



UNIVERSITÉ PARIS XIII – Institut Galilée

99 avenue Jean Baptiste Clément

93 430 Villetaneuse



MASTER 2 PHYSIQUES CHIMIE

Mention génie des procédés

Présenté par

Saif-Eddine KADEM

RAPPORT DE STAGE (01/04/2016 - 01/08/2016)

Étude des propriétés de verres métalliques Zr_xCu_{1-x} en couches minces déposées par pulvérisation magnétron



Encadrement : Mme Fatiha CHALLALI

M. Philippe DJEMIA

Remerciements

Avant de commencer la présentation de ce rapport, je profiterai de l'occasion pour remercier du fond du cœur toutes les personnes qui ont constitué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. Fatiha CHALLALI, professeur encadrant pour son soutien et son aide, elle m'a guidé, critiqué, fait des suggestions. Son encouragement permanent et son dynamisme organisateur m'ont énormément facilité la tâche, je la remercie vivement pour tout.

Mes remerciements à monsieur Philippe DJEMIA, qui m'a également aidé et guidé lors de ce stage, notamment pour la partie mécanique et qui a réalisé les analyses Brillouin tout en apportant son aide quant à l'exploitation des résultats.

Je tiens également à remercier monsieur Florent TETARD pour les analyses de nanoindentation et ces explications sur la technique qui ont été très enrichissantes, mes remerciements à monsieur Damien FAURIE pour les essais de traction fait sur substrat souple, à madame Valérie BOKELÉ pour les analyses DRX ainsi qu'à Alexis SANCHEZ GARCIA pour les analyses AFM, à Jeanne SOLARD pour les analyses profilométriques et à toute l'équipe de la salle blanche.

Mes remerciements également à nos partenaires d'autres universités pour les analyses piconseconde ultrasoniques à l'université Paris 6 ou encore la WDX à l'université de Poitiers.

J'aimerais également remercier tout le corps enseignant pour nous avoir aidé à trouver les stages et à nous motiver pour l'obtention de notre diplôme, ainsi qu'à toute l'équipe du secrétariat qui nous permet d'être à jour sur toutes les informations importantes.

Table des matières

1	Introduction	4
2	Etat de l'art sur les verres métalliques en couche minces (TFMGs)	5
2.1	Qu'est ce qu'un verre métallique	5
2.2	Choix de l'alliage $Zr_{0.5}Cu_{0.5}$	5
2.3	Propriétés structurales et mécaniques des verres métalliques	6
2.4	Effet du substrat	10
2.5	Dépôt sur substrats souples (polymère)	10
3	Les techniques expérimentales	12
3.1	Les techniques de dépôt	12
3.2	Avantages et inconvénients des différentes techniques	13
3.3	Pulvérisation cathodique	13
3.4	Pulvérisation cathodique magnétron	14
3.5	Techniques de caractérisation utilisées	15
3.5.1	<i>La diffraction des rayons-X (DRX)</i>	15
3.5.2	<i>La microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	15
3.5.3	<i>La microscopie à force atomique (AFM)</i>	16
3.5.4	<i>La profilométrie à contacte (mécanique)</i>	16
3.5.5	<i>Wavelength Dispersive X-ray analysis (WDX)</i>	16
3.5.6	<i>Réflectivité des Rayons-X (XRR)</i>	17
3.5.7	<i>La spectroscopie par diffusion Brillouin (BLS)</i>	17
3.5.8	<i>Picoseconde Ultrasonique (PU)</i>	18
3.5.9	<i>La nanoindentation</i>	18
4	Résultats et discussion	19
4.1	Dispositif de dépôt	19
4.2	Paramètres expérimentaux	20
4.3	Propriétés Physico-chimiques	21
4.3.1	<i>Vitesse de dépôt</i>	21
4.3.2	<i>Morphologie des films</i>	23
4.3.3	<i>Structure cristalline</i>	24
4.3.4	<i>Composition chimique</i>	25
4.3.5	<i>Densité</i>	25
4.4	Propriétés mécaniques	25
4.4.1	<i>BLS et PU</i>	25
4.4.2	<i>Nanoindentation</i>	28
4.4.3	<i>Essais de traction</i>	30
5	Conclusion	38
6	Bibliographie	39

1 Introduction

L'étude de verres métalliques dans le système TE-TL (TE: Early Transition metals – TL: Late Transition metals) a été largement exploitée ces dernières années. Les premiers verres métalliques ont été fabriqués sous forme de matériau massif (BMG : Bulk Metallic Glasses). Les BMG sont très prometteurs pour des applications comme matériaux de structures et les recherches sont nombreuses pour identifier les mécanismes de formation des BMG, l'origine de leur ductilité/fragilité, et les relations entre la densité, les propriétés élastiques/plastiques. Peu d'études sur les films minces de verres métalliques TFMG (ou Thin Films Metallic Glasses en anglais) sont conduites en France et en Europe, par rapport à l'Asie.

Ce stage a été effectué au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) à l'Université Paris 13 de Villetaneuse. Il porte donc sur l'étude des propriétés mécaniques d'alliages à base de ZrCu (Zr_xCu_{1-x}) déposés par pulvérisation magnétron sur deux types de substrats : rigide (silicium) et souple (Kapton). L'objectif est d'étudier les propriétés physico-chimiques et mécaniques des films déposés en fonction des paramètres de dépôt et du substrat. Plusieurs techniques de caractérisations à la fois conventionnelle et non conventionnelle ont été utilisées permettant ainsi de réaliser une étude plus ou moins complète sur les films réalisés.

Ce rapport de stage est structuré de la manière suivante :

Une première partie sera consacrée à l'état de l'art sur les verres métalliques massifs et en couches minces avant d'exposer les objectifs de mon stage.

Une deuxième partie présentera une synthèse des différentes techniques expérimentales utilisées durant ce stage. Enfin la troisième et dernière partie sera dédiée à l'analyse des résultats obtenus sur nos échantillons. Dans cette dernière partie, nous allons commencer par la présentation du réacteur utilisé, les conditions d'élaborations des couches réalisées au cours de ce stage et nous discutons les résultats obtenus. Dans toute cette partie, on se superpose à la littérature afin de mieux situer nos résultats.

2 Etat de l'art sur les verres métalliques en couche minces (TFMGs)

2.1 Qu'est ce qu'un verre métallique

La découverte des verres métalliques massifs remonte à 1959 par Duwez et al (Duwez P. Klement W, 1960) avec le Au-Si, les TFMGs (ou *Thin Films Metallic Glasses en anglais*) sont des fines couches de métal déposé sur un substrat, leur structure est amorphe et peuvent être produit en utilisant différentes techniques de dépôts telles que l'évaporation, la pulvérisation et la galvanoplastie.

Le premier TFMG a été fabriqué par pulvérisation en 1977 par Leamy et Dirks (Leamy, 1977). En raison de leur nature amorphe, les TFMG sont considérés comme exempts de défauts cristallins, tels que les dislocations et les joints de grains. Par conséquent, les TFMGs possèdent des propriétés mécaniques exceptionnelles de par leur forme massive, leur haute résistance, leur grande limite élastique, et leur excellente résistance à la corrosion et à l'usure, leur dureté est comparable à celle de l'acier et leur limite élastique à celle des polymères (voir *figure 1*). Les TFMGs se distinguent également par leurs propriétés électriques, par exemple moins de diffusion électronique et des problèmes de fuites minimales dues à l'absence de joints de grains. Depuis, plusieurs recherches et expériences ont été faites, particulièrement lors de la dernière décennie.

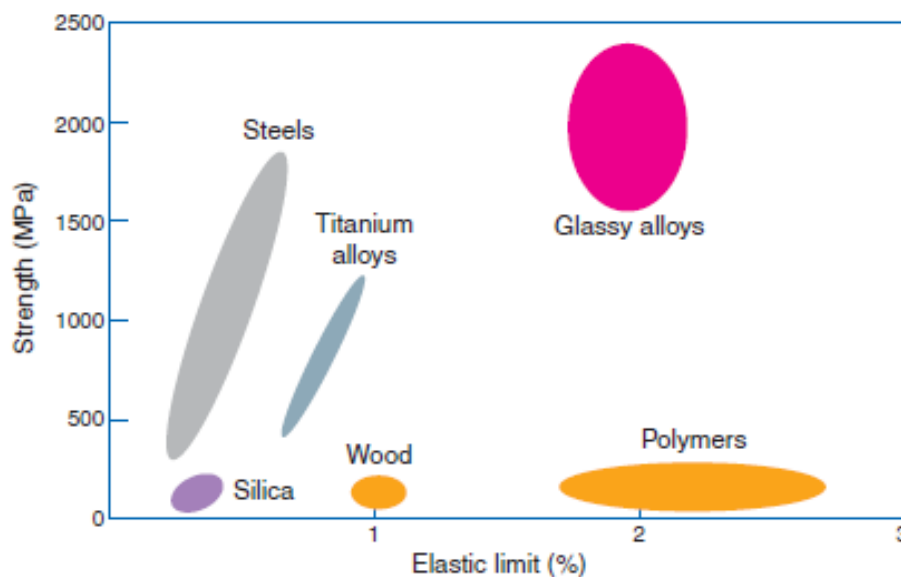


Figure 1 dureté vs limite élastique d'un alliage de verre métallique (Mark, 2004)

De ce fait nous allons expliquer le choix de l'alliage métallique Zr-Cu et pourquoi une composition en 50-50 c'est-à-dire $Zr_{0.5}Cu_{0.5}$, ensuite nous présenterons les propriétés structurales et mécaniques de ces verres, enfin nous ferons la synthèse des différents résultats obtenus par les chercheurs lors de leurs expériences sur ces derniers.

2.2 Choix de l'alliage $Zr_{0.5}Cu_{0.5}$

Le choix de l'alliage Zr-Cu est dû à leur compatibilité en tant que métaux, en effet, Zr appartient à la famille des premiers métaux de transition (*Early metal transition* en anglais TE) et Cu appartient aux derniers métaux de transition (*Late metal transition*, TL) le système TE-TL contient 3 métaux TE et 3 métaux TL (voir *figure 2*), les couches électroniques externes des TE sont incomplètes par rapport à celles des TL qui sont complètes, ce qui permet aux électrons dans les TL d'attirer fortement les protons, et ainsi de créer des liaisons, très difficile à briser,

(GHIDELLI, 2015)) est nécessaire pour le confirmer. Généralement, le spectre DRX d'une structure amorphe présente un seul pic large, comme le montre la *figure 4* ci-dessous. Ils ont également un développement de couche en forme de veine, une structure que nous espérons retrouver lors de nos expériences. La *figure 5* montre la coupe transversale d'un film Zr-Cu à différentes compositions, on retrouve la structure veineuse dans les 4 compositions intermédiaires (M. Apreutesei, 2014).

Les propriétés mécaniques des films c'est-à-dire, la densité, les constantes élastiques et la dureté changent en fonction de la composition dans les films, dans Zr-Ni par exemple, en augmentant le taux de Ni on augmente les propriétés mécaniques des films, à l'inverse si on augmente le taux de Zr, le film se cristallise et diminue ces propriétés (GHIDELLI, 2015).

D'où l'importance de bien choisir les conditions de dépôt, qui jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques qui sont généralement représentés par la dureté du film et le module d'Young. Il est remarqué dans plusieurs articles que la pression et la puissance sont deux paramètres importants qui ont un impacte sur ces propriétés (Yongdong LIU S. H., 2001) (P. Coddet, 2012). D'une manière générale, les propriétés obtenues sur les systèmes binaires restent inférieures à celles trouvés pour des systèmes ternaires du fait de la diminution de l'espace entre deux atomes de ces derniers par rapport aux systèmes binaires (H.S. Chou J. H., 2009) (H.S. Chou J. H., 2010) (Joseph Lee, 2015).

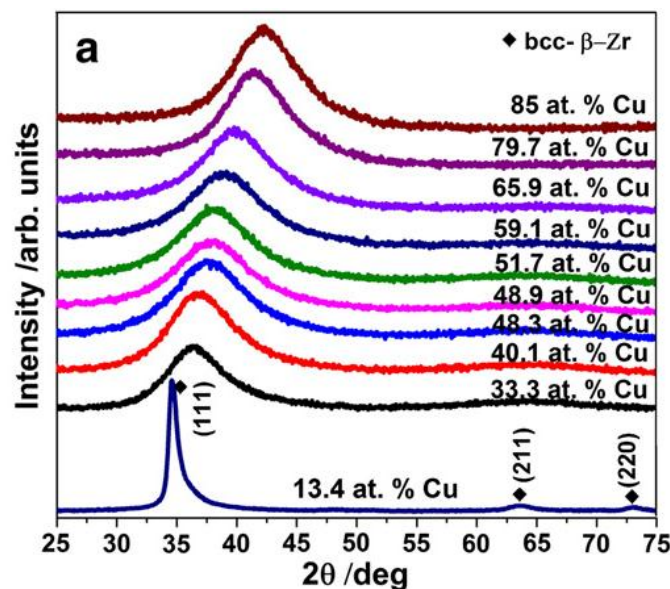


Figure 4 : spectre DRX du film Zr-Cu en fonction de % Cu (M. Apreutesei, 2014)

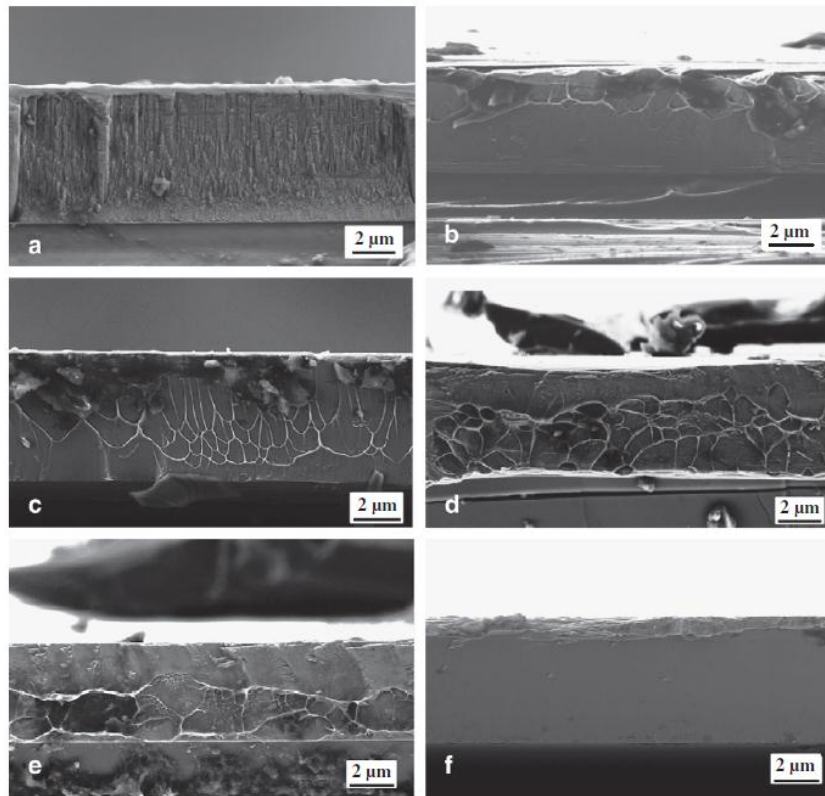


Figure 5 Image MEB des coupes transversales (a) 13.4% Cu; (b) 33.3% Cu; (c) 40.1% Cu; (d) 48.3% Cu; (e) 59.1% Cu; (f) 85% Cu (M. Apreutesei, 2014)

Voici quelques résultats des propriétés mécaniques obtenues dans différents articles ces dernières années, résumées dans le *tableau 1* qui suit :

Réf	Matériau	H (GPa)	E (GPa)
(M. Apreutesei, 2014) (Yongdong LIU S. H., 2001)	$Zr_xCu_{100-x}^*$	5 à 7	95 à 118
	$Pd_{76}Cu_7Si_{17}$	5	67
(H.S. Chou J. H., 2009)	$Mg_{17.7}Cu_{82.3}$	3.6 ± 0.2	100.1 ± 7
	$Mg_{23.5}Cu_{76.5}$	4.6 ± 0.2	118 ± 8.6
(H.S. Chou J. H., 2010) (H.S. Huang, 2013)	$Mg_{40.4}Cu_{59.6}$	4.3 ± 0.1	96.8 ± 3.1
	$ZrCuTiTa_y^*$	7 à 20	105 à 220
(Jia-Hong Chu, 2014)	$Zr_{50}Cu_{50}$	-	83 - 93
	$Zr_{46}Ti_{26}Ni_{28}$	6.2	107
	$ZrCuNiAl$	4.7	113
(Joseph Lee, 2015)	$Zr_{48}Cu_{52}$	5.2 ± 0.2	123 ± 9
	$Zr_{40}Cu_{43}Ni_8Al_9$	6.0 ± 0.4	128 ± 8
(Joseph Lee, 2015)	$Zr_{33}Cu_{34}Ni_{17}Al_{16}$	6.3 ± 0.3	136 ± 7
	$Zr_{26}Cu_{28}Ni_{23}Al_{23}$	7.4 ± 0.2	138 ± 5
	$Zr_{23}Cu_{23}Ni_{27}Al_{27}$	7.8 ± 0.4	145 ± 8
	$Zr_6Cu_7Ni_{43}Al_{44}$	8.2 ± 0.6	159 ± 9

Tableau 1 tableau récapitulatif des propriétés mécaniques obtenues ces dernières années

*x = 13.4 à 85% ; y = 0 à 100%

On remarque avec le tableau, que les valeurs des propriétés mécaniques augmentent avec l'augmentation du cuivre pour le binaire Zr-Cu et que lorsqu'on ajoute un troisième composant la dureté et le module d'Young augmentent également, On remarque également que pour ces résultats, les valeurs de dureté et module d'Young sont supérieurs pour les alliages à base de

zirconium, les autres alliages à base de Mg ou Pd ont des valeurs inférieures, ce qui conforte notre choix de l'alliage zirconium cuivre.

