and J.M. Dubois

New approximant phase in AlCrFe

Materials Science and Engineering, 294-296 , 79-81 (2000)

P6. J.S. Wu, V. Brien, P. Brunet, C. Dong and J.M. Dubois

Scratch-induced surface microstructures on the deformed surface of Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystals

Materials Science and Engineering, 294-296 , 846-849 (2000)

P5. J.S. Wu, V. Brien, P. Brunet, C. Dong and J.M. Dubois

Electron Microscopy study of scratch-induced surface microstructures in Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal

Philosophical Magazine A, Vol 80, N°7, 1645-1655 (2000)

P4. M. G. Ardakani , R.N. Ghosh , V. Brien , B.A. Shollock and McLean M.

Implications of dislocation micromechanisms for changes in orientation and shape of single crystal superalloys

Scripta Materialia., Vol. 39, Nos. 4/5, pp. 465-472 (1998)

P3. B. Decamps, V. Brien, J.M. Pénisson, A.J. Morton and M. Condat
Rôle des Interfaces dans les Mécanismes Elémentaires de Déformation des Superalloys Base Nickel
Journal de Physique IV, Edition de Physique Les Ulis. vol. 6, no 2, p 263 (1996)

P2. B. Decamps, V. Brien and A.J. Morton
Deformation Microstructures after Low-Cycle Fatigue at 950°C in Ni-Based Superalloys: the Effects of Test Conditions
Scripta Metallurgica et Materiala, Vol. 31, N°7, pp.793-798, (1994)

P1. W.J. Mackin, S. Claude, V. Brien and P.T. Moseley
Electrochemical Intercalation of Alkali Metals into Superconducting Oxide Phases
Journal of Materials Chemistry, Vol.2 N°4 pp.439-441, (1992)

Thèse de doctorat

V. Brien

Etude par microscopie électronique en transmission des mécanismes de déformation d'un superalliage à base de Nickel en fatigue oligocyclique à haute température

Jury : Président : Pr J. Philibert, Rapporteurs: Dr L. Kubin et Dr M. Rémy, Examineurs: Pr H. Mughrabi, Dr G. Saada, Dr N. Clément, Dr J. Y Guédou, Dr B. Décamps.

Université Paris XI Orsay, N° d'ordre 3818, (21 Juillet 1995)

Conférences invitées dans des congrès :

Colloque International

V. Brien

"USM-UL Colloquium" Franco-Malaysien, 13-15 Nov 2012

"AlN, AlNO and AlN_{Er} films by R.F. magnetron sputtering: process, morphology and properties"

Congrès nationaux

V. Brien, A. Dauscher, S. Weber, P. Weisbecker, F. Machizaud

"Synthesis and characterization of textured quasicrystalline films in Ti-Zr-Ni system"

Groupe Quasicristaux colloque annuel, Toulouse, 10-12/06/2002.

Actes de colloques à comité de lecture (= proceedings)

A_CL 8. V. Brien, M. Dossot, H. Rinnert, S.S. Hussain, B. Humbert, P. Pigeat

Optical characterization of nanocrystallized AlN:Er films prepared by magnetron sputtering

in *Rare-Earth Doping of Advanced Materials for Photonic Applications*, edited by V. Dierolf, Y. Fujiwara, U.

Hommerich, P. Ruterana, J. Zavada (**Mater. Res. Soc. Symp. Proc.** Volume 1111, Warrendale, PA, 2009)

A_CL7. V.Brien, J. Ghanbaja, P. Pigeat

Preparation of nanostructured AlN films by radio-frequency magnetron sputtering

nanoSMat2005, International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials

Aveiro, **PORTUGAL**, 7-9 September 2005

Proceedings de la conférence : Eds. N. Ali, J.J. Gracio, M.J. Jackson, ISBN 973-713-065-0, p O-119

A_CL6. V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, J. Ghanbaja and F. Machizaud

Synthesis and Transversal Microstructural Study of Ti-Zr-Ni Quasicrystalline films Prepared by Pulsed Laser Deposition

EUROMAT 1-4 Septembre 2003, Lausanne, **SUISSE, 2003.**

Proceedings de la conférence : paper no. 907

A_CL5. T.S. Yu, M. Veaux, S. Denis, E. Aeby-Gautier, V. Brien, P. Archambault

"Effect of tensile stresses on bainitic isothermal transformation"

ICOMAT 02 : "International conference on martensitic transformations" Helsinki, **FINLANDE**, 10-14 Juin 2002

Proceedings de la conférence.

A_CL4. V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, F. Machizaud

"Influence of substrate temperature on the achievement of Ti-Ni-Zr quasicrystalline films grown by pulsed laser deposition"

ALT'01: "International conference on Advanced Laser Technologies" ALT01, Sept. 2001, Constanta, **ROUMANIE**
Proceedings de SPIE, The international society for optical Engineering, Editors : Dan C. Dumitras, Maria Dinescu, Vitali I. Konov, **2002**, Vol. 4762, pp 110-117.

A_CL3. V. Brien and B. Decamps

"TEM study of deformation bands in <001> oriented nickel based superalloy under fatigue at high temperature"

EM 99 - X conference Electron Microscopy of solids – Varsovie, POLOGNE, Sept. **1999**
Proceedings de la conférence.

A_CL2. V. Brien, B. Decamps and A.J. Morton

"Microstructural Behaviour of a Superalloy under Repeated or Alternate L.C.F at High Temperature"

SUPERALLOYS 1996: "Eight International Symposium on Superalloys". Sevens Springs, USA, Sept. **1996**
Proceedings de la conférence.

A_CL1. V. Brien, B. Decamps and A.J. Morton

"Low Cycle Fatigue of a Ni-Based Superalloy at High Temperature"

ICEM 13 PARIS: 13th International Congress of Electron Microscopy : Paris, FRANCE, July **1994**.
Proceedings de la conference : Applications in Materials Sciences, pp.55-56.

Communications à des congrès, symposium INTERNATIONAUX :

(Ecrit, Orale, Poster)

ECRITE

V.BRIEN, B.SHOLLOCK, M.ARDAKANI, M.PESSAH-SIMONETTI, J.PRYZDATEK and N. DESOUZA

"Applications of EBSD technique for aerospace materials"

First meeting of the users of CHANNEL++: Applications of EBSD, Aarhus, **Danemark**, Janvier **1997**
Proceedings de la conférence.

ORALE

O13. V. Brien, P. Renard, P. Boulet

Morphological and structural study of Er:doped AlN films prepared by R.F. sputtering, performed by X-ray diffraction and TEM

ITFPC & MIATEC 2011 - Innovations in Thin Film Processing and Characterisation & Magnetron, Ion processing and Arc Technologies European Conference - Nancy, November 14-17, 2011, **France**

O12. J.Acosta, E. Bauer-Grosse, V. Brien, P. Pigeat, R. Hugon

Optical Emission Spectroscopy of Radio Frequency PVD Process Related to the AlN Film Stechiometry and Deposition Rate

ICMTF San Diego, 26-30 Avril 2010, USA

<http://www2.avs.org/conferences/icmctf/>

O11. S.S. Hussain, V. Brien, H. Rinnert, P. Pigeat

Influence of the magnetron power on the Er-related 1.54 μm photoluminescence of AlN:Er films

E-MRS Spring Meeting 2009, Strasbourg, 8-12 Juin **2009, France**

O10. V. Brien, E. Dossot, H. Rinnert, S.S. Hussain, B. Humbert, P. Pigeat

Optical characterization of nanocrystallized AlN:Er films prepared by magnetron sputtering

MRS Fall Meeting **2008, Boston, 1-5 déc. 2008, USA**

O9. P. Kouakou, M. Belmahi, V. Brien, D. Duday, H. N. Migeon, J. Bougdira

Synthesis of carbon nitride thin films by N_2/CH_4 Microwave Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition: characterisation of discharge and the obtained films

Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering (**10th PSE 2006**), September 2006, Garmisch-Partenkirchen, **Allemagne**

O8. V. Brien, P. Pigeat

Preparation of nano-structured AlN films by R-F magnetron sputtering

International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials

nanoSMat2005, 8 sept **2005**, Aveiro, **Portugal**

O7. V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, J. Ghanbaja and F. Machizaud

Synthesis and Transversal Microstructural Study of Ti-Zr-Ni Quasicrystalline films Prepared by Pulsed Laser Deposition

EUROMAT 1-4 Septembre 2003, Lausanne, **Suisse**

O6. V. Brien

Influence of Boron content x on the microstructures of sintered $Al_{62.5-x}Cu_{25.3}Fe_{12.2}B_3$ alloys $x = 0,3,5$

Workshop du programme européen 2001-2004, **SMART QUASICRYSTALS** "Tailored quasicrystalline surface layers for reduced friction and wear"

Luxembourg, 28 Avril **2003**

O5. T.S. Su, M. Veaux, S. Denis, E. Aeby-Gautier, V. Brien, P. Archambault

Effect of tensile stresses on bainitic isothermal transformation

ICOMAT 02, Finlande, Juin 2002

O4. D. H. Shin, H. Niedoba, Y. Henry, F. Machizaud, V. Brien, D. Chumakov, R. Schafer and G. Suran

Properties of amorphous CoZr (RE) (RE=Gd, Sm, Dy) films with various uniaxial anisotropies, prepared by a new process

First european workshop on Innovative Mass Storage Technologies Conference (**IMST 2001**), "Solutions for the future"
Grenoble (France), 3-4 Avril 2001.

O3. J.S Wu, V. Brien, P. Brunet, C. Dong, J.M Dubois

"Electron microscopy study of scratch-induced surface microstructures in Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal"

French-Chinese Coloquium on Materials, (Poitiers), Oct. 2000

O2. V. Demange, J.S. Wu, V. Brien, F. Machizaud, J.M Dubois

New phases in the Al-Cr-Fe system

French-Chinese Coloquium on Materials, (Poitiers), Oct. 2000

O1. V.Brien, B.Shollock, M.Ardakani, M.Pessah-Simonetti, J.Pryzdatek and N. Desouza

"Applications of EBSD technique for aerospace materials"

First meeting of the users of CHANNEL++: Applications of EBSD, Aarhus, Danemark, Janvier 1997

POSTER

Po10. J. Legrand, H. Rinnert, V. Brien, P. Pigeat

Influence of the deposition parameters on the structural and optical properties of AlN:Er thin films obtained by magnetron sputtering

E-MRS SPRING MEETING 2012, 28 Mai - 1 Juin **2012**, Strasbourg, France

Po9. J. Legrand, H. Rinnert, V. Brien, P. Pigeat

Photoluminescence and morphological study of Er-doped AlN thin layers prepared by R.F. sputtering

ITFPC & MIATEC 2011 - Innovations in Thin Film Processing and Characterisation & Magnetron, Ion processing and Arc Technologies European Conference - Nancy, November 14-17, 2011, France

Po8. V. Brien, P. Miska, H. Rinnert, J. Ologoudou, D. Genève, P. Pigeat

Structural, chemical and optical characterization of nanocrystallized AlN:Er thin films prepared by r.f. magnetron sputtering

E-MRS SPRING MEETING 2007, 28 Mai - 1 Juin **2007**, Strasbourg, France

Po7. V. Brien, P. Pigeat

Oxygen content as a critical parameter to master nanostructuring of AlN films prepared by r.f. magnetron sputtering

International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials

E-MRS-IUMRS-ICEM 06, 29 Mai-2 Juin **2006**, Nice, France

Po6. V. Brien, A. Dauscher, J. Ghanbaja, F. Machizaud
First steps of growth in a columnar quasicrystalline film prepared on a glass substrate
joint Colloquium GDR-CINQ and SPQK, Nancy, 26-28 Mai **2003**.

Po5. V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, F. Machizaud
Influence of substrate temperature on the achievement of Ti-Ni-Zr quasicrystalline films grown by pulsed laser deposition
ALT'01: International Conference on Advanced Laser Technologies – Constanta, Roumanie, 11-14 Septembre **2001**

Po4. V. Demange, JS. Wu, V. Brien, F. Machizaud and J.M. Dubois
New approximant phase in AlCrFe
ICQ7 International conference on Quasicrystal Stuttgart – Allemagne, Sept. **1999**

Po3. J.S. Wu, V. Brien, P. Brunet, C. Dong, J.M. Dubois
"Electron Microscopy study of scratch-induced surface microstructures in Al-Cu-Fe icosahedral quasicrystal"
ICQ7 International conference on Quasicrystal Stuttgart – Allemagne, Sept. **1999**

Po2.A. Billard, C. Frantz, P. Pigeat, D. Rouxel, H.L. Tran, B. Weber, V. Brien, J.-M. Dubois
Physical vapor deposition of Al-Cu-Fe quasicrystalline coatings and thin films
MRS Fall Meeting 98, Boston, Dec. **1998**

Po1.V. Brien, B. Decamps and A.J. Morton
"Low Cycle Fatigue of a Ni-Based Superalloy at High Temperature"
ICEM 13 PARIS: 13th International Congress of Electron Microscopy. Electron Microscopy: Applications in Materials Sciences pp.55-56. Paris, France, July **1994**.

Communications à des congrès, symposium NATIONAUX : **(Ecrit, Orale, Poster)**

ECRITES

R. Bonnet, M. Loubradou, S. Lay, B. Decamps, V. Brien, M. Condat, J.M. Pénisson and A.J. Morton
"Structures Fines des Dislocations et Mécanismes de Comportement dans les Superalliages Orientés"
"GDR Superalliages monocristallins" 22-24 march 95. Toulouse –France
Proceedings de la conférence.

ORALES

V. Brien, P. Pigeat
Réalisation de films AlN nano-cristallisés par PVD magnétron
Colloque Francophone **IEACM-II**, Nancy, **22-24 Novembre 2005**

V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, F. Machizaud
"Croissance d'un film quasicristallin texturé TiZrNi"
IFR Matériaux, Nancy, Journée scientifique "La diffraction des rayons X, un outil moderne pour la caractérisation des matériaux", 5 décembre **2002**

V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, F. Machizaud
"Croissance d'un film quasicristallin texturé"
GDR IS3 "Interfaces et Surfaces Sensibles à la Structure", Batz sur mer, **22-24 mai 2002**

B. Décamps, V. Brien, J.M. Pénisson, A.J. Morton, M. Condat
"Rôle des Interfaces dans les Mécanismes Élémentaires de Déformation des Superalliages Base Nickel"
Congrès Francophone national : 38ème colloque de Métallurgie de l'INSTN
"Les Intermétalliques : des Superalliages aux Quasicristaux", Orsay, 20-22 juin **1995**.

POSTERS

V.Brien, H. Rinnert, P. Pigeat

Films AlN / Si préparés par pulvérisation R.F. magnétron: Morphologies et photoluminescence lors de "dopage"

Journées nationales du Photovoltaïque 2011, 13-16 Décembre 2011, Dourdan

J. Legrand, V. Brien, H. Rinnert, P. Pigeat

„Influence de la polarisation du substrat sur les morphologies des films AlN:Er déposés par pulvérisation cathodique”

Journée de **séminaires de l'école doctorale EMMA**, Faculté des Sciences de Nancy, 9 Juin 2011

S.S. Hussain, V. Brien, H. Rinnert, P. Pigeat

Influence de la polarisation du substrat sur la photoluminescence de films d'AlN:Er préparés par PVD magnétron r.f.

Journée Surfaces Interfaces, Nancy, 27-28 Janvier 2009

S.S. Hussain, V. Brien, H. Rinnert, P. Miska, P. Pigeat

Influence de la polarisation du substrat sur la photoluminescence de films d'AlN:Er préparés par PVD magnétron rf

Xe Congrès de la Division Plasmas de la SFP, Paris 19-21 Mai 2008

V. Brien, H. Rinnert, P. Miska, P. Pigeat

Influence du vieillissement et du recuit sur la photoluminescence de films d'AlN:Er préparés par PVD magnétron rf

Xe Congrès de la Division Plasmas de la SFP, Paris 19-21 Mai 2008

V. Brien, J. Ghanbaja, P. Miska, H. Rinnert, P. Pigeat

Assessment of Erbium Cliff Lorimer coefficients for EDSX measures in AlN:Er thin films prepared by r. f. magnetron sputtering

Fete de la Science, Faculté des Sciences de Nancy, Université de Nancy, 5-14 Octobre 2007

P. Kouakou, V. Brien, M. Belmahi, D. Duday, H. N. Migeon, J. Bougdira

“Synthèse de films de nitrure de carbone par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde”

Journée de séminaires de l'école doctorale EMMA, Faculté des Sciences de Nancy, 11 Mai 2006

P. Renard, T. Easwarakhanthan, J. Ghambaja, V. Brien, D. Geneve, P. Pigeat

Electrical and optical properties of nanocrystallized nitride thin film

Journées Science des Surfaces de l'institut Jean Lamour, Nancy, 25-26 Janvier 2006

P. Kouakou, T. Lamara, V. Brien, M. Belmahi, R. Hugon, D. Duday, H. N. Migeon, M. Remy, J. Bougdira

Caractérisation de décharges plasma micro-onde N₂/CH₄ par spectroscopie optique d'émission en vue de la synthèse de films de nitrure de carbone

Journées Science des Surfaces de l'institut Jean Lamour, Nancy, 25-26 Janvier 2006

V. Brien, P. Pigeat

Maîtrise de la nanocrystallisation de dépôts AlN élaborés par PVD magnétron RF

Journées Science des Surfaces de l'institut Jean Lamour, Nancy, 25-26 Janvier 2006

P. Kouakou, T. Lamara, V. Brien, M. Belmahi, R. Hugon, D. Duday, H.N. Migeon, M. Rémy, J. Bougdira

Caractérisation de décharges plasma micro-onde N₂/CH₄ par spectroscopie optique d'émission en vue de la synthèse de films de nitrure de carbone.

Colloque Francophone **IEACM-II**, Nancy, 22-24 Nov. 2005

P. Renard, V. Brien, T. Easwarakhanthan, P. Pigeat.

Electrical properties of nano crystallized Aluminum Nitride thin films.

Colloque Francophone **IEACM-II**, Nancy, 22-24 Novembre 2005

V. Brien, P. Pigeat

Réalisation de films AlN nano-cristallisés par PVD magnétron

Colloque Francophone **IEACM-II**, Nancy, 22-24 Novembre 2005

V. Brien, P. Pigeat

Nanomatériaux piézoélectriques

1ères journées du Pôle de Compétences en Nanosciences Grand Est, Nancy, 8-9 Février 2005

V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, J. Ghanbaja and F. Machizaud

“Elaboration de films quasicristallins sur divers substrats à grains nano-dimensionnés de haute qualité structurale : comment contrôler la morphologie”

IEACM-I, Nancy, 18-20 Novembre 2003

V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker, J. Ghanbaja and F. Machizaud

“Utilisation d’un plasma du type “ablation laser” pour l’élaboration de films quasicristallins à grains nano-dimensionnés de haute qualité structurale”

2^{ème} Journées du réseau Plasmas froids, Bonascre, 12-15 Octobre 2003

Séminaires, workshops Internationaux

V. Brien

"Nickel based superalloys and mechanical behaviour: 1/ Microstructural behaviour in tension compression and fatigue 2/ Creep modelling" à "University of Science and Technology of Dalian-Chine" le 10/06/1998 et Université de Pékin-Chine le 11/06/1998

V. Brien

"Low Cycle Fatigue of a Nickel Based Superalloy at High Temperature, Modelisation of the Behaviour" à "Institution of Engineer " Jamshedpur – Inde, le 14/02/1997

V. Brien

"Low Cycle Fatigue of a Nickel Based Superalloy at High Temperature, Modelisation of the Behaviour" à "Institut für werkstoffwissenschaften" dirigé par Pr Mughrabi H. à l'Université d'Erlangen-Nürnberg, Allemagne, 27 Mars 1995

Séminaires, workshops Nationaux

V. Brien, P. Pigeat

L'oxygène, paramètre critique pour contrôler la nanostructuration de films d'AlN préparés par pulvérisation magnétron r.f.

Journée Scientifique STAN, Projet fédérateur du futur institut Jean Lamour
3 Avril 2008

S.S. Hussain, V. Brien, H. Rinnert, P. Miska, P. Pigeat

Influence de la polarisation du substrat sur la photoluminescence de films d'AlN:Er préparés par PVD magnétron rf

Journée Scientifique STAN, Projet fédérateur du futur institut Jean Lamour
3 Avril 2008

V. BRIEN

Nanostructuration de l'AlN dans le but de comprendre l'effet de la nanostructuration sur les propriétés électro-optiques. Contrôle de la nano-structure : importance du rôle de l'oxygène

LPMIA, Janvier 2007

V. BRIEN

"Elaboration et caractérisation structurale de films intermétalliques aperiodiques obtenus par condensation de plasmas ou phases vapeur"

LPMIA, 15 Mai 2003

V. BRIEN

"Influence of B% on nature, morphology and their in-between structural relationship structures of phases present in sintered $Al_{62.5-x}Cu_{25.3}Fe_{12.2}B_x$ alloys ($x=0, 3, 5$)"

LSG2M, 16 décembre 2002

V. BRIEN

"Aspects structuraux et morphologiques obtenus par une étude complémentaire MET/diffraction des rayons X de films minces Ti-Zr-Ni et Co-Zr-Gd"

IMN, Nantes, 22 septembre 2002

V. BRIEN

"Microscopies Electroniques: généralités et bases sur les techniques d'imagerie et d'analyses"

Séminaire cim-mu, CIM Ecole des Mines Nancy le 18/02/1999

V. BRIEN

"Mécanismes de déformation des superalliages base nickel à haute température sous traction, compression ou fatigue"

LSG2M, Janvier 1997

LTPCM (Grenoble, February 96)

LCS (Nancy, January 95)

V. BRIEN

"Fatigue de l'AMI à haute température : carte des microstructures obtenue par MET"

Réunion du CPR Superalliages Déc. 1994

Réseau francilien de la Microscopie électronique en transmission, Déc. 1994

LEM et LMS (Laboratoires de la thèse) Déc 1994

V. BRIEN

"Déformation en fatigue oligocyclique à haute température de l'AMI "

Réunion du CPR Superalliages 1993

Réseau francilien de la Microscopie électronique en transmission, Nov 1993

LEM (Laboratoire de la thèse) 1993

V. BRIEN

"Fatigue des superalliages base nickel : état des lieux"

Réunion du CPR Superalliages 1992

LMS (Laboratoire de la thèse) 1992

Distinctions

Lauréate du prix de la **Micrograph competition 1997** organisée par le Department of Materials de l'Imperial College à Londres.

Livres et ouvrages

2006 : Contribution au chapitre "Quasicrystalline thin films" écrit par le Dr P. Willmott dans le livre " Pulsed laser deposition of thin films : Applications-Led Growth of Functional Materials " édité par D. B. Chrisey and R. W. Eason, Editeur Wiley, ISBN: 0-471-44709-9

9. 5 publications les plus significatives

P30. Pas encore citée

H. Rinnert, S. S. Hussain, V. Brien, and P. Pigeat

Photoluminescence properties of Er-doped AlN films prepared by magnetron sputtering

Journal of Luminescence, 132, 9, 2367-2370 (2012)

P26. Citée 16 fois selon Web of Knowledge de Thomson Reuters.

V. Brien, P. Pigeat

Correlation between the oxygen content and the morphology of AlN films grown by r.f. magnetron sputtering

Journal of crystal growth, 310, 16, (2008), 3890-3895

P23 . Citée 9 fois selon Web of Knowledge de Thomson Reuters.

V. Brien, P. Miska, B. Bolle, P. Pigeat

Columnar growth of AlN films prepared by r.f. magnetron sputtering: role of the {103} planes

Journal of crystal growth, Vol 307/1 pp 245-252, (2007)

P. 20 Citée 23 fois selon Web of Knowledge de Thomson Reuters.

V. Brien, P. Pigeat

Microstructures diagram of magnetron sputtered AlN deposits: amorphous and nanostructured films

Journal of crystal growth, 299, 189-194 (2007)

P11. Citée 10 fois selon Web of Knowledge de Thomson Reuters.

V. Brien, A. Dauscher, P. Weisbecker J. Ghanbaja and F. Machizaud

Growth of a textured quasicrystalline phase in Ti-Ni-Zr films elaborated by pulsed laser deposition

Applied Physics A. 76 187-195 (2003)

CHAPITRE B : PRESENTATION DES RESULTATS DE RECHERCHE DEPUIS LE DOCTORAT

Partie B1. Préambule, MET et DRX intérêt de la complémentarité

Ayant depuis mon doctorat réalisé deux mutations thématiques (correspondant à mon recrutement au CNRS en décembre 1997, puis à mon changement de laboratoire du LSG2M vers le LPMIA en janvier 2004), je n'ai pas cherché à fabriquer de lien artificiel entre les sujets lors de leurs présentations. En guise d'introduction, cependant, je vais essayer de mettre en lumière les points communs et les diverses évolutions, tant d'un aspect méthodologique que du point de vue des techniques expérimentales mises en œuvre.

Avant mon entrée au CNRS, lors d'un stage post-doctoral à l'Imperial College, j'ai eu la chance de m'intéresser à des aspects de modélisation-simulation de comportement du matériau. Ces travaux m'ont donné l'occasion de me rendre compte que la « philosophie » de la « physique expérimentale » que j'avais un peu appréhendée lors d'un DEA à Harwell (Royaume Uni) et en thèse de doctorat à Orsay me manquait terriblement. Et grâce à cette liberté que l'on trouve dans les laboratoires anglo-saxons, et surtout grâce à la confiance de feu Pr McLean responsable du *Materials Department* de *Royal School of Mines*, j'ai réussi à infléchir le sujet de recherche vers des aspects plus expérimentaux qui m'ont donné plus de satisfaction et m'ont permis de m'exercer pour la première fois à l'encadrement.

Depuis mon entrée au CNRS, les thématiques sur lesquelles je travaille ont un caractère fortement expérimental. Elles relèvent de façon similaire d'une méthodologie typique de science des matériaux : Elaboration/Synthèse du matériau - Caractérisations (morphologiques, structurales ou chimiques). Ces boucles (Elaboration/Caractérisation) ont *in fine* pour but d'établir des corrélations entre la nature du matériau (sa morphologie, sa stœchiométrie) et ses propriétés physiques.

Lors de la première thématique qui traite des quasicristaux et intermétalliques aperiodiques, les modes d'élaboration concernaient aussi bien des massifs que des couches minces (fabrication de lingôts par sole froide, élaboration de films minces par évaporation ou ablation laser en collaboration...) avec maîtrise progressive des différentes techniques. Lors de la seconde thématique (traitant du nitrure d'aluminium), je me suis concentrée sur une seule méthode de dépôt de couches minces, très répandue dans l'industrie et pouvant déposer quasi tous les matériaux (en particulier les isolants) : la pulvérisation magnétron en mode radio fréquence. Je m'attarderai d'ailleurs particulièrement sur ce sujet dans le mémoire afin de présenter le principe de cette technique et son évolution.

Pour ce qui est de la caractérisation des massifs ou films élaborés lors de ces travaux, on remarquera que les deux thématiques mettent en œuvre des méthodes de caractérisation des matériaux globalement communes.

Les avancements scientifiques nécessitent en général l'utilisation d'une combinaison de plus en plus élaborée d'outils expérimentaux. Cela est aussi vrai en science des matériaux : la plupart des développements les plus fructueux incluent de nouvelles voies de synthèse pour construire des structures originales avec la perspective d'améliorer les propriétés existantes et d'ouvrir de nouveaux champs d'applications. Aussi, ne « maîtrisant » avant mon entrée au CNRS que la technique de Microscopie Electronique en Transmission (MET) dédiée à l'étude des défauts linéaires (technique du Weak Beam pour les dislocations), j'ai cherché à me former le plus possible sur d'autres méthodes de caractérisation afin de pouvoir proposer une approche plus complète du matériau, certains sujets ne se suffisant en effet pas d'une caractérisation microstructurale extrêmement fine mais néanmoins lourde d'un point de vue de la préparation des échantillons. J'ai ainsi complété, soit par formation locale soit en suivant des écoles de la formation permanente du CNRS (Hercules 1999, Nanoanalysis Cargese 2000) ma connaissance et maîtrise de techniques d'investigation complémentaires à la microscopie électronique. Ces méthodes d'imagerie, de diffraction ou spectroscopiques dérivent quasi toutes cependant des interactions matière et (rayons X ou électrons) : il s'agit de diffraction des rayons X (DRX) (Theta - 2 Theta, Rasants, 4 cercles, méthode de Laue ...), microscopie électronique à balayage (MEB), Electron Back Scattering Diffraction (EBSD), Sonde de Castaing, EDXS (Spectroscopie d'analyses dispersive en Energie). Je me suis efforcée quand cela était possible, au fil des ses années de me former à ces techniques et de les pratiquer, et surtout de saisir les différentes limites et potentialités de ces techniques afin de pouvoir exploiter au mieux lors des besoins leur complémentarité.

Un des atouts majeurs d'une bonne corrélation de type [structure ou procédé de synthèse] – [propriétés de films minces ou matériaux massifs] réside en une caractérisation cristallographique, morphologique et chimique des plus précises et complètes. Ces caractérisations complémentaires et *ad hoc* en fonction de l'étude représentent une tâche majeure car c'est la seule façon de proposer une qualité d'interprétation des propriétés mesurées et c'est le passage obligé pour le contrôle et la reproductibilité de la synthèse d'un matériau.

Pour satisfaire ce but, on peut étudier le matériau à diverses échelles (de l'atome à l'échelle macroscopique). Dans notre cas, une caractérisation morphologique par MET donne rapidement (si le matériau peut être échantillonné par microclivage) en imagerie le mode de croissance d'un film (colonnaire, nanogranulaire, amorphe...), sa texturation éventuelle ; sa caractérisation chimique par EDSX permettant en parallèle de vérifier la pureté du dépôt ou

sa contamination. On vérifie aussi par diffraction dans le plan focal, la présence de phases supplémentaires... Leur identification étant naturellement alors le cas échéant, beaucoup plus aisée par diffraction des rayons X si les volumes sont suffisants (d'une part car les rayons X offrent une précision du 2^{ème} ordre sur les positions dans l'espace de Fourier alors qu'on atteint un piètre 5% avec la MET conventionnelle, d'autre part car les intensités des rayons X sont enregistrables et exploitables alors que ceux des électrons diffractés en MET conventionnelle ne le sont pas). De la même manière, si une caractérisation de texture est nécessaire la diffractométrie 4 cercles est la technique appropriée pour la mesurer et la décrire. Les deux approches : électroniques et diffraction des rayons X sont tout à fait complémentaires. Les X permettent une étude à l'échelle macroscopique ; une identification des phases, une mesure statistique des phases en présence (dosage), ils permettent de mesurer précisément les paramètres de maille (premier et second ordre) et donc des éventuelles inflations ou dérives causées par insertion ou substitution d'un élément dans une phase, ou d'étudier des champs de contraintes... Ils permettent aussi la caractérisation complète d'une texture, autorisant aussi pour le coup les détectations de matériaux texturés afin de retrouver l'équivalent de diagrammes de poudres pour étudier soit la présence de nouvelles phases, soit les évolutions de paramètres de maille dans le cas d'une incorporation d'un atome supplémentaire par exemple. Par la mesure des intensités, les X permettent par ailleurs de remonter à la décoration atomique. Bien sûr, les X ne permettent pas de différencier un matériau amorphe d'un nanogranulaire, et la MET est alors indispensable pour cela, de même que pour obtenir la morphologie et la taille des grains. La corrélation directe entre espace direct et de Fourier (image – diffraction) de la microscopie électronique donnera dans le cas de plusieurs phases des informations que seule la MET peut fournir. Si les phases sont d'une taille plus conséquente, la corrélation MEB-EBSD sur des échantillons polis permettra de conclure : on présentera d'ailleurs une étude sur AlCuFe-AlCuFeB qui a pu remonter aux relations d'orientations entre phases en présence. Les vues transverses par MET des films élaborés permettent par ailleurs de détecter en un coup d'œil les éventuels soucis des protocoles de dépôt (rupture de l'épitaxie) et permettent surtout d'étudier les modes de croissance.

Au fur et à mesure des travaux, nous avons fait appel au cas par cas, en complément à d'autres caractérisations du matériau et les avons réalisés grâce à des collaborations ou à l'utilisation des services communs : AFM, Spectrométrie Auger, SIMS/SNMS, FTIR, RAMAN...

Ces dernières années (2004-2014 *) mon activité principale s'articule autour du dépôt de films minces d'AlN ou AlNX déposés par pulvérisation magnétron r.f. en insistant sur le procédé de synthèse et la mise en évidence de leurs propriétés physiques. C'est le travail que j'ai choisi de présenter de manière plus approfondie (chapitre B4) d'autant plus que c'est sur cette base que je compte ancrer mes axes de recherches futurs. Les travaux se déclinent selon deux approches dont voici la méthodologie.

La première relève du génie des procédés relatif à la technique d'élaboration (la pulvérisation magnétron). Nous élaborons, puis contrôlons les films élaborés soit *in situ* : par réflectométrie soit post dépôt par différentes techniques de caractérisation. Celles-ci nous permettent de connaître l'épaisseur, la morphologie cristalline, la nature des phases déposées et la composition chimique des films déposés. Selon les besoins des différents volets de l'étude, nous utilisons MET, MEB, AFM, DRX, EDSX, spectrométrie Auger, microsonde de Castaing, RBS, SIMS/SNMS (services communs de l'IJL, de l'Université Nancy I ou en collaboration). Les caractérisations que nous faisons en routine sont celles que je maîtrise le mieux : pour la morphologie et cristallographie : MET et diffraction des rayons X, pour la composition chimique : EDSX. L'élaboration des films peut être complétée par des traitements thermiques sous différentes atmosphères. Nous obtenons ainsi des films de nature différente, bruts de dépôt ou traités thermiquement.

La seconde approche consiste à travailler sur les caractérisations physiques des films déposés. Nous essayons de décrire ou de contribuer à la compréhension de l'évolution de certaines propriétés physiques (ici optiques, et plus particulièrement de photoluminescence) en corrélation avec la nature de ces films (études de type "structure-propriétés"). Un second but *in fine* est de démontrer des exploitations potentielles en termes d'application industrielle des matériaux dont on a observé et décrit les propriétés.

Comme annoncé plus haut, je présente ici séparément et suivant une chronologie tout à fait linéaire, les travaux réalisés précédemment : le chapitre B2 abordera succinctement les résultats sur les superalliages antérieurs à mon recrutement au CNRS (période 1995-1997), le chapitre B3 exposera les résultats obtenus sur les quasicristaux ou intermétalliques aperiodiques (période 1998-2003). Les parties B4 présentera les travaux auxquels je me consacre depuis 2004, sur le nitrure d'aluminium seul dans un premier temps puis sur son dopage par une terre rare.

*Deux congés maternité (arrêts maladie) : 10 mois en 2010 et 10 mois en 2013

Partie B2. 1995-1997 : Superalliages base Nickel et modélisation du comportement mécanique

<u>Période :</u>	1995-1997 (recrutement CR2 au CNRS en déc 1997)
<u>Intervenants :</u>	V. Brien, Dr M. Ardakani, Dr H. Basoalto
<u>Collaborations :</u>	R. Gosh (National Metallurgy Laboratory, Jamshedpur, Inde)
<u>Encadrement :</u>	Post-Doc H. Basoalto
<u>Production :</u>	1 publication de rang A (P 4) 1 acte de colloque sans comité de lecture et un oral au même symposium international (Danemark) 2 séminaires internationaux, 1 séminaire national, Lauréate du concours <i>Micrograph Competition 1997</i> de l'Imperial College.
<u>Financements :</u>	1/ Contrat EPSRC (Engineering and Physical Sciences Research Council), Great Britain government 2/ Bourse Marie Curie, Training and Mobility Research, CEE

Après mon doctorat, j'ai passé quelques années à l'Imperial College à Londres où j'ai travaillé sur les superalliages des compagnies *Rolls-Royce* et *Cannon Muskegon Corporation* SRR99 et CMSX4. Il s'agissait à l'époque de modéliser le comportement en fluage de ces alliages. Après une étude par microscopie électronique en transmission et une bibliographie complète afin d'identifier les modes de déformations (à savoir directions de glissement : ie. vecteurs de Bürgers et plans de déformation) de ces alliages « monocristallins », le modèle se proposait de prédire : 1/ les changements de forme anisotropiques des éprouvettes après fluage (solicitation mécanique caractérisée par une contrainte constante à température donnée) suite à des sollicitations selon différents axes cristallographiques, et 2/ de prédire les différentes contributions des modes de déformations selon la configuration géométrique (orientation de l'éprouvette), 3/ d'expliquer les rotations de mailles et donc modification de l'axe cristallographique de sollicitation mécanique et 4/ d'aider à l'interprétation des courbes de déformation. Les essais de fluage étaient réalisés aux laboratoires respectifs de Recherche et Développement des entreprises et nous travaillions sur le modèle, la validation expérimentale et la proposition des divers mécanismes de déformation.

Engagée au départ pour rédiger l'algorithme et coder les programmes, je me suis vite rendue à l'évidence de la nécessité d'embaucher une personne connaissant déjà le système d'exploitation sous lequel les codes tournaient (UNIX, SOLARIS II) et le langage C, afin de pouvoir me consacrer à la validation expérimentale des modèles, confirmant ainsi une sensibilité scientifique plus expérimentale qu'informatique. Cette validation a consisté à mesurer tout simplement les largeurs des éprouvettes par projection de leur ombre sur un plan, la forme étant obtenue en tournant l'éprouvette autour de son axe de symétrie grâce à son installation sur une tête goniométrique.

