

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Pôle poitevin de recherche pour l'ingénieur en mécanique, matériaux et énergétique - PPRIMME
(Poitiers)
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences et ingénierie en matériaux, mécanique, énergétique et aéronautique -
SIMMEA (Poitiers)
Secteur de recherche : Milieux denses, matériaux et composants

Présentée par :
Raphaëlle Guillou

Étude in-situ des propriétés mécaniques de films minces d'or nanostructurés déposés sur substrats flexibles lors d'essais de traction biaxiale contrôlée sous rayonnement synchrotron

Directeur(s) de Thèse :
Pierre-Olivier Renault, Eric Le Bourhis, Philippe Goudeau

Soutenue le 15 septembre 2015 devant le jury

Jury :

Président	Jean-Luc Béchade	Ingénieur-chercheur, CEA, Saclay
Rapporteur	Alain Jacques	Directeur de recherche CNRS, Université de Lorraine
Rapporteur	Stéphane Labat	Maître de conférences, Université Aix-Marseille
Membre	Pierre-Olivier Renault	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Eric Le Bourhis	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Philippe Goudeau	Directeur de recherche CNRS, Université de Poitiers
Membre	Dominique Thiaudière	Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Saint-Aubin

Pour citer cette thèse :

Raphaëlle Guillou. *Étude in-situ des propriétés mécaniques de films minces d'or nanostructurés déposés sur substrats flexibles lors d'essais de traction biaxiale contrôlée sous rayonnement synchrotron* [En ligne]. Thèse Milieux denses, matériaux et composants. Poitiers : Université de Poitiers, 2015. Disponible sur Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

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)

ECOLE DOCTORALE SCIENCE & INGENIERIE EN MATERIAUX,
MECANIQUE, ENERGETIQUE ET AERONAUTIQUE

DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES, MATERIAUX ET COMPOSANTS

Présentée par :

Raphaëlle GUILLOU

**Etude in-situ des propriétés mécaniques de films minces d'or
nanostructurés déposés sur substrats flexibles lors d'essais de
traction biaxiale contrôlée sous rayonnement synchrotron**

Directeurs de Thèse : **P.-O RENAULT, E. LE BOURHIS, P. GOUDEAU**

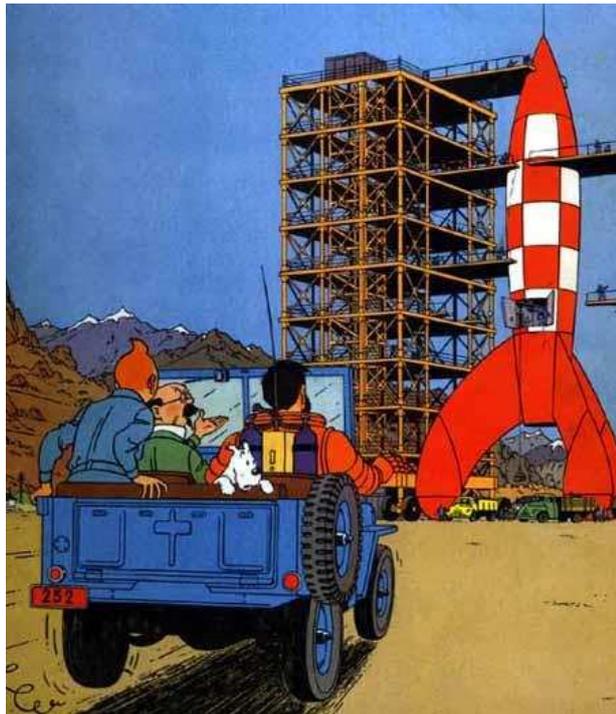
Thèse soutenue le 15 septembre 2015 devant la commission d'examen

JURY

Alain Jacques	Directeur de recherche CNRS, IJL, Nancy	Rapporteur
Stéphane Labat	Maitre de conférences HDR, IM2NP, Marseille	Rapporteur
Jean Luc Béchade	Ingénieur Chercheur HDR, CEA Saclay	Examineur
Dominique Thiaudière	Chercheur, Synchrotron SOLEIL	Examineur
Pierre-Olivier Renault	Professeur d'Université, Institut P', Poitiers	Examineur
Eric Le Bourhis	Professeur d'Université, Institut P', Poitiers	Examineur
Philippe Goudeau	Directeur de recherche CNRS, Institut P', Poitiers	Examineur

« Ah ! je fais le zouave ?... Ah ! je fais le zouave ?... *Je... c'est... c'est trop fort !...* Moi, faire le zouave !... *J'exige des excuses !...* Des excuses, vous m'entendez ?... *Vous n'avez pas le droit !...* Moi, Tournesol, faire le zouave !... Oser me dire des choses pareilles !... Vous !... Vous !... *Mais vous allez me suivre... Et je vais vous montrer, moi, de quelle façon je fais le zouave »*

Professeur Tournesol : Objectif Lune, Hergé



Un grand Merci !

Avant d'entrer dans le vif du sujet, un petit aparté s'impose afin de remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réussite de ce travail de thèse et qui ont fait de ces trois années de ma vie une expérience enrichissante du point de vue scientifique comme humain.

Je voudrais tout d'abord remercier Philippe Goudeau et Jean-François Barbot, directeurs du département de Physique et Mécanique des Matériaux de l'institut Pprime, pour m'avoir accueilli et permis de réaliser ma thèse au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier Mr Alain Jacques et Mr Stéphane Labat pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse ainsi que Jean-Luc Béchade et Dominique Thiaudière pour les discussions enrichissantes que l'on a pu avoir le jour de la soutenance.

Mes plus grands remerciements vont à mes trois directeurs de thèse : Pierre-Olivier Renault, Eric le Bourhis et Philippe Goudeau, sans qui ce travail de thèse n'aurait pas pu être possible. Je les remercie pour leur confiance qu'ils m'ont accordé (depuis mon stage de Master 1) ainsi que pour l'encadrement que j'ai eu de leur part pendant ces trois années. Je les remercie aussi pour leur aide ainsi que les discussions (scientifiques ou non) que l'on a pu avoir.

Je remercie vivement toutes les personnes du laboratoire qui ont contribué au bon fonctionnement de ce travail de thèse : Philippe Guérin pour m'avoir aidé à élaborer mes couches minces, toute l'équipe technique (Bruno Lamongie, Yannick Diot, Claude Veillon, Anne-Marie Archambault et Patrick Tanguy) pour avoir conçu et réalisé mes portes-échantillons ainsi que mes substrats de Kapton et silicium.

Je tiens à remercier aussi Damien Faurie et Guillaume Géandier pour leur aide précieuse lors des campagnes d'expériences au synchrotron et pour les discussions scientifiques et non-scientifiques (et il y en a eu beaucoup plus). Et bien sûr, pour m'avoir fait découvrir ce fabuleux restaurant avec le « ritail et je le reste» !!!!

Bien évidemment, je remercie toute l'équipe de la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL pour leur accueil chaleureux ainsi que pour leur aide pendant le déroulement des expériences. Je remercie Dominique Thiaudière, responsable de DiffAbs, pour le temps qu'il a pris pour m'expliquer les réglages de sa ligne de lumière ainsi que Cristian Mocuta, scientifique de ligne, pour l'aide qu'il m'a apporté sur l'analyse de mes résultats.

Je remercie aussi mes collègues de repas le midi : Dominique Dionet et Marie France Beaufort « notre chef cuisinier personnel » ainsi que mes partenaires de coinche du midi : Cédric, Grégory ainsi que Fred, Laurent... Malgré nos petites prises de tête (Je sais Greg, j'aurais du jouer mon As de cœur), ce furent de bons moments de détente et de partage.

Je tiens à saluer mes illustres camarades qui ont rendu ces trois années plus « fun ». Tout d'abord, je remercie mes deux collègues de bureau : Kévin dit « mon Schtroumpf grincheux » ainsi que Jonathan dit « le toulousain » avec qui on a passé de bons moments et avec qui on a bien discuté de tout mais pas de science. Ensuite, Je souhaite remercier mes camarades de thèse mais aussi de vacances : Antoine dit « le petit suisse psychorigide », Maxime notre « Stéphane Bern roi de la cuisson du riz à sushis » (oui Maxime on sait, elles sont jolies les couronne de la monarchie anglaise) et notre Julien dit « la blonde qui ressemble fort à Jésus ». Grâce à ces globetrotters (Suisse, Londres, bientôt Metz...), j'ai passé d'excellents moments au laboratoire comme en dehors (hein les gars, on le monte notre restaurant à sushis si on ne trouve pas de travail ?). Je tiens à remercier aussi les autres doctorants et ex-doctorants qui m'ont aidé, soutenu et rendu ces trois années plus agréables : Alexia (la princesse), Guillaume, Elliot, Sami, Elodie, Aurélie (ma partenaire de thé, de soldes et surtout de fous rires), Thomas (notre Christian Grey du laboratoire mais sans la cravate)...

Pour finir, je tiens à remercier ma famille pour son soutien et ses encouragements dans les bons moments comme dans les mauvais : ma maman, ma sœur et mon papa de cœur Régis (sans qui je ne serais pas venue faire mes études à Poitiers). Merci aussi à Fabien pour m'avoir encouragé et supporté pendant ces trois ans et surtout durant la fin de thèse.

Table des matières

Introduction	
Chapitre I	1
Contexte de l'étude	
I.1 : Propriétés mécaniques des matériaux nanocristallins:	3
I.2 : Objectif de l'étude :	9
Références bibliographiques	12
Chapitre II	17
Techniques d'élaboration et de caractérisations initiales des films minces d'or nanostructurés	
II.1 : Elaboration des films minces d'or nanostructurés:	18
II.1.1 : Préparation des substrats :	18
II.1.2 : Principe de la pulvérisation ionique :	22
II.2 : Caractérisations initiales de la microstructure des échantillons :	25
II.2.1 : Profilométrie mécanique :	25
II.2.2 : Diffraction des Rayons X :	27
II.3: Présentation de la machine de traction biaxiale et de la ligne de lumière DiffAbs:	32
II.3.1 : Description de la machine de traction biaxiale :	32
II.3.2 : Description de la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL :	37
Références bibliographiques	40
Chapitre III	43
De l'essai de traction pas à pas à l'essai continu	
III.1 : Détecteur XPAD S140 :	44

III. 2 : Détecteur MARCCD 165 :	50
III.3 : Analyse des déformations :	57
III.1.3.1 : Etude de l'échantillon d'or séquencé d'épaisseur 30 nm:	58
III.1.3.2 : Etude de l'échantillon d'or d'épaisseur 500 nm:	62
Références bibliographiques	66
Chapitre IV	69
Effet de microstructure sur le comportement mécanique de films minces d'or pour une diminution de taille de grains d'un facteur 10	
IV.1 : Configuration expérimentale:.....	70
IV.2 : Analyse de la déformation appliquée par diffraction des rayons X dans le cas d'un matériau à texture de fibre	71
IV.3 : Comportement mécanique de films minces d'or :	73
IV.3.1 : Etude du film mince d'or d'épaisseur 500 nm :	74
IV.3.2 : Cas d'un film mince d'or séquencé d'épaisseur 30 nm :.....	78
IV.4 : Critère de détermination d'une limite d'élasticité :.....	82
IV.5 : Effet du ratio de chargement biaxial sur le comportement mécanique de films minces d'or:	85
IV.5.1 : Cas du film d'or épais de 500 nm :.....	85
IV.5.2 : Cas du film mince d'or séquencé d'épaisseur 3x10 nm :.....	89
IV.5.3 : Limite d'élasticité pour les films d'or d'épaisseurs 500 et 30 nm et critère d'endommagement :.....	93
Références bibliographiques	98
Chapitre V	101
Effet d'épaisseur et d'interface sur le comportement mécanique de films minces d'or	
V.1 : Configuration expérimentale:	102
V.2 : Effet d'épaisseur sur le comportement mécanique de films minces d'or:.....	103
V.3 : Etude d'interfaces de couches minces d'or de 3 x 10 nm sur le comportement mécanique de films minces d'or :.....	106
Références bibliographiques	115

Conclusions générales et perspectives	117
Annexe 1	123
1.1 : Cas du film d'or de 500 nm d'épaisseur :.....	124
1.2 : Cas du film d'or de 3 x 10 nm d'épaisseur :.....	126

Introduction

Depuis le milieu du 20^{ème} siècle jusqu'à nos jours, le développement des nanotechnologies implique une « course » à la miniaturisation (passage d'un matériau de dimensions micrométriques aux dimensions nanométriques). Cette réduction d'échelle (taille de grains, épaisseur etc.) impose une microstructure différente synonyme d'augmentation relative de la quantité de joints de grains et d'interfaces dans le matériau. A ces faibles dimensions, un matériau acquiert des propriétés différentes (propriétés qui dépendent de la microstructure) du même matériau possédant des grains de tailles micrométriques. L'une des principales applications de ces nanotechnologies est la micro-électronique où l'on cherche à réduire la taille des composants sans altérer leurs propriétés comme la tenue mécanique. C'est dans ce contexte que les films minces supportés par des substrats souples comme des polyimides ont vu le jour. Leur bonne tenue mécanique est obtenue grâce à une maîtrise de l'élaboration et donc de la microstructure de nouveaux matériaux possédant une taille de grain nanométrique.

Ces nanomatériaux sont soumis à des contraintes intrinsèques (au cours de leur élaboration) et extrinsèques (au cours de leur utilisation) qui peuvent être complexes. Il est nécessaire d'étudier et de comprendre les propriétés mécaniques des nanomatériaux et des mécanismes mis en jeu qui posent encore de nombreuses questions lors de la déformation de ces derniers. Comme évoqué précédemment, les propriétés mécaniques sont intimement reliées à la microstructure du matériau. Il est donc nécessaire de pouvoir effectuer une analyse simultanée de la déformation élastique et de la microstructure des différentes phases cristallines d'un nanomatériau. La Diffraction des Rayons X (DRX) s'impose comme une technique d'analyse adaptée de par son caractère non-destructif et sélectif en phase. Par ailleurs, l'utilisation du rayonnement synchrotron permet d'étudier de faibles volumes avec une grande précision en un temps de mesure très court permettant des essais in-situ.

L'essai de traction biaxiale in situ couplé à la diffraction des rayons X est une méthode adaptée pour l'étude du comportement mécanique de films minces supportés par des substrats de type polyimide. Ainsi, pendant ces essais de traction biaxiale, il est possible d'analyser à l'aide de deux techniques couplées la co-déformation du film et du substrat à deux échelles différentes: la déformation élastique intra-granulaire est obtenue à l'aide de la diffraction des rayons X et la déformation macroscopique du substrat est mesurée à l'aide de la technique de Corrélation d'Images Numériques (CIN).

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de l'étude de la déformation de films minces nanostructurés déposés sur substrats flexibles lors d'essais de traction biaxiale sous rayonnement synchrotron. L'objectif de ce travail de thèse est de déterminer la réponse mécanique de films minces d'or nanostructurés déposés sur substrat polyimide lors de tests de traction biaxiale contrôlée. Ce travail sur un matériau élastiquement anisotrope et ductile s'inscrit dans la continuité du travail effectué dans la thèse de Soundès Djaziri dans lequel le tungstène, un matériau « modèle », c'est à dire élastiquement isotrope mais fragile, a été étudié pour valider la méthode de la surface de charges. Cette méthode permet d'acquérir l'information relative au mode de déformation à des taux de déformations faibles où l'observation in-situ des défauts est délicate.

Le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré au contexte général dans lequel s'inscrit le travail de thèse. Dans un premier temps, une introduction sur les nanomatériaux est présentée pour ensuite aborder une discussion sur les effets de taille présents sur les propriétés mécaniques de ces matériaux. Nous nous attarderons en particulier sur les mécanismes mis en jeu lors du phénomène de plasticité lorsque l'on diminue la taille de grains des matériaux. Nous présenterons ensuite l'objectif de ce travail de thèse avec l'approche par surface de charge choisie pour déterminer les mécanismes de déformations de nos matériaux.

Le deuxième chapitre traitera des dispositifs expérimentaux mis en œuvre pendant ce travail de thèse. Nous y présenterons la technique d'élaboration des couches minces ainsi que les différents échantillons élaborés.

Les techniques expérimentales afin d'effectuer les caractérisations initiales (mesure d'épaisseur, analyse des contraintes résiduelles) sur les échantillons seront ensuite détaillées. Ensuite, nous présenterons la ligne de lumière sur synchrotron SOLEIL ainsi que la machine de traction biaxiale utilisée pour les tests in-situ.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons deux procédures expérimentales (pas à pas et continue) ainsi que les caractéristiques techniques des deux détecteurs bidimensionnels (XPAD S140 et MarCCD 165) utilisés pendant nos campagnes de mesure sur la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL. Nous discuterons ensuite de l'analyse des déformations élastiques mesurées et nous confronterons les résultats obtenus avec les deux détecteurs.

Dans un quatrième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus pour deux campagnes de mesures utilisant la procédure dite pas à pas couplée à l'utilisation du détecteur bidimensionnel XPAD S140 sur deux types de couches minces d'or : des couches de 500 et 3 x 10 nm d'épaisseur. Nous obtenons et comparerons les limites d'élasticité obtenues à l'aide de la méthode des moyennes ainsi que les surfaces de charges pour les deux types d'échantillons afin de mettre en lumière un effet de taille sur les modes de déformations de l'or en couches minces.

Dans le chapitre cinq, nous présenterons les résultats obtenus pour différentes couches d'or possédant des épaisseurs et architectures différentes. Pour cette étude, le mode dit continu couplé à l'utilisation du détecteur bidimensionnel MarCCD a été utilisée. Dans un premier temps, nous comparerons les déformations élastiques obtenues pour ces différents échantillons dont l'épaisseur totale varie de 30 à 500 nm. Ensuite, nous nous focaliserons sur des couches minces de 30 nm possédant des architectures différentes (30 nm continue et 3 x 10 nm) afin de voir l'effet d'ajout d'interface sur les propriétés mécaniques de l'or. Pour cela, comme dans le chapitre précédent, nous tracerons les surfaces de charge pour les deux séries d'échantillons afin de déterminer les modes de déformation de ces derniers.

Enfin, nous concluons et donnerons quelques perspectives à ce travail de thèse.

Chapitre I

Contexte de l'étude

Introduction

Les matériaux massifs polycristallins constitués de grains de taille micrométrique perdent leur caractère ductile lorsque la taille de grains qui les constituent décroît du micron à une taille de quelques nanomètres. En parallèle, leur limite d'élasticité augmente [1-2]. Les effets de taille et de microstructure dans des matériaux aux échelles nanométriques posent de nombreuses questions ouvertes sur les mécanismes de déformation opérant à ces échelles en présence de nombreuses interfaces. Nous avons donc choisi d'apporter une contribution dans ce domaine en étudiant des matériaux sous forme de films minces pour lesquels la taille des grains est contrôlée lors de la croissance. Il est alors possible de déterminer ces modes de déformations à l'aide de l'étude de surfaces de charges. Nous présenterons par la suite, la première étude présentant une surface de charge pour des films minces « modèles » fragiles en rappelant différents critères d'endommagement. Nous terminerons ce chapitre en présentant les objectifs de ce travail de thèse concernant des films minces localement anisotropes ductiles.

Depuis de nombreuses années, les matériaux de tailles nanométriques et/ou nanostructurés sont au centre de toutes les attentions dans la communauté de la science des matériaux. On appelle un matériau nanocristallin un matériau dont la taille de grain ou une de ses dimensions est inférieure à 100 nm. Cette réduction de tailles de grains impose une augmentation relative de la quantité de joints de grains dans le matériau (figure I.1) [3].

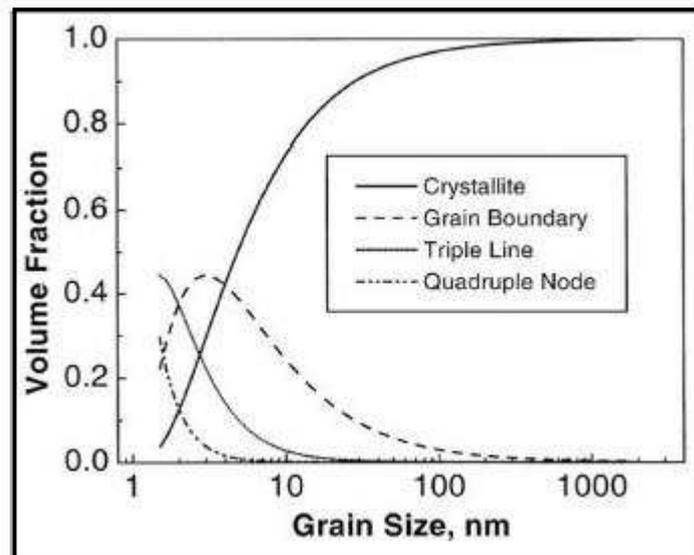


Figure I.1: Evolution de la fraction volumique des joints de grains et des cristallites en fonction de la taille de grains [3].

Ces matériaux nanocristallins peuvent être de formes variées (fils, couches minces...). Ils sont classifiés en 12 groupes [4] selon la forme de leurs cristallites et leur composition chimique (figure I.2). Gleiter et al reconsidéra ces familles de nanomatériaux pour les ramener à trois grandes catégories [5]:

- les matériaux aux dimensions réduites ou composés de particules de taille nanométriques ainsi que les fils et films minces,
- les matériaux massifs composés d'une région surfacique d'épaisseur nanométrique,
- les matériaux massifs de structure nanométrique.

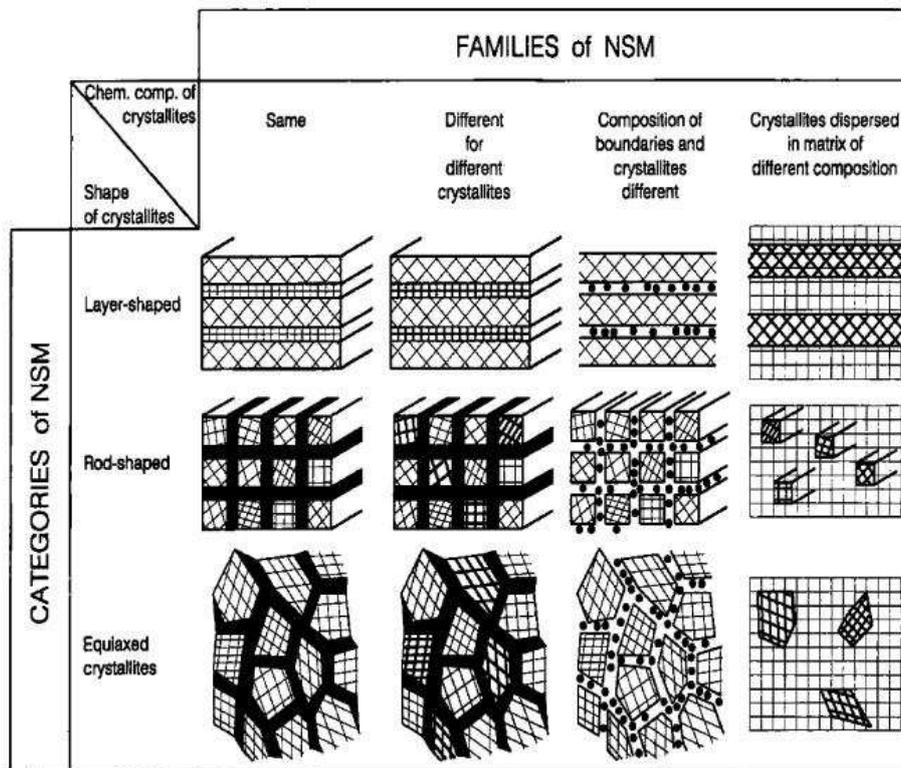


Figure I.2: Classification en 12 familles des matériaux nanostructurés (NSM en anglais pour Nanostructured Materials) selon la forme des cristallites et leur composition chimique [5]

I.1 : Propriétés mécaniques des matériaux nanocristallins:

Les matériaux nanocristallins possèdent des propriétés spécifiques (chimiques, physiques, mécaniques...) différentes de celles rencontrées dans les mêmes matériaux dont la taille des grains est supérieure au micron. Par exemple, Huang et al ont mis en évidence une plus grande résistivité du cuivre nanocristallin comparée à celle du cuivre dont la taille des grains est supérieure au micron ainsi qu'une grande dépendance de cette résistivité avec la température [6]. Ils attribuent cet effet aux joints de grains qui augmentent la diffusion des électrons.

De même, lorsque l'on diminue la taille des cristallites dans un matériau, des effets de taille sur les propriétés mécaniques du matériau sont généralement observés.

Par exemple, une étude par simulation atomistique montre, que pour des couches monocristallines de tungstène dont l'épaisseur est inférieure à 3 nm, les coefficients d'élasticité du matériau sont modifiés (adoucissement du module) et qu'il y a donc un effet de taille important sur l'élasticité du matériau (figure I.3) [7].

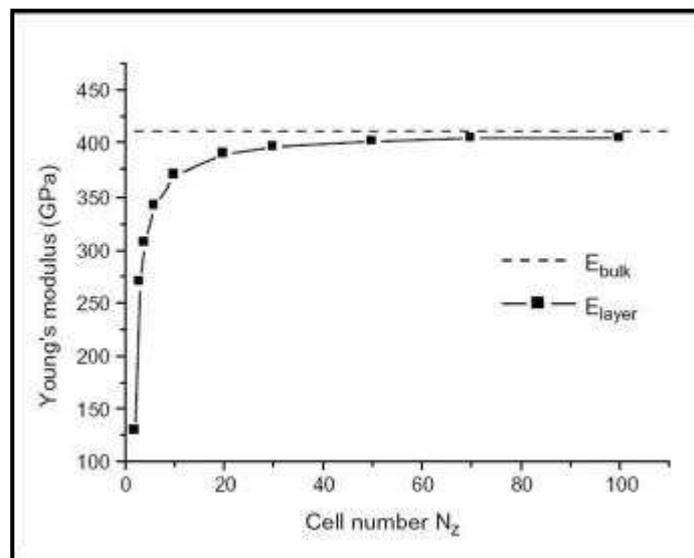


Figure I.3: Evolution du module d'Young en fonction du nombre de mailles cristallines calculé par simulation atomistique pour un film de tungstène monocristallin [7].

Cet effet de taille est principalement étudié par simulation numérique au vu de la précision expérimentale demandée pour des études dans ce domaine élastique où les déformations considérées sont faibles c'est-à-dire, inférieures à 0,3%. De nombreuses études dans la littérature montrent la présence d'effets de taille sur la plasticité des matériaux [8-13], en particulier dans le cas de films minces lorsque l'on diminue leur épaisseur qui est généralement associée à la taille des grains. Nous détaillerons par la suite les mécanismes responsables de cette plasticité à faible échelle.

Les films minces déposés sur substrats peuvent être soumis à deux types de contraintes qui peuvent être fortes (de l'ordre du GPa): les contraintes dites « intrinsèques », contraintes générées au cours de l'élaboration des couches minces, et les contraintes dites « extrinsèques », contraintes générées lors de sollicitations des couches minces.

Ces contraintes peuvent influencer le comportement mécanique des films minces, ce dernier étant significativement différent de celui des massifs.

Ces différences sont notamment dues à la microstructure combinée à des effets de taille qui peuvent être interprétés à l'aide de lois d'échelles [8]. De manière générale, les sources de déformation plastique sont liées au mouvement des dislocations ainsi qu'à leur nucléation. Elles sont donc dépendantes de la microstructure du matériau (taille de grains, présence de défauts...).

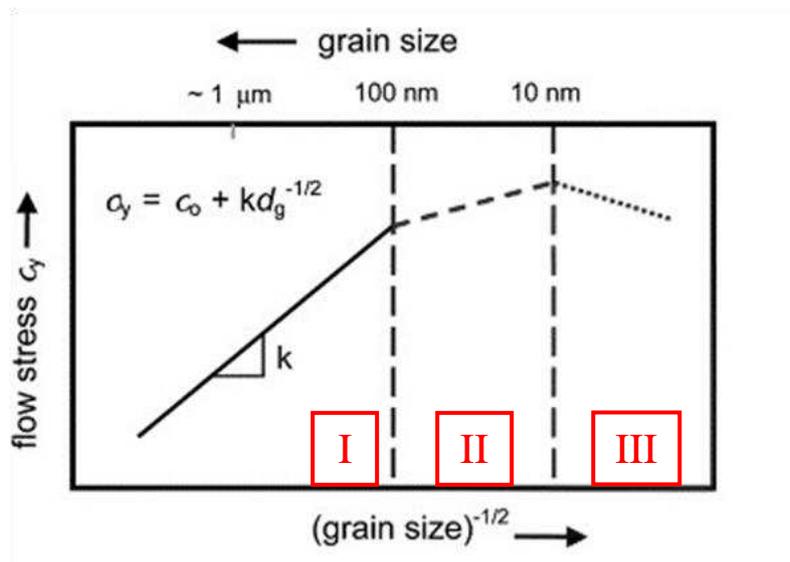


Figure I.4: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de l'inverse de la taille de grains pour un film mince [9].

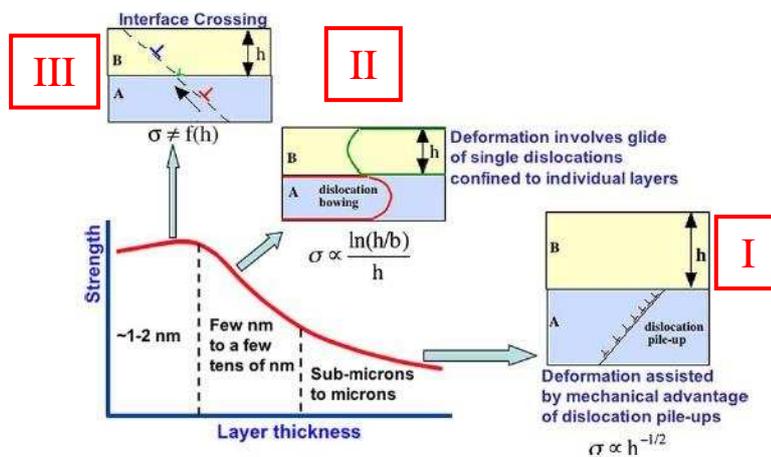


Figure I.5: Evolution du durcissement en fonction de l'épaisseur d'un film mince et description des mécanismes associés [10].

Dans la suite, nous nous intéresserons à l'influence de la taille de grain d'un film sur les mécanismes de plasticité.

Pour un film possédant une taille de grain micrométrique, il est communément admis que la limite d'élasticité varie de façon proportionnelle à h^{-n} (avec h : épaisseur ou taille de grains du film) selon une loi dite de Hall-Petch: la propagation des dislocations est gênée par les joints de grains ce qui favorise le durcissement. Selon Kumar et al. [9], ce coefficient n est égal à $\frac{1}{2}$ pour des films possédant une taille de grains supérieure à 100 nm (région I) et on observe une augmentation de la contrainte d'écoulement comme le reflète la figure I.4. Lorsque la taille de grains est diminuée, l'effet du durcissement est moins marqué. Pour un film mince possédant une taille de grain entre 100 et 10 nm (région II), $n < 1/2$ et il n'y a plus de stockage de dislocations dans les grains. Ces dernières sont générées sur le bord des grains, traversent le grain pour ensuite s'annihiler sur le bord opposé. Il y a donc moins de durcissement, la contrainte augmente de façon moins importante que dans la région I. A l'opposé, Misra et al. [10] montrent sur la figure I.5 que dans la région II, la dureté (qui est proportionnelle à la limite d'élasticité) augmente selon une pente plus importante que dans la région I. Pour une taille de grain entre 10 nm et 1 nm (région III), le coefficient n est nul ou devient négatif. D'autres mécanismes de déformation ont été proposés comme le glissement ou la rotation aux joints de grains [14-15]. Plusieurs études à l'aide de simulations numériques par dynamiques moléculaires ont démontré que lorsque la taille de grain d'un matériau est inférieure à 15 nm, on assiste à une plasticité contrôlée par les phénomènes situés aux joints de grains comme la rotation des grains [16-17], la diffusion aux joints de grains [18] et le glissement aux joints de grains [19]. Il est reconnu que la rotation aux joints de grains est un phénomène courant pour les polycristaux lors de déformations à haute température [20-21] ou qui peut opérer pendant les recuits ou la recristallisation [22]. Récemment, la rotation aux joints de grains a été proposée comme mécanisme pour expliquer les phénomènes de plasticité à température ambiante dans les métaux, spécialement pour des matériaux dont la taille de grains est faible [23-24].

Les mécanismes sous-jacents à la rotation de joints de grain sont toujours en débat et reposent sur des processus incluant des dislocations intra-granulaires [25], la croissance de grains [26-27] ou l'absence d'activité de dislocations [28].

Pour comprendre les mécanismes médiateurs de la rotation aux joints de grains, Wang et al. ont effectué des expériences de traction in situ dans un microscope électronique en transmission haute résolution (HRTEM) sur des films minces de platine d'environ 10 nm d'épaisseur, et ont démontré, que pour des tailles de grains inférieures à 6 nm, la rotation des joints de grains devient le mécanisme principal de la plasticité avec comme médiateur l'absorption/génération de dislocations aux joints de grain [29].

Schiotz et al. [12] ont mis en évidence, à l'aide de calculs par dynamique moléculaire, une diminution de la contrainte d'écoulement (pour les grandes déformations) et de la limite d'élasticité (faibles déformations) lorsque l'on diminue la taille des grains du cuivre (figure I.6). Cet effet est présent à 300 K mais aussi à 0 K. Ils expliquent ce phénomène par une plasticité contrôlée par glissement aux joints de grains.

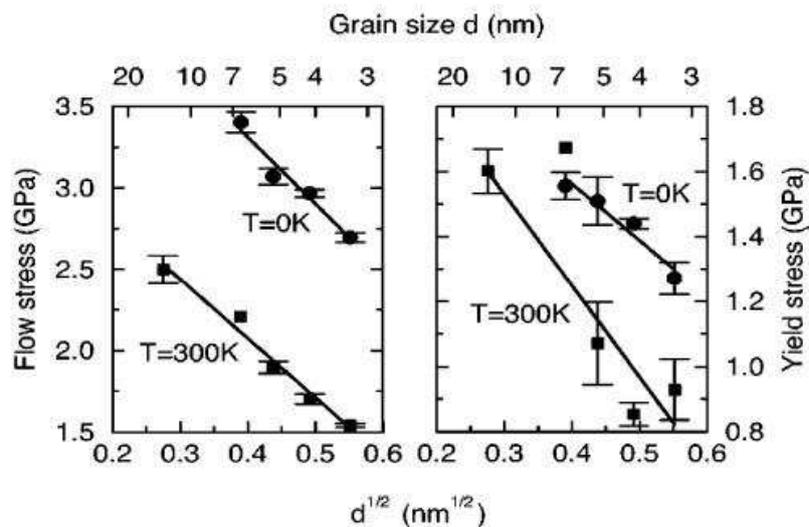


Figure I.6: Evolution de la contrainte d'écoulement et de la limite d'élasticité calculées par simulation atomistique en fonction de la taille de grains du cuivre à 0 et 300 K [12].

Comme on peut le voir, les mécanismes responsables de la plasticité pour ces tailles de grains nanométriques ne sont pas encore bien compris et soulèvent de nombreuses interrogations quant à leur nature [9, 30-31]. Par exemple, Meyers et al [1] reportent que l'existence d'un coefficient n négatif dans la loi de Hall-Petch est toujours en débat vu le manque d'observation de cet effet. Ce travail de thèse s'inscrit dans cette volonté de compréhension de ces mécanismes à faible échelle.

Comme mentionné précédemment, les propriétés d'élasticité des films ne sont modifiées qu'aux très petites échelles (inférieures à 10 nm) [7] car elles sont liées aux potentiels d'interactions interatomiques. Par contre, comme discuté ci-dessus, le comportement ductile voire fragile est susceptible d'être sensible à des effets à plus grande échelle. En effet, deux phénomènes irréversibles sont envisageables une fois la limite d'élasticité atteinte (point qui caractérise la fin du domaine élastique d'un matériau, c'est-à-dire quelques fractions de % en déformation) : l'endommagement par déformation plastique ou par fracture [32].

Il est impératif, de nos jours, de comprendre ces mécanismes d'endommagement aux faibles échelles pour répondre aux demandes de plus en plus importantes de miniaturisation des composants électroniques.

Dans ce domaine, les essais in-situ sont d'un apport considérable. Djaziri et al ont effectué la première étude sur des films minces nanostructurés de W/Cu [3 nm / 1 nm] x 38 d'épaisseur 150 nm déposés sur Kapton® en imposant des chemins de chargements non-équi-biaxiaux en traction. Grâce à la précision des mesures aux petites déformations (mieux que 1.10^{-4}), ils ont pu mesurer cette surface de charges et déterminer le mode de déformation de ces films minces de faible épaisseur pour des faibles déformations à la limite d'élasticité [33] et la comparer à un critère de plasticité de Von Mises (I.1) :

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 2 \sigma_0^2 \quad (\text{I.1})$$

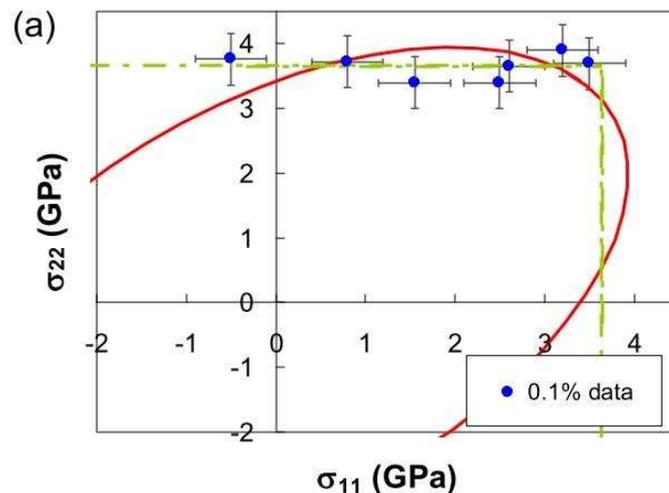
et à un critère de rupture de Rankine (I.2) :

$$\max (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = \sigma_u \quad (\text{I.2})$$

avec σ_1 , σ_2 et σ_3 les contraintes principales, σ_0 valeur critique de la contrainte et σ_u la résistance à la rupture du matériau.

Ils ont pu mettre en lumière, pour les sous couches de tungstène, un mode de déformation suivant un critère dit de Rankine, c'est-à-dire un critère fragile visible sur la figure I.7. Cette étude montre tout le potentiel des essais de traction biaxiale contrôlée utilisant des chargements non-équi-biaxiaux pour l'étude de films minces de faible épaisseur (et donc de petite taille de grain) et de leur mode de déformation aux faibles déformations. Ils permettent d'identifier les mécanismes de déformations sans l'observation directe des défauts mis en jeu.

De fait, l'observation par Microscopie à transmission (MET) ou Microscopie à balayage (MEB) in-situ s'avère difficile pour des faibles taux de déformation [29] et la réalisation de lames minces dont des sections transverses pour ce système métal/polyimide est difficile [34].



I.2 : Objectif de l'étude :

La compréhension des mécanismes de déformations pour des films minces possédant des tailles de grains nanométriques est indispensable afin d'améliorer ces propriétés des matériaux et leur fiabilité dans un monde où la miniaturisation est omniprésente. Il faut donc connaître la relation entre propriétés mécaniques et microstructure et plus particulièrement la relation entre la taille de grains d'un matériau et ses modes de déformations qui posent de nombreuses questions ouvertes. Plusieurs équipes ont tenté d'y répondre. L'approche expérimentale est délicate car il est nécessaire de caractériser précisément le matériau initial et de maîtriser l'essai mécanique voire de réaliser des études in-situ.

Notre équipe a développé une approche par surface de charge permettant d'acquérir l'information relative au mode de déformation à des taux de déformations faibles où l'observation in-situ des défauts est délicate. Cette démarche repose sur la détermination de la limite d'élasticité et demeure donc dans un domaine de petites déformations (quelques fractions de %) qui font sa spécificité.

L'objectif de ce travail de thèse est de déterminer la réponse mécanique de films minces d'or nanostructurés ou non déposés sur substrat polyimide lors de tests de traction biaxiale contrôlée. Ce travail sur un matériau élastiquement anisotrope et ductile s'inscrit dans la continuité du travail de Djaziri et al [33] dans lequel le tungstène, un matériau « modèle », c'est à dire élastiquement isotrope mais fragile, a été étudié pour valider la méthode de la surface de charges. Certains travaux ont montré que pour des films d'or relativement épais (par exemple, 850 nm [35]) la limite d'élasticité est voisine de 550 MPa (soit environ 0,6 %) et l'allongement à rupture est de l'ordre de 5 % (figure I.8). Donc l'objectif de ce travail est de partir d'un matériau ductile (film d'or épais) et de contrôler la taille des grains le constituant pour observer et analyser l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la microstructure.

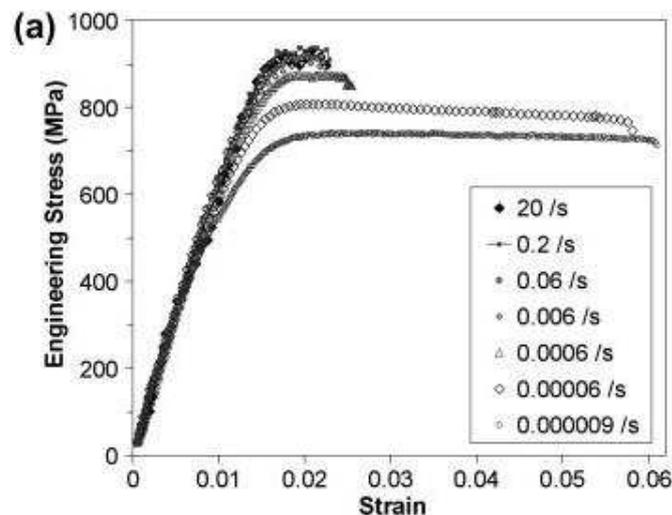


Figure I.8: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour des couches minces d'or d'épaisseur 850 nm [35].

