

THESE

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

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

Présentée par :
Soundès Djaziri

Élasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cu en couches minces sur polyimide : apport des techniques synchrotrons

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

Soutenue le 25 septembre 2012 devant le jury

Jury :

Président	François Hild	Directeur de recherche CNRS, LMT, Cachan
Rapporteur	Olivier Thomas	Professeur des universités, IM2NP, Aix-Marseille
Rapporteur	Yves Leterrier	Maître d'Enseignement et de Recherche, EPFL, Lausanne
Membre	Philippe Goudeau	Directeur de Recherche CNRS, Institut P', Poitiers
Membre	Eric Le Bourhis	Professeur des universités, Institut P', Poitiers
Membre	Pierre-Olivier Renault	Professeur des universités, Institut P', Poitiers
Membre	Dominique Thiaudière	Chercheur, Synchrotron SOLEIL

Pour citer cette thèse :

Soundès Djaziri. *Élasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cu en couches minces sur polyimide : apport des techniques synchrotrons* [En ligne]. Thèse Milieux denses et matériaux. Poitiers : Université de Poitiers, 2012. 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 Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Energétique et Aéronautique

Secteur de Recherche : Milieux denses et matériaux

Présentée par :

Soundès DJAZIRI

**Elasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cu
en couches minces sur polyimide : apport des techniques synchrotrons**

Directeur de Thèse : **P. GOUDEAU**
Co-direction : **E. Le BOURHIS, P.-O. RENAULT**

Thèse soutenue le 25 septembre 2012 devant la Commission d'Examen

JURY

Yves LETERRIER	Maître d'Enseignement et de Recherche, EPFL, Lausanne	Rapporteur
Olivier THOMAS	Professeur des universités, IM2NP, Aix-Marseille	Rapporteur
François HILD	Directeur de recherche CNRS, LMT, Cachan	Examineur
Dominique THIAUDIERE	Chercheur, Synchrotron SOLEIL	Examineur
Philippe GOUDEAU	Directeur de Recherche CNRS, Institut P', Poitiers	Examineur
Eric LE BOURHIS	Professeur des universités, Institut P', Poitiers	Examineur
Pierre-Olivier RENAULT	Professeur des universités, Institut P', Poitiers	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué principalement au sein du département Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut Pprime. Je tiens à remercier Philippe Goudeau, directeur du département, pour m'y avoir accueillie.

Mes remerciements aux membres du jury pour avoir accepté de participer au jury et juger mon travail de thèse. Merci pour toutes vos remarques et discussions enrichissantes.

Je remercie vivement Yves Leterrier, maître d'enseignement et de recherche au LTC de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, et Olivier Thomas, professeur des universités à l'IM2NP de l'Université d'Aix-Marseille, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Mon plus grand merci va à mes directeurs, Philippe Goudeau, Eric Le Bourhis et Pierre-Olivier Renault, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et pour la qualité de leur encadrement, tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Merci pour les semaines partagées au synchrotron, vos encouragements et toutes nos discussions tout le long de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'équipe de DiffAbs du synchrotron SOLEIL pour la qualité de leur accueil, leur aide dans le bon déroulement des expériences. Je voudrais remercier plus particulièrement Dominique Thiaudière, responsable de la ligne de lumière DiffAbs et Cristian Mocuta, scientifique associé à la ligne, qui m'a énormément aidée dans le traitement des images XPAD.

Je remercie vivement François Hild pour nous avoir bien accueillis, Eric et moi, au LMT à Cachan pour m'initier à la technique de la corrélation d'images et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je tiens à remercier également Damien Faurie, qui répondait toujours présent à toute campagne de mesures au synchrotron, et Guillaume Geandier pour leurs conseils et leur aide aux expériences sur DiffAbs même avant ma thèse.

Beaucoup d'autres ont contribué à la réalisation de ce travail de thèse. Je voudrais les remercier tous. Je pense plus particulièrement à :

Philippe Guérin pour la réalisation des dépôts de films minces, Yannick Diot, pour la réalisation des éprouvettes de traction et David Babonneau pour nous avoir consacré du temps pour les expériences de GISAXS sur nos échantillons et pour l'analyse des résultats par la suite.

Lors de ces trois années, j'ai eu la chance de bénéficier d'un poste de chargée d'enseignement à l'Université de Poitiers. Je remercie vivement les enseignants qui m'ont bien accueillie et aidée énormément. Je pense plus particulièrement à Patrick Chartier, Jean Pouzet, Jean François Barbot et Julien Durinck...

Merci aux doctorants et ex-doctorants qui m'ont aidée, conseillée et supportée durant ces années : Julien, Malaz, Alexia, William, Elliot, Wenbo, Arnaud, Antoine R., Antoine G., Guillaume, Mathieu, Amélie, Alex...et Raphaëlle qui prend le relais. Je vous souhaite tous bon courage et bonne continuation.

Merci également à toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer au laboratoire ou lors de mes déplacements.

Merci à Sameh pour son amitié qui m'est très chère.

Merci à ma mère, mon père, mes sœurs.

Merci Hamza.

A toute ma famille...

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I.....	5
Contexte de l'étude : comportement mécanique des films minces	
I.1 Propriétés mécaniques des films minces.....	6
I.2 Etudes expérimentales du comportement mécanique des films minces en chargement multiaxial / biaxial.....	12
I.3 Revue des critères d'endommagement dans les matériaux.....	14
I.3.1 Critères de plasticité.....	16
I.3.1.1 Critères de plasticité isotrope	16
I.3.1.2 Critères de plasticité anisotrope.....	18
I.3.2 Critères de fracture	21
I.4 Objectifs de l'étude en cours.....	25
Références bibliographiques	26
Chapitre II	36
Elaboration et caractérisation initiale des nano-composites W/Cu	
II.1 Elaboration des échantillons.....	37
II.1.1 Préparation des substrats.....	37
II.1.2 Pulvérisation ionique	39
II.2 Caractérisation des échantillons	42
II.2.1 Profilométrie mécanique.....	42
II.2.2 Diffraction des rayons X au laboratoire.....	44
II.2.2.1 Diffraction aux grands angles	45
II.2.2.2 Diffraction aux petits angles – Réflectométrie X.....	55
II.2.3 Spectrométrie des rayons X par dispersion d'énergie (EDX).....	57
II.2.4 Expériences de diffusion centrale en incidence rasante (GISAXS).....	58
II.2.5 Expériences de spectroscopie d'absorption X	63
II.2.6 Conclusions.....	68
Références bibliographiques	71
Chapitre III.....	74
Développement d'un outil synchrotron pour des tests en traction bi-axiale	

III.1	Description de la machine de traction bi-axiale	75
III.2	Ligne de lumière DiffAbs	78
III.3	Optimisation de la forme des éprouvettes	84
III.3.1	Chargement équi-bi-axial	86
III.3.2	Chargement non équi-bi-axial	89
III.4	Etude du comportement mécanique et analyse des déformations	93
III.4.1	Protocole expérimental	93
III.4.2	Corrélation d'images numériques.....	95
III.4.2.1	Principe	95
III.4.2.2	Champs de déplacements et calcul des déformations.....	99
III.4.3	Diffraction des rayons X synchrotron	104
III.4.3.1	Détecteur prototype XPAD3.1	104
III.4.3.2	Traitement des images de diffraction.....	106
III.4.3.3	Analyse des déformations.....	110
	Références bibliographiques	115
	Chapitre IV	119
	Elasticité et endommagement de nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu en couches minces sous chargement bi-axial	
IV.1	Configuration expérimentale	120
IV.2	Comportement élastique de films minces nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu.....	122
IV.2.1	Essai équi-bi-axial	122
IV.2.2	Essai non équi-bi-axial	126
IV.3	Limite d'élasticité – Transition vers l'endommagement.....	132
IV.3.1	Etude du film mince de tungstène pur.....	134
IV.3.2	Etude du film mince de cuivre pur	136
IV.3.3	Etude du film mince nanocomposite à dispersoïdes de cuivre W/Cu	138
IV.3.4	Comparaison et discussion	143
IV.4	Effet du ratio de chargement bi-axial sur le comportement mécanique de films minces nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu.....	152
IV.4.1	Résultats expérimentaux.....	153
IV.4.2	Critères d'endommagement	166
IV.5	Conclusion	167
	Références bibliographiques	170
	Conclusion générale et perspectives	174

Annexe 1 180

Essais de traction bi-axiaux pour différents chemins de chargement appliqués aux composites W/Cu

1.1 Conditions des mesures sous rayonnement X 180
1.2 Courbes en $\sin^2\psi$ obtenues pour différents chemins de chargement 182

Annexe 2 190

Expériences de réflectivité X sur les nano-composites W/Cu

2.1 Caractérisation des films minces déposés sur silicium et sur Kapton 190
2.2 Essai mécanique couplé à la réflectivité X et à la technique de corrélation d'images numériques 194

Introduction

L'innovation technologique est étroitement liée à l'évolution de la recherche scientifique, permettant en retour le développement de l'instrumentation scientifique. Au cours de ces dernières années, le monde a vu l'émergence des nanotechnologies après avoir atteint les limites des performances des matériaux structurés à l'échelle du micromètre. Les nanosciences ou les nanotechnologies offrent un fort potentiel quant à la compréhension et au développement des propriétés des matériaux réduits à une taille nanométrique. En effet, à cette échelle, la matière acquiert de nouvelles propriétés (physiques, chimiques ou biologiques) conduisant à des systèmes encore plus petits et plus performants. Par définition, un nanomatériau a au moins une de ses trois dimensions comprise entre 1 et 100 nm. Les nanotechnologies englobent donc en partie le domaine des micro-technologies. L'une des principales applications concerne le secteur de la microélectronique et plus récemment, la microélectronique étirable qui met en jeu un système en couches minces supporté par un substrat souple de type polymère. Ainsi, le développement des techniques d'élaboration de tels dispositifs a permis la miniaturisation des composants électroniques tout en leur conférant une bonne tenue mécanique malgré les différences de propriétés thermomécaniques des différents matériaux associés.

Les matériaux en couches minces dont les grades polycristallins sont caractérisés par une forte proportion volumique d'interfaces et de joints de grains. En outre, ils sont généralement soumis à des contraintes mécaniques très complexes, souvent bi-axiales, générées soit après élaboration soit au cours de leur utilisation. Ceci impose l'étude et la compréhension des propriétés mécaniques des films minces afin d'assurer un fonctionnement efficace de tels systèmes. La diffraction des rayons X (DRX) est une technique très bien adaptée du fait qu'elle est non destructive et sélective en phase permettant une caractérisation microstructurale et mécanique des différentes phases cristallines d'un film mince. En outre, l'utilisation du rayonnement synchrotron permet de caractériser de faibles volumes en un temps de mesure réduit et avec une grande résolution. Ainsi, une machine d'essai bi-axial a été développée sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron français SOLEIL. Ce développement est le fruit d'une collaboration réalisée dans le cadre d'un projet ANR Pnano et impliquant trois équipes françaises : le Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux - LSPM (ex-LPMTM, UPR 3407 CNRS) à Villetaneuse, le synchrotron SOLEIL et l'Institut Pprime (UPR 3346 CNRS).

D'autres techniques utilisant le rayonnement X ont connu un développement important grâce au développement des sources synchrotrons de troisième génération comme l'absorption X et la diffusion centrale en incidence rasante (ou GISAXS). Tous ces outils sont complémentaires et permettent de caractériser finement les matériaux structurés en couches minces à une échelle nanométrique. De plus, la co-déformation du film et du substrat peut être étudiée *in-situ* grâce à deux techniques combinées permettant de déterminer la déformation à deux échelles différentes : la déformation microscopique moyenne à partir des mesures de diffraction des rayons X dans les parties cristallines du film mince et la déformation macroscopique du substrat, qui était rarement associée jusqu'à présent, grâce à la technique de corrélation d'images numériques (CIN).

Ce travail de thèse s'inscrit ainsi dans le cadre de l'étude des films minces nanostructurés supportés par un substrat souple en déformation bi-axiale en associant des techniques à l'état de l'art et en exploitant les propriétés du rayonnement synchrotron. Un des atouts de cette étude est d'analyser la limite d'élasticité de films minces sous contraintes bi-axiales contrôlées à partir des mesures combinées des déformations dans le film et dans le substrat. Le système en couches minces choisi est un composite formé d'une matrice de tungstène à dispersoïdes de cuivre W/Cu [3 nm / 1 nm]. Ce composite a été retenu pour sa microstructure particulière qui permet une structuration à l'échelle nanométrique comme montré dans la thèse de Baptiste Girault¹ qui s'est intéressé aux effets de taille et de structure sur les propriétés d'élasticité de ce type de système. J'ai poursuivi cette étude en mettant en œuvre ce nouveau dispositif de déformation bi-axial pour l'analyse des propriétés mécaniques de ce matériau nano-structuré au-delà du domaine élastique.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré au contexte général de cette étude. Tout d'abord, une synthèse générale des propriétés mécaniques des films minces sera donnée. Nous discuterons, en particulier, des effets de taille sur ces propriétés. Ensuite, nous aborderons les travaux développés jusqu'à présent pour l'étude du comportement mécanique des films minces en chargement multiaxial (généralement bi-axial). Les essais multiaxiaux nous conduiront aux critères d'endommagement établis pour interpréter les résultats observés. Ainsi, une revue de ces

¹ B. Girault, *Etude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couche mince*, Thèse de l'Université de Poitiers, 2008.

critères (en plasticité et fracture) sera présentée. Enfin la motivation et les objectifs de ce travail de thèse seront présentés.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques expérimentales mises en œuvre dans l'élaboration des nano-composites W/Cu ainsi que celles utilisées pour la caractérisation de la microstructure initiale. En particulier, les techniques utilisant le rayonnement X seront présentées. La diffraction des rayons X, la réflectométrie X, la diffusion centrale en incidence rasante (GISAXS de l'anglais grazing-incidence small x-ray scattering) et la spectroscopie d'absorption X (EXAFS de l'anglais extended x-ray absorption fine structure) ont été d'un apport important pour déterminer les caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques des systèmes étudiés.

Le troisième chapitre introduit les outils développés permettant de réaliser des mesures de déformations précises et fiables. En particulier, une machine de traction bi-axiale adaptée à la ligne de lumière DiffAbs a été développée pour appliquer *in-situ* des contraintes/déformations de manière contrôlée à des films minces déposés sur substrat polyimide. Une étude par éléments finis permet de déterminer les dimensions optimales des éprouvettes cruciformes afin d'obtenir une zone de déformation homogène au centre de l'éprouvette. Enfin, nous présenterons notre procédure de mesure mise en œuvre pour étudier *in-situ* la co-déformation du film mince et du substrat simultanément en vue d'une caractérisation multi-échelles (microscopique et macroscopique). Cette méthode combine deux techniques : la diffraction des rayons X synchrotron et la corrélation d'images numériques. Ces deux techniques sont donc détaillées dans ce chapitre qui traite aussi de l'apport des grands instruments par rapport aux techniques standard de laboratoire.

Le quatrième chapitre porte sur les résultats d'une étude s'étalant sur quatre campagnes de mesures au synchrotron SOLEIL. L'étude concerne des essais de traction bi-axiale *in-situ* couplés à la diffraction des rayons X et à la technique de corrélation d'images selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre III. Tout d'abord, nous présentons une étude du comportement des nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu dans le domaine élastique pour deux chemins de chargements différents (équi- et non-équi-bi-axial). Ensuite, cette étude est étendue au-delà du domaine élastique afin de déterminer la limite d'élasticité de ce système et ce sous un chargement équi-bi-axial. La limite d'élasticité obtenue pour le tungstène dans les films minces W/Cu nano-structurés sera comparée à celles des films minces de tungstène et de

cuivre purs. Enfin, l'évolution de la limite d'élasticité du tungstène nano-structuré sera étudiée pour différents chemins de chargement non-équi-bi-axiaux mais symétriques où le ratio des contraintes principales est constant tout au long du chargement. Les résultats expérimentaux seront par la suite discutés au regard des critères d'endommagement par plasticité ou rupture. Une conclusion sera donnée à l'issue de cette discussion sur ces critères qui permettent de décrire au mieux le comportement mécanique de tels systèmes sous chargement bi-axial.

Chapitre I

Contexte de l'étude : comportement mécanique des films minces

Dans de nombreuses applications technologiques, les revêtements sont employés afin d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant souvent différents matériaux possédant des propriétés différentes en particulier thermomécaniques. En outre, la structuration de ces matériaux à l'échelle nanométrique permet d'obtenir un composite ayant des caractéristiques exceptionnelles et bien meilleures que celles des matériaux massifs pris individuellement [INIK08, PWH+06, PGL+09, ZSFD05]. Les films minces sur substrat souple ont attiré beaucoup d'attention ces dernières années en raison de leurs applications prometteuses notamment dans le domaine de la microélectronique étirable [DCBJ10, JSRH07, SSZZ03, LHS+04, XCL+08] ou en bio-électronique [Chu10, SBM10, KLM+11]. Au cours de leur utilisation, ces matériaux sont soumis à des états de contraintes mécaniques très complexes (souvent des contraintes bi-axiales) qui peuvent induire des endommagements à l'usage et ainsi porter atteinte à leur intégrité [FS03, AO90, AL05]. Il est donc primordial d'étudier les propriétés mécaniques des films minces afin d'assurer un fonctionnement fiable et optimal de ces systèmes. Dans le cadre de cette thèse, nous définissons l'endommagement d'un matériau comme étant l'état du matériau lorsque sa limite d'élasticité est dépassée.

Dans ce chapitre, la première section donne une synthèse générale des propriétés mécaniques des films minces et des matériaux nano-structurés en particulier. La deuxième section présente différents travaux concernant l'étude du comportement mécanique des films minces en chargement multiaxial. La troisième section sera consacrée à une revue des critères d'endommagement établis pour les matériaux massifs. Enfin la quatrième et dernière section présente la motivation et les objectifs de ce travail de thèse.

I.1 Propriétés mécaniques des films minces

Les films minces supportés sur substrat sont soumis à de fortes contraintes mécaniques qui peuvent être classées en deux types de contraintes : les contraintes intrinsèques, développées lors de la croissance du film, et les contraintes extrinsèques qui sont le résultat de sollicitations externes [Spa00, Nix89] comme par exemple l'humidité ambiante pour les couches hydrophiles. Ces contraintes influencent fortement la plupart des propriétés physiques des films minces et par conséquent, conditionnent leur utilisation dans les applications technologiques. De plus, il a été démontré que les propriétés mécaniques des films minces diffèrent de manière significative de celles des matériaux massifs. Ces différences sont essentiellement liées à la microstructure et à des effets de taille qui sont interprétés au moyen des lois d'échelle [Arz98]. En particulier, une augmentation de la limite élastique a été observée lorsque l'épaisseur ou la taille des grains des films minces deviennent très faibles (en dessous du micromètre). Différentes études menées ces dernières années et qui s'appuient sur des observations expérimentales [DQK+11, GBO+08, DBEA03, MHH05, GVT+08] ou des simulations atomistiques [AZH+07, BBDVS07, SDTJ98, VBAG04, VBB+04], ont rapporté la modification des mécanismes de déformation mis en jeu aux petites dimensions. Des modèles ont été développés afin de prédire les mécanismes de durcissement observés. A l'échelle du micromètre, la limite d'élasticité des films minces varie proportionnellement à $h^{-1/2}$ suivant la loi de Hall-Petch; h étant la dimension caractéristique des films (épaisseur et/ou taille de grains). La loi de Hall-Petch considère que le phénomène de durcissement est lié à l'empilement des dislocations aux joints de grains, à la présence de l'interface film-substrat ou de la surface du film [MHH05]. Par contre, dans le cas d'une géométrie confinée (où l'épaisseur atteint la dizaine de nanomètres), la loi de Hall-Petch n'est plus valable. Le mécanisme de déformation proposé est alors celui du glissement des dislocations sous forme de boucles d'Orowan selon le modèle de Nix-Freund qui prédit une évolution de la contrainte d'écoulement en $\ln(h)/h$ [PCN03, Nix89]. Quand l'épaisseur est réduite à quelques nanomètres, le rôle des surfaces et interfaces devient prépondérant et le durcissement est déterminé par la contrainte nécessaire pour qu'une dislocation traverse les interfaces [HKHJ04, AL01]. La figure I.1 représente une illustration des trois domaines pour lesquels différents mécanismes de déformation sont considérés en fonction de la taille des grains. Une discussion à ce sujet peut être trouvée dans la littérature [KVSS03, Arz98, Deh09, FS03, ZL10].

L'intérêt suscité par les films minces au niveau des propriétés mécaniques s'est longtemps restreint à l'étude de la déformation plastique (grandes déformations) et plus particulièrement des mécanismes élémentaires de plasticité et du rôle joué par les dislocations. Depuis quelques années, les études concernant les propriétés élastiques des films minces (faibles déformations) se sont nettement développées grâce à l'apport de plusieurs techniques de choix comme la diffraction des rayons X synchrotron permettant la mesure de faibles déformations *in-situ* avec une très bonne précision [FRGLB11, GRT+08].

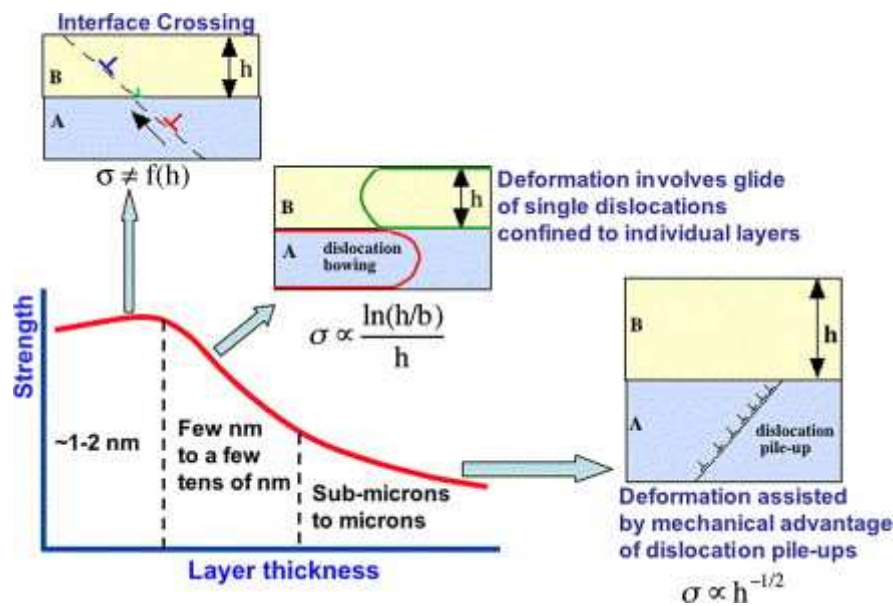


Figure I.1 : Schéma représentant les mécanismes de déformation plastique à différentes échelles dans un cas général de multicouches métalliques [MHH05].

La déformation plastique est régie par la nucléation et le mouvement des dislocations. Elle est fortement liée à la microstructure, notamment aux défauts présents dans le matériau qui constituent des sources de nucléation de dislocations. Les effets de taille observés dans le domaine plastique concernent des champs de contraintes à longue portée affectant le mouvement des dislocations (longueur caractéristique de 100 nm). Aux très faibles tailles de grains (épaisseur des couches en deçà de 2 nm), la nature de la déformation plastique demeure controversée d'où l'intérêt des travaux actuels dans ce domaine [SDTJ98, BSD+04]. Par contre, les propriétés élastiques sont liées aux interactions interatomiques et ne semblent être modifiées que lorsque la taille des grains est réduite à quelques nanomètres. Le module d'Young représente le paramètre le plus étudié dans l'analyse du comportement élastique des films minces. Différentes méthodes, aussi bien théoriques qu'expérimentales, ont été développées afin

d'évaluer le module d'Young des films minces. Une diminution du module d'Young a été mise en évidence dans le cas du tungstène nano-structuré étudié par des essais de traction *in-situ* [VGRB02] et ce résultat est en accord avec des résultats obtenus par calculs atomistiques sur des films minces monocristallins de tungstène lorsque l'épaisseur du film décroît en dessous de 5 nm [VBB+04]. Dans les polycristaux, ce phénomène est expliqué par le fait que dans les métaux nano-structurés, la fraction volumique des joints de grains, des surfaces et interfaces devient très importante quand la taille des grains ou l'épaisseur des films diminuent. Des essais de nano-indentation effectués par Qasmi et al. [QDRB06] sur des films minces de tungstène ont révélé aussi une diminution du module d'Young mais cet effet d'adoucissement a été attribué à la présence d'un fort gradient de contraintes résiduelles dans le film dont l'épaisseur est d'un micromètre. Des études sur des films minces de cuivre [FTM06], d'aluminium [HS02], d'or et de platine [SBV+03] ayant des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres ont révélé des modules d'Young plus faibles que ceux des matériaux massifs respectifs. Faurie et al. [FDLB+10] ont réalisé une étude complémentaire par diffraction des rayons X, nano-indentation et diffusion Brillouin sur des films minces d'Au qui leur a permis de mettre en évidence une modification des propriétés élastiques en fonction de la texture cristallographique. En particulier, la valeur du module d'Young est plus faible dans le cas de films texturés comparativement à des films ayant une texture isotrope [FDLB+10, MDMK09]. Beaucoup d'autres études ont aussi mis en évidence cet effet d'adoucissement avec la diminution des dimensions des systèmes comme dans le cas des simulations par dynamique moléculaire faites sur des films minces de structure cubique à faces centrées - cfc orientés (001) ou dans le cas des films minces métalliques autoportés étudiés par traction uni-axiale [SSC90, HS00]. A l'opposé, certains auteurs observent une augmentation du module d'Young lorsque la taille des structures est réduite. Wang et al. ont étudié des films minces de polytétrafluoroéthylène où l'accroissement du module d'Young est attribué à l'organisation moléculaire caractéristique des polymères [WSN+00]. Dans le cas des films minces métalliques supportés, la méthode de dépôt, le type de substrat et différents paramètres microstructuraux sont souvent mis en cause comme dans le cas des films minces d'Au étudiés par essai de traction [RBV+03, ALO09]. Cuenot et al. ont réalisé des mesures de module d'Young des nano-fils d'argent et de plomb par microscopie à force atomique à résonance de contact (CR-AFM). Ils attribuent l'augmentation du module élastique à des effets de tension de surface [CFDCN04]. Ces résultats sont confirmés par un modèle développé par Liang et al. pour étudier les effets de taille sur le module d'Young dans le cas des films minces de cuivre et d'or [LLJ02].

L'étude par nano-indentation des films minces de palladium réalisée par Jen et al. a révélé une évolution particulière du module d'Young en fonction de l'épaisseur des films; en diminuant l'épaisseur, le module d'Young augmente pour atteindre un maximum à une épaisseur égale à 196 nm et ensuite diminue [JW05]. Ce phénomène est expliqué par des aspects structuraux des films notamment la distribution des orientations cristallographiques et la variation de la densité des films en fonction de l'épaisseur. Une étude combinée par calculs *ab initio* et dynamique moléculaire a montré qu'à l'échelle nanométrique, le module d'Young d'un matériau peut être plus grand ou plus petit que celui du massif du fait de deux phénomènes en compétition : la coordination atomique et la redistribution électronique [ZH04]. D'autres études effectuées sur des films minces métalliques n'ont reporté aucune modification du module d'Young en fonction de l'épaisseur [MB99, YS04].

Toutes les études présentées ci-dessus ont fait appel à différentes méthodes et approches pour extraire les propriétés élastiques des films minces (qui se résument au module d'Young) ce qui explique la grande disparité des résultats obtenus. Cependant, la majorité de ces études s'accordent sur la dépendance des propriétés élastiques des films minces avec l'épaisseur et la microstructure. Différents facteurs sont mis en jeu notamment les effets de surfaces et d'interfaces, des contraintes résiduelles, de texture cristallographique et de taille des grains.

Au-delà du domaine élastique où les déformations sont irréversibles, les films minces sont sujets principalement à deux formes d'endommagement en compétition : la déformation plastique et la fracture. En particulier, la fracture des films minces est une problématique d'une importance technologique croissante avec les demandes de miniaturisation continues. En effet, les fortes contraintes auxquelles sont soumis les films minces peuvent engendrer leur rupture sous différentes formes [Tei02]. Pour assurer la performance et la tenue mécanique des systèmes revêtus par des couches minces, il est crucial d'étudier les mécanismes de fracture dans les films minces. Les études rapportées dans la littérature restent, néanmoins, peu nombreuses comparativement aux études faites sur les effets de taille en plasticité. Ceci est dû notamment à la difficulté de mise en œuvre des tests de fracture avec des mesures précises à l'échelle du nanomètre. En effet, les mécanismes de fracture et les formes qui en résultent, sont déterminés en prenant en compte les propriétés du film mince, du substrat et de l'interface film-substrat. Différentes études théoriques ont traité cette problématique. Beuth [Beu92] s'est intéressé au problème de déformation élastique plane dans l'étude de la fissuration d'un film mince déposé sur un substrat semi-infini. Le facteur d'intensité de contrainte et le taux de restitution d'énergie

ont été évalués dans le cas d'un film contenant une fissure perpendiculaire à l'interface film-substrat. Il a déterminé un critère permettant de prédire la propagation d'une fissure dans le film. Le changement de courbure du système induit par la fissuration du film a aussi été déterminé. Xia et Hutchinson [XH00] ont généralisé cette étude à d'autres géométries de fissures avec un modèle simulant la propagation des fissures dans des films minces sur substrats compliant et soumis à des contraintes bi-axiales. Ils ont démontré notamment l'existence de différentes formes de propagation des fissures (linéaires et circulaires) comme étant le résultat des interactions entre les fissures. En effet, le type d'essai influence la nature des trajectoires des fissures et détermine le mode de fracture adopté qui est souvent une combinaison de différents modes [EDHH89]. La condition d'avancement d'une fissure le long de l'interface a été déterminée par Evans et Hutchinson [EH95] en considérant l'énergie de fracture d'interface égale au taux de restitution d'énergie de la fissure à l'interface. La présence d'un substrat affecte l'évolution des fissures dans le film en limitant la libération de l'énergie élastique par propagation de fissures et par dissipation de l'énergie lors de la croissance de la fissure. La fracture de films minces fragiles déposés sur substrats polymères a été largement étudiée par Letierrier et al. [Let03, LMB+10, JLMM06, JLM06]. Les auteurs rapportent que la densité des fissures pour une déformation donnée dépend fortement des propriétés mécaniques du substrat, du film et de l'interface. En particulier, la déformation à l'amorçage de la fissure et la densité limite des fissures augmentent en diminuant l'épaisseur des films. Les effets des contraintes résiduelles, d'interfaces et particulièrement d'adhésion du film au substrat ont aussi été étudiés. Des simulations par éléments finis montrent que l'énergie dissipée lors de l'avancement d'une fissure est supérieure à l'énergie d'interface et que cette énergie varie avec la longueur de la fissure. L'endommagement dans le film est initialement contrôlé par fissuration cohésive (rupture du film seul) mais aussi adhésive (rupture de l'interface film-substrat). Andersons et Letierrier [AL05, AL07] ont considéré la fragmentation des films minces fragiles sur substrat polymère soumis à des contraintes biaxiales. Ils ont montré expérimentalement que la fissuration s'opère par propagation séquentielle de chaînes de fissures formant une connexion de fissures entourant les fragments non endommagés du dépôt. L'endommagement du film par flambage suivi d'un délaminage est observé lorsque les films sont soumis à des contraintes de compression, ce qui est généralement le cas avec les contraintes résiduelles générées par la méthode de fabrication. Li et al. [LWM08] ont étudié par essai de flexion quatre points le comportement mécanique d'un film mince de cuivre déposé sur un substrat épais de cuivre. Ils ont observé que l'endommagement du film s'effectue principalement par flambage associé au délaminage engendré par la déformation latérale du film. En revanche, l'étude réalisée par Xiang

et al. [XLSV05] a montré que des films minces de cuivre déposés sur un substrat en polymère peuvent supporter de plus grandes déformations (30%) en formant des microfissures avant l'apparition du décollement du film de son substrat et ensuite la rupture de l'ensemble. D'autres auteurs ont reporté l'endommagement de films minces métalliques sur substrats polyimide par décollement sous l'effet de contraintes de tension [CLH94, ASS02]. En effet, les propriétés de l'interface et du substrat jouent un rôle important sur l'adhésion des films au substrat et peuvent ainsi affecter leur tenue mécanique [BE96]. Coupeau et al. [CGB+04] ont observé la formation spontanée de cloques dans des films minces d'or déposés par pulvérisation cathodique sur des substrats en silicium dès la sortie de l'échantillon de l'enceinte de dépôt (mise à l'air). Dans le cas de contraintes de compression équi-biaxiales, on rapporte expérimentalement et par simulation que la morphologie du flambage d'un film déposé sur un substrat compliant prend différentes formes périodiques avec des géométries en chevrons, en damier ou sous forme hexagonale [BC11, CBC+11]. La figure I.2 illustre les principaux mécanismes d'endommagement des films minces sur substrat.

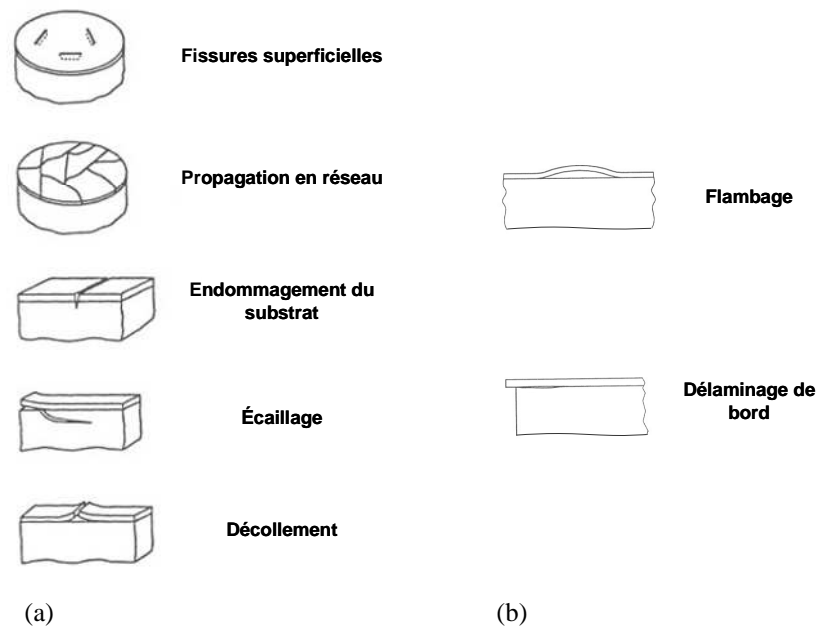


Figure I.2 : Modes d'endommagement d'un film mince soumis à des contraintes (a) de traction et (b) de compression [EH95].

En étudiant la fracture des matériaux à l'échelle nanométrique, différentes questions se posent : est-ce qu'il existe un effet de taille sur le comportement fragile dans ce type de matériaux ? Et quels sont les mécanismes qui régissent ce comportement ? Une étude par dynamique des dislocations discrètes sur une structure en trois couches

céramique/métal/céramique montre que la résistance à la rupture du film métallique diminue lorsque l'épaisseur du film métallique est réduite. Cela a été observé expérimentalement pour un film mince de cuivre dans le système Cu/TaN/SiO₂/Si [COC+06]. Il semble que lorsque l'épaisseur du film est réduite, la déformation nécessaire à l'amorçage des fissures devient de plus en plus grande [MCCC11]. Néanmoins, d'autres paramètres comme la microstructure et l'état de surface des films, peuvent avoir une influence sur les mécanismes de fracture. Zhang et al. [ZZTL06] ont étudié par essai de traction uniaxial la fissuration de multicouches Cu/Ta déposées sur substrat polyimide avec une épaisseur de 10 nm pour chacune des couches de Cu et de Ta. Les résultats montrent que la formation des fissures est le résultat de l'alignement des joints de grains dans lesquels la déformation est fortement localisée. Cet alignement de joints de grains est dû au mouvement des grains par rotation et par glissement. Ce phénomène est préférentiellement activé lorsque la fraction volumique des grains et le nombre d'interfaces deviennent importants. Wang et al. [WNL+11] ont observé par microscopie électronique en transmission que la propagation des fissures dans des films minces d'or nanocristallins s'effectue par déplacements atomiques à partir de la pointe jusqu'à l'arrière de la fissure. Certains auteurs n'ont rapporté aucune dépendance de la fracture de films minces de nitrures en fonction de l'épaisseur. En particulier, les auteurs observent que la résistance à la fracture est constante et égale à celle du massif même pour des films de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur. Ceci peut être une exception pour des matériaux fragiles de type céramiques [MMBN98, MG11].

Les résultats de la littérature, résumés ci-dessus, montrent des différences dans la détermination des effets de taille sur le comportement mécanique des matériaux nanostructurés. En effet, les mesures expérimentales ou les modèles existants restent limités et difficiles à mettre en œuvre pour obtenir une réponse mécanique précise des matériaux à cette échelle. Néanmoins, les études montrent aussi que la tenue mécanique des matériaux nanostructurés est améliorée grâce à une limite d'élasticité et une résistance mécanique élevées.

I.2 Etudes expérimentales du comportement mécanique des films minces en chargement multiaxial / biaxial

La fiabilité des systèmes en couches minces est fortement dépendante de la performance et de la bonne connaissance des propriétés mécaniques des matériaux qui les composent. Ainsi les propriétés mécaniques de ces matériaux doivent être déterminées avec précision. Par ailleurs, il existe différentes méthodes de caractérisation comme la nano-indentation, le test de traction

uni-axiale, l'essai de flexion. Cependant, ces méthodes ne décrivent pas les conditions réelles de sollicitations auxquelles sont soumis ces systèmes en service. En effet, les matériaux composites en couches minces sont soumis, très souvent, à des chargements complexes lors de leur utilisation. Ces états de chargement peuvent être composés de deux ou trois contraintes principales. Ainsi, il est nécessaire de déterminer le comportement mécanique sous des états de contraintes multiaxiales. La plupart des études en chargement multiaxial concerne des matériaux à l'état massif. Un état de chargement multiaxial est mis en œuvre par combinaison de chargements bi-axiaux. Trois formes principales d'échantillons sont généralement utilisées : tubulaire, cruciforme et plaque. Les méthodes utilisées pour produire des états de contraintes bi-axiales sont résumées à :

- un chargement uni-axial combiné avec une torsion ou une pression interne utilisant des échantillons de forme tubulaire [CM93, KYNT05, MDGR08]; et
- des essais bi-axiaux appliqués à des plaques ou des échantillons en forme de croix [PGCT05, BW08, ZGLR10, CM99, CCHM01].

En ce qui concerne les films minces, l'essai de gonflement est largement utilisé pour générer des contraintes équi-bi-axiales [JT96, GBO+08, ORS10]. L'essai de gonflement permet la caractérisation du comportement mécanique des films minces non supportés sur une grande plage de déformation. En particulier, cet essai permet de déterminer le comportement mécanique en déformation équi-bi-axiale. L'essai de gonflement sur des coques de géométrie ellipsoïde permet de générer de contraintes bi-axiales avec un ratio donné entre les contraintes principales appliquées. Les essais en température sur des films minces déposés sur substrats offrent aussi la possibilité de générer des contraintes bi-axiales dues à la différence de coefficients de dilatation thermique entre le film et le substrat. L'inconvénient de ce type d'essai est que le chargement thermomécanique est accompagné d'une évolution de la microstructure.

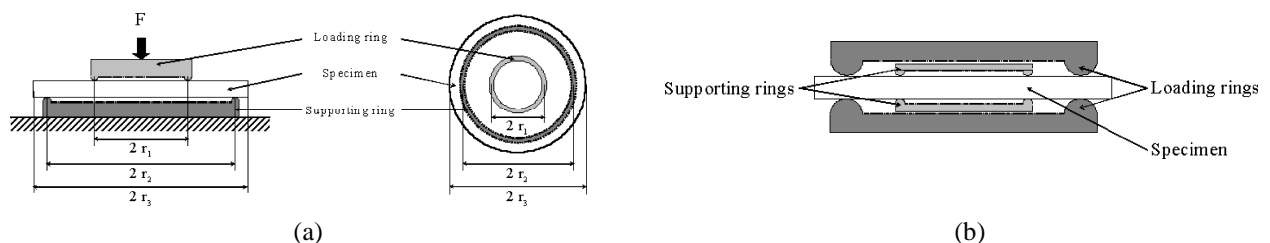


Figure I.3 : Dispositif expérimental utilisé pour la technique de « ring-on-ring test » permettant l'application des contraintes équi-bi-axiales de tension ou de compression (a) de façon continue ou (b) en alternance [EHK+06].

Eve et al. [EHK+06] ont développé une technique permettant d'étudier la fatigue équi-bi-axiale de films minces métalliques déposés sur substrats polymères. Cette technique, connue sous l'appellation anglaise « ring-on-ring test », utilise des anneaux concentriques ; deux servent à charger l'échantillon et deux autres de plus petit diamètre servent de support à l'échantillon. Ainsi, des contraintes de tension et de compression peuvent être appliquées à l'échantillon de façon continue ou alternative (figure I.3).

Toutes ces techniques sont, néanmoins, restreintes à un seul mode de déformation : la déformation équi-bi-axiale ou nécessitant une préparation particulière des échantillons. La traction bi-axiale d'un échantillon de forme cruciforme permet de contrôler l'amplitude des deux contraintes principales appliquées et d'explorer ainsi un domaine plus étendu dans le cas des contraintes planes. En particulier, différents ratios de contraintes principales peuvent être appliqués aux branches d'un échantillon en forme de croix avec deux axes de chargement indépendants. La figure I.4 résume les différentes méthodes utilisées pour générer des états de contraintes bi-axiales dans les films minces.

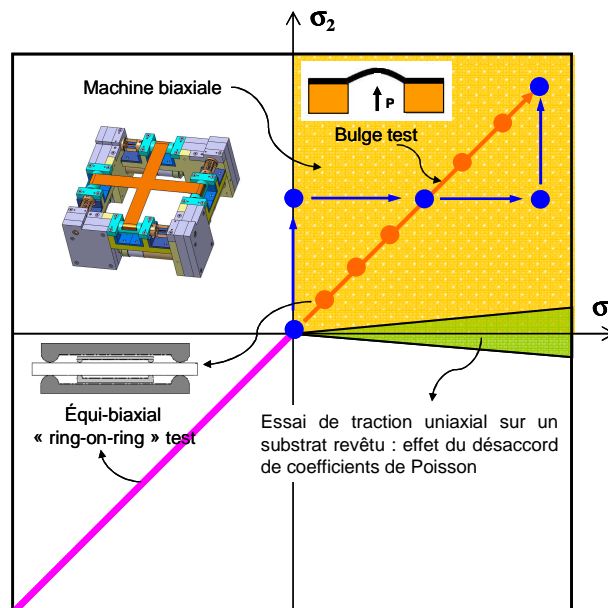


Figure I.4 : Carte de chargement.

I.3 Revue des critères d'endommagement dans les matériaux

Dans le cas de chargements faibles, la déformation d'un matériau est réversible. Elle est dite élastique. On constate expérimentalement, notamment par essai de traction, que la relation entre le tenseur des déformations et le tenseur des contraintes est linéaire dans les matériaux comme décrit par la loi de Hooke. Au-delà d'un certain seuil de contrainte, des déformations

irréversibles apparaissent. On distingue celles pour lesquelles, le matériau reste continu de celles qui, au contraire, correspondent à des fractures (ou ruptures). Les premières concernent les matériaux ductiles et les secondes sont attribuées aux matériaux fragiles. L'étude du comportement des matériaux est le plus souvent abordée dans le cadre d'une approche phénoménologique ou macroscopique. Dans cette approche, le comportement du matériau est décrit par une surface de charge f qui permet de délimiter le domaine de déformation élastique. Cette surface est définie dans l'espace des contraintes selon un critère qui est une description mathématique de la forme de la surface :

$$f(\boldsymbol{\sigma}) = \sigma_e - \sigma_0 = 0 \quad (\text{I-1})$$

où σ_e est une contrainte équivalente calculée à partir du tenseur des contraintes $\overline{\boldsymbol{\sigma}}$ et σ_0 est une contrainte limite égale, dans la plupart des cas, à la limite élastique du matériau en traction uniaxiale. Le comportement du matériau est élastique linéaire tant que la condition suivante est satisfaite :

$$f(\boldsymbol{\sigma}) < 0 \quad \text{ou} \quad f = 0 \quad \text{et} \quad \dot{f} < 0 \quad (\text{I-2})$$

Plusieurs critères ont été développés afin de prédire l'endommagement dans les matériaux soumis à des chargements combinés. Deux principaux types de critères d'endommagement sont utilisés : critères de plasticité pour les matériaux ductiles et critères de fracture ou de rupture pour les matériaux fragiles. Chacun de ces critères se divise en deux formes : isotrope et anisotrope. Nous rappelons qu'un matériau isotrope est celui dont les propriétés sont indépendantes du repère dans lequel elles sont observées. A l'inverse, un matériau anisotrope est celui qui possède différentes propriétés en fonction de la direction de mesure. Dans certains cas, un matériau polycristallin peut être localement anisotrope alors qu'il paraît macroscopiquement isotrope. L'isotropie globale résulte généralement d'une moyenne des propriétés anisotropes des cristaux constituant le matériau. La modélisation du comportement mécanique des matériaux anisotropes peut s'effectuer à deux échelles différentes. A l'échelle microscopique, il s'agit de tenir compte des différents mécanismes de déformation et de la microstructure du matériau. Par contre, à l'échelle macroscopique, le comportement du matériau est décrit par une approche phénoménologique ou globale. Notre étude se situe dans ce cadre d'approche.