J'ai eu la chance d'obtenir alors une bourse Marie Curie après soumission de mon dossier auprès de la communauté européenne et ainsi pu dégager ma bourse du gouvernement britannique pour un autre stagiaire post-doctoral chilien avec qui nous avons travaillé en collaboration pendant le temps que nous avons passé ensemble. J'ai ainsi confié à H. Basoalto, l'algorithme à améliorer et sa traduction en langage C.

Malheureusement, notre travail n'a pas eu le temps de porter tous ses fruits, et seule une publication est issue de ce séjour. Ce séjour m'avait cependant donné l'occasion de travailler avec un collaborateur historique de l'équipe de recherche dans laquelle j'avais été accueillie à *Royal School of Mines* au département des matériaux : le Dr Robin Gosh du laboratoire NML à Jamshedpur en Inde, et de faire un séjour dans son laboratoire (un mois en 1997). Il nous avait été d'une aide très précieuse pour reconstituer l'évolution des différents algorithmes existant ainsi que pour les faire évoluer.

Partie B3. 1998-2003 : Synthèse et caractérisations de quasicristaux ou intermétalliques aperiodiques

<u>Période :</u>	1998-2003 (recrutement CR2 au CNRS en déc 1997)
<u>Intervenants :</u>	V. Brien, Pr F.Machizaud, Dr J.M. Dubois Post-docs : Dr C. Hewszwinski, Dr J. Wu Doctorants : V. Demange, G. Bonhomme
<u>Collaborations :</u>	Anne Dauscher LPM Nancy (Ablation LASER) A. Percheron, F. Cuevas LCMTR Vitry sur Seine (Stockage d'hydrogène), Beijing Laboratory for Electron Microscopy, Pékin, Chine Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, (R.P. Chine)
<u>Encadrement :</u>	- 2 Post-docs sur 1 an : Dr C. Hewszwinski (à 40%), Dr J. Wu (100%) - 2 codirections de doctorants sur 1 an : V. Demange, G. Bonhomme - En stage de 4 ou 6 mois (à 100%) : 1 étudiant BAC + 5 (Ecole de Mines de Nancy), 1 étudiant BAC+4 (Maîtrise INPL) et 2 étudiants BAC+2 (BTS) - Sur projets (à 100%) : 3 étudiants BAC+4 et 9 étudiants BAC+3 (Ecole des Mines)
<u>Production :</u>	11 publications de rang A (P5-P7, P10, P11, P13-P17, P19) 2 actes de colloque à comité de lecture (ou proceedings) A_CL 4 et 6. 1 conférence invitée à un congrès national 5 communications orales à un congrès international 5 communications par posters à un congrès international 2 communications orales à un congrès national 2 communications par posters à un congrès national 4 séminaires nationaux 1 contribution au chapitre d'un livre.

a/ Introduction

Embauchée alors au CNRS en décembre 1997, j'ai été accueillie dans l'équipe Quasicristaux dirigée par Jean-Marie Dubois au laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux Métalliques sur le site de l'école des Mines de Nancy. J'y ai alors étudié : l'élaboration et/ou la caractérisation d'intermétalliques aperiodiques : certains matériaux étaient quasicristallins, d'autres approximants ou amorphes, et se présentaient sous forme de films ou de massifs.

Découverts en 1982, les quasicristaux ont reçu, du fait de la révolution cristallographique qu'ils portaient en eux, un accueil mitigé et très polémique de la communauté scientifique. Leur structure particulière a révolutionné la conception que les physiciens du solide se faisaient de la notion même de cristal. Ces matériaux ont dû mériter leur place aujourd'hui incontestée de classe de matériaux à part entière et sont devenus des matériaux comme les autres.

La place qu'ils occupent aujourd'hui avec leurs composants dérivés (approximants) reste cependant unique et est intimement liée autant à la combinaison extraordinaire de leurs propriétés physiques qu'à leur structure cristallographique particulière.

Je présente les différents aspects des travaux menés sur cette période selon deux volets.

Corrélations Elaboration / Structures-microstructures :

Il s'agit ici d'exploiter des corrélations de type "paramètres d'élaboration" et "structures et/ou microstructures" afin de contrôler la qualité de la synthèse d'échantillons dont les propriétés spécifiques sont intéressantes, soit d'un point de vue académique pour leur caractérisation physique ou de leur application industrielle potentielle. Une grosse partie du travail concerne surtout les quasicristaux et leurs structures proches. Certains systèmes ont ainsi pu être élaborés avec des nouvelles possibilités de mise en forme (films de quasicristaux ou approximants par ablation laser ou par évaporation : TiNiZr et AlCrFeMo : chapitre B, Partie 3 en b1 et b2). De nouvelles phases quasicristallines ou approximantes et l'exploration de la substitution de phases ternaires par de nouveaux éléments prometteurs en termes d'amélioration de propriétés a aussi pu être étudiée: AlCrFe, AlCuFe et B, AlCrFe et Mo (chapitre B, Partie 3 en b2, b3 et c3)

Corrélations Structures-microstructures / Propriétés :

Un certain nombre de comportements physiques remarquables ont pu être expliqués grâce à des études microstructurales alors engagées pour comprendre les phénomènes. Ainsi, la variation structurale (de quasicristalline, approximante à amorphe) d'alliages, indépendamment de leur composants a été montrée comme ayant une influence très nette sur la réponse en réflectivité spéculaire dans le domaine de l'ultraviolet. Cette réponse est extrêmement sensible à des modifications légères de la qualité des échantillons. De même, des propriétés

magnétiques spécifiques remarquées par des collaborateurs du laboratoire Louis Néel (Grenoble) ont pu justifiées en termes de différences entre les distributions géométriques de paires de ces films amorphes. Enfin, la transition fragile-ductile de l'AlCuFe observée sous test multi-pass tribologique a pu être expliqué à cause de transformations de phases (Chapitre B, partie 3 en c).

b/ Elaboration / structures, microstructures

b1. Films quasicristallins TiNiZr préparés par ablation laser en vue de stockage d'hydrogène

<u>Période :</u>	1998-2003
<u>Intervenants :</u>	V. Brien, Pr F.Machizaud, J.M. Dubois
<u>Collaborations :</u>	Anne Dauscher LPM (Ablation LASER) A. Percheron, F. Cuevas LCMTR UPR 209 (Stockage d'hydrogène)
<u>Stagiaires :</u>	F. Donot (Ecole d'ingénieur des mines de Nancy, BAC + 5), S. Kenzari (Maîtrise MST)
<u>Publications :</u>	5 publications de rang A (P19, P16, P 14, P13 et P11) 2 actes de colloque à comité de lecture (ou proceedings) (A_CL 4 et 6) 1 communication orale à un congrès international 2 posters à un congrès international 2 communications orales à un congrès national 2 posters à un congrès national 1 séminaire national 1 contribution au chapitre d'un livre.

Le système TiNiZr présente dans son diagramme de phases une phase quasicristalline et des phases approximantes. Les études sur leur structure ont été abordées par l'équipe américaine qui, la première, a découvert cette phase et a prouvé leurs capacités importantes à stocker l'hydrogène. Les taux de stockage atteints par voie gazeuse sous pression s'élèvent à un rapport H/M (Nombre d'atomes d'hydrogène sur le nombre d'atomes de métal) de 1.7 [Références ^{1 2 3}].

Cette énorme valeur permet d'envisager ce matériau pour des applications énergétiques en tant que matériaux d'électrodes pour accumulateurs. Pour bien stocker de l'hydrogène il faut un matériau caractérisé par un grand rapport surface/volume comme c'est le cas pour les matériaux se présentant sous forme de films minces. Nous avons donc testé l'ablation LASER et l'évaporation thermique pour étudier la faisabilité de films de TiNiZr.

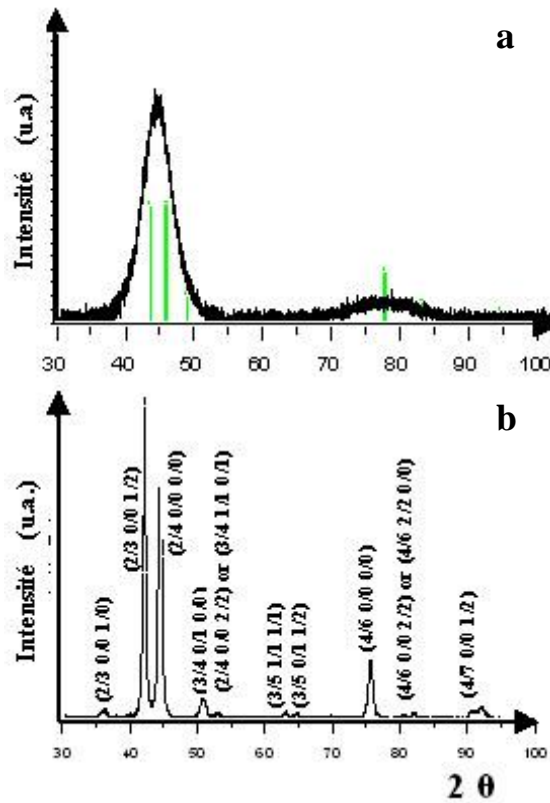
Le substrat initial choisi pour tester l'élaboration de cette phase a été le saphir pour des raisons d'inertie chimique et de bonne qualité de surface. Nos efforts ont été couronnés de succès grâce à l'ablation LASER. La combinaison de la flexibilité technique du dispositif d'ablation laser supérieur à celui de l'évaporation thermique et d'une reproductibilité excellente des résultats obtenus par cette technique en est la raison principale.

Nous avons obtenu les conditions expérimentales de dépôt grâce à des boucles "élaboration – caractérisation". (**P11. Brien et al, 2003**) Les caractérisations nécessaires à l'identification de la chimie, et de la structure des films ont été réalisées par respectivement SNMS, microsonde de Castaing, diffraction des rayons X rasants, diffractométrie X 4 cercles, MET.

Une étude combinant la diffraction des rayons X rasants et la MET sur des coupes transverses des films ont permis une analyse précise des microstructures des films quasicristallins élaborés et une caractérisation fine de la microstructure de croissance en fonction de la température de dépôt (**P13, Brien et al, 2003**). Les premières étapes de croissance adoptent systématiquement une morphologie nano-cristalline après une très fine couche initiale de structure amorphe. L'accroissement de la taille des cristallites avec l'épaisseur conditionne le passage à un second mode de croissance qui correspond à une croissance de type colonnaire (cf. figure ci-dessous).

Ce type de croissance nécessite une énergie disponible suffisante et se trouve donc facilitée par une température de substrat élevée. A basse température, aucun accroissement de la taille des cristallites n'est observé, il en résulte un film nano-quasicristallin homogène dans toute l'épaisseur avec une taille de cristaux d'autant plus fine que la température est basse (voir figure ci-dessous).

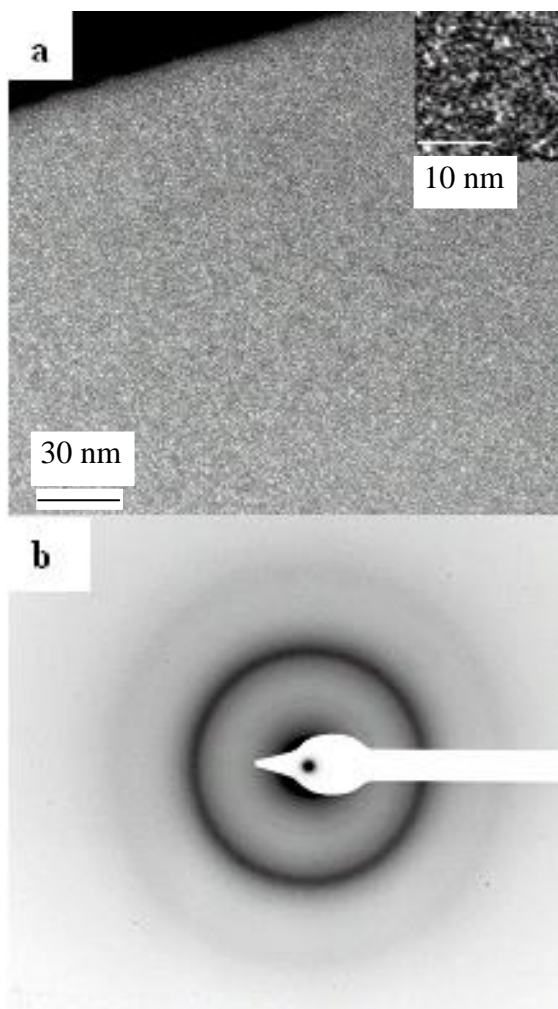
Pour des conditions de dépôt données, en jouant uniquement sur la température du substrat, nous avons donc pu obtenir deux types de films homogènes sur au moins 80 % de leur épaisseur (cf. figure ci-dessous). L'un est "nano-quasicristallin", l'autre constitué de colonnes quasicristallines texturées dont l'axe 5



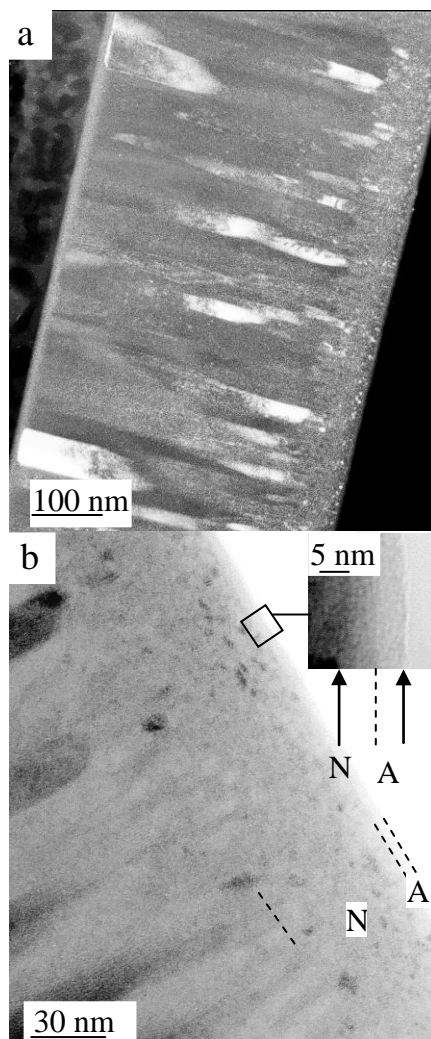
Diagrammes de diffraction X de films TiNiZr illustrant les 2 structures principales obtenues par ablation LASER. a: Structure nanocristalline ($\theta - 2\theta$), b: Film icosaédrique texturé à croissance colonnaire (diffractométrie 4 cercles, cumul de tous les clichés).

de la phase icosaédrique est perpendiculaire à la direction de croissance du film (cf. figure ci-dessous). La texture a été complètement caractérisée (Diffractométrie 4 cercles). Nous avons par ailleurs pu montrer que la taille critique des grains pour développer le mode de croissance colonnaire correspond à la taille des clusters de base du second niveau de hiérarchie du quasicristal TiNiZr.

La faisabilité d'élaboration de la phase quasicristalline par évaporation thermique a aussi été étudiée, cette technique présentant un avantage industriel technologique par rapport à l'ablation LASER du fait qu'elle permet des dépôts de surfaces plus importantes. Nous avons ainsi pu comparer les deux techniques de dépôt et conclure que l'obtention de la phase quasicristalline est plus aisée par ablation LASER (**P14, Brien et al, 2003**).



Micrographies MET montrant la nature nanocristalline du film déposé à basse température. a: Champs sombres réalisés sur l'anneau le plus intense. b: Diffraction



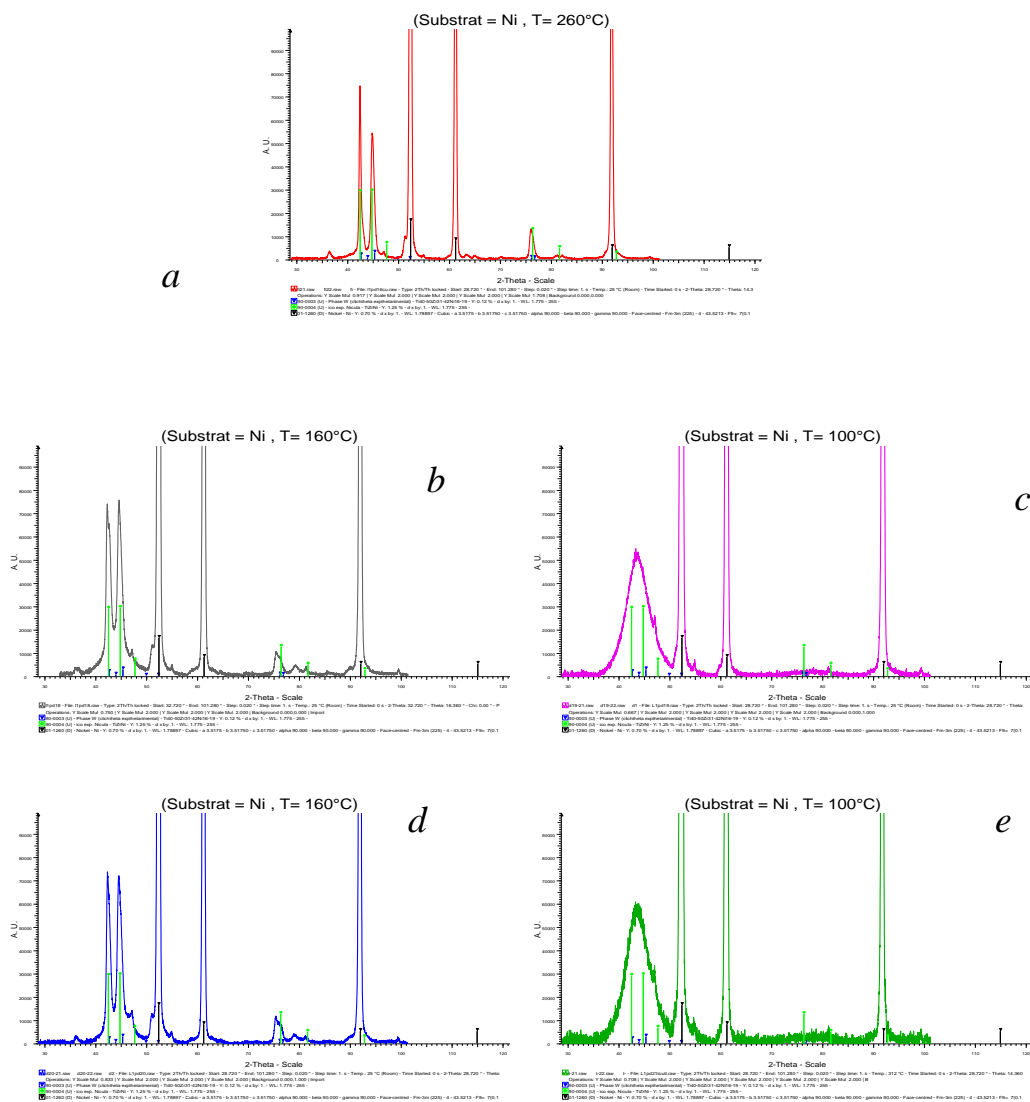
Micrographies MET montrant la morphologie transverse de croissance d'un film quasicristallin obtenu par ablation LASER. a/ Vue globale, champ sombre, b/ Détail des premières couches, champ clair. A= couche amorphe, N= couche nanocristalline.

La capacité au chargement électrochimique en hydrogène de films déposés avec succès sur des substrats conducteurs a été abordée. Nous avons fait le choix de substrats de nickel pour deux raisons : 1/ Le nickel est partie prenante du système et ne perturbera pas trop par rapport à un autre élément la germination en cas de phénomènes de diffusion lors du dépôt et 2/ il est bon marché et représente en cas d'application technologique postérieure un avantage économique. En déposant dans les mêmes conditions expérimentales que pour le saphir, et donc en ne modifiant que le substrat on montre que la phase quasicristalline se forme à quasiment 100%. L'énorme coefficient de dilatation thermique du substrat de nickel ($\approx 35\%$ de 262°C à 25°C) provoque un décollement du film. Ce décollement nous a amené à descendre la température de dépôt de telle manière à obtenir un film non dégradé contenant en majorité la phase quasicristalline. La température de 160°C a été retenue.

4 dépôts ont alors été obtenus avec succès afin de tester leur capacité au chargement à l'hydrogène. 2 dépôts composés en majorité de la phase quasicristalline ont été réalisés (un des deux a été recouvert d'un fin

dépôt de Palladium supplémentaire). 2 autres dépôts ont été réalisés avec succès présentant la structure “nano-quasicristalline” déjà obtenue sur les substrats de saphir, l’un avec du Pd l’autre sans. L’idée est de mesurer 1/ l’effet d’une couche de palladium sur le stockage (chargement, déchargement, cyclage) et 2/ l’effet de la taille de grains sur la capacité de stockage. Le figure suivante (b à e) représente les diffractomètres 4 cercles cumulés obtenus sur ces 4 films d’épaisseur visée d’environ un micron élaborés sur du nickel. Le cumul de tous les diffractogrammes permet de visualiser sur un même graphe tous les pics de la structure et de s’affranchir des effets de textures qui masqueraient une partie des pics.

Les deux types de microstructures (nanogranulaire équiaxe et colonnaire) ont donc été testées. Les mesures électrochimiques ne se sont malheureusement pas révélées très probantes, n’assurant pas l’absorption réversible d’hydrogène, même pour les films recouverts d’une couche supplémentaire de Pd. Cependant, l’excellente qualité et la bonne reproductibilité des films quasicristallins obtenus en on fait des échantillons de référence et ont donné lieu à d’autres caractérisations physiques telles que pouvoir thermoélectrique (**1 article de rang A : P16 : Boffoué et al 2004**) et réflectivité optique spéculaire (**1 article de rang A : P19 : Brien et al 2006**).



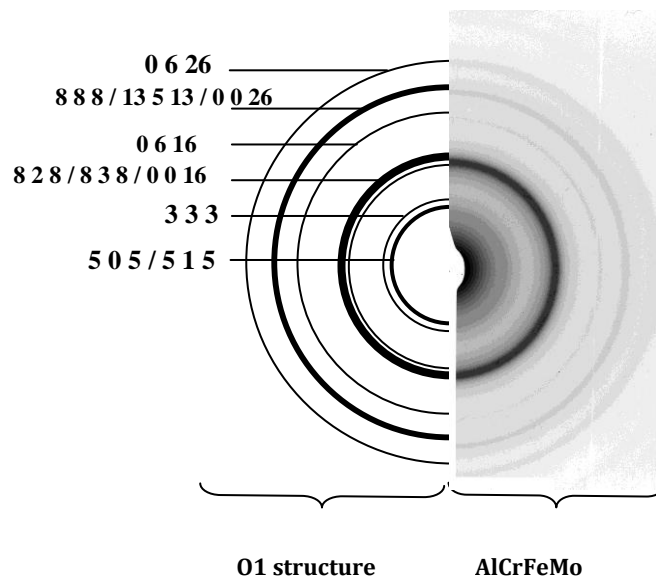
Sommes de tous les diffractogrammes obtenus par diffractométrie 4 cercles de films élaborés sur substrat de nickel, permettant de visualiser tous les pics de Bragg des structures présentes dans les films en s’affranchissant des effets de texture. a/ Dépôt réalisé à 260°C, quasicristal présent en majorité très nette, mais le film se décolle, b,d / Dépôts réalisés à 160°C, quasicristal présent en majorité c, e/ Dépôts réalisés à 100°C, nano-quasicristal présent en majorité. d/ et e/ sont les films sur lesquels on a déposé une couche supplémentaire très fine de Pd. Les 3 plus grands pics fins sont ceux du substrat de nickel.

b2. Films AlCrFe(Mo) à faible adhérence pour applications optiques préparés par évaporation thermique

<u>Période:</u>	2001-2003
<u>Intervenants :</u>	V. Brien, P. Weisbecker, J.M. Dubois , F. Machizaud
<u>Stagiaires :</u>	S. Collin (BTS - 4 mois), S. Kenzari (MST – 4 mois)
<u>Collaborations:</u>	LEMTA (G. Jeandel)
<u>Production :</u>	1 séminaire national

On s'était intéressé ici à l'élaboration de films minces quasicristallins et/ou approximants sur substrat de verre afin de conférer au vitrage revêtu une faible adhérence et des propriétés optiques particulières. Les dépôts doivent naturellement présenter une bonne résistance à la corrosion humide et à l'oxydation, nous avons orienté notre étude vers les quasicristaux: AlCrFe, AlNiCr et AlCrFeMo. Le choix s'est arrêté dans un premier temps sur AlCrFe puis sur AlCrFeMo. La gamme de composition sélectionnée devait correspondre à un domaine de composition où une phase quasicristalline pouvait être escomptée.

L'idée directrice ici était de tester la possibilité de substituer le Cr par du Mo. Un travail approfondi systématique de l'influence des différents paramètres expérimentaux a été réalisé. Le rôle de la température du substrat, de la distance source - substrat, et de la nature du confinement ont été précisés. Un système de chauffage complémentaire pour augmenter la gamme de température des substrats lors des dépôts a été installé. Nous avons ainsi pu montrer que la phase O1 connue pour apparaître dans le système AlCrCuFe [4 Dong et al. 1992], et apparaissant aussi pour AlCrFe présente une faible mais réelle solubilité pour le Mo (pas plus de quelques %). Les films approximants dont les tailles de grains variaient de 2 à 40 nm ont été testés en réflectivité optique spéculaire dans le domaine du visible et présentaient un comportement typique de celui des phases approximantes.

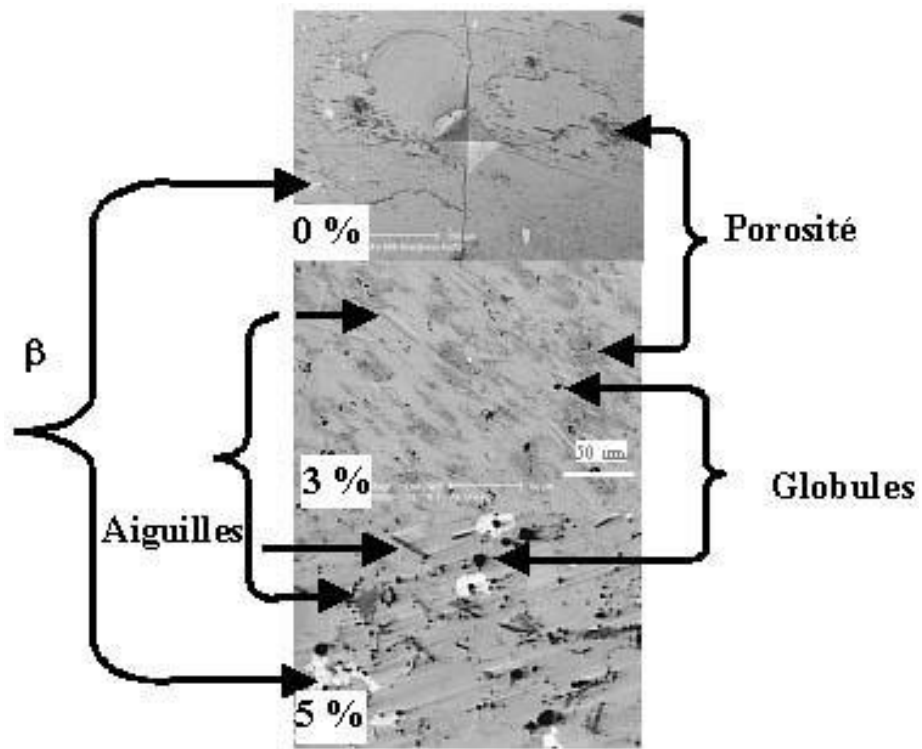


Cliché de diffraction MET montrant l'indexation de la phase approximante AlCrFeMo présentant une structure isomorphique à la phase O1 (AlCuFeCr)

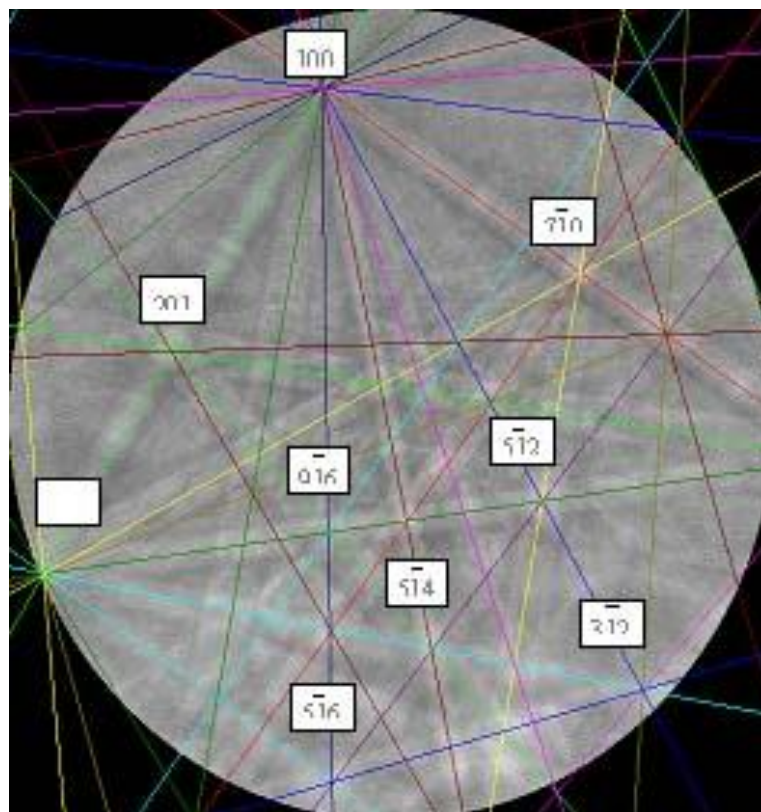
b3. Ajout de bore dans des alliages frittés de référence AlCuFe

<u>Période:</u>	2002-2003
<u>Intervenants :</u>	V. Brien, V. Khare, J.-M. Dubois
<u>Collaboration:</u>	F. Herbst (LSGS)
<u>Soutien :</u>	SMART QC Programme Européen
<u>Production :</u>	1 publication rang A (P 15) 1 séminaire national

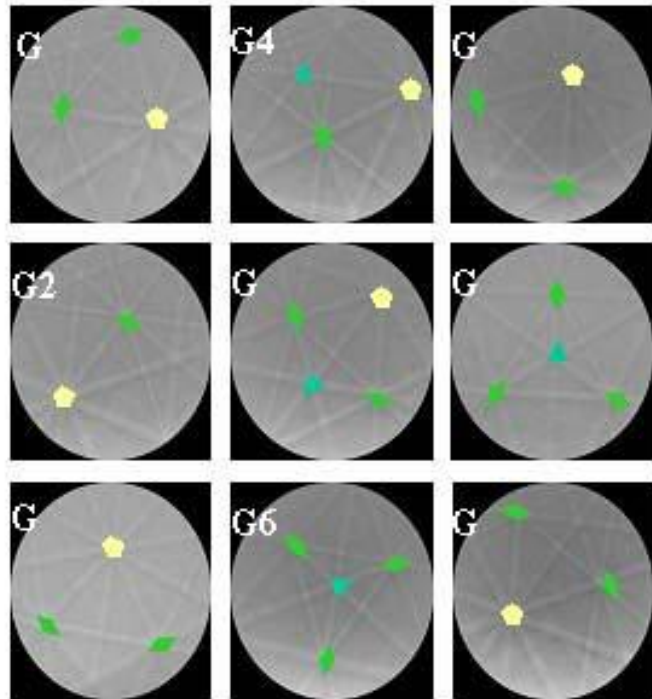
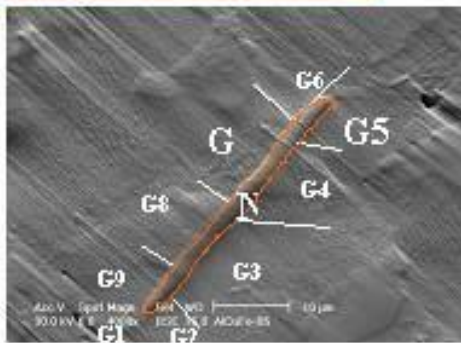
Bien que les quasicristaux puissent être déformés plastiquement à haute température, ils sont très fragiles à la température ambiante. Leur dureté est très grande et leur ténacité plutôt faible. Il semble cependant que certains travaux mentionnent que l'addition de bore au quasicristal icosaédrique Al-Cu-Fe altère cette fragilité: non seulement, la dureté augmente mais une amélioration sensible de la ténacité de dépôts quasicristallins réalisés " par plasma arc spraying " a pu être observée. Deux études se sont penchées sur ce fait et ont étudié l'influence de l'ajout de bore sur les microstructures par deux méthodes d'élaboration différentes (*plasma arc spraying*, et *melt spinning*). Il en ressort que les microstructures des échantillons sont extrêmement sensibles à la présence du bore même en petites quantités et au procédé d'élaboration lui-même. Forts de la capacité du laboratoire LSG2M à l'époque à élaborer des alliages frittés quasicristallins de référence, nous avons décidé de regarder dans quelle mesure les microstructures des alliages frittés AlCuFe sont modifiées par la présence de bore (afin de le corrélérer par la suite à des caractérisations mécaniques). 3 compositions AlCuFe_x ont été élaborées pour 3 valeurs de x (0, 3 et 5%). Les alliages massifs élaborés ont ensuite été structurellement et morphologiquement caractérisés. Les 3 alliages frittés élaborés sont pratiquement tous purs et quasicristallins (analyse par diffraction des rayons X). Des pollutions peuvent cependant être devinées pour 0 et 5 % par de la phase β. Des observations par MEB (voir figure page suivante) et identifications chimiques par sonde de Castaing ont permis de noter que quelque soit le % de bore, les alliages contiennent des globules de composition AlB₁₂ et des aiguilles Fe₂AlB₂ non détectables par diffraction des rayons X du fait de leur proportion volumique trop faible. La structure des aiguilles a pu être identifiée par EBSD, les bandes de Kikuchi des clichés obtenus n'étant indexables qu'en supposant le groupe orthorhombique base centrée Cmmm (voir figure). Les relations d'orientation privilégiées entre phases pouvant influencer sur les propriétés mécaniques, nous avons utilisé l'EBSD installée sur le PHILIPS XL30G FEG pour les identifier. Nous confirmons ainsi dans un premier temps que des clichés interprétables peuvent être obtenus sur les grains quasicristallins et avons pu montrer que les relations d'orientations entre les aiguilles et la matrice ou les grains β et la matrice sont toutes aléatoires (voir figure). Aucune information de ce type n'a cependant pu être obtenue pour les globules, ceux-ci présentant une taille réductoirement petite pour autoriser la formation d'un cliché. L'étude a permis de montrer qu'il n'est pas certain que le bore entre en substitution dans le système quasicristallin, confirmant ainsi les observations faites par d'autres auteurs sur des échantillons élaborés suivant d'autres procédés. En effet, 1/ aucun décalage de pics (modification du paramètre de maille) n'a pu être observé sur les clichés de rayons X en fonction de l'augmentation du % de bore, 2/ les analyses à la microsonde n'ont par ailleurs pu enregistrer aucun signal significatif permettant de signaler le bore, et 3/ les deux alliages de compositions nominales Al_{59,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}B₃ et Al_{62,5}Cu_{25,3}Fe_{12,2}B₅ contiennent des phases qui sont riches en bore.



Microstructures des alliages AlCuFe, AlCuFeB et phases en présence en fonction du % de Bore.



Cliché EBSD obtenu sur une aiguille Fe_2AlB_2 et indexée avec le groupe orthorhombique Cmmm



Clichés EBSD des grains icosaédriques

Haut gauche : Cliché EBSD de l'aiguille N indiquée sur l'image électronique en bas à gauche.

Droite : Clichés EBSD des grains icosaédriques entourant l'aiguille N. Les poles de symétrie 2, 3 ou 5 sont symbolisés.

c/ Structures, microstructures / propriétés physiques

c1. Films amorphes à propriétés magnétiques spécifiques : $\text{Co}_{95-x}\text{Zr}_5\text{RE}_x$

<u>Période</u> :	2001-2003
<u>Intervenants</u> :	F. Machizaud, V. Brien
<u>Collaborations</u> :	Laboratoire de Magnétisme Louis Néel Grenoble (G. Suran) Laboratoire de Magnétisme et d'Optique Versailles (H. Niedoba) Institut de Physique et Chimie des Matériaux Strasbourg (Y. Henry)
<u>Production</u> :	Une communication orale dans conférence internationale, 1 séminaire national

Cette étude nous a permis d'observer que, lorsqu'un champ magnétique était appliqué parallèlement au plan du substrat durant l'élaboration par pulvérisation, le type d'anisotropie uniaxiale induite dans les films amorphes de

$\text{Co}_{95-x}\text{Zr}_5\text{RE}_x$ (RE = Gd, Sm, Dy) dépendait du choix de la terre rare et de sa concentration.

Les films de $\text{Co}_{95-x}\text{Zr}_5\text{Gd}_x$ ($7 \leq x \leq 30$), et pour un grand domaine de composition, développent une anisotropie perpendiculaire K_p , un processus de réorientation de spin étant à l'origine du phénomène. K_p varie avec la pression P_{Ar} du gaz de pulvérisation et la teneur en Gd : pour $x = 22.7$, K_p présente un maximum bien marqué pour $P_{Ar} = 5$ mTorr, au delà de 15 mTorr l'anisotropie est essentiellement planaire ; k_p est maximum pour $x \approx 10$ et décroît lentement jusqu'à une teneur de 24% at. de Gd.