Nous avons obtenu la nano-structuration des couches minces d'or grâce à une méthode de dépôt par séquençage qui nous permet de contrôler la taille de grains des couches minces élaborées [36]. A l'aide de cette méthode originale, nous avons élaboré des films minces d'or de tailles de grain et d'architecture différentes afin de pouvoir déterminer si un effet de taille est visible sur les propriétés mécaniques des couches minces d'or. Pour cela, nous avons soumis les différents échantillons à des chargements non-équi-biaxiaux lors d'essais de traction biaxiale contrôlée avec de faibles déformations dans le but de déterminer de façon précise la limite d'élasticité des couches minces d'or étudiées. Il sera ensuite possible de tracer les surfaces de charges et de pouvoir les confronter à des critères d'endommagements.

Références bibliographiques

- [1] Meyers. M.A, Mishra. A, Benson. D.J, Mechanical properties of nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* (2006) **51**, 427-556 (2006)
- [2] Champion. Y, Langlois. C, Guerin-Mailly. S, Langlois. P, Bonnentien. J.L, Hÿtch. M.J, Near-Perfect Elastoplasticity in Pure Nanocrystalline Copper, *Science* (2003) **300**, 310-311
- [3] Kim. H.S, Estrin. Y, Bush. B, Plastic deformation behavior of fine-grained materials, *Acta Materialia* (2000) **48**, 493-504
- [4] Gleiter. H, Nanostructured materials: state of the art and perspectives, *Nanostructured Materials* (1995) **6**, 3-14
- [5] Gleiter. H, Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, *Acta Materialia* (2000) **48**, 1-29
- [6] Huang. H.K, Menovsky. A.A, De Boer. F.R, Electrical resistivity of nanocrystalline copper, *Nanostructured Materials* (1993) **2**, 505-513
- [7] Villain, P, Beauchamp. P, Badawi, K.F, Goudeau. P, Renault. P.O, Atomistic calculation of size effects on elastic coefficients in nanometre-sized tungsten layers and wires, *Scripta Materialia* (2004) **50**, 1247-1251
- [8] Arzt. E, Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints, A comparative review, *Acta Materialia* (1998) **46**, 5611-5626
- [9] Kumar. K.S, Van Swygenhoven. H, Suresh. S, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, *Acta Materialia* (2003) **51**, 5743-5774

- [10] Misra. A, Hirth. J.P, Hoagland. R.G, Length-scale-dependent deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites, *Acta Materialia* (2005) **53**, 4817-4824
- [11] Schiotz. J, Di Tolla. D, Jacobsen. K.W, Softening of nanocrystalline metals at very small grain size, *Nature* (1998) **391**, 561-563
- [12] Schiotz. J, Vegge. T, Di Tolla. D, Jacobsen. K.W, Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals, *Physical Review B* (1999) **60**, 11971-11983
- [13] Shan. Z, Stach. E.A, Wiezorek. K, Knapp. J.A, Follstaedt. D.M, Mao. S.X, Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel, *Science* (2004) **305**, 654-657
- [14] Yamakov. V, Wolf. S, Phillpot. S.R, Mukherjee. A.K, Gleiter. H, Deformation mechanism map for nanocrystalline metals by molecular dynamic simulations, *Nature Materials* (2004) **3**, 43-47
- [15] Tjong. S.C, Chen. H, Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R* (2004) **45**, 1-88
- [16] Upmanyu. M, Srolovitz. D.J, Lobkovsky. A.E, Warren. J.A, Carter. W.C, Simultaneous grain boundary migration et grain rotation, *Acta Materialia* (2006) **54**, 1707-1719
- [17] Kim. B.N, Hiraga. K, Morita. K, Yoshida. H, Ahn. B.W, Viscous grain boundary sliding with rotating particles or grains, *Acta Materialia* (2009) **57**, 5730-5738
- [18] Cao. A.J, Wei. Y.G, Atomistic simulations of the mechanical behavior of fivefold twinned nanowires, *Physical Review B* (2006) **74**, 214108
- [19] Ivanisenko. Y, Kurmanaeva. L, Weissmueller. J, Yang. K, Markmann. H, Rösner. H, Scherer. T, Fecht. H.J, Deformation mechanisms in nanocrystalline palladium at large strains, *Acta Materialia* (2009) **57**, 3391-3401

- [20] Gifkins. R.C, Grain boundary sliding and its accommodation during creep and superplasticity, *Metallurgical and Materials Transactions A* (1976) **7**, 1225-1232
- [21] Zelin. M.G, Mukherjee. A.K, Geometrical aspects of superplastic flow, *Materials Science and Engineering A* (1996) **208**, 210-225
- [22] Farkas. D, Mohanty. S, Monk. J, Linear grain growth kinetics and rotation in nanocrystalline Ni, *Physical Review Letters* (2008) **98**, 165502
- [23] Greer. J.R, De Housson. J.T.M, Plasticity in small-sized metallic systems, intrinsic versus extrinsic size effect, *Progress in Materials Science* (2011) **56**, 654-724
- [24] Swygenhoven. H.V, Derlet. P.M, Grain boundary sliding in nanocrystalline fcc materials, *Physical Review B* (2001) **64**, 224105
- [25] Murayama. M, Howe. J.M, Hidaka. H, Takaki. S, Atomic level observation of disclination dipoles in mechanical milled, nanocrystalline Fe, *Science* (2002) **295**, 2433-2435
- [26] Gianola. D.S, Van Petegem. S, Legros. M, Brandstetter. S, Van Swygenhoven. H, Hemker. K.J, Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminium thin films, *Acta Materialia* (2006) **54**, 2253-2263
- [27] Wang. L.H, Han. X.D, Liu. P, Yue. Y.H, Zhang. Z, Ma. E, In situ observation of dislocation behavior in nanometer grains, *Physical Review Letters* (2010) **105**, 135501
- [28] Ke. M, Hackney. S.A, Milligan. W.W, Aifantis. E.C, Observation and measurement of grain rotation and plastic strain in nanostructured metal thin films, *Nanostructured Materials* (1995) **5**, 689-697
- [29] Wang. L, Teng. J, Liu. P, Hirata. A, Ma. E, Zhang. Z, Chen. M.W, Han. X, Grain rotation mediated by grain boundary dislocations in nanocrystalline platinum, *Nature Communications* (2013) **5**, 4402

- [30] Dehm. G, Miniaturized single-crystalline fcc materials deformed in tension: New insights in size-dependent plasticity, *Progress in Materials Sciences* (2009) **54**, 664-688
- [31] Gruber. P.A, Böhm. J, Onuseit. F, Wanner. A, Spolenak. R, Arzt. E, Size effects on yield strength and strain hardening for ultra-thin Cu films with and without passivation: A study by synchrotron and bulge test techniques, *Acta Materialia* (2008) **56**, 2318-2335
- [32] Frank. S, Handge. U.A, Olliges. S, Spolenak. R, The relationship between thin film fragmentation and buckle formation: Synchrotron-based in situ studies and two-dimensional stress analysis, *Acta Materialia* (2009) **57**, 1442-1453
- [33] Djaziri. S, Faurie. D, Renault. P.O, Le Bourhis. E, Goudeau. P, Geandier. G, Thiaudière. D, Yield surface of polycrystalline thin films as revealed by non equi-biaxial loadings at small deformation, *Acta Materialia* (2013) **61**, 5067-5077
- [34] Girault. B, Eydi. D, Chauveau. T, Babonneau. D, Renault. P.O, Le Bourhis. E, Goudeau. P, Copper coverage effect on tungsten crystallites texture development in W/Cu nanocomposite thin films, *Journal of Applied Physics* (2013) **109**, 014305
- [35] Jonnalagadda. K, Karanjgaokar. N, Chasiotis. I, Chee. J, Peroulis. D, Strain rate sensitivity of nanocrystalline Au films at room temperature, *Acta Materialia* (2010) **58**, 4674-4684
- [36] Girault. B, Eydi. D, Goudeau. P, Sauvage. T, Guerin. P, Le Bourhis. E, Renault. P.O., Controlled nanostructuring of polycrystalline tungsten thin films, *Journal of Applied Physics* (2013) **113**, 174310

Chapitre II

Technique d'élaboration et de caractérisations initiales des films minces d'or nanostructurés

Introduction

Dans un premier temps, nous détaillerons la préparation des substrats, puis la méthode de dépôt par pulvérisation ionique retenue pour l'élaboration des échantillons et nous finirons par détailler les conditions de dépôts choisies dans le but de contrôler la nano-structuration des couches minces d'or. Dans un second temps, nous détaillerons les différentes caractérisations initiales de la microstructure et de la morphologie des films qui ont été effectuées sur les échantillons élaborés. Tout d'abord, les mesures par profilométrie mécanique afin de confirmer les épaisseurs des films à partir d'une marche puis de la courbure des substrats pour déterminer les contraintes résiduelles macroscopiques dans le film en appliquant la méthode de Stoney. Enfin, nous avons analysé par diffraction des rayons X les contraintes résiduelles intra granulaires ainsi que la texture cristallographique dans ces films polycristallins élaborés par pulvérisation ionique. Pour finir, nous présenterons la machine d'essais de traction biaxiale utilisée ainsi que la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL localisé en Essonne sur laquelle est installée la machine

II.1 : Elaboration des films minces d'or nanostructurés:

II.1.1 : Préparation des substrats :

Plusieurs types de substrats (dont les géométries et la nature sont adaptées aux techniques expérimentales mises en œuvre pour les caractérisations initiales) ont été utilisés pour le dépôt des couches minces d'or. Aussi, pour un dépôt, nous avons :

- Une poutre de silicium monocristallin orienté (100) de dimensions latérales de 3x14 mm² et de 200 μm d'épaisseur utilisée pour la détermination des contraintes macroscopiques du film mince à l'aide de la méthode de la courbure (formule de Stoney).
- Un substrat de silicium monocristallin orienté (100) de dimensions latérales de 10x10 mm² et de 700 μm d'épaisseur destiné aux mesures d'épaisseur grâce à la profilométrie mécanique ainsi que pour les différentes mesures par diffraction des rayons X.
- Un substrat de Kapton[®] de dimensions latérales 10x10 mm² et d'épaisseur 125 μm destiné destiné aux mesures par diffraction par rayons X.

Pour les essais de traction, nous utilisons des éprouvettes cruciformes en Kapton[®] présentées sur la figure II.1.

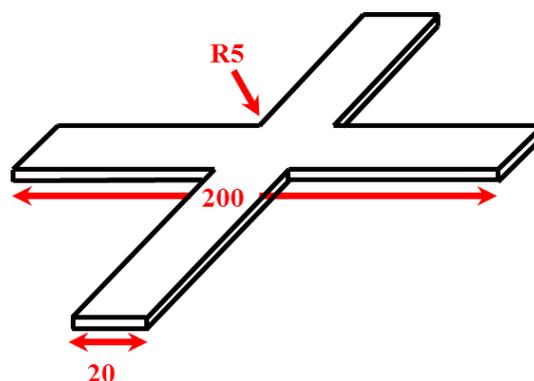


Figure II.1: Représentation schématique de l'éprouvette de traction biaxiale utilisée. Les congés (R5) font un rayon de 5 mm. Toutes les dimensions sont données en mm.

Le choix du Kapton® (polymère appartenant à la famille des polyimides dont la structure chimique est présentée en figure II.2) comme substrat et la géométrie des éprouvettes ont été déterminées dans le cadre de la thèse de Soundès Djaziri [1].

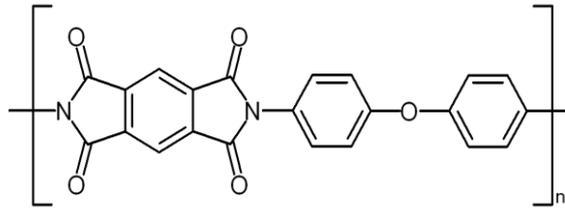


Figure II.2: structure du Kapton®

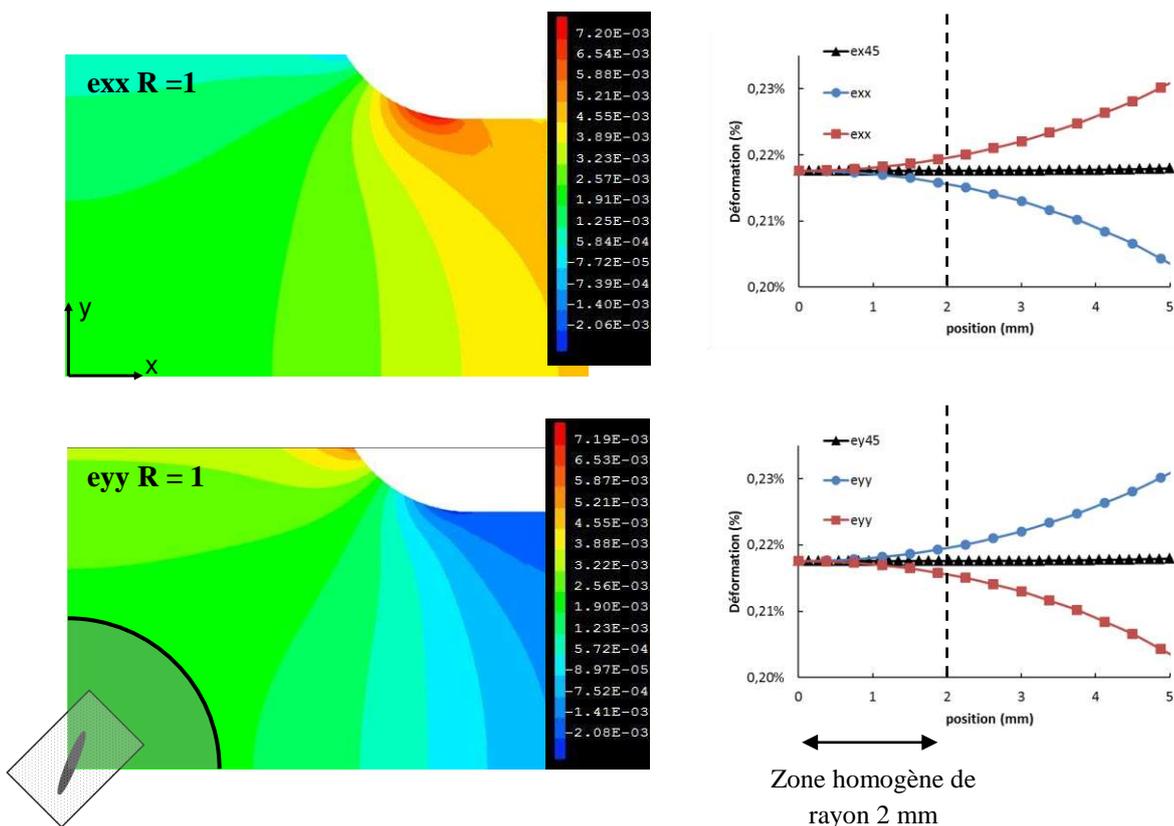


Figure II.3: Coupes obtenues par éléments finis au sein de l'éprouvette cruciforme soumise à un chargement équi-biaxial de 60 N avec comme hypothèse de calcul : élasticité linéaire et isotropie du matériau, $E = 5 \text{ GPa}$ et $\nu = 0,34$. Les carrés rouges et les points bleus correspondent à la déformation selon les axes principaux tandis que les triangles verts correspondent à la déformation selon un axe à 45° . La taille de la zone homogène (ligne verticale en pointillés) est déterminée avec un écart de déformation relatif de 2% par rapport à la valeur au centre.

La géométrie a été calculée par éléments finis afin d'obtenir au centre de l'éprouvette une zone de déformation homogène [2] (figure II.3), sur laquelle interagira le faisceau de rayons X lors des essais de traction biaxiale. La géométrie de cette zone dépend du rapport des forces appliquées à chacune des branches [1-2].

Préalablement au dépôt, les substrats sont plongés dans un bain d'acétone sous ultrasons (pour un nettoyage actif de la surface) pendant 10 min. Une fois les substrats nettoyés et séchés, les éprouvettes de traction cruciformes sont placées sur des porte-échantillons spécifiques qui sont ensuite introduits dans le bâti de dépôt de pulvérisation ionique appelé Nordiko. Grâce à ces porte-échantillons, le film métallique ne sera déposé qu'au centre de l'éprouvette sur une zone circulaire de 20mm de diamètre. Les autres substrats (poutre de Si, échantillons carrés de Si et de Kapton[®]) sont fixés en périphérie du dépôt. La Figure II.4 représente le schéma du porte échantillon utilisé dans la machine de pulvérisation ionique ainsi que la plate-forme qui est optimisée pour installer un ensemble de 4 porte-échantillons.

J'ai aussi développé un autre type de porte-échantillon permettant de revêtir des éprouvettes cruciformes dans un autre bâti de PVD magnétron qui offre la possibilité de jouer sur des paramètres de dépôts qui sont fixes dans le cas du bâti Nordiko. Ce porte-échantillon n'a pas été utilisé pour les dépôts d'or présentés dans la suite. Ce bâti a l'avantage de posséder un sas qui permet d'introduire les échantillons dans l'enceinte sans casser le vide contrairement à la machine Nordiko. En outre, cette machine permet de contrôler le niveau de contraintes résiduelles par la pression d'argon dans l'enceinte (de 0,5 à 1 Pa). Notons que le groupe de pompage sur PUMA ne permet d'atteindre un vide adapté (3.10^{-7} Pa) qu'au bout de 4h du fait du dégazage important de l'éprouvette de Kapton[®] (pourtant stockée dans un dessiccateur après nettoyage). Dans la suite, seuls sont considérés les échantillons élaborés dans le bâti NORDIKO.

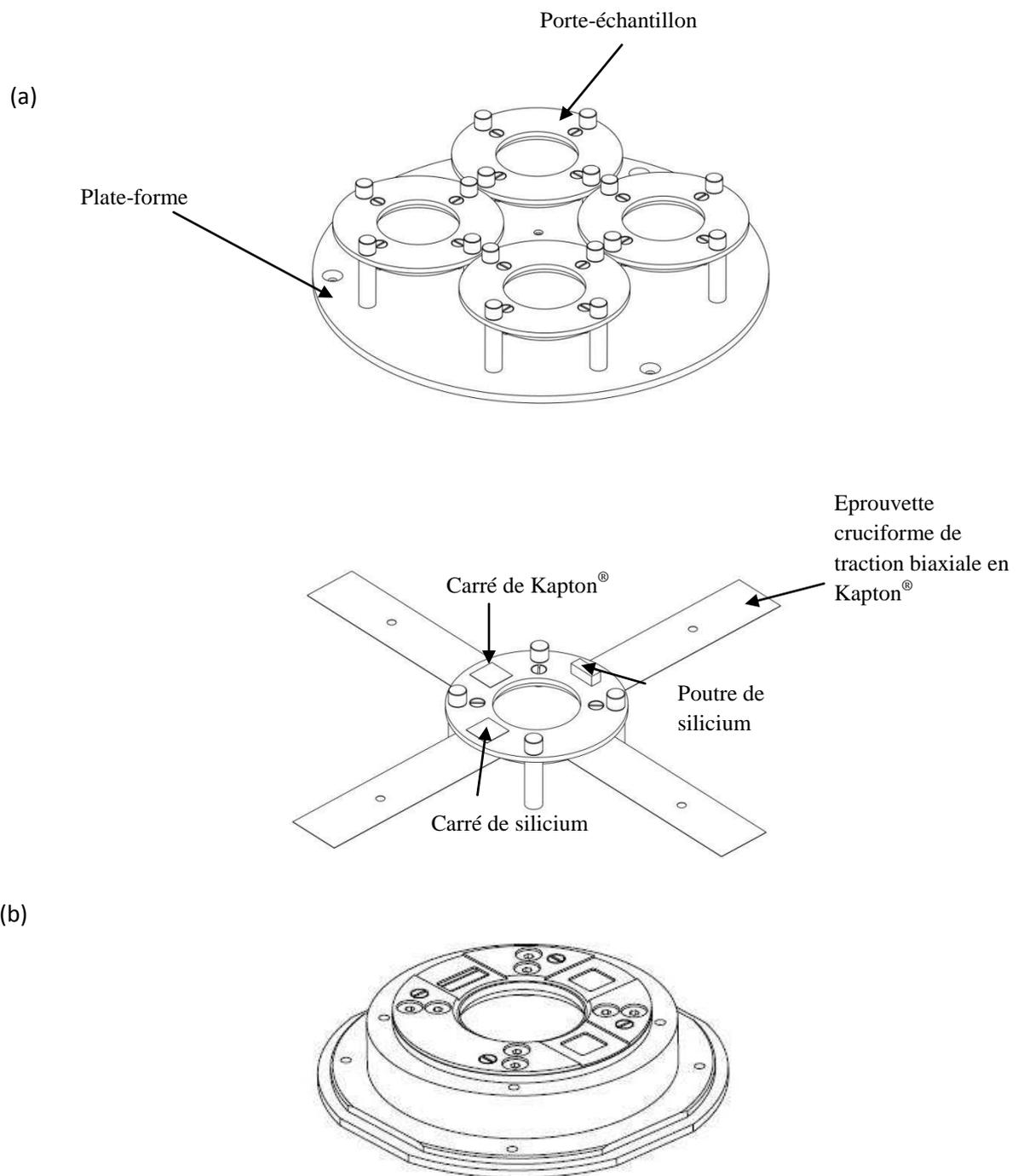


Figure II.4 : (a) Représentation schématique du porte-échantillon ainsi que de la plate-forme de support associé à la machine de dépôt Nordiko. Les diamètres de la plate-forme et du porte-échantillon sont de 160 mm et de 60 mm respectivement.

(b) Représentation schématique du porte-échantillon associé à la machine de dépôt PUMA. Son diamètre est de 80 mm. Ce porte-objet répond à une exigence liée au procédé d'introduction des échantillons dans le bâti qui limite sa hauteur).

II.1.2 : Principe de la pulvérisation ionique :

Pour élaborer les films minces d'or nanostructurés, nous utilisons une méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapor Deposition) et plus précisément la pulvérisation ionique. Cette technique de dépôt consiste à bombarder une cible (dont la nature dépend du matériau que l'on souhaite déposer) avec des particules énergétiques. Dans notre cas, ces particules sont des ions argons Ar^+ issus d'un plasma. La figure II.5 donne le schéma de principe de la pulvérisation ionique.

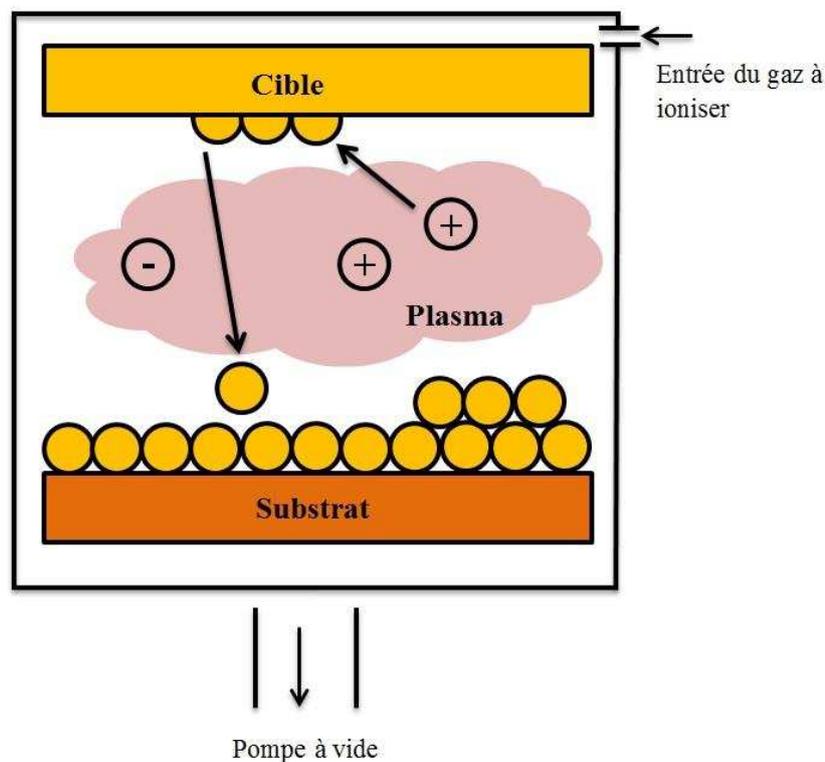


Figure II.5: Schéma de principe de la pulvérisation ionique. La cible constituée du matériau à déposer est placée sous vide et bombardée par des ions argon. Les atomes éjectés de la cible se déposent sur le substrat.

Toutes les couches minces d'or présentées dans ce travail de thèse ont été élaborées par pulvérisation ionique sur la machine de dépôt NORDIKO-3000. Une photographie montrant l'intérieur du bâti de dépôt est donnée sur la figure II.6.

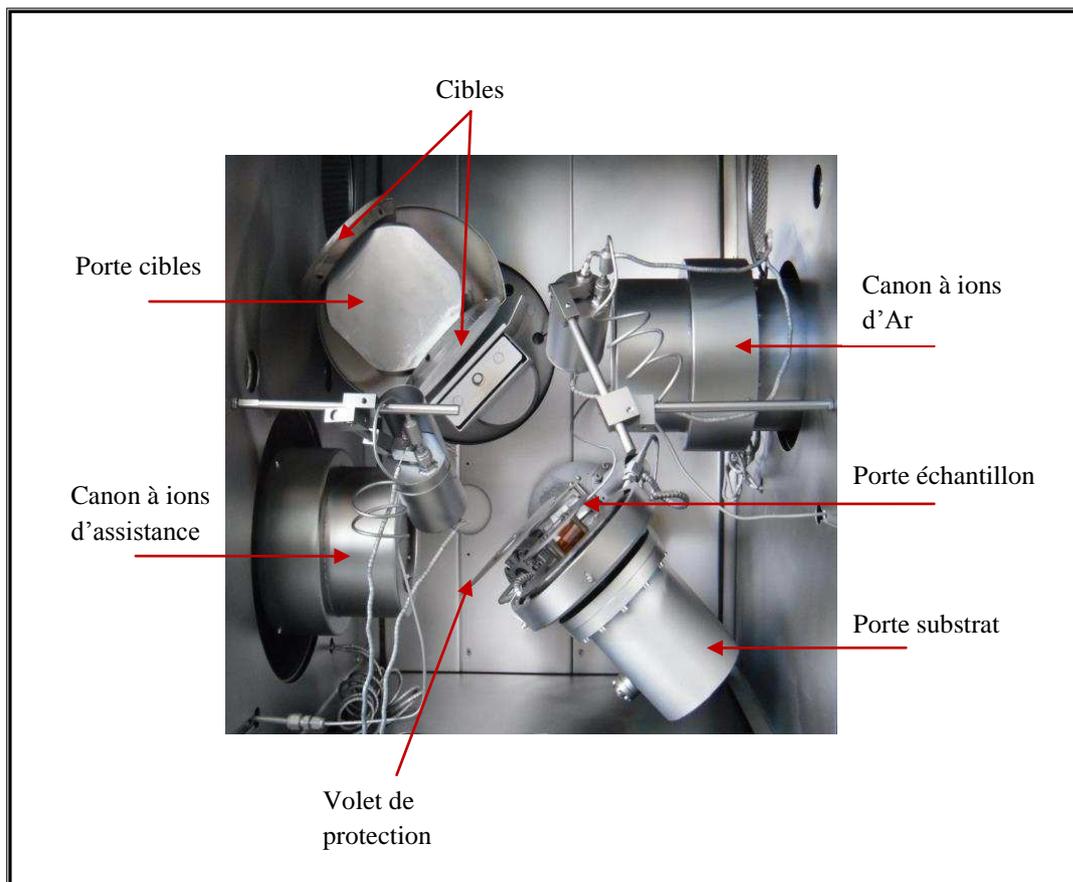


Figure II.6: Description des éléments qui composent l'intérieur de la machine de dépôt par pulvérisation ionique NORDIKO-3000. Le porte échantillon se trouve à une distance de 30 cm de la cible et son axe de rotation est décalé de 50 mm par rapport à l'axe de rotation de la cible.

Les dépôts ont été effectués par Philippe Guérin, Ingénieur de Recherche à l'Institut Pprime, et responsable de ce dispositif. Les couches minces ont été réalisées à température ambiante avec des ions Ar^+ possédant une énergie de 1,2 keV. Avant dépôt, la pression de l'enceinte est de 7×10^{-5} Pa alors que la pression pendant le dépôt est de 10^{-2} Pa.

Le porte-échantillon tourne avec une vitesse de 40 tours/min pendant le dépôt afin d'assurer un recouvrement homogène des substrats. La vitesse de dépôt de l'or (étalonnée par réflectométrie des rayons X) est de $0,55 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$.

Pour ce travail de thèse, nous avons choisi d'élaborer des couches minces polycristallines ayant des tailles de grain différentes en jouant sur l'épaisseur déposée et le procédé de dépôt. Les différents échantillons étudiés sont regroupés dans le tableau II.1.

Nous avons ainsi choisi de faire varier l'architecture des films minces de manière contrôlée en réalisant des dépôts continus ou séquencés [3] de couches minces par pulvérisation ionique (tableau II.1 et II.8).

En parallèle, il est reporté dans la littérature que les matériaux massifs polycristallins constitués de grains de taille micrométrique perdent leur caractère ductile lorsque la taille de grains qui les constituent devient inférieure à une centaine de nm et leur limite d'élasticité comme le montre la figure II.7 augment [4]. Ce comportement est associé à un effet de taille lorsque l'épaisseur du film devient nanométrique, les mécanismes responsables de ce changement de comportement ont été discutés dans le chapitre I.

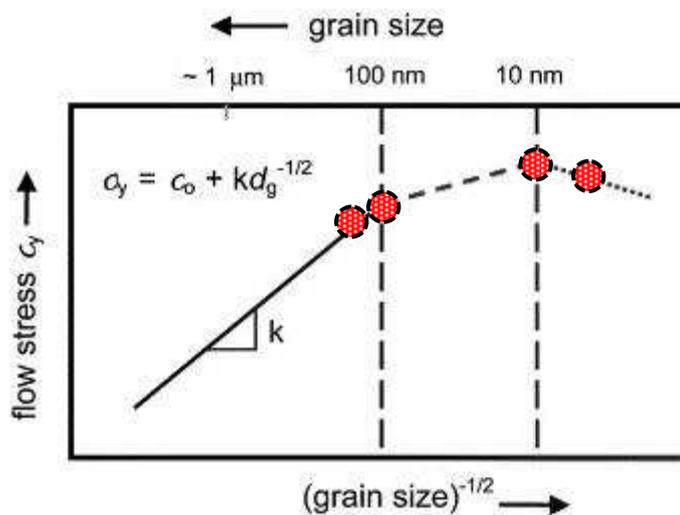


Figure II.7: Evolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la taille de grain [4]. Les points rouges correspondent aux tailles de grains étudiées pendant ces travaux de thèse.

Les premiers travaux ayant porté sur un matériau fragile comme le tungstène, nous nous sommes donc intéressés à un matériau dit ductile lorsqu'il est microcristallin. Etant donné la faible épaisseur des couches minces étudiées, nous avons sélectionné un matériau possédant un grand numéro atomique pour avoir un signal exploitable en diffraction des rayons X. Notre choix s'est porté tout naturellement sur l'or.

Epaisseur du film mince	500 nm	100 nm	30 nm
	Continu	Continu	Continu
Architecture de la couche	/	Séquencé [10 x 10 nm]	Séquencé [3 x 10 nm]
		/	Séquencé [10 x 3 nm]

Tableau II.1: Récapitulatif des couches minces d'or nanostructuré élaborées par pulvérisation ionique.

Par ailleurs, ce matériau ne s'oxyde pas [5]. Il présente aussi des enjeux technologiques importants quant à son utilisation dans des composants de la micro-électronique flexible.

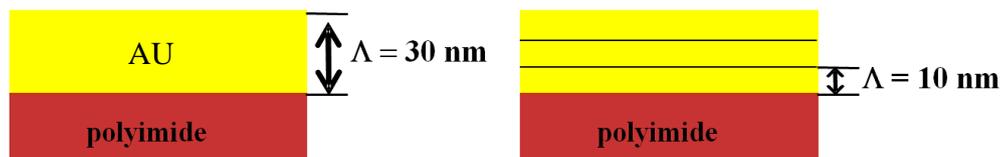


Figure II.8: Schéma d'une couche mince d'or continue de 30 nm et d'une couche mince d'or séquencée de [3 x 10 nm]. Le trait horizontal symbolise la pause réalisée au cours du dépôt.

Tous les échantillons ainsi que leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau II.3 Situé à la fin du chapitre.

II.2 : Caractérisations initiales de la microstructure des échantillons :

II.2.1 : Profilométrie mécanique :

Lors de la préparation du dépôt, un cache de silicium de quelques millimètres de dimensions latérales et de 200 microns d'épaisseur est placé sur la surface de l'échantillon carré de silicium de 700 μm d'épaisseur.

Ce cache va entraîner la formation d'une marche (lors du processus de dépôt de la couche mince) qui permettra de vérifier l'épaisseur réelle totale du film déposé.

On obtient la hauteur de cette marche grâce au profilomètre Dektak® IIa dont la pointe en diamant balaie la surface de l'échantillon avec une force d'appui négligeable (20 mN) et une sensibilité verticale de l'ordre de 10 nm. Un profil topographique de la surface rendant compte des variations de hauteur en fonction du déplacement de la pointe est ainsi obtenu.

Le profilomètre Dektak® IIa nous permet aussi de déterminer les contraintes résiduelles macroscopiques présentes au sein de notre couche mince après son élaboration grâce à la méthode de la flèche qui nécessite des poutres en silicium de 200 μm d'épaisseur. Pour cela, nous avons évalué les rayons de courbure de ces poutres en mesurant la flèche avant et après dépôt. Celle-ci est en effet reliée au rayon de courbure à l'aide de l'équation (II.1) :

$$R = \frac{1}{2f} \left(\frac{L^2}{4} + f^2 \right) \approx \frac{L^2}{8f} \quad (\text{II.1})$$

Où R correspond au rayon de courbure, L à la longueur du balayage et f la flèche.

L'approximation est justifiée lorsque $f \ll L$ ce qui est très souvent le cas.

Nous pouvons ensuite déduire la contrainte résiduelle macroscopique présente au sein de la couche mince à partir des rayons de courbures calculés précédemment grâce à la formule de Stoney [6] (II.2) :

$$\sigma_r^f = \frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot \frac{e_s^2}{6e_f} \left(\frac{1}{R_{av}} - \frac{1}{R_{ap}} \right) \quad (\text{II.2})$$

Où σ_r^f représente la contrainte résiduelle dans le film, $\frac{E_s}{1-\nu_s} = 180,5$ GPa pour du silicium monocristallin orienté (001), e_s et e_f sont les épaisseurs respectives du substrat et du film et R_{av} et R_{ap} sont les rayons de courbure respectif du substrat vierge et du substrat revêtu. Il est important de rappeler que la méthode de Stoney ne permet de déterminer qu'une contrainte moyenne dans les films minces et que cette méthode ne peut être appliquée sans l'utilisation de certaines hypothèses :

absence de contraintes de cisaillement, un état de contrainte équi-biaxial, une épaisseur du film très faible en comparaison de celle 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 déformation plastique du substrat introduite lors du dépôt) [7].

II.2.2 : Diffraction des Rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode non-destructive qui permet entre autres de caractériser la microstructure d'un échantillon polycristallin. Plus spécifiquement, cette méthode permet l'identification de phases cristallines dans un échantillon multiphasé, la détermination des orientations préférentielles des cristallites (présences de texture) ou encore la détermination des contraintes résiduelles intra-granulaires.

Cette méthode repose sur le fait que la matière cristallisée est constituée d'un arrangement de plans cristallographiques séparés d'une distance inter-réticulaire d qui est définie par ses indices de Miller (h, k, l). Il y a diffraction lorsque les rayons X diffusés par les atomes interfèrent de façon constructive.

On peut traduire ce phénomène physique par la loi de Bragg que l'on peut écrire sous la forme de l'équation (II.3) et qui est schématisé en figure II.9 :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{II.3})$$

Avec d la distance inter-réticulaire des plans cristallographiques étudiés, θ le demi-angle de diffraction et λ la longueur d'onde choisie pour les rayons X.

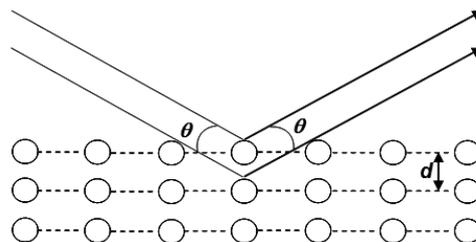


Figure II.9: Schéma illustrant la loi de Bragg. L'angle θ correspond au demi-angle de diffraction (angle d'incidence des rayons X) et d à la distance inter-réticulaire des plans cristallographiques étudiés.

Texture cristallographique des couches minces :

Il est indispensable de connaître l'orientation des grains dans les couches minces car cette dernière influe sur les propriétés mécaniques et physiques des matériaux. On appelle texture cristallographique la répartition des orientations cristallines dans un matériau polycristallin.

Nous avons analysé la texture des couches minces élaborées à l'aide de la diffraction des rayons X. Nous avons utilisé un diffractomètre 4 cercles SEIFERT 3003 XRD qui est équipé d'un tube à rayon X de cuivre en montage ponctuel muni d'un filtre de nickel afin de supprimer la raie K_{β} du cuivre et ne conserver que les raies d'émission $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$. Un collimateur de 1 mm a été monté en sortie de la source des rayons X tandis qu'une fente de 4 mm a été positionnée devant le détecteur Meteor.

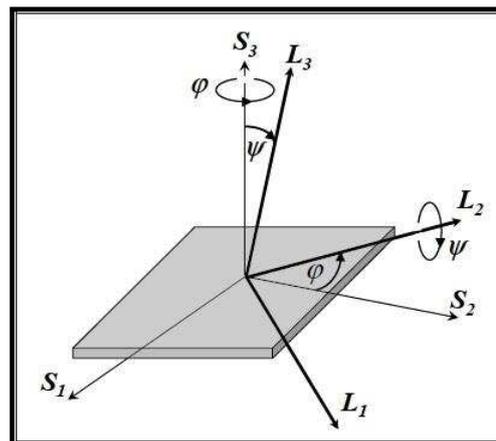


Figure II.10: Définitions des angles ψ et ϕ liés à la direction de mesure dans les repères S de l'échantillon et L du laboratoire.

Nous avons effectué des balayages en Ψ (angle d'inclinaison entre la normale à la surface et la normale aux plans diffractants (figure II.10)) sur la raie $\{111\}$ des différentes couches minces d'or dont les architectures sont regroupées dans le tableau II.1. Les positions θ et 2θ du détecteur sont maintenues fixes pendant le balayage en ψ , l'angle 2θ étant égal à l'angle de Bragg $2\theta_b$ des plans $\{111\}$. La largeur à mi-hauteur du pic central pour chaque type d'échantillon est répertoriée dans le tableau II.2.

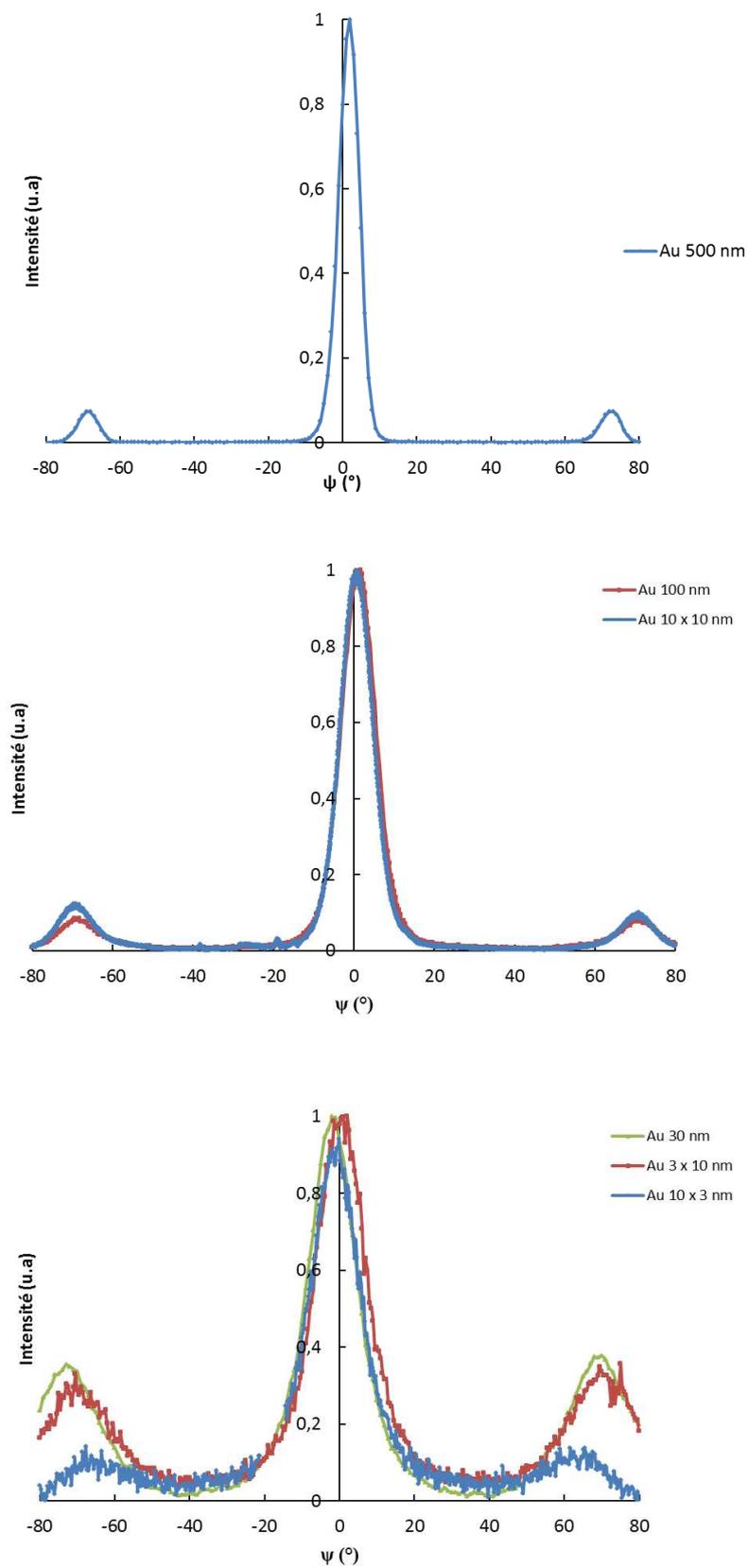


Figure II.11: Courbes intensités - ψ sur le pic Au {111} pour les échantillons de 500, 100 (continu et séquencé) et 30 nm (continu et séquencé) présentant une largeur à mi-hauteur de 7° , 11° et 18° respectivement.