Dans la suite, une revue des critères de plasticité et de rupture proposés dans la littérature est reportée même si dans le chapitre IV nous confronterons nos résultats expérimentaux uniquement à deux de ces critères isotropes.

I.3.1 Critères de plasticité

Les critères de plasticité proposés dans la littérature sont classés en deux catégories ; ceux qui sont spécifiques aux matériaux isotropes et ceux qui rendent compte de l'anisotropie initiale ou induite dans certains matériaux. Cette partie s'intéresse donc à ces deux types de critères. Nous représentons le champ des contraintes en un point du matériau par un tenseur des contraintes qui est représenté par une matrice symétrique d'ordre 2 :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I-3})$$

Il existe un repère dans lequel $\bar{\sigma}$ est de la forme :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{I-4})$$

Les contraintes dans ce repère sont les contraintes principales qui correspondent aux valeurs propres du tenseur $\bar{\sigma}$. Dans ce qui suit, nous utilisons la notation matricielle de Voigt qui permet d'écrire le tenseur des contraintes sous la forme suivante :

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{I-5})$$

I.3.1.1 Critères de plasticité isotrope

Critère de Tresca

L'un des premiers critères spécifiques aux métaux est celui proposé par Tresca en 1864. Il suppose que l'écoulement plastique apparaît dès que la valeur absolue de la contrainte de cisaillement atteint une valeur critique :

$$\left| \max(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) - \min(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \right| = \sigma_0 \quad (\text{I-6})$$

Critère de von Mises

Le critère de von Mises est considéré comme le critère le plus utilisé et mieux adapté que le critère de Tresca pour l'étude des métaux polycristallins. Il fut établi en 1913. Selon von Mises, le matériau se déforme de manière plastique lorsque l'énergie élastique de distorsion atteint une valeur critique. Le critère est défini, dans l'espace des contraintes principales, par l'équation suivante :

$$(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 = 2\sigma_0^2 \quad (\text{I-7})$$

Critère de Hreshey-Hosford

Une généralisation des deux critères précédents est donnée par le critère de Hershey-Hosford :

$$|\sigma_1 - \sigma_2|^n + |\sigma_2 - \sigma_3|^n + |\sigma_3 - \sigma_1|^n = 2\sigma_0^n \quad (\text{I-8})$$

Il fut introduit par Hershey (1954) et Hosford (1972). Il est particulièrement adapté à l'étude des matériaux de structures cubiques centrés (CC) et cubiques à faces centrées (CFC). Le paramètre n ($0 \leq n \leq \infty$) permet d'ajuster la courbe aux résultats expérimentaux et il est montré que la valeur de n dépend de la structure cristallographique du matériau. En particulier, les auteurs proposent une valeur de n égale à 6 pour un matériau de structure cubique centré et une valeur de 8 pour un matériau de structure cubique à faces centrées. Pour $n=1$ et $n \rightarrow \infty$, on retrouve le critère de Tresca alors que pour $n=2$ et $n=4$, on retrouve le critère de von Mises. Une représentation graphique des critères de Tresca et de von Mises est donnée par la figure I.5.

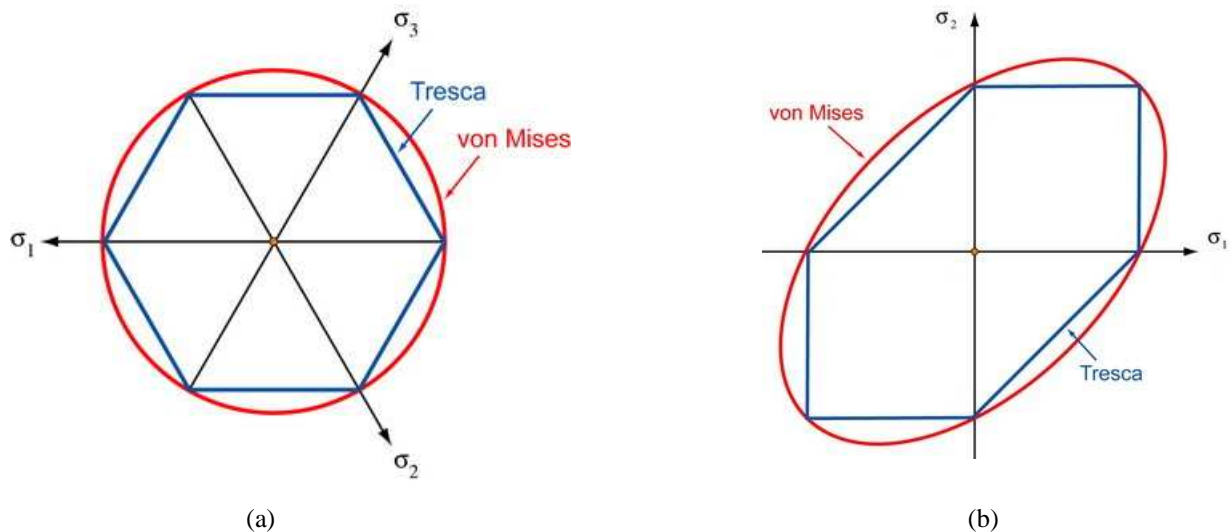


Figure I.5 : Représentation du critère de Tresca et de von Mises : (a) dans le plan π (ou plan déviateur) et (b) dans le plan de contraintes planes.

Dans le plan π , des déviateurs des contraintes où les contraintes hydrostatiques sont nulles, le critère de Tresca est représenté par un hexagone et celui de von Mises par un cercle. La surface de charge donnée par le critère de Hreshey-Hosford se situe entre les limites de von Mises et de Tresca. Dans le cas de contraintes planes, la forme des surfaces est réduite à un polygone pour le critère de Tresca et à une ellipse pour celui de von Mises. Il est important de noter que les critères décrits ci-dessus décrivent le comportement des matériaux isotropes et insensibles à une sollicitation de type hydrostatique.

I.3.1.2 Critères de plasticité anisotrope

Certains matériaux sont anisotropes c'est-à-dire que leurs propriétés varient selon les directions. Dans ce cas, des paramètres tenant compte de l'anisotropie du matériau sont introduits dans les modèles de plasticité. Ces paramètres, notamment les coefficients de Lankford notés R_α , sont déterminés à partir des mesures en traction uni-axiale sur des éprouvettes découpées suivant différentes directions d'anisotropie. Les coefficients de Lankford sont obtenus en calculant le rapport de la déformation plastique transverse sur la déformation plastique dans l'épaisseur :

$$R_\alpha = \frac{\epsilon_{\text{trans}}^p}{\epsilon_{\text{épais}}^p} \quad (\text{I-9})$$

où α est l'angle entre une direction d'anisotropie et la direction de traction de l'éprouvette. Pour des matériaux anisotropes, ces coefficients varient donc en fonction de l'orientation donnée par l'angle α . Dans la pratique, on emploie un coefficient d'anisotropie moyen calculé à partir des trois coefficients obtenus pour les trois orientations suivantes $\alpha = 0^\circ, 45^\circ$ et 90° .

$$\bar{R} = \frac{R_0 + 2R_{45} + R_{90}}{4} \quad (\text{I-10})$$

La limite élastique en traction uni-axiale sera modifiée en fonction de l'orientation et en conséquence la forme de la surface de charge aussi.

Critère quadratique de Hill

Historiquement, le critère de Hill (1948) est le premier critère proposé qui tient compte de l'anisotropie des matériaux. Ce critère est une généralisation anisotrope du critère de von Mises. En particulier, Hill a considéré le cas d'un matériau présentant trois plans de symétrie

orthogonaux c'est-à-dire un matériau orthotrope. Dans le cas où les axes d'orthotropie sont pris comme repère, ce critère s'écrit sous la forme suivante :

$$F(\sigma_2 - \sigma_3)^2 + G(\sigma_3 - \sigma_1)^2 + H(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + 2L\sigma_4^2 + 2M\sigma_5^2 + 2N\sigma_6^2 = 1 \quad (\text{I-11})$$

où F, G, H, L, M et N sont des paramètres qui caractérisent le niveau d'anisotropie du matériau et qui sont déterminés à l'aide des essais de traction et de cisaillement simples.

Il est à noter que ce critère considère qu'il n'y a pas de différence de comportement entre traction et compression c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet Bauschinger. Dans le cas des contraintes planes et en négligeant les termes de cisaillement, le critère de Hill se réduit à l'expression suivante :

$$(G + H)\sigma_1^2 - 2H\sigma_1\sigma_2 + (H + F)\sigma_2^2 = 1 \quad (\text{I-12})$$

En outre, si l'on admet que le matériau est transversalement isotrope ($\bar{R} = R$), les coefficients de Lankford sont indépendants de la direction d'anisotropie et l'expression précédente sera encore simplifiée :

$$(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (1 + 2R)(\sigma_1 - \sigma_2)^2 = 2(1 + R)\sigma_0^2 \quad (\text{I-13})$$

Lorsqu'un chargement équi-bi-axial est appliquée, on obtient une relation simple entre la limite élastique en traction uni-axiale σ_0 et celle pour une traction équi-bi-axiale σ_b :

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{1+R}{2}} \sigma_0 \quad (\text{I-14})$$

Expérimentalement, il a été montré que le critère de Hill n'est valide que pour des matériaux ayant $R > 1$. En effet dans le cas des tôles d'aluminium (où $R < 1$), un comportement qualifié d'« anormal » a été observé où les résultats ont été à l'inverse des prédictions du critère de Hill ; la limite élastique en traction équi-bi-axiale est systématiquement supérieure à celle en traction uni-axiale pour trois différentes orientations par rapport à la direction d'anisotropie [LD95].

Critère non quadratique de Hill

Pour résoudre ce problème, une amélioration du critère précédent a été proposée par Hill (1979) en généralisant la forme du critère à une fonction non quadratique :

$$F|\sigma_2 - \sigma_3|^m + G|\sigma_3 - \sigma_1|^m + H|\sigma_1 - \sigma_2|^m + L|2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3|^m + M|2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_1|^m + N|2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2|^m = \sigma_0^m \quad (I-15)$$

où le paramètre m est pris supérieur à 1. Ce critère ne prend pas en compte le cisaillement. Par conséquent, il n'est valable que dans le cas où les directions principales des contraintes sont confondues avec les directions d'orthotropie. Le critère de Hill est particulièrement adapté aux matériaux métalliques sous forme de tôles.

Critère de Barlat

Barlat (1991) a développé un critère pour des matériaux orthotropes soumis à des états de contraintes quelconques [BLB91]. Ce critère est défini par l'expression suivante :

$$|S_1 - S_2|^m + |S_2 - S_3|^m + |S_3 - S_1|^m = 2\sigma_0^m \quad (I-16)$$

S_1, S_2 et S_3 étant les composantes d'un tenseur symétrique \bar{S} définie par

$$\bar{S} = \bar{L} : \bar{\sigma} \quad (I-17)$$

où \bar{L} est une matrice d'ordre 4 que l'on peut écrire en utilisant les notations de Voigt :

$$\bar{L} = \begin{pmatrix} \frac{b+c}{3} & -\frac{b}{3} & -\frac{c}{3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{b}{3} & \frac{a+c}{3} & -\frac{a}{3} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{c}{3} & -\frac{a}{3} & \frac{a+b}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & f & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & g & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h \end{pmatrix} \quad (I-18)$$

Les coefficients a, b, c, f, g et h sont des constantes caractéristiques du matériau. Lorsque $a = b = c = f = g = h = 1$, on retrouve les critères isotropes de Tresca ou de von Mises en fonction de la valeur du paramètre m .

Barlat et al. ont proposé depuis ce critère d'autres critères en introduisant de nouveaux paramètres permettant de modéliser le comportement des matériaux anisotropes le plus finement possible [BMC+97, CPB06].

Critère de Karafillis et Boyce

Ce critère, développé par Karafillis et Boyce (1993), décrit le comportement d'un matériau orthotrope par une fonction non quadratique qui s'appuie sur deux autres fonctions ; ϕ_1 et ϕ_2 [KB93] :

$$(1-c)\phi_1 + c\phi_2 = 2\sigma_0^m \quad (\text{I-19})$$

avec :

$$\phi_1 = |S_1 - S_2|^m + |S_2 - S_3|^m + |S_3 - S_1|^m \quad (\text{I-20})$$

$$\phi_2 = 3^m / (2^{m-1} + 1) (|S_1|^m + |S_2|^m + |S_3|^m) \quad (\text{I-21})$$

S_1, S_2 et S_3 étant les valeurs principales du tenseur des contraintes défini dans l'équation (I-17).

Les critères de plasticité font l'objet d'une littérature très abondante et ils sont de plus en plus performants particulièrement pour modéliser le comportement des matériaux anisotropes. En particulier, les critères anisotropes font appel à plusieurs paramètres qui sortent du cadre de notre étude. Pour plus de détails sur les différents critères, les références suivantes peuvent être consultées [Meu95, Lub06].

I.3.2 Critères de fracture

Dans le cas des matériaux fragiles, on s'intéresse souvent à déterminer la résistance à la rupture du matériau qui correspond aussi à sa limite d'élasticité. En effet, le comportement général des matériaux fragiles est caractérisé par un domaine élastique linéaire suivi d'une rupture brutale à une déformation relativement faible ; c'est le cas des céramiques et des verres.

Critère de Rankine

Le critère le plus connu et le plus utilisé pour prédire la fracture dans les matériaux fragiles est celui de Rankine (1857) qui est nommé aussi critère de la contrainte maximale. D'après Rankine, la fracture du matériau intervient quand une des contraintes principales atteint une valeur limite correspondant à la résistance à la rupture du matériau déterminée par un essai uni-axial de traction :

$$\max(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) = \sigma_u \quad (\text{I-22})$$

où σ_u représente la résistance du matériau à la rupture. Il est à noter que ce critère prend en compte la pression hydrostatique et considère, dans le cas des matériaux anisotropes, que la résistance du matériau à la rupture est différente selon le mode de chargement (traction ou compression). Dans l'espace des contraintes planes, la surface de charge est représentée par un carré comme le montre la figure I-6. Le critère de Rankine présente l'avantage d'être simple à appliquer mais l'inconvénient de négliger des interactions éventuelles entre les différents mécanismes de rupture, ce qui est souvent le cas des sollicitations combinées.

Critère de Mohr-Coulomb

Le critère de Mohr-Coulomb (1773) délimite un champ sans rupture et un champ où le matériau se fracture. Ce critère est basé sur les cercles de Mohr où la théorie développée par Mohr suppose que la rupture du matériau survient quand le cercle de Mohr est tangent à la courbe intrinsèque de Mohr représentée dans le plan des contraintes de Mohr (contrainte normale σ_n , contrainte tangentielle τ) par l'équation suivante :

$$\tau = C + \sigma_n \tan(\phi) \quad (\text{I-23})$$

La constante C correspond à la contrainte de cisaillement qui peut être supportée par le matériau sous contrainte moyenne nulle. L'angle ϕ désigne le frottement interne du matériau. En termes de contraintes principales, l'équation (I-23) s'écrit sous cette forme :

$$(\sigma_1 - \sigma_2) + (\sigma_1 + \sigma_2) \sin \phi - 2C \cos \phi = 0 \quad (\text{I-24})$$

Dans le cas des contraintes planes, les conditions ou les valeurs limites des deux contraintes principales pour lesquelles la rupture doit être évitée sont représentées sur la figure I-6.

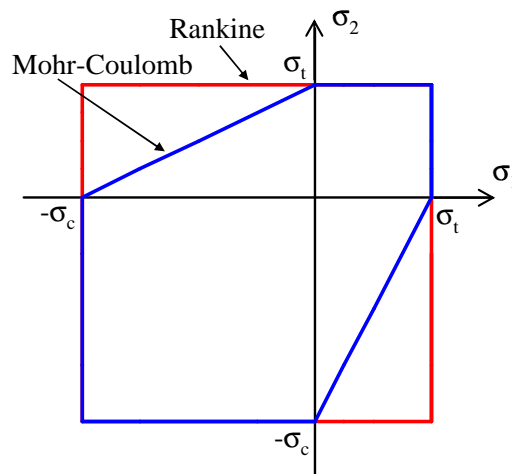


Figure I.6 : Représentation du critère de Rankine et de Mohr-Coulomb dans le plan de contraintes planes.

Il est à noter que ce critère tient compte de la pression hydrostatique et introduit une dissymétrie traction-compression c'est-à-dire que la résistance à la rupture du matériau en traction σ_t est différente de celle en compression σ_c . Le critère de Mohr-Coulomb est particulièrement utilisé dans le cas des matériaux mettant en jeu des frottements (béton, roches et sols).

Critère de Drucker-Prager

Le critère de Drucker-Prager (1952) est un critère isotrope et dépendant de la pression hydrostatique. En termes de contraintes principales, ce critère s'écrit :

$$\sqrt{\frac{1}{6}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} = A + B(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \quad (\text{I-25})$$

avec les constantes A et B qui sont fonctions des résistances à la rupture en traction et en compression.

$$A = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sigma_c \sigma_t}{\sigma_c + \sigma_t} \right) \quad (\text{I-26}) ;$$

$$B = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{\sigma_t - \sigma_c}{\sigma_c + \sigma_t} \right) \quad (\text{I-27})$$

Critère de Tsai-Hill

Le critère de Tsai-Hill est utilisé pour modéliser l'endommagement des composites renforcés par des fibres. Dans le cas des contraintes planes et où les axes des contraintes principales sont confondus avec les directions des fibres, ce critère est établi par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{TS1}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_{22}}{\sigma_{TS2}} \right)^2 - \frac{\sigma_{11}\sigma_{22}}{\sigma_{TS1}^2} + \frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{SS}^2} = 1 \quad (\text{I-28})$$

σ_{TS1} , σ_{TS2} et σ_{SS} sont caractéristiques du matériau et sont obtenus à l'aide d'essais uni-axiaux (dans le sens des fibres et perpendiculairement aux fibres) et d'un essai de cisaillement.

Critère de Christensen

Christensen [Chr05] a développé un critère d'endommagement pour les matériaux isotropes qui peut être appliqué aux matériaux fragiles comme aux matériaux ductiles. Ce critère

indique que l'endommagement se produit lorsque la relation suivante entre les contraintes principales est accomplie :

$$\left(\frac{1}{\sigma_t} - \frac{1}{\sigma_c}\right)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) + \frac{1}{\sigma_t \sigma_c} \left\{ \frac{1}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2] \right\} = 1 \quad (\text{I-29})$$

Pour les matériaux fragiles ($\sigma_t \leq \frac{1}{2} \sigma_c$), on ajoute la condition suivante :

$$\max(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3) \leq \sigma_t \quad (\text{I-30})$$

Pour les matériaux ductiles où $\sigma_t = \sigma_c = \sigma_0$, on retrouve le critère de von Mises. Dans les autres cas de figures, l'ellipse représentant ce critère dans le plan des contraintes principales sera décalée vers les directions de compression.

I.4 Objectifs de l'étude en cours

La compréhension du comportement mécanique des films minces et des mécanismes de déformation mis en jeu s'avère donc primordiale non seulement pour améliorer les propriétés des matériaux et leur fiabilité en service, mais aussi pour répondre aux enjeux qui se posent en science des matériaux, notamment sur la question de la relation entre procédés, microstructures et propriétés. Les matériaux composites en couches minces sont d'un intérêt technologique considérable et la compréhension de leur comportement vis-à-vis des états de contraintes complexes est importante. Cependant, les méthodes développées, présentées dans la littérature, sont limitées à des essais mécaniques de type uni-axial ou équi-biaxial.

L'objectif de cette étude est de déterminer le comportement mécanique sous chargement biaxial contrôlé des films minces de tungstène (W) nano-structuré déposés sur substrat polyimide. La nano-structuration du tungstène est contrôlée en employant la méthode de dépôt en multicouches avec le cuivre (Cu) comme couche intermédiaire étant donné que ces deux matériaux (W et Cu) sont immiscibles à l'équilibre thermodynamique. Le tungstène a été choisi pour cette étude comme matériau modèle car il est localement élastiquement isotrope ce qui permet d'analyser son comportement mécanique sans ambiguïté au niveau du choix des modèles d'interaction entre grains et de valider le dispositif synchrotron développé. L'instrument original conçu et élaboré au cours d'un projet ANR Pnano (2005-2009) a permis de réaliser au cours de ma thèse les premiers essais de déformations bi-axiales contrôlées in-situ sous rayonnement synchrotron (chapitre III et IV). L'endommagement et l'évolution de la limite d'élasticité du tungstène nano-structuré ont pu ainsi être étudiés pour plusieurs chemins de chargement non-équi-bi-axiaux symétriques (un ratio des contraintes principales constant). Les résultats expérimentaux seront ensuite confrontés à des critères simples des matériaux isotropes (Rankine et von Mises) dans le chapitre IV.

Références bibliographiques

- [AL01] P.M. Anderson and Z. Li, *A peierls analysis of the critical stress for transmission of a screw dislocation across a coherent, sliding interface*, *Materials Science and Engineering A* **319-321** (2001), 182–187.
- [AL05] J. Andersons and Y. Leterrier, *Advanced fragmentation stage of oxide coating on polymer substrate under biaxial tension*, *Thin Solid Films* **471** (2005), 209–217.
- [AL07] J. Andersons and Y. Leterrier, *Coating fragmentation by branching cracks at large biaxial strain*, *Probabilistic Engineering Mechanics* **22** (2007), 285 – 292.
- [ALO09] F. Avilés, L. Llanes, and A. Oliva, *Elasto-plastic properties of gold thin films deposited onto polymeric substrates*, *Journal of Materials Science* **44** (2009), 2590–2598.
- [AO90] P.S. Alexopoulos and T.C. O’Sullivan, *Mechanical properties of thin films*, *Annual Review of Materials Science* **20** (1990), 391–420.
- [Arz98] E. Arzt, *Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: A comparative review*, *Acta Materialia* **46** (1998), 5611–5626.
- [ASS02] B. E. Alaca, M.T.A. Saif, and H. Sehitoglu, *On the interface debond at the edge of a thin film on a thick substrate*, *Acta Materialia* **50** (2002), 1197 – 1209.
- [AZH⁺07] F. Akasheh, H.M. Zbib, J.P. Hirth, R.G. Hoagland, and A. Misra, *Dislocation dynamics analysis of dislocation intersections in nanoscale metallic multilayered composites*, *Journal of Applied Physics* **101** (2007), 084314.
- [BBDVS07] C. Brandl, E. Bitzek, P.M. Derlet, and H. Van Swygenhoven, *Slip transfer through a general high angle grain boundary in nanocrystalline aluminum*, *Applied Physics Letters* **91** (2007), 111914.
- [BC11] D. Breid and A. J. Crosby, *Effect of stress state on wrinkle morphology*, *Soft Matter* **7** (2011), 4490–4496.
- [BE96] A. Bagchi and A.G. Evans, *Measurements of the debond energy for thin metallization lines on dielectrics*, *Thin Solid Films* **286** (1996), 203 – 212.
- [Beu92] J.L. Beuth, *Cracking of thin bonded films in residual tension*, *International Journal of Solids and Structures* **29** (1992), 1657 – 1675.

- [BLB91] F. Barlat, D. J. Lege, and J. C. Brem, *A six-component yield function for anisotropic materials*, International Journal of Plasticity **7** (1991), 693 – 712.
- [BMC⁺97] F. Barlat, Y. Maeda, K. Chung, M. Yanagawa, J.C. Brem, Y. Hayashida, D.J. Lege, K. Matsui, S.J. Murtha, S. Hattori, R.C. Becker, and S. Makosey, *Yield function development for aluminum alloy sheets*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **45** (1997), 1727 – 1763.
- [BSD⁺04] Z. Budrovic, H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, S. Van Petegem, and B. Schmitt, *Plastic Deformation with Reversible Peak Broadening in Nanocrystalline Nickel*, Science **304** (2004), 273–275.
- [BW08] C. Bisagni and C. Walters, *Experimental investigation of the damage propagation in composite specimens under biaxial loading*, Composite Structures **85** (2008), 293 – 310.
- [CBC⁺11] S. Cai, D. Breid, A.J. Crosby, Z. Suo, and J.W. Hutchinson, *Periodic patterns and energy states of buckled films on compliant substrates*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **59** (2011), 1094 – 1114.
- [CCHM01] L. Chevalier, S. Calloch, F. Hild, and Y. Marco, *Digital image correlation used to analyze the multiaxial behavior of rubber-like materials*, European Journal of Mechanics - A/Solids **20** (2001), 169 – 187.
- [CFDCN04] S. Cuenot, Ch. Frétiigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten, *Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy*, Phys. Rev. B **69** (2004), 165410.
- [CGB⁺04] C. Coupeau, P. Goudeau, L. Belliard, M. George, N. Tamura, F. Cleymand, J. Colin, B. Perrin, and J. Grilhé, *Evidence of plastic damage in thin films around buckling structures*, Thin Solid Films **469-470** (2004), 221 – 226.
- [Chr05] R. M. Christensen, *Exploration of ductile, brittle failure characteristics through a two-parameter yield/failure criterion*, Materials Science and Engineering: A **394** (2005), 417 – 424.
- [Chu10] P.K. Chu, *Recent applications of plasma-based ion implantation and deposition to microelectronic, nano-structured, and biomedical materials*, Surface and Coatings Technology **204** (2010), 2853–2863.

- [CLH94] S. L. Chiu, J. Leu, and P. S. Ho, *Fracture of metal-polymer line structures. I. semiflexible polyimide*, Journal of Applied Physics **76** (1994), 5136–5142.
- [CM93] A.S. Chen and F.L. Matthews, *A review of multiaxial/biaxial loading tests for composite materials*, Composites **24** (1993), 395 – 406.
- [CM99] S. Calloch and D. Marquis, *Triaxial tension–compression tests for multiaxial cyclic plasticity*, International Journal of Plasticity **15** (1999), 521 – 549.
- [COC⁺06] A. C. Chng, M. P. O’Day, W. A. Curtin, A. A.O. Tay, and K. M. Lim, *Fracture in confined thin films: A discrete dislocation study*, Acta Materialia **54** (2006), 1017 – 1027.
- [CPB06] O. Cazacu, B. Plunkett, and F. Barlat, *Orthotropic yield criterion for hexagonal closed packed metals*, International Journal of Plasticity **22** (2006), 1171 – 1194.
- [DBEA03] G. Dehm, T.J. Balk, H. Edongué, and E. Arzt, *Small-scale plasticity in thin Cu and Al films*, Microelectronic Engineering **70** (2003), 412–424.
- [DCBJ10] J. Daniel, G. Cho, P. Burke, and A. Javey, *Preface to special topic: Selected papers from the international conference on flexible and printed electronics, jeju island, korea, 2009*, Journal of Applied Physics **108** (2010), 102701.
- [Deh09] G. Dehm, *Miniaturized single-crystalline fcc metals deformed in tension: New insights in size-dependent plasticity*, Progress in Materials Science **54** (2009), 664–688.
- [DQK⁺11] P. Dayal, M.Z. Qadir, C. Kong, N. Savvides, and M. Hoffman, *Transition from dislocation controlled plasticity to grain boundary mediated shear in nanolayered aluminum/palladium thin films*, Thin Solid Films **519** (2011), 3213–3220.
- [EDHH89] A.G. Evans, B.J. Dalgleish, M. He, and J.W. Hutchinson, *On crack path selection and the interface fracture energy in bimaterial systems*, Acta Metallurgica **37** (1989), 3249 – 3254.
- [EH95] A.G. Evans and J.W. Hutchinson, *The thermomechanical integrity of thin films and multilayers*, Acta Metallurgica et Materialia **43** (1995), 2507 – 2530.
- [EHK⁺06] S. Eve, N. Huber, O. Kraft, A. Last, D. Rabus, and M. Schlagenhof, *Development and validation of an experimental setup for the biaxial fatigue testing of metal thin films*, Review of Scientific Instruments **77** (2006), 103902.

- [FDLB⁺10] D. Faurie, P. Djemia, E. Le Bourhis, P.-O. Renault, Y. Roussigné, S.M. Chérif, R. Brenner, O. Castelnau, G. Patriarche, and P. Goudeau, *Elastic anisotropy of polycrystalline Au films: Modeling and respective contributions of X-ray diffraction, nanoindentation and Brillouin light scattering*, *Acta Materialia* **58** (2010), 4998–5008.
- [FRGLB11] D. Faurie, P.-O. Renault, G. Geandier, and E. Le Bourhis, *Time resolved synchrotron x-ray strain measurements of gold thin film on flexible substrate*, *Thin Solid Films* **520** (2011), 1603–1607.
- [FS03] L.B. Freund and S. Suresh, *Thin film materials: Stress, defect formation and surface evolution*, Cambridge University Press, 2003.
- [FTM06] K. Fujiwara, H. Tanimoto, and H. Mizubayashi, *Elasticity study of very thin Cu films*, *Materials Science and Engineering: A* **442** (2006), 336 – 341.
- [GBO⁺08] P.A. Gruber, J. Böhm, F. Onuseit, A. Wanner, R. Spolenak, and E. Arzt, *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* **56** (2008), 2318–2335.
- [GRT⁺08] G. Geandier, P.-O. Renault, S. Teat, P. Goudeau, and E. Le Bourhis, *Elastic properties of metallic thin films: 2D synchrotron XRD analysis during in situ tensile testing*, *International Centre for Diffraction Data* (2008), 169–175.
- [GVT⁺08] B. Girault, V. Vidal, L. Thilly, P.-O. Renault, P. Goudeau, E. Le Bourhis, P. Villain-Valat, G. Geandier, J. Tranchant, J.-P. Landesman, P.-Y. Tessier, B. Angleraud, M.-P. Besland, A. Djouadi, and F. Lecouturier, *Small scale mechanical properties of polycrystalline materials: In situ diffraction studies*, *International Journal of Nanotechnology* **5** (2008), 609–630.
- [HKHJ04] R.G. Hoagland, R.J. Kurtz, and C.H. Henager Jr., *Slip resistance of interfaces and the strength of metallic multilayer composites*, *Scripta Materialia* **50** (2004), 775–779.
- [HS00] H. Huang and F. Spaepen, *Tensile testing of free-standing Cu, Ag and Al thin films and Ag/Cu multilayers*, *Acta Materialia* **48** (2000), 3261–3269.
- [HS02] M.A Haque and M.T A Saif, *Mechanical behavior of 30–50 nm thick aluminum films under uniaxial tension*, *Scripta Materialia* **47** (2002), 863 – 867.

- [INIK08] J. Inoue, S. Nambu, Y. Ishimoto, and T. Koseki, *Fracture elongation of brittle/ductile multilayered steel composites with a strong interface*, *Scripta Materialia* **59** (2008), 1055–1058.
- [JLM06] N.E. Jansson, Y. Leterrier, and J.-A.E. Månson, *Modeling of multiple cracking and decohesion of a thin film on a polymer substrate*, *Engineering Fracture Mechanics* **73** (2006), 2614 – 2626.
- [JLMM06] N.E. Jansson, Y. Leterrier, L. Medico, and J.-A.E. Månson, *Calculation of adhesive and cohesive fracture toughness of a thin brittle coating on a polymer substrate*, *Thin Solid Films* **515** (2006), 2097 – 2105.
- [JSRH07] H. Jiang, Y. Sun, J.A. Rogers, and Y. Huang, *Mechanics of precisely controlled thin film buckling on elastomeric substrate*, *Applied Physics Letters* **90** (2007), 133119.
- [JT96] A.F. Jankowski and T. Tsakalakos, *Effects of deflection on bulge test measurements of enhanced modulus in multilayered films*, *Thin Solid Films* **290-291** (1996), 243 – 247.
- [JW05] S.U. Jen and T.C. Wu, *Young's modulus and hardness of Pd thin films*, *Thin Solid Films* **492** (2005), 166 – 172.
- [KB93] A.P. Karafillis and M.C. Boyce, *A general anisotropic yield criterion using bounds and a transformation weighting tensor*, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **41** (1993), 1859 – 1886.
- [KLM⁺11] D.-H. Kim, N. Lu, R. Ma, Y.-S. Kim, R.-H. Kim, S. Wang, J. Wu, S.M. Won, H. Tao, A. Islam, K.J. Yu, T.-I. Kim, R. Chowdhury, M. Ying, L. Xu, M. Li, H.-J. Chung, H. Keum, M. McCormick, P. Liu, Y.-W. Zhang, F.G. Omenetto, Y. Huang, T. Coleman, and J.A. Rogers, *Epidermal Electronics*, *Science* **333** (2011), 838–843.
- [KVSS03] K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys*, *Acta Materialia* **51** (2003), 5743–5774.
- [KYNT05] T. Kuwabara, K. Yoshida, K. Narihara, and S. Takahashi, *Anisotropic plastic deformation of extruded aluminum alloy tube under axial forces and internal pressure*, *International Journal of Plasticity* **21** (2005), 101 – 117.

- [LD95] S.B. Lin and J.L. Ding, *Experimental study of the plastic yielding of rolled sheet metals with the cruciform plate specimen*, International Journal of Plasticity **11** (1995), 583 – 604.
- [Let03] Y. Leterrier, *Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers*, Progress in Materials Science **48** (2003), 1 – 55.
- [LHS⁺04] T. Li, Z. Huang, Z. Suo, S.P. Lacour, and S. Wagner, *Stretchability of thin metal films on elastomer substrates*, Applied Physics Letters **85** (2004), 3435–3437.
- [LLJ02] L.H Liang, J.C Li, and Q Jiang, *Size-dependent elastic modulus of Cu and Au thin films*, Solid State Communications **121** (2002), 453 – 455.
- [LMB⁺10] Y. Leterrier, A. Mottet, N. Bouquet, D. Gilliéron, P. Dumont, A. Pinyol, L. Lalande, J.H. Waller, and J.-A.E. Månson, *Mechanical integrity of thin inorganic coatings on polymer substrates under quasi-static, thermal and fatigue loadings*, Thin Solid Films **519** (2010), 1729 – 1737.
- [Lub06] J. Lubliner, *Plasticity theory*, Pearson Education, Inc., 2006.
- [LWM08] Y. Li, X.-S. Wang, and X.-K. Meng, *Buckling behavior of metal film/substrate structure under pure bending*, Applied Physics Letters **92** (2008), 131902.
- [MB99] F. Macionczyk and W. Bruckner, *Tensile testing of AlCu thin films on polyimide foils*, Journal of Applied Physics **86** (1999), 4922–4929.
- [MCCC11] B. C. Mohanty, H. R. Choi, Y. M. Choi, and Y. S. Cho, *Thickness-dependent fracture behaviour of flexible ZnO : Al thin films*, Journal of Physics D: Applied Physics **44** (2011), 025401.
- [MDGR08] T. Marin, P.R. Dawson, M.A. Gharghour, and R.B. Rogge, *Diffraction measurements of elastic strains in stainless steel subjected to in situ biaxial loading*, Acta Materialia **56** (2008), 4183 – 4199.
- [MDMK09] K. J. Martinschitz, R. Daniel, C. Mitterer, and J. Keckes, *Elastic constants of fibre-textured thin films determined by X-ray diffraction*, Journal of Applied Crystallography **42** (2009), 416–428.

- [Meu95] M.H.H. Meuwissen, *Yield criteria for anisotropic elasto-plastic metals*, Tech. report, Technische Universiteit Eindhoven, 1995.
- [MG11] B. Merle and M. Göken, *Fracture toughness of silicon nitride thin films of different thicknesses as measured by bulge tests*, *Acta Materialia* **59** (2011), 1772 – 1779.
- [MHH05] A. Misra, J.P. Hirth, and R.G. Hoagland, *Length-scale-dependent deformation mechanisms in incoherent metallic multilayered composites*, *Acta Materialia* **53** (2005), 4817–4824.
- [MMBN98] N.R. Moody, D. Medlin, D. Boehme, and D.P. Norwood, *Film thickness effects on the fracture of tantalum nitride on aluminum nitride thin film systems*, *Engineering Fracture Mechanics* **61** (1998), 107 – 118.
- [Nix89] W.D. Nix, *Mechanical properties of thin films*, *Metallurgical Transactions A* **20** (1989), 2217–2245.
- [ORS10] M. P. Orthner, L. W. Rieth, and F. Solzbacher, *High speed wafer scale bulge testing for the determination of thin film mechanical properties*, *Review of Scientific Instruments* **81** (2010), 055111.
- [PCN03] M.A. Phillips, B.M. Clemens, and W.D. Nix, *A model for dislocation behavior during deformation of Al/Al₃Sc (fcc/L12) metallic multilayers*, *Acta Materialia* **51** (2003), 3157–3170.
- [PGCT05] D. Potter, V. Gupta, X. Chen, and J. Tian, *Mechanisms-based failure laws for AS4/3502 graphite/epoxy laminates under in-plane biaxial compression*, *Composites Science and Technology* **65** (2005), 2105 – 2117.
- [PGL⁺09] X. Pang, K. Gao, F. Luo, Y. Emirov, A. A. Levin, and A. A. Volinsky, *Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layer Cr/Cr₂O₃ coatings*, *Thin Solid Films* **517** (2009), 1922 – 1927.
- [PWH⁺06] N. Panich, P. Wangyao, S. Hannongbua, P. Sricharoenchai, and Y. Sun, *Tribological study of nano-multilayered ultra-hard coatings based on TiB₂*, *Reviews on Advanced Materials Science* **13** (2006), 117–124.

- [QDRB06] M. Qasmi, P. Delobelle, F. Richard, and A. Bosseboeuf, *Effect of the residual stress on the determination through nanoindentation technique of the young's modulus of W thin film deposit on SiO₂/Si substrate*, Surface and Coatings Technology **200** (2006), 4185 – 4194.
- [RBV⁺03] P.-O. Renault, E. Le Bourhis, P. Villain, Ph. Goudeau, K. F. Badawi, and D. Faurie, *Measurement of the elastic constants of textured anisotropic thin films from x-ray diffraction data*, Applied Physics Letters **83** (2003), 473–475.
- [SBM10] A.N. Shmyreva, A.V. Borisov, and N.V. Maksimchuk, *Electronic sensors built on nanostructured cerium oxide films*, Nanotechnologies in Russia **5** (2010), 382–389.
- [SBV⁺03] M. C. Salvadori, I. G. Brown, A. R. Vaz, L. L. Melo, and M. Cattani, *Measurement of the elastic modulus of nanostructured gold and platinum thin films*, Phys. Rev. B **67** (2003), 153404.
- [SDTJ98] J. Schiotz, F.D. Di Tolla, and K.W. Jacobsen, *Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes*, Nature **391** (1998), 561–563.
- [Spa00] F. Spaepen, *Interfaces and stresses in thin films*, Acta Materialia **48** (2000), 31–42.
- [SSC90] F. H. Streitz, K. Sieradzki, and R. C. Cammarata, *Elastic properties of thin fcc films*, Physical Review B **41** (1990), 12285–12287.
- [SSZZ03] Lacour S.P., Wagner S., Huang Z., and Suo Z., *Stretchable gold conductors on elastomeric substrates*, Applied Physics Letters **82** (2003), 2404–2406.
- [Tei02] V. Teixeira, *Residual stress and cracking in thin PVD coatings*, Vacuum **64** (2002), 393 – 399.
- [VBAG04] B. Von Blanckenhagen, E. Arzt, and P. Gumbsch, *Discrete dislocation simulation of plastic deformation in metal thin films*, Acta Materialia **52** (2004), 773–784.
- [VBB⁺04] P. Villain, P. Beauchamp, K.F. Badawi, P. Goudeau, and P.-O. Renault, *Atomistic calculation of size effects on elastic coefficients in nanometre-sized tungsten layers and wires*, Scripta Materialia **50** (2004), 1247–1251.

- [VGRB02] P. Villain, Ph. Goudeau, P.-O. Renault, and K.F. Badawi, *Size effect on intragranular elastic constants in thin tungsten films*, Applied Physics Letters **81** (2002), 4365–4367.
- [WNL⁺11] H. Wang, A. Nie, J. Liu, P. Wang, W. Yang, B. Chen, H. Liu, and M. Fu, *In situ TEM study on crack propagation in nanoscale Au thin films*, Scripta Materialia **65** (2011), 377 – 379.
- [WSN⁺00] J. Wang, F.G. Shi, T.G. Nieh, B. Zhao, M.R. Brongo, S. Qu, and T. Rosenmayer, *Thickness dependence of elastic modulus and hardness of on-wafer low-k ultrathin polytetrafluoroethylene films*, Scripta Materialia **42** (2000), 687 – 694.
- [XCL⁺08] J. Xiao, A. Carlson, Z.J. Liu, Y. Huang, H. Jiang, and J.A. Rogers, *Stretchable and compressible thin films of stiff materials on compliant wavy substrates*, Applied Physics Letters **93** (2008), 013109.
- [XH00] Z. C. Xia and J. W. Hutchinson, *Crack patterns in thin films*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **48** (2000), 1107 – 1131.
- [XLSV05] Y. Xiang, T. Li, Z. Suo, and J. J. Vlassak, *High ductility of a metal film adherent on a polymer substrate*, Applied Physics Letters **87** (2005), 161910.
- [YS04] Denis Y. W. Yu and F. Spaepen, *The yield strength of thin copper films on kapton*, Journal of Applied Physics **95** (2004), 2991–2997.
- [ZGLR10] I. Zidane, D. Guines, L. Léotoing, and E. Ragneau, *Development of an in-plane biaxial test for forming limit curve (FLC) characterization of metallic sheets*, Measurement Science and Technology **21** (2010), 055701.
- [ZH04] L. G. Zhou and H. Huang, *Are surfaces elastically softer or stiffer?*, Applied Physics Letters **84** (2004), 1940–1942.
- [ZL10] T. Zhu and J. Li, *Ultra-strength materials*, Progress in Materials Science **55** (2010), 710–757.
- [ZSFD05] S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, *Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review*, Surface and Coatings Technology **198** (2005), 2 – 8.

[ZZTL06] G. P. Zhang, X. F. Zhu, J. Tan, and Y. Liu, *Origin of cracking in nanoscale Cu/Ta multilayers*, Applied Physics Letters **89** (2006), 041920.

Chapitre II

Elaboration et caractérisation initiale des nano-composites W/Cu

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques expérimentales qui ont été utilisées pour élaborer les nano-composites W/Cu ainsi que celles utilisées pour la caractérisation initiale. La première partie décrit la méthode employée pour l'élaboration de nos échantillons, en particulier celle adoptée pour la préparation des éprouvettes de traction cruciformes. Ensuite, nous rappellerons le principe de la pulvérisation ionique, technique de dépôt exclusivement utilisée dans ce travail. Les conditions de dépôt choisies pour assurer la nano-structuration du composite W/Cu seront détaillées. La seconde partie porte sur les techniques expérimentales ayant servi à la caractérisation de la microstructure initiale des films minces. La profilométrie a été utilisée pour la mesure de l'épaisseur des films et l'évaluation des contraintes macroscopiques par la méthode de la courbure. Différentes techniques utilisant le rayonnement X ont été aussi utilisées. La diffraction des rayons X a permis de déterminer les phases, la texture cristallographique et les microdéformations dans les films minces. La réflectométrie X a été employée pour mesurer la période et/ou l'épaisseur totale des films minces. La composition chimique des films a été déterminée par spectrométrie EDX. Enfin, la morphologie – nanostructuration - et la structure locale des couches ont été étudiées par la technique de la diffusion centrale en incidence rasante (GISAXS) et par spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Les caractéristiques morphologiques, structurales et chimiques des systèmes étudiés sont résumées à la fin de ce chapitre.

