

Étude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couche mince

Baptiste Girault

▶ **To cite this version:**

Baptiste Girault. Étude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couche mince. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Poitiers, 2008. Français. ⟨NNT : ⟩. ⟨tel-00457334⟩

HAL Id: tel-00457334

https://theses.hal.science/tel-00457334v1

Submitted on 17 Feb 2010

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.



HAL Authorization

THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGENIEUR & AERONAUTIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATERIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par

Baptiste Girault

Étude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couche mince

Directeur de thèse : **P. GOUDEAU**

Co-direction : **É. LE BOURHIS, P.-O. RENAULT**

Soutenance prévue le 30 septembre 2008
Devant la Commission d'Examen

JURY

M. Y. CHAMPION	Directeur de Recherche CNRS, ICMPE	Rapporteur
M. A.M. KORSUNSKY	Professeur, Université d'Oxford	Rapporteur
M. M. FRANÇOIS	Professeur, Université de Troyes	Examinateur
M. D. THIAUDIÈRE	Chercheur, Synchrotron SOLEIL	Examinateur
M. P. GOUDEAU	Directeur de Recherche CNRS, Poitiers	Examinateur
M. É. LE BOURHIS	Professeur, Université de Poitiers	Examinateur
M. P.-O. RENAULT	Maître de Conférences, Université de Poitiers	Examinateur

Table des matières

Table des matières **i**

Introduction générale **v**

I Contexte de l'étude **1**

I.1 Effet de taille et propriétés mécaniques 3

I.2 Apport de la diffraction des rayons X 9

I.3 Effet de taille et/ou effet de mélange : cas des composites W/Cu 12

I.4 Déformation de cristaux texturés élastiquement anisotropes 14

Références bibliographiques **17**

II Dispositifs expérimentaux **27**

II.1 Élaboration des composites W/Cu 28

II.1.1 Caractéristiques physiques du W et du Cu 28

II.1.2 Pulvérisation ionique : NORDIKO et PUMA 31

II.1.3 Conditions de dépôt 33

II.1.4 Préparation des substrats 39

II.2 Caractérisations initiales 40

II.2.1 Nanostructuration des films composites 40

II.2.2 Analyse des phases 42

II.2.3 Analyse de la texture . . . 42
II.2.4 Contraintes résiduelles dans le film : méthode de Stoney . . . 44
II.2.5 Contraintes résiduelles intra-granulaires macroscopiques . . . 46
II.3 Étude par microscopie électronique en transmission . . . 49
II.3.1 Préparation des lames minces . . . 49
II.3.2 Techniques de microscopie électronique en transmission . . . 52
II.4 Essai de traction *in situ* dans un diffractomètre . . . 53
II.4.1 Instrumentation en laboratoire et sur rayonnements synchrotrons . . . 54
II.4.1.1 Détermination du module d'Young du substrat . . . 55
II.4.1.2 Machine de traction . . . 56
II.4.1.3 Montages diffractométriques . . . 57
II.4.2 Description analytique d'un essai de traction . . . 59
II.4.3 Principe de mesure de la déformation . . . 64

Références bibliographiques **67**

III Composites à dispersoïdes quasi-isotropes **71**
III.1 Microstructure . . . 72
III.1.1 Stratification des couches : nanostructuration . . . 72
III.1.2 Analyse des phases . . . 79
III.1.3 Analyse des orientations cristallines . . . 80
III.1.3.1 Diffraction des rayons X . . . 80
III.1.3.2 Microscopie électronique en transmission . . . 83
III.1.4 Contraintes résiduelles et paramètre libre de contrainte . . . 93
III.1.5 Discussion . . . 98
III.2 Comportement élastiques des composites . . . 101
III.2.1 Mesures des déformations *in situ* . . . 101
III.2.2 Résultats . . . 104
III.2.3 Modélisation par méthode d'homogénéisation . . . 105
III.2.4 Observation de la surface des échantillons . . . 108
III.2.5 Évolution des coefficients d'élasticité . . . 110
III.2.6 Discussion . . . 112

Références bibliographiques **115**

IV Composites lamellaires **119**
IV.1 Microstructures . . . 120
IV.2 Essais de traction . . . 134
IV.2.1 Configuration expérimentale à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) . . . 134
IV.2.2 Configuration expérimentale à l'ALS (Advanced Light Source) . . . 135
IV.2.3 Résultats . . . 137
IV.2.4 Modélisation par méthode d'homogénéisation . . . 139
IV.3 Limite d'élasticité . . . 142
IV.3.1 Analyses macroscopiques initiales . . . 143
IV.3.2 Essais de traction . . . 146
IV.3.3 Analyse microscopique : confrontation des microstructures . . . 148
IV.3.3.1 Échantillon W/Cu 6/18 M . . . 151
IV.3.3.2 Échantillon W/Cu 6/18 I . . . 155
IV.3.3.3 Échantillon W/Cu 6/18 MP . . . 161

Références bibliographiques **169**

Conclusion générale et perspectives **171**

Annexe A **177**
A.1 Expériences de diffusion centrale en incidence rasante (GISAXS) sur les composites à dispersoïdes de cuivre . . . 177
A.1.1 Principe de mesure . . . 177
A.1.2 Conditions expérimentales et résultats . . . 178

Annexe B **181**
B.1 Dépôts séquencés de tungstène : origine du β-W . . . 181
B.1.1 Nanostructuration . . . 182
B.1.2 Phases en présence . . . 184
B.1.3 Orientations cristallines . . . 186
B.1.4 Microscopie électronique en transmission . . . 187
B.1.4.1 W/W 16/16 . . . 187
B.1.4.2 W/W 1/1 . . . 191
B.1.5 Discussion . . . 193

Annexe C **199**

C.1 Courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour les différentes séries d'échantillons W/Cu et W/W étudiées 199

Annexe D **211**

D.1 Méthode d'homogénéisation 211

Annexe E **217**

E.1 Caractéristiques des oscillations 217

E.2 Éléments d'explication 222

Introduction générale

Avec l'avènement des micro-technologies puis des nano-technologies au cours de la seconde moitié du 20$^{\text{ème}}$ siècle, l'ingénierie des films minces supportés s'est considérablement développée. La miniaturisation des structures, et notamment des éléments électroniques, nécessaire à l'augmentation de la puissance des processeurs impose une maîtrise des matériaux aux dimensions avoisinant de plus en plus l'échelle nanométrique. L'omniprésence de ces micro- voire nano- structures font de leur caractérisation un enjeu majeur des technologies à venir. Les développements récents des éléments électroniques sur support polyimide ou polymère à grande flexibilité (claviers, téléphones portables) dit "microélectronique étirable" [1] ouvrent les technologies de demain et supposent une miniaturisation des composants électriques présentant une grande tenue mécanique.

L'échelle atteinte par ces éléments implique une proportion accrue d'interfaces et de joints de grains imposant des élaborations particulières souvent complexes et leur conférant des propriétés spécifiques encore mal appréhendées. De fait, un élément majeur est lié à leur stabilité mécanique au cours de leur élaboration et de leur utilisation. Celle-ci impose dès lors une compréhension de leurs propriétés mécaniques.

Parmi les techniques instrumentales permettant une analyse conjointe des déformations élastiques et de la microstructure de systèmes nanométriques, la diffraction des rayons X demeure une technique de choix, sélective en phase et non destructive. Cette sonde mécanique est notamment plus facile à mettre en œuvre que la microscopie électronique en transmission puisqu'aucune préparation particulière de l'échantillon, délicate dans le cas de systèmes contraints, est nécessaire et reste, de plus, moins locale dans son analyse que la microscopie élec-

[1] S. P. Lacour, S. Wagner, Z. Huang, and Z. Suo. Strechable gold conductors on elastomers substrates. *Appl. Phys. Lett.* **82**, pp. 2404-2406 (2003).

tronique. Ces deux outils restent néanmoins complémentaires et l'une des originalités du travail présenté ici est d'avoir combiné ces deux techniques pour mieux appréhender les différentes échelles structurales des matériaux étudiés. Enfin, il est à noter que l'apport du rayonnement synchrotron est considérable et permet de repousser très loin les limites dans l'analyse par diffraction auxquelles sont confrontées les montages de laboratoire : très faible volume diffractant, temps de mesures *in situ* sous contraintes appliquées fastidieux. Les équipements développés sur grands instruments balayent notamment un large spectre de configurations à même de fournir des informations sur le comportement mécanique des matériaux investigués (traction *in situ*) mais aussi sur leur microstructure (réflectométrie, GISAXS, figure de pôle, contrainte résiduelle) du fait du large panel de disposition et de modularité en énergie du faisceau impliqué.

Le laboratoire de Physique des Matériaux (PhyMat), et plus particulièrement, l'équipe des Propriétés Mécaniques de Films Minces, Surfaces et Interfaces (MécaFi) développe depuis plus de 10 ans des méthodes d'analyse des propriétés élastiques de films minces par diffraction des rayons X. Ces travaux ont été remarqués en 2002 par un article publié sur le portail de Nature Materials après la parution d'une lettre dans *Applied Physics Letters* [2] qui a ensuite été reprise dans *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology* (July 1, 2002, Volume 6, Issue 1, article 6, http://www.vjnano.org/). Depuis, des éléments théoriques et expérimentaux ont été développées afin de mieux analyser les données de la diffraction issues des expériences de déformation *in situ* de films métalliques polycristallins déposés sur substrat peu rigide (*i.e.* Kapton®). Une attention toute particulière a été prise quant à la modélisation du comportement élastique de couches minces supportées ayant un fort caractère anisotrope comme l'or [3]. Adoptant une modélisation par homogénéisation, une collaboration a été mise en place avec O. Castelnau du Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux (LPMTM) de l'Université Paris 13. L'ensemble de ces travaux nous a conduit à déposer une ANR Pnano intitulée Cmonano qui a été retenue en 2005 pour travailler sur des systèmes composites nanostructurés en couche mince de type multicouche en traction biaxiale sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL.

[2] K. F. Badawi, P. Villain, P. Goudeau, and P. O. Renault. Measuring thin film and multilayer elastic constants by coupling in situ tensile testing with X-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 4705-4707 (2002).

[3] D. Faurie. *Étude du comportement élastique de films minces métalliques. Expérimentations par traction in-situ dans un diffractomètre et modélisation.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2005).

Ce travail de thèse s'insére donc tout naturellement dans ces perspectives bien qu'ayant démarré une année avant l'obtention de ce projet Pnano. Les particularités de l'étude présentée sont liées d'une part aux systèmes dit composites, élaborés et caractérisés finement, et d'autre part, à l'étude de la limite élastique en lien avec la microstructure, analysée à la fois par diffraction des rayons X *in situ* et par microscopie électronique en transmission *post mortem* avant et après traction. La difficulté tient alors principalement dans la préparation des lames minces de bonne qualité pour des dépôts sur Kapton®. C'était l'un des enjeux de ce travail.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres, les détails ou compléments étant renvoyés en annexe afin de faciliter la lecture du manuscrit.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré au contexte dans lequel s'inscrit le travail de thèse présenté ici. Dans un premier temps, une synthèse assez générale des résultats majeurs liés à l'effet de taille et de structure des cristallites sur les propriétés mécaniques des films minces sera réalisée. Ensuite, un bref historique de la méthode utilisée (essai de traction de films minces supportés combiné à la diffraction des rayons X) de même que les raisons ayant conduit au choix de composites nanostructurés W/Cu pour cette étude, seront introduits. Ensuite, nous aborderons un effet de structure supplémentaire intervenant au sein des systèmes immiscibles et nous poserons les jalons de la stratégie adoptée au cours de ce travail. Enfin, nous verrons les implications mécaniques liées à l'utilisation de matériaux polycristallins composés de cristaux localement anisotropes et présentant une anisotropie macroscopique du fait de la texture de fibre des grains composant le film.

Le second chapitre détaille les dispositifs expérimentaux mis en œuvre au cours de cette étude. Ainsi, les différents équipements et techniques d'analyse pour la caractérisation microstructurale des films minces seront décrits et notamment les éléments attenant à la microscopie électronique en transmission. Enfin, l'instrumentation dédiée à l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux sera présentée (traction *in situ* dans un diffractomètre). Nous détaillerons la méthode analytique permettant l'estimation de l'état de contrainte au sein des différentes phases des films minces lors de l'application d'une charge à l'ensemble film-substrat.

Les deux derniers chapitres donnent les résultats issus des essais de traction combinés à la diffraction des rayons X réalisés sur deux séries de composites W/Cu associées à deux approches visant à éviter ou minimiser les effets de mélange aux interfaces entre tungstène et cuivre : composites W/Cu à dispersoïdes quasi-isotropes de cuivre et composites W/Cu lamel-

laires. L'apport de la modélisation par homogénéisation, permettant une description fine des effets de microstructure des films sera mis en exergue, et notamment la prise en compte de la structure dispersoïde de la première série d'échantillons. Outre les effets de structure et de taille sur le comportement mécanique associés à ces deux séries, il sera longuement question, au cours du chapitre III de la microstructure induite par une géométrie discontinue des couches de cuivre, notamment sur les orientations cristallines préférentielles des grains dans les couches de tungstène. Le chapitre IV, quant à lui, mettra l'accent sur le lien intime existant entre la microstructure, les contraintes résiduelles et le domaine élastique impliqué au cours d'essais de traction en deçà et au delà de la limite élastique de composites W/Cu lamellaires.

Ce manuscrit comprend aussi cinq annexes dont l'objectif est de développer les techniques utilisées, notamment la méthode d'homogénéisation, mais aussi de fournir des résultats complémentaires ainsi que des éléments d'explication à plusieurs phénomènes satellites rencontrés au cours de ce travail.

Chapitre I

Contexte de l'étude

Les propriétés des solides sont foncièrement liées à leur microstructure. La modification de l'un ou plusieurs des paramètres microstructuraux tels que la composition chimique, l'agencement des atomes ou encore l'une des dimensions caractéristiques du solide entraîne une évolution des propriétés [1]. De fait, la synthèse de matériaux dotés de propriétés nouvelles, obtenus par manipulation contrôlée de leur microstructure de l'échelle atomique à l'échelle macroscopique, est devenue une discipline émergente dans plusieurs domaines tels que la Science des Matériaux, la Chimie ou la Biologie.

Les nanomatériaux regroupent tout matériau, dont au moins l'une des dimensions caractéristiques, est de l'ordre du nanomètre. Le concept de matériaux nanocristallins a été introduit par Gleiter en 1981 [2] et repose sur l'introduction d'une nouvelle classe de matériaux présentant une densité de joints de grains telle qu'au moins 50% des atomes y sont localisés. Les matériaux nanocristallins peuvent être des métaux, des intermétalliques, des céramiques, des semi-conducteurs ou encore des composites et contenir des phases cristallines, quasi-cristallines ou amorphes. Il est possible de les classer selon, entre autres, leur composition chimique, la forme de leurs cristallites et le nombre de leurs dimensions d'échelle nanométrique. Ainsi, réduire une, deux ou trois dimensions d'un matériau massif jusqu'à une taille nanométrique mène à la réalisation de couches d'épaisseur nanométrique (2D), de nanofils (1D) ou de nanoclusters (0D), respectivement [3]. L'attrait pour ce genre de matériaux s'est longuement porté sur les matériaux nanostructurés selon trois dimensions (agrégats) en raison des propriétés mécaniques et magnétiques particulières qu'elles pourraient induire, mais un intérêt croissant s'est aussi dé-

veloppé sur les nanomatériaux à zéro ou une dimension pour leurs applications éventuelles en micro-électroniques [4].

En 1995, diverses considérations techniques ont amené Gleiter à classifier les matériaux nanostructurés en ne proposant pas moins de douze groupes [5] qu'il ramènera plus tard à trois grandes catégories [1] :

- La première comprend les matériaux aux dimensions réduites ou composés de particules de taille nanométrique (isolés, supportés ou enrobés), les fils ou les films minces. Les techniques les plus fréquemment utilisées pour générer ce type de nanostructures sont les dépôts physiques et chimiques en phase vapeur (CVD, PVD), diverses techniques aérosols ou encore à partir de liquides ou de solides sursaturés (amorphes et cristallins). Ces types de matériaux trouvent leurs applications technologiques dans des dispositifs de catalyses ou semi-conducteurs et passent par l'utilisation de structures mono ou multicouche.

- La seconde catégorie concerne les matériaux dans lesquels la structure nanométrique se limite à une région surfacique d'épaisseur nanométrique d'un matériau massif. La modification de la composition chimique et/ou la structure atomique des surfaces à une échelle nanométrique repose sur les techniques de traitement de surface à savoir les dépôts (PVD, CVD), les implantations ioniques ou les traitements par faisceau laser. Les applications les plus couramment rencontrées se rapportent aux renforcements de surfaces à l'égard de la corrosion, de l'usure ou en termes de dureté. Un important sous-groupe de cette catégorie correspond aux matériaux, dont la surface libre a subi une structuration par lithographie. Les procédés de ce type joueront un rôle clé dans la production de la prochaine génération d'appareils électroniques tels que circuits intégrés de haute densité, les mémoires terrabit ou encore les ordinateurs quantiques.

- La troisième catégorie regroupe les matériaux massifs de structure nanométrique. Ces solides peuvent être distingués en deux classes. Dans la première, la structure atomique et/ou la composition chimique varie de manière continue dans le volume. La seconde classe, quant à elle, a vu son apparition au cours des deux dernières décennies, et concerne des matériaux assemblés à partir d'éléments de taille nanométrique (cristallites, groupes d'atomes ou de molécules). Ceux-ci peuvent différer dans leur structure atomique, leur orientation cristallographique et/ou leur composition chimique. Si les éléments sont des cristallites, des interfaces incohérentes ou cohérentes peuvent être formées entre eux, en fonction la structure atomique, l'orientation cristallographique et/ou la composition chimique des cristallites adjacentes. Autrement dit, les matériaux assemblés à partir d'éléments nanométriques sont de microstructure hétérogène (cristallites et joints de grains). Cette structure hétérogène, inhérente à cette classe de matériaux (polycristaux), est exacerbée à l'échelle nanométrique et confère beaucoup de leurs propriétés. Elle permet aussi de les distinguer des verres, gels, etc., de microstructure homogène.

Dans le cadre de mes travaux de thèse, l'intérêt s'est porté sur la seconde catégorie avec des couches minces polycristallines, de type multicouches, et plus précisément, sur un système binaire thermodynamiquement immiscible [6] afin de contrôler la taille des cristallites selon au moins une direction.

I.1 Effet de taille et propriétés mécaniques

Les implications microstructurales liées à la réalisation de films minces peuvent induire des propriétés mécaniques notablement différentes de celles des mêmes matériaux à l'état massif [7, 8]. Ainsi, la réduction de la taille des cristallites impose une augmentation de la quantité de joints de grains par unité de volume (voir Fig. I.1).

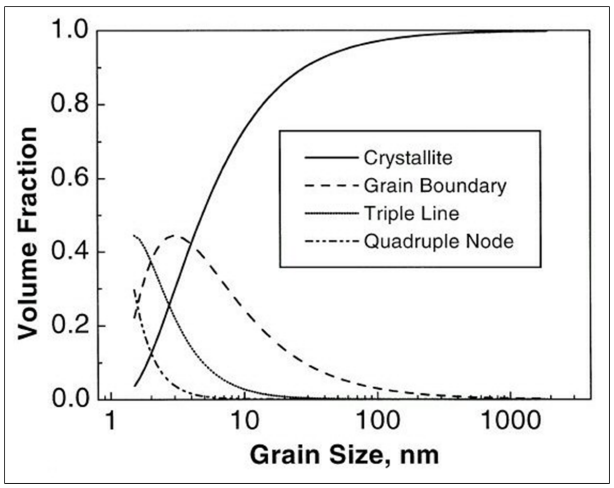


FIG. I.1 – Évolution de la fraction volumique des cristallites et des joints de grains en fonction de la taille des grains [9].

Les travaux réalisés sur l'évolution de propriétés mécaniques avec la taille des cristallites se rapportent majoritairement au domaine plastique [10, 11]. Alors que dans le cas d'objets individuels, l'augmentation de proportion de surface dans le volume se traduit plutôt par une une augmentation des surfaces libres ou des interfaces, la diminution de la taille des cristallites impose, quant à elle, une augmentation de la densité de joints de grains.

La proportion accrue de zones désordonnées devient donc prépondérante et influe sur la limite d'élasticité du polycristal. Les joints de grains constituant un obstacle à la propagation des dislocations, ces dernières s'accumulent à la périphérie de la cristallite. La contrainte excercée

sur la dislocation de tête augmente avec l'empilement de dislocations supplémentaires jusqu'à atteindre une valeur critique σ_c, autorisant le passage du joint de grains ou la nucléation d'une nouvelle dislocation dans le grain suivant. Établie sur la base d'un mécanisme d'empilement de dislocations aux joints de grains, la loi de Hall-Petch [12, 13] relie l'évolution de la limite d'élasticité, σ_c au delà de laquelle la déformation générée appartient au domaine plastique, à la taille moyenne des cristallites d (σ_0 et k sont des constantes dépendantes de la température pour un même matériau) :

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \tag{I.1}$$

Un autre mécanisme de durcissement invoqué pour justifier une augmentation de la limite d'élasticité est lié à l'augmentation de la densité de dislocation lorsque la taille des grains diminue. Les sources de dislocations supplémentaires que constitue l'augmentation du nombre d'interfaces par unité de volume peuvent conduire à une plus grande densité de dislocations dans le film [14]. Les interactions entre dislocations deviennent de plus en plus importantes et entravent le mouvement des dislocations conduisant à une augmentation de la limite d'élasticité donnée par la relation de Taylor :

$$\sigma_c = \alpha \mu b \sqrt{\rho} \tag{I.2}$$

où σ_c est la limite d'élasticité, ρ la densité de dislocations, μ le module de cisaillement, b la norme du vecteur de Burgers et α une constante.

Toutefois, lorsque la taille des cristallites décroît en dessous d'une valeur critique (de 2 à 5 nm) [15], le nombre d'atomes aux joints de grains équivaut voire surpasse celui au sein des grains. Les phénomènes physiques qui se déroulent dans l'espace inter-granulaire deviennent alors prépondérants. De plus, la diminution de la taille des grains limite voire exclut l'activité des sources volumiques de dislocation de type Franck-Read au sein des cristallites en raison de la distance réduite entre dislocations et obstacles. Les mécanismes de déformation intervenant aux joints de grains tels que les phénomènes de glissement et rotations [16] régissent ainsi le comportement mécanique macroscopique à la rupture. Cette influence accrue de la déformation aux joints de grains impose une diminution de la limite d'élasticité lorsque la taille des cristallites diminue [17]. Les matériaux présentent alors un comportement de type Hall-Petch inverse, où la contrainte d'écoulement, au lieu de croître, décroît avec la taille de grains [15, 18, 19]. La figure I.2 illustre parfaitement les deux phénomènes évoqués précédemment. Elle présente des résultats obtenues par dynamique moléculaire montrant l'évolution de la contrainte d'écoulement dans du cuivre nanocristallin lorsque la taille des grains varie.

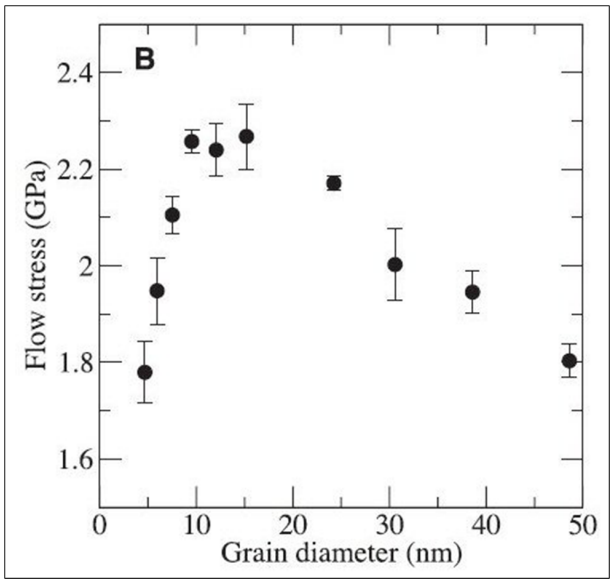
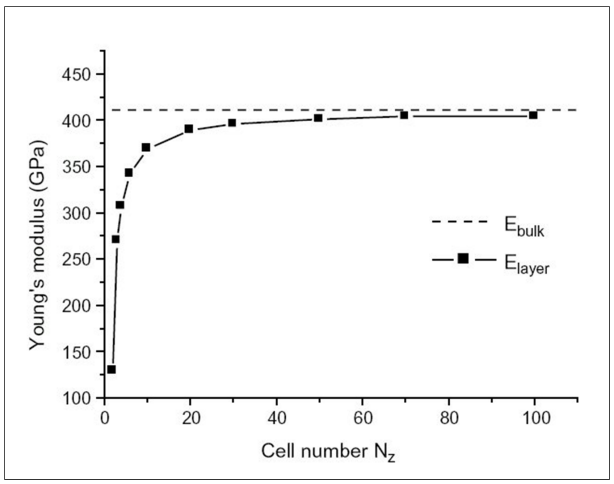


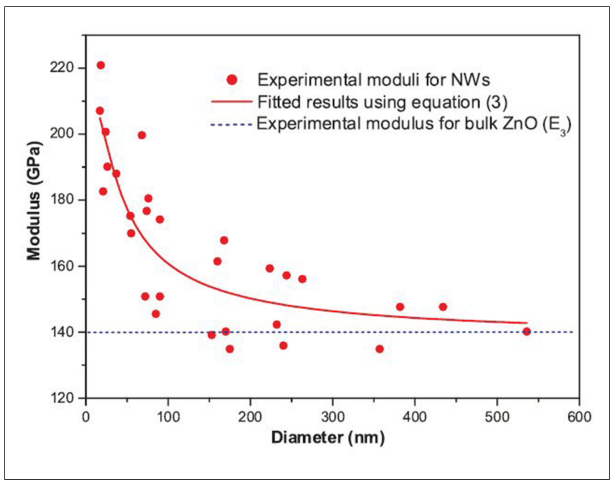
FIG. I.2 – Évolution de la contrainte d'écoulement avec la taille des grains dans le cuivre [20].

L'origine de l'augmentation de la contrainte d'écoulement reste un point de désaccord au sein de la communauté scientifique. L'accroissement de la limite élastique est-elle liée à l'augmentation des blocages des mouvements de dislocation par les joints de grains ou bien est-elle liée à une contrainte de nucléation de dislocation plus importante lorsque la taille des grains diminue [21]. Très récemment, Shan *et al.* [22] du NCEM - LBNL (National Center for Electron Microscopy, Lawrence Berkeley National Laboratory, USA) ont réalisé des essais de nanoindentation (compression) *in situ* dans un microscope électronique à transmission sur des micro-piliers de nickel obtenus par FIB (pour Focussed Ion Beam) avec des diamètres compris entre 150 et 400 nanomètres. Ils ont pu mettre en évidence des effets de durcissement associés à la diminution de diamètre et montrer que l'augmentation de la contrainte d'écoulement était régie par une plus grande difficulté à nucléer des dislocations. Un fait remarquable a été observé pour les micro-piliers dont l'extrémité libre faisait de l'ordre de 150 *nm* de diamètre. Shan *et al.* ont ainsi mis en évidence un "recuit mécanique" total des défauts initialement présents dans le pilier. Cette structure de faible dimension est ainsi renforcée non pas en y ajoutant des imperfections mais en les enlevant [23]. D'autres expériences originales de déformation *in situ* on été publiées dans la même période pour des piliers d'or de taille micrométrique étudiés par micro diffraction sur synchrotron [24, 25] et pour des monocristaux de cuivre de faible dimension (forme d'aiguille) dans un microscope électronique à balayage [26]. Ces études soulignent l'importance de bien caractériser ces structures avant déformation.

Bien que la plupart des études sur l'effet de taille des cristallites concerne les propriétés plastiques, l'élasticité présente également un grand intérêt. Des simulations récentes prévoient effectivement une diminution des coefficients d'élasticité pour des tailles caractéristiques en deçà de 3 *nm* (voir Fig. I.3 (a) [27]). De nombreux travaux traitent de l'évolution de l'élasticité de nanoobjets lorsque leur taille diminue. Ainsi, des augmentations de module d'Young ont été observées au sein de nanofils de ZnO (voir Fig. I.3 (b) [28]) ou encore de poutre de Cr [29].



(a) Évolution du module d'Young d'un film de W monocristallin en fonction du nombre de mailles cristallines (épaisseur du film) [27].



(b) Évolution du module d'Young de nanofils orientés de ZnO en fonction du diamètre des nanofils [28].

FIG. I.3 – Évolution du module d'Young avec les tailles caractéristiques de monocristaux de W et de nanofils de ZnO.

Au contraire, les modélisations réalisées par Ouyang *et al.* ont montré une augmentation du module d'Young dans le cas de nanotubes [30] ainsi que pour des nanobilles monocristallines [31]. Des études plus théoriques récentes mettent l'accent sur l'importance des surfaces dans la réponse élastique de nanostructures [32]. Des effets de surface ont été avancés pour justifier la diminution de module des nanofils [33] mais aussi dans le cadre de l'évolution du coefficient de dilatation thermique [34]. Villain *et al.* ont eux aussi pu mettre en évidence des effets de tension de surface [27] par simulation atomistique sur des couches monocristallines de W.

La rareté des études instrumentales sur ce type de propriétés est attenante à la précision des mesures nécessaires associées à ce domaine mécanique. En effet, les déformations considérées alors sont très faibles, inférieures à 0,3%, et la difficulté de ce type d'étude réside non seulement dans la mesure très précise des déformations mais aussi dans la manipulation d'objets

de taille nanométrique (autoporté-MEMS, supporté). Nombre d'études pallient donc cet aspect instrumental en réalisant des expérimentations numériques par dynamique moléculaire ou calculs atomistiques. Mais il est plus aisé de simuler des nanoobjets individuels qu'un polycristal à nanograins. En effet, les joints de grains sont des régions fondamentalement perturbées présentant une certaine diversité de distances interatomiques. Ils sont par conséquent difficiles à modéliser. Les atomes situés dans les zones inter-granulaires atteignent leurs minima d'énergie en des valeurs plus élevées que dans un monocristal massif. Leurs liaisons interatomiques en sont ainsi affaiblies en comparaison de celles des zones cristallisées (cristallites). En outre, des défauts sont souvent majoritairement situés au niveau des joints de grains et participent donc à la modification des propriétés élastiques. Plus généralement, toute surface ou interface crée une perturbation des liaisons atomiques sur quelques distances interatomiques [35] d'autant plus déterminante que les grains sont de faibles dimensions du fait de la proportion accrue de surface par unité de volume. De plus, la réalisation de matériaux nanostructurés est souvent associée à l'augmentation du nombre de défauts ponctuels de type lacunes ou interstitiels qui participent aux perturbations des liaisons interatomiques à l'intérieur des grains. Il est souvent invoqué que l'adoucissement des coefficients d'élasticité lorsque la taille des grains diminue trouve son origine dans la contribution prépondérante des joints de grains à la déformation [15, 36–39]. Cette tendance est prédite pour des tailles de grains dès 20 nm mais le phénomène attendu est alors très faible et ce n'est guère que pour des tailles de grains inférieures à 6 nm que l'impact attendu sur les mesures expérimentales est significatif (voir Fig. I.3 (a) [27]).

Malgré cette complexité, certains collègues ont repris dans la littérature [40] un matériau modèle au schéma mécanique simplifié (voir simpliste) pour estimer l'incidence de la taille des grains sur l'élasticité. Le matériau considéré est un composite constitué de cristallites de taille D et des joints de grains de largeur d. Les modules élastiques dans et en dehors des grains sont respectivement pris égaux à E_g et zéro, ce qui correspond à un changement extrême des rigidités entre les joints de grains et les cristallites du matériau. Ainsi, en supposant une déformation des joints identique à celle des grains, le module E_c composite du matériau peut être exprimé comme suit :

$$E_c = \left(1 - \frac{3d}{D}\right) \times E_g \tag{I.3}$$

Pour une taille de cristallites de 3 nm et une épaisseur de joints de grains de 0,1 nm, un adoucissement de 10% du module peut être attendu. Néanmoins, ce modèle n'a pas de réalité physique car la valeur considérée pour l'épaisseur du joint de grain est totalement sous-estimée comme on peut le voir sur la Fig. I.4. Les atomes au cœur des grains sont organisés comme dans un environnement monocristallin alors que les atomes localisés aux joints de grains ont des environnements perturbés sur des distances bien supérieures à 0,1 nm.

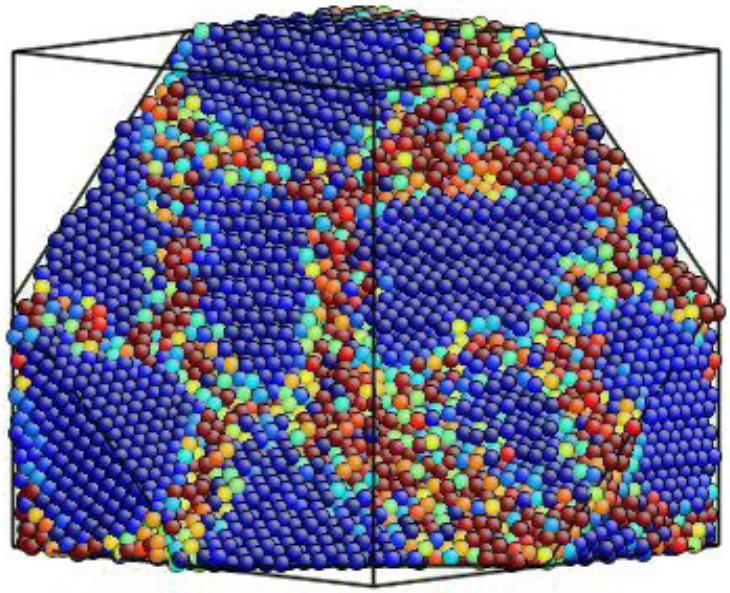


FIG. I.4 – Polycristal réalisé par F. Allard et P. Valat par simulation en dynamique moléculaire présentant une taille de cristallite D (bleus) et des joints de grains de largeur d (multicolores).

Ces baisses de module d'Young ont été essentiellement observées pour des films déposés par évaporation au canon à électrons. Une décohésion possible entre grains, la présence de microfissures et de pores, et des joints de grains moins rigides que les cristallites sont souvent évoqués pour expliquer les modifications des coefficients d'élasticité [41, 42]. Les facteurs les plus influents sont les surfaces, les joints de grains, et les défauts ponctuels. Schiøtz *et al.* [15] ont réalisé une étude très complète de la déformation d'un échantillon de cuivre nanocristallin par simulation en dynamique moléculaire. Ils ont construit un polycristal massif avec des conditions aux limites périodiques ; il est constitué de grains de tailles comprises entre 3,3 à 6,6 nm, soumis à des déformations uniaxiales. Leur étude a révélé que le module d'Young diminuait sensiblement avec la taille des grains à une température de 300 K.

Des mesures récentes de module d'Young ont été effectuées par essais de traction sur des films minces [43] et multicouches autoportées ainsi que par essais de nanoindentation sur films minces supportés [44–46]. Certaines études expérimentales réalisées sur des films métalliques tels que Cu [42, 47, 48], Ag [42], Al [42, 47], W [47], Au [49, 50], ainsi que sur des multicouches Cu/Ag [42], Cu/Nb [51] et W/Cu [43, 52] ont révélé une diminution de 20% à 50% des valeurs de module d'Young vis-à-vis de celle des matériaux massifs. Certaines études pourtant annoncent des valeurs similaires à celles des matériaux massifs [53–56].

Les techniques expérimentales adaptées aux dimensions des films minces sont la traction uniaxiale, le gonflement, la nanoindentation, la flexion (sur lame vibrante notamment), la microscopie acoustique, la spectroscopie Brillouin...[57]. Ces techniques ne donnent pas accès aux mêmes paramètres. Les résultats expérimentaux doivent, en conséquence, être interprétés avec précaution d'autant que certains désaccords entre méthodes ont été signalés dans la littérature [58].

I.2 Apport de la diffraction des rayons X

L'équipe Propriétés Mécaniques des Films Minces, surfaces et interfaces (MécaFi) du laboratoire PhyMat développe depuis une dizaine d'année une méthode basée sur la combinaison d'essais de traction avec la diffraction des rayons X permettant la détermination des coefficients d'élasticité des films minces [57, 59, 60]. L'essai de traction *in situ* associés à la diffraction des rayons X est une méthode particulièrement adaptée à l'étude des propriétés élastiques des films minces supportés présentant différentes composantes chimiques et/ou phases. Une machine de traction est utilisée pour mettre un film mince sous tension. La contrainte qui en résulte modifie les distances inter-réticulaires des cristallites composant le film. Le déplacement des pics de Bragg induit par les différents états de charge peut alors être suivi par diffraction des rayons X. Les distances cristallines jouent alors le rôle de jauge de déformation, autorisant une mesure intra-granulaire de la déformation (*i.e.* du réseau cristallin). La diffraction, phénomène non destructif, permet une analyse sélective, mécanique et microstructurale, des différentes phases cristallines constituant le matériau. Cette méthode autorise notamment une analyse distincte des déformations cristallines de chacune des phases en présence dans le matériau. Ainsi, la diffraction des neutrons ou des rayons X à haute énergie est employée dans les études de déformation *in situ* dans des matériaux composites massifs [61]. Dans notre cas, la diffraction nous permettra une analyse distincte des déformations élastiques de chaque composante de la multi-

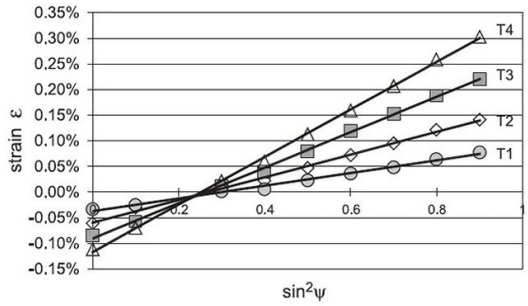
couche. Par ailleurs, le rayonnement synchrotron, de par la grande brillance, la faible divergence et la grande adaptabilité des longueurs d'onde des faisceaux, offre un large spectre d'utilisation.

L'essai de traction autorise la détermination du champ de contraintes macroscopiques appliqué au film sans réaliser d'hypothèses sur les contraintes résiduelles. Le choix d'un état de référence permet de s'affranchir des hypothèses sur le paramètre de maille libre de contraintes du matériau, qui peut différer de celui du même matériau à l'état massif. L'intérêt n'est alors plus porté sur l'état déformé mais sur la déformation. Libéré des artefacts liés à la microstructure, le nombre d'hypothèses est ainsi notablement diminué.

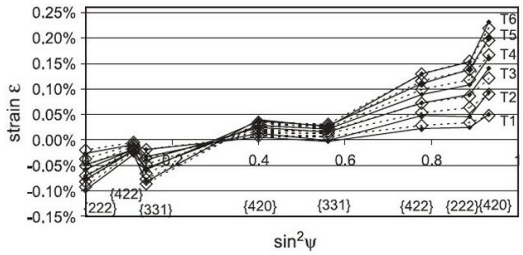
A notre connaissance, les premiers travaux impliquant des essais de traction sur films minces couplés à la diffraction des rayons X ont concerné l'étude de la transmission de la déformation à l'interface film-substrat et la transition élastique-plastique dans le cas de films métalliques (Cu, Cr) déposés sur une éprouvette métallique (Ni) [62, 63]. Les premières utilisations de substrat polyimide (Kapton®) dans des conditions similaires ont vu leur apparition il y a une décennie. Leur usage est souvent associé à l'analyse de la plasticité de films minces métalliques polycristallins [48, 64–68] puisque qu'il autorise un allongement élastique homogène important, tolérant ainsi l'accès à des déformations importantes. De fait, la valeur réduite du module d'Young de ce type de substrat conduit à une contribution mécanique du substrat amoindrie par rapport à un substrat métallique. Badawi *et al.* [69] ont ainsi pu procéder à l'analyse de l'élasticité de films minces de tungstène et déterminer une valeur de module d'Young plus faible que celui du tungstène massif. Toutefois, des essais de traction sur films autoportés font leur apparition [70, 71] mais leur mise en œuvre reste difficile.

Dans le cas d'un état de contraintes planes, pour des films minces macroscopiquement isotropes (distribution des orientations cristallines des grains aléatoire, *i.e.* de texture isotrope) et pour une famille {hkl} donnée, une relation linéaire s'établit entre la déformation élastique mesurée par diffraction des rayons X et $\sin^2\psi$ (méthode des $\sin^2\psi$) comme le montre la figure I.5 (a), ψ étant l'angle entre la normale à la surface et la normale aux plans diffractants. La pente de cette droite augmente alors avec la charge appliquée et un simple traitement analytique de ces variations linéaires permet de déterminer les coefficients d'élasticité radiocristallographiques (C.E.R.) des films. Si le film est de surcroît localement isotrope, la pente est la même quelle que soit la famille {hkl} considérée, et cette pente s'exprime directement en fonction du module d'Young et du coefficient de Poisson. Dans le cas général, les films minces sont constitués de cristaux localement anisotropes qui peuvent présenter une orientation cristalline préférentielle (*i.e.*

texture anisotrope). Le film mince est alors macroscopiquement anisotrope, l'analyse des déformations est moins triviale puisque l'anisotropie conduit à une hétérogénéité des déformations. Les valeurs des déformations dépendent alors de la direction cristallographique considérée et la combinaison des déformations mesurées de différentes familles de plans {hkl} sur les courbes déformation-$\sin^2\psi$ se traduit alors par une forte non-linéarité (voir Fig. I.5 (b)) et requièrent de fait des outils numériques [59].



(a) Déformation d'un film polycristallin de W en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans 211. La charge appliquée est croissante de T1 à T4 [72].



(b) Déformation d'un film polycristallin d'Au texturé 111 en fonction de $\sin^2\psi$. La charge appliquée est croissante de T1 à T5 [59].

FIG. I.5 – Évolution de la déformation en fonction de $\sin^2\psi$ dans le cas de matériaux isotrope et anisotrope.

La finalité de cette étude étant la détermination des effets de structure et de taille (rôle des interfaces, des joints de grains) sur les propriétés d'élasticité d'un film mince polycristallin, il est fondamental de pouvoir maîtriser la structure et la taille des grains selon au moins une direction. Une manière de contrôler ce paramètre est l'utilisation de multicouches à deux éléments thermodynamiquement immiscibles. Pour ce type d'étude, il est primordial, en première approche, de se limiter à l'analyse d'un cas simple du point de vue de l'élasticité, et donc, de considérer des phases isotropes. De plus, afin de faciliter l'étude par l'instrumentation développée au laboratoire (diffraction des rayons X, traction *in situ*), le matériau investigué doit présenter un facteur de diffusion atomique relativement élevé du point de vue des rayons X. L'intérêt s'est donc naturellement porté sur le tungstène. Le choix du second matériau, qui jouera alors le rôle de séparateur entre les couches de tungstène, est motivé par la volonté d'obtenir un système immiscible de façon à avoir des interfaces abruptes. Les caractéristiques développées précédemment ont conduit au choix du cuivre en tant que séparateur. Ce choix est conforté par l'expérience acquise au cours des thèses antérieures sur l'élaboration de multi-

couches W/Cu [57, 73] par pulvérisation ionique.

De fait, le système binaire du type W/Cu est intéressant puisqu'il autorise l'étude précise de l'effet de taille dans les phases isotropes, le tungstène, le cuivre jouant le rôle de séparateur. De plus, l'analyse d'un composite lamellaire ou à dispersoïdes quasi-isotropes associant matériau ductile (Cu) et fragile (W) n'est pas dénué d'intérêt dès lors que de telles structures peuvent fortement affecter les performances mécaniques, notamment en terme de contrainte d'écoulement [74, 75].

I.3 Effet de taille et/ou effet de mélange : cas des composites W/Cu

La qualification de matériaux composites peut s'appliquer à toute association intime de matériaux immiscibles qui confère aux matériaux résultant des propriétés différentes par rapport aux matériaux initiaux pris individuellement. Dans la majorité des cas, un composite peut se décrire comme une dispersion organisée ou non d'une ou plusieurs matières particulaires ou fibrillaires dans une matière liante, la matrice. Les nanocomposites comportent une phase dispersée dont les particules ont au moins une des trois dimensions de l'ordre du nanomètre ou quelques dizaines de nanomètres au maximum. Les nanomatériaux ont profité d'une évolution spectaculaire, mobilisant un nombre toujours croissant de chercheurs et d'ingénieurs aussi bien au sein de la recherche fondamentale qu'appliquée. L'intérêt croissant, dont ils sont la cible, fait qu'aujourd'hui ce domaine d'étude est en perpétuelle évolution. Sous cette définition de nanocomposite sont regroupés les matériaux dont la matrice pourra être métallique, inorganique et céramique (ex : coloration rouge des vitraux du Moyen Age par dispersion de particules d'or dans du verre) ou encore organique (ex : polymère). Parmi ces matériaux, les composites W-Cu prennent une place particulière.

La conductivité thermique élevée du cuivre et le faible coefficient de dilatation thermique du tungstène font des composites W-Cu des matériaux attractifs pour des applications liées à la gestion thermique du type puits de chaleur pour circuits intégrés de haute densité [76, 77] ou encore électrique en tant que matériaux de contact sous très haute tension [78–80]. Les applications de ce composite à matrice métallique si particulier sont donc multiples (International Thermonuclear Experimental Reactor [75]) et les études qui leur sont consacrées nombreuses [81–83]. La littérature offre un large spectre de procédés menant à la réalisation de composites W-Cu [84]. Les méthodes les plus couramment utilisées sont celles mettant en œuvre le frittage

en phase liquide par infiltration [78], le frittage activé [85], le mélange de poudre [86] ainsi que d'autres procédés lents, coûteux et complexes [87–91]. Il demeure toutefois très difficile d'atteindre la pleine densification des composites en raison de l'insolubilité du tungstène et du cuivre à l'équilibre. Les facteurs qui peuvent influer sur la conductivité électrique et thermique des composites W-Cu sont la composition, la porosité, le taux d'impureté, la contiguïté tungstène-tungstène et des paramètres microstructuraux tels que la taille des grains de tungstène [80, 92].

Il est possible de réaliser des alliages à partir de système binaire immiscible à l'équilibre thermodynamique [93]. Bien que le système W-Cu présente une enthalpie de mélange fortement positive $\Delta H = +33$ kJ.mol^{-1} [94], il est possible de créer un alliage en figeant un état hors équilibre [95]. Dans le cas de film mince stratifié, Ouyang *et al.* ont montré par dynamique moléculaire l'augmentation du coefficient de diffusion du cuivre dans le tungstène à mesure que l'épaisseur des couches diminue et donc la taille des grains [96, 97], accroissant grandement la solubilité des deux matériaux [98]. Cette observation a été récemment confirmée expérimentalement par Villain *et al.* sur des multicouches W/Cu équi-épaisseurs [99]. Des éléments d'explication ont été rapportés par dynamique moléculaire invoquant un changement dans l'état de surface du tungstène [100] entraînant une modification de l'énergie interfaciale entre tungstène et cuivre [101].

La présence d'un effet de mélange aux interfaces entre tungstène et cuivre pose un réel problème dès lors qu'elle impose une modification de la nature des interactions interatomiques au sein des zones interfaciales. Le changement de la nature des atomes plus proches voisins implique alors une modification de l'élasticité de cette zone. La diffusion accélérée du cuivre dans le tungstène induite par la diminution de l'épaisseur des couches est accentuée par les caractéristiques de la technique d'élaboration des échantillons. En effet, l'énergie élevée des atomes incidents liée aux dépôts par pulvérisation ionique ou magnétron induit un effet balistique auquel s'ajoute une mobilité susceptible de favoriser la diffusion des atomes. Cet effet serait alors d'autant plus important que la densité d'interfaces augmente, et donc, que l'épaisseur des couches c'est-à-dire la taille des grains diminue. Ces considérations structurales pourraient alors être assimilées à un adoucissement supplémentaire des coefficients d'élasticité. Le système étudié pourrait alors tendre vers une multicouche présentant une alternance de couches de type solution-solide de cuivre dans le tungstène et de couches de cuivre pur dont il faudrait tenir compte lors de l'analyse élastique.

Dans le cas d'une multicouche, la contribution mécanique du séparateur (*i.e.* phase anisotrope constituée de cuivre dans le cas présent) sur la répartition du chargement au sein du système doit être prise en compte. Fort des travaux de modélisation entrepris par le groupe sur les matériaux anisotropes [59], il est ainsi envisageable d'étudier des composites macroscopiquement mécaniquement isotropes ou anisotropes constitués de phases localement isotropes ou anisotropes.

I.4 Déformation de cristaux texturés élastiquement anisotropes

Les méthodes physiques mises en œuvre lors de la réalisation de films minces favorisent souvent une ou plusieurs directions de croissance. Cette orientation cristalline préférentielle qui peut être très marquée impose une ou plusieurs familles de plans parallèles à la surface statistiquement sur-représentés. Lorsqu'il s'agit de matériaux élastiquement anisotropes, la présence de directions de croissance privilégiées induit une anisotropie élastique macroscopique dont l'amplitude dépend conjointement de la texture et de l'anisotropie élastique intrinsèque des cristallites. Dans ces conditions, l'anisotropie élastique macroscopique ne peut être négligée dès lors que la réponse élastique est fortement liée à la direction de sollicitation mécanique choisie voire au type de sollicitation (chargement uniaxial, biaxial, type d'essai). La texture devient alors un facteur important dans l'analyse de l'élasticité des échantillons d'autant que la structure peut évoluer au cours du dépôt, et de fait, mener à un gradient de texture dans l'épaisseur à même de modifier la réponse élastique du film.

Un film mince polycristallin constitué de cristaux élastiquement anisotropes est un matériau hétérogène, l'analyse des déformations par diffractométrie est plus complexe car le film se comporte comme un matériau hétérogène. Pour une contrainte macroscopique donnée, la réponse élastique d'un grain est fonction de son orientation cristallographique d'une part, ainsi que du comportement élastique de son environnement d'autre part. La modélisation de l'interaction inter-granulaire au sein du polycristal est donc capitale pour décrire la distribution des contraintes et des déformations dans le film.

Plusieurs modèles décrivent ces interactions entre grains. Les plus couramment utilisés sont ceux de Voigt [102], Reuss [103] et Kröner-Eshelby [104, 105]. Les modèles de Voigt ou Reuss supposent respectivement le tenseur des déformations ou des contraintes de chaque cristallite égal au tenseur macroscopique, ce qui impose des discontinuités aux joints de grains respec-

tivement en termes de contraintes ou de déformations. Ces deux modèles représentent les cas extrêmes d'interaction inter-granulaire et définissent les bornes des coefficients d'élasticité macroscopiques d'un polycristal [106]. Une moyenne arithmétique des valeurs obtenues par les modèles de Reuss et Voigt offre un accord correct avec les résultats expérimentaux [106, 107] mais reste un constat empirique (modèle de Hill). Le modèle autocohérent de Kröner-Eshelby prône une meilleure rigueur en terme d'équilibre des contraintes et de compatibilité des déformations ce qui lui confère une représentation plus réaliste des interactions inter-granulaires et donc une adéquation accrue avec les mesures expérimentales.

Initialement voués à l'étude des matériaux massifs, ces modèles peuvent toutefois être appliqués aux films minces. Bien que constitué de grains élastiquement anisotropes, un matériau massif ou sous forme de film mince polycristallin peut présenter un comportement macroscopiquement isotrope si la distribution d'orientation de ses grains est aléatoire. Cependant, dans le cas de films très minces, la présence de la surface peut induire une légère anisotropie mécanique élastique [108]. En effet, les grains peuvent être considérés comme enveloppés dans une matrice infinie dans le plan du film mais finie selon la direction perpendiculaire à la surface. L'environnement d'un grain n'étant pas isotrope, son comportement mécanique ne l'est pas. Cette texture isotrope est néanmoins rarement rencontrée dans le cas de films minces polycristallins. Les modes de dépôts couramment utilisés pour leur réalisation favorisent en effet souvent des plans de croissance particuliers ce qui induit une texture anisotrope (*i.e.* une orientation préférentielle) menant à un comportement macroscopique élastiquement anisotrope. La répartition des orientations des grains au sein du polycristal contribue ainsi à la réponse élastique du polycristal et doit donc être intégrée à l'analyse de la déformation mesurée [109]. De la même manière, la morphologie des grains intervient dans la nature des interactions inter-granulaires. Ainsi, la structuration colonnaire intrinsèque aux méthodes de dépôts PVD (voir Fig. I.6) impose une interaction entre les grains majoritairement dans le plan parallèle à la surface ce qui se traduit, mécaniquement, par une anisotropie d'interaction entre les grains [59].

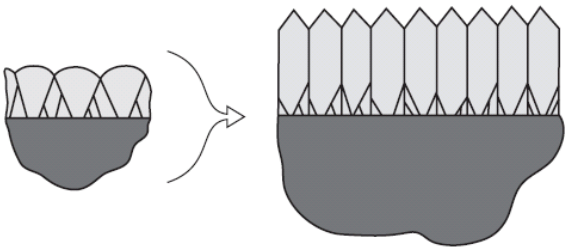


FIG. I.6 – Évolution de la morphologie des grains lors de la croissance, menant à un gradient de forme de grain et/ou de texture en profondeur [110].

Ainsi, la structure cristallographique de même que de la morphologie des grains revêtent donc une importance capitale dans l'analyse de la déformation élastique de films polycristallins composés de cristaux élastiquement anisotropes [111]. Faurie *et al.* ont notamment proposé une modélisation par homogénéisation autorisant une meilleure prise en compte de la microstructure réelle des films et ont développé un modèle sur la base du modèle autocohérent pour considérer les morphologies de grains de type colonnaire [59]. L'intégration de ces éléments à l'analyse de la déformation mesurée par diffractométrie X réalisée par Damien Faurie au cours de sa thèse [59] montre tout l'apport des outils numériques pour mener à bien une modélisation par homogénéisation permettant de prendre en compte la microstructure réelle des films. Dans le cadre de ce travail, en continuité de l'approche développée au cours de la thèse de D. Faurie, le modèle autocohérent sera appliqué au système multicouche W/Cu.

L'existence d'un effet de mélange aux interfaces entre cuivre et tungstène lors de la diminution de la période des multicouches pourrait être à l'origine de l'adoucissement observé des coefficients d'élasticité du tungstène. Conscient de l'inconvénient majeur que présenterait l'apparition d'un effet de mélange sur l'élasticité, deux stratégies radicalement opposées ont été adoptées. La première consiste en la minimisation de l'effet de mélange aux interfaces cuivre-tungstène qui se traduit alors par une limitation des épaisseurs de cuivre à quelques couches atomiques (mais non continues : croissance Volmer-Weber), quantité minimum nécessaire pour assurer une stratification du film mince en multicouche et donc un contrôle de la croissance des grains de tungstène dans la direction de croissance. Toutefois, les phénomènes de croissance impliqués imposent dès lors des couches discontinues de cuivre et de fait la réalisation de composites dispersoïdes. Le procédé ainsi que les résultats associés seront développés dans chapitre III de ce manuscrit. Le chapitre IV, quant à lui, présentera le second volet tactique mis en œuvre lors de cette étude qui concerne une série d'échantillons de type composites lamellaires. Le concept alors mis en avant est au contraire une augmentation de l'épaisseur des couches de cuivre menant à la réalisation de multicouches dont l'épaisseur de cuivre est trois fois supérieure à celle du tungstène. L'objectif de ces travaux consiste donc à réaliser des mesures expérimentales de coefficients d'élasticité afin de confirmer ou d'infirmer les résultats prévus par calculs atomistiques. La limite élastique est sensible à la taille des cristallites dès 100 nm alors que la caractéristique autorisant la mesure d'un effet notable en élasticité est de 10 nm. Ce constat impose de réaliser des mesures sur des échantillons dont les tailles de grains encerclent cette valeur.

Références bibliographiques

[1] H. Gleiter. Nanostructured materials : basic concepts and microstructure. *Acta. Mater.* **48**, pp. 1–29 (2000).

[2] H. Gleiter. *Deformation of Polycrystals : Mechanisms and Microstructures.* (1981).

[3] C. M. Lieber. One-dimensional nanostructures : chemistry, physics & applications. *Solid State Commu.* **107**, pp. 607–616 (1998).

[4] K. Lu. Nanocrystalline metals crystallized from amorphous solids : nanocrystallization, structure, and properties. *Mater. Sci. Eng. R* **16**, pp. 161–221 (1996).

[5] H. Gleiter. Nanostructured materials : state of the art and perspectives. *Nanostruct. Mater.* **6**, pp. 3–14 (1995).

[6] H. Ono, T. Nakano, and T. Ohta. Diffusion barrier effects of transition metals for Cu/M/Si multilayers (M = Cr, Ti, Nb, MO, Ta, W). *Appl. Phys. Lett.* **64**, pp. 1511–1513 (1994).

[7] W. D. Nix. Mechanical properties of thin films. *Metall. Mater. Trans. A* **20**, pp. 2217–2245 (1989).

[8] R. P. Vinci and J. J. Vlassak. Mechanical behavior of thin films. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **26**, pp. 431–462 (1996).

[9] H. S. Kim, Y. Estrin, and M. B. Bush. Plastic deformation behaviour of fine-grained materials. *Acta. Mater.* **48**, pp. 493–504 (2000).

[10] E. Arzt. Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints : a comparative review. *Acta. Mater.* **46**, pp. 5611–5626 (1998).

[11] M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **51**, pp. 427–556 (2006).

[12] E.O. Hall. The deformation and ageing of mild steel : Iii discussion of results. *Proc. Phys. Soc. B* **64**, pp. 747–753 (1951).

[13] N. J. Petch. The cleavage of polycrystals. *J. Iron Steel Inst.* **174**, pp. 25–28 (1953).

[14] G. Saada. Hall-Petch revisited. *Mater. Sci. Eng. A (Suppl.)* **400**, pp. 146–149 (2005).

[15] J. Schiøtz, T. Vegge, F. D. Di Tolla, and K. W. Jacobsen. Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals. *Phys. Rev. B* **60**, pp. 11971–11983 (1999).

[16] L. Zhou, H. Zhang, and D. J. Srolovitz. A size effect in grain boundary migration : a molecular dynamics study of bicrystal thin films. *Acta. Mater.* **53**, pp. 5273–5279 (2005).

[17] Z. Shan, E. A. Stach, J. M. K. Wiezorek, J. A. Knapp, D. M. Follstaedt, and S. X. Mao. Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel. *Science* **305**, pp. 654–657 (2004).

[18] J. Schiøtz, F. D. Di Tolla, and K. W. Jacobsen. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature* **391**, pp. 561–563 (1998).

[19] M. A. Haque and M. T. A. Saif. Mechanical behavior of 30-50 nm thick aluminum films under uniaxial tension. *Scripta Mater.* **47**, pp. 863–867 (2002).

[20] J. Schiøtz and K. W. Jacobsen. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. *Science* **301**, pp. 1357–1359 (2003).

[21] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, and W. D. Nix. Sample dimensions influence strength and crystal plasticity. *Science* **305**, pp. 986–989 (2004).

[22] Z. W. Shan, R. K. Mishra, S. A. Syed Asif, O. L. Warren, and A. M. Minor. Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals. *Nat. Mater.* **7**, pp. 115–119 (2008).

[23] K. J. Hemker and W. D. Nix. Nanoscale deformation : seeing is believing. *Nat. Mater.* **7**, pp. 97–98 (2008).

[24] A. S. Budiman, S. M. Han, J. R. Greer, N. Tamura, J. R. Patel, and W. D. Nix. A search for evidence of strain gradient hardening in Au submicron pillars under uniaxial compression using synchrotron X-ray microdiffraction. *Acta. Mater.* **56**, pp. 602–608 (2008).

[25] R. Maass, S. Van Petegem, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, C. A. Volkert, and D. Grolimund. Time-resolved laue diffraction of deforming micropillars. *Phys. Rev. Lett.* **99**, pp. 1–4 (2007).

[26] D. Kiener, W. Grosinger, G. Dehm, and R. Pippan. A further step towards an understanding of size-dependent crystal plasticity : in situ tension experiments of miniaturized single-crystal copper samples. *Acta. Mater.* **56**, pp. 580–592 (2008).

[27] P. Villain, P. Beauchamp, K. F. Badawi, P. Goudeau, and P.-O. Renault. Atomistic calculation of size effects on elastic coefficients in nanometre-sized tungsten layers and wires. *Scripta Mater.* **50**, pp. 1247–1251 (2004).

[28] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan. Size dependence of Young's modulus in ZnO nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **96**, pp. 1–4 (2006).

[29] S. G. Nilsson, X. Borrisé, and L. Montelius. Size effect on Young's modulus of thin chromium cantilevers. *Appl. Phys. Lett.* **85**, pp. 3555–3557 (2004).

[30] G. Ouyang, X. L. Li, X. Tan, and G. W. Yang. Anomalous Young's modulus of a nanotube. *Phys. Rev. B* **76**, pp. 1–4 (2007).

[31] G. Ouyang, X. L. Li, X. Tan, and G. W. Yang. Size-induced strain and stiffness of nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **89**, pp. 1–3 (2006).

[32] V. B. Shenoy. Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces. *Phys. Rev. B* **71**, pp. 1–11 (2005).

[33] K. R. Pirota, E. L. Silva, D. Zanchet, D. Navas, M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, and M. Knobel. Size effect and surface tension measurements in Ni and Co nanowires. *Phys. Rev. B* **76**, pp. 1–4 (2007).

[34] S. Pathak and V. B. Shenoy. Size dependence of thermal expansion of nanostructures. *Phys. Rev. B* **72**, pp. 1–4 (2005).

[35] G. Ouyang, X. Tan, and G. W. Yang. Thermodynamic model of the surface energy of nanocrystals. *Phys. Rev. B* **74**, pp. 1–5 (2006).

[36] J. L. Bassani, V. Vitek, and I. Alber. Atomic-level elastic properties of interfaces and their relation to continua. *Acta. Metall. Mater. (Suppl.)* **40**, pp. 307–320 (1992).

[37] M. Schmid, W. Hofer, P. Varga, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov. Surface stress, surface elasticity, and the size effect in surface segregation. *Phys. Rev. B* **51**, pp. 10937–10946 (1995).

[38] R. Komanduri, L. M. Raff, and A. Chandrasekaran. A combined monte carlo-damped trajectory simulation of nanometric testing of fcc metals under uniaxial. *Phil. Mag. Lett.* **82**, pp. 247–256 (2002).

[39] A. Latapie and D. Farkas. Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline α-iron. *Scripta Mater.* **48**, pp. 611–615 (2003).

[40] S. P. Baker, R. P. Vinci, and T. Arias. Elastic and anelastic behavior of materials in small dimensions. *Mater. Res. Soc. Bull.* **27**, pp. 26–29 (2002).

[41] P. G. Sanders, C. J. Youngdahl, and J. R. Weertman. The strength of nanocrystalline metals with and without flaws. *Mater. Sci. Eng. A* **234**, pp. 77–82 (1997).

[42] H. Huang and F. Spaepen. Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers. *Acta. Mater.* **48**, pp. 3261–3269 (2000).

[43] P. Goudeau, P. Villain, T. Girardeau, P. O. Renault, and K. F. Badawi. Elastic constants investigation by X-ray diffraction of in situ deformed metallic multilayers. *Scripta Mater.* **50**, pp. 723–727 (2004).

[44] R. Saha and W. D. Nix. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta. Mater.* **50**, pp. 23–38 (2002).

[45] P. Villain, D. Faurie, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, P. Goudeau, and K.-F. Badawi. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **875**, pp. 21–26 (2005).

[46] S. P. Wen, R. L. Zong, F. Zeng, Y. Gao, and F. Pan. Evaluating modulus and hardness enhancement in evaporated Cu/W multilayers. *Acta. Mater.* **55**, pp. 345–351 (2007).

[47] A. J. Kalkman, A. H. Verbruggen, and G. C. A. M. Janssen. Young's modulus measurements and grain boundary sliding in free-standing thin metal films. *Appl. Phys. Lett.* **78**, pp. 2673–2675 (2001).

[48] D. Y. W. Yu and F. Spaepen. The yield strength of thin copper films on Kapton. *J. Appl. Phys.* **95**, pp. 2991–2997 (2004).

[49] H. D. Espinosa, B. C. Prorok, and B. Peng. Plasticity size effects in free-standing submicron polycrystalline FCC films subjected to pure tension. *J. Mech. Phys. Solids* **52**, pp. 667–689 (2004).

[50] M. A. Haque and M. T. A. Saif. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A* **101**, pp. 6335–6340 (2004).

[51] C. C. Aydinera, D. W. Brown, A. Misra, N. A. Mara, Y. C. Wang, J. J. Wall, and J. Almer. Residual strain and texture in free-standing nanoscale Cu-Nb multilayers. *J. Appl. Phys.* **102**, pp. 1–10 (2007).

[52] P. Villain, P. Goudeau, P. O. Renault, and K. F. Badawi. Size effect on intragranular elastic constants in thin tungsten films. *Appl. Phys. Lett.* **81**, pp. 4365–4367 (2002).

[53] H. J. Lee, G. Cornella, and J. C. Bravman. Stress relaxation of free-standing aluminum beams for microelectromechanical systems applications. *Appl. Phys. Lett.* **76**, pp. 3415–3417 (2000).

[54] Y. Xiang, X. Chen, and J. J. Vlassak. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **695**, pp. 189–194 (2002).

[55] Y. Xiang, J. J. Vlassak, M. T. Perez-Prado, T. Y. Tsui, and A. J. McKerrow. The effects of passivation layer and film thickness on the mechanical behavior of freestanding electroplated Cu thin films with constant microstructure. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **795**, pp. 417–422 (2003).

[56] Y. Xiang and J. J. Vlassak. Bauschinger effect in thin metal films. *Scripta Mater.* **53**, pp. 177–182 (2005).

[57] P. Villain. *Analyse des constantes d'élasticité dans des films minces et multicouhes par déformation in situ couplée à la diffraction des rayons X.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2002).

[58] D. C. Hurley, R. H. Geiss, M. Kopycinska-Müller, J. Müller, D. T. Read, J. E. Wright, N. M. Jennett, and A. S. Maxwell. Anisotropic elastic properties of nanocrystalline nickel thin films. *J. Mater. Res.* **20**, pp. 1186–1193 (2005).

[59] D. Faurie. *Étude du comportement élastique de films minces métalliques. Expérimentations par traction in-situ dans un diffractomètre et modélisation.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2005).

[60] L. Bimbault. *Analyses des contraintes résiduelles, de la microstructure et des constantes élastiques de multicouches métalliques élaborées par PVD.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (1998).

[61] A. M. Korsunsky, K. E. Wells, and P. J. Withers. Mapping two-dimensional state of strain using synchroton X-ray diffraction. *Scripta Mater.* **39**, pp. 1705–1712 (1998).

[62] I. C. Noyan and G. Sheikh. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **308**, pp. 3–13 (1993).

[63] L. Schadler and I. C. Noyan. Quantitative measurement of the stress transfer function in nickel/polyimide thin film/copper thin film structures. *Appl. Phys. Lett.* **66**, pp. 22–24 (1995).

[64] O. Kraft, M. Hommel, and E. Arzt. X-ray diffraction as a tool to study the mechanical behaviour of thin films. *Mater. Sci. Eng. A* **288**, pp. 209–216 (2000).

[65] M. Hommel and O. Kraft. Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates. *Acta. Mater.* **49**, pp. 3935–3947 (2001).

[66] J. Böhm, P. Gruber, R. Spolenak, A. Stierle, A. Wanner, and E. Arzt. Tensile testing of ultrathin polycrystalline films : a synchrotron-based technique. *Rev. Sci. Instr.* **75**, pp. 1110–1119 (2004).

[67] T. Li, Z. Y. Huang, Z. C. Xi, S. P. Lacour, S. Wagner, and Z. Suo. Delocalizing strain in a thin metal film on a polymer substrate. *Mech. Mater.* **37**, pp. 261–273 (2005).

[68] N. Lu, X. Wang, Z. Suo, and J. Vlassaka. Metal films on polymer substrates stretched beyond 50%. *Appl. Phys. Lett.* **91**, pp. 1–3 (2007).

[69] K. F. Badawi, P. Villain, P. Goudeau, and P. O. Renault. Measuring thin film and multilayer elastic constants by coupling in situ tensile testing with X-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 4705–4707 (2002).

[70] Y. W. Cheng, D. T. Read, J. D. McColskey, and J. E. Wright. A tensile-testing technique for micrometer-sized free-standing thin films. *Thin Solid Films* **484**, pp. 426–432 (2005).

[71] T. Tsuchiya, M. Hiratab, and N. Chiba. Young's modulus, fracture strain, and tensile strength of sputtered titanium thin films. *Thin Solid Films* **484**, pp. 245–250 (2005).

[72] D. Faurie, P. O. Renault, E. Le Bourhis, P. Villain, P. Goudeau, and K. F. Badawi. Measurement of thin film elastic constants by X-ray diffraction. *Thin Solid Films* **469-470**, pp. 201–205 (2004).

[73] J. Pacaud. *Effet d'irradiations aux ions observés dans multicouches : cas des sytèmes Cu-W et Fe-Si.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (1993).

[74] P. M. Geffroy, T. Chartier, and J. F. Silvain. Innovative approach to Metal Matrix Composites film by tape casting process. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **9**, pp. 547–553 (2007).

[75] D. J. Ilić, J. Fiscina, C. G. Oliver, N. Ilicacute, and F. Mücklich. Self formed Cu-W functionally graded material produced via powder segregation. *Adv. Eng. Mater.* **9**, pp. 542–546 (2007).

[76] S. Yoo, M. S. Krupashankara, T. S. Sudarshan, and R. J. Dowding. Ultrahigh pressure consolidation (UHPC) of W-Cu composites. *Mater. Sci. Technol.* **14**, pp. 170–174 (1998).

[77] A. Luedtke. Thermal management materials for high-performance applications. *Adv. Eng. Mater.* **6**, pp. 142–144 (2004).

[78] K. V. Sebastian. Properties of sintered and infiltrated tungsten-copper electrical contact material. *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.* **17**, pp. 297–298 (1981).

[79] M. Gasik. Micromechanical modeling of functionally graded materials. *Comput. Mater. Sci.* **13**, pp. 42–55 (1998).

[80] Y. J. Lee, B. H. Lee, G. S. Kim, D. G. Kim, D. S. Kim, and Y. D. Kim. Evaluation of conductivity in W-Cu composites through the estimation of topological microstructures. *Mater. Lett.* **60**, pp. 2000–2003 (2006).

[81] B. L. Mordike, J. Kaczmar, M. Kielbinski, and K. U. Kainer. Effect of tungsten content on the properties and structure of cold extruded Cu-W composite materials. *Powder Metall. Int.* **23**, pp. 91–95 (1991).

[82] A. Neubrand and J. Rödel. Gradient materials : an overview of a novel concept. *Zeitschrift für Metallkunde* **88**, pp. 358–371 (1997).

[83] Y. D. Kim, N. L. Oh, S. T. Oh, and I. H. Moon. Thermal conductivity of W-Cu composites at various temperatures. *Mater. Lett.* **51**, pp. 420–424 (2001).

[84] A. Mortensen and S. Suresh. Functionally graded metals and metal-ceramic composites : Part 1 processing. *Int. Mater. Rev.* **40**, pp. 239–265 (1995).

[85] I. H. Moon and J. S. Lee. Activated sintering of tungsten-copper contact materials. *Powder Metall* **22**, pp. 5–7 (1979).

[86] J. C. Kim, S. S. Ryu, Y. D. Kim, and I. H. Moon. Densification behavior of mechanically alloyed W-Cu composite powders by the double rearrangement process. *Scripta Mater.* **39**, pp. 669–676 (1998).

[87] R. Jedamzik, A. Neubrand, and J. Rodel. Functionally graded materials by electrochemical processing and infiltration : application to tungsten/copper composites. *J. Mater. Sci.* **35**, pp. 477–486 (2000).

[88] M. Gupta and C. Y. Loke. Synthesis of free standing, one dimensional, Al-SiC based functionally gradient materials using gradient slurry disintegration and deposition. *Mater. Sci. Eng. A* **276**, pp. 210–217 (2000).

[89] G. Gusmano, A. Bianco, R. Polini, P. Magistris, and G. Marcheselli. Chemical synthesis and sintering behaviour of highly dispersed W/Cu composite powders. *J. Mater. Sci.* **36**, pp. 901–907 (2001).

[90] S. B. Li and J. X. Xie. Processing and microstructure of functionally graded W/Cu composites fabricated by multi-billet extrusion using mechanically alloyed powders. *Compos. Sci. Technol.* **66**, pp. 2329–2336 (2006).

[91] X. L. Shi, H. Yang, G. Q. Shao, X. L. Duan, L. Yan, Z. Xiong, and P. Sun. Fabrication and properties of W-Cu alloy reinforced by multi-walled carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. A* **457**, pp. 18–23 (2007).

[92] J. C. Y. Koh and A. Fortini. Prediction of thermal conductivity and electrical resistivity of porous metallic materials. *Int. J. Heat Mass Transfer* **16**, pp. 2013–2022 (1973).

[93] E. Ma. Alloys created between immiscible elements. *Prog. Mater. Sci.* **50**, pp. 413–509 (2005).

[94] Y. G. Chen and B. X. Liu. Interface-driven solid-state alloying in an immiscible Cu-W system. *J. Phys. D* **30**, pp. 1729–1733 (1997).

[95] J. C. Kim, S. S. Ryu, H. Lee, and I. H. Moon. Metal injection molding of nanostructured W-Cu composite powder. *Int. J. Powder Metall.* **35**, pp. 47–55 (1999).

[96] G. Ouyang, C. X. Wang, and G. W. Yang. Anomalous interfacial diffusion in immiscible metallic multilayers : a size-dependent kinetic approach. *Appl. Phys. Lett.* **86**, pp. 1–3 (2005).

[97] G. Ouyang, C. X. Wang, S. W. Li, X. Zhou, and G. W. Yang. Size-dependent thermodynamic criterion for the thermal stability of binary immiscible metallic multilayers. *Appl. Surf. Sci.* **252**, pp. 3993–3996 (2006).

[98] G. Ouyang, X. Tan, C. X. Wang, and G. W. Yang. Solid solubility limit in alloying nanoparticles. *Nanotechnol.* **17**, pp. 4257–4262 (2006).

[99] P. Villain, P. Goudeau, K. F. Badawi, G. Ouyang, G. W. Yang, and V. Pélosin. Physical origin of spontaneous interfacial alloying in immiscible W/Cu multilayers. *J. Mater. Sci.* **42**, pp. 7446–7450 (2007).

[100] X. K. Shu, P. Jiang, and J. G. Che. Surface alloying of immiscible metals induced by surface state shift. *Surf. Sci.* **545**, pp. 199–210 (2003).

[101] G. Ouyang, L. H. Liang, C. X. Wang, and G. W. Yang. Size-dependent interface energy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, pp. 1–3 (2006).

[102] W. Voigt. *Lehrbuch der Kristallphysik, mit Ausschluss der Kristalloptik.* Teubners (1910).

[103] A. Reuss. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* **9**, pp. 49–58 (1929).

[104] J. D. Eshelby. The elastic field of an ellipsoid inclusion and related problems. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **241**, pp. 376–396 (1957).

[105] E. Kröner. Berechnumg der elastischen konstanten des vielkristalls ans den konstanten des einkristalls. *Zeitschrift für Physik A* **151**, pp. 504–518 (1958).

[106] R. Hill. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. A* **65**, pp. 349–354 (1952).

[107] H. Neerfeld. *Mitteilungen Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung* **24**, pp. 61–70 (1942).

[108] U. Welzel, M. Leoni, and E. J. Mittemeijer. The determination of stresses in thin films ; modelling elastic grain interaction. *Phil. Mag.* **83**, pp. 603–630 (2003).

[109] D. Faurie, O. Castelnau, P. O. Renault, G. Patriarche, R. Brenner, E. Le Bourhis, and P. Goudeau. Elastic properties of polycrystalline gold thin films : Simulation and X-ray diffraction experiments. *Surf. Coat. Tech.* **201**, pp. 4300–4304 (2006).

[110] C. V. Thompson. Structure evolution during processing of polycrystalline films. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **30**, pp. 159–190 (2000).

[111] D. Faurie, P. O. Renault, E. Le Bourhis, and P. Goudeau. Study of texture effect on elastic properties of Au thin films by X-ray diffraction and in situ tensile testing. *Acta. Mater.* **54**, pp. 4503–4513 (2006).

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre décrit les dispositifs expérimentaux utilisés ainsi que le type de nanostructure choisie pour mener à bien cette étude. Dans un premier temps, le cheminement ayant conduit au choix du système W/Cu ainsi que la stratégie adoptée afin d'assurer le contrôle des dimensions des cristallites seront développés. Ensuite, les dispositifs ainsi que les mesures associées à la caractérisation nanostructurale initiale des films minces seront détaillés. Les techniques de mesure en coupe transverse réalisées par microscopie électronique à transmission seront exposées et leurs complémentarités vis-à-vis des autres caractérisations initiales mises en exergue. La préparation d'échantillons comportant un substrat de forte résistivité électrique ($10^{12}\Omega.cm$ pour le Kapton® HN) n'étant pas triviale, leur préparation sera donc détaillée. Enfin, nous introduirons la méthode adoptée pour étudier les caractéristiques élastiques de films minces déposés sur substrat polyimide. Ainsi, les principes fondamentaux de mesures par traction *in situ* dans un diffractomètre associé à la diffraction des rayons X seront détaillés et notamment la détermination de la contrainte appliquée dans chacune des phases qui est une donnée essentielle de l'expérience.