Un autre paramètre important a été pris en considération lors des différentes études, c'est la température. Ce paramètre reste essentiel pour comprendre les comportements thermiques et mécaniques des films.

Ce paramètre peut être varié de deux façons différentes, soit on fait varier la température du substrat, soit on étudie les films après dépôt en appliquant le processus de recuit. Dans les deux cas, plusieurs articles ont été publiés et dans ces articles, on trouve les températures : T_g qui est l'intervalle de température à travers lequel la matière passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux, solide (rigide), T_x qui est la température de cristallisation et enfin $\Delta T = T_x - T_g$ qui représente l'intervalle de température de surfusion, ces trois valeurs diffèrent selon le matériau utilisé et le film déposé. Le tableau 2, montre quelques valeurs de ces températures dans quelques articles publiés ces dernières années.

Réf	Composition	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)
(M. Apreutesei, 2014)	Zr _{66.7} Cu _{33.3}	354	395	41
	Zr _{59.9} Cu _{40.1}	346	411	65
	Zr _{51.7} Cu _{48.3}	372	443	71
(Yongdong LIU S. H., 2001)	PdCuSi	364	396	32
(Chu-Shuan Chen, 2014)	Zr ₅₀ Ti ₃₀ Ni ₂₀	466	502	36
	Zr ₄₄ Cu ₅₂ Al ₄	431	481	50
	Zr ₅₂ Cu ₂₉ Ti ₁₉	352	372	20
	Zr ₄₆ Ti ₂₆ Ni ₂₈	466	502	36
(Jinn P. Chu J. J., 2012)	Cu ₅₁ Zr ₄₂ Al ₄ Ti ₃	440.2	493.7	53.5

Tableau 2 Températures caractéristiques de quelques films déposés

Les dépôts sont faits ensuite, en fonction de ces températures pour voir l'impacte de celles-ci sur la nature du dépôt, le comportement des films diffère selon la région de température pour laquelle il a été chauffé, pour des températures avoisinant T_g , on peut avoir des nanocristaux qui se forment dans une matrice amorphe mais si on continue de chauffer, la structure peut retrouver sa forme amorphe comme ce qui a été remarqué dans les travaux de Chu & al (Chu-Shuan Chen, 2014) avec le film Zr-Ti-Ni.

En ce qui concerne les travaux faits dans la zone ΔT Jinn & al (Jinn P. Chu J. J., 2012) ont montré avec le film Cu₅₁Zr₄₂Al₄Ti₃ que lors du recuit, la cristallisation des métaux commence à partir de T_g , le processus de recuit fait dans l'intervalle ΔT présente trois phases : une phase durant laquelle il y a apparition de nanocristaux, une deuxième phase où le film est amorphe et une dernière phase durant laquelle les nanocristaux réapparaissent en plus grand nombre. Il y a ici un impacte de la phase amorphe du film dans l'intervalle ΔT qui lui permet de connaître une augmentation dans ces propriétés avec une surface beaucoup plus lisse que les autres TFMGs connus et une augmentation importante de la résistivité électrique (x25) mais une diminution de la dureté est également observée.

D'autres études ont été faites sur la variation de la température du substrat, c'est le travail présenté par Jia-Hong Chu & al (Jia-Hong Chu, 2014), un film mince de composition Zr-Cu-Ni-Al a été déposé par pulvérisation magnétron sur un substrat de silicium chauffé à différentes températures (T_A (température ambiante), 100, 200, 300, 400°C).

Les conclusions suivantes ont été faites :

- Les films ont plus ou moins la même composition que la cible d'origine.
- La structure des films est amorphe ou présente des nanocristaux dans une matrice amorphe.
- Une augmentation de la dureté et du module élastique dû au raccourcissement de la distance atomique moyenne et la disparition des volumes libres.

2.4 Effet du substrat

2.5 Dépôt sur substrats souples (polymère)

Le phénomène d'adhésion des films métalliques sur substrat souple a fait l'objet de plusieurs études lors de ces 10 dernières années, en effet, les paramètres de dépôt permettent ou non d'avoir des films adhérant ou non sur ce genre de substrat.

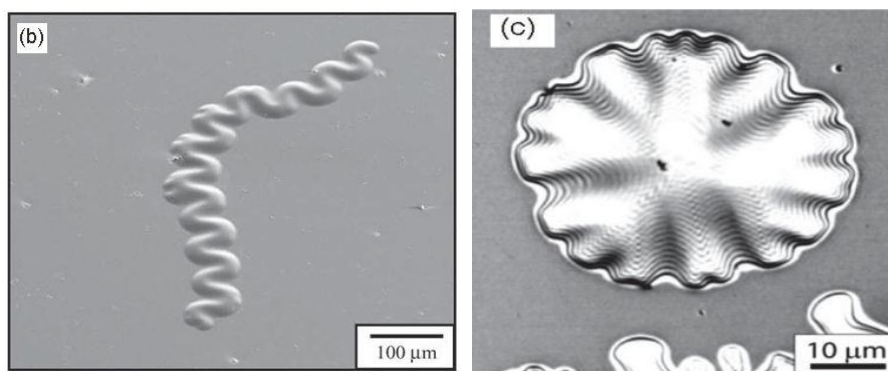


Figure 6 Images MEB des cloques b) cordons téléphoniques ; c) en forme de bulle étoilée (Dion, 2011)

En fonction des paramètres, on peut avoir apparition de cloques en forme de bulles ou encore en forme de cordons téléphoniques *figure 6*, ce phénomène a fait l'objet de la thèse de Eloi Dion en 2011 (Dion, 2011) qui s'est intéressé notamment à la question du vide sous les cloques, il s'avère d'après ses études et ses tests expérimentaux que le vide est en réalité de l'air à la même pression que celle du milieu extérieur c'est-à-dire à pression atmosphérique.

Pour comprendre ce phénomène, plusieurs articles ont réalisé des travaux d'essai de traction, qui consistent à imposer un allongement à une éprouvette de section initiale S_0 et de longueur utile L_0 . La courbe type obtenue pour un matériau ductile est la suivante:

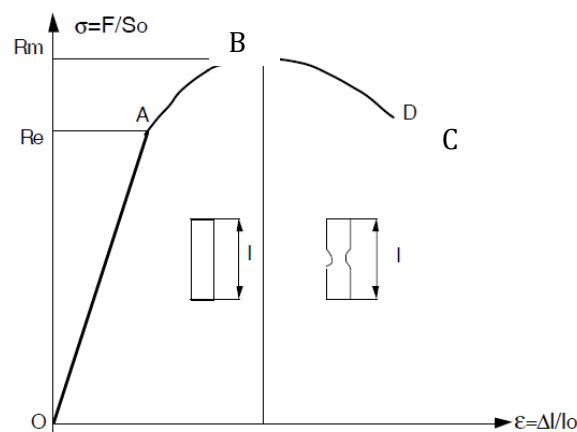


Figure 7 Courbe de traction représentant la contrainte de traction en fonction de la déformation

3 zones sur la courbe

- Zone OA : Elasticité linéaire (Hooke)
 - comportement élastique (retour en 0 à la décharge)
 - proportionnalité entre contrainte et déformation :

$$\sigma = \frac{F}{S} = E \times \frac{l-l_0}{l_0} \text{ pour } \sigma < \sigma_{el}, \text{ où } E \text{ est le module de Young.}$$

- Zone AB : Elasticité non linéaire
 - comportement élastique (retour en 0 à la décharge)
 - relation non linéaire entre contrainte et déformation

$$\sigma = \frac{F}{S} = f\left(\frac{l-l_0}{l_0}\right) \text{ pour } \sigma_{el} < \sigma < \sigma_e.$$

- Zone BC: Zone de déformations plastiques
 - Comportement non élastique (pas de retour en 0 à la décharge)
 - Après décharge, il subsiste une déformation permanente

Re (MPa) est la limite de proportionnalité ou limite élastique. Elle est bien marquée pour les matériaux ductiles. Re correspond au seuil d'écoulement plastique.

Rm est la résistance limite à la traction. Cette valeur est utilisée pour estimer la limite d'endurance à la fatigue. Dans notre cas, nous allons étudier une déformation de 0.2% de la valeur initiale, on sera donc principalement dans le domaine OA, c'est-à-dire dans le domaine d'élasticité linéaire.

Il s'agit de faire varier l'épaisseur du film déposé sur le polyimide et voir le comportement du film lors de l'essai de traction, M.J. Cordill & al (M.J. Cordill, 2015) ont étudié le comportement du film de titane (Ti) à trois épaisseurs différentes (8, 12 et 50nm) sur un polyimide de 50 μm d'épaisseur, après traction ils ont pris des clichés MEB des films, illustré par la *figure 8*, on voit clairement l'impact de l'épaisseur du film sur les fissures, que ce soit sur leur géométrie ou leur nombre, en effet plus le film est épais, moins les fissures sont nombreuses et plus elles sont mal ordonnées. Ce phénomène est expliqué par les contraintes subites par le film, plus le film est épais plus il subit des contraintes qui agrandissent les fissures et les rends plus désordonnés (en forme de zig-zag) de plus la hauteur des cloques triangulaires augmente également.

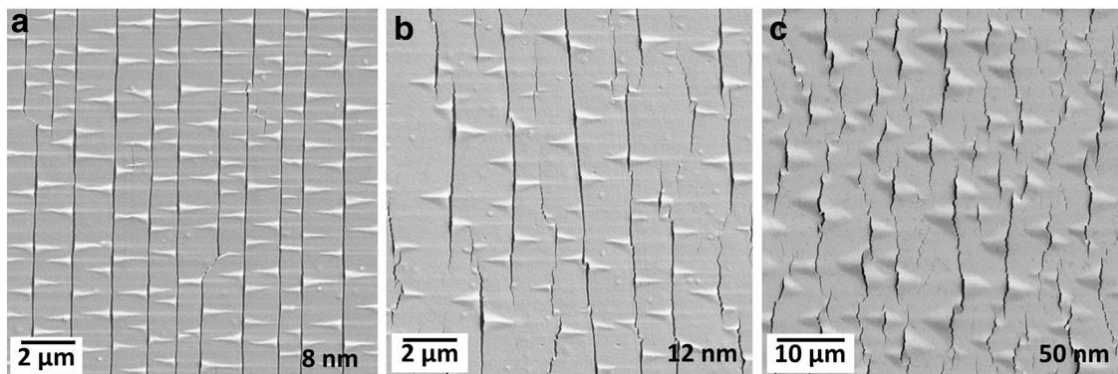


Figure 8 Images MEB de films Ti tendus à environ 15% (a) 8 nm avec des fissures droites et cloques, (b) 12 nm avec des fissures droites et en zig-zag, ainsi que des cloques triangulaires, et (c) fissures en zig-zag avec de grandes cloques triangulaires (M.J. Cordill, 2015)

Dans un autre article, un film d'aluminium de $1.4 \mu\text{m}$ d'épaisseur est déposé sur un polymère Polydimethylsiloxane (PMDS) par Dan Wu & al (Dan Wu, 2013) et a subi des essais de traction et a été, par la suite, analysé avec un microscope optique tridimensionnel pour voir le comportement de la surface du film après traction. Il apparaît, lors de la traction du film, que celui-ci se fissure au fur et à mesure de la déformation, entre ces fissures on y voit l'apparition de cloques (blisters) qui se multiplient avec l'augmentation de la déformation subite par le film, ces cloques apparaissent à cause de l'effet poisson qui se produit lors de la traction du film, en effet lorsque l'on tire sur le film, une contrainte perpendiculaire à la direction de traction apparaît, avec les fissures qui se forment cela permet aux cloques d'apparaître et plus on tire sur le film plus les cloques sont nombreuses et plus hautes (*figure 9*).

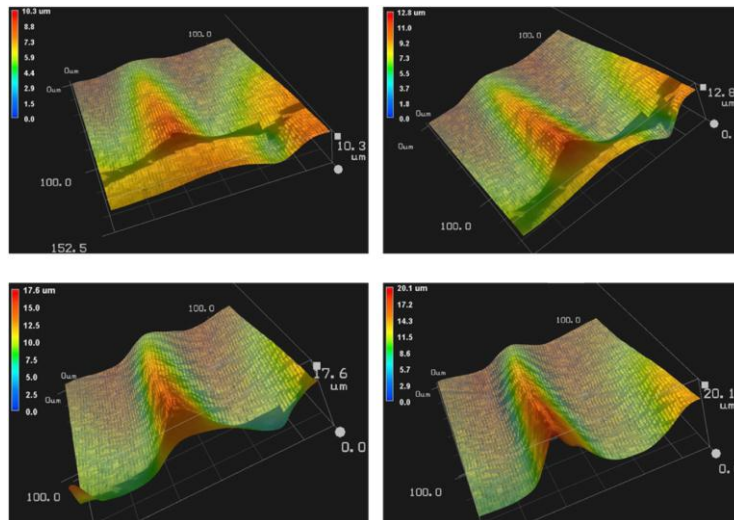


Figure 9 Le processus de croissance d'une cloque de (a) - (d) les contraintes de traction sont respectivement 3,95%, 7,90%, 11,85% et 15,80% (Dan Wu, 2013)

3 Les techniques expérimentales

Cette partie est dédiée essentiellement à la description des différentes techniques expérimentales utilisées durant ce stage. Nous décrivons la méthode de pulvérisation magnétron utilisée pour déposer les couches minces de $\text{Zr}_x\text{Cu}_{1-x}$, ensuite les techniques de caractérisation utilisées durant ce stage pour déterminer les propriétés physico-chimiques et mécaniques de films réalisés.

3.1 Les techniques de dépôt

Les techniques de dépôt des matériaux en couches minces sont très variées, elles sont classées en deux grandes familles : Les techniques de dépôt par voie chimique et les techniques de dépôt par voie physique en anglais Physical Vapor Deposition (PVD). Les techniques de dépôt par voie chimique peuvent être les produits de réaction chimique soit en phase liquide (Chemical Solution Deposition : CSD) ou en phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition : CVD). Les dépôts par voie physique utilisent des précurseurs solides qui se condensent en phase vapeur sur le substrat. Parmi ces techniques on trouve : la pulvérisation cathodique magnétron appelée souvent appelée PVD, l'épitaxie par jet moléculaire plus connu sous le nom de MBE (qui provient de l'anglais : Molecular Beam Epitaxy), l'ablation Laser et l'évaporation par canon à électrons

3.2 Avantages et inconvénients des différentes techniques

Le tableau ci-dessous présente les avantages et les inconvénients des principales techniques de dépôt de couches minces, ainsi que leur domaine d'application.

Procédé	Méthode	Avantages	Inconvénients	Application
Chimique	CSD	- Faible coût - Dosage bien contrôlé	- Dépôts de faible épaisseur - Faible durée de vie des solutions - Mauvaise reproductibilité	Recherche
	CVD	- Bonne reproductibilité - Dosage maîtrisé	- Coût élevé - Température de dépôt élevée - certains Gaz sont toxiques	Industrielles
Physique	PLD	- Facilité de mise en œuvre	- Dépôt directif - Surchauffe de la cible	Recherche
	Pulvé.	- Facilité de mise en œuvre - Bonne reproductibilité - Compatibilité pour des dépôts métalliques	- Contamination de la cible dans le cas de gaz réactifs (Oxygène) - Cible de grande taille pour avoir des dépôts uniformes	- Industrielles - Recherche

Tableau 3 Avantages et inconvénients des principales techniques de dépôt de couches minces

3.3 Pulvérisation cathodique

Cette méthode existe depuis bien longtemps, sa première apparition remonte à 1852, Grove (et Plücker quelques années plus tard) ont constaté qu'il y avait un dépôt du métal qui constituait les électrodes des tubes à décharges sur les parois de ce dernier.

Aujourd'hui, on sait que ces dépôts étaient au fait des bombardements ioniques sur les électrodes du tube.