II.1 Elaboration des échantillons

Ce travail de thèse concerne l'analyse du comportement mécanique de films minces de tungstène nano-structuré. La stratégie adoptée pour contrôler la taille des cristallites de tungstène est d'introduire du cuivre entre les couches simples de tungstène par une méthode de dépôt séquentielle permettant une stratification à l'échelle nanométrique. Ce choix est basé sur le fait que le tungstène et le cuivre sont des matériaux immiscibles à l'équilibre thermodynamique, minimisant ainsi des effets de mélange qui pourraient se produire aux interfaces (les dépôts étant hors équilibre). Pour plus de détails, la thèse de Baptiste Girault peut être consultée [Gir08]. Des couches minces de tungstène pur et de cuivre pur ont été aussi étudiées afin de comparer leurs réponses mécaniques respectives à celle du système W/Cu.

II.1.1 Préparation des substrats

Les films minces ont été déposés sur divers substrats de taille et géométrie adaptées à la technique expérimentale. Pour les caractérisations initiales, trois types de substrats ont été utilisés : deux sont issus de monocristaux de silicium orienté (100) comportant un oxyde natif en surface et un troisième en Kapton[®]. Le premier substrat (de silicium) est une poutre (5×20 mm²) de 200 μm d'épaisseur destiné à l'évaluation des contraintes macroscopiques des films minces par la méthode de la courbure. Le deuxième substrat (de silicium), de forme rectangulaire (20×15 mm²) et de 650 μm d'épaisseur, a servi aux différentes mesures par diffraction des rayons X ainsi qu'à la mesure de l'épaisseur totale du film par profilométrie mécanique. Enfin, le troisième substrat en Kapton[®], de forme rectangulaire (10×15 mm²) et de 125 μm d'épaisseur, a permis de réaliser les analyses par spectrométrie EDX. Ce dernier choix de substrat a été adopté car l'analyse EDX sur un substrat de Si n'a pas permis d'avoir des mesures précises étant donné que les signaux de Si et de W sont convolués.

En ce qui concerne les essais de traction, des éprouvettes cruciformes en Kapton[®] ont été utilisées. La géométrie des éprouvettes a été optimisée afin d'obtenir un champ de déformation homogène au centre de celles-ci. Pour déterminer les dimensions optimales, un modèle a été développé au moyen d'un code par éléments finis. Cette étude par éléments finis et les résultats obtenus seront détaillés dans le chapitre III. La figure II.1 présente les dimensions des éprouvettes utilisées pour les essais de traction bi-axiale. Le choix du substrat en Kapton[®] (un polyimide développé par la société DuPont de NemoursTM) a été dicté par ses caractéristiques exceptionnelles dont une résistance élevée à la traction, une conductivité électrique basse et une

grande stabilité jusqu'à 350°C étant donné que sa température de transition vitreuse se situe vers 360°C. En outre, ce type de polymère est utilisé dans différents domaines, notamment dans la microélectronique étirable. Des feuilles de Kapton® 500 HN (300×300 mm²), de 125 µm d'épaisseur, ont été fournies par la société GoodFellow. Ces feuilles sont ensuite usinées afin d'obtenir des éprouvettes en croix. L'élaboration des éprouvettes a été effectuée par Yannick Diot, technicien micromécanique dans le département Physique et Mécanique des Matériaux de l'Institut Pprime, qui a conçu un dispositif dédié permettant la découpe des éprouvettes ; les feuilles de Kapton® (par paquet de cinq) sont serrées entre deux plaques d'aluminium au niveau des trous créés sur les quatre branches afin d'éviter qu'elles ne glissent. Ensuite, les feuilles de Kapton® et les plaques d'aluminium sont usinées selon les dimensions choisies à l'aide d'une fraiseuse.

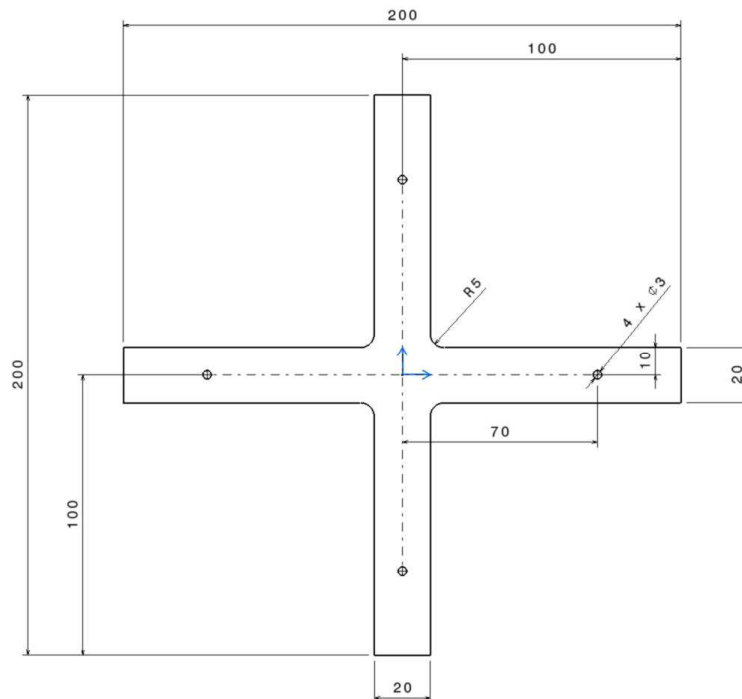


Figure II.1 : Géométrie des éprouvettes de traction utilisées (unités exprimés en mm).

Les substrats ont été nettoyés dans un bain d'acétone sous ultrasons pendant 10 minutes et séchés sous flux d'argon. Les différents substrats utilisés sont ensuite introduits simultanément dans la chambre de dépôt. Cependant, la taille des éprouvettes cruciformes ne permet d'introduire qu'une seule éprouvette à la fois. Préalablement au dépôt, l'éprouvette cruciforme est placée dans un porte échantillon spécifique conçu pour l'alignement et le placement de celle-ci sur la machine d'essai bi-axial (voir annexe 1). Le porte-échantillon conçu par Yannick Diot permet de ne déposer le film métallique qu'au centre de l'éprouvette de Kapton® sur une zone

circulaire de 20 mm de diamètre. La figure II.2 montre le substrat en Kapton[®] installé dans le dispositif spécifique aux éprouvettes cruciformes.



Figure II.2 : Porte-objet spécifique aux éprouvettes cruciformes (a) avant et (b) après dépôt.

II.1.2 Pulvérisation ionique

Nous utilisons la méthode de dépôt physique en phase vapeur (PVD : Physical Vapour Deposition) qui est largement employée pour la fabrication des films minces. En particulier, la pulvérisation ionique est considérée comme une méthode de choix pour déposer différents types de matériaux notamment les matériaux réfractaires qui possèdent une température de fusion élevée. Le procédé de dépôt par pulvérisation ionique consiste à éjecter de la matière par bombardement d'une cible (constituée du matériau à déposer) avec des particules énergétiques. Ces particules sont en général des ions d'argon Ar^+ issus du plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre la cathode (la cible) et l'anode (le substrat) placées dans une atmosphère raréfiée (sous vide). Le schéma de principe de la pulvérisation ionique est présenté sur la figure II.3.

Ce type de dépôt offre plusieurs avantages dont une bonne adhérence des films minces au substrat malgré la présence de contraintes de compression élevées au sein des films. Nous verrons par la suite que cet état mécanique résiduel permet au film de supporter des déformations en traction importantes. On peut ainsi étudier son comportement mécanique sur un domaine plus étendu.

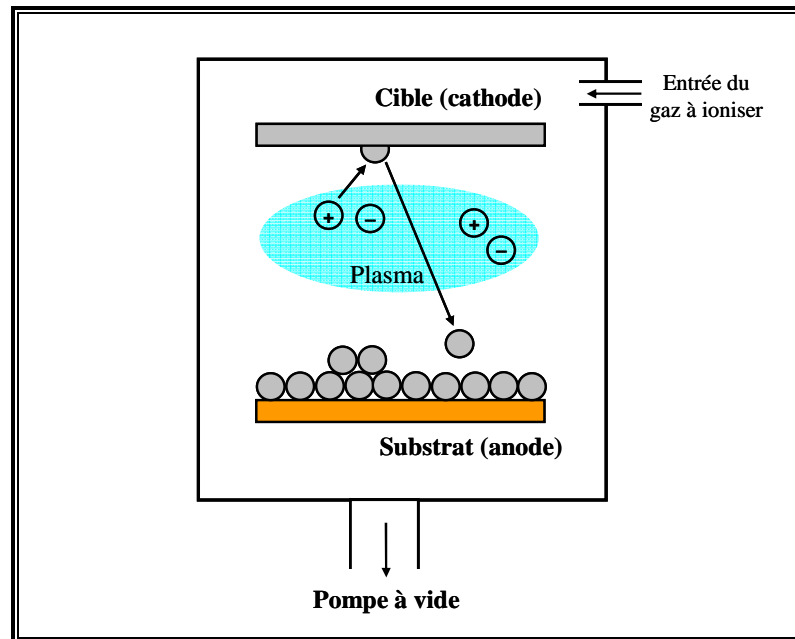


Figure II.3 : Schéma résumant le principe de la pulvérisation ionique.

Le système choisi pour cette étude est, comme évoqué précédemment, du tungstène nano-structuré. Le cuivre est introduit dans la matrice de tungstène pour contrôler la taille des grains et la texture cristallographique du tungstène selon la direction de croissance. Une faible quantité de cuivre est introduite afin de minimiser un effet de mélange aux interfaces entre le tungstène et le cuivre qui est favorisé par le mécanisme d'« atomic peening » (« martèlement atomique » en français) propre aux techniques énergétiques comme la pulvérisation ionique. La quantité optimale de cuivre nécessaire à la nano-structuration des couches de tungstène a été étudiée par Baptiste Girault dans le cadre de sa thèse [GEC+11, GVB+06, Gir08]. Il a observé que pour des sous-couches de tungstène de 3 nm d'épaisseur, l'introduction d'une quantité de cuivre entre 0,5 et 1 nm permet la stratification de la couche avec la présence d'une seule phase et d'une seule composante de texture : $\alpha\text{-W}\{110\}$. Le système W/Cu 3/1 a donc été retenu pour notre étude. Par ailleurs, des observations par microscopie électronique en transmission sur des coupes transverses de ces échantillons et des mesures par la technique GISAXS ont révélé une structure discontinue des sous-couches de cuivre sous la forme d'agrégats de taille nanométrique. Il est clair que cette morphologie particulière ne permet pas de mesurer la déformation du cuivre par diffraction des rayons X (faible fraction en volume). L'épaisseur totale des films a été fixée entre 140 et 240 nm afin d'éviter le délaminage de ceux-ci du fait de la présence de fortes contraintes résiduelles de compression. Ceci nous impose donc de travailler avec un faible volume diffractant qui nécessite alors l'utilisation d'un rayonnement intense synchrotron pour réaliser des mesures précises et fiables.

Tous les dépôts ont été réalisés par pulvérisation ionique sur la machine de dépôt NORDIKO-3000 (figure II.4) sous la responsabilité de Philippe Guérin, ingénieur de recherche à l'Institut Pprime. Les dépôts ont été effectués à température ambiante en pulvérisant la cible du matériau à déposer avec des ions Ar^+ accélérés avec une énergie de 1,2 keV. Les substrats étaient fixés sur un porte échantillon tournant pour homogénéiser les films. La pression dans l'enceinte avant dépôt était de 7×10^{-5} Pa alors que la pression de travail au cours de la croissance des films était de 10^{-2} Pa. Les vitesses de dépôts, préalablement calibrées par réflectométrie des rayons X via les épaisseurs déposées des éléments purs, sont égales à $0,5 \text{ \AA/s}^{-1}$ pour le tungstène et $0,6 \text{ \AA/s}^{-1}$ pour le cuivre. Des mono-revêtements homogènes de tungstène et de cuivre de référence ont été réalisés pour comparaison aux composites W/Cu.

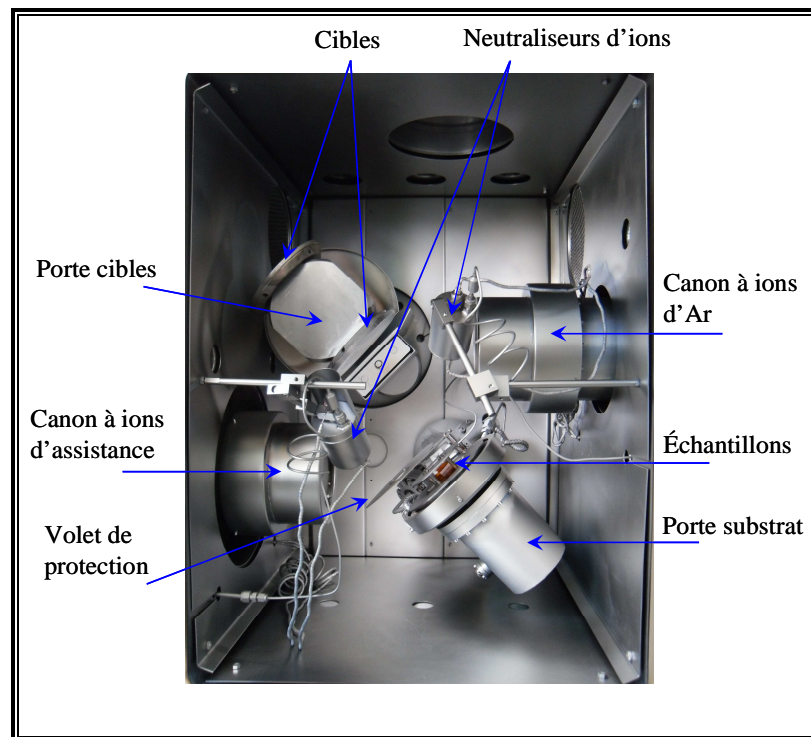


Figure II.4 : Machine de dépôt par pulvérisation ionique NORDIKO-3000 : vue de l'intérieur de la chambre de dépôt montrant les différents éléments dont le porte-substrat avec les échantillons.

Les caractéristiques nominales des dépôts qui seront étudiés en traction par la suite sont présentées dans le tableau II.1. Les échantillons étudiés sont classés par date de dépôt afin de distinguer les dépôts ayant été élaborés dans des conditions similaires mais susceptibles d'avoir des caractéristiques finales différentes.

Echantillons	Date de dépôt (aammjj)	Epaisseurs nominales (nm)				Nombre de périodes n
		t_w	t_{Cu}	Λ	e_f	
W/Cu	100604	3	1	4	240	60
W	100706	150	-	-	150	1
Cu	100707	-	200	-	200	1
W/Cu	100708	3	1	4	152	38
W/Cu	110215	3	1	4	152	38
W/Cu	110217	3	1	4	152	38
W/Cu	110218	3	1	4	152	38
W/Cu	110322	3	1	4	152	38
W/Cu	110323	3	1	4	152	38
W/Cu	110324	3	1	4	152	38
W/Cu	110328	3	1	4	152	38
W/Cu	120305	3	1	4	152	38
W/Cu	120306	3	1	4	152	38
W/Cu	120308	3	1	4	152	38

Tableau II.1 : Caractéristiques nominales des dépôts étudiés ; n est le nombre de répétitions, e_f l'épaisseur totale du film, Λ l'épaisseur d'une période et t_i l'épaisseur de la couche de l'élément i.

II.2 Caractérisation des échantillons

II.2.1 Profilométrie mécanique

La profilométrie est une technique qui consiste à effectuer un balayage sur la surface de l'échantillon par une pointe en contact avec celle-ci. La variation de hauteur de la pointe renseigne sur la topologie de l'échantillon dans le plan vertical. Un balayage effectué sur un substrat revêtu comportant une partie masquée pendant le dépôt (c'est-à-dire sans dépôt) permet

de déterminer l'épaisseur du film mince à partir de la hauteur de la marche obtenue entre la zone revêtue et la zone masquée. Cette technique permet aussi de déterminer les contraintes résiduelles macroscopiques dans le film mince à partir des profils de courbure de l'échantillon mesurés avant et après dépôt. A partir de ces profils, les rayons de courbure respectifs sont déterminés et en appliquant la formule de Stoney (Eq. II.1), la contrainte macroscopique dans le film peut être calculée :

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

où

R_{av} et R_{ap} sont les rayons de courbure avant et après dépôt,

e_s et e_f sont les épaisseurs du substrat et du film,

E_s est le module d'Young du substrat et ν_s est le coefficient de Poisson du substrat.

Pour un substrat de silicium orienté (100), la valeur de $\frac{E_s}{1-\nu_s}$ est égale à 180,5 GPa.

Le rayon de courbure de l'échantillon est déterminé par la formule suivante :

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

où L est la longueur du profil et f est la flèche obtenue.

Il est important de noter que la méthode de Stoney permet de déterminer une contrainte moyenne dans le film, et ce, en se basant sur certaines hypothèses. Cette méthode suppose notamment que le film présente un état de contraintes planes. En outre, l'épaisseur du film doit être faible par rapport à celle du substrat. L'intérêt de cette méthode réside dans sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre et du fait que la connaissance des propriétés mécaniques du film déposé n'est pas nécessaire, mais uniquement celles du substrat.

Le profilomètre utilisé est un Dektak® IIa comportant une pointe de grande dureté dont la force d'appui sur la surface de l'échantillon est inférieure à 10 mN. La sensibilité verticale est de 10 nm. Les mesures d'épaisseurs ont été effectuées à partir des marches réalisées sur des substrats de Si de 650 μm d'épaisseur tandis que les mesures de contraintes macroscopiques ont été effectuées sur des poutres de Si de 200 μm d'épaisseur avec des dimensions de l'ordre de 5 \times 20 mm². Les résultats de ces mesures sont regroupés dans le tableau II.5.

II.2.2 Diffraction des rayons X au laboratoire

La matière cristallisée est constituée d'un arrangement périodique d'atomes. Cet arrangement est décrit par des plans cristallographiques définis par une distance inter-réticulaire d en fonction des indices de Miller (h, k, l). La diffraction se produit lorsque les rayons X diffusés par les atomes interfèrent entre eux de façon constructive (figure II.5). Ce phénomène se traduit par la loi de Bragg qui s'écrit :

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

n étant l'ordre de diffraction, θ l'angle de diffraction (ou angle d'incidence) et λ la longueur d'onde des rayons X.

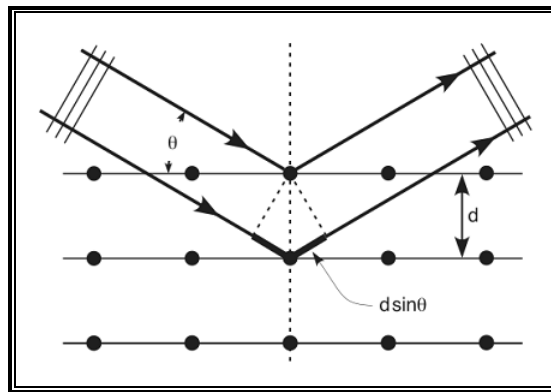


Figure II.5 : Illustration de la loi de Bragg.

Dans la pratique, on utilise la relation suivante :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{II.4})$$

où l'ordre de diffraction est introduit dans les indices de Miller. C'est cette relation dite relation de Bragg qui sera utilisée par la suite.

La technique de diffraction des rayons X permet ainsi de caractériser l'état microstructural d'un échantillon polycristallin et ce de façon non destructive. Elle permet notamment l'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon, la détermination de la répartition des orientations des cristallites, la mesure des contraintes et des épaisseurs. Ces différentes mesures sont détaillées par la suite en précisant chacune des configurations expérimentales utilisées pour y parvenir.

II.2.2.1 Diffraction aux grands angles

Analyse des phases

L'analyse des phases constituant les échantillons a été réalisée sur le diffractomètre à 4 cercles Bruker D8, équipé d'un tube à anticathode de cuivre présentant un foyer linéaire, en montage Bragg-Brentano (θ - 2θ). Deux types d'échantillons ont été principalement analysés ; un échantillon de tungstène homogène et un composite W/Cu [3/1]. L'objectif principal de cette analyse est d'identifier la présence ou non de la phase β du tungstène (β -W) au sein des couches déposées. En effet, la présence de la phase métastable β -W conjointement à la phase stable α -W peut compliquer l'analyse des tests mécaniques du fait de la convolution de certains pics de diffraction issus des deux phases et de la différence significative de leurs comportements mécaniques respectifs [Gir08].

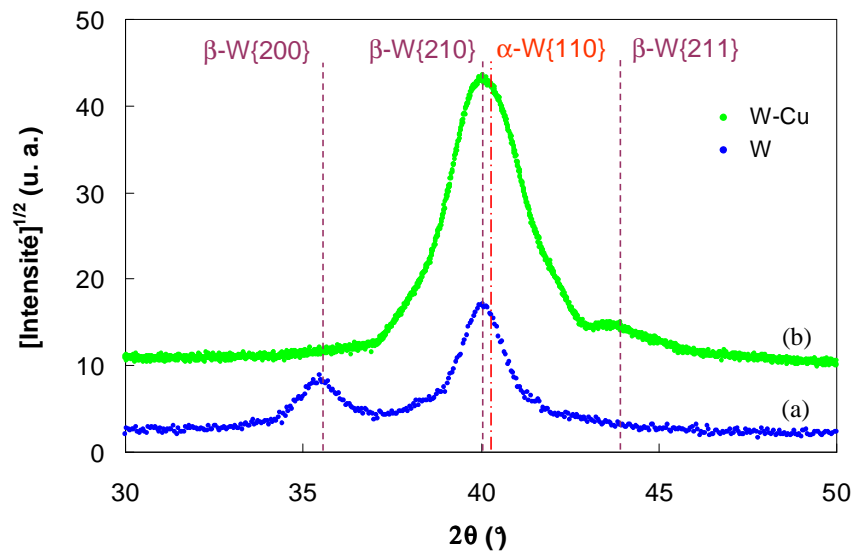


Figure II.6 : Diagrammes de diffraction θ - 2θ obtenus pour : (a) W 150 nm et (b) W/Cu 3/1. Les lignes verticales indiquent les positions attendues des pics de diffraction pour les deux phases du tungstène selon les fiches standard ICCD – PDF N° 4-806 pour α -W et N°2-1138 pour β -W. Le diagramme (b) est décalé verticalement.

La figure II.6 montre les diagrammes de diffraction θ - 2θ obtenus sur nos échantillons. On observe une contribution importante de la phase β -W pour le film de tungstène pur alors que des modulations générées par la stratification sont clairement visibles pour l'échantillon W/Cu. Des mesures complémentaires à faible angle d'incidence montrent que les deux types d'échantillons sont texturés. La figure II.7 présente un exemple de ces diagrammes de diffraction pour le film mince de W. En particulier, nous constatons par comparaison entre les différents diagrammes

que la phase β -W présente majoritairement des cristallites ayant leurs plans diffractants $\{100\}$ orientés parallèlement à la surface. La phase β -W présente donc une texture de fibre $\{100\}$. L'analyse de la texture de la phase α -W dans le film mince de W et dans les composites W/Cu sera développée ultérieurement. Nous montrerons que la phase α -W dans le film mince de W présente une texture de fibre avec deux composantes $\{111\}$ et $\{110\}$ alors que les composites W/Cu [3/1] présentent une seule composante de texture de fibre $\{110\}$.

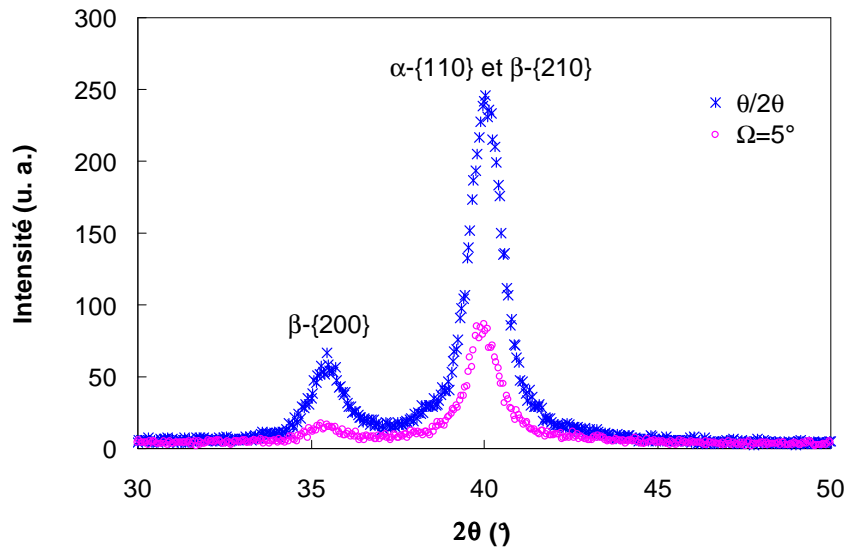


Figure II.7 : Diagrammes de diffraction obtenus pour le film mince de W (150 nm) ; Ω est l'angle d'incidence des rayons X.

La proportion volumique de la phase β peut être déterminée en comparant les intensités intégrées des pics de diffraction α -W et β -W. Dans le cas d'un échantillon polycristallin de texture isotrope dans chaque phase i ($i = \alpha$ ou β), l'intensité intégrée d'un pic de diffraction correspondant à une famille de plans $\{hkl\}$ est proportionnelle au pouvoir de diffraction P provenant des domaines cohérents de volume total V_i ayant leurs plans $\{hkl\}$ en position de Bragg :

$$P = K (1/v_i)^2 V_i \lambda^3 M_i(hkl) |F_i(hkl)|^2 LP \quad (\text{II.5})$$

où v_i est le volume de chaque maille élémentaire, λ est la longueur d'onde des rayons X, $M_i(hkl)$ est le facteur de multiplicité de la raie (hkl) , $F_i(hkl)$ est le facteur de structure : $F_i(hkl) = \sum_i f_i \exp[2i\pi(x_i h + y_i k + z_i l)]$, f_i étant le facteur de diffusion du $i^{\text{ème}}$ atome et x_i, y_i, z_i sont les coordonnées du $i^{\text{ème}}$ atome dans la maille. LP est le facteur de polarisation de Lorentz : $LP = 1 + \cos^2 2\theta / \sin\theta \sin 2\theta$.

A partir des intensités intégrées d'un pic de la phase α et d'un pic de la phase β , notées respectivement I_α et I_β , nous pouvons évaluer la fraction volumique de la phase β :

$$\%(\beta - W) = \frac{V_\beta}{V_\alpha + V_\beta} = \frac{P(\beta)}{P(\beta) + CP(\alpha)} = \frac{I_\beta}{I_\beta + CI_\alpha} \quad (\text{II.6})$$

La constante C est calculée au moyen de l'équation (II.5). Dans notre cas, C est égale à 2.

Etant donné que les différentes phases au sein du film mince de W sont texturées, il est difficile de déterminer la proportion volumique de chacune des phases avec précision. Toutefois, sachant que la phase β est de texture $\{100\}$, nous pouvons négliger la proportion volumique des plans β - $\{210\}$ et nous considérons ainsi que le pic de diffraction à $2\theta \sim 40^\circ$ représente majoritairement la diffraction des plans α - $\{110\}$. Les raies utilisées pour le calcul sont donc la β - $\{200\}$ et la α - $\{110\}$. Nous trouvons à travers ce calcul que la phase β représente environ 11 % du volume total.

Texture des films

La texture au sens cristallographique du terme représente la répartition des orientations cristallines dans un matériau polycristallin. La connaissance de la texture cristallographique, notamment dans le cas des films minces est primordiale car elle influe sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux. La détermination de la texture d'un échantillon passe donc par l'évaluation des orientations préférentielles des cristallites constituant l'échantillon.

L'analyse de la texture des films minces a été réalisée par diffraction des rayons X à l'aide du diffractomètre 4 cercles SEIFERT 3000 XRD. La source est un tube à anticathode de cuivre en montage ponctuel muni d'un filtre de nickel (permettant de supprimer la raie K_β du Cu) et d'un collimateur de 1 mm de diamètre. Une fente de 4 mm de largeur a été placée devant le détecteur. On définit la direction des mesures par un vecteur normal aux plans diffractant (hkl) qui est décrit par deux angles φ et ψ (figure II.8). L'angle φ correspond à une rotation azimutale autour de la normale à la surface de l'échantillon alors que l'angle ψ correspond à une déclinaison des plans diffractant par rapport à la surface de l'échantillon.

Des balayages en ψ ont été effectués principalement sur la raie $\{110\}$ de la phase α du tungstène pour le film mince de tungstène homogène et les composites W/Cu. Pour le film mince de cuivre homogène, des balayages en ψ ont été réalisés sur la raie $\{111\}$ du cuivre.

La figure II.9 montre des diagrammes intensité- ψ effectués sur les pics de diffraction α -{110} du tungstène pour deux types d'échantillons à savoir un film mince de tungstène et un composite W-Cu [3/1] déposés sur des substrats de silicium monocristallins. Les maxima d'intensité observés sur les balayages en ψ indiquent la présence d'une croissance préférentielle selon des directions cristallographiques particulières dites directions de pôle. Ces courbes sont similaires pour différents angles φ comme le montrent les figures de pôle réalisées par Baptiste Girault [Gir08] sur le pic de diffraction α -W {110} sur des échantillons similaires (figure II.10). La symétrie circulaire en φ indique une isotropie des orientations cristallines dans le plan de croissance (texture de fibre).

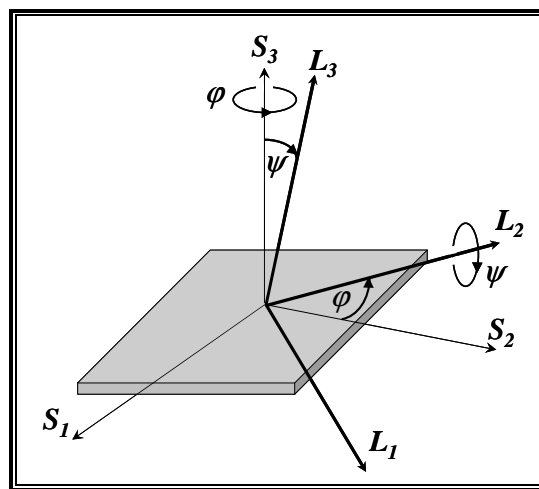
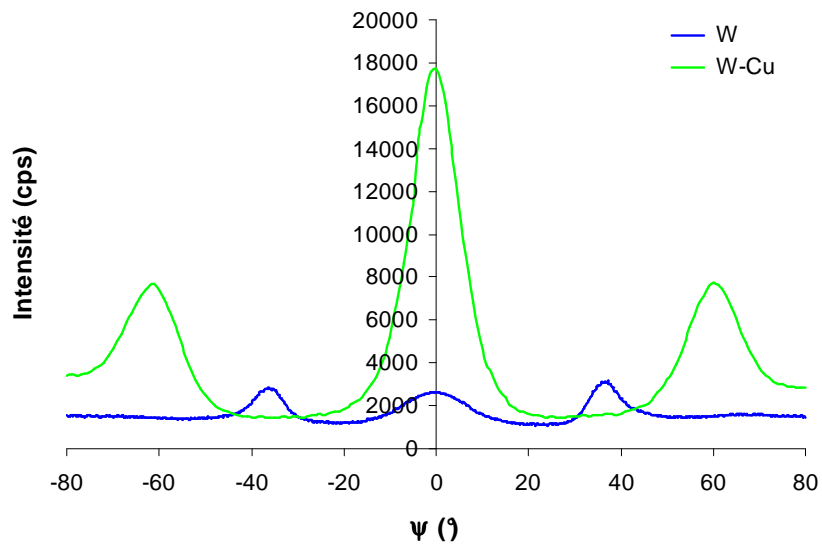


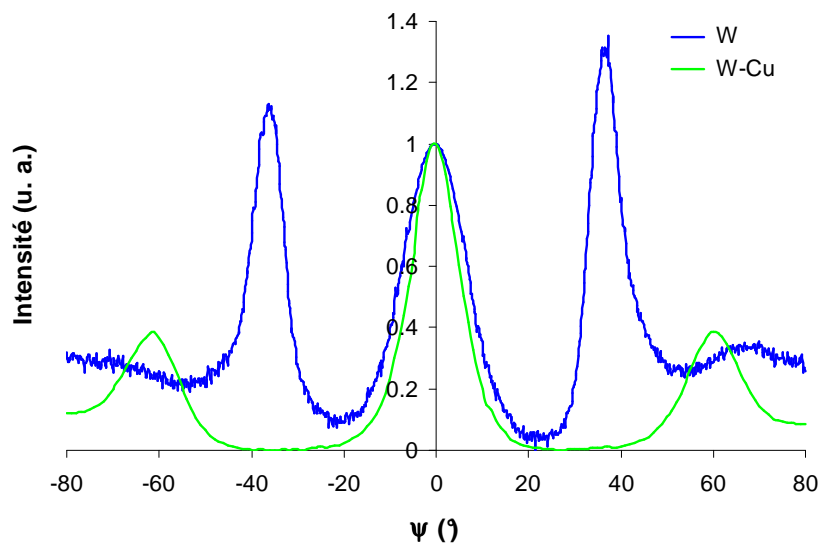
Figure II.8 : Définition des repères liés à l'échantillon (S) et au laboratoire (L) et des angles φ et ψ liés à la direction de mesure.

Les courbes intensité- ψ (figure II.9) représentent des coupes des figures de pôle selon une direction φ donnée. Pour chacun des échantillons (W et W/Cu), nous observons un pic central ($\psi=0^\circ$) qui témoigne de la présence de grains α -W ayant leurs plans diffractants {110} parallèles à la surface de l'échantillon. La courbe intensité- ψ correspondant au composite W/Cu montre deux pics symétriques par rapport au pic central à $\psi = \pm 60^\circ$. Ces deux pics correspondent aux plans {110} faisant un angle de 60° par rapport à la surface de l'échantillon. Cet angle est celui que font les plans (110) et (011) de la famille des plans {110} au sein d'un cristal de structure cubique. Les couches de W de l'échantillon W/Cu présentent donc une texture de fibre d'axe [110]. Cependant, le film mince de W pur présente deux pics symétriques par rapport au pic central se situant à $\psi = \pm 35^\circ$. Ces deux pics correspondent aux plans {110} faisant un angle de 35° par rapport à la surface de l'échantillon. Cet angle correspond à celui que font les plans {110} et {111} d'un cristal de structure cubique. Ces derniers pics montrent donc la présence

d'une deuxième texture de fibre d'axe [111]. En outre, les intensités des différents pics reflètent qualitativement la présence d'une plus grande proportion volumique de grains α -W orientés {111} que de grains orientés {110}. Le film mince de W présente donc deux orientations préférentielles majeures des grains α -W selon les fibres d'axes [110] et [111]. Le fond continu correspond à une orientation aléatoire des plans {110}, et par conséquent, à une composante isotrope du tungstène α -W. Pour la phase β -W, une mesure du même type montre la présence d'une texture de fibre {200}.



(a) Intensité corrigée du bruit de fond



(b) (Intensité corrigée – intensité minimum) / (Intensité maximum {110} – intensité minimum)

Figure II.9 : Courbes intensité- ψ sur le pic de diffraction α -W {110} pour les échantillons de W et W/Cu.

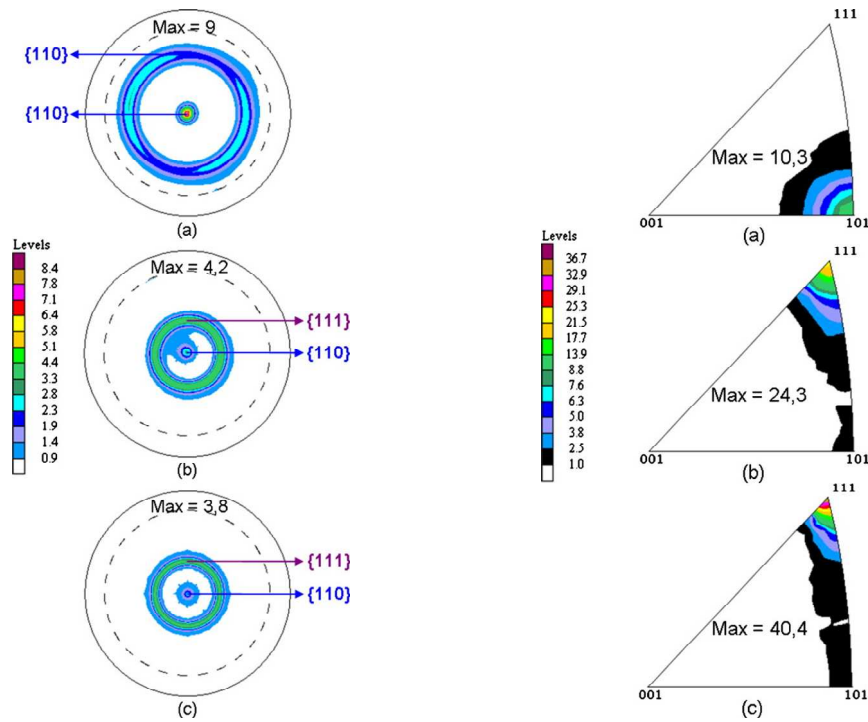


Figure II.10 : Figures de pôle (à gauche) et figures de pôle inverses (à droite) réalisées sur le pic de diffraction α -W {110} des échantillons : (a) W/Cu [3/1], (b) W/Cu [3/0,5] et (c) W/Cu [3/0]. Sur les figures de pôle, l'anneau de l'échantillon W/Cu [3/1] est localisé à $\psi=60^\circ$. Pour les autres échantillons, les anneaux sont à $\psi=35^\circ$ [GEC+11].

L'analyse des figures de pôle permet de déterminer les fractions volumiques des différentes composantes de texture (tableau II.2). Les figures de pôle inverses présentées sur la figure II.8 révèle un renforcement de la composante de texture α -W [111] lorsque la quantité de cuivre diminue. Cette deuxième composante de texture se développe en-dessous d'un certain seuil de cuivre évalué à 0,6 nm [GEC+11].

Echantillons	Fractions volumiques (%)				
	α -W {111}	α -W {110}	α -W {331}	α -W {221}	Isotrope
W/Cu [3/1]	1,5	51	2	5,5	40
W/Cu [3/0,5]	43	12	6	2	37
W/Cu [3/0]	27,5	9	3	3,5	57

Tableau II.2 : Fractions volumiques des composantes de texture des échantillons W/Cu [3/1], W/Cu [3/0,5] et W/Cu [3/0]. Une deuxième composante de texture de fibre α -W [111] apparaît lorsque l'épaisseur des sous couches de Cu diminue [GEC+11].

La figure II.11 montre un balayage en ψ effectué sur le pic de diffraction $\{111\}$ du cuivre pour le film mince de cuivre déposé sur un substrat de silicium monocristallin. Le pic central révèle la présence d'une texture de fibre d'axe $[111]$ perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Nous observons aussi des pics à des angles $\psi = \pm 70,5^\circ$ qui correspondent aux angles existants entre les plans (111) et $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ de la famille des plans $\{111\}$ au sein d'un cristal de structure cubique. Le film mince de cuivre présente donc une légère composante de texture de fibre d'axe $[111]$. Cependant, le film est majoritairement de composante de texture isotrope.

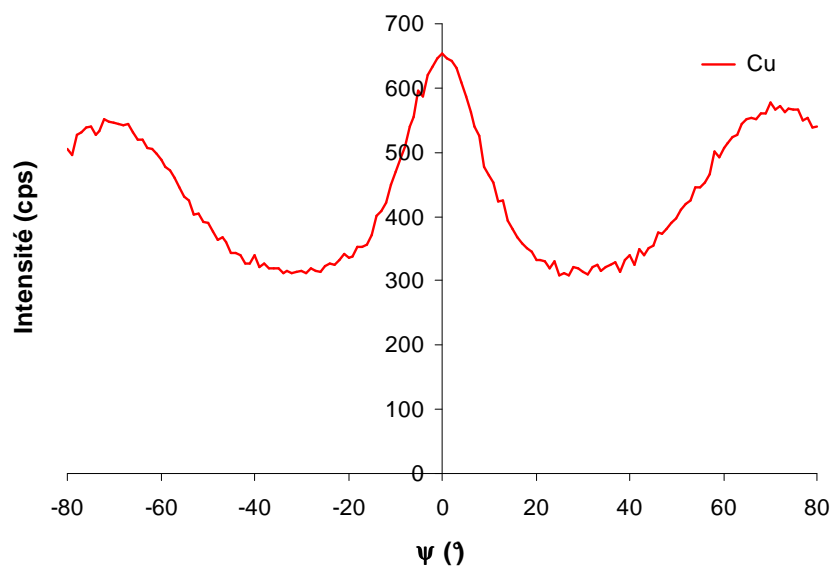


Figure II.11 : Courbe intensité- ψ sur le pic de diffraction Cu $\{111\}$ du film mince de Cu pur (intensité brute).

Lors d'un dépôt par pulvérisation ionique, il est prévu qu'un matériau cubique centré développe une orientation préférentielle $\{110\}$ alors qu'un matériau cubique centré présente une orientation préférentielle $\{111\}$ pour des raisons de minimisation de l'énergie de surface [GEK02, OLWY06, ZZTL06]. Dans cette présente étude, la phase de tungstène (matériau cubique centré) au sein des composites W/Cu présente une texture de fibre $[110]$ comme attendu. En revanche, le film mince de tungstène (sans cuivre) développe une deuxième composante de texture $[111]$. Le développement d'une telle texture ne peut donc être expliqué par la minimisation de l'énergie de surface seulement. La présence d'une double texture a été rapportée par Wei et al. [WHW+02] dans le cas des films mince de cuivre déposés par pulvérisation magnétron. Cela a été expliqué par la différence d'énergie de déformation des différents plans liée à l'anisotropie élastique du cuivre. Etant donné que le tungstène est un matériau isotrope élastiquement, cette explication ne peut s'appliquer dans notre cas. Dans le cadre de sa thèse [Gir08], Baptiste Girault a montré que la composante de texture $[111]$ disparaît lorsqu'une quantité donnée de cuivre est déposée (au-delà de 0,6 nm) entre les sous-couches de tungstène.

L'analyse par GISAXS de différents systèmes W/Cu avec une épaisseur constante de tungstène de 3 nm et une épaisseur de cuivre entre 0 et 1 nm a montré une structure particulière des sous couches de cuivre. En effet, le cuivre se trouve sous forme de nanoparticules dispersées dans la matrice de tungstène avec une distribution homogène dans le plan. Certaines études ont rapporté que la rugosité des sous couches dans le cas d'un système en multicouches peut influencer le développement des orientations de croissance [MRV06]. L'effet de rugosité induit par les inclusions de cuivre peut aussi être négligé dès lors que les différents systèmes étudiés présentent une discontinuité des sous-couches de cuivre. Des mesures par GISAXS ont été aussi réalisées dans le cadre de ce travail et ont montré une structure identique dans le cas du système W/Cu [3/1]. L'influence de la phase β -W est aussi exclue du fait que la composante de texture [111] est présente dans chacune des deux systèmes suivants : W/Cu [3/0,5] qui ne contient pas de phase β -W et W/Cu [3/0] qui contient de la phase β -W en grande proportion. L'analyse des contraintes résiduelles a révélé une relaxation de contraintes (d'un GPa) associée à la disparition de la composante de texture [111]. Un effet de canalisation ionique sur le développement des textures a été proposé par Dobrev [Dob82]. Lors de l'impact entre une particule énergétique incidente et le réseau cristallin, la dissipation d'énergie peut s'effectuer par recristallisation partielle ou par création de défauts consécutifs aux collisions. Un réarrangement atomique des cristaux peut se produire et permettre ainsi la recristallisation des cristaux moins favorablement orientés mais plus fortement affectés par l'irradiation. Les directions de canalisation de plus en plus favorables pour un matériau cubique centré sont [110], [100] et [111] respectivement. Par conséquent, la croissance d'un matériau cubique centré s'effectue selon la direction de canalisation la plus favorable [111]. En outre, d'après Thornton et Hoffman [TH89], la création de défauts augmente le niveau de contrainte résiduelle. Le développement de l'orientation [111] permet donc de diminuer la densité de défauts et ainsi limiter les contraintes résiduelles au sein du matériau. L'incorporation du cuivre avec une quantité de plus en plus importante permet de minimiser encore plus la contrainte résiduelle. Il y a donc une compétition entre la minimisation de l'énergie de surface (favorisant la direction de croissance [110]) et la minimisation des contraintes résiduelles (favorisant la direction de croissance [111]). La relaxation de contrainte associée à la disparition de la composante de texture [111] peut être due à la formation de solution solide W(Cu) au sein de l'échantillon. En effet, dans le cas des dépôts PVD, des mélanges peuvent se former aux interfaces entre deux matériaux qui sont immiscibles à l'équilibre thermodynamique [Ma05]. Des effets chimiques aux interfaces pourraient ainsi modifier les énergies de surface. Ouyang et al. [OWL+06] ont observé par simulation moléculaire l'augmentation du coefficient de diffusion atomique du cuivre dans les sous-couches

de tungstène lorsque l'épaisseur (et par conséquent la taille des grains) est réduite. Ceci affecte considérablement la solubilité du système [OTWY06]. Ce phénomène a été confirmé expérimentalement par Villain et al. [VGB+07] pour des multicouches W/Cu. Girault et al. [GEC+11] proposent un autre phénomène (que celui de diffusion) se produisant pour une épaisseur de cuivre au delà de 0,6 nm : l'adsorption du cuivre sur les surfaces de tungstène conduisant à l'anisotropie de l'énergie de surface. Ainsi, en-dessous du seuil (0,6 nm de cuivre), la phase de W présente un mélange de texture due à la diffusion du cuivre dans le tungstène. Au-dessus de ce seuil, la quantité de cuivre devient suffisante pour limiter la formation de la texture de fibre d'axe [111].