II.1 Élaboration des composites W/Cu

Les éléments de recherche présentés dans ce manuscrit portent sur l'analyse des propriétés élastiques de matériaux métalliques polycristallins lorsque la taille des cristallites diminue. Le contrôle de la taille des grains revêt donc un aspect crucial. La mise en œuvre d'une géométrie stratifiée à deux éléments associée à l'utilisation d'un système thermodynamiquement immiscible assure ce contrôle de la taille des cristallites selon au moins une direction, à savoir la direction de croissance des couches. Le premier élément retenu est le tungstène en raison de son isotropie élastique locale (pour les mécaniciens) qui assure une simplicité dans l'analyse mécanique. Ce matériau présente, en outre, un facteur de diffusion des rayons X élevé ce qui constitue un élément très favorable quant à l'instrumentation développée au laboratoire (diffraction des rayons X, traction *in situ*). Le choix du second élément est alors motivé par la volonté d'obtenir un système présentant une enthalpie de mélange fortement positive. Cette spécificité a conduit au choix du cuivre en tant que séparateur des couches de tungstène ($\Delta H = +33\ kJ.mol^{-1}$ [1]). Ce système autorise ainsi la réalisation d'échantillon de type multicouche. Leur immiscibilité à l'état liquide ou solide assure un arrêt mutuel de la croissance des couches et permet d'espérer l'obtention d'interfaces abruptes ou du moins minimisant la présence de mélanges interfaciaux. Ce système est très utilisé dans les applications électroniques comme la connectique du fait de sa bonne conductivité électrique et de sa grande résistance mécanique. Par ailleurs, le comportement mécanique (limite élastique) de ce composite présentant deux éléments radicalement différents d'un point de vue mécanique, offre des perspectives intéressantes [2, 3].

II.1.1 Caractéristiques physiques du W et du Cu

Le tungstène pur se cristallise en une structure de type cubique centrée (cc) dénommée tungstène Wolfram ou α-W. La maille du cuivre, quant à elle, est de type cubique à faces centrées (cfc). Cette structure cristallographique cubique confère à ces deux matériaux des relations cristallographiques simplifiées (voir Tab. II.1), à même de faciliter l'analyse des données expérimentales. Ainsi, la distance inter-réticulaire d_{hkl} et l'angle χ entre les plans cristallographiques sont donnés par les relations suivantes :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \qquad \cos\chi = \frac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{h_1^2+k_1^2+l_1^2}\sqrt{h_2^2+k_2^2+l_2^2}} \tag{II.1}$$

h_i, k_i, l_i sont les indices de Miller des plans cristallins,
a est le paramètre de maille.

De plus, le α-W exhibe un comportement mécanique de type fragile associé à une forte dureté, contrairement au cuivre, qui lui est ductile. L'association de ces deux matériaux est donc intéressante puisque ces caractéristiques peuvent être bénéfiques pour les performances mécaniques. Le tableau II.1 recense certaines des caractéristiques associées aux deux phases cristallines détaillées précédemment tels que le paramètre de maille a, la masse volumique ρ ou encore la masse molaire M.

	α-W	**Cu**
Structure cristalline	cc	cfc
(groupe de symétrie)	(Im-3m)	(Fm-3m)
a (nm)	0,31648	0,3615
ρ ($g.cm^{-3}$)	19,262	8,935
M ($g.mol^{-1}$)	183,84	63,546

TAB. II.1 – Données structurales du tungstène et du cuivre.

Mécaniquement, la symétrie cubique du α-W et du Cu présente un autre intérêt puisqu'elle diminue grandement le nombre de coefficients élastiques indépendants des tenseurs des rigidités $\overline{\overline{C_{ij}}}$ et des souplesses $\overline{\overline{S_{ij}}}$ à déterminer. Dans le repère de la maille, ces derniers s'écrivent :

$$\overline{\overline{C_{ij}}} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad \overline{\overline{S_{ij}}} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} \end{pmatrix} \tag{II.2}$$

Les indices de Zener A (voir Eq. II.3) du tungstène et du cuivre, qui exprime le degré d'anisotropie élastique d'un matériau cubique, sont respectivement de 1 et 3,4. Le tungstène constitue donc un matériau modèle du point de vue de l'élasticité puisqu'il exhibe un comportement mécanique localement isotrope. Le cuivre, quant à lui, présente une anisotropie élastique locale importante qui sera à prendre en compte lors de l'analyse des déformations. Leurs caractéristiques mécaniques sont regroupées au sein du tableau II.2 (a).

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{II.3}$$

La plupart des techniques expérimentales mise en œuvre dans ce travail pour analyser la microstructure et le comportement mécanique des échantillons font intervenir les rayons X. Les données utiles du tungstène et du cuivre, inhérentes à l'usage de ce rayonnement, sont réunies dans le tableau II.2 (b). Les seuils d'absorption X des éléments Cu et W répertoriés sont ceux accessibles sur synchrotron et les parties réelle ($f_0 + f'$) et imaginaire (f") du facteur de diffusion des rayons X sont données pour la longueur d'onde $\lambda_{Cu-K_\alpha} = 0{,}15406\ nm$ soit une énergie de 8049 eV. Il est important de remarquer que la partie réelle du facteur de diffusion du tungstène est plus de 2,5 fois supérieure à celle du cuivre. Le terme f' qui dépend de l'énergie des photons X, permet de modifier la contribution de l'élément à la diffraction. On peut exalter la diffraction du cuivre en travaillant au seuil d'absorption du tungstène ce qui revient à diminuer le facteur de diffusion du W.

	α-W	**Cu**
E (GPa)	411	129,8
ν	0,28	0,345
C_{11} (GPa)	517	169
C_{12} (GPa)	203	122
C_{44} (GPa)	157	75,3
A	1	3,4

(a) Données mécaniques.

	α-W	**Cu**
$f_0 + f'$	68,98	27,02
f"	5,768	0,6075
Seuils d'absorption (eV)	L3 10206,8 L2 11544,0 L1 12099,8 K1 69525,0	K1 8980,5

(b) Données rayons X.

Tab. II.2 – Données mécaniques (a) et caractéristiques X (b) du tungstène et du cuivre.

La phase stable du tungstène est la phase de structure α, cubique centrée. Toutefois, une seconde phase de structure A-15 (groupe d'espace $Pm\bar{3}n$), plus complexe (voir Fig. II.1), existe. Celle-ci, métastable, constitue la phase β du tungstène ou β-W. Elle présente un paramètre de maille bien supérieur à celui de la phase α (0,505 nm) tout en affichant une masse volumique légèrement inférieure (18,964 $g.cm^{-3}$).

Le comportement mécanique du β-W diffère radicalement de celui du α-W. En effet, dans ces systèmes qui présentent ces deux phases comme le FeCr [4], on observe une dureté plus élevée dans la phase β alors que le module d'élasticité reste inchangé. Aussi, sa présence en trop grande quantité au sein des échantillons étudiés compliquerait d'une manière dramatique l'analyse des données issues de tests mécaniques. Sa présence est donc, dans la mesure du possible, à proscrire des échantillons étudiés. Cette phase est stabilisée par une faible concentration en oxygène au sein de la maille du tungstène [5, 6] ; elle génère alors un état de contrainte en

tension [7]. Ainsi, lors de l'élaboration, une attention toute particulière sera portée sur la relation entre le vide résiduel des chambres de dépôt et l'état de contrainte des films minces.

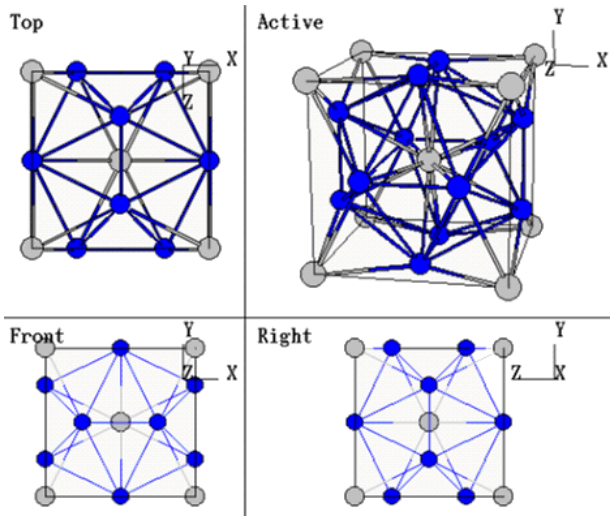


FIG. II.1 – Structure A15 du β-W : les atomes de tungstène sont en bleu et ceux d'oxygène en gris (http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/).

II.1.2 Pulvérisation ionique : NORDIKO et PUMA

Les échantillons réalisés par PVD (Physical Vapour Deposition pour dépôt physique en phase vapeur) présentent couramment une forte contrainte de compression, ce qui offre plusieurs avantage dans le cas du tungstène puisque non seulement, la présence de β-W est défavorisée [8, 9] mais le domaine élastique α-W est plus étendu. En effet, l'essai de déformation débute par une déformation négative pour aller vers une déformation positive dans la direction de traction. Toutefois, un fort état de contrainte de compression au sein d'un film mince impose une épaisseur totale faible, sous peine de délamination. Le "choix cornélien" qui s'offre à nous est donc, soit la réalisation de films minces de faible épaisseur et donc présentant un faible volume diffractant ainsi qu'une forte contrainte de compression, soit l'élaboration de films offrant un plus grand volume diffractant mais comportant de faibles contraintes de compression.

Les composites réalisés concernent donc le système W/Cu et suivent un schéma de type multicouche. Un autre facteur est donc à prendre en considération pour l'élaboration des échantillons, à savoir la formation possible d'alliages entre tungstène et cuivre. Tungstène et cuivre sont thermodynamiquement immiscibles puisqu'ils présentent une enthalpie de mélange fortement positive ($\Delta H = +33$ kJ.mol^{-1} pour la composition équi-atomique). Néanmoins, les

caractéristiques intrinsèques des dépôts PVD induisent une mobilité des atomes (entre 5 et quelques centaines d'eV) à même de favoriser un mélange aux interfaces tungstène/cuivre par martèlement atomique (atomic peening). De plus, l'étude présentée s'intéresse au domaine nanométrique des polycristaux à même d'entraîner une augmentation du coefficient de diffusion du cuivre dans le tungstène, notamment pour des épaisseurs inférieures à 3 nm [10, 11]. Ne pouvant échapper à la diminution des dimensions des cristallites, deux méthodes sont envisageables pour minimiser les effets de mélange entre cuivre et tungstène.

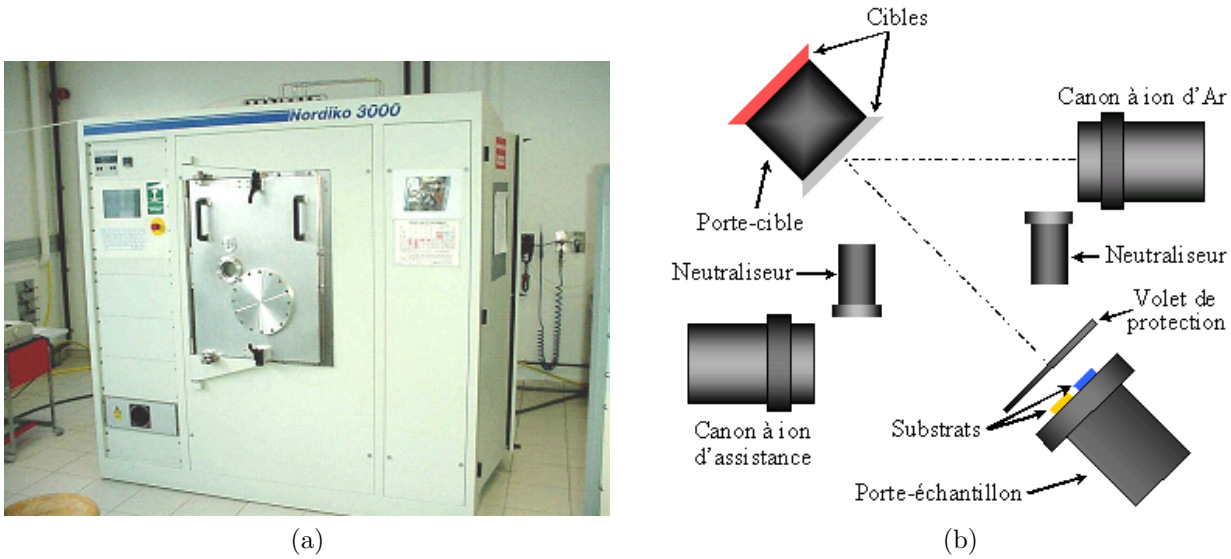
La première consiste à déposer la quantité minimale de cuivre nécessaire à l'arrêt de la croissance des grains de tungstène sous-jacents, à savoir une épaisseur de cuivre de quelques couches atomiques. Cette géométrie d'échantillon impose dès lors une incapacité évidente à mesurer la déformation par diffraction des rayons X au sein des couches de cuivre. La proportion de tungstène étant de loin majoritaire, les conditions d'élaboration utilisées pour cette série d'échantillons viseront à favoriser un état de forte contrainte de compression.

La seconde, quant à elle, nous incite au contraire à augmenter la quantité de cuivre déposée afin d'éviter les phénomènes de diffusion accélérée des bicouches nanométriques. Il serait alors intéressant de suivre simultanément la déformation au sein des couches de tungstène et de cuivre, moyennant un choix judicieux d'épaisseurs en rapport avec les facteurs de diffusion des rayons X de chacun des éléments (voir Tab. II.2). Ainsi, assurer la mesurabilité de la déformation du cuivre impose de déposer des couches de cuivre d'épaisseur au moins trois fois supérieure à celles du tungstène. De plus, mécaniquement, il est possible de comparer les échantillons si un rapport constant est observé entre les épaisseurs de cuivre et de tungstène. Ce rapport implique des multicouches de périodes assez élevées ; il sera de trois dans notre cas. Cette géométrie impose un volume diffractant amoindri pour le tungstène et nécessite, de fait, un nombre de périodes suffisant. En d'autres termes, il est important, pour cette série d'échantillons, d'obtenir une épaisseur de film assez importante ce qui impose d'avoir des conditions d'élaboration minimisant la contrainte de compression sans toutefois basculer en contrainte de tension.

Les deux séries d'échantillons réalisés pour étudier l'effet de structure et de taille des cristallites sur les coefficients d'élasticité ont été élaborées sur deux machines de dépôts différentes en raison de leurs spécificités techniques. Ainsi, la série présentant une épaisseur de cuivre minime et constante a été réalisée par pulvérisation ionique (machine de dépôt NORDIKO 3000) alors que les échantillons présentant un rapport d'épaisseur constant entre couches de tungstène et de cuivre ont été élaborés par pulvérisation Magnétron (machine de dépôt PUMA). Toutes les élaborations de composites ont été réalisées sous la responsabilité de Philippe Guérin, ingénieur de Recherche au laboratoire PhyMat.

II.1.3 Conditions de dépôt

Les dépôts réalisés sur la machine NORDIKO-3000 (voir Fig. II.2) concernent les films minces composés principalement de tungstène. Toutefois, un composite lamellaire W/Cu 6/18 a aussi été réalisé afin d'obtenir des couches présentant de fortes contraintes résiduelles.



(a) (b)

FIG. II.2 – Machine de dépôt par pulvérisation ionique NORDIKO 3000 : (a) vue générale et (b) schéma de principe.

Les dépôts ont été effectués à température ambiante par pulvérisation ionique à l'aide d'un canon à ions Ar^+ focalisé à 1,2 kV (multi-cusp radio frequency ion source) sur cibles rotatives de 150 mm de diamètre. Le canon est équipé d'un neutraliseur qui délivre un courant électronique égal à celui généré par les ions. Il minimise ainsi la divergence du faisceau ionique et évite la charge de la cible lorsque celle-ci est isolante. La pression de gaz à l'intérieur du canon à ions évolue entre 0,1 et 1 Pa et l'axe du tube fait un angle de 45° avec la normale à la surface de la cible. Un diaphragme en ellipsoïde situé à la sortie du canon permet de pulvériser une surface circulaire de 80 mm de diamètre de la cible et d'assurer ainsi une grande pureté dans les couches déposées sur les substrats situés à 30 cm, les plans de la cible et du porte-échantillon étant parallèles. Ces caractéristiques mènent à une répartition énergétique des atomes incidents centrée autour de 5 eV avec une part non négligeable (environ 10%) entre 5 et 100 eV. Le recouvrement homogène des substrats est assuré par une rotation du porte-échantillon. Au cours des dépôts, le canon à ion est alimenté à une puissance constante de 165 W et un flux d'argon constant de 10 $SCCM$ (Standard Cubic Centimeter per Minute), les substrats étant protégés du flux d'atomes pulvérisés par un volet de protection rétractable de 200 mm localisé sur le

porte-échantillon. Cependant, le contrôle s'effectuant sur la puissance, le courant ionique peut évoluer au cours du dépôt, principalement durant les dix premières minutes de fonctionnement. Les cibles subissent donc une pulvérisation de dix minutes autorisant à la fois une stabilisation du courant ionique au sein du canon ainsi qu'un nettoyage des cibles. En effet, la chambre de dépôt est dépourvue de sas de transfert. Ainsi, et bien que les cibles de cuivre et de tungstène soient pures à 99,99%, l'exposition à l'air qui s'opère lors de l'introduction des substrats, peut entraîner une pollution dont il faut s'affranchir.

De plus, les substrats ont été systématiquement introduits la veille du dépôt, laissant approximativement 16 heures aux deux pompes cryogéniques pour atteindre une pression avant dépôt de $2.10^{-6} Pa$. Si l'on se réfère aux caractéristiques des pompes utilisées, l'atmosphère résiduelle de la chambre avant dépôts contient alors principalement des résidus d'eau, d'hydrogène et très peu d'oxygène. La pression de travail au cours de la croissance du film est de $10^{-2} Pa$. Le libre parcours moyen des atomes est ainsi supérieur à la distance cible-substrat ce qui impose une non-thermalisation des atomes incidents. Les énergies ainsi que la qualité du vide mis en jeu lors des dépôts autorisent la réalisation de films minces présentant une forte contrainte de compression qui constitue un élément bénéfique incontestable lors des essais de traction.

Les deux vitesses de dépôts, préalablement étalonnées par réflectométrie X, sont de 0,5 Å.s^{-1} pour le tungstène et 1,6 Å.s^{-1} pour le cuivre. Chaque changement d'élément déposé est assuré par une rotation du porte-cible (15 s), sans arrêt de la pulvérisation. Au cours de ce mouvement, les substrats sont alors protégés par le volet. Les caractéristiques nominales des dépôts concernant la réalisation des composites à dispersoïdes quasi-isotropes (*i.e.* une matrice de tungstène contenant des amas de cuivre répartis par strates) ainsi que des composites lamellaires (*i.e.* une alternance de couches continues de cuivre et de tungstène de type multicouche) sont regroupées au sein du tableau II.3.

En outre, plusieurs dépôts séquencés de tungstène ont été réalisés afin de déterminer si des arrêts lors de la croissance d'un film de tungstène pur étaient suffisantes pour stopper la croissance des cristallites. Ces dépôts séquencés ont été réalisés en imposant des épaisseurs de tungstène différentes avec un temps de pause constant de 51 s (voir Tab. II.4). Les dépôts sont programmés informatiquement mais le logiciel n'autorise pas le contrôle du temps de fermeture ou d'ouverture du volet. Le temps nécessaire au volet pour s'ouvrir ou se fermer est d'environ 5 s et ne sera donc pas pris en compte dans le temps de pause indiqué.

Échantillons	Épaisseurs nominales			
	n	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)
W/Cu 12/0,5	15	12,5	12,0	0,5
W/Cu 3/0,5	60	3,5	3,0	0,5
W/Cu 1,5/0,5	100	2,0	1,5	0,5
W/Cu 3/1	60	4,0	3,0	1,0
W/Cu 6/18	10	24,0	6,0	18,0

Tab. II.3 – Caractéristiques nominales des composites à dispersoïdes quasi-isotropes et lamellaires réalisés sur NORDIKO-3000 : n, Λ, t_W et t_{Cu} sont respectivement le nombre de bicouches W/Cu, la période et les épaisseurs périodiques de W et de Cu des multicouches.

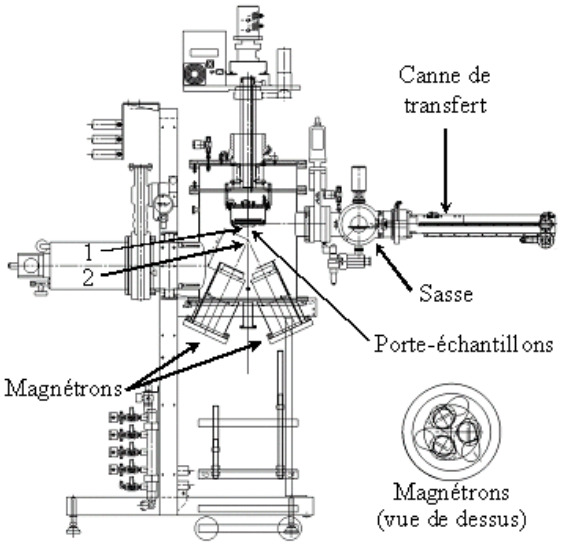
Échantillons	Épaisseurs nominales			
	n	Λ (nm)	t_W (nm)	Pause (s)
W/(W) 1/(51)	200	1,0	1,0	51
W/(W) 2/(51)	100	2,0	2,0	51
W/(W) 3/(51)	67	3,0	3,0	51
W/(W) 8/(51)	25	8,0	8,0	51
W/(W) 16/(51)	12	16,0	16,0	51

Tab. II.4 – Caractéristiques nominales des dépôts séquencés de tungstène réalisés sur NORDIKO-3000 : n, Λ et t_W sont respectivement le nombre de séquences, la période et l'épaisseur périodique de W. Le chiffre entre parenthèses indique le temps de pause.

Tous les échantillons élaborés par pulvérisation Magnétron présentent un rapport entre épaisseurs de cuivre et de tungstène égal à 3. La machine de dépôt PUMA est équipée d'un sas (voir Fig. II.3 (b)) minimisant le temps nécessaire à la pompe cryogénique pour atteindre la pression de $2{,}1.10^{-5} Pa$ avant dépôt. L'atmosphère résiduelle est de même nature que celle de la machine de dépôt NORDIKO-3000. Trois cibles sont orientées de manière concentrique vers les substrats lorsque le porte-échantillon est en position de dépôt (voir Fig. II.3 (b)) à une distance d'environ 18 cm. Ils sont tous les trois équipés de volets de protection ou caches qui visent à protéger ou exposer les substrats au flux d'atomes pulvérisés. Le temps de mouvement des volets sur le bâti Magnétron lors du changement de couche déposée est, lui aussi, assuré en 5 s. Les dépôts sont, comme précédemment, systématiquement précédés d'un décapage des cibles à une puissance de 220 W pendant 2 à 5 min. Au cours des dépôts, les plasmas localisés sur les cibles de tungstène et de cuivre ne sont jamais éteints, seule la puissance délivrée est modifiée selon que la couche déposée est du tungstène ou du cuivre. Ainsi, lors du dépôt d'une couche de tungstène, la puissance du Magnétron est de 130 W (volet ouvert) alors qu'elle est de 24 W (volet fermé) pour le cuivre. Inversement, si la couche déposée concerne le cuivre les puissances des Magnétrons pour le tungstène et le cuivre sont respectivement de 16 W et 54 W.



(a)



(b) **1 :** position de chargement des substrats **2 :** position de dépôt.

FIG. II.3 – Machine de dépôt par pulvérisation cathodique PUMA : (a) vue générale avec (b) le schéma associé.

L'utilisation d'une machine de dépôt Magnétron répond à la volonté de réaliser des films plus épais. En effet, le bâti Magnétron PUMA permet un ajustement de la contrainte résiduelle dans les couches par modification du flux d'argon sur les Magnétrons. L'augmentation de la pression de gaz dans l'enceinte entraîne une augmentation de la probabilité de collision ce qui conduit à une diminution du libre parcours moyen. L'augmentation de collisions impose une diminution de l'énergie des atomes incidents conjointement à l'effet balistique. Les atomes déposés sur le substrat présente de plus une mobilité réduite pouvant être déterminante lors de la coalescence des grains. Ainsi, un étalonnage des contraintes résiduelles macroscopique et intra-granulaire en fonction de la pression d'argon a été réalisé sur ces films minces de tungstène. Les résultats sont présentés sur le graphique de la figure II.4. Il n'a pas été réalisé d'étalonnage similaire pour le cuivre en raison de la faible valeur de la contrainte au sein des couches et du peu d'influence de la pression sur celles-ci.

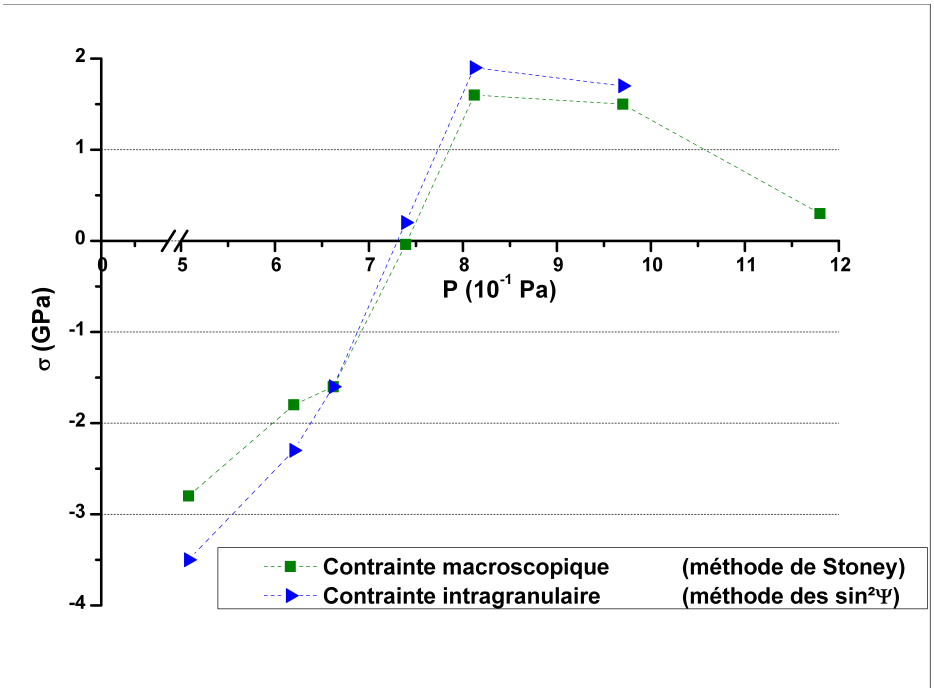


FIG. II.4 – Contrainte résiduelle macroscopique intra-granulaire et macroscopique dans les films minces de tungstène en fonction de la pression d'argon dans l'enceinte de dépôt PUMA.

L'augmentation de la pression d'argon entraîne donc une variation de la contrainte dans le film qui passe d'un état de compression à un état de tension. Cette évolution est très certainement à mettre en parallèle avec l'évolution de la taille des grains non représentée ici. En effet, la contribution des joints de grain est importante lorsque ceux ci sont nanométriques ; les joints de grain peuvent alors être assimilés à une seconde phase. D'autre part, l'élasticité du

matériau peut être profondément modifiée par la présence d'une forte concentration de défauts ponctuels générés lorsque l'énergie des atomes déposés est grande. Ces évolutions ont été étudiées dans le détail par ailleurs [8, 9]. Réaliser des films composites épais impose des contraintes résiduelles faibles dans les couches. La pression adoptée pour la majorité des dépôts a donc été celle donnant un état de contrainte proche de 0, soit $7{,}3.10^{-1} Pa$ ou encore 18 SCCM au total. Les caractéristiques nominales des dépôts réalisés sont détaillées dans le tableau II.5.

Le dernier composite élaboré sur PUMA a été réalisé sur une éprouvette de Kapton® prétendu grâce à un dispositif répondant aux impératifs dimensionnels de l'introduction des substrats (sas de PUMA) et autorisant la mise sous tension du substrat [12]. Une charge de 40 N a ainsi pu être appliquée au Kapton® par l'intermédiaire d'un dispositif conçu et réalisé par Yannick Diot. L'objectif affiché de ce dépôt était d'élaborer un composite que l'on pourrait étudier en compression uniaxiale par relâchement maîtrisé de la contrainte appliquée à l'ensemble film-substrat pendant le dépôt. De plus, la pression de travail utilisée fut celle autorisant la plus forte contrainte de compression accessible sur PUMA, à savoir $5.10^{-1} Pa$ soit 12 SCCM au total. Les vitesses de dépôt ont été étalonnées par réflectométrie X pour les deux pressions utilisées et ne montrent pas d'évolution. Leurs valeurs sont de 1,1 Å.s^{-1} pour le tungstène et de 1,1 Å.s^{-1} pour le cuivre.

Échantillons	Épaisseurs nominales					
	n	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	Flux Ar W (SCCM)	Flux Ar Cu (SCCM)
W/Cu 6/18	45	24,0	6,0	18,0	12	6
W/Cu 3/9	90	12,0	3,0	9,0	12	6
W/Cu 1,5/4,5	180	6,0	1,5	4,5	12	6
W/Cu 6/18	45	24,0	6,0	18,0	6	6

Tab. II.5 – Caractéristiques nominales des dépôts. n est le nombre de périodes, Λ l'épaisseur de la période et t_i l'épaisseur de la couche de l'élément i.

II.1.4 Préparation des substrats

Deux types de substrat, découpés par clivage de monocristaux (wafers) de Si (001) comportant un oxyde natif en surface, ont été utilisés afin de réaliser les caractérisations préalables aux essais de tractions. Le premier substrat est une barrette ($3 \times 15\ mm^2$) de 200 μm d'épaisseur dédiée à la détermination de la contrainte macroscopique dans le film mince par la mesure (avant-après) de la courbure du substrat par profilométrie mécanique. Le second est un rectangle ($10 \times 15\ mm^2$), de 650 μm d'épaisseur, destiné aux différentes mesures par diffraction des rayons X ainsi qu'à la mesure de l'épaisseur totale du film déposé.

Par ailleurs, pour les essais mécaniques, les substrats utilisés sont en Kapton®. Le schéma II.5 présente les dimensions des éprouvettes utilisées. La partie utile de l'éprouvette, zone centrale où les lignes de champ de contrainte appliquée sont perpendiculaires à l'axe de traction, affiche une largeur de 6 mm et une longueur de 16 mm. L'épaisseur du substrat utilisé est, quant à elle, de 127,5 ± 0,5 μm. Le dispositif permettant d'élaborer ces éprouvettes a été conçu puis réalisé par Yannick Diot, technicien micromécanique au laboratoire PhyMat. Il repose sur un gabarit métallique qui sert de guide lors de la découpe par fraiseuse.

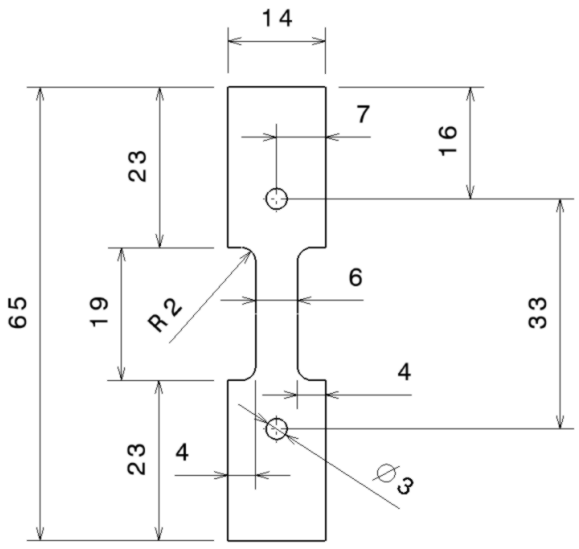


FIG. II.5 – Géométrie des éprouvettes de traction utilisées (unités exprimées en mm).

Le substrat adopté pour réaliser les éprouvettes de traction est un polyimide (Kapton® 500HN fabriqué par Dupont™). Ce choix répond d'une part à la volonté de minimiser la

contribution mécanique du substrat lors des essais de traction. La valeur réduite du module d'Young de ce type de substrat ($\approx$ 2,5 GPa sur la fiche technique délivrée par le fournisseur) conduit à une contribution mécanique du substrat amoindrie par rapport à celle d'un substrat métallique de même épaisseur. D'autre part, le Kapton® autorise un allongement élastique homogène pouvant atteindre des déformations importantes ($> 3\%$) c'est-à-dire bien supérieure à celui des films étudiés. Il n'y aura donc pas de contribution "plastique" du substrat.

Les substrats ont été nettoyés à l'aide d'un coton-tige imbibé d'acétone puis introduits dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 5 minutes. Ils ont ensuite été séchés sous flux d'argon avant d'être introduits dans la chambre de dépôt. Les dimensions des porte-échantillons autorisent l'introduction simultanée de plusieurs substrats.

II.2 Caractérisations initiales

Cette section est consacrée au détail des mesures expérimentales réalisées sur les composites afin de caractériser leur nanostructure. Les résultats attenants aux dispositifs et techniques exposés ici sont synthétisés au sein du tableau II.7 en fin de section.

II.2.1 Nanostructuration des films composites

La nanostructuration des films minces (*i.e.* la période des multicouches) a été analysée par réflectométrie X sur un diffractomètre quatre-cercle SEIFERT XRD 3000 en configuration linéaire, équipé d'un détecteur ponctuel à scintillation, et utilisant le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda_{Cu-K_\alpha} = 1{,}5406\ nm$). La diffraction s'opère sur le réseau d'interfaces W/Cu, et relie la position des pics d'intensité à la périodicité du film selon la direction de croissance via la loi de Bragg corrigée de la réfraction. Si on néglige l'absorption, la loi de Bragg aux petits angles s'écrit :

$$N\lambda = 2\Lambda \sin\theta \left[1 - \frac{\langle\delta\rangle}{\sin^2\theta}\right] \tag{II.4}$$

où
N est l'ordre de la réflexion,
λ est la longueur d'onde utilisée,
Λ est la période de la multicouche,
θ est la moitié de l'angle entre les faisceaux incident et diffracté,
$\langle\delta\rangle$ est la correction de l'indice de réfraction dans le film.

Ainsi, l'analyse des diagrammes de réflectométrie réalisée sur les composites lamellaires ou à dispersoïdes quasi-isotropes a permis, non seulement de révéler l'existence d'une stratification en leur sein, mais aussi de mesurer la périodicité présente selon la direction de croissance. De plus, la forme des pics de Bragg et l'ordre de réflexion accessible témoignent de la qualité des interfaces. Outre les pics de Bragg, l'irradiation d'un film mince par un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique génère un phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies par les différents dioptres (air-couche et couche-substrat). L'analyse des franges de Kiessig résultantes permet alors une mesure précise de l'épaisseur d'un film mince dès lors que celle-ci n'excède pas la centaine de nanomètre. Ainsi, l'élaboration chronométrée de films minces de tungstène et de cuivre pur associée à la mesure de leurs épaisseurs respectives ($\approx 40\ nm$) a permis un étalonnage précis des vitesses de dépôts respectives des deux éléments sur les deux machines. L'analyse des pics de Bragg aux petits angles permet donc d'évaluer l'organisation du film selon la normale à la surface. Mais la réflectométrie X ne renseigne que sur l'épaisseur t des bicouches W/Cu et non sur les épaisseurs périodiques t_W de tungstène et t_{Cu} de cuivre, bien que ces épaisseurs soient liées par la relation suivante :

$$\Lambda = t_W + t_{Cu} \tag{II.5}$$

Toutefois, le rapport entre les épaisseurs périodiques de cuivre et de tungstène est proportionnel à celui des proportions atomiques. Ainsi, si l'on suppose la densité des éléments égaux à celle des matériaux massifs alors les épaisseurs périodiques de cuivre et de tungstène respectent la relation [13] :

$$\frac{t_{Cu}}{t_W} = \frac{\%_{at.Cu}}{\%_{at.W}} \times \frac{M_{Cu}}{M_W} \times \frac{\rho_W}{\rho_{Cu}} \tag{II.6}$$

où
t_i, ρ_i, M_i et $\%_{at.i}$ sont respectivement les épaisseurs des périodes, les densités massiques volumiques, les masses atomiques et proportions atomiques de l'élément i considéré,
e_f et Λ sont respectivement l'épaisseur totale du film et la période déterminée par réflectométrie.

L'analyse par spectrométrie des rayons X par dispersion d'énergie (EDX en anglais) des échantillons au sein d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5600LV a permis de déterminer la composition atomique des films minces avec une précision de l'ordre de 1%. Il est cependant important de souligner que le tungstène étant un élément lourd, il est possible qu'une partie des rayons X émis par le cuivre soit absorbée par ce dernier. La concentration atomique du cuivre pourrait donc être sous-estimée.

Ainsi, il est possible d'évaluer les épaisseurs moyennes des couches de cuivre et de tungstène déposées en associant les relations II.5 et II.6 à la période Λ déterminée par réflectométrie et les proportions atomiques $\%_{at.W}$ et $\%_{at.Cu}$ des éléments, mesurées par analyse EDX. Toutefois, ces épaisseurs ne rendent compte ni de l'éventuelle variation de l'épaisseur des couches au cours du dépôt ni de l'existence de discontinuités.

II.2.2 Analyse des phases

Une analyse systématique des phases en présence a été réalisée sur un diffractomètre X INEL XRG 3000 équipé d'un détecteur linéaire (CPS 120) et utilisant les longueurs d'onde K_α du Cr ($\lambda_{Cr-K_\alpha} = 0,22897\ nm$) dans une géométrie asymétrique Ω-2θ. Ces mesures ont principalement permis de définir si les couches de tungstène étaient exclusivement constituées de la phase α-W ou si elles contenaient aussi la phase β-W. Cette information est liée à la présence ou l'absence des pics de Bragg β-W{200} et β-W{211}, satellites du pic de diffraction le plus intense β-W{210}. En effet, outre la complication sur la modélisation mécanique qu'induit la présence de cette phase, un autre inconvénient majeur est la proximité des distances interréticulaires des plans diffractants β-W{210} et α-W{110} qui ne permet pas une déconvolution des deux pics de diffraction. Les autres pics de Bragg du β-W, situés à plus grands angles, se révèlent d'une intensité trop faible pour être observables.

De plus, ces diffractogrammes ont été réalisés selon diverses incidences offrant la possibilité d'évaluer si les différents plans diffractants présentaient ou non une orientation préférentielle. La présence d'orientations préférentielles au sein des différentes phases conduit une réponse accrue du signal diffractant selon certaines directions, notamment les directions de pôle. Ces directions seront donc à privilégier lors des mesures de diffraction des rayons X en raison des faibles volumes diffractants impliqués lors de l'étude de films minces. Ainsi, la connaissance des orientations revêt un enjeu important et des mesures complémentaires sont nécessaires.

II.2.3 Analyse de la texture

Les analyses plus précises de la texture des films minces ont été menées sur un diffractomètre quatre-cercles SEIFERT XRD 3000, équipé d'un tube à rayons X ponctuel, muni d'un filtre nickel (suppression de la raie K_β du Cu) et d'un collimateur de 1 mm de diamètre. Les angles ψ et ϕ dont il est question dans cette section sont définis sur la figure II.6 : ψ constitue l'angle entre la normale à la surface et la normale aux plans diffractants et ϕ, l'angle de rotation (azimuth) autour de la normale à la surface. Des balayages en ψ ont été systématiquement réalisés sur

les raies α-W{110} et {111} du cuivre lorsque celles-ci étaient observables. La distribution de l'intensité ainsi enregistrée au cours de ces mesures renseigne sur la répartition de la population des plans diffractants en position de Bragg selon un plan de coupe perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

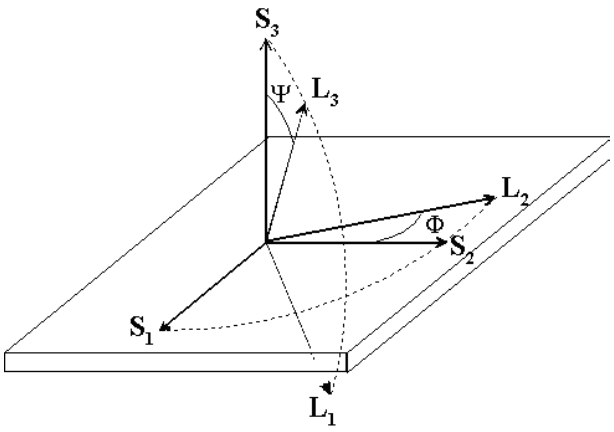


FIG. II.6 – Définition des angles ψ et ϕ.

Des figures de pôle ont aussi été réalisées pour obtenir des informations complètes sur la texture de certains échantillons. Elles ont été réalisées uniquement sur les plans diffractants du tungstène : $\alpha\{110\}$, $\alpha\{200\}$ et $\alpha\{211\}$ (rien pour le cuivre). Les paramètres angulaires utilisés sont répertoriés dans le tableau II.6. Le temps de comptage utilisé est de 6 s par point. Des figures de pôle de caractéristiques angulaires similaires ont été systématiquement réalisées sur chacun des pics, en se plaçant au pied du pic de diffraction en θ-2θ (à 4 ° de la position du pic de Bragg) avec un temps de comptage de 3 s.

	ψ	ϕ
Angle de départ (°)	1,25	0
Angle de fin (°)	78,75	360
Pas angulaire (°)	2,5	5

TAB. II.6 – Paramètres angulaires des figures de pôle.

Toutes les caractérisations initiales impliquant les rayons X, notamment les figures de pôle, ont été réalisées sur les films minces déposés sur substrat de silicium. Le détecteur a donc intercepté de nombreux pieds de pics du silicium, répartis de manière discrète sur les figures de

pôle. Ces pics ont été effacés et remplacés par des données interpolées. De plus, les figures de pôle réalisées aux pieds des pics de Bragg donnent le fond continu (diffusion par l'atmosphère ...) dans les diverses directions ψ et ϕ aux angles θ-2θ considérés. Ceux-ci ont été systématiquement soustraits avant l'analyse des données. En outre, une correction de l'absorption a été appliquée en considérant la formule II.7 ainsi qu'une correction expérimentale de la défocalisation. Cette dernière est issue de trois figures de pôle réalisées sur une poudre de silicium à petits grains et non texturés, et ce, pour des pics de diffraction angulairement proches de ceux mesurés pour le tungstène.

$$f_A = 1 - exp\frac{-2\mu\rho t}{\sin\theta\cos\psi} \tag{II.7}$$

où
f_A est le facteur de correction de d'absorption,
μ, ρ et t sont respectivement le coefficient d'absorption linéaire, l'épaisseur du film et la masse volumique du matériau.

La proportion volumique des différentes composantes de texture, à savoir la fonction de distribution des orientations des cristallites (FDO), a été déterminée à l'aide du logiciel commercial "Labotex" (http://www.labosoft.com.pl/) qui se base sur une méthode discrète itérative et non sur une décomposition en série de Fourier. Cette méthode discrète itérative (ADC method : Arbitrarily Defined Cells method) est plus adaptée pour des échantillons présentant des orientations préférentielles marquées (*i.e.* texture prononcée) [14].

II.2.4 Contraintes résiduelles dans le film : méthode de Stoney

Les contraintes résiduelles macroscopiques des films minces ont été déterminées par la méthode de la flèche sur une poutre de Si de 200 μm d'épaisseur. Les courbures avant et après dépôts sont évaluées à l'aide d'un profilomètre Dektak® IIa. L'appareil enregistre le déplacement vertical d'un stylet à pointe diamant avec une grande précision (∓ 10 nm) tandis que l'échantillon se déplace sous la pointe, et ce, en appliquant une force inférieure à 10 mN.

Un calcul géométrique simple permet de relier de la mesure de la flèche f à la détermination du rayon de courbure R :

$$R = \frac{1}{2f}\left[\frac{L^2}{4} + f^2\right] \approx \frac{L^2}{8f}$$

La formule de Stoney [15] permet alors de déduire la contrainte macroscopique du film mince des courbures obtenues avant et après dépôt (voir Eq. II.8). Toutefois, il est important de garder à l'esprit que l'utilisation de cette relation revêt un certain nombre d'hypothèses, tel que l'absence de contraintes de cisaillement, un état de contrainte équi-biaxial, une épaisseur et une rigidité du film faibles en comparaison du substrat, une très bonne adhésion du film sur le substrat ou encore un état géométrique et mécanique final du substrat identique à l'état initial (pas de plasticité introduite).

$$\sigma_r^f = \frac{E_S}{1-\nu_S} \times \frac{e_S^2}{6e_F} \times \left[\frac{1}{R_{av}} - \frac{1}{R_{ap}}\right] \tag{II.8}$$

$$\text{avec} \qquad \frac{E_S}{1-\nu_S} = 180{,}5 \text{ GPa pour un wafer de silicium orienté (001)}$$

où
σ_r^f est la contrainte macroscopique résiduelle dans le film mince,
E_S et ν_S sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat,
e_S et e_f sont les épaisseurs du substrat et du film,
R_{av} et R_{ap} sont les rayons de courbure avant et après dépôt.

Outre la détermination simple de la contrainte macroscopique moyenne présente dans le film, un autre attrait de cette méthode est, comme le suggère la relation précédente, qu'elle s'affranchit des coefficients d'élasticité du film (seuls ceux du substrat interviennent). L'enjeu de cette étude concernant l'élasticité des films minces, il est extrêmement intéressant d'éviter toute hypothèse à leurs propos pour caractériser l'état mécanique initial du dépôt. Néanmoins, cette valeur moyenne ne rend pas compte de l'état de contrainte intra phase dans le cas de multicouches ; de plus elle englobe la contribution des joints de grains et des interfaces.

Les mesures d'épaisseurs ont aussi été réalisées par profilométrie mécanique. L'application systématique d'un masque sur une portion du substrat de Si de 650 μm d'épaisseur avant dépôt entraîne la formation d'une marche. La dénivellation induite entre la surface du film et la surface du substrat a ensuite été mesurée par le microprofilomètre Dektak® IIa. Notons que l'épaisseur de ce masque doit être aussi faible que possible afin d'éviter les effets d'ombrage et ainsi obtenir une marche abrupte.

II.2.5 Contraintes résiduelles intra-granulaires macroscopiques

Les contraintes résiduelles intra-granulaires présentes au sein des différentes phases cristallines ont été obtenues par diffraction des rayons X, en utilisant la méthode des $\sin^2\psi$ (Eq. II.13). Cette technique, basée sur le déplacement de la position des pics de Bragg en fonction de $\sin^2\psi$ suppose un certain nombre d'hypothèses dont un état de contraintes homogène et macroscopiquement isotrope ainsi qu'une absence de cisaillement, un bon échantillonnage du polycristal (grains petits en comparaison du volume diffractant). Tous ces éléments sont compatibles avec la géométrie des dépôts. En revanche, elle présume d'une absence d'orientations préférentielles marquées, ce qui n'est généralement pas le cas des échantillons réalisés par PVD. Le tungstène étant élastiquement localement isotrope, la présence de plans cristallins statistiquement favorisés n'est pas rédhibitoire. Le cuivre, quant à lui, présente une anisotropie élastique marquée et la valeur de contrainte obtenue devra donc être considérée uniquement à titre indicatif.

La loi de Bragg relie l'angle de diffraction θ_{hkl} aux distances inter-réticulaires d_{hkl} par la longueur d'onde du rayonnement X λ à travers la relation :

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} \tag{II.9}$$

La déformation élastique $\epsilon_{\phi\psi}$ du volume diffractant peut être déterminée à partir de la position angulaire $\theta_{\phi\psi}$ du pic de diffraction correspondant à un plan réticulaire {hkl} mesurée dans une direction $\phi\psi$ définie par l'angle de déclinaison ψ et l'angle d'azimut ϕ (voir Fig. II.6). Ici, c'est la définition rationnelle de la déformation (Eq. II.10) qui est utilisée, d_{hkl} et d^0_{hkl} étant respectivement les distances inter-réticulaires {hkl} mesurée et du matériau libre de contrainte dans la direction $\phi\psi$:

$$\epsilon_{\phi\psi} = ln\left(\frac{d^{\phi\psi}_{hkl}}{d^0_{hkl}}\right) \tag{II.10}$$

L'introduction de la loi de Bragg (Eq. II.9) permet alors d'écrire l'expression II.10 en fonction des angles de diffraction θ_{hkl} et θ^0_{hkl} ou des paramètres de mailles a_{hkl} et a^0_{hkl}, dans le cas de matériaux cubiques (voir Eq. II.1) :

$$\epsilon_{\phi\psi} = ln\frac{\sin\theta^0_{hkl}}{\sin\theta^{\phi\psi}_{hkl}} = ln\left(\frac{a^{\phi\psi}_{hkl}}{a^0_{hkl}}\right) \tag{II.11}$$

où
$\theta^{\phi\psi}_{hkl}$, $a^{\phi\psi}_{hkl}$ et θ^0_{hkl}, a^0_{hkl} sont les angles de diffraction et paramètre de maille mesurés dans la direction $\phi\psi$ et libre de contrainte, respectivement.

Une relation peut être établie entre la contrainte résiduelle macroscopique intra-granulaire σ_r et la déformation $\epsilon_{\phi\psi}$ mesurée en utilisant une modélisation mécanique du comportement élastique du matériau :

$$\epsilon_{\phi\psi} = F_{ij}(\phi, \psi, hkl)\sigma_{ij}^r \tag{II.12}$$

où
les coefficients du tenseur F sont appelés coefficients d'élasticité radiocristallographiques généralisés.

Dans de nombreux cas, le matériau peut être considéré comme macroscopiquement isotrope. En outre, dans le cas particulier des films minces, on peut supposer un état de contrainte plane et isotrope, on retrouve alors la relation classique des $\sin^2\psi$ qui peut s'écrire :

$$\epsilon_{\phi\psi} = \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_r \sin^2\psi + S_1^{hkl}2\sigma_r \tag{II.13}$$

où
$\frac{1}{2}S_2^{hkl}$ et S_1^{hkl} sont les coefficients d'élasticité radiocristallographiques (CER).

La valeur des coefficients d'élasticité radiocristallographiques (CER) est fonction du modèle d'interaction granulaire choisi. Dans le cas simple du tungstène qui est localement isotrope, quelque soit le modèle et nous avons :

$$\frac{1}{2}S_2^{hkl} = \frac{1+\nu}{E} \qquad \text{et} \qquad S_1^{hkl} = \frac{-\nu}{E} \tag{II.14}$$

En première approximation, les coefficients élastiques des matériaux massifs ont été utilisés. Les mesures de diffraction des rayons X aux grands angles ont été réalisées sur le goniomètre quatre-cercles dans la configuration décrite précédemment. Les pics de diffraction considérés pour cette analyse ont été mesurés autour de différentes directions de pôle.

La confrontation des contraintes résiduelles globales du film ainsi que dans chacune des phases cristallines du composite autorise une évaluation de la contribution des interfaces et des joints grains à l'état de contrainte puisque les rayons X donnent une information sur les contraintes intra-granulaires alors que la courbure offre une information sur la réponse globale du film incluant cristallites et parties désordonnées.

Échantillons	Épaisseurs effectives				σ_r			Texture(s)	
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	σ_r^W (GPa)	σ_r^{Cu} (GPa)	σ_r^f (GPa)	W	Cu
W/Cu 12/0,5	11,0	10,8	0,2	174	-5.3	-	-2,8	{110} {111}	-
W/Cu 3/0,5	3,0	2,8	0,2	198	-5,8	-	-3,2	{110} {111}	-
W/Cu 1,5/0,5	1,7	1,5	0,2	185	-6,8	-	-3,2	{110} {111}	-
W/Cu 3/1	3,3	2,7	0,6	205	-4,0	-	-1,5	{110}	-
W/W 1/1	-	-	x	213	-	x	-1,6	-	x
W/W 2/2	2,0	2,0	x	203	-5,5	x	-2,6	{110} {111}	x
W/W 3/3	3,1	3,1	x	217	-4,7	x	-2,7	{110} {111}	x
W/W 8/8	7,9	7,9	x	197	-4,6	x	-2,9	{110} {111}	x
W/W 16/16	14,6	14,6	x	195	-4,8	x	-2,7	{110} {111}	x
W/Cu 6/18	21,1	5,9	15,2	213	-6,6	-0,4	-1,0	{110}	{111}
W/Cu 6/18	24,2	6,2	18,0	1090 (cal)	-	-	-	{110}	{111}
W/Cu 6/18	22,8	6,5	16,3	1024	-1,0	0,2	0,2	{110}	{111}
W/Cu 3/9	11,1	3,2	8,0	1003	-0,9	0,3	0,3	{110}	{111}
W/Cu 1,5/4,5	5,5	1,6	3,9	993	-2,2	0,6	0,5	{110}	{111}

Tab. II.7 – Caractéristiques mesurées des dépôts : (-) et (x) indiquent les données respectivement non disponible et inexistante. Dans le cas de texture bimodale, la contrainte au sein des couches de tungstène est obtenue par régression linéaire sur l'ensemble des directions de mesure.

II.3 Étude par microscopie électronique en transmission

L'utilisation de la microscopie électronique en transmission (MET) autorise l'accès à des informations structurales à l'échelle micrométrique, nanométrique ou sub-nanométrique. Son apport au sein de cette étude est donc indéniable dès lors que la nanostructuration des matériaux est un élément déterminant, tant pour l'analyse des données mécaniques que pour leur modélisation. La géométrie adoptée pour l'élaboration des films déposés laisse envisager une nanostructure similaire dans toutes les directions incluses dans le plan de croissance. Par conséquent, tous les échantillons observés par MET ont été préparés en coupe transverse, donnant ainsi accès à la structure des composites selon un plan perpendiculaire au plan de croissance et représentatif de tous les plans comprenant la direction de croissance (direction normale à l'interface film-substrat).

II.3.1 Préparation des lames minces

Les observations par microscopie électronique en transmission par coupe transverse ont été réalisées sur des échantillons déposés sur substrats de Si et Kapton® d'épaisseurs respectives 650 μm et 127,5 μm (voir Tab. II.8).

Échantillons	W/Cu 12/0,5	W/W 1/1	W/W 2/2	W/W 16/16	W/Cu 6/18	W/Cu 6/18	W/Cu 6/18
Substrats	Si	Si	Kapton®	Si	Kapton®	Si	Kapton®

Tab. II.8 – Échantillons réalisés pour les observations de microscopie électronique en transmission.

- Sur substrat de silicium

La préparation des lames minces de microscopie a été effectuée selon une procédure classique pour un substrat de silicium. Deux parallélépipèdes de dimensions $2,7 \times 1,5 \times 0,65$ mm^3 sont découpés dans l'échantillon par l'intermédiaire d'une scie à fil, l'abrasion étant assurée par de la pâte diamant (taille de grains 3 μm) et la lubrification par de l'eau distillée. La perpendicularité des plans de découpe est un paramètre primordial de la préparation puisqu'elle détermine le plan d'observation ultérieurement accessible par microscopie électronique en transmission. La découpe terminée, les surfaces revêtues sont nettoyées par acétone et ventilées par flux d'azote pour éviter toutes poussières. Les deux parallélépipèdes sont ensuite collés par ces faces (voir Fig. II.7). La préparation des lames minces est toujours réalisée dans un souci de symétrie afin

d'assurer lors de l'étape ultime, un amincissement ionique homogène et équilibré de l'échantillon. En outre, l'adoption d'un schéma de collage du type substrat/film-film/substrat permet de doubler la quantité de matière observable au microscope.

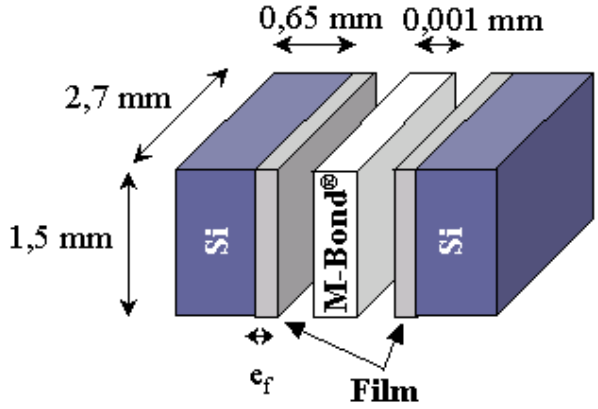


FIG. II.7 – Schéma descriptif des échantillons de MET avec substrat de silicium

L'adhésion des faces collées est assurée par l'application parcimonieuse et homogène de M-Bond® (résine durcissante avec la température). L'ensemble est alors placé sous une presse en Téflon®, non-adhérente à la M-Bond®, pendant 24 heures à température ambiante.

Un premier polissage par abrasion sur disques de SiC de granularité décroissante ('P 320' puis '1200/4000') est ensuite réalisé jusqu'à une épaisseur transverse (dans le plan perpendiculaire à celui du film) de 150 μm et l'obtention d'un poli miroir.

Une cuveteuse DG Gatan model 656 munie d'une roue abrasive et d'une table tournante permet ensuite d'atteindre une épaisseur de 20 μm au centre de la cuvette. L'abrasion est alors assurée par de la pâte diamant (1 μm puis 0,25 μm) et la lubrification par de l'éthanol. L'observation d'une source lumineuse à travers le silicium permet de ne pas descendre en dessous de 10 μm d'épaisseur au centre de la cuvette. En effet, la couleur du silicium observée en transmission évolue du rouge vers le jaune lorsque l'épaisseur diminue de 20 μm à 10 μm ce qui constitue un bon indicateur de l'épaisseur atteinte. Percer mécaniquement le fond de la cuvette entraînerait une rupture abrupte à même d'endommager le film.

L'échantillon post-cuveteuse est alors collé sur une grille de microscopie en cuivre à l'aide de la M-bond®. La préparation est finalisée en procédant à l'amincissement de la partie centrale par faisceau d'ion Ar^+. L'amincissement ionique est réalisé dans un appareil PIPS (Precision Ion Polishing System) Gatan model 691. Les deux canons à ions Ar^+ sont réglés pour présenter un courant ionique équivalent à une énergie de 3 keV. L'incidence du flux ionique est de 8° au-dessus de l'échantillon pour l'un et de 8° en dessous pour l'autre et la vitesse de rotation de

l'échantillon est fixée à 3 $trs.min^{-1}$. Ce système permet un amincissement en biseau des bords de la cuvette jusqu'à perçage de celle-ci et donc l'obtention de zones d'épaisseur transverse suffisamment mince (<150 nm) pour être transparentes aux électrons.

La préparation d'échantillon de microscopie sur substrat de Si concerne les dépôts W/Cu 6/18, W/Cu 12/0,5, W/W 16/16 et W/W 1/1.

- Sur substrat de Kapton®

Le Kapton® étant un polyimide et le film de nature métallique, leurs comportements respectifs lors de l'amincissement ionique sont radicalement différents : la densité du Kapton® est de 1,42 contre 19,262 pour le tungstène et 8,935 pour le cuivre. De plus, le Kapton® présente une forte résistivité électrique (1,0.10^{19} $\Omega.m$ contre 1,1.10^{-7} $\Omega.m$ pour le tungstène et 1,7.10^{-8} $\Omega.m$ pour le cuivre) et risque par conséquent de se charger sous le faisceau d'électrons. La méthode de préparation adoptée dans un premier temps consistait à s'affranchir de la présence du substrat. Le Kapton® étant soluble à une solution de KOH dissout dans d'alcool et de l'eau, une tentative de dissolution a été réalisée. Cette solution dissout effectivement le Kapton® mais aussi les deux colles testées (M-bond®, Araldite®). Il a ensuite été envisagé d'arracher le film du substrat, mais l'endommagement du film (écaillage) occasionné par une telle technique la rend inadaptée. La préparation des échantillons sur substrat de Kapton® a finalement été réalisée suivant la même procédure que celle utilisé pour les échantillons sur substrat de silicium. Seule la géométrie initiale est différente ainsi que l'illustre la figure II.8. L'ajout de deux morceaux de silicium collés de part et d'autre de deux morceaux substrat-film en vis-à-vis permet d'assurer une meilleure tenue mécanique (plus grande surface de contact) de l'ensemble lors du polissage.

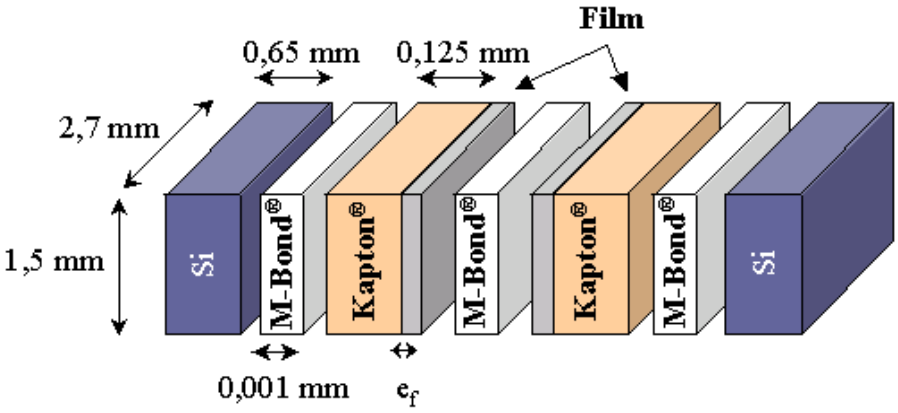


FIG. II.8 – Schéma descriptif des échantillons de microscopie électronique en transmission avec substrat de Kapton®.

Les lames minces préparées sur substrat de Kapton® concernent les échantillons W/W 2/2 ainsi que les trois multicouches W/Cu 6/18. Ces dernières ont fait l'objet de deux préparations distinctes. La première lame mince a été réalisée à partir d'un morceau d'éprouvette situé à l'extérieur de la partie utile, c'est-à-dire n'ayant pas subi de contrainte appliquée. Le second échantillon de microscopie, au contraire, est issu de la partie utile de l'éprouvette, celle ayant subi la traction jusque dans le domaine plastique du film.

II.3.2 Techniques de microscopie électronique en transmission

Les échantillons ont été observés et analysés dans un microscope JEOL 2200 FS-HR à canon à émission de champ (FEG, Field Emission Gun), délivrant une tension d'accélération de 200 kV et équipé d'un filtre oméga en énergie intégré dans la colonne ainsi que d'un détecteur STEM-HAADF (Scanning Transmission Electron Microscopy - High Angle Annular Dark-Field, unité de balayage munie d'un détecteur annulaire en fond noir à grand angle). Ce microscope dont la résolution point-point est de 0,23 nm et la résolution plan-plan de 0,1 nm, permet d'étudier des échantillons en haute résolution et également de faire de la nanodiffraction avec une taille de sonde de 0.5 nm. Le filtre en énergie permet, par la technique EELS (Electron Energy-Loss Spectroscopy), d'identifier sans ambiguïté les éléments contenus dans les échantillons à partir de leurs seuils de pertes d'énergie.

D'une manière générale, les mesures de microscopie en coupe transverse visent à corroborer ainsi qu'à préciser les informations structurales obtenues par diffraction X. Différents types d'observations ont été réalisés selon le caractère des informations désirées.

Ainsi, les images HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) autorisent une analyse de la structure de films minces de même que des orientations locales, à l'échelle nanométrique. Les images STEM-HAADF affichent, quant à elles, une variation de l'intensité sensiblement proportionnelle à Z^2 (Z étant le numéro atomique de l'élément considéré). Cette imagerie de Z-contraste permet ainsi de mettre en évidence des zones de numéros atomiques différents. Ces deux modes d'imageries permettent donc principalement l'observation locale de la nanostructuration des matériaux engendrée par la réalisation de dépôts stratifiés.

La complémentarité des informations de microscopie avec celles de diffraction X réside dans l'analyse locale des microstructures à l'origine des observations macroscopiques obtenues par analyse des rayons X. Il est alors notamment possible de localiser les grains d'orientations

cristallines différentes et notamment déterminer de à quel stade de la croissance des couches ils interviennent. Outre l'observation directe des plans atomiques, des clichés de diffraction et de nanodiffraction électroniques ont aussi été réalisés. La sélection d'une zone particulière de l'échantillon par application d'un diaphragme circulaire de sélection d'aire permet de réaliser des clichés SAED (Selected area electron diffraction) à même d'offrir des informations locales. De plus, la sélection d'une tache particulière de diffraction autorise alors la réalisation d'images en champ sombre sur lesquelles les zones diffractantes sont mises en contraste avec les zones cristallines qui sont hors conditions de Bragg. Ce mode d'imagerie est particulièrement intéressant dans le cadre de la localisation d'orientations cristallines préférentielles observées par diffraction des rayons X.

Enfin, les mesures EELS qui concernent l'analyse des électrons diffusés inélastiquement, permettent d'analyser localement la nature des éléments par observation des intensités relevées aux seuils de perte d'énergie, après soustraction du fond continu. Il est notamment possible de caractériser la présence ou l'absence d'oxygène au sein des couches de tungstène ou au niveau des interfaces.

Outre les mesures attenantes à la compréhension nanostructurale des échantillons, les différent modes d'imageries présentés précédemment permettent d'identifier les changements structuraux induits lors de tractions outrepassant le domaine élastique. La localisation des phénomènes, tels que la génération de dislocations, de fautes d'empilements ou encore de fissurations, liés au passage au-delà de la limite élastique revêt alors un intérêt tout particulier.

Ces observations ont été conduites en collaboration avec Dominique Eyidi, ingénieur de recherche au laboratoire PhyMat.

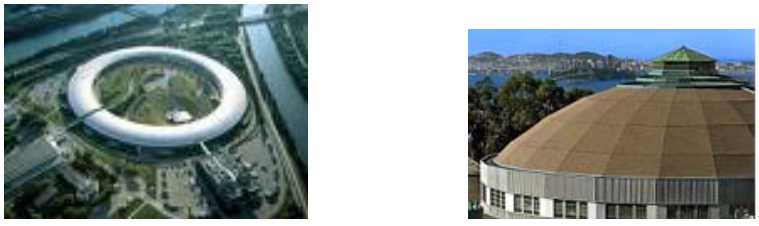
II.4 Essai de traction *in situ* dans un diffractomètre

Les techniques expérimentales adaptées à l'étude de l'élasticité des matériaux sont multiples [13]. Ainsi, il est possible de différencier les expérimentations de type statique, basées sur des tests mécaniques (traction uniaxiale, gonflement, nanoindentation, flexion, cyclage thermique...), des expériences dynamiques, liées à la propagation des ondes acoustiques (microscopie acoustique, spectroscopie Brillouin et Raman...). Ces nombreuses méthodes empruntent des chemins différents quant à la détermination des coefficients d'élasticité (généralement une

combinaison de ceux-ci) dès lors que les mesures ne donnent pas accès aux mêmes variables expérimentales (distances inter-réticulaires, fréquence de résonance, courbure du substrat...). De fait, ces différentes techniques ne présentent pas la même sensibilité à la microstructure (contraintes résiduelles) et la géométrie (multicouche) du matériau étudié, de par les caractéristiques des mesures impliquées. Les résultats expérimentaux doivent, en conséquence, être interprétés avec précaution d'autant que certains désaccords entre méthodes ont été signalés et largement débattus dans la littérature [16]. La technique expérimentale retenue dans le cadre de l'étude présentée ici est l'essai de traction uniaxiale couplée à la diffraction des rayons X. Ce choix s'inscrit dans un des axes de recherche de l'équipe Propriétés Mécaniques des Films Minces, surfaces et interfaces (MécaFi) du laboratoire PhyMat, démarrée il y a une dizaine d'années et est fort de l'expérience acquise à la fois sur le système W/Cu [13, 17], les essais de traction *in situ* dans un diffractomètre X [13, 18, 19] et l'analyse de matériaux élastiquement anisotropes [19].

II.4.1 Instrumentation en laboratoire et sur rayonnements synchrotrons

Les expériences présentées ont principalement été réalisées en laboratoire et sur le synchrotron européen de troisième génération ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Toutefois, certaines de ces expériences (2D) ont aussi été menées sur le synchrotron américain ALS (Advanced Light Source) situé à Berkeley. Ces expériences s'inscrivent dans le cadre du Programme National en Nanosciences et Nanotechnologies (PNANO) de l'Agence Nationnale de la Recherche (ANR), intitulé C'monano et démarré fin 2005.



(a) (b)

FIG. II.9 – Synchrotrons (a) ESRF à Grenoble entre le Drac et l'Isère, et (b) ALS sur les hauteurs de Berkeley donnant sur la baie de San Francisco

II.4.1.1 Détermination du module d'Young du substrat

Au regard de l'épaisseur du Kapton® comparativement à celle du film mince déposé (1 μm au maximum), et en dépit d'un module d'Young très faible par rapport à ceux du cuivre et du tungstène, la contribution mécanique du substrat reste importante. Aussi, la connaissance mécanique du substrat revêt une importance capitale. Le module d'Young annoncé par le fabricant est obtenu à partir de la méthode industrielle référencée ASTM D-882-02. Cette dernière est basée sur une mesure par section de droite. Le module est défini comme la pente de la droite qui relie les points d'abcisse 1000 et 3000 psi (pounds per square inch) de la courbe déformation-contrainte. Les mesures de la déformation pour les contraintes appliquées de 6,9 et 20,7 MPa donnent ainsi un module de 2,6 GPa. Des mesures par traction réalisées par Jean-Marc Lefebvre du laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (UMR 8008, Université des Sciences et Technologies de Lille) ont montré des valeurs similaires (2,1 GPa). Toutefois, les essais de traction réalisés lors d'expérimentations antérieures ont révélé des incohérences lors de l'analyse des données. Des mesures de module d'Young du Kapton® ont donc été entreprises afin de lever le voile sur cette caractéristique mécanique. Les mesures ont été réalisées par essais de traction sur éprouvettes de Kapton® nues (voir Fig. II.5) associée à une mesure optique de la déformation en surface. Cette dernière consiste en une acquisition régulière d'images de la surface de l'éprouvette à l'aide d'une caméra CCD au cours de la traction. La fréquence d'acquisition (réglable) associée à la mesure de la force appliquée au cours du temps permet de relier chaque image à la force appliquée à l'éprouvette lors de son acquisition. La déformation est alors obtenue par corrélation d'images à l'aide du logiciel DEFTAC V2004® (Laboratoire de Mécanique des Solides, LMS, Université de Poitiers). Ainsi, image après image, la poursuite du déplacement des irrégularités de surface, moyennant la prise d'une image de référence, renseigne sur la déformation au sein du Kapton®. Un calcul simple basé sur le rapport entre la force appliquée et la section de la partie utile de l'éprouvette donne accès à la contrainte appliquée dans le Kapton®. L'analyse des déformations selon l'axe de traction et perpendiculairement à ce dernier permet de déterminer respectivement le module d'élasticité longitudinal (équivalent au module d'Young) et le coefficient de Poisson. Toutefois, seul le module longitudinal a été déterminé en raison des difficultés de mesures de la déformation latérale induite par la traction (forte dispersion des mesures liée à l'amplitude des déformations et à la courbure de l'éprouvette lors des essais réalisés). Dans un soucis de cohérence, la vitesse d'écartement des mors utilisée était la même que celle appliquée lors des essais de traction *in situ* sous faisceau X. Les valeurs obtenues avoisinent les 5 GPa et confirment les résultats de précédentes expériences [13, 19, 20]. Cette valeur qui reste faible est le double de celle annoncée par le frabricant ce qui

peut grandement influencer l'analyse des données. Cette valeur sera la valeur utilisée lors de l'analyse des données concernant l'effet de taille.

II.4.1.2 Machine de traction

Les essais de traction ont été réalisés sur deux platines de traction motorisée Deben^{TM} 200 N et 300N de mêmes dimensions (voir Fig. II.10) autorisant un contrôle de la force appliquée à l'ensemble film/substrat dont la mesure est assurée par différents capteurs de force interchangeables (5 N, 20 N et 200 N de charges maximales pour la machine Deben^{TM} 200 N, et, 75 N et 300 N pour la machine Deben^{TM} 300 N).

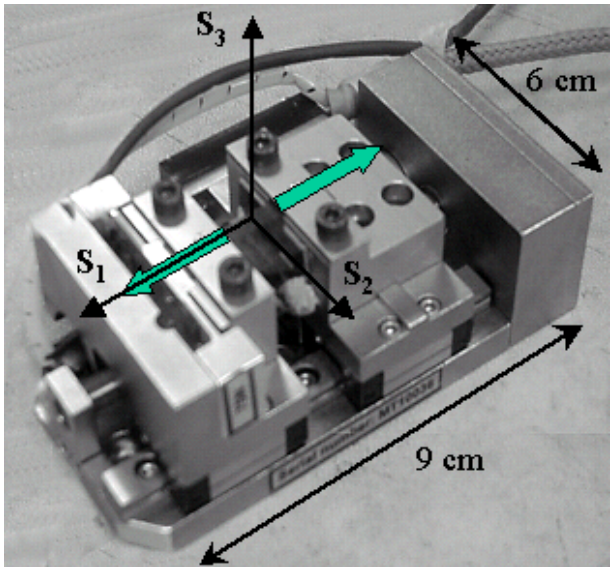
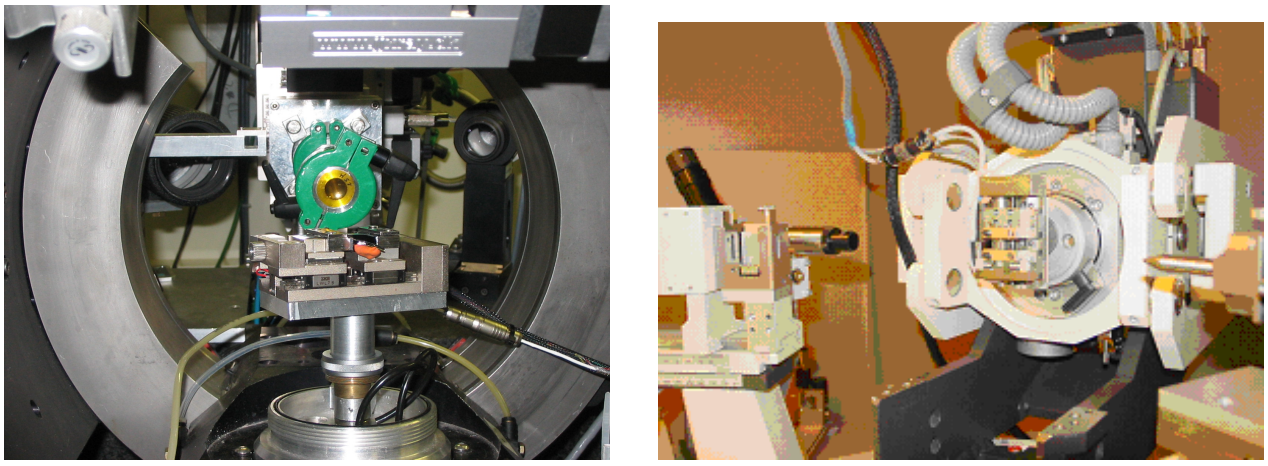


FIG. II.10 – Machine de traction Deben^{TM} 200 N.

La précision annoncée sur la mesure de la force correspond à 0,5% de la capacité du capteur utilisé. La charge maximale supportée par la machine est de 200 N. La masse (300 g) ainsi que les dimensions réduites de la machine ($90 \times 60 \times 30$ mm^3) autorise son adaptation sur différents diffractomètres tels que sur le 7-cercles de la ligne de lumière BM02 de l'ESRF (voir Fig. II.11 (a)), le porte-objet de la ligne 11.3.1 de l'ALS ou encore le 4 Cercles SEIFERT du Laboratoire PhyMat (voir Fig. II.11 (b)).

II.4.1.3 Montages diffractométriques

Les premiers tests de traction *in situ* dans un diffractomètre ainsi que certaines expériences ont été réalisés en laboratoire sur le goniomètre 4-cercles (décrit précédemment) utilisant le rayonnement K_α du cuivre (voir Fig. II.11 (b)). Le diamètre du collimateur de sortie de la source X est de 0,5 mm entraînant une taille de faisceau sur l'échantillon de l'ordre quelques mm^2. Le comptage s'effectue par l'intermédiaire d'un détecteur ponctuel à scintillation équipé de deux fentes de 1 et 0,5 mm visant respectivement à réduire la diffusion et augmenter la précision angulaire du détecteur. Le positionnement de l'échantillon au centre du goniomètre revêt une grande importance puisqu'il peut grandement influencer les données. Il a été réalisé par l'intermédiaire d'une binoculaire à mire solidaire de la base du goniomètre. La précision atteinte est de l'ordre de 20 μm.



(a) (b)

FIG. II.11 – Machine de traction disposée sur (a) le diffractomètre 7-cercles de l'ESRF et (b) le diffractomètre 4-cercles du laboratoire PhyMat.

Les principales expériences de traction ont été réalisées sur synchrotron, notamment sur la ligne BM02-D2AM [21] (Diffraction et Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde, responsables scientifiques pour la diffraction : Jean-François Bérar, Nathalie boudet) de l'ESRF (voir Fig. II.11 (a) et II.12). L'intérêt des rayonnements synchrotrons pour le type d'expérience menée au cours de cette étude est indéniable en raison du faible volume diffractant disponible lorsqu'il est question de films minces. Aussi, la grande brillance, la faible divergence du faisceau et l'adaptabilité de la longueur d'onde (qui permet d'éviter le recouvrement des pics de diffraction des différentes phases) constituent des atouts certains tant du point de vue de la qualité des

mesures que du gain de temps. Ainsi, sur synchrotron, une analyse complète de la déformation pour plusieurs états de charge requiert quelques heures d'acquisition par échantillon. Une étude équivalente sur un appareil de laboratoire nécessiterait plus d'une semaine de mesure avec les risques d'instabilité de l'échantillon que cela implique (notamment la relaxation des substrats).