On peut observer sur les courbes intensités en fonction de ψ (Figure II.11) de tous les échantillons étudiés (avec des épaisseurs de 500, 100 et 30 nm), la présence d'un maximum d'intensité à $\psi \approx 0^\circ$ qui traduit la présence de grains possédant leurs plans diffractants $\{111\}$ parallèles à la surface. Nous pouvons aussi observer, toujours sur ces courbes, la présence de deux maximums symétriques à $\psi = \pm 70,5^\circ$ qui correspondent aux plans $\{111\}$ possédant un angle de $70,5^\circ$ par rapport à la surface de l'échantillon. Ces deux « pics » symétriques correspondent à une direction de pôle et leur position est définie par l'angle entre les plans (111) parallèles à la surface et les plans (1-11). Nous pouvons donc en conclure que les couches minces élaborées possèdent une composante de texture qui est une texture de fibre d'axe [111]. Le fond continu correspond à une composante isotrope, c'est-à-dire à une orientation aléatoire des plans cristallographiques de l'or. Cette contribution reste néanmoins minoritaire au vu de la très faible intensité du fond comparativement à celle des maxima.

Type échantillon	500 nm	100 nm	10 x10 nm	30 nm	3 x 10 nm	10 x 3 nm
FWHM (°)	7,6	10,6	9,4	17,6	15,8	15,5

Tableau II.2: Largeur à mi-hauteur du pic central des balayages en Ψ pour chaque type d'échantillons d'or étudiés.

Analyse des contraintes résiduelles :

Lors de l'élaboration des couches minces par pulvérisation ionique, des contraintes résiduelles se développent. Il est possible d'analyser les contraintes intra-granulaire à l'aide de la diffraction des rayons X en mesurant la déformation élastique intra-granulaire pour une famille de plans $\{hkl\}$ choisie et suivant une direction définie par les angles de rotation ϕ et d'inclinaison ψ . Une variation de la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire un déplacement de la position des pics de diffraction de Bragg, résulte de cette déformation élastique. On peut donc écrire une relation (II.4) liant la déformation élastique intra-granulaire aux distances inter-réticulaires:

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \ln\left(\frac{\sin\theta_0}{\sin\theta}\right) = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) \approx \frac{d - d_0}{d_0} \quad (\text{II.4})$$

où θ_0 , θ , d_0 et d sont les demi-angles de diffraction et les distances inter-réticulaires pour un état libre de contrainte (indice 0) et mesurés dans une direction définie par les angles d'Euler (ϕ, ψ) respectivement.

Une méthode courante pour relier les contraintes résiduelles aux déformations élastiques intra-granulaires dans le cas d'une texture de fibre est la méthode des directions idéales [8-10]. Dans notre cas, nous sommes en présence de couches minces de matériaux cubiques à faces centrées qui présentent des textures de fibre $\{111\}$, c'est-à-dire que les plans parallèles à la surface des films sont des plans $\{111\}$. Il est possible, dans le cas de contraintes planes équi-biaxiales $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_r$, d'écrire une relation (II.5) entre les contraintes résiduelles et les déformations élastiques intra-granulaires [11] sous la forme:

$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta_\psi}\right) = (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \cdot \left[\frac{2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}}{6} + \frac{S_{44}}{4} \sin^2\psi \right] + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta_\psi^0}\right) \quad (\text{II.5})$$

Avec θ_ψ le demi-angle de diffraction (l'exposant "0" indique ici que c'est l'angle de diffraction libre de contrainte) et σ_r correspond aux contraintes résiduelles équi-biaxiales présentes dans la couche mince. S_{11} , S_{12} et S_{44} correspondent aux souplesses du monocristal associé.

Les mesures pour analyser les contraintes résiduelles présentes dans les différentes couches minces élaborées ont été effectuées sur le diffractomètre SEIFERT 3003 XRD dans une configuration identique à celle présentée précédemment pour la détermination de la texture des couches minces. Des fentes de 1 et 0,5 mm sont placées avant le détecteur (à la place de la fente de 4 mm précédemment utilisée). Les pics de diffraction sont ajustés à l'aide du logiciel ANALYZE par des fonctions de type pseudovoigt et les positions de ces derniers déterminées en déconvoluant les contributions des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de l'anode de cuivre et en considérant un fond continu linéaire.

II.3: Présentation de la machine de traction biaxiale et de la ligne de lumière DiffAbs:

II.3.1 : Description de la machine de traction biaxiale :

Lors de nos campagnes de mesures sur la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL, nous avons effectué des essais à l'aide d'une machine de traction biaxiale (Figure II.12) [2] conçue notamment pour permettre l'étude du comportement mécanique des matériaux sous formes de couches minces déposés sur des substrats cruciformes flexibles de type polymères. Cette machine est intégrée sur le diffractomètre kappa-6 cercles développé par l'entreprise Micro-contrôle et installé sur la ligne de lumière DiffAbs.

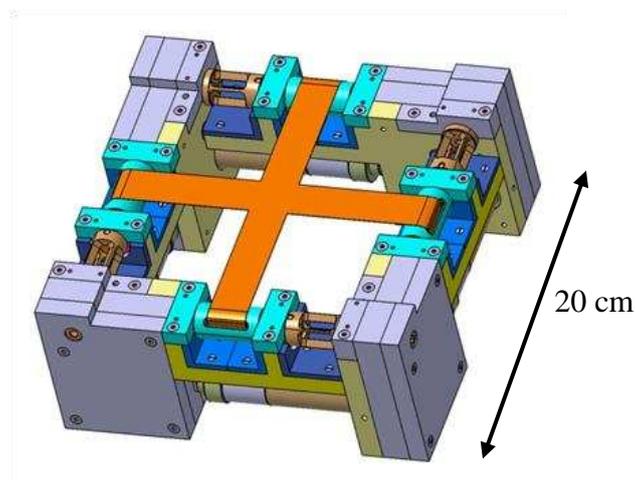


Figure II.12: Représentation schématique de la machine de traction biaxiale utilisée lors des essais de déformation sur la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL. L'éprouvette cruciforme de traction en polyimide est aussi représentée.

La machine de traction biaxiale permet différents chargements (équi et non équi-biaxiaux) d'échantillons grâce à un contrôle des forces suivant deux axes de chargement. Nous définissons l'axe 1 comme le couplage des deux moteurs opposés 1 et 3 et l'axe 2 comme le couplage des deux moteurs opposés 2 et 4.

Actuellement, cette machine possède deux modes de pilotage :

- Le pilotage en pas moteur (mode déplacement)
- Le pilotage en force (mode force)

Pilotage en pas moteur :

Ce mode permet de piloter la machine de traction en déplacement, c'est-à-dire de piloter les moteurs de cette dernière en traits codeur (par exemple, 3 millions de traits codeur = 1 newton). Ce mode de pilotage comporte différentes variantes. En premier lieu, il est possible de piloter la machine « moteur par moteur », c'est-à-dire que l'on impose un déplacement en « pas moteur » à chaque moteur individuellement. Ce mode a été couramment utilisé lors de la mise en place de l'échantillon. On prétend les quatre branches de l'éprouvette de la même façon afin de minimiser les différences de hauteur du système. Cela permet d'être dans des bonnes conditions de mesures pour la diffraction des rayons X avec un faisceau toujours au centre de l'éprouvette. Les 4 moteurs sont numérotés de 1 à 4. Ainsi le couplage 1 et 3 définit l'axe 11 tandis que l'axe 22 est défini par le couplage 2 et 4. Une fois la mise en place de l'échantillon finie (installation et pré-tension), le pilotage par couplage des moteurs a été utilisé pour effectuer des chargements avec paliers en force.

Pilotage en Force :

Pendant ce travail de thèse, un deuxième mode de pilotage de la machine de traction a été développé : le pilotage en force. Dans ce mode de pilotage, une consigne en force est imposée.

Une fois la valeur de la consigne atteinte, deux modes sont possibles :

- un « mode force constante »
- un « mode relaxation »

Lorsqu'on est en mode « force constante », une consigne en force est imposée, c'est-à-dire que la valeur de la force des moteurs est régulée par un ajustement de la vitesse moyenne d'une paire de moteur. Il est possible aussi d'imposer une consigne en force aux moteurs et de stopper ces derniers lorsque la consigne est atteinte sans ajustement de la vitesse moyenne. Il y aura une dérive au cours du temps de la force. Ce mode est appelé « mode relaxation » du pilotage en force.

Comme dans le cas du pilotage en déplacement, une pré-tension de l'éprouvette est nécessaire pour palier aux soucis de hauteur expliqués dans le paragraphe sur la mode de pilotage en pas moteur. Elle est effectuée par pilotage des quatre moteurs indépendamment. Une fois l'éprouvette pré-tendue, un pilotage par couplage comme défini dans le paragraphe sur le pilotage en pas moteur est utilisé.

Après avoir décrit les deux modes de pilotage de la machine de traction biaxiale, nous allons présenter le montage nous permettant d'effectuer des mesures de déformation du substrat par Corrélation d'Images Numériques (CIN).

Présentation du montage pour la Corrélation d'Images Numériques (CIN) :

La Corrélation d'Images Numériques (CIN) est une méthode qui permet de déterminer le champ de déplacement entre deux images de l'échantillon prises à deux instants différents.

Une caméra CCD de type pixelFly (PCO AG, Kelheim, Germany) de définition 1392 x 1024 pixels ayant une dynamique de 12 bits et équipée d'un objectif télécentrique de grandissement 1 est installée sous l'échantillon (Figure II.13). Cette dernière nous permet de prendre des images d'une taille de 9 x 6,3 mm² de la face arrière du substrat (Figure II.14) avec lesquelles nous effectuerons la Corrélation d'Images Numériques (CIN). Avant d'être installée sur la machine de traction, l'éprouvette cruciforme est revêtue sur sa face arrière (ou face opposée au dépôt) d'un mouchetis de peinture afin de créer un contraste favorable à la technique de corrélation d'images numériques.

L'objectif télécentrique est équipé d'un éclairage annulaire composé de diodes électroluminescentes qui permet d'illuminer de manière homogène la surface revêtue d'un mouchetis.

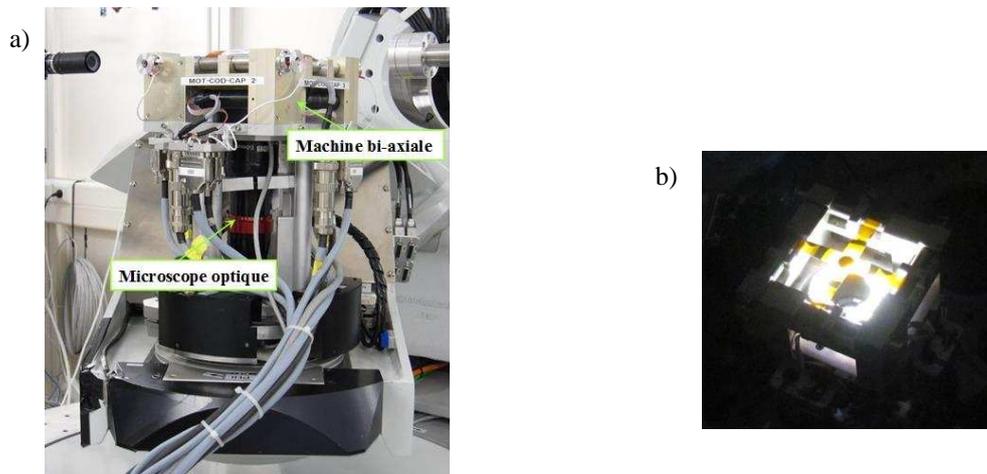


Figure II.13: (a) Vue générale de la machine de traction présentant le microscope optique équipé d'un objectif télécentrique de grossissement 1 installé sous la machine. (b) Eclairage annulaire utilisé lors de la prise de photos

Les images recueillies pendant une série de mesures sont ensuite traitées grâce à un logiciel de corrélations d'images numériques nommé CORRELI^{Q4} qui a été développé au laboratoire LMT de l'école normale supérieure de Cachan [12]. Les étapes de ce traitement se déroulent de la façon suivante :

- une zone d'étude de la taille souhaitée (ROI) est définie,
- Cette zone d'étude est subdivisée en « zone d'intérêt » (Zone of Interest – ZOI) plus petites,
- ces « zones d'intérêt » sont corrélées aux différentes étapes de chargement à l'aide de la correspondance (II.6) :

$$f(\mathbf{x}) = g[\mathbf{x} + \mathbf{u}(\mathbf{x})] \quad (\text{II.6})$$

Avec \mathbf{x} la position, $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ le vecteur déplacement recherché et $f(\mathbf{x})$ et $g(\mathbf{x})$ correspondant à l'état de référence et à l'état déformé respectivement.

La taille optimale de ces « zones d'intérêt » est obtenue grâce à une analyse de texture du mouchetis et dépend de fait de sa qualité. Ensuite, le logiciel va calculer l'ensemble des déplacements de ces « zones d'intérêt » pour donner le champ de déplacement (figure II.15).

Pour finir, le champ de déformation sera calculé à partir du gradient de champ de déplacement à l'aide de la formule suivante (II.7) :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta u_i}{\delta j} + \frac{\delta u_j}{\delta i} \right) \quad (\text{II.7})$$

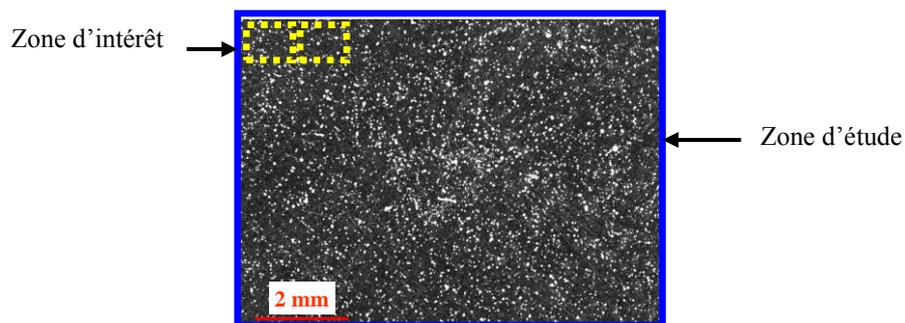


Figure II.14: Image photographiée de la face non-revêtue de l'échantillon sur laquelle un mouchetis a été déposé. Le cadre en trait plein bleu correspond à la zone d'étude et les cadres en pointillés jaunes correspondent aux zones d'intérêts.

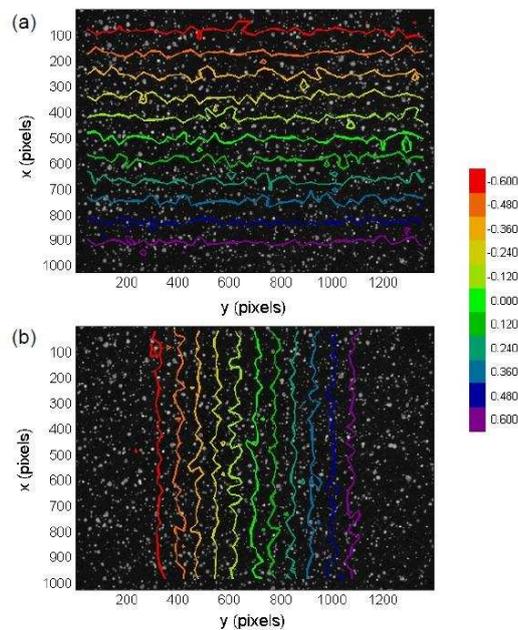


Figure II.15: Cartes des iso-déplacements pour un essai équi-biaxial pour une force d'environ 100 N dans les directions (a) verticale et (b) horizontale.

II.3.2 : Description de la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL :

Description générale de la ligne :

La ligne de lumière DiffAbs fait partie des 29 lignes de lumière du synchrotron français SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE). SOLEIL est un synchrotron de troisième génération fournissant un faisceau d'électrons d'énergie de 2,75 GeV. Il permet de mettre en œuvre une large gamme de techniques d'analyses basées sur les processus d'interaction Ion-matière d'absorption et de diffusion. Ce synchrotron, entre autres, produit des rayons X d'énergie adaptée à l'étude de films minces possédant de faibles volumes diffractant [13].

La ligne de lumière DiffAbs est installée sur un aimant de courbure localisé dans l'anneau de stockage, ce qui lui permet de disposer d'un faisceau monochromatique dont l'énergie est accordable à l'aide de la source et d'une première optique (constituée d'un monochromateur (Si (111)) et de deux longs miroirs (Rh /Si)) entre 3 et 23 keV. Pendant ce travail de thèse, seules des expériences nécessitant la diffraction des rayons X ont été réalisées.

Grâce à cette première optique, nous avons utilisé le mode standard de la ligne de lumière DiffAbs. Ce mode nous permet de travailler avec une taille de faisceau de rayons X de $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ centré sur l'échantillon. Le centrage du faisceau sur le centre du film mince étudié est indispensable pour éviter les mesures par diffraction des rayons X dans une zone où les déformations ne sont pas homogènes pendant les expériences de traction biaxiale pour différents chemins de chargement en force. Comme nous l'avons montré précédemment, la taille de la zone homogène des déformations dépend du ratio de force appliqué à l'échantillon. Un étalement du faisceau de rayons X est à prendre en compte en fonction de l'angle d'inclinaison ψ (inclinaison de la machine de traction) pendant les mesures effectuées selon la méthode des $\sin^2\psi$. Soundès Djaziri a montré que les mesures effectuées à l'aide de la diffraction des rayons X sont réalisées dans une zone de déformation homogène pour des angles d'inclinaisons ψ compris entre 0° et 70° et des ratios de force compris entre 1 et 0,1 excepté pour le ratio 0,5 qui possède systématiquement une taille de zone homogène dans la branche la moins sollicitée inférieure à la taille du faisceau.

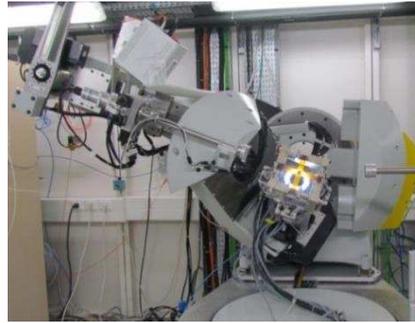


Figure II.16: Vue générale du diffractomètre kappa 6 cercles de la ligne de lumière DiffAbs et de la machine de traction biaxiale installée en son centre.

La ligne de lumière DiffAbs est équipée d'un diffractomètre kappa six cercles (Figure II.16) qui a été utilisé pour l'ensemble des expériences. Ce diffractomètre possède six axes de rotations d'une très grande précision dont quatre cercles sont utilisés pour l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X et deux cercles sont utilisés pour le positionnement du détecteur dans une configuration de type kappa. Ce diffractomètre possède l'avantage d'autoriser l'installation d'environnements d'échantillon lourd ou encombrant comme c'est le cas avec la machine de traction biaxiale.

Plusieurs types de détecteurs peuvent être installés et utilisés sur le diffractomètre sur la ligne de lumière DiffAbs. Le choix du détecteur utilisé dépend du type de signal émis (fluorescence, diffraction ou absorption) ainsi que des conditions de mesures choisies (résolution et rapidité).

Dans notre cas, seuls des détecteurs adaptés à la diffraction des rayons X ont été utilisés :

- Détecteur ponctuel: scintillateur LaCl_3 pour effectuer l'alignement de l'éprouvette/machine de traction.
- Détecteurs bidimensionnels : pour les mesures par Diffraction des Rayons X (DRX)
 - détecteur à pixels hybrides XPAD S140
 - caméra CCD de type MarCCD 165

Pendant les expériences réalisées sur la ligne de lumière DiffAbs, seul les détecteurs bidimensionnels ont été utilisés et plus précisément l'XPAD S140 et le MarCCD 165. Ces deux détecteurs seront présentés plus précisément dans le chapitre III.

Echantillons	Epaisseur (nm)	Texture	Contraintes résiduelles Intra-granulaires (GPa)	Contraintes résiduelles macroscopiques (GPa)
Au	500 ± 10	{111} + Iso	$0,2 \pm 0,4$	$0 \pm 0,5$
Au	100 ± 10	{111} + Iso	$0,3 \pm 0,4$	-
Au	$10 \times 10 \pm 10$	{111} + Iso	$0,2 \pm 0,4$	-
Au	30 ± 10	{111} + Iso	$0,1 \pm 0,4$	$0 \pm 0,5$
Au	$3 \times 10 \pm 10$	{111} + Iso	$0,1 \pm 0,4$	-
Au	$10 \times 3 \pm 10$	{111} + Iso	$0,1 \pm 0,4$	-

Tableau II.3: Nom et caractéristiques des différentes couches d'or élaborées pendant ce travail de thèse. Pour chaque date de dépôt, 4 éprouvettes biaxiales ont été revêtues. Les signes (-) indiquent une absence de valeur due une panne du profilomètre.

Références bibliographiques

- [1] Djaziri. S, Elasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cu en couches minces sur polyimide : apport des techniques synchrotrons, Thèse de l'université de Poitiers, 2012
- [2] Geandier. G, Thiaudière. D, Randriamazaoro .R. N., Chiron. R, Djaziri. S, Lamongie. B, Diot. Y, Le Bourhis .E, Renault .P. O., Goudeau .P, Bouaffad .A, Castelnau .O, Faurie .D, Hild .F, Development of a synchrotron biaxial tensile device for in situ characterization of thin films mechanical response, Review of Scientific Instruments (2010) **81**, 103903
- [3] Girault. B, Eydi. D, Goudeau. P, Sauvage. T, Guerin. P, Le Bourhis. E, Renault. P.O, Controlled nanostructuring of polycrystalline tungsten thin films, Journal of Applied Physics (2013) **113**, 174310
- [4] Kumar. K.S, Van Swygenhoven. H, Suresh. S, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, Acta Materialia (2003) **51**, 5743-5774
- [5] Ohmura. T, Matsuoka. S, Tanaka. T, Yoshida. T, Nanoindentation load-displacement behavior of pure face centered cubic metal thin films on a hard substrate, Thin Solid Films (2001) **385**, 198-204
- [6] Stoney. G, The tension of metallic films deposited by electrolysis, Proceeding of Royal Society London (1909) **A82**, 172-175
- [7] Girault. B, *Etude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couches minces*, Thèse université de Poitiers 2008
- [8] Hauk. V, Structural and residual stress analysis by non-destructive methods: evaluation, application, assessment. Elsevier (1997)

- [9] Labat. S, Gergaud. P, Thomas. O, Gilles. B, Marty. A, interdependence of elastic strain and segregation in metallic multilayers: An X-Ray study of (111) Au/Ni multilayers, *Journal of Applied Physics* (2000) **87**, 1172
- [10] Gergaud. P, Labat. S, Thomas. O, Limits of validity of the crystallite group method in stress determination of thin films structures, *Thin Solid Films* (1998) **319**, 9-15
- [11] Faurie. D, Renault. P. O, Le Bourhis. E, Goudeau. P, Study of texture effect on elastic properties of Au thin films by X-Ray diffraction and in situ tensile testing, *Acta Materialia* (2006) **54**, 4503-4513
- [12] Besnard. G, Hild. F, Roux, S, "*Finite-Element*" *Displacement Fields Analysis from Digital Images: Application to Portevin-Le Châtelier bands*, *Experimental Mechanics* (2006) **46**, 789-803
- [13] Bohm. J, Gruber. P, Spolenak. R, Stierle. A, Wanner. A, Arzt. E, Tensile testing of ultrathin polycrystalline films: A synchrotron-based technique, *Review of Scientific Instruments* (2004) **75**, 1110-1119

Chapitre III

De l'essai de traction pas à pas à l'essai continu

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons deux procédures expérimentales, l'une dite en pas à pas, l'autre en continu. Ce dernier mode de mesure présente l'avantage d'un gain de temps d'un facteur 10. Dans notre cas, cela signifie une durée d'expérience de 20 heures ramenée à 2 heures. Par ailleurs, nous allons détailler les caractéristiques techniques des deux types de détecteurs bidimensionnels que nous avons utilisés respectivement pendant les différentes campagnes de mesures sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron Soleil : le détecteur XPAD S140 et le Mar CCD SX165. Dans les deux cas, nous allons présenter pour chaque détecteur les clichés de diffraction obtenus pendant une mesure. Par la suite, après avoir détaillé la procédure de calibration de la configuration expérimentale pour les deux types de détecteurs, nous détaillerons les différentes étapes qui nous permettront d'extraire un diagramme de diffraction classique, c'est-à-dire un diagramme donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ . Pour finir, nous discuterons de l'analyse des déformations élastiques obtenues grâce à la mesure du déplacement de la position du pic de diffraction et nous confronterons les résultats issus des deux détecteurs.

III.1 : Détecteur XPAD S140 :

Dans cette première partie, nous présenterons le premier détecteur que nous avons utilisé sur la ligne DiffAbs pendant nos campagnes de mesures synchrotron : l'XPAD S140. C'est un détecteur basé sur la technologie à pixels hybrides. C'est une technologie basée sur des capteurs de silicium (ou CdTe) qui permet de compter chaque photon et non l'accumulation comme dans les caméras CCD couramment utilisées. Il présente de nombreux avantages comparativement aux CCD: temps de lecture très bref, bonne dynamique de comptage et grand rapport signal sur bruit [1-2].

Le détecteur X-ray Pixel Area Detector - XPAD S140 comporte deux barrettes composées de 14 circuits intégrés appelés « chips ». Chaque chip est composé de 120 x 80 pixels de taille 130 x 130 μm^2 . La taille en pixels d'un cliché 2D est donc de 560 x 240. La figure III.1 présente une vue schématique du détecteur.

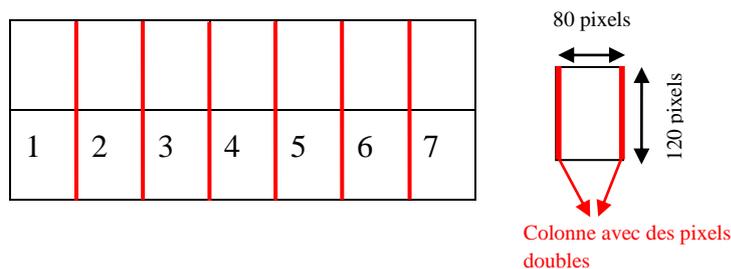


Figure III.1 : Représentation schématique du détecteur bi-dimensionnel XPAD S140 comportant 14 « chips » et d'un chip lui-même composé de 80 x 120 pixels.

Le détecteur XPAD S140 est monté sur le bras de détection delta du diffractomètre Kappa - 6 cercle de la ligne de lumière DiffAbs (chapitre II) et nous avons travaillé à une énergie de 8,8 keV pour nos mesures avec ce détecteur. Cette énergie de travail est à 100 eV en dessous du seuil d'absorption K du cuivre, ainsi nous évitons l'émission de fluorescence provenant du cuivre contenu dans les échantillons W/Cu étudiés lors des campagnes mais non présentés dans la suite. Cette fluorescence aurait introduit un bruit de fond élevé. Comme nous l'avons mentionné précédemment, ce détecteur possède des avantages qui se traduisent par:

- une grande dynamique (32 bits),
- temps de comptage très court
- Pas de bruit de fond.

Dans notre configuration expérimentale (qui est précisée dans les pages suivantes), seule une petite portion de l'anneau de Debye Scherrer (faible couverture angulaire) peut être enregistrée compte tenu de son positionnement sur le bras comme on peut le voir sur la figure III.2. La taille de cette portion est variable selon la famille de plans $\{hkl\}$ étudiée, c'est-à-dire selon l'angle 2θ choisi.

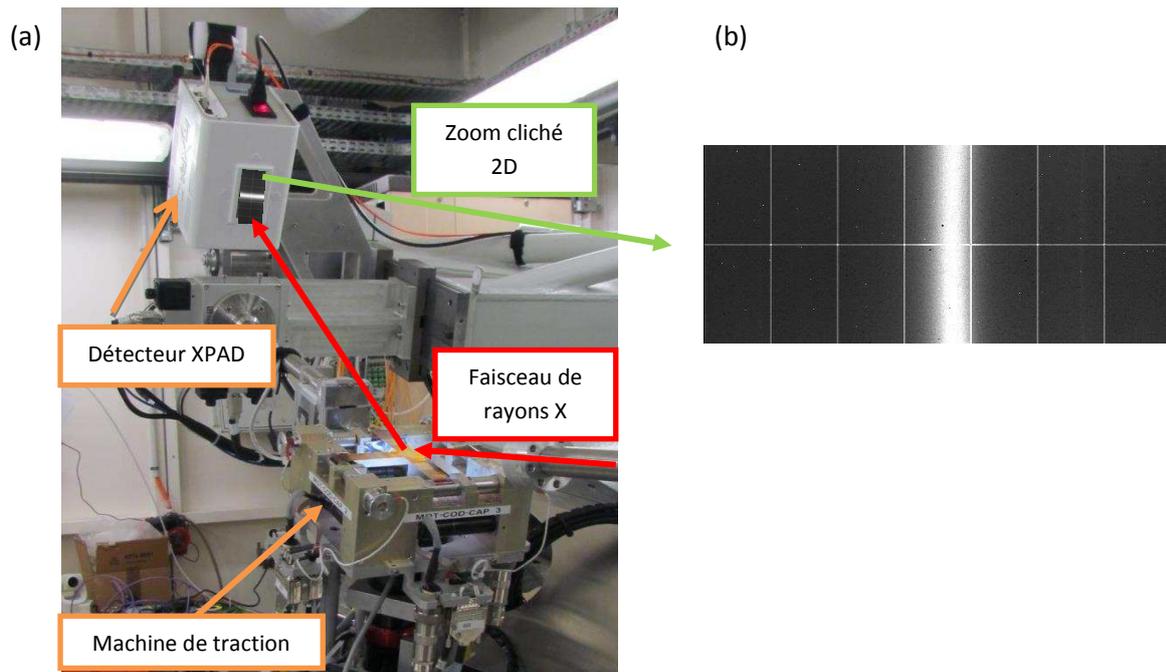


Figure III.2 : (a) Configuration expérimentale des essais de traction biaxiaux utilisant le détecteur bidimensionnel XPAD S140 sur la ligne de lumière DiffAbs. (b) Cliché de diffraction bidimensionnel brut (non corrigé) mesuré avec le détecteur 2D XPAD S140 pour un film mince d'or de 500 nm - famille $\{111\}$.

Une fois le cliché bidimensionnel enregistré, une calibration et des corrections géométriques doivent être effectuées avant toute étape d'intégration afin d'obtenir un diagramme de diffraction exploitable.

Une première étape consiste à effectuer une calibration de la configuration expérimentale. Nous pourrions ainsi déterminer le nombre de pixels par degré angulaire et la distance échantillon-détecteur qui sont deux paramètres importants pour la calibration des images 2D. Le troisième paramètre clé est la position en pixel du faisceau direct (atténué avec des filtres lors de la mesure) sur le détecteur 2D.

Afin de calibrer la configuration expérimentale, nous avons effectué un balayage en 2θ sur un pic (hkl) sur un échantillon de référence (une poudre d'oxyde de cérium CeO_2). Un cliché 2D de cette poudre a été enregistré tous les $0,1^\circ$. Pour chaque pas de $0,1^\circ$, nous avons ajusté le pic de diffraction de la poudre afin de déterminer sa position en pixel, puis nous avons déduit le nombre de pixel dans une ouverture angulaire de $0,1^\circ$ (figure III.3). Pour finir, nous avons déduit le nombre de pixel pour une ouverture angulaire de 1° et nous avons obtenu les valeurs de $82,4 \pm 1,8$ pixels par degré et $83,7 \pm 0,7$ pixels par degré respectivement pour la campagne de septembre 2013 et la campagne de décembre 2013. L'incertitude donnée ci-dessus correspond à deux fois l'écart type déterminé.

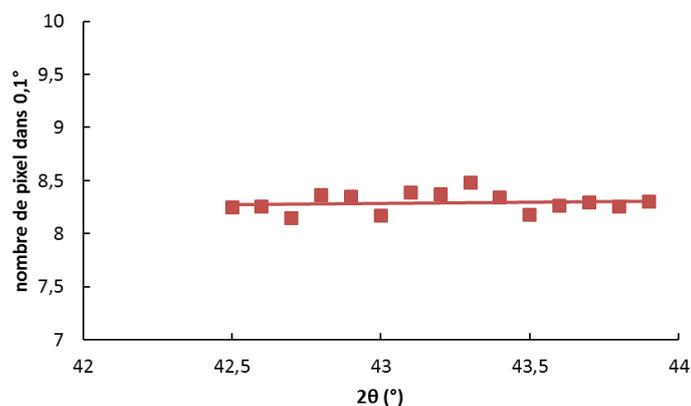
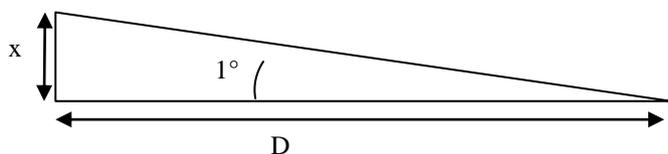


Figure III.3: Evolution de la position du pic de la poudre CeO_2 en fonction de la position 2θ du détecteur.

Une fois cette calibration effectuée, nous pouvons déterminer la distance échantillon-détecteur de la configuration expérimentale à l'aide des formules (III.1) :



$$x = 82,4 \times 0,130 \quad (\text{III.1})$$

$$D = \frac{x}{\tan(1)}$$

Avec D la distance échantillon-détecteur en mm et x la taille en mm correspondant à une ouverture angulaire de 1° .

Le calcul donne 613,8 mm et 624,4 mm pour respectivement les deux campagnes de mesures menées en 2013. La couverture angulaire du détecteur dans le plan vertical est d'environ 7° en 2θ et 4° (de -2 à $+2^\circ$) en angle d'inclinaison $\Delta\psi$ pour cette distance détecteur-échantillon et pour un angle 2θ de 40° .

L'étape suivante consiste à effectuer des corrections géométriques et d'intensité sur les clichés 2D puis à développer le cliché en « carte » d'intensité présenté en figure III.4 grâce à des macros développées sous le logiciel ImageJ par Cristian Mocuta, scientifique sur la ligne de lumière DiffAbs.

Une deuxième macro, développée aussi sous ImageJ, nous permet d'effectuer une intégration sur une portion de l'anneau de Debye Scherrer que l'on définit dans les paramètres du programme afin d'obtenir un diagramme de diffraction classique, c'est-à-dire la variation de l'intensité du pic de diffraction en fonction de l'angle 2θ . Ici, la fenêtre d'intégration choisie est de $0,2^\circ$ centrée en $\Psi = 0^\circ$ comme représentée sur la Figure III.4. La taille de la fenêtre d'intégration a été choisie afin d'être la plus petite possible et ainsi d'avoir une bonne précision tout en minimisant le bruit. Une analyse bidimensionnelle est possible [3] mais ne sera pas utilisée dans ce travail.

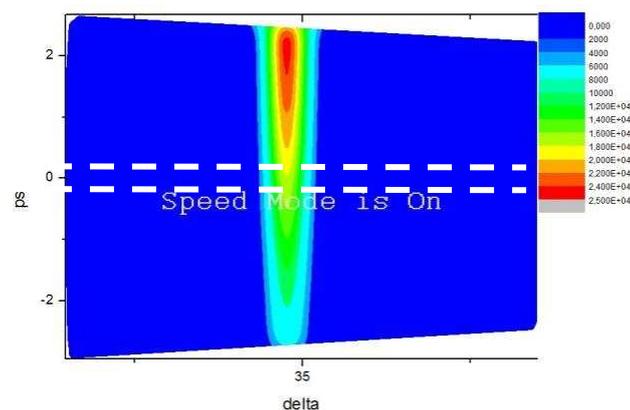


Figure III.4: Carte des intensités pour l'or d'épaisseur 500 nm pour la famille de plans $\{111\}$ à $\psi = 0^\circ$ obtenue sous ImageJ. Les lignes en pointillés délimitent la fenêtre d'intégration choisie (dans notre cas, $0,2^\circ$).

Une fois le diagramme de diffraction classique extrait, un ajustement du pic par une fonction Pearson VII simplifiée (III.2) associé à un fond continu linéaire [4] est réalisé grâce à un programme développé sous le logiciel Scilab.

$$y = a * \left(1 + \left(\frac{(x - d)}{b} \right)^2 \right)^{-m} \quad (\text{III. 2})$$

Avec a le maximum d'intensité du pic de diffraction, d la position du pic de diffraction et b et m deux paramètres permettant le calcul de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (FWHM) à l'aide de la formule (III.3) :

$$\text{FWHM} = 2 b \sqrt{2^{(1/m)} - 1} \quad (\text{III. 3})$$

La figure III.5 donne un exemple d'ajustement.

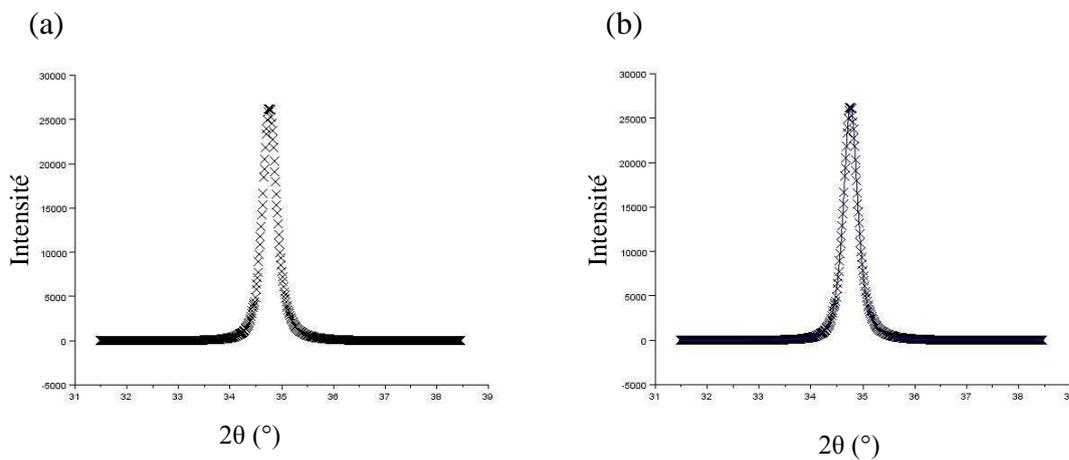


Figure III.5 : Ajustement d'un pic de diffraction de l'or pour la famille de plans {111} mesuré avec le détecteur XPAD S140 (a) croix : points expérimentaux (b) ligne continue : ajustement du pic à l'aide d'une Pearson VII symétrique et d'un fond continu linéaire.

Protocole expérimental pour les mesures avec le détecteur XPAD S140 :

Dans cette partie, nous allons développer le protocole expérimental mis en place pour les expériences utilisant le détecteur bidimensionnel XPAD S140 (schéma III.1).

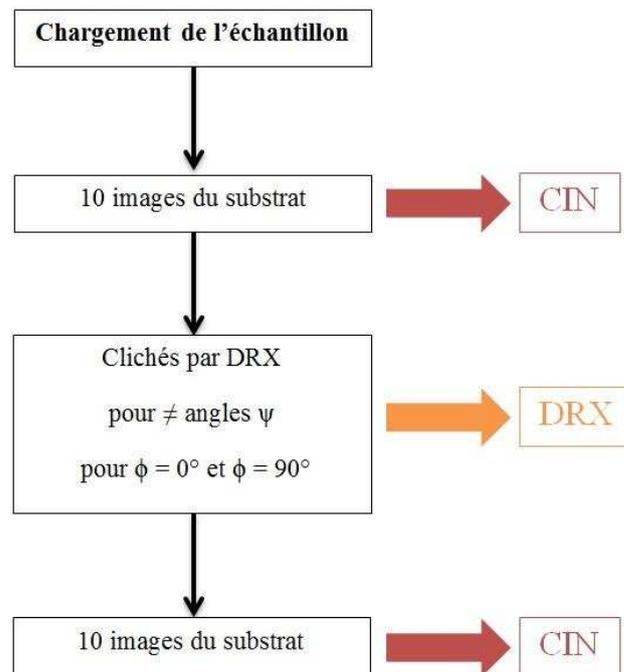


Schéma III.1: Protocole expérimental suivi pour les expériences utilisant le détecteur bidimensionnel XPAD S140. CIN pour Corrélation d'Images Numériques et DRX pour Diffraction des Rayons X.