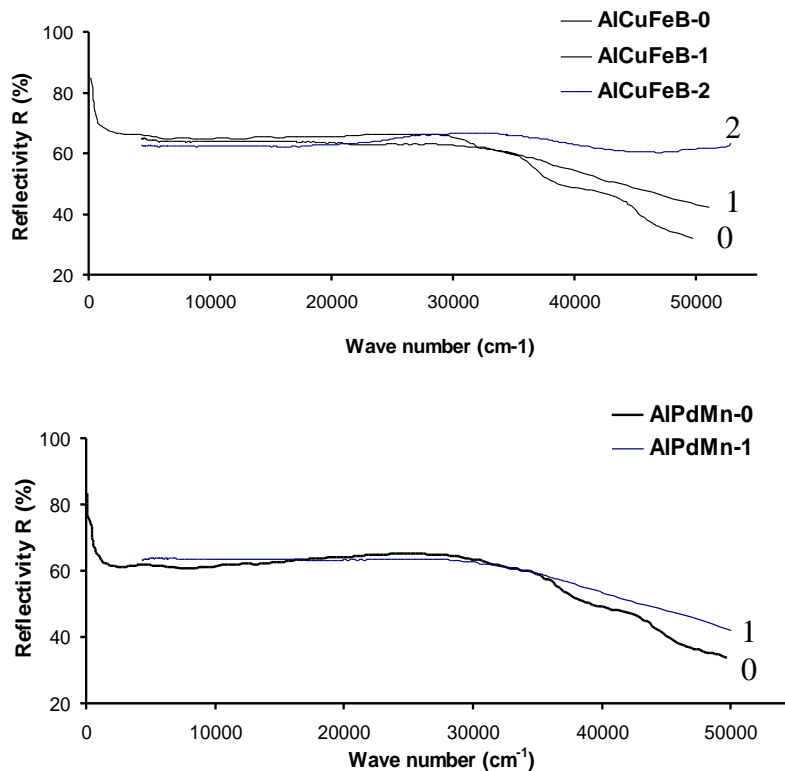
Une anisotropie k_p bien définie se forme égale-ment dans les films de CoFeZrGd et CoZrSmGd . Lorsque l'on substitue RE tel que le Dy qui favorise la formation d'une anisotropie uniaxiale planaire, k_p et k_u se développent simultanément comme observé dans les films amorphes de CoZrGdDy . Dans ce cas les valeurs respectives de k_p et de k_u peuvent être ajustées en modifiant les teneurs respectives en Gd et Dy.

La structure des films CoZrGd a été caractérisée par diffraction des rayons X en incidence rasante. La présence sur les diagrammes de diffraction d'un large maximum présentant des épaulements peu marqués confirme la structure amorphe des films; 5 maxima sont nécessaires à sa déconvolution et qui peuvent être respectivement corrélés aux distances de paires atomiques Gd-Gd (1 type), Gd-Co (2 types) et Co-Co (2 types) en accord avec le modèle proposé pour l'environnement du Gd.

c2. Réflectivité optique de quasicristaux, d'approximants et d'amorphes

Période: 2001-2003
Intervenants: V. Brien, F. Machizaud
Collaborations: LEMTA, Nancy, G. Jeandel
Production: Un article de rang A

Des alliages intermétalliques AlCuFeB, AlPdMn et TiNiZr quasicristallins, approximants ou amorphes ont été testés en réflectivité spéculaire. Nous montrons que le facteur de réflexion dans le domaine ultra-violet est extrêmement sensible à la qualité des échantillons: pureté, longueur de cohérence, cristallinité et que cette technique peut donc être utilisée comme un moyen de diagnostiquer rapidement et facilement la qualité d'alliages.



Courbes de réflectivité montrant l'influence de la structure sur le coefficient de réflexion en ultra-violet. AlCuFeB-0, AlPdMn-0: alliages quasicristallins de référence, AlCuFeB-1, AlCuFeB-2 et AlPdMn-1: alliages quasicristallins de moindre qualité cristalline: présence de fonds de diffusion sur les clichés de diffraction X.

c3. Modification des microstructures de l'alliage quasicristallin AlCuFe lors de sollicitations tribologiques

<u>Période</u> :	1999
<u>Intervenants</u> :	JS Wu (stagiaire post-doctoral), V. Brien, JM Dubois
<u>Collaborations</u> :	Beijing laboratory of Electron Microscopy, (Chine) Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, (R.P. Chine)
<u>Soutien</u> :	PRIMA (Collaboration sur les 3 laboratoires de l'école des Mines)
<u>Publications</u> :	2 articles de rang A, 1 oral dans conférence internationale

Des essais tribologiques d'indentation et de multinanorayures ont été réalisés sur des alliages icosaoédriques polycristallins AlCuFe. L'alliage AlCuFe ayant présenté un adoucissement au fur et à mesure des rayures, une étude de MET a été aboutie pour voir à quoi est lié ce comportement d'autant surprenant et intéressant que les quasicristaux sont fragiles.

L'observation de l'échantillon (aminé par tripode) par Microscopie Electronique en Transmission démontre la présence de transformations de phases sous la rayure. A l'extérieur de celle-ci, aucun changement microstructural n'a pu être remarqué en volume : la microstructure est bien poly-quasicristalline. Sous le passage de l'indenteur, plusieurs phénomènes ont eu lieu. 1/ Un volume important de matière a été transformé en une structure quasicristalline modulée. Ce genre de modulation recensé dans des travaux précédents au cours de transformations de phases comme pour la transformation réversible d'un approximant rhomboédrique en un quasicristal $Al_{63.5}Cu_{12.5}Fe_{24}$ ou lors d'une décomposition continue du quasicristal $Al_{63.5}Cu_{12.5}Fe_{24}$ semble donc bien être le signe d'un état hors d'équilibre. L'apparition d'une telle structure modulée provient de la diffusion incomplète d'atomes et d'un état de déformation phasonique complexe. 2/ Des nodules de structure cubique centrée de type Cs-Cl (révélée par nanodiffraction) ont germé le long de directions parallèles au passage de l'indenteur juste en dessous de la trace de celui-ci. Ces nodules ont adopté la relation d'orientation cristallographique suivante avec la matrice quasicristalline environnante : $A5 // \langle 110 \rangle ; \langle 113 \rangle$ and $A2 // \langle 110 \rangle ; \langle 111 \rangle ; \langle 112 \rangle$. Celle-ci est fréquemment rencontrée entre les phases cubiques et les phases quasicristallines. La localisation de ces nodules correspond à une ligne de concentration de fortes contraintes dite pression de Hertz parallèle au passage de l'indenteur à une profondeur bien définie.

B4. 2004-2014 Le nitrure d'aluminium dopé ou non déposé par voie plasma : maîtrise des nano-morphologies et propriétés

<u>Période</u> :	2004-2014
<u>Intervenants</u> :	V. Brien, P. Pigeat Post-docs : Dr Jorge Acosta Flores Doctorants : S.S. Hussain, J. Legrand
<u>Collaborations</u> :	Instituto Tecnológico Estudios Superiores Monterrey (Mexique) Université Sarrebrück LERULS (Allemagne) CSIC Madrid (Espagne) LPMIA Equipe microsystèmes Nancy LPM Equipe Nanomatériaux (maintenant équipe 104 du Dpt I de l' IJL) LETAM Metz, Université Paul Verlaine GDR TEMPS
<u>Encadrement</u> :	- 1 Post-doc sur 1 an (à 40 %) - 2 codirections de doctorants sur 3 ans - 6 master II ou DEA (3 à 50%, 1 à 70% et 2 à 100%) - En stage de 2 ou 3 mois (à 100%) : 1 étudiante BAC+4 (Master I Université de Lorraine) 1 étudiant BAC+2 (Licence PRO Nancy Université) - Sur projets 1 à 5 mois (à 100%) : 3 étudiants BAC+1 (Ecole d'ingénieurs EEIGM Nancy), 2 étudiants BAC+1 (Classe préparatoire), 2 étudiants BAC+3 (Ecole des Mines de Nancy)
<u>Productions</u> :	Co-direction de 2 thèses 1 thèse soutenue (la seconde: encadrement partiel car longues absences de 2 fois 10 mois pour 2 grossesses sur les 3ans) 7 articles de rang A, 3 en cours d'écriture 2 actes écrits à comité de lecture 6 communications par oral dans conférence internationale 4 communications par posters dans conférence internationale 1 oral dans conférence nationale 11 posters dans conférence nationale 3 séminaires nationaux

a/ Introduction

Le nitrure d'aluminium (phase würtzite) est un matériau synthétique tout à fait remarquable du fait d'une combinaison de propriétés physico-chimiques intéressantes.

Historiquement, il a d'abord été exploité sous forme de céramique frittée pour sa très grande conductivité thermique, sa non toxicité et sa faible thermo-dilatation afin de dissiper la chaleur dans des dispositifs électriques. Depuis, on sait qu'il présente un certain nombre d'avantages pour l'industrie microélectronique s'il est préparé sous forme de couches minces. Son coefficient d'expansion proche de celui du silicium facilite en effet son intégration dans les multicouches. Phase piézoélectrique, la phase AlN würtzite possède une très grande vitesse de propagation acoustique, ce qui le rend tout à fait intéressant pour la fabrication de dispositifs acoustiques et pour des résonateurs sous forme de films minces. On l'utilise pour filtrer et traiter les signaux RF. Il est ainsi souvent le matériau actif dans les dispositifs SAW (*surface acoustic wave*), BAW (*bulk acoustic wave*) et FBAR (*thin film bulk acoustic resonator*). C'est un matériau aussi très présent pour la fabrication de systèmes microélectromécaniques (*MEMS: Microelectromechanical systems*).

Par ailleurs, depuis déjà quelque temps, la croissante miniaturisation de produits ou micro-systèmes oblige les chercheurs en science des matériaux à améliorer ou concevoir de nouveaux procédés de réalisation des matériaux. Hors, en diminuant la taille ou les volumes de matière mise en jeu dans ces micro-systèmes, on observe de nouvelles lois de comportement qui ouvrent de tous nouveaux champs d'applications (on pense par exemple à la loi de Hall-Petch en mécanique). En dessous d'un certain volume (inférieur au millier de nm³), les lois de la physique des milieux massifs ne sont plus directement applicables. Alors que dans un milieu massif homogène toutes les molécules ou atomes sont dans un environnement identique, sous une certaine taille un grand nombre des atomes sont par contre proches d'une discontinuité de leur environnement. Ces frontières modifient la répartition électronique des atomes concernés et les nano-hétéro-structures ou nano-volumes de matière ne réagiront pas aux sollicitations physico-chimiques de la même manière qu'à l'état massif ou même micro-dimensionné. On a alors pratiquement à faire à un **nouveau matériau**.

Notre choix s'était arrêté sur ce semiconducteur piézoélectrique à grand gap. La première motivation tenait au fait que c'était un matériau déjà largement étudié au LPMIA : et notamment sous sa forme de films colonnaires en tant que revêtement piézoélectrique sur des substrats de diamant pour réaliser des microsystèmes mettant en jeu des ondes acoustiques de surface (SAW). La seconde motivation tenait au potentiel prometteur que représente la

modification et l'amélioration éventuelle des nombreuses qualités intrinsèques de ce matériau en vue d'une intégration dans des micro ou nano systèmes. Par ailleurs, l'optimisation de quasiment toutes les propriétés physiques exploitables jusqu'alors étaient de maximiser les tailles de grains et de cristalliser le plus possible les films. Nous avons décidé de prendre le contrepied de ces études. Et le véritable point de départ de l'étude sur le dépôt de nitrure d'aluminium était d'essayer de voir si une technique de dépôt utilisée de manière relativement commune dans l'industrie moderne, telle que la pulvérisation magnétron permettait de proposer des films dont la micro ou plutôt nano-structure serait inédite. Une fois cet aspect établi, nous avons à l'époque l'idée que la thématique engendrerait d'elle-même alors des études des propriétés physiques. On savait par ailleurs que certaines recherches sur des systèmes piézoélectriques avaient montré une augmentation des modules piézoélectriques dans les nano-volumes [sur PbTiO_3 , ⁵], permettant la commercialisation de micro-systèmes et micro capteurs dont les possibilités étaient inimaginables dix ans plus tôt. Les caractérisations des modules piézoélectriques des nouvelles nanostructures n'ont malheureusement rien donné et étaient très difficiles à mesurer, mais nous avons orienté les travaux vers des caractérisations optiques puis électro-optiques, et nous avons obtenus de nombreux résultats. Par la suite, il est apparu extrêmement judicieux de proposer le nitrure d'aluminium dont nous maîtrisons les procédés d'élaboration comme matrice d'accueil pour les terres rares pour des études de photoluminescence. Cette thématique s'est imposée grâce à une collaboration extrêmement fructueuse avec l'équipe nanomatériaux du LPM puis de l'IJL (depuis 2009).

Avant de présenter les différentes étapes de ce travail, je dresse ici l'historique et l'éventail des propriétés physiques générales de ce nitrure, ferai le bilan des morphologies existantes au moment du début de l'étude en relation avec leur mode d'élaboration et présenterai ses atouts en tant que matrice d'accueil pour les terres rares et les travaux de la littérature sur lesquels nous nous sommes appuyés pour démarrer ces études. Dans un second chapitre, je présenterai la technique de pulvérisation magnétron à laquelle je me suis initiée et perfectionnée lors de cette période.

a1. Historique et propriétés physiques générales du nitrure d'aluminium

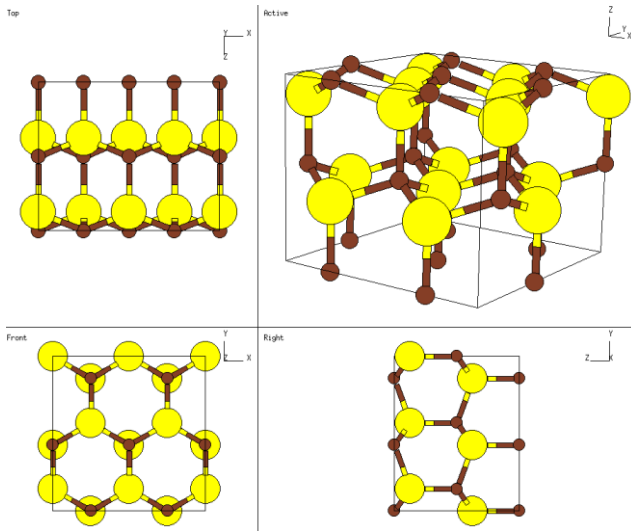
Bien que son enthalpie de formation à la température ambiante soit favorable à sa formation ($\Delta H^{\circ}_f \text{AlN}_{\text{würtzite}} = -318 \text{ kJ/mol}$) ⁶] la phase würtzite de nitrure d'aluminium est un matériau que l'on ne trouve pas à l'état naturel, on verra dans chapitre que ce composé est un matériau synthétique. Ceci tient au fait que lors de son adsorption sur l'aluminium métallique, la molécule d'azote N_2 ne se dissocie pas contrairement à la molécule d'oxygène. Toutefois, si l'énergie pour casser N_2 est apportée de manière artificielle, la présence d'oxygène peut gêner la réaction $\text{Al} + \text{N} \Rightarrow \text{AlN}$ au profit de réactions d'oxydation moins coûteuses en énergie $\text{Al} + \text{O} \Rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\Delta H^{\circ}_f \text{Al}_2\text{O}_3_{\alpha} = -1672 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^{\circ}_f \text{Al}_2\text{O}_3_{\gamma} = -1655 \text{ kJ/mol}$) ⁶]. La synthèse de l'AlN nécessitera donc l'absence de toute trace d'oxygène.

La première synthèse du nitrure d'aluminium remonte à 1862 ⁷]. Pendant un siècle, ce produit est resté une curiosité de la chimie et ce n'est que dans les années 80 que sa synthèse a évolué menant à l'étude de ses propriétés et à son exploitation.

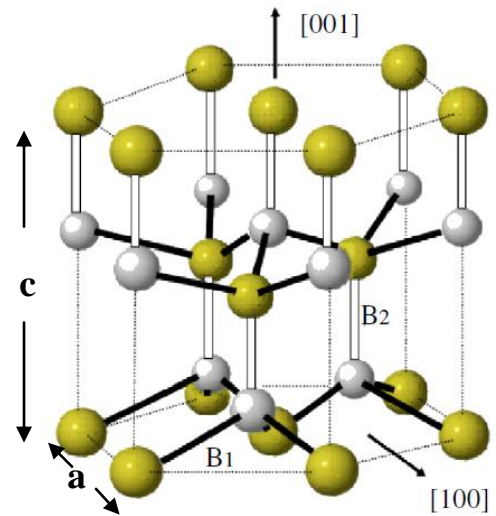
Semiconducteur III-V, ce matériau est aussi une céramique et bon nombre de ses propriétés sont la conséquence de sa structure cristalline compacte. Dans des conditions normales de température et de pression, la structure stable thermodynamique du nitrure d'aluminium est la würtzite, maille hexagonale, isomorphe à GaN. Les paramètres de maille valent $a = 0.3111 \text{ nm}$ ($a=b$) et $c = 0.4980 \text{ nm}$. Son groupe est le $P6_3mc$ (186) ⁸] (figure suivante). Sous des conditions plus particulières et notamment de forte pressions, l'AlN peut prendre une forme cubique de type NaCl groupe $Fm\bar{3}m$, (No. 225) ⁹].

Les liaisons Al-N dans la würtzite ne sont pas toutes de la même longueur n'ont pas la même énergie. Chaque atome d'aluminium est entouré de quatre atomes d'azote, avec trois liaisons de type B_1 et une liaison parallèle à l'axe c de type B_2 (voir figure suivante). Ces liaisons font 0.1885 nm et 0.1917 nm respectivement ¹⁰]. Les liaisons de type B_1 sont plus fortes que celles de type B_2 . Lors d'une élaboration de films d'AlN cette différence entre les énergies de liaison aura des conséquences sur les directions préférentielles de croissance. La croissance suivant l'axe c sera la croissance la plus facile à réaliser. Cette maille cristalline compacte possède des liaisons covalentes, et le rapport c/a est de 1.60 ce qui donne à ce matériau une très haute dureté et une excellente conductivité thermique, propriétés qu'il partage avec les autres nitrures III-V ^{11, 12}].

a/



b/



Schémas de la maille hexagonale de la wurtzite AlN. a/ Projections selon différents axes de la maille Les atomes Al et N sont respectivement représentés par des sphères jaune et marron (plus petites), b/ Vue tridimensionnelle avec mention des deux types de liaisons AlN B₁ et B₂. Les atomes Al et N sont respectivement représentés par des sphères vertes et grises (plus petites) [13]

Hautement réfractaire, le nitrure d'aluminium possède une haute température de fusion (environ 2800°C) et une excellente résistance aux sollicitations chimiques. Il ne peut en effet être attaqué que par les acides forts, dissous par des bases fortes ou attaqué par certains plasmas réactifs, riches notamment en chlore [14]. Son inertie chimique est ainsi exploitée pour former des creusets utilisés lors de la fabrication d'autres cristaux (ex: GaAs).

Historiquement élaboré tout d'abord par frittage de poudres, l'AlN doit ses premiers succès industriels à sa très grande conductivité thermique (six fois celle de l'alumine et comparable à celle du cuivre : $319 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [15, 16], Cu : $401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et 90 % de celle de BeO) et sa non toxicité (par rapport à BeO), il est ainsi utilisé en tant que céramique sous forme massive dans les alimentations de puissance industrielles et les inverseurs afin de dissiper les pertes de chaleur dans ces dispositifs [17]. Ayant la propriété supplémentaire d'avoir une faible thermo-dilatation, il résiste très bien aux chocs thermiques.

Elaboré sous forme de couches minces, il présente un certain nombre d'avantages pour l'industrie microélectronique. Son coefficient d'expansion proche de celui du silicium facilite en effet son intégration dans les multicouches.

Phase piézoélectrique, la phase AlN wurtzite possède une très grande vitesse de propagation acoustique, ce qui le rend tout à fait intéressant pour la fabrication de dispositifs acoustiques et pour des résonateurs sous forme de films minces [18, 19]. On l'utilise pour filtrer et traiter les signaux RF. Il est ainsi souvent le matériau actif dans les dispositifs SAW (*surface acoustic wave*) et BAW (*bulk acoustic wave*) [20, 21] et est actuellement intégré en téléphonie mobile dans des dispositifs FBAR (*thin film bulk acoustic resonator*).

Les films d'AlN sont par ailleurs utilisés dans une large variété d'applications piézoélectriques et notamment par les concepteurs de MEMS (*Microelectromechanical systems* ou systèmes microélectromécaniques). Bien qu'il ne soit pas le seul matériau à être utilisé pour ses propriétés piézoélectriques -les pérovskites ont des coefficients piézoélectriques de plusieurs ordres de grandeurs supérieurs- il reste un matériau facile à réaliser par des méthodes PVD [22, 23, 24]. On donnera pour exemple d'utilisation: des biocapteurs *in vitro*, des capteurs de pression sur une large gamme à des couches actionneuses (mécanismes de déplacement) dans des composants de précision micrométriques [25, 26].

L'AlN est un semiconducteur III-V qui possède, contrairement au silicium, une bande interdite directe lui donnant un atout intéressant pour les transitions optiques à vecteur d'onde constant pour des applications optoélectroniques ou photoniques. La largeur du gap est de 6.2 eV pour la phase monocristalline. Ce matériau est de ce fait utilisé pour son caractère isolant électrique pour le "packaging" de composants dans des circuits électroniques intégrés de haute puissance [27, 28]. Ce très large gap de 6.2 eV pour la phase mono cristalline (en comparaison de celui du $C_{\text{diamant}} = 5.3 \text{ eV}$, GaN = 3.44 eV, SiC = 3.2 eV, Ge = 1.5 eV, Si = 1.1 eV...) le classe souvent dans le groupe des isolants. C'est d'ailleurs pour cette qualité, qu'il est utilisé comme couche tampon dans les multicouches

MIS (Métal Isolant Semiconducteur). Il est aussi utilisé pour la croissance de structures à puits quantiques multiples et dans les couches de supermailles de haute efficacité [29, 30].

Du fait de sa dureté et de sa résistance à la corrosion, le nitrure d'aluminium est parfois proposé comme couche de protection et revêtement anti-corrosion.[31] On trouvera dans le tableau (tableau 1.1) suivant les valeurs des différents coefficients ou propriétés cités dans ce paragraphe.

Certains travaux étudient la structuration de l'AlN en nanotubes, nanowhiskers etc... Nous n'aborderons pas ces morphologies ici. Nous avons par contre concentré notre attention sur l'obtention de l'AlN sous forme massive et sous forme de films.

Mecanique		Unité de mesure	Valeur
Density [32]		g/cm ³	3.28
Vitesse du son		m/s	10.127
Bulk Modulus [33]		GPa	201
Young's modulus[34]		GPa	344.83
Cristallographie			
Paramètres de maille [6]	a	Å	3.110
	c	Å	4.980
Longueur des liaisons[6]	B ₁	Å	1.885
	B ₂ <i>along the c-axis</i>	Å	1.917
Optique			
Indice de réfraction (n)[35]	Epitaxial film monocrystals	—	2.1-2.2
	Polycrystalline film	—	1.9-2.1
	Amorphous film	—	1.8-1.9
Thermique			
Conductivité thermique[36]		W/cm•K	2.85
Coefficient de dilatation thermique (Linéaire)[37]	α_c <i>along the c-axis</i>	(10 ⁻⁶ /K) at 300K	3.4
	α_a <i>perpendicular diraection</i>	(10 ⁻⁶ /K) at 300K	2.9
Point de fusion [1]		K	3073
Capacité calorifique [30]		J/mol•K	29.83
Electrique			
Résistivité électrique [38]	Undoped	$\Omega\cdot\text{cm}$	10 ⁷ to 10 ¹³
	n-, p-type	$\Omega\cdot\text{cm}$	400, 10 ³ to 10 ⁵
Constante diélectrique [39] 300K	Static ϵ (0)	—	8.5 ± 0.2
	High frequency ϵ (∞)	—	4.68, 4.84
Bande interdite [40] 300K		eV	6.2
Divers			
Constantes piézoélectriques [41]		C/m ²	$e_{15} = -0.48$
		C/m ²	$e_{31} = -0.58$
		C/m ²	$e_{33} = 1.55$

Tableau compilant les caractéristiques physiques majeures du nitrure d'aluminium.

a2. Morphologies existantes de l'AlN et mode d'élaboration

a.2.1 Monocristaux

Au vu des qualités du nitrure d'aluminium mentionnées précédemment, de nombreuses études visent à l'obtention de ce composé à l'état monocristallin. Les premiers travaux ont donc cherché à réaliser le monocristal à l'état massif (avec le moins de joints de grains possibles). Pour exemple, alors que la conductivité thermique théorique du monocristal d'AlN est de $319 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [42], on obtient des valeurs inférieures $10 - 260 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ pour le polycristal et ce en fonction du procédé d'élaboration et de la pureté [43].

Le mode d'élaboration le plus répandu pour obtenir ces monocristaux massifs est l'élaboration par frittage de poudres d'AlN avec les inconvénients que l'on sait sur les matériaux élaborés: porosités résiduelles, conservation des impuretés présentes dans les poudres... La synthèse des **poudres d'AlN** dans le but d'obtenir les céramiques massives par frittage sont toutes issues de réactions chimiques se faisant toutes à haute température dans lesquelles l'aluminium est apporté soit par le métal soit par l'oxyde Al_2O_3 , l'azote provenant soit de N_2 soit de NH_3 [44].

Le besoin de disposer de substrats compatibles avec la croissance épitaxiale de certains matériaux très proches de l'AlN pour des applications optoélectroniques a récemment stimulé les études concernant l'obtention de monocristaux de taille acceptable. Les prochaines générations de dispositifs optoélectroniques à base de nitrures III-V pour l'émission optique dans le bleu et l'ultra-violet nécessitent en effet de disposer de substrats de haute qualité (monocristallins sans dislocations) pour des croissances épitaxiales par exemple d'alliages AlGaInN ou AlGaInN. La compatibilité des tailles des mailles et des coefficients de dilatations thermiques entre le nitrure d'aluminium et ces alliages font d'AlN un matériau (substrat) tout à fait approprié [45]. Sous cette forme massive, l'amélioration de sa cristallinité peut par ailleurs apporter des améliorations de performance dans le domaine des dispositifs haute-fréquence de forte puissance. La technique de sublimation-recondensation a permis d'obtenir des cristaux d'une excellente qualité et d'une taille suffisante (de l'ordre du cm). Ces échantillons monocristallins (figure page suivante) ont permis de mesurer un certain nombre de paramètres intrinsèques [tableau précédent 46, 47]. La conductivité thermique a alors été mesurée égale à $285 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Bien que d'autres procédés d'élaboration ont été explorés depuis les travaux de Slack [43]: sublimation de l'AlN, procédés par voies liquides, le procédé par sublimation suivi de recondensation à haute température (*Physical Vapor Transport Growth*) est la technique la plus performante pour obtenir des monocristaux d'AlN de tailles suffisantes pour les applications électroniques [48, 49, 50, 51] (volume $>$ à 15 cm^3) [52]. Des améliorations sont proposées pour augmenter les tailles de ces cristaux: en particulier la croissance à partir de germes d'AlN mais le coût d'un tel procédé de fabrication est très élevé.

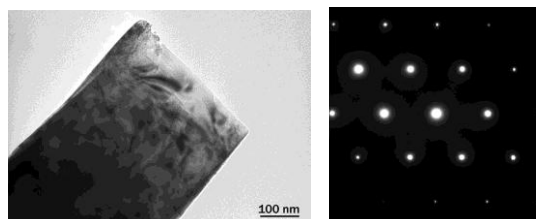
Sous forme massive on constate donc que seule la morphologie monocristalline est recherchée.

a.2.2 Films monocristallins

Ainsi, de l'AlN a été déposé par MBE (Molecular Beam Epitaxy ou Epitaxie par jets moléculaires) ou MBE assisté plasma [53]. Ces dépôts ont été étudiés pour la réalisation de couches tampon entre des composés tels que: GaN, Si, SiN... (*buffer layer*) ou pour réaliser des multicouches AlN/GaN afin d'obtenir des transistors à haute mobilité électronique (*HEMTs High electron mobility transistors*) pour la génération et la détection de radiations terahertz [54]. Les dépôts par MBE ont été étudiés pour l'isolement de composants microélectroniques [55] ou encore pour réaliser des systèmes microélectromécaniques (MEMS) exploitant la piézoélectricité de la phase AlN [56]. Là encore, seule la qualité monocristalline est recherchée. Cette méthode de dépôt est une méthode très sophistiquée: du fait des faibles vitesses de dépôts, les vides doivent être d'une excellente qualité (UHV: 10-11 torr). C'est une technique particulièrement adaptée à la réalisation de couches très fines. On rappelle par ailleurs que l'épitaxie n'est possible que si les substrats sont maintenus à des températures élevées (4 - 800°C).

D'autres travaux visent l'élaboration de films d'AlN monocristallins: la technique IBAD (Ion Beam Assisted Deposition [57], la nitruration plasma de l'aluminium [58], l'évaporation couplée ou non à de l'implantation ionique [59], ou encore le dépôt par phase vapeur (CVD) [60, 61, 62, 63, 64, 65]. Bien que ces dernières techniques visent la phase monocristalline, les morphologies obtenues sont ici polycristallines.

Afin d'avoir une référence, la figure suivante montre une image et une diffraction obtenue par microscopie électronique en transmission sur un prélèvement d'un morceau de nitrure d'aluminium monocristallin acheté dans le commerce



Micrographies obtenues par MET sur un morceau d'AlN monocristallin du commerce. a/ Image en champ clair, b/ Cliché de diffraction montrant une orientation [0001].

a.2.3 Autres morphologies des dépôts d'AlN

Bien que les travaux étudiant le dépôt de l'AlN visent aussi la morphologie monocristalline, les morphologies cristallines réellement obtenues ne le sont pas.

Les morphologies généralement présentées dans les études sont constituées de grains colonnaires avec des largeurs de colonnes et une texture qui varie selon les conditions de dépôt (température du substrat, puissance du générateur, pression totale de dépôt, prorata des gaz utilisés dans le mélange ...)[^{66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74}]. Les largeurs des colonnes de ces films varient selon les travaux d'une dizaine de nanomètres à 150 nm. Les autres travaux qui font mention de morphologies cristallines d'AlN différentes le font de manière anecdotique. Ils concernent des films qui conduisent à des clichés de diffraction des rayons X sans pics fins (absence totale de pics ou bosse plate) et sont décrits par les auteurs comme étant amorphes ou mal cristallisés. Ce sont en fait des phases qui peuvent être nano-cristallisées avec des colonnes courtes, des grains équiaxes de taille nanométrique ou bien réellement amorphes. En effet, les signatures de ces différents types de morphologies aux rayons X sont similaires et indiscernables par ces analyses seules; il vaut mieux alors parler de phases "X-ray amorphous".

La présence de phases véritablement amorphes (d'AlN sans oxygène) élaborée par pulvérisation cathodique est cependant avérée (observations par microscopie électronique en transmission) mais uniquement dans des couches très fines (au plus 5 nm) jouant le rôle de couches tampon entre un substrat et les premières couches de croissance d'un film cristallisé [^{61, 69, 70}].

La présentation des propriétés du nitrure d'aluminium a permis de voir que depuis sa découverte, cette phase a été élaborée sous différentes morphologies selon le mode d'élaboration. Les joints de grains étant néfastes à la conduction thermique, et à la transmission des ondes acoustiques elle a généralement été recherchée sous forme monocristalline soulignant ainsi la forte influence de la morphologie du matériau sur ses propriétés physiques.

a.2.4 Photoluminescence de l'AlN non dopé

La luminescence intrinsèque de l'AlN est connue pour donner à la température ambiante une large bande de luminescence autour de 2-4 eV dans un spectre allant du proche UV au visible typiquement le vert. Cette bande a une forme qui dépend des conditions de préparation de l'AlN, qui joue sur la taille de grains, la pureté des échantillons (notamment la contenance en oxygène voir figure suivante) et sur la stœchiométrie.

Étudiées sous forme de monocristaux [^{75, 76}], de nanowhiskers [^{77, 78}], poudres nano ou déca nanométriques [^{79, 80, 81, 82, 83, 84, 85}], nanofils [^{86, 87}] ou de films [^{88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95}] les auteurs s'accordent pour attribuer la luminescence observée à des défauts ponctuels comme des lacunes d'azote, à des défauts localisés aux joints de grains ou à l'oxygène présent dans les films.

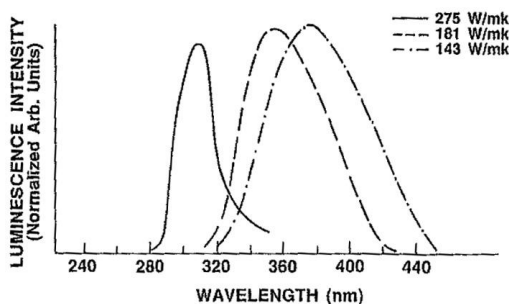


FIG. 2. Luminescence intensity as a function of wavelength for three AlN samples with thermal conductivities of 275 W/mK, 181 W/mK, and 143 W/mK. Each spectrum has been individually normalized to emphasize differences in spectral position and line-width. Relative intensities are shown in Fig. 3.

$$\lambda_{\text{excitation}} = 267 \text{ nm (4.64 eV) [75].}$$

a.2.5 Photoluminescence de l'AlN dopé par des terres rares: Rappels bibliographiques

Les films minces semi-conducteurs dopés avec des terres rares font l'objet d'une attention croissante en tant que sources de photons pour les écrans optiques en raison des fortes propriétés luminescentes dans le domaine visible [96, 97]. Les semi-conducteurs III-N dopés avec des terres rares ont été largement étudiés ces dernières années afin de développer des dispositifs photo-électroniques, qui combinent les propriétés électroniques des semi-conducteurs III-N avec les caractéristiques de luminescence des ions RE [98, 99, 100]. En raison de ses nombreuses propriétés thermiques, chimiques, mécaniques et acoustiques, les films minces d'AlN sont des matériaux prometteurs pour la dissipation thermique, diélectrique, pour réaliser des couches de passivation, pour la propagation d'ondes acoustiques de surface (SAW) et pour des dispositifs opto-électroniques [101, 102, 103]. Le dopage avec des ions de terres rares leur confère en plus des propriétés d'émission optique. L'AlN possède une bande interdite gap de 6,2 eV, ce qui en fait un bonne matrice hôte de terres rares qui peut donner lieu à des propriétés d'émission dans le domaine visible comme dans le domaine proche infrarouge [104, 105, 106, 107, 108, 109]. Les ions Er^{3+} , par exemple, sont susceptibles d'émettre des transitions à la fois dans le visible et à 1.5 μm [110]. Il a été montré que les effets de réduction de la luminescence des semiconducteurs dopés liés à des effets thermiques étaient fortement réduits dans le cas des matériaux à fort gap [82, 83]. Ainsi, les films d'AlN dopés avec l'Er sont des bons candidats pour obtenir, à température ambiante, de la luminescence à la fois dans le visible et l'infrarouge.

Différentes méthodes d'élaboration ont été utilisées par différents groupes pour obtenir des films d'AlN dopés avec de l'erbium. Les résultats majeurs de la littérature sont présentés ci-dessous.

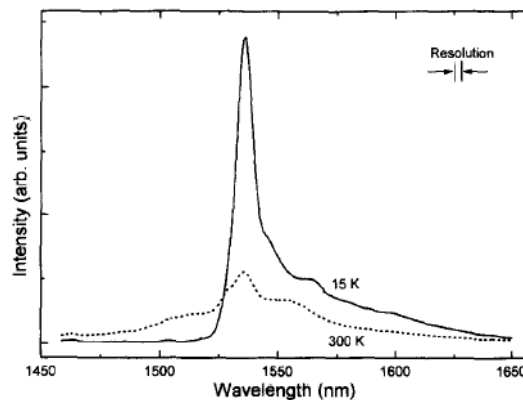
Zanatta et al. [140] ont préparés des films d'AlN dopés avec de l'erbium par la technique de pulvérisation radio-fréquence et ont étudié leurs propriétés optiques. Les films présentent à la fois de la luminescence dans le domaine visible et dans le domaine infrarouge. Il a été montré que la PL augmente fortement quand les films sont recuits (température de recuit 900 °C pendant 15 min). L'étude montre également que les ions erbium sont excités via différents mécanismes, direct ou indirect. En particulier il est proposé que les ions soient excités par transfert de l'énergie de la matrice amorphe vers les ions, par l'intermédiaire des porteurs libres.

Ces auteurs ont également étudié le déclin de la PL avec la température, pour différentes matrices hôtes, amorphes ou cristallines. [111] Leur résultats montrent que la température a peu d'influence dans le cas d'AlN et que cette matrice possède donc de bonnes qualités en tant que hôte pour les terres rares. Cette propriété semble liée à la forte valeur du gap de l'AlN.

Lu et al. [112] ont étudié la photoluminescence (PL) de l'erbium-implanté dans des films polycristallins d'AlN. Ces films ont été élaborés par dépôt chimique en phase vapeur sur des substrats de silicium. L'intensité de PL des films dopés est comparée avec celle obtenue dans d'autres matrices telles que GaN, Si_3N_4 et SiO_2 . La plus forte est observée pour $Si_3N_4:Er$, suivie de l'AlN:Er, de GaN:Er et de $SiO_2:Er$. Ce résultat est corrélé à la durée de vie radiative de l'Er dans les différentes matrices. Il est suggéré que la durée de vie radiative de l'Er est plus courte dans Si_3N_4 , ce qui traduit un plus fort rendement radiatif dans cette matrice.