Cette ligne, située sur les aimants de courbure de l'anneau, permet d'obtenir un faisceau monochromatique dont la longueur peut être comprise entre 5 et 25 keV (soit de 0,2482 nm à 0,0496 nm). Cette gamme de longueur d'onde permet éventuellement de décaler les raies de faibles indices $\{hkl\}$ vers les grands angles afin d'améliorer la précision de la mesure des déformations et autorise des expériences en anomale. Un descriptif détaillé de l'optique de la ligne de lumière BM02 est rappelé sur la figure II.12.

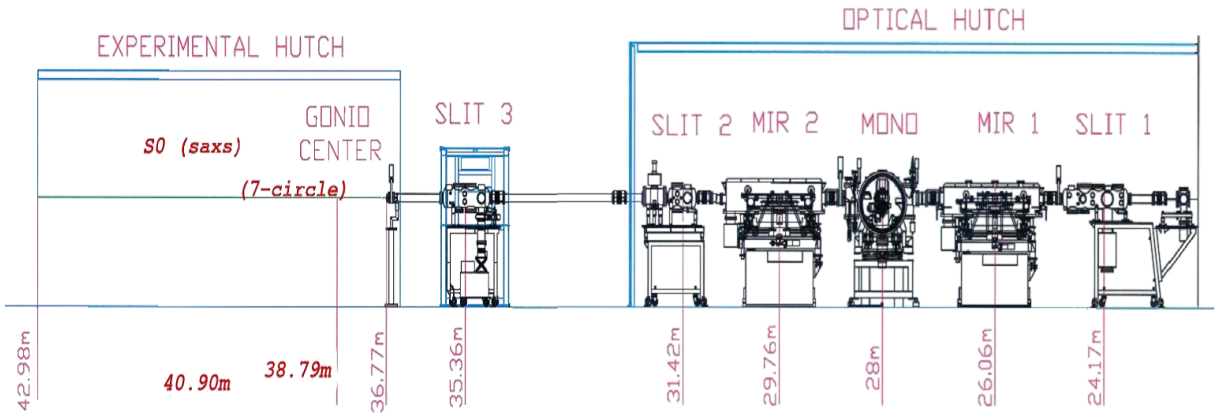


Fig. II.12 – Ligne BM02-D2AM de l'ESRF.

Elle est équipée d'un goniomètre 7-cercles de grande précision illustré par le schéma de la figure II.13. L'acquisition des données est réalisée au moyen d'un détecteur ponctuel ou d'une caméra CCD dont la distance à l'échantillon est réglable. Celle-ci reflète alors un compromis entre l'intensité du signal diffracté et la précision angulaire désirée. Le contrôle du positionnement de l'échantillon au centre du goniomètre est réalisé à l'aide d'une caméra située dans la cabane d'expérience (Hutch, en anglais) offrant un réglage d'une précision de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. La taille du faisceau intercepté par l'échantillon est de l'ordre du mm^2.

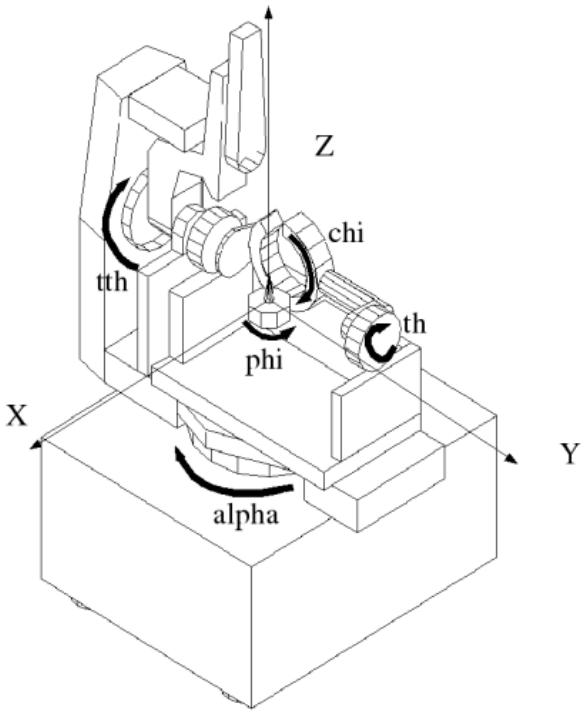


FIG. II.13 – Goniomètre 7-cercles utilisé sur la ligne équipant la ligne BM02-D2AM de l'ESRF, Grenoble.

II.4.2 Description analytique d'un essai de traction

En élasticité linéaire, les coefficients d'élasticité sont les facteurs qui relient les déformations aux contraintes. Lors d'un essai de traction uniaxial, la force appliquée à l'ensemble film/substrat génère des contraintes au sein des différentes phases de la multicouche ainsi que dans le substrat. La connaissance de l'état de contrainte induit dans les phases du composite W/Cu est donc indispensable à l'étude du comportement mécanique du film mince. En supposant les interfaces parfaites (infiniment fine et absence de cisaillement), la détermination des états de contrainte au sein de l'ensemble film/substrat peut être ramenée à l'analyse du comportement mécanique couplé de trois couches superposées d'épaisseurs et de caractéristiques mécaniques différentes II.14. Dans le développement mathématique suivant et moyennant quelques hypothèses, il est montré qu'il est possible de déduire les contraintes appliquées dans les différentes phases du film, à partir de la force totale appliquée au composite film/substrat.

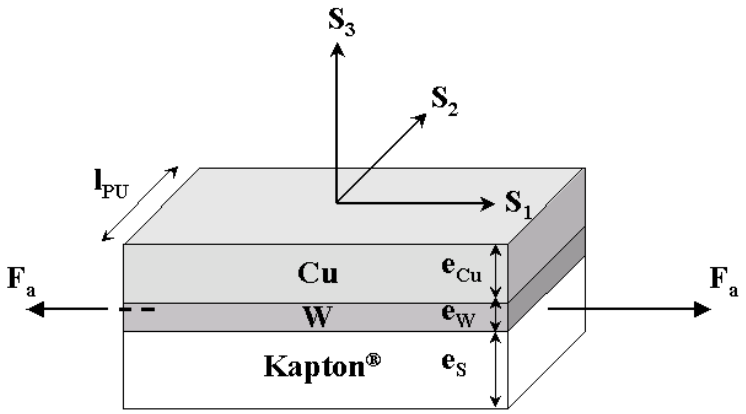


FIG. II.14 – Représentation schématique du système composite/substrat avec ses dimensions principales ainsi que le référentiel de mesure des déformations et contraintes.

Soit F_a la force appliquée à l'ensemble film/substrat dans la direction S_1 du repère orthonormé S associé à l'échantillon, l_{PU} la largeur de l'échantillon dans sa partie utile et e_K l'épaisseur du substrat. Les épaisseurs e_W et e_{Cu} correspondent respectivement aux épaisseurs cumulées des couches de tungstène et de cuivre, et obéissent par conséquent aux relations suivantes :

$$e_W = nt_W \qquad\qquad e_{Cu} = nt_{Cu}$$

où
n est le nombre de périodes (ou de bicouches W/Cu) de la multicouche,
t_W et t_{Cu} sont les épaisseurs des sous-couches de tungstène et de cuivre, respectivement.

Les coefficients de Poisson du Kapton®, du tungstène et du cuivre n'étant pas égaux, ils imposent des états de contrainte biaxiale dans les couches, lors d'un chargement uniaxial de l'ensemble film/substrat. De plus, l'ensemble film/substrat étant libre selon S_3, la contrainte dans les différentes couches est nulle selon cet axe. Ainsi, il est possible d'écrire :

$$\sigma_{11}^K,\, \sigma_{22}^K,\, \sigma_{11}^W,\, \sigma_{22}^W,\, \sigma_{11}^{Cu},\, \sigma_{22}^{Cu} \neq 0 \qquad \text{et} \qquad \sigma_{33}^K,\, \sigma_{33}^W,\, \sigma_{33}^{Cu} = 0$$

Ici, σ_{ij}^C se rapporte à la contrainte appliquée dans la couche C (Kapton® K, tungstène W ou cuivre Cu) sur la face i selon la direction j de l'échantillon (selon l'axe de traction ($ij = 11$), perpendiculaire à ce dernier ($ij = 22$) ou normale à la surface du film ($ij = 33$)).

Les tenseurs des contraintes dans le tungstène et le cuivre se réduisent simplement à :

$$\overline{\overline{\sigma^W}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^W & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}^W & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \qquad \overline{\overline{\sigma^{Cu}}} = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^{Cu} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22}^{Cu} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{II.15}$$

Pour un matériau isotrope, la loi de Hooke relie linéairement les composantes du tenseur des déformations aux composantes du tenseur des contraintes dans le domaine élastique :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \frac{\nu}{E}\delta_{ij}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}\right) \tag{II.16}$$

où
E et ν sont les module d'Young et coefficient de Poisson du matériau considéré,
ϵ_{ij} et σ_{ij} sont la déformation et la contrainte rapportées à la face i dans la direction j.

Les déformations non-nulles résultantes de cet état de contrainte dans le tungstène et le cuivre sont respectivement ϵ_{11}^W, ϵ_{22}^W, ϵ_{33}^W et ϵ_{11}^{Cu}, ϵ_{22}^{Cu}, ϵ_{33}^{Cu}. Ainsi, les tenseurs des déformations et des contraintes pour le film peuvent alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\overline{\overline{\epsilon^W}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11}^W & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22}^W & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^W \end{pmatrix} \qquad \overline{\overline{\epsilon^{Cu}}} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11}^{Cu} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{22}^{Cu} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33}^{Cu} \end{pmatrix} \tag{II.17}$$

Les interfaces sont supposées parfaites, il y a alors conservation des déplacements aux interfaces. Les déformations des différentes couches sont égales dans le plan parallèle à la surface (S_1 et S_2) :

$$\epsilon_{11}^K = \epsilon_{11}^W = \epsilon_{11}^{Cu} \qquad \text{et} \qquad \epsilon_{22}^K = \epsilon_{22}^W = \epsilon_{22}^{Cu} \tag{II.18}$$

où
ϵ_{ij}^C est la déformation dans la couche C (Kapton® K, tungstène W ou cuivre Cu) sur la face i selon la direction j de l'échantillon (selon l'axe de traction ($ij = 11$), perpendiculaire à ce dernier ($ij = 22$) ou normale à la surface du film ($ij = 33$)).

La loi de Hooke permet d'exprimer ces égalités en termes de contraintes dans les couches :

$$\frac{1}{E_K}\left(\sigma_{11}^K - \nu_K \sigma_{22}^K\right) = \frac{1}{E_W}\left(\sigma_{11}^W - \nu_W \sigma_{22}^W\right) = \frac{1}{E_{Cu}}\left(\sigma_{11}^{Cu} - \nu_{Cu} \sigma_{22}^{Cu}\right) \tag{II.19}$$

et

$$\frac{1}{E_K}\left(\sigma_{22}^K - \nu_K \sigma_{11}^K\right) = \frac{1}{E_W}\left(\sigma_{22}^W - \nu_W \sigma_{11}^W\right) = \frac{1}{E_{Cu}}\left(\sigma_{22}^{Cu} - \nu_{Cu} \sigma_{11}^{Cu}\right) \tag{II.20}$$

où
E_C et ν_C sont respectivement les modules d'Young et coefficient de Poisson de la couche C (Kapton® K, tungstène W ou cuivre Cu).

La force F_i appliquée à l'ensemble film/substrat dans une direction S_i est égale à la somme des forces appliquées au Kapton®, au W et au Cu dans cette direction. La force appliquée selon la direction S_1 est la force totale appliquée F_a lors de l'essai de traction, il vient donc :

$$F_1 = F_1^K + F_1^W + F_1^{Cu} = F_a \tag{II.21}$$

soit en en terme de contraintes

$$\sigma_{11}^K f_K + \sigma_{11}^W f_W + \sigma_{11}^{Cu} f_{Cu} = \sigma_a \tag{II.22}$$

avec

$$\sigma_a = \frac{F_a}{A} = \frac{F_a}{(e_K + e_W + e_{Cu})\, l_{PU}} \tag{II.23}$$

$$f_K = \frac{e_K}{(e_K + e_W + e_{Cu})} \tag{II.24}$$

$$f_W = \frac{e_W}{(e_K + e_W + e_{Cu})} \tag{II.25}$$

$$f_{Cu} = \frac{e_{Cu}}{(e_K + e_W + e_{Cu})} \tag{II.26}$$

où
F_i est la force selon l'axe S_i (axe de traction ($i = 1$) ou axe perpendiculaire à ce dernier ($i = 2$)),
F_a et σ_a sont la force et la contrainte totale appliquée selon l'axe de traction,
F_i^C est la force effective appliquée dans la couche C (Kapton® K, tungstène W ou cuivre Cu) selon l'axe S_i,
f_C et e_C sont la fraction volumique et l'épaisseur de la couche C (Kapton® K, tungstène W ou cuivre Cu),
l_{PU} est la largeur de la partie utile de l'éprouvettes de traction.

Selon la direction S_2, la projection de la force appliquée est nulle et il vient donc :

$$F_2 = F_2^K + F_2^W + F_2^{Cu} = 0 \tag{II.27}$$

soit en fonction des contraintes

$$\sigma_{22}^K f_K + \sigma_{22}^W f_W + \sigma_{22}^{Cu} f_{Cu} = 0 \tag{II.28}$$

La résolution du sytème d'équations composées par II.19, II.20, II.22 et II.28, les contraintes effectivement appliquées dans chacune des phase du composite peuvent être exprimés en fonction de leurs coefficients d'élasticité ainsi que de la contrainte totale appliquée à l'ensemble film/substrat. Les contraintes σ_{11}^W et σ_{22}^W revêtent la forme :

$$\sigma_{11}^W = \frac{A_W B_W \sigma_a}{B_W^2 - C_W^2} \qquad \text{et} \qquad \sigma_{22}^W = -\frac{A_W C_W \sigma_a}{B_W^2 - C_W^2} \tag{II.29}$$

avec

$$A_W = E_W \left(1-\nu_K^2\right)\left(1-\nu_{Cu}^2\right)$$

$$B_W = E_K f_K \left(1-\nu_{Cu}^2\right)(1-\nu_K\nu_W) + E_{Cu} f_{Cu} \left(1-\nu_K^2\right)(1-\nu_{Cu}\nu_W) + E_W f_W \left(1-\nu_{Cu}^2\right)\left(1-\nu_K^2\right)$$

$$C_W = E_K f_K \left(1-\nu_{Cu}^2\right)(\nu_K-\nu_W) + E_{Cu} f_{Cu} \left(1-\nu_K^2\right)(\nu_{Cu}-\nu_W)$$

Les contraintes σ_{11}^{Cu} et σ_{22}^{Cu} du cuivre prennent, quant à elles, les expressions :

$$\sigma_{11}^{Cu} = \frac{A_{Cu} B_{Cu} \sigma_a}{B_{Cu}^2 - C_{Cu}^2} \qquad \text{et} \qquad \sigma_{22}^{Cu} = -\frac{A_{Cu} C_{Cu} \sigma_a}{B_{Cu}^2 - C_{Cu}^2}$$

avec

$$A_{Cu} = E_{Cu} \left(1-\nu_K^2\right)\left(1-\nu_W^2\right)$$

$$B_{Cu} = E_K f_K \left(1-\nu_W^2\right)(1-\nu_K\nu_{Cu}) + E_W f_W \left(1-\nu_K^2\right)(1-\nu_W\nu_{Cu}) + E_{Cu} f_{Cu} \left(1-\nu_W^2\right)\left(1-\nu_K^2\right)$$

$$C_{Cu} = E_K f_K \left(1-\nu_W^2\right)(\nu_K-\nu_{Cu}) + E_W f_W \left(1-\nu_K^2\right)(\nu_W-\nu_{Cu})$$

Ces expressions se voient prodigieusement simplifiées lorsque les coefficients de Poisson des différentes couches sont sensiblement les mêmes ($\nu_K = \nu_X = \nu_{Cu}$).

$$\sigma_{11}^W = \frac{E_W \sigma_a}{E_K f_K + E_W f_W + E_{Cu} f_{Cu}} \qquad \text{et} \qquad \sigma_{22}^W = 0 \tag{II.30}$$

ainsi que

$$\sigma_{11}^{Cu} = \frac{E_{Cu} \sigma_a}{E_K f_K + E_W f_W + E_{Cu} f_{Cu}} \qquad \text{et} \qquad \sigma_{22}^{Cu} = 0 \tag{II.31}$$

Ces expressions rejoignent alors celles obtenue par Villain *et al.*[13] à savoir une contrainte induite par la charge exclusivement uniaxiale. Néanmoins, ces expressions laissent entrevoir toute la difficulté liée à l'analyse de ce type d'essais puisque les coefficients d'élasticité font partie intégrante des expressions donnant des contraintes macroscopiques appliquées.

De plus, la loi de Hooke à la base de ce raisonnement est valide uniquement dans le cas de matériaux élastiquement isotropes. Ces expressions ne sont donc valables que dans le cadre de systèmes macroscopiquement élastiquement isotropes dans le plan (S_1, S_2). Or, les couches de cuivre sont constituées d'un matériau localement anisotrope qui de surcroît présente systématiquement une texture marquée.

II.4.3 Principe de mesure de la déformation

Une autre donnée nécessaire à la détermination des coefficients d'élasticité est la connaissance de la déformation induite par la charge appliquée. La déformation élastique des phases cristallines d'un polycristal est obtenue par analyse des données de diffraction des rayons X. En effet, la loi de Bragg relie les angles de diffraction θ_{hkl} aux distances inter-réticulaires d_{hkl} à la longueur d'onde λ (voir Eq. II.9).

L'application de deux états de charge successifs T_0 et T_i, et par conséquent un incrément de contrainte, provoque une évolution des distances inter-réticulaires qui se traduit par un déplacement de la position des pics de Bragg. Cette modification des distances inter-réticulaires suivie par diffraction des rayons X peut donc être interprétée en termes de déformations appliquées, T_0 étant pris comme état de référence.

$$\epsilon_{hkl} = ln\left(\frac{d_{hkl}^{T_i}}{d_{hkl}^{T_0}}\right) \tag{II.32}$$

En outre, au sein d'un polycristal subissant un état de contrainte (résiduelle ou appliquée) non-hydrostatique, la distance inter-réticulaire des plans {hkl} dépend de l'orientation de ces derniers au sein de l'échantillon comme l'illustre la figure II.15. En effet, la distance inter-réticulaire d_{hkl} est mesurée dans la direction du vecteur de diffraction $\vec{q}$ qui est définie par les angles ψ et ϕ.

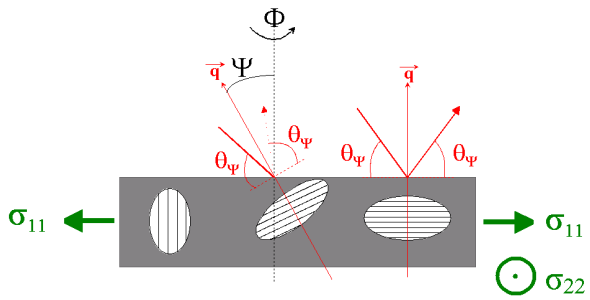


FIG. II.15 – Principe de mesure de la déformation par diffraction des rayons X.

La technique de diffraction permet donc de mesurer une déformation d'une famille de plans cristallins donnée dans une direction donnée ($\phi\psi$). L'analyse de ces déformations mesurées permet de remonter aux tenseurs des déformations macroscopiques dans le repère de l'échantillon. Le changement d'échelle nécessaire au passage des déformations microscopiques aux déformations macroscopiques n'est généralement pas trivial sauf dans le cas de matériaux localement isotrope (cas du tungstène).

Références bibliographiques

[1] Y. G. Chen and B. X. Liu. Interface-driven solid-state alloying in an immiscible Cu-W system. *J. Phys. D* **30**, pp. 1729–1733 (1997).

[2] D. J. Ilić, J. Fiscina, C. G. Oliver, N. Ilicacute, and F. Mücklich. Self formed Cu-W functionally graded material produced via powder segregation. *Adv. Eng. Mater.* **9**, pp. 542–546 (2007).

[3] P. M. Geffroy, T. Chartier, and J. F. Silvain. Innovative approach to Metal Matrix Composites film by tape casting process. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **9**, pp. 547–553 (2007).

[4] E. Le Bourhis, P. Goudeau, J.-P. Eymery, and W. Al-Khoury. Structural and mechanical studies of Fe-Cr thin films deposited by ion-beam sputtering. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **30**, pp. 33–39 (2005).

[5] I. A. Weerasekera, S. l. Shah, D. V. Baxter, and K. M. Unruh. Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films. *Appl. Phys. Lett.* **64**, pp. 3231–3233 (1994).

[6] Y. G. Shen and Y. W. Mai. Structure and properties of stacking faulted A15 tungsten thin films. *J. Mater. Sci.* **36**, pp. 93–98 (2001).

[7] Y. G. Shen, Y. W. Mai, Q. C. Zhang, D. R. McKenzie, W. D. McFall, and W. E. McBride. Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* **87**, pp. 177–187 (2000).

[8] M. F. Ravet, K. F. Badawi, N. Durand, H. Lafontaine, V. Barnole, and A. M. Haghiri-Gosnet. Intra-granular microstructure and stress in sputtered tungsten thin films. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **306**, pp. 259–264 (1993).

[9] V. Branger, N. Durand, A. M. Haghiri-Gosnet, K. F. Badawi, and M. F. Ravet. Dérmination des contraintes résiduelles et de la microstructure intra-granulaire dans des films minces de W déposés par pulvérisation magnétron. *J. Phys. III* **7**, pp. 1247–1260 (1997).

[10] G. Ouyang, C. X. Wang, S. W. Li, X. Zhou, and G. W. Yang. Size-dependent thermodynamic criterion for the thermal stability of binary immiscible metallic multilayers. *Appl. Surf. Sci.* **252**, pp. 3993–3996 (2006).

[11] P. Villain, P. Goudeau, K. F. Badawi, G. Ouyang, G. W. Yang, and V. Pélosin. Physical origin of spontaneous interfacial alloying in immiscible W/Cu multilayers. *J. Mater. Sci.* **42**, pp. 7446–7450 (2007).

[12] G. Sheikh and A. Bergerand I. C. Noyan. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **203**, pp. 21–26 (1991).

[13] P. Villain. *Analyse des constantes d'élasticité dans des films minces et multicouhes par déformation in situ couplée à la diffraction des rayons X.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2002).

[14] F. Caleyo, T. Baudin, M. H. Mathon, and R. Penelle. Comparison of several methods for the reproduction of the orientation distribution function from pole figures in medium to strong textured materials. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **15**, pp. 85–96 (2001).

[15] G. G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proc. Roy. Soc. Lond.* **82**, pp. 172–175 (1909).

[16] D. C. Hurley, R. H. Geiss, M. Kopycinska-Müller, J. Müller, D. T. Read, J. E. Wright, N. M. Jennett, and A. S. Maxwell. Anisotropic elastic properties of nanocrystalline nickel thin films. *J. Mater. Res.* **20**, pp. 1186–1193 (2005).

[17] J. Pacaud. *Effet d'irradiations aux ions observés dans multicouches : cas des sytèmes Cu-W et Fe-Si.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (1993).

[18] L. Bimbault. *Analyses des contraintes résiduelles, de la microstructure et des constantes élastiques de multicouches métalliques élaborées par PVD.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (1998).

[19] D. Faurie. *Étude du comportement élastique de films minces métalliques. Expérimentations par traction in-situ dans un diffractomètre et modélisation.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2005).

[20] B. Cyziute, L. Augulis, J. Bonneville, P. Goudeau, B. Lamongie, S. Tamulevicius, and C. Templier. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **875**, pp. 481–486 (2005).

[21] J. L. Ferrer, J. P. Simon, J. F. Bérar, B. Caillot, E. Fanchon, O. Kaïkati, S. Arnaud, M. Guidotti, M. Pirocchi, and M. Roth. D2AM, a beamline with a high-intensity point-focusing fixed-exit monochromator for multiwavelength anomalous diffraction experiments. *J. Sync. Rad.* **5**, pp. 1346–1356 (1998).

Chapitre III

Composites à dispersoïdes quasi-isotropes

Afin de minimiser un éventuel effet de mélange aux interfaces W-Cu la stratégie adoptée en premier lieu est celle de diminuer au maximum la quantité de cuivre nécessaire au contrôle de la taille des grains selon la direction de croissance, à savoir une épaisseur des couches de cuivre de quelques plans atomiques. Cette géométrie aura alors plusieurs incidences : une impossibilité de mesurer la déformation au sein des couches de cuivre en raison du faible volume diffractant et une augmentation de la proportion de cuivre au sein des films lorsque la période de la multicouche diminue, dès lors que l'épaisseur des couches de cuivre reste constante alors que celle du tungstène diminue.

Dans ce chapitre, il sera successivement abordé la microstructure des composites puis leurs propriétés élastiques, l'objectif étant de définir le plus finement possible la nanostructuration des systèmes étudiés afin d'obtenir une interprétation la plus juste qu'il soit des essais mécaniques couplés à la diffraction des rayons X. Nous avons résumé dans le tableau III.1 les caractéristiques géométriques de la série d'échantillons retenue pour l'essai de traction *in situ* dans un diffractomètre.

Échantillons	Épaisseurs effectives			
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)
W/Cu 12/0,5	11,0	10,8	0,2	174
W/Cu 3/0,5	3,0	2,8	0,2	198
W/Cu 1,5/0,5	1,7	1,5	0,2	185

Tab. III.1 – Série de composites W/Cu à dispersoïdes de cuivre : Λ est la période effective du composite, t_W et t_{Cu} les épaisseurs effectives du tungstène et du cuivre, respectivement, et e_f l'épaisseur effective totale du film.

III.1 Microstructure

III.1.1 Stratification des couches : nanostructuration

Plusieurs échantillons ont été réalisés afin de déterminer l'épaisseur optimale de cuivre nécessaire à la stratification du film mince (voir Tab. III.2), et conduisant donc à la nanostructuration des couches selon la direction de croissance. Trois échantillons de type multicouche ont ainsi été réalisés en imposant une épaisseur de tungstène déposé constante et égale à 3 nm et différentes épaisseurs de cuivre (0, 0,5 et 1 nm).

Les résultats obtenus par réflectométrie X sont regroupés au sein de la figure III.1. Les diffractogrammes révèlent la présence d'un pic de diffraction aux petits angles pour chaque échantillon qui se déplace vers les grands angles lorsque l'épaisseur des couches de cuivre, et donc de la période, diminue (épaisseur de tungstène constante). Toutefois, le graphique dévoile aussi une diminution de l'intensité intégrale des pics de Bragg du premier ordre. Dans le cas du dépôt séquencé de tungstène (épaisseur de cuivre nulle), le temps de comptage important nécessaire à l'observation de l'atténuation de l'amplitude des franges de Kiessig (associée à une augmentation de la valeur moyenne) est révélateur de la mauvaise qualité de la stratification engendrée par la réalisation de pauses au cours du dépôt. Néanmoins, cette stratification n'était pas attendue. Les mesures de réflectométrie révèlent donc une diminution de la qualité de la stratification des couches à mesure que l'épaisseur de cuivre déposé diminue ou devient nulle.

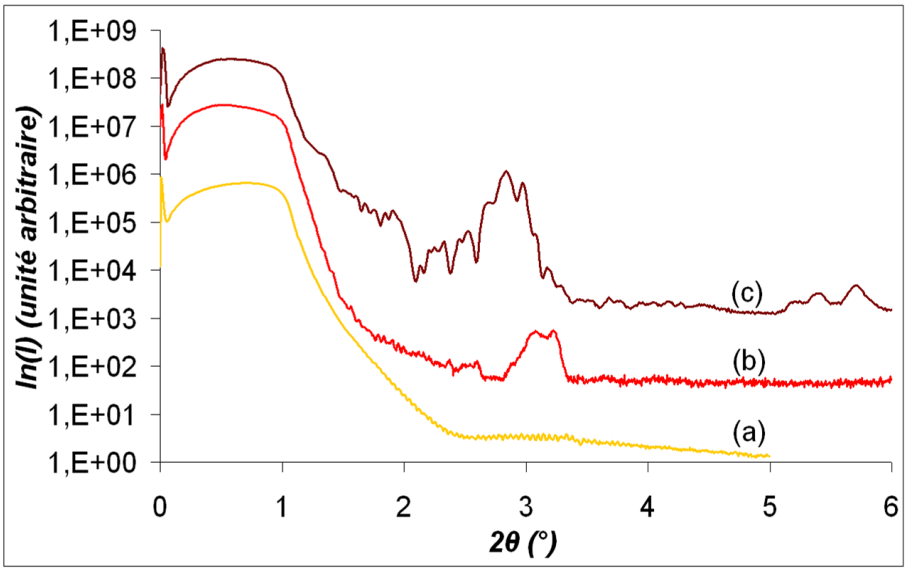
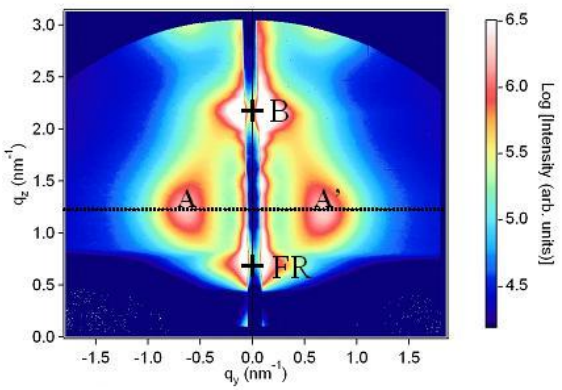
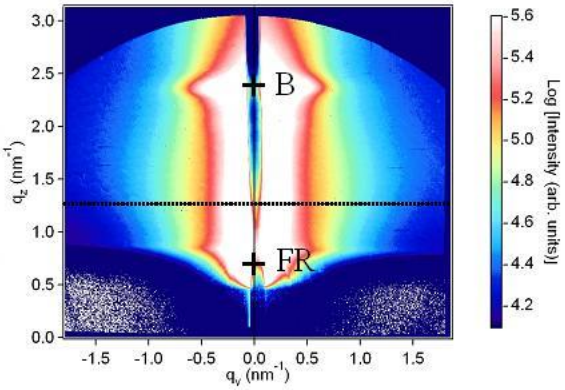


FIG. III.1 – Évolution des diagrammes de réflectométrie X de multicouches W/Cu avec 3 *nm* de tungstène en fonction de l'épaisseur nominale de cuivre : (a) 0 *nm*, (b) 0,5 *nm* et (c) 1,0 *nm*.

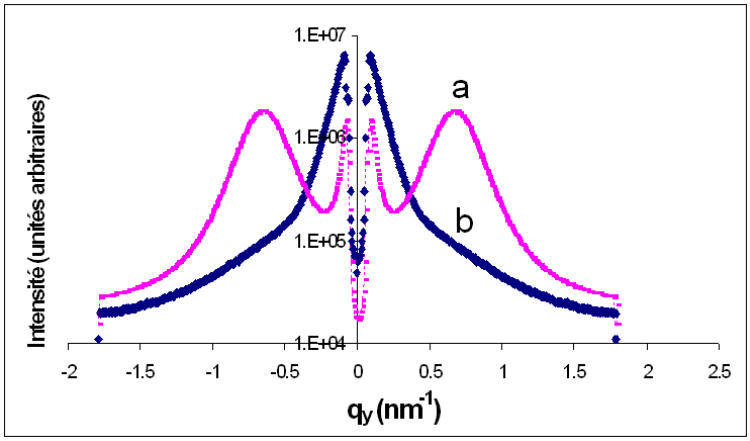
Bien que la stratification qui résulte du dépôt de 1 *nm* de cuivre soit la seule qui autorise l'observation du pic de diffraction du second ordre, la forme des pics de Bragg observée laisse supposer une irrégularité importante des interfaces entre les couches de tungstène et de cuivre. Des mesures de diffusion centrale aux petits angles (GISAXS ou Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering en anglais) réalisées par D. Babonneau sur la ligne D2AM du synchrotron européen ESRF ont révélé la présence d'un signal de diffusion central (voir Fig. III.2 et Annexe A) présentant un maximum qui met en lumière une discontinuité évidente dans le plan des couches de 1 *nm* d'épaisseur de cuivre. Celles-ci peuvent être alors considérées comme constituées d'agrégats de cuivre séparés d'une distance légèrement supérieure à leur diamètre. Une analyse des diagrammes permet d'extraire un diamètre moyen de 4,7 *nm* et une distance de corrélation entre premiers voisins de 9,5 *nm*. Ce signal est plus difficilement observable sur le cliché réalisé sur l'échantillon W/Cu 3/0,5 en raison de la plus faible quantité de cuivre déposée ; la diffusion est plus étalée et les maxima peu visibles (voir coupes transverses Fig. III.2 (c)) La hauteur des agrégats est de 4,5 *nm* et la distance de corrélation extraite de l'épaulement visible sur l'aile de diffusion est de l'ordre de 11 *nm*. L'ensemble des clichés de GISAXS obtenus sur les deux séries à 0,5 et 1,0 *nm* d'épaisseur nominale de cuivre est donné en annexe A.



(a) W/Cu 3/1



(b) W/Cu 3/0.5



(c)

FIG. III.2 – Diagrammes GISAXS en 2D : FR marque le pied du faisceau réfléchi par la surface de l'échantillon, B, la position du pic de diffraction lié à la périodicité de la multicouche et A, A', sont les maxima de diffusion centrale (ligne pointillée) et (c) coupes réalisées selon la direction AA' pour les deux échantillons (a :1 et b :0,5 *nm* de cuivre)

La discontinuité des couches de 0,5 *nm* est confirmée par des observations de microscopie électronique réalisées sur l'échantillon W/Cu 12/0,5. L'image STEM HAADF (Z-contraste) de la figure III.3 montre effectivement que les couches sombres (cuivre) ne sont pas uniformes en épaisseur et peuvent donc présenter des discontinuités dans le plan de croissance. Bien que l'intensité de l'image STEM-HAADF soit affectée par l'effet de projection imposée par l'observation en transmission de l'échantillon ainsi qu'au gradient d'épaisseur de la zone observable, ces éléments peuvent être invoqués dans le cas actuel dès lors qu'une projection aurait pour effet de favoriser l'observation de couches continues de cuivre et que les variations d'épaisseur donnant lieu à de telles intensités seraient abruptes.

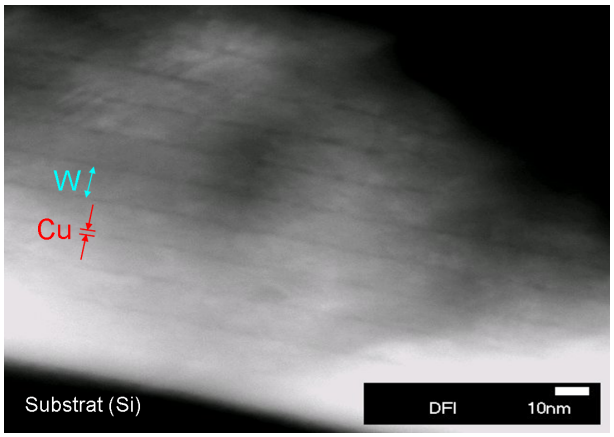


FIG. III.3 – Image en Z-contraste sur une coupe transverse de l'échantillon W/Cu 12/0,5 sur substrat de silicium.

L'analyse des images haute-résolution des figures III.4 et III.5 confirme la structure en strates et les profils d'intensité permettent de réaliser une mesure locale de la période : 11,5 nm sur 6 bicouches (Fig. III.4) et 11,3 nm sur 6 bicouches (Fig. III.5). Ces valeurs sont supérieures à celles déterminées par réflectométrie (11 nm) et réflectométrie simulée par CXRO (11 nm, http://henke.lbl.gov/optical_constants/multi2.html). Or, il apparaît que l'épaisseur des couches de tungstène, mesurée sur les images haute-résolution (10,6 nm), est en accord avec celle déterminée par réflectométrie et analyse EDX (10,8 nm). La discussion porte donc sur la prise en compte des couches de cuivre. Malheureusement, il est très difficile d'en déterminer l'épaisseur à partir des clichés car tout dépend de la focalisation de la lentille objectif du microscope.

En appliquant une méthode d'auto-corrélation sur l'image haute-résolution de la figure III.5, il se dégage une période de 10,9 nm. Cette valeur s'accorde bien avec celle obtenue par réflectométrie qui prend en compte de manière globale, les rugosités d'interface et les variations d'épaisseur au sein des couches de cuivre.

Enfin, l'estimation de l'épaisseur de cuivre moyenne par couche par combinaison des mesures de réflectométrie et EDX cumule les incertitudes associées à ces deux mesures physiques. Or, la qualité des mesures EDX est fonction de la nature du matériau étudié (numéro atomique) ainsi que de l'environnement de ce dernier (absorption et fluorescence des rayons X). Les mesures EDX réalisées sous-estiment donc très probablement la proportion atomique de cuivre au sein des films à faible teneur en cuivre, et de fait, l'épaisseur des couches de cuivre. De plus, l'épaisseur moyenne obtenue suppose une continuité des couches associée à une planéité d'interface et ne prend donc pas en compte une géométrie de croissance en îlots ou encore une rugosité d'interface.

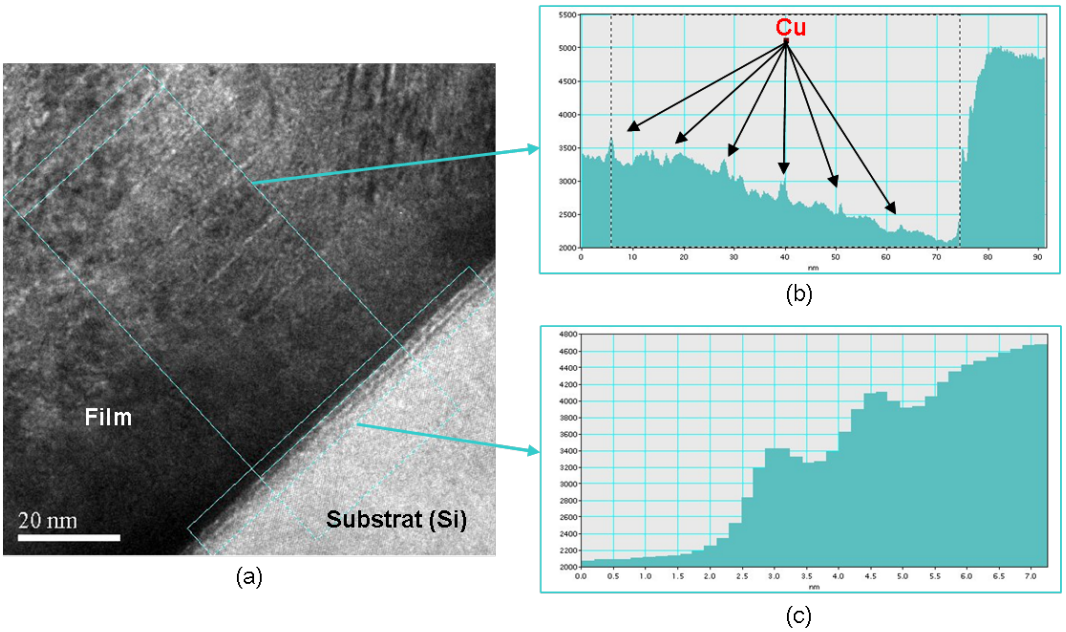


FIG. III.4 – (a) Image haute-résolution sur une coupe transverse de l'échantillon W/Cu 12/0,5. (b) profil d'intensité du film (le pointillé marque l'interface film substrat) et (c) profil d'intensité à l'interface film-substrat

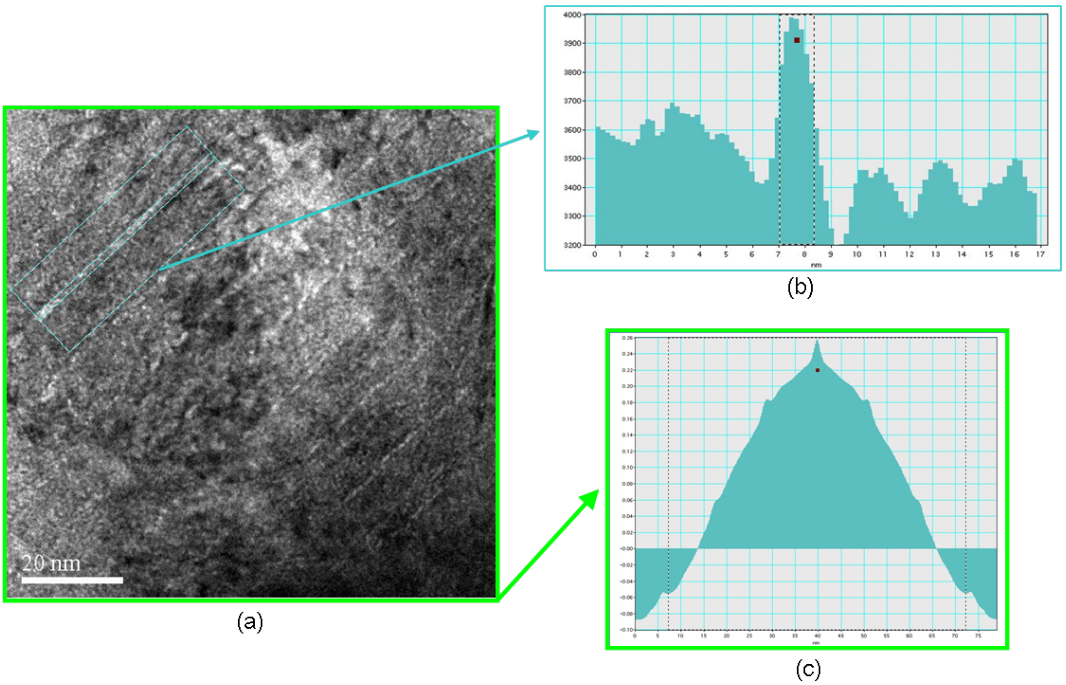
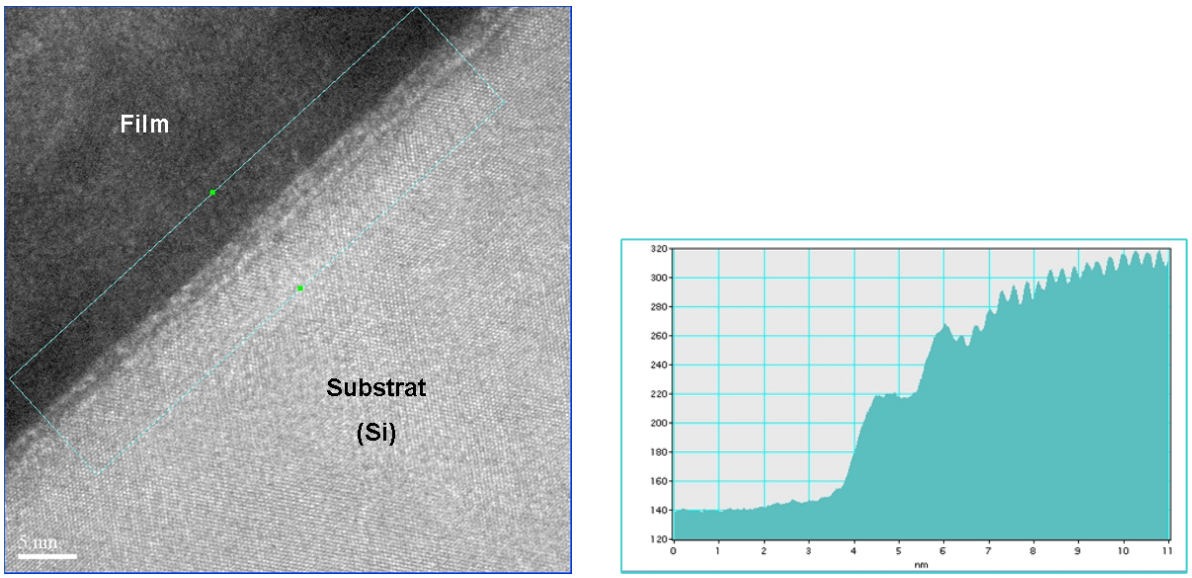


FIG. III.5 – (a) Image haute-résolution sur une coupe transverse de l'échantillon W/Cu 12/0,5, (b) profil d'intensité centré sur une couche de cuivre et (c) auto-correlation appliquée à l'image haute-résolution.

Les observations par microscopie électronique sur l'échantillon W/Cu 12/0,5 sont donc cohérentes avec l'analyse GISAXS et s'accordent avec les résultats de réflectométrie qui montrent des pics de diffraction aux petits angles peu intenses. Ces éléments démontrent la discontinuité des couches de cuivre en accord avec une croissance de type Volmer-Weber des couches de cuivre sur le tungstène. Il est ainsi possible de qualifier les couches de cuivre de "dispersoïdes" d'où l'utilisation de ce terme pour ce type d'échantillon.



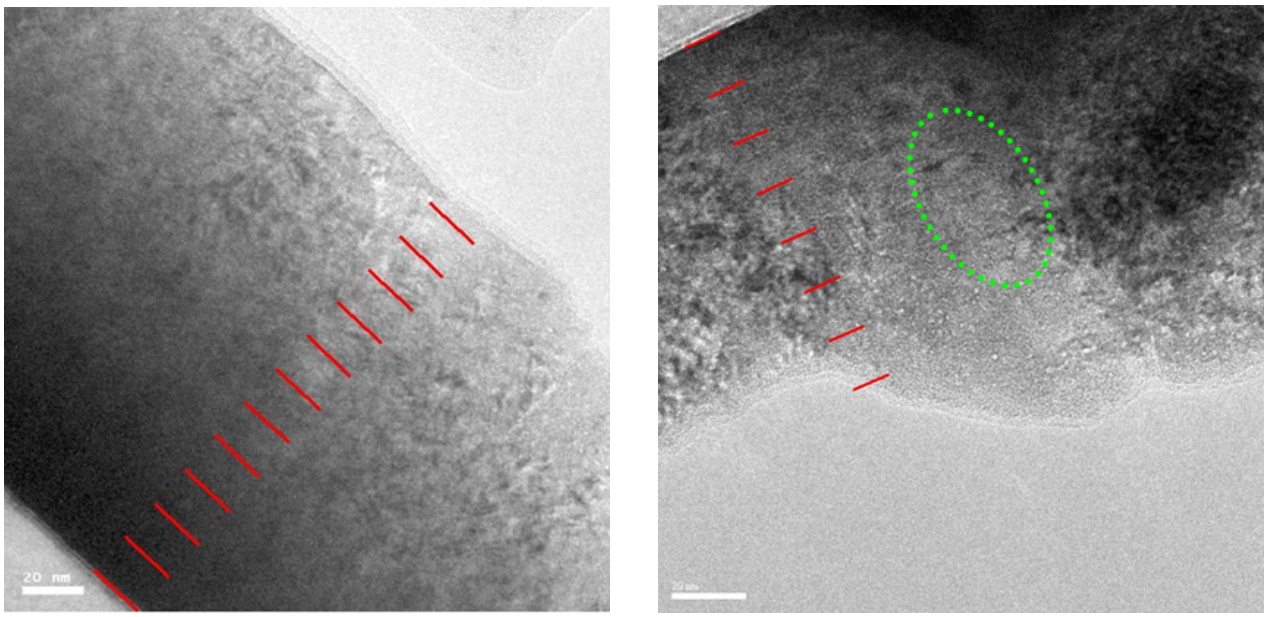
(a) (b)

FIG. III.6 – (a) Image haute-résolution de l'interface film-substrat obtenue sur une coupe transverse de l'échantillon W/Cu 12/0,5 et (b) profil d'intensité à l'interface (le substrat est à droite sur la figure).

Les images haute-résolution des figures III.4 et III.6 suggèrent la présence d'une interface complexe entre le film et le substrat qui est confirmée par la forme du profil d'intensité de l'interface obtenue sur ces images. Il est intéressant de remarquer que le silicium proche de l'interface perd progressivement le caractère ordonné de ses plans atomiques sur les quelques nanomètres précédant l'interface film-substrat. Cette zone pourrait correspondre à la couche amorphe de SiO_x liée à l'oxydation naturelle du silicium qui apparaît entre la phase de nettoyage de la surface et la mise sous vide. De plus, l'image révèle l'existence de deux couches qui ne peuvent être liées au dépôt puisque leurs épaisseurs (0,6 et 1,6 nm) ne correspondent pas aux caractéristiques géométriques imposées lors du dépôt et que celles-ci ne sont présentes qu'à l'interface avec le substrat. L'existence de ces couches est en fait liée à l'étape de décapage de 10 minutes des cibles de tungstène et de cuivre qui précèdent le dépôt. Il y a création d'un dépôt

"parasite" car des atomes pulvérisés de la cible s'échappent au delà du volet de protection des substrats. Le même phénomène est observé sur l'échantillon W/W 16/16 après deux décapages successifs de la cible de tungstène. Les autres dépôts séquencés observés en microscopie n'ayant subi qu'un seul décapage de la cible de tungstène ne présentent qu'une seule couche de ce type.

L'existence d'une stratification au sein du dépôt séquencé de tungstène est un élément pour le moins inattendu. Les seuls éléments permettant de justifier une telle modification sont la reconstruction de surface ou l'incorporation d'impuretés au cours de la pause. Des observations en microscopie électronique ont donc été réalisées afin de caractériser les interfaces W/W. Les images de la figure III.7 présentent les différents images haute-résolution réalisées sur l'échantillon W/W 16/16.



(a) (b)

FIG. III.7 – Images haute-résolution d'une coupe transverse de l'échantillon W/W 16/16 : (a) les traits rouges permettent de repérer les positions attendues des "interfaces" entre couches, (b) les points verts délimitent une zone dans laquelle des éléments périodiques se distinguent.

Les lignes rouges disposées sur les images haute-résolution sont espacées d'une distance correspondant à celle déterminée par analyse de la position du pic de diffraction obtenu en réflectométrie et représentent donc les positions attendues des interfaces W/W. Le profil d'intensité de l'image haute-résolution (a) (non présenté ici) ne montre aucune variation d'intensité liée à une stratification du film. Toutefois, de rares zones suggèrent des éléments périodiques locaux comme le révèle l'image haute-résolution (b) de la figure III.7.

III.1.2 Analyse des phases

Comme le montre la figure III.8, l'indexation des pics de diffraction des diagrammes ω-2θ confirme l'absence de pic de Bragg associé au cuivre. Cette observation, attendue en raison de la faible quantité déposée, constitue un avantage en termes d'exploitation des données lors des essais de traction puisque aucune déconvolution ne sera nécessaire lors de l'analyse de la déformation du tungstène. En revanche, l'analyse de phase révèle aussi la présence de la phase β du tungstène au sein du dépôt séquencé ce qui rend plus complexe la modélisation du comportement mécanique des couches de tungstène et qui implique une déconvolution α/β de certains pics de diffraction.

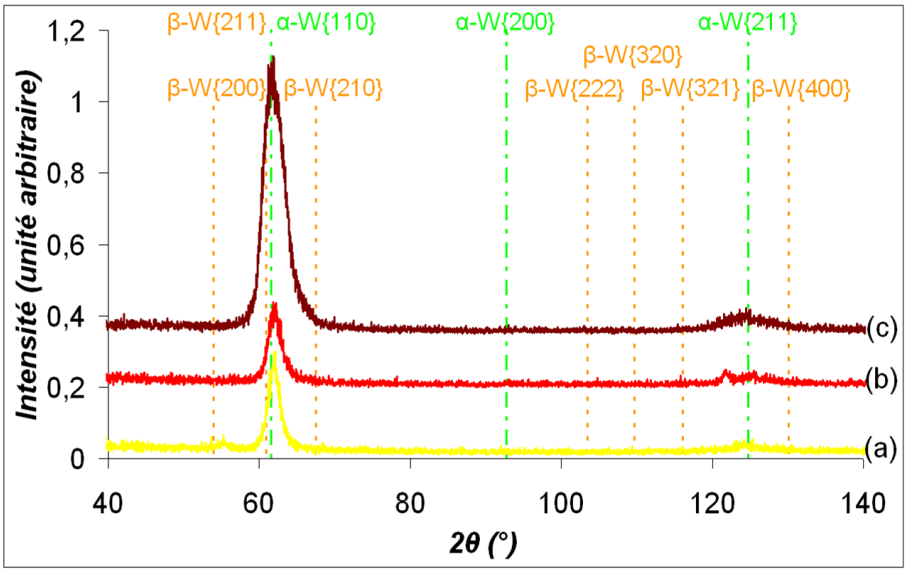


FIG. III.8 – Diagrammes de diffraction obtenus sur le diffractomètre INEL pour une incidence fixe ω de 30° : (a) W/W 3/3, (b) W/Cu 3/0,5 et (c) W/Cu 3/1. Les lignes verticales donnent les positions attendues des pics de diffraction pour les deux phases du tungstène selon les fiches standards ICDD - PDF N°4-806 pour α-W et N°47-1319 pour β-W. (ICDD - PDF est l'abréviation de International Center for Diffraction Data - Powder Diffraction File).

La coexistence des phases α et β est également observée sur l'échantillon à dispersoïdes de cuivre de plus grande période W/Cu 12/0,5. L'apparition de la phase β (structure métastable du tungstène) est discutée en détail au sein de l'annexe B.

III.1.3 Analyse des orientations cristallines

III.1.3.1 Diffraction des rayons X

La figure III.9 présente les figures de pôle réalisées sur les pics de diffraction α-{110} du tungstène pour chacun des échantillons. Les renforcements d'intensité radiaux observés révèlent la présence d'une croissance préférentielle selon certaines directions cristallographiques. La symétrie circulaire en ϕ témoigne d'une isotropie des orientations cristallines dans le plan de croissance (texture de fibre). Le pic central (en $\psi = 0°$), observable pour chaque échantillon, atteste, quant à lui, de l'existence d'une proportion importante de grains α-W ayant leurs plans diffractants {110} orientés parallèlement à la surface.

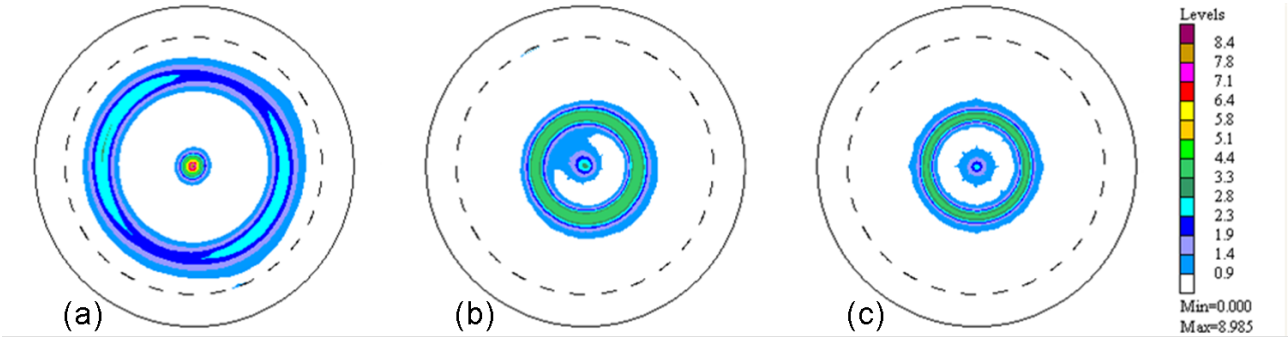


FIG. III.9 – Figures de pôles réalisées sur le pic α-W{110} de chacun des échantillons : (a) W/Cu 3/1, (b) W/Cu 3/0,5 et (c) W/W 3/3.

L'anneau de l'échantillon W/Cu 3/1 est localisé à $\psi = 60°$ ce qui correspond aux caractéristiques angulaires intrinsèques présentes entre les plans (110) et (011) de la famille {110} au sein d'un monocristal cubique centré. La présence de cet anneau est ainsi simplement induite par l'orientation préférentielle α-W{110} observée en $\psi = 0°$. Les plans cristallins des couches de tungstène de l'échantillon W/Cu 3/1 présentent donc une texture de fibre {110}.

En revanche, les figures de pôle des échantillons W/Cu 3/0,5 et W/W 3/3 révèlent une population de grains α-W ayant leurs plans {110} faisant un angle de 35° par rapport à la surface de l'échantillon. Cette valeur correspond à l'angle que font les plans {110} et {111} d'un monocristal cubique centré. La présence de l'anneau suggère donc une texture de fibre {111}. De plus, l'absence d'anneau en $\psi = 60°$ laisse supposer une proportion volumique des grains α-W orientés {111} beaucoup plus importante que celle des grains orientés {110}. Ces deux échantillons présentent donc une texture de fibre complexe que l'on peut néanmoins attribuer à

la coexistence de deux familles de grains orientés <111> et <110>. La composante de texture isotrope n'est pas négligeable.

Échantillons	Texture(s) α-W	Présence β-W
W/Cu 3/1	{110}	non
W/Cu 3/0,5	{110} {111}	non
W/W 3/3	{110} {111}	oui

Tab. III.2 – Caractéristiques des dépôts : évolution de la texture avec l'épaisseur de cuivre.

Les résultats sur la texture développés précédemment ont été confirmés par l'analyse des figures de pôle complémentaires réalisées sur les pics de diffraction α-W{200} et α-W{211}. L'analyse globale des trois figures de pôle, conduit à l'évaluation des fractions volumiques de chacune des composantes de texture dont la composante isotrope. Celle-ci a été réalisée par Thierry Chauveau du LPMTM (Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux) de l'université Paris 13, à l'aide du logiciel 'Labotex' sur la série W/Cu à 0,5 nm d'épaisseur nominale de cuivre (voir Tab. III.3).

Il existe deux groupes de méthodes permettant le calcul des fonctions de distribution des orientations (ODF en anglais pour Orientation Distribution Fonction) : les méthodes indirectes reposant sur les analyses en série de Fourier comme par exemple la méthode harmonique et les méthodes directes comme par exemple la méthode vectorielle qui est une méthode discrète opérant dans l'espace direct. Le logiciel "Labotex" utilisé ici repose sur la méthode ADC pour Arbitrary Defined Cells [1] qui est basée essentiellement sur un algorithme WIMV [2]. L'approche WIMV (Williams 1968 [3], Imhof 1982 [4], Matthies et Vinel 1982 [5]) pour l'affinement de la distribution des cristallites est itérative et assure une correction fantôme conditionnelle.

Les résultats obtenus confirment l'analyse préliminaire développée précédemment. En effet, aux vues de la figure III.10, l'interprétation la plus cohérente de l'évolution de la texture en fonction de l'épaisseur x de tungstène pour la série W/Cu x/0,5 consiste à considérer une texture répartie entre les directions ⟨110⟩ et ⟨111⟩ avec quand même un renfort net pour ⟨111⟩ (échantillon W/Cu 1,5/0,5), puis, un renfort progressif de ⟨111⟩ qui atteint sa fraction volumique maximum pour l'échantillon W/Cu 3,0/0,5, l'état intermédiaire étant l'échantillon W/Cu 12/0,5. Pour résumer, la texture {111} se renforce lorsque l'épaisseur de tungstène augmente alors que la contribution de la composante {110} se maintient.

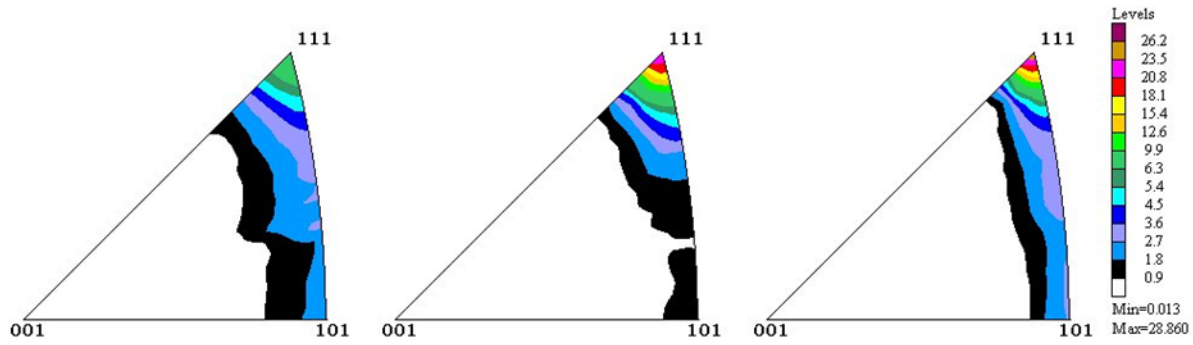


FIG. III.10 – Figures de pôle inverses des échantillons W/Cu pour (a) 1,5/0,5, (b) 3/0,5 et (c) 12/0,5. Ces figures de pôle inverses ont été corrigées du fond continu, de l'absorption et de la défocalisation.

Les fractions en volume (fv) des différentes composantes ont été calculées par "Labotex". Dans ce calcul, la valeur de la désorientation angulaire autour des composantes majoritaires ⟨111⟩ et ⟨110⟩ a été fixée à 10°. De plus, deux composantes "représentatives" des orientations majoritaires secondaires situées entre ⟨111⟩ et ⟨110⟩ ont été choisies. Il s'agit des composantes ⟨221⟩ et ⟨331⟩ pour lesquelles la désorientation angulaire a été fixée à 2,5° en Φ et 7,5° en Φ_2 du fait de leur proximité avec d'autres composantes. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau III.3. Les valeurs et la variation de la fraction en volume de la composante ⟨111⟩ d'une part, et les variations des fractions en volume des composantes ⟨221⟩, ⟨331⟩ et de la composante polycristalline d'autre part sont cohérents avec les résultats d'analyses complémentaires reposant sur la méthode vectorielle.

Échantillons	Fraction volumique {111} (%)	Fraction volumique {110} (%)	Fraction volumique {331} (%)	Fraction volumique {221} (%)	Fraction volumique isotrope (%)
W/Cu 12/0,5	38,29	11,58	7,88	2,22	39,95
W/Cu 3/0,5	42,38	12,28	5,94	2,15	37,25
W/Cu 1,5/0,5	22,33	6,37	8,39	11,08	51,53

TAB. III.3 – Fractions volumiques des composantes de texture des échantillons de la série à 0,5 *nm* d'épaisseur nominale de cuivre.

Le tungstène étant un matériau élastiquement isotrope, les caractéristiques mécaniques sont indépendantes des plans cristallins considérés et l'apparition de plusieurs composantes ne constitue donc pas une entrave à l'étude développée ici, dès lors qu'elle n'altère en rien le comportement mécanique du matériau. Au contraire, l'existence de cette double composante de texture est intéressante puisqu'elle accroît sensiblement le nombre de directions de pôle à même de fournir une qualité de signal suffisante dans les mesures par diffraction des rayons X. La compréhension des raisons de son apparition revêt donc un intérêt certain.

III.1.3.2 Microscopie électronique en transmission

Plusieurs observations par microscopie électronique ont été réalisées afin de mieux caractériser ces orientations préférentielles et notamment leur stéréologie dans le plan de croissance des films (voir Tab. III.4). Les premières observations ont concerné le dépôt W/Cu 12/0,5 afin de confondre les interfaces dans leur influence sur le développement de la composante α-W{111} de texture du tungstène. Les informations recueillies ont ensuite été confirmées sur un échantillon de période plus faible (W/Cu 3/0,5). Enfin, une analyse similaire a été réalisée sur le film W/W 2/2 préparé sur Kapton®.

Échantillons	Épaisseurs effectives				σ_r			Texture(s)	
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	σ_r^W (GPa)	σ_r^{Cu} (GPa)	σ_r^f (GPa)	W	Cu
W/Cu 12/0,5	11,0	10,8	0,2	174	-5.3	-	-2,8	{110} {111}	-
W/Cu 3/0,5	3,0	2,8	0,2	198	-5,8	-	-3,2	{110} {111}	-
W/W 2/2	2,0	2,0	-	203	-5,5	-	-2,6	{110} {111}	-

Tab. III.4 – Caractéristiques des dépôts.

La localisation des deux orientations cristallines préférentielles a été réalisée par observation du film en champ sombre (DF : Dark Field). L'application d'un diaphragme autour d'une tache du cliché de diffraction électronique autorise la sélection de distances inter-réticulaires particulières au sein de la zone observée. L'intensité présente sur l'image de microscopie en champ sombre est alors fonction de la population des zones orientées (correspondant à la distance inter-réticulaire sélectionnée) et autorise, de fait, leur localisation.

Après avoir localisé la normale à l'interface film-substrat sur le cliché de diffraction du film W/Cu 12/0,5 (voir Fig. III.11). La sélection successive des taches correspondant aux deux orientations préférentielles majoritaires α-W{110} et α-W{111} permet leurs localisations au sein de la zone considérée. Les champs sombres se rapportant aux composantes α-W{110} et α-W{111} sont respectivement réalisés à partir des taches de diffraction α-W{110} et α-W{222} du cliché de diffraction électronique en raison du facteur de structure du tungstène qui interdit la tache de diffraction α-W{111} (la somme des indices de Miller doit être pair dans le cas d'un matériau cubique centré).

Il en résulte les champs sombre (1) et (2) de la figure III.11 (présentés en négatif) obtenus à partir de la tache de texture α-W{110} et α-W{222} du tungstène, respectivement. Les halos noirs (clairs sur les champs sombres originaux) présents aux quatre coins des champs sombres (1) et (2) témoignent de la faiblesse du signal impliqué, notamment pour la tache α-W{222}. En effet, en dépit d'une population supérieure en nombre des zones orientées (plans de croissance α-W{111}), le facteur de structure impose une intensité plus faible de la tache α-W{222}. À

population de plans diffractants égale, l'intensité de la tache α-W{222} correspond à 32% de celle associée à α-W{110}. Ainsi, les zones faiblement éclairées du champ sombre réalisé à partir de la tache α-W{222} se rapportent, en termes d'intensités, à des zones deux fois plus éclairées sur le champ sombre correspondant à la tache α-W{110}.

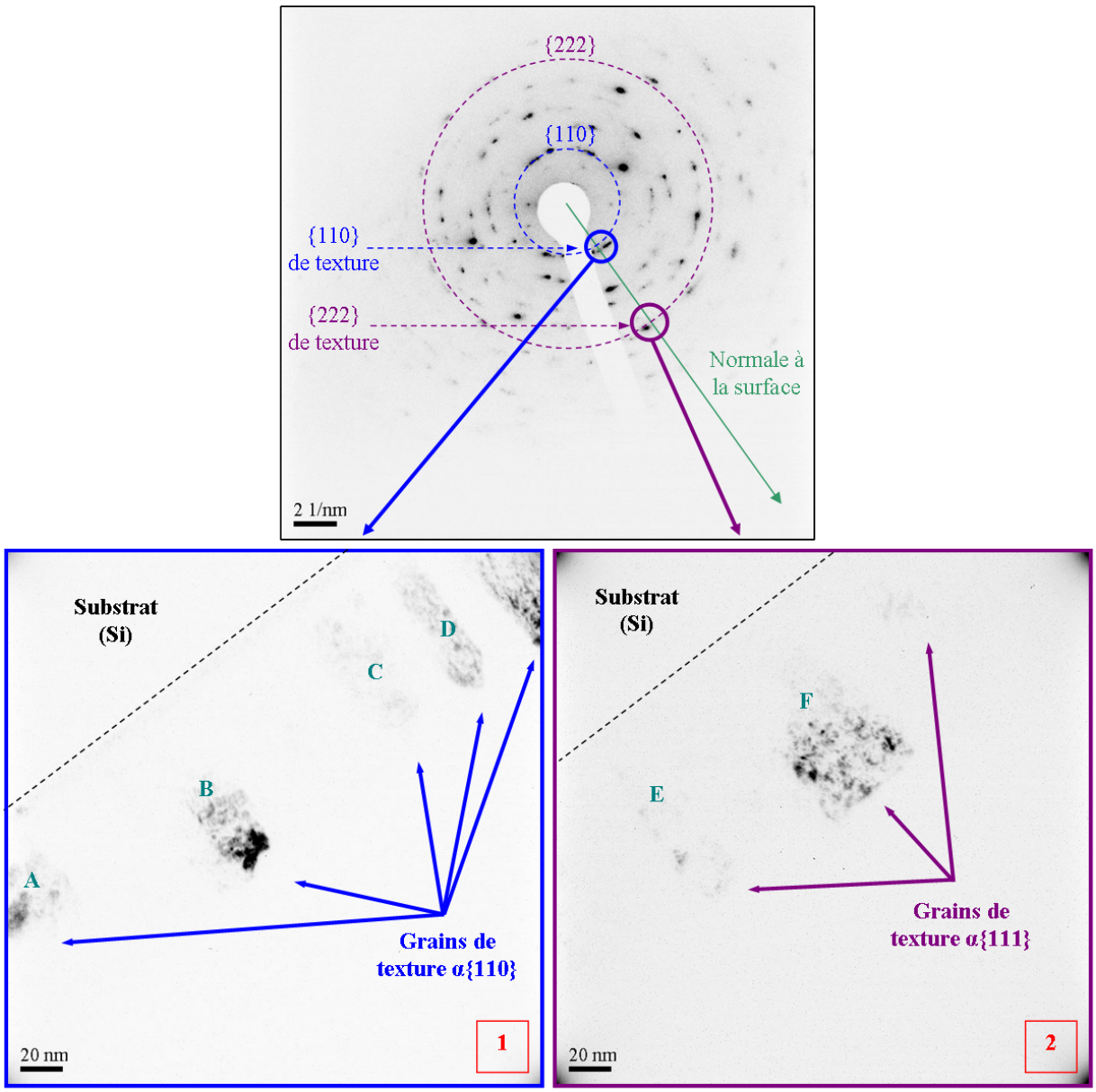
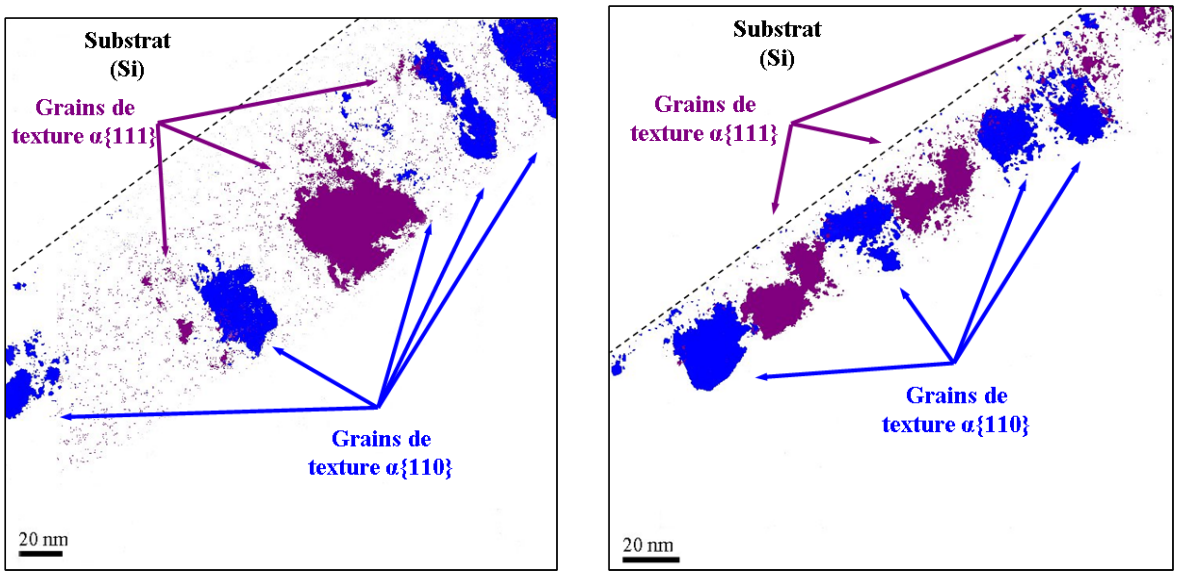


FIG. III.11 – Cliché de diffraction du film W/Cu 12/0,5 sur substrat de silicium et champs sombres associés aux taches de diffraction (1) α-W{110} et (2) α-W{222} de texture (négatifs des images originales)

La superposition des deux champs sombres sur une même image permet d'observer le positionnement relatif des deux composantes principales de texture (voir Fig. III.12 (a)). L'image (b) de la figure III.12 montre la superposition de champs sombres se rapportant aux taches α-W{110} et α-W{222} réalisés selon la même procédure sur une zone où le film est observable dans son ensemble.



(a) (b)

FIG. III.12 – Superposition des champs sombres sur les taches de diffraction α-W{110} et α-W{222} pour chaque zone de l'échantillon W/Cu 12/0,5 sur substrat de silicium.

Cette analyse de la stéréologie des orientations α-W{110} et α-W{111} a été réalisée sur deux zones différentes de l'échantillon W/Cu 12/0,5 autorisant les deux superpositions (a) et (b) de la figure III.12. Il apparaît que les deux composantes de texture se développent simultanément lors du dépôt, suivant une croissance de type colonnaire. Aucune alternance des deux composantes n'est observée selon la direction de croissance.

Les différentes zones de même orientation cristalline ne débutent pas directement à l'interface film-substrat. Les champs sombres mettent en lumière une bande éteinte située dans les tous premiers stades de croissance et dont l'épaisseur varie selon la zone observée (entre 7 et 14 nm pour III.12 (a) et entre 18 et 44 nm pour III.12 (b)) autorisant indifféremment la croissance de zones d'orientation α-W{110} ou α-W{111}. La superposition des champs sombres (b) (film dans son ensemble), quant à elle, montre que la croissance des colonnes, une fois initiée, s'effectue jusqu'à la surface. La largeur des colonnes est similaire pour les deux composantes à savoir comprises entre 18 et 38 nm pour III.12 (a) et entre 19 et 49 nm pour III.12 (b).

Les couches de dispersoïdes de cuivre semblent n'avoir aucune incidence sur la croissance respective des deux orientations. Il est difficile de conclure sur l'aspect granuleux des zones éclairées dès lors que la variation d'intensité au sein des colonnes peut être associée à la présence de joints de grains, de dislocations ou encore à une modification locale des distances inter-réticulaires (effet de gradient de contraintes).

Dans l'objectif de saisir les éléments menant au développement de l'orientation préférentielle α-W{111} plutôt que α-W{110}, plusieurs pointés de nanodiffraction ont été effectués de l'interface film-substrat vers la surface. Ils ont été réalisés à l'aplomb de colonnes orientées α-W{111} et α-W{110} ainsi que sur une zone ne présentant aucune de ces deux composantes principales de texture. La zone diffractante analysée (taille de sonde : 0,5 nm) est de quelques nanomètres. Ces expérimentations ont concerné deux régions distinctes de la zone observable de l'échantillon W/Cu 12/0,5. La figure suivante (Fig. III.13) présente l'image haute-résolution de l'une des zones investiguées sur laquelle sont localisés les clichés de nanodiffraction réalisés.

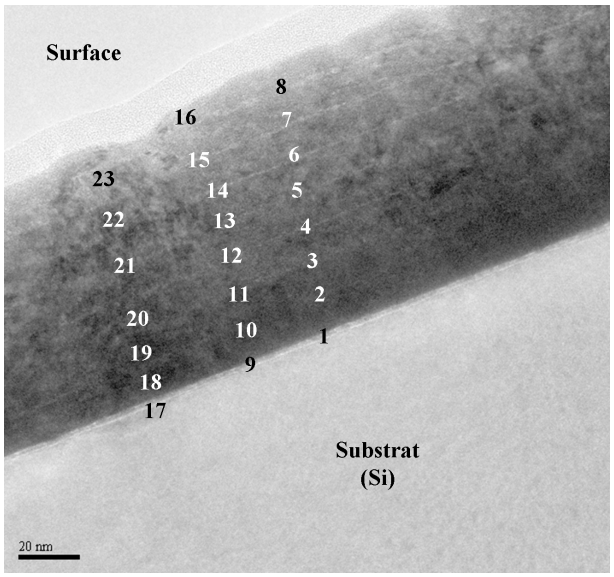


Fig. III.13 – Image haute-résolution d'une des zones investiguées par nanodiffraction avec la localisation des nanodiffractions réalisées sur l'échantillon W/Cu 12/0,5 sur substrat de silicium.

La figure III.14, quant à elle, expose la superposition des champs sombres issus des taches α-W{110} et α-W{111} ainsi que quelques-uns des clichés de nanodiffraction caractéristiques réalisés.