En premier lieu, un chargement de l'échantillon selon les deux directions de sollicitation est effectué en respectant un chemin de chargement choisi en amont (équi ou non équi-biaxial). Ensuite, 10 photos de la face arrière du substrat sont enregistrées. Puis, des clichés 2D de diffraction sur la couche mince sont enregistrés grâce au détecteur 2D XPAD S140 pour plusieurs angles d'inclinaison ψ et ce pour les deux directions $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$, ϕ étant l'angle de rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface. Pour finir, 10 images de la face arrière du substrat sont de nouveau enregistrées afin de pouvoir apprécier s'il y a ou non une relaxation du substrat pendant le temps d'acquisition des mesures de diffraction des rayons X (environ 20 minutes). On répète ce protocole pour chaque étape de chargement. Pour chaque échantillon, environ 30 chargements en force sont effectués, ce qui équivaut à une durée d'expérience d'environ 20 heures.

III. 2 : Détecteur MARCCD 165 :

Dans cette deuxième partie, nous détaillerons le deuxième détecteur de type « charge coupled device – CCD » utilisé pendant nos campagnes de mesures synchrotron sur la ligne de lumière DiffAbs: le MARCCD 165. Les rayons X qui frappent sa surface provoquent l'émission lumineuse d'un film de phosphore. Cette lumière est dirigée sur le « CCD chip » par un ensemble de fibres optiques. La lumière excite les électrons dans le « CCD chip » qui sont ensuite captés par l'électronique de la CCD pour quantifier l'intensité des rayons X.

C'est un détecteur présentant une grande surface circulaire d'un diamètre apparent de 165 mm. Son circuit intégré interne (chip) doit être refroidi en permanence à -70°C lors des campagnes de mesures. La dimension d'une image 2D est de 2048×2048 pixels avec une taille de pixel de $79,59 \times 79,59 \mu\text{m}^2$ fixée par le constructeur (diamètre réel de 163 mm). Pour notre géométrie de mesure et une énergie de 18 keV, la couverture angulaire de ce détecteur est d'environ 20° en 2θ et d'environ 70° en angle γ qui est l'angle entre la verticale (ligne en pointillés blancs) et une position donnée sur l'anneau de Debye Scherrer comme indiqué sur la figure III.6.

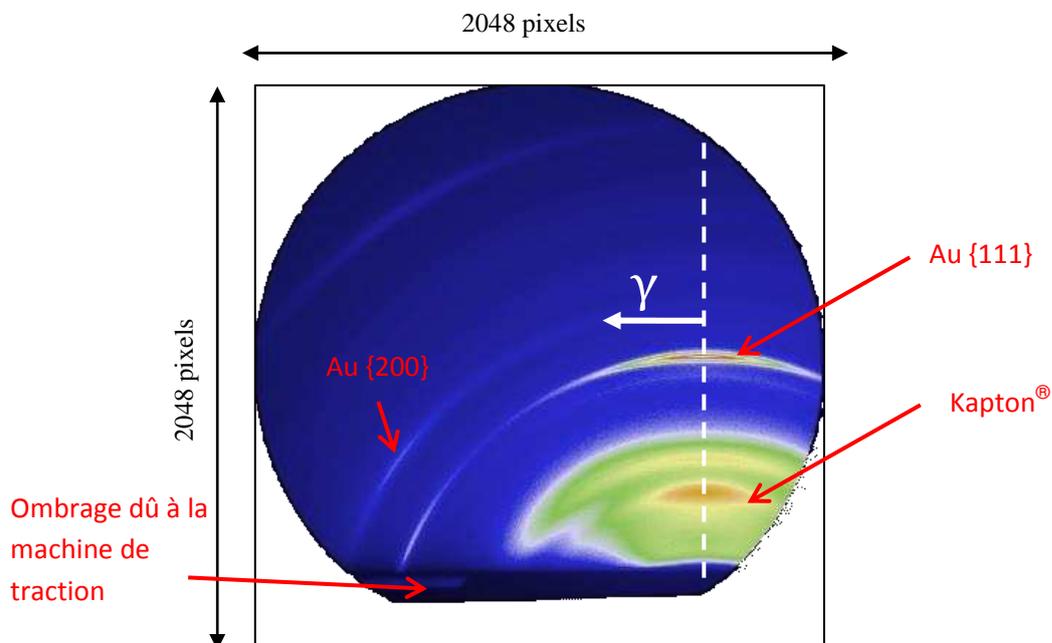


Figure III.6: Image de diffraction 2D brute d'un échantillon d'or obtenue avec le détecteur MARCCD 165. L'angle γ est défini entre la verticale (pointillé en blanc) et une position donnée sur la portion d'anneau de Debye Scherrer.

Il est possible de relier les angles ψ et ϕ aux angles θ , ω (angle d'incidence du faisceau X) et γ à l'aide des relations suivantes (III.4) [5] :

$$\cos(\psi) = \sin(\omega) \sin(\theta) + \cos(\omega) \cos(\theta) \cos(\gamma) \quad (\text{III.4})$$

$$\sin(\Phi) = \frac{-\cos(\omega) \sin(\theta) + \sin(\omega) \cos(\theta) \cos(\gamma)}{|\sin(\psi)|}$$

Avec ω l'angle d'incidence du faisceau de rayons X, Φ l'angle de rotation de l'échantillon autour de la normale à sa surface et θ le demi-angle de diffraction.

Pendant les mesures, le détecteur MARCCD SX165 est maintenu sur un support fixé sur la plateforme du diffractomètre Kappa-6 cercles de la ligne de lumière DiffAbs comme le montre la figure III.8. Nous avons rapproché le détecteur au plus près de la machine de traction tout en autorisant la rotation selon l'angle ϕ , c'est-à-dire à environ 300 mm (cf figure III.8). La machine de traction est inclinée d'un angle ω d'une valeur de 6° et $5,5^\circ$ pour respectivement la campagne de juin 2014 et novembre 2014 qui restera fixe pour toutes les mesures d'une même campagne. Nous avons travaillé à une énergie de 18 keV afin de pouvoir observer plusieurs familles de plans diffractant pour l'échantillon étudié et recueillir une large portion des anneaux de Debye Scherrer.

Pour un demi-angle de diffraction $\theta = 8,4^\circ$ correspondant à l'angle de Bragg des plans (111) de l'or pour la longueur d'onde sélectionnée ($\lambda = 0,6888 \text{ \AA}$), l'exploration en angles ψ , ϕ est tracée sur la figure ci-dessous. Dans ces conditions $\omega \neq \theta$, les courbes $\psi(\gamma)$ et $\phi(\gamma)$ ne passent pas par l'origine. Par ailleurs, ϕ varie sur une large plage angulaire en particulier à proximité de $\gamma = 0$.

Dans cette configuration expérimentale, il est possible d'obtenir une grande portion des anneaux de Debye Scherrer (grande couverture en angle γ et donc en angle ψ) pour plusieurs familles de plans (hkl) (grande couverture angulaire en 2θ). Par contre, les temps d'acquisition sont assez longs notamment à cause d'un temps de lecture d'environ 4 secondes.

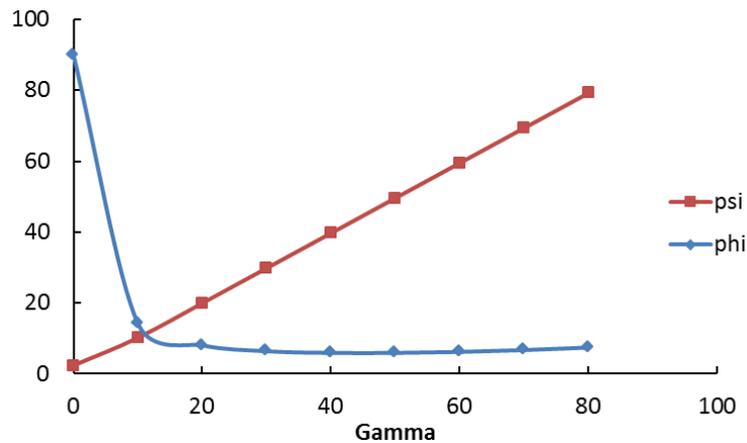


Figure III.7: Exploration en angles ψ (psi), ϕ (phi) sur un anneau de la famille de plans Au{111}.

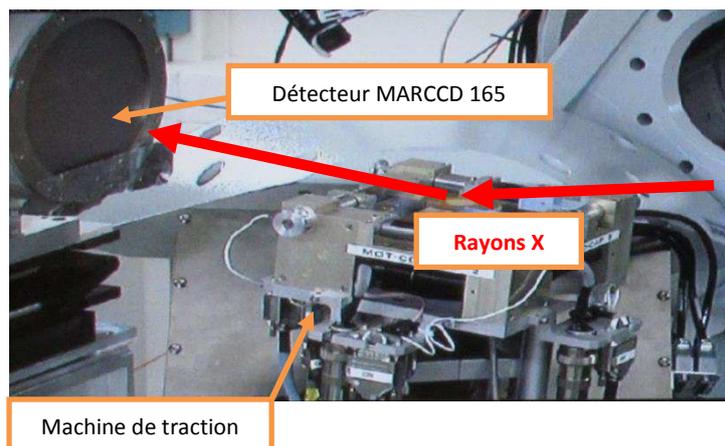


Figure III.8: Configuration expérimentale des essais de traction biaxiaux utilisant le détecteur MARCCD 165 sur la ligne de lumière DiffAbs.

Après acquisition de l'image 2D, une étape de calibration de la configuration expérimentale est nécessaire avant d'aller plus loin dans l'analyse proprement dite. Pour effectuer cette calibration, une mesure de la diffraction d'une poudre d'oxyde de cérium CeO_2 a été réalisée. Ensuite, une option du logiciel Fit2D [6-8] permet une calibration automatique que l'on peut visualiser pour apprécier sa justesse. Les paramètres de la calibration sont alors restitués sous la forme d'un tableau présenté en figure III.9.

DESCRIPTIONS	VALUES	CHANGE
SIZE OF HORIZONTAL PIXELS (MICRONS)	79.59000	X-PIXEL SIZE
SIZE OF VERTICAL PIXELS (MICRONS)	79.59000	Y-PIXEL SIZE
SAMPLE TO DETECTOR DISTANCE (MM)	302.4500	DISTANCE
WAVELENGTH (ANGSTROMS)	0.688801	WAVELENGTH
X-PIXEL COORDINATE OF DIRECT BEAM	1618.758	X-BEAM CENTRE
Y-PIXEL COORDINATE OF DIRECT BEAM	-100.7769	Y-BEAM CENTRE
ROTATION ANGLE OF TILTING PLANE (DEGREES)	-41.30705	TILT ROTATION
ANGLE OF DETECTOR TILT IN PLANE (DEGREES)	-0.479312	ANGLE OF TILT

Figure III.9: Copie d'écran du tableau regroupant les paramètres de calibration obtenus (et affichés) grâce au logiciel fit2D.

Il est possible d'extraire les informations des clichés 2D obtenus, notamment les angles 2θ ainsi que les intensités en fonction de l'angle γ , grâce à des algorithmes développés sous le logiciel Fit2D (caking). Nous pouvons ensuite reconstruire les diagrammes de diffraction classiques pour chaque angle γ et les ajuster à l'aide d'un programme développé sous le logiciel Scilab comme on peut le voir sur la figure III.10.

Tous les ajustements sont effectués à l'aide d'une Pearson VII symétrique et d'un fond continu linéaire. Sur la plage en 2θ choisie pour l'ajustement des pics de la famille de plans $\{111\}$, un pic est très nettement visible; il représente le signal du substrat : le Kapton[®]. La présence de ce pic a déjà été observée précédemment par Geandier et al. [9] qui ont démontré qu'un ajustement de ce dernier était possible pour extraire les déformations élastiques du Kapton[®]. Dans cette étude, nous avons décidé de ne pas ajuster ce pic du substrat en même temps que le pic de l'or et nous avons donc retiré de l'ajustement la plage angulaire où se trouvait ce signal. A la fin de l'analyse, les paramètres de l'ajustement (identiques à ceux récupérés lors des expériences utilisant le détecteur 2D XPAD S140) sont récupérés pour chaque angle γ .

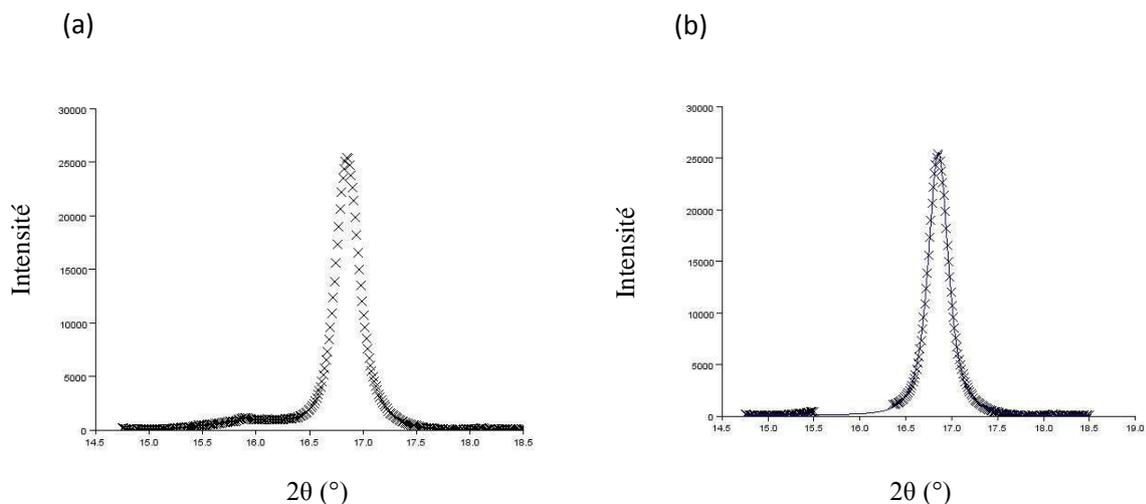


Figure III.10 : Pic de diffraction (111) pour les films d'or obtenu avec le détecteur MarCCD 165 et après intégration (a) profil initial où la bosse présente à 16° correspond au signal du substrat : le kapton® (b) ajustement à l'aide d'une Pearson VII symétrique et d'un fond continu linéaire après avoir retiré la plage angulaire correspondant au signal du kapton®. Les croix représentent la mesure initiale par diffraction des rayons X et la ligne continue correspond à l'ajustement.

Protocole expérimental pour les mesures avec le détecteur MarCCD 165 :

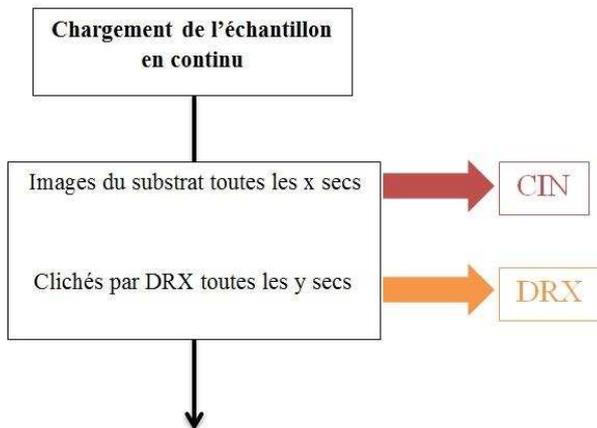


Schéma III.2: Protocole expérimental adopté pour les expériences utilisant le détecteur bidimensionnel MarCCD 165. CIN pour Corrélation d'Images Numériques et DRX pour Diffraction des Rayons X.

Dans cette partie, nous développons le protocole expérimental mis en place pour les expériences utilisant le détecteur bidimensionnel MarCCD 165 (schéma III.2).

Un chargement en continu dans les deux directions de sollicitations selon un chemin de chargement préalablement défini (équi ou non-équi-biaxial) de l'échantillon est effectué. Sa durée est d'environ 2 heures. Des images de la face arrière du substrat comportant le mouchetis ainsi que les clichés 2D de diffraction des rayons X sont pris simultanément pendant le chargement.

Pour conclure sur les aspects techniques des mesures, le tableau III.1 résume les détecteurs utilisés et les conditions expérimentales pour chaque campagne de mesures sur la ligne de lumière DiffAbs dont les résultats sont présentés dans ce travail de thèse :

Date de la campagne de mesure	septembre 2013	décembre 2013	juin 2014	novembre 2014
Détecteur utilisé	XPAD S140		MarCCD 165	
Energie de travail	8,8 keV		18 keV	
Taille du faisceau	Mode standard → 300 x 300 μm ²			
Distance échantillon-détecteur	613,8 mm	623,4 mm	302,45 mm	240,44 mm
Temps d'acquisition entre chargement	18 min	18 min	5 secs	5 secs
Angle d'incidence des Rayons X	variable		6 °	5,5°
Familles de plans étudiées	{111}	{200}	{311}	{111} {200}

Tableau III.1: Récapitulatif des campagnes de mesure sur comité de programme sur la ligne de lumière DiffAbs des détecteurs utilisés ainsi que des conditions expérimentales.

On constate que les deux paramètres ajustables sur la ligne DiffAbs et qui sont spécifiques d'une mesure de diffraction avec un faisceau de rayon X monochromatique, l'énergie et la distance échantillon-détecteur, sont complémentaires et semblent à première vue se compenser pour conduire à des domaines angulaires semblables et/ou une précision équivalente en combinant faible énergie et grande distance ou le contraire.

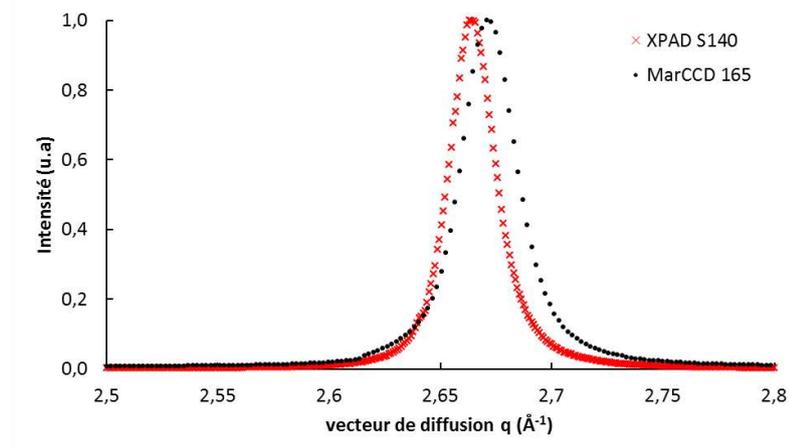


Figure III.11 : Superposition des pics de diffraction (111) mesurés avec le XPAD et le MAR en $\psi = 0^\circ$ pour un film d'or de 500 nm au moment du pré-chargement ($\sim 17N$).

En effet, les profils de diffraction sont similaires lorsqu'on les superpose en vecteur q (vecteur de diffusion (figure III.11)). Par contre, la taille des pixels en degrés n'est pas la même entre les deux détecteurs ; il y a ainsi un écart de 40 %, la valeur étant la plus faible pour le MarCCD 165. Le nombre de pixels (nombre de « points » de mesure) par largeur à mi-hauteur des deux pics ($0,2^\circ$ MAR et $0,3^\circ$ XPAD) est donc plus grand pour le XPAD (13 comparé à 25). En revanche, l'avantage du détecteur MAR réside dans le fait qu'il est le seul à offrir actuellement la possibilité d'essais de déformation en continu. On enregistre en une seule fois et en quelques secondes ce que l'on fait au mieux en 20 min avec le XPAD étant donné les mouvements en 2θ et ψ . La mesure globale ne dure alors que 2 heures et ne nécessite qu'une surveillance légère pour parer au plus vite à une défaillance de l'enregistrement ou du pilotage moteur par exemple. L'autre intérêt de ce détecteur réside dans le grand nombre de ψ que l'on peut utiliser pour appliquer la méthode des $\sin^2\psi$. Dans le cas du XPAD, chaque ψ nécessite un déplacement du détecteur et un enregistrement. On se concentre alors sur les directions de pôles et quelques valeurs entre les directions pour limiter le temps de mesure à chaque incrément de force.

III.3 : Analyse des déformations :

Les déformations élastiques des différentes familles de plans cristallins de l'échantillon polycristallin étudié sont obtenues à l'aide des résultats des ajustements des pics de diffraction. Lors du chargement mécanique du système film mince/substrat, l'évolution des distances inter-réticulaires qui constituent des jauges de déformation, entraîne le déplacement du pic de Bragg mesuré sur le film métallique (Figure III.12). En effet, la loi de Bragg nous dit que les distances inter-réticulaires d_{hkl} pour une famille de plan $\{hkl\}$ sont reliées à l'angle de diffraction θ_{hkl} par la relation $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = \lambda$. On peut donc, grâce à cette modification des distances inter-réticulaires, calculer les déformations élastiques dans le film mince pour différentes familles de plans $\{hkl\}$ à l'aide de la relation suivante (III.5) :

$$\varepsilon_{\Phi\Psi} = \ln\left(\frac{d_{\Phi\Psi}^{TX}}{d_{\Phi\Psi}^{T0}}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_{\Phi\Psi}^{T0}}{\sin\theta_{\Phi\Psi}^{TX}}\right) \approx \frac{d_{\Phi\Psi}^{TX} - d_{\Phi\Psi}^{T0}}{d_{\Phi\Psi}^{T0}} \quad (\text{III.5})$$

Où $\theta_{\Phi\Psi}^{TX}$, $d_{\Phi\Psi}^{TX}$, $\theta_{\Phi\Psi}^{T0}$ et $d_{\Phi\Psi}^{T0}$ sont les positions angulaires du pic de diffraction et les distances inter-réticulaires associées pour l'état chargé TX et l'état de référence T0 respectivement.

Dans la suite, nous allons analyser les déformations élastiques obtenues à l'aide des deux détecteurs bidimensionnels décrits ci-dessus :

- L'XPAD S140
- Le MarCCD 165

et ceci dans le cas d'un chemin de chargement non-équibiaxial.

Pour ces deux échantillons, les déformations élastiques obtenues sont tracées en fonction de l'angle d'inclinaison Ψ grâce aux mesures de diffraction effectuées pour des couches minces possédant deux épaisseurs différentes : 500 nm et 3 x 10 nm. L'état de pré-charge est pris comme état de référence pour le calcul des déformations appliquées.

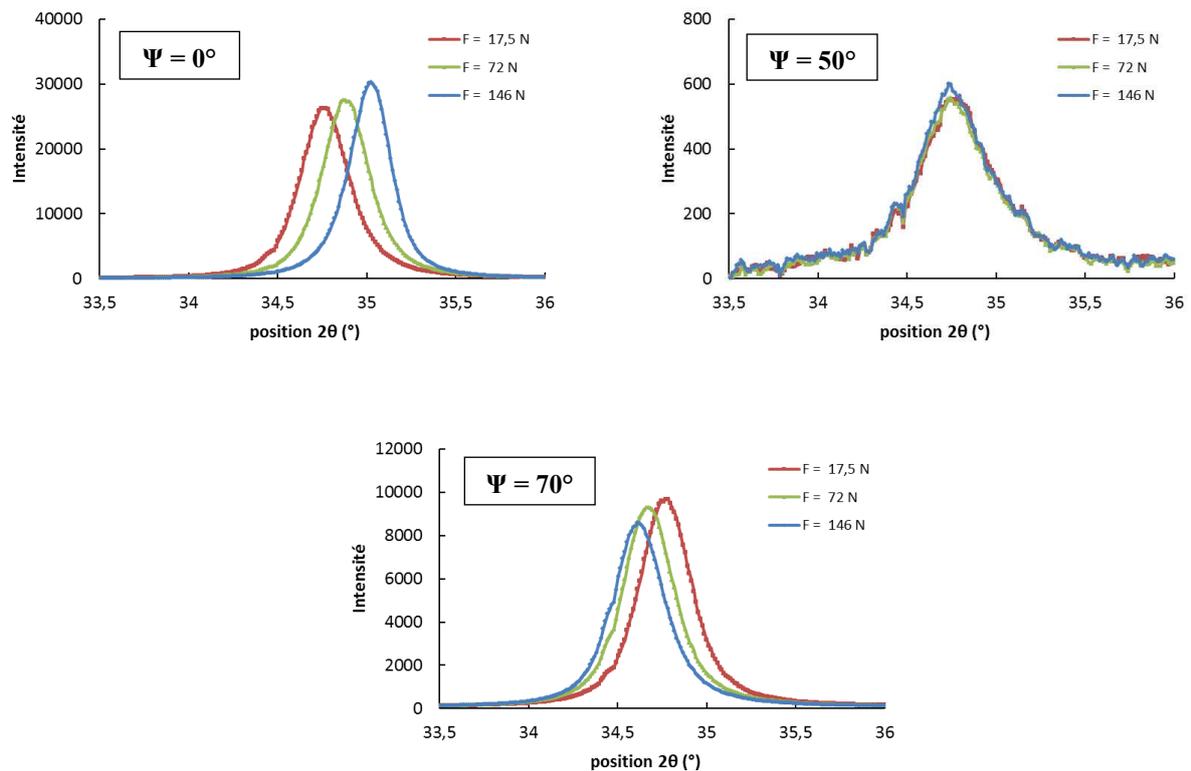


Figure III.12: Déplacement de la position du pic de Bragg Au (111) en fonction de la force appliquée F dans la direction $\phi = 0^\circ$ (axe 22) pour un essai équi-biaxial pour 3 angles ψ particuliers. Les pics de diffraction ont été enregistrés avec le détecteur XPAD à 8,8 keV. Les déplacements entre les forces extrêmes sont de $+0,3^\circ$ en $\psi = 0^\circ$, 0° en $\psi = 50^\circ$ et $-0,15^\circ$ en $\psi = 70^\circ$.

III.1.3.1 : Etude de l'échantillon d'or séquencé d'épaisseur 30 nm:

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser aux déformations élastiques obtenues avec les deux détecteurs bidimensionnels pour un ratio en force non-équibiaxial égal à 0,8. Dans un souci de clarté, nous ne présenterons les courbes $\varepsilon - \sin^2 \psi$ (figure III.13) que pour 5 chargements notés T1 à T5. Les résultats présentés ont été obtenus pour la famille de plan Au {111} pour les directions $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$ pour les deux détecteurs.

On peut remarquer une allure générale des courbes $\varepsilon - \sin^2 \psi$ similaire entre les deux détecteurs bidimensionnels. A mesure du chargement, la pente moyenne des courbes augmente dans le cas des deux détecteurs. Une des grandes différences entre les courbes obtenues est le nombre de points.

Seuls 8 angles ψ choisis ont été étudiés avec le détecteur XPAD S140, c'est-à-dire pour les expériences effectuées en pas à pas, tandis que 86 angles ψ ont pu être atteints avec le détecteur MarCCD 165 (essais continus). A partir de ces courbes $\varepsilon - \sin^2 \psi$, il est possible de calculer la déformation élastique dans les deux directions principales, c'est-à-dire pour $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) et pour $\Phi = 90^\circ$ (axe 11) présentée en figure III.14

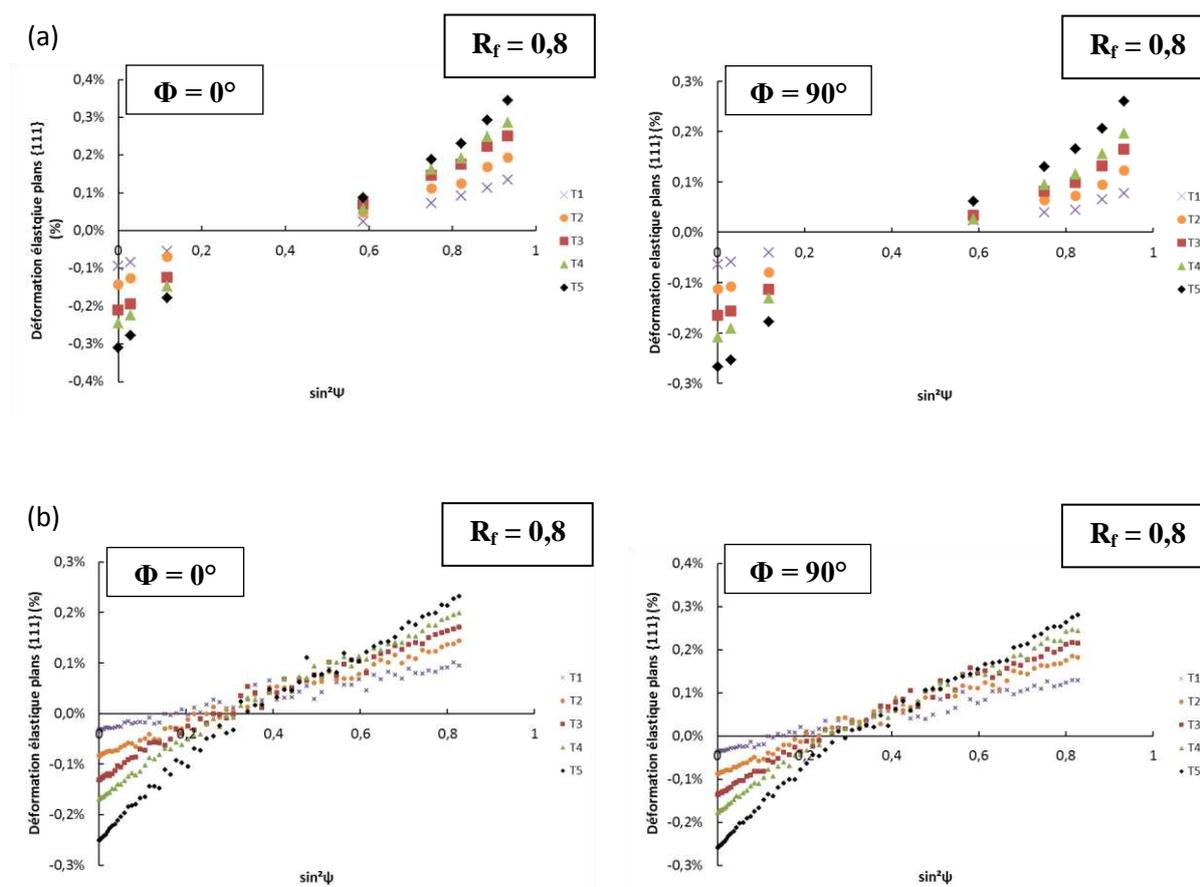
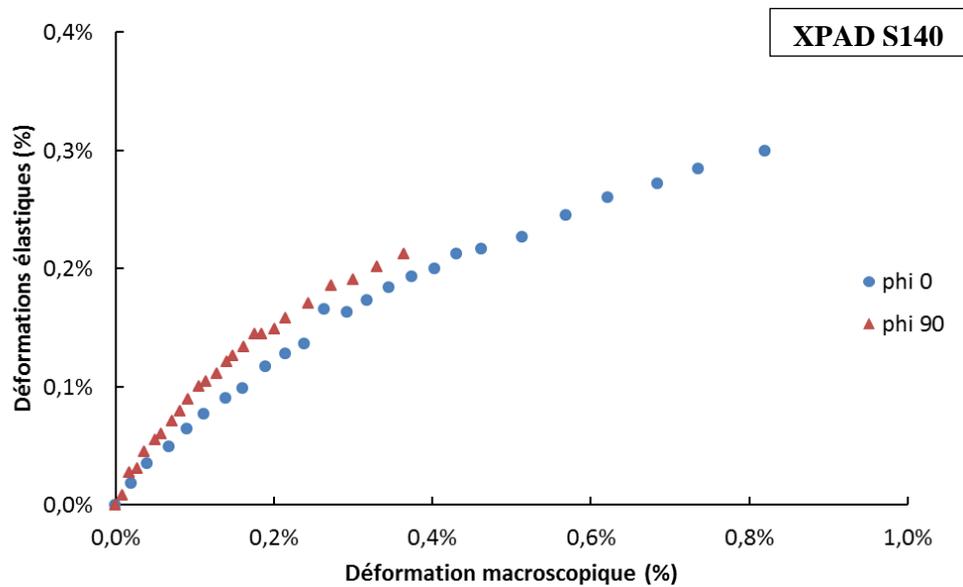


Figure III.13: Evolution des déformations élastiques en fonction de $\sin^2 \psi$ obtenues pour la famille de plans Au $\{111\}$ d'un échantillon d'or d'épaisseur 3×10 nm au cours d'un chargement non-equi-biaxial selon $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 90^\circ$ pour (a) le détecteur XPAD S140 et (b) MarCCD 165.

On peut remarquer, en premier lieu, que les allures des courbes des déformations obtenues par diffraction des rayons X en fonction de la déformation macroscopique du substrat (figure III.14) ont des allures similaires et présentent deux régimes de déformation : un premier régime où le film mince se déforme élastiquement et un second où ce dernier se déforme inélastiquement.

On peut observer pour l'essai continu une densité de points de mesures supérieure à celle obtenue avec un chargement en pas à pas qui permet une définition du domaine élastique plus précise. On peut aussi remarquer que la limite d'élasticité qui correspond à la fin du domaine élastique est plus basse dans le cas d'un chargement continu qui est un chargement plus rapide (vitesse de déformation égale à $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) qu'un chargement pas à pas (vitesse de déformation égale à $1,7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). Ce résultat est contraire à ce qui était attendu car il est rapporté dans la littérature que la limite d'élasticité d'un matériau augmente quand la vitesse de déformation augmente [10-11]. En deuxième lieu, on peut observer que le ratio de déformation macroscopique obtenu par corrélation d'images numériques entre les deux branches de l'éprouvette n'est pas identique pour l'essai en continu (ratio de déformation égal à 0,63) et l'essai en pas à pas (ratio de déformation égal à 0,53) malgré le fait qu'un même ratio en force égal à 0,8 ait été imposé à ces deux échantillons.

(a)



(b)

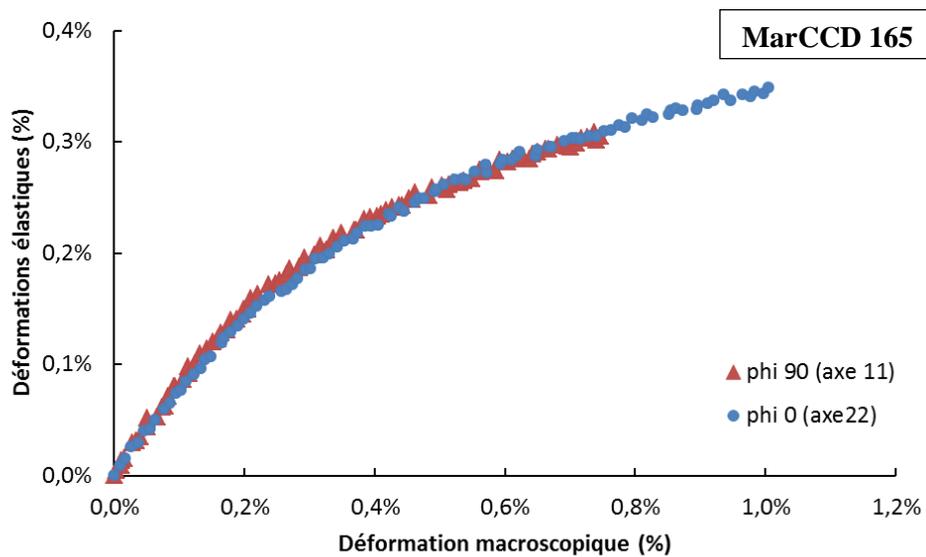


Figure III.14: Courbes des déformations élastiques obtenues par diffraction des rayons X en fonction de la déformation macroscopique du substrat pour les deux directions de sollicitations $\phi = 0^\circ$ (axe22) et $\phi = 90^\circ$ (axe11) pour un échantillon d'or de 3×10 nm lors d'un chargement non-équi-biaxial ($R_f = 0,8$) pour (a) l'XPAD S140 et (b) le MarCCD 16.

III.1.3.2 : Etude de l'échantillon d'or d'épaisseur 500 nm:

Dans un second temps, nous allons maintenant effectuer la même étude que celle présentée précédemment pour un échantillon d'or de 500 nm d'épaisseur auquel on impose un ratio en force égal à 0,8. Comme précédemment, nous présenterons les courbes $\varepsilon - \sin^2 \psi$ (figure III.15) pour les directions $\phi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$ pour quelques états de chargement notés T1 à T5 dans un souci de clarté. Les résultats présentés ont été obtenus pour la famille de plans Au {111}.

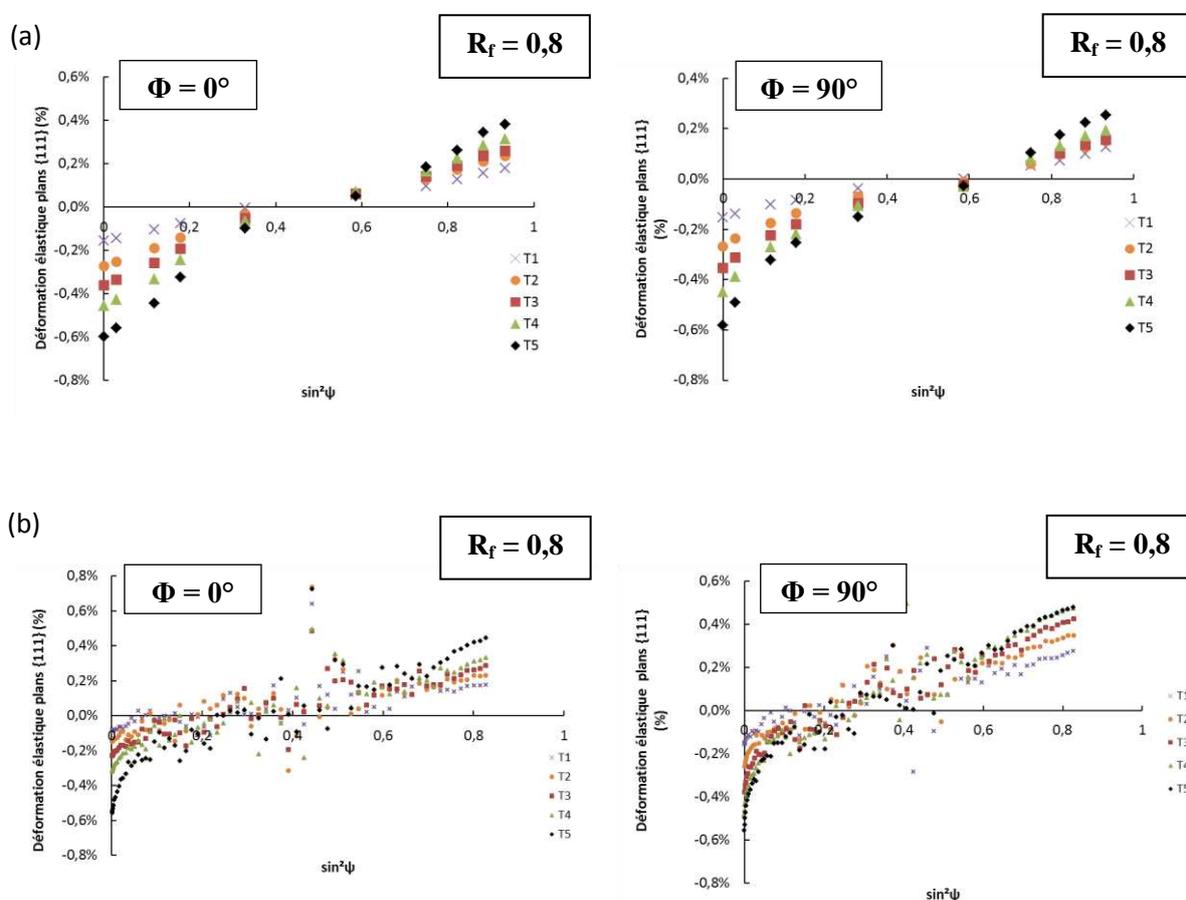


Figure III.15: Evolution des déformations élastiques en fonction de $\sin^2 \psi$ obtenues pour la famille de plans Au {111} d'un échantillon d'or d'épaisseur 500 nm au cours d'un chargement non-equi-biaxial selon $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 90^\circ$ pour (a) le détecteur XPAD S140 et (b) MarCCD 165.

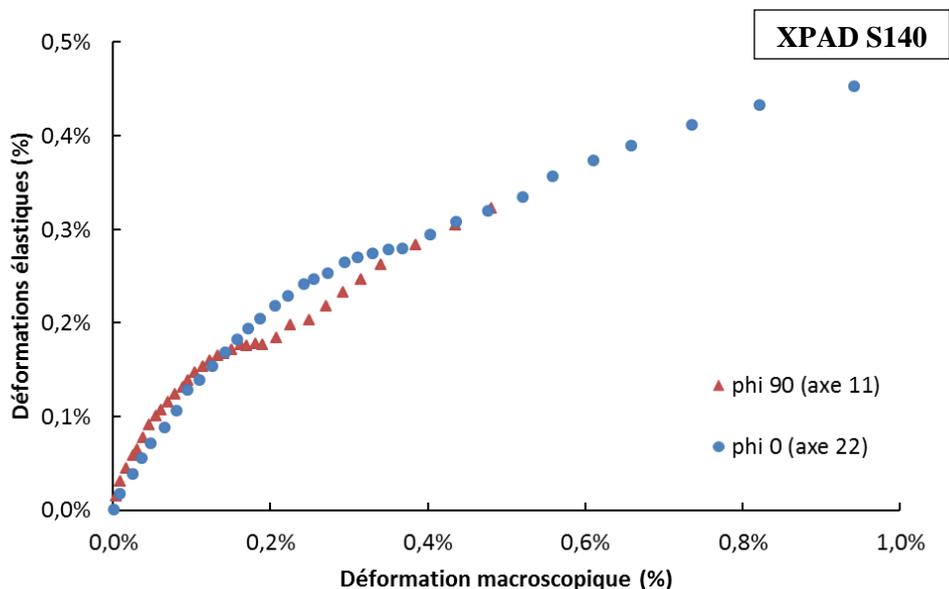
Comme précédemment pour l'échantillon d'or de 3 x 10 nm d'épaisseur, on peut remarquer que la densité de points expérimentaux sur les courbes entre les deux détecteurs est différente : seuls 11 angles ψ ont été étudiés dans le cas d'un chargement pas à pas utilisant l'XPAD S140 alors que 86 angles ψ ont pu être étudiés à l'aide du MarCCD 165 pendant les essais en continu. On peut remarquer que, contrairement à l'échantillon d'or 3 x 10 nm, les courbes $\varepsilon - \sin^2 \psi$ ne sont pas linéaires et présentent deux tendances : linéaire à grand angle ψ et plus ou moins courbe pour des angles ψ de faible valeur. Cet effet de courbure est plus marqué dans le cas du détecteur 2D MarCCD. On peut remarquer que les points expérimentaux obtenus en dehors des directions de pôle ont un comportement chaotique dans le cas du chargement continu utilisant le MarCCD 165 : cet effet est induit par la forte texture de fibre présente au sein de l'échantillon d'or d'épaisseur 500 nm.