Des films d'AlN dopés Er ont également été élaborés par pulvérisation réactive magnétron RF par Liu et al. [113] Les films obtenus sont polycristallins. Une émission dans le domaine visible (540 et 558 nm) et dans le proche infrarouge (1535 nm) a été obtenue. Les auteurs montrent qu'en augmentant la puissance magnétron, il y a augmentation de la PL. Cette amélioration est corrélée à une augmentation de la taille des grains d'AlN.

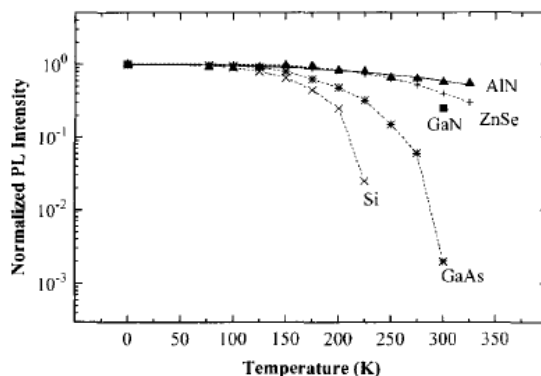
Zavada et al. [114, 115, 116, 117] ont étudié les propriétés de photoluminescence de films d'AlN dopés Er, préparés par épitaxie par jets moléculaire. Ces films sont caractérisés par SIMS (spectroscopie de masse d'ions secondaires), SEM (microscopie électronique à balayage), AES (Auger microscopie électronique) et DRX pour caractériser les propriétés structurales et morphologiques.



Spectres de photoluminescence de films d'AlN dopés Er à 15 and 300K. [91]

La figure précédente montre les spectres de PL obtenus avec une excitation à 488 nm pour des températures de 15 et 300 K. Elle montre la bande caractéristique d'émission des ions Er^{3+} à 1.54 μm . Cette bande présente une

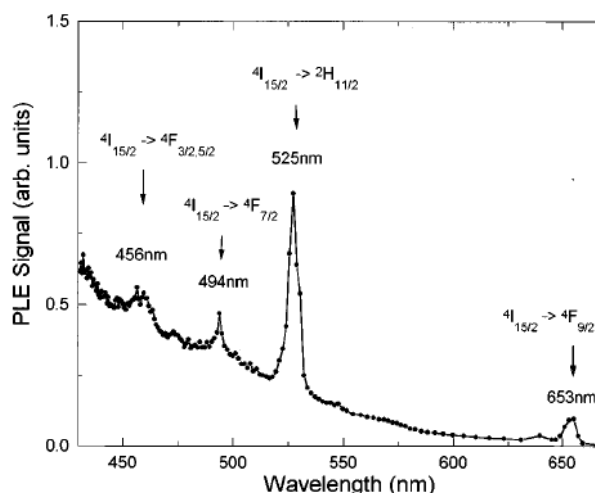
largeur de 44 cm^{-1} (FWHM) à 15 K. La largeur de bande est relativement importante par rapport à celle obtenue avec d'autres systèmes comme par exemple le Si cristallin (8 cm^{-1} [118]), ce qui suggère que les ions Er^{3+} occupent une gamme de sites importante. A 300 K l'intensité de PL est réduite par un facteur deux. La figure ci-dessous montre que la diminution de la PL à température ambiante est faible dans le cas d'AlN, par comparaison avec d'autres semi-conducteurs. L'effet thermique est donc très faible dans le cas de ce semi-conducteur à grand gap, ce qui est en accord avec les travaux de Favennec et al. [119]. La diminution de la PL à température ambiante peut être attribuée à une recombinaison des paires électrons-trous mettant en jeu des processus activés thermiquement. [94, 120]



Influence de la température sur la PL de Er^{3+} dans différentes matrices (Si, GaAs, and ZnSe) [93]

Les auteurs ont également effectué des mesures d'excitation de photoluminescence (PLE) (non présenté ici). Dans cette expérience, la luminescence de l' Er^{3+} a été suivie à $1,53 \mu\text{m}$ en faisant varier la longueur d'onde d'excitation. Le spectre de PLE montre une large bande à partir de 600 nm qui s'étend jusqu'à 420 nm. Des bandes fines à 456, 494, 525, et 653 nm correspondent à une excitation directe des ions vers les niveaux d'énergie de l' Er^{3+} $4\text{F}_{3/2}$, $4\text{F}_{7/2}$, $2\text{H}_{11/2}$, et $4\text{F}_{9/2}$, respectivement. L'excitation à large bande est due à des processus d'excitation indirecte, encore mal connus dans ce type de système. Ils pourraient être liés à des transferts d'énergie via des porteurs libres ou via des états électroniques dans le gap du semi-conducteur. [116].

Wu et al. ont réalisé des expériences pour tenter de comprendre les différents processus d'excitation de l' Er^{3+} . Des expériences de PL résolues dans le temps ont été réalisées à 15 K avec différentes longueurs d'onde d'excitation. La prochaine figure présente les déclins de luminescence à $1,54 \mu\text{m}$ pour des excitations résonantes à 494, 525, et 653 nm et non résonantes à 497, 537, et 640 nm. Dans tous les cas, la décroissance de la photoluminescence est non exponentielle, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation.



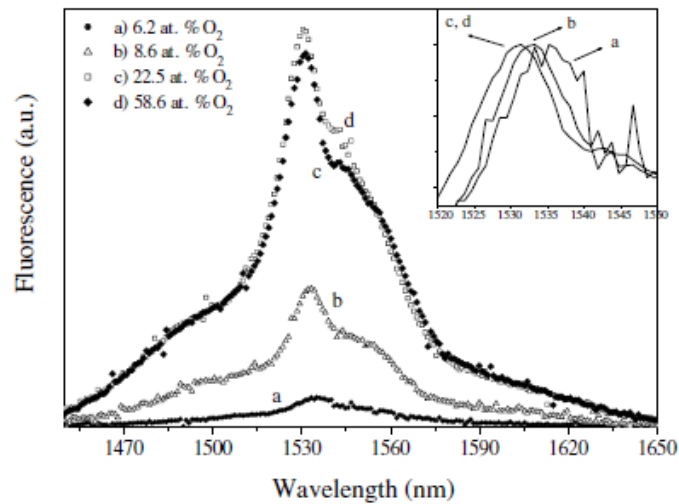
Déclins de luminescence de l'Er, à $1,54 \mu\text{m}$ et à 15 K, pour différentes longueurs d'onde d'excitation : a) 494 and 497nm, b) 525 and 537nm, et c) 653 and 640 nm.

Après une décroissance initiale rapide, de l'ordre de $50 \mu\text{s}$, le déclin de PL est caractérisé par une durée de vie d'environ 0,8 ms. Des comportements similaires associant une composante rapide suivie d'une composante plus

lente ont également été reportés dans le silicium dopés Er [121]. Les mesures montrent que les déclin de PL sont plus longs dans le cas des excitations résonantes. Dans les autres cas, où l'excitation est indirecte, le temps de déclin est plus court. L'excitation indirecte pourrait être due, d'après les auteurs, à une excitation provenant des porteurs libres. Les déclin de PL sont liés aux processus non radiatifs qui dépendent de l'environnement local des ions Er^{3+} . La différence des temps de déclin de PL serait alors liée à l'existence de sites différents pour les ions. La différence des temps de déclin dans le cas des longueurs d'onde 640 et 653 et 525 et 537 nm est particulièrement prononcée. En revanche la décroissance de la PL excitée à 494 nm ne diffère que légèrement de celle excitée à 497 nm. Ceci s'explique par la faible contribution résonante à cette longueur d'onde.

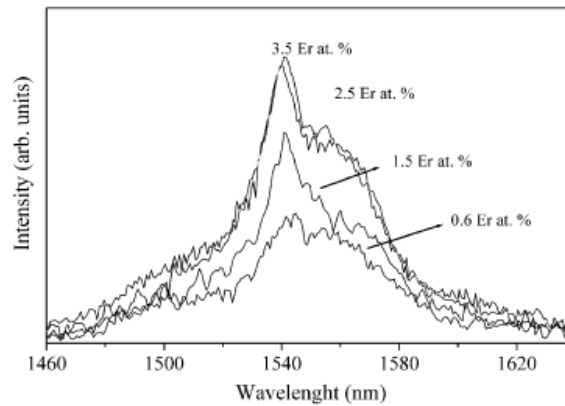
Au moins deux « familles » d'ions Er^{3+} existent dans la matrice d'AlN, liées à leur localisation. Celle qui présente un temps de déclin long correspond à des ions qui ne sont excités que via une excitation directe. Celle possédant un temps de vie long peut être excitée par l'intermédiaire des porteurs libres.

Peu d'études apportent des informations sur la localisation de l'erbium, même si certains avancent des interprétations attribuant différents sites à la terre rare. Oliveira et al. ont ainsi étudié les propriétés de PL de films d'AlN dopés Er, préparés par pulvérisation cathodique magnétron réactive [122, 123]. Ces auteurs ont suivi l'influence de la teneur en oxygène et en erbium sur la PL. L'évolution de la bande d'émission de l'erbium à 1,5 μm , à température ambiante, est représentée sur la figure ci-dessous, pour différentes teneurs en oxygène.



Evolution de la PL de l'erbium à température ambiante pour différentes valeurs de la concentration en oxygène. L'encart montre un décalage du pic de PL.

L'incorporation d'oxygène permet une forte augmentation de la PL de l'erbium. Cette évolution est interprétée en relation avec l'existence de différents sites de localisation de l'erbium, des sites dits « azote » et des sites dits « oxygène ». La modification de la valence des sites, ainsi que les effets de champ cristallin sont probablement à l'origine de la modification des efficacités de luminescence. L'effet de champ cristallin explique le décalage observé du pic de PL. Cet effet implique également la largeur de la bande de PL, qui s'explique par un environnement fortement désordonné. La PL peut également être augmentée en incorporant une plus grande quantité d'ions d'erbium, jusqu'à 2,5 %, comme le montre la figure suivante. Pour des concentrations supérieures, la PL n'est plus augmentée.



Influence de la concentration en erbium sur la PL à 1.55 μm , à température ambiante.

Cette revue nous a permis à l'époque de faire l'état des lieux suivants. Le nitrure d'aluminium semblait très prometteur pour être une matrice d'accueil pour les terres rares en termes d'applications technologiques (dans l'infra-rouge). Un travail d'approfondissement et d'optimisation semblait nécessaire afin d'avoir des émissions suffisamment conséquentes. Maîtrisant à ce moment là des études, le dépôt du nitrure et la synthèse de toute une gamme de morphologies cristallines des films, avec des compositions bien suivies, le dopage des couches par les terres rares s'est imposé. Les différents travaux démontraient par ailleurs que les mécanismes optiques étaient loin d'être tous cernés, même si le rôle capital des défauts et de la présence d'oxygène ou non étaient établis. La majorité des études se réduisaient par ailleurs le plus souvent à des études d'optique. L'enjeu était donc à l'époque de reprendre ces travaux, d'affiner le rôle des paramètres du procédé de dépôt (la pulvérisation magnétron RF étant très intéressante du fait de sa présence fréquente dans le monde industriel) et d'essayer d'approfondir l'étude des mécanismes grâce à des caractérisations morphologiques, ou des défauts des films plus poussées que ce que les études de la littérature présentaient.

a3. Principes et fondamentaux de la pulvérisation magnétron

a3.1 Préambule

Les techniques de dépôts qui permettent d'obtenir des couches minces sont nombreuses: ablation laser, sol-gel, électrodéposition, anodisation... parmi celles-ci, celles qui opèrent en phase gazeuse sous vide sont plus proches de nos préoccupations.

Comme nous l'avons précédemment, de nombreux procédés de dépôt ont été utilisés pour traiter la synthèse du nitrure d'aluminium.

Les techniques CVD (ou Chimique en Phase Vapeur) sont des procédés qui font intervenir le dépôt d'éléments produits par une réaction chimique à partir de réactifs dont l'un d'eux a été vaporisé. Ce sont des méthodes très flexibles. Elles permettent d'obtenir des couches denses avec des vitesses de dépôt très élevées et sont de ce fait des méthodes très répandues dans l'industrie. Elles permettent de couvrir des objets de géométrie complexe. On couvre ainsi toutes les surfaces de l'objet et notamment les murs ou parois d'un puits. Cet avantage est exploité pour réaliser l'enrobage ou le gainage de composants en électronique. Peu de travaux ont abordé le cas du dépôt de l'AlN par CVD [60,61,62,63,64,65]. Les méthodes présentent certains inconvénients: les constituants de la phase gazeuse peuvent réagir avec d'autres éléments en présence (substrat chauffé, autres constituants de la phase gazeuse...) et mener à des produits non désirés, les températures mises en œuvre sont toujours élevées ...

Des techniques de dépôt sont basées sur le principe de l'évaporation ou la pulvérisation de matériaux qui se condensent ensuite et sont regroupées sous l'appellation PVD (Physical Vapor Deposition). Ces techniques d'élaboration mènent quant à elles à des dépôts "directionnels": on ne tapisse pas les parois parallèles au flux des espèces. Bien qu'existant depuis plus longtemps, le terme PVD semble avoir été originellement donné par les auteurs Powell, Oxley et Blocher dans leur livre en 1966 [124]. De nos jours, les techniques PVD ont une place de choix très complémentaire aux techniques CVD en particulier pour la microélectronique. En effet, alors que les méthodes CVD sont des méthodes hautes températures (substrat à 150 - 2000°C), les méthodes PVD permettent quand à elles de traiter des surfaces à basses températures (température ambiante ou température contrôlée un peu plus haute). Cet atout remarquable permet de traiter des surfaces qui ne peuvent supporter la température pour diverses raisons. C'est ainsi le cas des aciers ou des alliages de titane qui subissent des transformations de phase au-delà de certaines températures, de composants présentant des fonctions électroniques diodes... ou encore des matériaux présentant des températures de fusion basses: les polymères. Au vu de l'énergie apportée lors de ces procédés, les procédés PVD sont des techniques de dépôt qui permettent aussi d'élaborer toute une gamme de matériaux qui sont hors équilibre thermodynamique ... Les dépôts obtenus sont denses et relativement durs en général grâce aux petites tailles de grains. Les applications des revêtements PVD sont extrêmement variées: protection des surfaces, décoration, optique, électronique (barrières thermiques ou électriques), technologie des mémoires (CD, DVD etc.) ou optoélectronique.

Dans ces techniques PVD, les matériaux sont soit évaporés (éjectés par effet thermique) ou pulvérisés (éjectés par effet balistique).

Dans les techniques de type évaporation, le matériau peut être chauffé par effet Joule ou bombardement électronique, chauffage R.F., arc, laser. Quelques travaux ont abordé la synthèse du nitrure d'aluminium par évaporation, en particulier par ablation laser [125,126,127,128,129,130,131] ou MBE (*Molecular Beam Epitaxy*: Epitaxie par jets moléculaires) [132,133,134,135]. Ces techniques basées sur l'"évaporation thermique-condensation" (assistées ou non plasma) sont cependant peu répandues dans l'industrie. L'ablation laser par exemple produit des dépôts qui présentent des gouttelettes, sans compter que l'homogénéité des films élaborés par cette technique n'est pas satisfaisante sur de grandes surfaces. La MBE, de son côté, est industriellement difficile à mettre en œuvre à cause des vides résiduels très poussés qu'elle nécessite du fait de vitesses de dépôts très faibles, cette technique a de surcroît pour inconvénient une contamination par le dégazage des parois chauffées par le chauffage nécessaire à l'évaporation. Aujourd'hui, seules les entreprises de microélectronique exploitent les avantages de la MBE pour le contrôle de couches extrêmement fines (inférieur à la couche atomique) pour la réalisation de multicouches ou de dispositifs nanométriques (la méthode de dépôt restant très confidentielle car très onéreuse du fait de l'ultravide nécessaire).

Les techniques de type pulvérisation de cible se prêtent beaucoup mieux à une utilisation en milieu industriel. Ces techniques se basent sur l'éjection d'atomes d'un matériau grâce au bombardement de particules énergétiques. Ces particules étant ioniques positives, on parle de pulvérisation cathodique. Ces techniques pulvérisation-condensation (assistées ou non plasma), peuvent être réactives ou non réactives. Dans la technique non réactive, un matériau A est pulvérisé pour déposer A. Dans la technique réactive, A est pulvérisé et réagit avec un élément B (en général pas sur la surface de condensation) pour réaliser un film A_xB_y . L'élaboration d'un dépôt de nitrure de métal à partir d'une cible de ce même nitrure pose quelques problèmes: il suppose la fabrication préliminaire de la cible et la pulvérisation d'un matériau isolant (plus difficile à mettre en œuvre que celle d'un conducteur). Il est beaucoup plus aisé d'utiliser le métal pur comme cible pour bénéficier de sa conduction lors de la fabrication de la décharge et d'introduire le métalloïde sous forme de gaz (N_2). En pulvérisation cathodique, l'utilisation des magnétrons (utilisation d'un champ magnétique) dont la mise en œuvre est très simple permet de travailler dans des conditions de pression faibles et

d'élaborer des dépôts plus denses et plus homogènes qu'avec des méthodes évaporatives. On verra par la suite que le plasma peut être généré et entretenu soit par une décharge cathodique continue ou pulsée, soit par une décharge R.F. La pulvérisation en mode R.F. conduit à des vitesses de dépôts inférieures au mode D.C., la pulvérisation se réalisant sur une demi-période. C'est aussi une méthode un peu plus délicate à mettre en œuvre industriellement dans le cas où il faut traiter différents types de charges (accord d'impédance variables selon les différents types) mais elle présente des atouts incontestables: c'est une technique qui permet de déposer une très grande variété de matériaux: métaux bien sûr, mais aussi et surtout les isolants. Lors de la pulvérisation d'une cible isolante, la pulvérisation R.F. permet en effet de s'affranchir des instabilités électriques générées et permet donc le dépôt de n'importe quel matériau à température ambiante. C'est une méthode de dépôt extrêmement versatile et c'est la raison principale pour laquelle notre laboratoire s'est équipé de cette technique. On présente par la suite en détail la technique de pulvérisation cathodique.

a3.2 Pulvérisation cathodique: principe et évolution menant aux variantes technologiques

a3.2.1 Principe et généralités

La **pulvérisation cathodique** est une technique ancienne qui est née au milieu du XIX^{ème} siècle [136]. C'est un procédé de dépôt qui utilise l'énergie cinétique d'ions (≈ 0.1 à 2 keV) créés par une décharge électrique dans un gaz de faible pression (≈ 1 Pa) pour casser les liaisons atomiques entre les atomes d'un matériau massif qui est porté à un potentiel négatif (cathode). Ce matériau qui subit le bombardement des ions est appelé cible. L'application d'une différence de potentiel entre cette cible et les parois d'un réacteur (figure suivante) provoque le déplacement d'électrons qui ionisent les atomes d'un gaz neutre raréfié et produit un gaz partiellement ionisé que l'on appelle plasma. Les gaz utilisés pour la pulvérisation ne doivent si possible pas intervenir dans le processus de fabrication du composé. C'est pour cette raison qu'on utilise les gaz neutres: He, Ne, Ar, Kr et Xe. L'argon est le plus souvent choisi grâce à son faible coût. Pour qu'il y ait dépôt il faudra que les ions possèdent des énergies supérieures aux énergies "seuils de pulvérisation" des matériaux constituant la cible. Ils sont par exemple entre 15 et 30 eV pour les métaux.

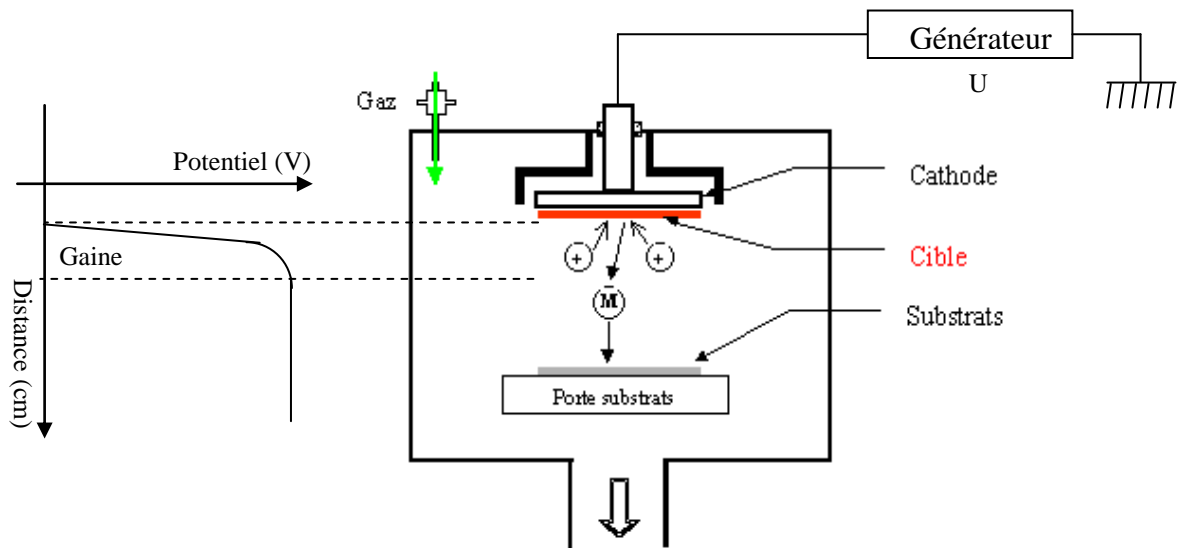
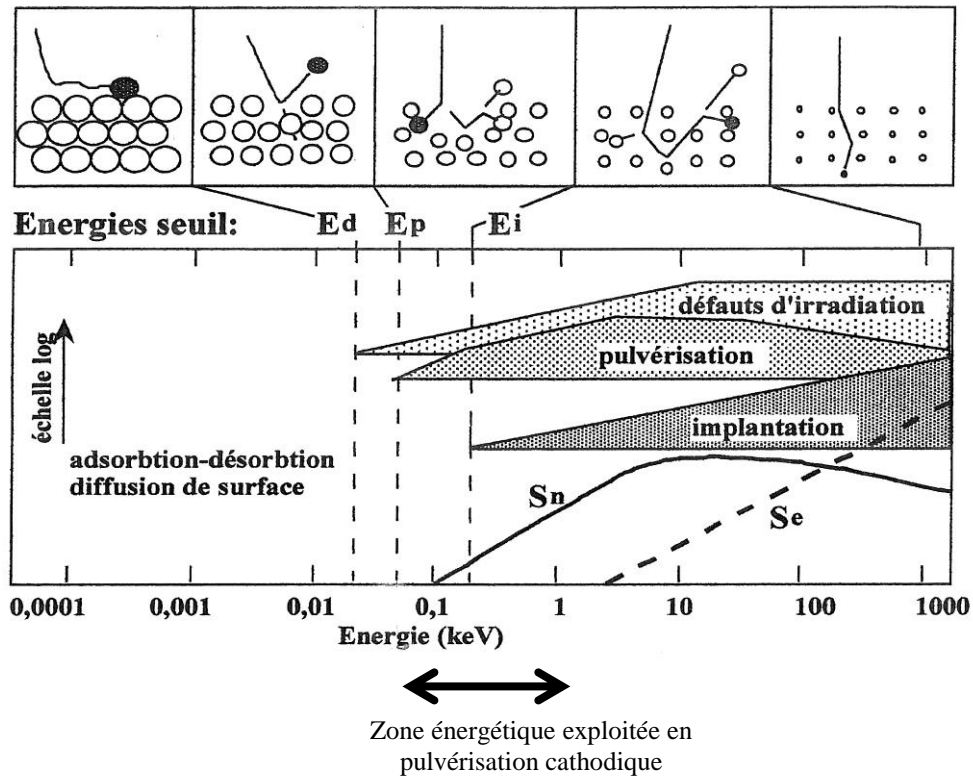


Schéma de principe du procédé de pulvérisation cathodique. La gaine a une épaisseur de quelques λ_D (λ_D étant la longueur de Debye, longueur au dessus de laquelle le plasma est globalement neutre électriquement.)

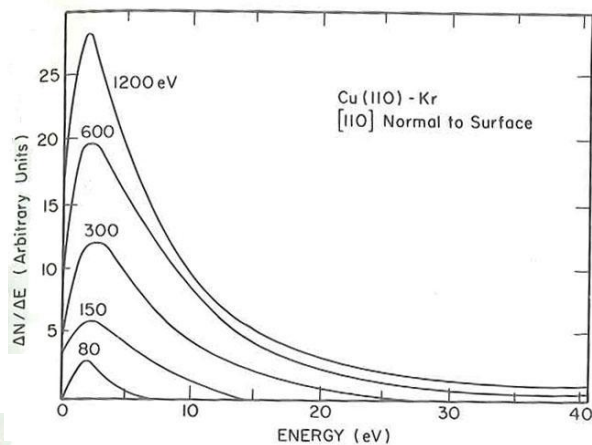
Le plasma contient des ions (Ar^+) qui sont accélérés dans la gaine cathodique vers la cible à pulvériser. Selon l'énergie dont ils disposent lors de leur impact sur la cible ils ne provoquent pas les mêmes événements (voir figure 2.2).

Sur la figure suivante, on observe qu'à faible énergie, sous le seuil de déplacement sur la surface ($E < E_d$), l'espèce s'adsorbe sur la cible; entre l'énergie seuil de déplacement sur la surface E_d et l'énergie seuil de pulvérisation E_p les ions ont juste suffisamment d'énergie pour percuter certains atomes dans le volume et provoquer quelques déplacements atomiques. Le régime de pulvérisation est atteint lorsque les ions dépassent le seuil E_p . Au-delà de l'énergie seuil d'implantation E_i , les ions s'implantent dans le matériau et au-delà d'une dizaine de keV, si les ions incidents sont beaucoup plus lourds que les atomes de la cible: la quasi-totalité des



Mécanismes élémentaires intervenant lors de l'interaction d'un ion avec une surface solide. **Ed**: Energie seuil de déplacement, **Ep**: Energie seuil de pulvérisation, **Ei**: Energie seuil d'implantation, **Sn**: Ralentissement nucléaire, **Se**: Ralentissement électronique.

atomes situés dans la zone d'interaction de l'ion est mise en mouvement: on assiste à une élévation de température considérable autour des points d'impact: on parle de *thermal spike* ou de régime de pointe Si les ions sont plus légers, ils subissent moins de chocs et vont s'implanter profondément. En pulvérisation cathodique on utilise classiquement des ions ayant environ quelques 100 eV à 1 keV. Avec de telles énergies, les ions participent d'abord sur une première épaisseur de quelques dizaines de nm, à une cascade collisionnelle dans la cible: les chocs permettent alors d'éjecter les atomes de la cible par transfert d'énergie suite à des collisions élastiques. Ces ions incidents s'implantent dans une couche plus profonde lorsqu'ils ont perdu toute leur énergie. L'énergie apportée par les ions est dissipée dans les collisions mais surtout par la génération de phonons dans le réseau cristallin qui résulte en un échauffement conséquent de la cible, nécessitant alors un refroidissement afin d'éviter sa fusion et son évaporation. Les espèces pulvérisées sont majoritairement des espèces neutres sous forme atomique, les espèces ionisées représentant environ 1% du volume des espèces quittant la cible. Elles sont pulvérisées avec une distribution angulaire possédant une symétrie de révolution dont l'axe est centré au milieu de la cible. Les espèces disposent alors d'une énergie cinétique de quelques électronvolts à quelques dizaines d'eV selon les conditions de dépôt (contre ≈ 0.1 eV dans l'évaporation thermique, voir figure suivante). Cette figure montre la quantité d'énergie des espèces pulvérisées en fonction de l'énergie des ions incidents (ici pulvérisation de cuivre par du krypton). On peut voir qu'une augmentation de l'énergie des ions incidents E_{Kr} ne change pas beaucoup la quantité d'énergie la plus probable des ions pulvérisés E_{Cu} (le maximum de la courbe est à peine augmenté). Par contre elle modifie très nettement le nombre d'espèces éjectées et leur distribution énergétique. Un doublement de l'énergie des ions incidents double grossièrement la quantité d'atomes éjectés (la surface sous la courbe à 80 eV, respectivement 150 eV est grossièrement 2 fois plus petite que la surface sous la courbe à 150 eV et 300 eV respectivement; puis cela s'atténue avec l'énergie des ions incidents croissant). La seconde conséquence est que les espèces éjectées ont une énergie plus grande: par exemple pour $E_{Kr} = 80$ eV, l'énergie maximale des atomes de cuivre est 7 eV, si $E_{Kr} = 300$ eV, l'énergie maximale des atomes de cuivre est de 25 eV. On verra plus loin que la modification de l'énergie des ions incidents peut se faire en changeant la puissance de l'onde électrique appliquée entre les électrodes. Le taux de pulvérisation des espèces γ dépend directement du rapport des masses des atomes incidents et pulvérisés et de l'énergie des ions incidents et va de 1 à quelques unités selon les conditions. Les espèces pulvérisées fabriquent une vapeur dont les atomes sont projetés et condensés sur toutes les surfaces placées sur leur parcours (dont le substrat).



Distribution énergétique des atomes éjectés lors de bombardement par un faisceau d'ions (ici éjection d'atomes de cuivre par un faisceau de Kr+) [137]

Les vitesses de trempes atteintes alors sont extrêmement élevées [138]. Elles permettent de piéger et figer sur une surface froide des éléments incidents. Comme on le verra plus en détail au chapitre III, les espèces se condensant posséderont ou non le cas échéant assez d'énergie cinétique pour diffuser superficiellement sur cette surface (cette énergie pour la diffusion peut être apportée par chauffage annexe du substrat) [139]. Ces techniques de dépôt permettent ainsi d'élaborer des matériaux "métastables" dont on peut pousser l'étendue des solutions solides en dehors des diagrammes de phases classiques. On parle de sursaturation (concentration supérieure à celle qui devrait être).

Les techniques de pulvérisation permettent en général de réaliser des dépôts très denses et d'une épaisseur uniforme. Elles se prêtent bien aux dépôts de substances réfractaires (à haute température de fusion), aux corps composés, aux alliages ou aux dépôts de phases métastables.

Cette technique qui utilise donc ici 2 électrodes est dit diode. Elle présente de nombreuses variantes et évolutions. Nous en présentons ici les principales avec les différentes améliorations qu'elles apportent pour la qualité du procédé et des dépôts. Notre synthèse s'est fortement inspirée des 2 références suivantes:[140, 141].

2.1.1.2 Pulvérisation non réactive (de corps purs ou de composés) ou réactive

La pulvérisation non réactive consiste à transférer le corps pur de la cible pour le condenser sous forme de film sur un substrat (réalisation d'électrodes métalliques en électronique) par une pulvérisation sous plasma de gaz neutre. Si la cible est un alliage ou un composé, on parle alors de pulvérisation non réactive de composé. Dans ce cas, les masses et les taux de pulvérisation γ des éléments constituant les composés n'étant pas identiques, les compositions cibles-condensats sont différentes. Lorsqu'on dépose par exemple des composés contenant un métalloïde (O, N ou C), les dépôts obtenus sont généralement sous stœchiométriques en O, N ou C. Il sera nécessaire de tenir compte de ce décalage de composition pour obtenir des stœchiométries désirées.

Lorsque l'on introduit dans l'enceinte un gaz (par exemple N₂) qui réagit avec les atomes pulvérisés (par exemple Al) et participe au dépôt en tant qu'élément constitutif (par exemple AlN) on parle de pulvérisation réactive. Cela peut être l'oxygène pour la fabrication d'oxydes, de CH₄ pour la fabrication de carbures ou comme dans notre cas d'azote pour obtenir des nitrures. Ce gaz (O₂, CH₄, N₂) est ajouté au gaz neutre plasmagène utilisé pour la pulvérisation. Cette technique pallie les inconvénients cités plus haut de dépôts réalisés directement avec comme cible le matériau que l'on souhaite déposer (pulvérisation de composé). La pression partielle de gaz réactif dans le gaz inerte influence directement la stœchiométrie des films déposés.

2.1.1.3 Pulvérisation triode:

Les plasmas générés en pulvérisation cathodique diode nécessite des pressions fortes pour que l'ionisation ait lieu. Différentes évolutions techniques ont été proposées pour palier cet inconvénient. Des montages possédant un système de production d'électrons supplémentaires à proximité de la cible (mode triode) permet d'augmenter les taux de pulvérisation du gaz plasmagène. Mais cette technique a perdu tout intérêt avec la mise au point de technique magnétron.

2.1.1.4 Pulvérisation magnétron:

Les effets des trajectoires des électrons autour des lignes de champ magnétique étaient déjà connus quand Penning publia son travail sur les magnétons [142]. Les électrons confinés par combinaison des champs électriques et magnétiques (suivant des forces de Lorentz) sont piégés le long des lignes de champs (cf. figure ci-dessous) et conduisent à des plasmas de densités très supérieures à ceux qui n'utilisent pas de champ magnétique (augmentation d'un facteur 3). Ces plasmas appelés "décharges de Penning" permettent de générer ici des plasmas de haute densité près de la cible pulvérisée grâce à l'utilisation d'aimants placés judicieusement.

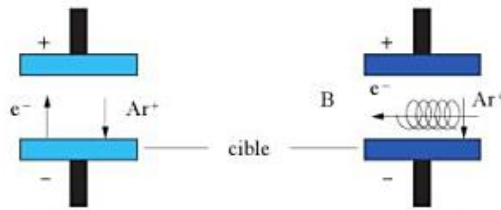


Diagramme schématisant le phénomène de pulvérisation avec et sans magnétron.

Cette évolution technologique permet de travailler à de plus faibles pressions, à de plus faibles tensions et conduit à des taux de pulvérisation plus forts. Dans les années 70, 80 d'autres améliorations géométriques jouant sur la forme de la cible (S-gun: cylindrique, hémisphérique, planaire) ont été apportées et ont ainsi favorisé les premières applications industrielles de la technique [143, 144, 145, 146].

Parmi les évolutions technologiques, on distingue les magnétons équilibrés des non équilibrés ou asymétriques. Les magnétons équilibrés ("*balanced magnetron*") présentent des lignes de champs magnétiques se refermant à proximité de la cible. Ceci a pour conséquence de localiser le plasma au voisinage du matériau pulvérisé. Ceci est obtenu par exemple par des pôles Nord, Sud en opposition et d'égale intensité (cf. figure suivante). Le plasma étant confiné près de la source, ceci peut entraîner une mauvaise ionisation du gaz réactif injecté dans l'enceinte. Afin d'accroître l'ionisation sans pour autant perdre les avantages du magnétron, les ingénieurs proposèrent de déséquilibrer délibérément le magnétron ("*unbalanced magnetron*", en utilisant par exemple un pôle nord supérieur au pôle sud ou avec des aimants orientés dans la même direction (afin d'ouvrir les lignes de champ magnétique) permettant ainsi à des espèces chargées de s'échapper de la zone située juste au dessus de la cible afin d'alimenter le plasma (voir figure page suivante, qui présente les cas équilibré et déséquilibré).

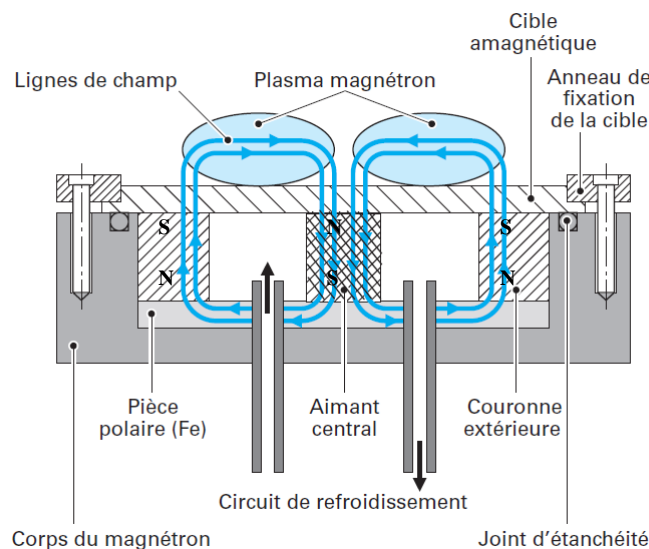
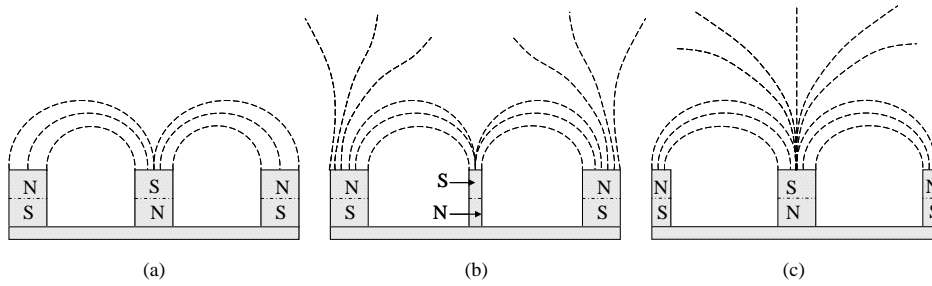


Diagramme en coupe d'une cible circulaire équipée d'un magnétron (cas de notre réacteur) avec visualisation des lignes de champ magnétiques, et localisation de la densification du plasma (bleu pâle). Tiré de Techniques de l'ingénieur, Référence M1654.