Analyse des contraintes résiduelles

La détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X au sein d'un échantillon polycristallin se base sur la mesure d'une déformation élastique $\{\varepsilon\}_{\varphi\psi}$ suivant la direction définie par les angles φ et ψ . La déformation élastique et homogène des cristallites constituant l'échantillon entraîne une variation de la distance inter-réticulaire qui correspond à un déplacement de la position des pics de diffraction selon la loi de Bragg. Ainsi, en utilisant la définition rationnelle, la déformation mesurée s'écrit :

$$\{\varepsilon\}_{\varphi\psi} = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) = \ln\left(\frac{\sin \theta_0}{\sin \theta}\right) \quad (\text{II.7})$$

où d , d_0 , θ et θ_0 sont les distances inter-réticulaires et les angles de diffraction respectivement mesurés dans la direction $\varphi\psi$ ou libre de contrainte (indice 0).

L'utilisation du formalisme rationnel permet d'améliorer la précision. Toutefois, dans le cas de faibles déformations, la déformation rationnelle est analogue à la déformation conventionnelle [BKG93].

Dans le cas d'un matériau soumis à un état de contraintes planes et isotropes, la déformation mesurée $\{\varepsilon\}_{\varphi\psi}$ est reliée à la contrainte résiduelle macroscopique σ_r par l'expression suivante :

$$\{\varepsilon\}_{\varphi\psi} = \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} \sigma_r \sin^2 \psi + S_1^{\text{hkl}} 2\sigma_r \quad (\text{II.8})$$

où $\frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}}$ et S_1^{hkl} sont les coefficients d'élasticité radio-cristallographiques.

A partir des deux équations (II.7) et (II.8), on peut écrire la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{1}{\sin\theta}\right) = \frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_r \sin^2\psi + S_1^{hkl}2\sigma_r + \ln\left(\frac{1}{\sin\theta_0}\right) \quad (\text{II.9})$$

Ainsi, nous pouvons déterminer l'état de contrainte dans le matériau en mesurant la position des pics de Bragg pour différentes déclinaisons ψ . Cette méthode de mesure s'appelle la méthode des $\sin^2\psi$. Elle peut être appliquée dans le cas des films minces où généralement, les contraintes au sein de l'échantillon sont équi-bi-axiales. En outre, pour des matériaux élastiquement localement isotropes comme c'est le cas du tungstène, les coefficients d'élasticité radio-cristallographiques sont donnés par :

$$\frac{1}{2}S_2^{hkl} = \frac{1+\nu}{E} \text{ et } S_1^{hkl} = \frac{-\nu}{E} \quad (\text{II.10})$$

avec E, le module d'Young et ν le coefficient de Poisson.

Dans le cas où le matériau est anisotrope, une modélisation mécanique prenant en compte la microstructure (texture et morphologie des grains) et l'interaction entre grains est nécessaire [FDB+10, FCR+06]. Les contraintes dans le matériau sont calculées à partir de la pente de la droite correspondant à l'équation (II.9).

Dans notre étude, les coefficients d'élasticité des matériaux massifs ont été utilisés en première approximation. Les mesures ont été réalisées sur le diffractomètre SEIFERT 3000 XRD dans la configuration décrite précédemment mais cette fois-ci avec deux fentes de largeur 1 et 0,5 mm placées devant le détecteur. Les positions des pics de diffraction sont déterminées à l'aide du logiciel d'ajustement de pics ANALYZE en considérant les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ de l'anode de cuivre. La correction des erreurs instrumentales sur la position des pics a été faite à l'aide d'une poudre de silicium standard.

Les résultats montrent que les sous-couches de W constituant les composites W/Cu présentent un fort état de contraintes de compression de l'ordre de $-3,0$ GPa. L'état de contraintes dans les sous-couches de Cu ne peut pas être identifié du fait de la faible quantité de Cu déposée. Le film mince de W pur présente aussi un état de contrainte de compression de même valeur. Par contre, le film mince de Cu pur montre un état de tension de l'ordre de $+0,1$ GPa (tableau II.5).

II.2.2.2 Diffraction aux petits angles – Réflectométrie X

Le principe de la réflectométrie X consiste à sonder un échantillon avec un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle sous une incidence rasante et à mesurer les variations de l'intensité réfléchie spéculairement en fonction de l'angle d'incidence des rayons X. Cette méthode permet de déterminer l'épaisseur, la rugosité et la densité d'un film mince déposé sur un substrat. Elle est très sensible aux faibles quantités de matière déposées lorsque le contraste de densité électronique entre le substrat et le film est marqué. Elle permet ainsi des mesures précises d'épaisseurs variant de quelques nanomètres jusqu'à la centaine de nanomètres. Cependant, elle requiert une bonne planéité de la surface et des rugosités inférieures à $\sim 5 \text{ \AA}$.

L'analyse par réflectométrie X a été réalisée à l'aide du diffractomètre SEIFERT 3000 XRD en configuration linéaire, utilisant le rayonnement K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Ce montage est équipé d'un détecteur ponctuel et utilise un faisceau monochromatique et parallèle obtenu grâce à un monochromateur à 2 monocristaux en germanium. Des fentes de largeur 0,5 et 0,07 mm sont placées devant le détecteur.

Les films minces étudiés sont ceux déposés sur des substrats de silicium monocristallins (wafers) ayant un oxyde natif à la surface. Les épaisseurs des films ont été estimées par ajustement numérique des courbes de réflectivité expérimentales à l'aide du logiciel de simulation RFit2000 [RFi]. La simulation repose sur un algorithme d'optimisation où un minimum global est recherché par l'intermédiaire d'une minimisation locale. Parmi les paramètres implémentés dans le modèle de simulation, les indices de réfraction ont été choisis égaux à ceux des matériaux massifs.

La figure II.12 montre les résultats obtenus pour trois échantillons ; un film mince de tungstène, un film mince de cuivre et un composite W-Cu. En ce qui concerne les films minces de W et de Cu, des oscillations périodiques d'intensité correspondant aux franges de Kiessig sont observées. Ces oscillations sont le résultat des interférences constructives entre l'onde réfléchie sur le dioptre air-film et l'onde réfléchie sur le dioptre film-substrat. Leur analyse permet de mesurer l'épaisseur totale des films. Dans le cas du composite W/Cu, les pics de « Bragg » aux petits angles témoignent de la présence d'une stratification permettant de mesurer la périodicité selon la direction de croissance du film. Les oscillations (franges de Kiessig) entre les pics de Bragg présentent une intensité décroissante avec l'angle d'incidence. Ceci peut être relié à des rugosités de surface et d'interfaces importantes.

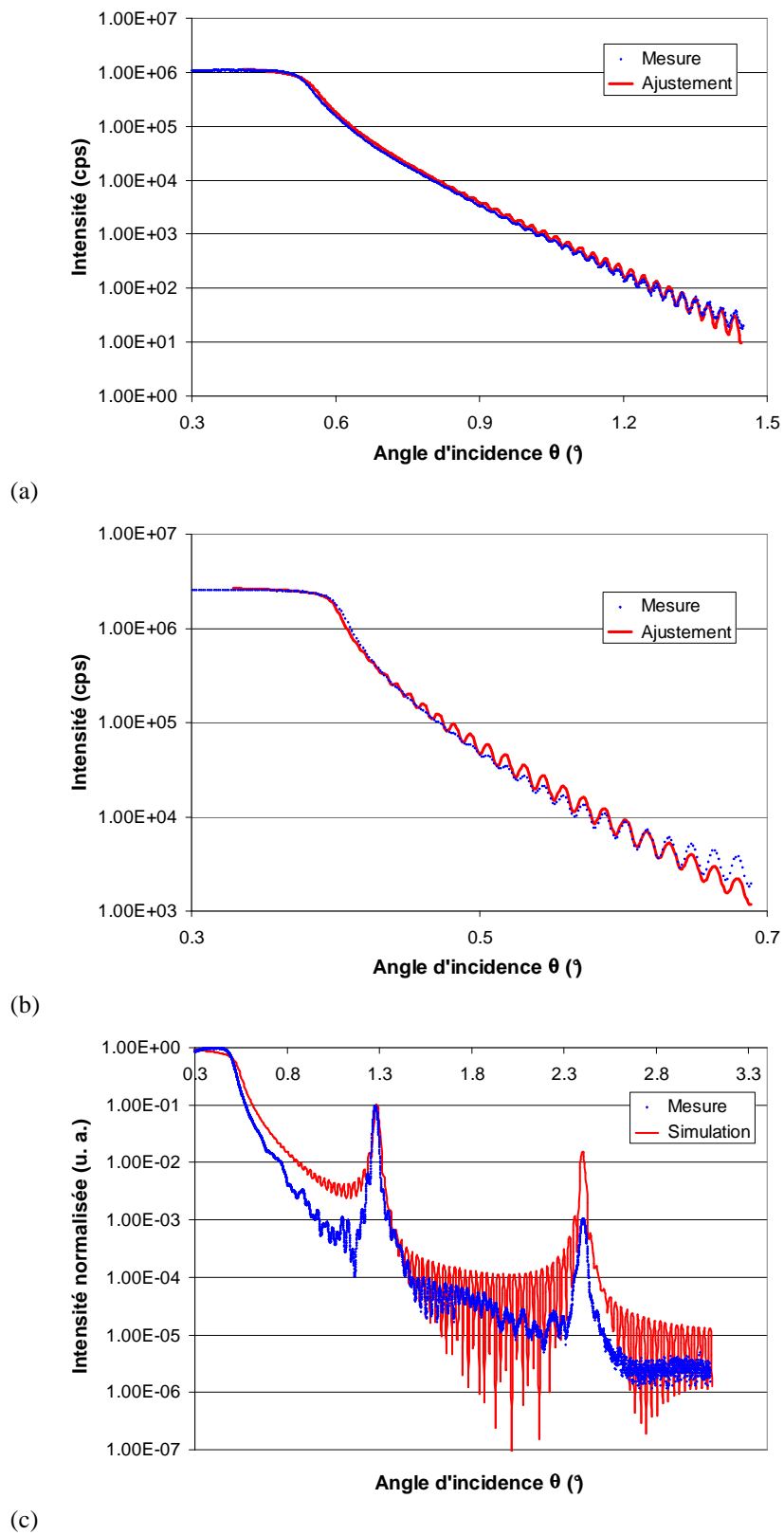


Figure II.12 : Courbes de réflectivités obtenues pour des films de (a) W 150 nm, (b) Cu 200 nm et (c) W/Cu [3 nm / 1 nm] déposés sur des substrats de silicium (wafers).

Dans le cas d'un empilement périodique de deux matériaux présentant un contraste d'indice élevé et une faible absorption moyenne, la loi de Bragg corrigée pour tenir compte de la réfraction permet de relier la période Λ de l'empilement à la position des pics de Bragg :

$$m\lambda = 2\Lambda \sin \theta \sqrt{1 - \frac{2\langle \delta \rangle}{\sin^2 \theta}} \quad (\text{II.11})$$

où m est l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde utilisée, θ est l'angle d'incidence rasante et $\langle \delta \rangle = 1 - \langle n \rangle$; $\langle n \rangle$ étant l'indice de réfraction moyen de l'empilement.

Il faut souligner que cette expression n'est valable que lorsque la valeur de δ est très inférieure à 1 et que le coefficient d'absorption β est négligeable devant δ .

Cette approche analytique se veut complémentaire de la simulation des courbes de réflectivité pour évaluer la périodicité des films composites W/Cu. En effet, le nombre de paramètres nécessaires à prendre en compte dans l'ajustement des courbes de réflectivité conduit à une grande dispersion des épaisseurs relatives des sous-couches de tungstène t_W et de cuivre t_{Cu} . Ceci se constate sur la figure II.12c où l'ajustement est de mauvaise qualité. Les épaisseurs relatives des sous-couches de tungstène t_W et de cuivre t_{Cu} sont ensuite déterminées à partir de la composition atomique des échantillons. Toutefois, les résultats obtenus sur le calcul de la période sont très proches de ceux que nous trouverons avec la méthode décrite ci-dessous.

II.2.3 Spectrométrie des rayons X par dispersion d'énergie (EDX)

La composition chimique des films a été déterminée par EDX (Energy Dispersive X-ray) dans le microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5600LV. L'analyse par EDX permet d'obtenir les proportions atomiques des différents éléments au sein des films minces avec une précision de l'ordre du pourcent. Dans notre cas, l'analyse des composites à dispersoïdes W/Cu a permis de déterminer le rapport des épaisseurs des deux éléments (W et Cu) en utilisant la relation (II.12) si l'on suppose que les densités des deux éléments sont égales à celles des matériaux massifs :

$$\frac{t_{Cu}}{t_W} = \frac{\%_{at.Cu}}{\%_{at.W}} \times \frac{M_{Cu}}{M_W} \times \frac{\rho_W}{\rho_{Cu}} \quad (\text{II.12})$$

où t_i , M_i , $\%_{at.i}$ et ρ_i sont respectivement les épaisseurs des sous couches, les masses atomiques, les proportions atomiques et les densités massiques volumiques de l'élément i considéré.

La période des films Λ (épaisseur d'une bicouche) étant préalablement déterminée par réflectométrie X, les épaisseurs moyennes des sous-couches de tungstène et de cuivre peuvent être calculées. Par ailleurs, étant donné que les films analysés ont une épaisseur inférieure au μm , la profondeur d'analyse implique un signal provenant du substrat. Dans le cas d'un substrat en silicium, les résultats des mesures sur des films contenant du tungstène ne sont pas fiables du fait de la convolution des signaux issus du Si et du W. Ainsi, l'analyse a été effectuée sur des films déposés sur des substrats en Kapton[®]. Les échantillons sont préalablement collés sur des plots métalliques et un pont en argent est créé entre l'échantillon et le support afin d'assurer le contact électrique entre eux et d'éviter ainsi l'accumulation des charges sur l'échantillon. Il est à noter aussi que l'analyse des différents échantillons par EDX a révélé la présence de molybdène dans nos échantillons. Cet élément peut provenir des grilles de focalisation de la machine de dépôt NORDIKO. Toutefois, la concentration atomique du Mo a toujours été inférieure à 1% et son effet sur le comportement mécanique des composites W/Cu peut alors être négligé.

II.2.4 Expériences de diffusion centrale en incidence rasante (GISAXS)

La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS pour Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering en anglais) est une technique de caractérisation relativement récente qui a connu un développement rapide grâce notamment à la mise en place des sources synchrotrons. Elle est particulièrement adaptée pour étudier des nanoparticules supportées ou confinées dans une matrice. Elle permet de caractériser la structure des films minces à l'échelle mésoscopique.

Le principe du GISAXS est illustré sur la figure II.13. Il consiste à éclairer la surface d'un matériau avec un faisceau de rayons X sous un angle, α_i , très faible (incidence rasante) et fixe. Un détecteur bidimensionnel permet de collecter l'intensité diffusée dans le plan défini par les vecteurs de diffusions q_y et q_z . Un puits est placé selon l'axe q_z avant le détecteur afin d'arrêter les faisceaux directs, transmis et réfléchis qui sont très intenses.

Un diagramme 2D de GISAXS permet d'obtenir des informations sur l'ordre dans les directions parallèle et perpendiculaire au film [NT97]. En effet, le signal collecté selon l'axe q_y renseigne sur les hétérogénéités dans le plan du film (rayons des particules et distance inter-particules) alors que la diffusion selon l'axe q_z donne des informations relatives à la normale à la surface de l'échantillon.

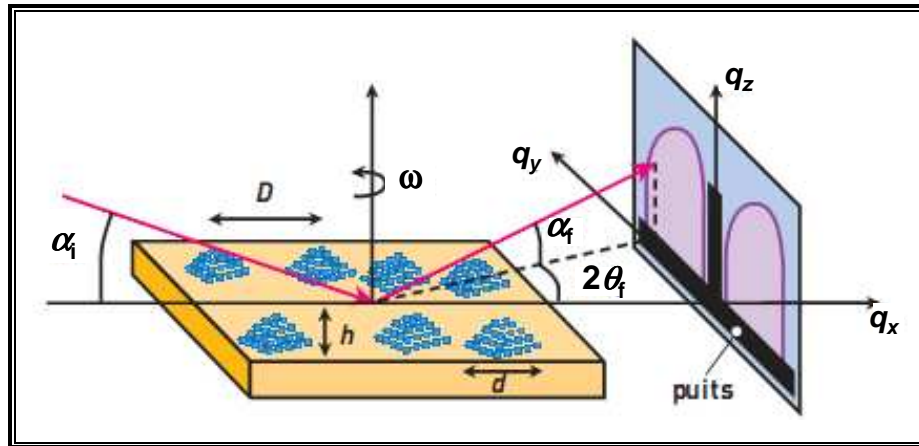


Figure II.13 : Illustration du principe de la technique du GISAXS sur un échantillon comportant des agrégats nanométriques en surface. α_i est l'angle d'incidence rasante du faisceau de rayons X. Le faisceau diffusé est collecté dans les directions $2\theta_f$ dans le plan et α_f hors plan, correspondant respectivement aux axes q_y et q_z , l'axe q_x étant le long du faisceau incident. L'orientation du faisceau incident parallèlement à la surface de l'échantillon est définie par une rotation ω autour de la normale à sa surface. D , h et d représentent respectivement la distance inter-filots, la hauteur des agrégats et leur diamètre [CEA05].

Le système étudié pour ces mesures est le composite W/Cu [3/1] déposé sur un substrat de silicium. Il se trouve que ce type de système présente une discontinuité des sous-couches de cuivre. Il est qualifié de composite à dispersoïdes de cuivre où la faible quantité de cuivre déposé résulte en une structure constituée d'agrégats de cuivre dans une matrice de tungstène. Ces conclusions ont été déduites par des observations en coupe transverse des films par microscopie électronique en transmission et par des mesures en GISAXS, lors de la thèse de Baptiste Girault [Gir08]. L'étude par microscopie électronique en transmission nécessite une préparation des échantillons pour des observations en coupe transverse. Etant donné que ce mode de préparation est délicat et particulièrement destructif, nous avons choisi dans le présent travail, d'entreprendre des mesures en GISAXS afin de contrôler la microstructure de nos échantillons.

Les mesures de GISAXS ont été effectuées par David Babonneau, chercheur CNRS au département PMM de l'Institut Pprime, pendant deux campagnes de mesures : sur la ligne de lumière D2AM du synchrotron ESRF et sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL. Les conditions expérimentales sont données dans le tableau II.3.

Campagne de mesures	1 / D2AM - ESRF	2 / SIXS - SOLEIL
Energie (KeV)	9,8	9,8
Taille du faisceau (H×V, en μm^2)	300×100	300×300
Angle d'incidence α_i (°)	0,46	0,45
Temps de comptage (s)	50	30
Détecteur	CCD Princeton	CCD MAR
Distance détecteur / échantillon (mm)	715	1790
Echantillon W/Cu [3 /1]	100604	110215 / 110322 / 120305

Tableau II.3: Conditions expérimentales des mesures de GISAXS.

Les clichés 2D obtenus sont donnés par la figure II.14. Nous pouvons remarquer la présence d'un signal de diffusion centrale présentant un maximum. Ceci révèle une discontinuité dans le plan des couches de cuivre qui peuvent être considérées comme constituées d'amas d'agrégats de cuivre. Les données expérimentales ont été confrontées à des modèles ou à des simulations afin d'extraire les paramètres morphologiques de la structure. La simulation des clichés de GISAXS (figure II.14) reproduit globalement les caractéristiques des clichés expérimentaux en particulier, les maxima d'intensité. Les paramètres morphologiques obtenus par l'analyse des clichés de GISAXS sont rassemblés dans le tableau II.4. Il est à noter que le signal obtenu selon l'axe q_z (pics de Bragg) n'a pas pu être simulé du fait que le modèle utilisé ne tient pas compte de l'arrangement selon la direction de croissance, seulement l'arrangement des agrégats dans le plan de l'échantillon a été modélisé. En outre, la forme du signal présage que les agrégats de cuivre sont organisés en réseau hexagonal ou cubique à faces centrées. En se basant sur ces mesures les proportions volumiques du cuivre et du tungstène ont été calculées et comparées aux mesures par EDX. Les résultats montrent que l'arrangement des agrégats de cuivre est proche d'un réseau hexagonal.

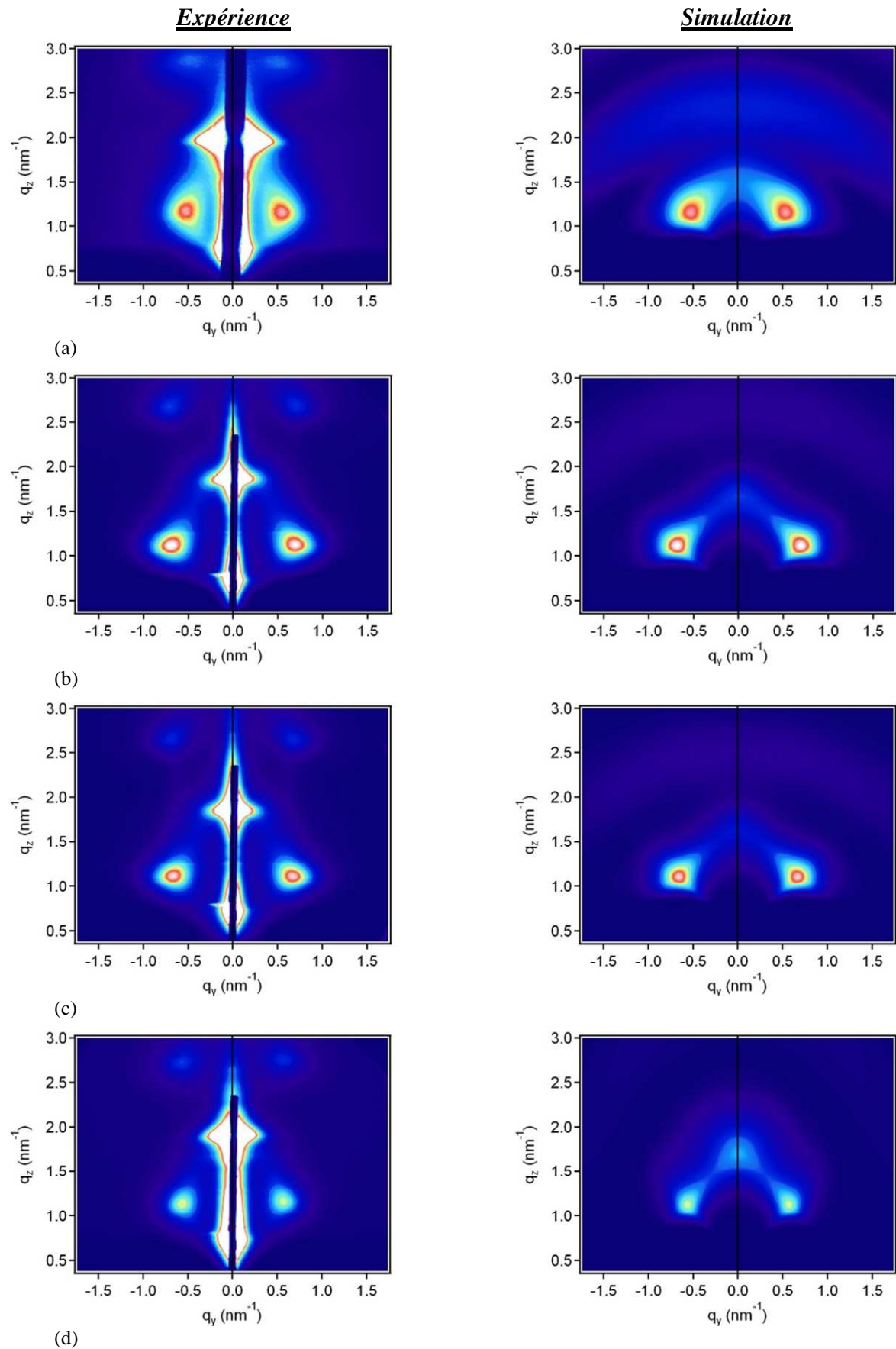


Figure II.14 : Clichés 2D de diffusion centrale en incidence rasante des composites W/Cu [3/1] (a) 100604, (b) 110215, (c) 110322 et (d) 120305. A gauche : clichés expérimentaux. A droite : clichés simulés.

Echantillons W/Cu [3/1]	D_y (nm)	D_z (nm)	L_y (nm)	L_z (nm)
100604	5,5	5,3	10,4	3,5
110215	4,8	4,6	8,6	4,0
110322	4,9	4,9	9,0	4,0
120305	6,0	3,3	10,5	4,0

Tableau II.4: Paramètres extraits de l'analyse des clichés de GISAXS sur les composites W/Cu [3/1]. D et L sont respectivement le rayon des agrégats et la distance entre amas. Les indices y et z représentent respectivement les données dans le plan et hors plan. Les épaisseurs nominales du tungstène et du cuivre sont 3 nm et 1 nm respectivement.

A partir de ces mesures, nous proposons un schéma de la structure des composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu en prenant comme exemple les paramètres obtenus pour l'échantillon W/Cu 110322 (figure II.15). Cette structure a été aussi observée par Babonneau et al. dans le cas du système Co/Al₂O₃ fabriqué par la même méthode que la notre (c'est-à-dire dépôt séquentiel par pulvérisation ionique) [BPM+00].

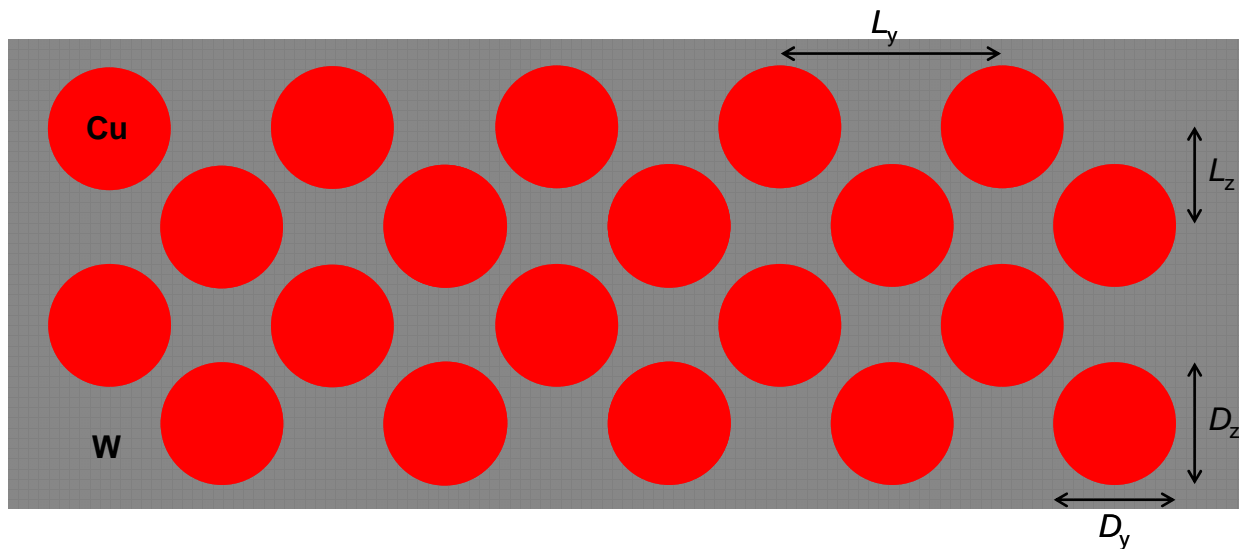


Figure II.15 : Schéma en coupe transverse montrant la structure des composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu ; les résultats obtenus sur l'échantillon 110322 ont été pris pour ce schéma. Les épaisseurs nominales du tungstène et du cuivre sont de 3 nm et 1 nm respectivement alors que les épaisseurs effectives sont respectivement 3,2 nm et 0,8 nm.

II.2.5 Expériences de spectroscopie d'absorption X

La spectroscopie d'absorption X est un atout important dans la caractérisation de la structure locale des matériaux. Elle présente notamment l'avantage d'être une technique sélective où chaque atome de nature différente d'un matériau peut être étudié séparément. En outre, le matériau ne doit pas présenter nécessairement un ordre à longue distance contrairement à la diffraction des rayons X [GG11]. Cette technique est alors bien adaptée pour étudier l'ordre local dans les matériaux nanométriques voire désordonnés. La spectroscopie d'absorption X repose sur l'effet photoélectrique et correspond à l'excitation ou l'ionisation (selon l'énergie des photons incidents) d'électrons des niveaux de cœur d'un atome donné par absorption d'un photon X (figure II.16). L'effet photoélectrique n'intervient que lorsque l'énergie du photon incident E est supérieure au seuil d'excitation du niveau atomique d'où est expulsé le photoélectron.

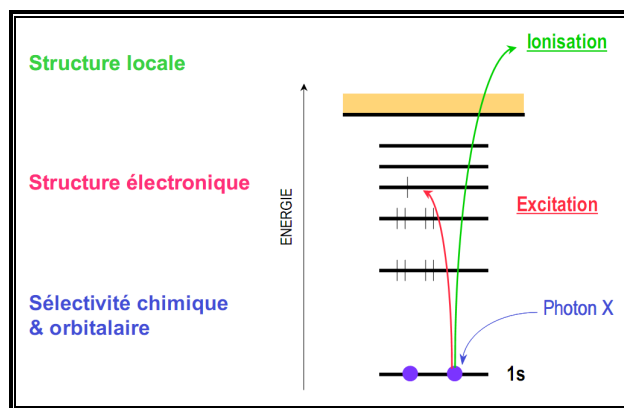


Figure II.16 : Spectroscopie d'électrons de cœur.

Un spectre d'absorption (au seuil K du cuivre) est représenté sur la figure II.17. Nous pouvons distinguer trois régions correspondant chacune à différents processus physiques.

Une première région appelée pré-seuil qui correspond à l'excitation d'un électron 1s de l'atome absorbeur par un photon ayant une énergie suffisante mais inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 . Les transitions électroniques ont lieu vers les premiers niveaux inoccupés. Lorsque l'énergie du photon augmente, sans dépasser tout de même E_0 , une augmentation rapide du coefficient d'absorption est observée : il s'agit du seuil d'absorption.

Lorsque l'énergie du photon est légèrement supérieure à E_0 surviennent les transitions vers les états du continuum. Le photoélectron est alors émis avec une énergie cinétique faible et possède un libre parcours moyen élevé. Il est alors impliqué dans des phénomènes de diffusion multiple avec les atomes environnants. Cette partie du spectre d'absorption s'étend de quelques eV en dessous du seuil à environ 50 eV au-delà. Elle correspond au spectre XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). Ces structures près du seuil contiennent donc des informations sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur et sur sa structure électronique.

Au-delà de 50 eV après le seuil et sur un domaine s'étalant jusqu'à 1000 eV, le spectre présente des oscillations qui s'amortissent progressivement : c'est la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Elle correspond à l'éjection de l'électron de cœur vers les états du continuum avec une énergie cinétique importante. Le libre parcours moyen est alors plus faible. Le photoélectron est essentiellement impliqué dans des phénomènes de diffusion simple avec les atomes entourant l'atome absorbeur. L'EXAFS permet de caractériser l'environnement local de l'atome absorbeur (nature et distance des atomes voisins) et le degré de désordre au sein d'un matériau [GG11].

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de cette dernière région du spectre d'absorption ; l'analyse EXAFS. Cette analyse a été effectuée au seuil K du cuivre pour décrire l'environnement local des atomes de cuivre dans les composites W/Cu et identifier un éventuel mélange W(Cu). En général, pour obtenir les oscillations d'EXAFS, on enregistre le signal d'absorption X en transmission ce qui permet une mesure directe du coefficient d'absorption linéaire μ selon la loi de Beer-Lambert :

$$I_t = I_0 e^{-\mu x} \quad (\text{II.13})$$

où I_0 et I_t sont les flux de photons incidents et transmis par l'échantillon respectivement. x représente l'épaisseur de l'échantillon.

En revanche, dans notre cas, le montage expérimental de la machine de traction ne le permet pas. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre une technique utilisant le signal de fluorescence. La méthode consiste à dénombrer les photons de fluorescence produits par désexcitation radiative du niveau excité de l'élément sondé.

L'intensité de transition de désexcitation est proportionnelle au nombre de photoélectrons émis et donc proportionnelle aussi au coefficient d'absorption :

$$\mu \propto I_f / I_0 \quad (\text{II.14})$$

où I_f représente le flux de photons de fluorescence.

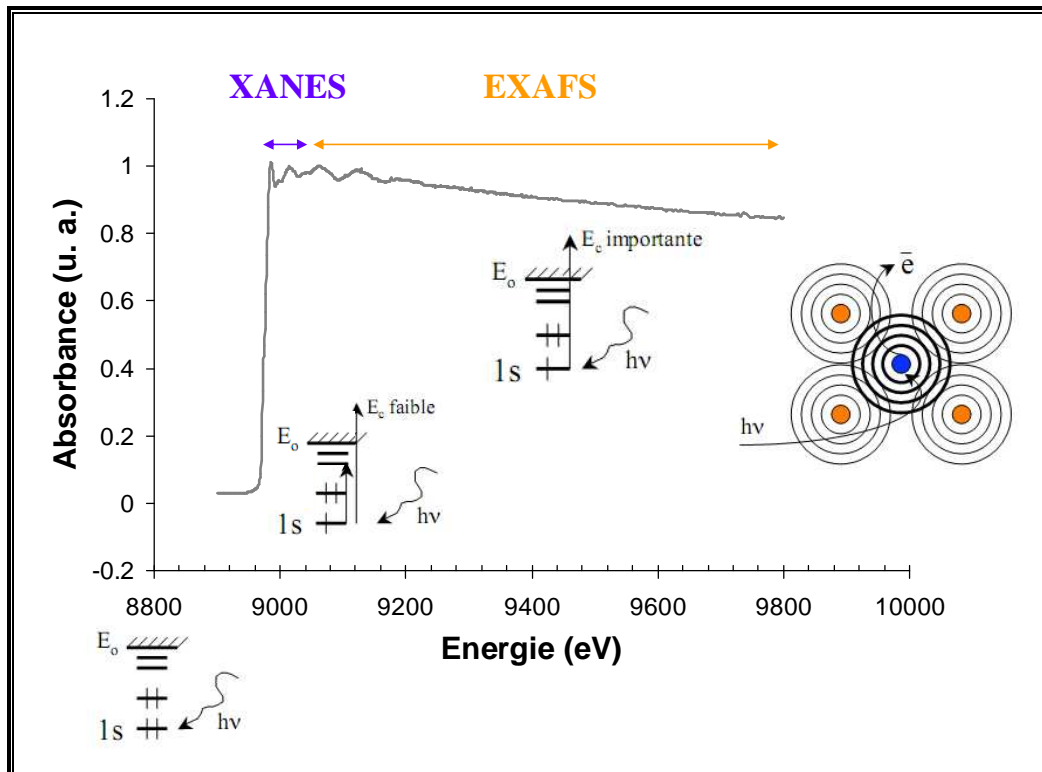


Figure II.17 : Spectre d'absorption X au voisinage du seuil K du cuivre pour le composite W/Cu [3/1] ×60 montrant les différentes régions d'intérêt.

Nos expériences d'EXAFS ont été réalisées sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Une description détaillée de la ligne est donnée dans le chapitre III. Les mesures ont été réalisées en mode 8 bunchs avec un courant de 80 mA. Les valeurs d'énergie ont été sélectionnées grâce à un monochromateur à double cristal Si(111). L'échantillon analysé est le composite W/Cu [3/1] × 60 déposé sur une éprouvette de Kapton® en croix. L'échantillon a été installé dans la machine de traction bi-axiale (cf. chapitre III) et prétendu en appliquant une tension initiale de l'ordre de 10 N suivant les deux directions, la machine elle-même étant installée dans le diffractomètre de DiffAbs. La figure II.18 montre la configuration expérimentale utilisée pour les mesures. L'acquisition des spectres d'absorption a été effectuée au seuil K du cuivre (8979 eV) en mode fluorescence à l'aide d'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) à 4 éléments (figure II.17).

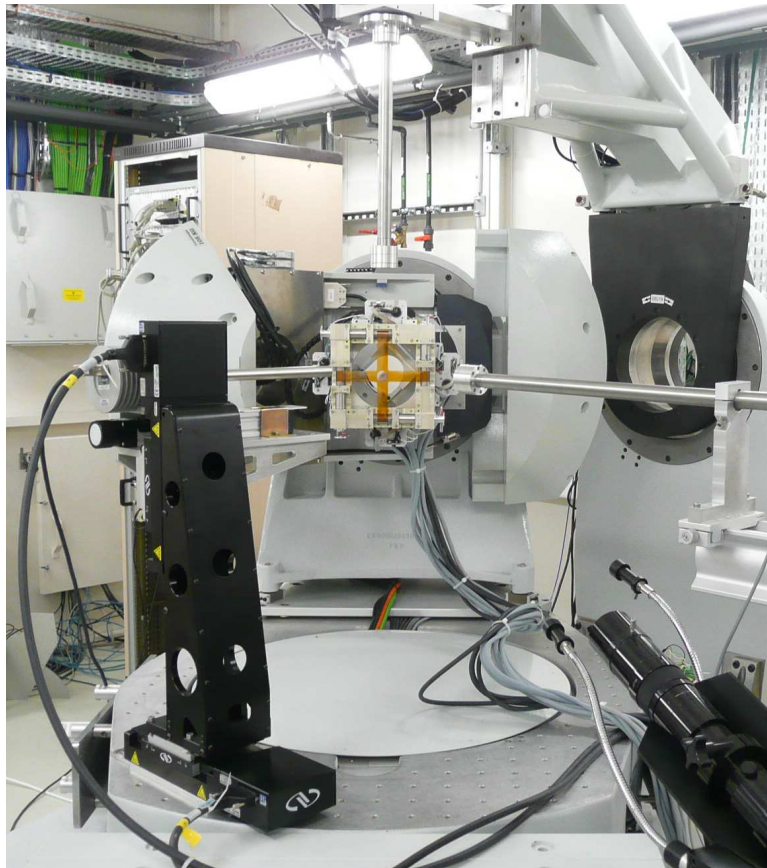


Figure II.18 : Configuration expérimentale utilisée pour les mesures de spectroscopie d'absorption X.

Le traitement des spectres a été réalisé à l'aide des logiciels Athena et Artemis basés sur les programmes IFEFFIT et AUTOBK [RN05]. La procédure suivie pour l'analyse des spectres est décrite dans cette même référence [RN05]. La figure II.19 montre une superposition de deux spectres d'absorption obtenus autour du seuil K du cuivre à partir d'une feuille de cuivre de référence et pour le composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu prétendu à une force équi-bi-axiale de 10 N. Le traitement de ces spectres a permis d'extraire les signaux EXAFS au seuil K du cuivre correspondant (figure II.20) aux deux échantillons. Ensuite, la transformée de Fourier du signal EXAFS a permis d'accéder à la fonction de distribution radiale de l'atome de cuivre (figure II.21).

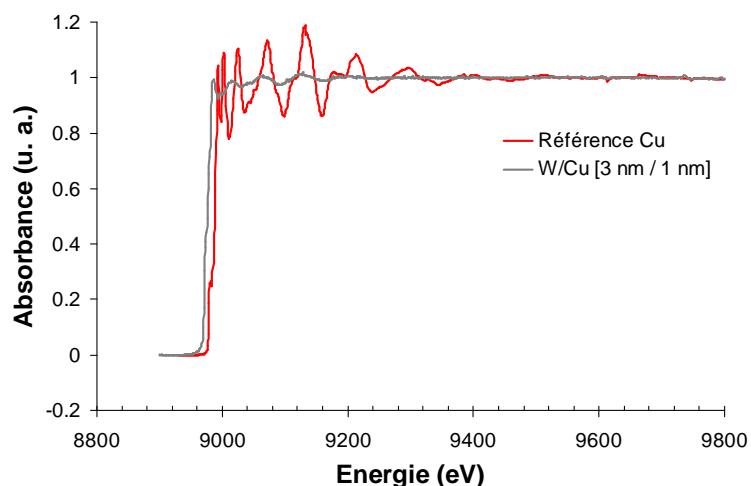


Figure II.19 : Superposition des deux spectres d'absorption X au voisinage du seuil K du cuivre correspondant à une feuille de cuivre de référence et au composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu [3/1] \times 60.

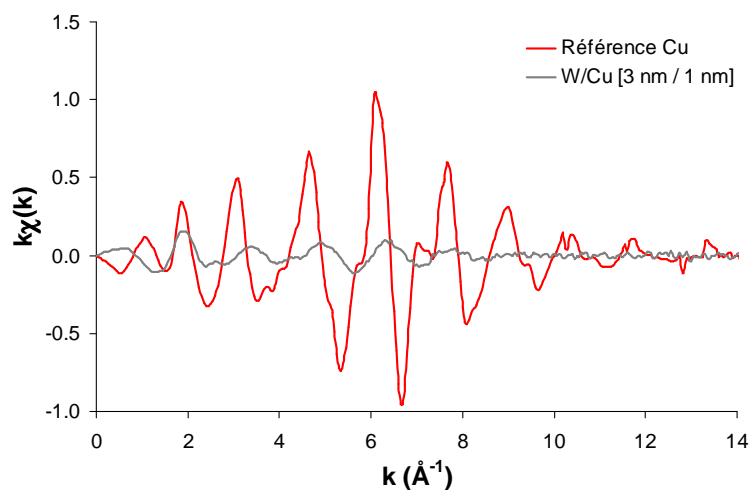


Figure II.20 : Superposition des deux spectres EXAFS au voisinage du seuil K du cuivre pour une feuille de cuivre de référence et le composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu [3/1] \times 60.

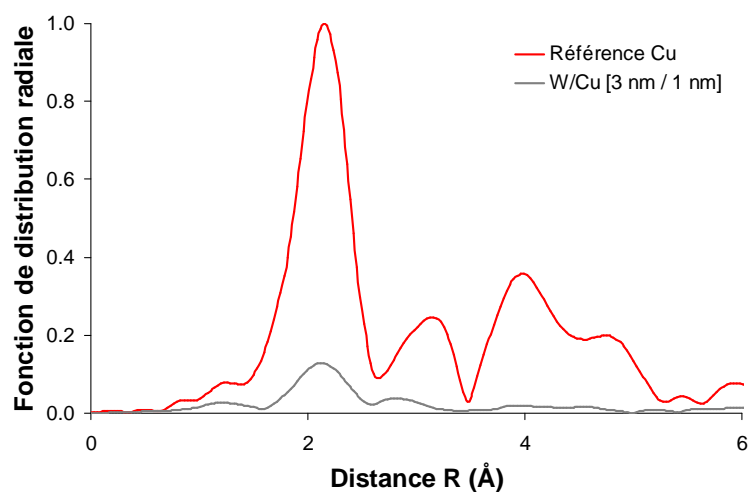


Figure II.21 : Fonctions de distribution radiales du cuivre pour une feuille de cuivre de référence et le composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu [3/1] \times 60.