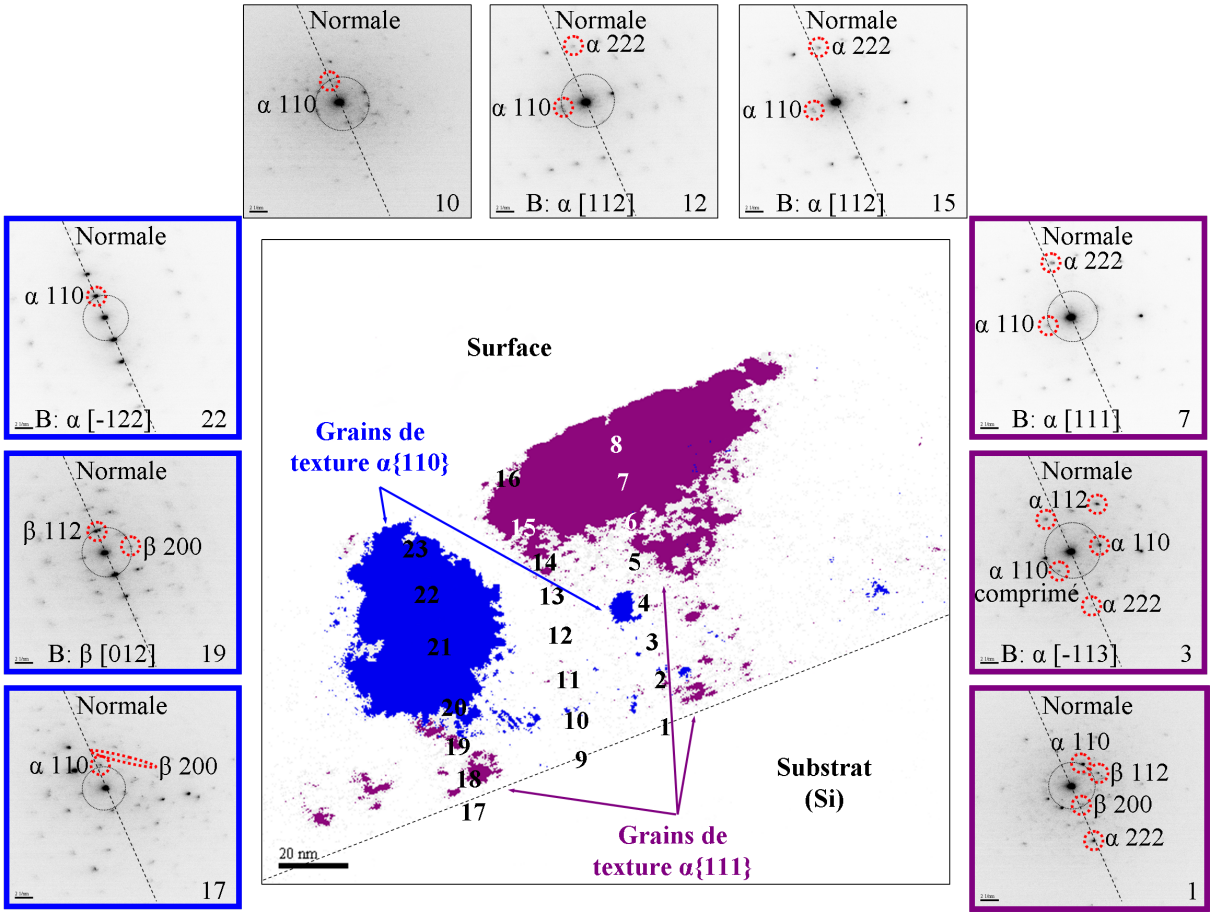


FIG. III.14 – Superposition des champs sombres associés aux plans α-W{110} et α-W{111} de texture, localisation des nanodiffraction et clichés caractéristiques (négatifs des originaux) associés.

L'analyse des nanoclichés de diffraction montrent que les tous premiers stades de croissance (3 nm) favorisent la formation de phases polycristallines α et β ainsi que quelques grains orientés α-W{110} selon la direction de croissance (amorce de texture α-W{110}). Les 30 nanomètres suivant voient se développer une texture β-W{100} et une faible orientation préférentielle α-W{110} indépendamment des zones considérées.

Les composantes principales de texture apparaissent à environ 30 nm de l'interface film-substrat et s'intensifient à l'approche de la surface libre. Les orientations préférentielles α-W{110} et α-W{111} présentent des désorientations vis-à-vis de la normale à l'interface film substrat de respectivement 4° et 2°. Leurs mosaïcités respectives sont de ±8° et ±3° ce qui est en accord avec les largeurs à mi-hauteur obtenues par rocking-curve par diffraction des rayons X (± 8°). La taille des grains déterminée est comprise entre 2 et 15 nm. Ces grains

présentent un état de compression avec de fort gradient de contraintes, notamment au niveau des interfaces W/Cu. Ils montrent une forme légèrement allongée dans la direction de croissance pour la composante de texture α-W{110} et faiblement étirée dans le plan de croissance pour la composante α-W{111}.

Les zones dites non texturées présentent en définitive une orientation préférentielle α-W{111} (plus légère que les zones vraiment claires du champ sombre) et confirment, de fait, les remarques concernant les intensités relatives des champs sombres, qui favorisent l'observation des plans α-W{110} en raison de l'intensité des taches de diffraction à l'origine de l'image.

L'analyse locale par microscopie électronique en transmission a été complétée par une vue plane de l'échantillon W/Cu 12/0,5 (Fig. III.15). Elle confirme très clairement le caractère isotrope de la composante α-W{110} dans le plan de croissance (plan des couches) et est compatible avec les observations précédentes.

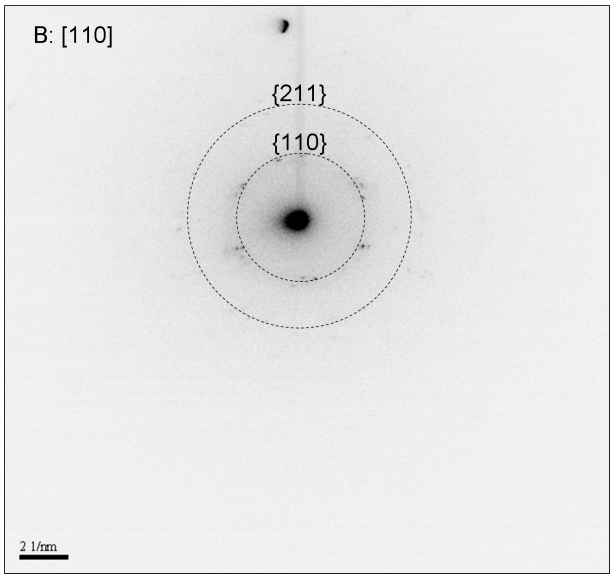
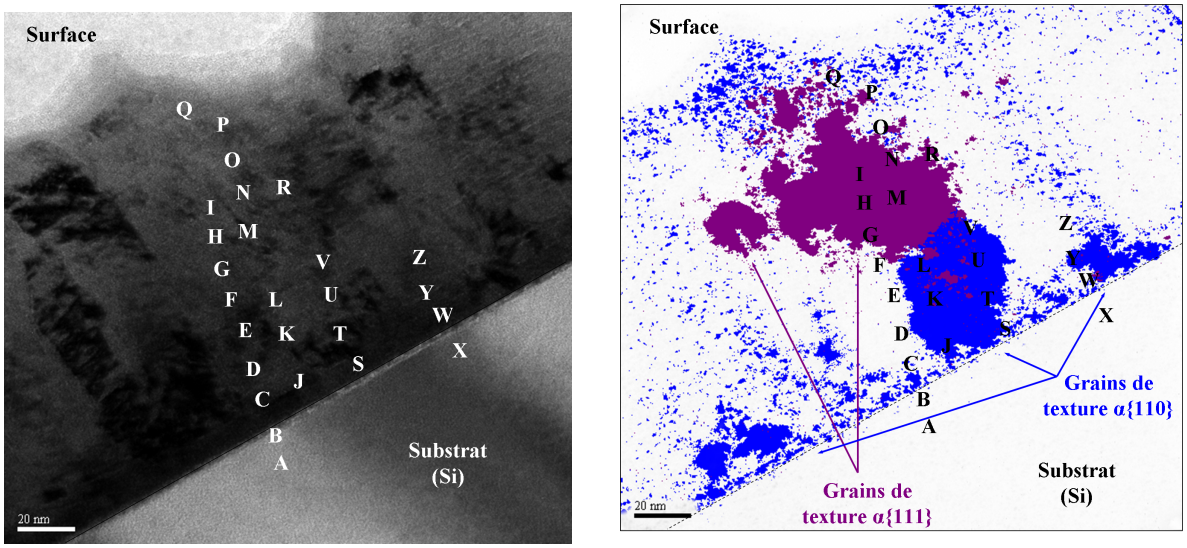


FIG. III.15 – Cliché de diffraction de la vue plane de l'échantillon W/Cu 12//0,5 : isotropie des orientations préférentielles α-W{110} dans le plan de croissance.

Des mesures de nanodiffraction ont aussi été réalisées sur l'échantillon W/Cu 3/0,5 et confirment les différents aspects de croissance développés précédemment. L'une des zones investiguée est présentée sur l'image haute-résolution (a) de la figure III.16 de même que la superposition des champs sombres correspondant aux deux composantes principales de texture (image haute-résolution (b)).

L'analyse extraite des clichés de nanodiffraction confirme que la croissance des composantes α-W{110} et α-W{111} de texture s'effectue indifféremment sur des zones de texture isotrope α-W ou β-W, faiblement texturées α-W{110} (amorce de texture α-W{110}) ou fortement texturées α-W{100} ou toute combinaison de ces structures cristallographiques. Les éléments supplémentaires apportés par ces mesures sont l'existence de régions où coexistent les deux orientations préférentielles, d'une part, et la possibilité de succession des deux composantes principales de texture selon la direction de croissance, d'autre part. Toutefois, les zones investiguées montrent aussi que les lieux précédant le développement des orientations préférentielles présentent systématiquement au moins quelques grains α-W{110} orientés selon la direction de croissance, et démontrant de fait, l'antériorité des plans de croissance α-W{110} aux plans α-W{111}.



(a) Image haute-résolution de l'une des zones investiguées par nanodiffraction

(b) Superposition des champs sombres associés aux plans α-W{110} et α-W{111} de texture

FIG. III.16 – Orientations préférentielles α-W{110} et α-W{111} et localisation des nanodiffraction réalisées sur l'échantillon W/Cu 3/0,5 sur substrat de silicium.

Des champs sombres attenant aux taches de diffractions α-W{110} et α-W{222} ont aussi été réalisés sur l'échantillon W/W 2/2 déposé sur substrat de Kapton®. La stéréologie analysée montre des similitudes évidentes avec les résultats précédents (W/Cu 12/0,5 et W/Cu 3/0,5) bien que la forme colonnaire des zones orientées ne soit pas véritablement vérifiée. Cependant, cet échantillon constitue un spécimen particulier de la série de dépôt séquencé puisqu'il présente une orientation préférentielle β-W{100} plus marquée que les autres échantillons (développé

au sein de l'annexe B). Les résultats associés à ce film seront dès lors à mettre en rapport avec la différence de sa microstructure vis-à-vis des autres échantillons. La figure III.17 présente la superposition finale des deux champs sombres obtenus et montre que l'initiation des zones orientées intervient à une distance comprise entre 5 et 50 nm de l'interface film-substrat.

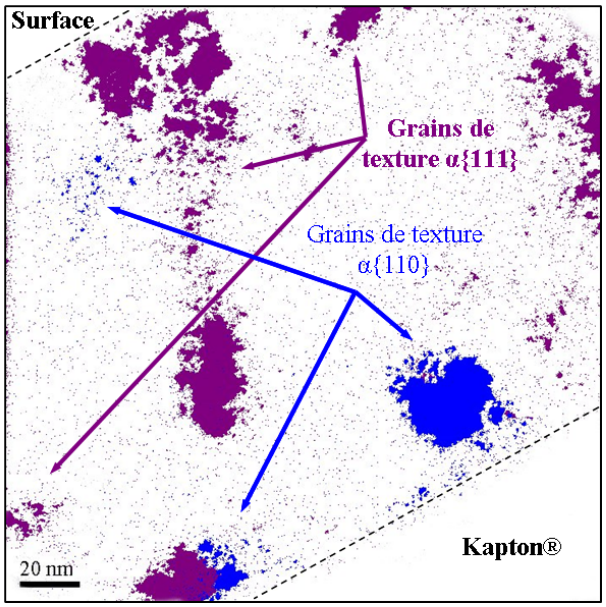
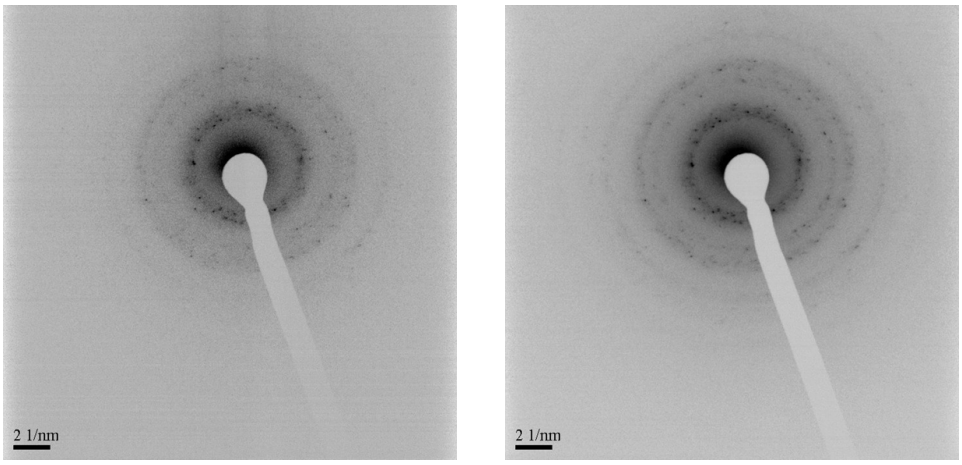


FIG. III.17 – Superposition des champs sombres sur les taches de diffraction α-W{110} et α-W{222} de l'échantillon W/W 2/2 sur substrat de Kapton®.

Les zones orientées α-W{110} semblent préférentiellement localisées près de l'interface film-substrat alors que les zones orientées α-W{111} sont dispersées dans toute l'épaisseur du film. L'alternance, dans le plan de croissance, des deux types de zone orientée est ici encore vérifiée.

Deux clichés de diffraction électronique ont aussi été réalisés sur Kapton® (voir Fig. III.18) et révèlent contre toutes attentes plusieurs anneaux de diffraction observables, de distances correspondantes : 1,93 Å, 1,23 Å, 1,06 Å, 0,78 Å, 0,72 Å et 0,57Å. Les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles couramment observées dans les matériaux cristallins. La préparation de l'échantillon W/W 2/2 démontre la faisabilité d'observation en coupe transverse sur substrat de Kapton®. Il apparaît aussi nettement que l'interface film-substrat et la surface du film présente de fortes irrégularités.



(a) (b)

FIG. III.18 – Clichés de diffraction réalisés sur deux zones du substrat de Kapton®.

Ainsi, les champs sombres réalisés sur les différents échantillons ont permis l'analyse de la stéréologie des orientations préférentielles α-W{110} et α-W{111}. Les mesures de nanodiffraction, quant à elle, ont dispensé une étude de la structure cristallographique des grains sur l'épaisseur du film, c'est-à-dire l'évolution des phases et orientations cristallines au cours de la croissance des films.

La superposition des différents champs sombres réalisés a révélé un développement des orientations cristallines préférentielles généralement de type colonnaire. Les composantes principales de texture se développent au delà d'une certaine épaisseur de film déposé en respectant une alternance des zones orientées α-W{110} et α-W{111} dans le plan de croissance. L'analyse par nanodiffraction a révélé que la couche précédant les zones orientées pouvait être constituée de polycristaux de texture isotrope α-W ou β-W, faiblement texturés α-W{110} ou fortement texturés α-W{100} ou de toute combinaison de ces structures cristallographiques. Le développement des composantes α-W{110} et α-W{111} de texture s'effectue alors indifféremment sur chacune de ces compositions. Un élément rémanent toutefois constaté au sein des premiers stades de croissance (30 premiers nanomètres) est la présence systématique de grains α-W{110} orientés selon la direction de croissance. Cette répartition sporadique de grains orientés α-W{110} montre que l'orientation préférentielle initialement favorisée au sein de la phase α du tungstène lors de la croissance du film semble être α-W{110} bien que la croissance originelle privilégie clairement le β-W (voir annexe B). Aucune différence fondamentalement évidente entre les deux types de zones d'orientation cohérente (α-W{110} et α-W{111}) n'a pu être mise en évidence. La taille (2-15 nm) des grains ne semblent pas être particulièrement influen-

cée par l'orientation cristalline. En revanche, la forme des grains dépend de leur orientation préférentielle, légèrement allongée dans la direction de croissance pour la composante de texture α-W{110} et faiblement étirée dans le plan de croissance pour la composante α-W{111}. Cependant, aucune corrélation entre la croissance cristalline et les interfaces (W/W ou W/Cu) n'a été observée.

III.1.4 Contraintes résiduelles et paramètre libre de contrainte

Les contraintes macroscopiques dans le volume du film ont tout d'abord été déterminées par la méthode de la flèche et sont reportées dans le tableau III.5 pour les échantillons dont la couche de tungstène présente une épaisseur nominale de 3 nm. Pour tous les autres échantillons, il faut se reporter à l'annexe C qui synthétise tous les résultats concernant les contraintes résiduelles. Par ailleurs, les contraintes résiduelles intra-granulaires dans les couches de tungstène ont été analysées en fonction de la teneur en cuivre par la méthode des $\sin^2\psi$. Dans le cas de la texture complexe, les contributions respectives des familles de grains orientés <111> et <110> à la valeur des contraintes résiduelles intra-granulaires ont été mesurées. Pour cela, seuls les paramètres déformés mesurés pour les directions de pôle appartenant à l'une ou l'autre des directions ont été considérés. Les couches de tungstène se présentent alors comme un échantillon biphasé dont chacune des deux phases (A et B) présente des propriétés mécaniques intrinsèques identiques et de plus isotropes. La condition d'équilibre mécanique à la surface libre du film ($\sigma_{33} = 0$) se traduit ici par la relation, f^i étant la fraction en volume de la phase i :

$$f^A\sigma_{33}^A + f^B\sigma_{33}^B = 0 \qquad \text{et dans le cas présent} \qquad \sigma_{33}^A = \sigma_{33}^B = 0 \tag{III.1}$$

Dans le cas d'un système biphasé avec deux phases ayant des propriétés thermomécaniques très différentes, il est nécessaire de faire l'analyse conjointe des contraintes triaxiales dans les deux phases avec la condition :

$$f^A\sigma_{33}^A = -f^B\sigma_{33}^B \neq 0 \tag{III.2}$$

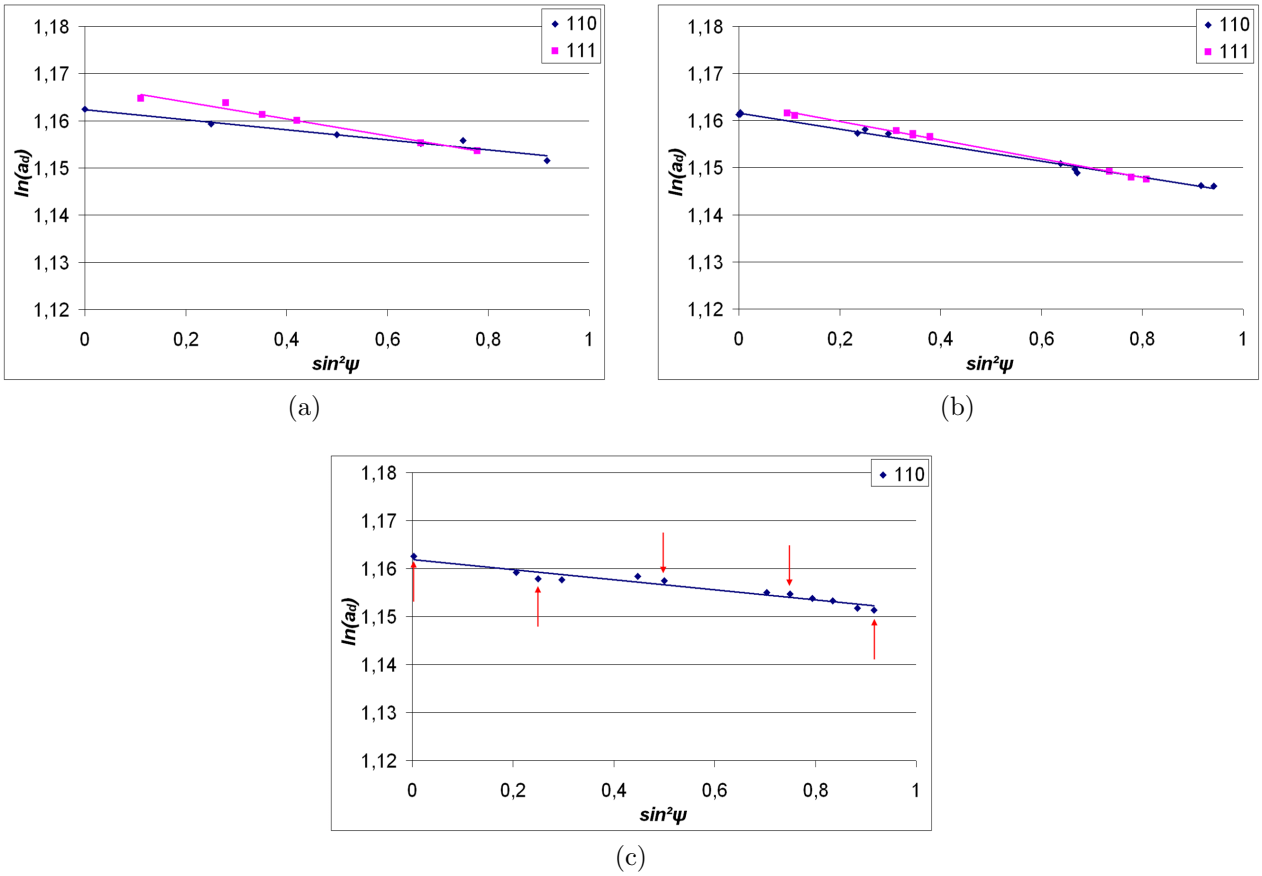
De plus, le paramètre libre de contrainte a_0 a été extrait en utilisant le coefficient de Poisson du tungstène massif soit $\nu = 0{,}28$. Cette hypothèse peut se justifier en considérant l'expression permettant de calculer ce paramètre à partir de la pente P et de l'ordonnée à l'origine OO de la droite des $\sin^2\psi$ (voir chapitre II), où E est le module d'Young du tungstène et σ la contrainte résiduelle macroscopique intra-granulaire :

$$P = \frac{1+\nu}{E}\sigma \qquad \text{et} \qquad OO = \frac{2\nu}{E}\sigma + \ln(a_0) \tag{III.3}$$

En combinant les deux équations ci-dessus (eq. III.3), il vient :

$$\ln(a_0) = OO + \frac{2\nu}{1+\nu}P \tag{III.4}$$

La valeur de a_0 peut donc être déterminée grâce aux valeurs de P et OO calculées par régression linéaire des courbes en $\sin^2\psi$, connaissant le coefficient de Poisson du film. Toutes les courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour les différentes séries de composites à dispersoïdes de cuivre ainsi que pour les dépôts séquencés de tungstène sont regroupées au sein de l'annexe C. La figure III.19 montre l'évolution de ces courbes dans le cas d'une épaisseur nominale de tungstène constante et égale à 3 nm, lorsque l'épaisseur nominale de cuivre varie entre 0 et 1 nm.



(a)

(b)

(c)

FIG. III.19 – Évolution des courbes en $\sin^2\psi$ dans les couches de tungstène α de 3 nm d'épaisseur nominale en fonction de l'épaisseur nominale de cuivre : (a) 0, (b) 0,5 et (c) 1 nm. L'analyse est menée conjointement dans chacune des deux familles de grains texturés <111> et <110>. Les flèches rouges indiquent les directions de pôle ψ pour les différents plans diffractants considérés dans le cas d'une texture <110> (voir chapitre II). Les valeurs de contraintes obtenues ainsi que les paramètres libres de contraintes sont reportés dans le tableau III.5.

Il est aisé de différencier les contributions respectives des familles de grains orientés <110> et <111> lorsque la texture complexe est présente. Les tracés en $\sin^2\psi$ affichent un comportement linéaire attendu selon la théorie mais néanmoins remarquable au regard de la taille des grains de tungstène (3 nm). La pente des droites étant directement proportionnelle à la valeur de la contrainte, l'observation des droites de la figure III.19 (a) et (b) révèle non seulement une contrainte résiduelle systématiquement plus élevée dans les grains orientés <111> mais aussi un rapprochement des deux régressions obtenues pour les deux directions de texture lorsque l'épaisseur de cuivre augmente, la texture <111> "disparaissant" pour une épaisseur nominale de cuivre supérieure ou égale à 1 nm.

Films	Épaisseurs effectives				Structure			Contraintes résiduelles		
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	Phase β-W	Texture α-W	a_0 (nm)	σ_r^f (GPa)	σ_r^W (GPa)	$\sigma_r^f - \sigma_r^W$ (GPa)
W/Cu 3/1	3,3	2,7	0,6	205	non	{110}	0,3185	-1,5	-3,5	2,0
W/Cu 3/0,5	3,0	2,8	0,2	198	non	{110} {111}	0,3171 0,3173	-3,2	-5,5 -6,4	2,6
W/W 3/3	3,1	3,1	x	217	faible	{110} {111}	0,3182 0,3189	-2,7	-3,4 -5,7	1,4

Tab. III.5 – Synthèse des résultats sur la morphologie, la structure et l'état mécanique des composites W/Cu à dispersoïdes de cuivre et dépôt séquencé pour une épaisseur nominale de 3 nm de tungstène.

La lecture du tableau III.5 montre que le paramètre libre de contrainte de la phase α-W est toujours supérieur à la valeur du paramètre de référence, en l'occurrence celui du massif (0,3165 nm). Ceci est révélateur de la présence de défauts de type interstitiels (et auto interstitiels) au sein de la maille, provoquant sa dilatation [6]. En l'absence de cuivre et pour 1 nm d'épaisseur nominale de cuivre, cette valeur atteint son maximum (voir Fig. III.20). Aucune différence importante n'est observable entre les valeurs liées aux grains texturés {110} et {111}. Néanmoins, la valeur du paramètre pour la famille de grains présentant les contraintes les plus élevées (*i.e.* {111}) est sensiblement supérieure quelle que soit la teneur en cuivre ; la différence est maximale en l'absence de cuivre alors que la contrainte pour les grains {111} n'est pas la plus forte. Cela peut signifier une introduction de cuivre au sein de la maille α-W dès 3 nm

d'épaisseur de tungstène. Cet effet, lié à la présence de cuivre, se manifeste clairement dans les tableaux donnés dans l'annexe C. La valeur de a_0 pour la plus faible épaisseur de tungstène (1,5 nm nominale) est très inférieure à la valeur de référence qui est celle du tungstène à l'état massif ou à gros grains. Cela pourrait être révélateur de la présence d'atomes de cuivre en substitution du tungstène au sein de la maille cristallographique, et ceci, dans des proportions non négligeables. Il est à noter que pour la série de composites W/Cu lamellaires, le paramètre de maille libre de contrainte est systématiquement plus petit que celui du massif mais cette série a été réalisée avec des conditions de dépôt particulières (forte pression de gaz minimisant l'énergie des particules incidentes et donc autorisant une faible contrainte dans les couches). Ainsi, ces résultats montrent qu'au-delà d'un simple phénomène de diffusion accélérée pour une bicouche nanométrique équi-épaisseur [7], c'est l'implantation des particules incidentes énergétiques (Cu) lors du dépôt qui joue un rôle déterminant dans la formation de cette solution solide W(Cu).

Ces variations du paramètre libre de contraintes dans les couches de tungstène sont aussi résumées sur la figure III.20 pour l'ensemble des différentes séries étudiées.

A partir d'un modèle élastique simple, établi dans le cas de solutions solides diluées, il est possible d'estimer la teneur en cuivre dans les grains de tungstène par la relation suivante [8] :

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\frac{\Delta a}{a} = 3f\frac{\gamma}{\gamma'}\tau \tag{III.5}$$

où
$\frac{\Delta V}{V}$ est la variation de volume de la matrice de tungstène,
τ est le pourcentage atomique du cuivre en substitution,
γ et γ' sont respectivement les facteurs d'Eshelby du tungstène et du cuivre qui expriment la variation des constantes d'élasticité ($\frac{\gamma}{\gamma'}$ vaut 1 dans le cas de la loi de Végard),
f est un facteur de taille.

Le facteur d'Eshelby γ et facteur de taille sont donnés par les relations suivantes avec ν, le coefficient de Poisson et r_i est le rayon d'équilibre de l'atome i :

$$\gamma = 3\frac{1-\nu}{1+\nu} \qquad \text{et} \qquad f = \frac{r_{Cu} - r_W}{r_W} \tag{III.6}$$

En prenant comme valeur $r_{Cu} = 0,128\ nm$ et $r_W = 0,139\ nm$, il vient $f = -0,079$. De même, en considérant les coefficients de Poisson donnés dans le chapitre II, le calcul de $\frac{\gamma}{\gamma'}$ donne 1,155. La valeur du paramètre de maille libre de contrainte pour le tungstène de 1,5 nm d'épaisseur

nominale est de 0,3144 nm pour les grains orientés <110> quelque soit l'épaisseur de cuivre nominale considérée (0,5, 1,0 ou 4,5 nm). Le pourcentage atomique de cuivre en substitution, calculé à partir de la relation III.5, est de 7,3 $\%_{at.}$, valeur sensiblement plus faible que celle trouvée par P. Villain (8,7 $\%_{at.}$ [9]) dans le cas de multicouches équi-épaisseurs de 3 nm de période. En revanche, la valeur déduite des grains orientés <111> est plus élevée (10,7 $\%_{at.}$). Ces concentrations restent faibles et ne doivent pas perturber de manière significative l'élasticité du milieu. En effet, des simulations atomistiques ont montré que, dans le cas d'alliages cubiques centrés Li-Mg, le module de compressibilité augmente de 8% pour 10 $\%_{at.}$ de magnésium ($r_{Mg} = 0,160\ nm$) dans lithium ($r_{Li} = 0,152\ nm$), système dans lequel le facteur f est égal à 0,053 [10]. Dans le cas de solutions solides cubiques centrées très concentrées (50%) mais avec des écarts de rayon atomique faibles comme Mo ($r_{Mo} = 0,139\ nm$) - Rh ($r_{Mh} = 0,137\ nm$) et Fe ($r_{Fe} = 0,126\ nm$) - Cr ($r_{Cr} = 0,128\ nm$), des études instrumentales et numériques montrent que les effets restent faibles [11, 12].

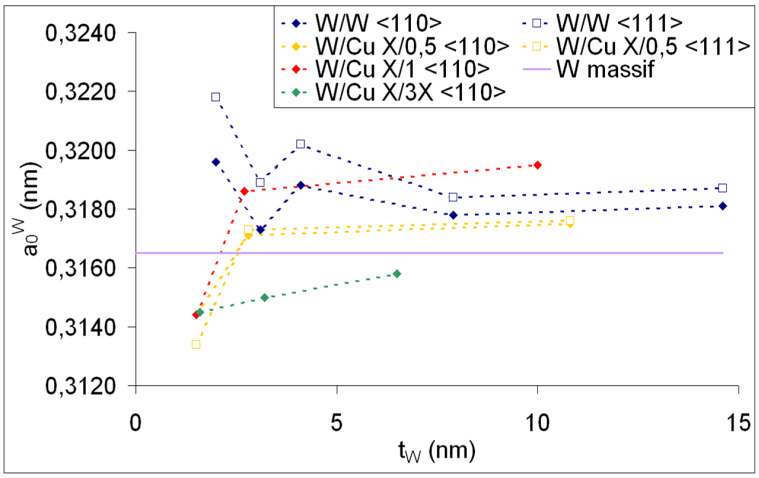


FIG. III.20 – Évolution du paramètre libre de contrainte a_0 en fonction de l'épaisseur réelle des couches de tungstène pour les différentes séries étudiées.

Le rôle des interfaces, et donc du cuivre, sur le comportement mécanique du composite, est mis en évidence dans la dernière colonne du tableau III.5. Il est intéressant de remarquer que non seulement la contrainte en tension est minimale lorsque les interfaces sont planes c'est-à-dire en l'absence de cuivre mais aussi qu'elle est maximale lorsque la rugosité est la plus grande c'est-à-dire dans le cas de 0,5 nm d'épaisseur nominale de cuivre. Les îlots de cuivre sont en tension mais leur contribution à la contrainte résiduelle globale reste faible au regard des épaisseurs apparentes des deux éléments (7 et 19% de l'épaisseur totale pour respectivement 0,5 et 1 nm d'épaisseur nominale de cuivre).

III.1.5 Discussion

L'orientation de croissance <110> au sein d'un matériau cubique centré ou <111> dans le cas de structure cubique à faces centrées est couramment rencontrée lors de dépôt par pulvérisation ionique et s'explique par la minimisation de l'énergie de surface [13–16] au cours du dépôt. En revanche, le développement d'une orientation préférentielle α-W{111} dans un matériau cubique centré est un élément inattendu. Wei *et al.* rapportent le développement des plans de croissance {111} et {110} au sein de couche de cuivre de 700 nm d'épaisseur déposée par pulvérisation magnétron [17]. L'argument, alors invoqué, est la différence d'énergie de déformation des différents plans liée à l'anisotropie élastique du cuivre [18], élément non applicable dans le cas d'un matériau mécaniquement élastiquement isotrope tel que le tungstène. De la même manière, l'énergie de surface ne peut expliquer cette composante de texture, énergétiquement défavorisée.

Les orientations préférentielles croissent indifféremment à partir de grains α ou β et excluent une influence fondamentale du β-W (confirmé par l'analyse de la phase β de l'annexe B). Seules les couches de tungstène des échantillons W/Cu à dispersoïdes (de 0,2 nm) ou les dépôts séquencés présentent la composante α-W{111} de texture. L'inclusion d'une quantité de cuivre suffisante (0,6 nm) dans le schéma stratifié du dépôt entraîne donc une perte de cette composante comme l'a révélée la figure de pôle réalisée sur W/Cu 3/1 (confirmé sur les échantillons W/Cu 1,5/1 et W/Cu 12/1, non présentés ici).

Il a déjà été rapporté que la rugosité de la sous-couche sur laquelle croit le film peut influencer le développement d'orientations préférentielles [19, 20], de même que le substrat [21]. Or, les mesures GISAXS ont révélé une structure à inclusions dispersoïdes de cuivre à la fois sur les échantillons W/Cu 3/0,5 et W/Cu 3/1, ce qui laisse supposer une influence mineur de la rugosité. L'absence d'influence des interfaces est confirmée par les observations de microscopie électronique. Il en est de même pour le substrat dès lors que différents types de structures cristallines ont été observés lors des premiers stades de croissance. En revanche, l'analyse des contraintes résiduelles macroscopiques dans le film et intra-granulaire selon la présence ou non de la composante α-W{111} a révélé une diminution notable (1 GPa) des contraintes résiduelles pour les échantillons ne présentant pas la composante originale de texture. Une relaxation globale des contraintes résiduelles semble donc liée à la perte de l'orientation préférentielle α-W<111>.

Ganne *et al.* ont montré une corrélation entre le développement de la texture et la décroissance de la contrainte résiduelle lorsque l'épaisseur du film augmente [22]. En effet, Dobrev [23] a proposé une corrélation entre le développement des textures et la canalisation ionique au sein de la maille cristalline. Au cours de l'impact entre une particule énergétique incidente et le réseau cristallin du dépôt, la dissipation d'énergie peut s'effectuer par recristallisation partielle due à la fusion locale du matériau ("thermal spike") ou par création de défauts consécutifs aux collisions. Par voie de conséquence, l'énergie des particules incidentes est dissipée dans un volume d'autant plus important que les cristaux présentent des directions favorables à la canalisation des ions incidents. Ces cristaux subissent ainsi un réarrangement atomique faible et peuvent alors servir de site de nucléation pour la recristallisation des cristaux moins favorablement orientés et donc plus fortement affectés par l'irradiation. Ces directions de canalisation sont les rangées denses du réseau cristallin. Pour un matériau cubique centré, les directions de canalisation sont de plus en plus favorables dans la séquence <110>, <100>, <111>. Ainsi, la croissance s'effectue selon la direction de canalisation la plus favorable qui correspond à <111> pour un matériau cubique centré. De plus, selon Thornton et Hoffman [24], la création de défaut augmente le niveau de contrainte résiduelle. Ainsi, la direction de croissance <111> implique une plus faible densité de défauts et donc une plus faible contrainte résiduelle intrinsèque.

Le développement de l'orientation préférentielle α-W<111> a donc pour effet de minimiser les défauts générés lors du dépôt et ainsi limiter la contrainte résiduelle au sein des couches de tungstène. Cette explication est cohérente avec la différence d'état de contrainte observée entre les échantillons présentant les composantes α-W{110} et α-W{111} et ceux ne présentant que α-W{110}, l'incorporation de quantité plus importante de cuivre ayant pour effet de minimiser d'autant plus la contrainte résiduelle. De plus, l'augmentation de la contrainte résiduelle au sein de la série à dispersoïdes de cuivre (0,2 nm) associée à la diminution de la proportion volumique de la composante de texture α-W{111} lorsque la taille des couches de tungstène atteint 1,5 nm est alors compatible avec l'augmentation de la concentration en cuivre induite par le nombre croissant d'interfaces. La présence simultanée des deux composantes révèle alors une concurrence entre la minimisation de l'énergie de surface des plans de plus en plus favorable selon la séquence {111}, {100}, {110} avec la minimisation des contraintes résiduelles de plus en plus favorable selon la séquence {110}, {100}, {111}. Cette analyse est cohérente avec les observations de microscopie, notamment le caractère cristallin aléatoire des couches précédent les zones orientées. Cette compétition est alors d'autant plus facilitée que l'énergie de surface décroît lorsque la taille des grains devient nanocristalline [25].

Toutefois, Ganne *et al.* invoquent cette explication dans le cadre de croissance de film mince de plusieurs micromètres entraînant la formation de plans de croissance initiale {110} puis {111}. Les observations de microscopie réalisées ici ont pourtant démontré une croissance parallèle des plans de croissance α-W{110} et α-W{111} bien que des grains orientés α-W{110} soient systématiquement présents dans les 30 premiers nanomètres (précédant les zones orientées de texture).

De plus, l'analyse des contraintes réalisée précédemment a montré qu'il était possible de différencier les contributions respectives des différentes familles de grains orientés <110> et <111> à la contrainte macroscopique intra-granulaire des couches de tungstène. La contrainte déterminée pour les grains orientés <111> est nettement plus grande que celle déterminée pour des grains orientés <110>. Il en va de même pour les paramètres libres de contraintes, ce qui est en contradiction avec le modèle développé précédemment. Il est donc possible que d'autres paramètres tels que les contraintes de surface ou les déformations de surface participent au développement des orientations préférentielles [26] d'autant que de légères modifications de la forme des grains associées à de forts gradients de contraintes ont été observés par nanodiffraction selon l'orientation des plans de croissance. Des effets chimiques aux interfaces pourraient aussi modifier considérablement les énergies de surfaces.

III.2 Comportement élastiques des composites

III.2.1 Mesures des déformations *in situ*

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés à l'aide d'une machine Deben^{TM} de charge maximale 200N et équipée d'un capteur de force de 20 N offrant une précision annoncée de 0,1 N. Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées au sein du diffractomètre 7-cercles de la ligne BM02 de l'ESRF. Le tungstène étant un matériau mécaniquement élastiquement isotrope, la poursuite de la déformation sur un seul type de plan diffractant (α-W{310}) suffit pour caractériser son comportement mécanique. La longueur d'onde utilisée lors des acquisitions (9800 eV, $\lambda = 0,1267$ nm) a été choisie afin d'autoriser l'observation des plans diffractants α-W{310} au sein d'une plage θ-2θ répondant au compromis d'une grande précision, une brillance importante du faisceau synchrotron tout en se préservant du seuil d'absorption des électrons L3 du tungstène (10207 eV). La sélection des plans α-W{310} comme jauge de déformation du tungstène permet une plage angulaire dépourvue de la contribution du cuivre (ou de β-W éventuel) la plus large disponible, tout an autorisant un nombre important de directions de

pôle, à même de pourvoir un signal diffractant intense. Les acquisitions ont donc été réalisées en respectant les directions de pôle attenantes aux deux composantes principales de texture soit selon les angles ψ 26,6°, 43,1°, 47,9°, 50°, 64,4° et 68,6°. La quantité de cuivre incorporée au sein des films étant très faible, aucune donnée expérimentale ne peut être extraite des dispersoïdes de cuivre par diffraction des rayons X.

L'application d'une force au composite film-substrat impose une contrainte qui modifie les distances inter-réticulaires des cristallites selon leur orientation au sein de l'échantillon. L'évolution de l'espacement des plans cristallins se traduit par un déplacement des pics de Bragg à travers la relation de Bragg (voir Eq. II.9).

La réalisation de cliché de diffraction θ-2θ permet de suivre l'évolution des distances inter-planaires pour chaque état de charge T_i. Les positions des pics de diffraction ont été extraites des diffractogrammes par ajustement des paramètres des fonctions de type Pearson VII et après soustraction du fond continu. La déformation pour chaque état de charge T_i est calculée à partir de l'état de charge de référence T_0. Ainsi, la déformation déduites des mesures de la position du pic de Bragg des plans {hkl} dans la direction ϕ ψ pour un état de charge T_i quelconque s'écrit :

$$\epsilon_{\phi\psi}^{T_i} = ln\left(\frac{d_{hkl}^{T_i}}{d_{hkl}^{T_0}}\right) = ln\left(\frac{\sin\theta_{\phi\psi}^{T_0}}{\sin\theta_{\phi\psi}^{T_i}}\right) \tag{III.7}$$

L'intérêt ne se rapporte pas tant à la force absolue, appliquée sur l'ensemble film-substrat, que sur l'incrément de force entre les deux états T_i et T_0 (incrément de force nul). L'état de charge de référence est pris au delà d'une force absolue appliquée de 5 N afin d'assurer la mise en place de l'éprouvette (mouvement lié au jeu des mors, des pions et des déformations des éprouvettes au niveau éventuelles des trous), minimisant, de fait, les artefacts de déplacement des pics de diffraction associés aux mouvements en Z ($Z = 0$ correspondant au positionnement de l'éprouvette au centre du goniomètre).

L'acquisition des clichés de diffraction a été réalisée à l'aide d'un détecteur linéaire selon la direction longitudinale (ϕ=0°) suivant les différentes directions de pôle du tungstène, et ce, pour chacun des états de charge appliquée au composite film-substrat. La superposition des différentes plages angulaires de mesure du détecteur autorise la reconstruction du cliché de diffraction. L'évolution de la déformation mesurée par diffraction des rayons X de l'échantillon W/Cu 1,5/0,5, en fonction de l'incrément de force appliquée au composite film/substrat dans

chacune des directions de pôle investiguée est présentée sur le graphique de la figure III.21. Les déformations mesurées définissent une droite dont la pente est fonction des coefficients d'élasticité du matériau ainsi que de la direction de mesure, c'est-à-dire de l'orientation des plans sondés au sein du film mince. L'évolution linéaire des valeurs est caractéristique du comportement purement élastique du matériau.

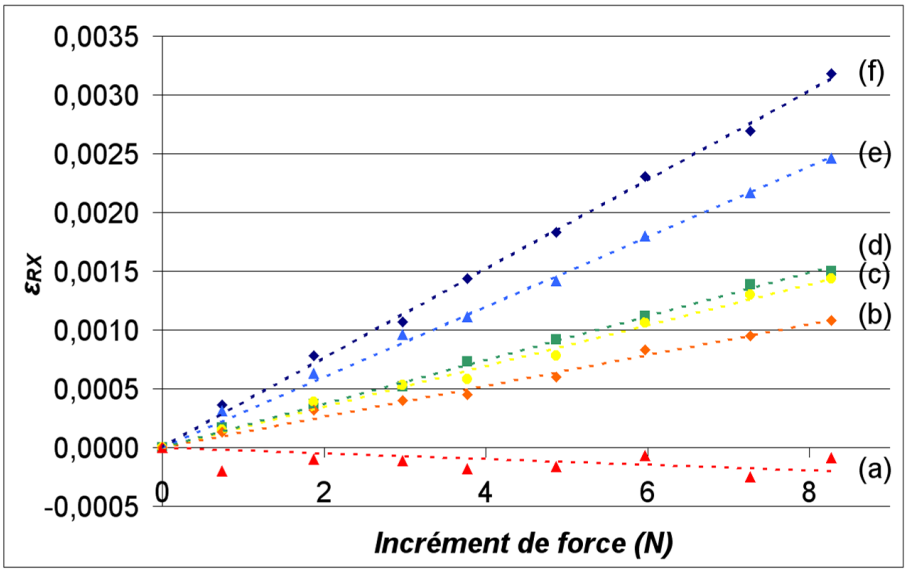


FIG. III.21 – Évolution de la déformation élastique ϵ mesurée par diffraction des rayons X, concernant l'échantillon W/Cu 1,5/0,5, en fonction de l'incrément de force appliquée au composite film/substrat dans chacune des directions de pôle ψ investiguée : (a) 26,6°, (b) 43,1°, (c) 47,9°, (d) 50°, (e) 63,4° et (f) 68,6°.

Lors d'un essai de traction uniaxiale, la force appliquée selon l'axe de traction impose une contrainte longitudinale σ_{11}^A tout en induisant une contrainte transversale σ_{22}^A selon l'axe perpendiculaire à l'axe de traction dans le plan de l'éprouvette (ϕ=90°), l'échantillon étant affranchi de toute contrainte selon la normale à la surface du film. Cet état de contrainte biaxiale conduit alors à un champ de déformation triaxial.

III.2.2 Résultats

Le graphique suivant (Fig. III.22) présente les déformations mesurées par diffraction des rayons X des plans α-W{310} selon les angles $\phi = 0°$ $\psi = 68,6°$ en fonction de la force appliquée pour chacun des échantillons à dispersoïdes de cuivre.

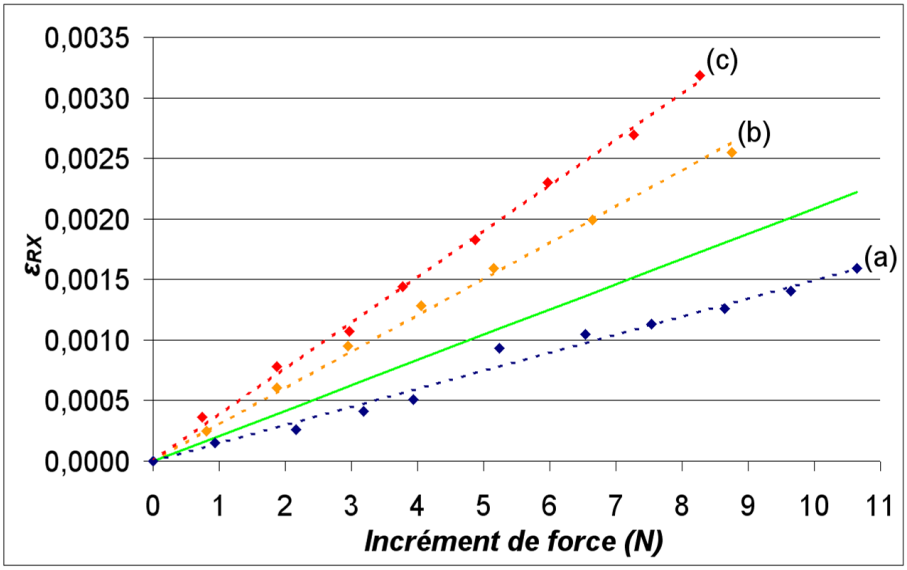


FIG. III.22 – Évolution des déformations élastiques mesurées par diffraction des rayons X ϵ_{RX} dans la direction ($\phi = 0°$ $\psi = 68,6°$) en fonction de l'incrément de force appliquée, pour les différents échantillons à dispersoïdes de cuivre : (a) W/Cu 12/0,5, (b) W/Cu 3/0,5 et (c) W/Cu 1,5/0,5. La droite en trait plein représente la déformation attendue pour l'échantillon W/Cu 12/0,5 en considérant un composite lamellaire et les coefficients d'élasticité du cuivre et du tungstène massifs.

Une forte évolution des pentes est observée lorsque la période diminue. Leur progression est compatible avec un adoucissement des coefficients d'élasticité (augmentation de la pente). La déformation attendue pour le tungstène dans le cas de l'échantillon W/Cu 12/0,5 peut être déterminée à partir des coefficients d'élasticité des matériaux massifs puisqu'aucun adoucissement n'est attendu pour une taille de grains supérieure à 3 nm. Elle peut être calculée en considérant l'élasticité linéaire [27] :

$$\begin{aligned}\epsilon_{\phi\psi} &= \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\phi\sin^2\psi + \sigma_{22}\sin^2\phi\sin^2\psi + \sigma_{33}\cos^2\psi\right) \\ &\quad + \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{12}\sin 2\phi\sin^2\psi + \sigma_{13}\cos\phi\sin 2\psi + \sigma_{23}\sin\phi\sin 2\psi\right) \\ &\quad + \frac{-\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}+\sigma_{33}\right) \qquad \text{(III.8)}\end{aligned}$$

En l'absence de cisaillement et l'échantillon étant libre selon la normale à la surface du film, il vient alors :

$$\begin{aligned}\epsilon_{\phi\psi} &= \frac{1+\nu}{E}\left(\sigma_{11}\cos^2\phi\sin^2\psi+\sigma_{22}\sin^2\phi\sin^2\psi\right)\\ &\quad+\frac{-\nu}{E}\left(\sigma_{11}+\sigma_{22}\right)\end{aligned} \tag{III.9}$$

La contrainte est estimée grâce aux formules présentées dans le chapitre II en considérant des couches continues de cuivre. L'utilisation des coefficients d'élasticité macroscopique se justifie dès lors que l'épaisseur des couches de cuivre concernée est suffisamment faible (premiers stades de croissance) pour que l'hypothèse d'une texture isotrope (aucune orientation cristalline préférentielle) soit viable. La droite en trait plein présente la déformation attendue au regard des caractéristiques effectives de l'échantillon W/Cu 12/0,5 (couches de tungstène et de cuivre d'épaisseur respective de 10,8 nm et 0,2 nm) et des coefficients d'élasticité des matériaux massifs (W : $E = 411\ GPa$, $\nu = 0,28$; Cu : $E = 129,8\ GPa$, $\nu = 0,343$). Le cuivre atteignant une épaisseur sujette à un adoucissement mécanique, il a été vérifié qu'une modification de ces paramètres mécaniques avait une influence infime sur la pente de la courbe calculée. Ainsi, il apparaît nettement que la déformation obtenue par diffraction des rayons X est largement en défaut vis-à-vis de celle attendue.

III.2.3 Modélisation par méthode d'homogénéisation

L'étude microstructurale a mis en évidence des discontinuités importantes dans les couches de cuivre. En collaboration avec Olivier Castelnau du Laboratoire des Propriétés Mécaniques et Thermodynamiques des Matériaux (LPMTM) de l'Université Paris 13, une modélisation plus réaliste par schéma auto-cohérent a été entreprise (voir annexe D) pour étudier le comportement mécanique de l'ensemble film/substrat en tenant compte des discontinuités des couches de cuivre. Dans un premier temps, l'échantillon W/Cu 1,5/0,5 a été modélisé selon une structure lamellaire (couche continue de cuivre) pour laquelle une solution analytique existe. Cette première approche permet de corréler les résultats obtenus précédemment à partir d'un modèle simple en considérant les propriétés élastiques des matériaux massifs. Les paramètres influant dans ce type de calcul sont la texture et la microstructure au travers des C_{ij} de chacune des phases, les fractions volumiques de phases ainsi que les conditions aux limites périodiques. Pour une contrainte σ_{11} appliquée à l'ensemble film-substrat de 10 MPa, les contraintes σ_{11}^{W} calculées

dans les couches de tungstène par le modèle précédent et selon le schéma auto-cohérant sont respectivement de 764,9 MPa et 765,0 MPa dans la cas de l'échantillon W/Cu 1,5/0,5. Cette cohérence des résultats valide le modèle utilisé précédemment mais conforte aussi, de fait, la nécessité de mieux prendre en compte la morphologie des couches de cuivre.

Ainsi, le comportement du composite métallique W/Cu est estimé par le modèle de Mori-Tanaka [28], où le cuivre est en inclusion dans une matrice de tungstène homogène et isotrope (voir Fig. III.23). La croissance de type Volmer-Weber ne favorisant aucune orientation cristalline préférentielle dans les premiers stades de croissance, il semble cohérent de considérer une isotropie cristalline des îlots se traduisant par une isotropie mécanique des inclusions de cuivre au sien de la matrice élastiquement isotrope du tungstène. L'inclusion considérée présente une symétrie de révolution autour de l'axe normal à la surface, dont les paramètres géométrique H et L sont définis sur la figure III.23.

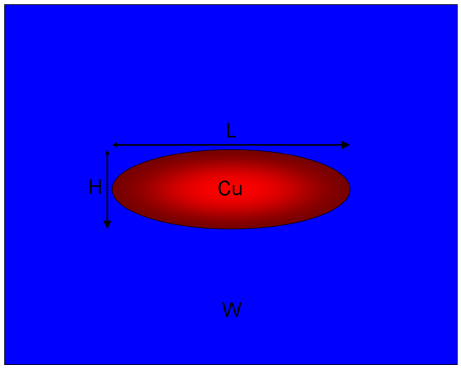


Fig. III.23 – Modèle de Mori-Tanaka appliqué au composite W/Cu.

Cette modélisation du comportement moyen du film est ensuite intégrée dans le schéma auto-cohérent. Pour illustrer ce modèle, les fractions volumiques de 75% de tungstène et 25% de cuivre dans le film ont été considérées (W/Cu 1,5/0,5) soit des proportions volumiques générales du composite film-substrat de 99,855% pour le Kapton®, 0,109% pour le tungstène, et 0,036% pour le cuivre.

Comme précédemment, la contrainte σ_{11}^{W} transmise dans le tungstène est estimée pour une contrainte σ_{11} appliquée à l'ensemble film-substrat de 10 MPa. La morphologie des inclusions de cuivre est modifiée afin d'en déterminer l'impact sur la contrainte affective dans le tungstène.

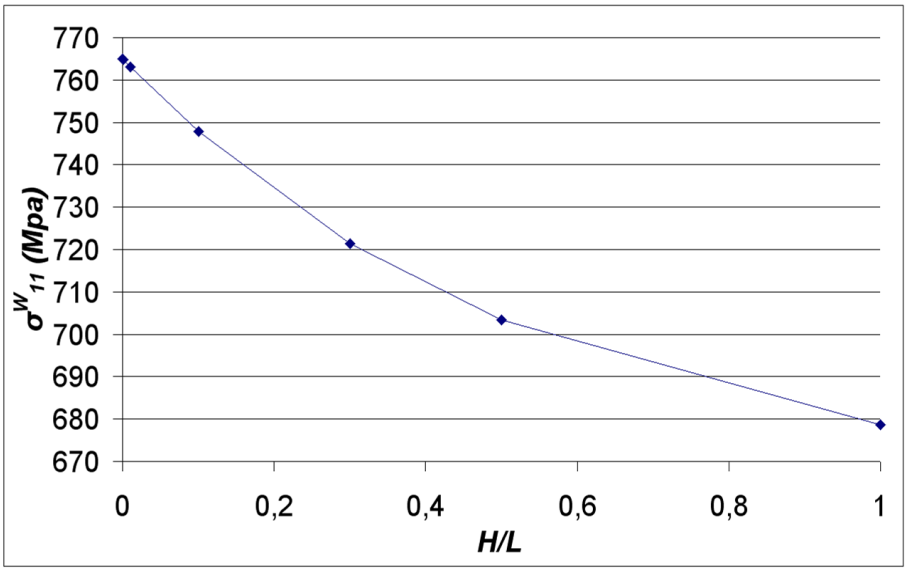


FIG. III.24 – Influence du rapport H/L des inclusions de cuivre sur la contrainte transmise dans la matrice de tungstène.

Le graphique de la figure III.24 présente la contrainte σ_{11}^{W} transmise dans les couches de tungstène selon l'axe de traction (incrément de force appliquée de 7,66 N) lorsque le rapport hauteur sur largeur évolue. Une diminution de la contrainte est observée à mesure que les inclusions passent d'une forme ellipsoïde vers une forme sphérique. Le rapport H/L nul correspond à des inclusions infiniment larges et se réfèrent donc à une stratification lamellaire des couches de cuivres et de tungstène. La valeur de la contrainte alors transmise est de 765,0 MPa, cohérente avec les résultats précédents. Il est intéressant de remarquer que l'effet de forme des agrégats de cuivre sur la valeur de la contrainte dans les couches de tungstène est au maximum de 10% pour des inclusions sphériques et la plus forte teneur en cuivre.

Nous avons retracé les courbes de la figure III.25 en remplaçant la force appliquée à l'ensemble film/substrat par la contrainte appliquée dans le tungstène en considérant des inclusions de cuivre sphériques et les compositions effectives des films. Le module extrait directement de la pente de la droite obtenue pour l'échantillon 12/0,5 présente, ici encore, une valeur très largement supérieure à la valeur attendue c'est-à-dire celle du même matériau à l'état massif (411 GPa). Ceci peut s'expliquer par le fait que la valeur du module du Kapton® utilisée est fausse. Dans ce cas, il faudrait un module de 8 GPa au lieu de 4,7 GPa pour obtenir la bonne valeur du module du tungstène. Les différentes études menées sur le Kapton® dans le domaine des faibles déformations ($< 0{,}3\%$) ont toujours montré que son module était inférieur à 5,2 GPa. Il est donc évident que l'explication réside dans la déformation mesurée dont la valeur reste trop

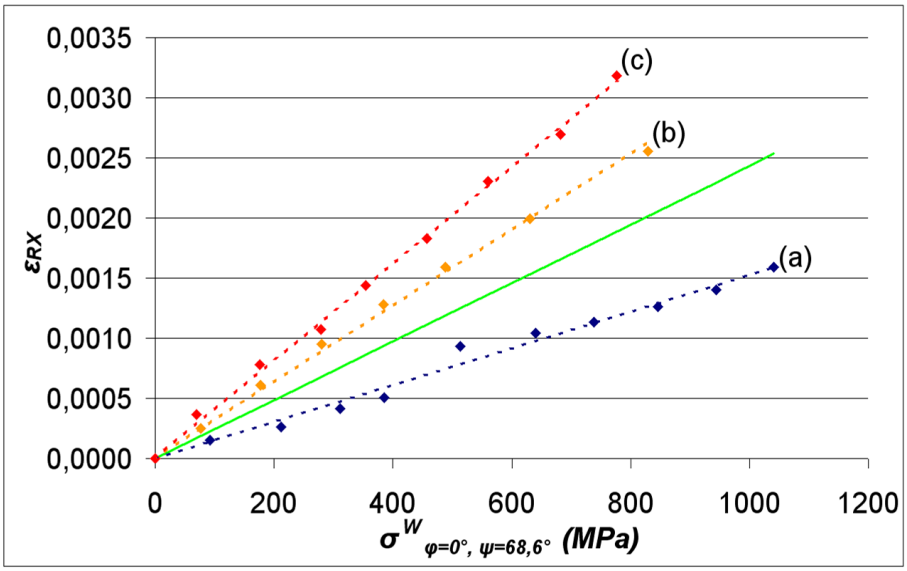


FIG. III.25 – Évolution des déformations élastiques mesurées par diffraction des rayons X ϵ_{RX} dans la direction ($\phi = 0°$ $\psi = 68,6°$) en fonction de la contrainte appliquée dans le tungstène, pour les différents échantillons à dispersoïdes de cuivre : (a) W/Cu 12/0,5, (b) W/Cu 3/0,5 et (c) W/Cu 1,5/0,5. La contrainte dans le tungstène est évaluée par le modèle de Mori-Tanaka et les constantes d'élasticité sont celles du tungstène massif.

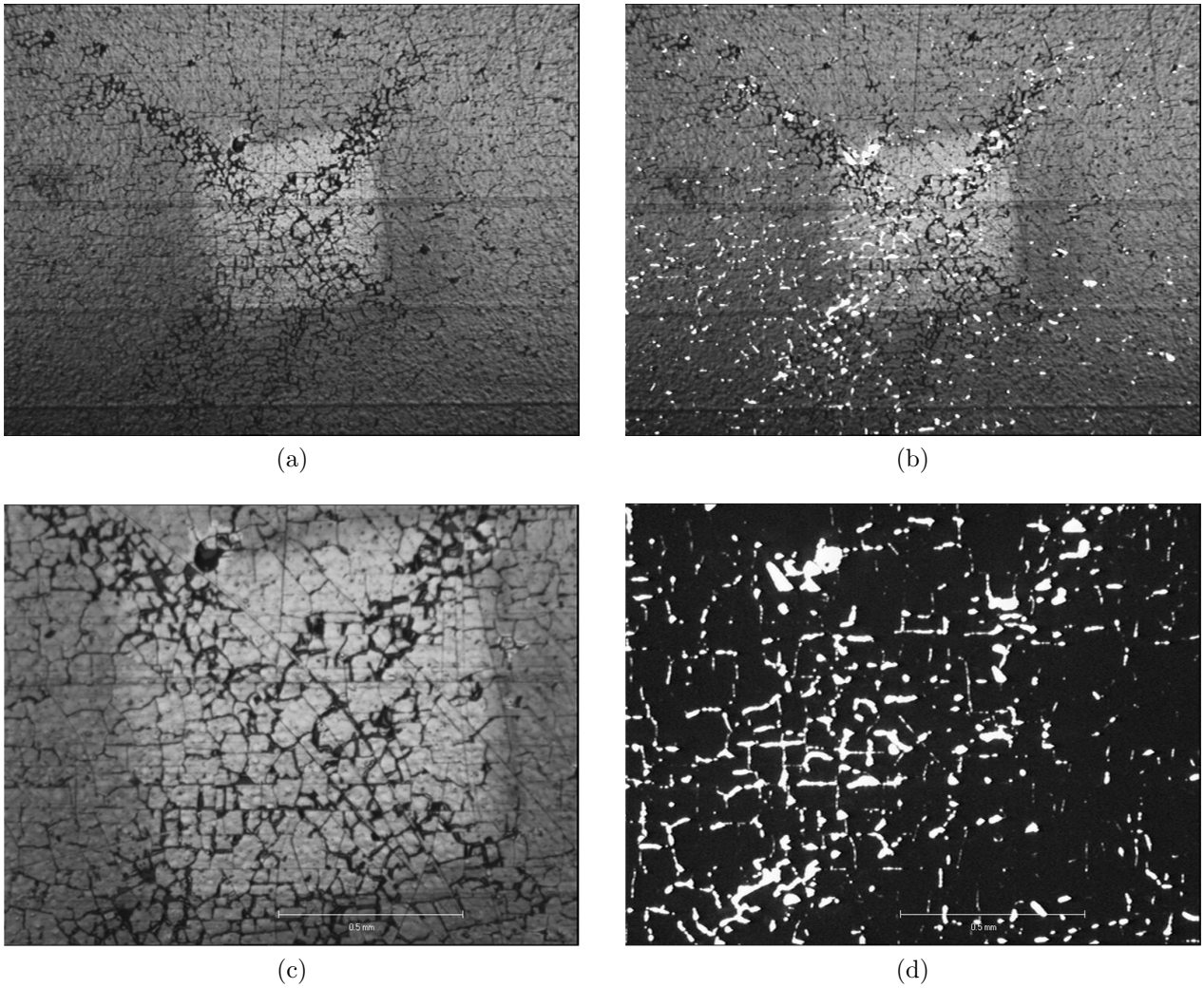
faible au regard de la force appliquée.

III.2.4 Observation de la surface des échantillons

L'observation *post mortem* de la zone de l'échantillon irradiée par le faisceau de rayons X montre une forte interaction avec le film mince. La marque laissée par les rayons X dessine une croix qu'il est possible de corréler avec les deux directions de mesures réalisées ($\phi = 0°$ et $\phi = 90°$).

A plus fort grandissement, le film se montre fortement endommagé et l'observation de cette zone en transmission indique un écaillage sévère du composé à dispersoïdes (Fig. III.26) qui peut largement expliquer le comportement en traction de cet échantillon. En effet, malgré les changements de contrastes optiques visibles sur le Kapton®, il est tout à fait concevable que le film présentait dès son chargement initial cet aspect craquelé. La courbe de charge n'indique pas de rupture de pente imputable à de la fissuration. Par contre, ces endommagements peuvent induire une perte dans la transmission de la déformation du Kapton® au film et donc expliquer le comportement observé en traction.

Les observations réalisées par microscopie optique et notamment les images en transmission (voir Fig. III.26 (b) et (c)) laissent supposer que les parties non-adhérentes du film sont tombées lors des mouvements des moteurs au début des réglages. Ainsi, les mesures de diffraction des rayons X n'ont été réalisées que sur les parties du film encore adhérentes au substrat, toujours soumises à une contrainte de tension, bien que plus faible que celle imposée à l'éprouvette, en raison d'une perte de transmission à l'interface film-substrat. Il en résulte donc une déformation élastique mesurée plus faible que celle attendue bien qu'en constante progression avec l'augmentation de la force appliquée à l'éprouvette.

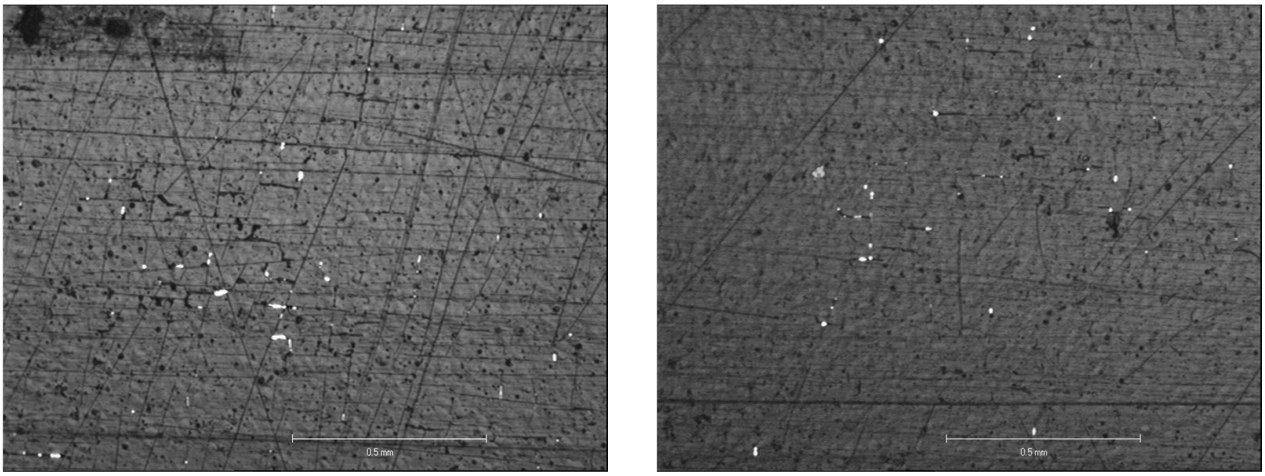


(a) (b)

(c) (d)

FIG. III.26 – Observation par microscopie optique de la zone d'interaction entre le film et le faisceau X (a) en réflexion et (b) en réflexion et transmission, et agrandissement de celle-ci (a) en réflexion et (b) en transmission.

En revanche les observations réalisées sur les deux autres films à dispersoïdes W/Cu 3/0,5 et W/Cu 1,5/0,5 révèlent que ceux-ci sont peu affectés par ce phénomène, en raison de contraintes résiduelles de compression plus importantes, autorisant, de fait, une domaine de contrainte appliquée plus importante et d'un caractère moins fragile que précédemment du fait de leur plus grande teneur en cuivre (échantillons plus ductiles).



(a) W/Cu 3/0,5 (b) W/Cu 1,5/0,5

FIG. III.27 – Observation par microscopie optique de la zone d'interaction avec le faisceau X sur les films (a) W/Cu 3/0,5 et (b) W/Cu 1,5/0,5.

III.2.5 Évolution des coefficients d'élasticité

Le graphique de la figure III.28 présente les déformations attendues pour l'échantillon W/Cu 1,5/0,5 en considérant les coefficients d'élasticité des matériaux massifs ainsi que les déformations en considérant différents adoucissements des module d'Young et coefficient de Poisson des couches de tungstène (0%, 30%, 60%, 90% d'adoucissement). Le calcul des déformations attendues sur W/Cu 3/0,5 et W/Cu 1,5/0,5 ne souffre qu'une différence négligeable. Les droites obtenues pour le film W/Cu 1,5/0,5 sont donc aussi applicables à l'échantillon W/Cu 3/0,5. Il apparait donc que seul un adoucissement de 90% des coefficients d'élasticité du tungstène justifie la déformation mesurée mais que celle-ci reste insuffisante pour expliquer celle attenante à W/Cu 1,5/0,5. De plus, Villain *et al.* ont montré, par simulation atomistique sur monocouches de tungstène monocristallin, un adoucissement de 25% pour une épaisseur de 3 nm [29]. Le graphique montre donc très clairement qu'un adoucissement seul ne peut justifier la déformation mesurée par diffraction des rayons X.

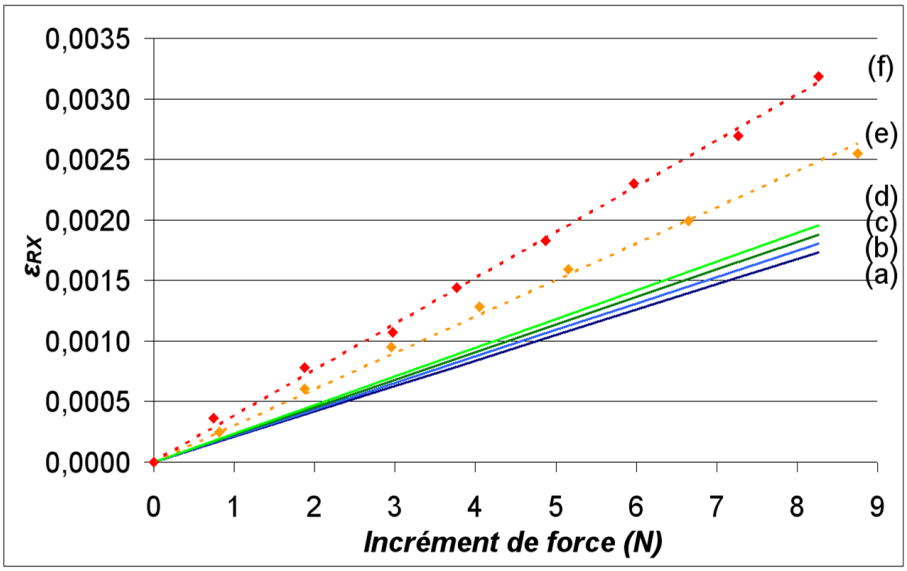


FIG. III.28 – Effet de l'adoucissement de (a) 0%, (b) 30%, (c) 60%, (d) 90% des coefficients d'élasticité sur les déformations attendue dans le modèle de couches continues de cuivre en ($\phi = 0°$, $\phi = 68,6°$) en comparaison aux mesures réalisées sur les échantillons (e) W/Cu 3/0,5 et (f) W/Cu 1,5/0,5.

Dès lors que les déformations élastiques sont directement extraites des données expérimentales sans l'intervention d'hypothèse, les observations précédentes imposent une évaluation erronée de la contrainte appliquée. Ainsi, une modélisation de la stratification en couches continues de cuivre pourrait donc constituer une source de sous-évaluation de la contrainte.

Bien que la caractérisation mécanique préalable du substrat de Kapton® soit en accord avec la littérature [9, 30, 31], son comportement visco-élastique n'est pris en compte ni lors de cette analyse ni au sein des différents modèles présentés. De plus, son comportement sous irradiation n'a pas été caractérisé bien que sa structure soit stable jusqu'à des températures inférieures sensiblement à 200°C ($T_g = 400$°C). Les observations par microscopie optique ont révélé une tendance à l'écaillage des différents échantillons pouvant témoigner d'une décohésion partielle du film sur le substrat ce qui entraîne un transfert de force dans le film se traduisant par une augmentation de la contrainte appliquée au sein des couches de tungstène. Enfin, les observations en coupe transverse par microscopie électronique en transmission des échantillons W/Cu 12/0,5 et W/Cu 3/0,5 ont montré la présence majoritaire de la phase β du tungstène sur les 30 à 50 premiers nanomètres des dépôts. Le comportement mécanique de cette phase étant assez méconnu, il est néanmoins prévisible que son comportement soit du type fragile comme cela a été observé dans un système équivalent, le Fe-Cr. De plus, sa localisation au sein des films pourrait influer sur la transmission de la contrainte dans la phase W-α.

III.2.6 Discussion

Au cours de ce chapitre, une nanostructuration du tungstène a été observée pour une très faible quantité de cuivre lors du dépôt des multicouches, cette faible concentration de cuivre ayant pour objectif avoué de minimiser l'effet de mélange aux interfaces W-Cu. La diffusion du cuivre au sein des couches de tungstène se trouve alors limitée par la quantité de cuivre disponible (déposée). Toutefois, Les observations en coupe transverse des films par microscopie électronique en transmission ainsi, que les mesures GISAXS ont démontré une constitution en agrégats des couches de cuivre compliquant grandement la modélisation de la microstructure du film lors des essais de traction. Néanmoins, grâce au panel d'outils instrumentaux et numériques mis en œuvre, nous avons pu parfaitement caractériser la microstructure de ces composites W/Cu à dispersoïdes de cuivre. Ceci nous permet aussi d'acquerir une bonne maîtrise de la fabrication des composites avec les techniques PVD [32]. Parmis les techniques de caractérisation mise en jeu, la microscopie électronique est d'un apport considérable. Cette analyse locale combinée à l'analyse plus macroscopique des rayons X nous permet de décrire la microstructure à différentes échelles et ainsi de mieux préciser la texture complexe qui apparaît pour des faibles quantités de cuivre et l'apparition de la phase β-W. Ce sont très certainement des effets chimiques aux interfaces qui sont à prendre en compte si l'on considère les différentes sources d'énergie (surface, volume, élastique) mises en jeu et la littérature sur ce sujet. La taille des grains dans le plan de la couche est du même ordre de grandeur que celle hors plan (période). Nous observons toujours un mélange W(Cu) pour la plus petite épaisseur de tungstène qui semble néanmoins plus faible que celui mis en évidence par P. Villain dans ses travaux de thèse. Les essais de traction permettent de mettre en évidence un effet de taille sur l'élasticité dans le tungstène mais sa quantification reste difficile du fait de la connaissance insuffisante du comportement du substrat en polyimide dans le domaine des faibles déformations ($< 0{,}5$ %), et ce, en dépit de la caractérisation initiale réalisée (voir chapitre II) ; celui-ci doit être mieux maîtrisé. Il n'existe pas dans la littérature d'études dont nous pourrions nous servir même comme point de départ. Pour remédier à ces lacunes, G. Geandier (post-doc ANR Cmonano) entreprend actuellement de de nombreux essais de traction sur Kapton® seul pour déterminer sa loi de comportement dans le domaine de déformation étudié.

L'approche développée ici visait à limiter la constitution d'un alliage W(Cu) aux interfaces W-Cu tout en permettant un contrôle de la taille des cristallites au sein des sous-couches de tungstène. Or, le paramètre de maille libre de contrainte du tungstène pour la plus petite période, celle pour laquelle l'adoucissement des coefficients d'élasticité le plus fort est attendu,

révèle un probable effet de mélange. De plus, les contraintes résiduelles importantes liées à la pulvérisation ionique de la machine de dépôt Nordiko imposent de faibles épaisseurs de films ce qui empêche des mesures de nanoindentation fiable. Nous avons donc décidé de tenter une autre approche visant, elle aussi, à éviter la formation d'alliage aux interfaces W-Cu mais autorisant aussi des épaisseurs de film suffisantes pour envisager des mesures par nanoindentation. Le principe est alors de déposer de forte quantité de cuivre assurant de rester au delà de l'épaisseur critique en deçà de laquelle le coefficient de diffusion du cuivre dans le tungstène augmente. La période des multicouches se trouvant largement augmentée, une multiplication du nombre de bicouches déposées est nécessaire afin d'assurer un volume diffractant suffisant, et impose donc un contrôle de la contrainte résiduelle des couches déposées. Or, le bâti magnétron PUMA autorise un tel contrôle permettant ainsi d'envisager des épaisseurs de films plus importantes.

Références bibliographiques

[1] K. Pawlik. Application of the adc method for odf approximation in cases of low crystal and sample symmetries. *Mater. Sci. Forum* **133-136**, pp. 151–156 (1993).

[2] K. Pawlik and P. Ozga. Labotex : The texture analysis software. *Göttinger Arbeiten zur Geologie und Paläontologie* (1999).

[3] R. O. Williams. Analytical methods for representing complex textures by biaxial pole figures. *J. Appl. Phys.* **39**, pp. 4329–4335 (1968).

[4] J. Imhof. The resolution of orientation space with reference to pole-figure resolution. *Textures and Microstructures* **4**, pp. 189–200 (1982).

[5] S. Matthies and G. W. Vinel. On the reproduction of the orientation distribution function of texturized samples from reduced pole figures using the conception of a conditional ghost correction. *Physica Status Solidi B* **112**, pp. K111–K114 (1982).

[6] N. Durand, K. F. Badawi, and P. Goudeau. Residual stresses and micro structure in tungsten thin films analysed by X-ray diffraction - evolution under ion irradiation. *J. Appl. Phys.* **80**, pp. 5021–5027 (1996).

[7] G. Ouyang, C. X. Wang, and G. W. Yang. Anomalous interfacial diffusion in immiscible metallic multilayers : a size-dependent kinetic approach. *Appl. Phys. Lett.* **86**, pp. 1–3 (2005).

[8] Y. Adda, J. M. Dupouy, J. Philibert, and Y. Quéré. *Eléments de métallurgie physique.* INSTN - CEA (1987).

[9] P. Villain. *Analyse des constantes d'élasticité dans des films minces et multicouhes par déformation in situ couplée à la diffraction des rayons X.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2002).

[10] P. Beauchamp, R. Taylor, and V. Vitek. Interatomic potentials for body centred cubic lithium-magnesium alloys. *J. Phys. F. Metal. Phys.* **5**, pp. 2017–2025 (1975).

[11] D. L. Davidson and F.R. Brotzen. Elastic constants of molybdenum-rich rhenium alloys in the temperature range −190°C to +100°C. *J. Appl. Phys.* **39**, pp. 5768–5775 (1968).