Configurations possibles des magnétrons. Les lignes pointillées sont les lignes de champ magnétiques : (a) équilibré, (b) et (c) déséquilibrés. [147]

Lors de l'utilisation de magnétrons, on constate comme indiqué sur la figure ci-dessous que la localisation du plasma entraîne une érosion préférentielle de la cible. Un magnétron mobile cylindrique obtenu grâce à la rotation d'aimants à l'arrière de la cible, proposé dans un brevet en 1982 permet de résoudre ce souci et d'éroder les cibles de manière homogène. Elle permet aussi de pulvériser périodiquement les zones où des diélectriques qui empoisonnent la cible auraient pu se déposer. Certains systèmes ont aussi utilisé la mobilité des substrats, mais cette technique reste anecdotique [148].

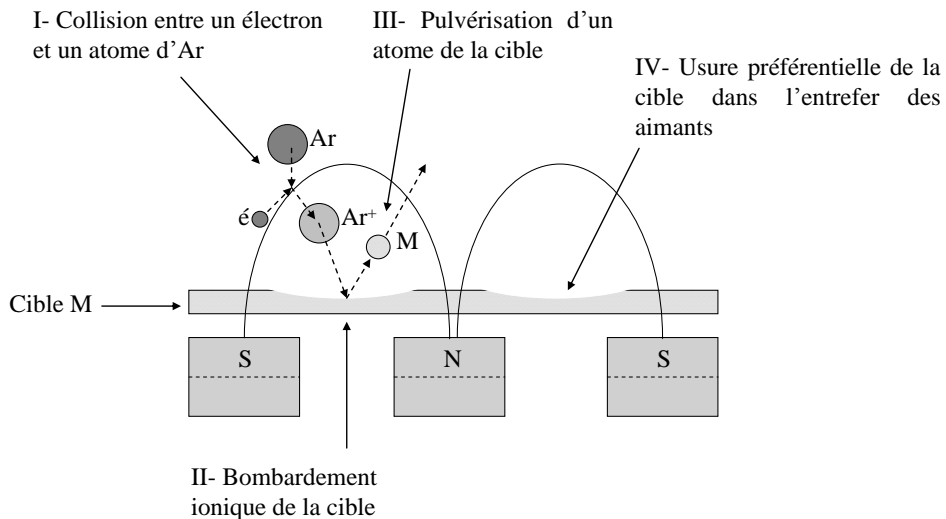
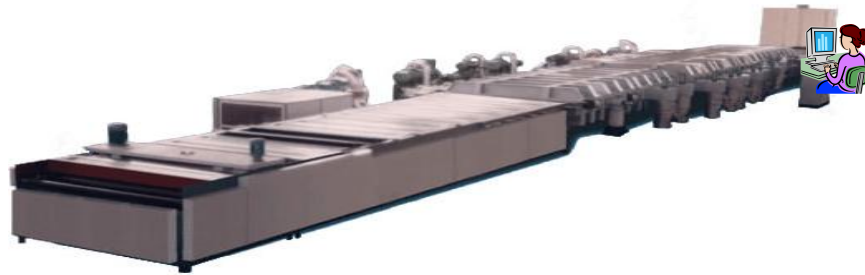


Schéma montrant la géométrie d'érosion préférentielle de la cible. [12]

On montre ci dessous deux exemples de ligne de production industrielle.

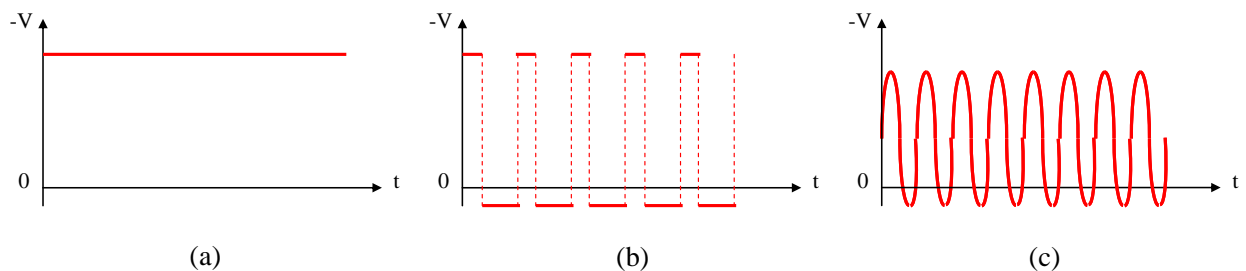


a/ Exemple de réacteur de dépôt industriel pour l'industrie de l'automobile (Sichuan Goldstone Orient New Material Equipment Co., Ltd., Chine).



b/ Exemple de ligne de production industrielle de pulvérisation magnétron pour l'industrie du verre (ETA Film Technology Inc., Taiwan).

2.1.1.5 Pulvérisation en mode DC (Planar Diode Sputtering):



Régime de polarisation possible d'une cible pulvérisée (a) courant continu, (b) courant continu pulsé, (c) radiofréquence. [12]

En pulvérisation cathodique, un signal est appliqué entre la cathode (cible) et l'anode (le réacteur). En mode D.C. l'anode est placée à la masse, et la cathode à un potentiel continu négatif (en a sur la figure ci dessus). Le substrat est en général isolé de l'anode. Le plasma est en un point à un potentiel U_p . Toute surface connectée à la masse, introduite dans le plasma, engendre une perturbation électrique et la formation d'une gaine électrostatique. Toute surface isolée électriquement introduite dans le plasma prendra la valeur du potentiel flottant à cet endroit. L'équilibre électrique est obtenu parce que les courants ionique et électronique sont égaux. Les électrons (très mobiles) étant plus rapides que les ions (lourds), la surface (cathode = cible) se charge à un potentiel inférieur à celui du plasma: on appelle ce potentiel le potentiel flottant. L'épaisseur de la gaine du substrat dépend de la tension du substrat U_s et de la pression de travail du plasma. Pour que le procédé fonctionne, c'est-à-dire pulvérisation de la cathode par des ions, il faut que la cible soit conductrice. Cette technique ne peut pas déposer de matériau isolant (ou diélectrique).

2.1.1.6 Pulvérisation en mode pulsé (AC) et en mode RF:

En mode DC, la cible peut être la cause d'instabilités électriques qui se traduisent par des arcs électriques préjudiciables au procédé. Cela peut se produire dans le cas où la cible est isolante ou quand une couche de contamination diélectrique se forme autour des zones pulvérisées. Du fait de l'isolation électrique, des charges positives s'accumulent, et repoussent les ions de pulvérisation avant que celle-ci se décharge par claquage. Les soucis encourus sont: projection de débris qui s'ils sont sur le substrat peuvent modifier les modes de croissance, détérioration du réacteur... et interruption de la pulvérisation.

Une des solutions pour palier ce problème est d'utiliser une polarisation continue pulsée à moyenne fréquence (10 à 100 kHz) (voir en b figure précédente). Pendant le temps de polarisation négative, les ions Ar^+ chargent positivement la cible, lorsque le signal est coupé les électrons viennent neutraliser cette charge. La fréquence du signal est à choisir judicieusement pour que les phénomènes gênants n'aient pas le temps d'avoir lieu.

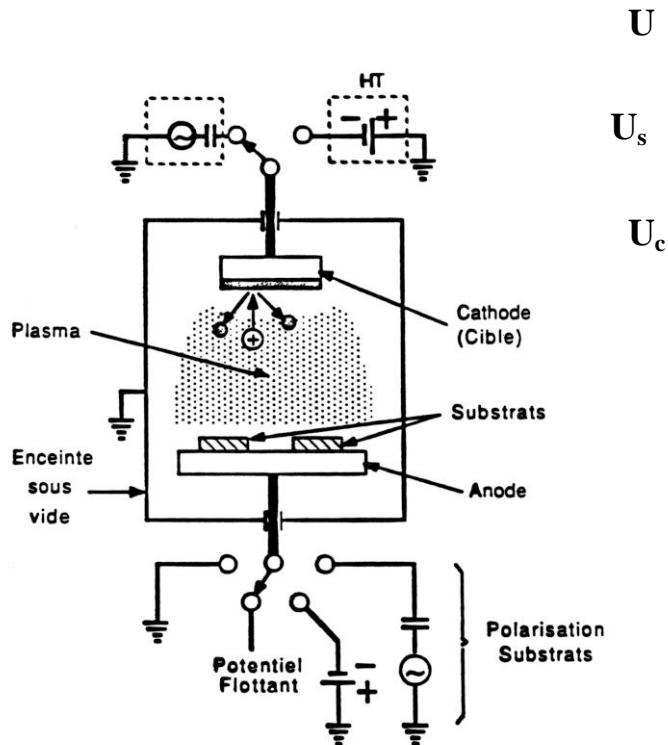
Une seconde solution pour palier ces soucis est d'utiliser des plasmas ionisés par une décharge électromagnétique R.F. (voir en c figure précédente). L'avantage majeur de ce mode est que la polarisation R.F. conduit à une auto-polarisation $U_{\text{auto-c}}$ de la cible. Lors d'une excitation sinusoïdale, par exemple, le flux de cations incidents sur la cathode durant une demi-période est inférieur au flux d'électrons qui chargent la surface pendant la demi-période opposée. Le régime stationnaire mène à une auto-polarisation $U_{\text{auto-c}}$. $U_{\text{auto-c}}$ est une fonction qui dépend de la tension imposée par le générateur. Les surfaces (cathode) subissent un potentiel composé d'une composante continue (auto-polarisation) et d'une composante alternative. Les cations ne sont globalement affectés que par la valeur moyenne de cette tension (négative en raison de la taille relative de la cathode par rapport à l'anode). L'énergie des ions dépend donc de la pression et du rapport des aires des électrodes. Le plasma est un réservoir d'ions, leur énergie à l'impact est fonction de la valeur de la tension d'autopolarisation.

L'atout majeur de ce mode de polarisation réside dans le fait qu'un réacteur de pulvérisation cathodique R.F. a la capacité de déposer n'importe quel matériau solide (conducteur, isolant, semiconducteur). On peut techniquement choisir n'importe quelle fréquence dans la gamme au dessus de la fréquence de plasma ionique (de l'ordre du MHz)^[149], mais pour ne pas interférer avec d'autres ondes (notamment dans des domaines de longueurs d'onde réservés pour les communications aéronautiques ou maritimes), les instances (U.S. Federal Communications Commission) attribuèrent à ce procédé le droit d'utiliser la valeur de 13.56 MHz dans des buts commerciaux. Historiquement, la combinaison de cette technique à la pulvérisation DC a permis les premiers dépôts de films cermet [150]. Les décharges radio-fréquence sont aujourd'hui couramment utilisées dans de nombreuses applications industrielles en particulier dans l'industrie microélectronique.

2.1.1.7 Pulvérisation polarisée ou Bias sputter deposition

On peut laisser le substrat au potentiel flottant, ou bien le gérer (voir figure suivante). On appellera U_s le potentiel du substrat. Il peut être forcé à la masse $U_s = 0$ V, ou porté à un signal fixe ou variable. L'application d'une telle tension capte une fraction des ions présents dans le plasma (ions du gaz neutre plasmagène, provenant de la cible, et du gaz réactif si c'est le cas). Les ions peuvent alors gêner la formation du dépôt et peuvent aller jusqu'à s'insérer dans le dépôt s'ils possèdent assez d'énergie. Leur énergie est transférée par chocs mécaniques aux différents atomes présents sur le film en cours de cristallisation, ou déjà cristallisés. Au mieux ils ne modifieront que l'état de contraintes dans les films ou les orientations cristallines des films, au pire ils gêneront la formation des phases stables du produit, et désordonneront la microstructure du film déposé (tendance à amorphiser les morphologies). Aux très fortes énergies, les espèces rétrodiffusent (*backscattering*) et repulvérisent des éléments du dépôt.

Schéma d'un réacteur de pulvérisation cathodique indiquant les diverses possibilités de polarisation de la cible et du substrat.



Cette technique sera utilisée par un expérimentateur qui voudra gérer la morphologie ou la densité des films.

2.1.1.8 Pulvérisation IPVD (ou HIPIMS, HPPMS)

IPVD: Ionized Physical Vapor Deposition, HIPIMS: High Power Impulse Magnetron Sputtering, HPPMS: High Power Pulsed magnetron Sputtering

Dans un procédé magnétron classique, il y a transfert d'espèces neutres de la cible vers le substrat. Il est alors difficile de maîtriser la condensation des atomes. Les atomes qui s'adsorbent sur la surface du substrat ne peuvent se déplacer que grâce à l'énergie cinétique ou thermique qu'ils peuvent avoir lors de cette condensation. Pour se donner la possibilité de mieux contrôler cette condensation, on peut chercher à ioniser les éléments incidents. Ainsi, par exemple, il deviendrait possible de déposer ces espèces sur les parois d'un puits ou de gérer par une polarisation du substrat la croissance cristalline elle-même du composé.

Pour ce faire, on cherchera à ioniser les éléments soit par un plasma additionnel créé dans l'enceinte sur le parcours de ces atomes quittant un magnétron de type classique, soit par des pics de puissance sur l'alimentation du magnétron lui-même.

Dans la technique IPVD, l'ionisation des espèces métalliques est réalisée par un plasma "annexe" qui ionise les atomes par effet Penning. Ce plasma additionnel peut être réalisé par une boucle inductive R.F. intérieure ou extérieure à l'enceinte entre la cible magnétron et le substrat.

Dans la technique HIPIMS ou HPPMS, on applique des impulsions de forte puissance directement sur la cathode magnétron afin de densifier le plasma et crée ainsi une ionisation de la vapeur pulvérisée directement dans le plasma magnétron. De cette manière, on peut atteindre de très fortes densités électroniques: de 10^{13} - 10^{14} cm⁻³ à comparer aux 10^{10} - 10^{11} cm⁻³ du magnétron classique. De plus, le caractère impulsionnel de ce type de décharge évite une trop grande élévation de température du système magnétron. [¹⁵¹, ¹⁵², ¹⁵³]

2.1.1.9 Justification du choix de la technique de dépôt

Il y a beaucoup de variétés de réacteurs de pulvérisation cathodique et nous nous sommes limités ici aux déclinaisons qui nous ont paru importantes à connaître pour cette étude. Ce chapitre bibliographique n'est pas exhaustif, d'autres subtilités techniques existent. D'autres réacteurs contiennent plusieurs cibles "*dual-anode magnetron*" avec des alternances de polarité (inversion des anodes et cathodes). D'autres encore proposent de combiner la pulvérisation cathodique avec d'autres techniques de dépôts. La technique de dépôt par arc permet par exemple d'améliorer l'adhésion de films grâce à un flash juste avant les dépôts par pulvérisation. La pulvérisation ionique, en faisant intervenir un faisceau d'ions ou un canon d'ions bombardant soit la cible soit le film en fabrication, a aussi été utilisée.

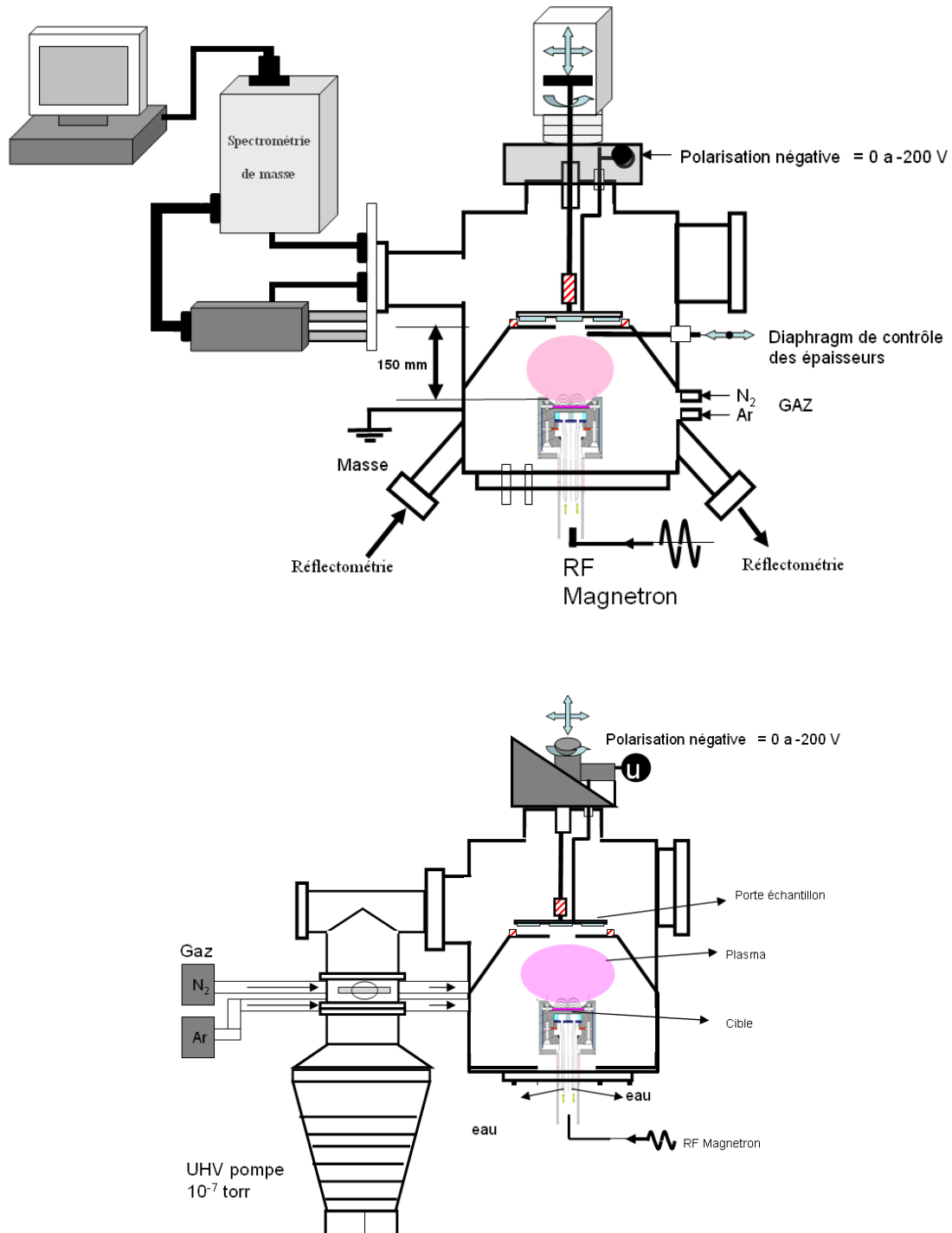
La méthode de dépôt que nous utilisons est la pulvérisation cathodique réactive magnétron R.F. C'est une méthode qui permet de pulvériser quasiment tous les matériaux, en particulier les isolants. Mode de dépôt très stable elle ne possède pas les instabilités de la pulvérisation cathodique magnétron DC en condition réactive (instabilité électrique et instabilité du régime de pulvérisation). Elle est par ailleurs très flexible, et c'est une technique sur laquelle toute innovation est facilement transférable au milieu industriel.

Par ailleurs, la possibilité de déposer les films sur des substrats à basse température est très avantageuse pour déposer sur les matériaux thermiquement fragiles: les polymères, les diodes, des microsystemes sophistiqués (par exemple *Surface Acoustic Waves devices*). Cela évite par ailleurs les phénomènes de dilatation thermique différentiels entre substrats et dépôts lors du refroidissement post-dépôt pouvant mener à des écaillages, des décohésions ou à la destruction des multicouches.

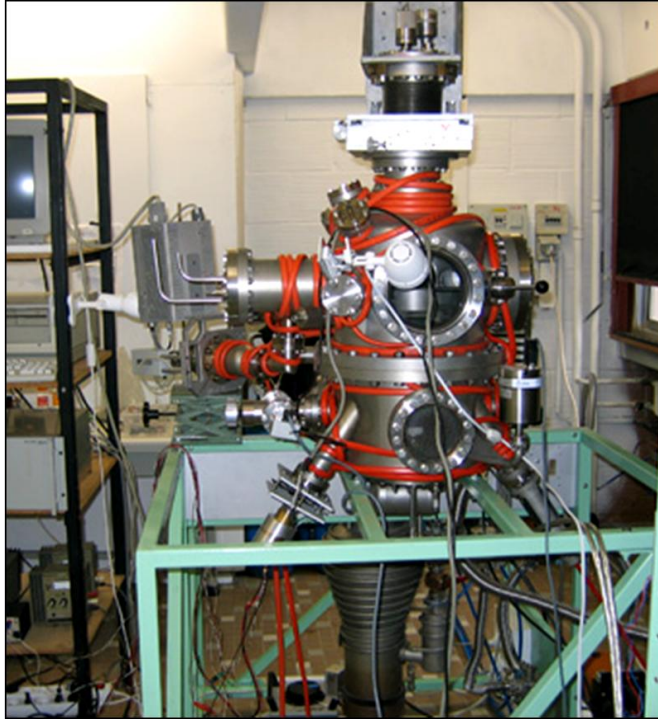
Le laboratoire possède un réacteur de pulvérisation magnétron R.F., sur lequel le travail de thèse présenté ici a été réalisé, cette technique a été choisie pour un certain nombre de possibilités qui sont précisées dans ce chapitre.

2.1.2 Dispositif expérimental: élaboration du nitrure d'aluminium

Le réacteur que nous avons utilisé est un prototype de pulvérisation cathodique réactive magnétron R.F. conçu et réalisé au laboratoire. Un schéma est présenté ci-dessous suivi d'une photographie. On retrouve les principaux composants de la technique pulvérisation cathodique présentés précédemment.



a – Schéma à deux vues du réacteur de pulvérisation cathodique réactive R.F. fonctionnant sous ultra-vide.



b – Photographie du réacteur de pulvérisation cathodique réactive R.F. fonctionnant sous ultra-vide (boitier d'alimentation du magnétron absent).

b/ Génie des procédés : Elaborations-Caractérisations

b1. Nanostructuration de films d'AlN par PVD magnétron R.F.

b1.1 Mécanismes de croissance – Génération de films nano colonnaires, nano granulaires et amorphes

Intervenants :

Stagiaires :

Collaborations:

Procédé de synthèse

Techniques de caractérisation

Production scientifique :

V. Brien, P. Pigeat

T. Gries DEA 2004, R. Nouar DEA 2004

GDR TEMPS

PVD magnétron r.f.

MET, MEB, Diffraction des rayons X,

EDSX, Spectrométrie Auger

1 article de rang A

1 proceeding référencé

1 oral dans conférence internationale

1 oral dans conférence nationale

6 posters dans conférence nationale

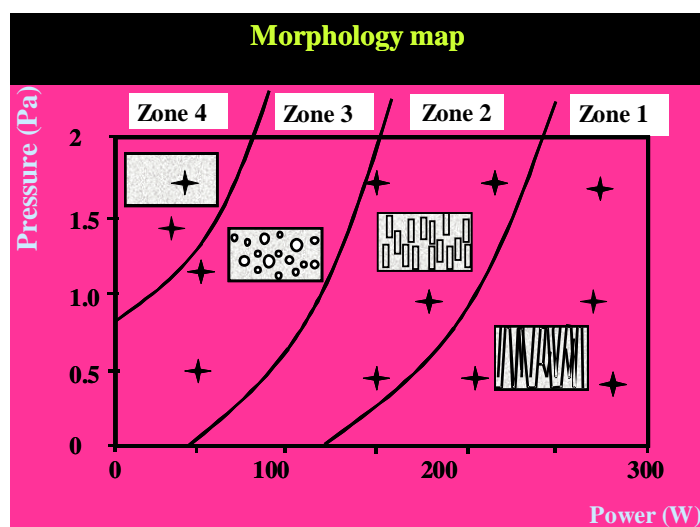
1 séminaire national

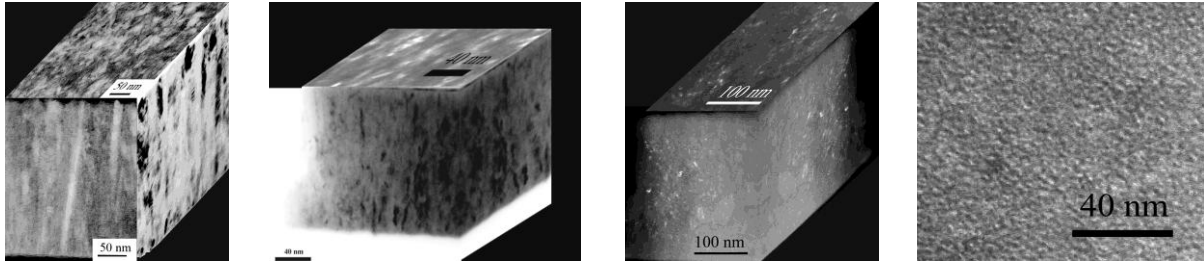
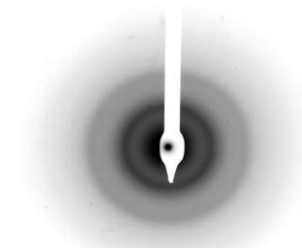
Un premier travail préliminaire a consisté à assurer le fonctionnement du réacteur (photo) de dépôt magnétron r.f. installé dans une enceinte sous ultravide (début 2004). Ce banc est équipé d'un diagnostic de surface in situ et en temps réel qui permet de contrôler l'épaisseur des films en cours d'élaboration (**réflectométrie interférentielle**). C'est une configuration expérimentale de dépôt originale qui autorise l'élaboration de dépôts semi-conducteurs de grande pureté et qui possède l'avantage sur les techniques MBE, ablation laser ou CVD qui est d'être à l'avenir une technique facilement transférable à l'industrie.

Prenant le contrepiéd des publications qui recensaient toutes des optimisations en vue de la plus grande cristallisation possible, nous avons pu identifier dans la littérature des paramètres de synthèse dans le but d'obtenir des films nanocristallisés. Nous avons ainsi mené une étude relevant d'une méthodologie classique de génie des procédés. **On a établi des corrélations** entre les paramètres du procédé r.f. magnétron : Pression du plasma et Puissance r.f. et la microstructure, la morphologie et la nature chimique des films d'AlN déposés (grâce à des caractérisations MET, RX rasants, EDXS, Auger).

Cette étude nous a permis de déterminer les paramètres de fonctionnement du procédé (puissance-pression-composition du mélange gazeux) qui permettent l'élaboration de dépôts tous homogènes sur toute l'épaisseur des films (200nm) de nature amorphe ou nanocristallisée.

Ce travail a aussi surtout permis l'établissement d'une carte des morphologies des films (présentée ci-dessous) en fonction des paramètres puissance du magnétron – pression de travail du plasma.





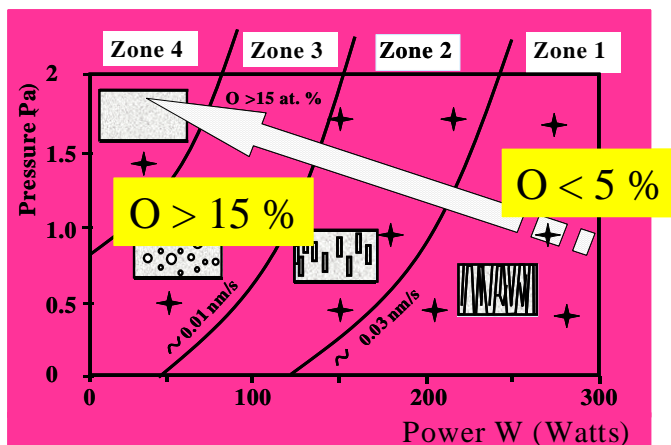
Micrographies MET montrant les microstructures typiques des zone 1 à 4. De gauche (1) à droite (4).

Nous montrons qu'il est possible de maîtriser la morphologie des films d'AlN sur des épaisseurs conséquentes de manière reproductible et sans transition de morphologie le long de l'épaisseur comme rencontré dans la littérature. Nous montrons aussi que les différentes morphologies nanostructurées accessibles sont : amorphe, nanogranulaire, nano-colonnaires, grains en forme de plume.

Deux hypothèses sont avancées :

1/ Cette évolution (de zone 1 vers zone 4, de colonnaire vers amorphe en passant par des grains colonnaires interrompus et une distribution de grains équiaxes) est uniquement due à une germination secondaire en zone 3 et 4 résultant d'une thermalisation des espèces dans le plasma.

2/ Cette évolution serait due à la présence croissante d'oxygène dans les films. En effet, la zone 3 et 4 présentent des vitesses de croissance au plus égale à 1 Å/s. Même sous une pression UHV où la quantité d'oxygène résiduel mesurée par spectrométrie de masse est de 10^{-8} mbar d' H_2O , le calcul montre que les fréquences de collision des atomes d'oxygène sur le substrat sont telles que le taux de collision d'atomes d'oxygène est alors de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (ce qui fait que le taux d'oxygène est de l'ordre de 1/3 celui de la vitesse de dépôt !!). Cette valeur significative dans cette zone du diagramme, confirmée par analyse chimique, modifie la nature des espèces participant à la croissance du film et la nature du film ($O \% > 15 \%$). De telles pollutions devraient faire apparaître de l'alumine Al_2O_3 alors que les raies de diffraction (électrons, rayons X) ne laissent apparaître que celles de l'AlN würtzite.



Mesures de la quantité d'oxygène dans les films par EDSX et Spectrométrie Auger

Le travail suivant a été entrepris afin de préciser plus avant le rôle de l'oxygène sur la nature de la morphologie du film AlN obtenu.

b1.2 Rôle de l'oxygène dans les mécanismes

Intervenants :

Collaborations:

Procédé de synthèse

Techniques de caractérisation

Production scientifique :

V. Brien, P. Pigeat

GDR TEMPS

PVD magnétron r.f.

MET, MEB, Diffraction des rayons X,

ESDX, Spectrométrie Auger

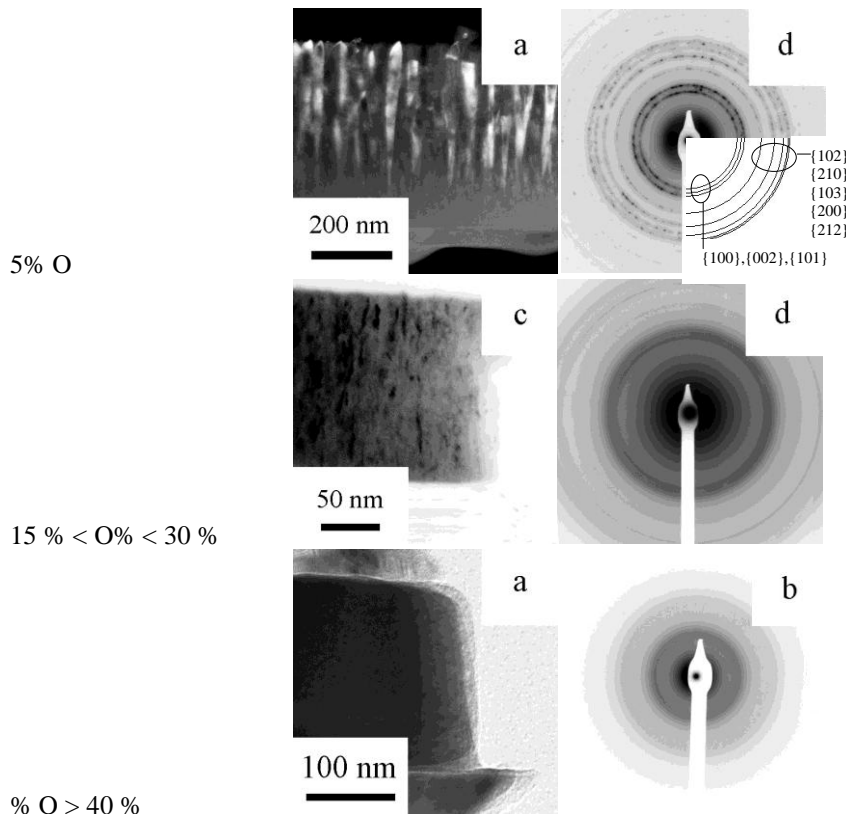
1 article de rang A

1 proceeding référé

1 poster dans conférence internationale

1 séminaire nationale

Pour deux types de conditions expérimentales (p, W) correspondant d'une part à une situation de basse et d'autre part haute énergie pour l'énergie cinétique des espèces construisant le film, des films contenant intentionnellement différents taux d'oxygène ont été élaborés. Les observations des structures en imagerie et diffraction (électrons, rayons X) ont permis de montrer que les films contenant jusqu'à 30 % d'oxygène conservent la structure cristalline würtzite. On a pu déduire dans ces échantillons que l'oxygène se trouvait forcément en volume, et pas aux joints de grains, car la migration de cet atome est rendue impossible par la température choisie pour la synthèse (régime de diffusion superficiel et volumique extrêmement limitées voire nulles). Ces insertions ou substitutions s'accompagnant de la création de lacunes (défauts électroniques) provoquent au fur et à mesure de la quantité insérée des ruptures d'épitaxies de plus en plus probables et nombreuses. Les colonnes se raccourcissent, puis la croissance de grains légèrement désorientés par rapport aux précédents augmente de façon conséquente la densité de joints de grains. On atteint alors vers 15 à 30 % d'oxygène une morphologie nano granulaire. Pour 50 % d'oxygène les films sont amorphes. Il semble par ailleurs, que les films élaborés à haute énergie fabriquent à l'occasion des défauts planaires de type IDBs (Inversion Domain Boundaries) qui sont historiquement connus pour être formés par des configurations octaédriques contenant de l'oxygène.



Perte de la cristallinité de AlN par insertion ou substitution progressive de O dans la würtzite.

b1.3 Une nanostructure originale en forme de plume, modélisation de sa croissance

Intervenants :

Collaborations:

Procédé de synthèse

Techniques de caractérisation

Production scientifique :

V. Brien, P. Pigeat

LETAM Metz , B. Bolle, Diffractométrie 4 cercles

LPM Nancy, P. Miska, AFM

PVD magnétron r.f.

MET, MEB, Diffraction des rayons X, AFM

Diffractométrie 4 cercles

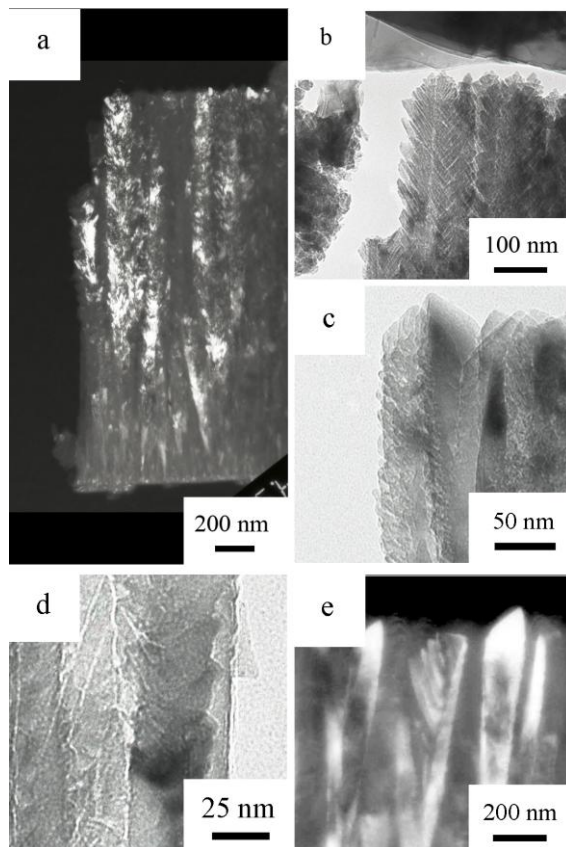
ESDX, Spectrométrie Auger

1 article de rang A

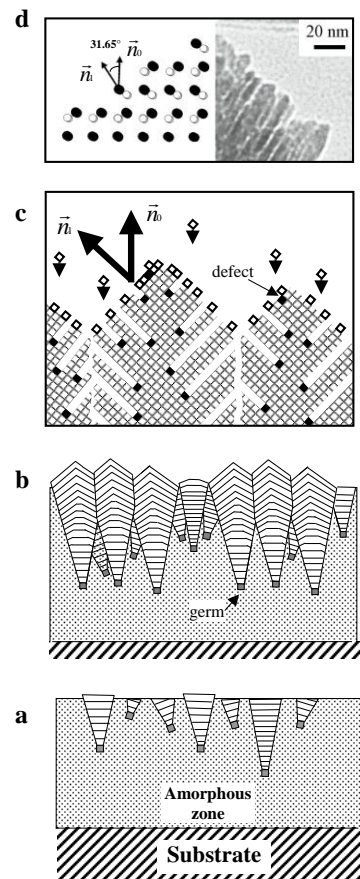
Dans la partie gauche de la carte (p,W) présentée (conditions de dépôts : puissance de magnétron 50 à 100W, pressions variants de 3 à 5 Pa) le flux des atomes construisant le film est faible énergétiquement, non-collisionnel et mono-directionnel (on rappelle que la distance cible-substrat est grande face au libre parcours moyen des espèces). Quand ce régime atomique est couplé à une diffusion superficielle nulle, on génère des phénomènes d'ombrage lors de la croissance des films. Et lorsqu'on limite la quantité d'oxygène apportée, on a pu se rendre compte que les plans $\{10\bar{1}3\}$ à 32° de $\{0002\}$ avait un rôle équivalent à celui des plans $\{0002\}$ pour la croissance de la würtzite.

Ce résultat est important, car il éclaire sur l'importance relative des différents plans de croissance de la würtzite dans les films.

Il est par ailleurs intéressant car la nano structure ainsi fabriquée présentent des grains en forme de plume (largeur des branches de 6 à 24 nm) et ne diffère de la nano structure colonnaire que par la forme des grains obtenue, présentant donc des orientations cristallographiques identiques.