Nous avons tenu compte de la seule contribution des premiers voisins de l'atome de cuivre dans l'analyse du signal EXAFS du composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu. Cela a permis de déterminer deux distances correspondant au cœur et à la coquille des agrégats de cuivre. Ces distances sont respectivement $R_{\text{Cu-Cu}} = 2,55 \text{ \AA}$ (10 atomes de cuivre en plus proches voisins) et $R_{\text{Cu-W}} = 3,00 \text{ \AA}$ (2 atomes de W en plus proches voisins). Cette analyse met en évidence la présence du W en solution solide (< 17%) dans le Cu bien que ces deux matériaux soient connus comme étant immiscibles à toute température. Cet effet de mélange a été aussi observé dans un système similaire [GVG+04].

Cette technique, de plus en plus accessible, apporte un atout majeur dans l'étude de la déformation du cuivre dans notre cas. En effet, la faible quantité de cuivre déposée ne permet pas des mesures de déformation par diffraction des rayons X. La technique EXAFS permettrait de déterminer une variation des distances locales lorsque la force appliquée varie. En revanche, la difficulté réside dans la mesure de faibles déformations et donc des variations des distances faibles d'une part [GG11] et de la présence d'un état de contrainte non hydrostatique d'autre part.

II.2.6 Conclusions

Les principales caractéristiques des dépôts sont rassemblées dans le tableau II.5. Un point important qui ressort de ces résultats est la différence entre les textures cristallographiques observées au sein des couches de tungstène pour le film mince de tungstène et le composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu. L'orientation de croissance [110] obtenue dans les couches de tungstène s'explique par la minimisation de l'énergie de surface et elle est couramment rencontrée pour un matériau cubique centré déposé par pulvérisation ionique. Cependant, la deuxième composante de texture d'axe [111] développée dans le film mince de tungstène n'est pas attendue pour ce type de matériau. Différents arguments sont donnés dans la littérature pour expliquer l'apparition d'une deuxième composante de texture. Des effets d'anisotropie élastique ou de rugosité d'interfaces sont proposés. Ces éléments ne peuvent pas s'appliquer dans notre cas du fait que le tungstène est élastiquement isotrope et que la structure des échantillons est décrite par une matrice de tungstène avec des inclusions de cuivre sous la forme d'agrégats. Un effet de canalisation des atomes incidents lors du dépôt semble être la raison la plus probable pour le développement d'une orientation d'axe [111] au sein d'un matériau cubique centré [GEC+11]. La présence d'un mélange chimique aux interfaces peut aussi modifier les énergies de surface et influencer ainsi la croissance selon des orientations préférentielles.

La présence des orientations préférentielles au sein des couches de tungstène n'a aucune influence sur la réponse élastique puisqu'il s'agit d'un matériau élastiquement isotrope. Ce ne sera plus le cas lorsque nous franchirons le seuil du domaine élastique. La présence de textures de fibre génère un signal diffractant important selon les directions de pôle ce qui permet de réaliser des mesures des déformations élastiques de grande précision lors des essais de traction. En revanche, le cuivre est connu comme étant un matériau élastiquement anisotrope. Comme démontré dans le cadre d'une étude sur des films minces d'or, la réponse mécanique d'un matériau anisotrope est fortement influencée par la texture. Une modélisation mécanique prenant en compte la texture et l'interaction entre grains est donc nécessaire pour interpréter la réponse mécanique globale du matériau dans le domaine élastique [FRBG06].

En résumé, les caractéristiques microstructurales des échantillons dont leurs comportements mécaniques seront analysés dans les chapitres III et IV (tableau II.5) sont :

- les films de W/Cu contiennent une seule phase de W : la phase α , une composante de texture de fibre majoritaire {110} et une composante de texture isotrope, une taille de grains de l'ordre de 3 à 4 nm et des agrégats de cuivre nanométriques. Les contraintes résiduelles dans la matrice de W analysées par DRX sont de l'ordre de -3 GPa contre -2 GPa dans l'ensemble du composite par la méthode de Stoney.
- Le film de W pur est biphasé (α et β) (environ 90%vol. α et 10%vol. β), il contient deux composantes de texture de fibre {111} et {110} et une composante de texture isotrope. Les contraintes résiduelles dans la phase α -W analysées par DRX sont aussi de l'ordre de -3 GPa contre -2 GPa dans l'ensemble du film par la méthode de Stoney.
- Le film de cuivre présente une texture cristallographique de composante majoritaire isotrope et une faible composante de texture de fibre {111}. Les contraintes résiduelles dans les cristallites de cuivre analysées par DRX sont de l'ordre de +100 MPa contre +300 MPa dans l'ensemble du film par la méthode de Stoney.

Echantillons	Date de dépôt	Epaisseurs effectives (nm)				Contraintes résiduelles (GPa)			Texture(s)		
		t_w	t_{Cu}	Λ	e_f	σ_r^W	σ_r^{Cu}	σ_r^f	α -W	β -W	Cu
W/Cu	*100604	3,2	0,5	3,7	220	-3,3	-	-1,9	{110} +iso	-	-
W	100706	152	-	-	150	-3,0	-	-2,0	{111} +iso+ {110}	{100}	-
Cu	100707	-	221	-	200	-	0,1	0,3	-	-	Iso+ {111}
W/Cu	100708	3,2	0,6	3,8	150	-3,0	-	-1,9	{110} +iso	-	-
W/Cu	*110215	3,2	0,8	4,0	130	-2,9	-	-2,2	{110} +iso	-	-
W/Cu	110217	3,2	0,6	3,8	160	-2,7	-	x	{110} +iso	-	-
W/Cu	110218	3,2	0,6	3,8	160	-3,3	-	x	{110} +iso	-	-
W/Cu	*110322	3,2	0,8	4,0	145	-3,0	-	x	{110} +iso	-	-
W/Cu	110323	3,3	0,5	3,8	150	-2,8	-	-2,2	{110} +iso	-	-
W/Cu	110324	3,2	0,6	3,8	140	-2,9	-	-2,2	{110} +iso	-	-
W/Cu	110328	3,3	0,5	3,8	140	-2,9	-	-2,2	{110} +iso	-	-
W/Cu	*120305	3,3	0,6	3,9	150	-3,4	-	-1,9	{110} +iso	-	-
W/Cu	120306	3,4	0,5	3,9	150	-3,4	-	x	{110} +iso	-	-
W/Cu	120308	3,3	0,6	3,9	150	-3,7	-	-2,4	{110} +iso	-	-

Tableau II.5 : Caractéristiques des dépôts. L'incertitude sur l'épaisseur totale est de ± 10 nm alors que l'incertitude sur les épaisseurs relatives et sur la période sont de $\pm 0,1$ nm. Les contraintes résiduelles sont données à $\pm 0,4$ GPa. Les dépôts marqués d'une étoile (*) ont été mesurés par GISAXS pour vérification de la nano-structuration liée au cuivre. Les signes (-) et (x) indiquent que les données sont respectivement non disponibles et inexistantes. « Iso » = composante de texture isotrope.

Références bibliographiques

- [BKG93] K. F. Badawi, C. Kahloun, and J. Grilhé, *Formalisme rationnel et la méthode de détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X: application aux couches minces et multicouches*, Journal de Physique III France **3** (1993), 1183–1188.
- [BPM⁺00] D. Babonneau, F. Petroff, J.-L. Maurice, F. Fettar, A. Vaures, and A. Naudon, *Evidence for a self-organized growth in granular Co/Al₂O₃ multilayers*, Applied Physics Letters **76** (2000), 2892–2894.
- [CEA05] CEA, *Le nanomonde, de la science aux applications, Observer la croissance des nanostructures*, Revue CLEFS CEA N° **52** (2005), 96–103.
- [Dob82] D. Dobrev, *Ion-beam-induced texture formation in vacuum-condensed thin metal films*, Thin Solid Films **92** (1982), 41 – 53.
- [FCR⁺06] D. Faurie, O. Castelnau, P.-O. Renault, G. Patriarche, R. Brenner, E. Le Bourhis, and Ph. Goudeau, *Elastic properties of polycrystalline gold thin films: Simulation and X-ray diffraction experiments*, Surface and Coatings Technology **201** (2006), 4300–4304.
- [FDB⁺10] D. Faurie, P. Djemia, E. Le Bourhis, P.-O. Renault, Y. Roussigné, S.M. Chérif, R. Brenner, O. Castelnau, G. Patriarche, and P. Goudeau, *Elastic anisotropy of polycrystalline Au films: Modeling and respective contributions of X-ray diffraction, nanoindentation and Brillouin light scattering*, Acta Materialia **58** (2010), 4998–5008.
- [FRBG06] D. Faurie, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, and Ph. Goudeau, *Study of texture effect on elastic properties of Au thin films by x-ray diffraction and in situ tensile testing*, Acta Materialia **54** (2006), 4503–4513.
- [GEC⁺11] B. Girault, D. Eyidi, T. Chauveau, D. Babonneau, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, and P. Goudeau, *Copper coverage effect on tungsten crystallites texture development in W/Cu nanocomposite thin films*, Journal of Applied Physics **109** (2011), 014305.
- [GEK02] Y. Gotoh, S. Entani, and H. Kawanowa, *Interfacial energy calculation of bcc/fcc interface*, Surface Science **507–510** (2002), 401 – 405.
- [GG11] P. Goudeau and R. Guinebretière, *Rayons X et matière RX 2009, Chapitre 1*, Hermès / Lavoisier, chapitre rédigé par : J. P. Itié, F. Baudelet, V. Briois, E. Elkaïm, A. Nadji et D. Thiaudière, 2011.

- [Gir08] B. Girault, *Etude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couche mince*, Thèse de l'Université de Poitiers, 2008.
- [GVB⁺06] B. Girault, P. Villain, E. Le Bourhis, P. Goudeau, and P.-O. Renault, *X-ray diffraction analysis of the structure and residual stresses of W/Cu multilayers*, *Surface and Coatings Technology* **201** (2006), 4372 – 4376.
- [GVG⁺04] P. Goudeau, P. Villain, T. Girardeau, P.-O. Renault, and K.-F. Badawi, *Elastic constants investigation by X-ray diffraction of in situ deformed metallic multi-layers*, *Scripta Materialia* **50** (2004), 723 – 727.
- [Ma05] E. Ma, *Alloys created between immiscible elements*, *Progress in Materials Science* **50** (2005), 413 – 509.
- [MRV06] C.E. Murray, K.P. Rodbell, and P.M. Vereecken, *Underlayer effects on texture evolution in copper films*, *Thin Solid Films* **503** (2006), 207 – 211.
- [NT97] A. Naudon and D. Thiaudiere, *Grazing-Incidence Small-Angle Scattering. Morphology of Deposited Clusters and Nanostructure of Thin Films*, *Journal of Applied Crystallography* **30** (1997), 822–827.
- [OLWY06] G. Ouyang, L. H. Liang, C. X. Wang, and G. W. Yang, *Size-dependent interface energy*, *Applied Physics Letters* **88** (2006), 091914.
- [OTWY06] G. Ouyang, X. Tan, C. X. Wang, and G W Yang, *Solid solubility limit in alloying nanoparticles*, 4257.
- [OWL⁺06] G. Ouyang, C.X. Wang, S.W. Li, X. Zhou, and G.W. Yang, *Size-dependent thermodynamic criterion for the thermal stability of binary immiscible metallic multilayers*, *Applied Surface Science* **252** (2006), 3993 – 3996.
- [RFi] ESRF, RFit2000, *Le programme RFit2000 est accessible sur :*
<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/TBS/SciSoft/OurSoftware/RFit2000>.
- [RN05] B. Ravel and M. Newville, *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, *Journal of Synchrotron Radiation* **12** (2005), 537–541.

- [TH89] J. A. Thornton and D.W. Hoffman, *Stress-related effects in thin films*, Thin Solid Films **171** (1989), 5 – 31.
- [VGB⁺07] P. Villain, Ph. Goudeau, F. Badawi, G. Ouyang, G. W. Yang, and V. Pélosin, *Physical origin of spontaneous interfacial alloying in immiscible W/Cu multilayers*, 7446–7450.
- [WHW⁺02] H. L. Wei, Hanchen Huang, C. H. Woo, R. K. Zheng, G. H. Wen, and X. X. Zhang, *Development of <110> texture in copper thin films*, Applied Physics Letters **80** (2002), 2290–2292.
- [ZWX06] J.-M. Zhang, D.-D. Wang, and K.-W. Xu, *Calculation of the surface energy of bcc transition metals by using the second nearest–neighbor modified embedded atom method*, Applied Surface Science **252** (2006), 8217 – 8222.

Chapitre III

Développement d'un outil synchrotron pour des tests en traction bi-axiale

Dans l'objectif de comprendre les mécanismes de déformation dans les films minces et de développer des modèles adéquats, il est primordial de disposer d'outils de mesure précis et performants. Les essais mécaniques couramment utilisés comme ceux de traction uniaxiale ou d'indentation sont souvent insuffisants pour décrire correctement le comportement des films minces dans ses conditions d'application réelles. En effet, dans de nombreuses applications, les films minces sont sujets à des chargements complexes (souvent de type bi-axiaux). Dans ce contexte, notre équipe a développé une machine de traction bi-axiale permettant de contrôler les contraintes appliquées à des films minces déposés sur substrat polyimide. Ce projet a été réalisé dans le cadre d'un contrat ANR Pnano (2005-2009), en collaboration avec deux autres équipes : du laboratoire LPMTM à Villeneuve et DiffAbs du synchrotron SOLEIL. La machine est dédiée à des essais de traction *in-situ* sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron français SOLEIL. Les échantillons étudiés sont de type film mince déposé sur éprouvette de traction de forme cruciforme. Dans le cas présent, une géométrie optimale des éprouvettes doit être recherchée afin de générer des contraintes homogènes au centre de l'éprouvette. Ainsi, les dimensions optimales des éprouvettes ont été déterminées à l'aide d'une étude par éléments finis. Il est intéressant de pouvoir suivre la co-déformation du film mince et du substrat simultanément en vue d'une caractérisation multi-échelle (microscopique et macroscopique). Pour parvenir à cet objectif, nous avons développé une procédure de mesure combinant deux techniques : la diffraction des rayons X synchrotron et la corrélation d'images numériques. Nous avons également participé au développement de l'utilisation d'un détecteur à pixels hybrides permettant des mesures précises et rapides en diffraction des rayons X. L'ensemble des essais expérimentaux dans cette présente étude a été réalisé sur la ligne de lumière DiffAbs au synchrotron SOLEIL dans le cadre de projets internes à la ligne ou de projets sur proposition sélectionnés par le comité scientifique de SOLEIL. En tout, quatre semaines de faisceau ont été obtenues pour mener cette étude.

Dans ce chapitre, nous commençons par donner les principales caractéristiques de la machine de traction bi-axiale ainsi que celles de la ligne de lumière DiffAbs à laquelle la machine est dédiée. Ensuite, l'étude de la forme des éprouvettes par éléments finis est exposée. Enfin, la procédure expérimentale suivie lors de cette étude pour les mesures de déformations est présentée. En particulier, les principes de base des techniques employées, la diffraction des rayons X en 2D et la corrélation d'images numériques, sont rappelés. Ce chapitre traite aussi des apports des grands instruments par rapport aux techniques standard de laboratoire.

III.1 Description de la machine de traction bi-axiale

La machine de traction bi-axiale a été conçue pour étudier le comportement des films minces métalliques déposés sur des substrats en forme de croix et de type polymère (c.à.d. souples ou compliants) sous des conditions de chargement bi-axial. Le dispositif a été développé pour être intégré au diffractomètre de la ligne de lumière DiffAbs.

La conception de la machine a été réalisée par Rémi Chiron du laboratoire LPMTM (Villetaneuse) et Mr R.N. Randriamazaoro (CDD ANR) grâce au logiciel de conception assistée par ordinateur CATIA. Cette machine est composée de quatre modules identiques imbriqués dont chacun est équipé d'un moteur, d'un codeur, d'un capteur de force et d'un cylindre d'entraînement. Une représentation schématique d'un module est donnée sur la figure III.1a. L'éprouvette mince et souple est fixée par des verrous qui pincent chacune de ses branches entre un cylindre d'entraînement et une cage cylindrique ou tambour (figure III.1b). Ces verrous permettent aussi la mise en charge bi-axiale de l'éprouvette.

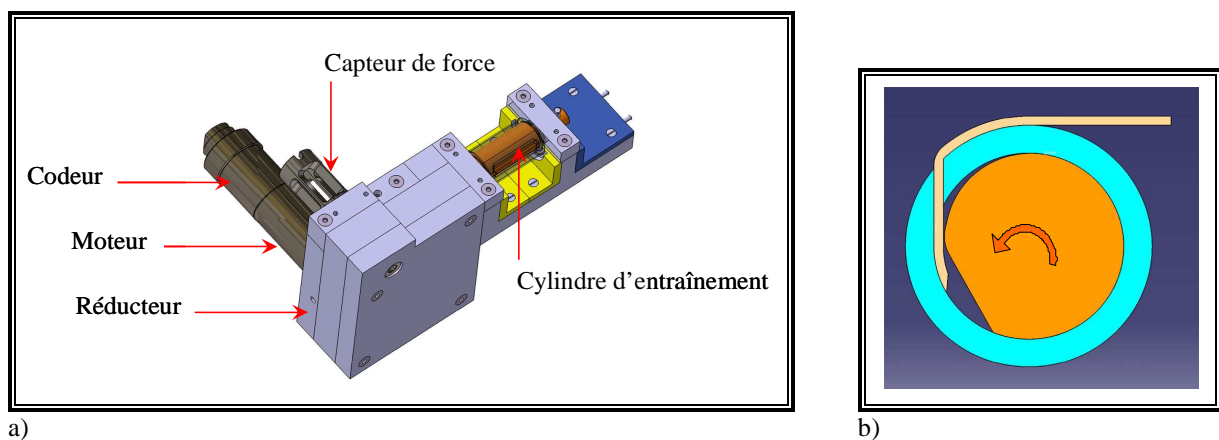


Figure III.1 : a) Représentation schématique d'un module de la machine et b) vue de côté d'un verrou.

La réalisation des différentes pièces a été sous traitée à une entreprise de construction mécanique. Le matériau utilisé est majoritairement un alliage à base d'aluminium mais certaines pièces comme les cylindres et les tambours sont en acier (Z160CDV12 traité – HRC \geq 58). La masse totale de la machine est de 3,5 kg et ses dimensions sont 19×19×8,5 cm³. Elle comporte un espace vide au centre et la charge maximale que peut supporter la machine est de 250 N sur chacune des branches. La figure III.2 présente la machine de traction.

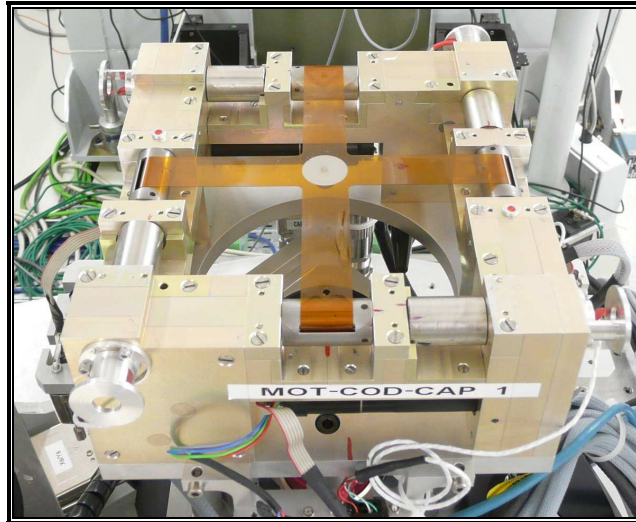


Figure III.2 : La machine bi-axiale avec une éprouvette revêtue installée.

La mesure de la force appliquée est effectuée à l'aide de capteurs de couple. Une calibration de ces capteurs a été effectuée par Ali Bouaffad de SOLEIL en utilisant des poids morts. Ces poids sont réalisés à l'aide de quatre masselottes de 5 kg portées par une tige support pesant 703 g (figure III.3). La réponse de chaque capteur a été étudiée lors de la charge comme de la décharge et il s'est avéré qu'au déchargement, le signal s'écartait sensiblement de celui en chargement. Une rectification des pièces par Yannick Diot et Bruno Lamongie de l'institut Pprime a permis de résoudre ce problème d'hystérésis. En particulier, des modifications sur les rouleaux extérieurs de serrage de l'éprouvette ont été effectuées. Ils ont été raccourcis de 0,1mm de chaque côté afin de supprimer les contacts avec les bords du montage. Nous obtenons une très bonne linéarité entre le signal de sortie et la charge appliquée pour les quatre capteurs.

Chaque capteur de couple, sur lequel des jauges résistives sont collées, permet ainsi la mesure de la force appliquée et ce avec une résolution de l'ordre de 10⁻⁴ N sur chacune des branches de l'éprouvette. Il est à signaler que la calibration des capteurs a été effectuée jusqu'à 200 N alors que la machine a été conçue pour supporter un chargement maximum de 250 N. La

machine de traction permet d'appliquer des chargements équi-bi-axiaux et non équi-bi-axiaux en contrôlant les forces suivant deux axes de sollicitations. L'axe 1 est défini par le couple de moteurs 1 et 3 alors que l'axe 2 est défini par le couple de moteurs 2 et 4.

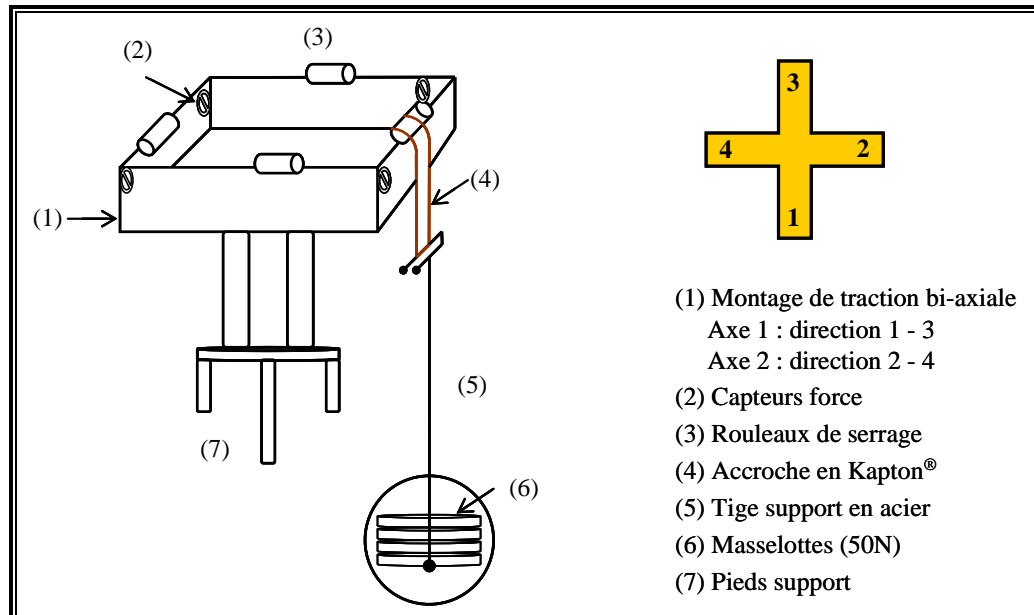


Figure III.3 : Schéma simplifié du montage de traction en configuration de calibration d'un capteur de force.

Trois principaux modes de pilotage ont été définis pour la prise en compte ou non d'essais de relaxation, du fluage, de l'érouissage, du cisaillement et des essais cycliques ou de fatigue.

1^{er} mode de pilotage : le mode déplacement

Ce mode permet de piloter les moteurs de la machine de traction en déplacement qui peut être exprimé en pas moteur, en traits codeur ou en unités physiques. Dans ce mode, le pilotage de la machine peut s'effectuer de différentes façons, les forces étant lues indépendamment.

- Moteur par moteur : chaque axe permet le déplacement en trait codeur. On peut piloter chaque moteur individuellement, ce qui est nécessaire notamment pour la mise en place de l'échantillon.
- Par couple de moteurs opposés : Ce mode permet des déplacements synchronisés et précis, que ce soit en traction ou en translation (attributs Gap ou Position). A une valeur X du Gap, on applique X/2 à chacun des deux moteurs.
- Les quatre moteurs simultanément : Ce mode est constitué par le couplage des deux directions de sollicitations. Le déplacement est égal et synchrone sur les quatre moteurs lors d'un essai

équi-bi-axial. Dans le cas d'un essai non équi-bi-axial, on définit un ratio de déplacement entre les deux directions.

Pour obtenir la valeur des forces, nous passons par le « device TangoParser » qui est une application de la plateforme informatique « Tango ». Cette application permet d'afficher la force appliquée au niveau de chaque rouleau. Une force moyenne est calculée pour chacune des deux directions. C'est ce mode qui a été utilisé dans ce présent travail.

2^{ème} mode de pilotage : le mode force

Ce mode permet de contrôler les moteurs en force directement. La consigne appliquée est sous la forme d'une force et non plus en déplacement. La valeur de chaque moteur peut être adaptée et ajustée de façon à garder la force demandée constante. Actuellement, ce mode est en cours de développement. Dans ce mode on distingue deux sous-modes :

- Mode à force constante : une boucle contrôle la force exercée puis régule de façon qu'elle soit constante.
- Mode relaxation ou écrouissage : c'est un « positionnement » avec une consigne en force. Une fois la force atteinte, les moteurs s'arrêtent sur place et on laisse dériver la force au cours du temps (typique à la relaxation de l'éprouvette).

3^{ème} mode de pilotage : le mode déformation

Il s'agit d'un mode qui est toujours en phase de conception. Il consistera à piloter la machine de traction via le contrôle de la déformation déterminée par corrélation d'images numériques d'une éprouvette préalablement mouchetée. Une caméra de type CCD sera utilisée pour la prise de photos et un logiciel de traitement d'images sera intégré à un « device » pour assurer la boucle de contre-réaction de la régulation de déformation. Une partie de ce logiciel est développée par François Hild du LMT de Cachan.

Le premier mode de pilotage a été testé avec succès grâce à des essais préliminaires réalisés sur un échantillon modèle lors d'une campagne de mesure à SOLEIL [GRB+10].

III.2 Ligne de lumière DiffAbs

DiffAbs fait partie d'un ensemble de 26 lignes de lumière du synchrotron français SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Energie Intermédiaire du Lure). SOLEIL est une

machine de rayonnement synchrotron de troisième génération qui fournit un faisceau d'électrons de haute énergie de 2,75 GeV. Un rayonnement intense et très puissant est émis dans une gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X durs. Ce rayonnement est fourni par un anneau de stockage de 354 mètres de périmètre, dans lequel des électrons de très haute énergie circulent à une vitesse proche de celle de la lumière. L'anneau de stockage est constitué d'une succession de sections courbes et de sections rectilignes. Les sections courbes comprennent les aimants de courbure alors que sur les sections rectilignes sont installés les « wigglers » et les onduleurs qui permettent d'avoir un faisceau le plus intense et le plus fin. Chaque ligne de lumière est équipée de l'un de ces éléments en fonction de la technique d'analyse développée dans un domaine d'énergie donné qui lui est spécifique. En particulier, DiffAbs est basée sur un aimant de courbure qui permet d'obtenir un faisceau monochromatique dont l'énergie est comprise entre 3 et 23 keV. Cette ligne de lumière offre la possibilité de combiner trois techniques d'analyse : la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie de fluorescence. En outre, elle permet de fonctionner selon deux modes : le mode dit « standard » qui est obtenu à l'aide d'une optique principale et le mode dit « microfaisceau » qui est obtenu en ajoutant une optique secondaire à l'optique principale permettant une meilleure focalisation du faisceau.

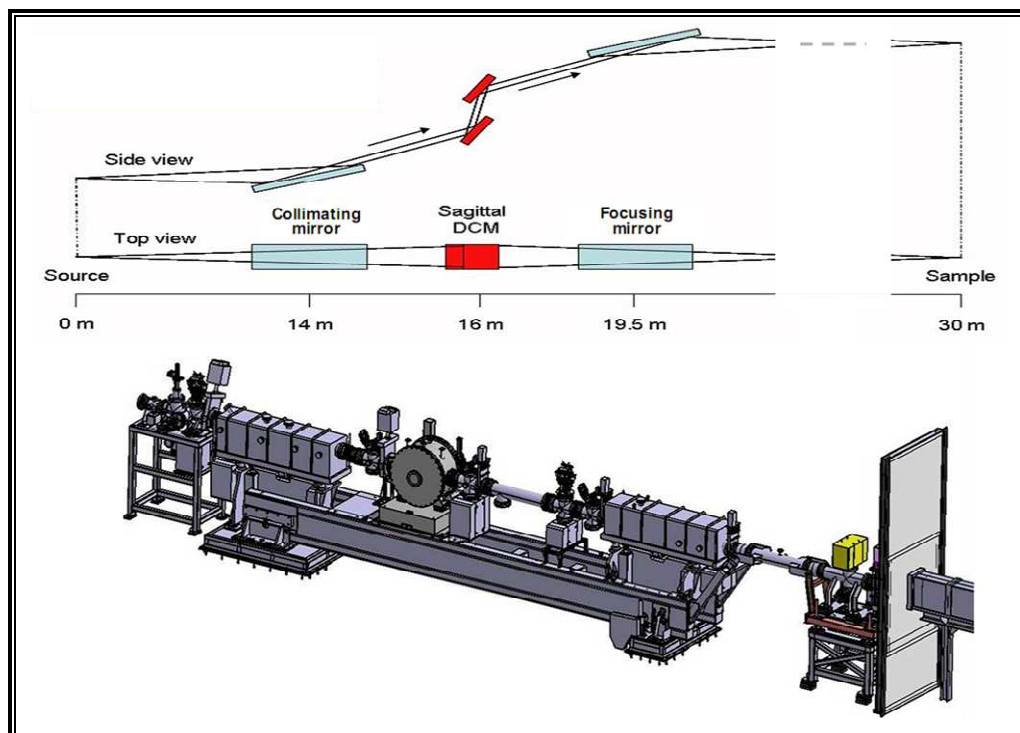


Figure III.4 : Schéma de l'optique principale de la ligne de lumière DiffAbs [AB11].

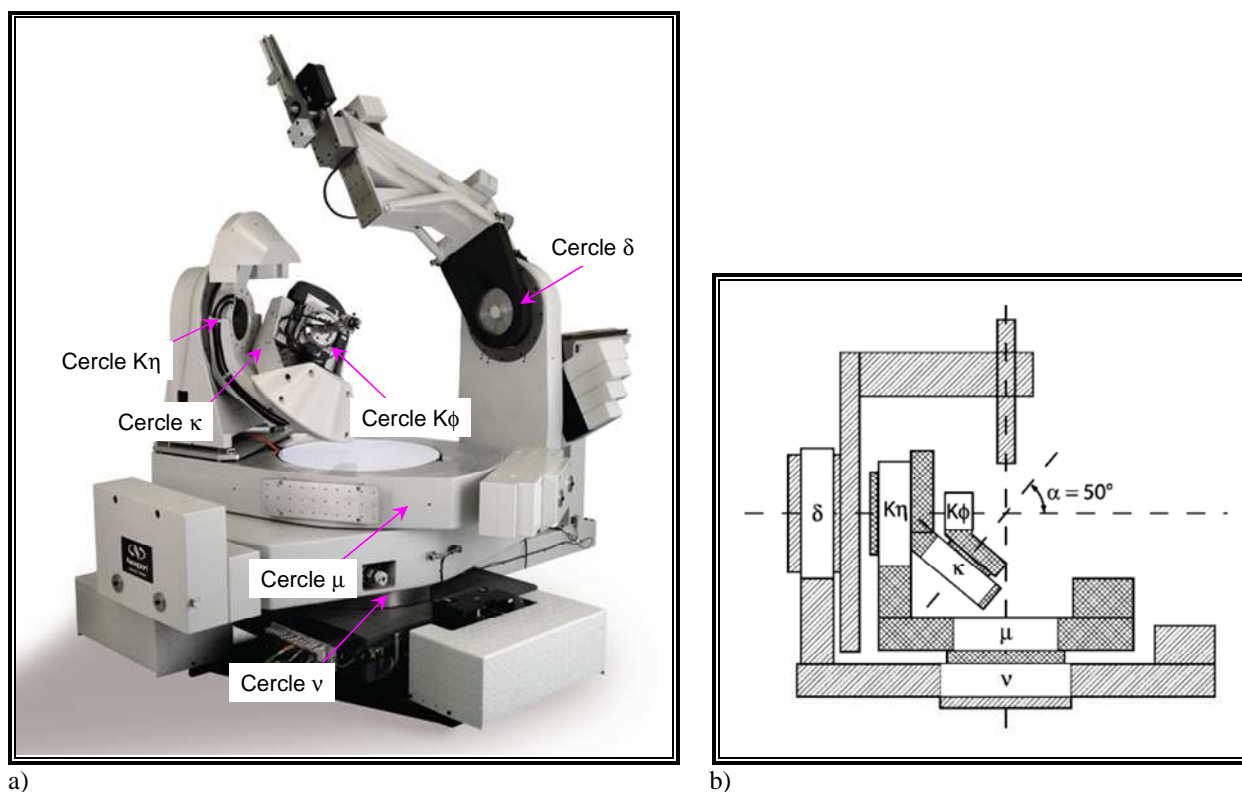
L'optique principale de la ligne DiffAbs est schématisée sur la figure III.4. Un monochromateur à double cristal Si(111) permet de sélectionner la longueur d'onde du faisceau et de le focaliser dans le plan horizontal (focalisation sagittale). De part et d'autre du monochromateur, deux miroirs permettent de rendre le faisceau parallèle et de le focaliser dans la direction verticale. Le mode « microfaisceau » est obtenu en ajoutant un deuxième type d'optiques à l'optique principale : deux miroirs croisés en configuration Kirkpatrick-Baez ou des lentilles de Fresnel [GG11]. Dans notre cas, nous avons toujours travaillé en mode « standard ». Les caractéristiques générales de chacun de ces deux modes sont données dans le tableau III.1.

Paramètres	Modes pour un faisceau monochromatique	
	« standard »	« microfaisceau »
Gamme d'énergie (keV)	3 – 23	3 – 19
Résolution spectrale ($\Delta E/E$)	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$
Taille du faisceau (H×V, FWHM en μm^2)	300×250	10×10
Flux (ph/s)	$10^{11} - 10^{12}$	$10^9 - 10^{10}$
Divergence (H×V, mrad ²)	3,5×0.24	1×2

Tableau III.1 : Caractéristiques des deux modes utilisés sur la ligne DiffAbs.

La ligne DiffAbs est équipée d'un diffractomètre kappa six-cercles qui est utilisé pour l'ensemble des expériences. Une illustration de ce diffractomètre est donnée dans la figure III.5. Il présente six axes de rotation de grande précision dont quatre cercles permettant l'orientation de l'échantillon et deux cercles pour le positionnement du détecteur dans une configuration de type kappa. Cette configuration comprend trois rotations intérieures de l'échantillon : $K\eta$, κ et $K\phi$. une quatrième rotation, μ , est utilisée comme la rotation θ dans le cas de diffusion horizontale (diffraction dans le plan). Cette rotation est aussi utilisée pour aligner le diffractomètre dans une configuration de diffusion verticale (réflectivité) en ramenant l'axe $K\eta$ perpendiculaire au faisceau incident. Cet alignement est nécessaire lorsque l'énergie est changée

car la direction du faisceau est modifiée quand le cristal courbe du monochromateur est utilisé pour varier l'énergie. Les deux rotations spécifiques au bras détecteur, ν et δ , sont indépendantes des mouvements de l'échantillon. Les rotations ν et δ sont utilisées comme étant une rotation 2θ respectivement dans le cas d'une configuration de diffusion verticale et horizontale. Les deux rotations du bras détecteur peuvent être employées de façon simultanée pour avoir une plus grande description de l'espace réciproque. Pour simplifier, l'orientation de l'échantillon peut être représentée par les angles d'Euler (ω , χ et ϕ) qui sont calculés à partir des angles $K\eta$, κ , $K\phi$ et α (angle entre les axes $K\eta$ et κ) suivant des équations bien définies [NBV+06]. Pour plus de détails, ces références peuvent être consultées [RGKL95, You99].



Cette géométrie kappa a été choisie pour avoir de meilleures performances mécaniques du diffractomètre comme présentées dans le tableau III.2. Ce type de diffractomètre présente aussi l'avantage de permettre l'installation des échantillons ou des environnements lourds et encombrants ce qui est le cas avec la machine de traction bi-axiale. Par ailleurs, différents détecteurs sont disponibles sur la ligne DiffAbs et peuvent être installés sur le diffractomètre. Chaque détecteur est adapté au type de signal émis (diffraction, absorption ou fluorescence) et

est utilisé en fonction des paramètres de mesure demandés (comme la résolution et la rapidité). L'acquisition simultanée de divers signaux est possible par un ensemble de détecteurs répartis dans le diffractomètre en fonction du signal émis permettant ainsi de combiner différentes techniques pour des mesures réalisées dans les mêmes conditions physico-chimiques et/ou mécaniques. En ce qui concerne la diffraction, la ligne DiffAbs possède deux types de détecteurs ponctuels : des scintillateurs YAP ou LaCl₃ et de photodiodes à avalanche (APD). En outre, deux détecteurs bidimensionnels sont à disposition de la ligne DiffAbs (fournis par le groupe détecteurs SOLEIL) : un détecteur à pixels hybrides XPAD et une caméra CCD de type MAR345. Enfin, des diodes sont utilisées pour des mesures d'absorption en mode transmission tandis qu'un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) à 4 éléments est utilisé pour la détection en mode fluorescence.

Masse du diffractomètre	~ 4,5 t
Rayon libre autour du centre du diffractomètre	296 mm
Charge de l'environnement échantillon embarquée	20 kg (35 kg maxi)
Charge sur le bras détecteur	70 kg
Sphère de confusion (sur 6 cercles)	~60 µm
Vitesses des cercles	entre 4 et 16°/s
Résolution (codeurs)	0,0001°
Répétabilité	± 0,001°
Précision	entre ± 0,01° et ± 0,001°

Tableau III.2 : Caractéristiques principales du diffractomètre six-cercles de la ligne DiffAbs [GG11].

Il est intéressant de signaler l'importance et l'intérêt de tels outils qui ne sont disponibles que dans des grands instruments. En premier lieu, le rayonnement synchrotron constitue un outil de grande importance pour l'étude de la matière grâce à ses caractéristiques exceptionnelles en comparaison avec les rayonnements issus des sources standard. Les sources de rayonnement synchrotron permettent de produire un rayonnement cohérent de très haute brillance, de faible divergence et accordable sur une large gamme spectrale [MJ08]. Le développement des installations et notamment les éléments d'insertion constituant l'anneau de stockage du

synchrotron a permis d'améliorer les caractéristiques du rayonnement et de développer des techniques novatrices dans différents domaines d'étude. Les synchrotrons dits de troisième génération sont aujourd'hui les plus performants en termes de brillance comme l'illustre la figure III.6. Ils sont un atout majeur dans l'étude des films minces qui présentent de faibles volumes diffractants [RBV+03, BGS+04]. En deuxième lieu, l'utilisation des détecteurs de plus en plus performants et d'un diffractomètre de haute résolution comme celui présenté ci-dessus offre des avantages supplémentaires quant à l'étude des films minces notamment en diffraction des rayons X. En effet, les nouveaux détecteurs bidimensionnels présentent une très bonne sensibilité, un niveau de bruit faible et un temps de lecture rapide permettant des mesures rapides avec une bonne résolution. Ce type de détecteur offre aussi la possibilité de suivre la réponse de plusieurs phases d'un matériau simultanément. Les performances des détecteurs bidimensionnels sont en progression continue permettant entre autres, des mesures en temps résolu et avec une haute résolution grâce notamment à un rayonnement synchrotron pulsé picoseconde voire femtoseconde [GRT+08, MBH+10, BLD+12]. Un détecteur prototype à pixels hybrides de type XPAD a été utilisé dans ce travail et sera présenté en détail dans la dernière partie de ce chapitre.

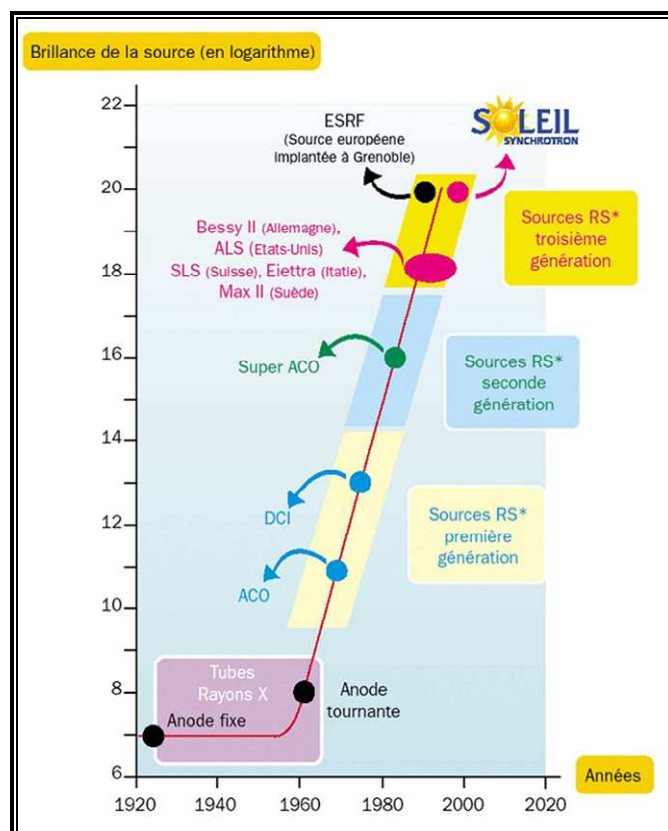


Figure III.6 : Progression des performances des sources de rayonnement en un siècle [AB11].

La ligne DiffAbs développe différentes activités scientifiques dont on peut citer :

- l'étude du comportement de matériaux portés à haute température (jusqu'à 3000°C) [BBG+11],
- la détermination de propriétés mécaniques de matériaux [RFB+12],
- l'étude des mécanismes de corrosion de systèmes archéologiques ferreux [KRN+11],
- la caractérisation de micro et nano-objets [RFB+12],
- l'étude de la calcification pathologique [BCB+09].

Les caractéristiques du synchrotron SOLEIL et de ses principales lignes de lumière dont la ligne DiffAbs ont été répertoriées par Baudelet et al. [FRV+05].

III.3 Optimisation de la forme des éprouvettes

Les éprouvettes utilisées pour les essais de traction, sont en polyimide de marque Kapton[®] qui est développé par la société DuPont de Nemours[™]. Des feuilles de Kapton[®] 500 HN (300×300 mm²), de 125 µm d'épaisseur, ont été commandées à l'entreprise GoodFellow pour être usinées à la forme choisie. Les caractéristiques annoncées par l'entreprise sont résumées dans le tableau III.3. Cependant, les propriétés réelles d'un polyimide sont susceptibles de changer en fonction des conditions expérimentales telles que la température, le degré d'humidité et le type de chargement appliqué. Pour cette raison, différents essais mécaniques ont été effectués par notre équipe afin de déterminer la loi de comportement du Kapton[®] et notamment son module d'Young. Nous avons retenu des différents essais un module d'Young E_s de l'ordre de 5 GPa et un coefficient de Poisson ν_s égal à 0,34. Ce sont ces valeurs qui seront introduites dans le code de calcul par éléments finis.

Kapton[®] 500 HN	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Résistance à la rupture (MPa)
Dupont de Nemours [™]	2,5	0,34	231
Mesures au laboratoire	5	0,34	x

Tableau III.3 : Caractéristiques du Kapton[®] 500 HN données par le fabricant Dupont de Nemours[™] comparées aux mesures effectuées au laboratoire.

Le but ultime de l'étude par éléments finis est de déterminer les dimensions optimales des éprouvettes pour avoir un champ de déformation homogène et uniforme le plus large possible au centre de l'éprouvette où le film mince est déposé. Cette étude a été effectuée à l'aide du code CAST3M développé par le CEA - Commissariat à l'Energie Atomique en France – qui permet de calculer les contraintes ainsi que les déformations dans toute structure donnée soumise à un certain chargement. Nous avons procédé selon une approche à deux dimensions en contraintes planes du fait de l'épaisseur fine de l'éprouvette. Pour des raisons de symétries axiales, nous n'avons modélisé qu'un quart de la structure (figure III.7), les autres parties étant reproduites par symétrie. Le fait de considérer seulement un quart de la structure dans les calculs d'éléments finis permet d'éviter des temps de calcul trop importants tout en gardant un nombre d'éléments raisonnable et indispensable pour une meilleure précision des résultats.