La pulvérisation cathodique est une technique basée sur la théorie des moments proposée dans un premier temps par Stark en 1908 (transfert des moments) puis validée par Wehner en 1950. Cette théorie explique simplement que le phénomène est produit par la collision d'un ion incident avec un atome cible au repos dans un milieu cristallin et de façon perpendiculaire. Cette collision va créer une succession de collisions internes avec les autres atomes jusqu'à atteindre un atome en surface qui sera éjecté (*figure 10*). La collision ion atome entraîne un transfert d'énergie de l'ion à l'atome qui va se poursuivre d'atome en atome pour arriver à l'atome éjecté.

Cette énergie peut s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon = \frac{4 \times M_i M_t}{(M_i + M_t)^2} E$$

Avec

ε : l'énergie transférée

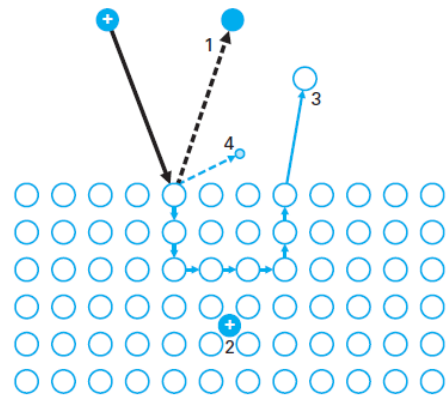
E : l'énergie cinétique

M_i : la masse de l'ion

M_t : la masse de l'atome

On en tire une relation qui introduit le rendement de pulvérisation S

$$S = K \times \varepsilon \times \frac{E}{U} \times \alpha \left(\frac{M_i}{M_t} \right)$$



- (1) réflexion élastique de l'ion neutraoliséneutre énergétique)
- (2) implantation de l'ion
- (3) expulsion d'un atome de la surface : pulvérisation
- (4) émission électronique « secondaire »

Figure 10 Principe du transfert d'énergie interatomique (Alain BILLARD, 2005)

K est une constante et $\alpha \left(\frac{M_i}{M_t} \right)$ est une fonction pratiquement linéaire de M_i/M_t , U est la chaleur de sublimation pour le métal de la cible.

On remarque que c'est une relation de premier ordre et le rendement de pulvérisation ne dépend que de la chaleur de sublimation contrairement aux processus thermiques et chimiques qui dépendent de l'énergie d'activation. La pulvérisation peut être ainsi considérée comme un procédé indépendant des propriétés du matériau cible et peut ainsi être appliqué sur pratiquement tous les matériaux inorganiques solides.

3.4 Pulvérisation cathodique magnétron

Selon Alain BILLARD et Frédéric PERRY, qui ont publié un article sur la pulvérisation magnétron (Alain BILLARD, 2005), le procédé de dépôt magnétron résout deux problèmes que l'on trouve dans le procédé diode, d'une part le faible taux d'ionisation du gaz qui conduit à une faible vitesse de dépôt et d'autre part, la forte thermalisation des atomes pulvérisés entraînant la synthèse de revêtements poreux. Le procédé magnétron permet, avec son système magnétron intégré à la cible constitué de deux aimants de polarités inverses, de laisser les lignes de champ se refermer au sein de la phase gazeuse permettant aux électrons secondaires d'être piégés ainsi accroître la possibilité pour l'argon de rencontrer plus d'électrons. Un plasma dense est donc généré, et la vitesse de dépôt augmente considérablement. L'utilisation du magnétron permet également une baisse de pression d'amorçage, on passe de 1 Pa pour un procédé diode à 0.1 Pa dans ce procédé (ce qui correspond à la pression d'amorçage de notre réacteur).

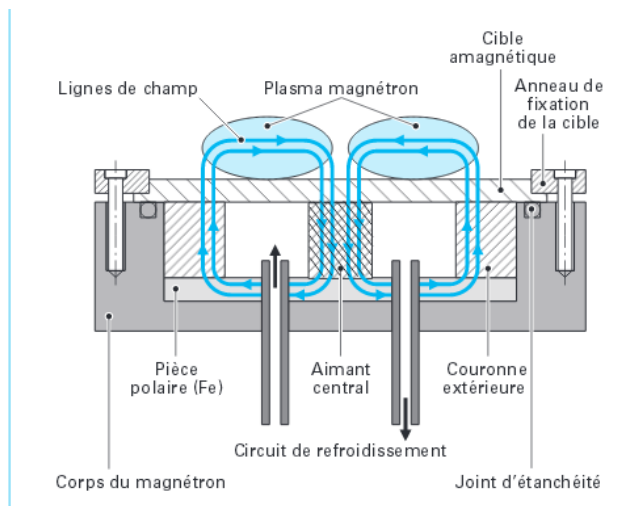


Figure 11 Principe de la pulvérisation magnétron (Alain BILLARD, 2005)

3.5 Techniques de caractérisation utilisées

La partie expérimentale nous permet d'obtenir des dépôts que l'on doit par la suite analyser et en tirer un maximum d'information pour atteindre nos objectifs.

Les techniques d'analyse sont diverses et variées, chaque technique nous donne une information spécifique. Dans cette partie, nous allons décrire les techniques que nous avons utilisées durant ce stage.

3.5.1 La diffraction des rayons-X (DRX)

Cette méthode permet d'évaluer la structure cristalline des films. Elle utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations.

Le principe est de préparer l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Envoyer des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

Un cristal peut être vu comme la répétition périodique tridimensionnelle d'éléments (atomes ou molécules), appelés nœuds, repérés par des disques noirs sur la *figure 12*. Le schéma représente une coupe de *plans réticulaires* passant par les centres de ces éléments, espacés d'une distance d . L'angle θ (angle *de Bragg*) détermine l'incidence d'un faisceau parallèle de rayons X sur ces plans réticulaires. Notez que θ est le complémentaire de l'angle d'incidence usuel en optique. La différence de chemin optique entre les deux rayons lumineux particuliers représentés vaut $AC + CB = 2d \sin\theta$. Ils interfèrent de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier

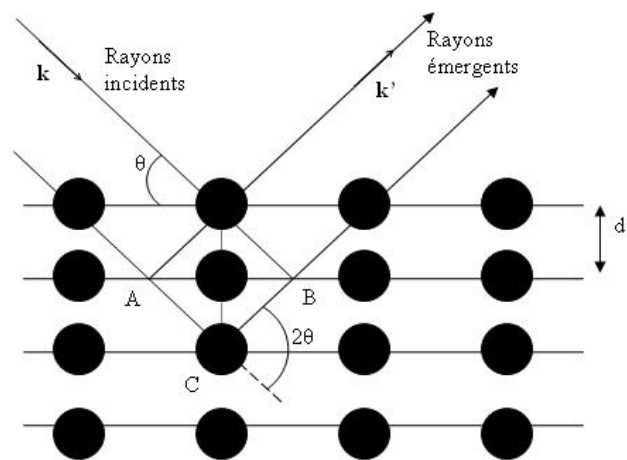


Figure 12 Réflexion des rayons X par une famille de plans réticulaires espacés d'une distance d (Aronica, 2009)

p de longueur d'onde λ . C'est la loi de Bragg : $2d \sin \theta = p\lambda$. (Aronica, 2009)

Le spectre de diffraction des RX d'un matériau amorphe, enregistré sur un diffractomètre, est différent de celui d'un matériau cristallin. Il est constitué d'une raie très large et diffuse, indiquant l'absence d'unité structurale qui se répéterait identique à elle-même à intervalle périodique dans les trois dimensions.

3.5.2 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) permet d'évaluer la structure de la surface ainsi que l'évolution de la structure du film

en coupe transversale, c'est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

S'appuyant sur les travaux de Max Knoll et Manfred Von Ardenne dans les années 1930, le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

3.5.3 La microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM, d'après l'anglais « *Atomic Force Microscopy* ») permet d'évaluer la rugosité et la structure de la surface du film, elle donne des images avec une topographie des surfaces de résolution atomique ou proche de la résolution atomique, en étant capable de quantifier la rugosité de la surface des échantillons jusqu'à l'échelle de l'angström. En plus de présenter une image des surfaces, l'AFM peut aussi donner des mesures quantitatives de la taille des éléments, comme les hauteurs des marches, et d'autres dimensions. De plus, la microscopie à force magnétique (MFM), qui est une variation de l'AFM, est capable de cartographier les domaines magnétiques des échantillons.

3.5.4 La profilométrie à contact (mécanique)

Les profilomètres à contact, permettent d'obtenir l'épaisseur du film grâce à une marche posée sur le substrat lors du dépôt, ils sont basés sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe en mesure la position verticale Z lorsqu'on la déplace horizontalement sur la surface, ce qui permet ainsi d'établir le profil $Z=f(X)$ de la surface.

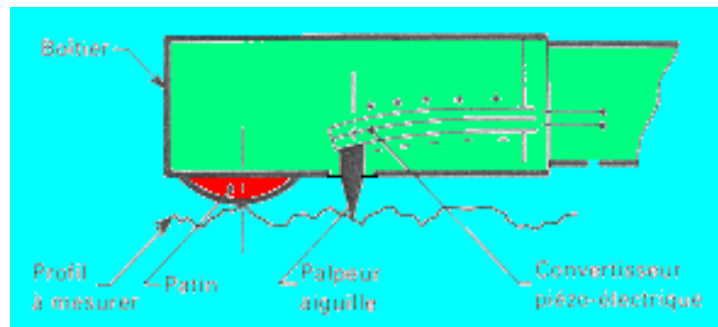


Figure 13 Dispositif de fonctionnement d'un profilomètre (Insa)

Les profilomètres à contact utilisés pour les matériaux fragiles, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs, disposent d'un contrôle de la force d'appui de la pointe. Le capteur de position le plus utilisé pour relever la position de la pointe est le principe inductif Linear Variable Differential Transformer (LVDT). Mais on trouve également des principes à base d'interférométrie, d'ombroscopie, à effet Hall, ou piézo-électrique comme l'illustre la *figure 13*. (Profilomètre - Wikipédia). C'est le capteur utilisé dans notre profilomètre en salle blanche à l'IUT de l'Université Paris 13 de Villetaneuse.

3.5.5 Wavelength Dispersive X-ray analysis (WDX)

L'analyse dispersive en longueur d'onde en anglais *wavelength dispersive X-ray spectrometry* ou *WDX* permet d'analyser la composition chimique des films, elle est une dispersion angulaire dépendant de la longueur d'onde qui permet l'analyse spectrale d'un rayonnement électromagnétique, pour les rayons X, cela se fait par diffraction sur un monocristal.

On prend un monocristal de dimensions connues et stables. Les rayons X diffractent sur ce cristal, le principe est le même que la séparation du spectre visible par un réseau (par exemple

un disque compact). On récolte alors l'intensité du signal en fonction de la déviation 2θ du faisceau.

L'énergie $h \cdot \nu$ des photons diffractés avec une déviation 2θ est donnée par la loi de Bragg :

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Wikipedia})$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation, d est la distance inter réticulaire du plan cristallin diffractant, et n est un nombre entier appelé « ordre de diffraction », ainsi que par la loi de Planck :

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (\text{Wikipedia})$$

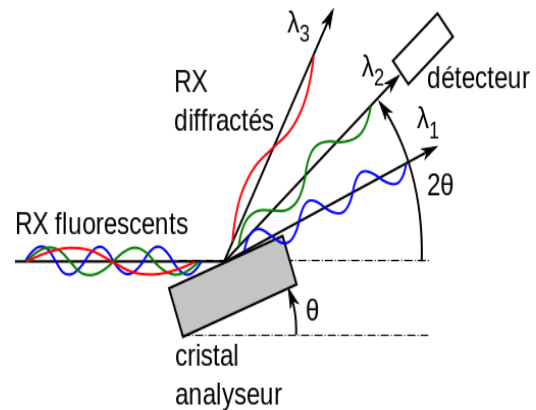


Figure 14 Principe de la WDX

Où h est la constante de Planck, ν est la fréquence et c est la vitesse de la lumière.

Ce principe fut découvert en 1912 par Max von Laue, et fut développé par W.H. et W.L. Bragg en 1915. (Wikipedia) à noter que la WDX est faites, pour nos échantillons, à l'université de POITIER, en collaboration avec l'équipe FINANO du LSPM.

3.5.6 Réflectivité des Rayons-X (XRR)

Les principales applications sont la détermination de :

- Epaisseur du film (épaisseur maximale de film $\sim 300\text{nm}$).
- Interface / rugosité de surface.
- Densité pour les films minces et multicouches (de l'ordre de couches et de leurs compositions approximatives sont nécessaires afin de fournir des résultats précis de densité).

La Réflectivité spéculaire des rayons X (XRR), une technique liée à diffraction des rayons X (DRX). La diffusion des rayons X à très petits angles de diffraction permet de caractériser des profils de densité d'électrons des couches minces jusqu'à quelques dizaines de Å.

Lorsque les rayons X frappent une surface à incidence rasante ils peuvent se réfléchir sur la surface. Toutefois, si la surface est rugueuse ou recouvert d'un film, alors la réflectivité des rayons X d'une surface peut changer. La réflectométrie tire parti de cet effet en mesurant l'intensité des rayons X réfléchis par une surface en fonction de l'angle. Les couches minces sur une surface peuvent donner lieu à des oscillations de l'intensité des rayons X avec un angle. La réflectométrie consiste à contrôler l'intensité du faisceau de rayons X réfléchi par un échantillon à des angles rasants. Un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ irradie un échantillon à un angle rasant ϖ et l'intensité réfléchie à un angle 2θ est enregistrée par un détecteur.

3.5.7 La spectroscopie par diffusion Brillouin (BLS)

On considère la diffusion de la lumière par une onde acoustique plane. La déformation du milieu associée à cette onde s'accompagne d'une modification locale de l'indice de réfraction du milieu.

Pour des faisceaux intenses (par exemple un laser) voyageant dans un milieu, les variations dans le champ électrique du faisceau lui-même peut produire des vibrations acoustiques dans le

milieu via l'électrostriction. Le faisceau peut subir de la diffusion Brillouin à cause de ces vibrations, habituellement dans la direction inverse du faisceau incident, un phénomène connu sous le nom de diffusion Brillouin stimulée.

Dans la pratique, on cherche en général à mesurer les propriétés d'onde avec un vecteur d'onde bien précis. On se limite donc à des géométries de diffusion simples dans notre cas on travail en rétrodiffusion : on collecte la lumière diffusée à 180 degrés, soit dans la même direction que la direction de la lumière incidente.

3.5.8 Picoseconde Ultrasonique (PU)

Le principe de la picoseconde ultrasonique est expliqué dans le paragraphe 4.4.1, l'analyse est réalisée à l'Université Paris Pierre et Marie Curie en collaboration avec l'équipe FINANO du LSPM de l'Université Paris 13 de Villetaneuse.

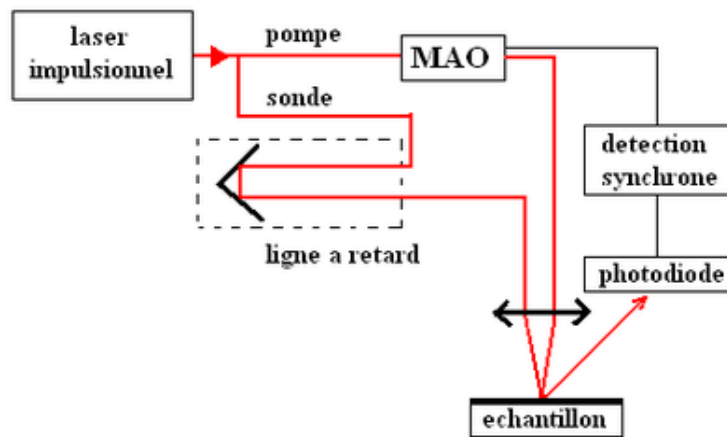


Figure 15 Principe du fonctionnement de la picoseconde ultrasonique (Wikipédia, Technique acoustique picoseconde)

3.5.9 La nanoindentation

L'aire de contact A_c entre l'indenteur et l'échantillon est définie pour la mesure de la dureté et du module élastique par la relation : $A_c = 24.56 \times h_c^2$

Pour un indenteur Berkovich et $h_c = h_{max} - \varepsilon \times \frac{F_{max}}{S}$

A partir de ces relation on peut en déduite, d'une part la dureté : $H = \frac{F_{max}}{A_c}$ et d'une autre part, le module d'élasticité (module d'Young) :

$$S = \frac{\partial F}{\partial S} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \times E_r \times \sqrt{A_c}$$

La nanoindentation consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élasto-plastiques.