A partir de ces courbes $\varepsilon - \sin^2 \psi$, il est possible de calculer, de la même manière que pour l'échantillon d'or 3x10 nm, la déformation élastique dans les deux directions principales, c'est-à-dire pour $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) et pour $\Phi = 90^\circ$ (axe 11) en modélisant ces courbes par une droite linéaire (sans modéliser l'effet de courbure aux petits angles ψ) en ne prenant qu'en compte que les points autour des deux directions de pôles, c'est-à-dire autour de $\psi = 0^\circ$ et 70° .

On peut voir sur ces courbes (figure III.16) une différence lors de la transition entre le régime I et le régime II défini de la même façon que pour l'échantillon de 500 nm d'épaisseur. Lors de l'essai pas à pas, on peut remarquer une nette « cassure » des courbes pour les déformations suivant les deux axes de sollicitations, c'est-à-dire que l'on observe un petit plateau après le régime élastique puis une nette remontée de la déformation élastique. Ce changement dans les courbes pourrait être attribué à un changement de vitesse de sollicitation du matériau étudié durant l'expérience. Comme on peut le voir, l'espacement entre les points expérimentaux se situant après le plateau en déformation est plus grand et indique que des incréments de force plus grands ont été effectués. Ceci n'est pas le cas pour le chargement en continu, puisque la vitesse de sollicitation du matériau reste la même tout au long de l'essai, ce qui pourrait expliquer que l'on ne voit pas la « cassure » sur les courbes de déformation.

En revanche, comme pour l'échantillon de 3x10 nm, on constate que l'essai en déformation n'est pas identique puisque les ratios de déformation macroscopique ne sont pas égaux : 0,51 et 0,61 respectivement pour l'essai pas à pas et l'essai en continu.

(a)



(b)

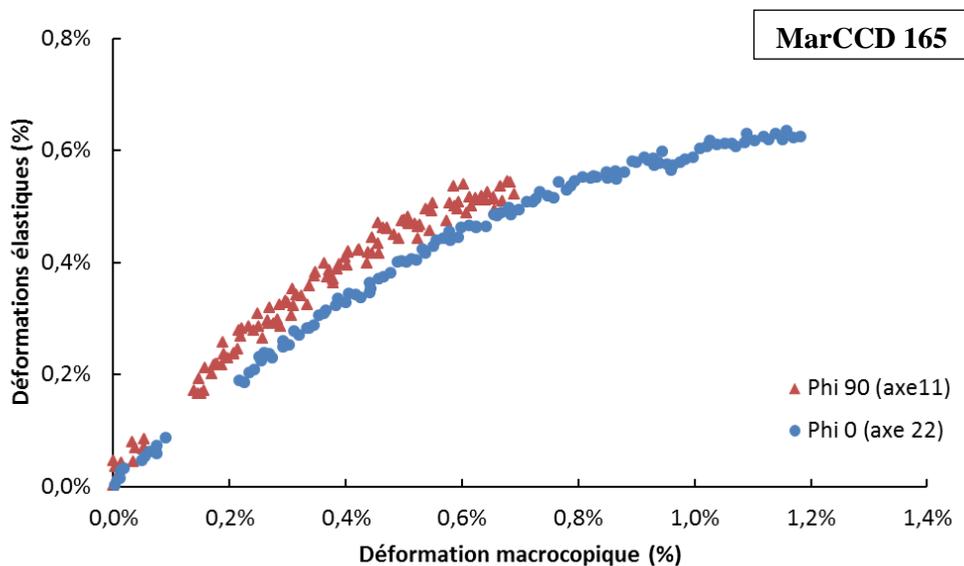


Figure III.16: Evolution des déformations élastiques obtenues par diffraction des rayons X en fonction de la déformation macroscopique du substrat pour les deux directions de sollicitations $\phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\phi = 90^\circ$ (axe 11) en ne considérant que les directions de pôles pour un échantillon d'or de 500 nm lors d'un chargement non-équi-biaxial ($R_f = 0,8$) pour (a) l'XPAD S140 et (b) le MarCCD 165 où le trou sur les deux courbes correspond à un arrêt des mesures par diffraction des rayons X.

Conclusion

Les essais biaxiaux de couches d'or de 500 nm et 3 x 10 nm d'épaisseur ont été réalisés avec deux configurations expérimentales employant toutes deux un détecteur bidimensionnel. Afin d'accélérer d'un facteur de l'ordre 10, l'utilisation d'un détecteur bidimensionnel de grande surface (diamètre de 165 mm) comme le MAR CCD permet des chargements en mode continu. Cette procédure offre en outre des perspectives extrêmement intéressantes dans le domaine des essais cycliques pour la fatigue (fréquence, vitesse de déformation) que le mode pas à pas ne permet pas d'envisager. La contrainte majeure pour des essais cycliques est lié au temps mort du détecteur (environ 3.4 sec). Un avantage est la grande surface de collecte du signal de diffraction qui permet d'avoir un grand nombre de points sur les courbes $\sin^2\psi$. Cependant, l'avenir réside néanmoins dans les détecteurs XPAD qui, du fait de leur technologie innovante, font partie des nouvelles générations qui supplantent les détecteurs CCD (temps de lecture et faible dynamique/sensibilité et du bruit de fond important qui sont des facteurs limitant aux grandes vitesses de déformation). Dans un avenir proche, la ligne DiffAbs s'équipera d'un détecteur XPAD courbe de grande surface qui permettra alors de réaliser des essais continus.

Concernant les mesures effectuées en $\sin^2\psi$ sur les films d'or très texturés puis de faible épaisseur, les résultats obtenus avec les deux types de détecteur sont équivalents. L'allure asymptotique en $\psi=0$ pour l'échantillon d'épaisseur 500 nm et qui se confirme aussi pour celui d'épaisseur 30 nm mais de manière moins marquée (plus prononcé dans le cas de l'essai equi-biaxial) est bien un effet de non linéarité lié au matériau polycristallin soumis à un chargement biaxial et non à un artefact de détection. Nous décrirons dans le chapitre suivant la méthode utilisée pour extraire la déformation intra granulaire en fonction du chargement à partir de ces courbes.

Références bibliographiques

- [1] Basolo. S, Berar. J. F, Boudet. N, Breugnon. P, Chantepie. B, Clemens. J. C, Delpierre. P, Dinkespiler. B, Hustache. S, Medjoubi. K, Menouni. M, Morel. C, Pangaud. P, Vigeolas. E, A 20 kpixels CdTe photon-counting imager using XPAD chip, Nuclear Instruments and Methods A (2008) **589**, 268–274
- [2] Le Bourlot. C, Landois. P, Djaziri. S, Renault. P.-O, Le Bourhis. E, Goudeau. P, Pinault. M, Mayne-L'Hermite. M, Bacroix. B, Faurie. D, Castelnau. O, Launois. P, Rouziere. S, Synchrotron X-ray diffraction experiments with a prototype hybrid pixel detector, Journal of Applied Crystallography (2012) **45**, 38-47
- [3] Guillou. R, Renault. P.O, Le Bourhis. E, Goudeau. P, Godard. P, Geandier. G, Faurie. D, Thiaudière. D, Mocuta. C, Time-Resolved X-Ray stress analysis in multilayered thin sfilms during continuous loading: Use of 2D remote detection, Advanced Materials Research (2014) **996**, 878-883
- [4] Pecharsky. V, Zavalij. P, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials , Second Edition, Springer US publisher, 2009
- [5] Faurie. D, Geandier. G, Renault. P.-O, Le Bourhis. E, Thiaudière. D, $\text{Sin}^2\psi$ analysis in thin films using 2D detectors: Non linearity due to set up, stress state and microstructure, Thin Solid Films (2013) **530** 25-29
- [6] Hammersley. A.P, Svensson. S.O, Hanfland. M, Fitch. A.N, Häusermann. D, 'Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan', High Pressure Research (1996) **14**, 235-248
- [7] Hammersley. A.P, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, 'FIT2D: An Introduction and Overview', (1997)

- [8] Hammersley. A.P, ESRF Internal Report, ESRF98HA01T, FIT2D V9.129 Reference Manual V3.1 (1998)
- [9] Geandier. G, Renault P.-O, Le Bourhis E, Goudeau. P, Faurie D, Le Bourlot. C, Djémi. P, Castelnau. O, Chérif. M, Elastic-strain distribution in metallic film-polymer substrate composites, *Applied Physics Letters* (2010) **96**, 041905
- [10] Jonnalagadda. K, Karanjgaokar. N, Chasiotis. I, Chee. J, Peroulis. D, Strain rate sensitivity of nanocrystalline Au films at room temperature, *Acta Materialia* (2010) **58**, 4674-4684
- [11] Zhu Y.T, Liao X.Z, Wu X.L, Deformation twinning in nanocrystalline materials, *Progress in Materials Science* (2012) **57**, 1–62.

Chapitre IV

Effet de microstructure sur le comportement mécanique de films minces d'or pour une diminution de taille de grains d'un facteur 10

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude concernant les essais in-situ de traction biaxiaux couplés à la diffraction des rayons X (DRX) et à la corrélation d'images numériques (CIN) effectués au synchrotron SOLEIL pendant deux campagnes de mesures. L'objectif de ce chapitre est de présenter et d'appliquer la méthode de détermination des déformations élastiques principales au cas de films minces possédant deux épaisseurs différentes : 500 nm et 30 nm. Dans un premier temps, nous présenterons le comportement mécanique d'un film mince d'or de 500 nm et de 30 nm pour un chemin de chargement equi-biaxial. Nous déterminerons et comparerons les limites d'élasticité pour les deux épaisseurs des films d'or. Ensuite, nous étudierons l'effet du chemin de chargement sur le comportement mécanique et sur la limite d'élasticité dans des films d'or de 500 nm et 30 nm. L'objectif final est de tracer les surfaces de charges afin d'en déduire les modes d'endommagements des films minces et l'influence de la taille des domaines cohérents de diffraction sur la nature de ces modes de déformation.

IV.1 : Configuration expérimentale:

Pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre, les mesures par diffraction des rayons X sur les films minces ont été effectuées à l'aide d'un détecteur 2D XPAD S140 qui est monté sur le bras « 2θ » du diffractomètre Kappa - 6 cercles de la ligne de lumière DiffAbs dont la configuration expérimentale est détaillée dans le chapitre III. Nous avons travaillé avec une énergie de rayonnement X de 8,8 keV. Des mesures optiques sur un mouchetis placé sur la face arrière non revêtue du substrat ont été effectuées grâce à une caméra CCD équipée d'un télécentrique, positionnée sous l'échantillon, présentée dans le chapitre II. La configuration expérimentale utilisée est représentée en figure IV.1.

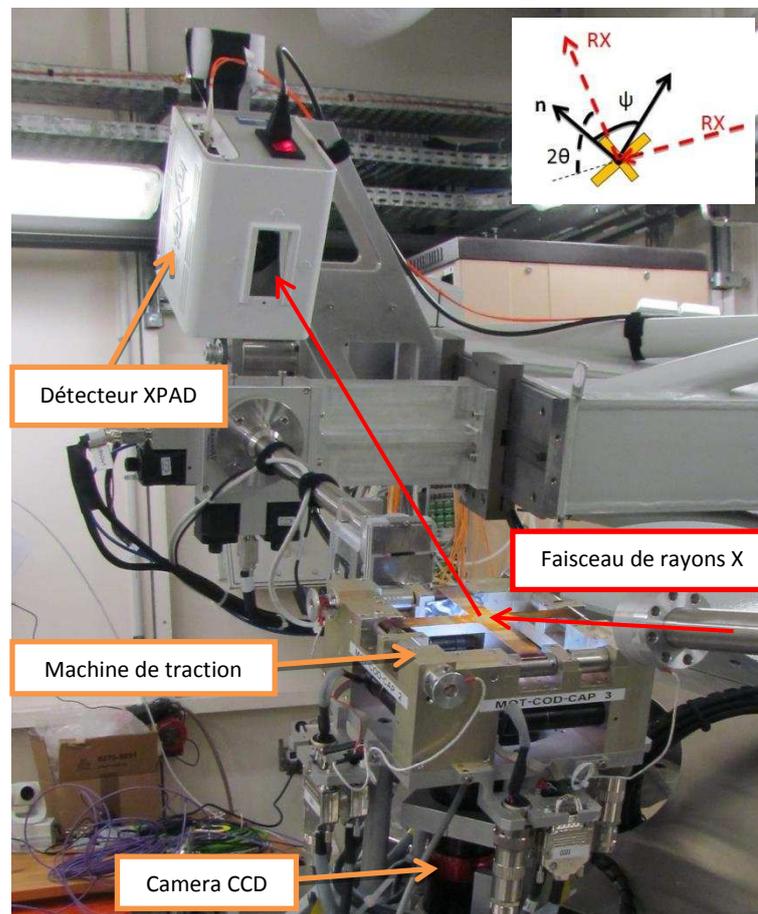


Figure IV.1: Configuration expérimentale des essais de traction biaxiaux sur la ligne de lumière DiffAbs utilisant l'XPAD S140. L'encart donne une représentation schématique de la configuration de mesure : 2θ est l'angle de diffraction et Ψ l'angle d'inclinaison (angle entre la normale aux plans diffractant et la normale à la surface de l'échantillon \mathbf{n}).

Les montées en force ont été effectuées par paliers après un pré-chargement (ou état initial) de $17 \text{ N} \pm 0.5 \text{ N}$ systématique pour tous les échantillons lors de l'installation de ces derniers sur la machine de traction. Ce pré-chargement constitue l'étape de mise en place de l'éprouvette qui permet ensuite de limiter le déplacement en hauteur des échantillons pendant les essais de traction. Cette force initiale constitue notre état de référence T0. Pour chaque état de charge (incrément de charge), nous pouvons calculer la déformation appliquée en utilisant l'état initial comme référence pour les deux directions de sollicitations du matériau $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\Phi = 90^\circ$ (axe 11) à l'aide de l'équation (III.5)

IV.2 : Analyse de la déformation appliquée par diffraction des rayons X dans le cas d'un matériau à texture de fibre

Il est possible d'étudier les déformations des échantillons selon deux possibilités :

- En prenant en compte tous les angles d'inclinaison d'une même famille de plan.
- En utilisant la méthode des directions idéales, c'est-à-dire en prenant en compte une combinaison des différentes directions de pôle des familles de plans Au {111} et {200} (familles de plans communes aux différents types d'échantillons étudiés). Nous montrerons dans la suite que le fait de prendre en compte la famille de plan Au {311} ne change pas significativement les valeurs des déformations élastiques.

Dans le cas d'une couche mince élaborée avec un matériau localement anisotrope élastiquement et présentant une texture de fibre {111} comme c'est le cas pour les échantillons étudiés pendant ce travail de thèse, il est possible de relier les contraintes appliquées aux déformations mesurées par diffraction à l'aide la méthode des directions idéales [1-2].

Il est possible d'écrire les équations de déformations [3-4] pour les modèles de Reuss (IV.1) et de Voigt (IV.2) pour un état de contrainte biaxiale :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta_\psi}\right) = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cdot \left[\begin{array}{c} \frac{S_{11} - S_{12} + S_{44}}{6} \cdot \cos(2\phi) \sin^2_\psi \\ - (S_{11} + S_{12} + \frac{S_{44}}{6}) \frac{\sin(3\beta + \phi) \sin(2\psi)}{3(2)^{1/2}} \end{array} \right] \\ + (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \cdot \left[\frac{2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}}{6} + \frac{S_{44}}{4} \sin^2_\psi \right] + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta_\psi^0}\right) \quad (IV.1)$$

$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta_\psi}\right) = (\sigma_{11} - \sigma_{22}) \cdot \left[\frac{3(S_{11} - S_{12}) S_{44}}{2(4S_{11} - 4S_{12} + S_{44})} \cdot \cos(2\phi) \sin^2_\psi \right] \\ + (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \cdot \left[\frac{2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}}{6} + \frac{S_{44}}{4} \sin^2_\psi \right] + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta_\psi^0}\right) \quad (IV.2)$$

Avec σ_{11} et σ_{22} les contraintes biaxiales planes et S_{ij} les souplesses du matériau massif. L'angle β correspond à la rotation autour de la direction normale à la surface de l'échantillon. Cet angle β pour $\phi = 0^\circ$ doit être remplacé par $\beta - 90^\circ$ pour $\phi = 90^\circ$.

Pour le cas du modèle de Reuss (IV.1), on peut voir que l'évolution en fonction des $\sin^2\psi$ n'est pas linéaire à cause du terme de dépendance en $\sin(2\psi)$ dans le cas d'un essai non-équibiaxial (figure IV.2). Cette non linéarité augmente avec l'anisotropie élastique locale et est surestimée [4].

Dans le cas du modèle de Voigt (IV.2), on peut remarquer que cette relation est linéaire entre les déformations mesurées par diffraction et $\sin^2\Psi$ (figure IV.2). Bien évidemment cette relation est dépendante de l'angle Φ car les contraintes appliquées sont non-équi-biaxiales.

Il est possible de calculer la moyenne des déformations obtenues pour les deux angles Φ étudiés dans ce travail, c'est-à-dire $\Phi = 0^\circ$ et $\Phi = 90^\circ$. On obtient donc une relation linéaire en fonction $\sin^2\Psi$ (IV.3) :

$$\frac{(\{\epsilon_{33}\}_{0,\psi} + \{\epsilon_{33}\}_{90,\psi})}{2} = (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \cdot \left[\frac{2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}}{6} + \frac{S_{44}}{4} \sin^2 \psi \right] \quad (IV. 3)$$

Cette relation est identique quel que soit le modèle pris en compte (Reuss ou Voigt) et est donc indépendante au modèle utilisé (figure IV.2).

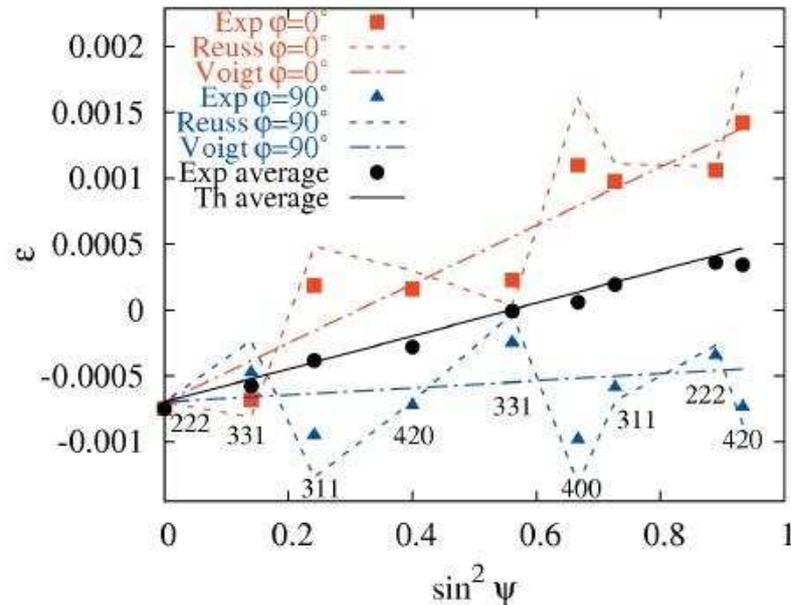


Figure IV.2: Evolution des déformations obtenues par diffraction des rayons X en fonction des $\sin^2\Psi$ pour les modèles de Reuss (en pointillés) et de Voigt (en lignes discontinues) et pour les résultats expérimentaux (symboles pleins) pour les deux directions $\phi = 0^\circ$ (en rouge) et $\phi = 90^\circ$ (en bleu). Les moyennes théorique et expérimentale sont représentées respectivement en trait noir continu et en symboles circulaires pleins noirs [4].

IV.3 : Comportement mécanique de films minces d'or :

Dans cette première étude, nous allons nous intéresser à des essais effectués sur différents films minces d'or texturés $\{111\}$:

- Un film d'or d'épaisseur 500 nm
- Un film d'or séquencé d'épaisseur 3 x 10 nm

Nous allons étudier, pour les deux types d'échantillons, la réponse mécanique des grains d'or pendant un essai de traction equi-biaxial.

IV.3.1 : Etude du film mince d'or d'épaisseur 500 nm :

Pour cet échantillon, l'essai equi-biaxial a été réalisé en 24 étapes de chargements pour des forces croissantes allant de 17 (pré-chargement) à 150 N. Les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées pour cet échantillon sur les familles de plans {111}, {200} et {311}.

La figure IV.3 présente les courbes ε (déformations) – $\sin^2\Psi$ obtenues pour la famille de plans Au {111} pour laquelle les mesures ont été réalisées pour 11 angles Ψ différents (allant de 0 à 75°). L'angle d'inclinaison $\Psi = 5^\circ$ sera retiré de l'étude car une saturation des clichés de diffraction 2D rend impossible l'exploitation des images. Ces mesures ont été réalisées dans les deux directions de traction $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\Phi = 90^\circ$ (axe 11). On peut observer une non-linéarité des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ qui est très marquée autour de $\psi=0$. Cette dernière est présente dès les premières étapes de chargement appartenant au domaine élastique et est présente sur l'ensemble des courbes. Nous avons vérifié dans un premier temps que ces effets de non linéarité n'étaient pas dus à des artefacts de détection. Cette non-linéarité provient très certainement d'un effet de texture prononcée que présente cet échantillon combiné à une anisotropie élastique et de forme des cristallites, une croissance colonnaire ayant été mise en évidence lors de précédentes études [5]. Des effets de non-linéarité ont été observés dans d'autres systèmes tels que le cuivre ou le nickel par l'équipe du professeur Mittemeijer [6-8] qui attribue cet effet à une anisotropie de surface. On peut aussi voir que cet échantillon n'est pas parfaitement texturé {111} car nous avons pu faire des mesures entre les deux directions de pôles (0° et 70,5°) où l'intensité des pics de diffraction n'était pas nulle comme le montre les courbes d'intensité. Il existe donc une composante de texture isotrope non négligeable.

Nous avons pu obtenir les mêmes courbes présentées en annexe 1 pour les familles de plans Au {200} et {311} pour laquelle les mesures ont été réalisées pour respectivement 5 Ψ autour de la direction de pôles (entre 45° et 60°) et 6 Ψ (entre 25° et 61°).

De même, nous avons observé de fortes non-linéarités pour les courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ y compris dans le domaine élastique.

La méthode des moyennes qui permet de s'affranchir des problèmes liés au choix du modèle d'interaction granulaire sera utilisée ici pour l'association des familles de plans {111}, {200} et {311} dans un premier temps et avec l'association des familles de plans {111} et {200} afin de faciliter la comparaison avec l'échantillon d'or de 3 x 10 nm d'épaisseur.

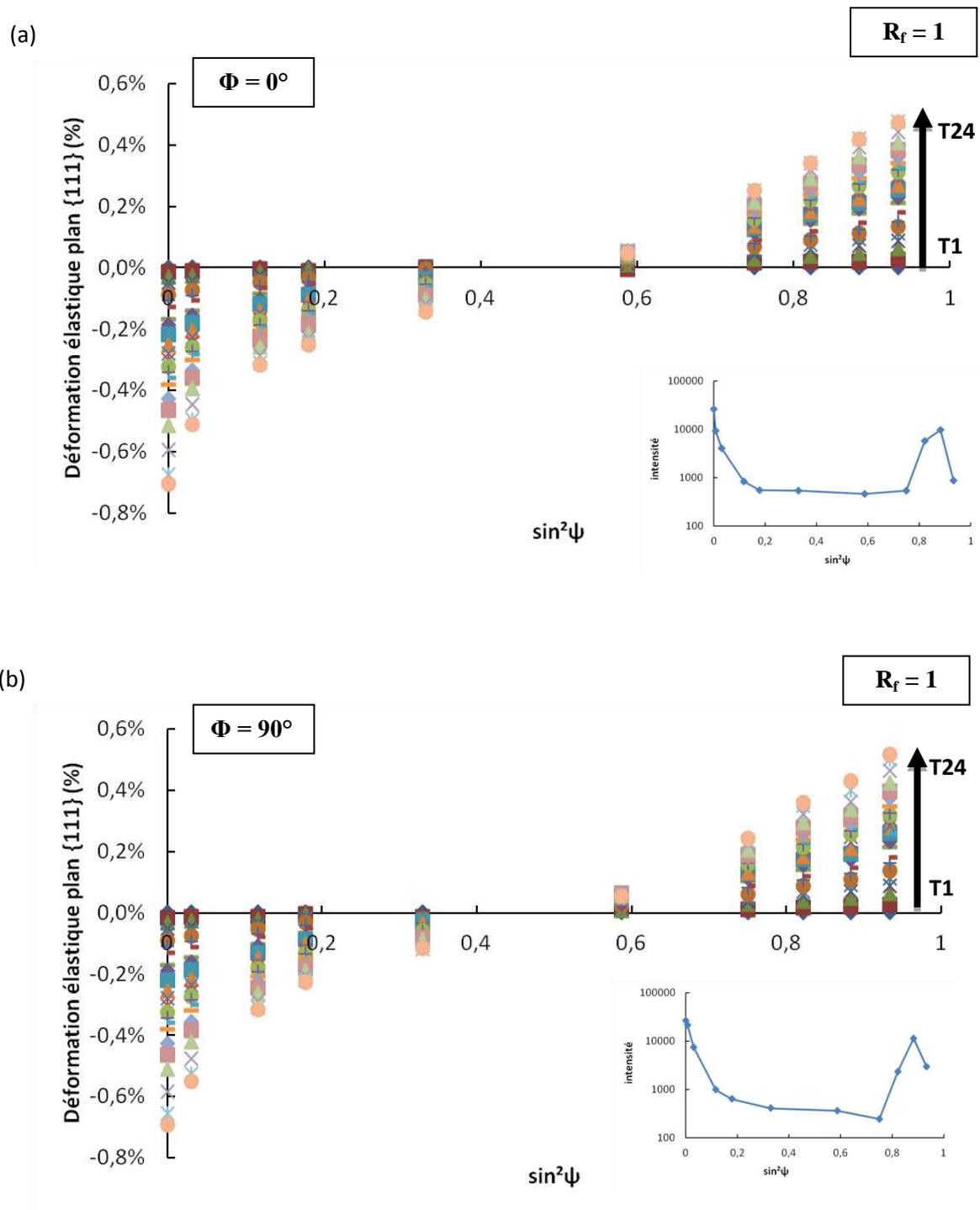


Figure IV.3: Déformations élastiques pour la famille de plans Au {111} pour un échantillon d'or d'épaisseur 500 nm pour un chargement equi-biaxial. (a) selon $\Phi = 0^\circ$ et (b) selon $\Phi = 90^\circ$. L'encart donne l'évolution de l'intensité du maximum du pic de diffraction (échelle logarithmique) en fonction de l'angle d'inclinaison.

Nous pouvons donc tracer, à l'aide de cette méthode, les courbes $\varepsilon_{\text{moy}} - \sin^2\Psi$ ainsi que la déformation moyenne obtenue à l'aide de l'équation (IV.4) en fonction de la déformation macroscopique (obtenue par corrélation d'images numériques) pour ces deux cas présentés en figures IV.4 et IV.5. L'état initial sera considéré comme la référence pour le calcul de la déformation élastique.

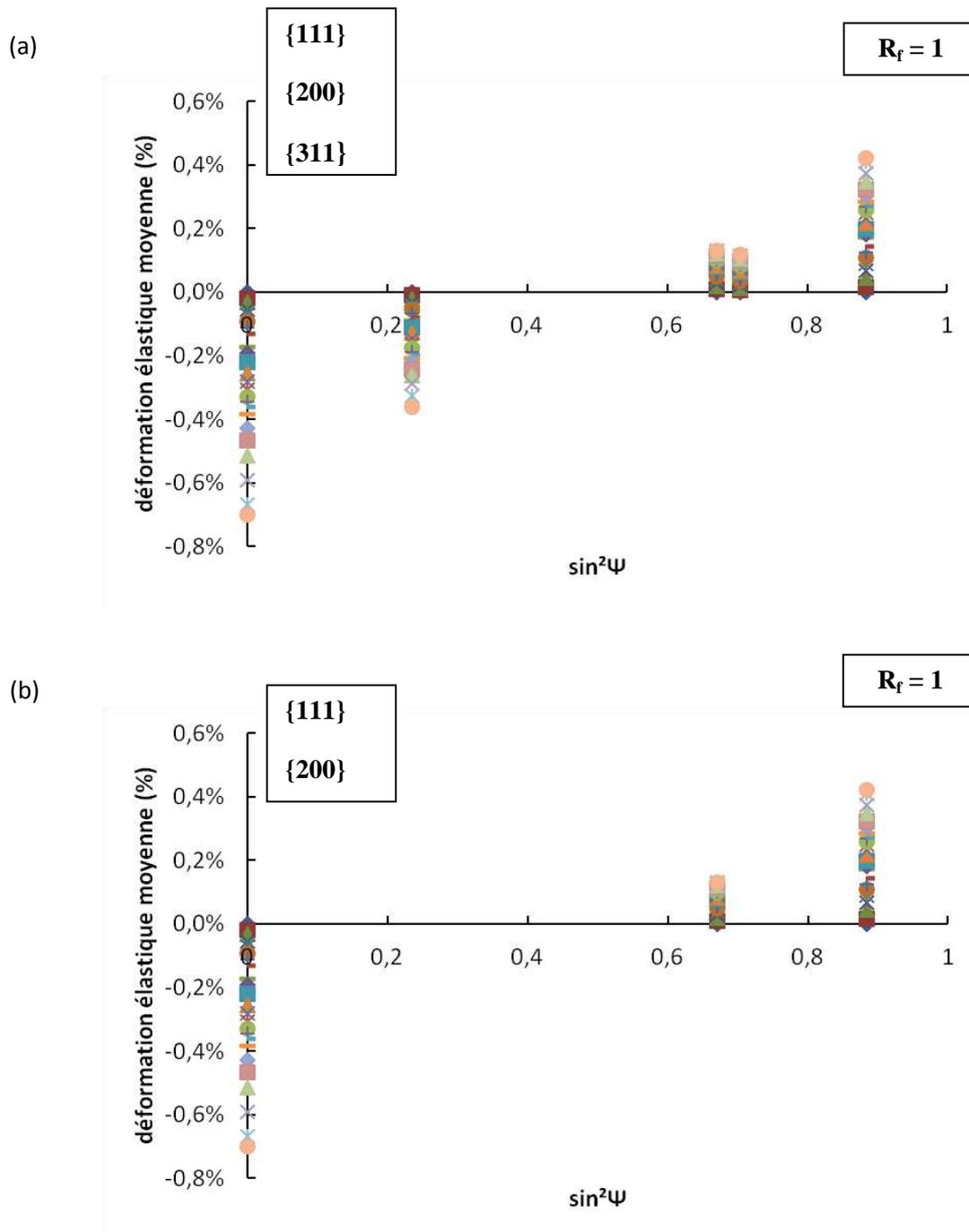


Figure IV.4: Déformations élastiques moyennes pour la combinaison des directions de pôles des familles de plans (a) {111}, {200} et {311} et (b) {111} et {200} pour l'échantillon d'or 500 nm.

Ces courbes mettent en évidence un comportement linéaire élastique dans un premier domaine (domaine I) au début de l'essai. Puis, le film se déforme à la fois élastiquement et inélastiquement dans un deuxième domaine (domaine II). On peut voir à partir des courbes présentées en figure IV.5 que l'allure des courbes pour la déformation élastique moyenne en fonction de la déformation macroscopique moyenne est identique que l'on prenne ou non en compte la famille de plans Au {311}. En effet, on obtient une différence de déformation maximale de $3 \cdot 10^{-4}$ pour une déformation de 0,9 %. En d'autre terme, l'écart relatif obtenu le long de l'essai est uniquement de l'ordre de 3 %.

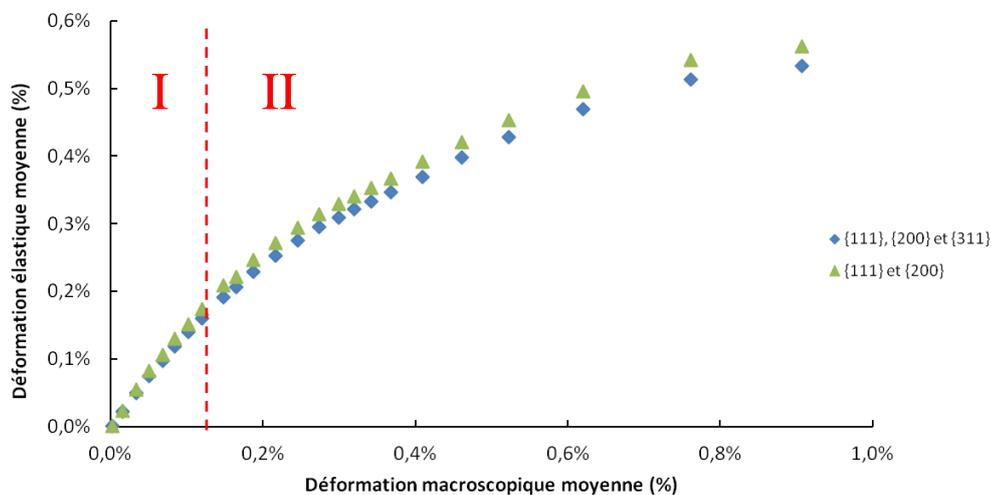


Figure IV.5: Superposition des déformations élastiques moyennes en fonction de la moyenne des déformations macroscopiques pour les familles de plans Au {111}, {200} et {311} (losanges bleus) et pour les familles Au {111} et {200} (triangles verts).

Non seulement, le déplacement des pics de Bragg apporte des informations sur le comportement mécanique des matériaux cristallins mais aussi la largeur à mi-hauteur (FWHM). En effet, la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction (effets instrumentaux mis à part) est fonction de deux paramètres microstructuraux : la taille des domaines cohérents de diffraction et/ou les hétérogénéités de déformations. Dans le cas d'essais mécaniques de faibles déformations, on peut s'attendre à ce que la taille des domaines cohérents de diffraction n'évolue pas et que toute évolution de FWHM soit caractéristique d'une évolution de la densité de défauts, notamment densité de dislocations.

L'évolution de la variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la déformation macroscopique est représentée sur la figure IV.6. Dans le premier domaine, on peut voir que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction mesurés pour les familles de plans Au {111}, {200} et {311} présentés en figure IV.5 reste constante. Dans le deuxième domaine, on peut voir une nette diminution d'environ $-0,05^\circ$ de la largeur des pics pour l'inclinaison $\Psi = 0^\circ$ pour la famille de plans {111} et d'environ $-0,05^\circ$ et $-0,08^\circ$ pour respectivement $\Psi = 29^\circ$ et 57° pour la famille de plans {311}. Cette diminution de la largeur des pics peut être liée à un phénomène de « recuit mécanique » [9-10] des défauts internes créés dans les films minces lors du processus de dépôt par pulvérisation ionique. Aucune évolution des pics n'est visible pour respectivement $\Psi = 55$ et 70° des familles de plans {200} et {111}.

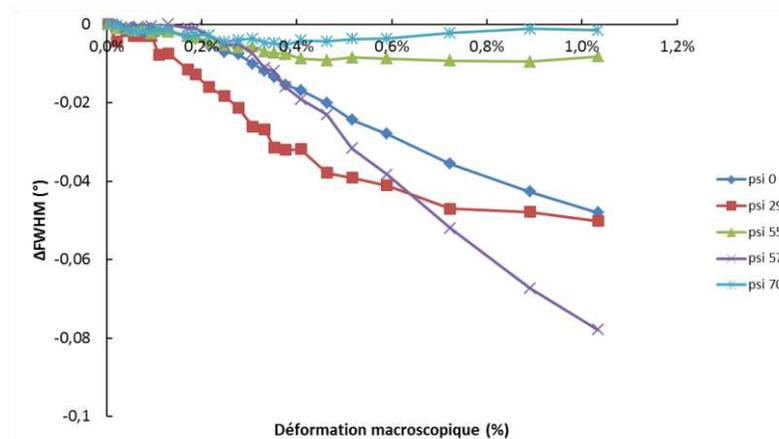


Figure IV.6: Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics pour l'échantillon d'or d'épaisseur 500 nm en fonction de la déformation macroscopique pour les directions de pôles (valeurs calculées) des familles de plans Au {111} – $\psi = 0$ et $70,5^\circ$, {200} – $\psi = 54,7^\circ$ et {311} – $\psi = 29,5$ et $58,5^\circ$.

IV.3.2 : Cas d'un film mince d'or séquencé d'épaisseur 30 nm :

Dans cette partie du chapitre, nous allons étudier un film mince d'or séquencé 3×10 nm d'épaisseur totale 30 nm présentant une composante de texture de fibre {111} (cf chapitre II).

L'échantillon a été pré-chargé jusqu'à $17 \text{ N} \pm 0,5 \text{ N}$ et soumis à un essai de traction équi-biaxial en 38 étapes de chargement jusqu'à une force maximale de 150 N. Les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées pour les familles de plans Au {111} et {200}.

Nous n'avons pas réalisé de mesures pour la famille de plans Au {311} car il aurait fallu utiliser un temps de comptage très important (du fait de la faible épaisseur d'or que nous étudions) pour obtenir un rapport signal sur bruit correct et ainsi un ajustement raisonnable des pics de diffraction.

Pour la famille de plans {111}, les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées pour 8 angles Ψ différents de 0 à 75° et ceci pour les deux directions de traction $\Phi=0^\circ$ (axe 22) et $\Phi=90^\circ$ (axe 11). La figure IV.7 présente les courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ pour cet échantillon.

En premier lieu, on peut remarquer que, comme pour l'échantillon d'or d'épaisseur 500 nm présenté précédemment, notre échantillon n'est pas idéalement texturé {111} car nous détectons la présence d'un signal entre les directions de pôle synonyme de présence d'une composante isotrope. On peut observer que, contrairement aux films épais, ces courbes sont relativement linéaires ce qui était attendu pour la famille de plans Au {111}. Les mêmes courbes pour la famille de plans Au {200} pour laquelle les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées pour 4 angles d'inclinaison Ψ (autour de la direction de pôles à 55°) sont présentées en annexe 1. Ces courbes ont un comportement quasi linéaire comme attendu.

A l'aide de la même méthode de calcul des déformations moyennes que nous avons utilisée pour l'étude de l'échantillon d'épaisseur 500 nm, nous avons tracé en figure IV.8 les courbes $\varepsilon_{\text{moy}} - \sin^2\Psi$ pour la combinaison des deux familles de plans Au {111} et {200}. La figure IV.9 représente l'évolution de cette déformation élastique moyenne en fonction de la déformation macroscopique. On peut observer que l'échantillon de 30 nm d'or possède un comportement linéaire élastique au début de l'essai et continue ensuite de se déformer élastiquement et irréversiblement. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour le film épais étudié précédemment.

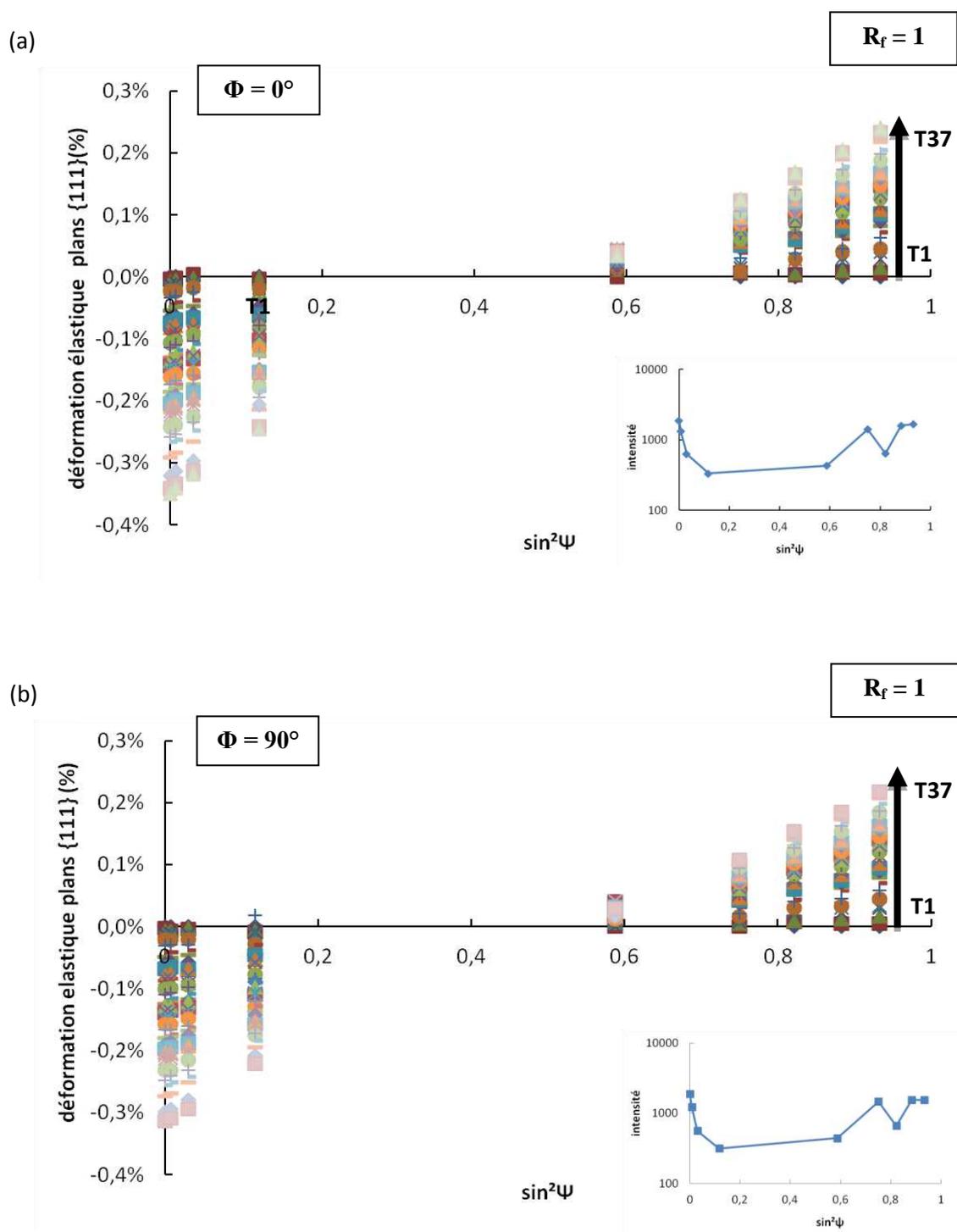


Figure IV.7: Evolution des déformations élastiques pour la famille de plans Au {111} d'un échantillon d'or d'épaisseur 3 x 10 nm au cours d'un chargement equi-biaxial. (a) selon $\Phi = 0^\circ$ et (b) selon $\Phi = 90^\circ$. L'encart montre la variation de l'intensité du maximum du pic de diffraction en fonction de l'angle d'inclinaison.