Le choix du type d'éléments est aussi important et dépend essentiellement de la précision voulue et de la nature du problème. Etant donnée la géométrie de l'éprouvette, les éléments appropriés à notre problème sont des triangles à 6 nœuds qui sont des éléments 2D quadratiques. De plus, un maillage plus fin sur certaines zones de la géométrie permet d'obtenir plus de précision sur ces zones où les phénomènes étudiés sont les plus sensibles. En ce qui nous concerne, les zones qui nous intéressent sont localisées au centre de l'éprouvette et dans la région du congé de raccordement entre les branches.

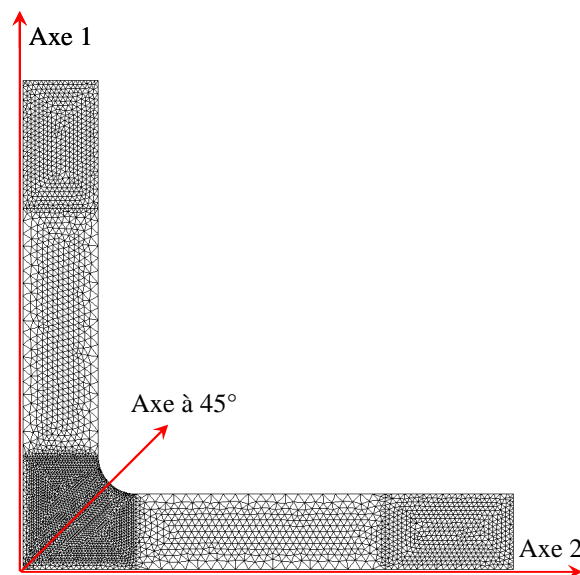


Figure III.7 : Présentation de la structure avec le maillage utilisé dans le modèle d'éléments finis et définition des axes selon lesquels sont extraites les composantes de déformation et de contrainte.

Nous supposons que le matériau a un comportement mécanique de type élastique linéaire isotrope et que la contrainte normale à la surface est nulle (condition de contraintes planes). Le matériau utilisé (Kapton[®] 500 HN avec $E_s = 5$ GPa et $\nu_s = 0,34$) est chargé selon les deux axes de l'éprouvette avec des forces données. Nous présentons ci-dessous les champs de déformation et de contrainte obtenus pour deux cas de figures : un chargement équi-bi-axial et un chargement non équi-bi-axial. Les composantes du tenseur des déformations et celles du tenseur des contraintes sont extraites selon les trois axes définis dans la figure III.7. Le critère de Von Mises sera également présenté.

III.3.1 Chargement équi-bi-axial

Nous avons effectué les calculs pour un chargement équi-bi-axial de 50 N. La figure III.8 montre les cartographies des champs de déformation selon les deux directions principales de l'éprouvette cruciforme. Nous pouvons remarquer que la partie utile de l'éprouvette (zone centrale) est la moins sollicitée ($\sim 0,18$ % pour un effort de 50 N) contrairement au congé qui présente la déformation la plus élevée (de l'ordre de 0,62 % pour un effort de 50 N). Nous remarquons également une symétrie du champ de déformation selon les deux directions, ce qui est la signature d'un essai équi-bi-axial. La partie utile de l'éprouvette semble présenter un champ de déformation uniforme. Le but par la suite est de déterminer la taille de cette zone de déformation homogène.

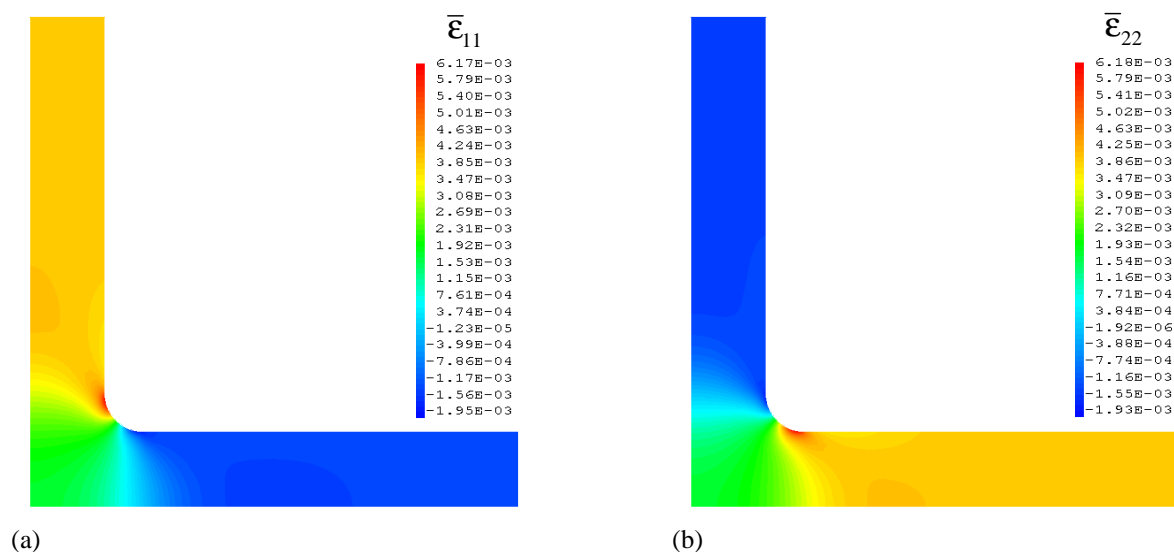


Figure III.8 : Cartographie du champ de déformations élastiques du substrat cruciforme pour un chargement équi-bi-axial de 50 N : (a) $\bar{\epsilon}_{11}$ et (b) $\bar{\epsilon}_{22}$.

Les valeurs de déformations relevées sur l'axe à 45° mettent en évidence l'uniformité de la déformation sur une distance de quelques mm (figure III.9a). En choisissant un critère à 1/100 de différence par rapport à la valeur de la déformation au centre, la zone de déformation homogène s'étend sur une distance de 8 mm environ pour les deux composantes principales de déformation. En revanche, les valeurs extraites suivant les deux axes 1 et 2 montrent que la déformation varie fortement en allant du centre jusqu'aux branches de l'éprouvette. Sur la figure III.9b, un zoom sur le centre de l'éprouvette est montré où nous pouvons voir la grande variation des déformations selon les deux axes principaux.

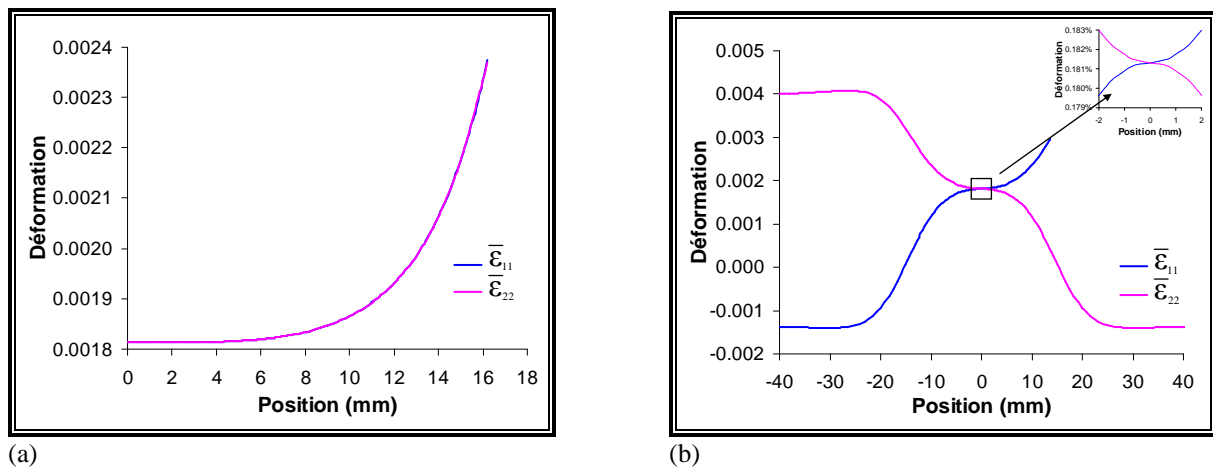


Figure III.9 : Composantes du tenseur de déformations selon (a) l'axe à 45° et (b) les deux axes principaux pour un chargement équi-bi-axial de 50 N.

En se basant sur le même critère, la zone de déformation homogène est obtenue sur un diamètre de l'ordre de 4 mm (i.e. distance de -2 à +2 mm). Nous considérons alors qu'un chargement équi-bi-axial de 50 N génère une déformation homogène de 0,18 % dans une région centrale de l'éprouvette de 4 mm de diamètre. Une déformation homogène présentant un domaine large est primordiale pour les mesures par diffraction des rayons X. En effet la taille du faisceau de rayons X dans les conditions usuelles est de l'ordre de quelques centaines de μm^2 mais la surface de l'échantillon éclairée par le faisceau pour de grandes inclinaisons peut atteindre une aire de l'ordre de quelques mm^2 . Un calcul de cet effet a été réalisé (voir annexe 1).

La figure III.10 montre les cartographies des champs de contrainte selon les deux directions principales de l'éprouvette cruciforme. Par un raisonnement identique à celui effectué précédemment nous trouvons que sous un chargement équi-bi-axial de 50 N, la partie centrale de l'éprouvette présente un champ de contrainte uniforme de $13,74 \pm 0,14$ MPa sur un domaine de 5,6 mm de diamètre (figure III.11).

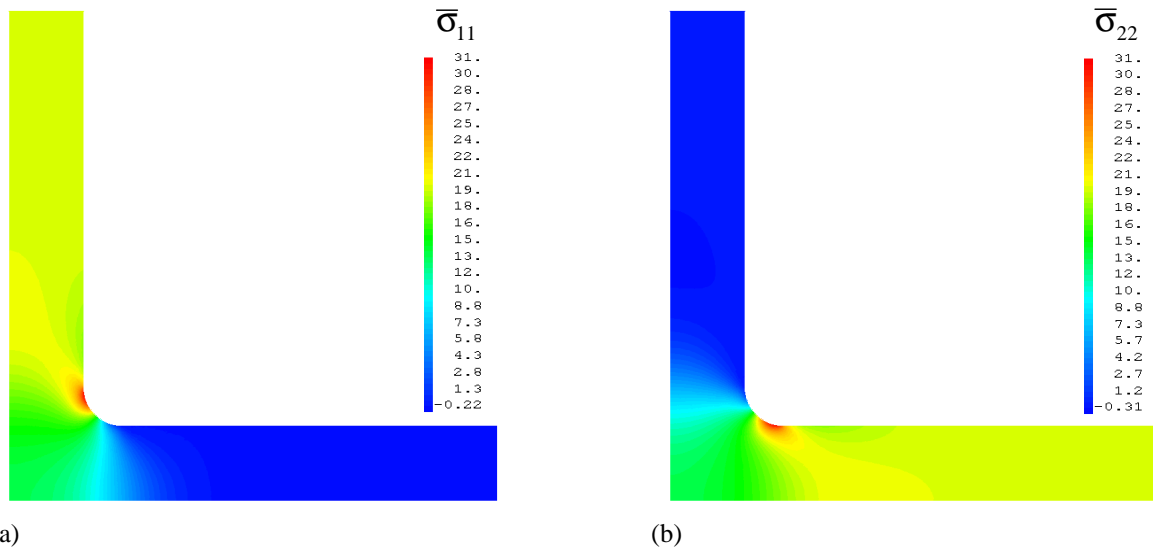


Figure III.10 : Cartographie du champ de contraintes du substrat cruciforme pour un chargement équi-bi-axial de 50 N : (a) $\bar{\sigma}_{11}$ et (b) $\bar{\sigma}_{22}$; valeurs en MPa.

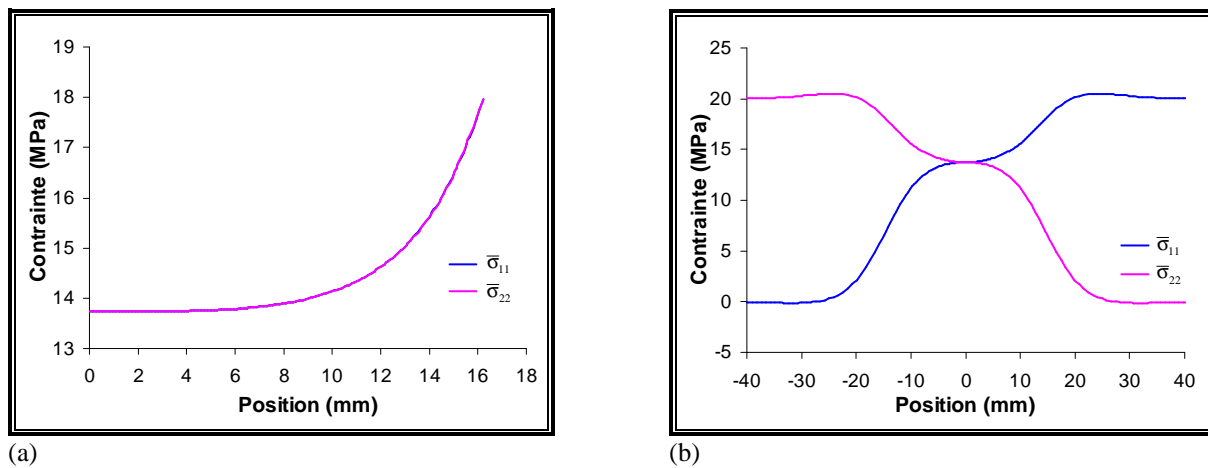


Figure III.11 : Composantes du tenseur de contraintes selon (a) l'axe à 45° et (b) les deux axes principaux pour un chargement équi-bi-axial de 50 N.

La distribution de la contrainte équivalente de von Mises (figure III.12) permet de visualiser les zones fortement chargées. Un fort gradient de contrainte est observé dans la région du congé de raccordement entre les branches. Par contre, les contraintes au centre sont assez faibles par rapport aux autres parties de l'éprouvette et homogènes sur une zone de 19 mm de diamètre.

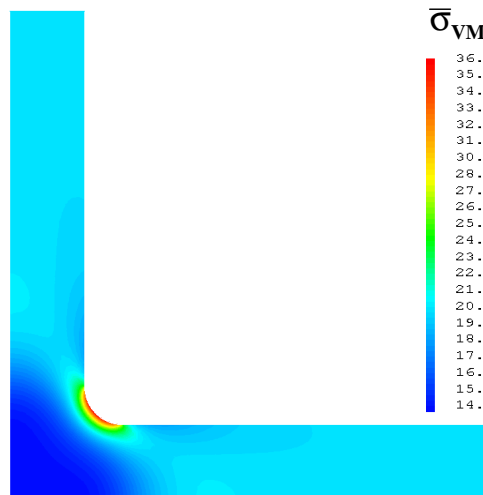
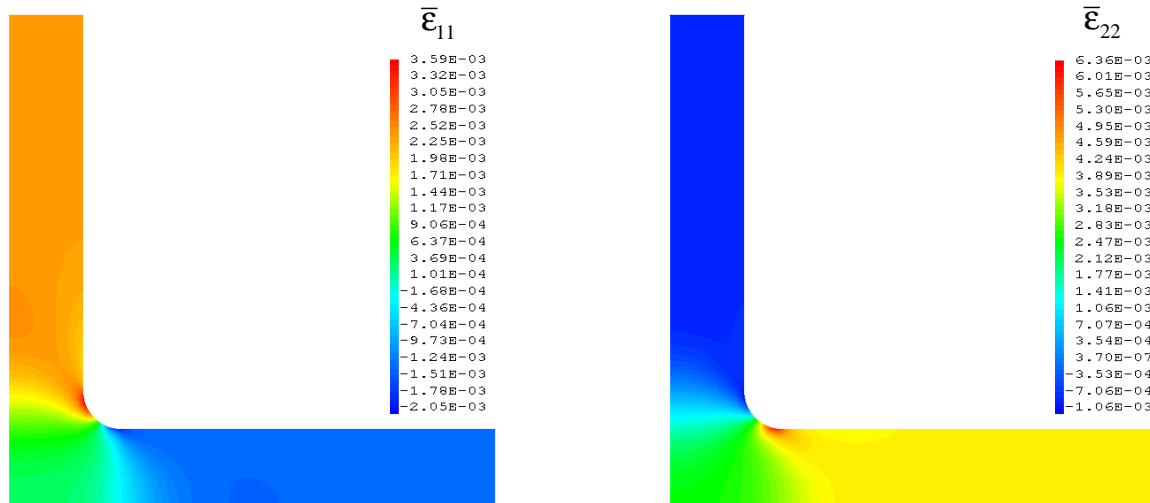


Figure III.12 : Cartographie du champ de contraintes équivalentes de von Mises pour un substrat cruciforme sous un chargement équi-bi-axial de 50 N ; valeurs en MPa.

Comme mentionné précédemment, ce calcul suppose que le Kapton[®] a un comportement mécanique élastique linéaire. Cependant compte tenu de la concentration de contraintes au congé, on peut s'attendre à un comportement élastique non linéaire. Il est donc important de vérifier si cet écart à la linéarité dans certaines zones induit un changement important au centre. Des essais optiques ont été réalisés sur le Kapton[®] et les calculs des déformations par corrélation d'images au centre de l'éprouvette cruciforme ont montré que le Kapton[®] présente un comportement élastique linéaire jusqu'à 0.8% environ (voir partie III.4.2). Un calcul purement élastique permet donc de donner une très bonne estimation des déformations même s'il ne tient pas compte du comportement réel de ce type de matériau stricto sensu.

III.3.2 Chargement non équi-bi-axial

Cette fois-ci l'éprouvette est soumise à un chargement non équi-biaxial avec 30 N selon l'axe 1 et 50 N selon l'axe 2. Les calculs sont effectués à partir du modèle d'élasticité linéaire. La cartographie des déformations représentée sur la figure III.13, montre que sous un chargement non-équi-biaxial la zone centrale présente un champ de déformations différent selon les deux directions de traction. La taille du domaine présentant une déformation homogène est, de même, différente selon les deux directions.

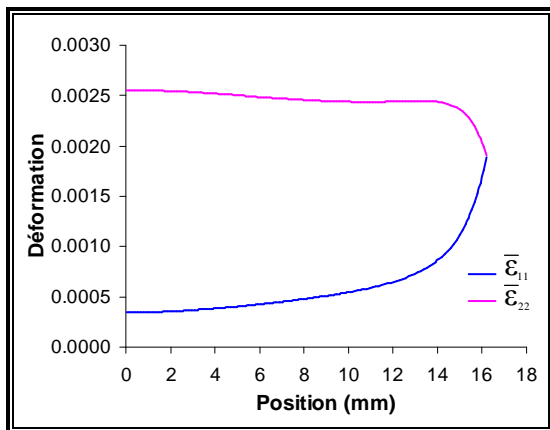


(a)

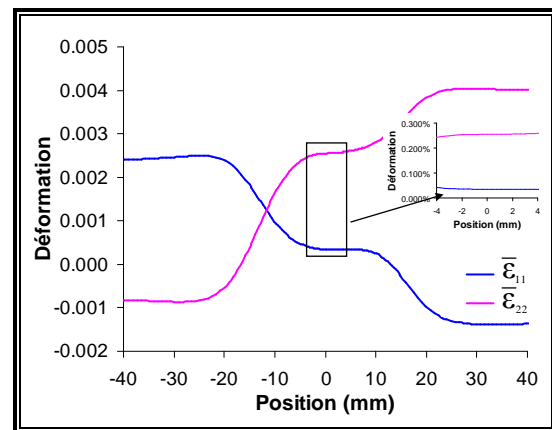
(b)

Figure III.13 : Cartographie du champ de déformations élastiques du substrat cruciforme pour un chargement non équi-bi-axial avec des forces appliquées de 30 N selon l'axe 1 et 50 N selon l'axe 2 : (a) $\bar{\epsilon}_{11}$ et (b) $\bar{\epsilon}_{22}$.

Les valeurs des déformations relevées dans la zone centrale (figure III.14) permettent de vérifier ce constat. En se basant sur le critère à 1% de différence, la déformation selon l'axe 1 (qui est moins sollicité que l'axe 2) présente un domaine de déformation très restreint avec 1,7 mm de diamètre où la déformation au centre est de l'ordre de 0,04%. La déformation obtenue selon l'axe 2 montre quant à elle une zone un peu plus large de l'ordre de 3,8 mm en diamètre pour une déformation égale à 0,26% au centre de l'éprouvette.



(a)



(b)

Figure III.14 : Composantes du tenseur de déformations selon (a) l'axe à 45° et (b) les deux axes principaux pour un chargement non équi-bi-axial avec des forces appliquées de 30 N selon l'axe 1 et 50 N selon l'axe 2.

De même, les champs de contrainte pour cet essai non équi-bi-axial montrent une asymétrie selon les deux axes principaux de l'éprouvette cruciforme (figure III.15).

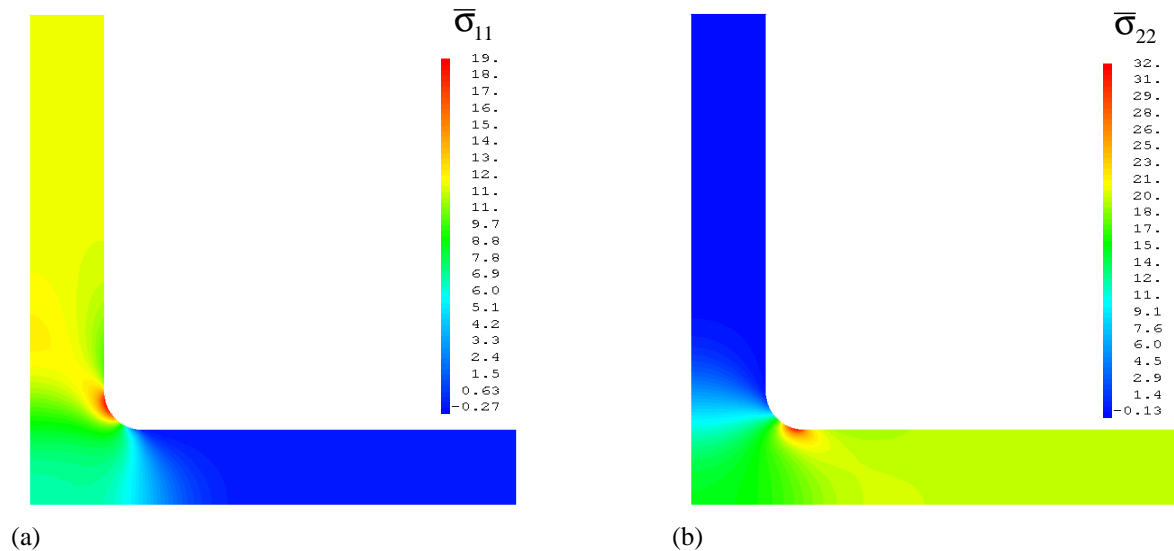


Figure III.15 : Cartographie du champ de contraintes du substrat cruciforme pour un chargement non équi-bi-axial avec des forces appliquées de 30 N selon l'axe 1 et 50 N selon l'axe 2 : (a) $\bar{\sigma}_{11}$ et (b) $\bar{\sigma}_{22}$; valeurs en MPa.

A partir des valeurs relevées dans la zone centrale de l'éprouvette, nous trouvons des contraintes au centre de l'ordre de 6,87 MPa selon l'axe 1 tendu à 30 N et 15,11 MPa selon l'axe 2 tendu à 50 N. Avec 1 % de différence de la valeur de contrainte au centre, la zone de contrainte homogène est de 4,3 mm en diamètre selon l'axe 1 alors qu'elle est de 4,5 mm selon l'axe 2 (figure III.16).

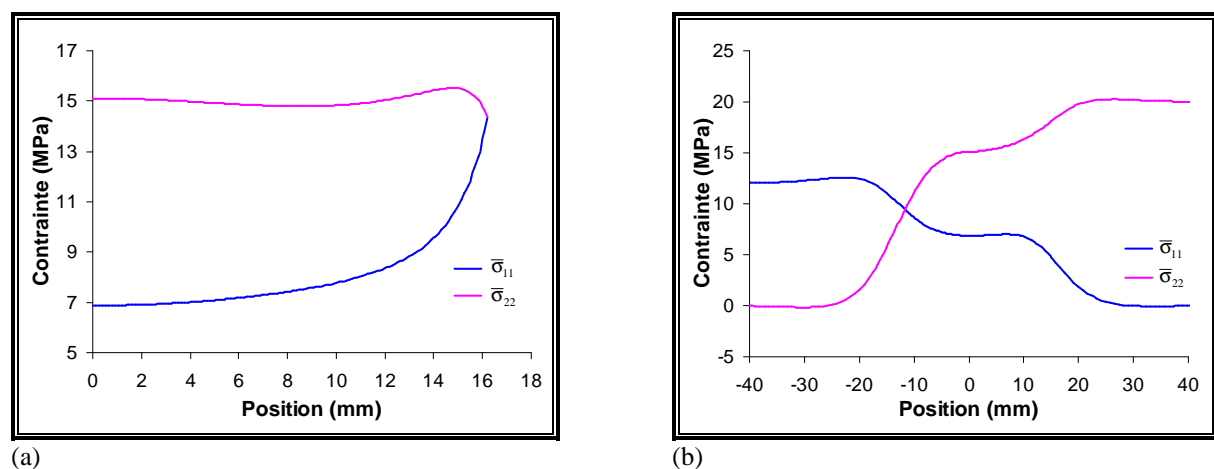


Figure III.16 : Composantes du tenseur de contraintes selon (a) l'axe à 45° et (b) les deux axes principaux pour un chargement non équi-bi-axial avec des forces appliquées de 30 N selon l'axe 1 et 50 N selon l'axe 2.

La cartographie des contraintes de von Mises (figure III.17) met en évidence l'asymétrie de la répartition des contraintes lors d'un chargement non-équi-biaxial. En particulier, le congé de l'éprouvette est moins sollicité dans ce cas de figure. De même, la taille de zone de contrainte homogène est moins large par rapport à celle obtenue pour un chargement équi-bi-axial. Elle s'étend environ sur une surface de 4,3 mm de diamètre.

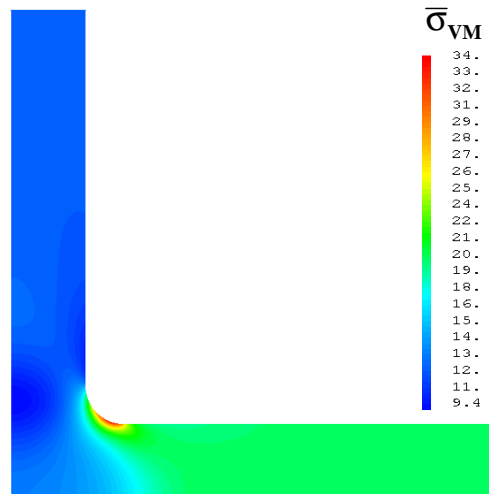


Figure III.17 : Cartographie du champ de contraintes équivalentes de von Mises pour un substrat cruciforme sous un chargement non équi-bi-axial avec des forces appliquées de 30 N selon l'axe 1 et 50 N selon l'axe 2 ; valeurs en MPa.

Il est à noter que pour un chargement non-équi-bi-axial, la taille de zone d'homogénéité de déformation ou de contrainte dépend de la valeur du ratio de forces appliquées selon les deux axes de traction. Ceci est crucial pour nos mesures par diffraction de rayons X. Pour cela, la taille de la zone de déformation homogène a été calculée pour différents ratios de forces. Dans les calculs par éléments finis, la branche suivant l'axe 2 de l'éprouvette a été chargée à 50 N. La force appliquée sur la branche suivant l'axe 1 est déterminée à partir du ratio de force R_F avec $R_F = F_{\text{axe 1}} / F_{\text{axe 2}}$. L'étendue de la zone de déformation homogène a été calculée à partir des axes principaux de traction selon le critère à 1% d'erreur. Les résultats obtenus sont montrés sur la figure III.18. Une étude semblable a été réalisée pour un autre type de polyimide : du sofimide[®] qui est commercialisé par la société MICEL [GRB+10, DTG+10].

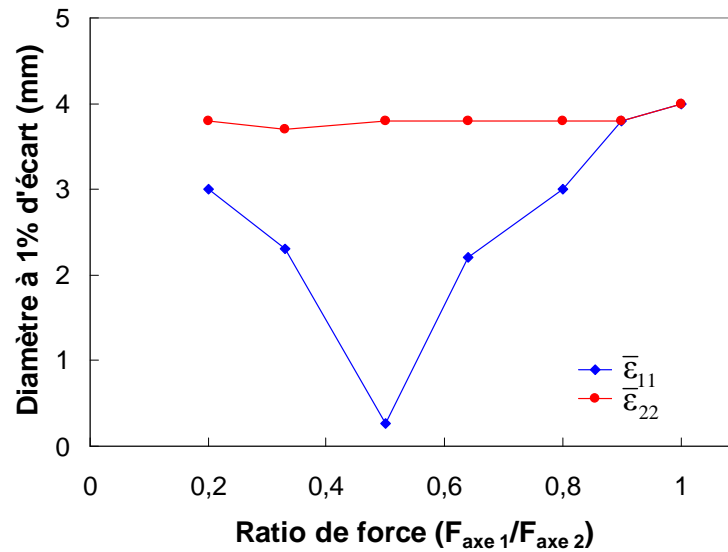


Figure III.18 : Taille de zone de déformation homogène en fonction du ratio de forces appliquées. Une limite à 1% de la valeur du centre a été choisie. La taille a été déterminée à partir des axes principaux.

III.4 Etude du comportement mécanique et analyse des déformations

Dans l'objectif de mieux comprendre le comportement mécanique des nano-composites W/Cu, il est indispensable de pouvoir suivre la co-déformation du film mince et du substrat. Ainsi, nous avons mis en place un protocole expérimental permettant la caractérisation mécanique du film mince et celle du substrat respectivement à deux échelles différentes. Dans cette partie, la procédure suivie est détaillée ainsi que chacune des techniques d'analyse employées.

III.4.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental développé consiste à réaliser des essais de traction bi-axiale *in-situ* couplés à deux techniques d'analyse : la diffraction des rayons X permet de déterminer la déformation intra-granulaire au sein du film mince alors que la technique de corrélation d'images numériques permet de déterminer la déformation macroscopique du substrat en Kapton®. La figure III.19 montre le protocole expérimental utilisé pour cette étude.

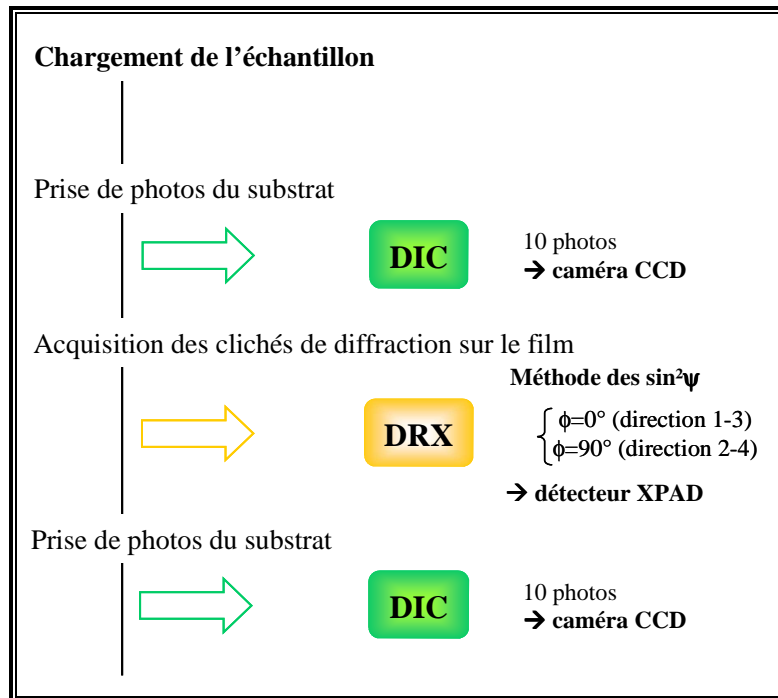


Figure III.19 : Protocole expérimental utilisé pour l'analyse des déformations. DIC (Digital Image Correlation) pour corrélation d'images numériques et DRX pour Diffraction des Rayons X.

Après avoir chargé l'échantillon selon les deux directions de traction, dix photos de la face arrière (non déposée) du substrat sont prises à l'aide d'une caméra CCD. Ensuite, des clichés de diffraction sur le film sont acquis à l'aide d'un détecteur 2D de type XPAD selon la méthode des $\sin^2\psi$ et ce pour deux directions ($\phi=0^\circ$ et $\phi=90^\circ$) correspondant aux axes de traction. Enfin, dix photos du substrat sont encore prises. Les photos seront analysées par un logiciel de corrélation d'images pour extraire les déformations moyennes.

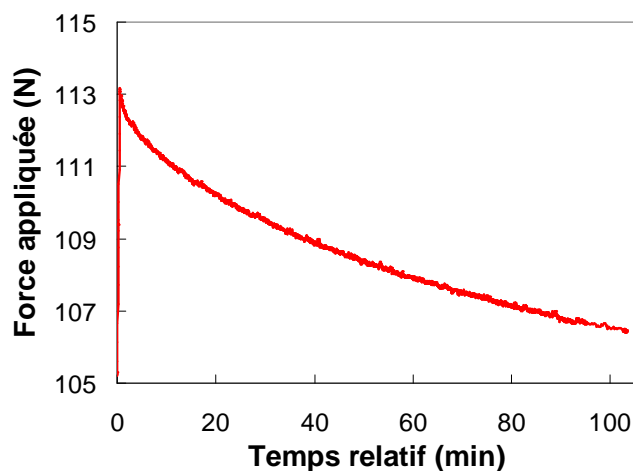


Figure III.20 : Evolution de la force en fonction du temps pendant la relaxation du substrat de Kapton[®]. Le temps d'acquisition des clichés de DRX est de 10 minutes environ.

L'objectif de ces mesures est de déterminer les déformations dans le film et dans le substrat mais aussi de vérifier que la déformation du substrat (par effet de relaxation) est négligeable durant l'acquisition des clichés de DRX. En effet, nous avons observé une diminution de la force de quelques Newtons en fonction du temps (figure III.20). Cependant, la variation de la déformation mesurée pendant la relaxation de la force est négligeable. Cela est démontré grâce à des mesures optiques effectuées avant et après les mesures de diffraction. Les deux techniques utilisées sont décrites avec plus de détails dans les parties suivantes.

III.4.2 Corrélation d'images numériques

III.4.2.1 Principe

La technique de corrélation d'images permet de déterminer un champ de déplacement entre deux images prises à deux instants de chargement différents. Ces images sont représentées par des fonctions de la position \mathbf{x} et du vecteur déplacement recherché $\mathbf{u}(\mathbf{x})$. On considère deux images correspondant respectivement à l'état de référence, $f(\mathbf{x})$ et l'état déformé, $g(\mathbf{x})$ qui sont reliées au champ de déplacement \mathbf{u} par l'expression suivante :

$$f(\mathbf{x}) = g[\mathbf{x} + \mathbf{u}(\mathbf{x})] \quad (\text{III.1})$$

Cette expression se base sur le principe de conservation de la luminance. Il s'agit de minimiser la fonction suivante sur le domaine d'étude Ω :

$$\eta^2 = \iint_{\Omega} \Phi^2(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \quad (\text{III.2})$$

où le résidu local de corrélation $\Phi(\mathbf{x})$ est donné par :

$$\Phi(\mathbf{x}) = |g[\mathbf{x} + \mathbf{u}(\mathbf{x})] - f(\mathbf{x})| \quad (\text{III.3})$$

En d'autres termes, la méthode de corrélation consiste à comparer la répartition de l'intensité lumineuse entre l'image de référence et l'image de l'état déformé, rechercher les points de luminance identiques et d'en déduire le décalage qui correspond au vecteur déplacement. Pour cela, un contraste d'intensité est créé sur la surface d'échantillon avec un mouchetis aléatoire comme l'illustre la figure III.21 où la face non revêtue du substrat Kapton[®] a été peinte à la bombe avec une peinture de couleur blanche.

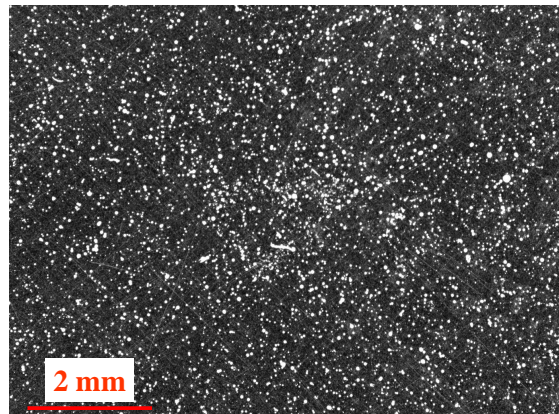


Figure III.21 : La région d'étude ou ROI mouchetée avec une peinture blanche ($9 \times 6,3 \text{ mm}^2$).

L'acquisition des images a été réalisée à l'aide d'un microscope optique relié à une caméra CCD. Nous avons utilisé une caméra CCD de type Pixelfly (PCO AG, Kelheim, Germany) de définition 1392×1024 pixels et avec une dynamique de 12 bits. La taille d'un pixel est de $6,45 \times 6,45 \mu\text{m}^2$. Le microscope optique est composé de lentilles télécentriques de marque Edmund Optics (York, UK) et un grandissement égal à 1 a été utilisé. L'image photographiée de la partie utile de l'échantillon fait $9 \times 6,3 \text{ mm}^2$. La surface de l'échantillon est éclairée avec une lumière blanche provenant de diodes électroluminescentes assemblées sous forme annulaire posées sur l'objectif du microscope (figure III.22).

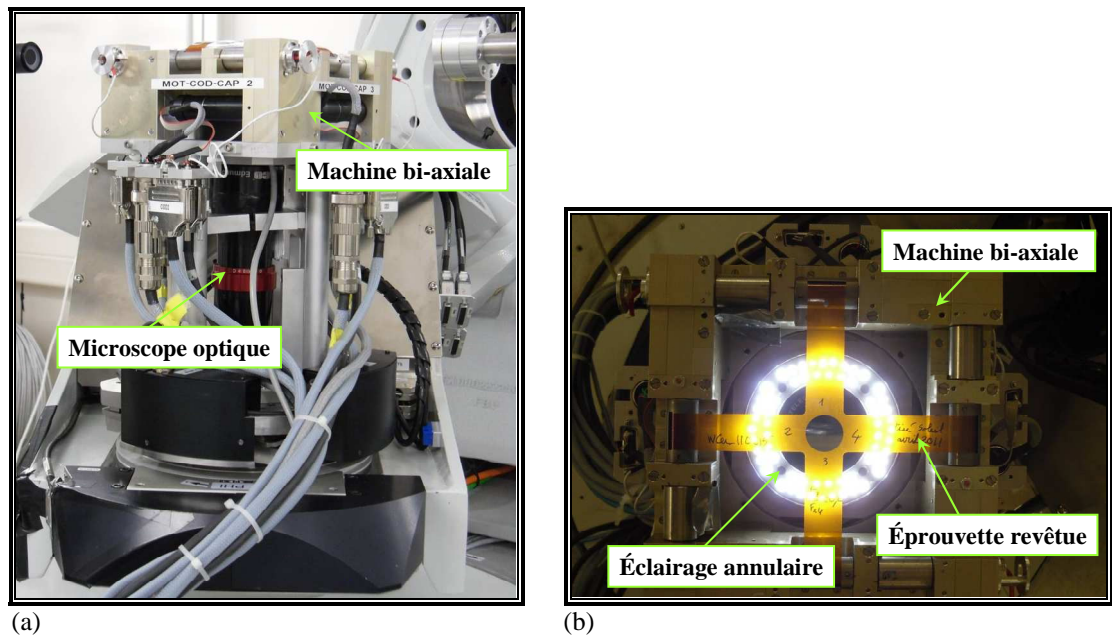


Figure III.22 : (a) Microscope optique installé sur le dispositif. (b) Eclairage annulaire utilisé pour les essais (vue de dessus de la machine bi-axiale).

Le traitement des images a été réalisé à l'aide d'un logiciel de corrélation d'images CORRELI^{Q4} développé par François Hild et ses collaborateurs du laboratoire LMT de Cachan [BHR06]. Le domaine d'étude, ou encore ROI (Region Of Interest) pour région d'intérêt, est discrétisé en zones d'études plus petites constituant un maillage avec des éléments finis quadratiques (de type Q4). La procédure de calcul est basée sur une analyse multi-échelles [HR06]. Le champ de déplacement correspond à l'ensemble des déplacements nodaux des éléments considérés. Le champ de déformation est ensuite calculé à partir du gradient du champ de déplacement.

Les performances du calcul et les incertitudes des mesures sont principalement liées à la texture de la surface. Une analyse de l'image mouchetée est réalisée en amont pour déterminer le niveau de qualité et le niveau d'incertitude en fonction de la taille des éléments. A titre d'exemple, nous allons montrer les grandes lignes de cette analyse pour l'image présentée sur la figure III.21. Tout d'abord, les caractéristiques de la texture de surface sont déterminées à partir des niveaux de gris pour différentes tailles d'éléments. Des fluctuations de niveaux de gris large sont nécessaires pour une analyse propre des déplacements. En outre, une taille d'éléments ayant un contraste de gris suffisant est souhaitable notamment dans le cas des petites déformations. La figure III.23 montre une illustration de ce critère sur la texture de l'image.

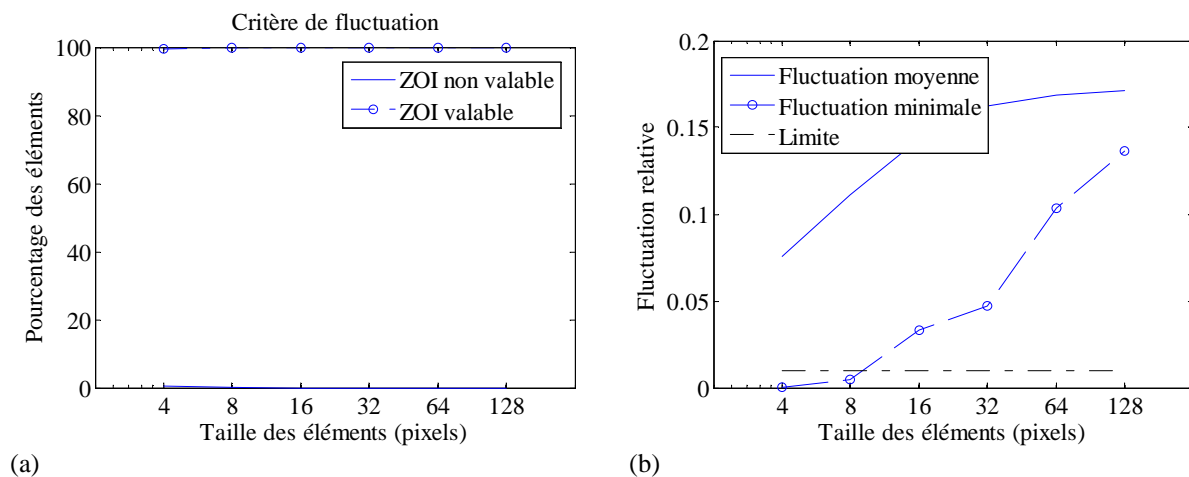


Figure III.23 : (a) Pourcentage des éléments validés. (b) Fluctuation relative en fonction de la taille des éléments (limite choisie à 1% de la dynamique de la caméra). ZOI (pour Zone Of Interest en anglais) représente les éléments du maillage de la région d'étude.

La répartition ou la fluctuation des niveaux de gris (écart type) est tracée en fonction de la taille des éléments. Une limite à 1% de la dynamique de la caméra est choisie. En-dessous de cette valeur, on estime que l'image ne présente pas assez de détails pour permettre des mesures propres. Dans notre cas de figure, des éléments avec une taille de 16 pixels ou plus satisfont

toujours ce critère. Néanmoins, nous pouvons remarquer qu'un pourcentage faible seulement des éléments de taille 8 pixels ne satisfait pas ce premier critère.

Par ailleurs, les rayons de corrélation principaux doivent être au plus un quart de la taille de l'élément (limite choisie à 25 %). D'après la figure III.24, aucun élément de 4 pixels ne satisfait ce critère. Par contre, ce critère est toujours validé avec des éléments de taille supérieure ou égale à 16 pixels. Ainsi, nous pouvons conclure de cette première analyse qualitative que des éléments de taille 16 pixels ou plus doivent être choisis.