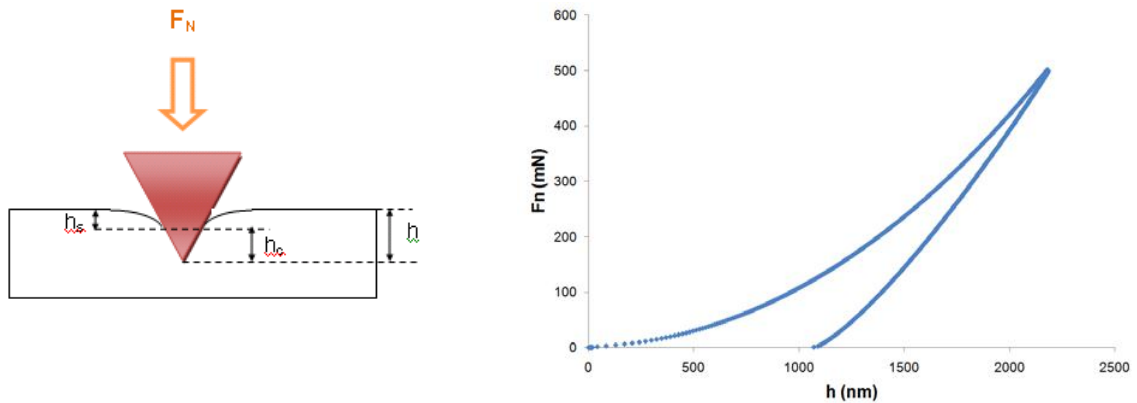


Figure 16 Principe et courbe de nanoindentation (Rescoll)

Durant un test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et d'une phase de décharge. Le résultat est une courbe charge-déplacement. La pointe utilisée sur notre appareillage est une pointe Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). Nous pouvons appliquer une force normale comprise entre 0,3mN et 500mN. Les deux principales propriétés mesurées sont le module élastique (E) et la dureté (H), Le modèle utilisé pour le calcul du module et de la dureté est celle développée par Oliver et Pharr. Il s'agit du modèle le plus largement utilisé dans le domaine de la nanoindentation.

4 Résultats et discussion

4.1 Dispositif de dépôt

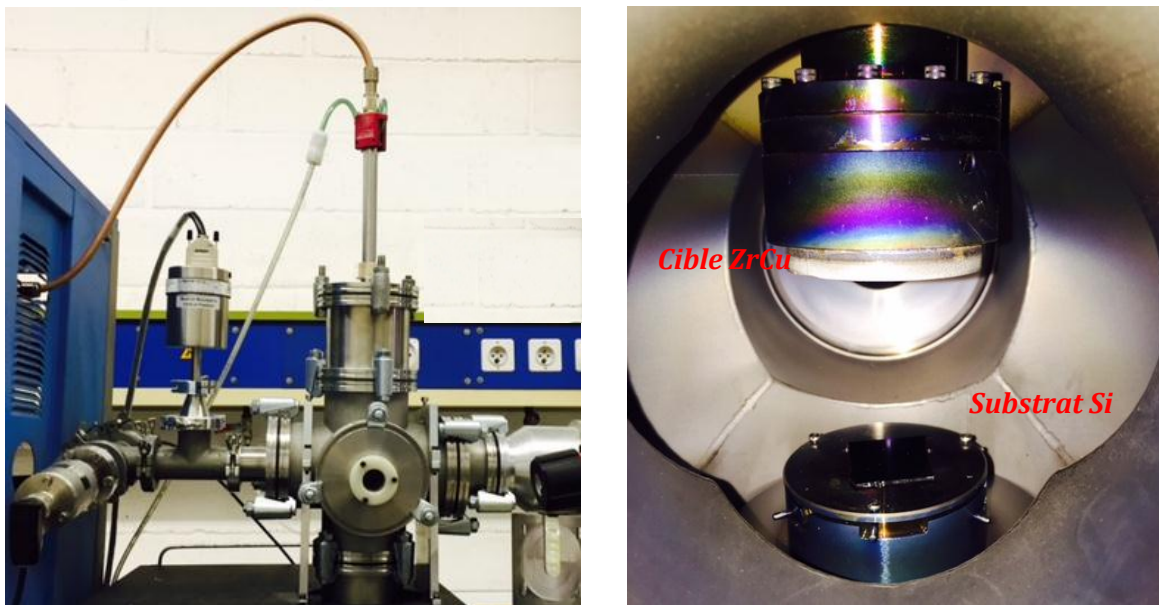


Figure 17 Images extérieures du petit bâti utilisé à gauche, et l'intérieur de la chambre à droite.

Pour réaliser nos échantillons, nous avons utilisé un petit bâti de pulvérisation mis en route récemment au LSPM représenté sur la *figure 17*. Il est constitué d'une seule source magnétron RF sur laquelle est montée une cible $Zr_{50}Cu_{50}$, d'un système de pompage composé d'une pompe

primaire et d'une pompe turbomoléculaire pour le vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mbar, d'un porte substrat chauffant et de deux capteurs pour la lecture de la pression.

4.2 Paramètres expérimentaux

Lors de ce stage, nous avons effectué plusieurs dépôt de films de Zr-Cu sur le bâti présenté précédemment, par pulvérisation magnétron RF d'une cible Zirconium-Cuivre 50-50 en pourcentage atomique (c'est-à-dire $Zr_{0.5}Cu_{0.5}$) de 2 pouces (soit 5.8 cm de diamètre) en plasma non réactif d'Argon pur. Le *tableau 4* ci-dessous synthétise les conditions de dépôt utilisées ainsi que les paramètres que nous avons fait varier.

Paramètres	Valeurs
Température	Ambiante
Gaz	Argon
Distance cible-substrat	5,5 cm
Pression résiduelle	2.6×10^{-6} mbar
Débit de gaz	5 sccm
Pression de dépôt	2.8×10^{-2} mbar
Puissance	De 25W à 300W
Densité de puissance	0.95 à 11.36 W/cm^2
Temps de dépôt	De 1.25 à 35 min

Tableau 4 Paramètres et conditions de dépôts

Nous avons procédé en deux parties, une première en faisant des dépôts sur substrat rigide, qui est le Silicium pour les propriétés physico-chimiques et mécaniques des films réalisés, puis une seconde partie sur un substrat souple le Kapton, accompagné du silicium pour les essais de traction. La *figure 18* montre les images du réacteur pendant le dépôt avec un plasma d'argon sur la figure de droite.

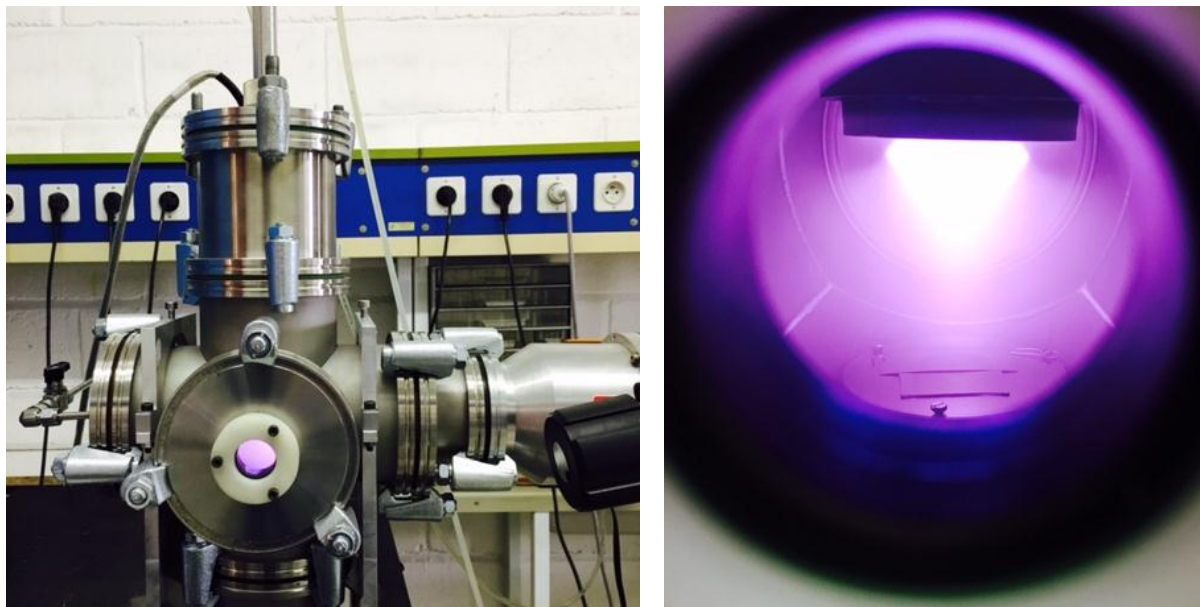


Figure 18 Image du réacteur en cours de dépôt, à gauche, et de la chambre du réacteur avec le plasma, à droite

Pour le Silicium, nous avons commencé par varier la puissance de 50 à 300W, pour voir l'effet de ce paramètre sur le film déposé en fixant la pression à 2.8×10^{-2} mbar. Nous avons ensuite varié le temps de dépôt pour avoir l'impacte de l'épaisseur du film sur leurs propriétés

et savoir s'il y a une différence dans l'évolution de la couche lors du dépôt. Enfin nous avons fait varier la pression en fixant la puissance et le temps de dépôt à 200W et 15min, respectivement.

Pour le Kapton, nous avons choisit de fixer la pression à 2.8×10^{-2} mbar, et faire varier la puissance entre 25W et 200W. Pour cette partie nous avons commencé par une puissance égale à 200W, puis nous avons diminué la puissance jusqu'à 25W. Suite aux résultats de cette dernière série de dépôt, nous avons fixé la puissance à 50 W et fait varier le temps de dépôt (donc l'épaisseur) pour avoir l'effet de l'épaisseur sur les propriétés mécaniques du film. Avec ces dépôt nous avons fini par réalisé des essaies de traction.

4.3 Propriétés Physico-chimiques

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenues après analyses des films déposés en changeant les différents paramètres comme expliqués dans la partie précédente. Ainsi, pour évaluer les propriétés physico-chimiques des films déposés, nous avons eu recours aux techniques mentionnées dans le chapitre 3.

4.3.1 Vitesse de dépôt

Pour mieux comprendre le comportement du système, nous avons tracé la courbe représentant la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF appliquée. Cette vitesse de dépôt est simplement obtenue à partir de l'épaisseur des films que l'on divise par le temps de dépôt.

La courbe est représentée sur la *figure 19*, pour un débit d'Argon de 5 sccm et une température ambiante, on remarque ici que la vitesse de dépôt augmente de façon quasi linéaire, on a tracé la courbe de tendance pour le vérifier. De plus, la *figure 20* montre qu'en utilisant les paramètres adaptés, on peut avoir l'épaisseur que l'on souhaite, car quelque soit la puissance utilisée, l'épaisseur augmente linéairement avec le temps de dépôt.

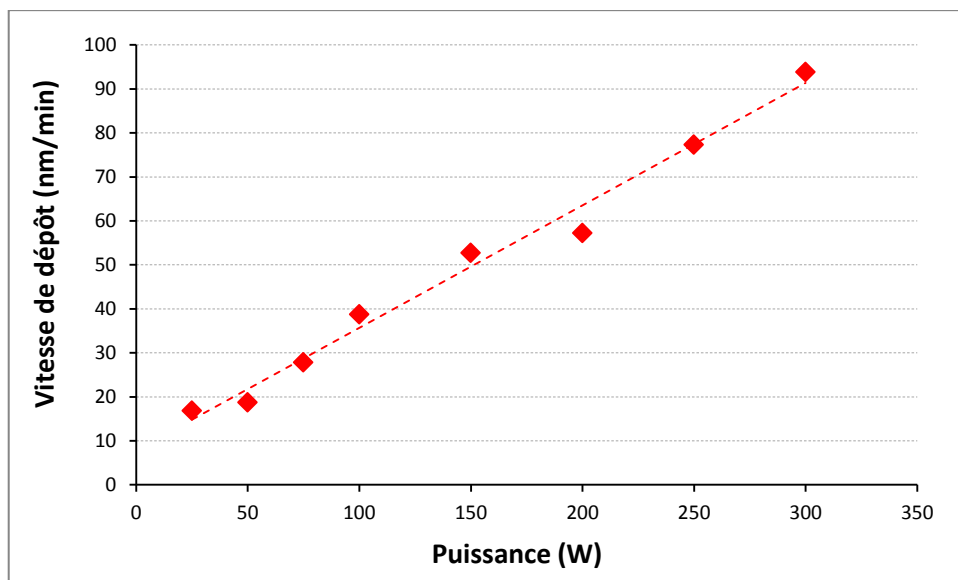


Figure 19 Évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance RF appliquée pour des films de ZrCu réalisés sur Silicium

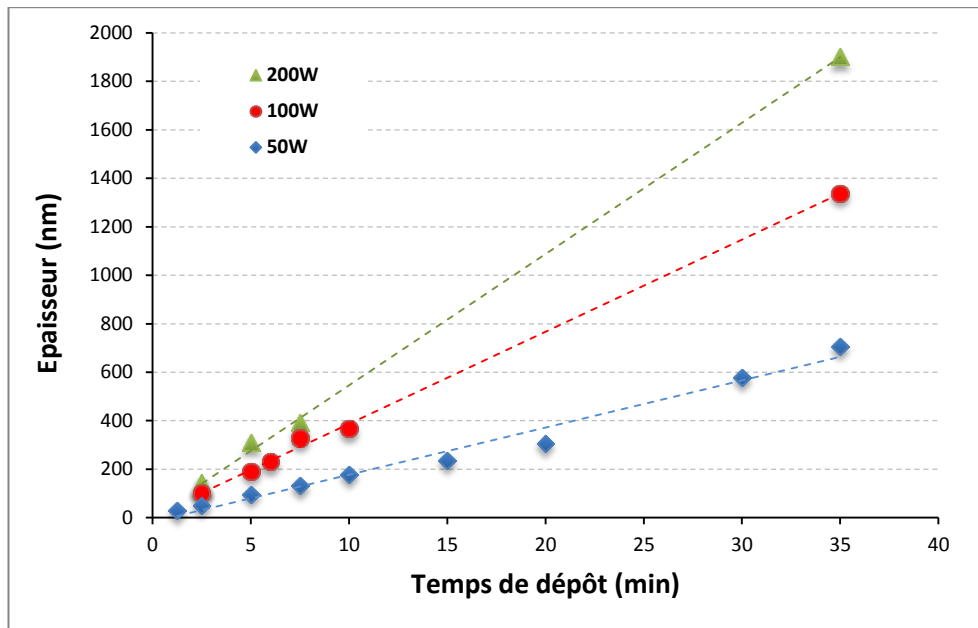


Figure 20 Évolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt, pour différentes puissances

Lors des dépôts, nous avons remarqué une augmentation de la température du substrat, cette augmentation est due à l'énergie créée par le plasma, en effet la distance entre la cible et le substrat est de 5,5 cm, donc le plasma est à environ 3 cm de la cible, l'énergie créée par effet Joule par le plasma est donc transmise au atome éjectés de la cible qui se déposent ensuite sur le substrat, ce qui fait qu'on a un ΔT qui varie en fonction de la puissance appliquée mais aussi en fonction du temps de dépôt, nous avons tracé la courbe représentant la variation de ΔT en fonction du temps de dépôt et à différentes puissances (*figure 21*). On voit bien la tendance des courbes, plus la puissance est élevée, plus le ΔT est grand, résultat confirmé avec la *figure 22* où l'on fixe le temps de dépôt et on fait varier la puissance, et plus le temps de dépôt est long, plus le ΔT est grand, pour les basses puissances (50 et 100W), on remarque que le ΔT n'est pas très élevé, alors que pour les fortes puissances (300W), le ΔT atteint les 30°C pour une durée de dépôt de 20 min, si on trace la courbe de tendance pour cette puissance, au bout de 35 min de dépôt, le ΔT atteindra les 100°C, ce qui pourrai changé la structure du film. C'est pour cette raison que nous avons choisi une puissance de 50 W pour les dépôts sur le Kapton et un temps de dépôt de 10min, pour rester à des températures ambiantes quasi constantes.