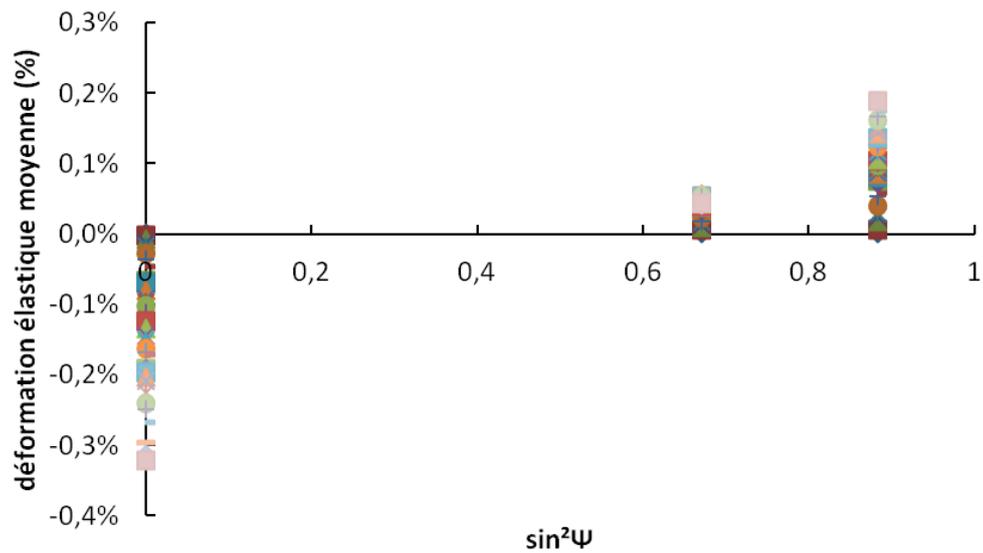


Figure IV.8: Déformations élastiques moyennes en fonction de $\sin^2\psi$ pour l'échantillon d'or 3 x 10 nm pour la combinaison des familles {111} et {200}.

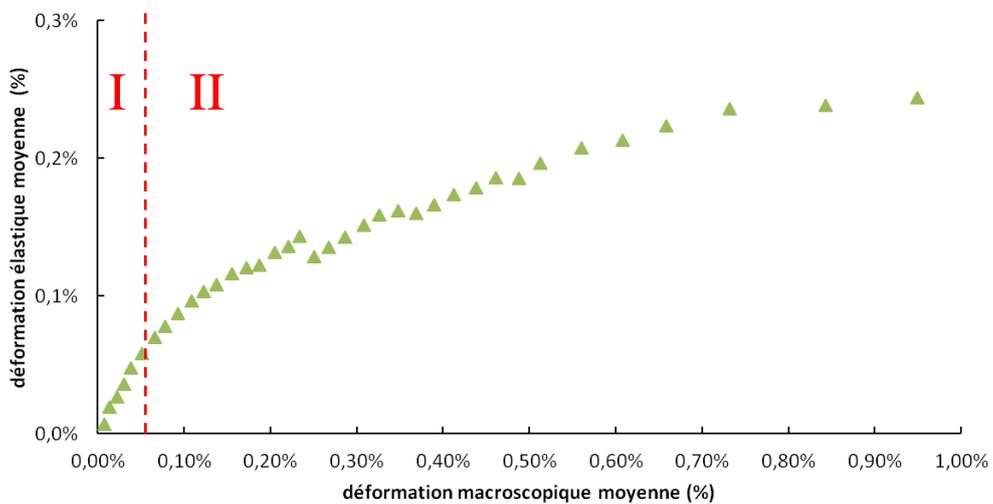


Figure IV.9: Déformations élastiques moyennes pour la combinaison des familles {111} et {200} en fonction de la déformation macroscopique appliquée pour l'échantillon d'or 3 x 10 nm.

Dans le premier domaine qui s'étend jusqu'à une déformation macroscopique de 0,08%, on constate sur la figure IV.10 que la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction mesurée pour les familles de plans Au {111}, {200} reste constante.

Dans le deuxième domaine, on observe une nette diminution d'environ $-0,035^\circ$ de la largeur des pics de diffraction pour l'inclinaison $\Psi = 0^\circ$ de la famille de plans $\{111\}$. Cette diminution de la largeur des pics peut être liée à un phénomène de « recuit mécanique » des défauts internes créés dans les films minces lors du processus de dépôt par pulvérisation ionique. Aucune évolution des pics n'est visible pour respectivement $\Psi = 55$ et 70° des familles de plans $\{200\}$ et $\{111\}$.

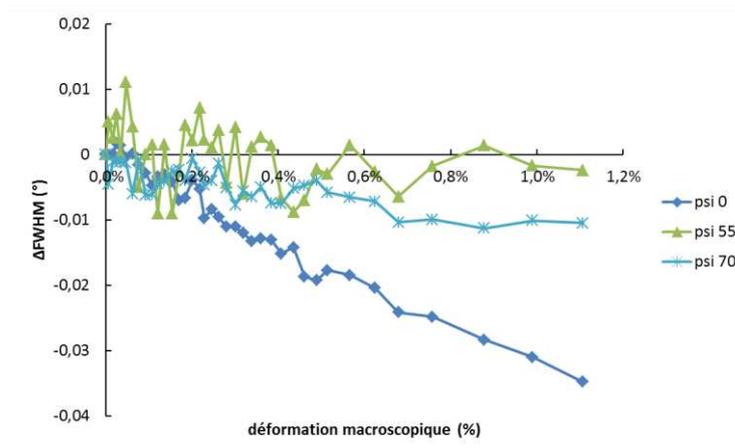


Figure IV.10: Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction pour les directions de pôles des familles de plans Au $\{111\}$ et $\{200\}$ dans le cas d'un échantillon d'or d'épaisseur 30 nm en fonction de la déformation macroscopique appliquée.

IV.4 : Critère de détermination d'une limite d'élasticité :

Nous utilisons une méthode de détermination de la limite d'élasticité originale permise par notre approche expérimentale conduisant à la codétermination de la déformation du film et du substrat. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la courbe présentant l'évolution de la déformation élastique intra granulaire moyenne en fonction de la déformation macroscopique du substrat présentent deux domaines de déformation. Le domaine I correspond au régime linéaire élastique tandis que le domaine II correspond à un domaine mixte élastique et inélastique. On peut alors définir un point appelé limite d'élasticité qui correspond au passage du domaine I vers le domaine II. Pour déterminer la limite d'élasticité, nous avons procédé de la façon suivante :

- Ajustement d'une partie de la courbe $\epsilon_{\text{MOY}_{\text{DRX}}} = f(\epsilon_{\text{MOY}_{\text{CIN}}})$ par un polynôme d'ordre 3,
- Choix d'une droite de pente quasiment égale à la tangente en l'origine du polynôme,
- Décalage de cette droite de 0,05 % ou 0,1 % sur l'axe $\epsilon_{\text{MOY}_{\text{CIN}}}$

Le point d'intersection entre la droite et le polynôme d'ordre 3 détermine la limite d'élasticité à 0,05 % ou 0,1 % (figure IV.11). Cette procédure de détermination de la limite d'élasticité s'avère relativement robuste et nous permet d'atteindre une précision de l'ordre de 10^{-4} comme ce sera détaillé dans la suite.

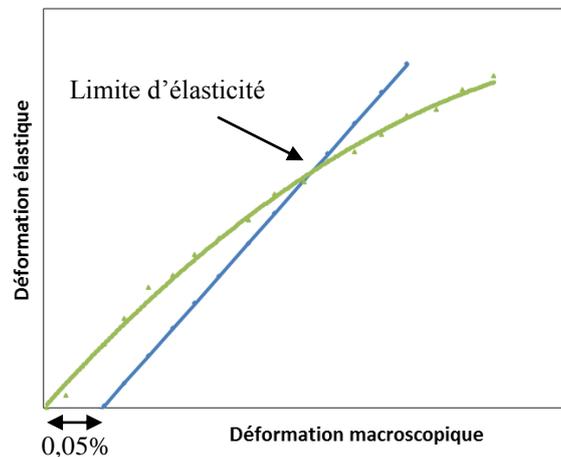


Figure IV.11: Illustration du critère choisi pour déterminer la limite d'élasticité. La déformation élastique est représentée par la courbe verte. La pente à l'origine décalée de 0,05% en abscisse est représentée par la droite bleue.

Une fois ce point déterminé, on peut remonter au point de déformation élastique correspondant pour la branche la plus sollicitée (axe 22 à $\phi = 0^\circ$) et pour la branche la moins sollicitée (axe 11 à $\phi = 90^\circ$) avec la méthode détaillée ci-dessous.

En premier lieu, on fait l'hypothèse que le ratio des déformations mesurées par corrélation d'images numériques dans le substrat pour les deux directions de traction est égal, dans la partie élastique, au ratio des déformations mesurées par diffraction des rayons X dans le film, c'est-à-dire :

$$R_{\varepsilon DIC} = R_{\varepsilon RX} = \frac{\varepsilon_{11RX}}{\varepsilon_{22RX}} \quad (IV. 4)$$

La déformation moyenne ε_{moy} est alors calculée en utilisant l'équation suivante dans laquelle on a exprimé la déformation ε_{11RX} en fonction du ratio $R_{\varepsilon DIC}$ en utilisant l'équation IV.5:

$$\varepsilon_{moy} = \frac{\varepsilon_{11RX} + \varepsilon_{22RX}}{2} = \frac{\varepsilon_{22RX} \cdot (1 + R_{\varepsilon DIC})}{2} \quad (IV.5)$$

$$\varepsilon_{22RX} = \frac{2 \cdot \varepsilon_{moy}}{(1 + R_{\varepsilon DIC})} \quad (IV. 6)$$

$$\varepsilon_{11RX} = \varepsilon_{22RX} \cdot R_{\varepsilon DIC} \quad (IV. 7)$$

Une précédente étude a montré que pour des films minces de tungstène (matériau élastiquement isotrope), la déformation élastique était égale à la déformation macroscopique (transmission intégrale des déformations à l'interface dans un domaine élastique linéaire) [11]. Dans ce cas, les pentes calculées étaient égales à 1. Dans le cas des films d'or d'épaisseurs 500 et 30 nm, nous avons des matériaux élastiquement anisotropes composés d'une microstructure complexe (composante polycristalline additionnelle de texture isotrope). Il est alors fort probable que les pentes des droites calculées dans le cas des films d'or ne soient pas strictement égales à 1 dans le domaine élastique et peuvent même être sensiblement supérieures à 1. Une fois la limite d'élasticité déterminée pour l'axe 22, on peut déterminer le point correspondant (pour le même chargement en force) pour l'axe 11.

L'avantage de la méthode des moyennes, comme déjà écrit, est que l'on s'affranchit du modèle d'interactions granulaires, et que la valeur des déformations mesurées par diffraction des rayons X peut directement être comparée à la déformation mesurée par corrélation d'images numériques. Le défaut majeur est que lorsque l'on veut ensuite reporter la limite d'élasticité obtenue dans l'espace des contraintes (σ_{11} , σ_{22}) ou dans l'espace des déformations planes (ε_{11} , ε_{22}), l'incertitude est facteur de 2 termes (IV.8):

$$\frac{\Delta\varepsilon_{22RX}}{\varepsilon_{22RX}} = \frac{\Delta\varepsilon_{moy}}{\varepsilon_{moy}} + \frac{\Delta R_{\varepsilon DIC}}{1 + R_{\varepsilon DIC}} \quad (IV.8)$$

$\frac{\Delta\varepsilon_{moy}}{\varepsilon_{moy}}$ dépend de la qualité des courbes $\varepsilon_{DRXmoy} = f(\varepsilon_{CINmoy})$ et sera faible. Le second terme $\frac{\Delta R_{\varepsilon DIC}}{1 + R_{\varepsilon DIC}}$ peut être très important, car même si $\Delta R_{\varepsilon DIC}$ est faible, si $R_{\varepsilon DIC}$ tend vers 0, le second terme sera important.

IV.5 : Effet du ratio de chargement biaxial sur le comportement mécanique de films minces d'or:

IV.5.1 : Cas du film d'or épais de 500 nm :

Nous étudions le comportement mécanique de films minces d'or de 500 nm d'épaisseur en fonction du ratio de force appliqué selon les deux branches de l'éprouvette cruciforme. Les échantillons ont été soumis à 6 chemins de chargements différents en gardant un incrément de force fixe selon la branche 11 et selon la branche 22. Nous avons choisi d'appliquer la force la plus grande selon l'axe 22. Le ratio de force est alors égal au rapport de la force exercée sur la branche 11 sur la force exercée sur la branche 22 (IV.9) :

$$R_F = F_{11}/F_{22} \quad (IV.9)$$

Les ratios de force appliqués sur chaque échantillon sont listés dans le tableau IV.1. Tous les échantillons présentés ont été initialement pré-chargés jusqu'à $17 \text{ N} \pm 0.5 \text{ N}$ puis chargés sur un domaine allant de 17 à 150 N sur l'axe 22.

Les différents chemins de chargements appliqués aux films minces d'or d'épaisseur 500 nm sont représentés en figure IV.12. Comme précédemment, les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées selon les directions de traction $\Phi=0^\circ$ (axe 22) et $\Phi=90^\circ$ (axe 11) pour 11 angles d'inclinaisons Ψ (allant de 0 à 75°) pour la famille de plans Au {111}, 5 angles Ψ (autour de la direction de pôle à 55°) pour la famille de plans Au {200} et enfin 6 angles Ψ (autour des deux directions de pôles : 29° et 55°) pour la famille de plans Au {311}.

Nom de l'échantillon (500 nm)	130903a	130902b	130903d	130903b	130903c	130902d
Ratio de force	1,00	0,80	0,65	0,5	0,33	0,2
Ratio de déformation	$0,85 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,04$	$0,01 \pm 0,02$	$-0,17 \pm 0,03$	$-0,30 \pm 0,03$

Tableau IV.1: Récapitulatif des échantillons d'or d'épaisseur 500 nm étudiés et des ratios de force et de déformation appliqués. Les incertitudes sont égales à deux fois l'écart type.

Dans cette partie, toutes les déformations élastiques principales ε_{22} et ε_{11} de chaque échantillon d'or d'épaisseur 500 nm étudié seront obtenues comme précédemment grâce à la méthode des moyennes et seront confrontées à la déformation macroscopique obtenue par corrélation d'images numériques. Dans le cas de ces échantillons, nous combinerons seulement les familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$ car cela facilitera la comparaison avec les échantillons d'or d'épaisseurs 30 nm pour lesquels les mesures par diffraction des rayons X n'ont été effectuées que pour les familles de plans $\{111\}$ et $\{200\}$. Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, la prise en compte ou non de la famille de plan $\{311\}$ dans l'analyse des déformations intra granulaires n'a pas d'influence significative sur les résultats des films minces d'or d'épaisseur 500 nm. Enfin, les limites d'élasticité seront déterminées selon le même critère défini précédemment.

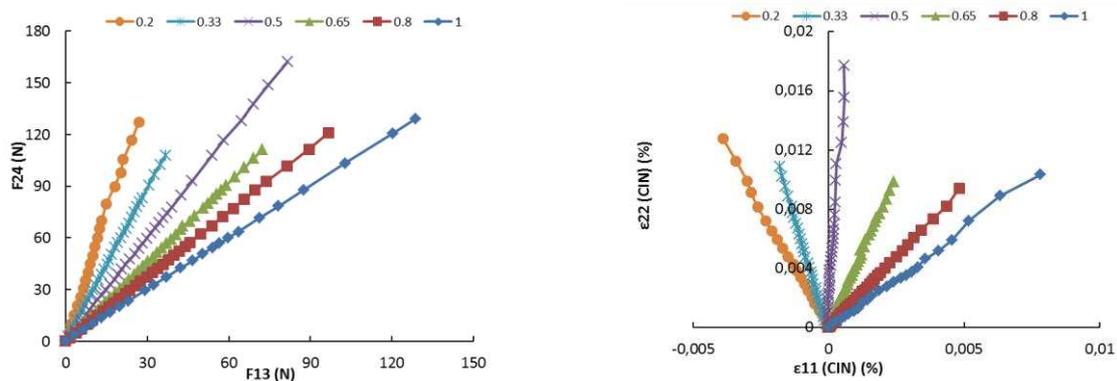


Figure IV.12: Chemins de chargement appliqués selon les directions 11 et 22 de traction pour les 6 ratios de force étudiés pour les films d'or épais (500 nm).

Comme précédemment, la déformation élastique a été obtenue à l'aide des courbes $\varepsilon_{\text{moy}} - \sin^2\Psi$ en prenant comme référence l'état de pré-chargement.

Nous avons tracé figure IV.13 la déformation élastique moyenne en fonction de la déformation macroscopique moyenne pour chaque ratio appliqué aux films d'or d'épaisseur 500 nm. Nous pouvons observer que pour chaque ratio étudié (allant de 1 à 0,2), la courbe de la déformation élastique moyenne en fonction de la moyenne des déformations macroscopiques du substrat présente deux domaines de déformation dont la définition est la même que celle faite dans la partie précédente. Les largeurs de ces domaines de déformation varient en fonction du ratio.

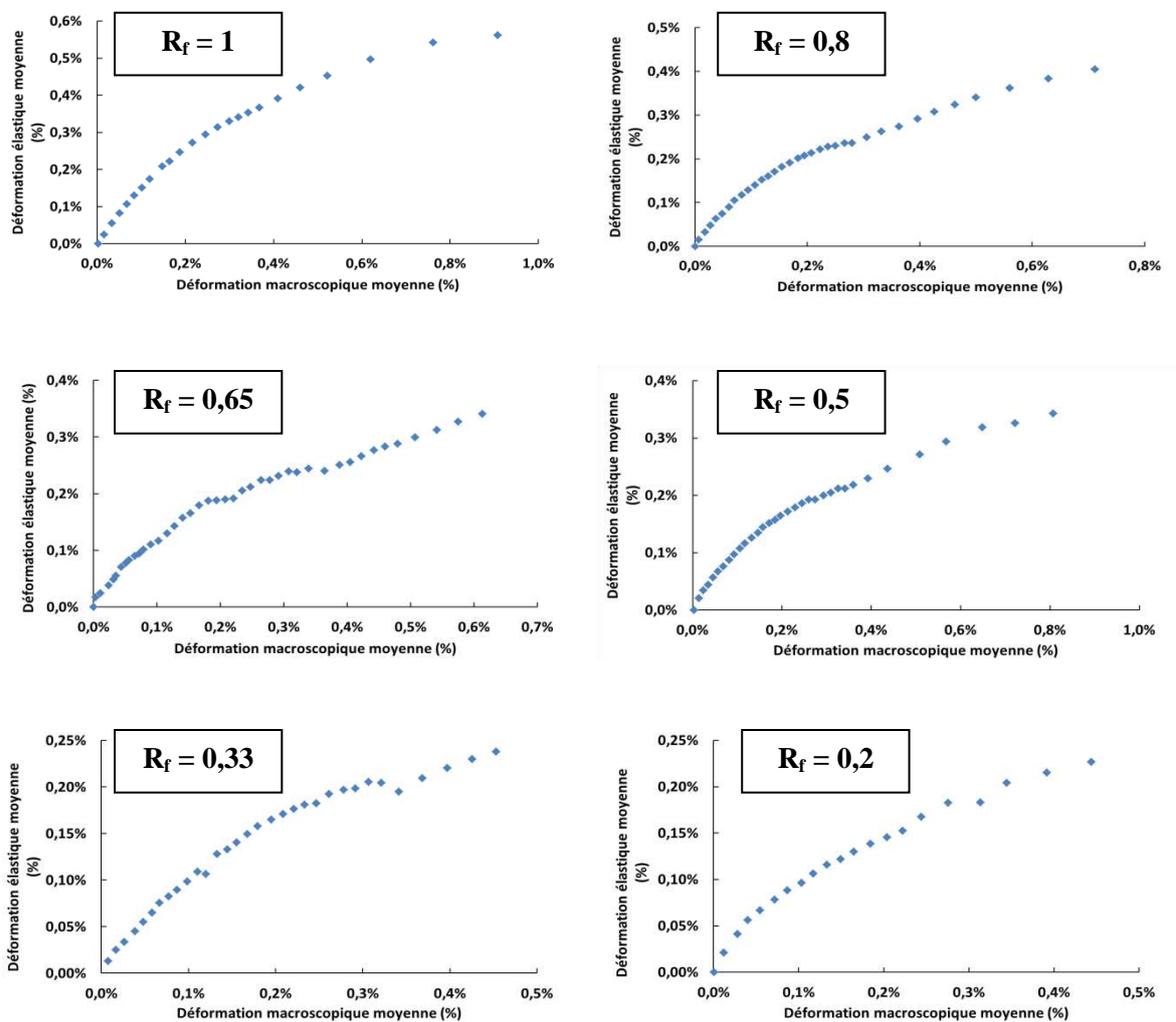


Figure IV.13: Evolution de la déformation élastique moyenne en fonction de la déformation macroscopique moyenne du substrat pour les différents ratios de force étudiés dans le cas des échantillons d'or d'épaisseur 500 nm.

Il est possible, à l'aide des équations établies dans le paragraphe précédent, de calculer à partir de la déformation élastique moyenne les déformations élastiques principales ϵ_{22} et ϵ_{11} . Ces dernières sont présentées figure IV.14 en fonction des déformations macroscopiques du substrat uniquement dans le domaine élastique. En effet, l'hypothèse que le ratio de déformations obtenues par corrélations d'images numériques soit égal au ratio de déformations obtenues par diffraction des rayons X n'est valable que dans le domaine élastique.

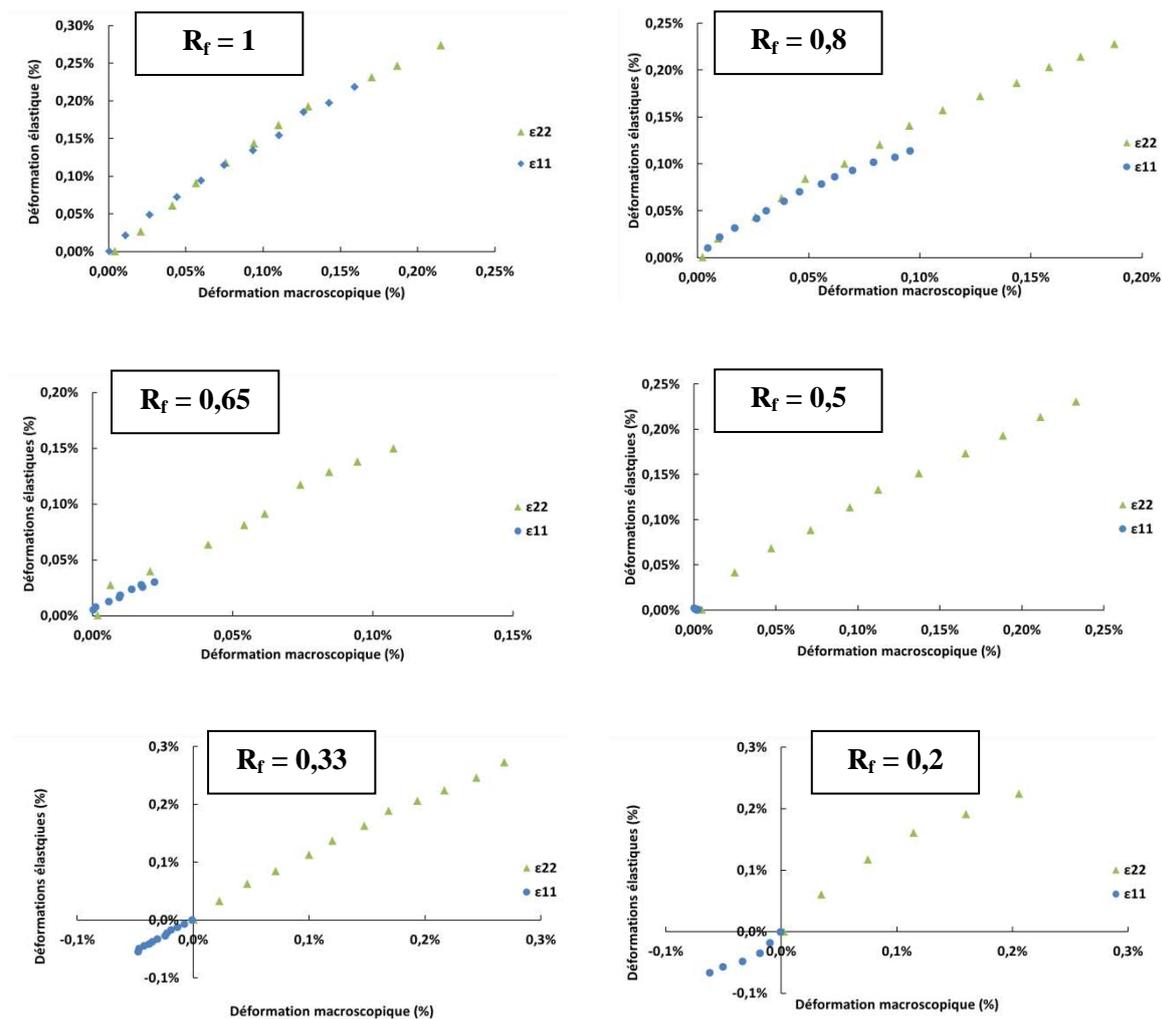


Figure IV.14: Déformations élastiques principales ϵ_{22} (triangles verts) et ϵ_{11} (ronds bleus) en fonction des déformations macroscopiques du substrat pour les différents ratios de force étudiés pour les échantillons d'or d'épaisseur 500 nm.

On peut observer que lorsqu'on applique un ratio de force différent de 1 à un échantillon d'or d'épaisseur 500 nm, la déformation suivant l'axe 11 devient de plus en plus faible (effet de ratio combiné à un effet Poisson) jusqu'à devenir nulle pour le ratio 0,5. Pour les ratios 0,33 et 0,2, on observe que la déformation élastique devient négative suivant l'axe 11.

IV.5.2 : Cas du film mince d'or séquencé d'épaisseur 3x10 nm :

Dans cette partie, nous allons étudier le comportement mécanique de films minces d'or séquencé d'épaisseur 3x10 nm. De la même façon que pour l'étude précédente concernant les films d'or épais, les échantillons ont été soumis à 6 chemins de chargement différents présentés sur la figure IV.15 et ont été chargés de façon identique (un pré-chargement à 17 N \pm 0,5 N suivi d'un chargement sur l'axe 22 s'étendant dans un domaine de force allant de 17 à 150 N).

Des ratios de force, semblables à ceux utilisés dans le cas des films épais, ont été appliqués aux différents échantillons d'or d'épaisseur 3 x 10 nm sont récapitulés dans le tableau IV.2.

Comme précédemment, les mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées selon les deux directions de traction $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\Phi = 90^\circ$ (axe 11) pour 9 angles d'inclinaisons Ψ (allant de 0° à 75°) pour la famille de plans Au {111} et 4 angles Ψ (autour de la direction de pôle à 55°) pour la famille de plans Au {200}.

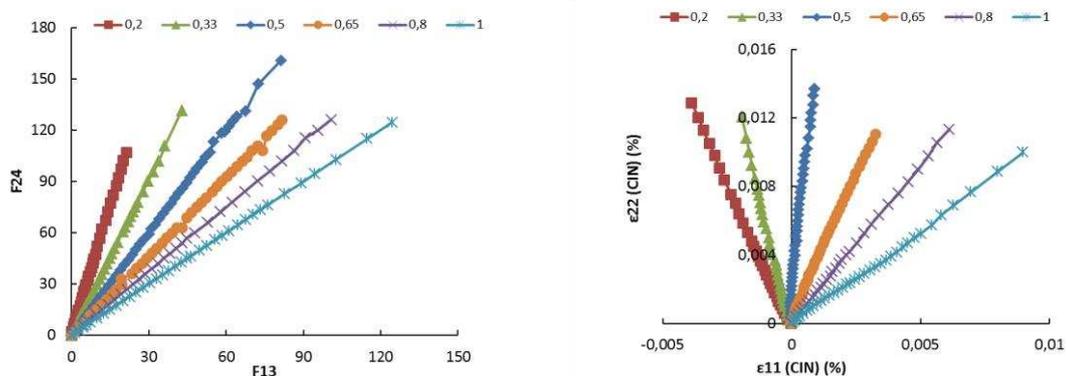


Figure IV.15: Chemins de chargement appliqués selon les directions de traction 11 et 22 pour les 6 ratios de force étudiés pour les films minces d'or séquencé d'épaisseur 3 x 10 nm.

La déformation élastique moyenne pour les films minces d'or séquencé d'épaisseur 3×10 nm a été obtenue à l'aide des courbes $\varepsilon_{\text{moy}} - \sin^2\Psi$ en prenant comme référence l'état de pré-chargement. Nous avons tracé ces courbes sur la figure IV.16 en fonction de la déformation macroscopique moyenne appliquée pour chaque ratio étudié.

Nom de l'échantillon (3 x 10 nm)	130904a	130904d	130905d	130905a	130904c	130904b
Ratio de force	1,00	0,8	0,65	0,5	0,33	0,2
Ratio de déformation	$0,9 \pm 0,08$	$0,53 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,04$	$0,003 \pm 0,007$	$-0,17 \pm 0,01$	$-0,31 \pm 0,04$

Tableau IV.2: Récapitulatif des échantillons d'or d'épaisseur 30 nm étudiés et des ratios de force et des déformations appliquées.

Comme pour le cas des échantillons d'or d'épaisseur 500 nm, il est possible de calculer à partir de la déformation moyenne les déformations élastiques principales ε_{22} et ε_{11} dans le domaine élastique puis de tracer l'évolution de ces déformations intra granulaires en fonction des déformations macroscopiques du substrat (figure I.17).

Nous pouvons observer que pour chaque ratio étudié (de 1 à 0,2) les courbes des déformations élastiques principales ε_{22} (axe 22) et ε_{11} (axe 11) en fonction des déformations macroscopiques du substrat présentent deux domaines de déformation dont la largeur varie en fonction du ratio de force appliqué comme pour le cas des échantillons d'or d'épaisseur 500 nm.

Comme précédemment, on peut voir que la déformation selon l'axe 11 est très proche de 0 pour l'essai où le ratio de force 0,5 a été appliqué. Cet essai est très proche d'un essai de déformation uniaxial. En dessous de ce ratio, la déformation suivant l'axe 11 devient négative.

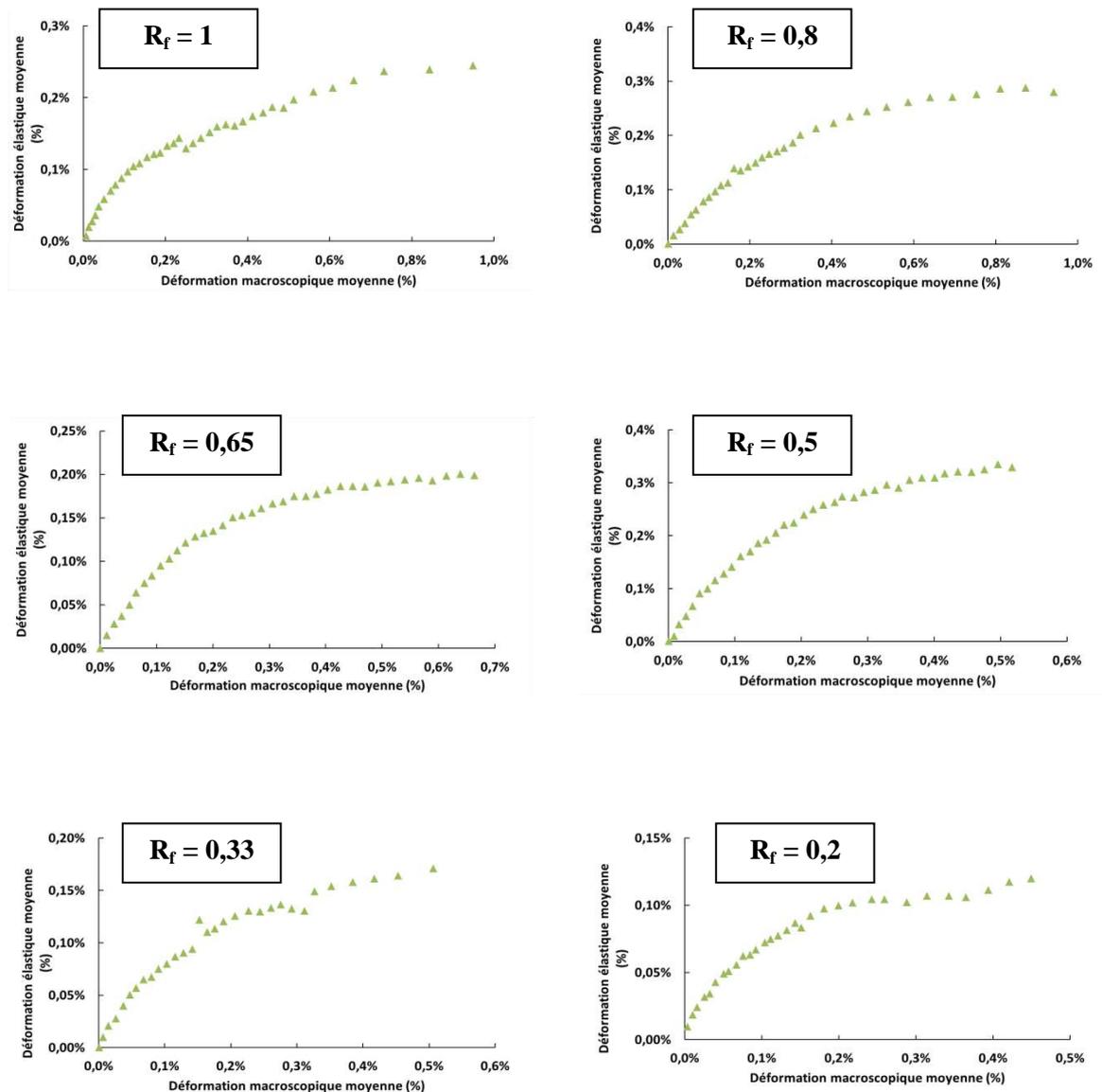


Figure IV.16: Evolution de la déformation élastique moyenne en fonction de la déformation macroscopique moyenne du substrat pour les différents ratios de force étudiés pour les échantillons d'or séquencé d'épaisseur 3 x 10 nm.

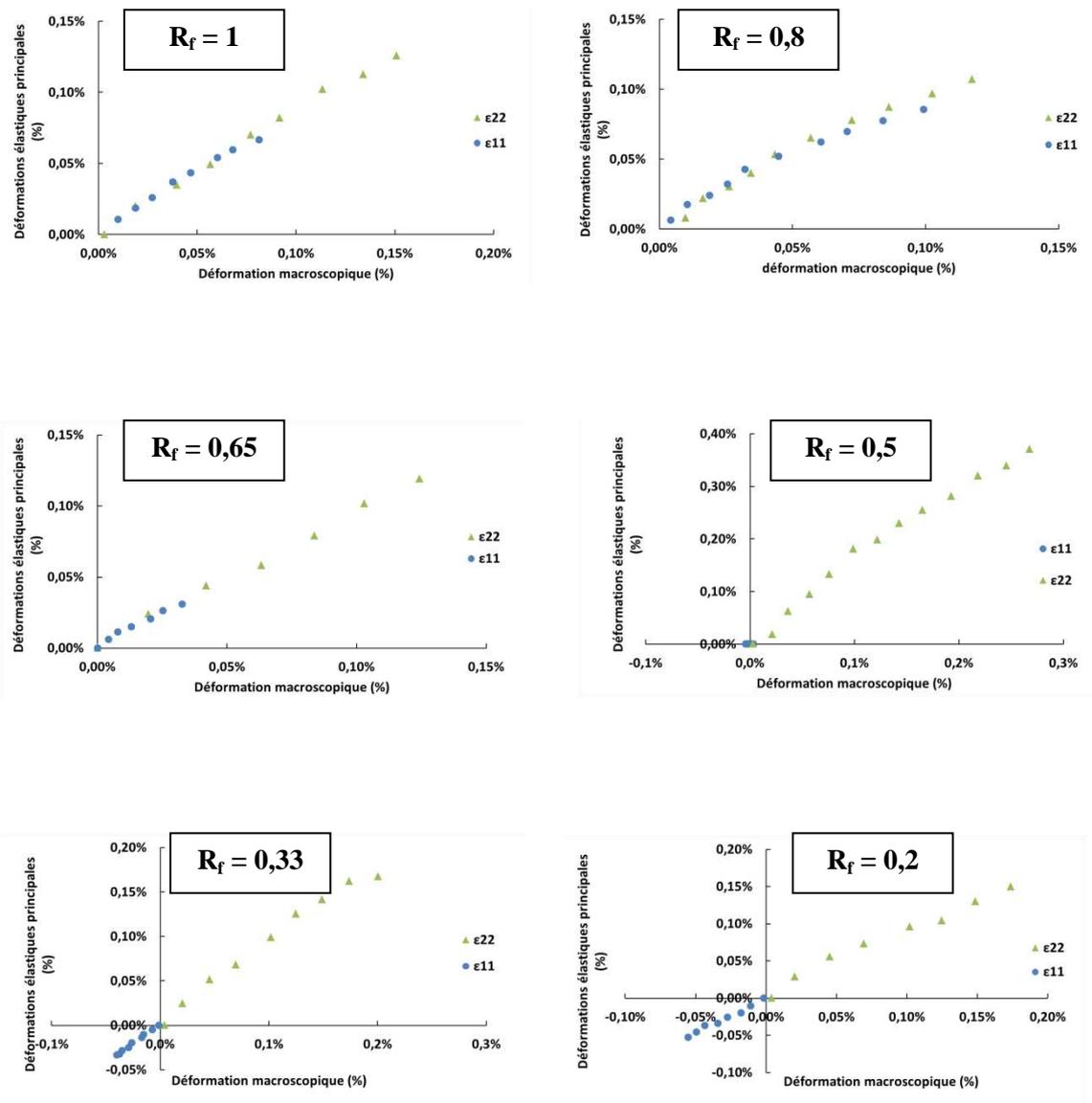


Figure IV.17: Déformations élastiques principales ϵ_{22} (triangles verts) et ϵ_{11} (ronds bleus) en fonction des déformations macroscopiques du substrat pour les différents ratios de force étudiés pour les échantillons d'or d'épaisseur 3×10 nm.

IV.5.3 : Limite d'élasticité pour les films d'or d'épaisseurs 500 et 30 nm et critère d'endommagement :

La figure IV.18 représente la superposition des limites d'élasticité selon $\phi = 0^\circ$ (axe 22) obtenues à partir des déformations moyennes obtenues par diffraction des rayons X pour les échantillons d'or de 500 nm et de 3×10 nm d'épaisseur.

On peut noter que celles-ci sont plus élevées dans le cas de films d'or d'épaisseur 500 nm suivant les deux directions de traction ce qui est le reflet du rôle important joué par la microstructure dans le comportement mécanique des couches minces d'or. A noter que, dans le cas de l'or 3×10 nm d'épaisseur lors d'un essai équi-biaxial en force, les valeurs de la limite d'élasticité selon les deux axes de sollicitations $\Phi = 0^\circ$ (axe22) et $\Phi = 90^\circ$ (axe11) sont identiques, ce qui confirme une bonne équi-biaxialité de l'essai contrairement à l'or de 500 nm d'épaisseur.