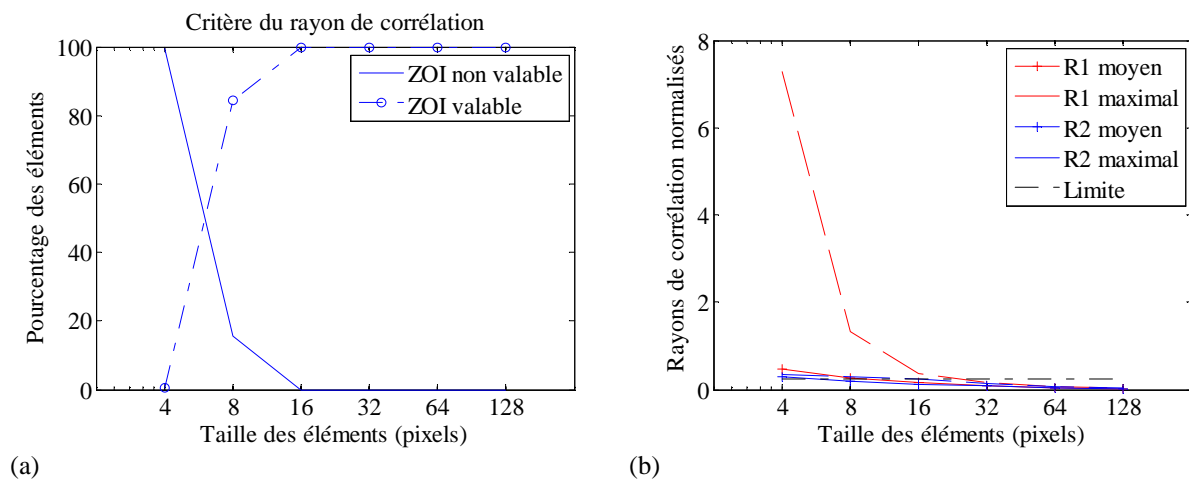


Figure III.24 : (a) Pourcentage des éléments validés. (b) Les rayons de corrélation (maximal et moyen) normalisés par rapport à la taille d'élément en fonction de la taille des éléments (limite choisie à 25% de la taille des éléments).

Ensuite, l'incertitude sur la mesure des déplacements est estimée en effectuant un décalage artificiel de l'image de référence par incrément de 0,1 pixel dans chaque direction. Pour chaque valeur imposée de déplacement (entre 0 et 1 pixel), l'écart quadratique moyen est évalué. Une valeur moyenne sur le domaine [0,1] est ensuite calculée et correspond à l'incertitude en déplacement notée σ_u . Cette incertitude est déterminée pour différentes tailles l d'éléments. La figure III.25 montre l'évolution de l'incertitude en déplacement en fonction de la taille d'éléments. Cette évolution est décrite par une loi de puissance :

$$\sigma_u = \frac{A^{\alpha+1}}{l^\alpha} \quad (\text{III.4})$$

avec $A=1,2$ pixel et $\alpha=1,9$.

Il est à noter que l'incertitude est plus faible lorsque la résolution spatiale est plus importante (éléments de taille petite). D'autre part, augmenter la résolution spatiale conduit à des temps de calculs longs.

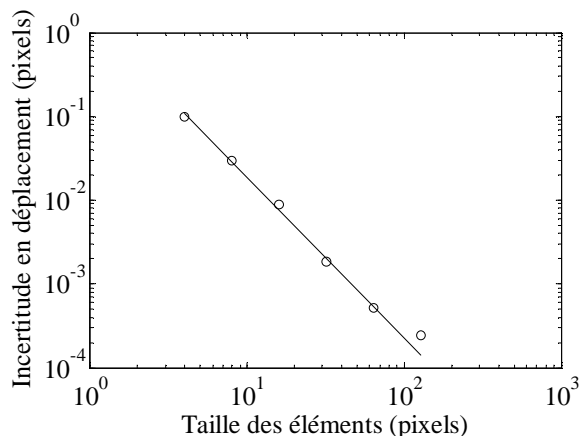


Figure III.25 : Incertitude en déplacement en fonction de la taille des éléments. Les symboles sont le résultat de la corrélation et la droite en trait continu représente l'interpolation en loi de puissance.

Pour conclure, un compromis est recherché entre l'incertitude en déplacement et la résolution spatiale pour mener à bien les calculs des champs de déplacement et de déformation. Pour cet exemple d'étude, notre choix s'est porté sur des éléments de taille 16 pixels. L'incertitude en déplacement correspondante est de 10^{-2} pixel.

III.4.2.2 Champs de déplacements et calcul des déformations

Le logiciel de corrélation d'images CORRELI^{Q4} permet de déterminer les champs de déplacement et de calculer par la suite les déformations moyennes dans le plan d'un échantillon. Deux cas de figures vont servir d'exemple : un chargement équi-biaxial et un chargement non équi-bi-axial comme schématisé sur la figure III.26.

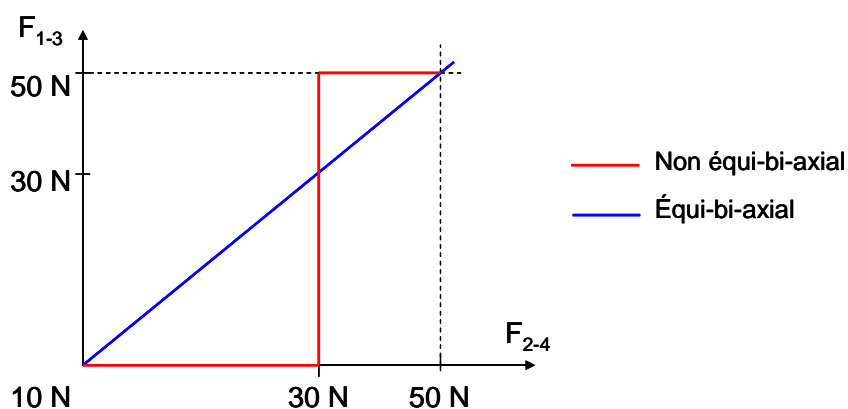


Figure III.26 : Schéma de deux chemins de chargement différents (équi-bi-axial et non équi-bi-axial).

La figure III.27 montre les champs de déplacement dans les deux directions de traction pour un chargement équi-bi-axial de ~ 47 N. Nous pouvons remarquer que les deux champs sont similaires suivant les deux directions. Les lignes d'iso-déplacement sont parallèles et équidistantes. Ceci révèle l'homogénéité des champs de déformation. Par ailleurs, la distance séparant les lignes d'iso-déplacement est identique pour les deux directions ce qui montre que l'essai est équi-bi-axial.

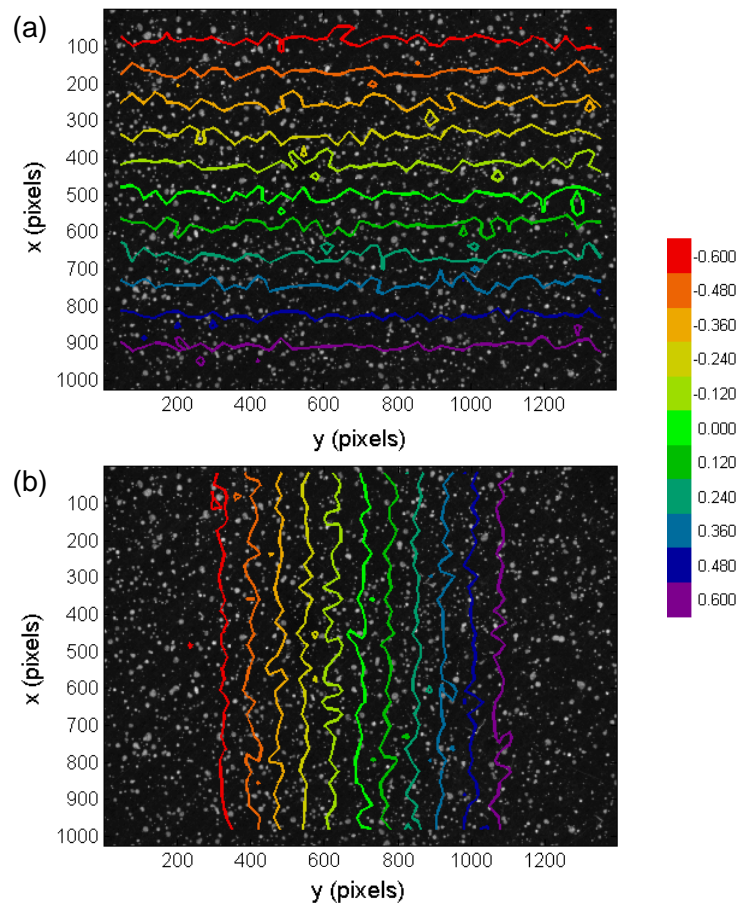


Figure III.27 : Champs d'iso-déplacements (superposés à l'image de la surface mouchetée du substrat) dans les directions (a) verticale et (b) horizontale pour un chargement équi-bi-axial de ~ 47 N.

Un essai non équi-bi-axial a été appliqué au même échantillon. Un chemin de chargement non symétrique a été choisi comme le montre la figure III.26 où on passe par des chargements équi-bi-axiaux lors de cet essai. La figure III.28 montre les champs de déplacement pour trois états de chargement. Nous pouvons remarquer la symétrie des champs de déplacement dans le cas d'un chargement équi-bi-axial où les iso-déplacements sont parallèles aux axes de traction. Par contre, une dissymétrie des champs de déplacement est observée dans les autres cas comme attendu pour un chargement de type non équi-bi-axial. Le déplacement est d'autant plus grand

dans la direction la plus sollicitée que le ratio entre les deux forces appliquées devient très différent de 1.

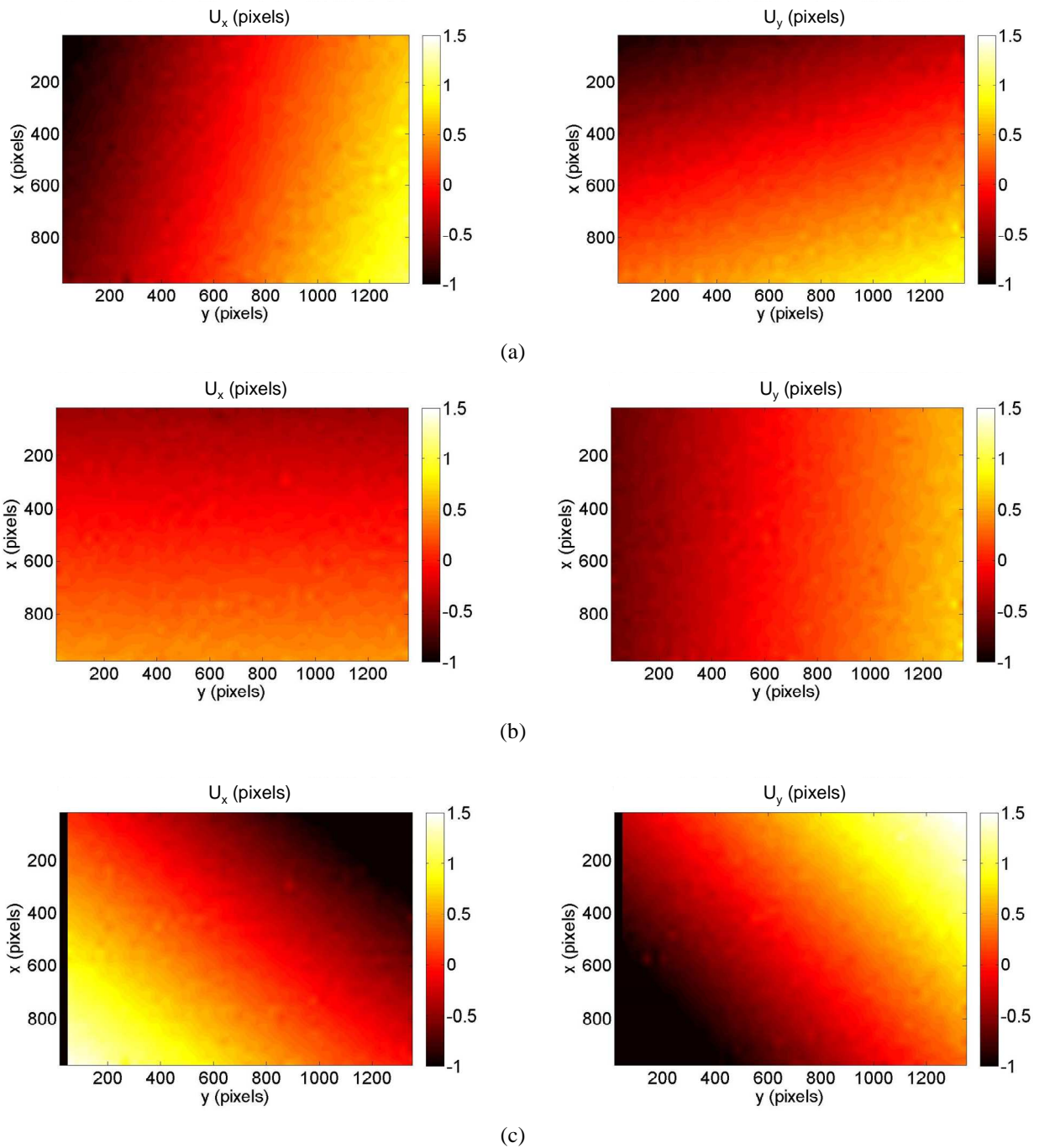


Figure III.28 : Champs de déplacements verticaux U_x et horizontaux U_y pour trois états de chargements :

(a) $F_{1,3} = 30 \text{ N} / F_{2,4} = 11 \text{ N}$, (b) $F_{1,3} = F_{2,4} = 30 \text{ N}$ et (c) $F_{1,3} = 31 \text{ N} / F_{2,4} = 49 \text{ N}$.

Nous pouvons ensuite déterminer la déformation moyenne dans l'échantillon dès lors que les déplacements sont déterminés. Par définition, la déformation correspond à un gradient de déplacement. Dans le cas des déformations faibles, les composantes de déformation sont évaluées à partir de l'expression suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial j} + \frac{\partial u_j}{\partial i} \right) \quad (\text{III.5})$$

La définition rationnelle de déformation peut être aussi utilisée puisque les déformations appliquées sont faibles (inférieures à 1%). Comme mentionné auparavant, notre méthode consiste à effectuer deux séries de mesures optiques pour chaque étape de chargement. Une série est composée de dix images prises avec une seconde d'intervalle. Le temps séparant deux séries est de quinze minutes environ correspondant aux mesures de diffraction des rayons X (DRX).

La figure III.29 montre la déformation en fonction de la force appliquée dans le cas d'un chargement équi-bi-axial. La déformation calculée correspond à la moyenne réalisée sur dix images. Tout d'abord, nous pouvons remarquer un écart entre les deux composantes principales de déformation qui augmente avec la force appliquée bien que le chargement appliqué est équi-bi-axial. Ceci provient de la différence des propriétés mécaniques (en particulier la valeur du module d'Young) entre les deux branches de l'éprouvette résultant de l'anisotropie du Kapton[®]. En outre, le caractère viscoélastique du Kapton[®] est visible avec la relaxation de la force au cours de l'essai. Néanmoins, cette relaxation n'a aucun effet sur la déformation comme il est montré sur la figure III.29. Les déformations obtenues pour les deux séries de mesure sont égales à 2×10^{-5} près. La précision des mesures montre ainsi les bonnes performances de la méthode de corrélation. De même, nous obtenons des résultats identiques lors d'un essai non équi-bi-axial comme nous pouvons le voir sur la figure III.30. Cette étude est détaillée dans [DRH+11]. Nous avons pu ainsi valider notre méthode optique avec une bonne qualité de mesures et une précision de l'ordre de 5×10^{-5} sur la déformation.

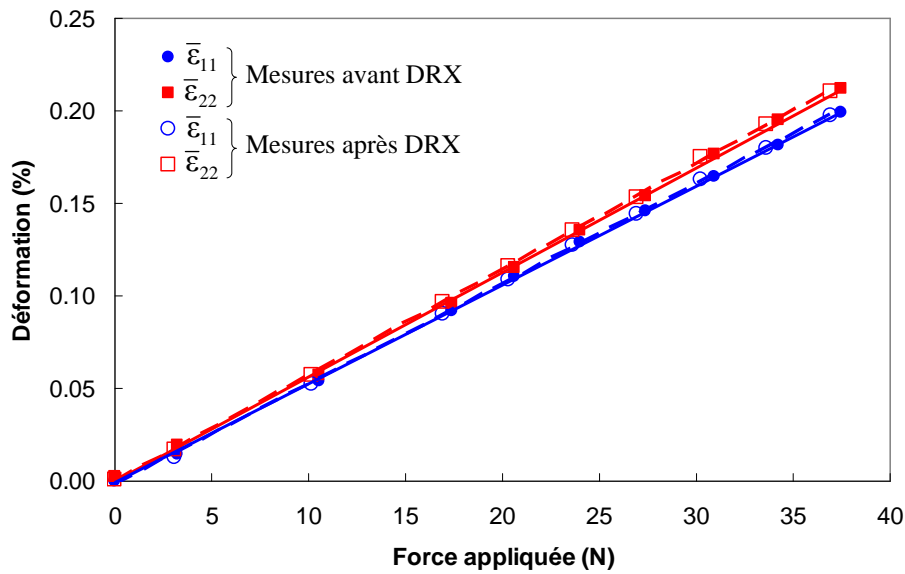


Figure III.29 : Déformation calculée par la technique de la corrélation d'images en fonction de la force appliquée pour un chemin de chargement équi-bi-axial. Les droites en traits continus représentent l'ajustement linéaire des points expérimentaux obtenus lors des mesures avant les mesures de DRX et les droites en traits discontinus sont les ajustements linéaires des points expérimentaux obtenus lors des mesures après les mesures de DRX.

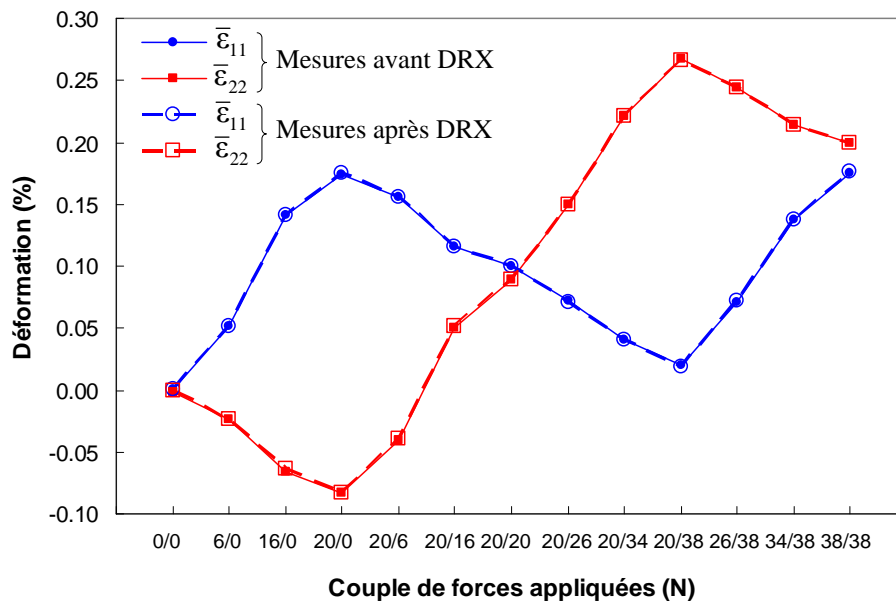


Figure III.30 : Déformation calculée par la technique de la corrélation d'images en fonction de la force appliquée pour un chemin de chargement non équi-bi-axial. L'abscisse présente le couple de forces appliquées F_{1-3} et F_{2-4} selon les axes de traction 1 et 2 respectivement. Les symboles pleins représentent les points expérimentaux obtenus lors des mesures avant les mesures de DRX et les symboles vides correspondent aux points expérimentaux obtenus lors des mesures après les mesures de DRX. Les valeurs de force affichées sont la moyenne des forces avant et après mesures DRX.

III.4.3 Diffraction des rayons X synchrotron

La technique de diffraction des rayons X a été largement utilisée par notre équipe [RBB+98, RBV+03, GVG+04, FDLB+10] et par d'autres équipes [NS93, HKA99, BGS+04, GPL+06] pour la détermination des propriétés mécaniques d'un échantillon polycristallin lors de différents essais mécaniques. Ici, l'étude concerne la déformation bi-axiale sous rayonnement X synchrotron d'un film mince métallique déposé sur un substrat en polyimide. Nous avons utilisé pour cela un détecteur bidimensionnel XPAD disponible sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Dans ce travail, nous avons utilisé deux versions du détecteur XPAD (3.1 et 3.2) mais seule la version 3.1 sera présentée, le traitement des données étant identique. Comme tout détecteur bidimensionnel, une correction des clichés de diffraction 2D est nécessaire. Ce traitement sera donc exposé. Enfin, nous présentons l'analyse des déformations qui se base principalement sur la méthode des $\sin^2\psi$.

III.4.3.1 Détecteur prototype XPAD3.1

Le détecteur XPAD est un détecteur prototype à pixels hybrides développé par une collaboration associant le synchrotron SOLEIL, l'Institut Louis Néel et le Centre de Physique de Particules de Marseille [MBH+10, MHP+11]. Le détecteur est constitué d'un capteur segmenté en pixels de quelques centaines de micromètres auxquels sont soudés par points des circuits intégrés contenant toute l'électronique. Cette technologie permet la détection rapide et précise des rayons X. Chaque pixel du détecteur est associé à une chaîne électronique complète qui permet de sélectionner les photons dans une gamme d'énergie et de les compter individuellement sans temps mort et sans introduire de bruit. Le détecteur XPAD3.1 est composé de 8 barrettes chacune étant constituée de 7 circuits intégrés (chips) hybridés sur un seul capteur de silicium. Chacun des chips est constitué de 80×120 pixels de $130 \mu\text{m}$ de côté et l'imageur complet couvre une surface de $7,28 \text{ cm} \times 12,48 \text{ cm}$ (figure III.31). Les avantages principaux de ce type de détecteur sont :

- un seuil de détection ajustable entre 4,5 keV et 35 keV pour chaque pixel ;
- une grande dynamique (27 bits) ;
- des temps de lecture rapides de l'ordre de 2 ms ;
- un bruit de fond très faible.

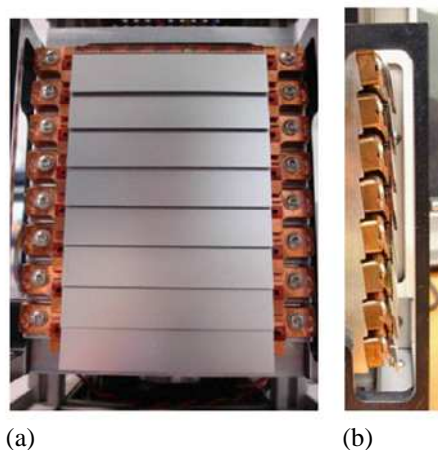


Figure III.31 : Détecteur XPAD3.1 avec capteur en silicium. La surface de détection est constituée de 8 barrettes comprenant chacune 7 chips couvrant une surface de 7,28 cm × 12,48 cm : (a) vue de face, (b) vue de profil [MHP+11].

Les barrettes sont montées en tuile afin de couvrir une surface continue. La figure III.32 donne une vue schématique de la géométrie du détecteur. L'angle d'inclinaison des barrettes par rapport au plan du détecteur dans la direction verticale est de $7,5^\circ$. Néanmoins, cet assemblage en tuile crée des zones d'ombre entre les barrettes. La largeur de ces zones mortes dépend principalement de la géométrie de l'expérience qui doit être prise en compte dans la correction des images 2D. Pour toutes nos expériences sur la ligne de lumière DiffAbs, le détecteur a été monté sur le bras δ du diffractomètre kappa 6-cercles.

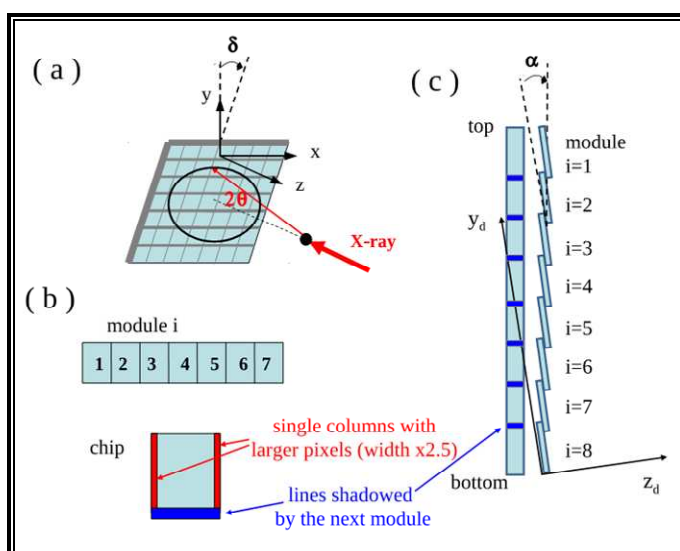


Figure III.32 : Vue schématique de la géométrie du détecteur XPAD3.1. (a) Configuration expérimentale où l'angle δ correspond à l'inclinaison de la surface du détecteur par rapport à la direction verticale y . 2θ est l'angle de diffraction. (b) Description d'une barrette comprenant 7 chips. (c) Vue de côté du détecteur montrant l'assemblage en tuile des 8 barrettes avec une inclinaison α [BLD+12].

L'utilisation d'un détecteur 2D en diffraction des rayons X offre de nombreux avantages, mais il faut effectuer une calibration et des corrections particulières sur les clichés de diffraction 2D avant intégration azimutale afin d'obtenir un diagramme de diffraction classique. Les étapes de traitement des images 2D sont détaillées ci-dessous.

III.4.3.2 Traitement des images de diffraction

Les corrections et l'algorithme utilisé pour l'intégration des images XPAD ont été programmés sous le logiciel libre *ImageJ* en collaboration avec Cristian Mocuta, scientifique sur la ligne de lumière DiffAbs. Dans ce qui suit, un cas d'étude sur un de nos échantillons servira de support pour illustrer les différentes étapes d'analyse.

Calibrations

Pour chaque campagne de mesures sur synchrotron, une calibration de la configuration expérimentale doit être réalisée. La distance détecteur / échantillon et la position du détecteur par rapport au diffractomètre sont deux paramètres importants à déterminer pour l'analyse des images 2D par la suite. La procédure de calibration consiste à effectuer des mesures de la position du faisceau direct sur le détecteur (après avoir ajouté des filtres afin de ne pas le brûler) pour deux balayages verticaux et horizontaux de celui-ci (figure III.33). Le détecteur est déplacé verticalement de quelques degrés (angle δ) permettant d'obtenir l'équivalence pixel / degré. Ensuite, un déplacement horizontal du détecteur (angle γ) permet de déterminer la rotation du détecteur autour du faisceau direct.

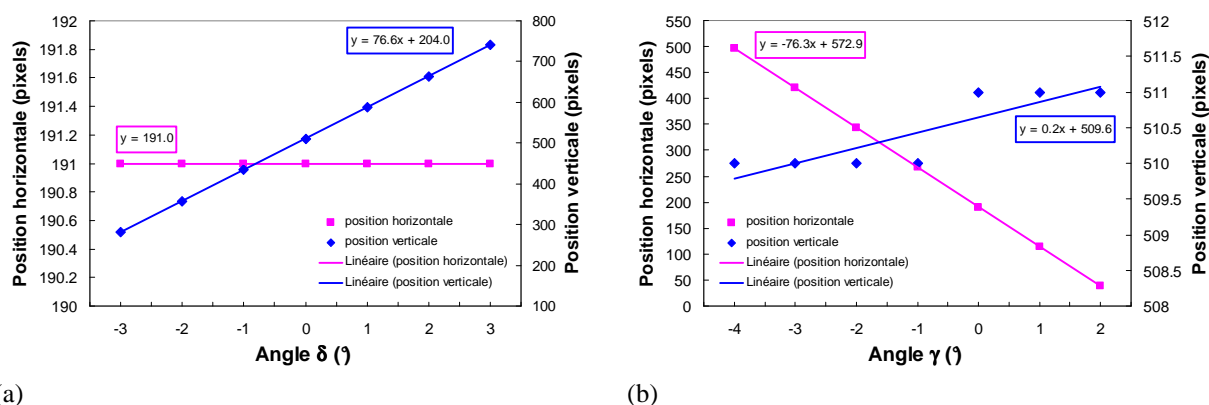


Figure III.33 : Positions du faisceau direct sur le détecteur XPAD3.1 pour des balayages (a) horizontaux et (b) verticaux.

Cette calibration permet de connaître la position du faisceau direct ($X_0 = 191$; $Y_0 = 511$) et l'ouverture angulaire d'un pixel ($0,014^\circ$), mais aussi la rotation du détecteur autour de sa normale. La distance détecteur / échantillon est déterminée par calibration sur un échantillon de référence (poudre de Si par exemple). Les calibrations à effectuer dans le cas des mesures sur grands instruments sont développées dans la thèse de Christophe Le Bourlot [Bou12].

Corrections géométriques

Une image issue d'un détecteur 2D doit être corrigée des distorsions géométriques avant toute analyse. Dans le cas du prototype XPAD3.1, sa géométrie particulière constituée de modules assemblés sous forme de tuiles induit un décalage de quelques pixels entre ces modules. Cette distorsion d'image est corrigée en utilisant une grille calibrée illuminée avec un signal de diffusion uniforme. En particulier, les chips composant les modules possèdent des pixels sur les côtés 2,5 fois plus larges (figure III.32). Ces pixels sont remplacés par 2,5 pixels de même taille que les autres pixels en normant leurs intensités d'un facteur $1/2,5$.

La distorsion sur la profondeur de l'image est corrigée en effectuant une mesure de *flat field*. Cette mesure consiste à enregistrer un signal de fluorescence d'un échantillon standard ; une feuille de Cu à 9 keV dans notre cas. L'intensité enregistrée est constante et isotrope sur tout le détecteur permettant la correction des images en divisant celles-ci par le signal de *flat field*. La figure III.34 montre un cliché de diffraction brut enregistré par le détecteur XPAD3.1 et le même cliché après correction.

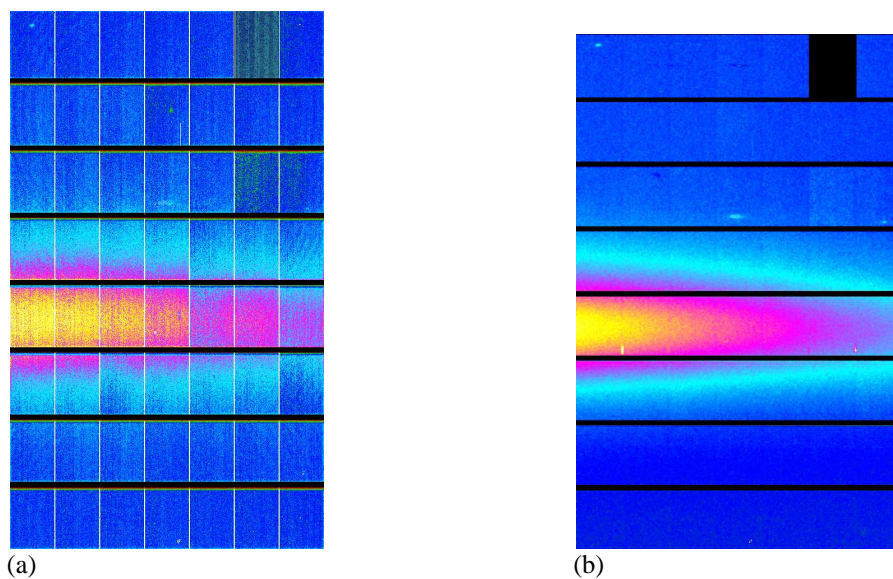


Figure III.34 : (a) Image brute obtenue par le détecteur et (b) la même après correction géométrique.

Corrections des intensités

La détection des pixels morts ou non efficaces est très importante pour avoir des données de haute résolution. Ainsi, chaque image (après correction géométrique) est testée avec un certain nombre de filtres permettant d'éliminer le maximum de pixels non fiables. Tout d'abord, un masque repérant les pixels morts est utilisé. Ensuite, l'intensité de chaque pixel est comparée à celle de pixels voisins. Un pixel est considéré aberrant si son intensité est supérieure à 20 fois celle de la moyenne de ses voisins ou inférieure à 1/20 de celle du minimum de ses voisins. Cette méthode supprime tous les pixels indésirables mais probablement aussi certains pixels considérés comme bons. Cependant, la grande variation d'intensité et le grand nombre de pixels dans l'image permettent malgré cela de donner des résultats avec une bonne résolution.

L'utilisation de ce détecteur prototype à basse énergie (en deçà des limites prévues) a montré un comportement aléatoire de certains chips au cours de l'expérience. La limite d'efficacité du détecteur étant de l'ordre de 8 keV, les mesures sont réalisées de préférence à plus haute énergie afin d'améliorer la résolution des données. En effet, chaque chip possède sa propre dynamique et par la suite sa propre réponse. Cette différence peut être corrigée par *flat field*. En revanche, le changement de dynamique de certains chips au cours du temps ne peut pas être corrigé par la méthode de *flat field*. Pour cela, un deuxième filtre des chips défectueux a été utilisé : l'intensité moyenne de chaque chip est comparée à celles des chips voisins sur une même barrette. En effet, la grande distance détecteur / échantillon à laquelle nous avons travaillé conduit à la détection des portions de l'anneau de Debye-Scherrer. L'intensité captée est donc peu variable sur une barrette. Le test d'intensité consiste à supprimer tout chip présentant une intensité moyenne s'écartant de plus de 5% par rapport à la moyenne de ses chips voisins. Une illustration de ce test est donnée sur la figure III.35.

De manière générale, une image 2D doit être corrigée du bruit électronique propre au détecteur. Cette correction dite de « dark field » consiste à soustraire à chaque image brute la réponse du détecteur obtenue lors d'une mesure sans faisceau X. En revanche, la conception du détecteur XPAD le rend très peu sensible au bruit. Dans notre cas, aucune correction de « dark field » n'était nécessaire. Seule la correction de « flat field » est nécessaire.

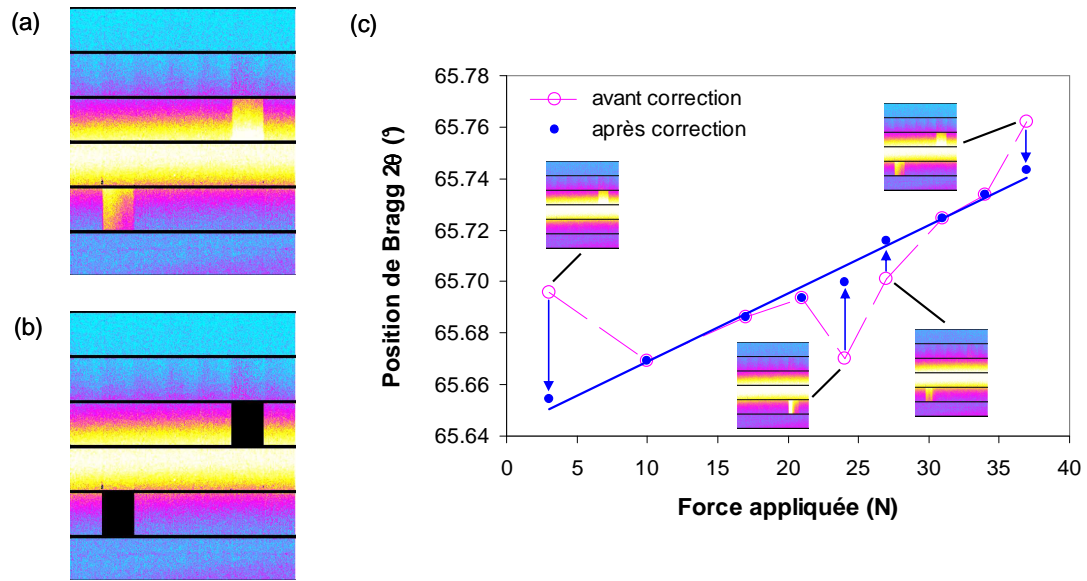


Figure III.35 : (a) Image après correction géométrique. (b) La même image après test d'intensité. (c) Effet de la correction sur la position de Bragg obtenu lors d'un essai de traction. L'évolution de cette position en fonction de la force appliquée est prévue être linéaire (échantillon tendu dans le domaine élastique linéaire). Cette évolution est représentée par l'ajustement linéaire des points bleus. L'incertitude estimée sur la position 2θ est de $\pm 0,005^\circ$. Sur les images 2D, seules six barrettes utilisées pendant les mesures sont montrées. L'énergie de travail était de $\sim 8,8$ keV.

Intégration azimutale

L'intégration azimutale de l'image est l'étape finale dans l'analyse permettant d'obtenir la distribution d'intensité en fonction de l'angle 2θ . La procédure consiste à intégrer les images corrigées sur une portion de l'anneau de Debye-Scherrer le long de l'axe azimutal. Deux méthodes d'intégration peuvent être utilisées se basant sur l'interpolation sub-pixel de l'intensité ou non. Seule la méthode d'intégration directe (sans interpolation) que nous avons utilisée sera détaillée ici. Cette méthode consiste à discrétiser l'intervalle 2θ en plusieurs canaux $2\theta_i$. Pour chaque pixel considéré, la valeur 2θ correspondante est calculée et son intensité est ajoutée au canal $2\theta_i$ le plus proche. Enfin, chaque canal est normé par le nombre de pixels qu'il contient afin d'obtenir la valeur moyenne correspondante en intensité.

Cette méthode offre l'avantage d'être simple en application et de n'introduire aucune hypothèse sur la distribution de l'intensité entre pixels voisins. En revanche, étant donné que chaque pixel est attribué au canal le plus proche, le nombre de canaux ne doit pas être très important afin de garder une représentation de l'intensité par tous les canaux. Une valeur optimale de l'incrément $\delta 2\theta$ entre deux canaux adjacents est $4/3$ de la taille d'un pixel. Cette

méthode reste valable tant que les pics de diffraction sont assez larges (FWHM ~ 140 pixels dans notre cas).

La deuxième méthode d'intégration avec interpolation sub-pixel a été développée par Christophe Le Bourlot dans une procédure écrite en langage *Python*. Cette méthode s'est avérée mieux adaptée dans le cas des pics fins dont la largeur est de l'ordre de quelques pixels [Bou12]. L'ensemble des étapes à suivre dans le traitement des images 2D issus d'un détecteur de type XPAD est donné avec plus de détails dans [BLD+12, Bou12].

III.4.3.3 Analyse des déformations

La déformation élastique des phases cristallines d'un polycristal est obtenue par analyse des données de diffraction des rayons X. En effet, pour une famille de plans {hkl} donnée, la loi de Bragg relie les angles de diffraction θ_{hkl} aux distances inter-réticulaires d_{hkl} considérées comme jauges de déformation. L'application d'une charge sur l'ensemble film/substrat induit une évolution des distances inter-réticulaires qui se traduit par un déplacement de la position des pics de Bragg (figure III.36). Cette modification des distances inter-réticulaires suivie par diffraction des rayons X permet de déterminer les déformations intra-granulaires dans le film mince pour une famille de plans {hkl} donnée définie par les angles Φ et Ψ :

$$\{\varepsilon\}_{\Phi\Psi}^{hkl} = \ln\left(\frac{d_{\Phi\Psi}}{d_{\Phi\Psi}^{(0)}}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_{\Phi\Psi}^{(0)}}{\sin\theta_{\Phi\Psi}}\right) \approx \frac{d_{\Phi\Psi} - d_{\Phi\Psi}^{(0)}}{d_{\Phi\Psi}^{(0)}} \quad (\text{III.7})$$

où $d_{\Phi\Psi}^{(0)}$, $\theta_{\Phi\Psi}^{(0)}$, $d_{\Phi\Psi}$ et $\theta_{\Phi\Psi}$ représentent les distances inter-réticulaires et les angles de diffraction dans l'état de référence et l'état chargé respectivement.

Comme nous pouvons le remarquer sur la figure ci-dessous, le déplacement de la position d'un pic est faible. Pour cette raison, nous faisons appel au rayonnement synchrotron permettant d'améliorer la précision sur la mesure de déformations. Celle-ci est en effet conditionnée par une excellente statistique de comptage pour le pic de diffraction et une excellente qualité optique du faisceau X. L'ajustement des pics de diffraction est fait avec une fonction PearsonVII.

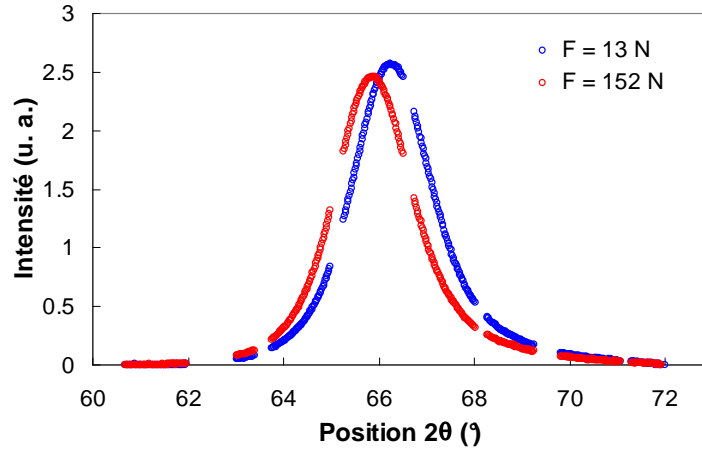


Figure III.36 : Déplacement du pic de Bragg W(211) en fonction de la force appliquée. Les pics correspondent à ceux obtenus après intégration des images enregistrées par le détecteur XPAD.

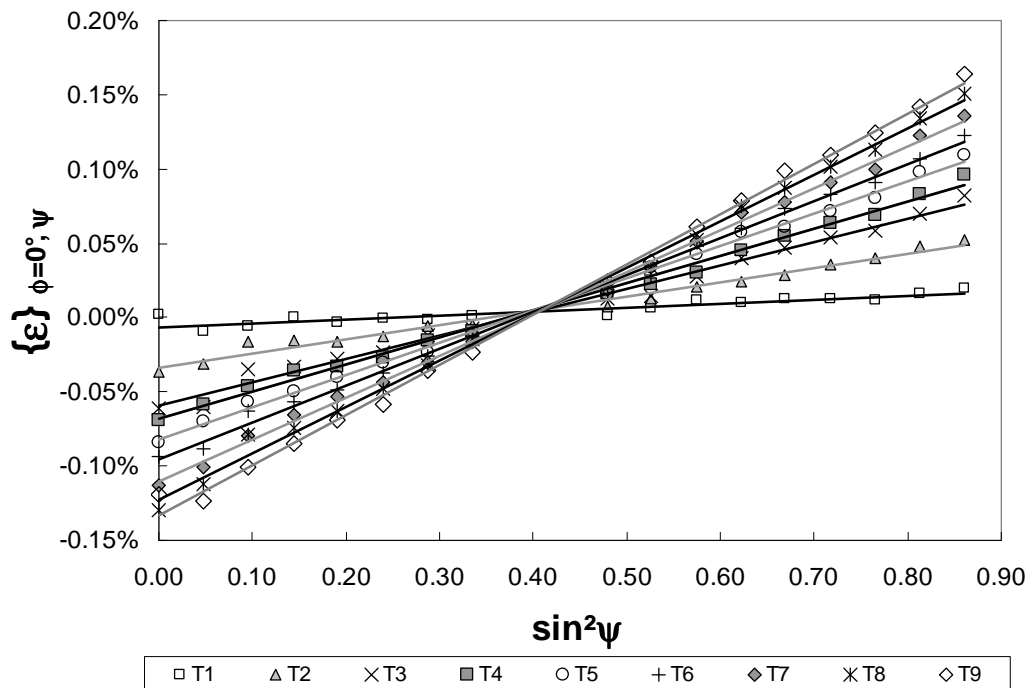
Dans le cas des contraintes planes, la déformation élastique intra-granulaire s'écrit sous la forme suivante :

$$\{\varepsilon\}_{\Phi\Psi}^{\text{hkl}} = \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} \bar{\sigma}_{\Phi} \sin^2 \Psi + S_1^{\text{hkl}} (\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}) \quad (\text{III.8})$$

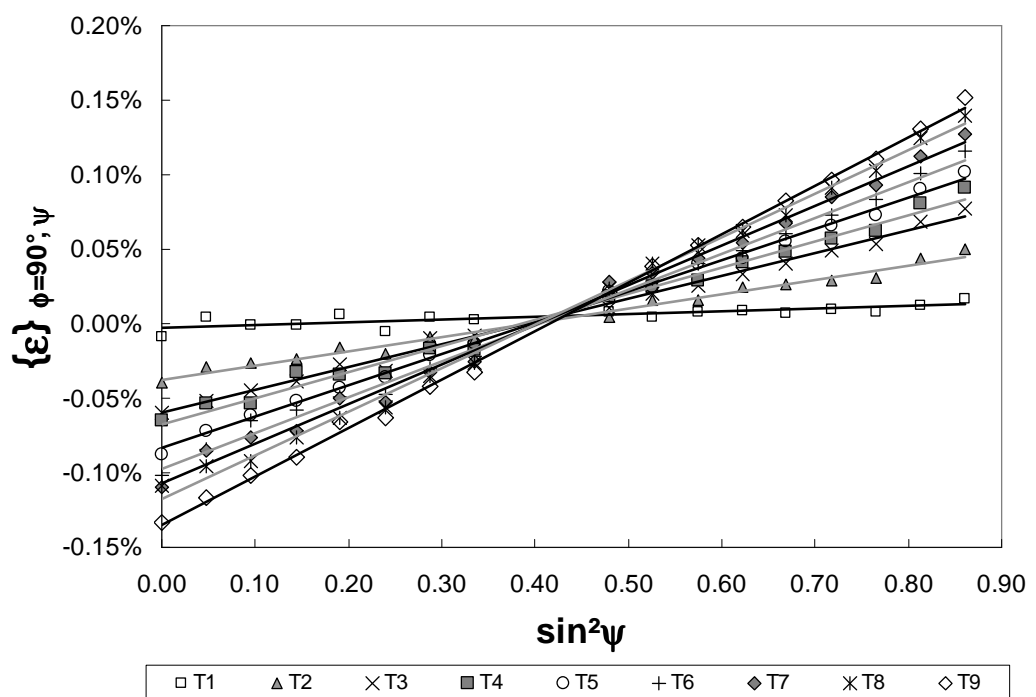
avec $\bar{\sigma}_{\Phi} = \bar{\sigma}_{11} \cos^2 \Phi + \bar{\sigma}_{12} \sin 2\Phi + \bar{\sigma}_{22} \sin^2 \Phi$; $\bar{\sigma}_{11}$ et $\bar{\sigma}_{22}$ correspondent aux contraintes macroscopiques appliqués au film mince selon les axes principaux 1 et 2 de l'éprouvette respectivement.