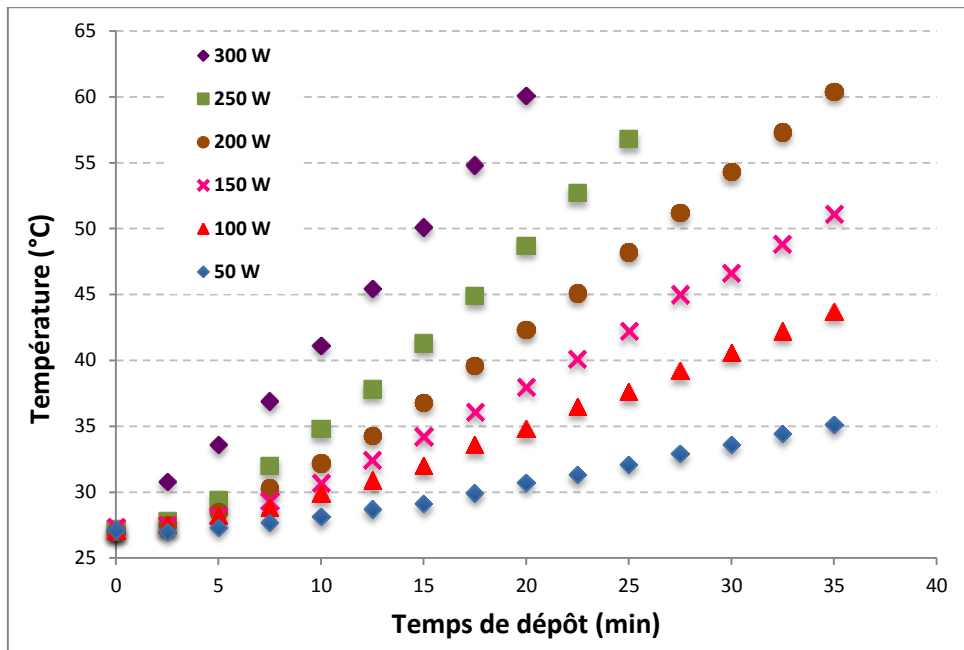


Figure 21 Évolution de la température en fonction du temps de dépôt à différentes puissances

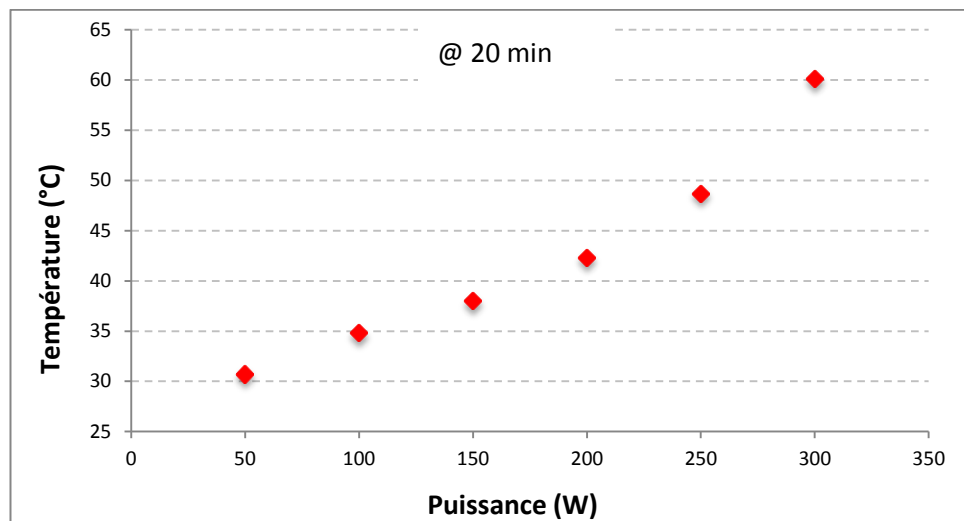


Figure 22 Évolution de la température en fonction de la puissance avec $t = 20$ min

4.3.2 Morphologie des films

En continuité de ces analyses, nous avons effectué des clichés MEB pour voir la structure de la surface des films, mais également des analyses AFM pour la rugosité de la surface.

La *figure 23* ci-dessous d'un coté l'image MEB et de l'autre l'image AFM, on voit bien que la surface ne montre aucun relief et que la rugosité est très faible en vu des images AFM ce qui peut confirmer l'état amorphe des films.

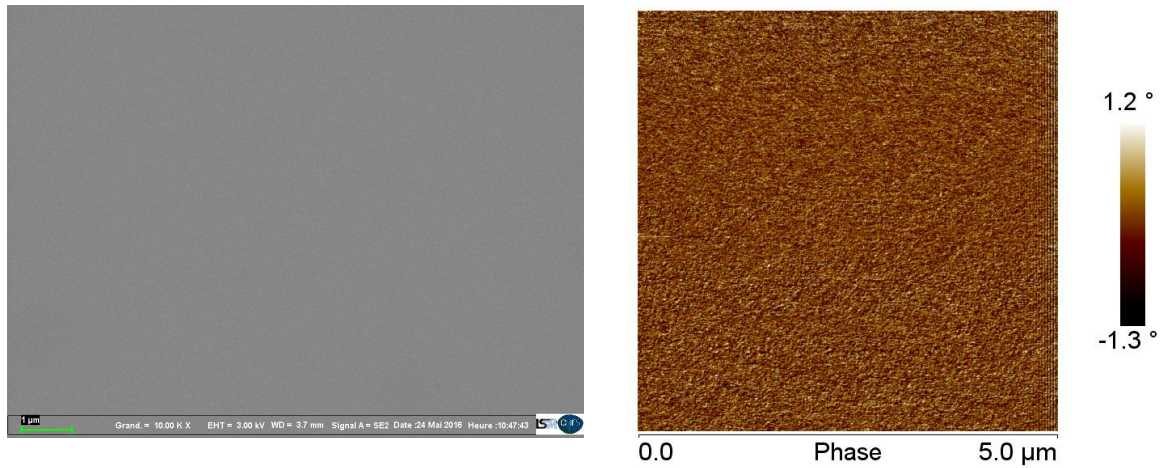


Figure 23 Image MEB et AFM des films déposés 50W

De plus, en comparaison avec les résultats obtenus avec la littérature, on retrouve bien le spectre DRX d'un amorphe, qui est une des caractéristiques d'un verre métallique, l'autre caractéristique est la structure veineuse que l'on retrouve également dans la littérature, la figure 24 montre un cliché MEB d'un dépôt effectué à 200W.

On voit bien sur la coupe transversale les différentes veines qui se prolongent sur toute l'épaisseur du film, plus on monte en épaisseur, plus les veines sont grandes.

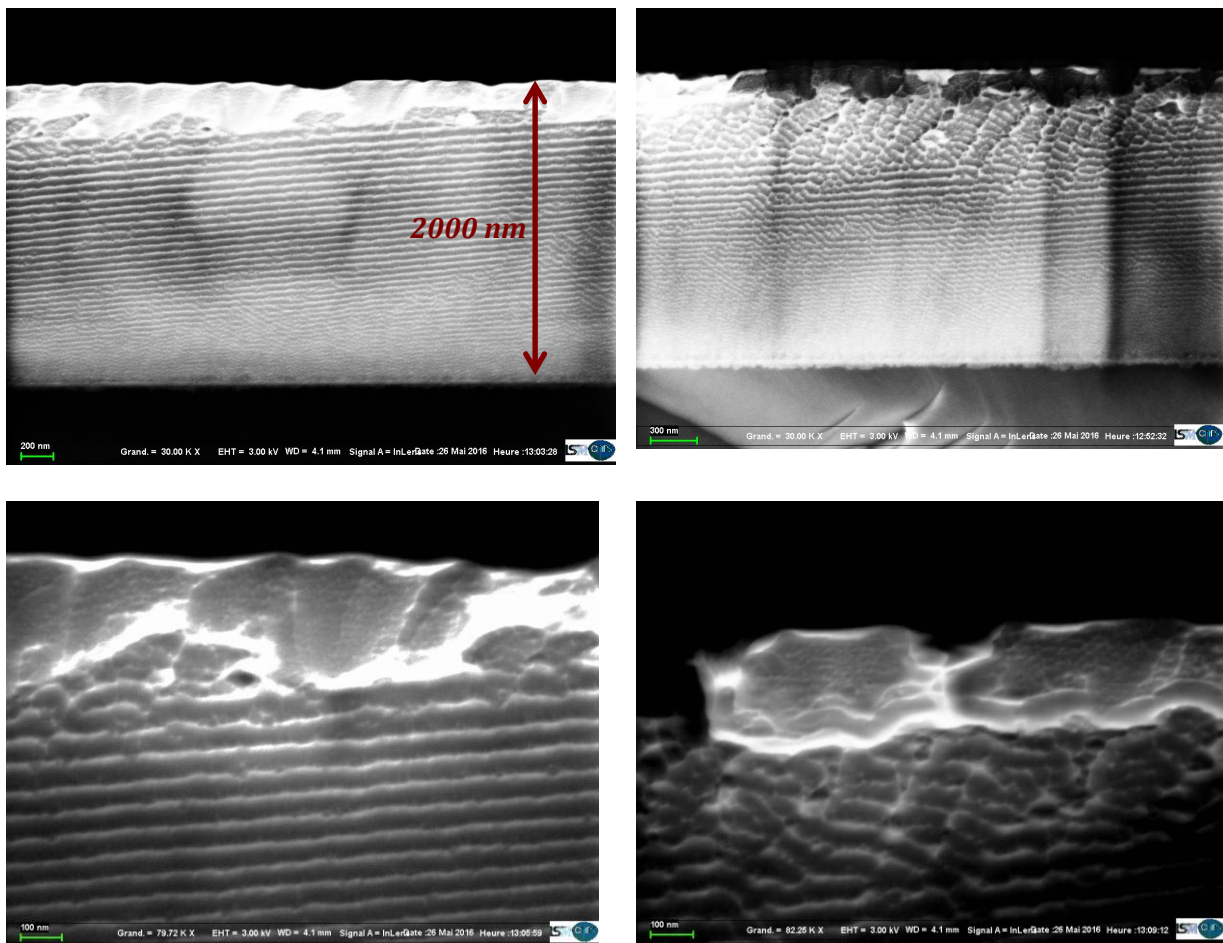


Figure 24 Coupe transversale MEB d'une couche de ZrCu sur Si déposée à 200 W

4.3.3 Structure cristalline

Nous avons, ensuite, passé les échantillons à l'analyse DRX pour avoir leur structure que l'on peut retrouver dans la figure 25, en effet les spectres représentent les différents dépôts de 50 à

300 W (ZC5 à ZC10), on peut voir que les spectres sont tous identiques et sont tous amorphes. En effet l'état amorphe est représenté par la présence d'un pic large, de plus les spectres ont tous un pic au même angle θ qui est de 46.7° . La différence entre les différents échantillons est la puissance.

On peut donc conclure que, d'après l'analyse DRX, la puissance n'a pas d'influence sur la structure des films. Une analyse TEM est nécessaire pour approfondir et confirmer les résultats obtenus par la DRX et l'absence de micro- ou nano-cristallites.

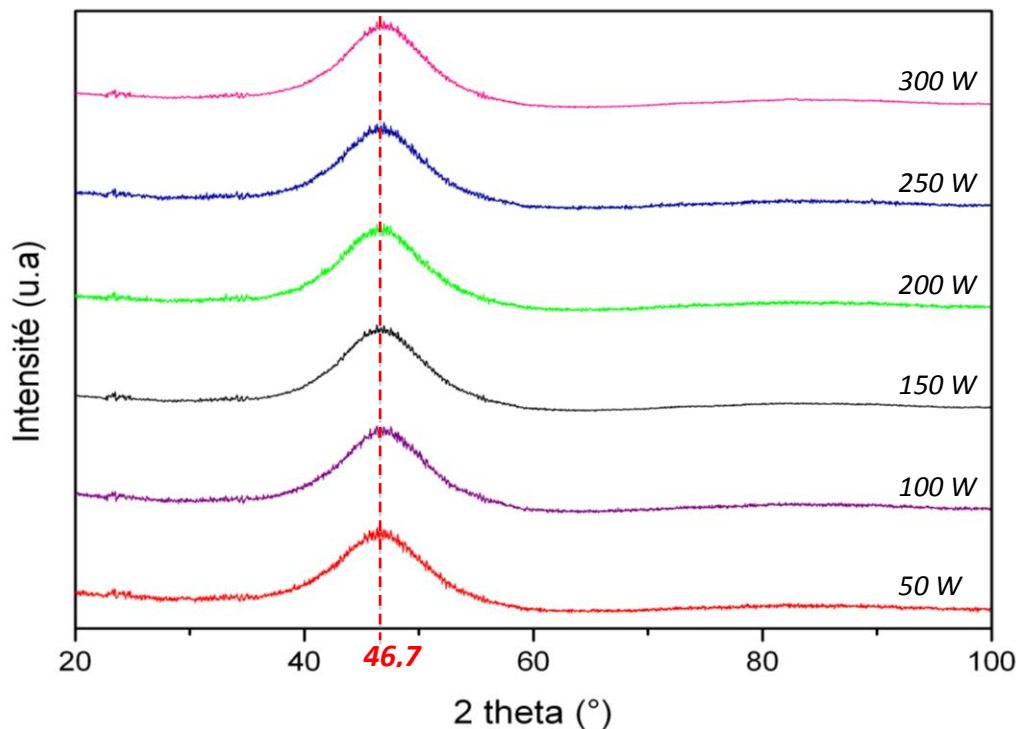


Figure 25 Spectres DRX des films déposés sur Si à des puissances allant de 50 W à 300 W

4.3.4 Composition chimique

Pour finir, nous avons analysé les échantillons pour avoir leur composition chimique à l'EDX, sachant que notre objectif est d'obtenir la même composition que la cible c'est-à-dire $Zr_{50}Cu_{50}$. Après l'analyse on obtient une composition de 35% en Zr et 65% en Cu. Précisons que pour l'EDX il faut utilisé la cible comme témoin, or dans notre cas la cible été déjà pulvérisée et donc inutilisable en tant que témoin, nous avons donc utilisé une autre cible avec une composition différente, ce qui a pu affecté le résultat final.

4.3.5 Densité

La densité utilisée pour les différents calculs des propriétés mécaniques est celle trouvée en 2013 par madame CHALLALI sur des dépôts qui étaient réalisés avec les mêmes conditions initiales et cette densité est de 7.7 g/cm^{-3} .

4.4 Propriétés mécaniques

4.4.1 BLS et PU

En plus de la nanoindentation qui nous donne la dureté et le module d'élasticité, on utilise deux autres technique d'analyses qui, en combinant les deux, permettent d'obtenir

également une valeur du module d'élasticité, il s'agit de la Brillouin Light Scattering (BLS) et de la picoseconde Ultrasonics (PU) qui, en partant de la loi de Hooke, arrive à une relation donnant le module d'élasticité en fonction des paramètres récupérés des résultats des deux analyses, explication :

La loi de Hooke s'écrit comme telle :

$$\sigma = E \times \varepsilon$$

Avec $\sigma = \frac{F}{S}$ (en Pa) la contrainte qui est le rapport entre la force F appliqué lors de la déformation (en N) et la surface S sur laquelle on applique la force (en m²).

E est le module d'élasticité (en Pa)

ε est la déformation qui s'exprime sans unité et qui est le rapport entre l'allongement Δl (mm) et la longueur initiale l_0 (mm) $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$.

Si on veut écrire cette loi de façon générale, le comportement élastique du matériau doit être modélisé par un tenseur d'ordre 4 [C_{ijkl}] contenant 81 coefficients élastiques. Le nombre de coefficients indépendants est réduit à 21 en tenant compte de la symétrie des tenseurs de contraintes et de déformations, et de la stabilité énergétique du tenseur:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$$

En appliquant la sommation sur les indices (Convention de sommation d'Einstein).

Du fait de ces propriétés de symétrie, le tenseur C_{ijkl} peut être représenté sous la forme d'une matrice 6×6, où les directions représentent les directions de la déformation.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1113} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2213} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3313} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2313} & C_{2312} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1323} & C_{1313} & C_{1312} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1213} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix}$$

Dans notre cas notre matériau est amorphe et isotrope, on peut donc simplifier la matrice telle que suit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix}$$

Avec une relation qui lie les coefficients C_{11} et C_{44} : $C_{44} = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$.

C_{11} et C_{44} sont exprimés en Pa.

De ce fait, les deux techniques d'analyses, nous donne effectivement les deux coefficients C_{11} et C_{44} , la PU donne le C_{11} et la BLS donne le C_{44} .

En ce qui concerne la PU, elle permet la génération et la détection d'ondes sonores de hautes fréquences par des impulsions lumineuses ultracourtes. C'est une méthode non-destructive et sans contacts, dans laquelle une impulsion acoustique picoseconde pénètre dans des films minces ou des nanostructures.

Pour trouver la constante C_{11} , on doit prendre en compte ce qu'on appelle le temps de vol de l'onde (time of flight en anglais) qui est le temps entre deux signaux détectés sur le graphique qui représente la réflectivité en fonction du temps de propagation (en picoseconde). Lorsqu'on divise 2 fois l'épaisseur par le temps de vol, on obtient la vitesse longitudinale de l'onde, qui est exprimée en fonction de la constante C_{11} :

$$v_L = \frac{2h}{TOF} = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}$$

$$\text{D'où } C_{11} = \rho \times v_L^2$$

Ainsi on obtient l'un des deux constante nécessaire au calcul du module d'élasticité E.