[12] P. Olsson, I. A. Abrikosov, L. Vitos, and J. Wallenius. Ab initio formation energies of Fe-Cr alloys. *J. Nucl. Mater.* **321**, pp. 84–90 (2003).

[13] S. G. Wang, E. K. Tian, and C. W. Lung. Surface energy of arbitrary crystal plane of BCC and FCC metals. *J. Phys. Chem. Solids* **61**, pp. 1295–1300 (2000).

[14] Y. Gotoh, S. Entani, and H. Kawanowa. Interfacial energy calculation of BCC/FCC interface. *Surf. Sci.* **507-510**, pp. 401–405 (2002).

[15] G. Ouyang, L. H. Liang, C. X. Wang, and G. W. Yang. Size-dependent interface energy. *Appl. Phys. Lett.* **88**, pp. 1–3 (2006).

[16] J. M. Zhang, D. D. Wang, and K. W. Xu. Calculation of the surface energy of BCC transition metals by using the second nearest-neighbor modified embedded atom method. *Appl. Surf. Sci.* **252**, pp. 8217–8222 (2006).

[17] H. L. Wei, H. Huanga, C. H. Woo, R. K. Zheng, G. H. Wen, and X. X. Zhang. Development of ⟨110⟩ texture in copper thin films. *Appl. Phys. Lett.* **80**, pp. 2290–2292 (2002).

[18] J. M. Zhang, Y. Zhang, and K. W. Xu. Dependence of stress and strain energies on grain orientations in FCC metal films. *J. Cryst. Growth* **285**, pp. 427–435 (2005).

[19] C. E. Murray, K. P. Rodbell, and P. M. Vereecken. Underlayer effects on texture evolution in copper films. *Thin Solid Films* **503**, pp. 207–211 (2006).

[20] N. R. Shamsutdinov, A. J. Böttger, and F. D. Tichelaar. The effect of Cu interlayers on grain size and stress in sputtered Fe-Cu multilayered thin films. *Scripta Mater.* **54**, pp. 1727–1732 (2006).

[21] R. Hoogeveen, M. Moske, H. Geisler, and K. Samwer. Texture and phase transformation of sputter-deposited metastable Ta films and Ta/Cu multilayers. *Thin Solid Films* **275**, pp. 203–206 (1996).

[22] T. Ganne, J. Crépin, S. Serror, and A. Zaoui. Cracking behaviour of PVD tungsten coatings deposited on steel substrates. *Acta. Mater.* **50**, pp. 4149–4163 (2002).

[23] D. Dobrev. Ion-beam-induced texture formation in vacuum-condensed thin metal films. *Thin Solid Films* **92**, pp. 41–53 (1982).

[24] J. A. Thornton and D. W. Hoffman. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films* **171**, pp. 5–31 (1989).

[25] G. Ouyang, X. Tan, and G. W. Yang. Thermodynamic model of the surface energy of nanocrystals. *Phys. Rev. B* **74**, pp. 1–5 (2006).

[26] L. H. He, C. W. Lim, and B. S. Wu. A continuum model for size-dependent deformation of elastic films of nano-scale thickness. *Int. J. Solids Struct.* **41**, pp. 847–857 (2004).

[27] V. Hauk. *Structural and residual stress analysis by non destructive methods.* Elsevier Science B. V. (1997).

[28] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta. Metall.* **21**, pp. 571–574 (1973).

[29] P. Villain, P. Beauchamp, K. F. Badawi, P. Goudeau, and P.-O. Renault. Atomistic calculation of size effects on elastic coefficients in nanometre-sized tungsten layers and wires. *Scripta Mater.* **50**, pp. 1247–1251 (2004).

[30] B. Cyziute, L. Augulis, J. Bonneville, P. Goudeau, B. Lamongie, S. Tamulevicius, and C. Templier. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **875**, pp. 481–486 (2005).

[31] D. Faurie. *Étude du comportement élastique de films minces métalliques. Expérimentations par traction in-situ dans un diffractomètre et modélisation.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2005).

[32] J. Toudert, S. Camelio, D. Babonneau, J. P. Espiños M.-F. Denanot, T. Girardeau, F. Yubero, and A. R. Gonzalez-Elipe. Morphology and surface-plasmon resonance of silver nanoparticles sandwiched between si_3n_4 and bn layers. *J. Appl. Phys.* **98**, pp. 1–10 (2005).

Chapitre IV

Composites lamellaires

La seconde stratégie pour éviter la diffusion du cuivre au sein du tungstène est d'une augmentater de manière importante l'épaisseur des couches de cuivre. Les épaisseurs alors mises en jeux conduisent à la formation de composites lamellaires. Une attention toute particulière est apportée à la microstructure induite par la géométrie de ces échantillons de même que par les conditions de dépôt adoptées. Cette série respecte un rapport épaisseur de tungstène sur épaisseur de cuivre constant et égal à 3 (Tab. IV.1). Cette caractéristique répond à plusieurs critères structuraux, mécaniques et pratiques. Une épaisseur de cuivre de trois fois supérieure à celle du tungstène permet de ne jamais atteindre l'épaisseur critique de cuivre au delà de laquelle l'apparition d'un alliage aux interfaces est inexorable [1], et ce, jusqu'à la plus petite période de 6 nm, lorsque l'épaisseur du tungstène atteint 1,5 nm et pour laquelle un adoucissement des coefficients d'élasticité est attendu. De plus, ce rapport constant assure un comportement mécanique comparable des trois échantillons de cette série dès lors que les épaisseurs globales déposées de cuivre et de tungstène sont comparables pour chaque échantillon. Enfin, le choix du rapport trois n'est pas anodin puisqu'il vise à offrir un signal, du point de vue des rayons X, similaire pour le cuivre et le tungstène (pour un rayonnement au cuivre les parties réelles du coefficient de diffusion des rayons X du cuivre et du tungstène sont respectivement de 27,02 et 68,98), de sorte que les déformations des deux phases peuvent être suivies simultanément par diffraction des rayons X.

Échantillons	Épaisseurs effectives				σ_r			Texture(s)	
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	σ_r^W (GPa)	σ_r^{Cu} (GPa)	σ_r^f (GPa)	W	Cu
W/Cu 6/18 M	22,8	6,5	16,3	1024	-1,0	0,2	0,2	{110}	{111}
W/Cu 3/9 M	11,1	3,2	8,0	1003	-0,9	0,3	0,3	{110}	{111}
W/Cu 1,5/4,5 M	5,5	1,6	3,9	993	-2,2	0,6	0,5	{110}	{111}

Tab. IV.1 – Caractéristiques des échantillons. La lettre M au sein de la dénomination des échantillons indique qu'il s'agit de films réalisés par pulvérisation Magnétron

Une spécificité affichée de cette série concerne l'augmentation du volume diffractant par accroissement du nombre de bi-couches déposées. L'augmentation de l'épaisseur totale assure à la fois une meilleure qualité du signal diffracté et une contribution mécanique accrue de la multicouche au sein du composite film-substrat. Cette spécificité suppose cependant une minimisation de la contrainte résiduelle de compression au sein des différentes phases du film (sans toutefois basculer en contrainte de tension, favorable à l'apparition du β-W) sous peine de délamination de la multicouche. Ce contrôle est réalisé aisément sur dépôts Magnétron par modification des conditions d'élaboration (modification du flux d'argon, voir Fig. II.4). Il est intéressant de remarquer que, d'une part, les mesures de déformation sont insensibles aux contraintes résiduelles puisqu'elles ne reflètent que l'évolution des distances inter-réticulaires du matériau (relativement à un état de référence), et que, d'autre part, un état de fortes contraintes en compression autorise une augmentation relative des distances inter-planaires plus importante et donc un domaine élastique plus étendu.

IV.1 Microstructures

La figure IV.1 présente les diffractogrammes de réflectométrie obtenus pour les trois composites lamellaires. Ceux-ci confirment la qualité de la stratification des échantillons bien que la perte de cohérence du signal soit importante sur les pics de diffraction d'ordre supérieur pour l'échantillon W/Cu 6/18 M. Le contrôle de la taille des grains selon la direction de croissance est donc assuré et la période des différentes multicouches, reportée au sein du tableau IV.1.

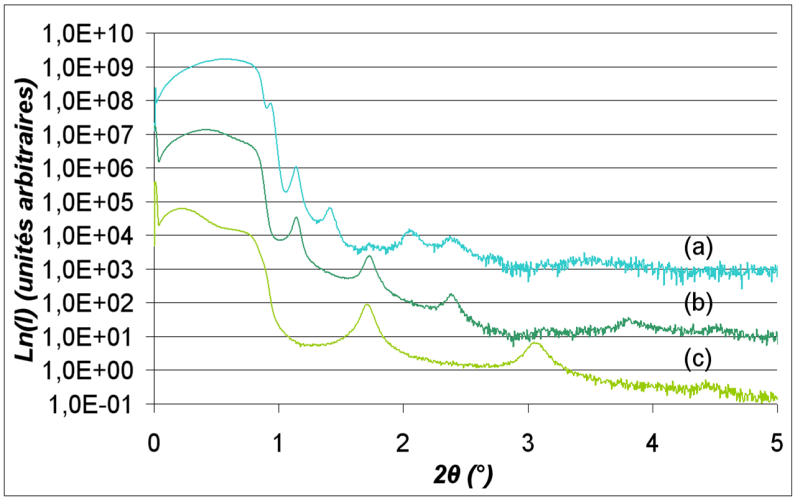
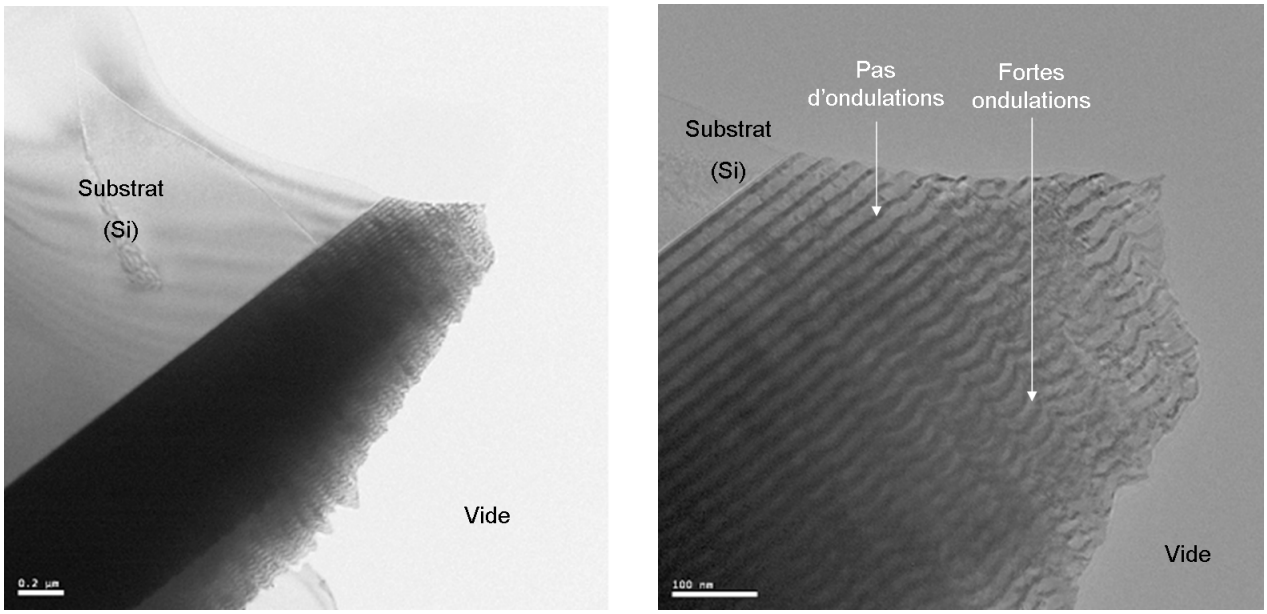


FIG. IV.1 – Diffractogrammes de réflectométrie obtenus sur (a) W/Cu 6/18 M, (b) W/Cu 3/9 M et (c) W/Cu 1,5/4,5 M déposés sur substrat de silicium.

La nanostructuration des couches a aussi été vérifiée par microscopie électronique en transmission sur l'échantillon W/Cu 6/18 M (voir Fig. IV.2). L'observation du film dans son ensemble révèle une ondulation des couches au delà de 100 *nm* de distance au substrat. L'analyse de ces ondulations est détaillée au sein de l'annexe E.



(a) (b)

FIG. IV.2 – Images en champ clair de la zone d'investigation de microscopie électronique à différents grandissements, réalisées sur l'échantillon W/Cu 6/18 M sur substrat de silicium.

En conséquence, la qualité des relevés attenants à la stratification étant fortement affectée par ce phénomène d'ondulation, les analyses ont été réalisées au sein d'une zone proche de l'interface film-substrat, respectant une planéité parfaite des sous-couches (voir Fig. IV.3).

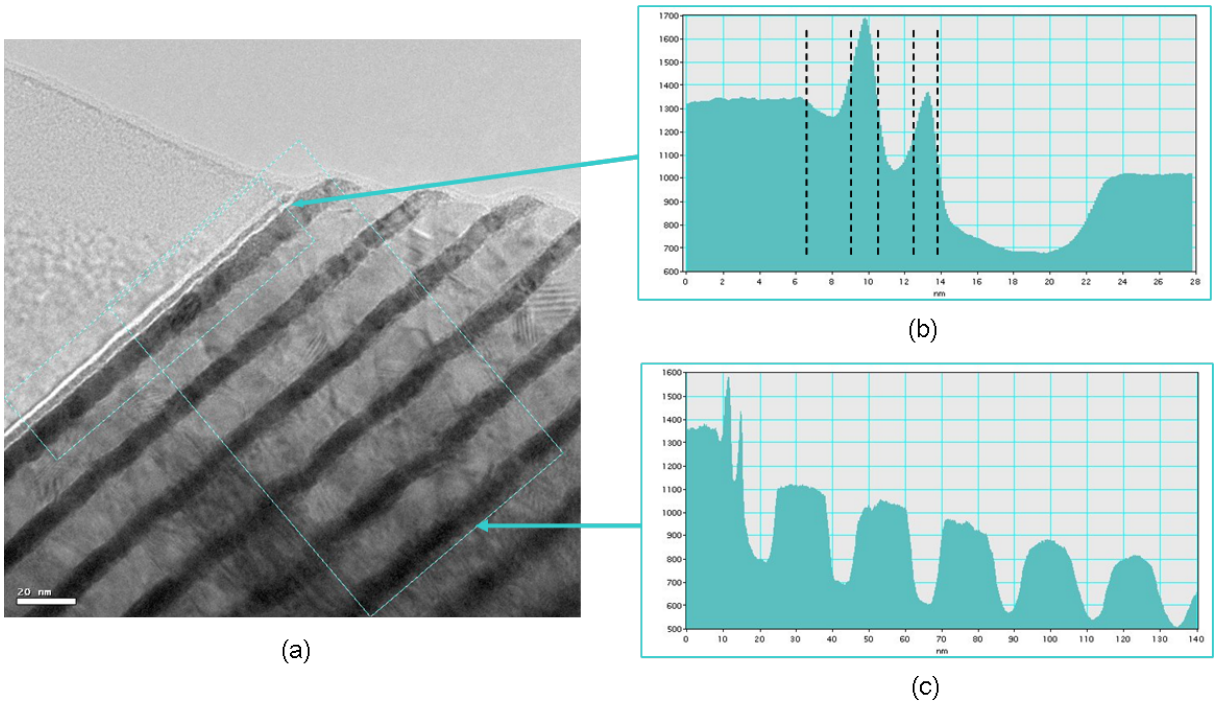
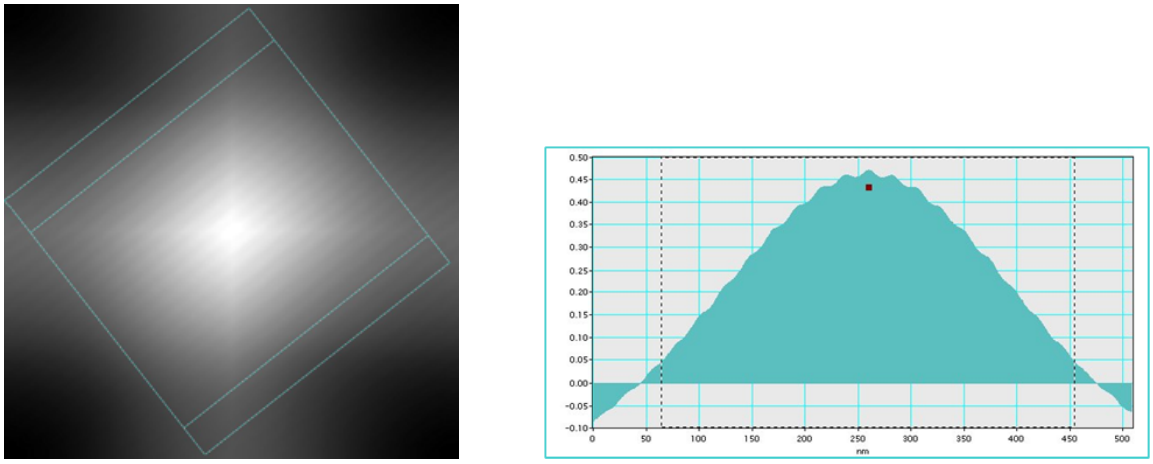


FIG. IV.3 – Image en champ clair de la zone proche de l'interface film-substrat du film mince W/Cu 6/18 M déposé sur substrat de silicium (a) et profil d'intensité de l'interface (b) et des couches (c).

L'analyse du profil d'intensité sur deux bi-couches W-Cu de l'image selon la normale à l'interface film-substrat confirme les mesures de réflectométrie ($\Omega = 22,7\ nm$) ainsi que les épaisseurs périodiques de tungstène ($t_W = 7,6\ nm$) et de cuivre ($t_{Cu} = 14,7\ nm$) présentées au sein du tableau IV.1. Une sous-estimation et une surévaluation systématique des vitesses de dépôt du tungstène et du cuivre, respectivement, sont par conséquent à craindre sur chacun des échantillons de cette série. Une auto-corrélation de l'image (voir Fig. IV.4) a aussi été réalisée afin de s'assurer d'une valeur statistiquement valide de la période ; la valeur 22,9 nm de la période est cohérente avec les précédentes.

L'analyse du profil d'intensité de l'interface film-substrat révèle, quant à elle, quatre zones d'intensité différente. Il est acquis que ces dernières correspondent à des accumulations parasites de matière, lors de la phase précèdant la séquence de dépôt du film. Cependant, les faibles

épaisseurs couplées aux fortes intensités des couches apparaissant en blanc (faible densité électronique) sur l'image IV.3 laissent supposer que ces dernières sont des couches interfaciales de faible densité atomique, voire des zones de décohésions du film. L'interface film-substrat pourrait alors être décrite par l'empilement d'une couche de 2,5 nm de SiO_x suivi d'une couche de 2,4 nm d'épaisseur d'alliage $Cu_{x'}W_{1-x'}$ correspondant au décapage simultané des cibles de tungstène et de cuivre avant le dépôt Magnétron. Les deux interfaces observables seraient alors les interfaces $SiO_x/Cu_{x'}W_{1-x'}$ et $Cu_{x'}W_{1-x'}/W$ de 1,4 nm et 1,2 nm d'épaisseur respective.



(a) (b)

FIG. IV.4 – (a) Auto-corrélation de l'image en champ clair de la figure IV.3 et (b) profil d'intensité associé.

L'intérêt se porte à présent sur l'évolution des orientations cristallographiques selon la direction de croissance et notamment de l'empilement des orientations cristallines de tungstène et de cuivre aux interfaces (voir Fig. IV.5). Les orientations cristallines sont analysées par transformée de Fourier locale sur les toutes premières bicouches déposées. Il est important de rappeler que ces clichés de nanodiffraction simulés informent sur les orientations cristallines visibles sur l'image haute-résolution. Par conséquent, les transformées de Fourier obtenues dépendent entièrement de la qualité de l'image sur laquelle est basée l'analyse, et de fait, de la résolution spatiale du microscope électronique. Celle-ci impose une invisibilité des plans atomiques de faible distance inter-réticulaire et rend l'analyse par transformée de Fourier réduite extrêmement dépendante de l'emplacement de l'analyse. Les transformées de Fourier réduites sont réalisées à partir de séries de trois carrés adjacents de 4,8 nm de coté (soit 6,8 nm de diagonale). Ceci permet de contrôler l'évolution de l'orientation des plans cristallins du dépôt par zone de 5 à 7 nm.

Les deux séries de trois transformées de Fourier rouges et bleues de la figure IV.5 ont été respectivement réalisées sur les interfaces cuivre sur tungstène et tungstène sur cuivre. L'objectif affiché est de vérifier que la stratification des couches impose effectivement une taille de grain de l'ordre de l'épaisseur de ces dernières. En effet, bien que peu probable, il serait envisageable que la taille des grains selon la direction de croissance soit inférieure à l'épaisseur des couches déposées.

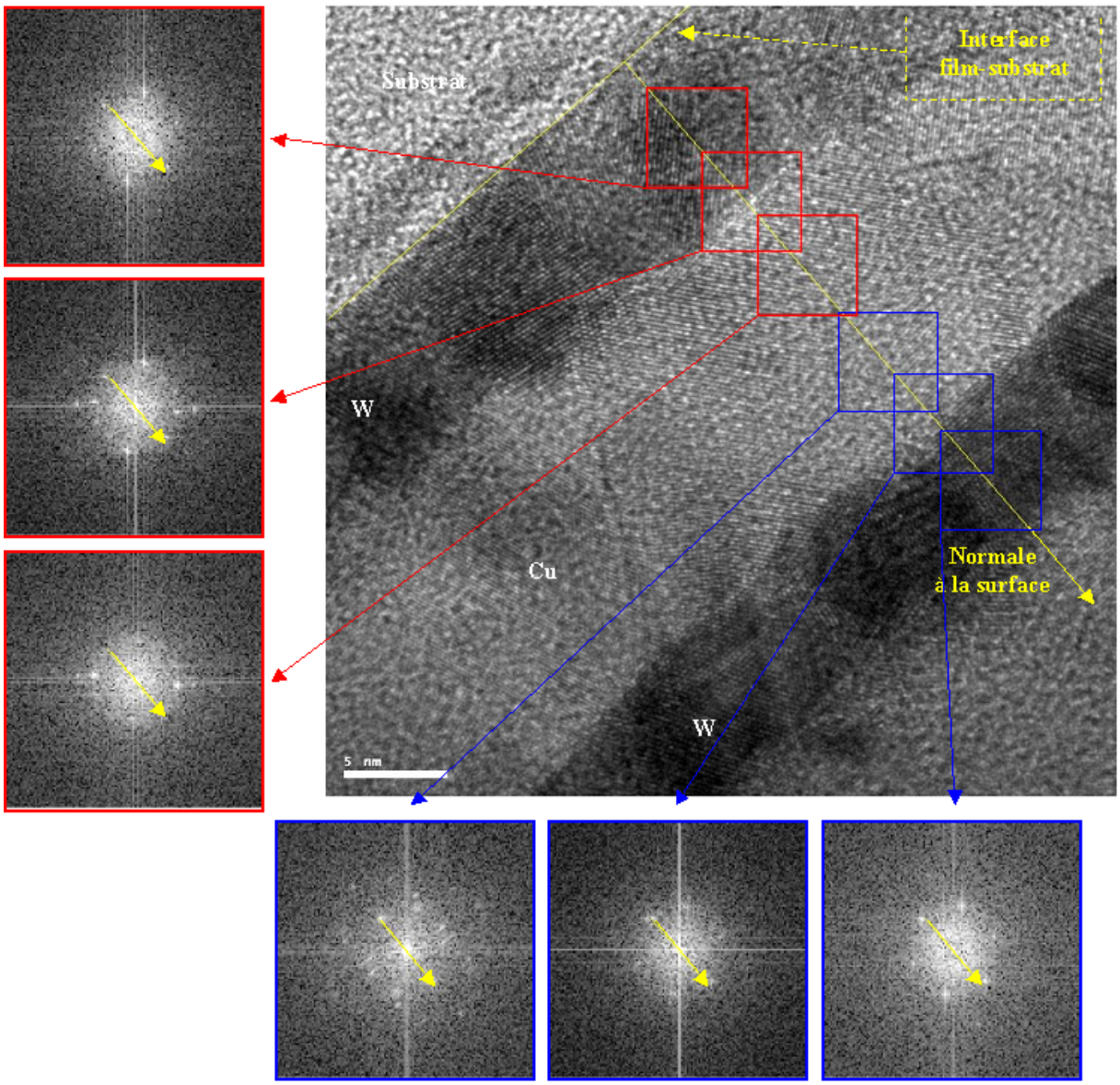


FIG. IV.5 – Analyse de l'orientation cristalline selon la direction de croissance des couches ou normale à l'interface film-substrat (indiquée par les flèches jaunes) par transformées de Fourier réduites d'une image haute-résolution réalisée dans une zone proche de l'interface film-substrat.

L'analyse de ces clichés de nanodiffraction simulés montre une absence d'épitaxie entre les couches de tungstène et de cuivre et confirme le fait que la taille des grains selon la direction de croissance est entièrement déterminée par l'épaisseur des couches déposées. De plus, l'aspect des interfaces W-Cu apparaît asymétrique, les interfaces tungstène sur cuivre sont abruptes alors que celle de cuivre sur tungstène semblent diffuses et rugueuses. Cette tendance a déjà été observée par Wen *et al.* [2] à l'occasion de l'observation de multicouches W/Cu équi-épaisseurs.

Un autre intérêt des observations de microscopie est l'opportunité de vérifier l'hypothèse selon lequel le contrôle de la taille des grains selon la direction de croissance impose une taille similaire des grains dans le plan des couches. Des analyses par transformée de Fourier ont donc aussi été réalisées dans le plan des couches de tungstène d'une part (voir Fig. IV.6) et de cuivre d'autre part (voir Fig. IV.7). Les transformées de Fourier réduites, réalisées au sein de la couche de tungstène à 7 nm d'intervalle, affichent des orientations cristallines différentes indiquant trois grains différents (voir Fig. IV.6).

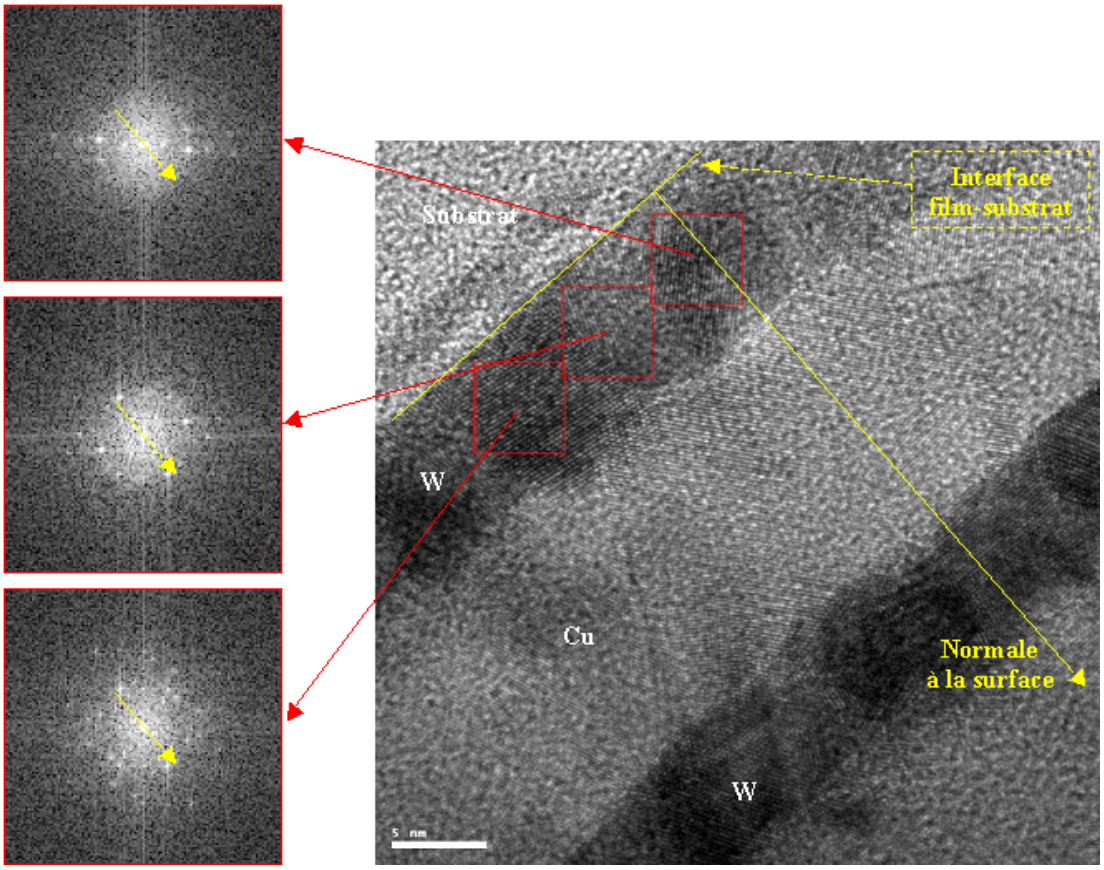


FIG. IV.6 – Analyse de l'orientation cristalline dans le plan des couches de tungstène par transformées de Fourier réduites. Les flèches jaunes indiquent la normale à l'interface film-substrat.

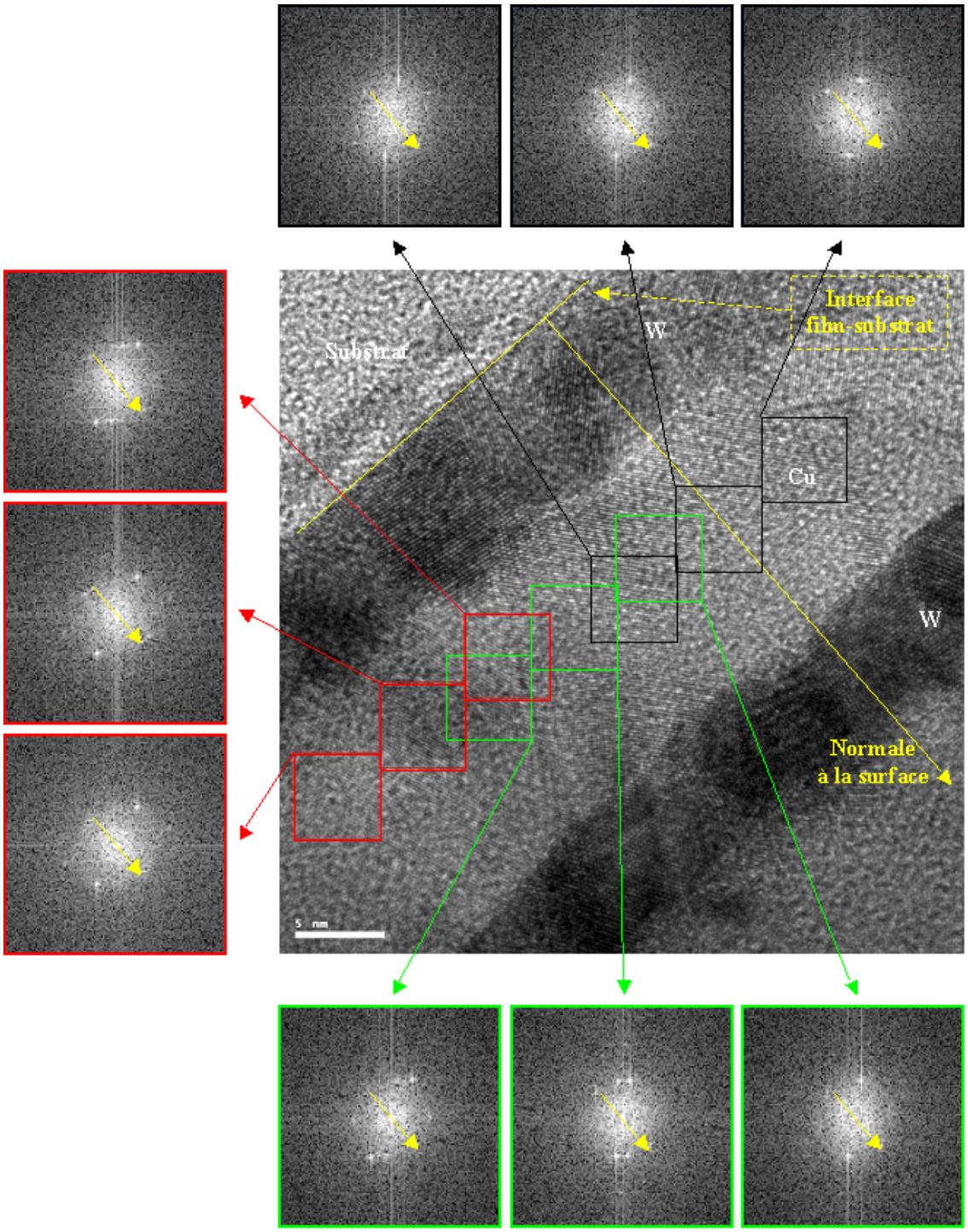
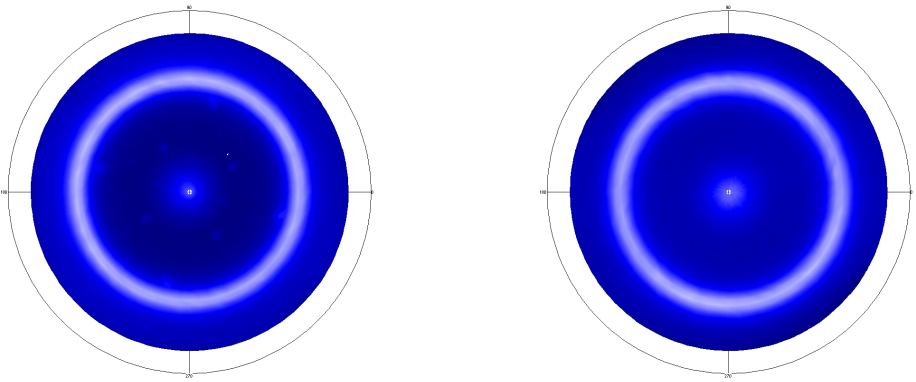


FIG. IV.7 – Analyse de l'orientation cristalline dans le plan des couches de cuivre par transformées de Fourier réduites d'une image haute-résolution réalisée dans une zone proche de l'interface film-substrat. Les flèches jaunes indiquent la normale à l'interface film-substrat.

Une analyse similaire a été réalisée au sein de la couche de cuivre visible sur la figure IV.7. Les transformées de Fourier réalisées sur les zones encadrées noires indiquent des orientations cristallines identiques. De la même manière, la série d'encadrés rouges offre elle aussi des clichés semblables mais différents de la série d'encadrés noires. Ces deux séries ont donc été réalisées sur deux grains différents. La série d'encadrés verts réalisée à la jonction des deux précédentes, présente trois transformées de Fourier différentes. Les deux clichés extérieurs sont comparables à ceux obtenues dans chacune des deux séries précédentes, respectivement. La transformée de Fourier centrale, quant à elle, offre une superposition des transformées de Fourier caractéristiques des séries rouge et noire.

L'analyse de ces clichés de nanodiffraction simulés révèle donc que la taille des grains dans le plan des couches est de l'ordre de 7 nm pour le tungstène, et est comprise entre 15 et 20 nm pour le cuivre. L'étude des variations locales d'orientation cristalline confortent ainsi l'hypothèse expérimentale selon laquelle la taille latérale des grains est aussi contrôlée par l'épaisseur des couches déposées et donc la période des multicouches. De plus, il apparaît que les orientations cristallines préférentielles α-W<110> et Cu<111> se développent dès les premiers stades de croissance des couches, comme il a été constaté dans le chapitre III précédent et dans l'annexe B. En revanche, contrairement à ce qui a été observé sur les composites à dispersoïdes de cuivre, les analyses réalisées sur l'échantillon W/Cu 6/18 M ne montrent aucune présence de la phase β du tungstène dans les premières couches et confirment, de fait, les conclusions de l'annexe B sur la présence du β-W. Les observations par microscopie électronique corroborent donc parfaitement les différentes analyses macroscopiques réalisées par diffraction des rayons X sur la nanostructuration des couches.

Les analyses par diffraction des rayons X ne révèlent aucune différence entre les films déposées sur silicium ou Kapton® à la fois en termes de contraintes résiduelles et de texture comme le montre la figure IV.8.



(a) Cu{200} (sur silicium) (b) Cu{200} (sur Kapton®)

FIG. IV.8 – Figures de pôle réalisées sur W/Cu 6/18 M sur substrat (a) de silicium et (b) de Kapton®.

Bien que l'analyse des contraintes résiduelles et des orientations cristallines ne révèle aucune différence entre la croissance des films minces sur Kapton® ou sur silicium, la figure IV.9 révèle un signal de réflectométrie beaucoup plus faible sur les films déposés sur Kapton® que sur silicium. Ce constat pourrait être associé à la difficulté de respecter la planéité de l'échantillon sur Kapton® dès lors que celle-ci est très sensible aux contraintes résiduelles du film.

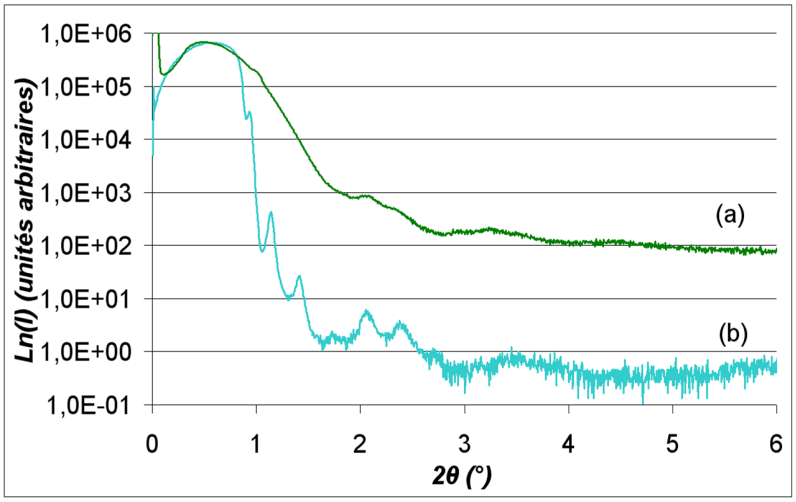


FIG. IV.9 – Diffractogrammes de réflectométrie de l'échantillon W/Cu 6/18 M réalisés sur substrat (a) de Kapton® et (b) de silicium.

Dès lors que les mesures mécaniques sont réalisées sur substrat de Kapton®, il est donc primordial de s'assurer de la similitude de leur microstructure. Une lame mince a donc aussi été réalisée à partir du film W/Cu 6/18 M déposé sur Kapton® et caractérisée par microscopie électronique en coupe transverse (voir Fig. IV.10) afin de vérifier la nanostructure locale engendrée (texture, morphologie, taille de grains, défauts).

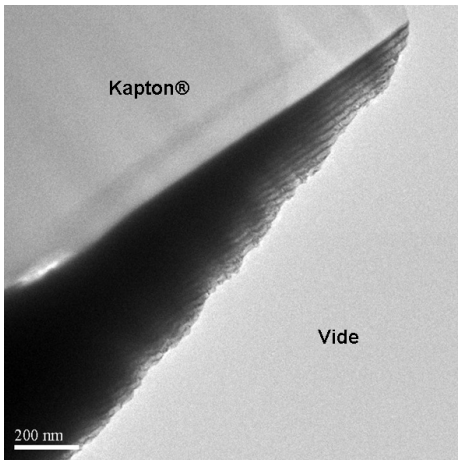
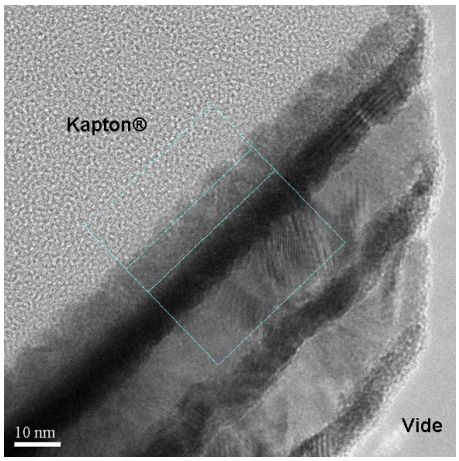


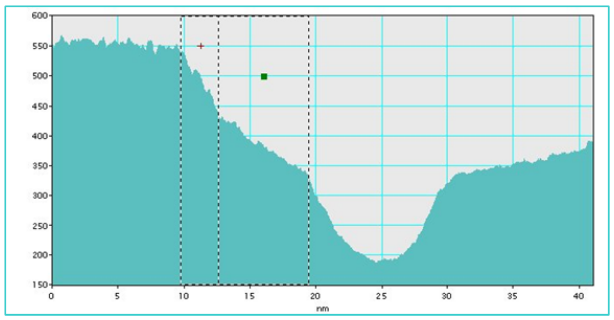
FIG. IV.10 – Image en champ clair de la zone d'investigation sur la lame mince W/Cu 6/18 M sur Kapton®.

Les épaisseurs périodiques de tungstène et de cuivre mesurées sur la lame mince sur substrat de Kapton® sont respectivement de 6,9 *nm* et 15,5 nm, pour une période globale de 22,3 *nm*. Ces valeurs sont donc cohérentes avec celles obtenues précédemment. En revanche, les interfaces W-Cu sont plus irrégulières (voir Fig. IV.10 et IV.11) que sur substrat de silicium et justifient, de fait, la perte de signal obtenue sur les diffractogrammes de réflectométrie.

Cette lame mince autorise notamment la caractérisation de l'interface film-Kapton® présentée sur la figure IV.11. L'observation de l'interface révèle la présence d'une couche sombre à l'interface film-Kapton® qui précède la séquence de dépôt. Cette couche peut être associée à la couche parasite liée au décapage des cibles et déjà évoquée précédemment (voir III.1.1 et annexe B). Toutefois, son épaisseur semble trop importante pour correspondre à l'ordre de grandeur mesuré sur la lame mince sur silicium. L'analyse du profil d'intensité montre alors qu'il est possible de la scinder en deux couches. Celle contiguë au Kapton® mesure 2,9 *nm* d'épaisseur alors que l'épaisseur de celle adjacente à la première couche de tungstène déposée est de 6,8 *nm*. L'hypothèse la plus vraisemblable reste l'association de la couche d'intensité constante au pré-dépôt lié au décapage des cibles. L'épaisseur anormale de cette couche pourrait être liée à la diffusion des atomes de tungstène dans le Kapton® ce qui expliquerait l'évolution de l'intensité du profil de l'interface de même que l'extrême irrégularité de l'interface avec le Kapton®.



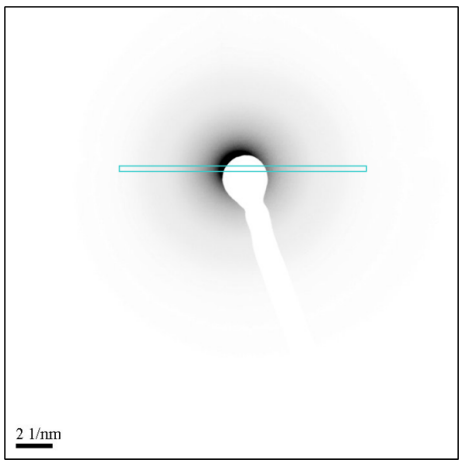
(a)



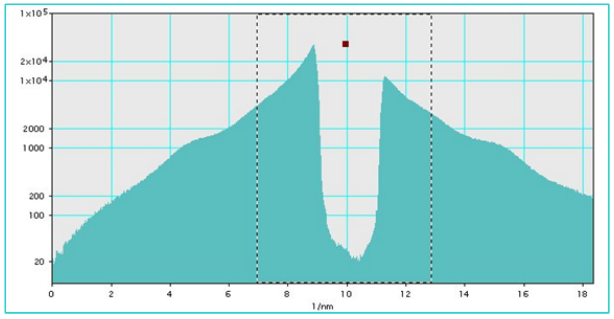
(b)

FIG. IV.11 – (a) Image en champ clair de l'interface film-Kapton® et (b) profil d'intensité associé.

La figure IV.12 présente le cliché de diffraction réalisé sur le Kapton®. Le profil d'intensité radial en échelle logarithmique laisse soupçonner la présence d'un anneau de diffraction très faible et laisse entrevoir le caractère globalement amorphe du Kapton®. Cette observation justifie les similitudes microstructurales rencontrées sur les échantillons W/Cu 6/18 M déposés sur substrats de Kapton® et de silicium puisqu'il s'agit d'une croissance sur une surface amorphe (SiO_x pour le silicium).



(a)



(b)

FIG. IV.12 – (a) Cliché de diffraction électronique réalisé sur Kapton® (négatif) et (b) profil d'intensité radial associé.

L'analyse conjointe par diffraction des rayons X et microscopie électronique montre donc une stratification de type multicouche de l'échantillon W/Cu 6/18 M, indifféremment du substrat sur lequel le film mince a été déposé. Les observations de microscopie ont confirmé que la taille des grains dans le plan et selon la direction de croissance est contrôlée par la périodicité de la stratification. Une absence de phase β-W est constatée au sein des premiers stades de croissance de l'échantillon W/Cu 6/18 M. Les observations présentées au sein de l'annexe B ont démontré que la phase β du tungstène tendait à développer une orientation βW{200} selon la normale à l'interface film-substrat. Lorsque cette phase est présente en faible fraction volumique, seul le pic de Bragg β-W{200} en $\psi = 0°$ trahit sa présence sur les diffractogrammes de rayons X. Ainsi, en dépit de la sur-structure imposée par la périodicité des couches, l'absence de β-W est confirmée sur chacun des échantillons lamellaires. Les analyses par diffraction des rayons X ne montrent aucune différence majeure entre les différents composites lamellaires si ce n'est une augmentation de la contrainte résiduelle, une augmentation des largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg (voir Fig. IV.13) et une désorientation croissante des orientations cristallines préférentielles (voir Fig. IV.14 et IV.15) lorsque la période diminue. Ces évolutions ne sont alors que le reflet d'une diminution de la taille des grains composants le film mince. Les anneaux de diffraction des taches α-W{200} et Cu{200} sur les figures de pôles sont respectivement situés à $\psi = 45°$ et $\psi = 55°$ confirmant, de fait, une orientation préférentielle <110> pour le tungstène α et <111> pour le cuivre, textures traditionnellement rencontrées lors de dépôts physiques en phase vapeur pour les matériaux cubiques centrés et cubiques à faces centrées, respectivement.

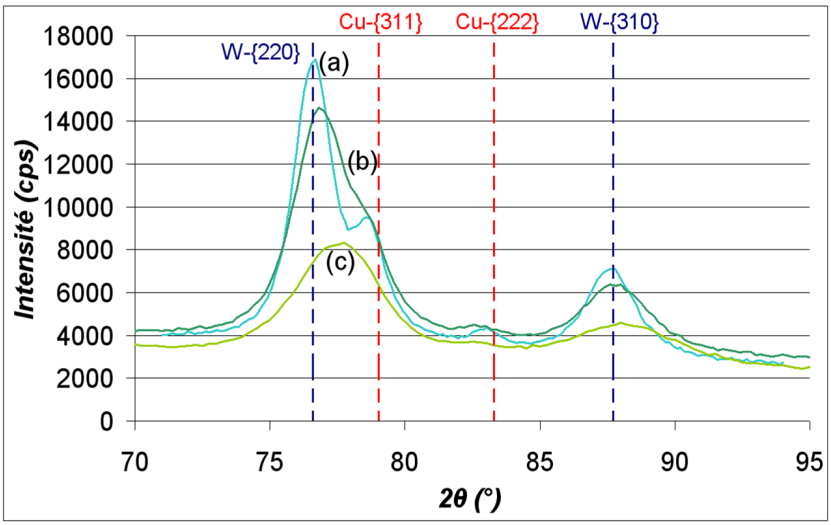
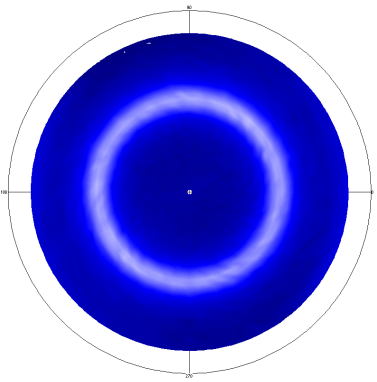
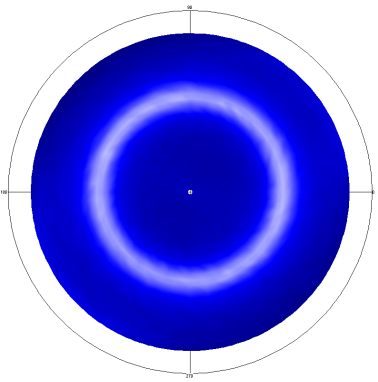


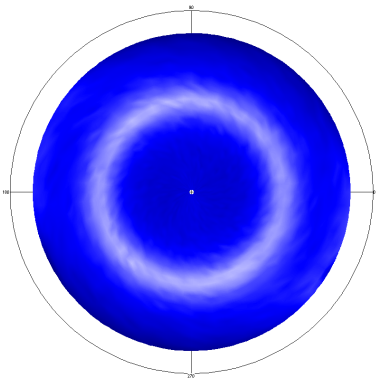
FIG. IV.13 – Diffractogrammes θ-2θ (ψ=58,5°,ϕ=0°) des trois composites lamellaires (a) W/Cu 6/18 M, (b) W/Cu 3/9 M et (c) W/Cu 1,5/4,5 M. Les lignes pointillées bleues et rouges indiquent respectivement la position des pics de diffraction du cuivre et du tungstène massifs.



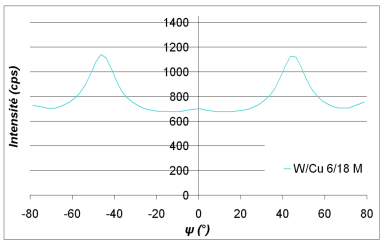
(a) W{200} (W/Cu 6/18 M)



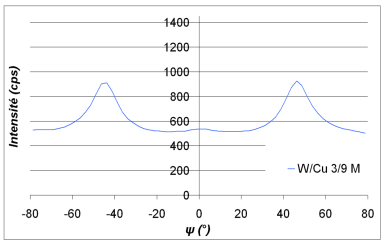
(b) W{200} (W/Cu 3/9 M)



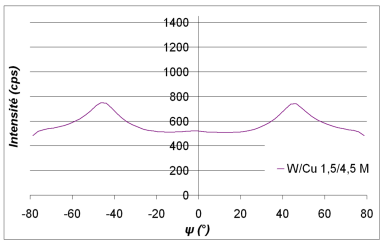
(c) W{200} (W/Cu 1,5/4,5 M)



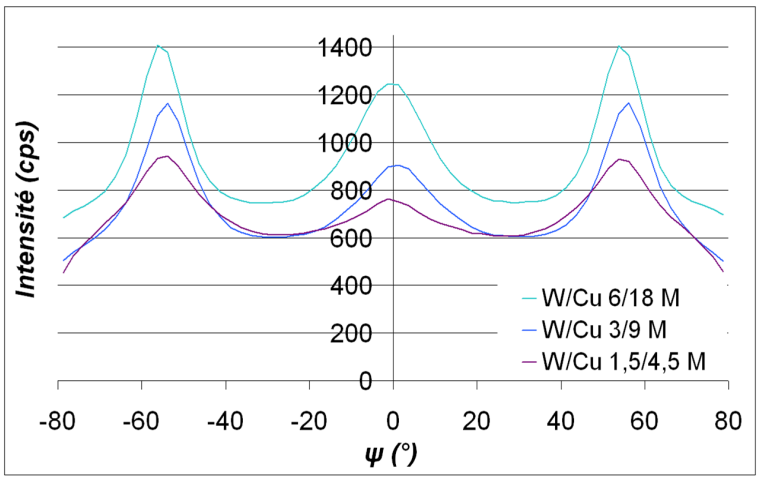
(d) Vue en coupe (ψ-scan) W{200} (W/Cu 6/18 M)



(e) Vue en coupe (ψ-scan) W{200} (W/Cu 3/9 M)

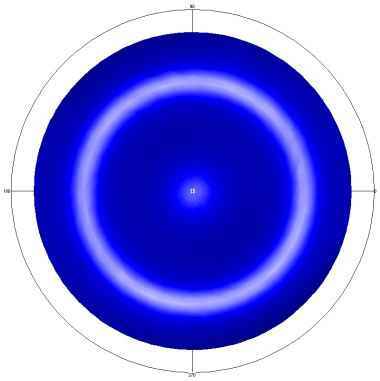


(f) Vue en coupe (ψ-scan) W{200} (W/Cu 1,5/4,5 M)

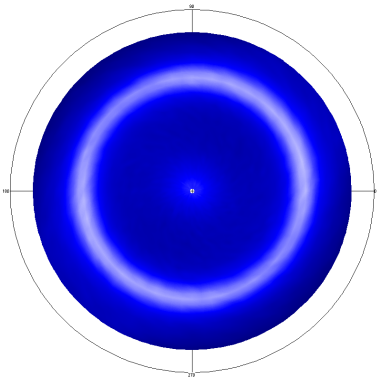


(g) Superposition des ψ-scan Cu{200}

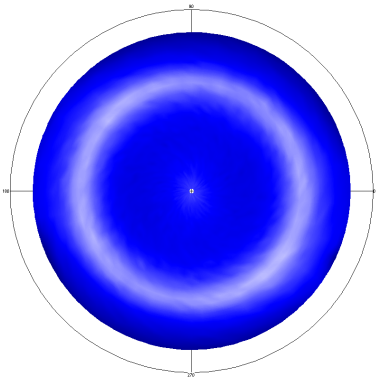
FIG. IV.14 – Figures de pôle réalisées sur les composites W/Cu lamellaires déposés sur substrat de Kapton® sur la tache de diffraction α-W{200} avec les profils associés.



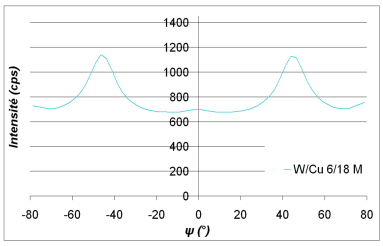
(a) Cu{200} (W/Cu 6/18 M)



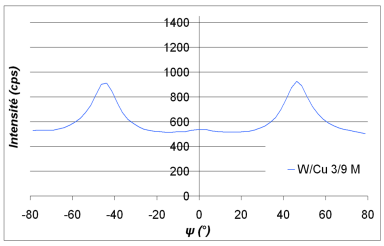
(b) Cu{200} (W/Cu 3/9 M)



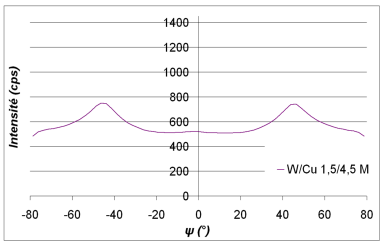
(c) Cu{200} (W/Cu 1,5/4,5 M)



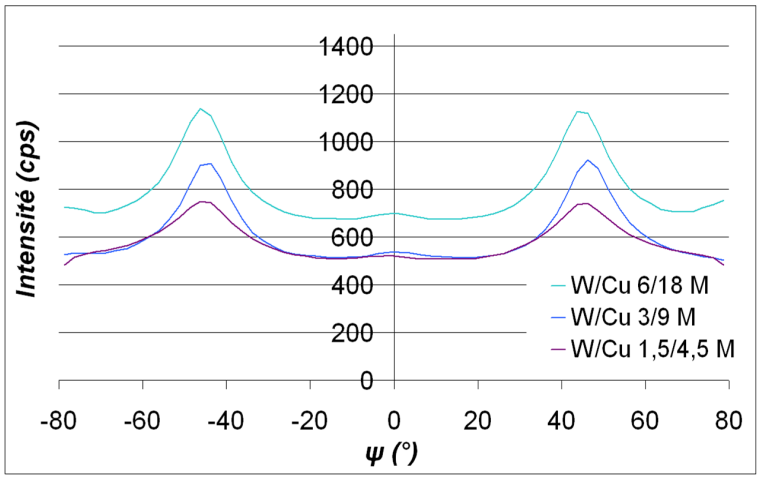
(d) Vue en coupe (ψ-scan) Cu{200} (W/Cu 6/18 M)



(e) Vue en coupe (ψ-scan) Cu{200} (W/Cu 3/9 M)



(f) Vue en coupe (ψ-scan) Cu{200} (W/Cu 1,5/4,5 M)



(g) Superposition des ψ-scan W{200}

FIG. IV.15 – Figures de pôle réalisées sur les composites W/Cu lamellaires déposés sur substrat de Kapton® sur la tache de diffraction Cu{200} avec les profils associés.

IV.2 Essais de traction

Des essais de traction ont été réalisés sur deux séries d'échantillons présentant les caractéristiques présentées précédemment, l'une avec un détecteur 0D sur le synchrotron européen ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) et l'autre avec un détecteur 2D sur le synchrotron américain ALS (Advanced Light Source).

IV.2.1 Configuration expérimentale à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés dans des conditions similaires à celles réalisées sur les composites à dispersoïdes de cuivre à l'exception du détecteur utilisé. Les mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées au sein du diffractomètre 7-cercles de la ligne BM02 de l'ESRF mais équipé d'un détecteur ponctuel. La longueur d'onde utilisée lors des acquisitions (8950 eV, $\lambda = 0,1387\ nm$) a été choisie afin d'éviter toute fluorescence du cuivre (seuil K1 à 8980,5 eV).

Le pic de diffraction du tungstène suivi lors des essais de traction est α-W{310}, puisqu'il est isolé sur une plage angulaire. La déformation au sein des couches de cuivre n'a pas été déterminée à partir du pic de diffraction {222} du cuivre, bien qu'isolé sur une plage angulaire propre. En effet, bien qu'attenante à la composante principale de texture du cuivre, son signal reste assez faible dès lors qu'il s'agit de la tache de diffraction d'ordre deux. De plus, ce pic de diffraction présente l'inconvénient majeur de n'offrir que deux directions de pôle. Le choix s'est donc porté sur la tache Cu{311}. Cependant, l'élargissement des pics de Bragg sur les diffractogrammes, lorsque la période des composites lamellaires diminue (voir IV.13), ne permet une déconvolution propre des pics de diffraction que pour la plus grande période. Ces taches d'indices de Miller élevés donnent alors accès à un nombre important de directions de pôle à même de pourvoir un signal diffractant intense, et ce, en dépit d'orientations préférentielles simples pour chacune des phases. Cette restriction n'est pas gênante pour la caractérisation mécanique du tungstène en raison de son isotropie élastique locale. En revanche, elle impose une caractérisation partielle du comportement mécanique anisotrope du cuivre.

Les acquisitions ont donc été réalisées en respectant les différentes directions de pôle des sous-couches de tungstène et de cuivre, et ce, pour chacun des états de charge appliquée au composite film-substrat, soit, selon les angles $\psi = 29,5°$, $47,9°$, $58,5°$ et $63,4°$ selon la direction longitudinale (ϕ=0°).

IV.2.2 Configuration expérimentale à l'ALS (Advanced Light Source)

Afin d'assurer des mesures de déformations à la fois plus rapides et plus complètes, des mesures similaires ont été réalisées sur la ligne 11.3.1 de l'ALS sur une série d'échantillons de caractéristiques identiques. Le détecteur alors utilisé est une caméra CCD. L'utilisation d'un détecteur à deux dimensions présente l'avantage de minimiser le temps d'exposition aux rayons X des échantillons notamment du Kapton® tout en autorisant l'exploration de plusieurs directions de pôle en un seul cliché de diffraction. La longueur d'onde utilisée (13800 eV, $\lambda = 0{,}0899$ nm) réalise le compromis entre la partie utile réduite du détecteur (200 $\times$200 mm^2) et l'observation du déplacement des pics de diffraction à indices de Miller élevés. La configuration expérimentale des mesures réalisées à l'ALS est présentée sur la figure IV.16.

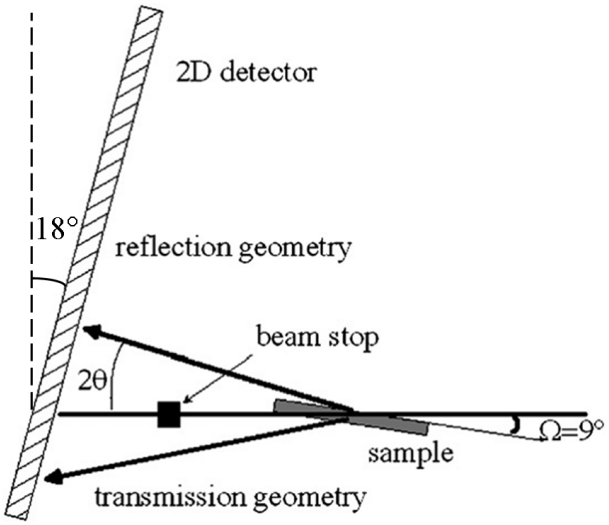
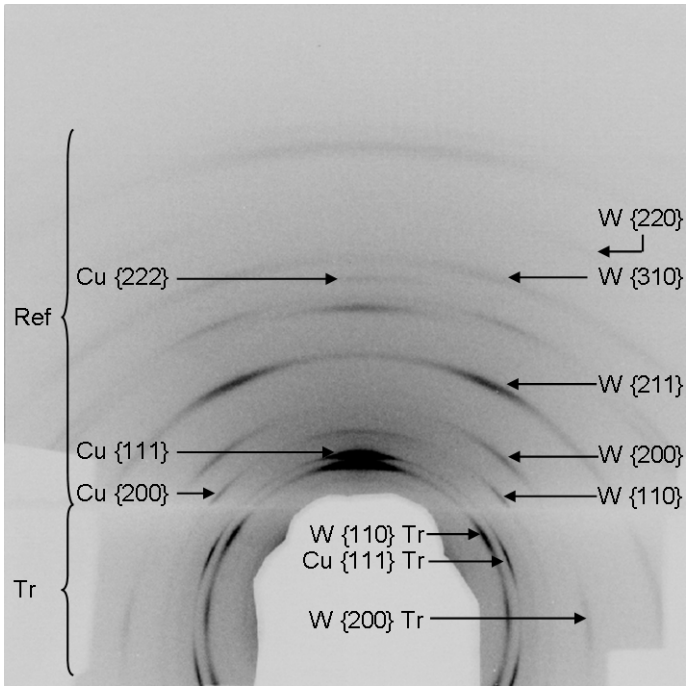


Fig. IV.16 – Configuration géométrique des expériences de diffraction de l'ALS.

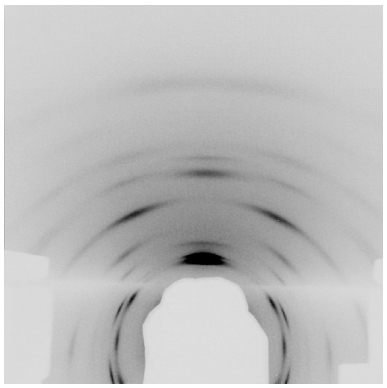
La surface de l'éprouvette fait un angle de 9° par rapport au faisceau X incident et la caméra est placée à 18°. Le positionnement du détecteur respecte donc une géométrie de diffraction symétrique (θ-2θ) pour le pic de Bragg α-W{110} et permet l'acquisition de taches de diffraction à la fois en réflexion et en transmission.

Les clichés de diffraction (a), (b) et (c) de la figure IV.17 associés aux échantillons W/Cu 6/18 M, W/Cu 3/9 et W/Cu 1,5/4,5 mettent en exergue les difficultés rencontrées quant à l'exploitation des données expérimentales lorsque la période de la multicouche diminue. D'une part, l'élargissement des taches de diffraction à mesure que la taille des grains diminue rend difficile la déconvolution des pics du cuivre et du tungstène lorsque leur proximité est trop

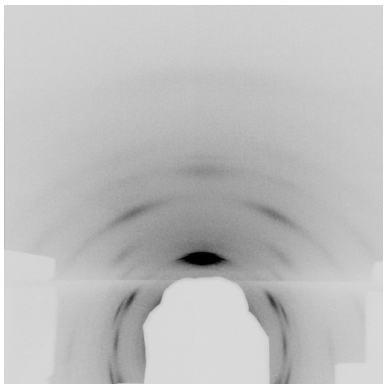
grande. D'autre part, la diminution de l'épaisseur des couches impose une perte d'intensité limitant grandement le nombre de taches exploitables.



(a) W/Cu 6/18 M



(b) W/Cu 3/9 M



(c) W/Cu 1,5/4,5 M

FIG. IV.17 – Exemples de clichés de diffraction typiques obtenus à l'aide de la caméra CCD pour les composites lamellaires soumis à une contrainte appliquée au composite film-substrat de 6,5 MPa : (a) W/Cu 6/18 M, (b) W/Cu 3/9 M et (c) W/Cu 1,5/4,5 M. Les annotations *Tr* et *Ref* indiquent les domaines d'acquisition respectivement en transmission et en réflexion des taches de diffraction. L'échantillon est visible sur les clichés et correspond à la bande blanche séparant les deux modes d'acquisition.

IV.2.3 Résultats

L'évolution de la déformation mesurée par diffraction des rayons X à l'ESRF au sein des couches de tungstène des composites lamellaires en fonction de la contrainte appliquée à l'ensemble film/substrat selon les angles ψ=58,5° et ϕ=0° est présentée sur le graphique de la figure IV.18. Les déformations mesurées définissent une droite dont la pente est fonction des coefficients d'élasticité du matériau et de la direction de mesure, c'est-à-dire de l'orientation des plans sondés au sein du film mince. L'effet de la période est discutée plus en détail dans la suite du manuscrit. Une comparaison des mesures ESRF et ALS est d'abord présentée.

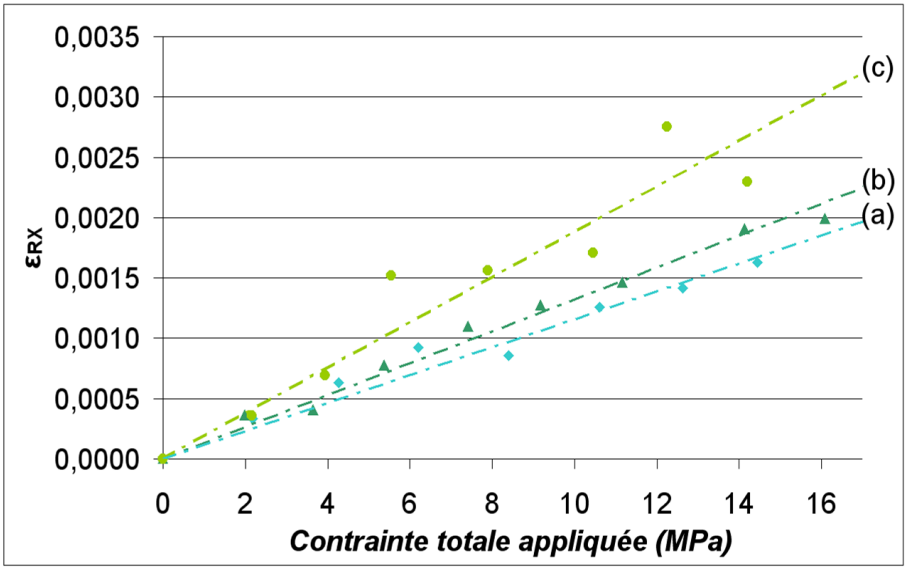
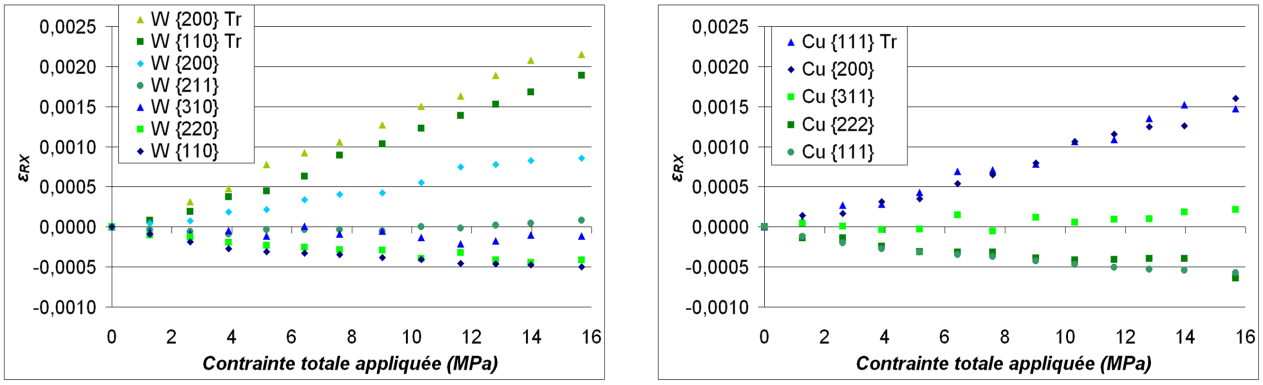


FIG. IV.18 – Évolution de la déformation élastique des sous-couches de tungstène au sein des trois composites lamellaires selon la direction longitudinale (ϕ=0°) en ψ=58,5° en fonction de la contrainte appliquée à l'ensemble film-substrat : (a) W/Cu 6/18 M, (b) W/Cu 3/9 M et (c) W/Cu 1,5/4,5 M.

De la même manière, l'exploitation des diffractogrammes 2D réalisée sur l'échantillon W/Cu 6/18 M permet de suivre les déformations de différentes taches de diffractions selon les directions de pôle propres attenantes aux composantes principales de texture α-{110} du tungstène et {111} du cuivre. Les résultats obtenus sont représentés au sein des graphiques de la figure IV.19 qui présentent les déformations mesurées par diffraction des rayons X en fonction de la contrainte appliquée au composite film-substrat.

Ainsi, l'évolution linéaire des déformations des figures IV.18 et IV.19 est caractéristique du comportement purement élastique du matériau. De plus, la comparaison des déformations

obtenues à l'ESRF et l'ALS sur deux échantillons équivalents W/Cu 6/18 M présentée sur le graphique de la figure IV.20 témoignent de la qualité des mesures sur synchrotron et de la reproductibilité des mesures. Ce graphique illustre parfaitement le caractère élastiquement isotrope du tungstène puisque seule la direction de mesure est un élément déterminant de la valeur de déformation ($\psi \approx 60°$, $\phi \approx 0°$) et non la famille de plans diffractants (ESRF-{310} et ALS-{110}).



(a) W (W/Cu 6/18 M) (b) Cu (W/Cu 6/18 M)

FIG. IV.19 – Évolution de la déformation élastique de sous-couches (a) de tungstène et (b) de cuivre selon différentes taches de diffraction du composite lamellaire W/Cu 6/18 M en fonction de la contrainte appliquée à l'ensemble film-substrat.

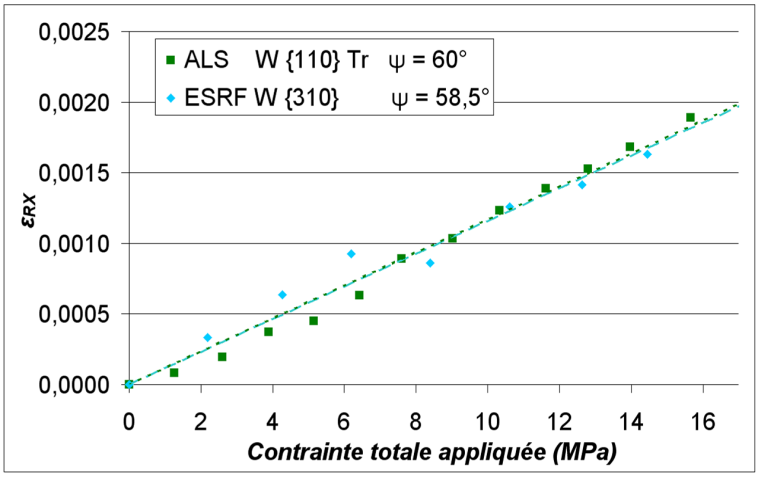
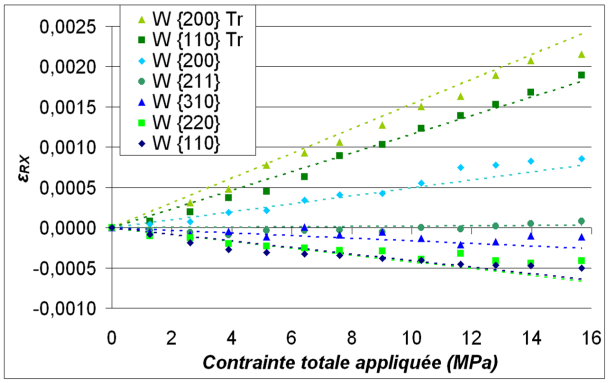


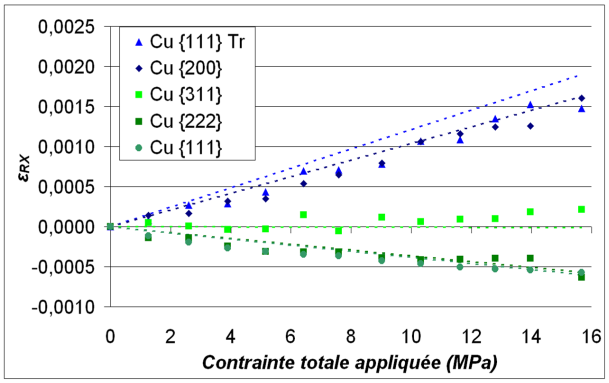
FIG. IV.20 – Évolution de la déformation élastique des sous-couches de tungstène au sein des échantillons W/Cu 6/18 M étudiés à l'ESRF et à l'ALS en fonction de la contrainte appliquée à l'ensemble film-substrat pour une direction ϕ, ψ équivalente.

IV.2.4 Modélisation par méthode d'homogénéisation

La modélisation des déformations pour la multicouche W/Cu 6/18 M a été obtenue en appliquant un schéma autocohérent (voir annexe D) et en considérant les coefficients d'élasticité des matériaux massifs, dès lors qu'aucune modification du comportement mécanique élastique n'est attendue pour de telles épaisseurs de couches. Les caractéristiques mécaniques du Kapton® restent inchangées vis-à-vis du chapitre III précédent ($E_{Kapton®} = 4,7\,GPa$ et $\nu_{Kapton®} = 0,4$). Cependant, un paramètre microstructural supplémentaire a été pris en compte quant aux couches de cuivre. Outre l'anisotropie locale du cuivre, intrinsèque au matériau, l'anisotropie macroscopique induite par l'orientation préférentielle a aussi été considérée. Elle se traduit, dans le cas du composite lamellaire W/Cu 6/18 M, par une texture exclusivement {111} présentant une dispersion d'orientation de 15° pour les couches de cuivre. Le tungstène étant mécaniquement élastiquement isotrope, il n'est pas utile de prendre en compte sa distribution d'orientation cristalline.



(a) W (W/Cu 6/18 M)



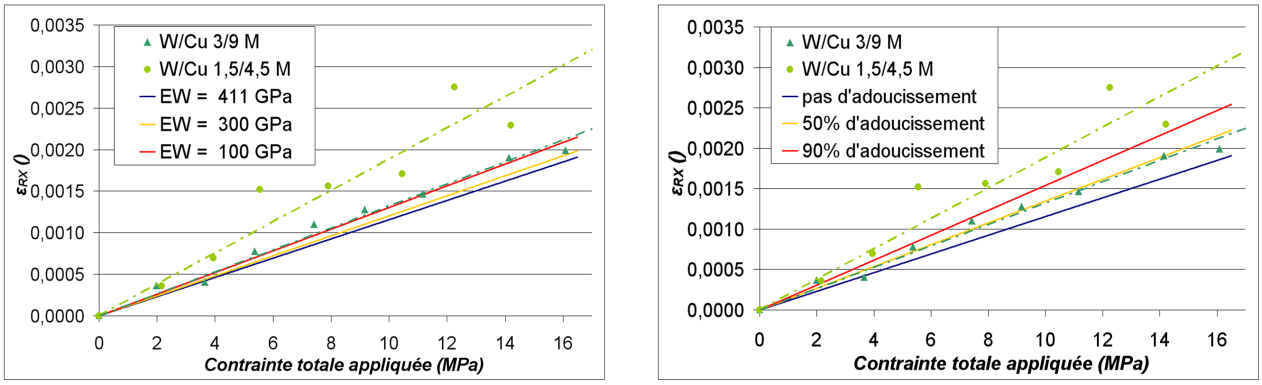
(b) Cu (W/Cu 6/18 M)

FIG. IV.21 – Évolution de la déformation élastique du tungstène et du cuivre selon différentes taches de diffraction du composite lamellaire W/Cu 6/18 M en fonction de la contrainte appliquée à l'ensemble film-substrat (mesures ALS). Les lignes en pointillé représentent la déformation calculée par homogénéisation.

La figure IV.21 présente les mêmes graphiques que ceux de la figure IV.19 à la différence près que les déformations calculées par homogénéisation (voir D) sont représentées (lignes pointillées). Ainsi, il apparaît clairement un bon accord entre les déformations calculées par homogénéisation dans le schéma auto-cohérent et les mesures réalisées par diffraction X dans le tungstène (voir IV.21 (a)). Les déformations mesurées dans le cuivre, quant à elles, présentent un accord avec les calculs plus modéré (voir IV.21 (b)) mais leurs adéquations restent largement acceptable. L'accord ainsi obtenu valide une nouvelle fois la modélisation utilisée ainsi

que les différentes approximations détaillées précédemment. Le relatif accord est lié à la prise en compte d'une structure simplifiée du cuivre. Un calcul plus sophistiqué, prenant en compte la structure exacte du cuivre, devrait permettre d'améliorer les choses. Ce travail est prévu dans la prolongation de ce travail de thèse. Toutefois, dans la suite des résultats, seule la déformation du tungstène sera analysée dans le cadre de l'étude de la série de composite lamellaire.