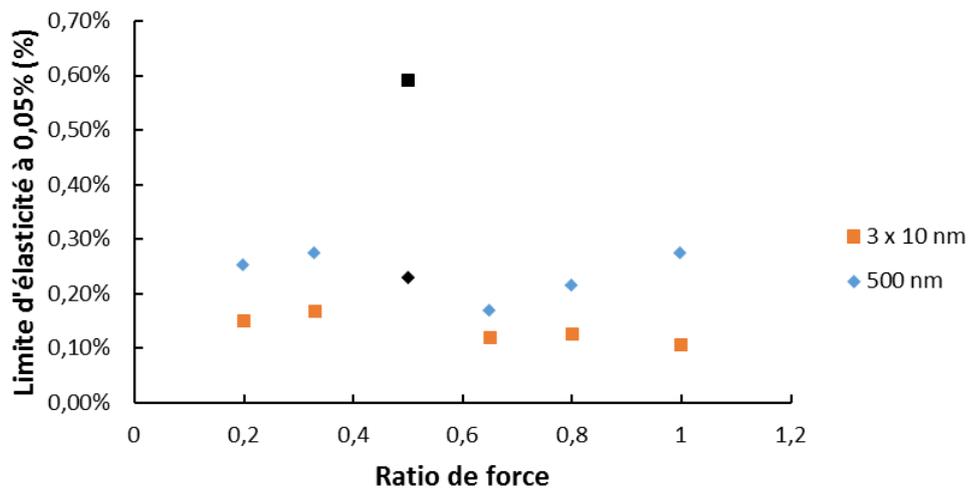


Figure IV.18: Superposition des limites d'élasticité à 0,05% en fonction du ratio de force pour les films épais d'or d'épaisseur 500 nm (losanges bleus) et pour les films minces d'or séquencé d'épaisseur 3x10 nm (carrés oranges). Les points en noir correspondent aux valeurs pour le ratio 0,5 pour le 500 nm d'épaisseur (losange) et le 3 x 10 nm d'épaisseur (carré) pour lequel l'incertitude attendue est la plus élevée.

Nous avons calculé à l'aide de l'équation (IV.8) et regroupé les incertitudes pour la valeur de la limite d'élasticité obtenue pour chaque ratio de force dans le tableau IV.3.

Pour rappel, les incertitudes $\Delta R_{\epsilon_{DIC}}$ sont données dans le tableau IV.3 pour les échantillons d'or d'épaisseur 500 nm pour les échantillons d'or d'épaisseur 3 x 10 nm. L'incertitude liée à la valeur de ϵ_{moy} est estimée à 0,01% soit 1.10^{-4} .

Ratio en force	1	0,8	0,65	0,5	0,33	0,2
Incertitude échantillon d'or d'épaisseur 500 mn (%)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04
Incertitude échantillon d'or d'épaisseur 3 x 10 mn (%)	0,02	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04

Tableau IV.3: Récapitulatif des incertitudes calculées pour les limites d'élasticité obtenues selon l'axe $\phi = 0^\circ$ (axe 22) pour les échantillons d'or d'épaisseur 500 nm et 3 x 10 nm.

Dans le tracé de la surface de charge pour les échantillons d'or de 500 nm et 3 x 10 nm d'épaisseur, nous avons décidé de ne pas tenir compte de ce ratio.

Nous avons calculé les contraintes associées aux limites d'élasticité obtenues pour les deux axes (IV.10 et IV.11). Pour cela, nous nous sommes basés sur les équations suivantes déduites de la loi de Hooke:

$$\sigma_{22} = \frac{(\epsilon_{22} + \nu_{//}\epsilon_{11})E_{//}}{(1-\nu_{//}^2)} \quad (IV.10)$$

$$\sigma_{11} = \frac{(\epsilon_{11} + \nu_{//}\epsilon_{22})E_{//}}{(1-\nu_{//}^2)} \quad (IV.11)$$

Où σ_{11} et σ_{22} sont les contraintes planes, $\nu_{//}$ est le coefficient de Poisson de l'or (ici $\nu_{//} = 0,53$ pour une texture (111)) et $E_{//}$ est le module d'Young de l'or (ici $E_{//} = 91$ GPa pour une texture de fibre (111)) [12]. $\nu_{//}$ et $E_{//}$ sont les coefficients d'élasticité dans le plan.

La figure IV.19 présente la superposition des contraintes calculées à partir des limites d'élasticité précédemment obtenues (à 0.05%) en fonction du ratio de force pour le cas des films épais et des films minces séquencés d'épaisseur 3×10 nm.

On peut remarquer que les contraintes calculées restent toujours positives quel que soit le ratio de force appliqué alors que les limites d'élasticité sur la branche 11 deviennent négatives pour des ratios inférieurs à 0,5. On peut aussi observer que l'évolution des contraintes suivant les axes 11 et 22 est identique quelle que soit l'épaisseur considérée. Comme remarqué précédemment pour les limites d'élasticité, les contraintes suivant les axes 11 et 22 sont plus grandes dans les cas des films d'or d'épaisseur 500 nm.

Nous avons ensuite tracé figures IV.20 et IV.21 les surfaces de charge pour les échantillons d'or d'épaisseurs 500 et 3×10 nm respectivement en choisissant deux « offset »: 0,05% et 0,1%. Ces courbes doivent nous permettre de mieux comprendre le comportement mécanique des films minces d'or étudiés.

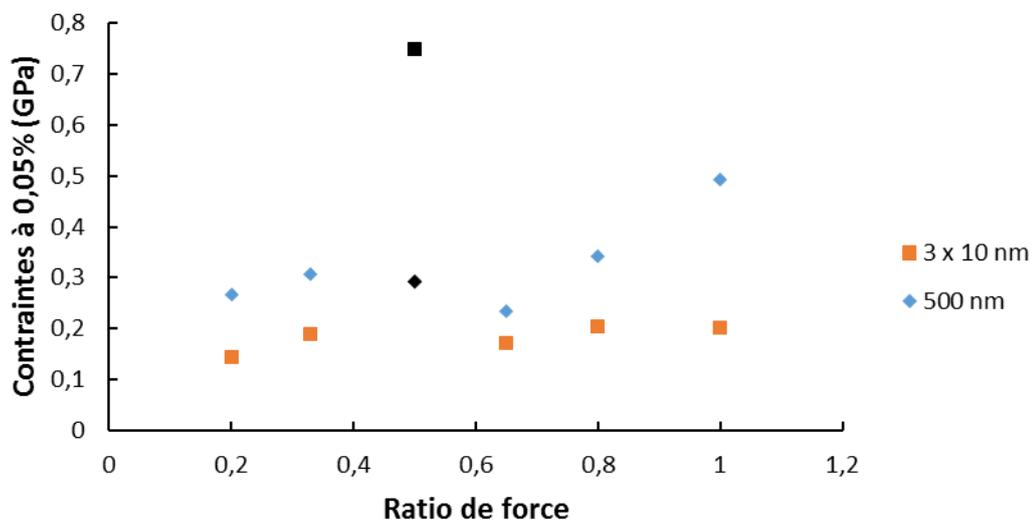


Figure IV.19: Superposition des contraintes calculées pour $\phi = 0^\circ$ (axe 22) (en GPa) à partir des limites d'élasticité déterminées précédemment en fonction du ratio de force appliqué pour les films de 500 nm d'épaisseur (losanges bleus) et pour les films d'or de 3×10 nm (carrés oranges). Les points en noir correspondent aux valeurs pour le ratio de force 0,5 pour le 500 nm d'épaisseur (losange) et le 3×10 nm

On remarque d'emblée que les surfaces de charge obtenues pour les deux épaisseurs (500 et 3x10 nm) des films d'or étudiées sont différentes. Par contre, on n'observe aucune différence significative entre les surfaces de charge obtenues avec un offset de 0,05% ou de 0,1%. Pour le cas des films minces d'or d'épaisseur 3x10 nm, on peut observer que la contrainte à la limite d'élasticité est peu sensible à la biaxialité, dans le domaine de contrainte exploré, ce qui pourrait s'accorder avec le critère de rupture de Rankine (fragile) mais aussi de Tresca (plastique). On ne peut pas distinguer les modes d'endommagement dans le cas présent. Ce point sera rediscuté dans le chapitre V. Par ailleurs, les films d'or épais s'accordent plutôt avec un comportement plastique avec une limite d'élasticité sensible à la biaxialité. Cependant, comme discuté précédemment, la FWHM demeure constante voir diminue suivant la famille de plans sondés (ψ).

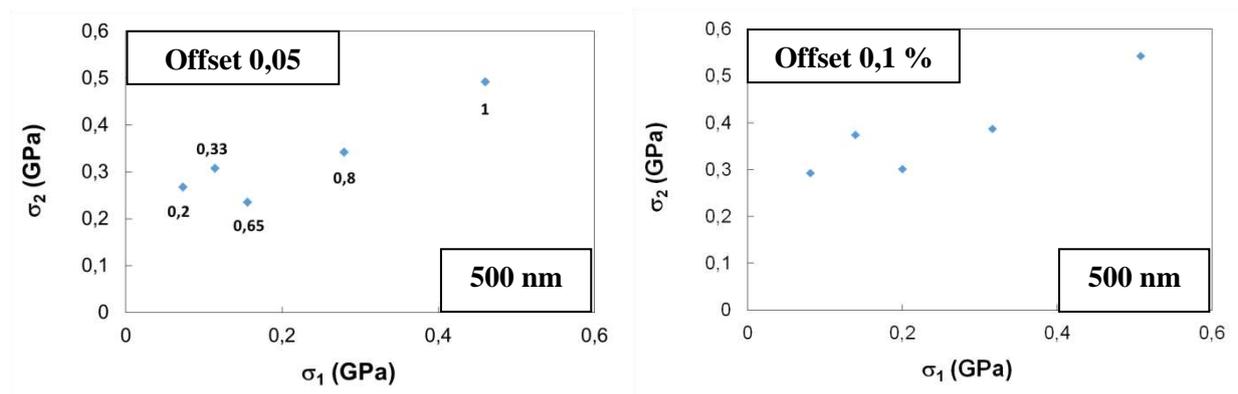


Figure IV.20: Surfaces de charge pour les films épais d'or d'épaisseur 500 nm pour (a) un offset de 0,05% et (b) un offset de 0,1%

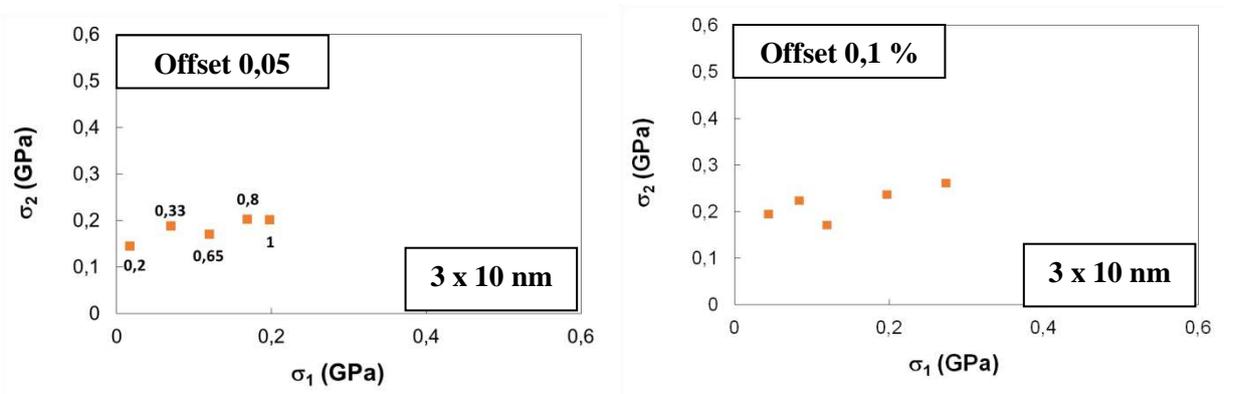


Figure IV.21: Surfaces de charge pour les films minces d'or séquencés d'épaisseur 3 x 10 nm pour (a) un offset de 0,05% et (b) un offset de 0,1%. Les encarts au-dessus des points correspondent au ratio de force correspondant au point.

Conclusion

L'effet de taille a été étudié en comparant le comportement de films d'or d'épaisseur 500 et 3 x 10 nm obtenus à l'aide de la configuration expérimentale XPAD.

La limite d'élasticité des films d'or soumis à un essai équi-biaxial diminue de manière drastique lorsque la taille des domaines cohérents de diffraction est divisée par 10 (environ 100 nm pour le film épais et 10 nm pour le film mince).

Par ailleurs, en l'état il est difficile de conclure sur le comportement du film de 3 x 10 nm pour lequel les critères de Tresca ou Rankine ne peuvent être distingués. Le comportement du film de 500 nm semble correspondre à de la plasticité, cette dernière ne conduisant pas à une variation de FWHM.

La contrainte résiduelle dans le 500 et le 30 nm est semblable et faible (chapitre II). Elle ne joue donc pas sur le comportement mécanique contrairement au cas des films minces de tungstène [13].

Références bibliographiques

- [1] Willemse. P.F, Naughton. B.P, Verbraak. C.A, X-ray residual stress measurements on cold-drawn steel wire, *Materials Sciences Engineering* (1982) **56**, 25-37
- [2] Hauk. V, Krug. W.K, Oudelhover. R.W, Pintschovius. L, Calculation of lattice strains in crystallites with an orientation corresponding to the ideal rolling texture of iron, *Zeitschrift Fur Metallkunde* (1988) **79**, 159-163
- [3] Faurie. D, Renault. P.O, Le Bourhis. E, Goudeau. P, Study of texture effect on elastic properties of Au thin films by X-ray diffraction and in situ tensile testing, *Acta Materialia* (2006) **54**, 4503-4513
- [4] Faurie. D, Renault. P.O, Le Bourhis. E, Chauveau. T, Castelnau. O, Goudeau. P, X-Ray strain analysis of {111} fiber-texture thin films of grain-interaction models, *Journal of Applied Crystallography* (2009) **44**, 409-413
- [5] Faurie. D, Geandier. G, Renault. P.-O, Le Bourhis. E, Thiaudière. D, $\text{Sin}^2\psi$ analysis in thin films using 2D detectors: Non linearity due to set up, stress state and microstructure, *Thin Solid Films* (2013) **530** 25-29
- [6] Welzel. U, Ligot. J, Vermeulen. A.C, Mittemeijer. E.J, Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction, *Journal of Applied Crystallography* (2005) **38**, 1-29
- [7] Welzel. U, Kumar. A, Mittemeijer. E.J, Extremely anisotropic, direction-dependent elastic grain interaction: the case of ultrathin films, *Applied Physics Letters* (2009) **95**, 111907

- [8] Kumar. A, Welzel. U, Mittemeijer. E.J, Direction-dependent grain interaction in nickel and copper thin films, analysed by X-ray diffraction, *Acta Materialia* (2006) **54**, 1419-1430
- [9] Shan. Z.W, Mishra. R.K, Syed Asif. S.A, Warren. O.L, Minor. A.M, Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals, *Nature Materials* (2007) **7**,115-119
- [10] Hemker. K.J, Nix. W.D, Nanoscale deformation: Seeing is believing , *Nature Materials* (2008) **7**, 97 - 98
- [11] Djaziri. S, Elasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cu en couches minces sur polyimide : apport des techniques synchrotrons, Thèse de l'université de Poitiers, 2012
- [12] Faurie. D, Djemia. P, Le Burhis. E, Renault. P.O, Roussigné. Y, Chérif. S.M, Brenner. R, Castelnau. O, Patriarche. G, Goudeau. P, Elastic anisotropy of polycrystalline Au films : Modeling and respective contributions of X-ray diffraction, nanoindentation and Brillouin scattering, *Acta Materialia* (2010) **58**, 4998-5008
- [13] Djaziri. S, Faurie. D, Renault. P.O, Le Bourhis. E, Goudeau. P, Geandier. G, Thiaudière. D, Yield surface of polycrystalline thin films as revealed by non equi-biaxial loadings at small deformation, *Acta Materialia* (2013) **61**, 5067-5077

Chapitre V

Effet d'épaisseur et d'interface sur le comportement mécanique de films minces d'or

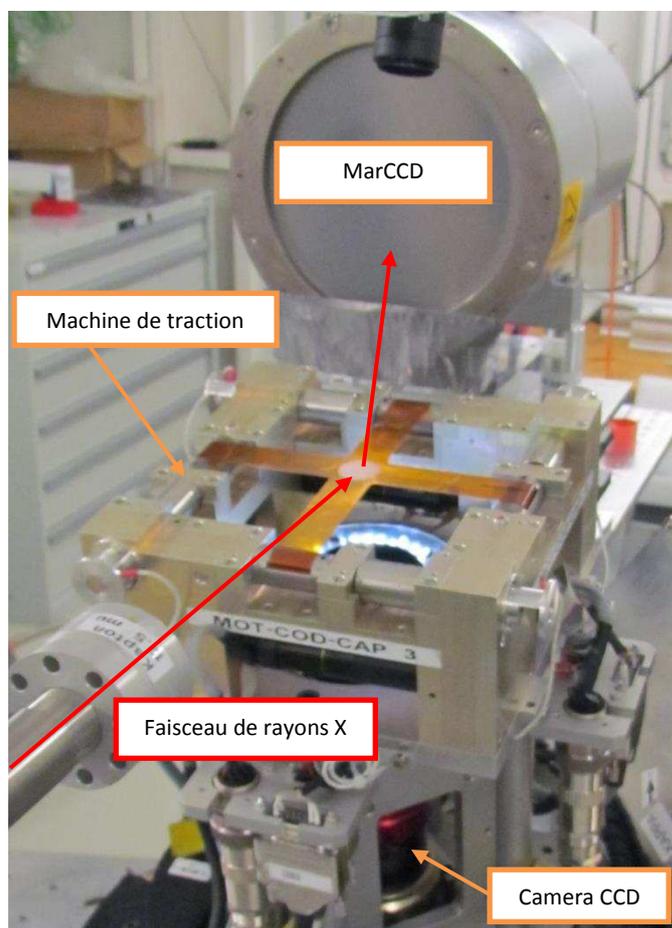
Introduction

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la déformation élastique obtenue par diffraction des rayons X dans la configuration MARCCD pour des échantillons d'or d'épaisseurs et d'architectures différentes. Dans un premier temps et compte tenu des difficultés détaillées dans le chapitre IV, nous faisons une comparaison des données brutes de déformation pour différents échantillons d'épaisseur totale : 500, 100 et 30 nm. Pour une force donnée au-delà de la limite d'élasticité, nous déterminons avec une méthode identique les déformations élastiques dans les différentes couches d'or étudiées afin de mettre en évidence un effet de taille sur les comportements mécaniques de l'or en films minces. Dans un second temps, nous étudions plus spécifiquement deux séries d'échantillons d'or d'épaisseur 30 nm avec deux architectures (30 nm et 3 x 10 nm), c'est-à-dire avec un nombre d'interfaces différent. Nous verrons ainsi les effets de la stratification des couches minces d'or sur les propriétés mécaniques de l'or.

V.1 : Configuration expérimentale:

Pour toutes les expériences présentées dans ce chapitre, les mesures par diffraction des rayons X sur les films minces ont été effectuées à l'aide d'un détecteur 2D MARCCD 165 dont la configuration expérimentale est détaillée dans le chapitre III. Des mesures optiques sur un mouchetis placé sur la face arrière non revêtue du substrat ont été effectuées grâce à une caméra CCD équipée d'un télécentrique, positionnée sous l'échantillon, présentée dans le chapitre II. La configuration expérimentale utilisée est représentée en figure V.1.

(a)



(b)

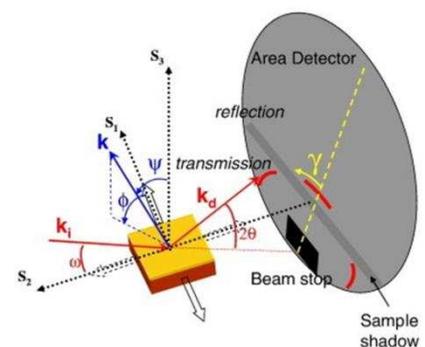


Figure V.1: (a) Configuration expérimentale des essais de traction biaxiaux sur la ligne de lumière DiffAbs utilisant le MarCCD 165. (b) Représentation schématique de la configuration de mesure [1] : 2θ est l'angle de diffraction, Ψ l'angle d'inclinaison (angle entre la normale aux plans diffractant et la normale à la surface de l'échantillon \mathbf{n}) et l'angle γ qui est défini entre la verticale (pointillé en jaune) et une position donnée sur la portion d'anneau de Debye Scherrer.

Les montées en force ont été effectuées de façon continue après un pré-chargement de $17 \text{ N} \pm 1 \text{ N}$ systématique pour tous les échantillons lors de l'installation de ces derniers sur la machine de traction. Cette mise en place de l'échantillon permet de limiter les mouvements en hauteur des échantillons pendant les essais de traction. Ce pré-chargement constitue notre état de référence T0. Pour chaque état de charge (incrément de charge), nous pouvons calculer la déformation appliquée en utilisant l'état initial comme référence pour les deux directions de sollicitations du matériau $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\Phi = 90^\circ$ (axe 11) à l'aide de l'équation (V.1)

$$\varepsilon_{\Phi\psi} = \ln\left(\frac{\sin\theta_{\Phi\psi}^{T0}}{\sin\theta_{\Phi\psi}^{TX}}\right) \quad (\text{V.1})$$

$\theta_{\Phi\psi}^{TX}$ est la position angulaire du pic de diffraction pour un état de charge TX donné et $\theta_{\Phi\psi}^{T0}$ la position angulaire du pic de diffraction pour l'état de référence. La position des pics est obtenue, pour rappel, grâce à un ajustement à l'aide d'une fonction Pearson VII symétrique avec un fond linéaire continu.

V.2 : Effet d'épaisseur sur le comportement mécanique de films minces d'or:

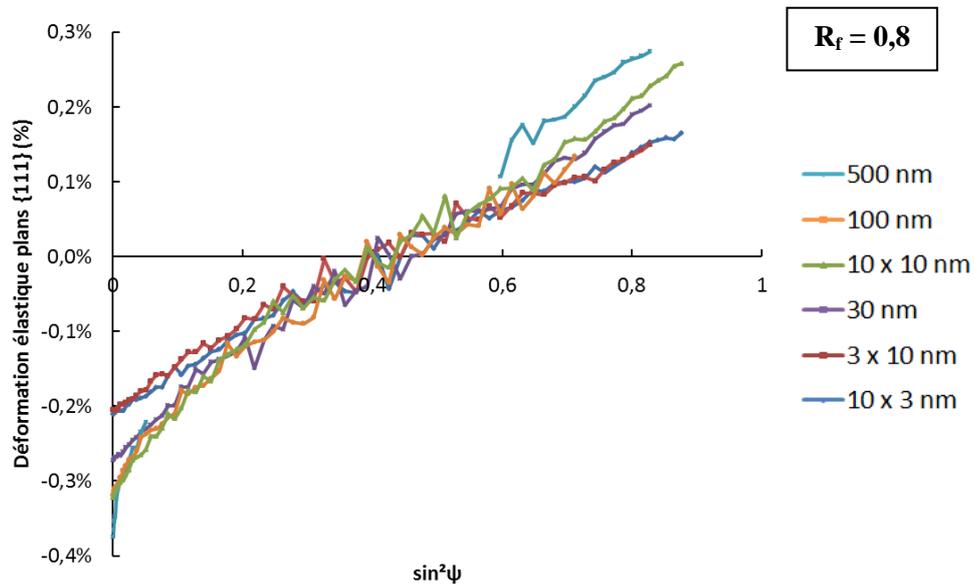
Dans cette première partie, nous allons nous intéresser aux déformations élastiques obtenues par diffraction des rayons X lors d'un essai non équi-biaxial possédant un ratio en force égal à 0,8 sur différents films minces d'or texturés {111} regroupés dans le tableau V.1

Nom de l'échantillon	140514d	140515a	141016b	140516b	131127c	141014b
Epaisseur de l'échantillon (nm)	500	100	10 x 10	30	3 x 10	10 x 3

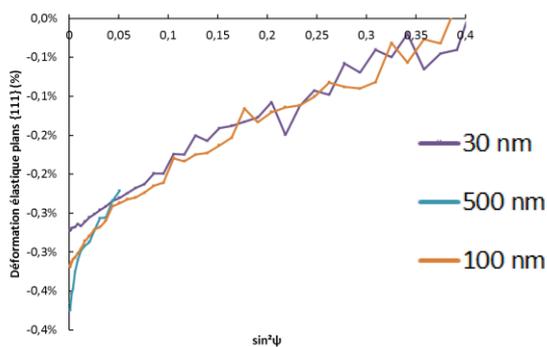
Tableau V.1: Récapitulatif des différents échantillons d'or possédant différentes épaisseurs (500, 100 et 30 nm) et différentes architectures (continue ou séquencée).

Pour ces différents échantillons, nous allons tracer les courbes ε (déformations) en fonction de $\sin^2\psi$, présentées en figure V.2 (a), pour une force identique de 90 N selon la direction de sollicitation $\phi = 0^\circ$ (axe 22).

(a)



(b)



(c)

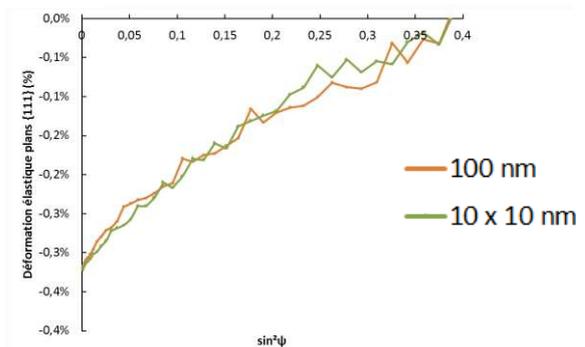


Figure V.2: (a) Superposition des déformations élastiques en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans Au $\{111\}$ pour différents échantillons d'or d'épaisseur 500, 100, 10 x 10, 30, 3 x 10 et 10 x 3 nm pour une force appliquée de 90 N selon $\Phi = 0^\circ$ (axe 22).

(b) Superposition des déformations élastiques en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans Au $\{111\}$ pour différents échantillons d'or d'architecture continue d'épaisseur 500, 100 et 30 nm pour une force appliquée de 90 N selon $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) pour les faibles valeurs des angles ψ .

(c) Superposition des déformations élastiques en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans Au $\{111\}$ pour des échantillons d'or d'épaisseur 100 nm avec différentes architectures : 100 nm et 10 x 10 nm pour une force appliquée de 90 N selon $\Phi = 0^\circ$ (axe 22) pour les faibles valeurs des angles ψ .

Une première remarque peut être faite quant aux allures de ces dernières. Si l'on s'intéresse aux faibles valeurs des angles ψ (figure V.2 (b)) pour les couches minces d'or d'architecture continue d'épaisseur 500, 100 et 30 nm, l'effet de non-linéarité des courbes $\varepsilon - \sin^2\psi$ s'accroît quand l'épaisseur de la couche mince d'or augmente. Comme déjà expliqué dans le chapitre IV, cet effet de non-linéarité peut être dû à un effet de texture prononcée ou à un effet d'anisotropie de surface [2-4]. En revanche, la comparaison des deux couches d'or de 100 nm d'architecture différente (100 nm continue et 10 x 10 nm) montre que le séquençage n'a aucun effet sur la courbure des courbes $\varepsilon - \sin^2\psi$ aux faibles angles ψ , cette dernière reste identique.

Maintenant intéressons-nous aux valeurs de la déformation hors plan ε_{33} . Il est possible, à partir des courbes $\varepsilon - \sin^2\psi$ présentées en figure V.2 de déterminer qualitativement ces valeurs pour les différentes couches d'or étudiées. Celles-ci sont présentées sur la figure V.3 et regroupées dans le tableau V.2.

Epaisseur de l'échantillon (nm)	500	100	10 x 10	30	3 x 10	10 x 3
ε_{33} (%)	-0,33	-0,28	-0,27	-0,25	-0,17	-0,19

Tableau V.2: Récapitulatif des valeurs calculées pour les déformations hors plan ε_{33} pour les différents échantillons d'or étudiés pour une force appliquée de 90 N selon l'axe $\phi = 0^\circ$ (axe 22).

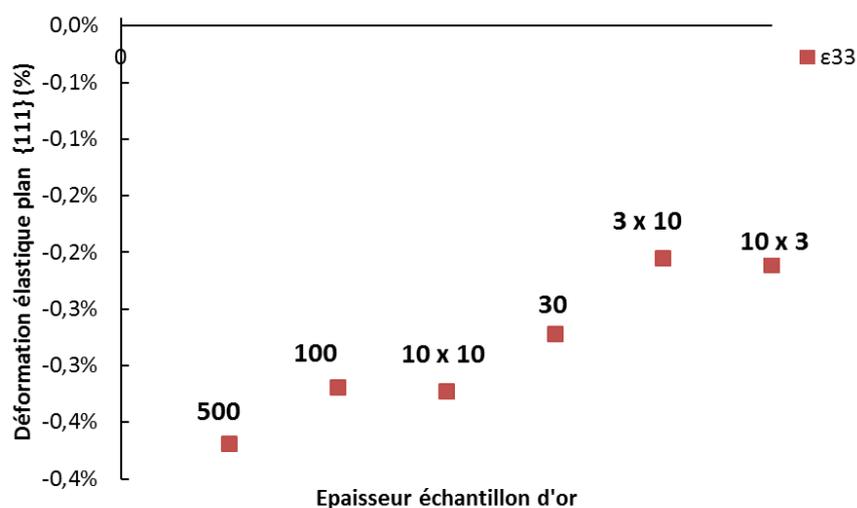


Figure V.3: Evolution des déformations hors plan ε_{33} (carrés rouges) en fonction de l'épaisseur des couches d'or étudiées pour une force appliquée de 90 N selon l'axe $\phi = 0^\circ$ (axe 22).

On peut remarquer une diminution de la déformation hors plan ε_{33} en valeur absolue lorsque l'on diminue l'épaisseur du film. Autrement dit, la densité d'énergie élastique stockée dans le film diminue avec l'épaisseur.

V.3 : Etude d'interfaces de couches minces d'or de 3 x 10 nm sur le comportement mécanique de films minces d'or :

Dans cette partie, nous allons focaliser notre étude sur des couches minces d'or de 30 nm d'épaisseur totale possédant deux architectures différentes (30 nm et 3 x 10 nm) pour lesquels l'analyse peut être réalisée de manière satisfaisante puisqu'il n'y a pas d'effet de non-linéarité aux faibles valeurs de l'angle ψ et donc il n'y a pas de doute sur l'analyse des déformations. Les échantillons ont été soumis à 6 chargements en force continus différents en appliquant la force la plus grande selon l'axe 22. Le ratio de force est défini selon l'équation (IV.9). Les échantillons ainsi que les ratios de force et de déformation pour les échantillons de 3 x 10 nm et de 30 nm sont regroupés respectivement dans le tableau V.3 et V.4.

Nom de l'échantillon (3 x 10 nm)	140513b	131127c	131127b	140513a	140513d	140513c
Ratio de force	1,00	0,8	0,65	0,5	0,33	0,1
Ratio de déformation	0,9 ± 0,1	0,65 ± 0,067	0,5 ± 0,05	0,1 ± 0,1	-0,15 ± 0,11	-0,37 ± 0,065

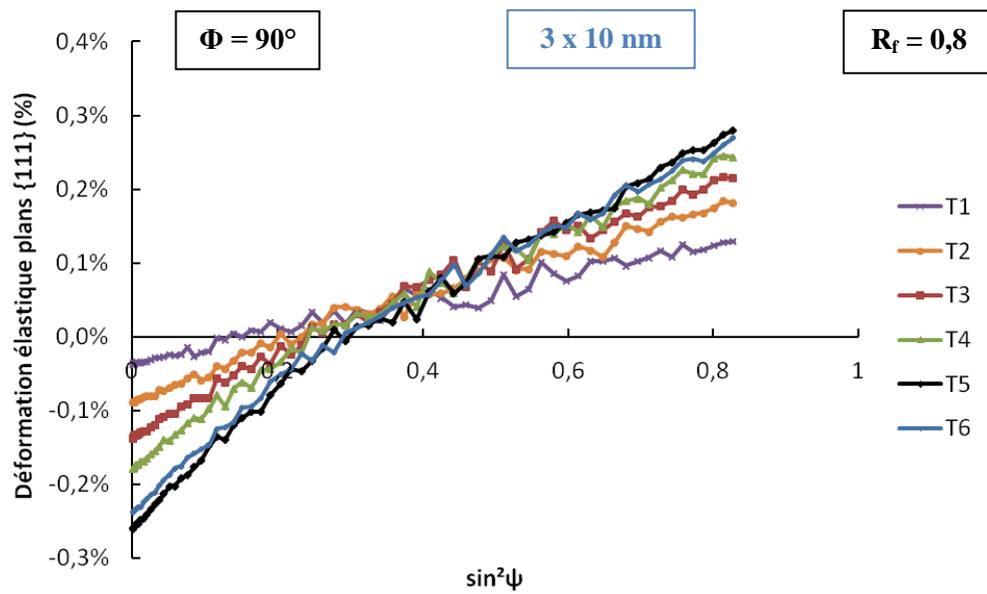
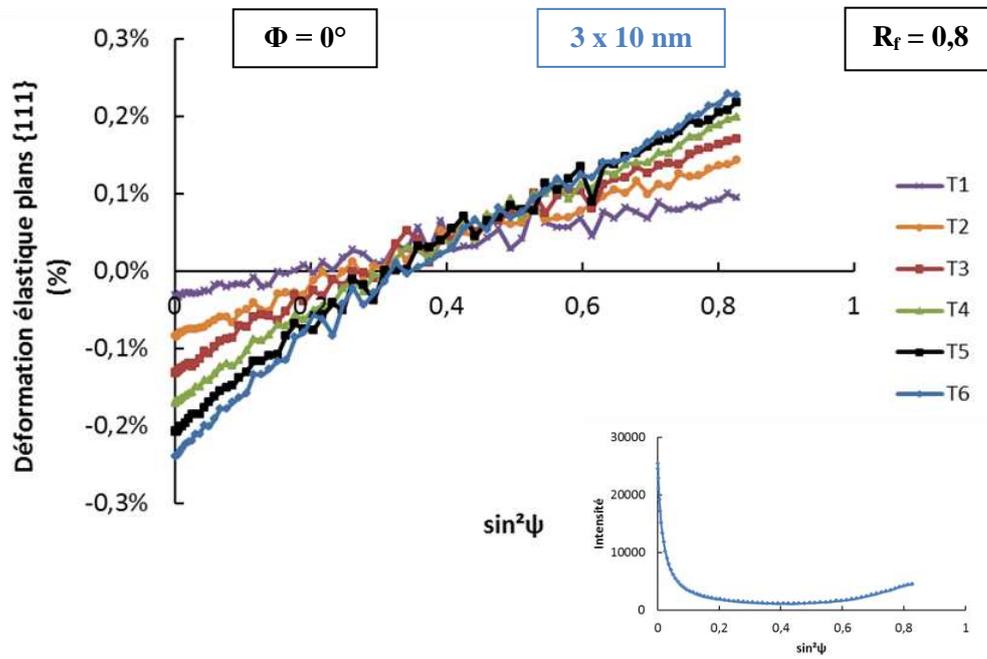
Tableau V.3: Récapitulatif des échantillons de 3 x 10 nm et de leurs ratios de force et de déformation respectifs. Les incertitudes sont égales à deux fois l'écart type.

Nom de l'échantillon (30 nm)	131128b	140516b	140516d	131128a	140516a
Ratio de force	1,00	0,8	0,5	0,33	0,1
Ratio de déformation	0,8 ± 0,1	0,53 ± 0,048	0,15 ± 0,12	-0,11 ± 0,11	-0,37 ± 0,047

Tableau V.4: Récapitulatif des échantillons de 30 nm et de leurs ratios de force et de déformation respectifs. Les incertitudes sont égales à deux fois l'écart type.

La figure V.4 représente la déformation élastique obtenue ε en fonction de $\sin^2\psi$ pour 6 chargements en force croissants pour la famille de plans Au {111} pour un ratio en force non-équi-biaxial et égal à 0,8. On peut voir que ces courbes sont relativement linéaires. A partir de ces dernières, nous avons déterminé les déformations élastiques principales selon les deux axes de sollicitation de l'échantillon, c'est à dire selon $\phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\phi = 90^\circ$ (axe 11). Pour cela, nous avons pris en compte tous les angles d'inclinaisons de cette famille de plans. La figure V.5 représente les déformations principales ε_{22} selon $\phi = 0^\circ$ et ε_{11} selon $\phi = 90^\circ$ en fonction de la déformation macroscopique pour chaque ratio en force. En premier lieu, on peut observer pour les ratios de force où les deux composantes restent positives, une bonne superposition des deux déformations. On peut remarquer, pour le ratio en force 1, que les courbes pour chaque ratio présentent un plateau permettant de distinguer au moins deux domaines de déformation, c'est-à-dire un domaine élastique et un domaine inélastique. Comme décrit dans le chapitre IV, le point à la frontière de ces deux domaines de déformation permet de déterminer la limite d'élasticité.

(a)



(b)

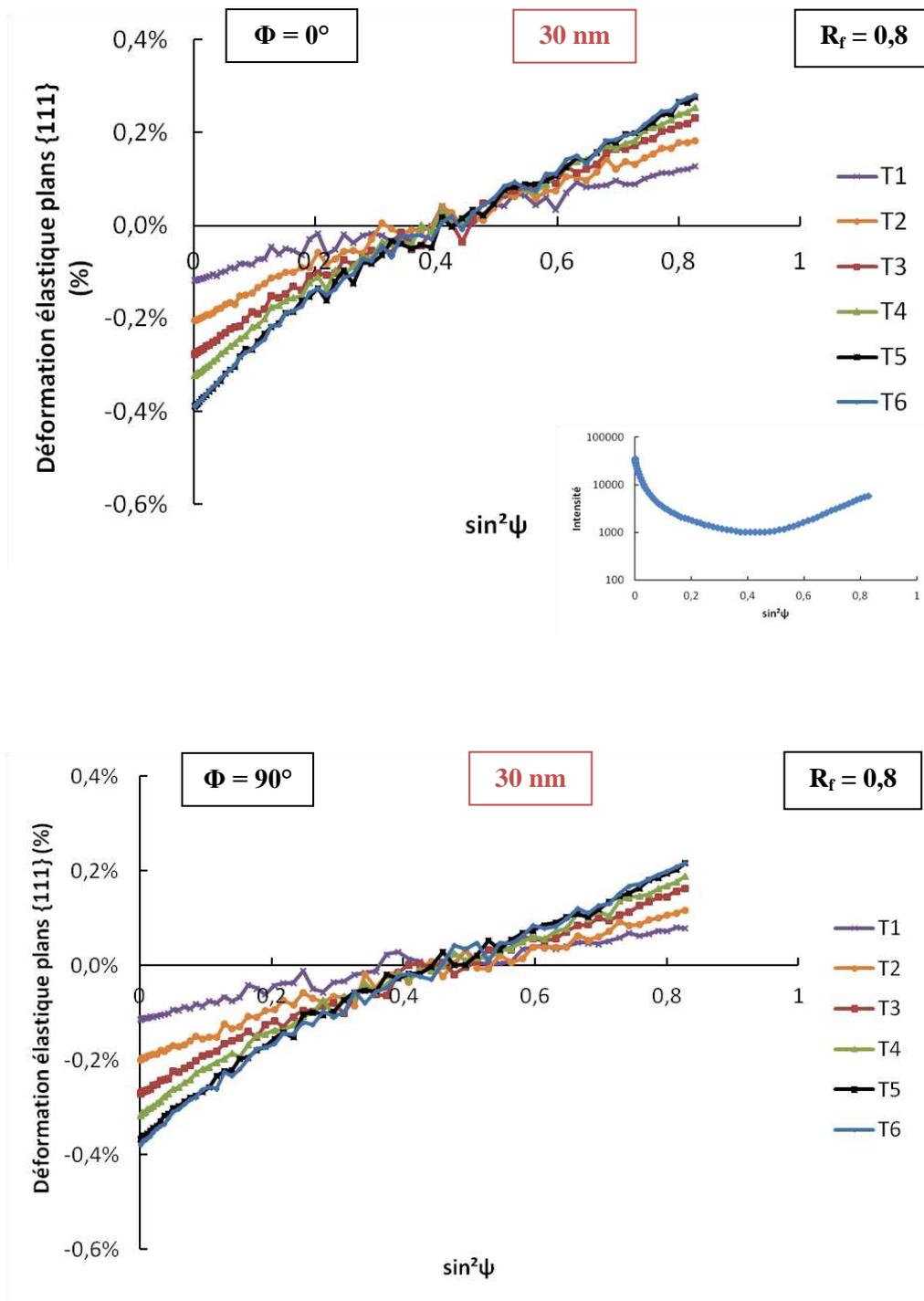


Figure V.4: Evolution des déformations élastiques pour la famille de plans Au {111} de couche mince d'or au cours d'un chargement non-equi-biaxial (ratio de force égal à 0,8) selon $\Phi = 0^\circ$ et selon $\Phi = 90^\circ$ d'épaisseur (a) 3×10 nm et (b) 30 nm. L'encart montre la variation de l'intensité du maximum du pic de diffraction (échelle logarithmique) en fonction de l'angle d'inclinaison.