Pour la constante C_{44} , on l'obtient par la technique de BLS, nous somme dans le cas de couches minces, on suit donc la situation suivante (figure 26)

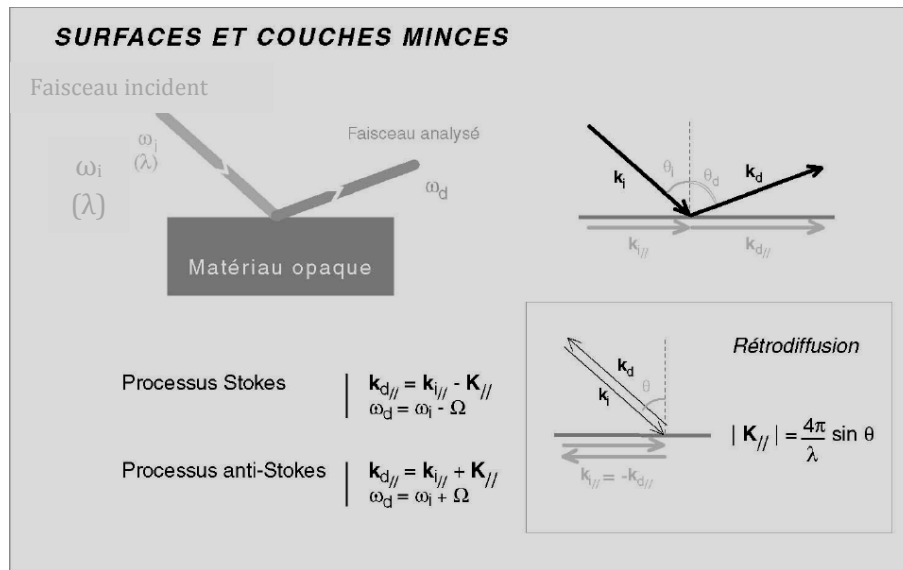


Figure 26 Schéma explicatif de la technique BLS (Djemia, 2009)

La valeur de la longueur d'onde λ utilisée est de 532 nm, une couche est ainsi considérée comme semi infini si l'épaisseur de celle-ci est supérieure à λ . La vitesse de l'onde calculée est dans ce cas la vitesse de l'onde de Rayleigh qui donne ainsi la constante C_{44} avec la relation suivante :

$$C_{11}(2C_{44} - \rho v_R^2)^4 = 16C_{44}^3(C_{44} - \rho v_R^2)(C_{11} - \rho v_R^2)$$

$$v_R = \beta \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}} \text{ avec } \beta \text{ fonction de } C_{11} \rightarrow C_{44} = \rho \frac{v_R^2}{\beta^2}$$

Rappelons que pour la vitesse de Rayleigh, on se réfère au graphique de l'analyse BLS qui nous donne la fréquence de Rayleigh, qu'on utilise pour calculer la vitesse avec la relation qui suit :

$$f_R = \frac{v_R}{\lambda_{acou}}$$

Une fois les deux constantes obtenue, on peut en déduire le module d'élasticité avec la relation suivante :

$$E = C_{44} \times \frac{3C_{11}-4C_{44}}{C_{11}-C_{44}}$$

On utilise cette relation pour l'un des échantillons, ZC6-K30, qui est un dépôt sur Kapton de 30 min avec une puissance de 50 W, qui a été passé au BLS, le spectre obtenu nous donne les constantes suivantes :

$C_{44} = 38$ GPa et $C_{11} = 150$ GPa, ce qui nous donne un module d'élasticité $E = 112$ GPa. Les autres échantillons sont en cours d'analyse.

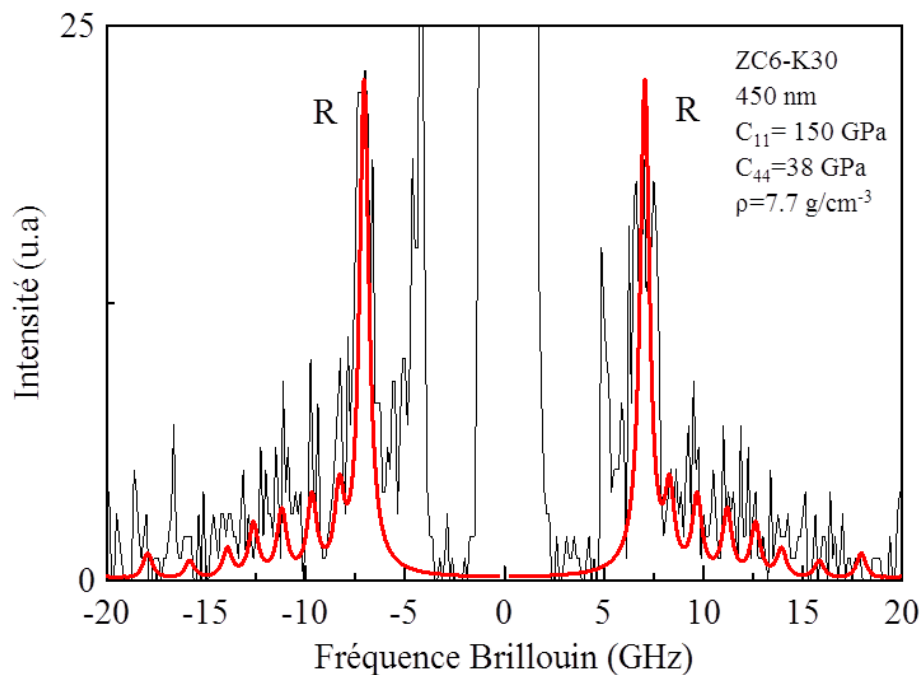


Figure 27 Spectre Brillouin d'un film déposé sur Ka avec $t = 30$ min

Pour la valeur obtenue, on peut dire qu'elle est plus élevée que les valeurs de module d'élasticité trouvé dans la littérature pour les films binaire Zr-Cu qui est de 98 GPa pour la composition chimique que nous utilisons.

4.4.2 Nanoindentation

Dans cette partie nous allons présenter les résultats obtenus par la nanoindentation, nous avons repris les dépôts faits sur silicium car la technique nécessite des films épais de plus de 500 nm puisque la profondeur de pénétration est de 2 μm donc pour que les résultats soient bons, les films doivent être épais.

Par ce fait, nous avons passé tous les films de ZC5 à ZC12, qui correspondent à des dépôts à différentes puissance, de 50 à 300 W. Le *tableau 5* reprend les résultats obtenus.

Échantillon	Puissance (W)	H (GPa)	E (GPa)
ZC6	50	8.3	133
ZC7	100	8.3	128
ZC8	150	6.9	116

ZC11	200, 4 sccm	8.5	139
ZC5	200, 5 sccm	8	128
ZC12	200, 10 sccm	8.1	130
ZC9	250	8.4	132
ZC10	300	9.5	142

Tableau 5 récapitulatif des propriétés mécaniques des films

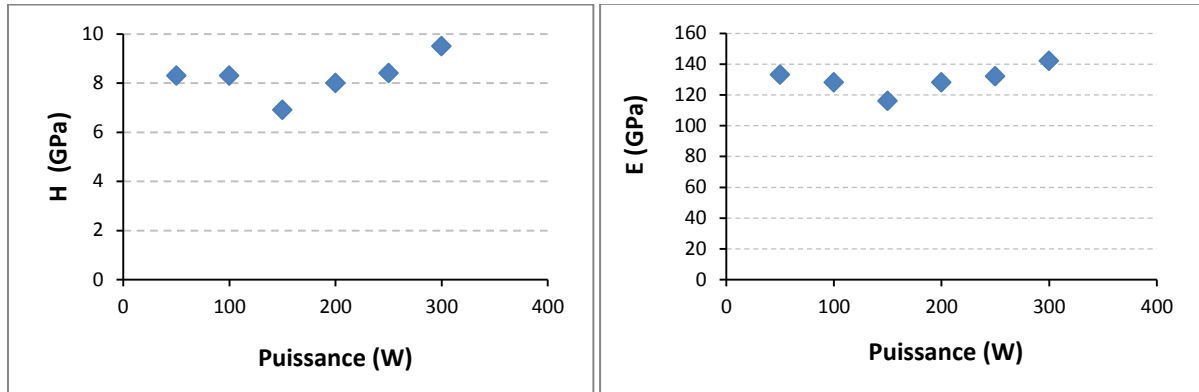


Figure 28 Courbe de dureté et de module d'élasticité en fonction de la puissance

Les valeurs des modules d'élasticité et de la dureté, varient de la même façon, il y a une constance des deux cotés sauf pour la puissance = 150W ou la valeur est légèrement plus faible (*figure 28*). Les valeurs sont également supérieures à celles trouvés dans la littérature.

Pour appuyer ce résultat nous avons tracé les courbes de la dureté et le module d'élasticité en fonction de la profondeur de pénétration qui sont représentés *figure 29 et 30*. On remarque sur la courbe de H que pour les 100 premier nanomètres, les valeurs sont quasi constantes, puis les courbes ne suivent plus une évolution classique en S, mais on observe l'apparition d'un deuxième plateau à partir de 400 nm, dû à priori à des microstructures qui peuvent apparaitre à cause du ΔT engendré lors du dépôt et qui a tendance à augmenter la dureté, on a vu également la structure en vague du film, on a dit que les vagues grossissent lorsqu'on monte en hauteur, donc la structure change et peut également être la cause de ce deuxième plateau. Des analyses TEM sont à faire sur ces film pour confirmer la présence ou non des microstructures et des dépôts sont à réalisé en faisant varié la température pour voir la stabilité du film. Quand à la courbe du module d'élasticité, les courbes suivent toutes le même régime, d'abord l'augmentation de E, puis une stabilisation et une constance.

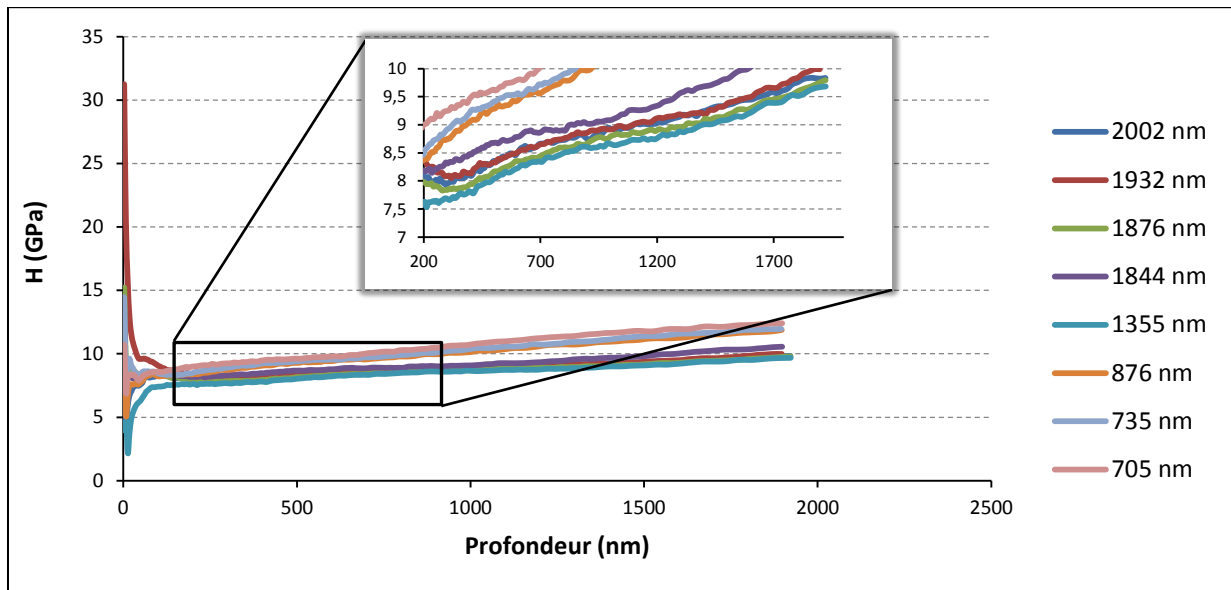


Figure 29 Courbes de Dureté en fonction de la profondeur de pénétration à différentes épaisseurs + zoom sur la région de la courbe qui nous intéresse

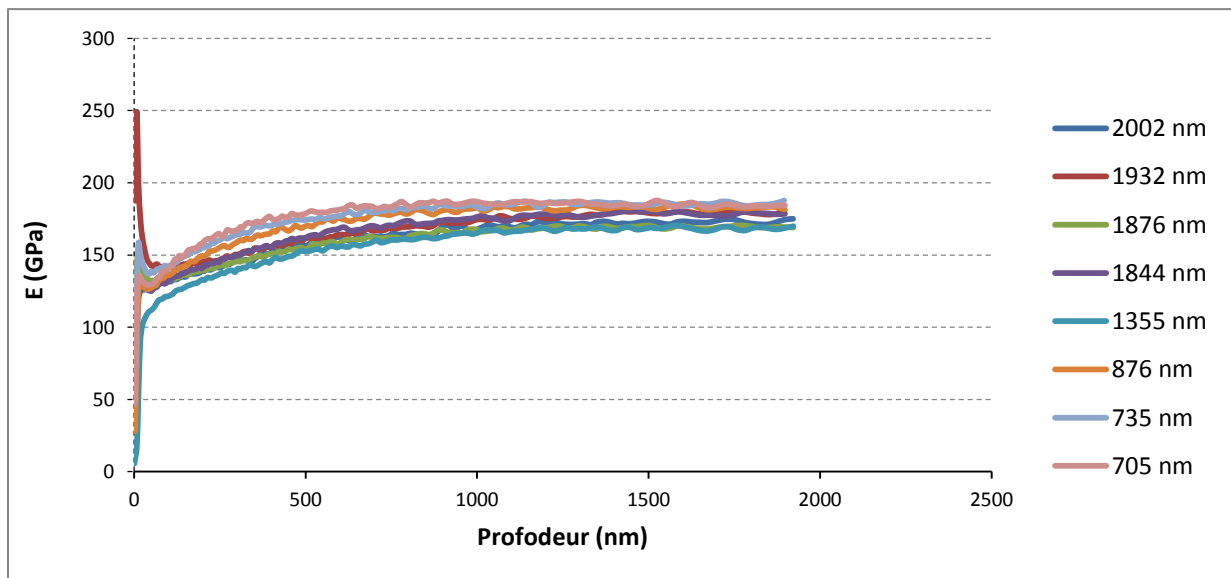


Figure 30 Courbe du module d'élasticité E en fonction de la profondeur de pénétration à différentes épaisseurs.

4.4.3 Essais de traction

Dans cette partie nous allons varier le substrat et passer d'un substrat rigide à un substrat souple : le Kapton, en réalité nous allons faire le dépôt sur les deux substrats en même temps pour voir l'influence directe de ces derniers sur le dépôt.

Le Kapton est un film de polyimide (polymère à base d'imide) développé par DuPont qui peut rester stable dans une plage étendue de température, de -269 °C à 400 °C . Il est obtenu par frittage d'une poudre sous pression et à température élevée. Il n'est pas possible de le modifier ensuite, les températures de ramollissement et de décomposition étant proches.

Il est utilisé, entre autres, dans le processus de fabrication des circuits imprimés souples, les supports de bobines mobiles de haut-parleurs haute puissance et pour l'isolation de certains fils électriques de "haute fiabilité" pour les domaines aéronautiques et spatiaux (lanceurs et satellites). Il est aussi utilisé dans le domaine de l'impression 3D grâce à son adhérence avec le plastique à des températures dépassant 40°C et grâce à sa résistance à la chaleur. De plus il peut être utilisé pour l'isolation des méplats cuivre ou aluminium. Cette isolation est utilisée pour la construction des moteurs de traction (de train) soumis à des températures élevées.



Figure 31 Kapton de 3 cm longueur 1.5 cm largeur 125 μm épaisseur

Le Kapton utilisé pour les dépôts est comme le montre la *figure 31* ci-dessus, avec 125 μm d'épaisseur, c'est un matériau souple donc qui peut subir des contraintes lors du dépôt, ces contraintes sont dues généralement à l'épaisseur du film déposé sur ce dernier.

Nous avons effectué une série de dépôt en variant, dans un premier temps, le temps de dépôt ensuite la puissance, car en effet les conditions de dépôt initiales étaient les suivantes : puissance = 200W, débit = 5 sccm et temps = 2.5, 5, 7.5 et 10 min. Cependant ces conditions ne permettaient pas d'avoir une bonne adhérence du film sur le substrat, on a donc apparition de cloques ou des structures en « cordons de téléphone » et ceci pour tous les temps de dépôt réalisés, comme l'illustre la *figure 32* ci-dessous. Ce que nous ne retrouvons pas avec le film déposé sur silicium en même temps.

Pour pallier à ce problème nous avons refait les dépôts avec les mêmes temps et le même débit en faisant varier la puissance (200, 100 et 50W).

Le *tableau 6* récapitule les dépôts réalisés et le résultat d'adhésion du film sur le Kapton.