En considérant les déformations calculées sur la multicouche W/Cu 6/18 M, plusieurs paramètres ont été modifiés afin de constater leur impact sur la déformation estimée. Il a notamment été vérifié que les variations expérimentales de la dispersion de la texture du cuivre observée entre les différents échantillons à proportion atomique constante n'influaient pas de manière significative sur les déformations attendues au sein des sous-couches de tungstène. De la même manière, il a été confirmé que les infimes variations de proportions atomiques de tungstène et de cuivre existantes entre les différents échantillons de cette série n'engendraient aucune modification notable des résultats du schéma auto-cohérent.



(a) Adoucissement de E_W

(b) Adoucissement de E_W et E_{Cu}

FIG. IV.22 – Évolution de la déformation élastique des sous-couches de tungstène au sein des deux multicouches W/Cu 3/9 M et W/Cu 1,5/4,5 M (ϕ=0°, ψ=58,5°) en fonction de la contrainte appliquée à l'ensemble film-substrat. Les lignes en pointillé représentent la régression linéaire des déformations et les lignes pleines, les déformations calculées par homogénéisation (ϕ=0°, ψ=60°) en considérant un adoucissement du module d'Young du tungstène seul (a) ou de chacune des phases (b).

Les calculs réalisés en modifiant les coefficients d'élasticité du tungstène seuls ne suffisent pas alors à justifier les déformations mesurées par diffraction des rayons X pour les deux échantillons avec les plus petites périodes. Cet effet est plus marqué pour l'échantillon W/Cu 1,5/4,5 M (voir Fig. IV.22 (a)). Bien que les dimensions des couches de cuivre excluent, a priori, toute

modification de ses paramètres élastiques, des calculs ont été réalisés avec un adoucissement conjoint des modules d'Young du tungstène et du cuivre (voir Fig. IV.22 (b)). Comme précédemment, la déformation enregistrée sur la multicouche de plus faible période est injustifiable.

Il est intéressant de remarquer que l'adoucissement des coefficients d'élasticité implique deux effets antagonistes. L'adoucissement des coefficients d'élasticité signifie qu'une contrainte plus faible est nécessaire afin de réaliser une même déformation, mais la perte de raideur induite suppose aussi une diminution de la contrainte appliquée au sein des couches. Il en résulte un gain modéré en termes de déformation lorsque les modules d'Young sont diminués.

Le phénomène expérimentalement attendu, à savoir une augmentation de la déformation lors de l'adoucissement des coefficients d'élasticité est bien illustré par le modèle utilisé mais son amplitude reste mal reproduite.

La modification des paramètres élastiques du substrat polyimide (Kapton®) est un autre élément qui pourrait influer sur les déformations estimées. Il a été vérifié que la variation du coefficient de Poisson du Kapton® n'avait qu'un très faible impact sur la répartition des contraintes au sein des différentes couches du composite. En revanche, l'influence du module d'Young du substrat est, quant à elle avérée. Le module d'Young du Kapton® a été mesuré et la valeur obtenue (4,7 GPa ± 0,3 GPa) est en accord avec celles de la littérature [3–5]. Les modifications envisagées sur le module d'Young du substrat sont donc comprises dans le domaine d'incertitudes des mesures. La variation accordée au module d'Young ne suffit alors pas non plus à expliquer les déformations mesurées pour W/Cu 1,5/4,5.

La confiance portée aux mesures de déformations est justifiée dès lors qu'elles sont reproductibles (ALS et ESRF, voir Fig. IV.20) et que l'erreur commise est statistiquement compensée (nombre d'états de charge). La difficulté tient alors dans l'évaluation de la contrainte appliquée dans les couches. L'incertitude annoncée de la machine de traction est de 0,5% de la charge maximale de la cellule de force utilisée (ici, 20 N). Ainsi, une force appliquée de 7,7 N (10 MPa à l'ensemble film-substrat) présente une incertitude de 0,1 N (0.2 MPa) insuffisante pour justifier un tel écart.

La déformation mesurée au sein des sous-couches de tungstène de l'échantillon W/Cu 3/9 M peut se justifier par un adoucissement drastique des coefficients d'élasticité. En revanche, la déformation élastique des sous-couches de tungstène de l'échantillon W/Cu 1,5/4,5 M reste

inaccessible par le seul adoucissement de son comportement mécanique. Ainsi, l'obtention des déformations à partir de la position des pics de Bragg ne souffrant aucune hypothèse, un phénomène menant à une sous-évaluation de la contrainte effective appliquée au sein des couches doit intervenir. En raison des faibles épaisseurs de couches atteintes, et en dépit des précautions prises, l'existence d'un mélange aux interfaces pourrait induire une sous-estimation de l'épaisseur des couches de tungstène pur, et donc, de la contrainte appliquée au sein de ces couches. De surcroît, il est intéressant de remarquer qu'à mesure que la période diminue, l'état de contrainte de compression et de tension du tungstène et du cuivre, respectivement, augmente. Par conséquent, le domaine élastique du tungstène s'étend lorsque la période diminue alors que celui du cuivre se restreint. Ainsi, la limite élastique des couches de cuivre est atteinte de plus en plus rapidement quand l'épaisseur des sous-couches diminue. Ce constat laisse entrevoir une possible plasticité au sein des couches de cuivre au cours de la traction. L'émergence progressive de dislocations pourrait alors induire une relaxation de la déformation et donc de la contrainte au sein des couches de cuivre menant à un transfert de charge vers les couches de tungstène. Ce phénomène serait alors d'autant plus important que la période de la multicouche diminue, voire même exacerbé pour la plus petite période, et pourrait, en outre, justifier le caractère saccadé des déformations mesurées.

IV.3 Limite d'élasticité

Les éléments de recherche développés dans ce manuscrit concernent l'évolution des coefficients d'élasticité de matériaux polycristallins lorsque la taille des cristallites atteint l'échelle nanométrique. Ceci impose donc la restriction des mesures exclusivement au domaine élastique. Il est, par conséquent, du plus grand intérêt de s'assurer d'un domaine élastique le plus étendu possible, augmentant d'autant la précision des mesures. Bien que les mesures de déformation soient insensibles aux contraintes résiduelles dès lors qu'elles ne rendent compte que de l'évolution des distances inter-réticulaires du matériau (prise en compte d'un état de référence), il n'en reste pas moins que le domaine élastique de déformation accessible expérimentalement sera différent selon l'état de contrainte initiale des échantillons. Ainsi, le domaine élastique sera plus étendu si l'échantillon est initialement dans un fort état de contrainte résiduelle de compression. Ce chapitre propose une analyse de la déformation au sein de la phase de tungstène sur des multicouches W/Cu 6/18 réalisées sous différentes conditions et donc présentant différentes contraintes résiduelles, qu'elles soient naturellement liées aux conditions d'élaboration des films ou artificiellement induites par la mise sous tension du substrat (voir Tab. IV.2).

Échantillons	Épaisseurs effectives				σ_r			Texture(s)	
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	σ_r^W (GPa)	σ_r^{Cu} (GPa)	σ_r^f (GPa)	W	Cu
W/Cu 6/18 I	21,1	5,9	15,2	213	-6,6	-0,4	-1,0	{110}	{111}
W/Cu 6/18 MP	24,2	6,2	18,0	1090 (cal)	-2,5	0,1	-	{110}	{111}
W/Cu 6/18 M	22,8	6,5	16,3	1024	-0,8	0,3	0,2	{110}	{111}

Tab. IV.2 – Caractéristiques réelles des dépôts. Les références lettrées dans la nomination des dépôts I, M et MP se rapportent respectivement aux dépôts réalisés par pulvérisation ionique (I), Magnétron (M) et Magnétron sur substrat pré-tendu (MP). Les valeurs de contraintes intragranulaires macroscopiques de l'échantillon W/Cu 6/18 MP (déposé sur substrat de silicium) ne rendent compte que de celles inhérentes aux conditions de dépôt du film et n'incluent par conséquent pas les contraintes induites lors de la décharge du substrat de Kapton®.

IV.3.1 Analyses macroscopiques initiales

La figure IV.23 présente les diagrammes de réflectométrie obtenus sur les différents composites lamellaires W/Cu 6/18 (M, I). Le diffractogramme affilié à W/Cu 6/18 MP correspond à un film mince W/Cu 6/18 déposé sur substrat de silicium dans les mêmes conditions et ne tient par conséquent pas compte d'éventuels phénomènes induits par la décharge de l'éprouvette de Kapton®. Bien que ce graphique révèle une stratification similaire des échantillons, il montre aussi de légères variations au sein de la période des multicouches. La différence de périodicité entre les périodes des multicouches W/Cu 6/18 I d'une part, et W/Cu 6/18 M et MP d'autre part, s'explique aisément puisque ces deux groupes d'échantillons ont été réalisés sur des machines de dépôts différentes, imposant donc deux étalonnages des vitesses de dépôt des différents éléments. L'écart entre les périodes des films minces W/Cu 6/18 M et W/Cu 6/18 MP trouve son explication dans le fait que les vitesses de dépôts Magnétron ont été étalonnées dans une seule des deux conditions de gaz (W/Cu 6/18 M : 6 SCCM - 12 SCCM, W/Cu 6/18 MP : 6 SCCM - 6 SCCM), à savoir 6 SCCM - 12 SCCM. Or, le contrôle de la contrainte résiduelle est réalisé par une modification de pression d'argon (voir Fig. II.4) entraînant une variation de la proportion d'atomes d'argon neutres (non ionisés). La diminution de la probabilité de collision des atomes de tungstène ou de cuivre arrachés aux cibles avec l'argon impose alors

une contrainte plus forte (cinétique plus importante des atomes incidents). Ainsi, l'évolution des périodes déterminée par réflectométrie est cohérente.

Un autre élément intéressant réside dans la qualité de la stratification des couches. Il apparaît clairement que les pics de diffraction du film mince W/Cu 6/18 I offrent une qualité de signal diffractant supérieure à celle des échantillons Magnétron d'intensité similaire. La modification des conditions de dépôt au sein du Magnétron modifie donc très peu la qualité des interfaces engendrée. En revanche, le dépôt PVD (Nordiko) présente des interfaces mieux définies que celles des dépôts Magnétron.

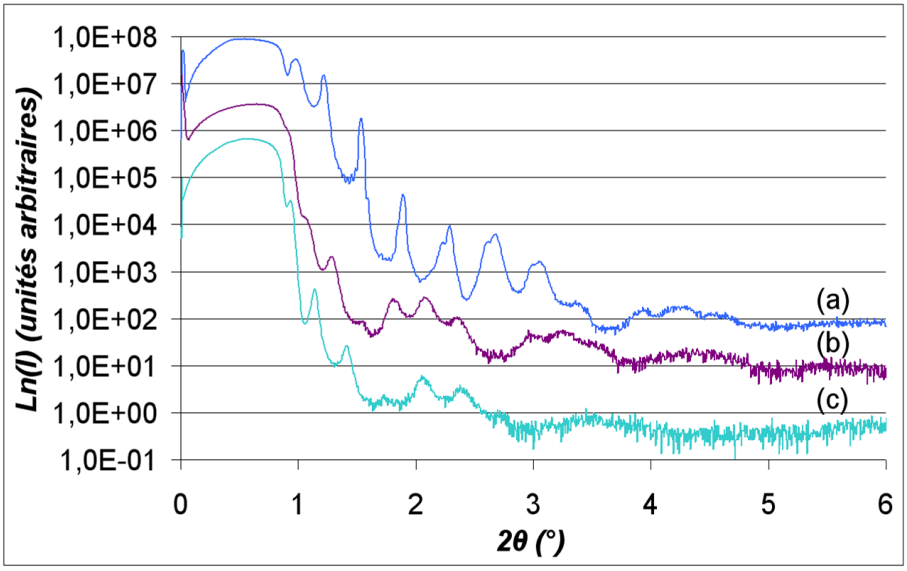


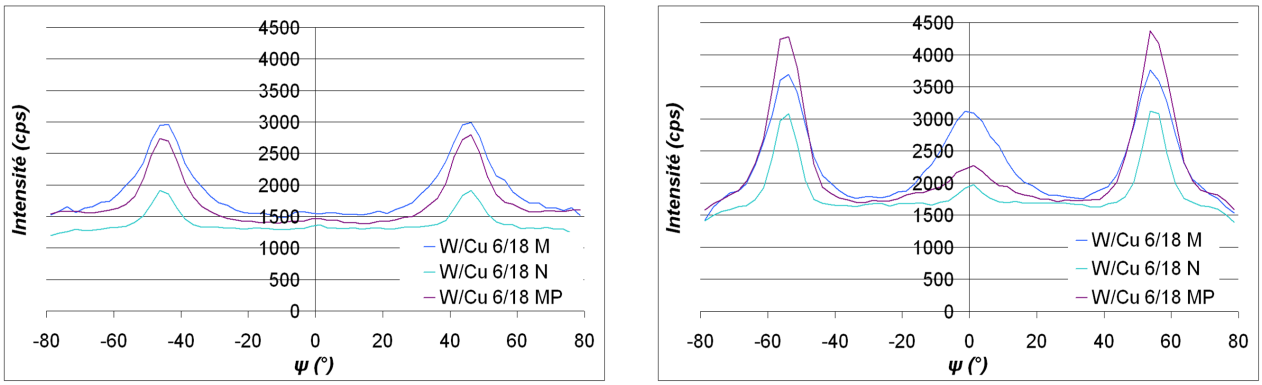
FIG. IV.23 – Diagrammes de réflectométrie obtenus sur les échantillons (a) W/Cu 6/18 M, (b) W/Cu 6/18 I et (c) équivalent W/Cu 6/18 MP, déposés sur substrat de silicium.

La détermination de la contrainte résiduelle des films minces (réalisée sur substrat de silicium) n'a pas pu être effectuée sur l'échantillon W/Cu 6/18 MP puisque d'une part l'encombrement du dispositif de pré-tension du substrat de Kapton® ne permettait pas de disposer des substrats additionnels, et d'autre part la détermination n'aurait pas prise en compte la contrainte de compression appliquée après déchargement de l'ensemble. Toutefois, il est possible d'évaluer cette dernière en additionnant la contrainte uniaxiale appliquée aux contraintes résiduelles déterminées sur un dépôt réalisé dans des conditions identiques (sur silicium).

La valeur de la contrainte résiduelle macroscopique intrinsèque aux conditions de dépôt et donc isotrope dans le plan des couches est alors de $-2,5\ GPa$ pour les couches de tungstène. En considérant que la force appliquée est restée constante et maintenue à 40 N pendant le dépôt

et en supposant aucune plasticité induite, impose dès lors une contrainte appliquée de $-3,2$ GPa selon l'axe de traction (σ_{11}) au sein les couches de tungstène après décharge. Une légère contrainte perpendiculaire à l'axe de traction (σ_{22}) est alors générée et vaut $0,3$ GPa au sein des couches de tungstène. Le champ de contrainte anisotrope généré par la décharge du substrat se superpose alors à celui intrinsèque au dépôt. Il en résulte un champ de contrainte biaxial dont les composantes sont $\sigma_{11}^W = 5,7$ GPa et $\sigma_{22}^W = -2,2$ GPa pour les couches de tungstène. Ainsi, l'état de contrainte des couches tungstène est croissant selon la séquence W/Cu 6/18 M ($\sigma_M^W = -0,8$ GPa), W/Cu 6/18 MP ($\sigma_M^W = -5,7$ GPa) et W/Cu 6/18 I ($\sigma_N^W = -6,6$ GPa).

Les graphiques de la figure IV.24 présentent les mesures brutes en ψ-scan des différents films (non corrigées du fond continu, de l'absorption et de la défocalisation). L'analyse des orientations cristallines préférentielles confirme l'existence des composantes principales de texture {110} (anneau en $\psi = \pm 45,5°$ sur la figure IV.24 (a)) et {111} (anneau en $\psi = \pm 54,8°$ sur la figure IV.24 (b)) pour le tungstène et le cuivre, respectivement.



(a) W{200}

(b) Cu{200}

FIG. IV.24 – Superposition des (a) ψ-scan W{200} et (b) Cu{200} des échantillons W/Cu 6/18 M, W/Cu 6/18 MP et W/Cu 6/18 I.

Les graphiques révèlent une équivalence des fonds continus des ψ-scan réalisés sur W{200} et Cu{200} et indiquent un très léger renforcement W{200} ($\psi = 0°$) pour les états de contraintes résiduelles les plus élevés (contrainte artificielle du film mince W/Cu 6/18 MP non prise en compte) ainsi qu'une seconde composante de texture {200} au sein du cuivre qui semble, au contraire, soutenue par de faibles contraintes résiduelles. Enfin, il apparaît, d'une manière beaucoup plus évidente, que la dispersion des orientations préférentielles autour des directions de pôle est, elle aussi, favorisée par de faibles contraintes résiduelles.

IV.3.2 Essais de traction

Les essais de traction sur les échantillons W/Cu 6/18 M et W/Cu 6/18 I ont été réalisés au sein du diffractomètre 4-cercles SEIFERT XRD 3000 du laboratoire et équipé d'un tube à rayons X ponctuel, utilisant le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda_{Cu-K_\alpha} = 0,1541\ nm$) et d'un détecteur ponctuel à scintillation.

Les essais de traction sur la multicouche W/Cu 6/18 MP ont, quant à eux, été réalisés au sein du diffractomètre 7-cercles de la ligne BM02 de l'ESRF équipé d'un détecteur linéaire à scintillation. La longueur d'onde utilisée est la même que pour la série de multicouches à rapport d'épaisseurs constant entre tungstène et cuivre, à savoir $\lambda = 0,1387\ nm$ ($8950\ eV$).

En raison de la faible brillance de la source de laboratoire, imposant un temps d'acquisition important, seul le déplacement de la tache α-W{110} a été suivi. Les mesures sur synchrotron ont, quant à elles, concernées le pic de diffraction α-W{310}. Cette précision n'a aucune influence sur les mesures dans le domaine élastique mais importe sur la précision des mesures. En effet, l'incertitude sur les distances inter-réticulaires évoluent en $\frac{1}{\tan\theta}$ et implique, de fait, une meilleure précision sur les pics de diffraction situés autour de $2\theta = 88°$ que ceux situés vers $2\theta = 40°$ (α-W{110}).

Le graphique de la figure IV.25 présente la déformation élastique ϵ_{11}^W déterminée à partir des mesures en (ϕ, ψ) et ramenée selon l'axe de traction ($\phi = 0°$, $\psi = 90°$) en fonction de la contrainte estimée selon l'axe de traction (en considérant les coefficients d'élasticité des matériaux massifs). La ligne pleine verte correspond à la déformation estimée par le calcul d'homogénéisation et le schéma auto-cohérent.

Les domaines élastiques se traduisent par une évolution linéaire de la déformation en fonction de la contrainte appliquée. La limite élastique est atteinte lorsqu'une saturation de la déformation est observée alors que la contrainte appliquée croit.

La multicouche W/Cu 6/18 M apparaît de faible constitution d'un point de vue mécanique avec un domaine élastique réduit. Les multicouches W/Cu 6/18 I et MP présentent à l'évidence un domaine élastique plus étendu que la multicouche W/Cu 6/18 M, qui présente un état initial de contraintes résiduelles plus faible. Il est même envisageable de considérer que W/Cu 6/18 MP présente un domaine de déformation linéaire légèrement étendu en comparaison de celui du film W/Cu 6/18 I. La réalisation de dépôts sur substrat soumis à une pré-charge serait donc un moyen d'étendre le domaine élastique et d'autoriser un plus grand nombre de mesures de même qu'un volume diffractant plus élevé (dépôt de films épais car possibilité de contraintes faibles lors du dépôt).

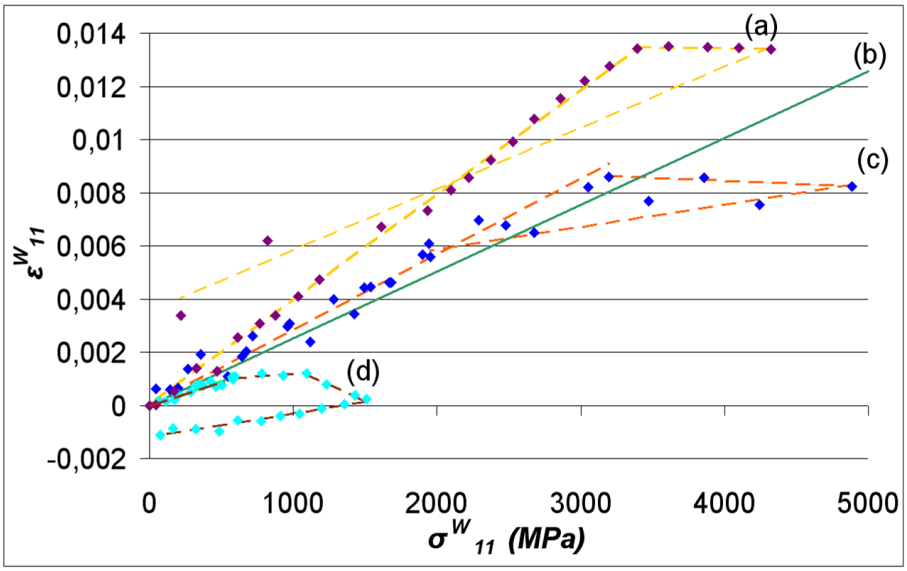


FIG. IV.25 – Évolution de la déformation élastique au sein des couches de tungstène selon l'axe de traction ϵ^W_{11} (ϕ=0°, ψ=90°) des trois composites lamellaires W/Cu 6/18 (a) MP, (c) I et (d) M en fonction de la contrainte appliquée dans le tungstène selon l'axe de traction σ^W_{11}. La droite verte (b) représente la déformation calculée par homogénéisation.

Toutefois, et en dépit des incertitudes associées aux déformations mesurées, une augmentation nette de la pente des droites liées au domaine élastique est constatée avec l'élargissement de ce domaine. Il est intéressant de remarquer que le film présentant la plus forte contrainte n'est pas celui de plus large domaine élastique. En effet, l'évaluation la plus optimiste (absence de déformation plastique lors de la décharge) de la contrainte au sein de la phase cristalline du tungstène du film composite W/Cu 6/18 MP (résiduelle et appliquée, -5,7 GPa) reste inférieure à celle présente dans les couches de tungstène de la multicouche W/Cu 6/18 I (-6,6 GPa).

Or, un état de contrainte résiduelle au sein d'un cristal parfait ne peut influer sur l'élasticité du matériau. En revanche, certains éléments de la microstructure participant à l'établissement de cette contrainte résiduelle tels que les défauts (lacunes, interstitiels...) ou dislocations pourraient effectivement affecter l'élasticité du matériau. De la même manière, le développement d'une composante supplémentaire au sein de la phase mécaniquement anisotrope du composite peut induire des modifications de répartition de contrainte à même de modifier les courbes du graphique de la figure IV.25. Ainsi, différentes lames de microscopie ont été réalisées afin d'observer la microstructure des multicouches présentées et de comprendre les éléments responsables de la réponse mécanique élastique enregistrée. De plus, il est intéressant d'observer les modifications microstructurales induites par l'application de charge au delà de la limite élastique.

IV.3.3 Analyse microscopique : confrontation des microstructures

Les lamelles de microscopie électronique ont été réalisées à partir de deux zones distinctes de l'éprouvette de traction. La microstructure initiale est caractérisée à partir d'une lamelle provenant de la zone externe de l'éprouvette de traction (en vert sur la figure IV.26). Une seconde lamelle provenant de la partie utile de l'éprouvette (en rouge sur la figure IV.26) permet d'analyser la multicouche après déformation dans le début du domaine plastique. Enfin, une précaution particulière a été prise afin que les coupes transverses respectent des observations de microscopie perpendiculaire à l'axe de traction.

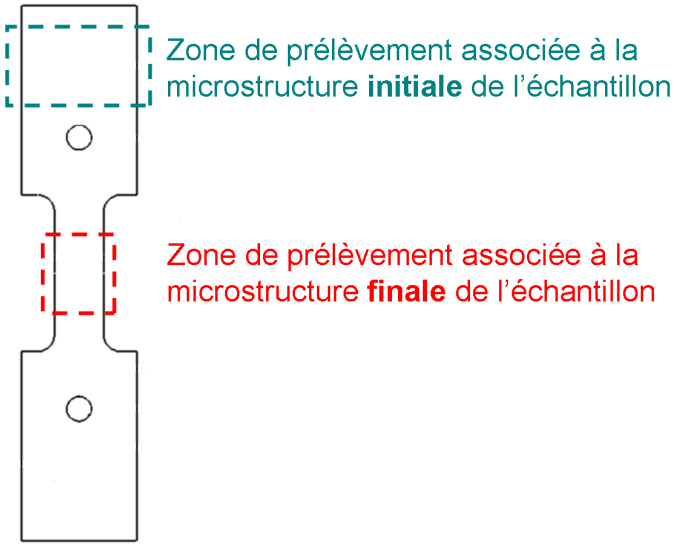
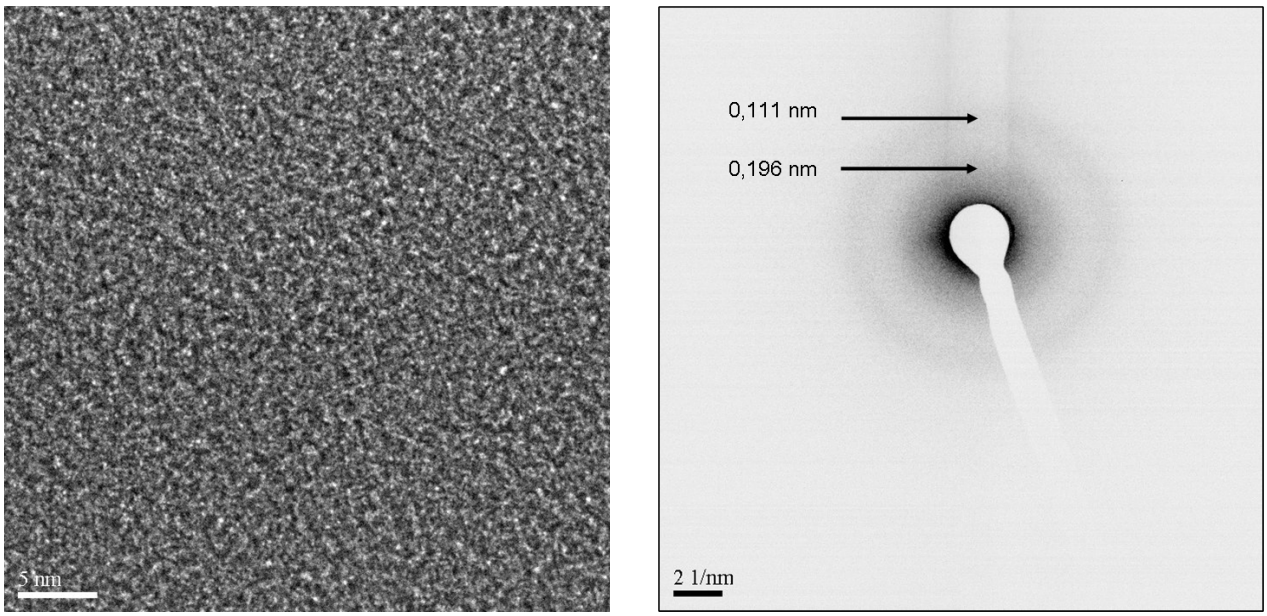


FIG. IV.26 – Zones de prélèvement des spécimens utilisés lors de la préparation des lamelles de microscopie électronique en transmission témoignant de la microstructure de l'échantillon avant et après traction au delà de la limite d'élasticité.

Bien que présentant une conductivité électrique très limitée, il a été possible de réaliser des observations en microscopie électronique en transmission sur le substrat de Kapton®. En effet, aucun chargement électrique du substrat n'a été constaté au cours des observations de microscopie, probablement en raison de l'évacuation des électrons par le composite métallique déposé. Il est ainsi possible de réaliser une caractérisation du Kapton®. Celle-ci révèle un aspect granuleux du polyimide (voir Fig. IV.27 (a)) sous le faisceau électronique. Le cliché de diffraction présenté sur la figure IV.27 (b) et réalisé sur Kapton® montre la présence de deux halos de diffraction. Ces derniers présentent une intensité faible et diffuse correspondant aux distances 0,196 nm et 0,111 nm, à courtes distances. Ces anneaux d'intensité décroissante, à peine visibles sur la figure IV.27 (b), confirment le caractère amorphe du substrat de Kapton®.

En effet, au sein des matériaux amorphes, la répartition irrégulière des atomes impose une absence d'ordre à longue distance. Toutefois, l'environnement local est souvent proche de celui rencontré dans les cristaux et un ordre à courte distance est respecté.



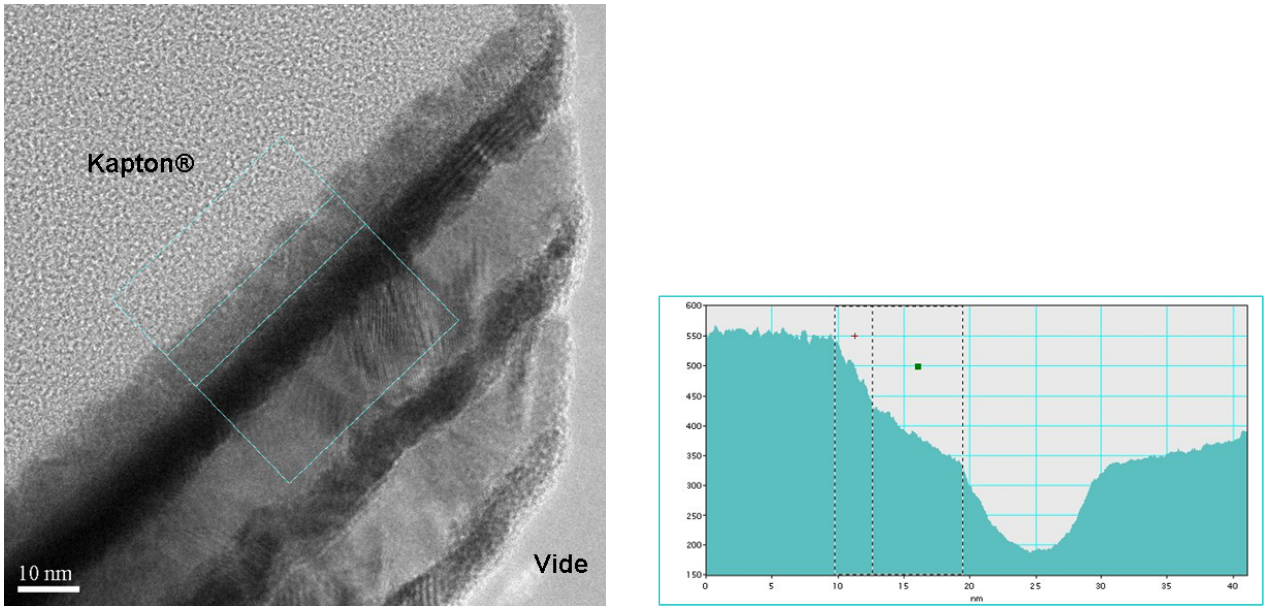
(a) (b)

FIG. IV.27 – (a) Image haute-résolution en champ clair et (b) cliché de diffraction électronique réalisés sur substrat de Kapton® au cours de l'investigation effectuée sur l'échantillon W/Cu 6/18 I.

Les images de microscopie électronique présentées sur la figure IV.27 ont été observées indifféremment de l'échantillon considéré. De plus, aucune évolution du Kapton® n'a été constatée entre les spécimens de microscopie témoignant des états structuraux avant et après traction au delà de la limite d'élasticité. La constance de sa structure au cours de la traction est cohérente avec les propriétés annoncées du polyimide puisque son domaine de déformation élastique s'étend au delà de 4% alors que la déformation atteinte au cours des tractions considérées ici est au maximum de l'ordre de 1,5%.

Les observations de microscopie révèlent, de plus, la présence systématique d'une zone sombre de 5 à 9 *nm* d'épaisseur qui précède la séquence de dépôt (voir Fig. IV.28 (a)). L'intensité de cette couche interfaciale se révèle transitoire entre celle associée au Kapton® et celle des couches de cuivre (voir profil d'intensité de la figure IV.28 (b)). L'interface de cette couche avec la première couche de tungstène déposée s'avère abrupte et plane. En revanche,

l'interface contigüe au substrat de Kapton® semble plus diffuse et présente une forte rugosité. Cette couche interfaciale pourrait donc être associée à une diffusion au sein du Kapton® des éléments métalliques déposés lors du décapage des cibles comme suggéré au IV.1. Toutefois, il n'est pas à exclure un lien avec le nettoyage du Kapton® (acétone puis éthanol). La présence de cette couche interfaciale est vérifiée pour chacun des échantillons et ne semble pas subir de transformation au cours de la traction.



(a) (b)

FIG. IV.28 – (a) Image haute-résolution et (b) profil d'intensité de l'interface film-substrat de l'échantillon W/Cu 6/18 M déposé sur Kapton®.

IV.3.3.1 Échantillon W/Cu 6/18 M

Avant traction

La caractérisation de la stratification initiale de l'échantillon W/Cu 6/18 M se révèle cohérente avec les mesures de microscopie réalisées sur cet échantillon, préparé sur substrat de silicium ($\Lambda^{Si} = 22,7\ nm$, $t_W^{Si} = 7,6\ nm$ et $t_{Cu}^{Si} = 14,7\ nm$), d'une part, et avec les mesures combinées de réflectométrie et EDX ($\Lambda = 22,8\ nm$, $t_W = 6,5\ nm$ et $t_{Cu} = 16,3\ nm$), d'autre part. En effet, la période globale Λ et les épaisseurs par période de tungstène t_W et de cuivre t_{Cu} sont respectivement de 22,3 nm, 6,9 nm et 15,5 nm.

De plus, les observations de microscopie de l'échantillon W/Cu 6/18 M sur substrat de Kapton® présentent le même type d'ondulation des couches déjà observée sur substrat de silicium (voir annexe E). Ainsi, son amplitude augmente avec la distance au substrat comme l'illustre la figure IV.29. Contrairement à ce qui a été observé sur substrat de silicium, il semble que l'ondulation des couches débute dès les premières couches. De plus, il apparaît que les maxima d'amplitude et de période, respectivement de 10 nm et 25 nm, restent plus faibles que celles observées sur le film mince déposé sur substrat de silicium. Ceci reste cohérent avec une relaxation des contraintes résiduelles des couches dès lors que la rigidité du Kapton® est plus faible que celle du silicium, imposant un effet d'oscillation amoindri des couches, comme détaillé au IV.1.

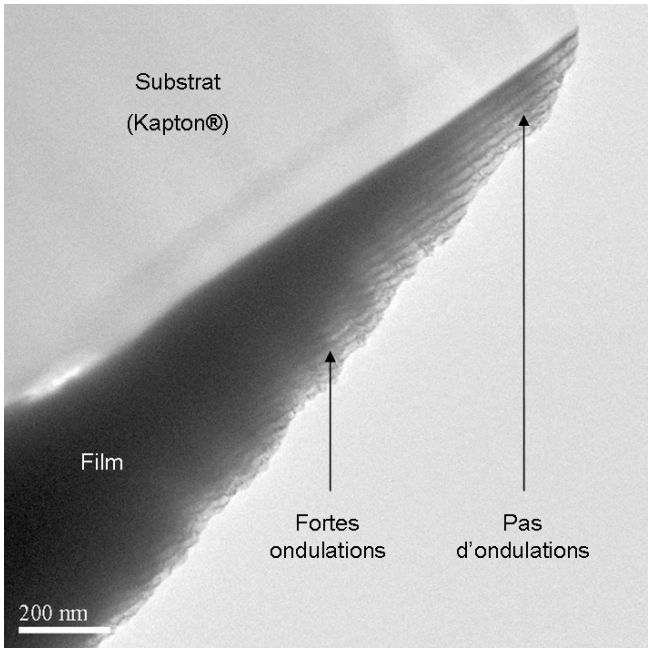


FIG. IV.29 – Image en champ clair de l'échantillon W/Cu 6/18 avant traction au delà de la limite d'élasticité.

Après traction

Les observations de microscopie électronique en transmission réalisées sur le film mince après traction révèlent plusieurs modifications au sein du film, notamment au sein des couches de cuivre. Tout d'abord, les mesures attenantes à la caractérisation de la stratification ont révélé une diminution de l'épaisseur des couches de cuivre ($t_{Cu} = 12,8\ nm$) alors que celle des couches de tungstène reste inchangée ($t_W = 6,9\ nm$).

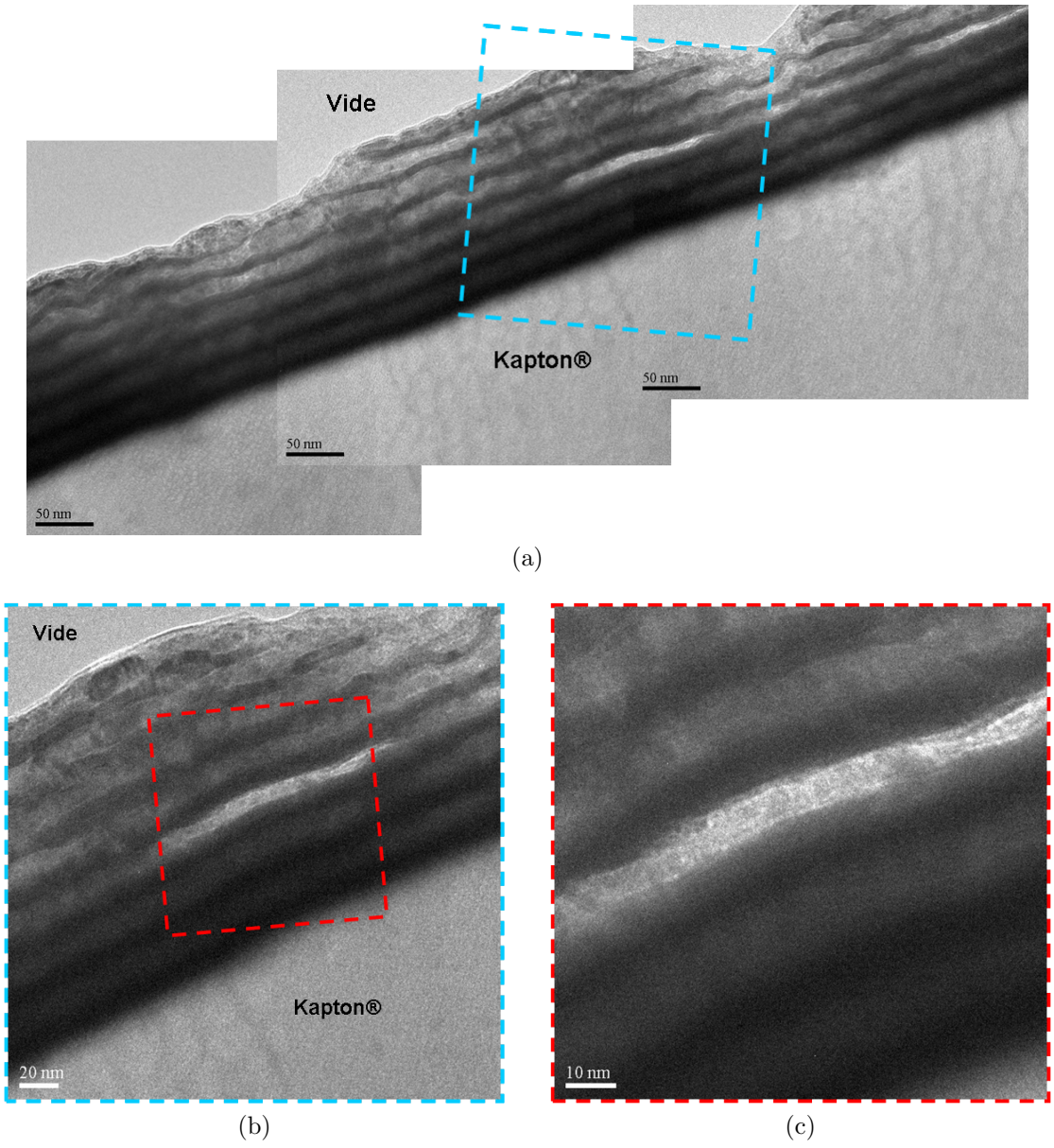


FIG. IV.30 – (a) Images en champ clair de l'ensemble du film W/Cu 6/18 M après traction et ((b) et (c)) d'une zone de forte intensité à différent grandissement.

De plus, un fort gradient d'intensité apparaît au sein des couches de cuivre comme l'illustre les images en champ clair de la figure IV.30. L'intensité de ces zones claires manifeste une grande dépendance à la défocalisation utilisée et leur observation est donc associée au contraste des franges de Fresnel.

La présence de ces zones de forte intensité au sein de régions présentant différentes épaisseurs transverses suggère qu'elles ne sont pas liées à l'amincissement de l'échantillon (voir Fig. IV.31). Ces zones claires pourraient donc s'apparenter à des décohésions au sein des couches de cuivre. L'image (c) de la figure IV.30 met aussi en évidence l'existence de fissures longeant l'interface W-Cu, au sein de certaines couches de cuivre. La nature de cette fine ligne clair au sein de la couche est confirmée par la forte dépendance de son observation avec l'inclinaison de l'échantillon autour de l'axe de traction (donc de l'interface film-substrat). S'il est acquis que ces zones claires représentent des décohésions, alors la plasticité engendrée par la traction est hétérogène au sein des couches de cuivre.

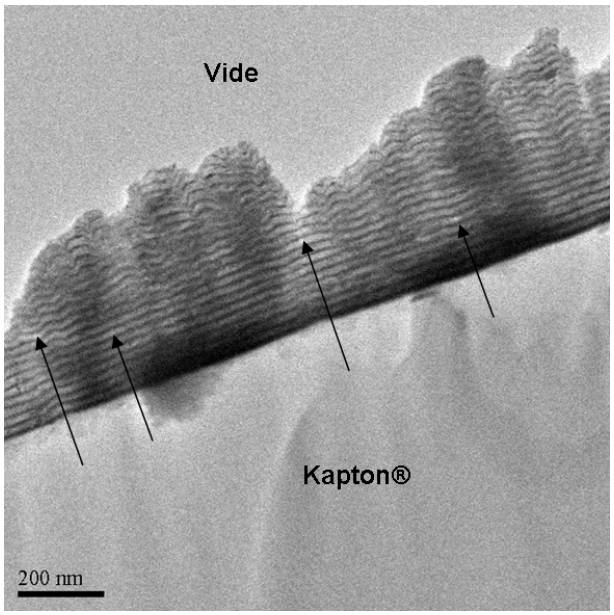
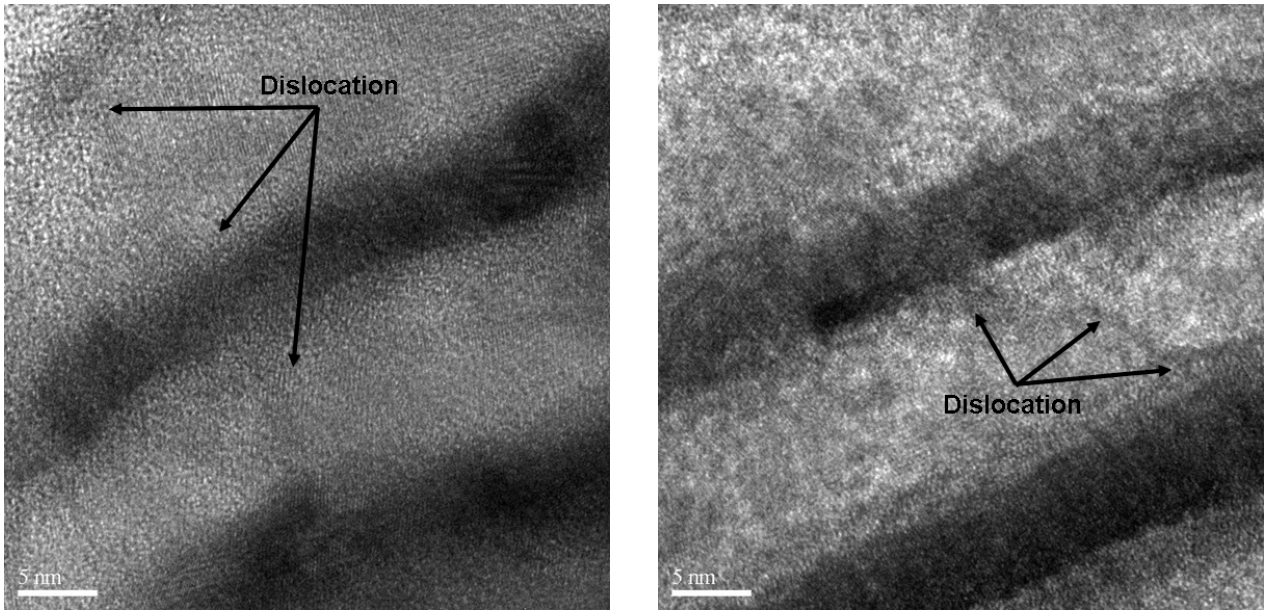


FIG. IV.31 – Image en champ clair de l'échantillon W/Cu 6/18 M après traction au delà de la limite d'élasticité. Les flèches signalent la position des zones claires au sein des couches de cuivre.

Après traction, l'ondulation des couches perd sa périodicité (voir Fig. IV.31). Ceci peut alors être expliqué par une disparité de la relaxation des contraintes résiduelles au sein des couches, cohérente avec une localisation de la plasticité induite par l'essai de traction.

A plus fort grandissement de fines lignes de contraste apparaissent au sein des couches, trahissant selon toute vraisemblance, la présence de dislocations. L'image (a) de la figure IV.32 semble montrer que les deux segments sont en continuité de part et d'autre de la sous-couche de W. Il est tentant, même si l'on est incapable de l'observer directement, de supposer la continuité de la ligne de dislocation au travers de la couche de tungstène perpendiculairement aux interfaces W-Cu sans subir de déviation. A ce stade, ceci n'est donc qu'une hypothèse.



(a) (b)

FIG. IV.32 – Images haute-résolution de deux régions de l'échantillon W/Cu 6/18 M déposé sur Kapton® après traction au delà du domaine élastique. Les flèches indiquent la localisation de lignes de contraste.

L'image en champ clair (b) présentée sur la figure IV.32 illustre un autre type de dislocations rencontré au sein de cet échantillon. Celles-ci longent l'interface W-Cu avant de traverser la couche de cuivre leur projection faisant un angle d'environ 45° avec l'interface (donc avec l'axe de traction) pour enfin longer à nouveau l'interface opposée (Cu-W). Cette observation laisse supposer une initiation de ce type de dislocations au sein des sous-couches de cuivre et à leur confinement au sein de ces mêmes couches. L'angle entre l'interface et la projection de la dislocation est cohérent avec les systèmes de glissement prioritairement activés (facteur de Schmid, texture {111}) au sein des matériaux cubiques.

En outre, une fissure est visible sur la figure IV.33 dont l'angle entre cette dernière et l'interface film-substrat est proche de 45°. Il est intéressant de remarquer que celle-ci poursuit sa course dans le Kapton®, traversant de fait l'interface film-substrat sans susciter de délamination du film mince et témoignant donc de la forte adhérence du film sur le Kapton®.

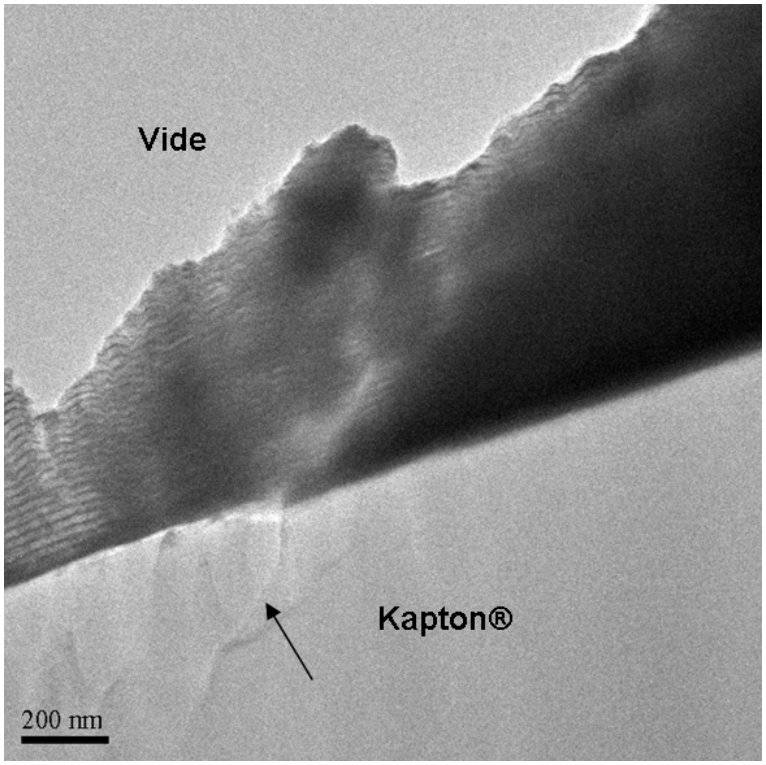


FIG. IV.33 – Image en champ clair d'une fissure au sein de l'échantillon W/Cu 6/18 M après traction. Son prolongement dans le Katpon® est indiqué par la flèche noire.

IV.3.3.2 Échantillon W/Cu 6/18 I

Avant traction

La figure IV.34 présente une vue d'ensemble de la lamelle préparée à partir de la zone extérieure de l'éprouvette et témoigne de la microstructure initiale de l'échantillon W/Cu 6/18 I. Celle-ci révèle des bandes de matière tout autour du film mince dont l'observation fine dévoile qu'il s'agit de petites lames provenant du film mince. Il est difficile d'attribuer cet état à l'échantillon lui-même ou à sa préparation mais la présence de ces filaments a pour conséquence de diminuer considérablement les zones d'investigation possibles.

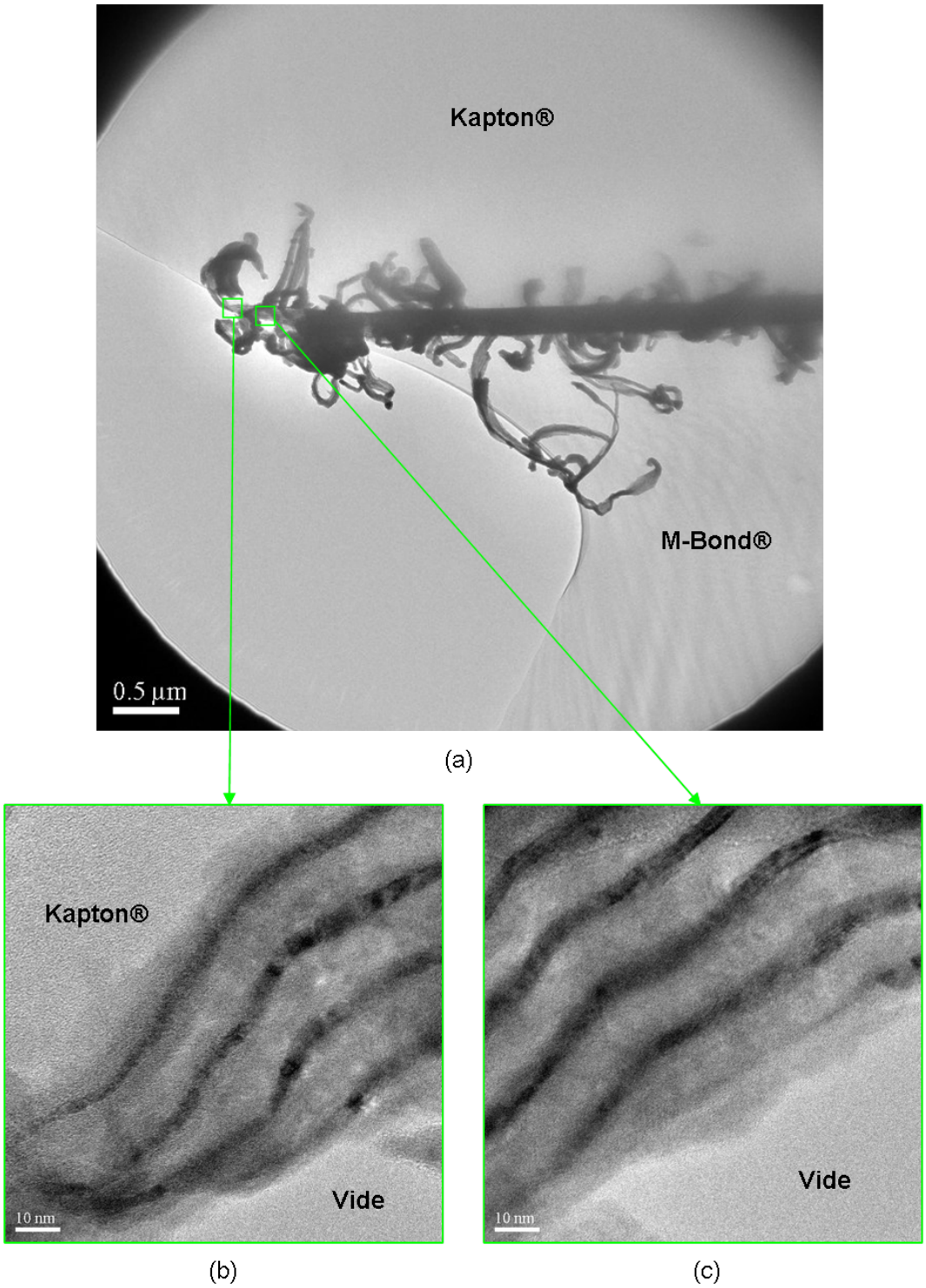


FIG. IV.34 – (a) Image en champ clair offrant une vue d'ensemble de l'échantillon W/Cu 6/18 I et ((b) et (c)) images haute-résolution de deux bandes de matière.

Il est intéressant de constater que les couches de tungstène au sein de ces petites lames présentent des régions d'intensité plus faible (voir Fig. IV.34), inexistantes sur les zones adhérentes (voir Fig. IV.35). Ces variations d'intensité pourraient être associées à des gradients de contraintes au sein des couches de tungstène, induites lors la formation de ces bandes de film et pourraient refléter la plasticité induite par ce phénomène.

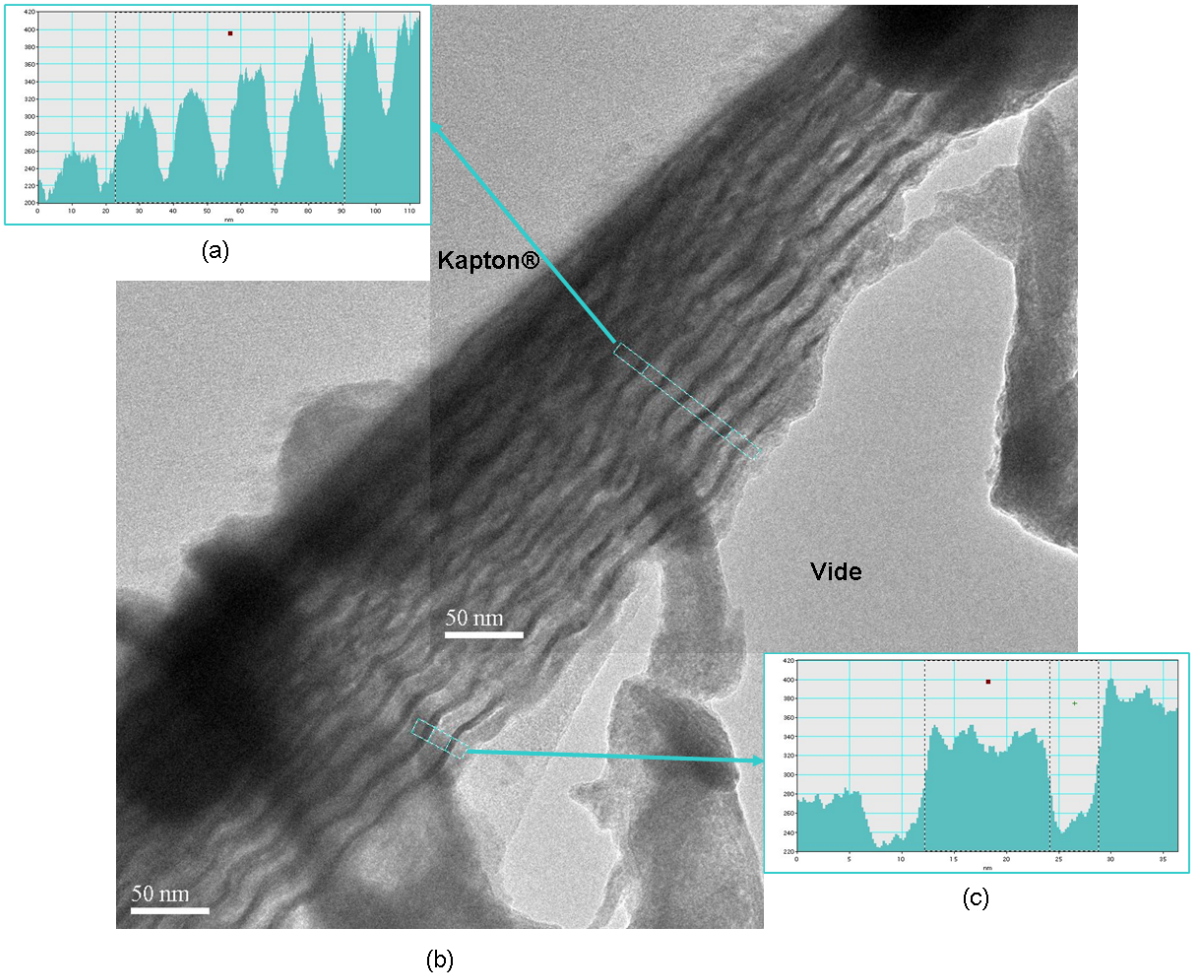


FIG. IV.35 – (b) Image en champ clair de l'échantillon W/Cu 6/18 I et ((a) et (c)) profils d'intensité de deux zones.

Les observations réalisées sur les régions peu affectées par ces délaminations révèlent, ici encore, une ondulation des couches (voir Fig. IV.35). L'ondulation des couches est périodique de distance crête à crête maximale de 54 *nm*. Cette période est plus importante que celle attendue, dès lors que la différence de contraintes résiduelles entre les couches de tungstène et de cuivre est bien supérieure à celle concernant les couches de l'échantillon W/Cu 6/18 M dont

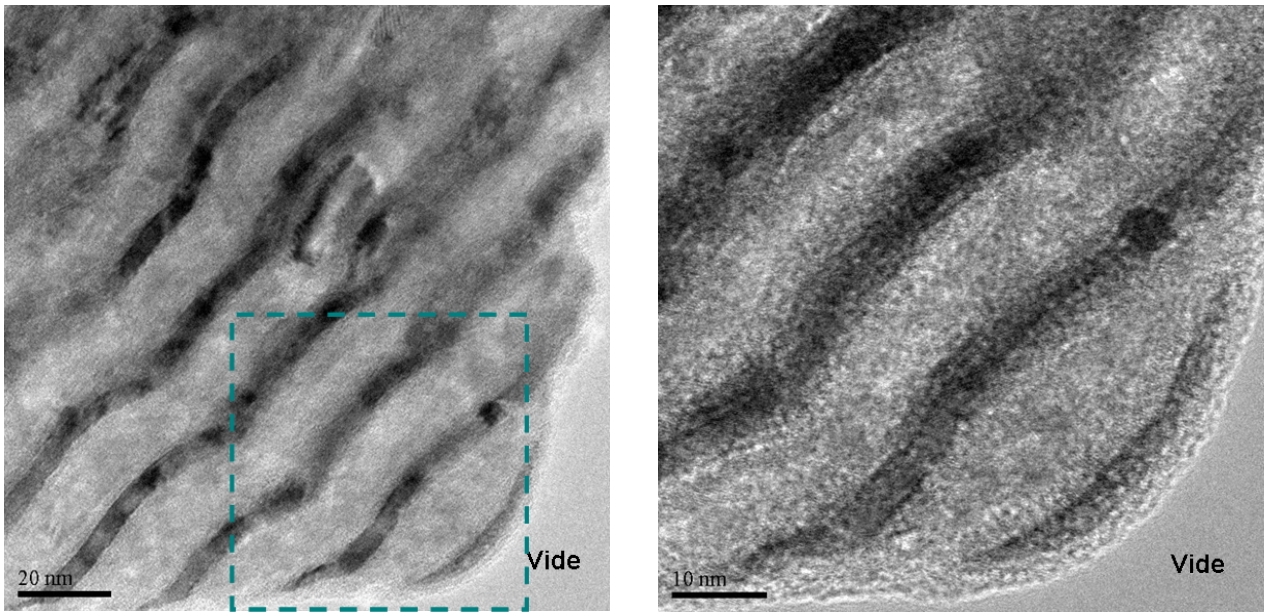
la période d'ondulation est de 25 nm. Toutefois, l'épaisseur du film W/Cu 6/18 I n'excédant pas 200 nm, il est probable que la relaxation des contraintes résiduelles ne soit que partielle en raison de la tenue mécanique accrue du substrat.

Bien que les couches présentent une ondulation, il est possible d'évaluer la période ainsi que de l'épaisseur des couches de tungstène et de cuivre en réalisant un profil d'intensité, non plus selon la normale à l'interface film-substrat, mais selon la normale à la courbure de l'ondulation. Les épaisseurs de cuivre t_{Cu} et de tungstène t_W sont respectivement de 4,7 nm et 12 nm et la période évaluée à 16,9 nm (valeur moyenne sur 4 bi-couches). Ces mesures sont comparables à celles obtenues par réflectométrie sur substrat de silicium ($t_W = 5,9$ nm, $t_{Cu} = 15,2$ nm et $\Lambda = 21,1$ nm) bien qu'inférieures.

Après traction

L'échantillon réalisé à partir de la partie utile de l'éprouvette, une fois la traction effectuée, témoigne donc des effets de la traction sur le film mince, et présente, ici encore, un nombre important de petites lames appartenant au film mince. Cette observation indique donc que ce phénomène n'est pas lié à la préparation de la lamelle de microscopie. De plus, aucun autre échantillon observé par microscopie électronique et réalisé au sein de cette machine de dépôt ne présente un tel aspect (composites à dispersoïdes de cuivre et dépôts séquencés de tungstène), excluant de fait un lien avec le mode de dépôt. En outre, les autres lamelles réalisées à partir d'échantillons de géométrie similaire (obtenus par dépôt Magnétron : W/Cu 6-18 M et MP) ne présentent pas une telle apparence et imposent donc un phénomène intrinsèque à cet échantillon. Enfin, dès lors que son observation concerne les deux lamelles attenantes à l'échantillon W/Cu 6/18 I, ce phénomène apparaît comme indépendant de la traction réalisée. Toutefois, il est intéressant de remarquer que le nombre de bandes de matières semble moins élevé sur la lamelle témoignant de la microstructure après la traction que sur celle relative à l'état initial.

La lamelle de microscopie présente des zones sombres dans les couches de tungstène au sein d'une zone délaminée, différentes des bandes de matière évoquées précédemment (voir Fig. IV.36 (a) et (b)). Ces gradients d'intensité apparaissent plus ou moins étendus et semblent préférentiellement localisés au sein des régions de fortes courbures des couches de tungstène. Il donc envisageable que celles-ci soient associées à une plasticité et témoigneraient alors d'un gradient de contrainte.



(a) (b)

FIG. IV.36 – Images haute-résolution d'une zone non-délaminée du film W/Cu 6/18 I après traction au delà du domaine élastique à différent grandissement.

Ces variations d'intensité au sein des couches de tungstène sont visibles dans tout le film (voir Fig. IV.36 et IV.37). Leur observation est plus ou moins facilitée selon la défocalisation utilisée. De plus, l'image haute-résolution de la figure IV.37 montre la présence de fines lignes claires parallèles aux interfaces dans les couches de cuivre, s'apparentant à de la décohésion des couches de cuivre aux interfaces W-Cu.

Les épaisseurs de cuivre t_{Cu} et de tungstène t_W sont respectivement de 4,9 nm et 14,1 nm et la période évaluée à 18,8 nm et sont semblables à celles observées au sein de la microstructure initiale. La période ainsi que l'amplitude maximale de l'ondulation ont été mesurées sur les quatre oscillations visibles sur la dernière bi-couche de l'image présentée figure IV.37 et sont respectivement de 52,4 nm et 16,1 nm. L'amplitude croit progressivement de l'interface film-substrat vers la surface du film où elle atteint son maximum, observation compatible avec une relaxation de contrainte. L'ondulation des couches débute dès la seconde bi-couche comme il a déjà été observé sur la lamelle de microscopie associée à la microstructure initiale.

Une fissure présentant la même caractéristique angulaire que celle de l'échantillon W/Cu 6/18 M (45°) a aussi été observée sur W/Cu 6/18 I (voir Fig. IV.38).

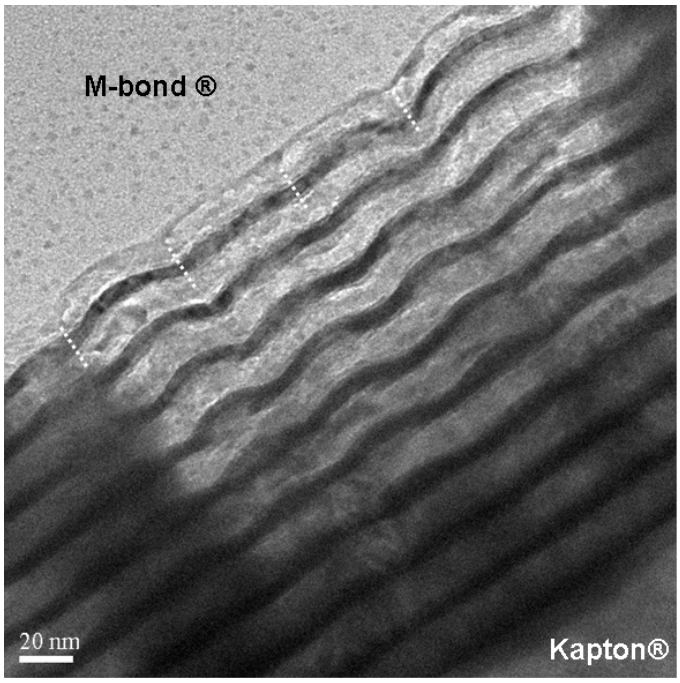


FIG. IV.37 – Image en champ clair d'une zone d'investigation de l'échantillon W/Cu 6/18 I.

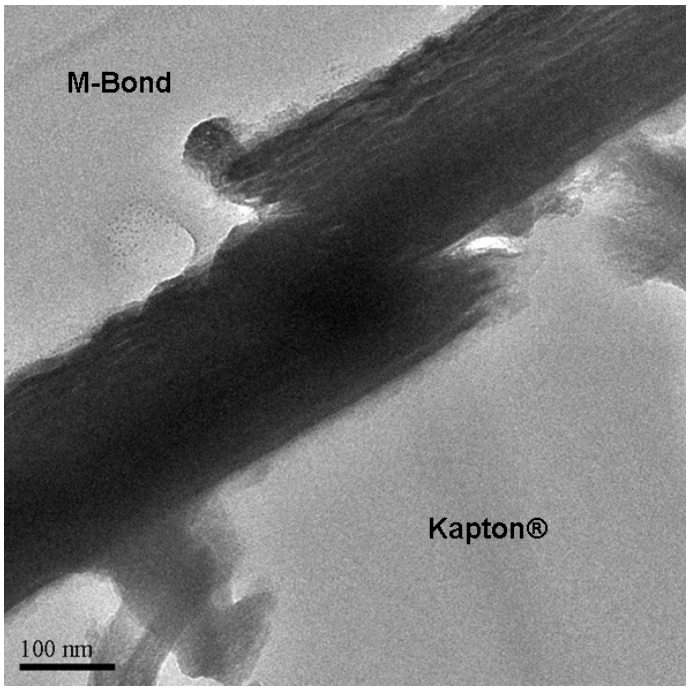


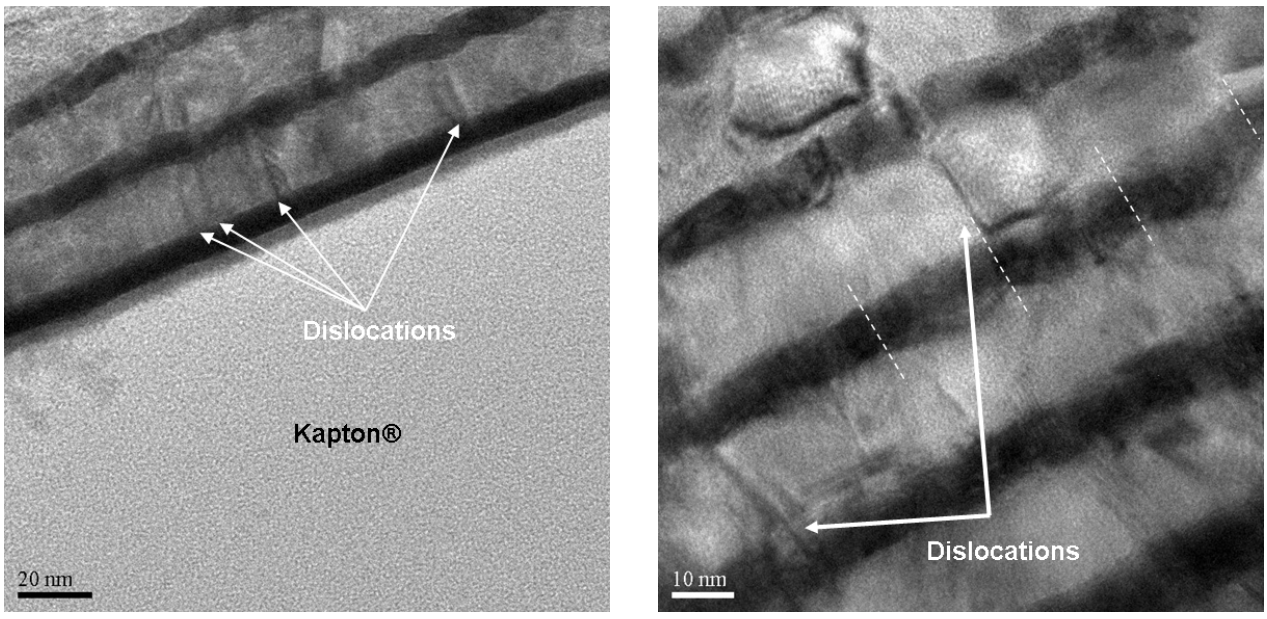
FIG. IV.38 – Image en champ clair d'une zone de l'échantillon W/Cu 6/18 I présentant une fissuration du film.

IV.3.3.3 Échantillon W/Cu 6/18 MP

Avant traction

Le lieu de prélèvement des spécimens utilisés lors de la préparation de la lamelle de microscopie associée à la microstructure initiale de l'échantillon W/Cu 6/18 MP impose une analyse du film mince sur substrat non-pré-tendu (voir Fig. IV.26). Par conséquent, la structure développée au sein de ce paragraphe ne reflète que la microstructure intrinsèque au dépôt. Les implications microstructurales sur substrat pré-tendu ne peuvent en être déduites.

Les mesures des épaisseurs de cuivre t_{Cu} et de tungstène t_W sont respectivement de 7,5 nm et 18,3 nm et la période évaluée à 26 nm. Toutefois, les images haute-résolution (a) de la figure IV.39 qui présentent la zone interfaciale de l'échantillon révèlent une interface film-substrat rugueuse. La nature légèrement ondulée se retrouve au sein des couches déposées ce qui induit une majoration des valeurs des épaisseurs mesurées.

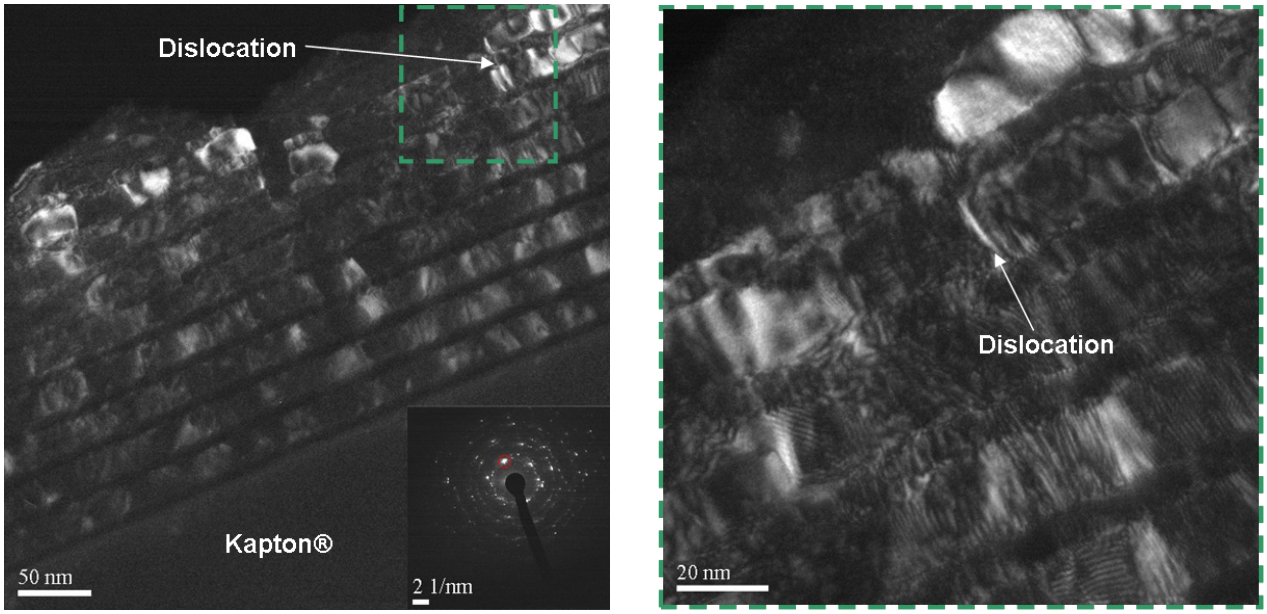


(a) (b)

FIG. IV.39 – Images haute-résolution de l'interface film-substrat de l'échantillon W/Cu 6/18 MP en deux zones différentes.

Les images haute-résolution de la figure IV.39 révèlent aussi la présence de lignes de contrastes au sein des couches de cuivre qui disparaissent au profit d'autres lignes lorsque l'inclinaison de l'échantillon est modifiée. Ce comportement est révélateur de la présence de dislocations dès lors que l'inclinaison change les conditions de diffraction. Les dislocations présentes sur l'image

haute-résolution (a) sont principalement perpendiculaires à l'interface film-substrat. La dislocation présentée sur l'image haute-résolution (b) semble initiée à l'interface W-Cu. Elle longe l'interface et traverse la couche de cuivre sans pénétrer clairement dans la couche de tungstène adjacente. La présence de ces dislocations en volume a été confirmée par l'observation de ligne de contraste sur différents champs sombres comme ceux présentés sur la figure IV.40 mais leur densité semble assez faible.



(a) (b)

FIG. IV.40 – Images en champ sombre du film mince W/Cu 6/18 MP à différents grandissements, réalisées avec de la tache {111} du cuivre correspondant aux plans orientés selon la direction de croissance.

Des mesures de la période de l'ondulation ont été réalisées sur différentes régions du film. Les valeurs obtenues présentent une forte disparité (de 35 à 70 nm) qui pourrait être associée à une inhomogénéité des contraintes.

Après traction

L'analyse de l'image en champ clair de la figure IV.41 révèle une disparité importante de la période d'ondulation des couches selon les zones investiguées, à savoir entre 80 nm et 115 nm pour une amplitude maximum de 30 nm. Cette disparité, déjà observée au sein de la lamelle associée à la microstructure initiale, n'est par conséquent pas totalement incohérente avec les investigations menées précédemment.

Les mesures de la période et des épaisseurs des couches de tungstène et de cuivre sont respectivement de 29,7 nm, 8,7 *nm* et 22,1 *nm*. Ces valeurs sont à mettre en relation avec une forte ondulation des couches imposant une forte majoration de leur mesure.

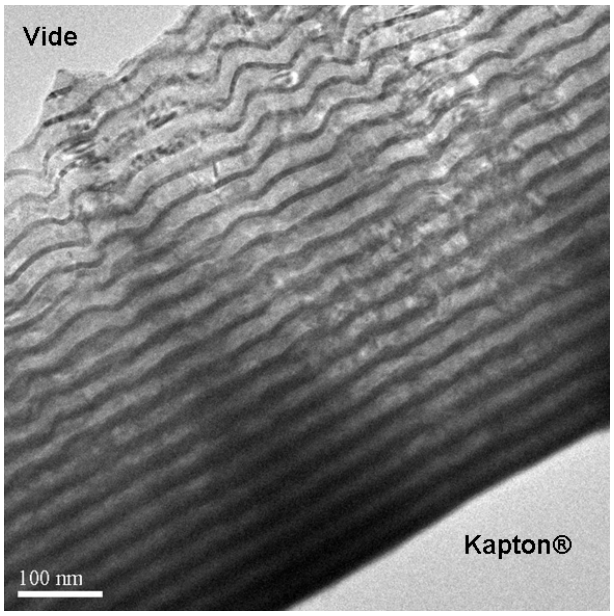


FIG. IV.41 – Image en champ clair d'une zone de l'échantillon W/Cu 6/18 MP présentant le film mince dans sa totalité.