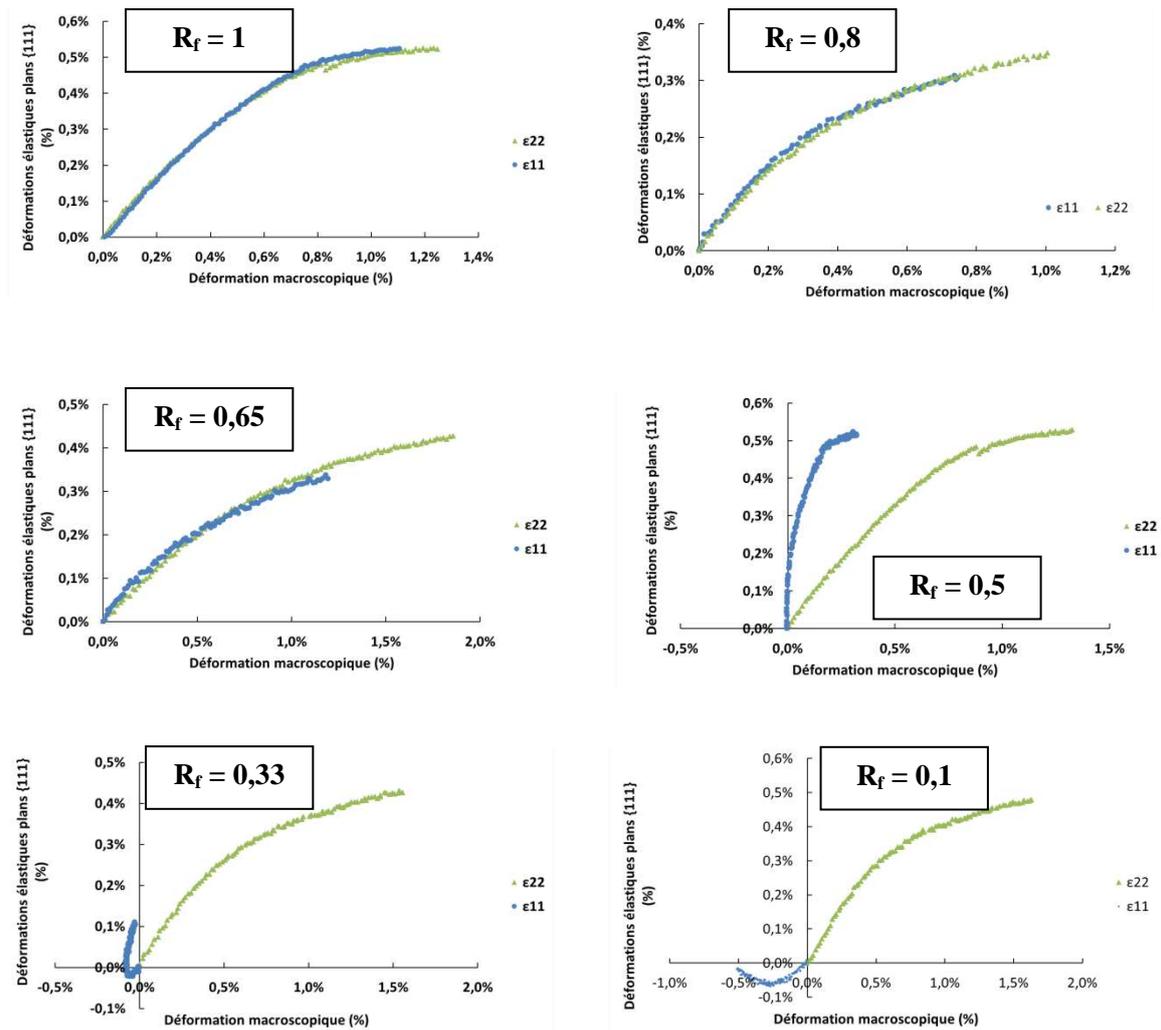


Figure V.5: Déformations élastiques principales ϵ_{22} (triangles verts) et ϵ_{11} (ronds bleus) en fonction des déformations macroscopiques du substrat pour les différents ratios de force étudiés pour les échantillons d'or d'épaisseur 3 x 10 nm.

A partir des courbes des figures V.5 et V.6, il est possible de déterminer la limite d'élasticité directement à partir des déformations principales ϵ_{22} et ϵ_{11} pour les deux types d'échantillons. Pour cela, comme décrit dans le chapitre IV, nous avons :

- ajusté une partie de la courbe $\epsilon_{DRX} = f(\epsilon_{CIN})$ par un polynôme d'ordre 3,
- choisi une droite de pente quasiment égale à la tangente en l'origine de la courbe polynômiale,
- décalé cette droite de 0,05 % ou 0,1 % sur l'axe ϵ_{CIN}

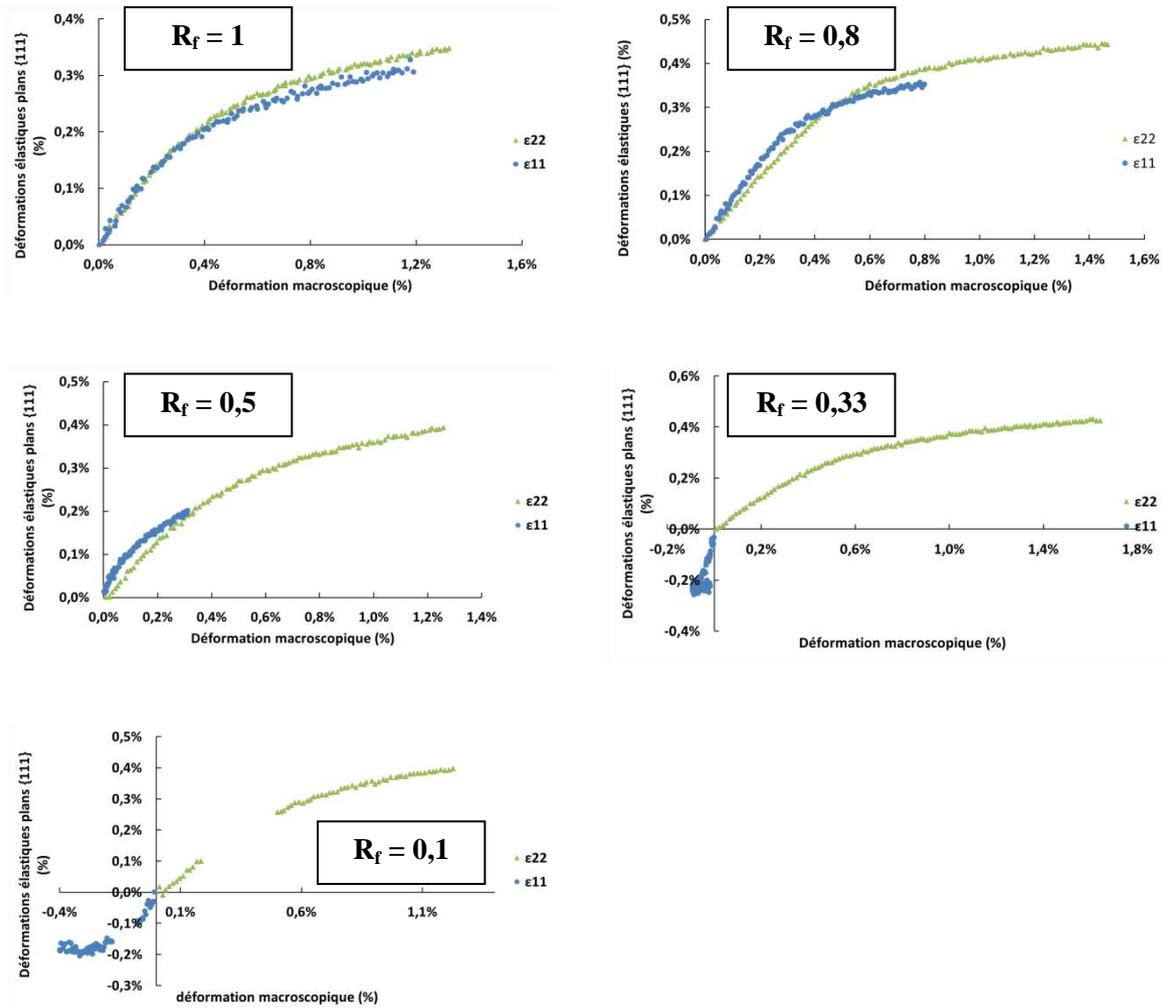


Figure V.6: Déformations élastiques principales ϵ_{22} (triangles verts) et ϵ_{11} (ronds bleus) en fonction des déformations macroscopiques du substrat pour les différents ratios de force étudiés pour les échantillons d'or d'épaisseur 30 nm.

Ainsi, nous avons déterminé la valeur de la limite d'élasticité ϵ_{22} pour la branche la plus sollicitée $\phi = 0^\circ$ (axe 22) ainsi que la valeur ϵ_{11} qui est la valeur de la déformation pour la branche la moins sollicitée $\phi = 90^\circ$ (axe 11) pour le même chargement en force.

Les limites d'élasticité déterminées pour chaque ratio en force pour les échantillons d'épaisseurs 3 x 10 nm et 30 nm sont représentées sur la figure V.7. A l'aide de ces limites d'élasticité et des formules (IV.10 et IV.11), il est possible de tracer et de superposer la surface de charge pour les couches minces d'or 3 x 10 nm à celle obtenue pour les films minces d'or de 30 nm (figure V.8).

On peut remarquer que les valeurs de la limite d'élasticité sont plus élevées dans les cas des films minces d'or d'épaisseur 3×10 nm sauf pour le ratio égal à 0,8.

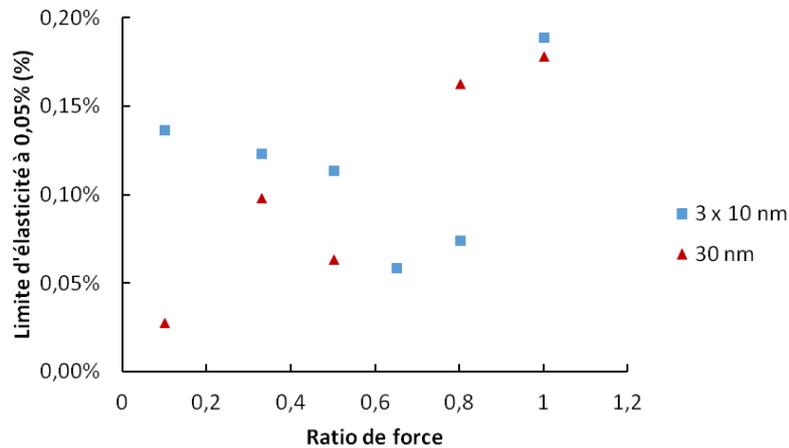


Figure V.7: Superposition des évolutions des limites d'élasticité selon l'axe le plus sollicitée $\phi = 0^\circ$ (axe 22) à 0,05% en fonction du ratio de force pour les films d'or séquencés d'épaisseur 3×10 nm (carrés bleus) et d'épaisseur 30 nm (triangles rouges).

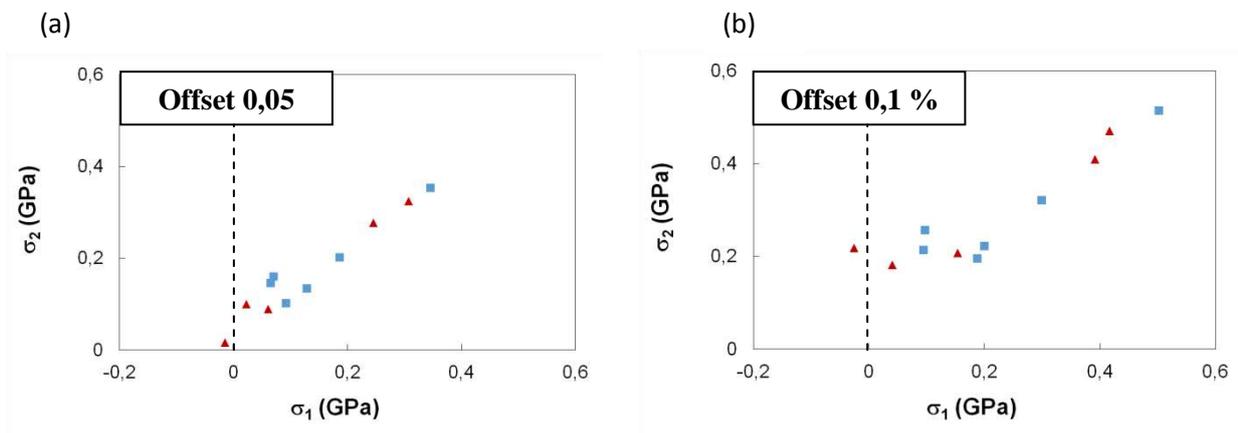


Figure V.8: Superposition des surfaces de charge pour les films minces d'or séquencés d'épaisseur 3×10 nm (carrés bleus) et 30 nm (triangles rouges) pour (a) un offset de 0,05% et (b) un offset de 0,1.

On peut remarquer une allure semblable des surfaces de charges pour les couches minces d'or de 30 et 3 x 10 nm. L'exploration d'un domaine de contrainte allant jusqu'à 0,4 GPa (0,2 GPa au chapitre IV) permet d'observer que la contrainte à la limite d'élasticité est sensible à la biaxialité ce qui ne s'accorde alors pas avec le critère de rupture de Rankine (fragile) ni avec celui de Tresca (plastique). Notons que les deux modes de déformations de ces films sont similaires.

Par ailleurs, des mesures ont été effectuées lors de la décharge des échantillons. En étudiant ces décharges, on a pu remarquer un retour compressif pour les échantillons de 3 x 10 nm et de 30 nm d'épaisseur. Ce retour compressif nous indique que les échantillons ont subi une déformation plastique lors de la charge. Cette information nous permet de supposer que les échantillons de 30 et 3 x 10 nm suivent un critère de déformation plastique même s'il ne s'accorde pas avec l'allure simple d'un critère de Tresca propre aux matériaux polycristallins à grains.

Conclusion

Nous avons, dans ce chapitre, étudié l'effet de taille induit par une diminution de l'épaisseur de couches minces d'or mais aussi induit par une stratification des couches d'or lors d'essais de traction biaxiale utilisant la procédure continue. Dans la première partie, nous avons analysé les données brutes de déformations pour des films minces d'or d'épaisseur totale 500, 100 et 30 nm. Nous avons pu mettre en lumière une diminution des déformations hors plan lorsque l'épaisseur diminue. La densité d'énergie élastique stockée dans la couche mince diminue donc avec son épaisseur.

Dans la deuxième partie, nous avons analysé les déformations et tracé les surfaces de charge pour des couches minces d'or de 30 nm d'épaisseur possédant deux architectures différentes : 30 nm et 3 x 10 nm. La contrainte à la limite d'élasticité est sensible à la biaxialité et ne s'accorde ni avec le critère de rupture de Rankine ni avec celui de Tresca. Les modes de déformation sont cependant similaires pour les deux architectures étudiées.

Pour ces échantillons, des analyses des déformations à la décharge ont permis de révéler l'existence d'un retour compressif synonyme d'une élongation plastique des échantillons. Cette nouvelle information indique que les couches minces d'or de 30 et 3 x 10 nm se déforment plastiquement même si les surfaces de charge ne s'accordent pas avec l'allure simple du critère de Tresca.

Références bibliographiques

- [1] Faurie. D, Geandier. G, Renault. P.-O, Le Bourhis. E, Thiaudière. D, $\text{Sin}^2\psi$ analysis in thin films using 2D detectors: Non linearity due to set up, stress state and microstructure, *Thin Solid Films* (2013) **530** 25-29
- [2] Welzel. U, Ligot. J, Vermeulen. A.C, Mittemeijer. E.J, Stress analysis of polycrystalline thin films and surface regions by X-ray diffraction, *Journal of Applied Crystallography* (2005) **38**, 1-29
- [3] Welzel. U, Kumar. A, Mittemeijer. E.J, Extremely anisotropic, direction-dependent elastic grain interaction: the case of ultrathin films, *Applied Physics Letters* (2009) **95**, 111907
- [4] Kumar. A, Welzel. U, Mittemeijer. E.J, Direction-dependent grain interaction in nickel and copper thin films, analysed by X-ray diffraction, *Acta Materialia* (2006) **54**, 1419-1430

Conclusions générales et perspectives

Dans ce manuscrit, nous avons détaillé les expériences de traction biaxiale réalisées dans le cadre de l'étude de la réponse mécanique de films minces polycristallins d'or déposés sur substrats flexibles de type polyimide. Les propriétés mécaniques étant dépendantes de la microstructure des matériaux (texture cristallographique et taille de grains d'échelle nanométrique), il faut donc une bonne maîtrise de l'élaboration des couches minces d'or. Le choix du matériau a été dicté par une volonté de travailler sur un matériau dit ductile lorsqu'il est monocristallin ou polycristallin avec des tailles de grain de l'ordre du micron. Notre choix s'est porté sur l'or, matériau qui ne s'oxyde pas au cours du temps et qui peut être donc analysé sous formes de films très minces. En outre, il présente des enjeux technologiques importants pour des applications dans la micro-électronique.

Nous avons utilisé la technique de dépôt par pulvérisation ionique (Physical Vapor Deposition (PVD)), technique qui permet un bon contrôle de la taille de grain (grâce une méthode de dépôt par séquençage) et de la texture cristallographique des films minces élaborés. Afin de connaître la microstructure initiale des couches minces d'or élaborées avant les expériences de traction biaxiale, différentes techniques de caractérisation ont été employées. En premier lieu, l'épaisseur ainsi que les contraintes résiduelles macroscopiques générées au cours du dépôt ont été déterminées à l'aide de la profilométrie mécanique. Dans un second temps, nous avons utilisé la diffraction des rayons X afin d'analyser les contraintes résiduelles intra-granulaires générées au cours de l'élaboration ainsi que la texture cristallographique développée au cours du dépôt par les couches minces.

Il résulte de ces analyses que l'ensemble des couches minces d'or élaborées ne possèdent aucune contrainte résiduelle et qu'elles ont développé une texture de fibre avec une composante majoritaire {111} (généralement développée lors de la croissance de matériaux cubiques à faces centrées (CFC)) combinée à une composante isotrope faible.

La méthode principale, dans ce travail, pour étudier le comportement mécanique des couches minces d'or est la mise en œuvre d'essais de traction biaxiale à l'aide de la machine de traction installée sur la ligne lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL. Ces expériences consistent en une association de deux techniques de mesures de déformation in-situ qui permettent d'analyser la co-déformation du film d'or et du substrat lors d'expériences de traction biaxiale à deux échelles différentes : la déformation élastique intra-granulaire du film est obtenue grâce à la diffraction des rayons X et la déformation macroscopique du substrat (élastique et plastique) grâce à la Corrélation d'Images Numériques (CIN). Durant ce travail de thèse, un nouveau mode de pilotage, pilotage en force, a été développé. Ces expériences ont été réalisées sur des éprouvettes de Kapton[®] cruciformes sur lesquelles un film mince a été déposé au centre (zone de déformations homogènes calculée par éléments finis). Lors de ces expériences, nous avons utilisé deux types de détecteurs bidimensionnels disponibles sur la ligne de lumière DiffAbs : un détecteur à pixels hybrides XPAD S140 et une caméra MarCCD 165.

Un des premiers enjeux de ce travail de thèse était de passer d'une procédure d'expérience de déformation dite en pas à pas, utilisant le détecteur bidimensionnel XPAD S140, à une procédure dite en continu, utilisant le détecteur MarCCD 165, afin de modifier d'un facteur 10 le temps d'expérience. Afin de valider cette nouvelle procédure dite en continu, des essais de traction biaxiale ont été effectués sur des couches minces d'or de 500 nm et 3 x 10 nm à l'aide des deux procédures. Les résultats obtenus pour les deux détecteurs, c'est-à-dire pour les deux procédures, sont identiques ce qui valide la nouvelle procédure en continu.

Nous avons étudié l'effet de taille sur les couches minces d'or en effectuant des expériences de traction biaxiale sur des couches minces d'or de 500 nm et de 3 x 10 nm à l'aide de la procédure dite pas à pas utilisant le détecteur 2D XPAD S140. Les essais ont été effectués en faisant varier en ratio en force, c'est-à-dire le taux de biaxialité pour les deux types de couches minces d'or afin de mettre en lumière l'influence de la biaxialité sur la limite d'élasticité, et notamment afin d'obtenir la surface de charge.

Nous avons déterminé les limites d'élasticité pour les films minces d'or de 500 nm et 3 x 10 nm d'épaisseur et nous avons pu remarquer quel que soit le ratio de force, la limite d'élasticité des couches minces d'or de 3 x 10 nm est inférieure à celle obtenue pour les couches minces de 500 nm d'épaisseur.

En traçant les surfaces de charge pour les essais de déformation avec la procédure pas à pas, nous avons mis en évidence l'influence de la biaxialité sur la limite d'élasticité dans le cas des films minces d'or de 500 nm, qui s'accorderait plutôt avec un comportement plastique du matériau. Dans le cas de films minces d'or de 3×10 nm, la limite d'élasticité semble peu sensible à la biaxialité, sur un domaine en contrainte exploré jusqu'à 0,2 GPa, ce qui pourrait s'accorder avec un critère de rupture de Rankine mais aussi de plasticité de Tresca. De fait, en l'état, il n'est pas possible de conclure sans ambiguïté sur le mode de déformation des couches minces d'or de 3×10 nm.

Afin de compléter cette étude sur les influences de taille sur les propriétés mécaniques de l'or, des expériences de traction biaxiale sur des couches possédant différentes épaisseurs et architectures ont été réalisées avec des essais de déformation en continu. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'effet de la diminution de l'épaisseur sur le comportement mécanique des couches minces pour des films d'épaisseur de 500, 100 et 30 nm d'épaisseur. Ainsi, indépendamment de tout modèle d'analyse des déformations, les courbes brutes de déformations pour un état de charge donné révèlent une diminution des déformations élastiques lorsque l'épaisseur diminue. Ceci montre que la densité d'énergie élastique est moindre lorsque l'épaisseur du film diminue de 500 et 30 nm.

Dans un second temps, nous avons regardé les effets de la stratification des couches minces de 30 nm et 3×10 nm sur le comportement mécanique de ces dernières. Cependant, après superposition des surfaces de charge, on observe une allure semblable de celles-ci pour les deux architectures différentes. Ceci signifie que la stratification est sans effet sur le mode de déformation des couches minces d'or.

Toujours dans le cas des essais de déformation en continu, la contrainte à la limite d'élasticité semble sensible à la biaxialité pour un domaine de contrainte exploré allant jusqu'à 0,4 GPa pour les films d'or de 30 nm pour les deux architectures et donc ne s'accorde ni avec le critère de rupture de Rankine, ni avec celui de Tresca. Notons en outre que le domaine des contraintes investigué dans le cas des essais de déformation en continu est supérieur à celui investigué dans le cas de des essais de déformation en pas à pas et permet d'exclure un comportement fragile. Par ailleurs, des mesures de déformations ont été effectuées au cours la décharge des échantillons.

Ces mesures nous révèlent la présence d'un retour compressif en déformation qui est la signature d'un allongement plastique des couches minces d'or. Cette nouvelle information indique que les films minces d'or de 30 nm et 3 x 10 nm se déforment plastiquement même si la surface de charge ne s'accorde avec l'allure simple du critère de Tresca propre aux matériaux polycristallins à gros grains.

Dans ce travail consacré à l'étude du comportement mécanique de couches minces d'or de différentes microstructures, nous avons vu toute la difficulté de déterminer sans ambiguïté le critère (de rupture Rankine ou de plasticité de Tresca). L'évolution de la forme du domaine d'élasticité ne permet pas de déterminer sans équivoque le mode de déformation des films minces : comportement fragile ou au contraire ductile. Il faudrait être en mesure de sonder l'autre quadrant de la surface de charges, c'est-à-dire des chargements où l'une des composantes de contraintes soit négative, afin que celle-ci devienne discriminante et que l'on puisse déterminer sans ambiguïté le critère de déformation. Avec le substrat actuel ($\nu = 0,34$), c'est-à-dire le Kapton[®], et l'or ($\nu = 0,51$), il n'est pas possible d'atteindre de tels chargements. Une des solutions possibles serait de changer de substrat et d'en choisir un avec un coefficient de Poisson proche de celui de l'or. Une autre solution consisterait à effectuer des dépôts sur un substrat pré-tendu afin d'élargir la gamme de chemins de chargements¹. Cette solution implique un développement instrumental important, c'est-à-dire un développement d'une machine de traction biaxiale, identique à celle installée sur la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL, qui pourrait s'intégrer dans une machine de dépôt.

Du côté instrumental, nos analyses montrent qu'il serait intéressant de travailler avec un pilotage en déformation de la machine de traction biaxiale afin de contrôler parfaitement le ratio de déformation. En outre, cela permettrait une synchronisation des mesures DIC et MAR ainsi des mesures de déformations aux deux échelles (macroscopique et intra-granulaire) dans la même zone de déformation. Il serait très intéressant de pouvoir effectuer des cartographies de déformations sur les films minces. Pour cela, la ligne DiffAbs va s'équiper de tables de translation qu'on pourra coupler à un faisceau de rayons X possédant une taille de l'ordre de la dizaine de micromètres pour effectuer ces cartographies. Enfin pour finir, côté détection, la ligne DiffAbs va s'équiper d'un détecteur XPAD courbe de grande surface afin de réaliser des essais en continu.

Sur le plan numérique, il serait intéressant de pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus avec des résultats numériques obtenus grâce aux éléments finis. Pour cela, une amélioration du code utilisé pendant ce travail de thèse prenant en compte l'anisotropie du substrat ainsi que le film mince déposé permettrait de simuler le comportement mécanique du système étudié expérimentalement.

Enfin, comme précisé précédemment, la microstructure est très importante et joue un rôle prépondérant dans le comportement mécanique des films minces. Afin d'améliorer la caractérisation initiale des films minces étudiés, des observations en Microscopie électronique en Transmission (MET) pourraient nous apporter des informations sur la structure colonnaire des grains ainsi que sur leur taille. Une visualisation des défauts internes (générés lors de l'élaboration) pourrait être aussi effectuée. Une observation post-mortem des échantillons ayant subi des essais de traction biaxiale pourrait être intéressante et nous aiderait à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la déformation des couches minces.

¹ Renault. P.O, Faurie. D, Le Bourhis. E, Geandier. G, Drouet. M, Thiaudière. D, Goudeau. P, Deposition of ultra-thin gold film on in situ loaded polymeric substrate for compression tests, *Materials Letters* (2012) **73**, 99-102

Annexe 1

Cette annexe complète l'analyse des déformations mesurées par diffraction des rayons X (chapitre IV) pour les familles de plans :

- Au {200} et {311} pour les couches minces d'or de 500 nm,
- Au {200} pour les couches minces d'or de 3 x 10 nm.

1.1 : Cas du film d'or de 500 nm d'épaisseur :

Les figures 1.1 et 1.2 représentent les courbes $\varepsilon\text{-sin}^2\psi$ obtenues pour les deux directions de sollicitation $\phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\phi = 90^\circ$ (axe 11) pour respectivement les familles de plans Au {200} et Au {311} pour respectivement 5 angles ψ et 6 angles ψ autour des directions de pôles.

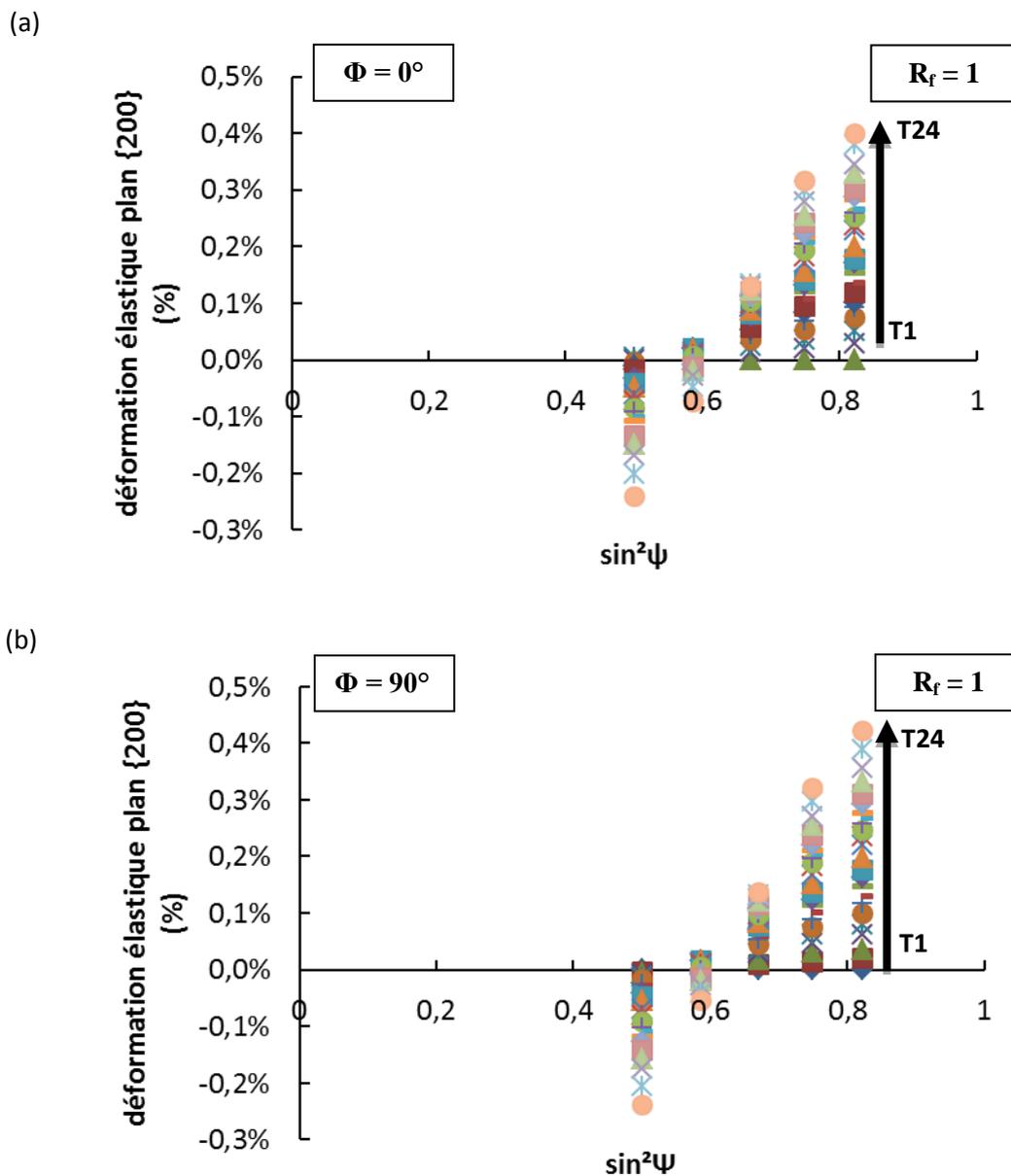


Figure 1.1: Evolution des déformations élastiques pour la famille de plans Au {200} d'un échantillon d'or d'épaisseur 500 nm au cours d'un chargement equi-biaxial. (a) selon $\Phi = 0^\circ$ et (b) selon $\Phi = 90^\circ$.

On peut remarquer une non-linéarité des courbes $\varepsilon\text{-}\sin^2\psi$, comme nous avons déjà observé dans le chapitre IV pour la famille de plans Au {111}, pour les familles de plans Au {200} et {311}. Comme expliqué au cours des chapitres III et IV, ces effets de non-linéarité ne sont pas dus à des artefacts de détection mais sont certainement dû à la microstructure du matériau (fort effet de texture combinée à une anisotropie élastique et de forme des cristallites).

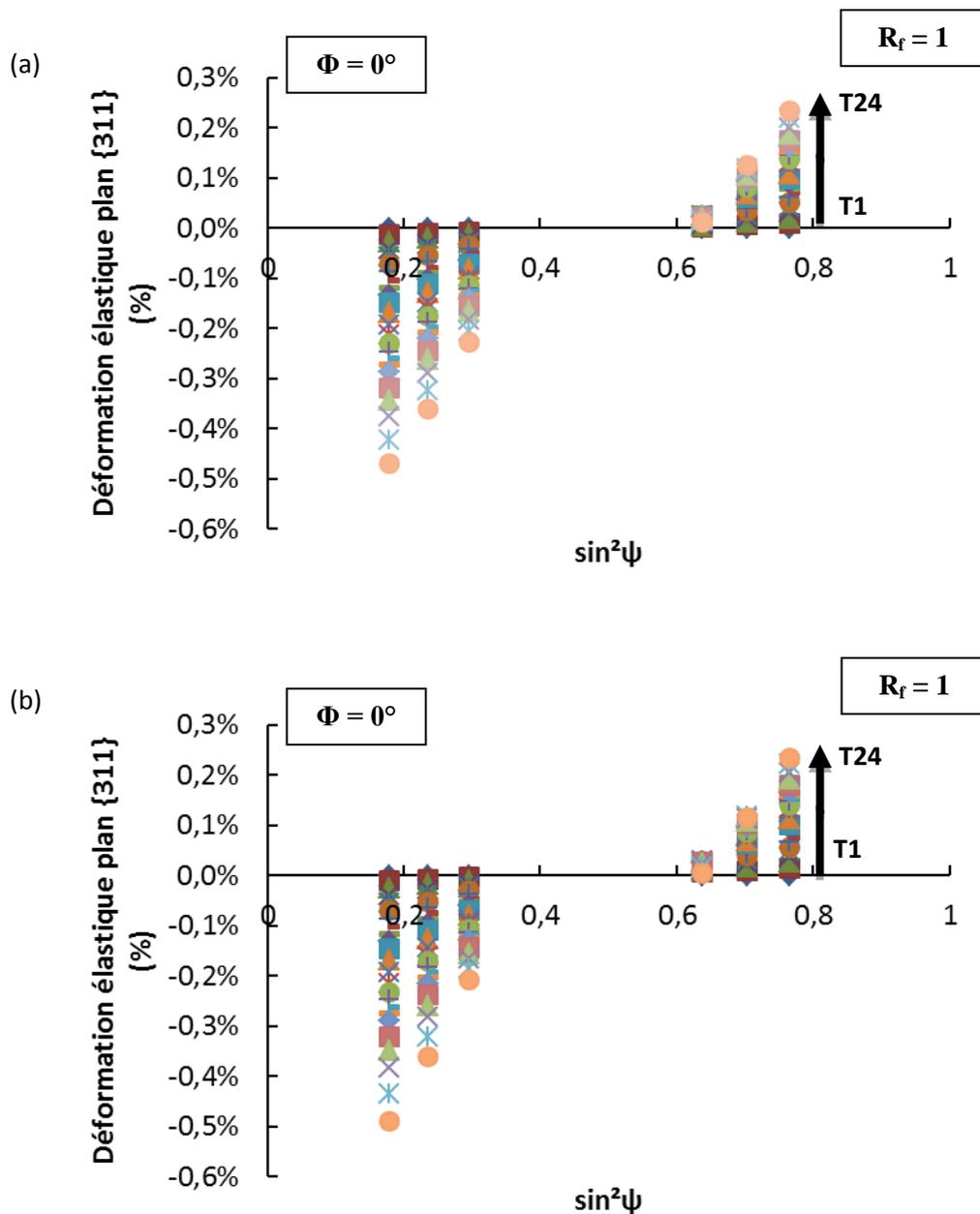


Figure 1.2: Evolution des déformations élastiques pour la famille de plans Au {311} d'un échantillon d'or d'épaisseur 500 nm au cours d'un chargement equi-biaxial. (a) selon $\Phi = 0^\circ$ et (b) selon $\Phi = 90^\circ$.

1.2 : Cas du film d'or de 3 x 10 nm d'épaisseur :

La figure 1.3 représente les courbes $\varepsilon\text{-sin}^2\psi$ obtenues pour les deux directions de sollicitation $\phi = 0^\circ$ (axe 22) et $\phi = 90^\circ$ (axe 11) pour les familles de plans Au {200} pour 4 angles autour de la direction de pôle à 55° . On peut voir que ces courbes sont quasi-linéaires, comme c'était le cas pour la famille de plans Au {111}.

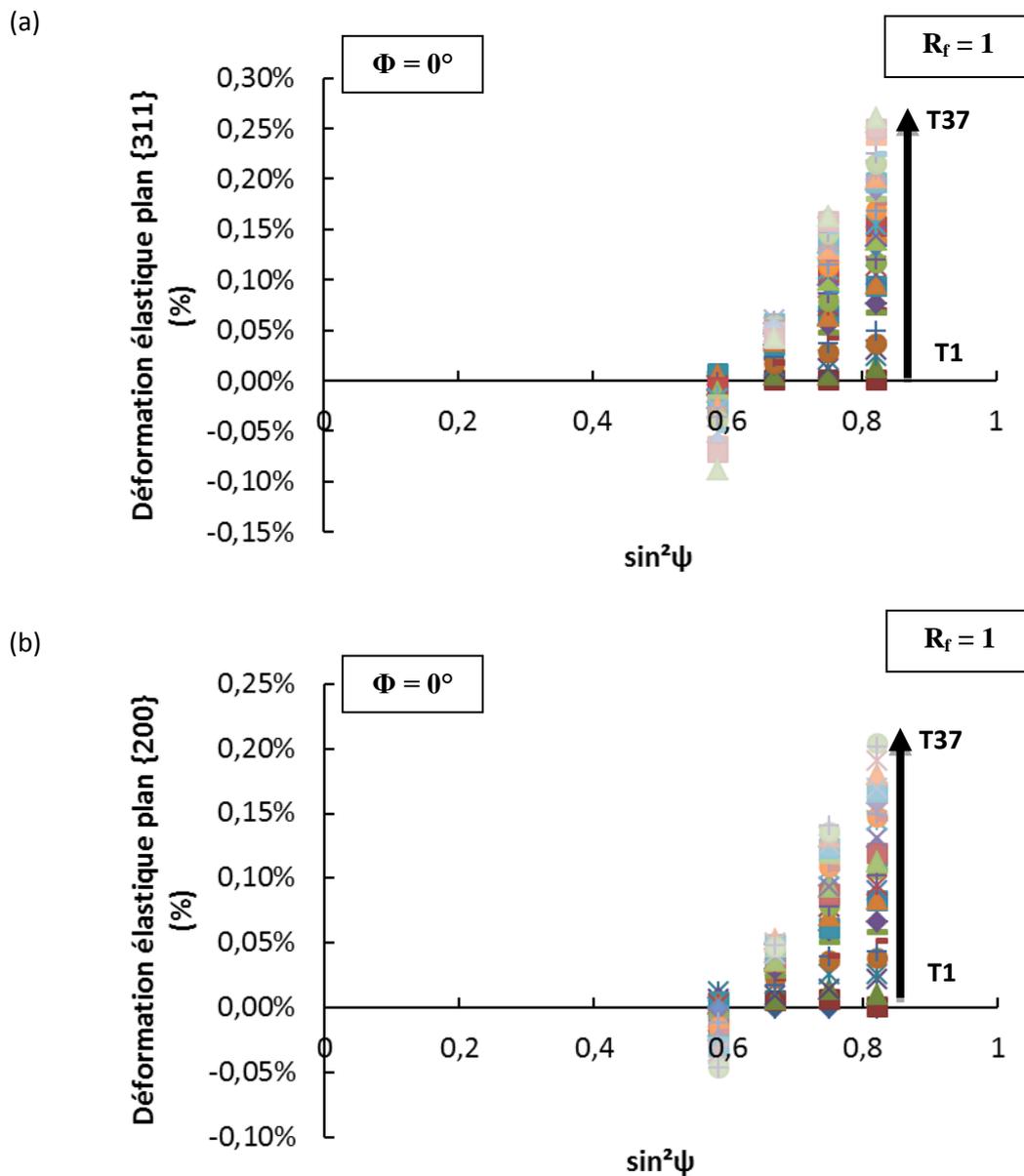


Figure 1.3: Evolution des déformations élastiques pour la famille de plans Au {200} d'un échantillon d'or d'épaisseur 3 x 10 nm au cours d'un chargement equi-biaxial. (a) selon $\Phi = 0^\circ$ et (b) selon $\Phi = 90^\circ$.

Résumé

Ce travail de thèse propose d'étudier les effets de taille et de microstructure sur les propriétés mécaniques de films minces d'or nanostructurés déposés sur des substrats flexibles lors d'essais de traction bi-axiale. Les couches minces d'or sont déposées sur du polyimide par pulvérisation ionique, technique qui permet de contrôler la taille des grains selon la direction de croissance dans les films minces en contrôlant l'épaisseur de ces derniers. Nous avons ensuite réalisé des expériences de déformation in-situ sur ces couches minces grâce à la machine de traction bi-axiale installée sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL, source de rayons X intense qui permet de mesurer par diffraction les déformations dans les films minces polycristallins. La première étape de ce travail a été d'effectuer des expériences de traction bi-axiale pour des chargements dits « pas à pas » en imposant différents ratios de force sur deux séries de couches minces d'or d'épaisseurs différentes afin d'étudier la limite d'élasticité en fonction du chemin de chargement choisi et de tracer une surface de charge pour les deux séries d'échantillons d'or étudiés. La deuxième étape de ce travail a consisté à valider un mode de chargement dit « continu » en comparant les propriétés mécaniques d'une même série d'échantillons d'or obtenus avec ces deux types de chargements : « pas à pas » et « continu ». Une fois validé, nous avons réalisé des expériences de traction bi-axiale sur différentes séries d'échantillons d'or possédant différentes tailles grains et architecture afin de mettre en évidence un effet de taille sur les propriétés mécaniques de films minces nanométriques.

Mots clés : couches minces d'or nanostructurés, rayonnement synchrotron, Diffraction des rayons X, déformation biaxiale, propriétés mécaniques de nano-matériaux, Corrélations d'Images Numériques

Abstract

This thesis proposes to study the size and microstructure effects on the mechanical response of gold nanostructured thin films deposited on flexible substrates during biaxial tensile tests. Gold thin Films are deposited on polyimide by sequenced ion sputtering technique in order to control the grain size in the growth direction. We have carried out deformation experiments in situ using the biaxial tensile device installed on the DiffAbs beamline at synchrotron SOLEIL, the source of intense X-rays which permits the strains determination in polycrystalline thin films with X ray diffraction. The aim of the work is first to validate a continuous loading procedure which allows gaining a factor of 10 in the time frame. Validation is made by comparing the mechanical properties of a single series of gold thin films obtained with “step by step” loading and “continuous” loading. Then, I will detail the study of the mechanical response of sequenced gold thin film with a thickness of 3×10 nm analyzing the yield surface that can be extracted with the biaxial device.

Keywords : nanostructured gold thin films, Synchrotron X-ray diffraction, Mechanical behavior of nanomaterials, Biaxial deformation, Digital Image Correlation