Micrographies MET montrant la nanostructure de type "plume"



Modèle de croissance a. germination b. Croissance de type Van der Drift c. empilement des atomes selon un mécanisme de type "hit and stick", effet d'ombrage du au régime de non diffusion superficielle. d. Cristallographie de la nanostructure obtenue

b2. Elaboration par PVD magnétron de l'AlN dopé à l'Erbium, Stabilité des protocoles obtenus pour AlN: obtention de nano-morphologies différentes AlN:Er

<u>Période :</u>	2008-2014
<u>Intervenants :</u>	V. Brien, P. Pigeat, S.S. Hussain (Doct.), N. Tranvouez (MII), J. Legrand (Doct.)
<u>Financement :</u>	Bourse du gouvernement du Pakistan (thèse Hussain), Bourse du ministère (thèse Legrand)
<u>Collaborations:</u>	H. Rinnert (co-direction de Hussain et Legrand), M. Dossot LCPME (PL Haute résolution)
<u>Procédé de synthèse</u>	PVD magnétron r.f.
<u>Techniques utilisées</u>	Spectrométrie d'émission optique, réflectométrie MET, MEB, Diffraction des rayons X ESDX, PL Haute résolution
<u>Productions :</u>	2 thèses soutenues (La seconde: encadrement partiel car longues absences de 2 fois 10 mois pour 2 grossesses sur les 3 ans) 3 articles de rang A 3 articles rang A en cours de rédaction 1 conférence invitée dans conférence internationale 1 acte de colloque à Comité de Lecture 3 conférences orales de niveau international 3 posters dans conférence de niveau international 6 posters dans conférence de niveau national 1 séminaire national

Les aspects de synthèse et de caractérisation physique sont en général tous deux abordés dans les diverses publications, aussi les détails ci-dessus sont les mêmes pour b2 et c2. On précisera sous le titre de l'étude dans quelle production les résultats apparaissent.

b2.1 Motivation du dopage par l'erbium

Semiconducteur de type III-V le nitrure d'aluminium possède, au contraire du silicium, une bande interdite directe lui donnant un atout intéressant pour les transitions optiques qui sont des transitions s'opérant à vecteur d'onde constant, et donc pour des applications optoélectroniques ou photoniques. Phase très proche du nitrure de gallium, il a, comme lui, été repéré comme étant une bonne matrice potentielle pour héberger des terres rares et promouvoir leurs propriétés d'électro ou photo luminescence. L'émission photoluminescente de l'ion de terre rare inséré se fait suite à des transitions internes des niveaux 4f qui sont généralement interdites lorsque l'atome de terre rare est isolé. Cette émission peut se situer selon la terre rare et la matrice choisie, dans le domaine visible, ultraviolet ou infrarouge, et couvre donc un large domaine. Le dopage des semi-conducteurs avec des terres rares est en lui même un vaste sujet de recherche qui présente de nombreuses applications potentielles: dans le domaine de l'affichage, des télécommunications optiques, des lasers ou du photovoltaïque. L'exploitation des propriétés obtenues à partir de ces matériaux, si elles se révélaient suffisamment efficaces, permet d'envisager le développement de divers systèmes optiques. Cela va des dispositifs photoniques et opto-électroniques (LED, supports pour écrans plats...) à la communication par fibre optique. Plus spécifiquement, l'erbium a la possibilité d'émettre à la longueur d'onde (1.54 μ m), une valeur qui correspond au régime de transport d'information de faibles pertes dans les fibres optiques.

L'émission de l'erbium dans le silicium ou la silice SiO₂ est connue depuis les années 80. Cependant le rendement d'émission n'est pas suffisant pour espérer obtenir des composants optoélectroniques. Dans le cas de SiO₂ le faible rendement est dû à la faible section efficace d'absorption de l'erbium. Dans le cas de Si, il est faible car le nombre de porteurs libres est trop important et des interactions non radiatives se produisent entre l'erbium et les porteurs du Si.

Pour trouver des solutions à ces problèmes, une possibilité est d'introduire l'erbium dans des semi-conducteurs dont le gap est suffisamment important comme le nitrure d'aluminium (6.2 eV = 2 fois celui de GaN) pour limiter fortement à température ambiante l'existence de porteurs libres afin d'éviter l'interaction entre ces porteurs et les ions de terre rare. Les larges bandes interdites sont en effet utiles pour réduire les effets de "temperature quenching" induits par les porteurs libres. Par ailleurs, on peut envisager une compensation de la faible section efficace d'absorption des terres rares en mettant à profit un processus de transfert de l'énergie entre la matrice semi-conductrice hôte et l'ion émetteur. La forte électronégativité de l'AlN (1.4) localise par ailleurs mieux les paires électrons-trous et fait de ce III-V un bon candidat pour tester cet effet. Toutes ces observations autorisent l'espoir de découvrir des propriétés optiques intéressantes. Une nanostructuration d'un tel matériau par une technique de préparation sèche telle que la PVD magnétron (compatible avec l'industrie du silicium) proposerait une alternative

avec un grand gap qui permettrait peut être de limiter le "back transfer" censé limiter le phénomène de photoluminescence. L'influence de cette nanostructuration sur le phénomène de photoluminescence permettra d'aider à la compréhension des mécanismes optiques. Cette étude a débuté en 2007.

Le but final est d'être en mesure de faire des propositions d'intégration de ce "nouveau" matériau dans des micro ou nanosystèmes.

Du fait de sa stabilité thermique (haute température de fusion), d'une relative inertie chimique (face à la corrosion), le nitrure d'aluminium est un hôte de choix en cas d'application industrielle. Son grand gap (6.2 eV) et sa plus grande électronégativité par rapport à GaN seraient des avantages sérieux pour promouvoir la photoluminescence de l'ion inséré. Bien que les mécanismes de transfert d'énergie sous sollicitation optique ne soient pas bien compris, les différents auteurs s'accordent pour dire que la nature de la matrice est un élément clé.

Forts de notre expérience sur la réalisation de films d'AlN de différentes morphologies par une technique de dépôt compatible avec des méthodes industrielles, nous nous sommes rapprochés d'une équipe de Nancy (H. Rinnert: ancien LPM, désormais département I de l'IJL) qui avait une forte expérience sur le dopage de systèmes à base de silicium par de l'erbium, et avons proposé un travail commun sur l'étude du dopage de l'AlN élaboré par pulvérisation magnétron et ses propriétés (thèse S.S. Hussain). Nous avons donc dans un premier volet de travaux (B2.1 à B2.8): testé le dopage et l'évolution des protocoles d'élaboration afin de proposer diverses morphologies comme matrice hôtes pour la terre rare. Nous avons aussi travaillé sur le contrôle de la quantité de dopage. La partie C présente le volet des caractérisations des propriétés physiques correspondant aux films élaborés.

b2.2 Dopage des films à taux fixe ou variable, méthode

Thèse Hussain

Afin de réaliser des films contenant des taux de dopage variables, on a réalisé des cibles composites Al/Er. Dans un premier temps on a opté pour des cibles pour lesquelles l'erbium est consommé au fur et à mesure des dépôts. Des dépôts dont la contenance en erbium variait de 0 à 6 % d'Er ont ainsi pu être réalisés. Nous avons choisi pour la thèse de Hussain de n'étudier par la suite que des dépôts contenant 1% d'Er (correspondant à une valeur pour laquelle les variations de signal en PL IR sont faibles). La fabrication de films contenant un taux constant de lanthanide a pu être obtenue grâce à l'utilisation d'un second type de cible avec un secteur. L'optimisation de la taille du secteur a été réalisée.

b2.3 Stabilité des protocoles d'élaboration établis pour l'AlN lors du dopage à l'erbium

Thèse Hussain

Grâce à la dernière étude de l'équipe sur l'influence de l'oxygène sur les morphologies cristallines des films d'AlN (publication de l'équipe dans J. of Crystal Growth), et du fait que l'oxygène est repéré comme ayant une potentielle influence sur la photoluminescence de l'erbium, on a choisi de n'élaborer que des films AlN dopés à l'erbium contenant le moins possible d'oxygène. Cette étude a par ailleurs démontré que les films élaborés à faible % O étaient tous colonnaires.

Dans un premier temps, suivant ces conditions pré-requises, deux types de conditions expérimentales (p, W) correspondant d'une part à une situation de basse et d'autre part haute énergie pour l'énergie cinétique des espèces construisant le film (basse énergie obtenue en utilisant : basse puissance W, haute pression P; haute énergie en utilisant: haute W, basse P) ont été utilisés pour élaborer des films non dopés et dopés (à 0.1 % et 1.7 %). Les caractérisations par Microscopie Electronique en Transmission (MET) n'ont révélé aucune différence décelable entre les films élaborés dans les mêmes conditions qu'ils soient dopés ou non (images réalisées en champ clair et en champ sombre présentent des morphologies identiques). Par ailleurs le dopage n'a pas modifié de façon marquante les allures des courbes de réflectométrie (utilisée in-situ pour l'estimation de l'épaisseur des films pendant la croissance). Ces courbes (oscillations et leur enveloppe) sont fonction des indices optiques du film.

Dans un deuxième temps, nous avons dopé la morphologie colonnaire élaboré avec des conditions de croissance de haute puissance (300W) et basse pression (0.5 Pa) jusqu'à 6 %. Les caractérisations MET et les courbes de réflectométrie nous mènent à la même conclusion que précédemment. Ici les morphologies sont colonnaires dans tous les cas.

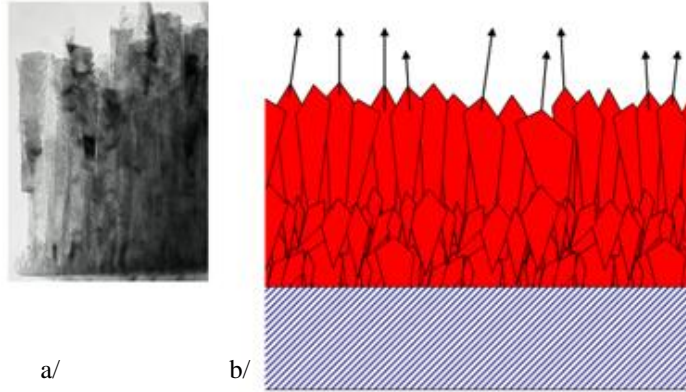
Les modes de croissance des films du nitrure d'aluminium lorsqu'ils sont faiblement dopés (< 6%) semblent donc stables. Ils ont été vérifiés précisément lors de l'augmentation de la puissance W et de la polarisation U (voir précédemment), et notamment lorsque les morphologies ne sont pas colonnaires.

b2.4 Puissance magnétron et morphologies AlN:Er

Thèse Hussain, Thèse Legrand, 1 publication de rang A.

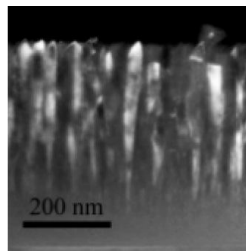
Nous avons réalisé des films d'AlN:Er avec des puissances comprises entre 50 W et 660W. Quelle que soit la puissance utilisée, tous les films présentent la morphologie classique colonnaire orienté (002) (voir figure plus bas) généralement décrite dans la littérature (films les plus cristallisés possibles de manière à exploiter au mieux les propriétés piézoélectriques de l'AlN études pour les SAW). Cette morphologie macroscopique est le résultat d'un mode de croissance de type Van der Drift. Les grains possédant la plus grande vitesse de croissance perpendiculairement à la surface du film prennent le pas sur les autres. C'est pour cette raison que la texture privilégiée est ici (002), elle correspond aux plans les plus denses de la structure würtzite.

a / Morphologie typique colonnaire des films élaborés avec $p = 0.5$ Pa, $\alpha = 0.5$, $U_s = 0$ V. W variable de 50 à 660 W, b/ Schéma de la croissance correspondant à un mode de croissance de type VanderDrift.

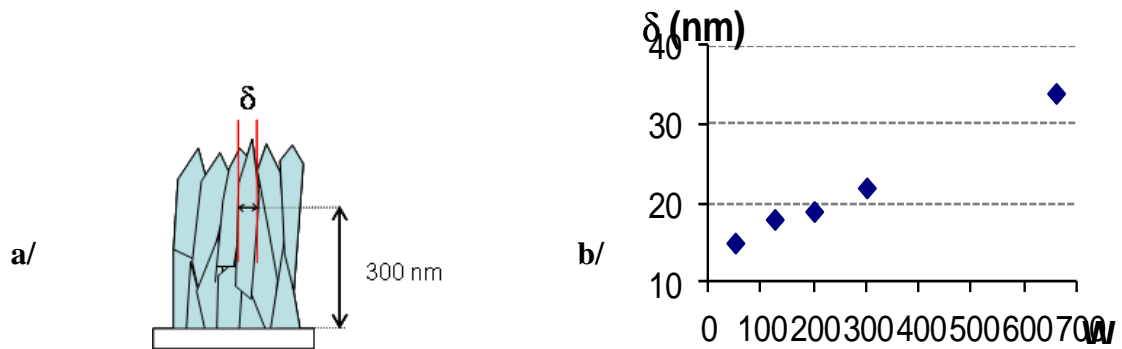


Les micrographies obtenues par MET sur des microclivages réalisés sur les films déposés à 50, 300 et 660 W sont présentées plus bas. Elles révèlent que tous les films sont de morphologie colonnaire. On note une légère évolution de la taille des colonnes. La largeur moyenne des colonnes s'élargit en effet légèrement avec l'augmentation de la puissance. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'énergie des atomes d'aluminium incidents augmente avec la puissance, ce qui augmente leur diffusion de surface et mène à la construction de plus grosses cristallites. La largeur des grains augmente avec l'épaisseur du film.

Morphologie colonnaire des films élaborés avec $p = 0.5$ Pa, $\alpha = 0.5$, $U_s = 0$ V, W variable. Vue globale typique en vue transverse sur toute l'épaisseur de l'échantillon.



Pour comparer les films entre eux, on a choisi de mesurer la largeur moyenne δ qu'atteignent les grains à l'épaisseur 300 nm (mesures statistiques faites sur les champs sombres). Cette évolution est une fonction linéaire de la puissance.



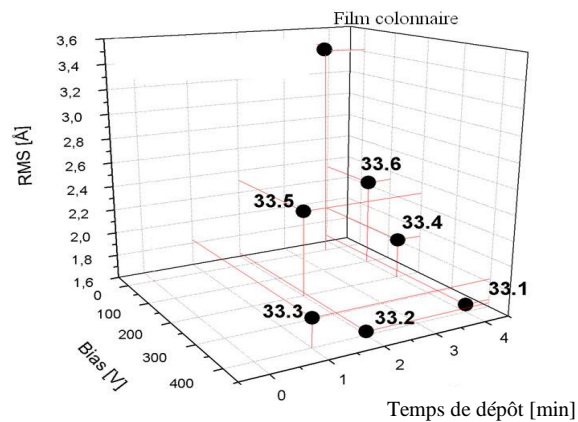
a/ Schéma montrant comment on mesure δ la largeur moyenne des grains. b/ Largeur moyenne de colonne δ en fonction de la puissance W .

b2.5 Polarisation du substrat et morphologies AlN et AlN:Er

AlN : MASTER II Languth, AlN:Er : Thèse Legrand, projet de publication.

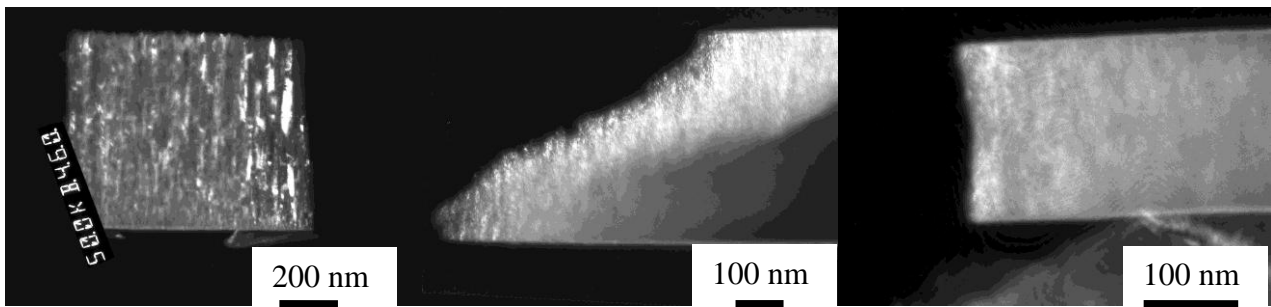
Un travail préliminaire a été réalisé sur AlN lors du master de Mr Languth. On a testé l'application d'une polarisation de la plateforme sur laquelle est fixé le substrat sur la morphologie résultante des films élaborés.

Les valeurs de 0, 100, 200 et 400 V ont été testées (*Bias* sur le graphe). Afin de suivre les premiers stades et s'affranchir des analyses par MET au vu du nombre important d'échantillons à caractériser, on a d'abord réalisé les observations par AFM (microscopie à force atomique) afin de mesurer les rugosités. Les résultats avaient la même tendance selon le type de rugosité choisi (RMS ou Ra). Les films avaient une rugosité décroissante avec U croissant (lire les valeurs sur le graphe après 4 minutes de dépôt). Les expositions plus courtes correspondent aux premières couches d'AlN déposées et sont des couches d'adaptation en général amorphes. On obtient bien des films de rugosité différente, avec donc des morphologies fort probablement différentes.



Rugosité des primocouches déposées lors de l'élaboration des films AlN mesurée par AFM en fonction de la polarisation du substrat utilisée lors du dépôt et du temps de dépôt (ou de l'épaisseur du film)

Nous avons donc complété l'étude par des observations par microscopie électronique en transmission. La variation d'une polarisation négative (U) du substrat (à pression de 0.5 Pa et une puissance de 250 W) permet d'obtenir des films nano colonnaires ($U = 0$ V, confirmation des résultats précédents) et des films nanogranulaires équiaxes (200 V) en passant par des films nano colonnaires perturbés (films constitués de grains colonnaires courts ou bâtonnets dont la croissance a été interrompue). La longueur de ces bâtonnets diminue progressivement avec l'augmentation de la polarisation négative des substrats pour atteindre des tailles nanométriques (3 nm) et former ainsi des grains équiaxes ($U = 300$ V).



0 V

200 V

300 V

Morphologies obtenues par MET sur des coupes transverses (Champs sombres). Films d'AlN élaborés pour une valeur de *bias* croissante.

L'observation des micrographies faites en vue transverse des films permettent de faire le lien avec les rugosités observées. On note que les morphologies colonnaires (avec en surface des cônes qui sont les têtes des crayons colonnaires) ont une rugosité supérieure à celles qui sont nanogranulaires équiaxes dont la rugosité reflète dans ce cas la taille de grains.

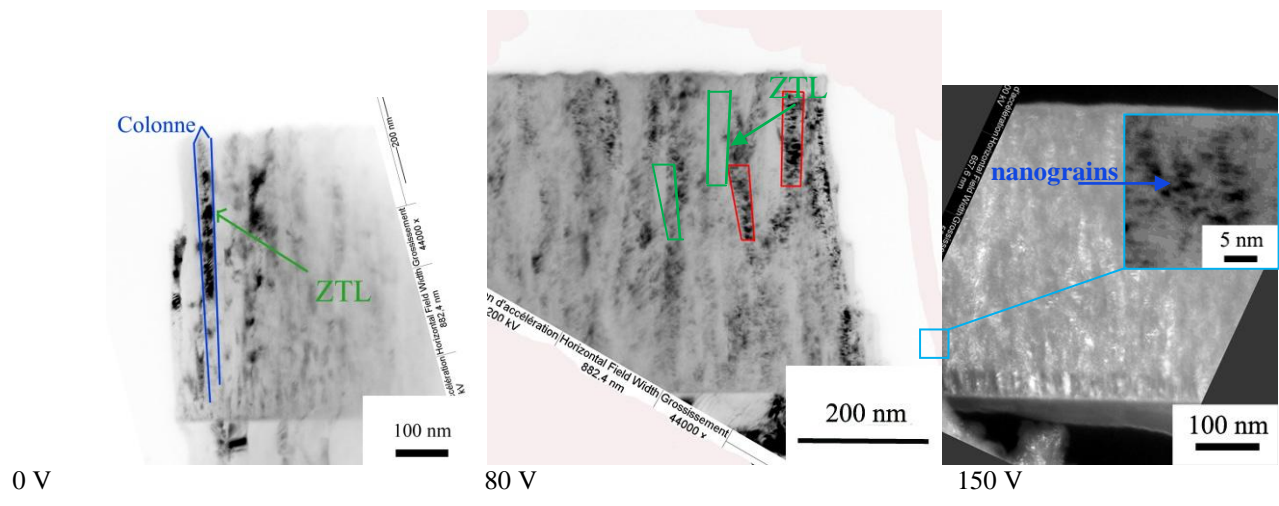
L'application d'une différence de potentiel entre la masse (bâti du réacteur) et le porte substrat permet donc d'obtenir tout un panel de morphologies dont le désordre est croissant: en partant du film nano colonnaire jusqu'au nano granulaire équiaxe, en passant par le nano colonnaire interrompu (grains en forme de bâtonnets).

L'application de la tension sur les substrats pendant le dépôt a donc été utilisée pour obtenir de nouvelles morphologies dopées cette fois (AlN:Er) et étudier son influence sur la photoluminescence de l'erbium (voir c2.6) (Thèse Legrand). Nous avons vérifié la stabilité des protocoles sur une gamme de polarisation 0 - 200V et proposé une description plus fine des morphologies afin de les modéliser. Les morphologies cristallines des films de nitrure d'aluminium dopé à l'erbium ont été caractérisées grâce à des micrographies obtenues en MET sur des coupes transverses, en champ sombre simple, ou en champ sombre dynamique.

Nous avons ainsi identifié trois entités morphologiques pour décrire les échantillons : deux étant des grains : colonne et nanograin équiaxe, la troisième étant une zone de texturation locale (ZTL). Cette ZTL se limite à un sous grain dans les colonnes, ou peut être un ensemble de grains équiaxes texturés dans la morphologie nanogranulaire équiaxe. La présence de ces entités morphologiques évolue avec la valeur de la polarisation appliquée. De 0 à 80 V, les films sont constitués de colonnes dont la largeur mesurée après 150 nm de croissance (20 à 40 nm) augmente légèrement avec U (environ 20 %, de 0 à 80 V), grâce à l'apport léger mais croissant d'énergie cinétique conféré aux espèces pulvérisées. Au-delà d'un certain seuil, on apporte trop d'énergie pour la croissance selon c, on favorise la croissance selon d'autres directions qui nécessitent plus d'énergie (on rappelle que les plans les plus denses de la würtzite et donc les moins coûteux énergétiquement parlant sont les plans perpendiculaires à c). On observe alors des ZTL de plus en plus petites, de moins en moins nombreuses jusque 200 V où la morphologie cristalline est faite de nanograins équiaxes avec une direction de croissance de plus en plus aléatoire, même si c reste la préférentielle.

La morphologie passe donc à une distribution de nanograins équiaxes (de 90 à 200 V), avec des nanograins dont la taille est d'autant plus petite que U est grand (5 à 3 nm). Cette transition morphologie colonnaire - morphologie nanogranulaire équiaxe se fait autour de 80 - 90 V. On retrouve les ZTL à la fois dans les colonnes : ce sont des monocristaux de würtzite (où sous-grains) et dans les morphologies nanogranulaires.

Des amincissements par FIB (*Focused Ion Beam*) ont été réalisés sur 3 échantillons (un de 0V, un de 90V, et un de 150 V) afin d'avoir des échantillons plus minces et plus transparents aux électrons : les interprétations et la corrélation avec la PL sont en cours. Cela va nous permettre de confirmer ou non certaines hypothèses de mécanismes pour la PL.



Morphologies obtenues par MET sur des coupes transverses. Films d'AlN:Er élaborés pour une valeur de *bias* croissante.

b2.6 Effet du substrat sur les modes de croissance des films d'AlN

Thèse Hussain

La possibilité d'avoir besoin de caractériser les films par FTIR (Spectroscopie par transformée de Fourier dans le domaine infra-rouge) et donc la nécessité de fabriquer des dépôts sur des substrats contenant de faibles densités de porteurs, nous a par ailleurs amené à tester l'influence de la nature du substrat sur la nature des dépôts lorsque la polarisation des échantillons est nécessaire. Utilisant auparavant des wafers de Si dopés bon marché (résistivité $\approx 0.004 \Omega \cdot \text{cm}$), nous avons testé l'influence de wafers de Si non dopés ou dit intrinsèques (résistivité $> 200 \Omega \cdot \text{cm}$), notamment lors du protocole expérimental utilisant la polarisation du substrat. Pas de différence fondamentale morphologique n'a pu être décelée (observations par imagerie conventionnelle MET, champs clairs et sombres à fort grandissement $\times 88 \text{ k}$). Le champ électrique développé par l'application d'une tension sur la plateforme en inox support des 6 substrats (voir schéma pour la géométrie du système) doit donc être suffisamment fort pour que les espèces atomiques pulvérisées ne "voient" pas l'écran constitué du substrat presque isolant. Cette étude a permis de changer de substrat afin de permettre des caractérisations des échantillons par FTIR.

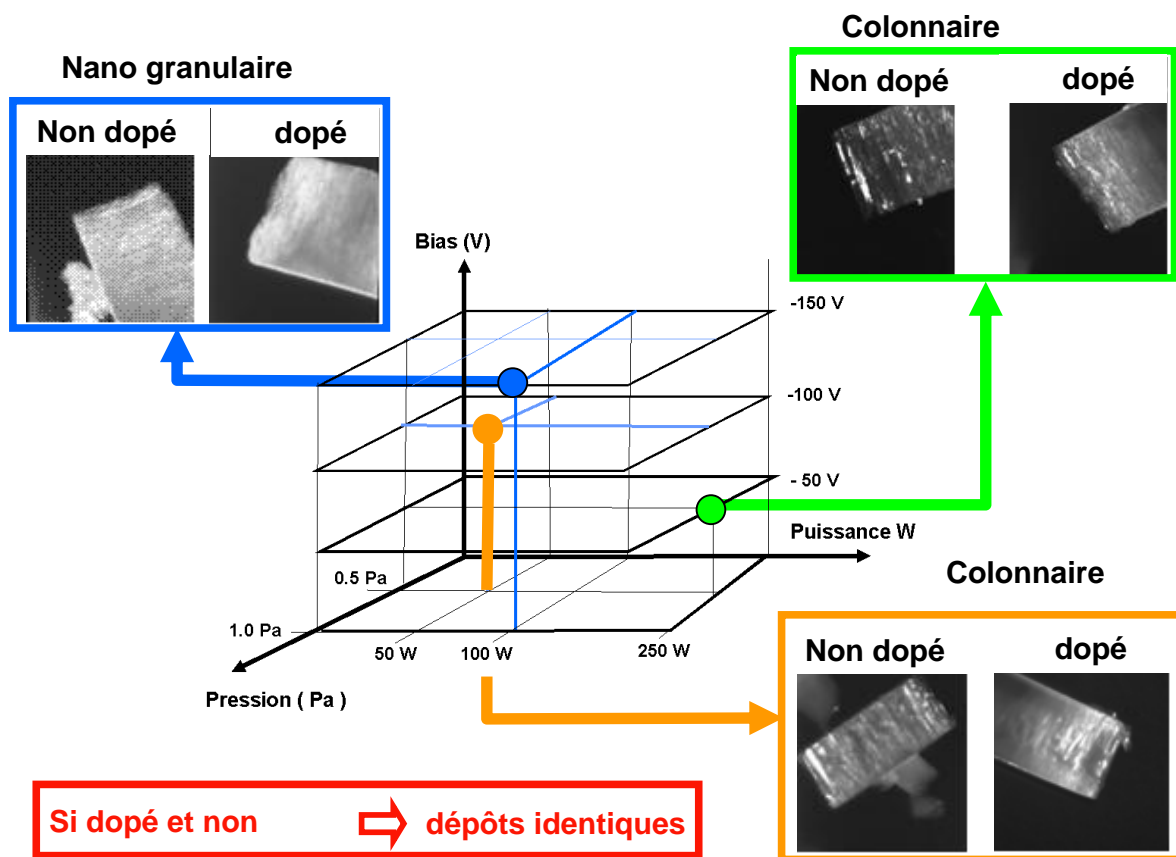
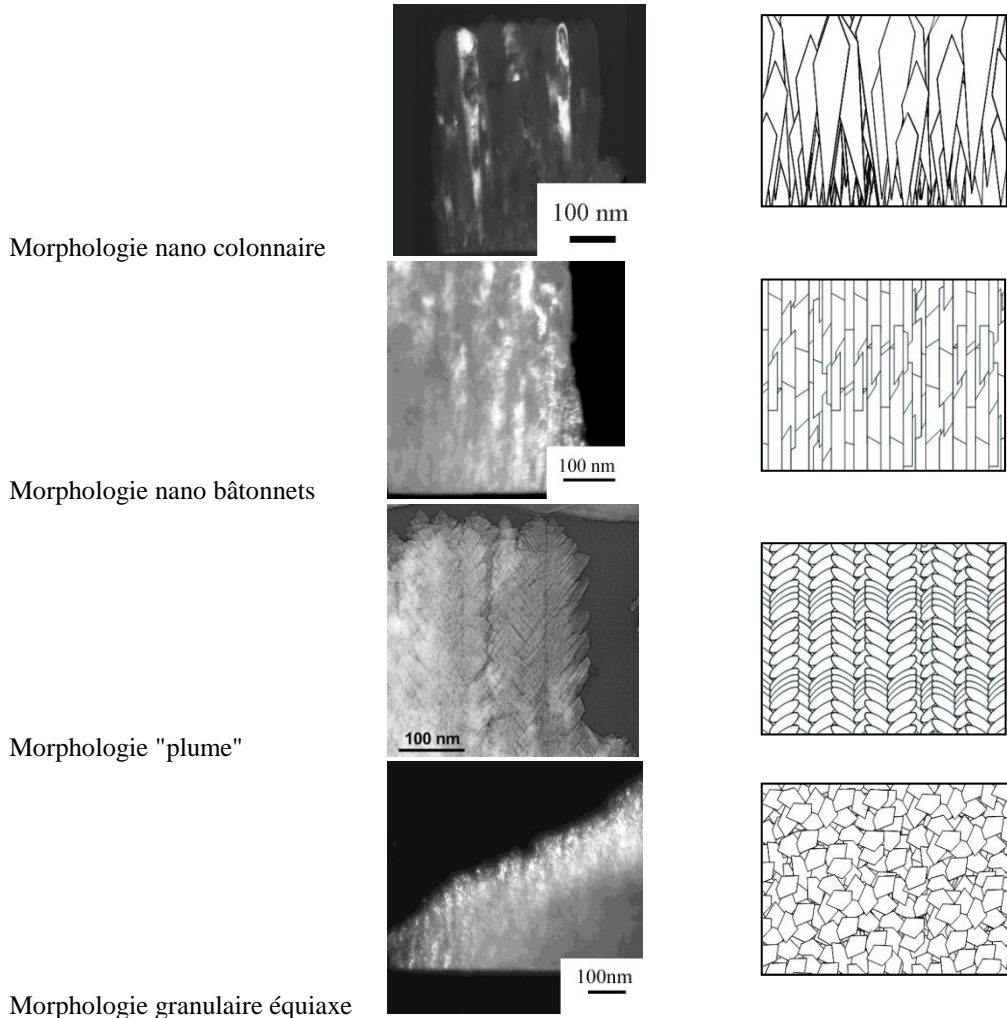


Schéma résumant les microstructures d'AlN observées lors de la variation de certains paramètres expérimentaux et surtout de la qualité du substrat de silicium

b2.7 Obtention de morphologies d'AlN:Er marquées

Thèse Hussain

La variation des paramètres de dépôt ont permis d'obtenir une gamme de morphologies de nitrure d'aluminium dopés à l'erbium aussi variés que quand on ne le dope pas. Cela va de la morphologie nanocolonnaire à nanogranulaire équiaxe en passant par nano colonnaire bâtonnets, et plume.



Dopés à l'erbium ces 4 morphologies ont donné lieu à l'étude de la photoluminescence enregistrée avec une haute résolution de la terre rare dans le visible (voir c2.2). Par la suite, on privilégiera les morphologies colonnaires et nanogranulaire équiaxes pour les caractérisations de photoluminescence en infrarouge (Thèse Hussain). On peut en effet considérer la morphologie nano bâtonnets comme intermédiaire entre les deux précédentes. La morphologie "plume" quand à elle est une morphologie que l'on peut qualifier d'exotique (quasiment pas rencontrée dans la littérature à notre connaissance). On ne contrôle pas ses conditions d'élaboration, aucun critère net n'ayant pu se dégager jusqu'à maintenant. On peut seulement rapporter les conditions suivant lesquelles elles apparaîtraient et émettre des hypothèses: elle semble n'apparaître que pour des conditions de pression faibles et lorsque le film contient un taux d'oxygène faible (<10 % atomique). Ne maîtrisant pas la reproductibilité de cette morphologie cristalline, nous ne l'avons pas retenu pour l'étude de la thèse Hussain (étude des propriétés de photoluminescence présentée plus loin).

b2.8 Résultats annexes mais probants : calibration des analyses chimiques

1 poster conférence Internationale l'E-MRS Strasbourg 2007, 1 publication de rang A Mat. Sci.Eng 2008

Analyse chimique de l'erbium par EDSX (analyse dispersive en énergie des rayons X installée sur le MET) au service commun de microscopie de la faculté des Sciences de Nancy I : détermination du coefficient de Cliff Lorimer de l'erbium pour l'EDSX grâce à : l'analyse de composés définis contenant de l'erbium et grâce à des analyses parallèles d'échantillons référence: par Microsonde de Castaing dans le même service commun. Confortation du résultat récemment grâce à des mesures par rétrodiffusion Rutherford RBS (Collaboration Strasbourg) sur des échantillons présentant 2 contenances différentes en erbium.

c/ **Caractérisations des propriétés électro-optiques des films en vue d'une fonctionnalisation**

c1. Films d'AlN

c1.1/ Caractérisation optique par ellipsométrie

Intervenants :

Procédé de synthèse

Techniques de caractérisation

Production scientifique :

V. Brien, T. Easwarakhanthan, P. Pigeat

PVD magnétron r.f.

Ellipsométrie spectroscopique dans le visible

MET, MEB, Diffraction des rayons X,

Diffraction 4 cercles

ESDX, Spectrométrie Auger

1 Communication Nationale par POSTER

Des mesures d'ellipsométrie spectroscopique (VIS) ont été réalisées sur un film de structure nanogranulaire. Elles montrent l'existence d'une couche d'oxyde superficielle (Al_2O_3), d'une épaisseur de l'ordre de 30 nm confirmée par AES (Auger) et d'une couche primitive (confirmée par MET).

Ces mesures ont permis de calculer les constantes optiques des films. La valeur de l'indice de réfraction du film AlN proprement dit (hors couches superficielles et primitive) est alors calculée comprise entre 2.01 [pour $\lambda = 290\text{nm}$] et 1.88 [pour $\lambda = 615\text{ nm}$]. On montre que ces valeurs sont en accord avec les valeurs citées par la littérature pour des mesures faites sur des films dit désordonnés.

c1.2/ Caractérisation électrique : mesure de résistivité

Intervenants :

Procédé de synthèse

Techniques de caractérisation

Production scientifique :

V. Brien, P. Renard, P. Pigeat

PVD magnétron r.f.

Mesures de résistivité

MET, MEB, Diffraction des rayons X,

Diffraction 4 cercles

ESDX, Spectrométrie Auger

2 Communications Nationales par POSTER

Par mesure de résistivité sous vide à différentes températures T ($25^\circ\text{C} < T < 400^\circ\text{C}$). On montre que ces échantillons, qui ont été obtenus à des vitesses de dépôt extrêmement faibles et qui contiennent néanmoins des taux d'oxygène inférieur à 4% présentent des mesures électriques qui en fonction de $1/T$ font apparaître des valeurs d'énergie d'activation E_a comprises entre 0,5 et 0,8 eV. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que les valeurs enregistrées ($E_a = 2.2\text{ eV}$) sur des échantillons d'AlN macro cristallisés de manière colonnaire et obtenus par le même procédé pour des paramètres de fonctionnement plus classiques (grande vitesse de dépôt, température élevées). Ces faibles valeurs de l'énergie d'activation semblent dues à la nano structuration des films AlN réalisés ici. Ce résultat confirme ce qui était soupçonné par de nombreux auteurs attribuant jusqu'ici ces faibles valeurs à d'éventuels défauts de structure ou à une mauvaise qualité de cristallisation.

c2. Propriétés de photoluminescence (PL) des films AlN dopés à l'erbium

Période correspondante

2008-2014

Intervenants :

V. Brien, P. Pigeat, S.S. Hussain (Doct.), N. Tranvouez (MII)
J. Legrand (Doct.)

Financement :

Bourse du gouvernement du Pakistan (thèse Hussain),
Bourse du ministère (thèse Legrand)

Collaborations:

H. Rinnert (co-direction de Hussain et Legrand),
M. Dossot LCPME (PL Haute résolution)

Procédé de synthèse

PVD magnétron r.f.