La région investiguée sur les images de la figure IV.42 présente un très grand intérêt dès lors qu'elle autorise une transparence aux électrons de l'interface film-substrat à la surface. Les images (a) et (b) représentent deux champs clairs réalisés sur la même zone d'investigation mais avec deux inclinaisons d'échantillon différentes. La modification de l'inclinaison entraîne l'apparition ou la disparition, au sein des couches de cuivre, d'irrégularités de contraste linéaires et perpendiculaires aux interfaces W-Cu, trahissant la présence de dislocations. L'image (d) présente, quant à elle, une observation similaire au sein d'une couche de tungstène. Les dislocations au sein des trois couches de cuivre sont régulièrement espacées laissant supposer des interactions entre celles-ci. Il n'est pas possible de savoir si cet enchaînement de dislocations est lié à la décharge du substrat avant la traction ou à l'atteinte du domaine plastique lors de la traction. Toutefois, il est envisageable que l'application d'une contrainte (liée à la décharge du substrat ou lors de la traction) permettrait la genèse de dislocations au sein des couches de cuivre. L'accumulation locale de dislocations aurait alors pour conséquence de concentrer une contrainte locale importante favorisant la génération de nouvelles dislocations au sein des autres couches de cuivre en épargnant celle de tungstène, de limite élastique plus élevée.

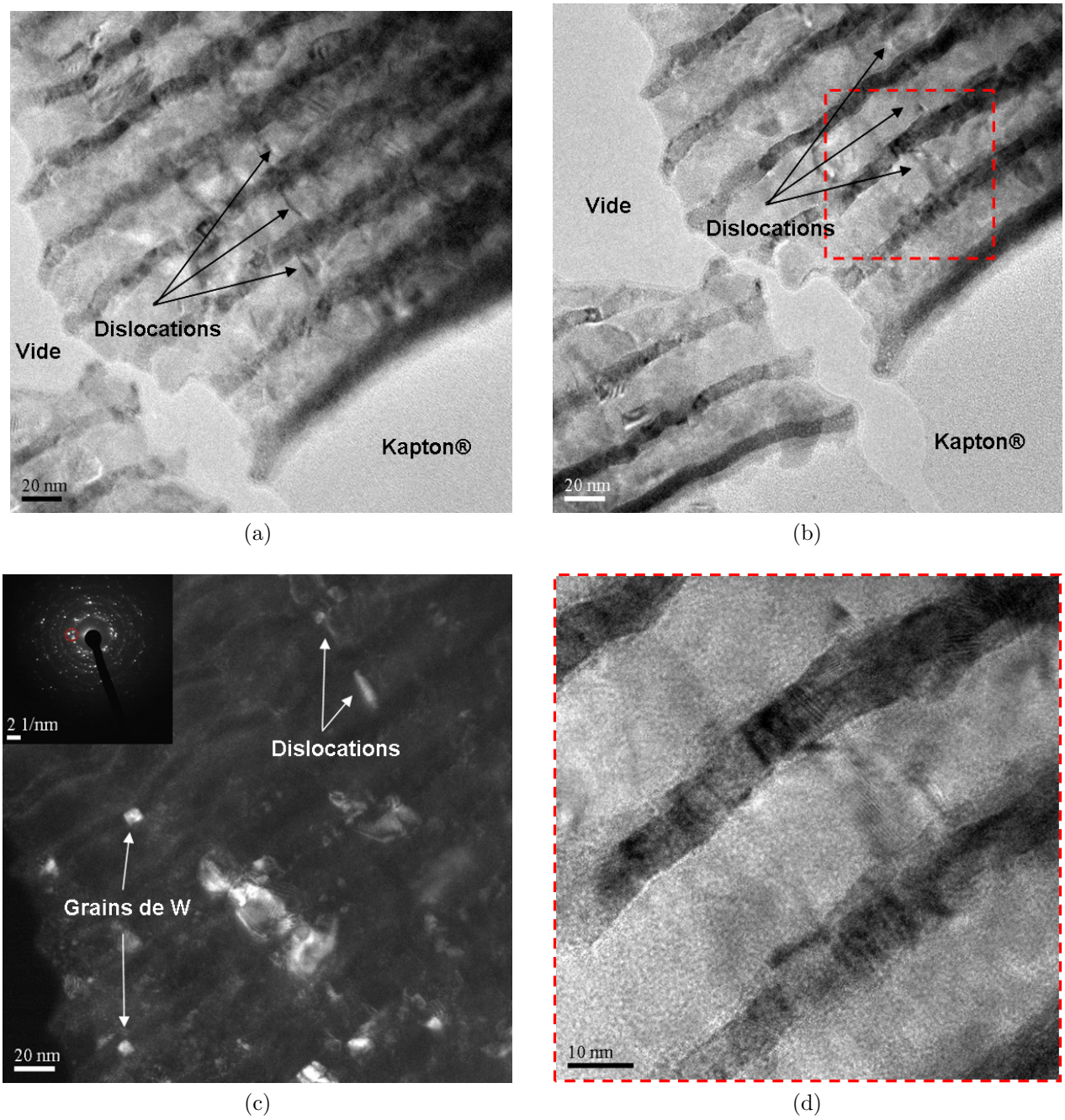


FIG. IV.42 – ((a) et (b)) Images en champ clair du film W/Cu 6/18 MP selon différentes inclinaisons de l'échantillon et ((b) et (d)) différents grandissements et (c) champ sombre réalisé à partir d'un groupe de taches de diffraction {110} du tungstène et {111} du cuivre correspondant aux plans orientés selon la direction de croissance.

L'image (c) révèle, ici encore, une faible densité de dislocations. En revanche, il est possible de voir que la taille latérale des grains orientés selon la direction de croissance dans les couches de tungstène est équivalente à l'épaisseur de la couche.

L'image en champ clair de la figure IV.43 montre, ici aussi, la présence de fissures au sein du film. Celle observée ici présente un angle projeté de 48,3° avec l'interface film-substrat.

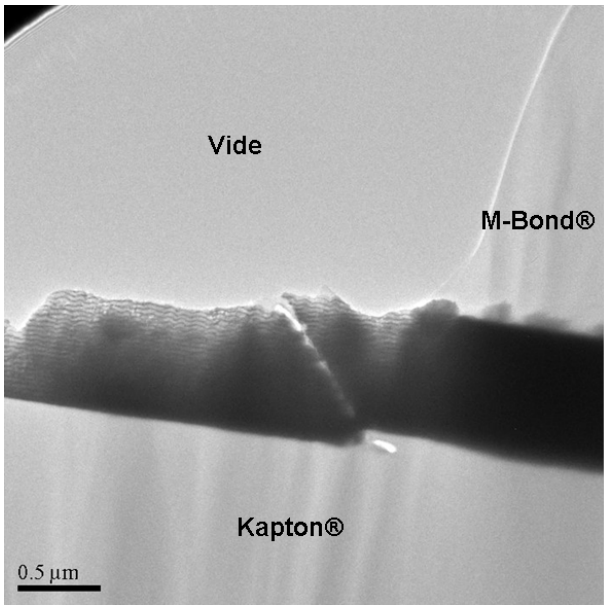


FIG. IV.43 – Image en champ clair d'une zone de l'échantillon W/Cu 6/18 MP présentant une fissuration du film.

Il est acquis que le domaine plastique est atteint puisque des fissurations du film ont été systématiquement observées. Ainsi, les analyses de microscopie électronique n'ont pas révélé d'évolution du Kapton® lorsque la traction s'étend au delà du domaine élastique. De la même manière, aucune décohésion à l'interface film-substrat n'a été constatée ce qui confirme le choix du Kapton® comme substrat adapté à ce type d'essai. Il a été observé une stratification similaire des différents échantillons W/Cu 6/18 bien que les épaisseurs des couches déposées présentent une certaine distribution. Aucune évolution évidente de cette nanostructuration n'est à déplorer lorsque le domaine plastique est atteint. En revanche, la plasticité induite lors des différents essais de traction se traduit par des phénomènes similaires mais dont l'ampleur varie d'un échantillon à l'autre. Ainsi, l'échantillon W/Cu 6/18 M présente principalement des zones de décohésion au sein des couches de cuivre alors que la plasticité au sein du film mince W/Cu 6/18 I se traduit essentiellement par des gradients de contrainte au sein des couches de tungs-

tène et par la présence de dislocations dans les couches de cuivre. L'échantillon W/Cu 6/18 MP constitue un film mince particulier puisqu'il est vraisemblable que le déchargement du substrat ait induit une plasticité de l'échantillon. De plus, les observations de microscopie électronique ont révélé une tendance à la genèse spontanée de dislocations, intrinsèquement au dépôt.

La présence de ces dislocations pourrait alors expliquer l'adoucissement du comportement élastique observé par diffraction des rayons X et se traduisant par une déformation plus importante que celle attendue. En effet, bien que le tungstène soit un matériau fragile et donc peu enclin au développement progressif de dislocations lorsque le contrainte appliquée en tension, l'application d'une contrainte de compression peut en revanche induire des phénomènes différents. En effet, la présence de dislocation pourraient s'apparenter à des sous-joints de grains diminuant d'autant la taille des cristallites ou domaines cohérents de diffraction. La forte dispersion des mesures de déformation des deux autres échantillons W/Cu 6/18 M et I laisse supposer, quant à elle, une réponse élastique similaire à celle du massif.

Dans leur cas, l'essai de traction au delà de la limite élastique a induit l'apparition de dislocations au sein des sous-couches de cuivre. La plasticité générée au sein des sous-couches de tungstène semble moins évidente. Nous proposons alors le schéma suivant : au passage au delà du domaine élastique, les sous-couches de cuivre atteignent le domaine plastique ce qui se traduit en premier lieu par une genèse de dislocations au sein de ces sous-couches. Aucune observation directe n'a montré de manière évidente la présence de dislocations au sein des sous-couches de tungstène. Par contre, une fissuration globale du film a été observée à 45° des interfaces. En considérant alors le confinement des dislocations au sein des sous-couches de cuivre, l'accumulation de glissement aux interfaces pourrait conduire à une initiation de fissuration dans les sous couches de tungstène, élément cohérent avec son caractère plus fragile que celui du cuivre. Enfin, la coïncidence des angles mesurés de la fissure avec l'interface film-substrat, d'une part, et la projection des segments de dislocation dans les couches de cuivre avec les interface W-Cu, d'autre part, serait compatible avec un développement plastique initié dans les couches de cuivre, respectant un facteur de Schmid maximum (45°) suivi d'une fissuration en mode II (cisaillement) au sein du tungstène lorsque l'accumulation de contraintes aux interfaces est suffisante. Ce schéma correspondrait au développement du transfert de charge proposé et décrit en conclusion du paragraphe IV.2.4.

Tous ces éléments indiquent qu'il est indispensable, lors d'une étude sur l'effet de taille des cristallites sur les coefficients d'élasticité, d'utilise des conditions de dépôt identiques. Dans le cas contraire, il est à craindre une évolution du comportement mécanique, non plus associée à

une taille de cristallite exclusive, mais plutôt à une microstructure globale (défauts, contraintes résiduelles, taille des cristallites). En l'occurrence, les échantillons lamellaires réalisés afin de comprendre l'influence de la taille des cristallites sur le comportement élastique des couches de tungstène sont issus de dépôts réalisés selon des conditions de dépôts identiques. Seule, leur géométrie de stratification les différentie. De plus, cette dernière impose une évolution de la contrainte résiduelle à mesure que la période de la multicouche diminue. Le tungstène présente alors un état initial de compression de plus en plus fort lorsque l'épaisseur des couches décroît, autorisant un domaine élastique accessible de plus en plus large. Un effet similaire mais en compression est constaté au sein des couches de cuivre. Un renforcement de l'état de contrainte résiduelle en tension est observé menant, non plus à un élargissement du domaine élastique expérimentalement accessible, mais à un rétrécissement de celui-ci. En conséquence, la limite élastique du cuivre s'en trouve affectée puisque, à priori, plus rapidement atteinte. Il en résulte une probable sous-estimation de la contrainte appliquée au sein des couches de tungstène, exacerbant l'effet de taille mesuré, à savoir une augmentation de la déformation élastique des échantillons à mesure que la période de la multicouche diminue (*i.e.* la taille des cristallites) pour une contrainte appliquée constante.

Références bibliographiques

[1] P. Villain, P. Goudeau, K. F. Badawi, G. Ouyang, G. W. Yang, and V. Pélosin. Physical origin of spontaneous interfacial alloying in immiscible W/Cu multilayers. *J. Mater. Sci.* **42**, pp. 7446–7450 (2007).

[2] S. P. Wen, R. L. Zong, F. Zeng, Y. Gao, and F. Pan. Evaluating modulus and hardness enhancement in evaporated Cu/W multilayers. *Acta. Mater.* **55**, pp. 345–351 (2007).

[3] P. Villain. *Analyse des constantes d'élasticité dans des films minces et multicouhes par déformation in situ couplée à la diffraction des rayons X.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2002).

[4] B. Cyziute, L. Augulis, J. Bonneville, P. Goudeau, B. Lamongie, S. Tamulevicius, and C. Templier. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **875**, pp. 481–486 (2005).

[5] D. Faurie. *Étude du comportement élastique de films minces métalliques. Expérimentations par traction in-situ dans un diffractomètre et modélisation.* Thèse de Doctorat de l'Université de Poitiers (2005).

Conclusion générale et perspectives

Les réductions d'échelle dans les matériaux sont omniprésentes dans les dispositifs utilisés aujourd'hui dans la vie courante et le seront encore plus dans un futur proche. Au-delà d'un simple effet de taille sur les propriétés, c'est l'assemblage de phénomènes se produisant à différentes échelles dans le matériau qui confère au système ses propriétés mais aussi qui complexifie la compréhension desdits phénomènes conduisant à ces propriétés. En d'autres termes, seule une analyse multi-échelle permettra une description la plus juste qu'elle soit des propriétés des matériaux d'aujourd'hui et de demain.

Un grand nombre d'études se focalise sur les nano-objets élaborés de manières collectives comme les nano-fils en cherchant à adresser les propriétés d'un objet individuel pris parmi l'ensemble. Des techniques avancées permettent aussi de "sculpter" des objets en forme de pilier qui sont ensuite étudiés *in situ* dans un microscope électronique ou sous un faisceau X synchrotron. La taille caractéristique de ces piliers tombe dans la zone frontière de la plasticité (100 nm) en dessous de laquelle les mécanismes couramment invoqués dans les cristallites microniques semblent remis en cause. Les nano-fils, nano-dots etc. . .sont quand à eux beaucoup plus petit en taille et peuvent effleurer le domaine (10 nm) où l'élasticité peut se modifier. Tous ces objets sont la plupart du temps monocristallins mais les techniques d'élaboration laissent des traces qui sont parties intégrantes de l'histoire structurale de ces objets et qui peuvent se révéler déterminantes dans les phénomènes observés sous déformation. De plus, leur manipulation reste délicate ainsi que le type d'essai que l'on peut mettre en œuvre.

Dans ce travail, nous avons cherché à mettre en évidence des effets de taille sur des matériaux polycristallins élaborés en couche mince, la maîtrise d'au moins une dimension étant assurée par la stratification imposée à la couche mince nanostructurée. Les techniques de pulvérisation ionique mises en œuvre permettent d'élaborer des matériaux dits composites aux

microstructures bien contrôlées. Celles-ci sont parfaitement bien caractérisées de manière globale et locale grâce aux techniques de rayons X et de microscopie électronique en transmission mises en œuvre sur grands instruments et au sein de notre laboratoire. C'est la première fois que ces deux techniques ont été associées de manière aussi proche et intensive dans nos études, en particulier pour les essais de traction sur Kapton® avant et après déformation. Une grande partie du travail a consisté à mettre au point une procédure de préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission. Cette volonté d'ouvrir plus le sujet à la microscopie électronique en transmission est une réponse à une attente de certains collègues à laquelle nous avons pu être confrontés lors de conférences.

Un élément capital des études sur le comportement élastique associé à la diminution de la taille des cristallites est le contrôle de la nanostructuration des films minces étudiés. Le choix du système W/Cu tient principalement dans l'immiscibilité thermodynamique forte de ces éléments. Conscient des effets de mélange intervenant aux interfaces W-Cu lorsque la taille des grains atteint celles pour lesquelles un adoucissement des coefficients d'élasticité est attendu, la stratégie adoptée pour la géométrie des échantillons réalisés concilie la maîtrise de la taille des grains avec une minimisation voire une absence de formation d'alliage W(Cu) aux interfaces entre les sous-couches.

Après avoir présenté un bref aperçu des résultats existant pour un tel type d'étude ainsi que les divers intérêts qui s'y rapportent, une présentation générale des techniques de caractérisation de la microstructure et du comportement mécanique a été introduite. Elle concerne principalement les analyses par microscopie électronique, notamment en coupe transverse, et la diffraction des rayons X dont la complémentarité est développée tout au long de ce manuscrit.

Ainsi, l'approche géométrique des échantillons, développée au sein du chapitre III, vise à minimiser la quantité de cuivre présente entre les sous-couches de tungstène de par le nombre d'atomes de cuivre à même de participer à la formation d'alliage. La combinaison des observations de microscopie électronique aux analyses par diffraction des rayons X a permis la caractérisation fine de la nanostructuration de ces composites. Elle a, en outre, permis de définir la nature discontinue des sous-couches de cuivre, menant à une requalification de cette série d'échantillons stratifiés de composites W/Cu à dispersoïdes quasi-isotropes de cuivre. De plus, l'une des conséquences de cette stratification particulière est l'existence d'une distribution des orientations cristallographiques particulière au sein des sous-couches de tungstène. Ainsi, outre un contrôle de la taille des cristallites, chacune des orientations cristallines préférentielles majoritaires, α-W<110>, couramment rencontrée au sein d'un matériau cubique centré, et α-W<111>, plutôt associée aux structures cubiques à faces centrées, a pu être précisément

localisée dans le plan de croissance (champs sombres). Leur développement a été suivi selon la direction de croissance par nanodiffraction électronique. L'analyse des figures de pôle de diffraction des rayons X a permis d'en quantifier précisément les fractions en volume (Fonction de Distribution des Orientations Cristallographiques ou FDOC). Ces analyses ont ainsi permis de dégager des éléments d'explication quant à la présence majoritaire de plans de croissance orientés α-W<111>, notamment en termes de contraintes résiduelles. Toutefois, il semble que des effets d'énergie d'interface ne soient pas à exclure dès lors qu'un mélange W(Cu) apparaît pour la plus petite épaisseur de tungstène.

La présence de ces orientations préférentielles au sein des sous-couches de tungstène n'a aucune influence sur leur réponse mécanique puisqu'il s'agit d'un matériau élastiquement isotrope mais la multiplication les directions présentant un signal diffractant accru nous a permis de réaliser des mesures de déformation élastique d'une précision extrême lors d'essais de traction *in situ* dans un diffractomètre. Nous avons été ainsi en mesure d'observer un effet de taille sur le comportement élastique de cette série de composite à dispersoïdes de cuivre. Toutefois, cet adoucissement évident reste difficile à quantifier, et ce, en dépit d'une prise en compte du caractère dispersoïde des couches de cuivre au sein de la modélisation. La méconnaissance du comportement élastique du substrat en polyimide dans le domaine des faibles déformations ($< 0{,}5$ %) pourrait être un élément d'explication. Les mesures de module d'Young réalisées ne permettent effectivement pas de définir complètement sa loi de comportement et aucune étude de la littérature ne traite de ce matériau en particulier. Pour remédier à ces lacunes, G. Geandier (post-doc ANR Cmonano) entreprend actuellement de nombreux essais de traction sur Kapton® seul pour déterminer sa loi de comportement dans le domaine de déformation étudié.

Une seconde morphologie de composite W/Cu étudiée au cours de ce travail de thèse sont les composites W/Cu lamellaires à rapport d'épaisseur constant entre les couches de tungstène et de cuivre, développée au sein du chapitre IV. L'objectif affiché est alors d'éviter les effets de mélange aux interfaces en imposant une épaisseur de cuivre systématiquement supérieure à celle pour laquelle une augmentation du coefficient de diffusion dans le tungstène est attendue. L'analyse des essais de traction sur cette série ont, ici encore, révélé un effet de taille sur le comportement élastique des sous-couches de tungstène. Toutefois, et en dépit de la prise en compte de la réponse élastique intrinsèquement (matériau anisotrope) et morphologiquement (orientation préférentielle <111>) des sous-couches de cuivre, les calculs réalisés en modifiant les coefficients d'élasticité du tungstène seuls ne suffisent pas alors à justifier les déformations mesurées par diffraction des rayons X pour les deux échantillons avec les plus petites périodes.

Il semblerait que la contrainte appliquée aux couches soient mal évaluée, non par un défaut de modélisation, la déformation de la multicouche pour laquelle aucun effet particulier n'est attendu est parfaitement reproduite, mais par un probable transfert de charge. Bien entendu, comme précédemment, un autre point à invoquer reste la caractérisation du substrat polyimide.

Un autre élément important pour l'étude de la déformation élastique, investigué dans la seconde partie du chapitre IV, est le domaine élastique. La réponse élastique tient à l'évolution des distances inter-réticulaires des plans cristallins lorsqu'ils sont soumis à une contrainte appliquée. Ainsi, le comportement élastique se révèle indépendant de la contrainte résiduelle présente au sein des sous-couches mais détermine l'étendue domaine élastique. D'un point de vue pratique, un élargissement de ce dernier garantit une acuité accrue des mesures des coefficients d'élasticité. Toutefois, il faut prendre garde, si la déformation élastique n'est dans l'absolu pas influencée par la contrainte résiduelle, celle-ci n'en reste pas moins dépendante des défauts générant cet état initial. Cet effet a été observé et rend indispensable de réaliser les films impliqués dans l'analyse de l'effet de taille des cristallites sur les coefficients d'élasticité avec des conditions de dépôt identiques. Ces remarques démontrent l'intime lien existant entre le comportement mécanique des matériaux et leur microstructure. Ils justifient ainsi le choix fait de combiner la microscopie électronique à la diffraction des rayons X, pour réaliser une étude sur l'effet de taille. La complémentarité de ces deux analyses intervient à la fois sur la microstructure et les essais de traction afin de vérifier les éléments éventuellement induits par l'essai de traction.

Les échantillons réalisés selon différentes conditions d'élaboration ont révélé avoir une limite élastique en rapport avec l'état de contraintes initial. L'analyse de lames minces de microscopie électronique en transmission en coupe transverse avant et après traction au delà du domaine élastique a permis de caractériser l'évolution de la microstructure et notamment l'identification et la localisation des phénomènes plastiques induits, autorisant même une caractérisation locale du Kapton®. La plasticité se traduit alors par des phénomènes similaires mais dont l'ampleur varie selon les échantillons. Toutefois, il semble que l'apparition de dislocations prioritairement au sein des sous-couches de cuivre soit un élément rémanent tout comme la présence de fissures. Ces observations sont cohérentes avec les caractères ductile et fragile du cuivre et du tungstène, respectivement, et corrobore, de fait, l'interprétation des résultats sur les essais de traction dans le domaine élastique. Il est extrêmement intéressant de souligner l'élargissement du domaine élastique de l'échantillon sur substrat pré-tendu. Enfin, aucune évolution du Kapton® ou de l'interface film-Kapton® n'a été révélée confortant le choix du Kapton® comme substrat adapté à ce type d'essai.

Ces caractérisations par microscopie sont un élément positif majeur dans ce type d'étude

puisqu'elles permettent non seulement de caractériser les phénomènes plastiques lorsqu'une traction est réalisée au delà du domaine élastique mais aussi de vérifier que les essais de traction quant à la détermination des coefficients d'élasticité se sont effectivement limités au domaine élastique.

Les éléments ressortant de ce travail de thèse sont l'importance capitale de la caractérisation de la microstructure globale (diffraction des rayons X) et locale (microscopie électronique) tant pour l'analyse des données que pour leur modélisation. Les résultats sont nombreux et soulèvent encore de nombreuses questions qui montrent que le travail doit être continué sur ce sujet, tant du point de vue instrumental que numérique. On peut énumérer les différentes pistes suivantes :

- Expérimentalement, la réalisation de film mince par pulvérisation ionique sur substrat pré-tendu constitue une approche prometteuse pour augmenter le domaine élastique disponible à condition de réaliser un contrôle de la force appliquée *in situ* au cours du dépôt et de conserver cette pré-tension jusqu'à l'essai de traction sous peine de modifier grandement la microstructure, notamment par la génération de plasticité lors du déchargement du substrat. L'élargissement artificiel du domaine serait alors à même que fournir une précision accrue des coefficients d'élasticité. Il serait même envisageable d'étudier un effet de type Bauschinger au sein de films minces métalliques.

- Les mesures de déformation par traction *in situ* combinée à la diffraction des rayons X sont particulièrement gourmandes en temps d'acquisition. Leur réalisation sur synchrotron, outre les avantages en termes d'adaptabilité de l'énergie des rayons X et les différentes configurations envisageables, assure une diminution de la durée des acquisitions du fait de la forte brillance du rayonnement. Un autre élément concerne l'acquisition des données à l'aide d'un détecteur 2D qui ouvre des perspectives de mesures dynamiques de la déformation. Les temps d'acquisition sont alors limités par celui de la caméra CCD puisque plusieurs taches sont suivies simultanément.

- Le projet Cmonano prévoit aussi le développement de mesures de traction biaxiale permettant à la fois l'application de contraintes equi-biaxiales mais présentant aussi une anisotropie (SOLEIL, responsable de ligne DIFFABS : Dominique Thiaudière).

- Une approche multi-échelle est aussi en cours de réalisation en collaboration avec O. Castelnau (éléments finis) et vise à améliorer encore la prise en charge de la microstructure des matériaux afin de les comparer aux mesures expérimentales.

- Enfin, des développements en Dynamique Moléculaire sont actuellement en cours au travers de la thèse de F. Allard (2007-2010). Ils concernent la simulation de traction sur des polycristaux réalisés par la méthode de Voronoi qui permet de définir la taille des cristallites. Ce travail de thèse permettra de mieux comprendre les phénomènes intervenant dans l'adoucissement des coefficients d'élasticité à l'échelle nanométrique.

Annexe A

A.1 Expériences de diffusion centrale en incidence rasante (GISAXS) sur les composites à dispersoïdes de cuivre

A.1.1 Principe de mesure

Ces mesures ont été réalisées par David Babonneau, chercheur CNRS au laboratoire de Physique des Matériaux de l'université de Poitiers, en octobre 2007 sur la ligne CRG-BM02 de l'ESRF sous la responsabilité de J.-P. Simon qui a en charge la mise en route de l'expérience (http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/CRG/BM02/saxs). Le schéma de la figure A.1 donne la géométrie de l'expérience GISAXS.

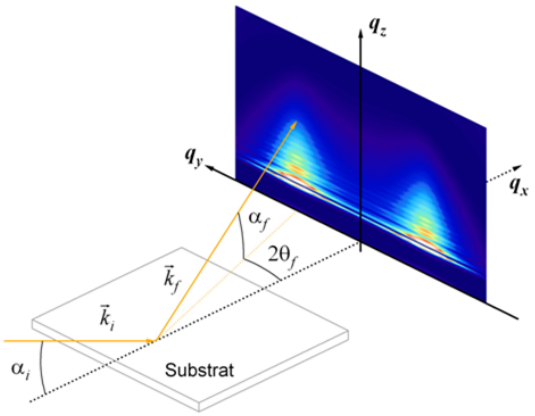


FIG. A.1 – Schéma de principe du GISAXS : α_i est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, α_f l'angle d'émergence de diffusion, $2\theta_f$ l'angle de diffusion dans le plan de la couche, k_i et k_f les vecteurs d'onde incident et émergent, q_i la norme du vecteur de diffusion dans le repère orthonormé ($i = x, y, z$).

L'information contenue dans un diagramme de diffusion 2D aux petits angles en incidence rasante est très riche [1]. Le signal recueilli selon l'axe q_y renseigne sur les hétérogénéités dans le plan de la couche (distance de corrélation entre amas et rayons des agrégats) alors que les pics de Bragg dus à la stratification et la diffusion liée à la hauteur des agrégats selon l'axe q_z, donne des informations relatives à la direction de croissance ou à la normale à la surface de l'échantillon.

A.1.2 Conditions expérimentales et résultats

Les conditions expérimentales étaient les suivantes : longueur d'onde des rayons X de 0,17711 nm (correspondant à une énergie de 7 keV) et angle d'incidence α_i de 0,8° soit une valeur légèrement plus grande que l'angle critique θ_c du tungstène massif (0,64° pour 7 keV). La taille du faisceau est typiquement de 500 μm horizontalement et 100 μm (grand maximum) verticalement. Les diagrammes sont enregistrés à l'aide d'un détecteur CCD de type Princeton et les temps d'acquisition par image varient entre 30 et 60 min pour ce type d'échantillon. Les paramètres caractéristiques sont déduits des diagrammes de diffusion 2D à l'aide de macros développées par D. Babonneau sous IGOR® ; ils sont regroupés au sein du tableau A.1.

	Cu5					Cu10				
	q_y (nm^{-1})	r (nm)	q_x (nm^{-1})	H (nm)	Rg (nm)	q_y (nm^{-1})	r (nm)	q_x (nm^{-1})	H (nm)	Rg (nm)
W15	x	x	1,72	3,6	x	0,62	10,2	1,74	3,6	3,4
W30	x	x	1,40	4,5	x	0,66	9,5	1,21	5,2	4,7
W120	0,66	9,5	1,29	4,9	3,1	0,67	9,4	1,21	5,2	4,6

TAB. A.1 – Paramètres déduits des diagrammes de diffusion centrale mesurés en incidence rasante sur les composites à dispersoïdes W/Cu. q_y et q_z sont les positions des maxima observés sur les figures de diffusion, r, la distance de corrélation entre premier voisin déduite de q_y ($r = 2\pi/q_y$), H la hauteur des agrégats déduite de q_z ($H = 2\pi/q_z$) et enfin Rg le rayon de Guinier donnant une indication sur diamètre des agrégats. Une croix x signifie que le paramètre n'a pu être extrait. Les épaisseurs nominales e dans We et Cue sont données en Angström.

Les diffractogrammes 2D obtenus pour les deux séries (0,5 et 1 nm d'épaisseur nominale de cuivre) sont rassemblés sur la figure A.2.

[1] A. NAUDON AND D. THIAUDIÈRE. Grazing-incidence small-angle scattering. morphology of deposited clusters and nanostructure of thin films. *J. Appl. Cryst.* **30**, pp. 822-827 (1997).

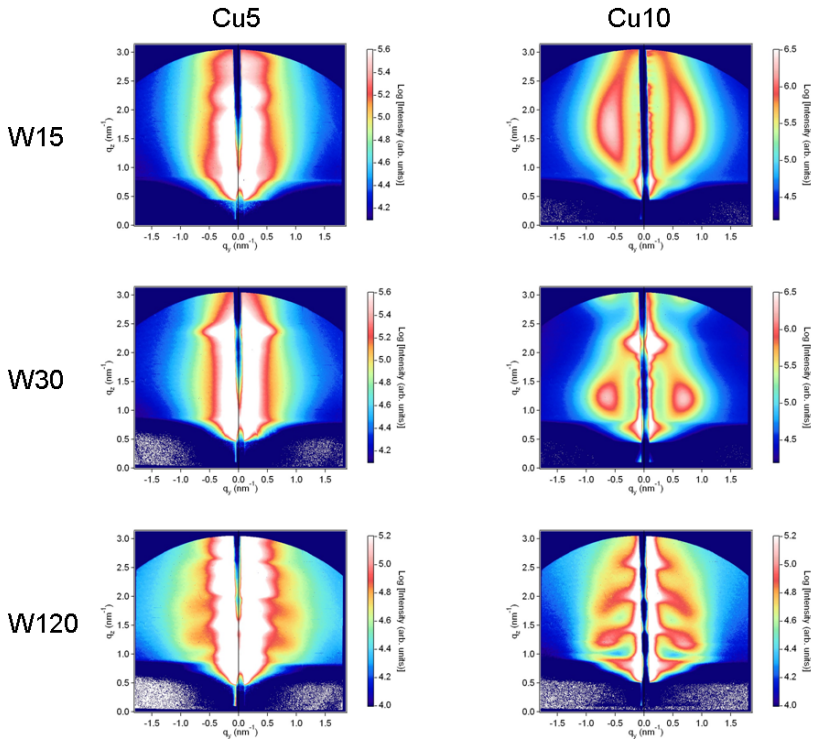
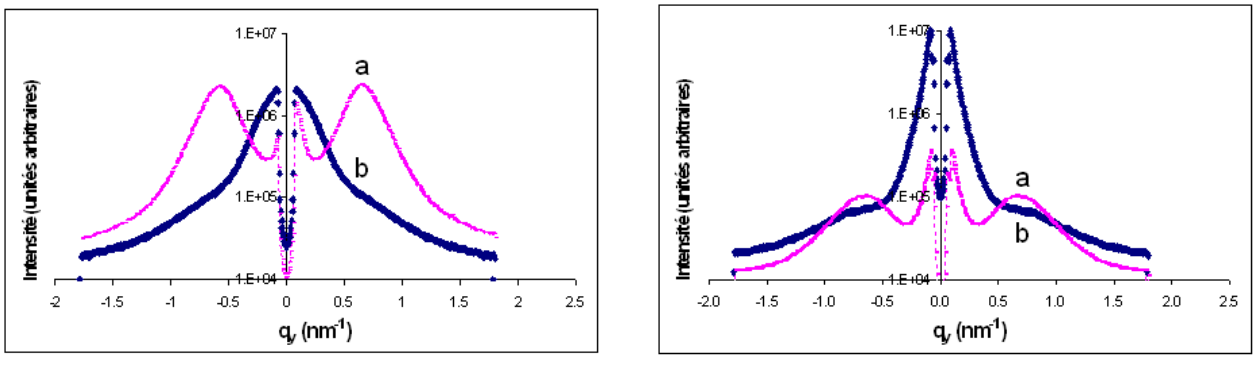


FIG. A.2 – Diagrammes 2D de diffusion centrale en incidence rasante. Les épaisseurs nominales e dans We et Cue sont données en Angström.

Il est est intéressant de remarquer l'évolution des maxima de diffusion centrale pour la série 1 nm d'épaisseur nominale de cuivre. L'étalement de la diffusion dans la direction du vecteur q_z est clairement visible au fur et à mesure que l'épaisseur de tungstène diminue (voir Fig. A.2).



(a) (b)

FIG. A.3 – Coupes verticales des diagrammes de diffusion 2D à q_z= 1,72 nm^{-1} pour W15 (a) et 1,29 nm^{-1} pour W120 (b). a :1 et b :0,5 nm Cu. Les courbes associé au échantillons présentant 3 nm d'épaisseur de tungstène (W30) sont données au chapitre III.

Annexe B

B.1 Dépôts séquencés de tungstène : origine du β-W

Les investigations effectuées afin de déterminer l'origine de l'orientation préférentielle {111} au sein des couches de tungstène ont conduit à la réalisation de plusieurs dépôts séquencés présentant différentes épaisseurs périodiques. Les caractéristiques de ces échantillons sont regroupées au sein du tableau B.1 suivant :

Échantillons	Épaisseurs effectives			σ_r		Texture $\alpha - W$	Présence phase $\beta - W$
	Λ (nm)	t_W (nm)	e_f (nm)	σ_r^W (GPa)	σ_r^f (GPa)		
W/W 1/1	-	-	213	-	-1,6	-	Majoritaire
W/W 2/2	2,0	2,0	203	-5,5	-2,6	{110} {111}	Forte
W/W 3/3	3,1	3,1	217	-4,7	-2,7	{110} {111}	Faible
W/W 8/8	7,9	7,9	197	-4,6	-2,9	{110} {111}	Faible
W/W 16/16	14,6	14,6	195	-4,8	-2,7	{110} {111}	Faible

TAB. B.1 – Caractéristiques réelles des dépôts séquencés de tungstène.

B.1.1 Nanostructuration

L'analyse des diagrammes de réflectométrie (voir Fig. B.1) ne révèle aucune modification de la modulation vis-à-vis de celle déjà observée sur l'échantillon W/W 3/3, à l'exception du diffractogramme de W/W 1/1. En effet, la forme et l'intensité des pics de Bragg indiquent une qualité de la stratification des couches similaire, à l'exclusion de W/W 1/1 qui ne présente aucun de pic de diffraction. En revanche, une forte corrélation est constatée entre les épaisseurs attendues et celles déduites du signal de modulation en réflectométrie (voir Tab. B.1).

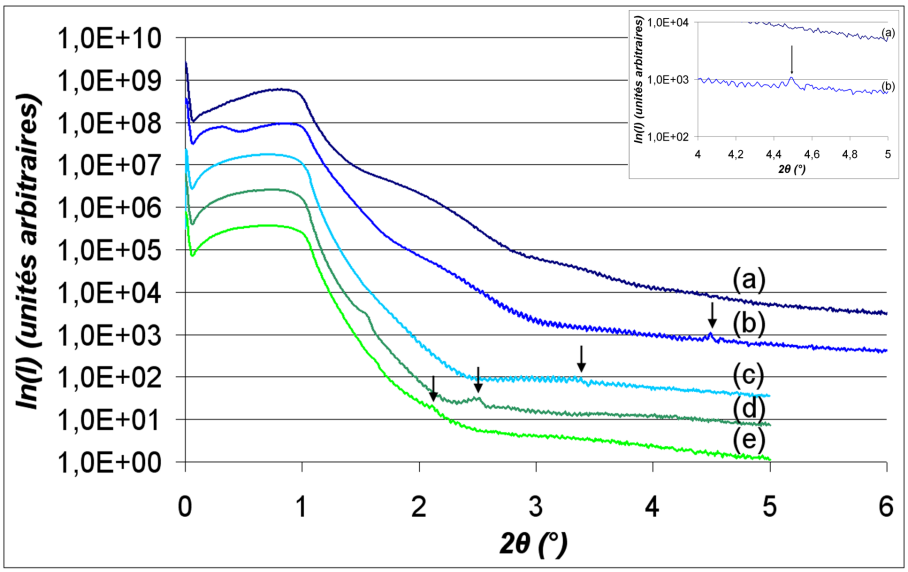
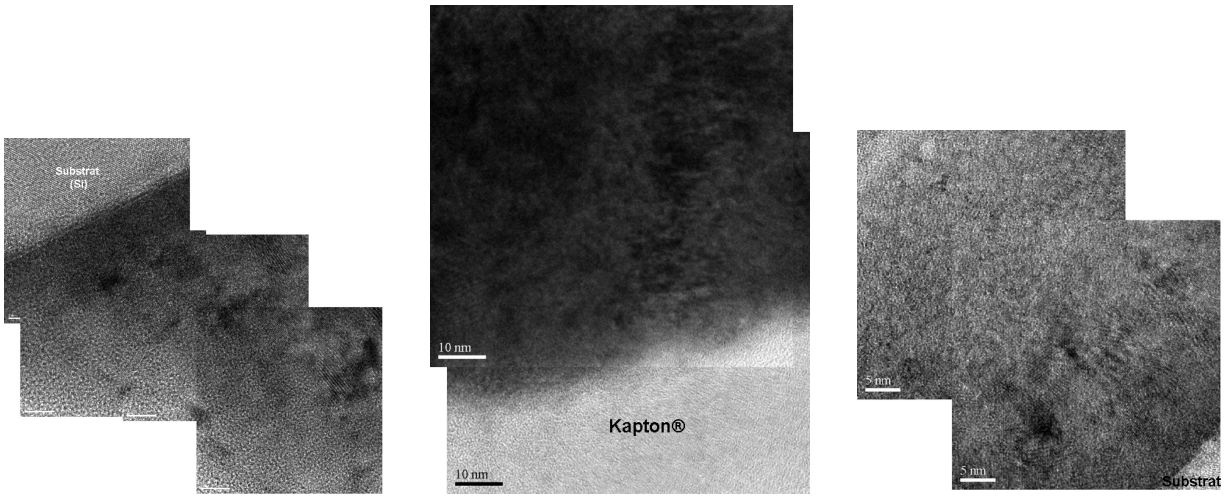


FIG. B.1 – Diagrammes de réflectométrie réalisés sur les dépôts séquencés de tungstène (a) W/W 1/1, (b) W/W 2/2, (c) W/W 3/3, (d) W/W 8/8 et (e) W/W 16/16 sur substrat de silicium. Les flèches indiquent les positions observées des pics de diffraction. L'encadré correspond à un agrandissement sur le pic de Bragg associé à l'échantillon (b) W/W 2/2.

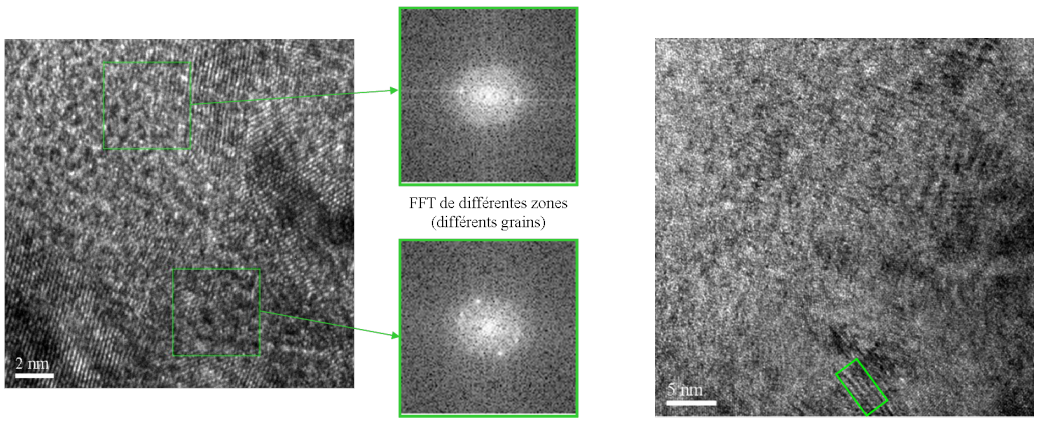
En dépit des modulations relevées, les observations de microscopie électronique en coupe transverse des échantillons W/W 16/16, W/W 2/2 et W/W 1/1 ne révèlent pas la présence d'interfaces visibles entre les différentes couches de tungstène déposées, et ce, quelque soit la période considérée (voir Fig. B.2). Cette absence de stratification clairement identifiable est cohérente avec la faiblesse du signal de diffraction recueilli lors des mesures en réflectométrie. Toutefois, les analyses d'images haute-résolution indiquent une nanostructuration des couches avec ces grains dont la taille moyenne est de l'ordre de l'épaisseur des couches déposées et dont la distribution présente une forte dispersion. Cette observation est d'autant plus étonnante pour le dépôt séquencé W/W 1/1 affiche lui aussi une taille nanométrique de grain en dépit de l'absence de modulation sur le diagrammes de réflectométrie.



(a) W/W 16/16 (b) W/W 2/2 (c) W/W 1/1

FIG. B.2 – Images haute-résolution réalisées sur les échantillons (a) W/W 16/16 (sur substrat de silicium), (b) W/W 2/2 (sur substrat de Kapton®) et (c) W/W 1/1 (sur substrat de silicium).

Les transformées de Fourier réduites (Fast Fourier Transform : FFT) réalisées sur l'image haute-résolution (a) de la figure B.3 sur deux zones distantes de quelques nanomètres montrent des orientations différentes et témoignent ainsi de la présence de deux grains différents de taille nanométrique.



(a) (b)

FIG. B.3 – Images haute-résolution réalisées sur zones de l'échantillon W/W 1/1 sur substrat de silicium.

Le Moiré (domaine signalé en vert sur l'image haute-résolution (b) de la figure B.3), franges d'interférences résultant de la désorientation entre deux type de grains, permet d'évaluer une taille de grain. Plus exactement, elle permet de déterminer la taille de la zone commune de désorientation de deux domaines cristallisés, ayant une différence de paramètre de maille de l'ordre de quelques centièmes de nanomètres et/ou une désorientation de l'ordre de quelques degrés. L'analyse des images haute-résolution de la figure B.3 permet d'évaluer une taille de grains au sein de l'échantillon W/W 1/1 comprise entre 2 et 4 nm.

B.1.2 Phases en présence

L'analyse des phases au sein des différents échantillons (voir Fig. B.4) révèle l'omniprésence de la phase β-W en plus de la phase α-W. La proportion de cette phase devient prépondérante aux faibles épaisseurs déposées (<3 nm). Comme le montre la position des pics de Bragg sur la figure B.4, l'échantillon W/W 1/1 est totalement β.

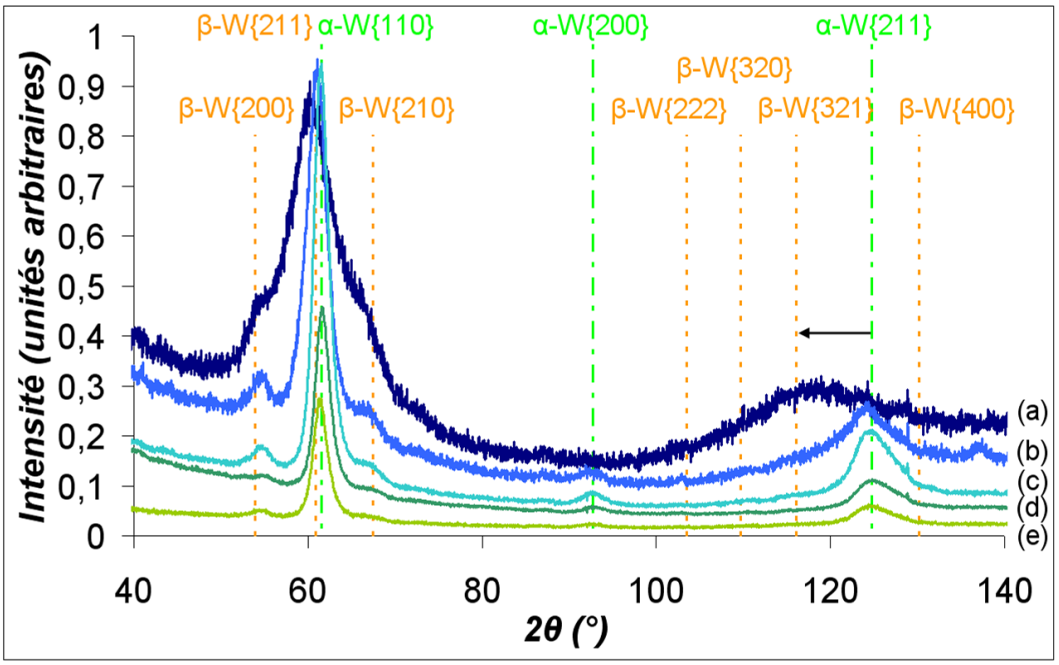


FIG. B.4 – Diffractogrammes ω-2θ des échantillons (a) W/W 1/1, (b) W/W 2/2, (c) W/W 3/3, (d) W/W 8/8 et (e) W/W 16/16 sur substrat de silicium. Les lignes pointillées verticales indiquent la position attendue des pics de diffraction des phases α (en vert) et β (en orange) du tungstène.

Aucune modification significative n'est observée pour la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction α-{110} du tungstène mesurés en configuration θ-2θ, en dehors de l'élargissement progressif qui apparaît lorsque la période diminue de 3 à 1 nm (voir Fig. B.4). Cette augmentation peut être associée à une diminution de la taille des cristallites composant le matériau étudié. En négligeant les micro-déformations, la formule de Scherrer [2] permet alors une évaluation de la taille des grains D :

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta 2\theta \cos\theta} \tag{B.1}$$

λ est la longueur d'onde des rayons X, $\Delta 2\theta$ et θ sont respectivement la largeur à mi-hauteur et la position du pic de Bragg considéré.

Toutefois, dans le cas présent, cet élargissement ne peut être exclusivement le fait d'une diminution de la taille des grains de la phase α en raison de l'augmentation conjointe de la largeur à mi-hauteur et de la proportion volumique de β-W. En effet, les distances inter-réticulaires des plans diffractants β-W{210} et α-W{110} sont très proches (0,2258 nm et 0,2238 nm) ce qui rend leur déconvolution impossible.

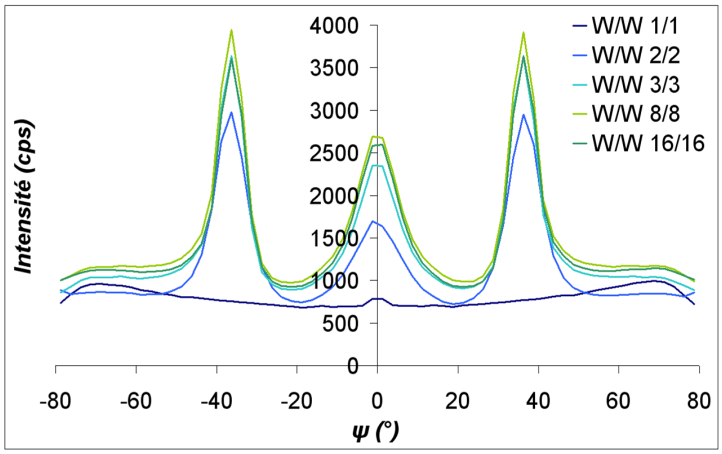
L'augmentation de la phase β au sein des films peut donc induire une croissance du pic β-W{210} menant à un élargissement apparent du pic de diffraction α-W{110}. Cette remarque est corroborée par l'observation de l'asymétrie du pic observé sur l'échantillon W/W 2/2.

Fort des observations de microscopie électronique en transmission, l'élargissement observé est donc le résultat conjoint d'une diminution de la taille des grains avec l'augmentation de la proportion volumique de la phase β.

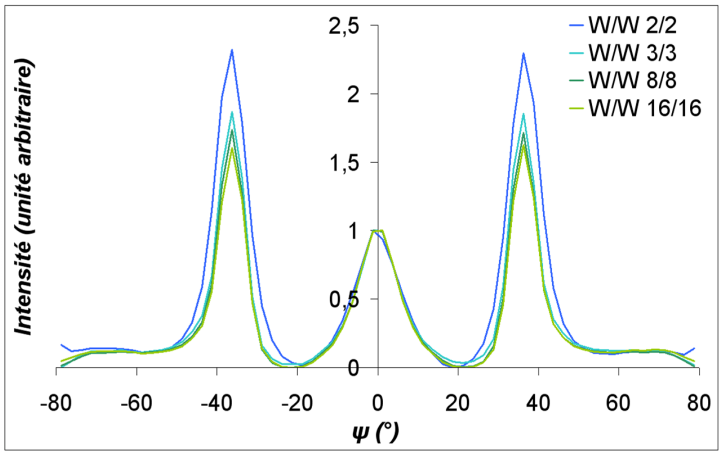
[2] V. Hauk. *Structural and residual stress analysis by non destructive methods.* Elsevier Science B. V. (1997).

B.1.3 Orientations cristallines

Un autre élément intéressant est de corréler la proportion de β-W avec l'évolution de la texture des couches de tungstène. L'analyse qualitative de la texture révèle que tous les échantillons à l'exception de W/W 1/1 présentent non seulement une texture comparable mais aussi semblable à celle observée pour W/Cu 3/0,5 (voir Fig. B.5). Les diffractogrammes laissent toutefois supposer une influence de la proportion de β-W sur les proportions de α-W{110} et α-W{111} comme le montre le diffractogramme de l'échantillon W/W 2/2. La texture du dépôt séquencé W/W 1/1, quant à elle, affiche une absence d'orientation préférentielle à savoir une texture isotrope.



(a) Intensité brute



(b) (Intensité brute - intensité minimum)/(Intensité maximum de {110}- intensité minimum)

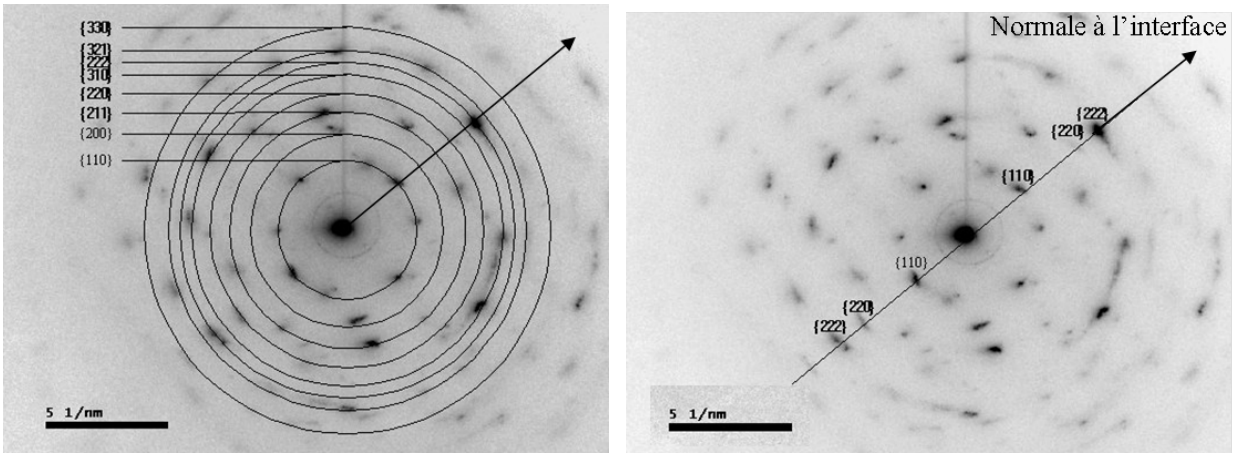
FIG. B.5 – ψ-scans tirés des figures de pôle réalisées sur le pic α-W{110} sur les échantillons de type W/W

B.1.4 Microscopie électronique en transmission

Afin de comprendre la généalogie menant à la croissance de la proportion de β-W lorsque l'épaisseur périodique des couches de tungstène diminue, les échantillons W/W 16/16 et W/W 1/1 ont été observés en coupe transverse par microscopie électronique en transmission sur substrat de silicium.

B.1.4.1 W/W 16/16

Le cliché de diffraction réalisé sur l'ensemble du film (voir Fig. B.6) ne révèle pas la présence de la phase β. En revanche, les taches de diffraction des plans α-W{110} et α-W{222} alignés selon la direction de croissance du film exhibent les deux composantes principales de texture α-W{110} et α-W{111} discutées au cours du chapitre III.



(a) (b)

FIG. B.6 – Cliché de diffraction électronique (vue en négatif) réalisé sur l'ensemble du film W/W 16/16 sur substrat de silicium.

La présence des taches β-W{200} ($d_{\beta-W\{200\}}$= 2,520 Å) et β-W{211} ($d_{\beta-W\{211\}}$= 2,057 Å), caractéristiques de la phase β du tungstène, sur un cliché de diffraction électronique (ou sur une transformées de Fourier réduites) prouve l'existence de grains β-W dans la zone observée. Toutefois, la réciproque n'est pas systématique : l'absence des taches β-W{200} et β-W{211} ne constitue pas, en soit, une preuve que toutes les taches visibles appartiennent à la phase α. En effet, la précision atteinte sur les distances inter-réticulaires n'excède pas le dixième d'Angström. Ceci implique donc que les taches α-W{110} ($d_{\alpha-W\{200\}}$= 2,234 Å) et β-W{210} ($d_{\beta-W\{210\}}$= 2,254 Å) qui appartiennent respectivement aux phases α-W et β-W ne sont pas

différentiables par mesure de distances inter-réticulaires seules. Or, il est envisageable de se situer en axe de zone pour les plans β-W{210} tout en ne respectant pas les conditions de diffraction pour les plans β-W{200} et β-W{211}, seules taches réellement caractéristiques de la phase β-W. Une analyse de corrélation angulaire entre les différentes taches du cliché est donc nécessaire. Cette deuxième étape suppose cependant d'être en axe de zone sur au moins une seconde tache issue du même grain. Enfin, les intensités relatives des différentes taches ainsi que la proportion volumique de la phase β peut induire une faiblesse de signal telle, que les taches caractéristiques β ne sont pas visibles sur le cliché de diffraction. Chaque phénomène observé est donc corrélé avec des mesures de distances inter-réticulaires ainsi que des transformées de Fourier réduites sur des images haute-résolution. La figure B.7 présente la mosaïque du pointé d'images haute-résolution réalisés de l'interface film-substrat vers la surface. Ces images présentent des gradients d'épaisseur (zones sombre dans le film) qui seront mal (voire pas) pris en compte au cours de la transformée de Fourier (plans atomiques moins visibles) et, de facto, mal représentés dans les FFT-inverses.

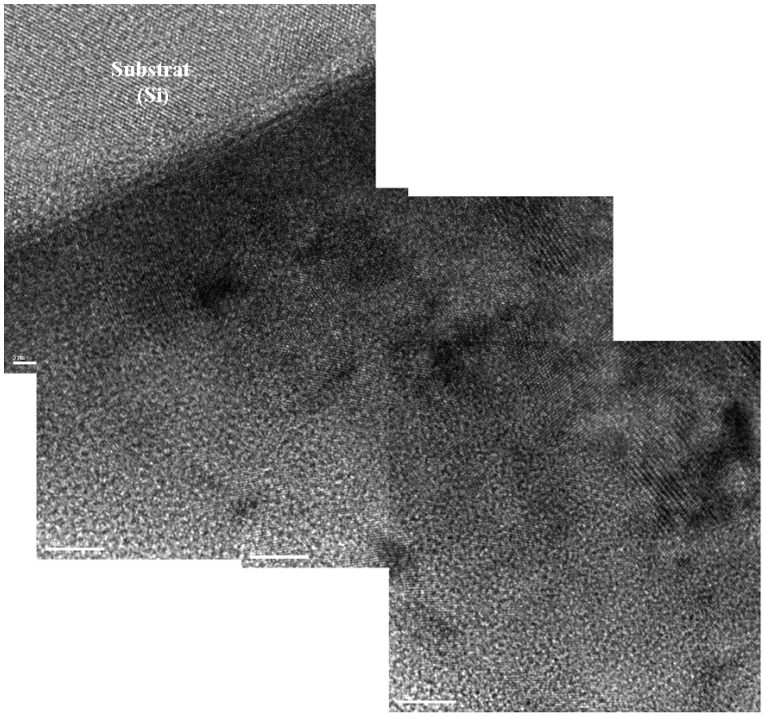


FIG. B.7 – Agencement des images haute-résolution réalisées sur le film W/W 16/16.

L'interface film-substrat de l'échantillon W/W 16/16 est similaire à celui observé sur W/Cu 12/0,5. Deux couches de 5 nm et 0,7 nm sont présentes et trouvent leurs origines dans l'oxydation naturelle de la surface du silicium et le décapage de la cible de tungstène, respectivement.

Les clichés de diffraction regroupés au sein de la figure B.8 représentent les FFT des différentes images haute-résolution de la figure B.7. Une redondance de trois distances inter-réticulaires (β-W{200}, β-W{210} ou α-W{110}, α-W{211}) est observée mais aucune orientation préférentielle des taches de diffraction associées à la phase β.

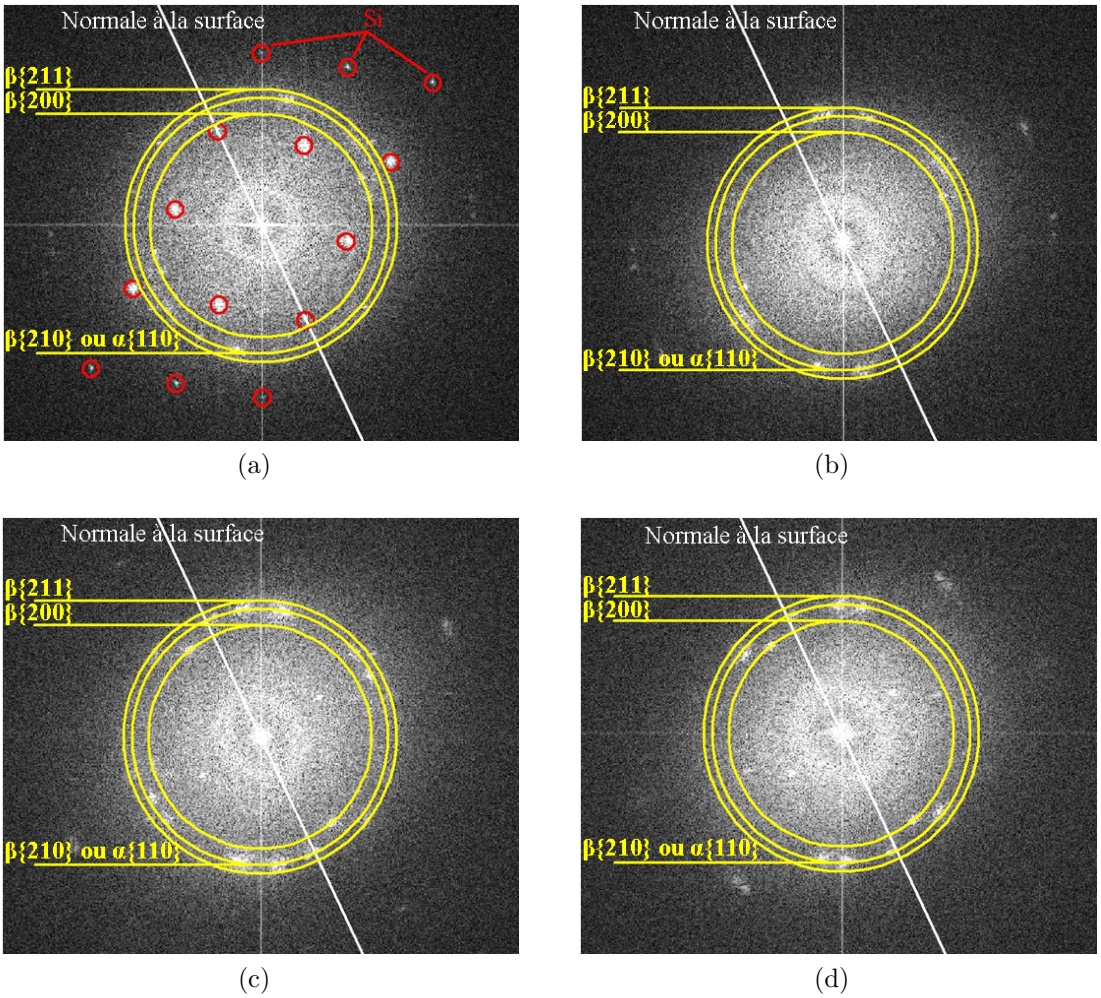


FIG. B.8 – Transformées de Fourier réduites réalisées sur les images haute-résolution de la mosaïque de la figure B.7, de l'interface film-substrat (a) vers la surface (c).

Les images RGB (plusieurs FFT-inverses ou champs sombres simulés simultanés) permettent ainsi de localiser les grains associés aux différentes taches indexées et notamment ceux appartenant à la phase β du tungstène (α-W{110} et α-W{111}). Les champs sombres simulés (RGB) résultent d'un processus de sélection de distances inter-réticulaires sur la transformée de Fourier réduite de l'image haute-résolution originale. Or, les transformées de Fourier réduites sont fonction de la qualité des images haute-résolution réalisées. Les zones sombres (liées aux gra-

dients d'épaisseur) ainsi que les plans cristallins mal définis (liées à la résolution du microscope) vont modifier les intensités ainsi que les taches observables en transformée de Fourier réduite. De plus, comme il s'agit de sélectionner des taches de diffraction, l'application de masques et donc la délimitation des taches de diffraction constitue une autre source d'erreur. Les intensités relatives des grains d'une image RGB sont donc aussi fonction des modifications en termes de brillance, contraste et correction gamma des différentes images nécessaires à la réalisation d'une image RGB. Les reconstructions ne sont donc qu'une localisation approximative des grains et seules les zones de fortes intensités sont représentatives. Enfin, les observations réalisées doivent tenir compte des artéfacts liés aux variations d'intensité relative liées à la multiplicité des images haute-résolution. En effet, les FFT et FFT-inverse étant réalisées séparément sur chacune des images haute-résolution, les intensités au sein de la mosaïque peuvent être complètement décorrélées.

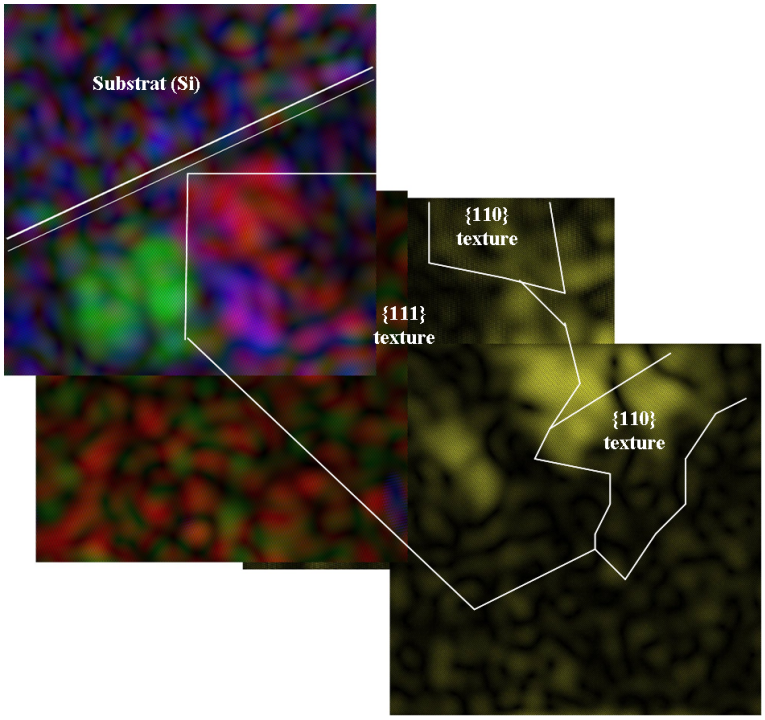


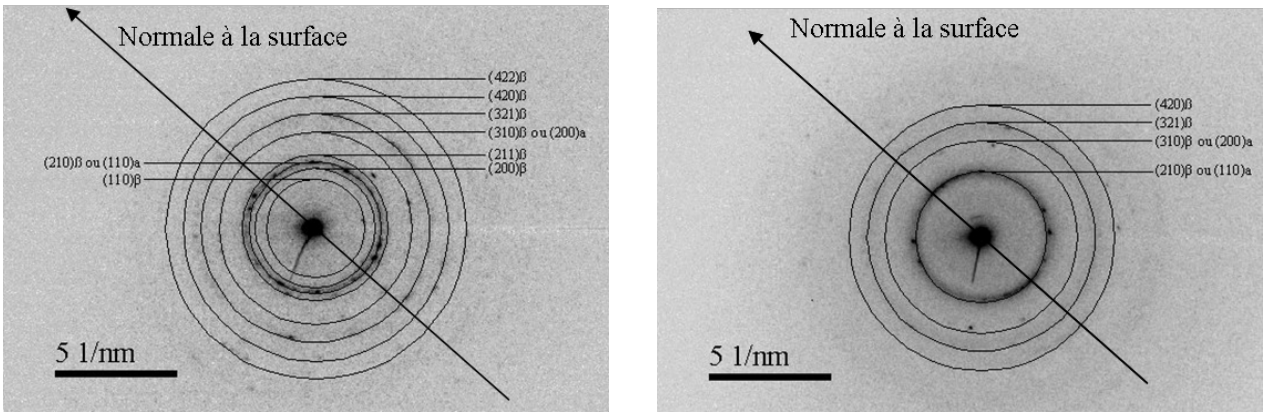
Fig. B.9 – Simulation de champs sombres à partir des taches β-W{200} des transformées de Fourier réduite (voir Fig. B.8) des images haute-résoltutions de la figure B.7 réalisées sur l'échantillon W/W 16/16 sur substrat de silicium.

La figure B.9 présente la localisation des grains clairement identifiés β (en clair sur l'image), obtenus à partir de taches caractéristiques β-W{200} et β-W{211}. Les contours des zones orientées participant aux deux composantes principales de texture sont représentés, à titre indicatif, par des lignes blanches et l'interface par des lignes vertes.

Les grains semblent majoritairement présents à l'interface film-substrat mais aussi en volume. Leur localisation est complémentaire à celle obtenue pour les zones orientée α-W. Les grains localisés dans les premiers stades de croissance du film semblent à la fois plus petits et plus nombreux qu'en volume. Leur taille est dispersée mais en moyenne de $5{\times}10$ nm^2. Ces observations sont cohérentes avec celles réalisées par nanodiffraction électronique sur W/Cu 12/0,5.

B.1.4.2 W/W 1/1

Plusieurs clichés de diffraction électronique du film complet ont été réalisés en différentes zones W/W 1/1 d'observation. Deux clichés type sont regroupés au sein de la figure B.10. Les cercles concentriques schématisent les différentes distances inter-réticulaires observées ponctuellement selon différents azimuts. Les phases α et β du tungstène présentent des distances inter-réticulaires très proches et seules trois taches de diffraction de la phase β (β-W{110}, β-W{200} et β-W{211}) permettent de les différencier sans ambiguïté du fait de l'écart significatif des distances inter-réticulaires. Pour les autres taches, une analyse spatiale seule ne permet pas de différencier les taches associées à chacune des phases, et une analyse angulaire complémentaire est nécessaire à leur indexation.



(a) (b)

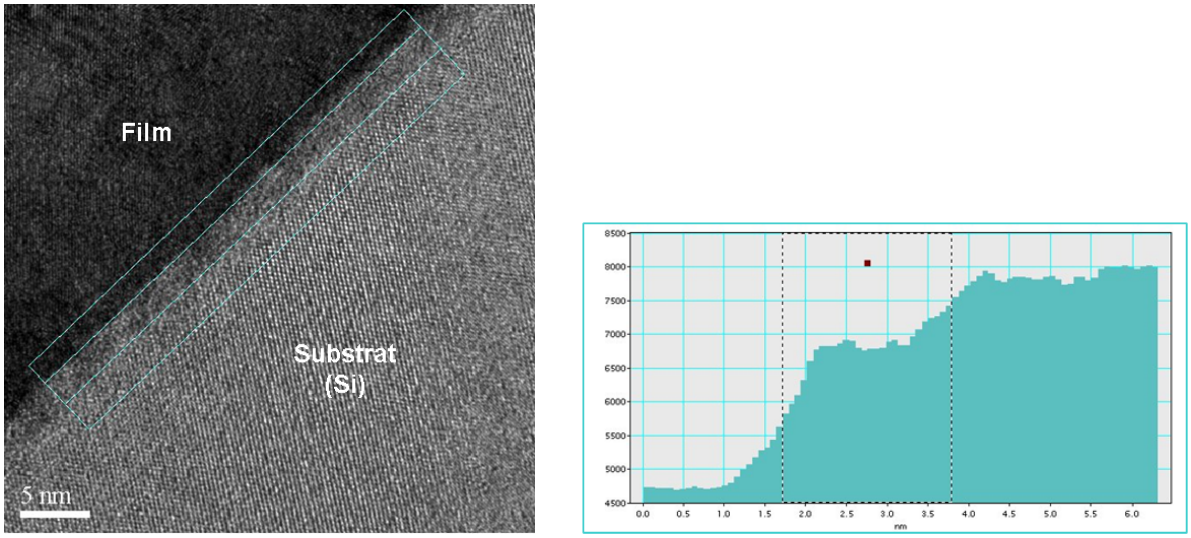
FIG. B.10 – Clichés de diffraction réalisés sur l'échantillon électronique W/W 1/1 sur substrat de silicium.

Sur le cliché (a), les distances et les corrélations angulaires entre taches imposent l'appartenance majoritaire des taches au β-W. La double indexation de certains cercles témoigne de l'incapacité des analyses spatiale et angulaire à affilier clairement ces taches. Il est intéressant de remarquer qu'aucune texture prononcée n'est observable puisque aucune tache d'une intensité

remarquable n'est présente dans la direction normale à la surface. Cette observation corrobore donc l'analyse par diffraction des rayons X réalisée.

En revanche, le cliché (b) ne présente aucune tache exclusivement caractéristique de la phase β (β-W{110}, β-W{200} et β-W{211}). Leur absence ne permet cependant pas d'affirmer que les cristallites diffractantes ne sont pas de structure A-15. En effet, le caractère très fortement polycristallin de l'échantillon permet d'envisager une phase diffractante β-W hors axe de zone pour certaines familles de plans. Ainsi, chaque anneau peut être indexé en appartenance à la phase α ou β du tungstène. Toutefois, le cliché de diffraction électronique étant réalisé sur toute l'épaisseur du film et l'analyse de phase ayant révélé un échantillon principalement constitué de β-W, l'ambiguïté est donc levée. Cette situation met ainsi en exergue toute la complémentarité de l'analyse locale livrée par la microscopie électronique avec l'analyse macroscopique donnée par la diffraction des rayons X.

La figure B.11 présente l'interface film-substrat. L'analyse du profil d'intensité de l'interface film-substrat révèle une zone probablement amorphe (analyse par FFT) de 2,1 nm d'épaisseur avec un plateau en intensité de 1,2 nm. L'interface-film substrat présente les mêmes caractéristiques que les interfaces des échantillons W/Cu 12/0,5 et W/W 16/16 (perte du caractère ordonné des plans atomiques sur les 2 nm précédant l'interface film-substrat traduisant l'existence d'une couche amorphe de $Si0_x$) si ce n'est l'absence de couche de pré-dépôt lié au nettoyage de la cible de tungstène.



(a) (b)

FIG. B.11 – Interface film-substrat (a) avec profil d'intensité associé (b)

Le tungstène de l'échantillon W/W 16/16 se révèle de constitution similaire à celui du film W/Cu 12/0,5. Il est principalement de structure cubique centré (phase α) mais présente des zones β clairement identifiées notamment proche de l'interface film-substrat. Les images haute-résolution révèlent la présence d'une couche d'oxyde de silicium natif à l'interface film-substrat suivie par une couche de pré-dépôt de tungstène que l'on peut associer au décapage de la cible réalisé avant le dépôt, volet fermé.

L'échantillon W/W 1/1 est quant à lui constitué principalement de la phase β du tungstène. Les images haute-résolution révèlent aussi la présence d'une couche amorphe seule à l'interface film-substrat. Toutefois, l'interface film-substrat ne montre pas de couche de pré-dépôt de tungstène observée sur W/W 16-16 et W/Cu 12/0,5 (liée au décapage de 10 minutes de la cible). Enfin, les images haute-résolution confirment que le film est nanostructuré ce qui est en accord avec les largeurs à mi-hauteur observées.

Ainsi, les observations réalisées par microscopie électronique corroborent parfaitement les mesures par diffraction des rayons X.

B.1.5 Discussion

Les mesures de microscopie électronique montrent que la présence de la phase β du tungstène est surtout localisée à l'interface film-substrat (W/W 16/16 et W/Cu 12/0,5), c'est-à-dire dans les premiers stades de croissance des couches et d'une manière plus générale de la multicouche. Cette observation est cohérente avec les travaux de Maillé *et al.* rapportant un développement de la structure A-15 lors des premiers stades de croissance [3]. Enfin, les domaines en pression et température invoqués lors des dépôts laissent supposer une croissance de type Volmer-Weber et donc imposent une coalescence des îlots de croissance menant à un état de tension au cours des premieres étapes de la croissance, favorisant de fait le développement de la phase β [4].

[3] L. Maillé, C. Sant, C. Le Paven-Thivet, C. Legrand-Buscema, and P. Garnier. Structure and morphological study of nanometer W and W_3O thin films. *Thin Solid Films* **428**, pp. 237-241 (2003).

[4] Y. G. Shen, Y. W. Mai, Q. C. Zhang, D. R. McKenzie, W. D. McFall, and W. E. McBride. Residual stress, microstructure, and structure of tungsten thin films deposited by magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* **87**, pp. 177-187 (2000).

La croissance des films minces s'opère sur une couche d'oxyde de silicium naissant donc riche en oxygène. Il a été rapporté que la présence d'oxygène tend à stabiliser la structure A-15 du tungstène [5][6][7]. Il est révélé qu'une concentration en oxygène de 10% à 15% est une proportion atomique transitoire déterminante quant à la phase favorisée du tungstène. Ces observations sont donc cohérentes avec l'observation de la phase β dans les 10 ou 15 premiers nanomètres du dépôt.

Le film mince W/W 1/1 apparaît donc comme une exception puisqu'il est principalement constitué de tungstène de structure A-15. Des mesures EELS ont ainsi été réalisées sur W/W 1/1 afin de déterminer la concentration atomique d'oxygène au sein du film. La figure B.12 présente les différents diffractogrammes de mesures par Electron Energies-Loss Spectrometry (EELS) réalisés par pointé du substrat vers la surface du film. Le pic de perte d'énergie caractéristique de l'oxygène atteint un maximum sur l'interface film-substrat. La taille de la zone analysée sur chaque mesure EELS étant de quelques dizaines de nanomètres, l'évolution du pic de perte d'énergie est intimement lié à l'incorporation plus ou moins grande de l'interface au sein de la zone de mesure. L'analyse en EELS révèle donc une présence significative d'oxygène uniquement à l'interface film-substrat qui s'explique par la présence d'une couche d'oxyde natif qui se forme sur le silicium avant le dépôt (couche amorphe de $Si0_2$).