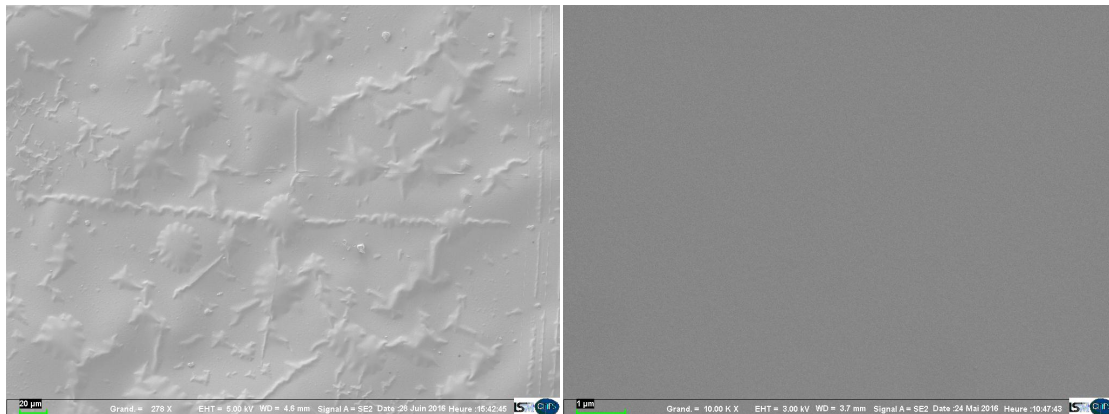


Figure 32 gauche : image MEB du dépôt sur Kapton 5 min ; droite : Image MEB du dépôt sur Silicium 5 min

Puissance (W)	Temps de dépôt (min)	Adhésion ?	Épaisseur (nm)
50	2.5	Oui	30
	5	Oui	50
	7.5	Oui	140
	10	Oui	177
	15	Oui	235
	20	Oui	305
	30	Oui	577
100	2.5	Oui	114
	5	Oui	220
	7.5	Pas totalement	320
	10	Non	360
200	2.5	Oui	140
	5	Non	310
	7.5	Non	400
	10	Non	630

Tableau 6 Tableau récapitulatif de l'adhésion des dépôts fait sur Kapton avec variation de puissance et de temps

On constate qu'à grande puissance le substrat n'adhère pas même pour les petites épaisseurs, plus on diminue la puissance plus le film devient adhérent sauf pour les grandes épaisseurs notamment le 10 min qui a une épaisseur de 360 nm, puis à 50 W, le fil adhère pour toutes les épaisseurs même au delà de 225 nm.

Pour comprendre ce comportement d'adhésion nous avons effectué des teste de traction sur les échantillons, en les découpant en petite bande de 2 mm de largeur et 3 cm de longueur.

Le teste est réalisé sur une petite machine de traction par Damien FAURIE ingénieur chercheur de l'équipe FINANO au laboratoire LSPM à l'université Paris 13 qui est spécialisé dans le matériau souple polymère. La *figure 33* montre la machine de traction utilisé pour faire les testes.

La machine est relié a un système électrique qui nous donne la tension appliqué lors de la traction du film ce qui nous permet d'obtenir la résistivité de ce dernier en fonction du pourcentage de déformation.

En effet si on a les valeurs de la tension qui varie en fonction du déplacement, on peut retrouver la résistance avec la loi d'Ohm : $U = R \times I$ avec U la tension en Volt, I l'intensité en Ampère et R la résistance en Ohm.

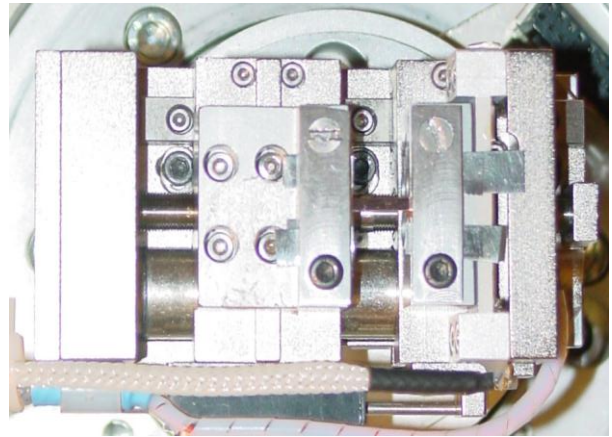
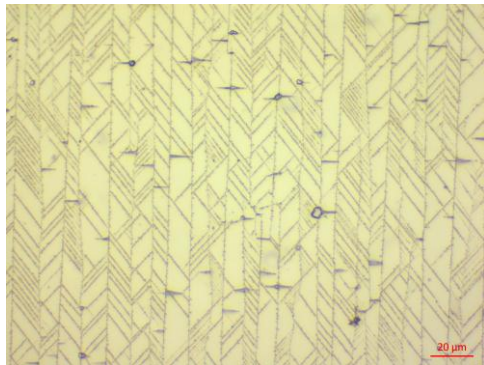


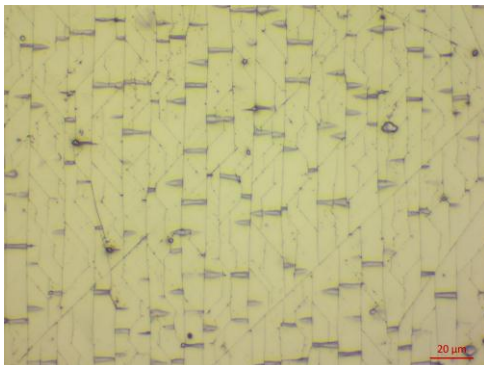
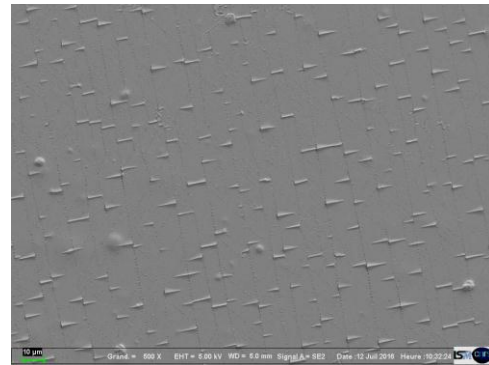
Figure 33 Machine de traction

Le pourcentage de déformation que l'on appelle ϵ est calculé avec le rapport du déplacement lors de la déformation ΔL (mm) et la longueur initiale de la partie déformé L_0 (mm) : $\epsilon = \frac{\Delta L}{L_0}$

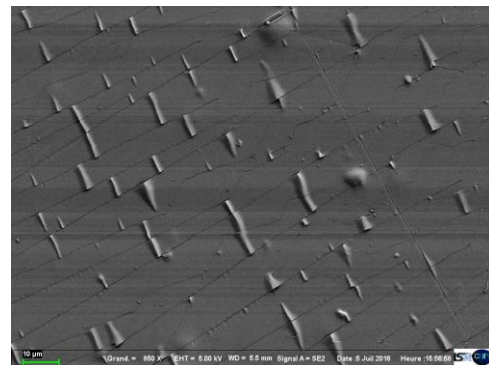
Nous avons dans un premier temps appliqué ces teste sur des films de même épaisseur mais à différentes puissances (200W, 100W et 50W), nous avons ensuite passé les échantillons au microscope optique et au MEB, voici quelque clichés des résultats obtenus après traction (figure 34).



50 W



100 W



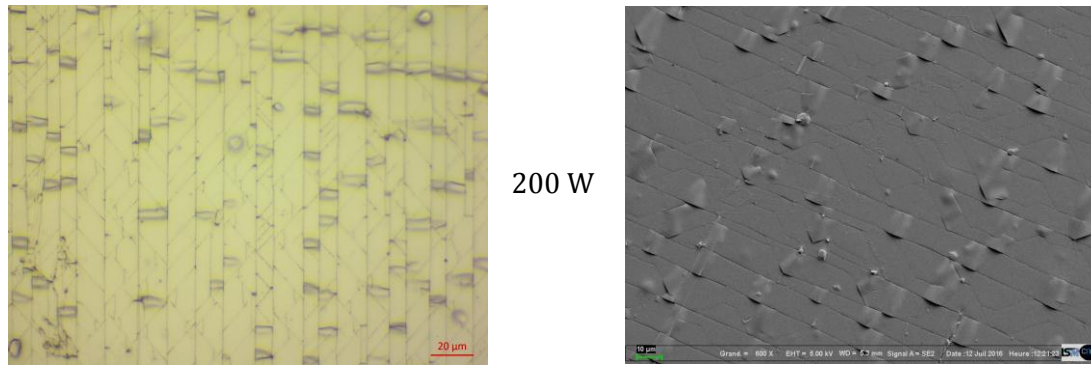


Figure 34 Gauche : Microscope optique, Droite : MEB

On remarque bien le comportement d'adhésion du film sur le Kapton en fonction de la puissance de dépôt, à 50 W les fissures sont plus uniforme et les cloques sont peu nombreuse et fine, elles ne s'étendent pas sur toute la largeur de la fissure, alors qu'à 100W on voit que le nombre de fissure augmentes et sont beaucoup moins uniformes et la densité de cloque augmente. Pour le 200W on a apparition de fissures transversales à l'intérieur des fissures longitudinales, dues probablement à des contraintes résiduelles de tension, ce qui diminue le nombre de cloque qui sont quand même présentes et qui sont plus larges que celles des deux autres échantillons. On peut en conclure que la puissance diminue le comportement adhésif du film sur le Kapton, plus la puissance augmente, moins le film adhère.

Pour appuyer ces résultats nous avons tracé la variation de la résistance relative en fonction du pourcentage de déformation du film dans les figures 35 et 36 ci-dessous.

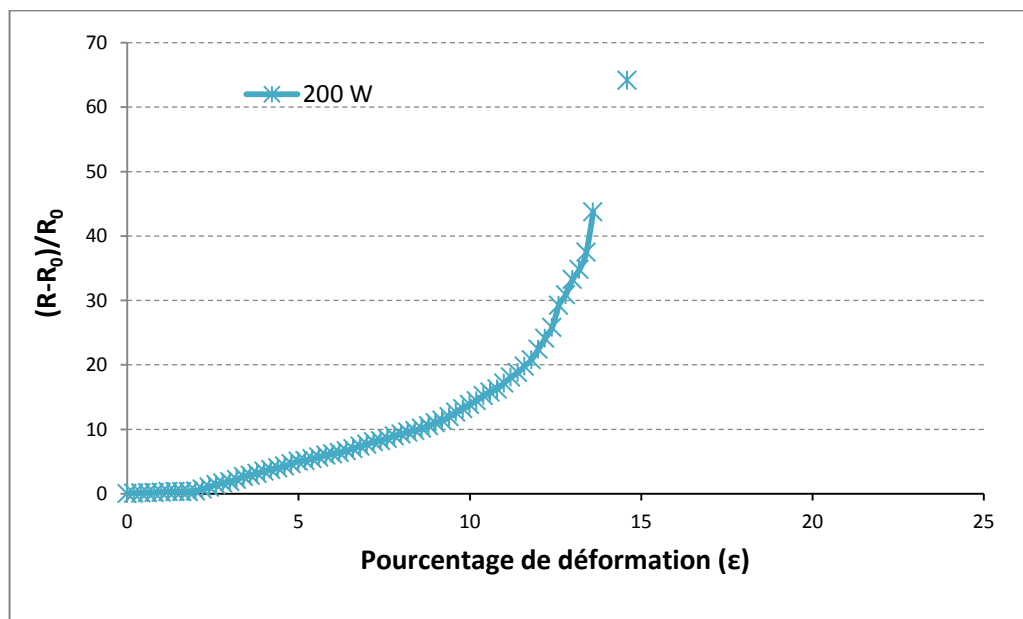


Figure 35 Variation de la résistance relative en fonction du pourcentage de déformation pour une puissance de 200W

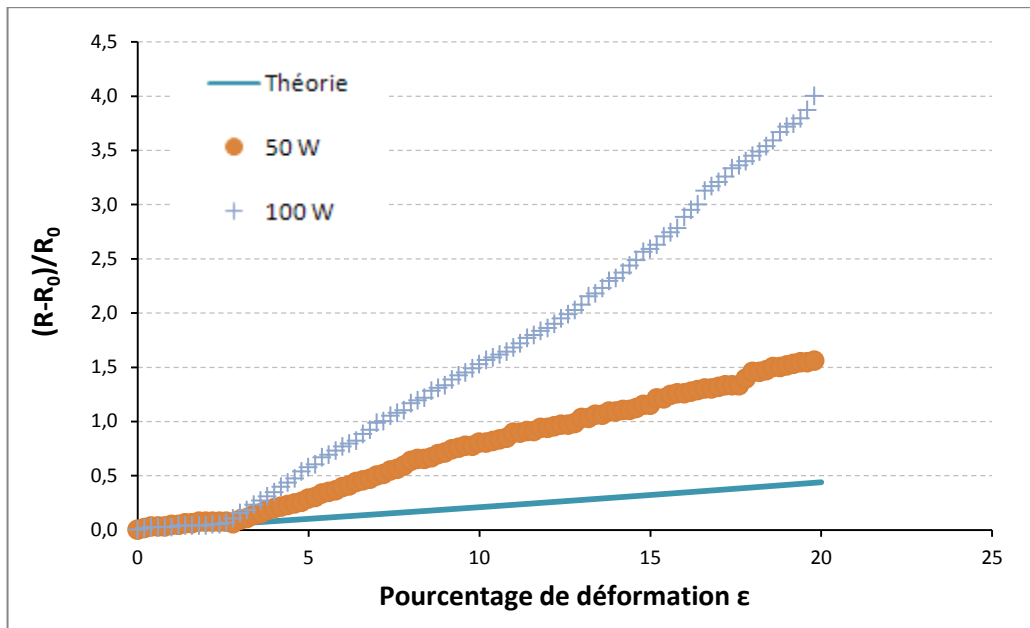
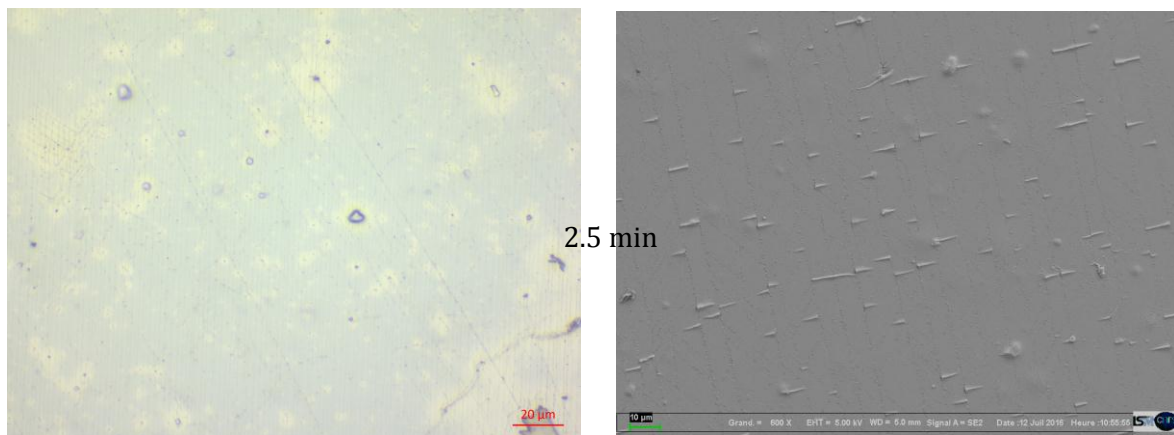


Figure 36 Variation de la résistance relative en fonction du pourcentage de déformation pour différentes puissances

Les fissures commencent à apparaître après que les courbes quittent la droite théorique, plus la courbe monte moins le film tient et donc moins il est adhérent, on voit bien que le film le plus adhérent est celui du 50 W.

Dans un second temps nous avons effectué les tests de traction en fixant la puissance cette fois-ci à 50 W et en faisant varier l'épaisseur du film, après avoir passé les échantillons au MEB et au microscope, voici quelques clichés de ces derniers (*figure 37*).



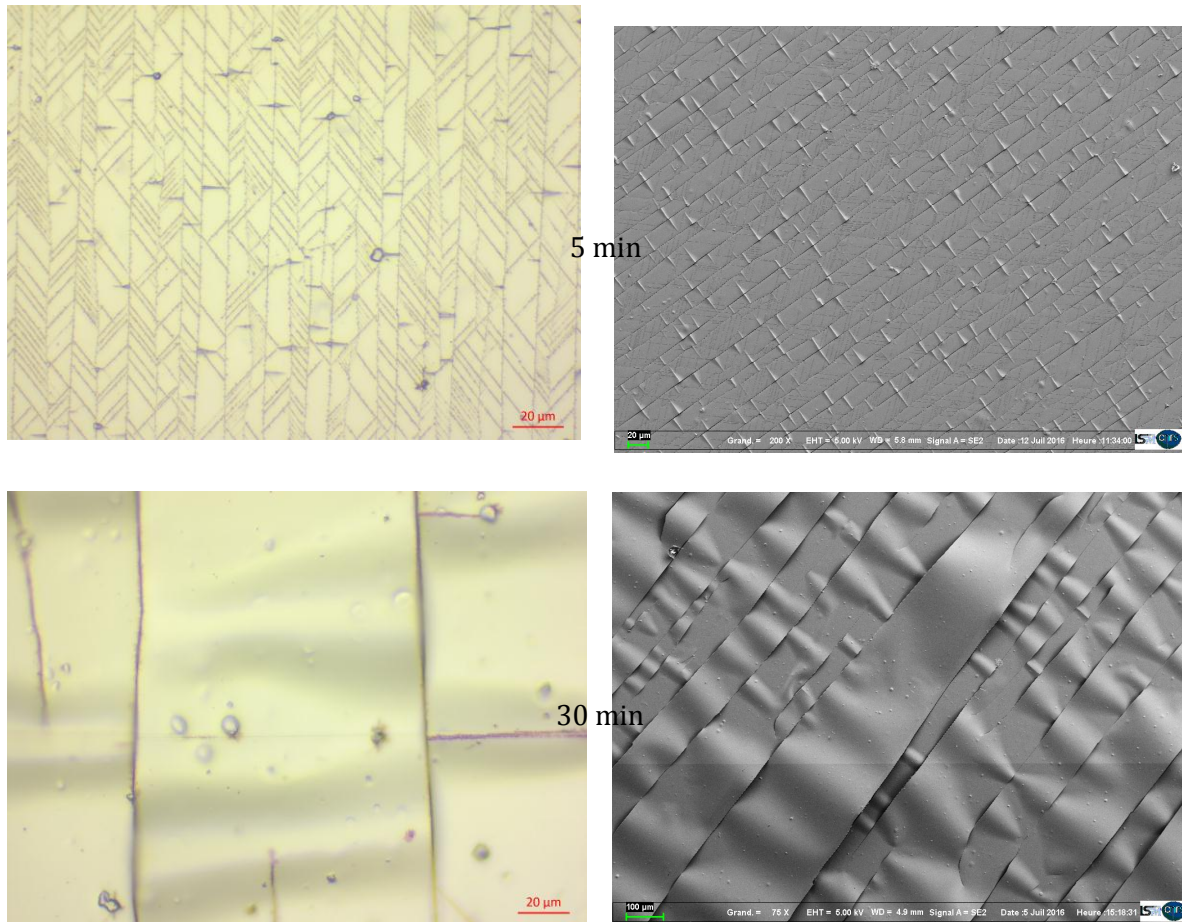


Figure 37 : gauche : Images microscope, Droite : images MEB des films

L'épaisseur a un impacte flagrant sur la déformation du film, en effet plus le film est épais, plus les fissures sont grandes, on peut le vérifier avec la courbe représentant la densité de fissure en fonction de l'épaisseur (*figure38*) qui a une tendance décroissante donc, plus l'épaisseur augmente, moins il ya de fissure par micromètre de largeur. De même pour les cloques, on voit qu'à petites épaisseurs (30 et 50nm) elles sont fines et triangulaires, à épaisseurs moyennes (90 et 140 nm) elles sont moins fine et se propagent sur toute la largeur de la fissure, enfin à plus grandes épaisseurs (300 et 450nm) elles apparaissent en formes de gros plie large, ce qui montre le caractère moins adhésif du film.