Techniques utilisées

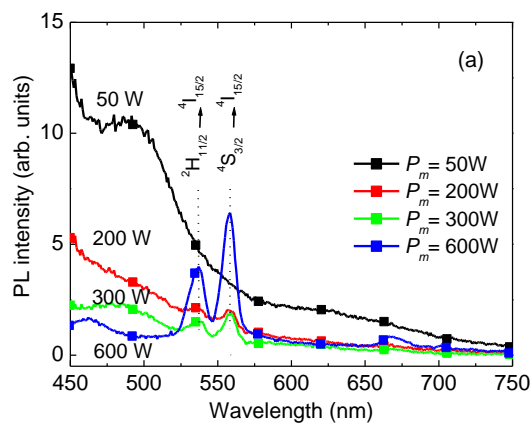
Spectrométrie d'émission optique, réflectométrie
MET, MEB, Diffraction des rayons X
ESDX, PL Haute résolution

Production scientifique :

Présenté en b2 car : les aspects de synthèse et de caractérisation physique
sont en général tous deux abordés dans les diverses publications.

c2.1/ PL dans le visible : effet de la puissance magnétron W

1 oral et 1 proceeding référencé dans conférence Internationale E-MRS Strasbourg 2009, Thèse Hussain, 1 article de rang A J. of Luminescence 2012.



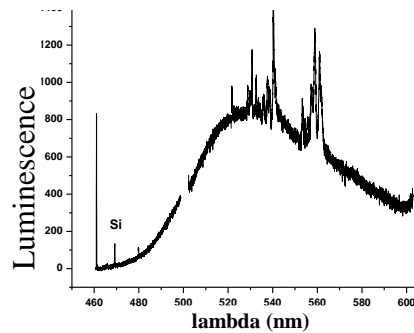
PL mesurée dans le visible selon une puissance magnétron croissante

On a étudié l'effet de la puissance magnétron W sur la photoluminescence dans le visible. La luminescence a pu être décomposée en deux contributions majeures. Une large bande localisée autour de 490 – 550 nm (selon les échantillons) et des pics fins. La large bande est une fonction décroissante de W alors que les pics fins l'inverse. La large bande a déjà été signalée dans d'autres travaux sur la PL de AlN seul. Son interprétation n'est pas unanime. Elle correspondrait à des états d'énergie associés à défauts natifs de l'AlN : soit des lacunes d'azote à niveau profond, des états liés à la présence d'oxygène (défauts ponctuels d'oxygène en substitution de l'azote) ou à aux défauts d'interfaces (joints de grains interprétés comme le résultat de luminescence de surface des "nano grains"). Elle ne peut cependant pas, dans notre cas, être attribuée à des variations de quantité d'oxygène du fait de l'homogénéité chimique des échantillons. Cette bande correspondrait donc à des transitions énergétiques entre états électroniques localisés dans la bande interdite de l'AlN, et pourrait correspondre au phénomène bien connu de création d'états électroniques de queue de bande dans les cristaux par amorphisation, ou transition ordre/désordre. Ceci est renforcé par le fait que l'intensité de cette bande chute quand W augmente et donc lorsque l'ordre dans les échantillons (légère augmentation de la largeur des colonnes) augmente.

Attribuée aux transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ de l'erbium, les pics fins sont favorisées par les fortes puissances (observation confirmée pour une autre valeur de dopage). Ces résultats suggèrent un fort effet de la morphologie des films sur la luminescence de l'erbium dans le visible. Des caractérisations de plus haute résolution ont pu être réalisées.

c2.2/ PL haute résolution dans le visible : effet de la morphologie

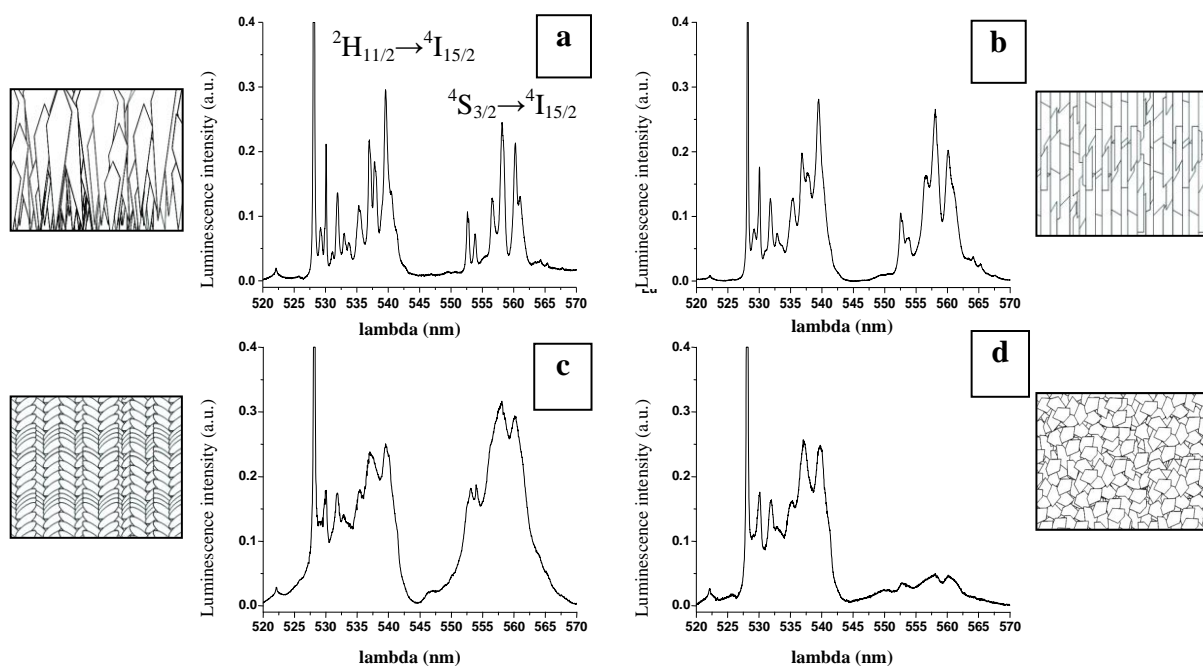
1 oral et 1 proceeding référencé dans conférence Internationale MRS Boston 2008, MASTER II Tranvouez.



Spectre de photoluminescence de haute résolution obtenu sur le film AlN:Er colonnaire avec la longueur d'onde incidente $\lambda = 458$ nm dans le domaine visible. On retrouve la large bande localisée entre 500 et 550 nm selon les échantillons.

Quatre morphologies bien marquées ont été étudiées. La forme des grains évolue de colonnes à des bâtonnets ou grains oblongs à des plumes ou des nanograins de forme équiaxe. On a concentré l'étude sur l'influence de la morphologie sur la PL de l'erbium. Les résultats sont très différents d'une morphologie à l'autre. Du FTIR a par ailleurs été réalisé sur les 4 morphologies et confirme les degrés de désordre des échantillons.

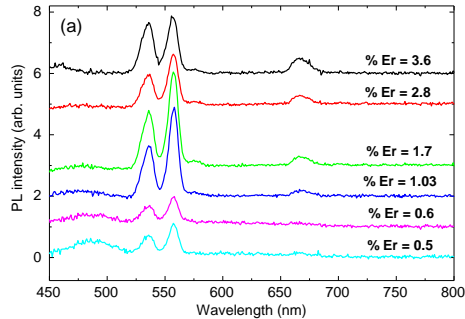
Les caractéristiques spectrales fines des centres luminescents Er^{3+} sont attribués aux transitions erbium $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ et $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Elles sont ici fortement dépendantes de la nano-structuration morphologique de la matrice AlN. Les spectres sont composés de multiplets décomposés par effet du champ cristallin. Cet effet nommé effet Stark est dépendant de l'environnement structural des ions Er^{3+} . Cette observation souligne en conséquence l'importance de la localisation de l'erbium. En effet l'énergie des états électroniques liés à la terre rare ainsi que les probabilités de transition radiative entre ces états sont dépendantes des sites occupés par les ions de terre rare et de la symétrie associée à ces sites. Pour aller plus loin, et obtenir d'avantages d'informations sur la nature des sites de l'erbium, il y a plusieurs possibilités. Des mesures de PL haute résolution à basse température pour diminuer la largeur de pic et ainsi accroître la résolution spectrale et la précision de la décomposition spectrale pourraient apporter des informations. Des mesures d'excitations sélectives en fonction du site en changeant la longueur d'onde d'excitation seraient intéressantes. La simulation théorique des spectres de luminescence obtenus pourrait aussi être ici d'une grande utilité pour comprendre la dépendance des propriétés optiques obtenues avec la structure et la morphologie des films. Dans ce but des contacts ont été pris avec des spécialistes de simulation théorique (extérieurs au laboratoire) afin de réaliser ce travail en collaboration, sans succès pour l'instant.



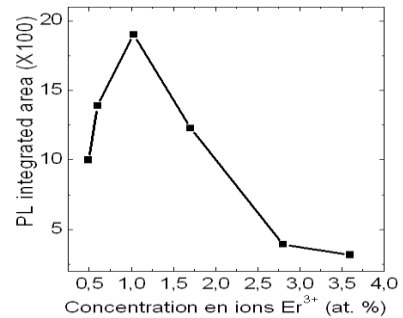
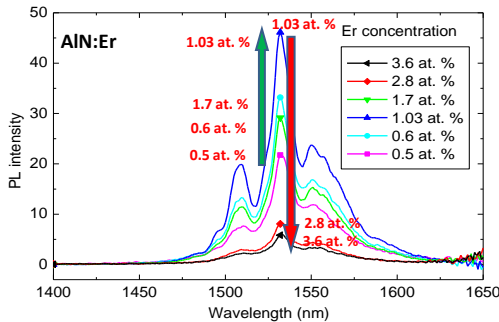
Spectres de photoluminescence obtenus sur les films AlN:Er films dans le domaine 520 – 570 nm avec la longueur d'onde 514 nm: (a) Type A: nano colonnaire 16 nm (b) Type B: nano bâtonnets 20 nm (c) Type C: nano plumes 6-20 nm (d) Type D: nano grains équiaxes 3 nm.

c2.3/ «Concentration quenching» de la PL dans le domaine infra rouge (IR)

1 Poster dans conférence Internationale l'E-MRS Strasbourg 2007, 2 articles de rang A Mat. Sci. Eng 2008, J. of Luminescence 2012, Thèse Hussain, projet de publication



Photoluminescence dans le visible de AlN:Er_x (x=0.5 – 3.6 %) (morphologie colonnaire)



Photoluminescence dans l'infrarouge de AlN:Er_x (x=0.5 – 3.6 %) (morphologie colonnaire)

Les termes "*concentration quenching*" utilisés ici décrit le phénomène physique existant dans les matrices hôtes d'une espèce atomique luminescente et traduit le fait qu'au-delà d'une concentration seuil, la capacité de luminescence du système chute.

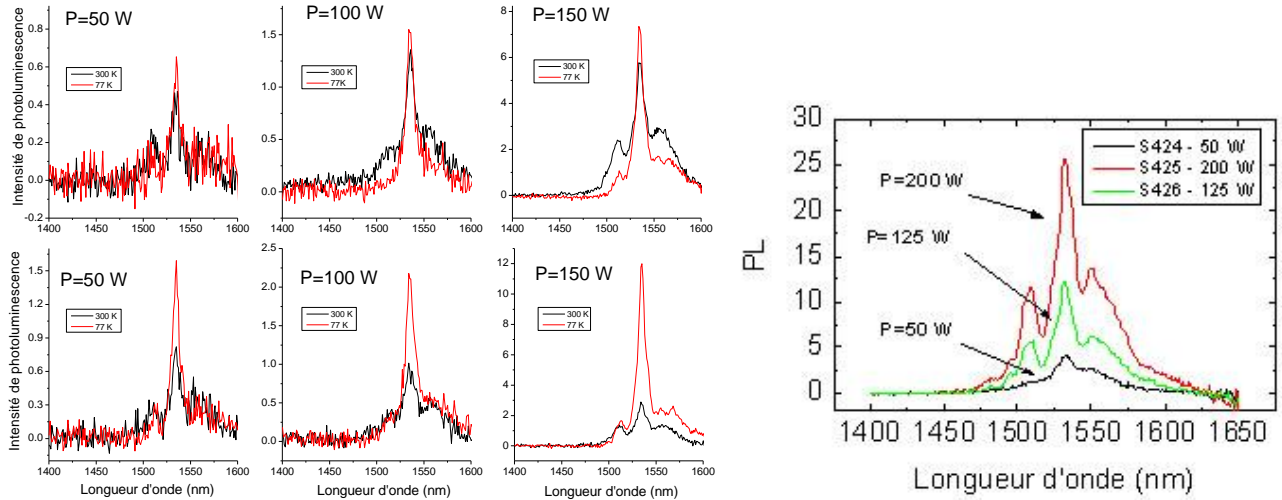
Des films colonnaires (Puissance = 300W, Pression P = 0.5 Pa) de concentration variant de 0.6 à 3.6 % ont été élaborés (voir b2.2) et leur photoluminescence a été mesurée dans le domaine infra-rouge et dans le visible (l'échantillon dopé à 6% a été élaboré avec une puissance différente, et sa PL est cohérente avec la courbe au vu des résultats de l'étude faite sur l'influence de la PL avec la puissance du magnétron (c.2.1))

Ces mesures ont permis de faire apparaître l'effet de "*concentration quenching*" déjà observé sur d'autres systèmes de la littérature, expliqué a priori par la coalescence de l'erbium. On fait ainsi apparaître l'existence d'une concentration optimale en faveur de la PL autour de 1%. L'augmentation de PL avant 1% est expliquée par l'augmentation du nombre de centres optiquement actifs, la PL étant proportionnelle au % d'erbium. Pour la chute, cela est dû à des interactions de type non-radiatif entre centre actifs Er-Er (désexcitation d'un ion erbium à la faveur d'un autre centre actif voisin, qui lui s'excite). Une étude fouillée par diffraction des rayons X, et MET sur ces échantillons a été initiée afin de voir si cela provient d'une précipitation d'un composé piégeant alors l'erbium dans une phase non optiquement active (projet de publication).

On a alors choisi que pour les études de photoluminescence des thèses de Hussain et Legrand par la suite, les échantillons seraient tous réalisés avec un dopage de 1% afin de bénéficier de ce maximum.

c2.4/ PL IR et puissance magnétron W

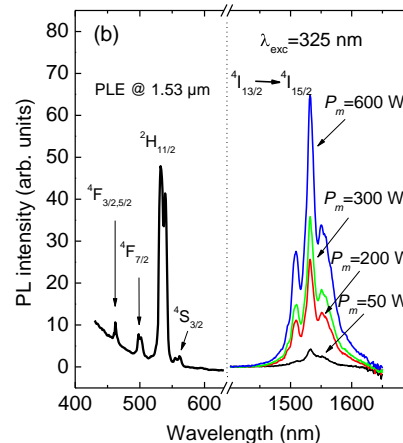
1 oral dans conférence Internationale E-MRS Strasbourg 2009, 2 articles de rang A : Physica Status Solidi. , J. of Luminescence, Thèse Hussain



Photoluminescence dans l'infrarouge de AlN:Er ($x=1\%$) en fonction de la puissance magnétron sur la gamme 0-150W

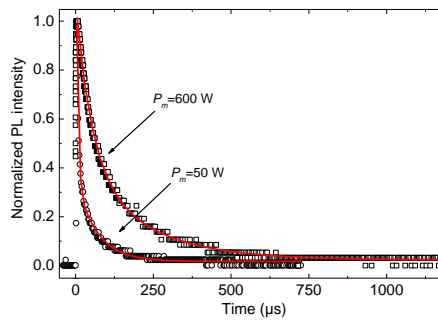
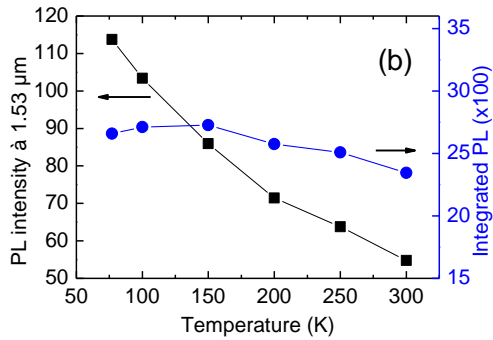
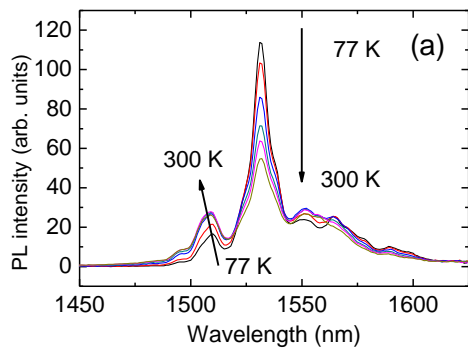
Alors qu'une première étude réalisée sur des échantillons élaborés en utilisant des valeurs croissantes de puissance W sur la gamme 0 – 150 W montrait une augmentation de PL sans pouvoir la corrélérer à une quelconque modification sensible de la morphologie (étudiée par MET ou DRX), nous avons élaboré des échantillons à des puissances encore plus grandes [0 – 600 W]. Nous avons alors pu observer une légère augmentation statistique des largeurs de colonnes lors de la croissance de W (voir études présentées précédemment).

Les mesures montrent que la PL à 1.54 μm de films élaborés à la même pression est une fonction croissante de la puissance de 0 à 600 W et confirment l'augmentation du signal observée précédemment sur la gamme 0 – 150 W. Cette augmentation est corrélée à l'augmentation de la fraction volumique cristalline dans les échantillons (augmentation de la largeur des colonnes de 0 à 600 W).



PLE à 1.54 μm de l'échantillon préparé à 600W, PL dans l'IR de AlN:Er ($x=1\%$) en fonction de la puissance magnétron sur la gamme 0-600W

La PLE (PL réalisée en variant l'énergie de la lumière incidente, et en mesurant la PL à 1.53 μm) pratiquée sur ces échantillons présente en supplément des excitations directes des ions erbium (pics discrets indexés par les transitions dans les centres luminescents Er³⁺) une large bande allant de 400 à 600 nm ($E \geq 2.1$ eV) démontrant que la matrice AlN permet une excitation indirecte des ions luminescents. Cette excitation pourrait suivre le même mécanisme que dans GaAs aidés par des processus assistés par porteurs.



Graphes montrant la PL IR et son faible "temperature quenching", et le temps de déclin de la PL pour des échantillons élaborés à deux valeurs de puissance W différentes.

On a par ailleurs confirmé que la "temperature quenching" de ce semiconducteur à grand gap était très faible (chute d'un facteur 2 du maximum de PL à 1.54 μm et de 15 % pour la PL intégrée) en mesurant la PL à 1.54 μm de 77K à 300K. Les modifications relatives des pics de par et d'autre du pic principal sont dues à un peuplement de nature thermique des états à haute énergie pour les températures les plus hautes.

L'étude du temps de déclin de la luminescence en fonction de la puissance magnétron démontre que celui-ci diminue lorsque la puissance diminue ou lorsque la densité de défauts ou de joints de grains augmente. On peut donc supposer que cette diminution en fonction de W est due à des processus non-radiatifs liés à des états de défauts dans les échantillons, de moins en moins ordonnés. L'approximation littérale de la chute par une fonction ne peut se faire qu'en utilisant plusieurs exponentielles, démontrant que l'ion erbium ne peut se situer sur une seule sorte de site.

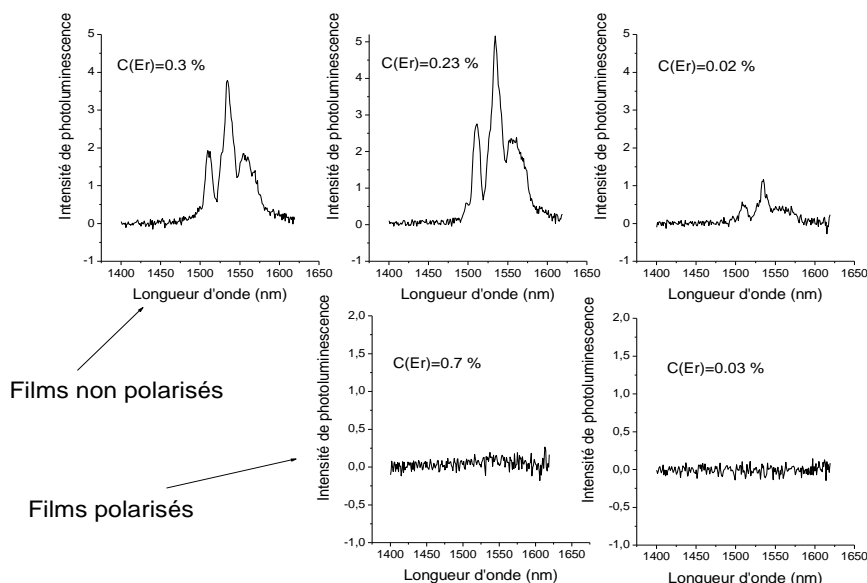
c2.5/ PL IR et polarisation des échantillons lors de l'élaboration

2 posters dans conférence nationale: Congrès de la SFP division plasma 2008 Paris et Journée Nationale JSI 2009

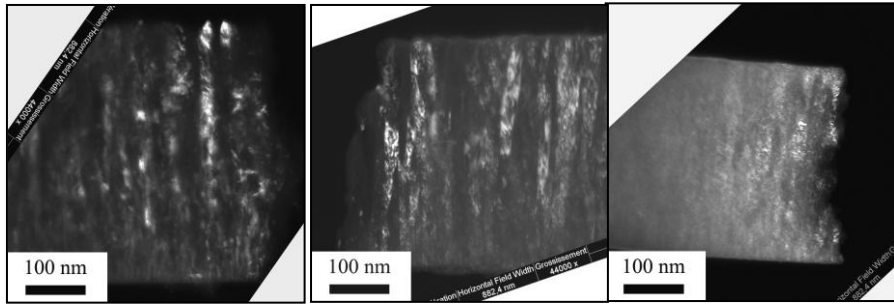
1 oral dans conférence internationale : MIATEC-ITFPC 2011.

Thèses Hussain, Thèse Legrand et 2 projets de publication de rang A (1 sur les aspects de morphologies et polarisation, 1 sur les mécanismes de PL).

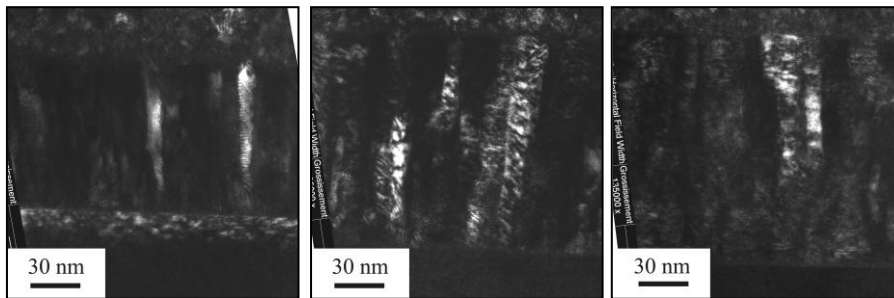
Des films AlN:Er (faible dopage en erbium $< 0.7\%$) ont été réalisés. Certains ont été réalisés sans l'utilisation de la polarisation du substrat lors de l'élaboration d'autres avec. On a mesuré la PL IR de ces films (à 300



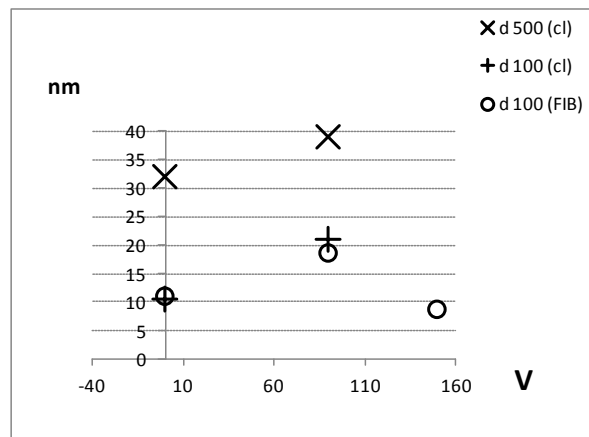
et à 77K). On la présente ci-dessus. La polarisation apparaît néfaste à la PL et confirme les résultats de l'étude PL IR faite en fonction de la puissance précédemment présentée, en effet plus les morphologies sont désordonnées, moins la PL IR est efficace. Afin de confirmer ce résultat préliminaire (obtenu dans Thèse Hussain), on a réalisé une seconde série d'échantillons dopés à 1% d'erbium en faisant varier la polarisation de 0 à 250V. On observe une amélioration de la PL de 0 à 90V puis une chute du maximum de PL à 1.54 μm (courbe non présentée ici). Ces améliorations de rendement optiques peuvent être corrélées aux observations morpho-structurales faites par MET (voir micrographies prises par MET ci-dessous). La montée de PL peut être associée à une augmentation de 20% de la largeur des colonnes constituant les films (voir graphe ci-dessous). La chute correspond ensuite au changement de morphologie de croissance des films (transition colonnaire - nanogranulaire équiaxe). Les processus non-radiatifs dus à la présence de défauts se trouvant en plus forte densité et donc plus proches des centres luminescents sont favorisés au détriment de l'émission de photons. Cette étude confirme le rôle néfaste des défauts pressenti lors de l'étude de la PL en fonction de la puissance magnétron et ce rôle sera notamment confirmé dans la thèse de Legrand grâce à une étude réalisée sur des échantillons élaborés avec de très gros grains (films très épais). On ne présentera pas les résultats ici.



Micrographies prises par MET sur échantillons microclivés. Champs sombres. Films de 500 nm d'épaisseur déposés à 0 (à gauche), -90 (au centre) and -150 V (à droite)



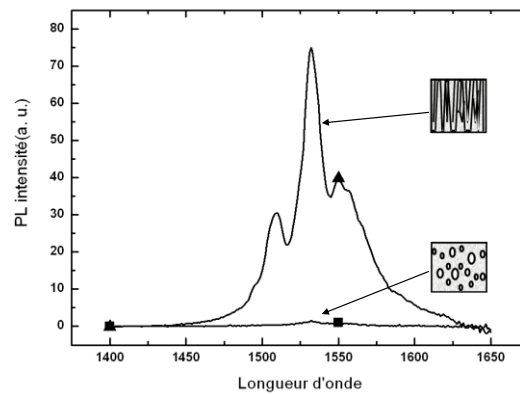
Micrographies prises par MET sur échantillons amincis par FIB. Champs sombres. Films de 100 nm d'épaisseur déposés à 0 (à gauche), -90 (au centre) and -150 V (à droite)



Largeur des colonnes (mesurées à la même hauteur) composant les films de 100 ou 500 nm en fonction de la polarisation du substrat pendant le dépôt. Mesures faites sur 10-20 objets sur micrographies telles que celles présentées ci-dessus, indifféremment du mode d'amincissement des lames.

c2.6/ Choix de morphologies marquées emblématiques pour simplifier l'étude des mécanismes de PL

Thèse Hussain



PL IR des deux morphologies d'AlN:Er choisies pour approfondir l'étude des mécanismes de PL

Les 2 morphologies emblématiques: nanocolonnaire et nanogranulaire équiaxe ont été choisies pour une étude de photoluminescence en IR. Le choix s'est porté sur la morphologie colonnaire (la plus cristallisée) qui mène à une PL IR maximale dans l'étude $PL\ IR = f(W)$: à savoir la plus forte puissance, à faible pression. La morphologie nano granulaire (la moins cristallisée dont nous disposons à faible taux d'oxygène) étant élaborée ensuite à partir des mêmes conditions grâce à l'application d'une polarisation.

Des traitements thermiques sous différentes atmosphères de ces deux morphologies sont en cours d'étude de PL (mesures dépendant de la température, mesures de temps de montée de PL, estimation de section efficace d'excitation par mesure de PL en fonction de la puissance incidente) et sont en cours d'interprétation. Ces travaux devraient permettre de progresser sur la compréhension des mécanismes de PL de l'erbium dans cette matrice. L'étude des recuits permettrait aussi de tester la résorption possibles de certains défauts (on pense aux liaisons pendantes) dans les morphologies nano-granulaires (Thèse Legrand).

d/ Etudes annexes

Tout au long de ces années, j'ai aussi participé à d'autres études de manière plus anecdotique. J'y fais cependant mention ici de manière très résumée car elles ont donné lieu à publication.

d1/ Interaction photons –phonons dans l'AlN: spectrométrie Brillouin

Intervenants :

Collaborations:

Procédé de synthèse

Techniques de caractérisation

V. Brien, P. Pigeat

J. Rioboo (ICM Madrid) Spectrométrie Brillouin

PVD magnétron r.f.

Spectrométrie Brillouin

MET, MEB, Diffraction des rayons X,

Diffraction 4 cercles

ESDX, Spectrométrie Auger

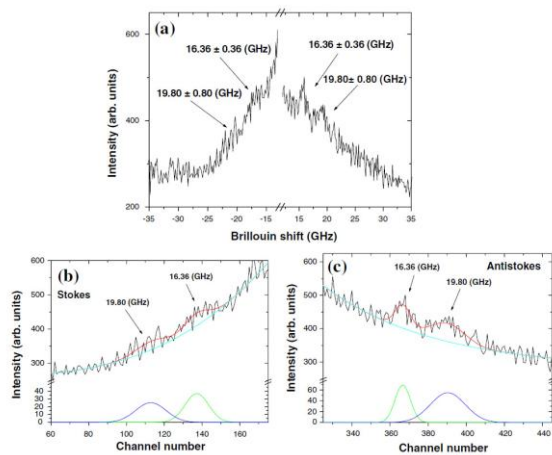
1 article dans un journal de rang A :

J. of Materials Science (2010)

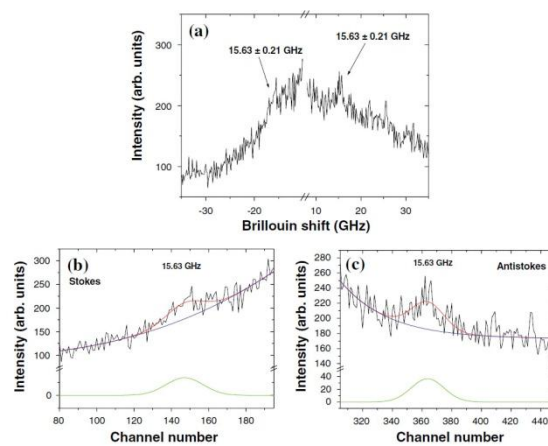
Production scientifique :

Les trois premières nano structures AlN fabriquées bien identifiées : nano colonnaire, nano granulaire et amorphe ont été caractérisées par spectrométrie Brillouin afin de mesurer les modes de transport des phonons acoustiques. Les morphologies ont toutes été caractérisées par MET (non montré ici). Les expériences ont été délicates du fait de la faible valeur des signaux, cependant des résultats intéressants ont pu être obtenus.

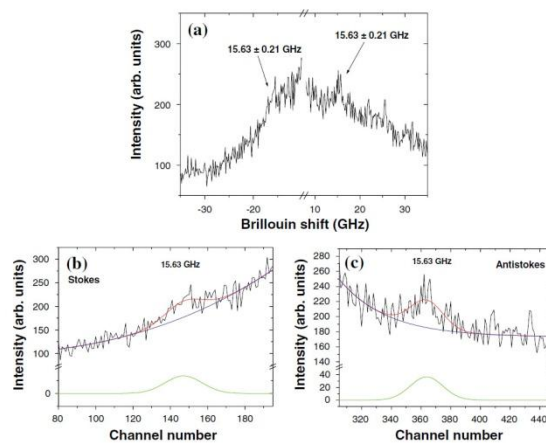
Au vu des dimensions de l'échantillon et de la configuration de la rétrodiffusion du dispositif, les seuls modes accessibles étaient ici les modes se propageant dans le plan de l'échantillon (sous forme de film). Les courbes (a) montrent l'influence de la morphologie cristalline sur les modes acoustiques. Les décalages de fréquence Brillouin ont permis de calculer les vitesses acoustiques des différents modes. La comparaison de ces valeurs avec celles de la littérature a permis de les attribuer aux modes acoustiques transverses. L'échantillon amorphe et nanogranulaire équiaxe ne présentent qu'un seul mode et se comportent comme s'ils étaient isotropes acoustiquement. La morphologie colonnaire, elle en possède deux et correspond à la symétrie du plan de base de la würtzite pour les propriétés élastiques. La vitesse acoustique la plus faible est celle des modes de la phase nano granulaire équiaxe. Cet adoucissement du mode acoustique longitudinal en passant de la phase amorphe à nano cristalline a été aussi observé sur des céramiques ferroélectriques PTCa [¹⁵⁴, ¹⁵⁵, ¹⁵⁶]. Vient ensuite celle de la phase polycristalline nanogranulaire équiaxe, puis les deux modes observés dans la morphologie colonnaire. Ces mesures pourront être utilisées lors d'applications futures dans les technologies utilisant les ondes acoustiques de surface (SAW).



Morphologie colonnaire



Morphologie nanogranulaire équiaxe.



Morphologie amorphe.

Spectres obtenus par spectroscopie micro Brillouin à haute résolution et zooms sur les parties Stokes et anti-Stokes du spectre avec présentation de l'ajustement de la courbe par la méthode des moindres carrés. Les courbes inférieures étant les ajustements par courbe Gaussienne. Les morphologies sont indiquées sous les graphes.

d2/ Films de carbo-nitrures préparés par MPACVD pour des applications mécaniques

<u>Intervenants :</u>	P. Kouakou (doctorant) co-dirigé par M. Belmahi et V. Brien
<u>Collaborations:</u>	SAM Dpt Sciences et Analyses des Matériaux, Centre de recherche Public Gabriel Lippmann, Luxembourg
<u>Contrat :</u>	TRASU "Development of Innovative surfaces by means of optimised plasma techniques and technological transfer to industries"
<u>Procédé de synthèse</u>	MPACVD
<u>Techniques de caractérisation</u>	MET, MEB, Diffraction des rayons X rasants, AFM
<u>Production scientifique :</u>	EDSX, Spectrométrie Auger
	1 publication de rang A
	1 communication Internationale par oral
	3 communications Nationales par poster
<u>Période :</u>	Mai 2005-Dec 2006

D'après les calculs de Liu et Cohen (Y. Liu, M.L. Cohen, Science 245 (841) 1989), le β - C_3N_4 est considéré comme un matériau aussi dur que le diamant, avec des propriétés optiques électriques et thermiques proches de celui-ci. Alors que les films de diamant sont connus pour ne pas relaxer des contraintes internes fragilisant les outils de coupe sur lesquels ils sont déposés, ce matériau que plusieurs équipes ont tenté de synthétiser porte des espoirs en termes d'applications mécaniques.

Une étude comparative de deux méthodes de dépôt (MPACVD et PVD magnétron r.f.) a été proposée par le SAM dans le cadre du projet TRASU. Le LPMIA teste la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro onde, la partie PVD magnétron se faisant au SAM au Luxembourg.

Les paramètres de la méthode de dépôt MPACVD utilisant un mélange gazeux CH_4/N_2 ont été déterminés afin: d'abord d'amorcer un plasma puis d'obtenir un dépôt (Pression de 600 à 2500 W, pression de 40 à 100 mbar, débit de gaz de 50 à 100 sccm). L'effet du % de CH_4 dans le mélange sur la nature des films a été étudié (caractérisations MEB, MET, DRX). En conséquence, le % de CH_4 optimal a pu être choisi : la valeur de 4 % a été retenue du fait qu'elle limite la formation de billes de carbone qu'on trouve en grande proportion pour des valeurs au dessus de 8 % (P6). Les variations d'autres paramètres d'élaboration n'ont pas permis d'augmenter les épaisseurs de films déposés (limitation apparente à 50 nm). L'étude structurale et chimique a permis de montrer que le film élaboré dans les meilleures conditions est composé de Si, C et N. La diffraction des rayons X et des électrons ne permettent malheureusement pas la détermination de sa structure du fait du manque de matière, mais on a pu noter que certains des pics sont communs avec ceux de SiC et de ceux attendus de la phase β - C_3N_4 indiquant une ressemblance cristallographique probable.

Une étude faisant varier la contenance en silicium du substrat (sans : cermet pur, différentes épaisseurs de silicium sur cermet, Si_3N_4 et silicium pur) a permis de mettre en évidence la nécessité de sa présence lors du mécanisme de croissance.

d3/ Spectrométrie d'Emission Optique du plasma lors de dépôt d'AlN par PVD magnétron pour la gestion du procédé

<u>Période correspondante</u>	Séjour post-doctoral de 1 an d'Acosta dans notre équipe. Août 2008-Juillet 2009
<u>Financement</u>	CONACYT. Mexique.
<u>Intervenants :</u>	J. Acosta-Flores, V. Brien, P. Pigeat, E. Bauer-Grosse
<u>Collaborations:</u>	Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Mexique
<u>Procédé de synthèse</u>	PVD magnétron r.f.
<u>Techniques utilisées</u>	Spectrométrie d'émission optique, réflectométrie MET, MEB, Diffraction des rayons X, ESDX
<u>Production scientifique :</u>	1 oral en conférence Internationale (ICMTF San Diego 2010)

A l'Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey au Mexique, un ancien doctorant de l'ex-LSGS (laboratoire nancéen dont est issu une partie de notre équipe de recherche) le Professeur J. Oseguera a développé le dépôt de couches d'AlN dans le but de s'intéresser à ses propriétés d'anti corrosion et de dureté à haute température. La technique de dépôt utilisée est la PVD magnétron et cette équipe a mis au point un réacteur prototype en vue de prévoir un système de contrôle pour que le procédé de dépôt puisse être utilisé dans l'industrie. Intéressé par nos acquis sur l'élaboration de ce matériau, un membre de leur équipe est venu poursuivre ses investigations sur notre réacteur.