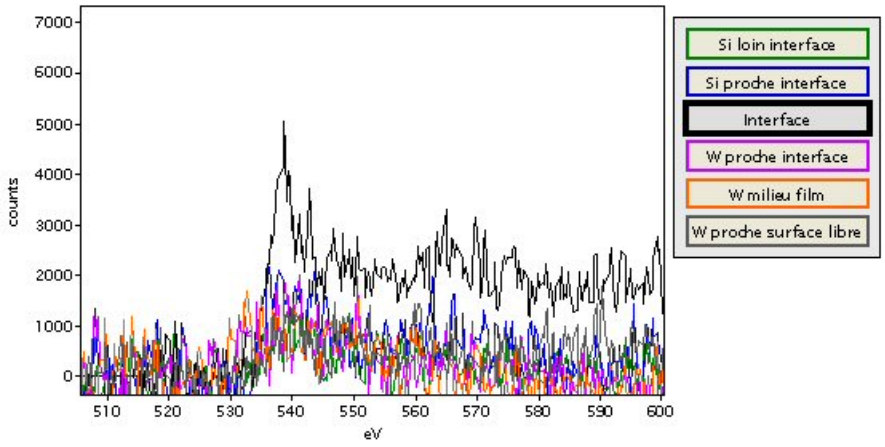


FIG. B.12 – Diagrammes EELS réalisés du substrat de silicium vers la surface du film W/W 1/1.

[5] I. A. WEERASEKERA, S. L. SHAH, D. V. BAXTER, AND K. M. UNRUH. Structure and stability of sputter deposited beta-tungsten thin films. *Appl. Phys. Lett.* **64**, pp. 3231-3233 (1994).

[6] Y. G. SHEN AND Y. W. MAI. Influences of oxygen on the formation and stability of A15 β-W thin films. *Mater. Sci. Eng. A* **284**, pp. 176-183 (2000).

[7] Y. G. SHEN AND Y. W. MAI. Structure and properties of stacking faulted A15 tungsten thin films. *J. Mater. Sci.* **36**, pp. 93-98 (2001).

Le seuil d'énergie mis en jeu lors de la détection de l'oxygène impose une détection au delà d'une concentration de 15% atomique. Toutefois, les diffractogrammes semblent suggèrer (signal faible mais constant) la présence probable d'oxygène dans le tungstène.

Les mesures EELS réalisées du substrat vers la surface du film ne révèlent pas de manière évidente la présence d'oxygène dans le film. Cependant, la non détection de l'oxygène est à mettre en relief avec la limite de détection de la technique. En effet, l'absence de détection permet seulement d'affirmer que sa concentration est inférieure à 15%-20% (limite de mesure EELS dans cette gamme d'énergie). Une autre technique a donc été mise en œuvre afin corroborer les résultats obtenus par EELS : la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry).

Les diagrammes RBS réalisés par Thierry Sauvage, ingénieur de Recherche au Centre d'Études et de Recherches par Irradiation (CERI), sur les échantillons W/W 1/1 et W/W 8/8 (voir Fig. B.13) montrent à la fois une similitude évidente dans les concentrations d'oxygène à la surface et à l'interface film-substrat mais aussi une différence fondamentale quant à la proportion atomique en volume.

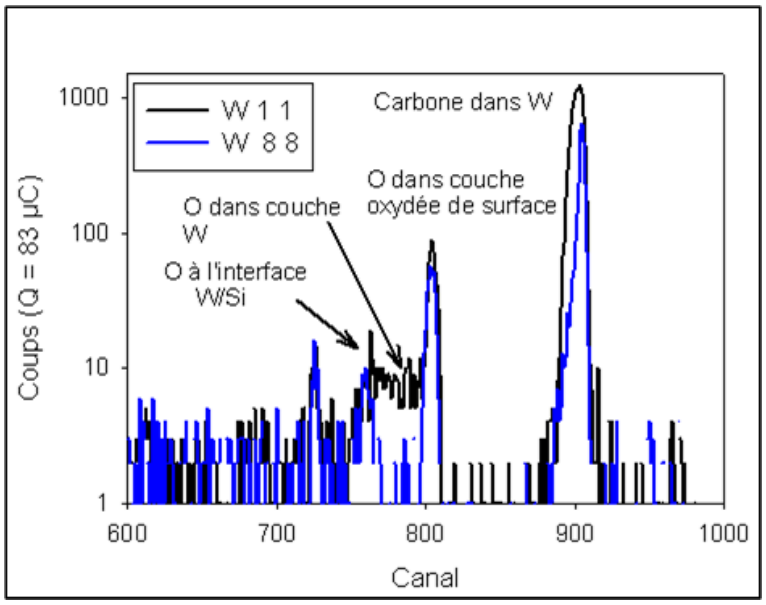


Fig. B.13 – Diagrammes RBS réalisés sur les échantillons W/W 8/8 et W/W 1/1 sur substrat de silicium.

Les analyses quantitatives révèlent une concentration en carbone de 16% atomique en volume et 1,5% atomique d'oxygène dans le volume pour W/W 1/1. L'analyse du diffractogramme du film W/W 8/8 montre quant à lui une concentration atomique de carbone de 16% au sein de la première couche de tungstène déposée et 0,2% atomique d'oxygène en volume.

Ainsi, les mesures RBS confirment une présence d'oxygène dans le film de W/W 1/1 plus de 7 fois supérieure à celle au sein du film W/W 8/8. Shen *et al.*[8] ont montré que l'incorporation d'une concentration atomique de 6 à 15% d'oxygène au sein des couches de tungstène constitue la composition critique minimale nécessaire à la stabilisation de la structure β du tungstène. Bien que présentant une concentration volumique d'oxygène nettement différente, celle-ci ne suffie pas à expliquer la stabilisation accrue du β-W au sein du dépôt séquencé W/W 1/1. Toutefois, il a aussi été observé que la carbone, en faible quantité, pouvait conduire, lui-aussi, à la stabilisation de la phase β du tunsgtène. L'existence conjointe de concentrations volumiques d'oxygène et de carbone pourrait donc justifier les proportions de phases différentes observées entre les échantillons W/W 1/1 et W/W 8/8. Cette présence de carbone est suprenante puisque très importante mais pourrait être en partie liée au nettoyage des substrats à l'acétone puis à l'éthanol.

Dans le cas de cristallites de taille supérieure à 3 nm, la diffusion de l'oxygène (et du carbone) à travers la tungstène n'est effective que sur 10 à 15 nanomètres, ce qui laisse donc supposer que la présence du β-W soit liée à la présence d'oxygène au sein de la couche surfacique du substrat. Cette observation est cohérente avec les mesures réalisées sur les dépôts séquencées et W/Cu 12/0,5. Toutefois, les analyses de phase réalisées sur les échantillons W/Cu 3/0,5 et W/Cu 1,5/0,5 n'ont pas révélé de présence significative de tungstène de structure A-15. L'incorporation de cuivre plus tôt lors de la croissance du film (W/Cu 3/0,5 ou encore W/Cu 1,5/0,5) jouerait un rôle de barrière de diffusion à l'oxygène [9] (et au carbone).

[8] Y. G. Shen and Y. W. Mai. Structure and properties of stacking faulted A15 tungsten thin films. *J. Mater. Sci.* **36**, pp. 93-98 (2001).

[9] V. D. Osovskii, Y. G. Ptushinskii, V. G. Sukretnyi, B. A. Chuikov, V. K. Medvedev, and Y. Suchorski. Molecular adsorption states of O_2 on W(111) at low temperatures (down to 5 K). *Surf. Sci.* **377-379**, pp. 664-670 (1997).

D'un point de vue plus général, il est intéressant de rappeler que le passage d'un dépôt périodique des couches de tungstène de 3 à 1 entraîne une augmentation progressive de la proportion du β-W. Cette évolution peut être expliquée par la nanostructuration des grains. En effet, une diminution de la taille des cristallites engendrée a pour effet de modifier les coefficients de diffusion des matériaux [10][11][12]. Il est donc envisageable que la diminution de la période des dépôts séquencés entraîne une augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène (et du carbone) présent au sein de la couche de d'oxyde naissant à travers le tungstène, favorisant de fait la croissance des couches de tungstène de structure de type β. L'influence du nombre d'interfaces pourrait alors jouer un rôle puisque l'enceinte durant le dépôt contient de l'oxygène et de l'eau résiduels [13]. Enfin, le dépôt de faibles quantités de tungstène dans une croissance de type Volmer-Weber tend à maintenir les cristallites dans un état de tension, propice au développement de la structure A-15.

[10] G. Ouyang, C. X. Wang, and G. W. Yang. Anomalous interfacial diffusion in immiscible metallic multilayers : a size-dependent kinetic approach. *Appl. Phys. Lett.* **86**, pp. 1-3 (2005).

[11] G. Ouyang, C. X. Wang, S. W. Li, X. Zhou, and G. W. Yang. Size-dependent thermodynamic criterion for the thermal stability of binary immiscible metallic multilayers. *Appl. Surf. Sci.* **252**, pp. 3993-3996 (2006).

[12] G. Ouyang, X. Tan, C. X. Wang, and G. W. Yang. Solid solubility limit in alloying nanoparticles. *Nanotechnol.* **17**, pp. 4257-4262 (2006).

[13] M. Gillet, K. Masek, and C. Lemire. Oxidation of tungsten nanoclusters. *Thin Solid Films* **444**, pp. 9-16 (2003).

Annexe C

C.1 Courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour les différentes séries d'échantillons W/Cu et W/W étudiées

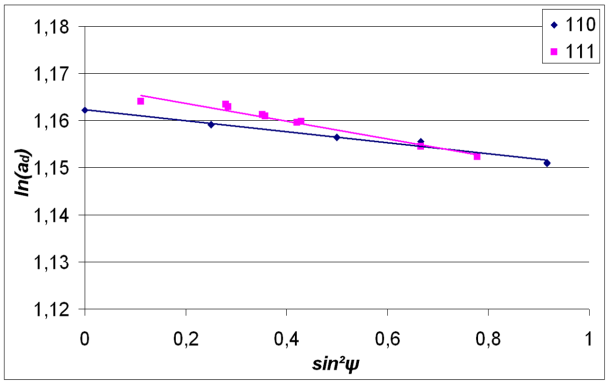
Cette annexe propose un bilan global des données tirées de l'analyse des courbes en $\sin^2\psi$, et ce, en mettant en perspective les résultats attenants aux différentes séries traitées au sein de ce manuscrit. Il réalise ainsi l'inventaire des contraintes obtenues par diffraction des rayons X ainsi que leur évolution au sein des dépôts séquencés, des composites W/Cu à dispersoïdes de cuivre (série à 0,5 nm et 1 nm d'épaisseurs nominales des couches de cuivre) et lamellaires. La combinaison des contraintes macroscopiques intra-granulaires et au sein du film sont associées afin d'évaluer la contribution des interfaces et des phases non accessibles par diffraction des rayons X sur l'état de contrainte général des films minces. La valeur $\Delta\sigma$ est alors introduite et respecte la relation :

$$\Delta\sigma = \sigma_r^f - \left\langle \sigma_r^i \right\rangle = \sigma_r^f - \sum_i f_v^i \sigma_r^i$$

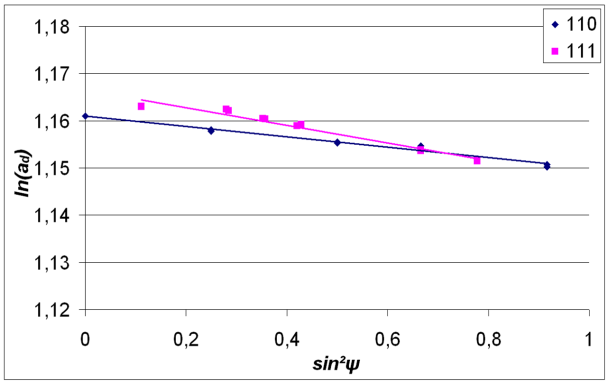
où σ_r^f est la contrainte résiduelle macroscopique au sein du film, et $\left\langle \sigma_r^i \right\rangle$ est la contrainte résiduelle macroscopique intra-granulaire, pondérée des fractions volumiques f_v^i, des phases cristallines i considérées.

En l'occurrence la phase cristalline est ici envisagée dans sa définition la plus large au sens où ce terme regroupe non seulement l'idée de grains provenant de couches élémentaires différentes mais aussi de familles cristallographiques de grains au sein d'un même matériau.

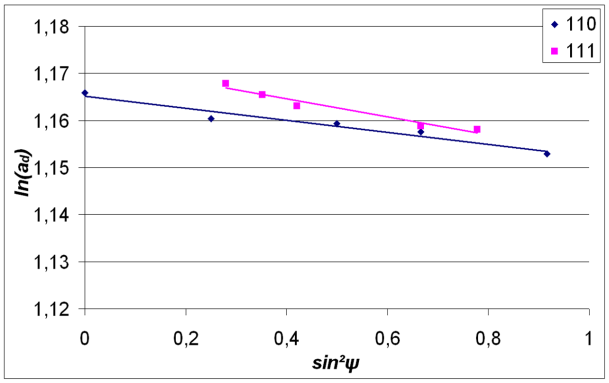
La figure C.1 suivante présente les courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour la série de dépôt séquencé de tungstène. Les résultats correspondants sont regroupés au sein du tableau C.1.



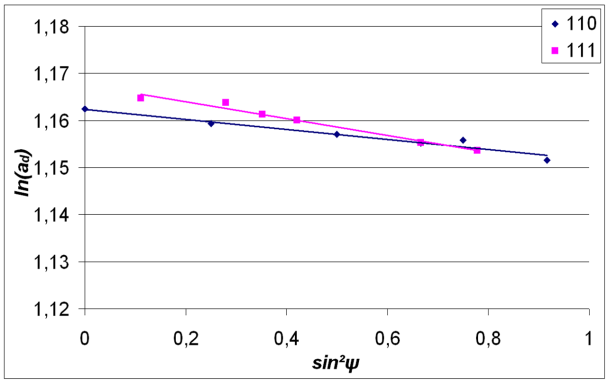
(a) W/W 16/16



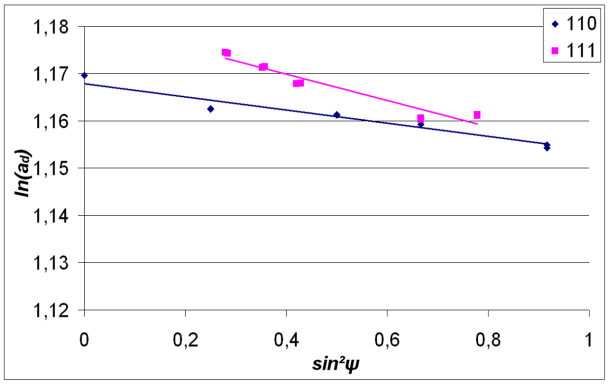
(b) W/W 8/8



(c) W/W 4/4



(d) W/W 3/3



(e) W/W 2/2

FIG. C.1 – Courbes en $\sin^2\psi$ du α-W des dépôts séquencés (a) W/W 16/16, (b) W/W 8/8, (c) W/W 4/4, (d) W/W 3/3 et (e) W/W 2/2, l'échantillon W/W 1/1 étant totalement β-W. L'analyse est menée conjointement dans chacune des deux familles de grains texturés {111} et {110}.

C.1 Courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour les différentes séries d'échantillons W/Cu et W/W étudiées

Films	Épaisseurs effectives				Structure			Contraintes résiduelles		
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	Phase β-W	Texture α-W	a_0 (nm)	σ_r^f (GPa)	σ_r^W (GPa)	$\Delta\sigma$ (GPa)
W/W 16/16	14,6	14,6	0	195	très faible	{110} {111}	0,3181 0,3187	-2,7	-3,8 -6,0	2,0
W/W 8/8	7,9	7,9	0	197	très faible	{110} {111}	0,3178 0,3184	-2,9	-3,5 -6,0	1,6
W/W 4/4	4,1	4,1	0	205	très faible	{110} {111}	0,3188 0,3202	-2,5	-4,1 -6,2	2,5
W/W 3/3	3,1	3,1	0	217	faible	{110} {111}	0,3173 0,3189	-2,7	-3,4 -5,7	1,6
W/W 2/2	2,0	2,0	0	203	forte	{110} {111}	0,3196 0,3218	-2,6	-4,5 -8,9	3,7

Tab. C.1 – Synthèse des résultats sur la morphologie, la structure et l'état mécanique des dépôts W/W. $\left\langle \sigma_r^W \right\rangle$ correspond ici à la valeur moyenne des contraintes intra-granulaires dans le tungstène α, obtenue en réalisant la somme des valeurs des contraintes pour les deux familles de grains, pondérée des fractions volumiques respectives des deux familles orientées. Les fractions en volume ne variant sensiblement pas avec l'épaisseur de tungstène, la contribution de la composante {111} a été fixée à 40%, valeur semblable à celle recontrée dans W/Cu 3/0,5.

Le paramètre de maille libre de contraintes se révèle bien supérieur à celui du tungstène massif, et ce, pour les deux directions de pôle <110> et <111>. Il rencontre sa valeur maximale aux petites épaisseurs de tungstène mais est systématiquement plus élevé dans la famille de grains orientés <111> comparativement à celle orientée <110>. Cette observation est en accord avec les mécanismes invoqués pour expliquer la genèse des contraintes par les techniques de dépôt énergétique comme la pulvérisation ionique.

La contrainte macroscopique globale dans le film est en compression et reste constante, aux incertitudes près, lorsque l'épaisseur de la couche de tungstène varie.

Cette régularité se retrouve sur les valeurs de la contrainte macroscopique intra-granulaire, elle aussi en compression, mais cette contrainte est plus élevée au sein des grains orientés <111> comparativement à ceux orientés <110>, et visible sur la figure C.1.

La contrainte macroscopique dans le film est largement inférieure à la contrainte macroscopique intra-granulaire, indiquant que la contribution des régions non diffractantes et des autres phases cristallines (non étudiées ici) est en tension. Celle-ci (voir la colonne $\Delta\sigma$ dans le tableau

C.1) oscille autour d'une valeur moyenne de 2 GPa lorsque la pseudo-période varie. Il n'est cependant pas possible de dégager une tendance quant au rôle des pseudo-interfaces mais il semble que la présence de β-W soit responsable de l'augmentation de $\Delta\sigma$ pour la plus faible période.

Des remarques similaires à celles évoquées précédemment peuvent être faites pour les composites à dispersoïdes de cuivre d'épaisseur nominale 0,5 nm (voir Tab. C.2 et Fig. C.2). Néanmoins, les différences observées sur les contraintes et les paramètres libres de contraintes entre les deux composantes semblent moins marquées, excepté pour W/Cu 1,5/0,5.

Films	Épaisseurs effectives				Structure			Contraintes résiduelles		
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	Phase β-W	Texture α-W	a_0 (nm)	σ_r^f (GPa)	σ_r^W (GPa)	$\Delta\sigma$ (GPa)
W/Cu 12/0,5	11,0	10,8	0,2	174	faible	{110} {111}	0,3175 0,3176	-2,8	-5,0 -5,5	2,4
W/Cu 3/0,5	3,0	2,8	0,2	198	non	{110} {111}	0,3171 0,3173	-3,2	-3,2 -6,4	2,7
W/Cu 1,5/0,5	1,7	1,5	0,2	185	non	{110} {111}	0,3144 0,3134	-3,2	-8,1 -3,0	3,8

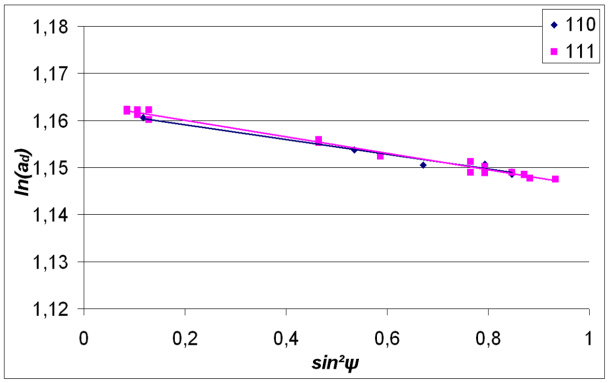
TAB. C.2 – Synthèse des résultats sur la morphologie, la structure et l'état mécanique des composites à dispersoïdes de cuivre pour une épaisseur nominale de cuivre constante et égale à 0,5 nm.

La contrainte globale dans le film respecte, ici aussi, une certaine constance lorsque l'épaisseur de la couche de tungstène diminue.

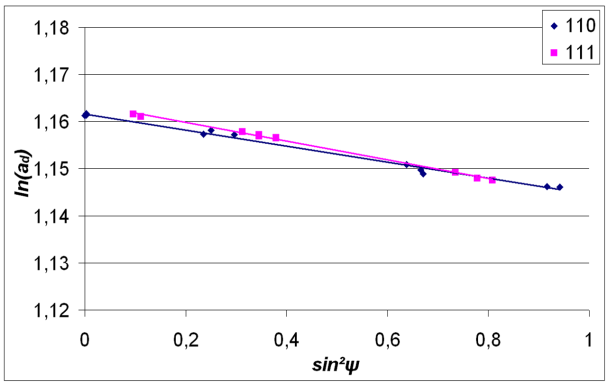
La contrainte intra-granulaire semble soumise à une disparité un peu plus grande que précédemment mais sa valeur reste largement supérieure à la contrainte globale, imposant un état de contrainte des régions non diffractantes (joints de grains, interfaces) et de structure autre que α-W, ici encore, en tension. En revanche, il apparaît que les valeurs de $\Delta\sigma$ sont supérieures à celles obtenues sans cuivre et augmentent avec la teneur en cuivre indiquant une contribution du cuivre à cette tension. L'effet est atténué pour la période la plus grande, du fait de la contribution supplémentaire de la phase β du tungstène à l'état de tension.

Contrairement aux dépôts séquencés, le paramètre de maille, initialement supérieur à celui du tungstène de référence (0,3165 nm), diminue avec la période du composite W/Cu jusqu'à

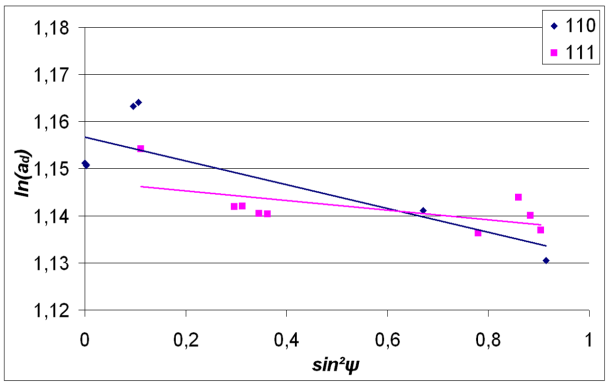
devenir inférieur à celui du tungstène massif pour l'échantillon de plus faible période. Ce dernier point est révélateur de la substitution du tungstène par le cuivre dans la maille cristalline et dévoile que l'effet de mélange subsiste.



(a) W/Cu 12/0,5



(b) W/Cu 3/0,5



(c) W/Cu 1,5/0,5

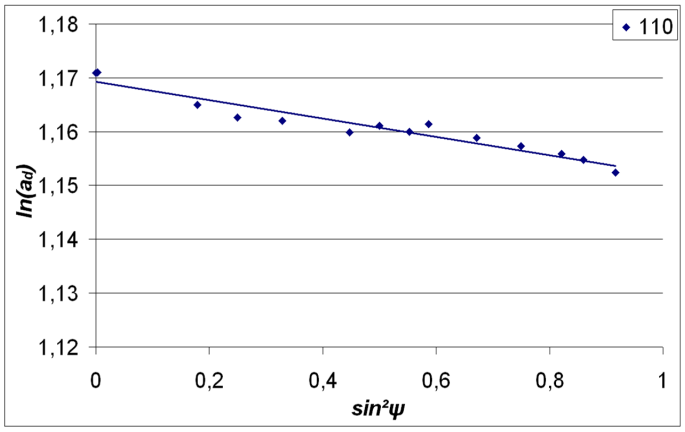
FIG. C.2 – Courbes en $\sin^2\psi$ du α-W des composites W/Cu à dispersoïdes de cuivre (a) W/Cu 12/0,5, (b) W/Cu 3/0,5 et (c) W/Cu 1,5/0,5. L'analyse est menée conjointement dans chacune des deux familles de grains texturés {111} et {110}.

Dans le cas des composites W/Cu à 1 nm d'épaisseur nominale de cuivre, les valeurs de paramètres libres de contraintes sont élevées, ici encore, en accord avec les fortes valeurs de contraintes résiduelles en compression. Toutefois, le paramètre de maille libre de contraintes de l'échantillon de plus faible période fait exception puisque sa valeur est inférieure à celle du tungstène de référence, indiquant la présence certaine d'un effet de mélange W(Cu) dans les couches de tungstène, phénomène déjà observé au sein des composites à dispersoïdes de cuivre de 0,5 nm d'épaisseur nominale de cuivre.

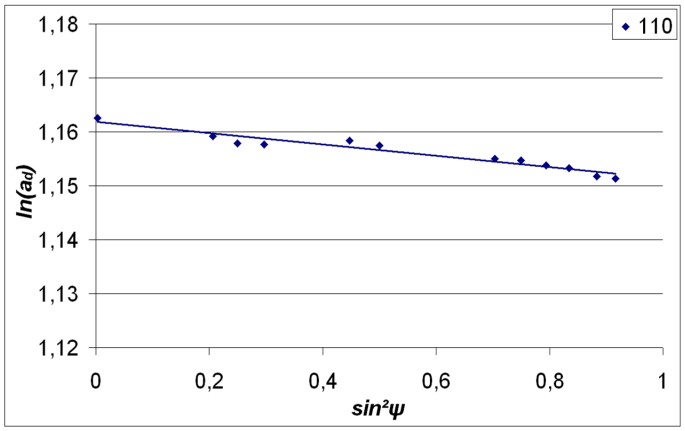
En revanche, contrairement à la série 0,5 Cu, la contrainte globale dans le film diminue très fortement avec la période, de même que la contrainte intra-granulaire du α-W et la valeur de différence liée aux autres phases (Cu) et aux régions désordonnées (interfaces, joints de grains).

Films	Épaisseurs effectives				Structure			Contraintes résiduelles		
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	Phase β-W	Texture α-W	a_0 (nm)	σ_r^f (GPa)	σ_r^W (GPa)	$\Delta\sigma$ (GPa)
W/Cu 12/1	10,9	10,0	0,9	183	non	{110}	0,3195	-1,7	-5,8	4,1
W/Cu 3/1	3,3	2,7	0,6	205	non	{110}	0,3186	-1,5	-3,5	2,0
W/Cu 1,5/1	2,1	1,5	0,6	216	non	{110}	0,3144	0,0	-0,9	0,9

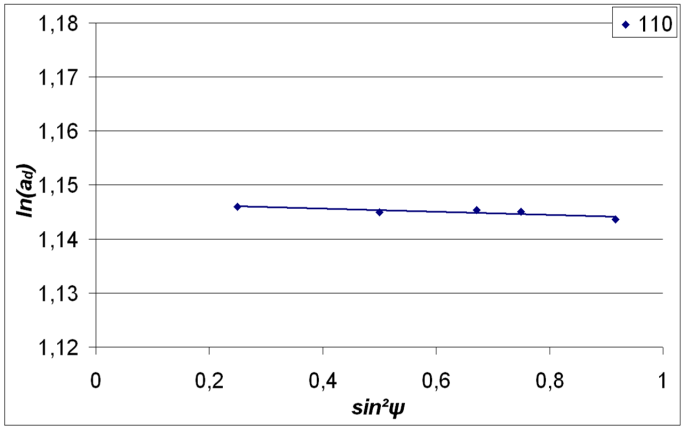
Tab. C.3 – Synthèse des résultats sur la morphologie, la structure et l'état mécanique des composites à dispersoïdes de cuivre pour une épaisseur de 1 nm nominale de cuivre constante.



(a) W/Cu 12/1

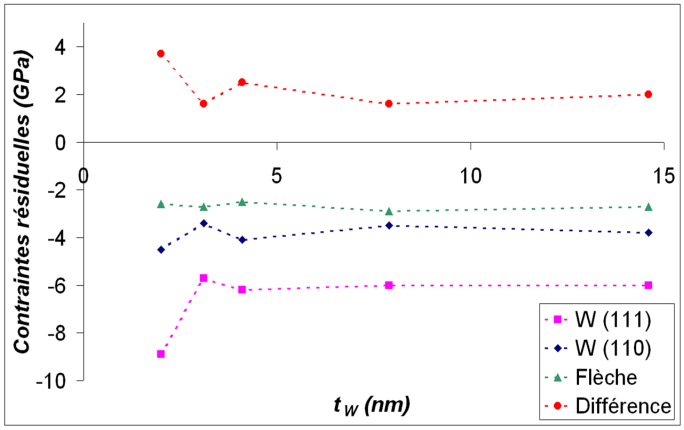


(b) W/Cu 3/1

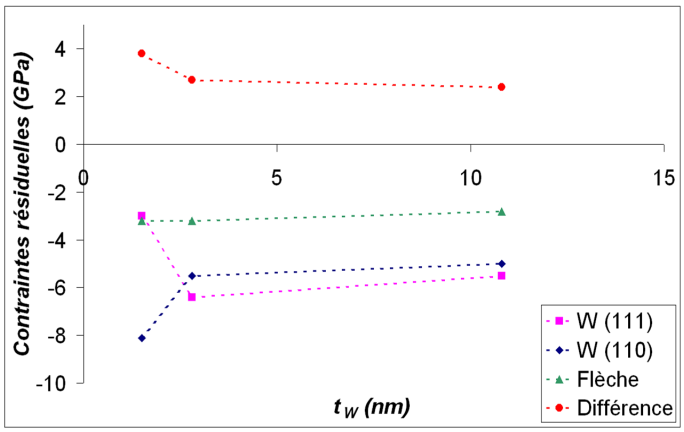


(c) W/Cu 1,5/1

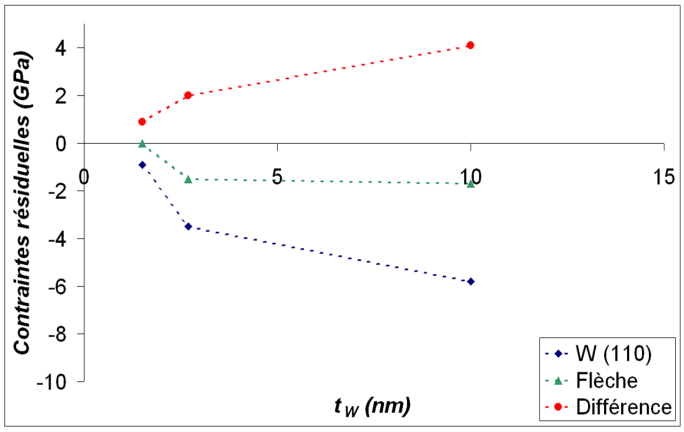
FIG. C.3 – Courbes en $\sin^2\psi$ du α-W des composites W/Cu à dispersoïdes de cuivre (a) W/Cu 12/1, (b) W/Cu 3/1 et (c) W/Cu 1,5/1. Les flèches rouges indiquent les directions de pôle pour les différents plans diffractants considérés dans le cas d'une texture {110} (voir chapitre II). Pour la plus faible épaisseur de tungstène, seules les directions de pôle ont été conservées.



(a) W/W 3/3



(b) W/Cu 3/0,5

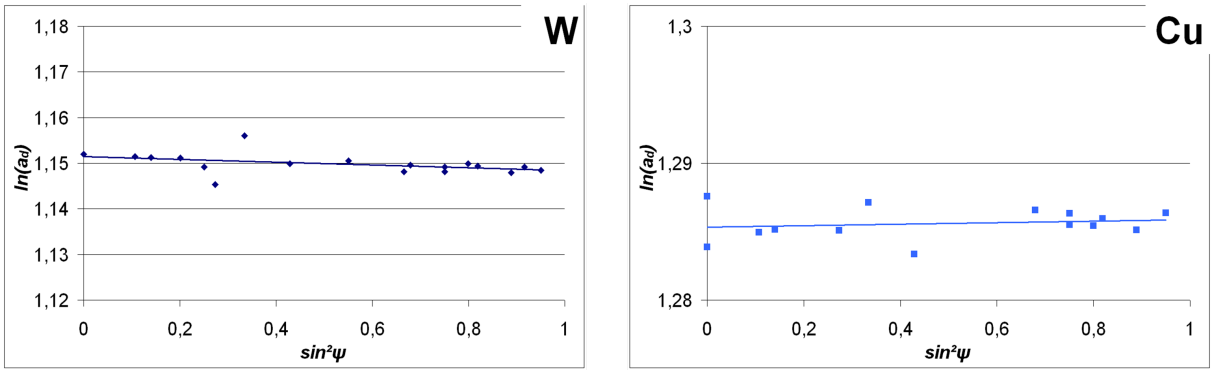


(c) W/Cu 3/1

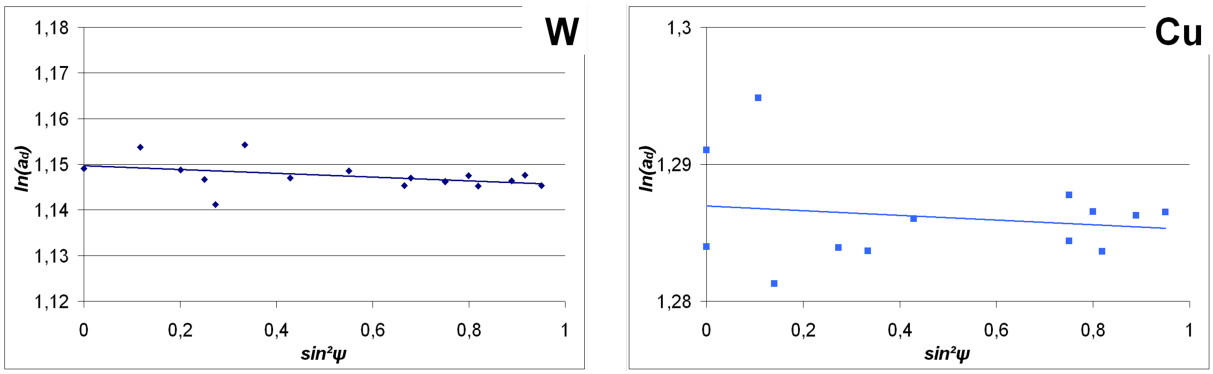
FIG. C.4 – Évolution des contraintes résiduelles dans les couches de tungstène α en fonction de leur épaisseur pour (a) les dépôts séquencés, (b) les composites à dispersoïdes de cuivre à 0,5 nm et (c) 1 nm d'épaisseur nominale de cuivre.

C.1 Courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour les différentes séries d'échantillons W/Cu et W/W étudiées

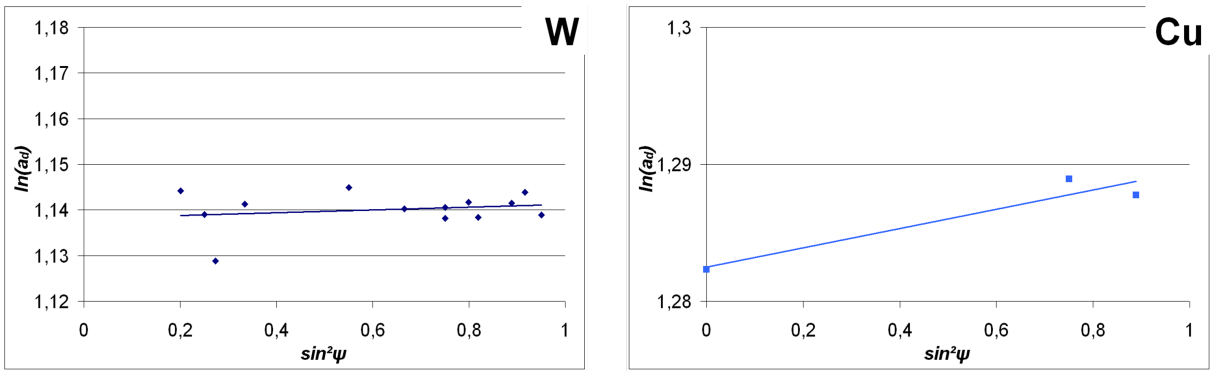
Les composites W/Cu lamellaires ont été réalisés par pulvérisation magnétron en optimisant les conditions de dépôts pour obtenir une contrainte macroscopique intra-granulaire quasi-nulle dans les couches de tungstène. Il est donc difficile de les comparer directement aux dépôts réalisés pour les séries à dispersoïdes de cuivre et la série séquencée.



(a) W/Cu 6/18



(b) W/Cu 3/9



(c) W/Cu 1,5/4,5

FIG. C.5 – Courbes en $\sin^2\psi$ dans le tungstène α et le cuivre des composites W/Cu lamellaires (a) 6/18, (b) 3/9 et (c) 1,5/4,5.

Films	Épaisseurs effectives				Structure			Contraintes résiduelles			
	Λ (nm)	t_W (nm)	t_{Cu} (nm)	e_f (nm)	Phase β-W	a_0 (nm) α-W	Cu	σ_r^f (GPa)	σ_r^W (GPa)	σ_r^{Cu} (GPa)	$\Delta\sigma$ (GPa)
W/Cu 6/18	22,8	6,5	16,3	1024	non	0,3158	0,3616	0,2	-1,0	0,1	0,4
W/Cu 3/9	11,2	3,2	8,0	1003	non	0,3150	0,3614	0,3	-0,9	0,4	0,3
W/Cu 1,5/4,5	5,5	1,6	3,9	993	non	0,3145	0,3619	0,5	-2,2	0,7	0,7

TAB. C.4 – Synthèse des résultats sur la morphologie, la structure et l'état mécanique des composites lamellaires W/Cu de rapport effectif entre épaisseurs de couche constant et égal à 1/3. $\delta\sigma$ est l'écart calculé entre la contrainte du film et la somme des contraintes intra-granulaires macroscopiques dans le cuivre et le tungstène, pondérées par les fractions en volume des deux éléments. Les couches de tungstène et de cuivre sont texturées {110} et {111}, respectivement.

Ainsi, le paramètre de maille libre de contrainte du cuivre est voisin de celui du cuivre massif (0,3615 nm) alors que celui des couches de tungstène est très nettement plus faible que celui du tungstène massif (0,3165 nm), et ce, dès la plus grande période.

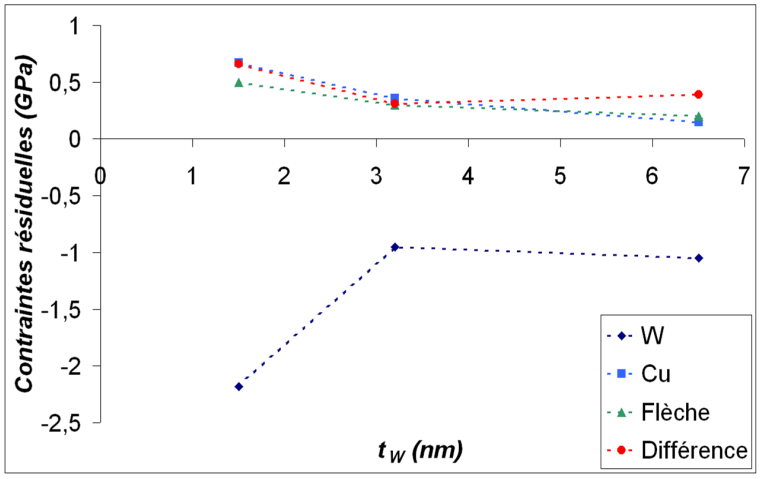


FIG. C.6 – Évolution des contraintes résiduelles dans les couches de tungstène α et de cuivre des composites lamellaires, en fonction de l'épaisseur de la couche de tungstène.

C.1 Courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour les différentes séries d'échantillons W/Cu et W/W étudiées

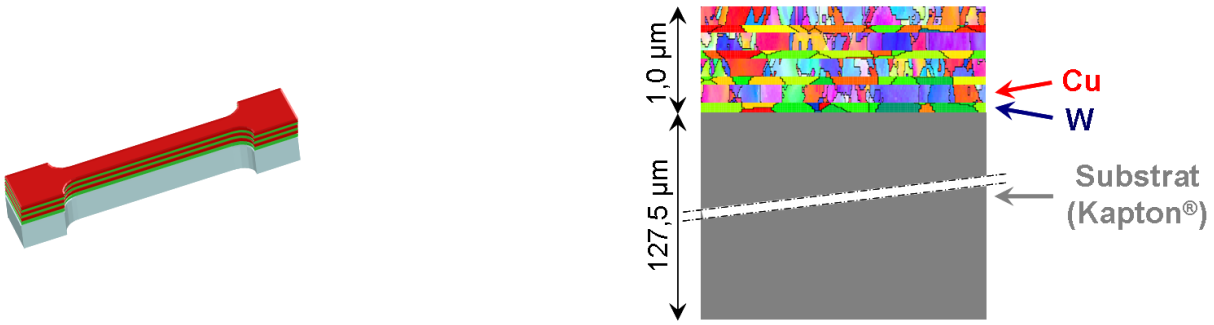
La contrainte globale dans les films est en tension alors que celle au sein des couches de tungstène est en compression avec une amplitude supérieure ou égale à -1 GPa et que celles au sein des couches de cuivre est en tension avec une amplitude inférieure et égale à 0,7 GPa.

La contribution des joints de grain et interfaces à la contrainte globale semble augmenter de manière très forte pour la plus petite période. Ceci est lié à la très forte augmentation de la contrainte intra-granulaire dans la couche de tungstène.

Annexe D

D.1 Méthode d'homogénéisation

Dans le cas présent, la méthode d'homogénéisation a été appliquée sur les deux types de composites W/Cu déposés sur éprouvette de Kapton® étudiés ici à savoir : composites à dispersoïdes quasi-isotrope de cuivre et composites lamellaires. Les précisions apportées dans cette annexe sont développées autour de la géométrie lamellaire. Ainsi, pour les multicouches, l'ensemble film-substrat sur lequel est réalisé l'essai de traction *in situ* se modélise comme suit [14] :



(a) (b)

FIG. D.1 – (a) Éprouvette de traction et (b) vue en coupe de sa modélisation

[14] G. GEANDIER, O. CASTELNAU, L. GÉLÉBART, B. GIRAULT, P. O. RENAULT, P. GOUDEAU, AND E. LE BOURHIS. MICROMECHANICAL MODELLING OF THE ELASTIC BEHAVIOR OF MULTILAYER THIN FILMS ; COMPARISON WITH IN SITU DATA FROM X-RAY DIFFRACTION. In *Intenational Union of Theoritical and Applied Mechanics Symposium on modelling nanomaterials and nanosystems* (19 mai - 22 mai 2008).

Annexe D

La finalité des méthodes d'homogénéisation est de déduire le comportement macroscopique d'un matériau connaissant sa microstructure et l'interaction entre les différents constituants [15]. Les propriétés des différentes phases composant le matériau permettent de déduire une estimation des propriétés du matériau hétérogène.

Afin de décrire le comportement mécanique d'un matériau à partir de la connaissance du comportement de ses constituants (*i.e.* les cristallites ou les grains), il faut prendre en compte sa microstructure et choisir des modèles d'interaction entre grains. La prise en compte de la microstructure nécessite une description du matériau à différentes échelles [16] : une échelle macroscopique (ordre I), mésoscopique (ordre II-échelle du grain) et nanoscopique (ordre III-dans le grain). Dans le cas présent, le comportement mécanique intra-granulaire est considéré comme constant, les variations de microstructure de l'ordre III ne sont donc pas prise en compte.

L'homogénéisation se traduit donc par deux changements d'échelle qui se produisent lors du passage d'une cristallite (tungstène ou cuivre) à la couche polycristalline considérée (tungstène ou cuivre) puis de la bicouche au composite multicouche-substrat [17]. Il convient alors de définir un Volume Élémentaire Représentatif (VER), constitué d'un assemblage complexe de nombreux éléments de petites tailles de caractéristiques mécaniques et géométriques variables. L'objectif est alors de définir un Milieu Homogène Équivalent (MHE) qui offre une réponse mécanique macroscopique identique au Volume Élémentaire Représentatif, lorsqu'il est soumis aux mêmes sollicitations.

A l'échelle du grain, l'anisotropie du tenseur des rigidités C entraîne une interaction mécanique entre les grains soumis à une charge macroscopique qui conduit à une répartition hétérogène de la contrainte (et de la déformation élastique associée) à l'intérieur et entre les grains. Un tenseur de localisation $B(x)$ est alors généralement introduit. Ce dernier relie la contrainte locale $\sigma(x)$ en x à la contrainte macroscopique $\overline{\sigma}$ (ordre I) appliquée à une couche par la relation suivante :

$$\sigma(x) = B(x) : \overline{\sigma} \tag{D.1}$$

[15] D. François, A. Pineau, and A. Zaoui. *Comportement mécanique des matériaux : élasticité et plasticité.* Hermés Science (2001).

[16] V. Hauk. *Structural and residual stress analysis by non destructive methods.* Elsevier Science B. V. (1997).

[17] O. Castelnau, G. Geandier, P. O. Renault, P. Goudeau, and E. Le Bourhis. Characterization and modelling of the elastic properties of nano-structured W/Cu multilayers. *Thin Solid Films* **516**, pp. 320-324 (2007).

L'estimation de $B(x)$ est en général compliquée puisque que ce tenseur d'ordre 4 dépend de l'arrangement réel des grains. Parmi les modèles de transition d'échelle utilisés pour estimer B, il y a ceux qui négligent les relations spatiales entre les éléments de la microstructure et qui permettent une homogénéisation statistique des propriétés microscopiques. Ils reposent sur la notion de localisation des contraintes et des déformations considérées comme homogènes à l'intérieur d'une hétérogénéité et proportionnelles aux sollicitations macroscopiques :

$$\sigma = B_R \overline{\sigma} \quad \text{(Reuss)} \qquad \text{et} \qquad \epsilon = B_V \overline{\epsilon} \quad \text{(Voigt)} \tag{D.2}$$

où B_R et B_V sont des tenseurs de localisation, ϵ, $\overline{\epsilon}$ et σ, $\overline{\sigma}$ se réfèrent respectivement aux déformations et contraintes microscopiques (ordre II) et macroscopiques (ordre I).

Dans les relations de Reuss et Voigt précédentes, les tenseurs de localisation sont égaux au tenseur identité I. Ce sont des modèles simples qui définissent les interactions mécaniques extrêmes pouvant exister entre les grains. En revanche, ils définissent assez mal l'interaction existante au sein d'un polycristal réel.

Le problème est considérablement simplifié pour le tungstène en raison de l'isotropie élastique locale de ses grains. D'un point de vue mécanique, les couches de tungstène présentent une homogénéité des contraintes et déformations, indépendante de leur microstructure. Le tenseur de localisation $B^W(x)$ exact se réduit alors au tenseur identité et le comportement effectif des couches est simple.

En revanche, la forte anisotropie locale des grains de cuivre et la texture de fibre $\{111\}$ prononcée du cuivre induisent une forte anisotropie du comportement effectif et imposent donc une estimation du tenseur de localisation $B^{Cu}(x)$. Cette évaluation de la moyenne $\langle B \rangle (r)$ de $B(x)$ pour chaque orientation cristallographique présent au sein de la couche est suffisante pour estimer le tenseur des rigidités effectif $\tilde{C}$ de chaque couche à l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif.

Dans le cas des composites lamellaires, le schéma autocohérent [18] a été appliqué aux couches de cuivre afin de décrire l'interaction entre les grains de la couche et ainsi permettre d'évaluer $\left\langle B^{Cu} \right\rangle (r)$. La microstructure est alors considérée comme un arrangement aléatoire de grains

[18] E. Kröner. Self-consistent scheme and graded disorder in polycrystal elasticity. *J. Phys. F* **8**, pp. 2261-2267 (1978).

présentant un gradient de taille infinie, rendant compte, de manière statistique, des hétérogénéités de contrainte intra- et inter-granulaire. Bien qu'il ne représente pas exactement la microstructure des couches de cuivre, il procure une bonne estimation du comportement effectif des couches de cuivre [19]. Le comportement effectif de chaque couche est ainsi défini au travers de son tenseur des rigidités $\tilde{C}$ suivant la relation :

$$\tilde{C} = \left\langle C^{-1} : B \right\rangle^{-1} \tag{D.3}$$

Ce tenseur des rigidités $\tilde{C}$ relie alors la contrainte moyenne appliquée à la couche (tungstène ou cuivre) à la déformation moyenne en son sein par la relation :

$$\overline{\sigma} = \tilde{C} : \overline{\epsilon} \tag{D.4}$$

Cette étape réalisée sur chacune des couches est illustrée, dans le cas des multicouches, par le schéma de la figure D.2. Il ne reste alors qu'à réaliser un dernier changement d'échelle à savoir le passage des couches au composite film-substrat.

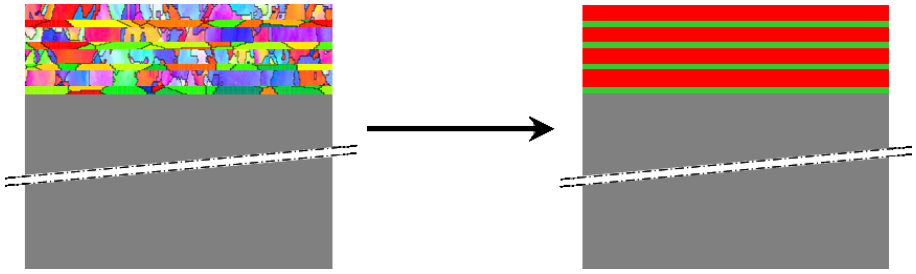


FIG. D.2 – Principe homogénéisation des couches.

A l'échelle macroscopique, considérant la faible épaisseur des couches induisant une taille de grain réduite comparée à la taille de la couche dans le plan de croissance, il est donc raisonnable de considérer l'échantillon comme une multicouche infinie dans le plan des couches et présentant un tenseur des rigidités $\tilde{C}$ homogène pour chacune des couches (donné par le comportement effectif du Volume Élémentaire Représentatif correspondant).

[19] G. W. MILTON. *The theory of composites.* Cambridge University Press (2002).

En considérant des interfaces parfaites, compatibles avec l'immiscibilité des deux éléments considérés, le tenseur des rigidités $\tilde{\tilde{C}}$ de la couche composite film-substrat peut ainsi être calculé de manière exacte suivant la relation [20] :

$$\left[\sigma_0\left(\sigma_0 I-\tilde{\tilde{C}}\right)^{-1}-\Gamma\right]^{-1}=\left\langle\left[\sigma_0\left(\sigma_0 I-\tilde{C}\right)^{-1}-\Gamma\right]^{-1}\right\rangle \tag{D.5}$$

où
σ_0 est un nombre arbitraire, I le tenseur identité et Γ un tenseur géométrique dépendant uniquement de l'orientation de la surface de la couche film-substrat.

La connaissance de $\tilde{\tilde{C}}$ permet de calculer la contrainte moyenne et la déformation dans chacune des couches, puisque cette quantité est uniforme au sein de chacune des couches. Plus précisément, la relation liant la déformation élastique macroscopique $\overline{\overline{\epsilon}}$ à la contrainte appliquée $\overline{\overline{\sigma}}$ est donnée par :

$$\overline{\overline{\epsilon}}_{ij}=\tilde{\tilde{C}}^{-1}_{ijkl}\overline{\overline{\sigma}}_{kl} \tag{D.6}$$

Si x_1 est la direction de traction et x_3 la normale à la surface de l'échantillon, alors la déformation et la contrainte des sous-couches de cuivre et de tungstène respectent :

$$\begin{array}{lcllcl} \overline{\epsilon}_{11} & = & \overline{\overline{\epsilon}}_{11} & & \overline{\sigma}_{13} & = & \overline{\overline{\sigma}}_{13} \\ \overline{\epsilon}_{22} & = & \overline{\overline{\epsilon}}_{22} & & \overline{\sigma}_{23} & = & \overline{\overline{\sigma}}_{23} \\ \overline{\epsilon}_{12} & = & \overline{\overline{\epsilon}}_{12} & & \overline{\sigma}_{33} & = & \overline{\overline{\sigma}}_{33} \end{array}$$

et

$$\overline{\sigma}_{kl}=\tilde{C}_{ijkl}\overline{\epsilon}_{ij}$$

Une homogénéisation similaire est possible pour les composites à dispersoïdes de cuivre. Le modèle alors utilisé pour définir le comportement effectif de la "bicouche" W/Cu est le modèle de Mori-Tanaka [21] puisqu'il permet de rendre compte de la structure particulière de ces échantillons, à savoir, des inclusions de cuivre au sein d'une matrice homogène de tungstène.

Il est donc possible de définir le comportement mécanique intra-granulaire, connaissant le tenseur des rigidités et la contrainte appliquée à l'ensemble film-substrat. Ceci permet d'évaluer de la même manière l'adoucissement des coefficients d'élasticité sur la déformation intra-granulaire (mesurable par diffraction des rayons X).

[20] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta. Metall.* **21**, pp. 571-574 (1973).

[21] A. Naudon and D. thiaudière. Grazing-incidence small-angle scattering. morphology of deposited clusters and nanostructure of thin films. *J. Appl. Cryst.* **30**, pp. 822-827 (1997).

Annexe E

E.1 Caractéristiques des oscillations

Les observations réalisées sur l'échantillon W/Cu 6/18 M sur substrat de silicium ont révélé la présence d'une oscillation des couches comme le montre l'image en champ clair de la figure E.1. Les couches de tungstène et de cuivre conservent une planéité sur les cent premiers nanomètres du dépôt (voir Fig. E.1 et Fig. E.2 (a)). Au delà, une ondulation des couches s'initie (voir Fig. E.2 et Fig. E.1 (b)) dont l'amplitude croit avec l'éloignement du substrat (voir Fig. E.1 et Fig. E.2 (d)) jusqu'à atteindre rapidement une oscillation maximum à approximativement 350 nm de l'interface film-substrat et constante jusqu'à la surface.

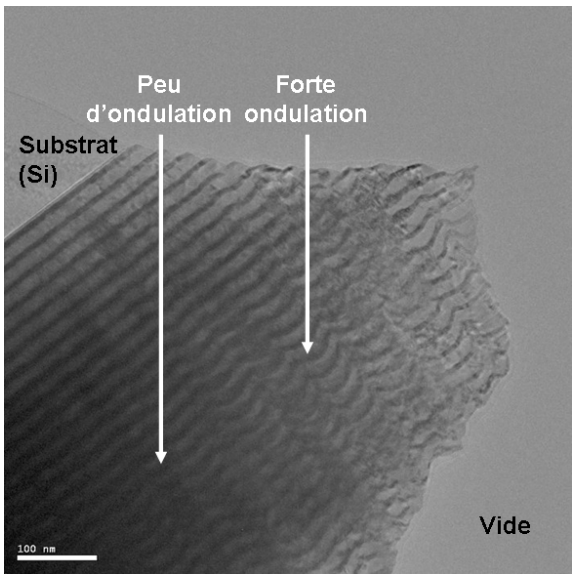
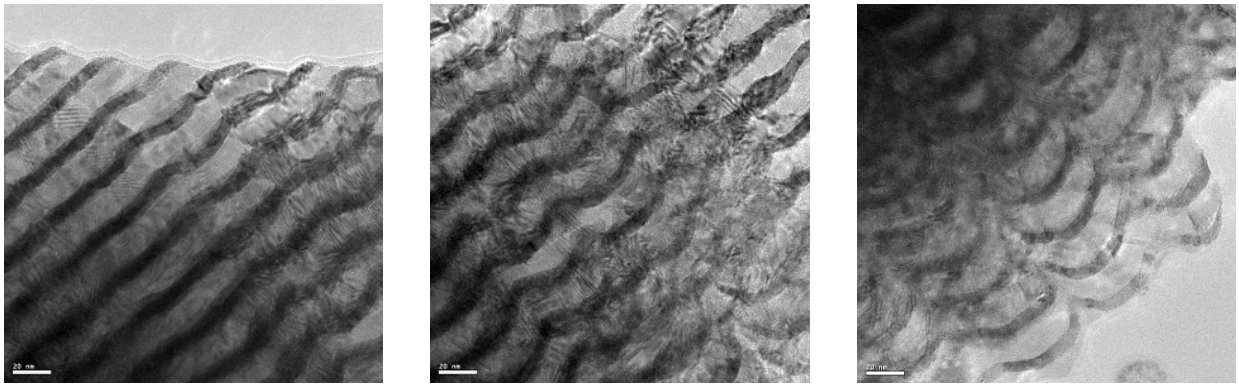


FIG. E.1 – Vue d'ensemble du film W/Cu 6/18 M sur substrat de silicium en champ clair.

De plus, le pointé d'images en champ clair indique que l'ondulation des couches initialement de forme sinusoïdale (voir Fig. E.2 (b) et (c)) évolue en une oscillation toujours régulière mais de variation plus anguleuse (voir Fig. E.2 (c)).



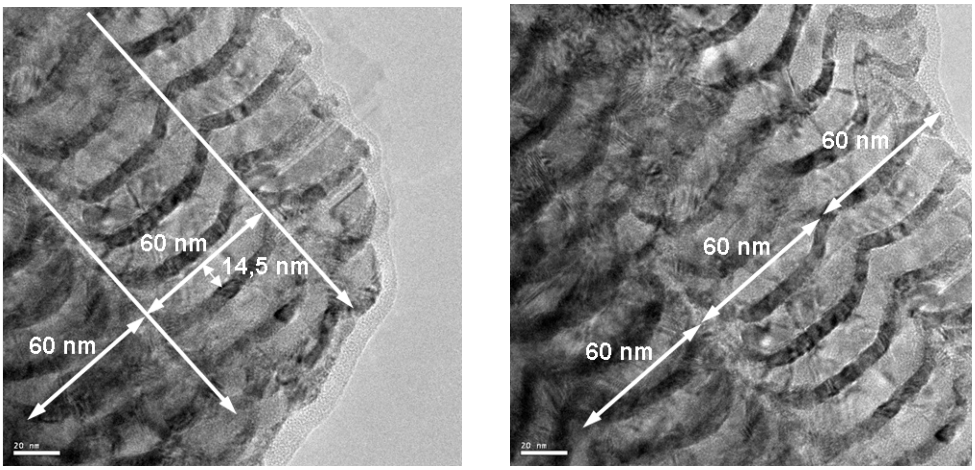
(a) Zone proche de l'interface film-substrat

(b) Zone centrale du film

(c) Zone proche de la surface

FIG. E.2 – Pointés d'images haute-résolution de l'interface film-substrat vers la surface sur l'échantillon W/Cu 6/18 M sur silicium.

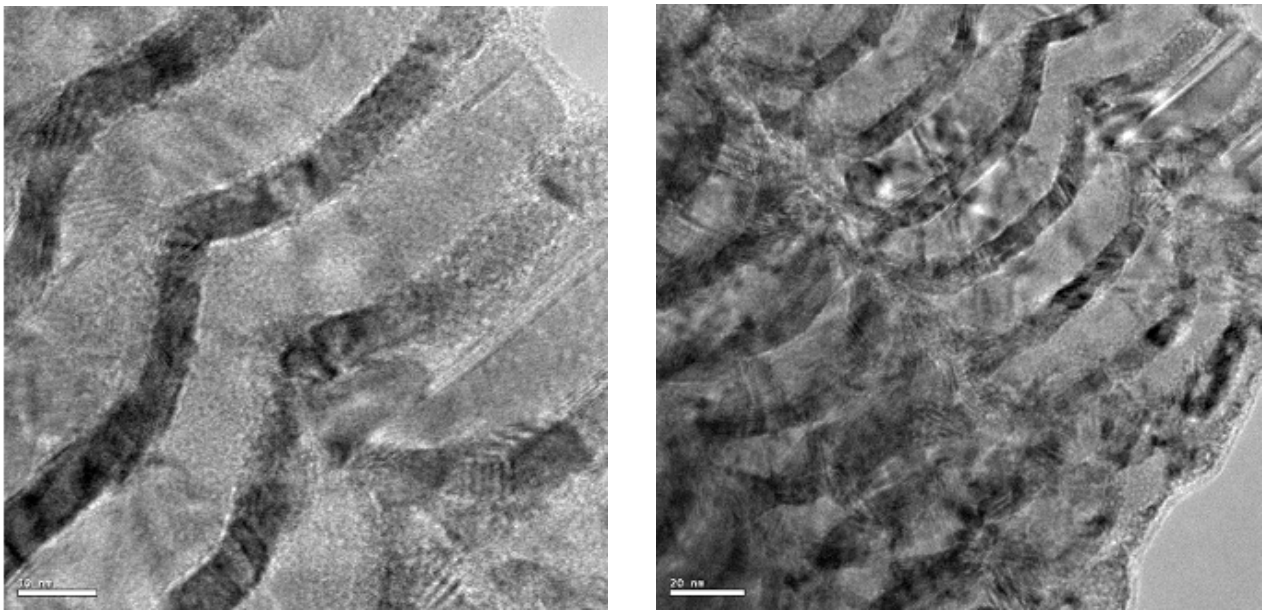
La figure E.3 présente deux zones de l'échantillon où l'oscillation a atteint son amplitude maximale (14,5 nm). La largeur des colonnes observables (ou période de l'ondulation) est alors de 60 nm. Un point remarquable est que l'amplitude alors atteinte est de l'ordre de l'épaisseur des couches de cuivre (14,7 nm).



(a) (b)

FIG. E.3 – Images en champs clair de deux zones ((a) et (b)) de l'échantillon W/Cu 6/18 M sur silicium où l'amplitude de l'oscillation des couches est maximale.

La réalisation d'images haute-résolution à plus fort grandissement autorise une définition précise de la forme de l'oscillation (voir Fig. E.4 (a)). L'analyse plus fine révèle ainsi un aspect non-sinusoïdal qui s'apparente d'avantage une juxtaposition d'arc de cercle présentant une zone plane de 35 nm en son centre. Les extrémités de ces arcs apparaissent comme des zones de forte déformation voire de rupture des couches (voir Fig. E.4 (b)).



(a) (b)

FIG. E.4 – Images haute-résolution des zones de forte courbure des couches sur l'échantillon W/Cu 6/18 M sur silicium.

L'image en champ sombre (a) de la figure E.5 correspond à la zone d'investigation présentée sur l'image en champ clair de la figure E.1 et confirme les conclusions apportées sur l'apparition et la progression de l'oscillation des couches décrites précédemment. Elle souligne entre autre une difficulté à discerner les couches à mesure que l'épaisseur transverse de l'échantillon augmente (correspondant à la zone de plus en plus sombre de l'image en champ clair de la figure E.1). Or, les images STEM-HAADF (ou images en champ sombre) sont réalisées par sélection des électrons diffusés élastiquement aux grands angles. L'image résultante représente donc la projection élémentaire du film selon l'axe transverse. Les inclusions de tungstène (blanc) observables au sein les couches de cuivre (noir) peuvent alors être imputables soit à une diffusion du tungstène dans le cuivre soit à une projection des couches selon la direction transverse. Cependant, les inclusions de tungstène au sein des couches de cuivre présentent des contours francs, improbables dans le cas de diffusion.

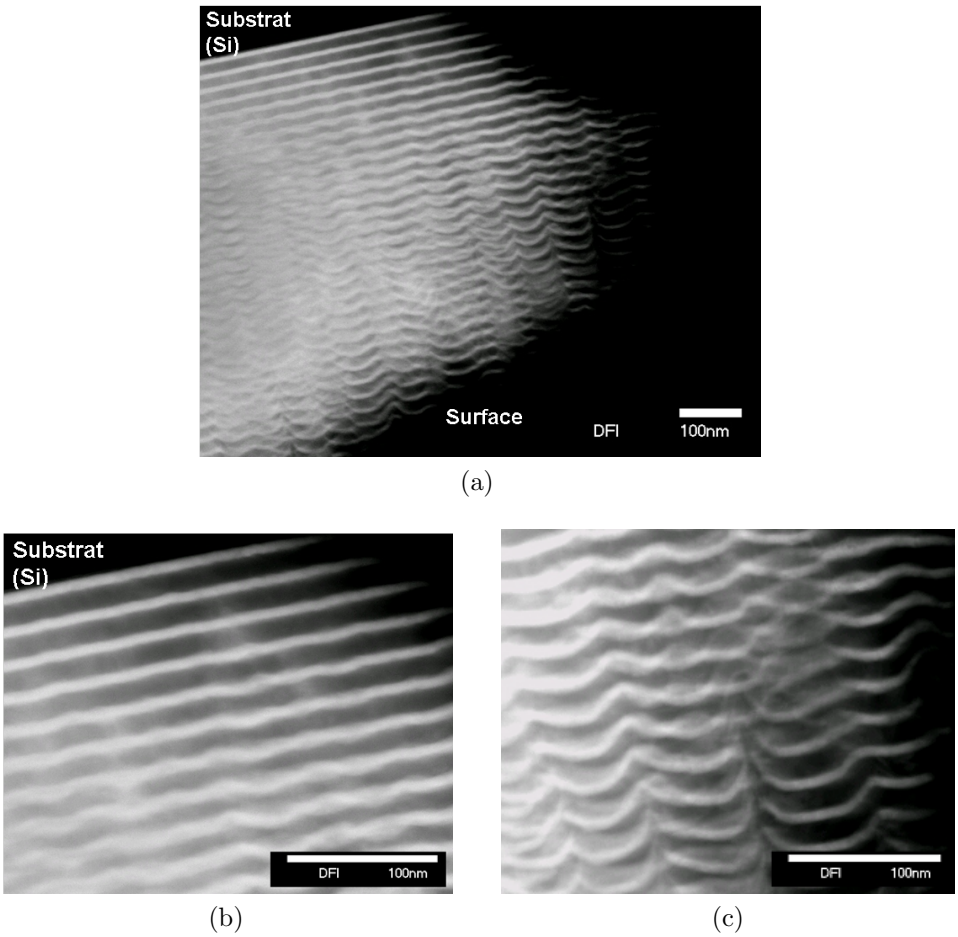


FIG. E.5 – Images STEM-HAADF de l'ensemble de la zone d'investigation (a) et pointé de l'interface film-substrat (b) vers la surface (c) sur l'échantillon W/Cu 6/18 M sur silicium

De plus certaines images haute-résolution révèlent ponctuellement l'existence d'ombres observables au sein de la partie haute des couches de cuivre et tangent à la couche de tungstène supérieure (voir ellipses vertes au sein de l'image haute-résolution de la figure E.6). Ces ombres sont présentes majoritairement dans les zones de forte épaisseur transverse et uniquement dans la partie concave des oscillations. Ici encore, la netteté des contours n'est pas compatible avec une diffusion atomique. Aux regards des observations déjà réalisées, de l'épaisseur des couches impliquées [22] et des caractéristiques thermodynamiques du système [23], il est exclu que les inclusions de tungstène observables au sein les couches de cuivre soient liés à une diffusion du tungstène dans le cuivre. Ainsi, les observations réalisées sur les images des figures E.5 et E.6

[22] G. OUYANG, C. X. WANG, AND G. W. YANG. Anomalous interfacial diffusion in immiscible metallic multilayers : a size-dependent kinetic approach. *Appl. Phys. Lett.* **86**, pp. 1-3 (2005).

[23] H. ONO, T. NAKANO, AND T. OHTA. Diffusion barrier effects of transition metals for Cu/M/Si multilayers (M = Cr, Ti, Nb, MO, Ta, W). *Appl. Phys. Lett.* **64**, pp. 1511-1513 (1994).

sont le résultat d'une projection des couches selon la direction transverse laissant entrevoir un caractère bidimensionnel de l'oscillation, corroboré par les images en champ sombre réalisées à plus fort grandissement (voir Fig. E.5 (a) et (b)).

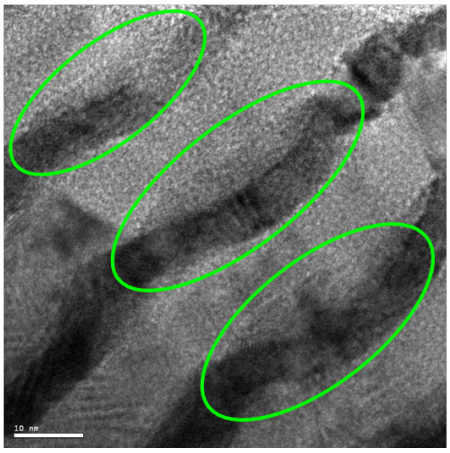
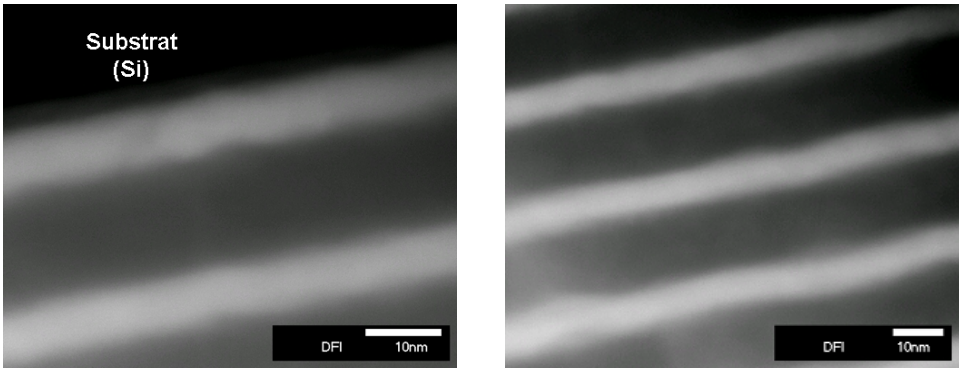


FIG. E.6 – Images haute-résolution des zones de forte courbure des couches sur l'échantillon W/Cu 6/18 M sur silicium.

A plus fort grandissement, l'observation de l'interface film-substrat en champ sombre (voir Fig. E.7) révèle un caractère légèrement ondulatoire dès les premières couches déposées. Aucune différence flagrante n'est observable entre les interfaces tungstène sur cuivre, ou inversement, contrairement à ce qui a été observé en image haute-résolution au sein du chapitre IV. Toutefois, le caractère diffus commun aux deux types d'interfaces pourrait être, là encore, le résultat d'une projection des faibles oscillations.



(a) (b)

FIG. E.7 – Images en champ sombre de l'interface film-substrat (a) et de la zone proche de l'interface film-substrat (b) sur l'échantillon W/Cu 6/18 M sur silicium

E.2 Éléments d'explication

L'évolution des caractéristiques de l'oscillation des couches (période et amplitude) peut être décrite comme dépendante, au sens mécanique, de la distance au substrat. La formation du biseau final autorisant la transparence aux électrons impose, de fait, une tenue mécanique moindre du film sur le substrat.

L'apparition de cette ondulation pourrait donc n'être que l'expression de la relaxation des contraintes résiduelles au sein des différentes couches, libérées progressivement de l'influence du substrat. Cette hypothèse est satisfaisante puisqu'elle est compatible avec la forme de l'oscillation imputée à la relaxation des contraintes résiduelles initiales : cuivre en tension et tungstène en compression. L'augmentation progressive de l'amplitude ainsi que de la période de l'ondulation avec l'éloignement au substrat de même que la régularité spatiale des extrema de l'ondulation sur chaque couche, donnant un aspect successivement conique puis colonnaire à l'ensemble, corrobore l'idée d'une tenue mécanique amoindrie.

Enfin, les observations suggérant la projection des couches selon la direction transverse de l'échantillon et donc une bi-dimensionnalité de l'oscillation des couches est compatible avec la bi-axialité des contraintes résiduelles.

Junqua *et al.* ont démontré que deux couches semi-infinies présentant un état de contrainte différent entraînent une instabilité de la planéité de leur interface [24]. Une oscillation des couches est alors induite par la discontinuité des composantes de contrainte à l'interface entre les deux matériaux permettant d'atteindre un état stable par relaxation des contraintes. Ainsi, dans le cas de matériaux amorphes ou polycristallins (ici tungstène et cuivre), la période critique de l'ondulation à l'interface s'écrit :

$$\frac{1}{\lambda_c} = \frac{1}{8\pi\gamma} \frac{(\mu_W \kappa_{Cu} + \mu_W \kappa_W \kappa_{Cu} + \mu_{Cu} \kappa_W + \mu_{Cu} \kappa_W \kappa_{Cu})}{(\mu_W \kappa_{Cu} + \mu_{Cu})(\mu_{Cu} \kappa_W + \mu_W)} \delta\sigma^2 \tag{E.1}$$

avec

$$\mu_i = \frac{E_i}{2(\nu_i + 1)} \quad , \quad \kappa_i = 3 - 4\nu_i \quad \text{et} \quad \delta\sigma = \sigma^0_{Cu} - \sigma^0_W$$

λ_c, γ et $\delta\sigma$ sont la période critique, l'énergie d'interface et le différentiel de contrainte entre les couches de cuivre et de tungstène.
μ_i, κ_i, E_i, ν_i et σ^0_i sont respectivement le module réduit, le module d'Young, le coefficient de Poisson et la contrainte dans la couche i (avec $i = W$ ou Cu)

[24] N. Junqua and J. Grilhé. Instabilities of planar interfaces between two stressed materials. *Phil. Mag. Lett.* **69**, pp. 61-70 (1994).

En se basant sur les contraintes résiduelles déterminées par diffraction des rayons X ($\sigma^0_W = \sigma^W_r = -0,8\ GPa$ et $\sigma^0_{Cu} = \sigma^{Cu}_r = 0,3\ GPa$) et les coefficients d'élasticité des matériaux massifs ($E_W = 401\ GPa$, $\nu_W = 0,28$ et $E_{Cu} = 129,8\ GPa$, $\nu_{Cu} = 0,34$), la gamme d'énergie d'interface entre tungstène et cuivre donnée par Van der Merwe [25], il est possible de donner une estimation de la période critique λ_c, en considérant les deux matériaux comme polycristallins. L'évaluation de cette période minimale autorisant une stabilisation de l'interface, conduit à des valeurs comprises entre 701 et 2234 nm, bien supérieure à celle mesurée de 60 nm.

Plusieurs facteurs non pris en compte dans le modèle de calcul utilisé peuvent entrer en considération. D'une part, le calcul est applicable dans le cas de deux couches semi-infinies constituant une hypothèse importante puisque les épaisseurs respectent une échelle nanométrique. D'autre part, le calcul de même que les mesures de contraintes résiduelles ne prennent pas en compte l'anisotropie mécanique du cuivre. Enfin, les observations réalisées sur l'oscillation lorsque son amplitude est maximale ont non seulement révélé une forme non-sinusoïdale mais en plus de forte déformation dont la plasticité force la rupture sur certaines zones, donnant l'aspect colonnaire déjà évoqué. Ces derniers points sont de loin les plus critiques puisque quittant complètement le cadre de validité du calcul. Ainsi, bien qu'il n'ait pas été possible de corroborer les caractéristiques de l'oscillation des couches par calcul, toutes les observations de microscopie électronique sont compatibles avec l'hypothèse d'une relaxation des contraintes résiduelles lors de la préparation des lamelles de microscopie.

[25] J. H. Van Der Merwe. Interfacial energy : bicrystals of semi infinite crystals. *Prog. Surf. Sci.* **67**, pp. 365-381 (2001).

Étude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couche mince

Les lois régissant le comportement mécanique des matériaux cristallins présente une forte dépendance à la microstructure de ces derniers, et notamment, à la taille des cristallites lorsqu'ils atteignent l'échelle nanométrique. Le contrôle de la structuration des échantillons est assuré par la stratification de matériaux immiscibles, tungstène et cuivre, de réponse mécanique élastiquement isotrope et anisotrope, respectivement. La caractérisation des films réalisés par dépôts en phase vapeur a été réalisée par analyse combinée de clichés de microscopie électronique et données de diffraction et diffusion des rayons X. L'instrumentation alors mise en œuvre afin d'accéder à la réponse élastique est la traction *in situ* de films minces de type composite W/Cu supportés, couplée à la diffraction des rayons X. Ce travail de recherche témoigne de la forte complémentarité entre les caractérisations microstructurales de microscopie électronique et de diffraction des rayons X, nécessaires à l'interprétation des résultats des essais de traction *in situ*, notamment en termes de modélisation. Il a ainsi pu être mis en évidence le caractère dispersoïde des fines couches de cuivre déposées et ainsi qu'une répartition particulière des orientations préférentielles au sein des couches de tungstène, <110> et <111>. Les résultats obtenus sur composites W/Cu à dispersoïdes quasi-isotrope de cuivre et lamellaires ont très clairement révélé un effet de structure et de taille sur les sous-couches de tungstène. Une étude plus approfondie du domaine élastique au sein de composites lamellaires a non seulement révélé que son étendue présentait une forte dépendance aux contraintes résiduelles, mais aussi que l'apparition des dislocations au sein des couches de cuivre entraînait un transfert de charge vers les couches de tungstène, conduisant à la fissuration en mode II.

Mots clefs : Couches minces nanostructurées - Microscopie électronique en transmission - Diffraction des rayons X - Déformation in-situ - Coefficients d'élasticité - Limite élastique.

Study of size and structure effects on nanostructured W/Cu composites elasticity in thin layer

The mechanical behavior of crystalline material has a high dependence on its microstructure, notably when crystallite size reaches the nanometer scale. Crystallites size is controled by the stratification of thermodynamically immiscible materials, namely tungsten and copper, isotropic and anisotropic elastically, respectively. Thin films were deposited by physical vapor deposition and their characterizations were carried out combining electron microscopy and X-ray diffraction and diffusion. *In situ* tensile testing combined with X-ray diffraction on supported composite W/Cu have been used to get insight into sample mechanical behavior. This work emphasises the strong complementarity between electron microscopy and X-ray diffraction analyses on microstructure characterizations, required to interpret and model tensile testing results. Theses analysis have revealed that very thin copper layers arrange as dispersoïds and that a particular crystallographic orientation distribution within tungsten layers appear as <110> and <111>. The results obtained on quasi-isotropic copper dispersoïds and laminated W/Cu composites have clearly revealed structure and size effects in tungsten sub-layers. A more detailed study of the elastic domain of laminated composite has not only revealed a strong dependence on residual stresses, but also an uppermost dislocation appearance within copper layers leading to a load transfer on tungsten layers, leading to mode II crack apparitions.

Keywords : Nanostructured thin film - Transmission electron microscopy - X-ray diffraction - in-situ tensile testing - elastic constants - Elastic limit.