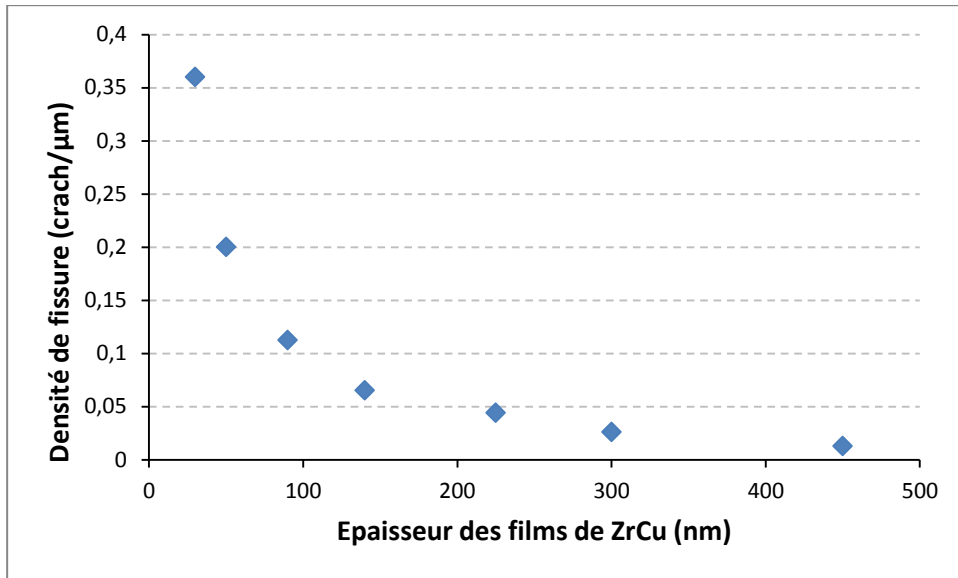


Figure 38 Densité de fissure en fonction de l'épaisseur

L'impacte des films déposés sur le Kapton a un effet sur la résistivité, en effet dans la *figure 39*, on peut voir sur la courbe de la contrainte en fonction de la déformation que les films déposés sur le Kapton augmente la résistivité, ainsi on voit nettement que plus l'épaisseur augmente, plus la résistance des films augmente.

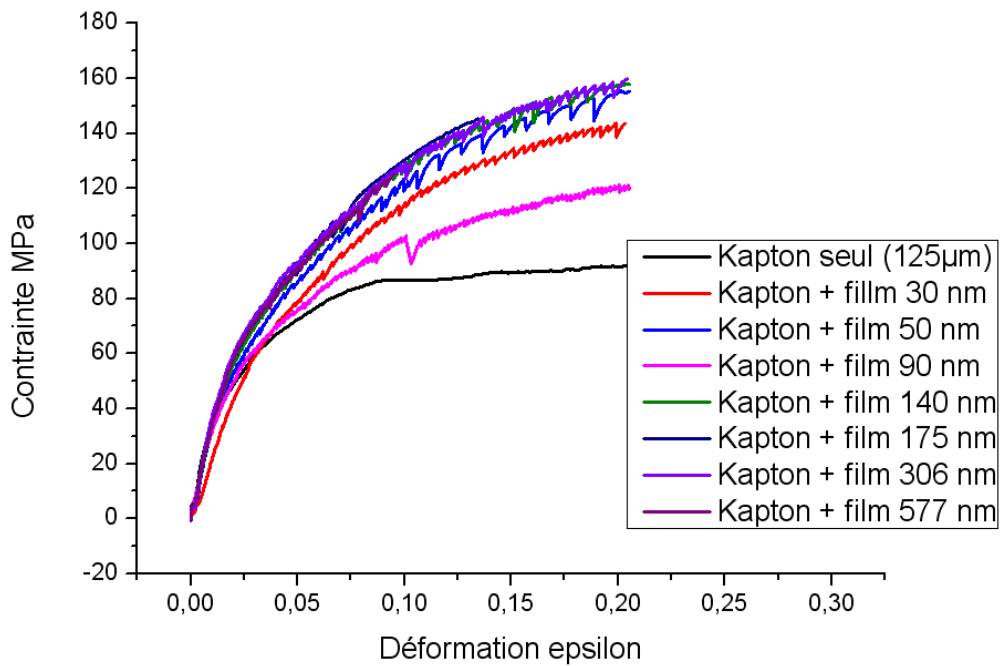


Figure 39 Courbe de la contrainte en fonction de la déformation pour différentes épaisseurs de dépôt

5 Conclusion

Ce rapport présente le stage effectué pour la fin de mes études et qui porte sur les verres métalliques en couche mince, sur leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Nous avons réalisé les dépôts dans un bâti fait maison et mis en route récemment au LSPM. Il est composé d'une seule source magnétron RF sur laquelle est montée une cible alliée $Zr_{50}Cu_{50}$. Les dépôts ont été réalisés en faisant varier quelques paramètres tels que la puissance RF, l'épaisseur des films et le substrat.

Dans un premier temps nous avons présenté les caractéristiques physico-chimiques des films qui sont en accord avec celles trouvées dans la littérature, c'est-à-dire la structure amorphe des films ainsi que la structure veineuse, la surface lisse et une faible rugosité.

Dans un second temps, nous avons présenté les caractéristiques mécaniques des films en utilisant trois techniques qui permettent de comparer les mêmes propriétés recherchées, ce sont la BLS, la PU et la nanoindentation qui nous donnent la dureté H et le module d'élasticité E .

Dans les deux cas les valeurs de la dureté et du module d'élasticité sont supérieures à celles trouvées dans la littérature, on est à une moyenne de $E = 130$ GPa et $H = 8$ GPa qui sont des caractéristiques mécaniques très intéressantes.

Pour compléter les résultats, nous avons effectué des essais de traction sur les films déposés sur un substrat souple (le kapton) pour comparer le caractère adhésif et résistif du film. Il s'est avéré que les films les plus minces et ceux déposés à plus basse puissance, sont ceux qui résistent le plus aux fissurations et qui adhèrent le plus, on remarque également une augmentation de la résistance mécanique des films couverts.

Cependant, des analyses complémentaires restent à réaliser pour approfondir les propos dans ce rapport, Par exemple, des dépôts à différentes températures est à envisager pour voir le caractère structurale du film, et pour les analyses, il faudra confirmer la structure amorphe par des images TEM. Ainsi les résultats auront plus de poids et confirmerons que les films que l'on a obtenues ont des caractéristiques très intéressantes.

6 Bibliographie

Alain BILLARD, F. P. (2005 йил 10-décembre). Pulvérisation cathodique magnétron. *Matériaux / Traitements des métaux*.

Aronica, C. (2009 йил 28-October). *Diffraction des rayons X Techniques et études des structures cristallines*. Retrieved 2016 йил 09-05 from Culture Science Physique:
<http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml>

C.J. Chen, J. H. (2009). On the amorphous and nanocrystalline Zr–Cu and Zr–Ti co-sputtered thin films. *Journal of Alloys and Compounds* 483 , pp. 337–340.

Ching-Yen Chuang, Y.-C. L.-W.-L.-G. (2013). Electrochemical characterization of Zr-based thin film metallic glass in hydrochloric aqueous solution. *Thin Solid Films* 529 , pp. 338–341.

Chu-Shuan Chen, P. Y.-L.-H.-H. (2014). Effects of annealing on mechanical behavior of Zr–Ti–Ni thin film metallic glasses. *Materials Science & Engineering A* 608 , pp. 258–264.

D. Wu, J. J. (2016). Elastic and plastic deformations in a high entropy alloy investigated using a nanoindentation method. *Intermetallics* 68 , pp. 118-127.

Dan Wu, H. X. (2013). Micro-scale delaminating and buckling of thin film on soft substrate. *JOURNAL OF MICROMECHANICS AND MICROENGINEERING* (23).

Dion, E. (2011). *Effet de la pression sur le phénomène de cloquage des films minces*. POITIERS.

Djemia, P. (2009 йил Janvier). *La diffusion Brillouin pour caractériser les propriétés élastiques ou magnétiques de multicouches*. Retrieved 2016 йил 22-juillet from ReaserchGate:
<https://www.researchgate.net/publication/232613013>

Duwez P. Klement W, W. R. (1960 йил 3-Séptembre). Non-crystalline structure in solidified gold-silicon alloys. *Nature* , pp. 187-869.

F.X. Liu, F. Y. (2009). Micro-scratch study of a magnetron-sputtered Zr-based metallic-glass film. *Surface & Coatings Technology* 203 , pp. 3480–3484.

GHIDELLI, M. (2015). *Size dependent mechanical behavior of Zr-Ni thinmetallic glass*. Grenoble Alpes: Universite Grenoble Alpes.

H. S. Chou, J. C. (2008). Structural relaxation and nanoindentation response in Zr–Cu–Ti amorphous thin films. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 93 , p. 191901.

H.S. Chou, J. H. (2009). Amorphous and nanocrystalline sputtered Mg–Cu thin films. *Journal of Alloys and Compounds* 483 , pp. 341–345.

H.S. Chou, J. H. (2010). Mechanical properties of ZrCuTi thin film metallic glass with high content of immiscible tantalum. *Surface & Coatings Technology* 205 , pp. 587–590.

H.S. Chou, M. L. (2012). Mechanical behavior of Zr-based and Ta-based micropillars. *Intermetallics* 21 , pp. 26-30.

H.S. Huang, H. P. (2013). Tensile behaviors of amorphous-ZrCu/nanocrystalline-Cu multilayered thin film on polyimide substrate. *Thin Solid Films* 529 , pp. 177–180.

- Haoling Jia, F. L. (2014). Thin-film metallic glasses for substrate fatigue-property improvements. *Thin Solid Films* 561 , pp. 2–27.
- Henning Turnow, H. W. (2014). Synthesis and characterization of amorphous Ni–Zr thin films. *Thin Solid Films* 561 , pp. 48–52.
- Insa. (n.d.). Retrieved 2016 йил 18-Juillet from Insa-Lyon: <http://mip2.insa-lyon.fr/Etats%20de%20surface/Instrument/defprelem.htm>
- J. C. Ye, J. P. (2012 йил 7-Septembre). Hardness, yield strength, and plastic flow in thin film metallic-glass. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 112 , p. 053516.
- J.F. Zeng, J. C. (2014). On the use of atomic force microscopy for structural mapping of metallic-glass thin films. *Intermetallics* 44 , pp. 121-127.
- J.L. Ke, C. H. (2014). In vitro biocompatibility response of Ti–Zr–Si thin film metallic glasses. *Applied Surface Science* 322 , pp. 41–46.
- Jia-Hong Chu, H.-W. C.-C.-G.-W.-C. (2014). Modification of structure and property in Zr-based thin film metallic glass via processing temperature control. *Thin Solid Films* 561 , pp. 38–42.
- Jian-Jun Pang, M.-J. K. (2012). Nanoindentation study of size effect and loading rate effect on mechanical properties of a thin film metallic glass Cu_{49.3}Zr_{50.7}. *Physica B* 407 , pp. 340–346.
- Jinn P. Chu, J. J. (2012). Thin film metallic glasses: Unique properties and potential applications. *Thin Solid Films* 520 , pp. 5097–5122.
- Jinn P. Chu, T.-Y. L.-L.-H.-J.-H.-C. (2014). Fabrication and characterizations of thin film metallic glasses : Antibacterial property and durability study for medical application. *Thin Solid Films* 561 , pp. 102–107.
- Joseph Lee, K.-H. H.-C.-C.-W.-G. (2015). Applying composition control to improve the mechanical and thermal properties of Zr–Cu–Ni–Al thin film metallic glass by magnetron DC sputtering. *Surface & Coatings Technology* (278).
- Leamy, A. D. (1977 йил 15-Décembre). Columnar microstructure in vapor-deposited thin films. *Thin Solid Films* 47 , pp. 219-233.
- M. Apreutesei, P. S.-P. (2014). Microstructural, thermal and mechanical behavior of co-sputtered binary Zr–Cu thin film metallic glasses. *Thin Solid Films* 561 , pp. 53–59.
- M.J. Cordill, A. T. (2015). Thickness effect on the fracture and delamination of titanium films. *Thin Solid Films* (589).
- Mark, T. (2004). The case for bulk metallic glass . *Materialstoday* (7).
- Matteo Ghidella, S. G.-J.-P. (2014). Size dependent failure mechanisms in ZrNi thin metallic glass films. *Scripta Materialia* , pp. S1359-6462(14)00232-2.
- N. Karpe, J. B. (1996). Influence of deposition conditions and ion irradiation on thin films of amorphous Cu-Zr superconductors. *Thin Solid Films* 275 , pp. 82-86.

- P. Coddet, F. S. (2012). On the elastic modulus and hardness of co-sputtered Zr-Cu-(N) thin metal glass films. *Surface & Coatings Technology* 206 , pp. 3567–3571.
- Q.P. Cao, Y. M. (2014). Effect of temperature and strain rate on deformation behavior in metallic glassy films. *Thin Solid Films* 561 , pp. 60–69.
- Rescoll. (n.d.). *Nanoindentation*. Retrieved 2016 йил 25-Juillet from Rescoll: <https://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2011/03/Nanoindentation2.pdf>
- Wikipedia. (n.d.). *Analyse dispersive en longueur d'onde - Wikipedia*. Retrieved 2016 йил 22-juillet from Wikipedia: https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_dispersive_en_longueur_d'onde
- Wikipédia. (n.d.). *Profilomètre - Wikipédia*. Retrieved 2016 йил 18-Juillet from Wikipédia: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Profilom%C3%A8tre>
- Wikipédia. (n.d.). *Technique acoustique picoseconde*. Retrieved 2016 йил 25-Juillet from Wikipedia: https://fr.wikipedia.org/wiki/Technique_acoustique_picoseconde
- X. Qian, Q. C. (2015 йил 1-September). Dependence of shear yield strain and shear transformation zone on the glass transition temperature in thin film metallic glasses. *Journal of Alloys and Compounds* 652 , pp. 191-199.
- Y.H. Chen, J. H. (2016). Time-dependent creep behavior of amorphous ZrCu and nanocrystalline Zr thin films e A comparison. *Intermetallics* 68 , pp. 101-106.
- Y.H. Liu, T. F. (2012). Deposition of multicomponent metallic glass films by single-target magnetron sputtering. *Intermetallics* 21 , pp. 105-114.
- Y.Z. Chang, P. T. (2013). Zr-based metallic glass thin film coating for fatigue-properties improvement of 7075-T6 aluminum alloy. *Thin Solid Films* 544 , pp. 331–334.
- Yongdong LIU, S. H. (2001 йил Septembre). Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Pd-Based Thin-Film Metallic Glass. *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40* , pp. 5382–5388.
- Yongdong LIU, S. H. (2001 йил Septembre). Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Pd-Based Thin-Film Metallic Glass. *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 40* , pp. 5382–5388.
- Z.T. Wang, K. Z. (2011). The correlation between glass formation and hardness of the amorphous phase. *Scripta Materialia* 65 , pp. 747–750.