Voici la liste des résultats obtenus:

- Mise au point et utilisation d'une fibre optique interne au réacteur pour l'étude optique du plasma.
- Réalisation de dépôts d'AlN par PVD magnétron r.f. sous différentes conditions expérimentales : - Enregistrement in-situ en temps réel :
 - de la réflexion optique à la longueur d'onde $\lambda = 400$ nm.
 - des amplitudes relatives des pics d'émission des espèces présentes dans le plasma:
 N_2 , Ar, Al
- Mise en évidence de la variation des indices optiques n et k des nitrures réalisés (AlN) en fonction de dN_2
- Mise en évidence de la variation de l'absorption optique (donc de k) en fonction de x , la composition des nitrures $Al_{(1+x)}N_{(1-x)}$
- Caractérisation par MEB et EDSX réalisée sur chaque échantillon. Une calibration de l'EDSX a été établie grâce à un échantillon référent stœchiométrique AlN
- Mise en évidence d'une évolution de la composition chimique des films en fonction de dN_2
- Mise en évidence d'une éventuelle possibilité de contrôle du procédé, via le débit de gaz réactif N_2 , par le suivi du rapport entre les intensités des pics OES des espèces N_2 et Ar.

Toutes ces observations ont été confirmées par l'étude de la structure et la morphologie des films par MET et DRX.

La demande de financement de coopération internationale bi-latérale demandée à la DRI (Direction des Relations Internationales) du CNRS et au CONACYT au Mexique en 2009 n'a pas été obtenue. Fin de la collaboration.

d4/ Revêtements Cr-Ni-N déposés par pulvérisation magnétron DC

<u>Période correspondante</u>	2008
<u>Intervenants :</u>	V. Brien
<u>Collaborations:</u>	LERMPS (UTBM) Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
<u>Procédé de synthèse</u>	PVD magnétron DC
<u>Techniques utilisées</u>	MET
<u>Production scientifique :</u>	1 article de rang A

A la demande du laboratoire de Montbéliard, j'ai caractérisé par MET et EDSX des dépôts de Cr-Ni-N (dont la teneur en Ni variait de 0 à 20 %) par pulvérisation magnétron réactive et proposé des interprétations pour la nature de dépôts. Les résultats ont montré que la microstructure et les propriétés du revêtement changent avec l'introduction du nickel. Ces analyses ont été corrélées à des propriétés mécaniques (nano dureté, module d'Young) et tests pion-disque.

CHAPITRE C : PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Les besoins actuels de l'industrie de l'optoélectronique sont des diodes électroluminescentes, des lasers et des amplificateurs optiques. Il s'agit de trouver des systèmes qui permettent de couvrir au mieux le domaine des longueurs d'onde dans la gamme 0.45 – 1.6 μm , et plus particulièrement le domaine visible et les longueurs d'onde d'absorption minimale des fibres optiques (1.3 et 1.55 μm). Avec l'erbium, nous avons essayé d'exploiter l'émission de la terre rare à 1.54 μm .

Nous pourrions à l'avenir étudier l'insertion d'une autre terre rare (RE') dans le nitrure d'aluminium et bénéficier des méthodes de travail développées pour AlN:Er et des résultats fondamentaux obtenus sur les mécanismes. Nous pourrions ainsi comparer les comportements AlN:Er et $\text{AlN:RE}'$ et voir si les résultats obtenus sur AlN:Er se reproduisent ou sont modifiés. Cela permettrait éventuellement de relier certains effets à la terre rare ou à des mécanismes plus généraux.

Comme nous l'avons présenté précédemment, un certain nombre de résultats a été obtenu sur AlN:Er : nous avons exploré l'influence de différents paramètres du réacteur et donc du procédé de synthèse sur les propriétés de photoluminescence. Les divers travaux réalisés lors des deux thèses (Hussain, Legrand) a permis d'obtenir un certain nombre de résultats sur les mécanismes physiques propres à la PL, afférentes à l'excitation et à la désexcitation des phénomènes. Il reste cependant encore aujourd'hui certains aspects inexplorés.

L'étude fondamentale réalisée sur les mécanismes par notre collaborateur du département I Hervé Rinnert, de même que la littérature souligne le rôle extrêmement important de l'environnement proche des terres rares et des défauts ponctuels dans la matrice. Hors la littérature n'aborde quasiment pas les aspects de localisation des terres rares dans ces systèmes. Une étude exploratoire que j'ai amorcée récemment sur AlN:Er par diffraction des rayons X, semble démontrer que les terres rares ne se placeraient pas toujours sur le même site cristallographique et que cela pourrait être corrélé aux modifications d'intensité de PL (Oral dans une conférence internationale : ITFPC-MIATEC 2011). Ces travaux en cours de confirmation relatives à des questions de localisation des atomes insérés et de corrélation avec les mécanismes physiques pourraient trouver des réponses plus fouillées grâce à des études de visualisation « directes » du réseau, je pense plus particulièrement à des images MET filtrées en énergie par EELS ou HAADF. Ceci devient tout à fait possible grâce à l'arrivée du microscope JEOL JEM-ARM200F à l'IJL. J'envisage de me former sur ce nouveau matériel que nous venons d'inaugurer à l'Institut, cela devrait pouvoir se faire assez rapidement. Il faudra bien sûr s'assurer que le prochain CPER servant le laboratoire complète bien ses moyens de préparation d'échantillons (acquisition d'un FIB, personnels formés pour faire fonctionner le matériel ..., montage d'une plateforme d'amincissements d'échantillons ?) afin que notre laboratoire possède de bons moyens de préparation d'échantillons. Un échantillon bien aminci, étant comme chaque microscopiste le sait, un des secrets d'une bonne étude.

Par ailleurs, des sondages des échantillons par des techniques de spectroscopie bien choisies, par exemple l'EXAFS pourraient aussi nous apporter des informations intéressantes sur les premiers voisins des terres rares. J'ai ainsi amorcé une collaboration avec un laboratoire écossais qui a déjà obtenu des résultats très intéressants pas cette technique sur un GaN:Er et obtenu du temps de ligne sur le synchrotron DIAMOND à Harwell près d'Oxford en 2014. Ces études apporteront, je l'espère de bons éléments de réponse, et notamment pour comprendre par exemple l'« activation » optique des systèmes obtenus par recuit, ou encore la passivation de certains défauts sous certaines atmosphères.

Il s'agit donc ici d'essayer de faire évoluer la complémentarité de la collaboration équipe 202 du département II et l'équipe Nanomatériaux (104) dirigée par Hervé Rinnert (département I de l'IJL). Nous apportons non seulement le procédé de synthèse et les variétés de matrice : mais surtout leur maîtrise et des caractérisations de plus en plus fines, ce en adéquation avec l'évolution de la connaissance des mécanismes physiques de photoluminescence.

Une autre piste potentielle serait de muter la matrice vers un autre nitrure ($\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{N}$). Une étude bibliographique des plus complètes permettrait de choisir le meilleur substituant. On sait déjà qu'une substitution par le gallium permet de descendre progressivement la largeur de la bande interdite jusque 3.2 eV (band gap de GaN), il s'agirait de tester d'autres substitutifs. L'idée serait de viser la résonance grâce à un couplage entre la matrice et la terre rare, en modifiant la taille de la bande interdite pour une terre rare donnée. En bénéficiant des mécanismes d'excitation indirecte, et d'une optimisation des transferts énergétiques matrice - terre rare, les mécanismes fondamentaux de ces systèmes sont à étudier tout en cherchant à obtenir un matériau émettant le plus possible.

L'étude des niveaux de défauts présents dans le gap est par ailleurs potentiellement faisable par des mesures de résistivité en température. Ces mesures permettront en effet de préciser les énergies d'activation des porteurs de charges (électrons ou trous). Aussi, nous avons démarré le montage d'une enceinte qui fonctionnera sous vide, pour faire des mesures de résistivité 4 pointes sur des films. Le manque d'assistance technique sur ce projet, ne nous permet malheureusement pas aujourd'hui d'avancer aussi vite que l'on voudrait, mais réussit malgré tout à progresser.

Depuis 2011, j'ai par ailleurs initié une nouvelle activité exploratoire. La démarche consiste à orienter la thématique de dépôt de nitrure d'aluminium vers d'autres applications potentielles. Même s'il reste encore quelques petites zones d'ombres sur l'élaboration, la désormais bonne maîtrise du dépôt d'AlN en contrôlant sa stœchiométrie (AlN, AlNO, AlNX X=Er) et ses morphologies en fonction des paramètres de dépôts nous permet d'envisager l'évolution des protocoles de synthèse à d'autres fins; optimisant d'autres propriétés physiques que la photoluminescence de terres rares insérées...

Le nitrure d'aluminium pourrait ainsi se prêter aussi bien pour des applications de passivation dans le domaine du photovoltaïque.

Les surfaces arrière des cellules solaires (mono ou polycristallines) peuvent en effet contribuer de façon importante à l'efficacité de ces dispositifs producteurs d'électricité. Ainsi, une augmentation de la réflexion de la lumière (couches anti-reflet) ou la passivation de défauts présents aux surfaces du silicium constituant ces cellules peuvent augmenter les rendements de manière très significative. Ces phénomènes ont une importance décuplée lorsque l'épaisseur des cellules diminue, ce qui devient un point crucial pour ces nouvelles cellules solaires faites de couches minces (par opposition aux anciennes qui sont constituées de silicium aminci).

Actuellement les cellules des modules industriels sont recouvertes en face arrière de couches réalisées par cuisson à haute température d'une couche épaisse d'aluminium déposée par sérigraphie. Bien que ce procédé soit bien adapté aux méthodes de dépôt actuelles de l'industrie photovoltaïque, il ne pourra pas être utilisé pour les cellules futures à cause de différents points négatifs d'ordre mécanique, électrique ou optique. Par exemple, l'aluminium lors de sa cuisson crée de fortes contraintes induisant une courbure des plaques. Pour ces raisons, la future génération de cellules photovoltaïques utilisera d'autres couches et déposées par d'autres techniques compatibles avec la technique de dépôt de couches minces de prédilection de l'industrie photovoltaïque : la pulvérisation magnétron.

Malgré des améliorations obtenues avec le dépôt de nitrures, oxy-nitrures, hydrogénés ou non de silicium, on attend toujours de trouver des couches de passivation plus performantes permettant d'augmenter encore la collecte des porteurs photo-générés en augmentant leur durée de vie.

Un récent brevet américain (2011) fait mention de passivation par les composés AlN/AlNO. Maîtrisant l'élaboration de ce matériau, et étant capables de faire varier indépendamment certains paramètres (densité de défauts ponctuels et planaires, liaisons pendantes ...) et stœchiométrie, nous sommes bien placés pour démarrer une étude sur l'influence de ces paramètres sur la passivation du silicium.

Ne maîtrisant pas l'aspect caractérisation des performances des couches de silicium, j'ai initié une collaboration avec 2 laboratoires afin de faire tester les futures couches élaborées. Ces laboratoires maîtrisent les caractérisations par photoconductance (PCD) ou par C(V) : l'INES du CEA à Chambéry, et l'INESS de Strasbourg.

Cette étude a une double finalité 1/ contribuer à la compréhension des phénomènes de passivation du silicium photovoltaïque 2/ proposer des couches plus performantes que celles qui existent actuellement.

Par ailleurs, on proposera aussi les morphologies obtenues lors de ces recherches pour des études de conduction thermique (collaboration future avec l'IMN à Nantes).

On s'attachera tout au long des travaux à venir, à la mise en évidence, la compréhension et l'optimisation de nouvelles lois de comportement pouvant éventuellement être exploitées industriellement. Ces nouvelles lois de comportement résulteront de corrélations entre la nature des films : leurs compositions, gradients de composition, taux de dopages, nano structuration ou morphologie, localisation de leurs défauts... et les mécanismes physiques.

Tout au long de ces études, j'essaierai de m'appuyer sur les points forts les plus prometteurs afin de faire évoluer les sujets vers des travaux les plus productifs possibles.

Références

- ¹ K. F. Kelton, P. C. Gibbons: *Mat. Res. Soc. Bull.* 22, 69 (1997)
- ² R. Nicula, A. Jianu, A. R. Birirs, D. Lupu, R. Manaila, A. Devenyi, C. Kumpf, E. Kurpel: *Eur. Phys. J. B.* 3, 1 (1998)
- ³ A. M. Viano, E. H. Majzoub, R. M. Stroud, M. J. Kramer, S. T. Mixture, P. C. Gibbons, K. F. Kelton: *Phil. Mag. A*, 78, 1, 131 (1998)
- ⁴ C. Dong; Dubois, J.M.; Song Seng Kang; Audier, M. *In: Philosophical Magazine B (Physics of Condensed Matter, Electronic, Optical and Magnetic Properties)*, vol.65, no.1, pp. 107-26 (1992)
- ⁵ E.K. Akdogan A Safari., *IEEE Transactions on ultrasonics and frequency control.* 47 (2000) 881
- ⁶ J.A.N.A.F., *Thermodynamical Tables*, *J. Phys. Chem. Ref. data* 14 (Suppl.1) (1985) 160
- ⁷ F. Briegler, A. Geuther, *Ann. Chem.*, 123 (1862) 228
- ⁸ S. Loughin, R.H. French, *Aluminum Nitride (AlN)*, *Handbook of Optical Constants of Solids*, (1997) 373-401
- ⁹ J. F. Rosenbaum, *Bulk Acoustic Wave Theory and Devices*. Boston: Artech House, 1988
- ¹⁰ X. H. Xu, H. S. Wu, C. J. Zhang, Z. H. Jin, *Thin Solid Films*, 388 (2001) 62-67
- ¹¹ Y. Goldberg, in *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, Aluminium nitride, InN, BN, SiC, SiGe*, L. M.E., R. S.L., and S. M.S., Eds. New York: John Wiley & Sons, (2001) 31-47
- ¹² M. Levnishtein, S. Rumyantsev, M. Shur, *Properties of Advanced Semiconductor Materials*. New York: John Wiley & Sons, 2001
- ¹³ F. Medjani, R. Sanjine's, G. Allidi, A. Karimi. *Thin Solid Films*, 515 (2006) 260-265
- ¹⁴ W. Werdecker, F. Aldinger, "Aluminum Nitride—An Alternative Ceramic Substrate for High Power Applications in Microcircuits," *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 7 (1984) 399-404
- ¹⁵ G. A. Slack, Nonmetallic crystals with high thermal conductivity, *J. Phys. Chem. Solids*, 34 (1973) 321-335
- ¹⁶ Chih-Hung Chu, Chih-Peng Li, Shaw-Bing Wen and Yun-Hwei Shen, *Ceramics International*. 35 (2009) 3455-3461
- ¹⁷ Y. Tsujimura, N. Yoshino, Y. Fushii, and K. Terano, "Durable ceramic substrates bonded with metal circuits," *Proceedings. Electronic Circuits World Convention 8. Electronics Circuits World Convention 8.* (1999) PO2.
- ¹⁸ N. Q. Danh, K. H. Monz, H. K. Pulker, *Thin Solid Films* 257 (1995) 116
- ¹⁹ I. H. Kim, S. H. Kim, *Thin Solid Films* 253 (1994) 47
- ²⁰ T. Shiosaki, A. Kawabata, "Piezoelectric thin films for SAW applications," *Ferroelectrics*, 42, (1982) 219-32
- ²¹ R. C. Ruby, P. P. Merchant, "Method of making tunable thin film acoustic resonators," vol. 5873153, U. S. P. Office, Ed. United States: Hewlett Packard Company, 1999
- ²² D. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics," 82 ed. Cleveland, OH: CRC Press, 2001-2002
- ²³ N. Abboud, J. Mould, G. Wojcik, D. Vaughan, D. Powell, V. Murray, and C. MacLean, "Thermal Generation, Diffusion, and Dissipation in 1-3 Piezocomposit Sonar Transducers: Finite Element Analysis and Experimental Measurements," presented at 1997 IEEE International Ultrasonics Symposium, 1997
- ²⁴ F. Engelman, G. F. Iriarte, I. V. Katardjiev, M. Ottosson, P. Mural, S. Berg, "Structural and electroacoustic studies of Aluminium nitride thin films during low temperature radio frequency sputter deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films)*, 19 (2001) 2664-9
- ²⁵ G. Wingqvist, J. Bjurstrom, L. Liljeholm, I. Katardjiev, A. L. Spetz, "Shear mode Aluminium nitride thin film electroacoustic resonator for biosensor applications," 2005 IEEE Sensors (IEEE Cat. No.05CH37665C). IEEE. 2005, pp. 4
- ²⁶ D. Ruffieux, M. A. Dubois, N. F. de Rooij, "An Aluminium nitride piezoelectric microactuator array," *Proceedings IEEE Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.00CH36308)*. IEEE. 2000, pp. 662-7
- ²⁷ Jin-Yu Qiu, Yuji Hotta, Koji Watari, Kenshi Mitsuishi, Masato Yamazaki *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 385-390
- ²⁸ W. Werdecker and F. Aldinger, *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Techol., CHMT-7* (1984) 399-404
- ²⁹ Y. Ohba, H. Yoshida, *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters)*, 37 (1998) L905-6
- ³⁰ H. P. D. Schenk, E. Feltin, M. Vaille, P. Gibart, R. Kunze, H. Schmidt, M. Weihnacht, and E. Doghèche, *physica status solidi (a)*, 188 (2001) 537-541.
- ³¹ B. Eun-Hyun, O. Min-Suk, H. Jun-Hee, J. Jin-Woo, J. Jin-An, and K. Han-Bong, *IEEE Conference Record Abstracts. 1995 IEEE International Conference on Plasma Science (Cat. No.95CH35796)*. IEEE. 1995, pp. 163
- ³² L. M. Sheppard. *Ceram. Bull.* 69 (1990) 1801
- ³³ K. Tsubouchi, K. Sugai, M. Mikoshiba, in : R. McAvoy (Ed.), *ULTRASONIC Symposium Proceedings chicago 1981*, IEEE, New York, (1981)375
- ³⁴ J. F. Shackelford, W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*, 3rd Edition, CRC Press, Boca Raton, (1999) 508
- ³⁵ W. J. Meng, edited by J. H. Edgar (INSPEC Short Run Press Ltd., London (1994) 175-189
- ³⁶ G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl, J. W. Vandersande, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 641
- ³⁷ S. Krukowski, M. Leszczynski, S. Porowski, in: J. H. Edgar, S. Strite, I. Akasaki, H. Amano, C. Wetzel (Eds.), *Properties, Processing and Applications of Gallium Nitride and related Semiconductors*, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, Stevenage, UK, (1999) 21
- ³⁸ D. K. Gaskill, L. B. Rowland, K. Doverspike, in: J. H. Edgar (Ed.), *Properties of Group III Nitrides*, INSPEC, Stevenage, (1994) 101
- ³⁹ S. Strite, H. Morkoc. *J. Vac. Sci. Technol. B* 10 4 (1992) 1237
- ⁴⁰ H. Yamashita, K. Fukui, S. Misawa, S. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 896
- ⁴¹ L. Xinjiao, Z. Xu, Z. He, H. Cao, W. Su, Z. Chen, F. Zhou, E. Wang, *Thin Solid Films* 139, 3 (1986) 261-274
- ⁴² G. A. Slack, Nonmetallic crystals with high thermal conductivity, *J. Phys. Chem. Solids* 34 (1973) 321-335

- ⁴³ A. Horiguchi, F. Veno, M. Kasori, K. Shinozaki and A. Tsuge, Effect of sintering atmosphere on thermal conductivity and its microstructure for an AlN Ceramics, Proceedings of the 25th Symposium on the Basic Science of Ceramics, ID03 Yog Kyokai (1987) 155
- ⁴⁴ J. Haussonne, J. Lostec, J. Bertot, L. Lostec, S. Sadou, Journal de Physique III, 3 (1993) 689-701
- ⁴⁵ R. T. Bondokov, S. G. Mueller, K. E. Morgan, G. A. Slack, S. Schujman, M. C. Wood, J. A. Smart et L. J. Schowalter 2008 Journal of Crystal Growth, Volume 310, Issue 17, 15 August 2008, Pages 4020-4026
- ⁴⁶ G. A. Slack and T.F. McNelly, J. Crystal Growth 34 (1976) 263
- ⁴⁷ G.A. Slack, R.A. Tanzilli, R.O. Pohl and J.W. Vandersande, The intrinsic thermal conductivity of AlN, J. Phys. Chem. Solids 48 (1987) 641
- ⁴⁸ M. Bickermann, B.M. Epelbaum, A. Winnacker, Journal of Crystal Growth 269 (2004) 432-442
- ⁴⁹ J. C. Rojo, G. A. Slack, K. Morgan, B. Raghathamachar, M. Dudley, L. J. Schowalter, J.I of Crystal Growth, 231(2001) 317
- ⁵⁰ J. H. Edgar, L. Liu, B. Liu, D. Zhuang, J. Chaudhuri, M. Kuball, S. Rajasingam, Journal of Crystal Growth, 246 (2002) 187
- ⁵¹ R. Schlessler, R. Dalmau, Z. Sitar, Journal of Crystal Growth, 241 (2002) 416
- ⁵² D. Ehrentraut, Z. Sitar, MRS Bulletin, 1. 34, N° 4 (2009) 259
- ⁵³ T. D. Moustakas, E. Iliopoulos, A. V. Sampath, H. M. Ng, D. Doppalapudi, M. Misra, D. Korakakis, R. Singh, Journal of Crystal Growth, 227-228 (2001) 13-20
- ⁵⁴ C. Yu, D. Jena, Materials Research Society Symposium Proceedings, 955 (2006) 75-78
- ⁵⁵ M. Katsikini, E. C. Paloura, T. S. Cheng and C. T. Foxon , JAP, 82 (1997) 1166
- ⁵⁶ D. Doppalapudi, R. Mlcak, J. Chan, H. Tuller, A Bhattacharya, T. Moustakas, Materials Research Society Symposium - Proceedings 798 (2003) 403-408
- ⁵⁷ X. He, S-Z Yang, K. Tao, Y. Fan, Mater. Chem. And Phys., 51 (1997) 199-20
- ⁵⁸ T. Telbizova, S. Parascandola, F. Prokert, N. P. Barradas, E. Richter, W. Möller, Surf. And Coat. Technol., 142-144 (2001) 1028-1033
- ⁵⁹ Zhu, P. Chen, R. K. Y. Fu, W. Liu, C. Lin, P. K. Chu, Appl. Surf. Science, 239 (2005) 327-334
- ⁶⁰ G. Wang, B. Wang, A. Huang, S. Xu, M. Zhu, B. Wang, H. Yan, Mater. Lett. 58 (2004) 2486-2488
- ⁶¹ G. Y. Meng, S. Xie, D. K. Peng, Thin Solid Films, 334, 1-2, 1998, 145-150
- ⁶² A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, M. Audier, D. Pique, M. Pons, J. Crystal growth, 311, (2009) 3371
- ⁶³ A. Claudel, E. Blanquet, D. Chaussende, R. Boichot, B. Doisneau, G. Berthomé, A. Crisci, H. Mank, C. Moisson, D. Pique, M. Pons, J. Crystal growth, 335, (2011) 17
- ⁶⁴ G.-S. Chung, K.-S. Kim, Microelectronics Journal, 39, 12, 2008, 1405-1407
- ⁶⁵ S. Shimada, M. Yoshimatsu, H. Nagai, M. Suzuki, H. Komaki, Thin Solid Films, 370, 1-2, 2000, 137-145
- ⁶⁶ J. X. Zhang, Y. Z. Chen, H. Cheng, A. Uddin, S. Yuan, K. Pita, T. G. Andersson, Thin Solid Films 471 (2005) 336-341
- ⁶⁷ E. Iborra, J. Olivares, M. Clement, L. Vergara, A. Sanz-Hervàs, J. Sangrador, Sensors and Actuation A 115 (2004) 501-507
- ⁶⁸ A.S. Gudovskikh, J. Alvarez, J. P. Kleider, V. P. Afanasjev, V. V. Luchinin, A. P. Sazanov, E. I. Terukov, Sensors and Actuators (2004)
- ⁶⁹ M. B. Assouar, M. El Hakiki, O. Elmazria, P. Alnot, C. Tiusan, Diamond and Related Materials 13 (2004) 1111-1115
- ⁷⁰ A.K. Chu, C.H. Chao, F.Z. Lee, H.L. Huang, Thin Solid Films 429 (2003) 1-4
- ⁷¹ W. Bo, W. Mei, W. Ruzhi, H. Anping, Z. Hua, Z. Yunjuan, Y. Hui, W. Seiping, Materials letters, 53 (2002) 367-370
- ⁷² B.H. Hwang, Chen, Lu, Hsu Materials Science and Engineering A325 (2002) 380-388
- ⁷³ J.H. Choi, J.Y. Lee, J.H. Kim, Thin Solid Films 384 (2001) 166-172
- ⁷⁴ Y.J. Yong, J.Y. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 11
- ⁷⁵ R. A. Youngman, J. H. Harris, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 3238-46
- ⁷⁶ P. M. Mason, H. Przybylinska, G. D. Watkins, W. J. Choyke, G. A. Slack, 59 (1999) 1937-1947
- ⁷⁷ H. T. Chen, X. L. Wu, X. Xiong, W. C. Zhang, L. L. Xu, J. Zhu, P. K. Chu, J. Ohys. D: Appl. 41 (2008)
- ⁷⁸ W. Lei, D. Liu, P. Zhu, Q. Wang, G. liang, J. hao, X. Chen, Q. Cui, G. Zou, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 13353-13358
- ⁷⁹ Y. C. Lan, X. L. Chen, Y. G. Cao, Y. P. Xu, L. D. Xun, T. Xu, J. K. Liang, J. of Crystal Growth, 207 (1999) 247-250
- ⁸⁰ X. Hao, M. Yu, D. Cui, X. Xu, Y. Bai, Q. Wang, M. Jiang, J. of Crystal Growth, 242 (2002) 229-232
- ⁸¹ T. Xie, X. Y. Yuan, G. S. Wu, Y. Lin, X. X. Xu, G.W. Meng, L ; D. Zhang, J. Phys : Condens. Matter 16 (2004) 1639-1644
- ⁸² K. Sardar, C. N. R. Rao, Solid State Science 7 (2005) 217-220
- ⁸³ Y . G. Cao, X. l ; Chen, Y. C. Lan, J. Y. Li, Y. P. Xu, T. Xu, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. of Crystal Growth, 213 (2000) 198-202
- ⁸⁴ Y. Ma, K. Huo, Q. Wu, Y. Lu, Y. Hu, Z. Hu, Y. Chen, J. mater. Chem. 16 (2006) 2834-2838
- ⁸⁵ S. X. Lu, Y. H. Tong, Y. C. Liu, C. S. Xu, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan, J. of Phys. And Chem. Of Solids 66 (2005) 1609-1613
- ⁸⁶ C. Xu, L. Xue, C. Yin, G. Wang, Phys. Stat. Sol. (a), 198 (2003) 329-335
- ⁸⁷ M. Lie, B. Song, X. Guo, Y. F. Guo, P. G. Li, W. H. Tang, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 195-200
- ⁸⁸ D. Chen, J. Wang, D. Xu, Y. Zhang, Vacuum, (2008) 1-4
- ⁸⁹ K. Abe, S. Nonomura, S. Kobayashi, M. Ohkubo, T. Gotoh, M. Nishio, S. Nitta, S. Okamoto, Y. Manemitsu, Journal of Non-Crystalline Solids 227-230 (1998) 1096-1100
- ⁹⁰ Z. Q. Yao, Y. Q. Li, J. X. Tang, W. J. Zhang, S. T. Lee, Diamond & Related materials, 17 (2008) 1785-1790
- ⁹¹ G. I. Prinz, A. Ladenburger, M. Schirra, M. Feneberg, K. Thonke, R. Sauer, J. Appl. Phys. 101 (2007)
- ⁹² V. Ligatchev, T. K. S. Wong, S. F. Yoon, J. Ahn, Rusli, Diamond & Related materials, 12 (2003) 1897-1902
- ⁹³ A. Olszyna, J. Siwiec, R. Dwilinski, M. Kaminska, J; Konwerska-Hrabowska, A. Sokolowska, Materials Science and Engineering B50 (1997) 170-173
- ⁹⁴ J. Siwiec, A. Sokolowska, A. Olszyna, R. Dwilinski, M. Kaminska, J. Konwerska-Hrabowska, (1998)
- ⁹⁵ J. Sun, J. Wu, H. Ling, W. Shi, Z. Ying, F. Li, Phys. Lett. A 280 (2001) 281-385
- ⁹⁶ J. Ballato, J. S. Lewis III, and P. Holloway, MRS Bull. 24, 51 (1999)
- ⁹⁷ A. J. Steckl, and R. Birkhahn, Appl. Phys. Lett. 73, 1700 (1998)

- ⁹⁸ M. Thaik, U. Hömmerich, R.N. Schwartz, R.G. Wilson, J.M.Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 2641.
- ⁹⁹ J. Steckl, M. Garter, R. Birkhahn, J. Scofield, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2450.
- ¹⁰⁰ H. J. Lozykowski, W.M. Jadwisienczak, I. Brown, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 1129
- ¹⁰¹ Kumar, H. L. Chan, J. J. Weimer, L. Sanderson, *Thin Solid Films*, 308/309 (1997) 406
- ¹⁰² Giardini, A. Mele, T. M. DiPalma, C. Flamini, S. Orlando, R. Teghil, *Thin Solid Films* 295 (1997) 77
- ¹⁰³ N. Tanaka, H. Okano, T. Usuki, K. Shibata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 5249
- ¹⁰⁴ R. Weingaertner, O. Erlenbach, A. Winnacker, A. Welte, I. Brauer, H. Mendel, H.P. Strunk, C.T.M. Ribeiro, A.R. Zanatta, *Opt. Mater.* 28 (6–7) (2006) 790.
- ¹⁰⁵ J.-W. Lim, W. Takayama, Y. F. Zhu, J. W. Bae, J. F. Wang, S. Y. Ji, K. Mimura, J. H. Yoo, M. Isshiki, *Curr. Appl. Phys.* 7 (2007) 236.
- ¹⁰⁶ S. B. Aldabergenova, M. Albrecht, H. P. Strunk, J. Viner, P. C. Taylor, A. A. Andreev, *Mater. Sci. Eng. B* 81 (1–3) (2001) 144.
- ¹⁰⁷ K. Gurumurugan, *Appl. Phys. Lett.* 74 (20) (1999) 3008.
- ¹⁰⁸ A. R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* 82 (9) (2003) 1395.
- ¹⁰⁹ V. I. Dimitrova, P.G. Van Pattern, *Appl. Surf. Sci.* 175/176 (2001) 480.
- ¹¹⁰ A. R. Zanatta, C. T. M. Riberio, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2005) 8
- ¹¹¹ A.R. Zanatta, *Appl. Phys. Lett.* 82 (2003)
- ¹¹² F. Lu, R. Carius, A. Alam, M. Heuken, A. Rizzi, Ch. Buchal, *Thin Solid Films* 425 (2003) 171-174
- ¹¹³ F. S. Liu, Q. L. Liu, J. K. Liang, J. Luo, H. R. Zhang, B. J. Sun, G.H. Rao, *J. Appl. Phys.* 99 (2006)
- ¹¹⁴ R. G. Wilson, R. N. Schwartz, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, N. Newman, M. Rubin, T. Fu, J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 8
- ¹¹⁵ X. Wu, U. Hömmerich, J.D. MacKenzie, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, R.N. Schwartz, J.M. Zavada, *Journal of Luminescence*, 72-74 (1997) 284-286
- ¹¹⁶ X. Wu and U. Hömmerich, J. D. Mackenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, R. N. Schwartz, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.*, 70 (1997) 16
- ¹¹⁷ J. D. MacKenzie, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, U. Hömmerich, X. Wu, R. N. Schwartz, R. G. Wilson, J. M. Zavada, *J. of Crystal Growth*, 175/176 (1997) 84-88
- ¹¹⁸ S. Coffa, F. Priolo, G. Franzo, V. Bellani, A. Carnera, C. Spinella, *Phys. Rev. B* 48 (1994) 11 782
- ¹¹⁹ P. N. Favennec, H. L'Haridon, D. Moutonnet and Y. L. Guillo, *Electron. Lett.* 25 (1989) 718.
- ¹²⁰ G. N. van den Hoven, PhD Thesis, University of Utrecht, The Netherlands (1996).
- ¹²¹ F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 3874
- ¹²² J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, *Opt. Mater.* 24 (2003) 321–325
- ¹²³ J. C. Oliveira, A. Cavaleiro, M. T. Vieira, L. Bigot, C. Garapon, B. Jacquier, J. Mugnier, *Thin Solid Films*, 446 (2004) 264-270
- ¹²⁴ C. F. Powell, J. H. Oxley et J. M. Blocher, *Vapor Deposition*, Wiley, New York, (1966)
- ¹²⁵ P. Verardi, M. Dinescu, C. Gerardi, L. Mirengi, V. Sandu, *Applied Surface Science*, 109-110 (1997) 371-375
- ¹²⁶ J. Meinschien, F. Falk, H. Hobert, H. Stafast, *Applied Surface Science*, 138-139 (1999) 543-548
- ¹²⁷ N. Laidani, L. Vanzetti, M. Anderle, A. Basillais, C. Boulmer-Leborgne, J. Perriere, *Surface and Coatings Technology*, 122, 2-3 (1999) 242-246
- ¹²⁸ A. Basillais, C. Boulmer-Leborgne, J. Mathias, J. Perrière, *Applied Surface Science*, 186, 1-4, (2002) 416-422
- ¹²⁹ J. Günster, R. Görke, J. G. Heinrich, R. Souda, *Applied Surface Science*, 173, 1-2, (2001) 76-83
- ¹³⁰ Ravi Bathe, R. D. Vispute, Dan Habersat, R. P. Sharma, T. Venkatesan, C. J. Scozzie, Matt Ervin, B. R. Geil, A. J. Lelis, S. J. Dikshit, R. Bhattacharya, *Thin Solid Films*, 398-399 (2001) 575-580
- ¹³¹ J. Keckes, S. Six, W. Tesch, R. Resel, B. Rauschenbach, *Journal of Crystal Growth*, 240, 1-2 (2002) 80-86
- ¹³² M. Katsikini, E. C. Paloura, T. S. Cheng, C. T. Foxon, *JAP* 82 (1997) 1166
- ¹³³ T. D. Moustakas, E. Iliopoulos, A. V. Sampath, H. M. Ng, D. Doppalapudi, M. Misra, D. Korakakis, R. Singh, *J. of Crystal Growth*, 227-228 (2001) 13-20
- ¹³⁴ D. Doppalapudi, R. Mlcak, J. Chan, H. Tuller, A. Bhattacharya, T. Moustakas, *Materials Research Society Symposium - Proceedings* 798 (2003) 403-408
- ¹³⁵ C. Yu, D. Jena, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 955 (2006) 75-78
- ¹³⁶ W. R. Grove, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 142 87 (1852)
- ¹³⁷ R. V. Stuart, G. K. Wehner, *Trans. 9th Natl. Vacuum Symp.*, (1962) 160
- ¹³⁸ A. R. Miedema, *Z. Metallkunde, Journal de Physique IV*, 69, (1978) 287.
- ¹³⁹ J. Mimault, T. Girardeau, Ph. Goudeau et K. Reklouï, *Colloque C3, supplément au Journal de Physique III*, (1995)
- ¹⁴⁰ D. M. Mattox, *The Foundations of Vacuum coating technology 2003*, Noyes publication/William Andrew Publishing, ISBN 0-8155-1495-6
- ¹⁴¹ A. Billard et F. Perry, *Techniques de l'ingénieur, référence m1654, pulvérisation cathodique en atmosphère neutre*,
- ¹⁴² F. M. Penning, *Physica* 3 (1936) 873
- ¹⁴³ P. J. Clarke *U.S Patent*.616.450 (26 Oct. 1971)
- ¹⁴⁴ D. B. Fraser, *ChaptII-2 dans Thin Films Processes*, Edité par John L. Vossen et Werner Kern, Academic Press (1979)
- ¹⁴⁵ J. F. Corbani, *U.S. Patent* 3.378.085 (15 Avril 1975)
- ¹⁴⁶ J. S. Chapin, *U.S. Patent* 4.166.018 (28 Aout 1979)
- ¹⁴⁷ R. Nouar. PhD Thèse, "Etude et réalisation de couches minces à caractère magnétique par pulvérisation cathodique magnétron. Application pour des capteurs de type GMI", N° d'ordre: 107, (18 Nov 2009)
- ¹⁴⁸ Iseki, H. Maeda, T. Itoh, *Vacuum*, 82 (2008) 1162-1167
- ¹⁴⁹ R. L. Cormia "Method for Coating a Substrate" *US Patent #4046659* (Sept. 6, 1977)
- ¹⁵⁰ J. Hohenstein, *J. Vac. Sci. Technol.* 5 (2) (1968) 65
- ¹⁵¹ G. Greczynski, L. Hultman, *Vacuum* 84 (2010) 1159–1170

-
- ¹⁵² U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehasarian, J. T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* 513 (2006) 1–24.
- ¹⁵³ V. Kouznetsov, K. Macak, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surface & Coatings Technology*, 122 (1999) 290–293.
- ¹⁵⁴ Jimenez Rioboo RJ, Calzada ML, Krüger JK, Alnot P (1999) *J Appl Phys* 85:7349
- ¹⁵⁵ Krüger JK, Ziebert C, Schmitt H, Jimenez B, Bruch C (1997) *Phys Rev Lett* 78:2240
- ¹⁵⁶ Bretos I, Ricote J, Jimenez Rioboo RJ, Pardo L, Calzada ML (2007) *Appl Phys A* 89:967368