La relation (III.8) est dite loi des $\sin^2 \Psi$ qui décrit une droite caractéristique d'un matériau mécaniquement isotrope. La procédure de mesure consiste en différentes acquisitions de clichés de diffraction pour plusieurs angles Ψ en prenant en compte les directions de pôle dans le cas d'un échantillon texturé. Ces mesures sont réalisées pour deux directions azimutales, $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$ correspondant aux axes de traction. La figure III.37 montre des courbes typiques de $\sin^2 \Psi$ obtenues pour les deux directions $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$ lors d'un chargement équi-bi-axial d'un composite W-Cu déposé sur Kapton[®]. Comme attendu pour le tungstène (matériau élastique isotrope), la déformation évolue linéairement avec $\sin^2 \Psi$ à chaque état de chargement. Avec un chargement en tension croissant, la pente des courbes croît et l'ensemble des courbes s'interceptent (dans le domaine élastique) en un point commun. Nous reviendrons dans le chapitre suivant sur l'exploitation de ces courbes.

Cette étude est développée dans [DRH+11] où nous avons notamment comparé les déformations obtenues par diffraction des rayons X à celles calculées par la technique de corrélation d'images comme le montrent les figures III.38 et III.39. Nous obtenons une très bonne superposition des deux déformations à mieux que 10^{-4} près et ce pour les deux chemins de chargement.



(a)



(b)

Figure III.37 : Déformations élastiques au sein des cristallites de W{211} pour un chargement équi-bi-axial. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

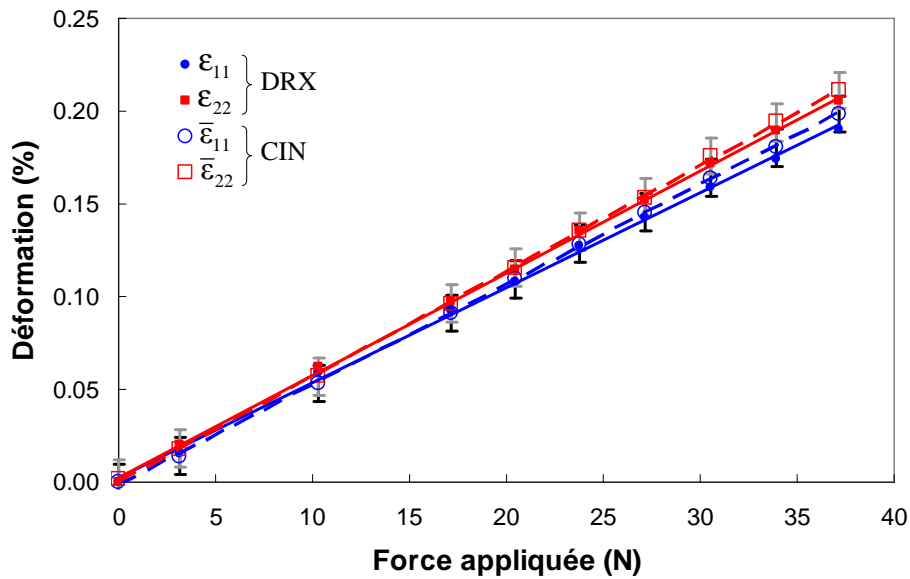


Figure III.38 : Superposition des déformations élastiques mesurées par DRX et des déformations macroscopiques calculées par CIN pour un chargement équi-bi-axial. Les déformations macroscopiques présentées ici correspondent aux valeurs moyennes des déformations obtenues avant et après mesures DRX. Les droites en traits continus représentent les ajustements linéaires des points expérimentaux obtenus pour les mesures de DRX et les droites en traits discontinus sont les ajustements linéaires des points expérimentaux obtenus par les calculs CIN. Les barres verticales sont de $\pm 10^{-4}$.

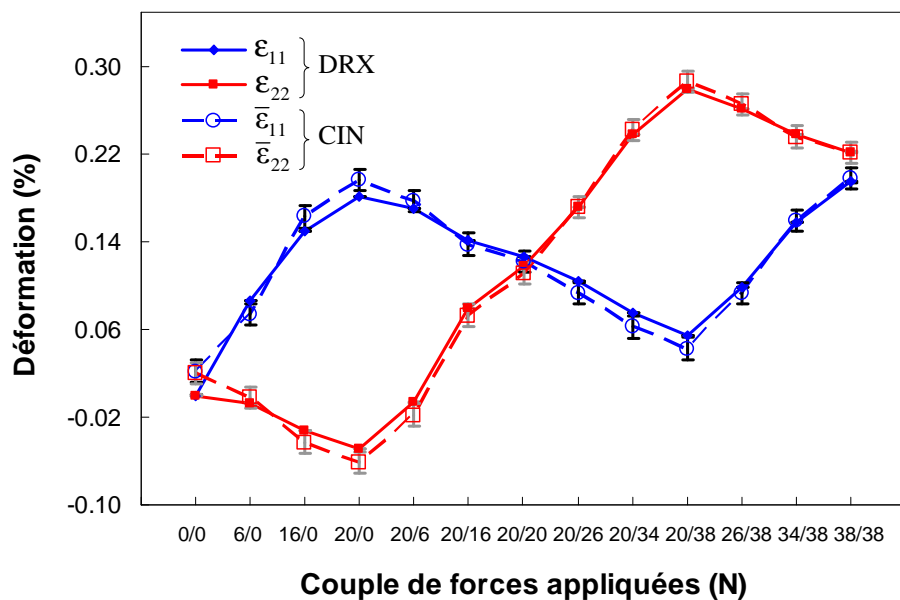


Figure III.39 : Superpositions des déformations élastiques mesurées par DRX et des déformations macroscopiques calculées par CIN pour un chemin de chargement non équi-bi-axial. Les déformations macroscopiques présentées ici correspondent aux valeurs moyennes des déformations obtenues avant et après mesures DRX. Les barres verticales sont de $\pm 10^{-4}$.

Références bibliographiques

- [AB11] Ch. Den Auwer and J. L. Bantignies, *Initiation à la Spectroscopie d’Absorption X*, Formation effectuée à l’université de Montpellier II, 06 - 10 Juin 2011.
- [BBG⁺11] L. Borgese, E. Bontempi, M. Gelfi, L.E. Depero, P. Goudeau, G. Geandier, and D. Thiaudière, *Microstructure and elastic properties of atomic layer deposited TiO₂ anatase thin films*, *Acta Materialia* **59** (2011), 2891 – 2900.
- [BCB⁺09] D. Bazin, X. Carpentier, I. Brocheriou, P. Dorfmuller, S. Aubert, C. Chappard, D. Thiaudière, S. Reguer, G. Waychunas, P. Jungers, and M. Daudon, *Revisiting the localisation of Zn²⁺ cations sorbed on pathological apatite calcifications made through X-ray absorption spectroscopy*, *Biochimie* **91** (2009), 1294 – 1300.
- [BGS⁺04] J. Bohm, P. Gruber, R. Spolenak, A. Stierle, A. Wanner, and E. Arzt, *Tensile testing of ultrathin polycrystalline films: A synchrotron-based technique*, *Review of Scientific Instruments* **75** (2004), 1110–1119.
- [BHR06] G. Besnard, F. Hild, and S. Roux, “*Finite-Element*” *Displacement Fields Analysis from Digital Images: Application to Portevin–Le Châtelier Bands*, *Experimental Mechanics* **46** (2006), 789–803.
- [BLD⁺12] C. Le Bourlot, P. Landois, S. Djaziri, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, P. Goudeau, M. Pinault, M. Mayne-L’Hermite, B. Bacroix, D. Faurie, O. Castelnaud, P. Launois, and S. Rouzière, *Synchrotron X-ray diffraction experiments with a prototype hybrid pixel detector*, *Journal of Applied Crystallography* **45** (2012), 38–47.
- [Bou12] Ch. Le Bourlot, *Caractérisation de l’hétérogénéité du champ des déformations élastiques dans les matériaux polycristallins par diffraction des rayons X et des neutrons - application à un acier duplex -*, Thèse de l’Université de Paris 13, 2012.
- [DRH⁺11] S. Djaziri, P.-O. Renault, F. Hild, E. Le Bourhis, Ph. Goudeau, D. Thiaudière, and D. Faurie, *Combined synchrotron X-ray and image-correlation analyses of biaxially deformed W/Cu nanocomposite thin films on Kapton*, *Journal of Applied Crystallography* **44** (2011), 1071–1079.

- [DTG⁺10] S. Djaziri, D. Thiaudière, G. Geandier, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, P. Goudeau, O. Castelnau, and D. Faurie, *Controlled biaxial deformation of nanostructured W/Cu thin films studied by X-ray diffraction*, *Surface and Coatings Technology* **205** (2010), 1420 – 1425.
- [FDB⁺10] D. Faurie, P. Djemia, E. Le Bourhis, P.-O. Renault, Y. Roussigné, S.M. Chérif, R. Brenner, O. Castelnau, G. Patriarche, and Ph. Goudeau, *Elastic anisotropy of polycrystalline au films: Modeling and respective contributions of x-ray diffraction, nanoindentation and brillouin light scattering*, *Acta Materialia* **58** (2010), 4998 – 5008.
- [FRV⁺05] F. Baudelet, R. Belkhou, V. Briois, A. Coati, P. Dumas, V.H. Etgens, A.M. Flank, P. Fontaine, Y. Garreau, O. Lyon, I. Quinkal, F. Rochet, P. Roy, M. Sauvage, F. Sirotti, A. Somogyi, and D. Thiaudière, *SOLEIL, un nouvel outil puissant pour les sciences des matériaux*, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **60** (2005), 849–874.
- [GG11] P. Goudeau and R. Guinebretière, *Rayons X et matière RX 2009, Chapitre 1*, Hermès / Lavoisier, chapitre rédigé par : J. P. Itié, F. Baudelet, V. Briois, E. Elkaïm, A. Nadjji et D. Thiaudière, 2011.
- [GPL⁺06] D.S. Gianola, S. Van Petegem, M. Legros, S. Brandstetter, H. Van Swygenhoven, and K.J. Hemker, *Stress-assisted discontinuous grain growth and its effect on the deformation behavior of nanocrystalline aluminum thin films*, *Acta Materialia* **54** (2006), 2253 – 2263.
- [GRT⁺08] G. Geandier, P.-O. Renault, S. Teat, E. Le Bourhis, B. Lamongie, and Ph. Goudeau, *Benefits of two-dimensional detectors for synchrotron X-ray diffraction studies of thin film mechanical behavior*, *Journal of Applied Crystallography* **41** (2008), 1076–1088.
- [GTR⁺10] G. Geandier, D. Thiaudière, R. N. Randriamazaoro, R. Chiron, S. Djaziri, B. Lamongie, Y. Diot, E. Le Bourhis, P. O. Renault, P. Goudeau, A. Bouaffad, O. Castelnau, D. Faurie, and F. Hild, *Development of a synchrotron biaxial tensile device for in situ characterization of thin films mechanical response*, *Review of Scientific Instruments* **81** (2010), 103903.
- [GVG⁺04] P. Goudeau, P. Villain, T. Girardeau, P.-O. Renault, and K.-F. Badawi, *Elastic constants investigation by X-ray diffraction of in situ deformed metallic multi-layers*, *Scripta Materialia* **50** (2004), 723 – 727.

- [HKA99] M. Hommel, O. Kraft, and E. Arzt, *A new method to study cyclic deformation of thin films in tension and compression*, *Journal of Materials Research* **14** (1999), 2373–2376.
- [HR06] F. Hild and S. Roux, *Digital Image Correlation: from Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties - a Review*, *Strain* **42** (2006), 69–80.
- [KRN⁺11] F. Kergourlay, C. Rémazeilles, D. Neff, E. Foy, E. Conforto, E. Guilminot, S. Reguer, Ph. Dillmann, F. Nicot, F. Mielcarek, J. Rebière, and Ph. Refait, *Mechanisms of the dechlorination of iron archaeological artefacts extracted from seawater*, *Corrosion Science* **53** (2011), 2474 – 2483.
- [MBH⁺10] K. Medjoubi, T. Bucaille, S. Hustache, J.-F. Bézar, N. Boudet, J.-C. Clemens, P. Delpierre, and B. Dinkespiler, *Detective quantum efficiency, modulation transfer function and energy resolution comparison between CdTe and silicon sensors bump-bonded to XPAD3S*, *Journal of Synchrotron Radiation* **17** (2010), 486–495.
- [MHP⁺11] K. Medjoubi, S. Hustache, F. Picca, J.-F. Bézar, N. Boudet, F. Bompard, P. Breugnon, J.-C. Clémens, A. Dawiec, P. Delpierre, B. Dinkespiler, S. Godiot, J.-P. Logier, M. Menouni, C. Morel, M. Nicolas, P. Pangaud, and E. Vigeolas, *Performance and Applications of the CdTe- and Si-XPAD3 photon counting 2D detector*, *Journal of Instrumentation* **6** (2011), no. 01, C01080.
- [MJ08] M.-E. Couprie and J.-M. Filhol, *X radiation sources based on accelerators*, *Comptes Rendus Physique* **9** (2008), 487 – 506.
- [NBV⁺06] D. E. Nowak, D. R. Blasini, A. M. Vodnick, B. Blank, M. W. Tate, A. Deyhim, D.-M. Smilgies, H. Abruna, S. M. Gruner, and S. P. Baker, *Six-circle diffractometer with atmosphere- and temperature-controlled sample stage and area and line detectors for use in the G2 experimental station at CHESS*, *Review of Scientific Instruments* **77** (2006), 113301.
- [NS93] I. C. Noyan and G. Sheikh, *Determination of the Mechanical Response of Thin Films with X-Rays*, *MRS Online Proceedings Library* **308** (1993), 3.
- [RBB⁺98] P.-O. Renault, K. F. Badawi, L. Bimbault, Ph. Goudeau, E. Elkaim, and J. P. Lauriat, *Poisson's ratio measurement in tungsten thin films combining an x-ray diffractometer with in situ tensile tester*, *Applied Physics Letters* **73** (1998), 1952–1954.

[RFB⁺12] P.O. Renault, D. Faurie, E. Le Bourhis, G. Geandier, M. Drouet, D. Thiaudière, and Ph. Goudeau, *Deposition of ultra-thin gold film on in situ loaded polymeric substrate for compression tests*, *Materials Letters* **73** (2012), 99 – 102.

[RGKL95] I. K. Robinson, H. Graafsma, A. Kvick, and J. Linderholm, *First testing of the fast kappa diffractometers at National Synchrotron Light Source and European Synchrotron Radiation Facility*, *Review of Scientific Instruments* **66** (1995), 1765–1767.

[RVC⁺03] P.O. Renault, P. Villain, C. Coupeau, P. Goudeau, and K.F. Badawi, *Damage mode tensile testing of thin gold films on polyimide substrates by X-ray diffraction and atomic force microscopy*, *Thin Solid Films* **424** (2003), 267 – 273.

[You99] H. You, *Angle calculations for a '4S+2D' six-circle diffractometer*, *Journal of Applied Crystallography* **32** (1999), 614–623.

Chapitre IV

Elasticité et endommagement de nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu en couches minces sous chargement bi-axial

Ce chapitre présente les résultats d'une étude s'étalant sur quatre campagnes de mesures au synchrotron SOLEIL. L'étude concerne des essais de traction bi-axiale *in-situ* couplés à la diffraction des rayons X et à la technique de corrélation d'images selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre III. Notre objectif principal est d'élucider les mécanismes de déformation dans un système nano-structuré modèle ; ici il s'agit d'un composite à matrice de tungstène contenant des dispersoïdes de cuivre (cf chapitre II). Tout d'abord, nous présentons une étude du comportement de ce système dans le domaine élastique pour deux chemins de chargements différents (équi- et non-équi-biaxial). Ensuite, l'étude est étendue au-delà du domaine élastique afin de déterminer la limite d'élasticité d'un tel système et ce tout d'abord sous un chargement équi-bi-axial. La limite d'élasticité obtenue pour le tungstène dans les films minces W/Cu nano-structurés sera comparée à celles des films minces de tungstène et de cuivre purs. Enfin, l'évolution de la limite d'élasticité du tungstène dans les nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu sera étudiée pour différents chemins de chargement non-équi-bi-axiaux mais symétriques où le ratio des contraintes principales est constant tout le long du chargement. Les résultats expérimentaux seront par la suite comparés à différents critères de plasticité ou de rupture. Une discussion sera menée à l'issue de cette confrontation pour décrire au mieux le comportement mécanique de tels systèmes sous chargements bi-axiaux.

IV.1 Configuration expérimentale

Pour rappel, les mesures optiques sont réalisées sur la face arrière non revêtue du substrat cruciforme en Kapton[®] à l'aide d'une caméra CCD installée en dessous de l'échantillon et les mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées sur le film mince à l'aide d'un détecteur 2D prototype XPAD (versions 3.1 et 3.2). Un schéma général des expériences est montré sur la figure IV.1.

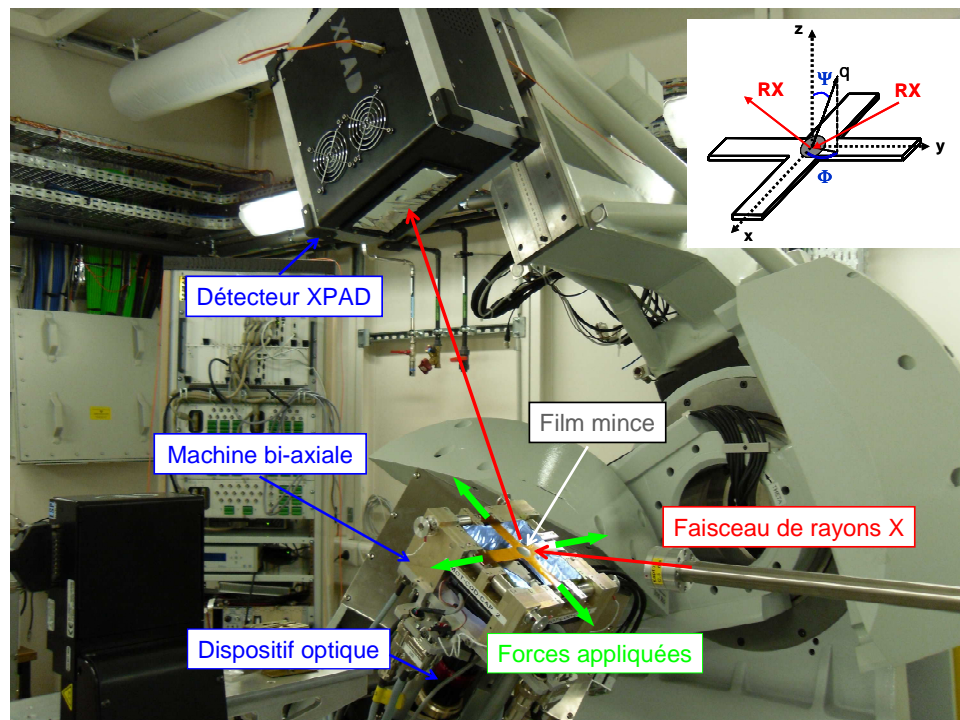


Figure IV.1: Configuration expérimentale générale des essais de traction bi-axiaux sur DiffAbs-SOLEIL. L'encart en haut à droite de l'image montre la géométrie des mesures de diffraction. Le chargement bi-axial est appliqué le long des axes x et y . La direction du vecteur de diffusion \mathbf{q} ($\mathbf{q} = (4\pi/\lambda) \sin\theta$, où θ est la moitié de l'angle de diffraction et λ , la longueur d'onde du faisceau incident) est défini par l'angle azimutal Φ et l'angle d'inclinaison Ψ (angle entre les plans diffractants et la normale à la surface de l'échantillon).

Pour toutes les expériences, le détecteur XPAD utilisé était monté sur le bras δ du diffractomètre kappa 6-cercles de la ligne de lumière DiffAbs et l'énergie du rayonnement X était fixée à 8,8 keV. La version 3.1 du détecteur XPAD a été utilisée pour les trois premières campagnes et la version 3.2 a été employée lors de la quatrième et dernière campagne de mesures. La configuration expérimentale propre à chaque campagne de mesures est donnée dans le tableau IV.1. La première campagne de mesures a été réalisée en mode 8-bunch alors que

toutes les autres campagnes de mesures ont été réalisées en mode 4/4. Le mode 8-bunch et le mode 4/4 correspondent à un courant d'électrons circulant dans l'anneau de stockage avec une intensité de 80 mA et 400 mA respectivement.

Le chargement en force se fait par paliers. Un chargement initial ou pré-chargement (entre 10 et 20 N) est systématiquement appliqué lors de la mise en place de l'échantillon dans la machine de traction afin d'éviter un déplacement en hauteur de l'échantillon pendant les tests de traction. Ainsi, les forces appliquées sont incrémentées par rapport à cette force initiale qui définit l'état de référence. La vitesse de déformation est de $8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ dans les branches de l'éprouvette cruciforme selon les deux directions de traction.

Campagne de mesures / date	1 / 06-2010	2 / 07-2010			3 / 04-2011	4 / 04-2012
Taille du faisceau (H×V, FWHM en μm^2)	320×370	320×370			340×340	340×340
Distance détecteur / échantillon (mm)	536	506			566	417
Système étudié [période × nombre ou épaisseur totale]	W/Cu [3 nm / 1 nm]×60	W [150 nm]	Cu [200 nm]	W/Cu [3 nm / 1 nm]×38	W/Cu [3 nm / 1 nm]×38	W/Cu [3 nm / 1 nm]×38
Famille de plans analysée	α -W {211}	α -W {211}	Cu {220}	α -W {211}	α -W {211}	α -W {211}
Temps de comptage (s)	30	10	20	10	30	20
Angles δ / Ω (°)	65,2 / 32,1	63 / 33	64,3 / 33,4	63 / 33	66 / 33	63 & 66 / 33
Angle de Bragg 2θ (°)	66,07 α -W (211)	66,07 α -W (211)	66,90 Cu (220)	66,07 α -W (211)	66,07 α -W (211)	66,07 α -W (211)

Tableau IV.1 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des mesures par diffraction des rayons X pour les quatre campagnes de mesures sur DiffAbs-SOLEIL. FWHM signifie que la taille du faisceau est défini par sa largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum en anglais) dans le sens horizontal H et vertical V.

IV.2 Comportement élastique de films minces nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu

Cette première étude concerne des essais effectués sur les nano-composites W/Cu comprenant 60 périodes dans la première campagne de mesures. Nous nous sommes intéressés à la réponse du tungstène étant donné que le volume diffractant du cuivre est trop faible pour être détecté par diffraction des rayons X (sous peine de temps d'acquisition trop important pour un rapport signal/bruit très faible). Les mesures ont été réalisées pour la famille de plans α -W {211} afin d'avoir une meilleure précision. Chaque cliché de diffraction correspond à un couple d'angles (Ψ, Φ) donné. Deux essais ont été réalisés sur le même échantillon : un essai équi-bi-axial et un essai non équi-bi-axial.

IV.2.1 Essai équi-bi-axial

Lors de cet essai, nous avons appliqué neuf étapes de chargement avec des incréments de forces allant de 0 jusqu'à 40 N (tableau IV.2). En ce qui concerne les mesures de DRX, la déformation élastique intra-granulaire pour un chargement équi-bi-axial s'écrit sous la forme suivante :

$$\{\varepsilon\}_{\Phi\Psi}^{\text{hkl}} = \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} \bar{\sigma} \sin^2 \Psi + 2S_1^{\text{hkl}} \bar{\sigma} \quad (\text{IV.1})$$

avec $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_{11} = \bar{\sigma}_{22}$; $\bar{\sigma}_{11}$ et $\bar{\sigma}_{22}$ sont les contraintes macroscopiques appliqués au film mince selon les axes principaux 1 et 2 de l'éprouvette respectivement. Étant donné que le tungstène est un matériau localement élastiquement isotrope, tous les modèles mécaniques donnent des valeurs de coefficients d'élasticité radio-cristallographiques identiques [Hau97, FCB+09] :

$$S_1^{\text{hkl}} = -\nu/E \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} = (1+\nu)/E \quad (\text{IV.2})$$

où E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau respectivement.

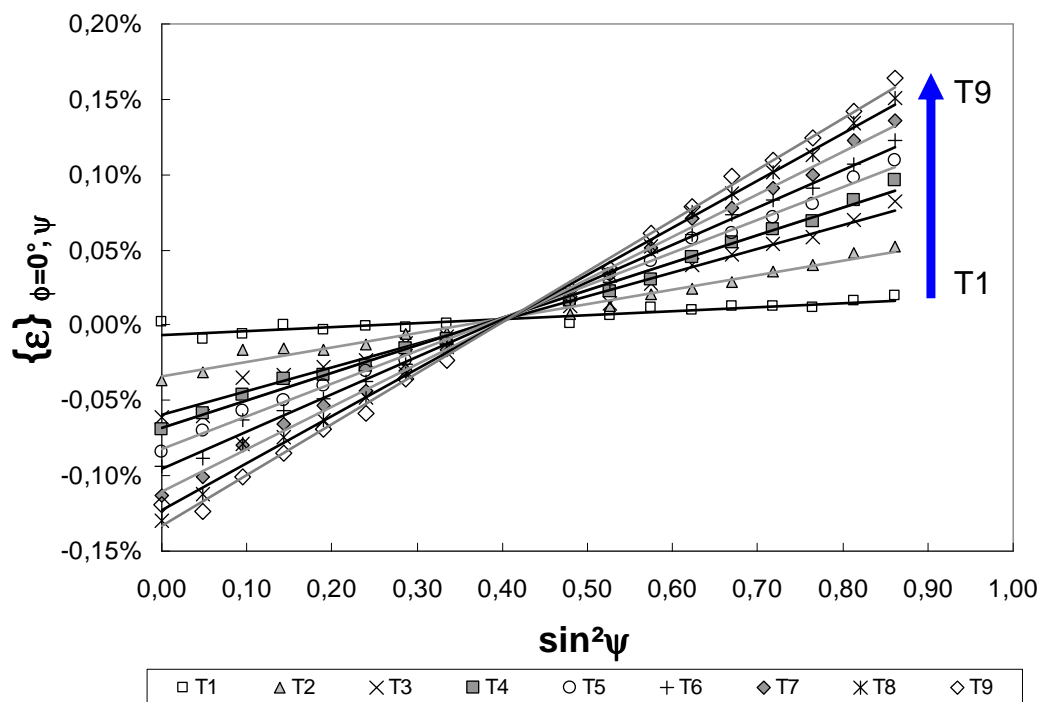
Etape de chargement	Incrément de force appliqué avant les mesures DRX (N)	Incrément de force appliqué après les mesures DRX (N)
T1	3.20	3.05
T2	10.50	10.15
T3	17.35	16.90
T4	20.65	20.30
T5	24.00	23.60
T6	27.40	26.95
T7	30.90	30.25
T8	34.25	33.60
T9	37.45	36.90

Tableau IV.2 : Incréments de force appliqués lors de l'essai équi-bi-axial (valeurs des forces lues sur le capteur avant et après les mesures de DRX). Le chargement initial est de ~10 N.

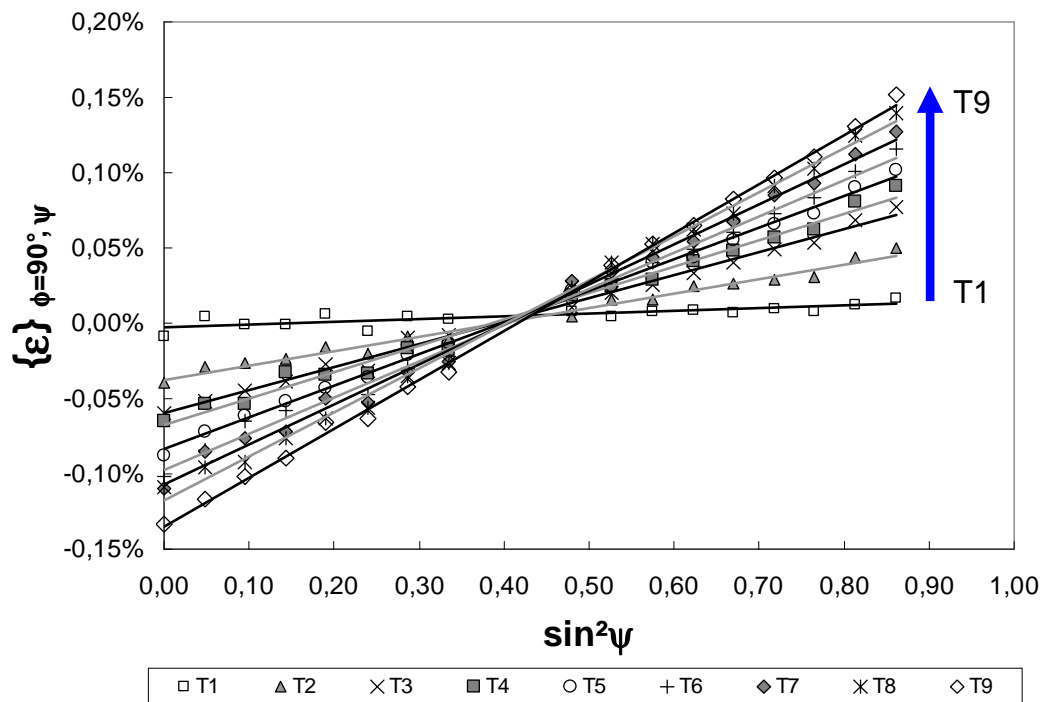
La figure IV.2 montre les courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ obtenues pour la famille de plans α -W {211} pour laquelle les mesures ont été réalisées pour 17 angles Ψ différents et ce pour chacune des deux directions $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$. Nous pouvons remarquer la très bonne linéarité des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ comme attendu pour un matériau élastiquement isotrope. La qualité des mesures est principalement due au grand nombre de points expérimentaux (17 angles Ψ) permettant d'obtenir des résultats fiables et une grande précision. En outre, les courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ se croisent en un point à déformation nulle quelle que soit la contrainte appliquée. D'après les équations (IV.1) et (IV.2), ce point d'intersection correspond à une déclinaison particulière des plans d'angle Ψ tel que :

$$\sin^2\Psi = \frac{2\nu}{1+\nu} \quad (\text{IV.3})$$

Nous déduisons des courbes obtenues, un coefficient de Poisson égal à $0,27\pm 0,01$. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur donnée dans la littérature pour du tungstène massif (0,28 ; [Smi76]). Cet excellent accord reflète la qualité des mesures effectuées.



(a)



(b)

Figure IV.2 : Déformations élastiques au sein des cristallites de $\alpha\text{-W}\{211\}$ pour un chargement équi-bi-axial. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires (régression des moindres carrés) des points expérimentaux.

A partir des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$, nous déterminons par la suite la déformation élastique dans les cristallites de tungstène en fonction de la force appliquée comme le montre la figure IV.3 où la déformation macroscopique calculée par corrélation d'images numériques est aussi représentée.

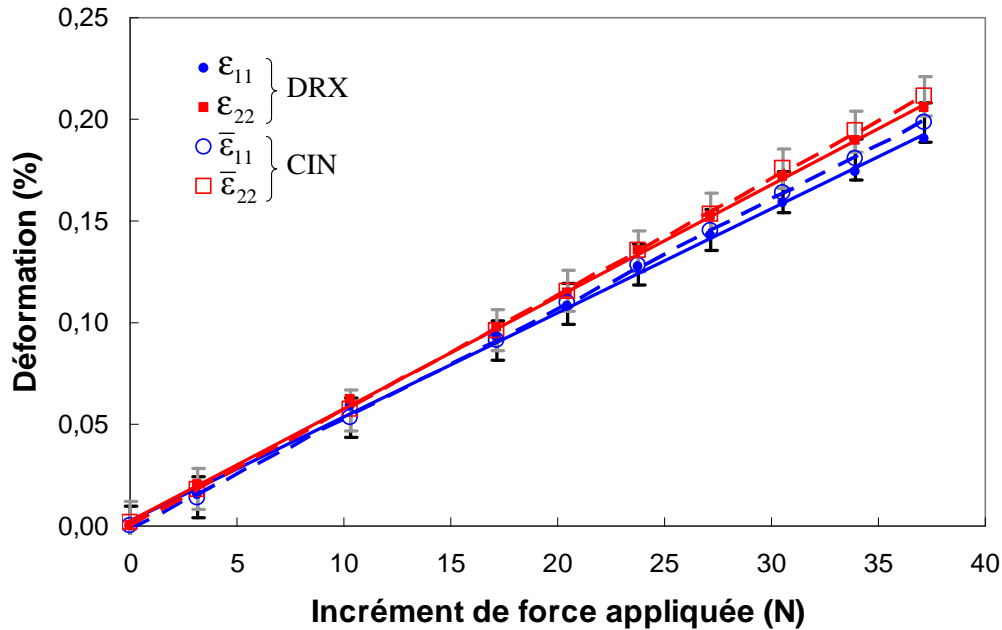


Figure IV.3 : Superposition des déformations élastiques mesurées par DRX et des déformations macroscopiques calculées par CIN pour un chargement équi-bi-axial. Les déformations macroscopiques présentées ici correspondent aux valeurs moyennes des déformations obtenues avant et après les mesures par DRX. Les droites en traits continus représentent les ajustements linéaires des points expérimentaux obtenus pour les mesures de DRX. Les droites en traits discontinus sont les ajustements linéaires des points expérimentaux obtenus par les calculs CIN. Les incertitudes de mesure représentées par les barres verticales sont de $\pm 10^{-4}$.

Cette courbe met, tout d'abord, en évidence une très bonne superposition des déformations mesurées à l'aide des deux techniques (DRX et CIN). Les valeurs sont identiques à 5×10^{-5} près. Ceci révèle un transfert total de la déformation à travers l'interface film-substrat et donc une bonne adhésion du film au substrat dans le domaine de déformation étudié, et ce même si le contraste mécanique entre les deux matériaux est important. En effet, le substrat de Kapton[®] est beaucoup moins rigide ($E_{\text{Kapton}} = 5 \text{ GPa}$) que le film mince métallique (tungstène par exemple avec $E_{\text{W}} = 410 \text{ GPa}$) ce qui est caractérisé par le premier paramètre de Dundurs α , défini dans le cas des contraintes planes par :

$$\alpha = \frac{E_1 - E_2}{E_1 + E_2} \approx 1 \quad (\text{IV.4})$$

où E_1 et E_2 sont les modules d'Young du film et du substrat respectivement [SM92].

En outre, cette courbe révèle un comportement élastique linéaire dans le domaine de déformation analysé. On notera aussi le fait que les deux composantes principales de déformation dans le plan s'écartent peu à peu l'une de l'autre. Cet écart est similaire pour les deux techniques de mesure ; il est supérieur à l'incertitude et supérieur à l'écart induit par la faible différence de force appliquée dans les deux branches de l'éprouvette cruciforme. Il révèle donc aussi une anisotropie mécanique du Kapton®.

IV.2.2 Essai non équi-bi-axial

Lors de cet essai, nous avons appliqué douze états de chargements pour lesquels nous avons suivi un trajet non équi-bi-axial en passant par des chargements équi-bi-axiaux (tableau IV.3) sachant que le chargement initial nécessaire à l'installation de l'échantillon est appliqué de façon égale sur les quatre branches de l'éprouvette cruciforme.

Etape de chargement	Incrément de force appliqué selon l'axe 1 (N)	Incrément de force appliqué selon l'axe 2 (N)
T1	6	0
T2	16	0
T3	20	0
T4	20	6
T5	20	16
T6	20	20
T7	20	26
T8	20	34
T9	20	38
T10	26	38
T11	34	38
T12	38	38

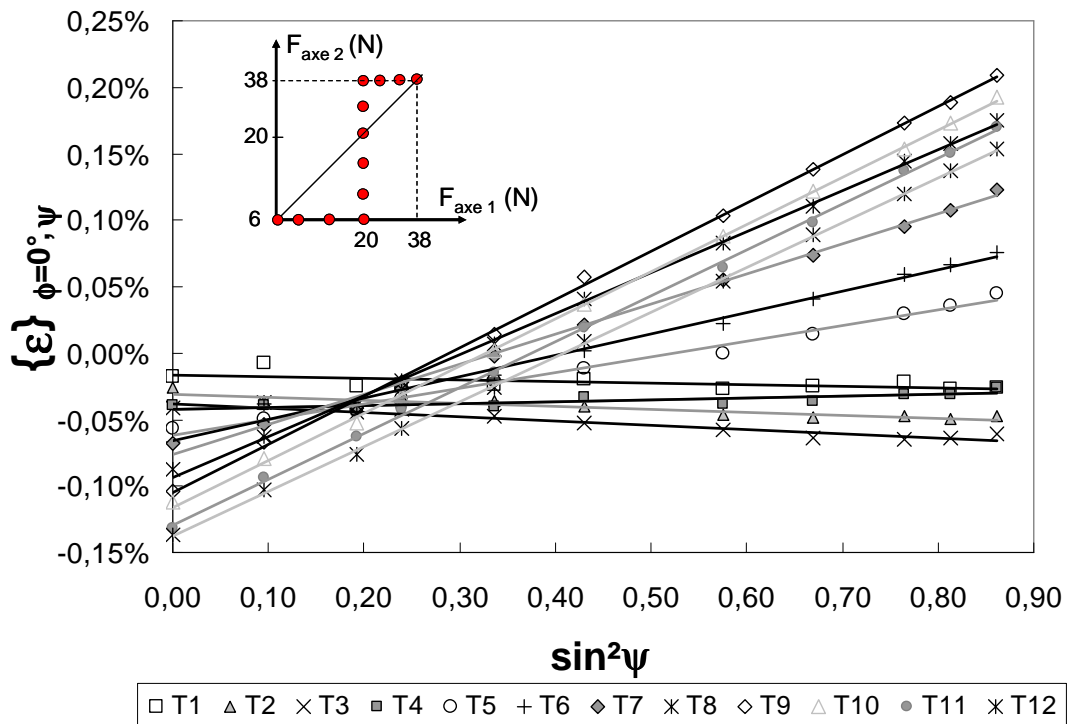
Tableau IV.3 : Incréments de forces appliqués lors de l'essai non équi-bi-axial (valeurs moyennes des forces avant et après les mesures de DRX). Le chargement initial est de ~10 N.

Le chemin de chargement peut être décomposé en cinq parties : deux correspondent à des chargements équi-bi-axiaux et les trois autres à des chargements non équi-bi-axiaux au cours desquels l'une des deux branches de l'éprouvette est tendue à force constante alors que l'autre branche est sous tension croissante. Pour un chargement non équi-bi-axial, les déformations élastiques intra-granulaires mesurées dans les cristallites de tungstène selon les deux directions $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$, respectivement, sont données par les expressions suivantes :

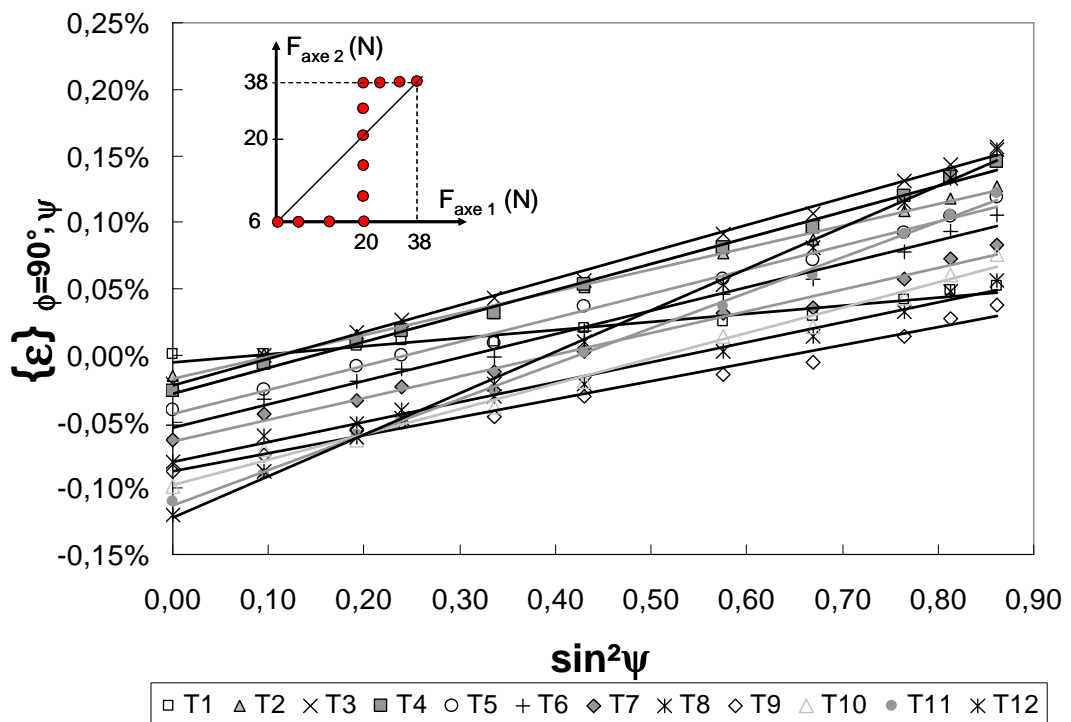
$$\{\varepsilon\}_{0,\Psi}^{\text{hkl}} = \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} \bar{\sigma}_{11} \sin^2 \Psi + S_1^{\text{hkl}} (\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}) \quad (\text{IV.5})$$

$$\{\varepsilon\}_{90,\Psi}^{\text{hkl}} = \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} \bar{\sigma}_{22} \sin^2 \Psi + S_1^{\text{hkl}} (\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}) \quad (\text{IV.6})$$

La figure IV.4 montre les courbes de $\varepsilon - \sin^2 \Psi$ obtenues pour la famille de plans $\alpha\text{-W}$ {211} pour laquelle les mesures ont été effectuées pour 11 angles Ψ . Nous pouvons remarquer, dans ce cas aussi, une très bonne linéarité des courbes $\varepsilon - \sin^2 \Psi$ et selon les deux directions $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$. Il est intéressant de noter le fait que le chemin de chargement appliqué entraîne un ratio de contraintes non constant tout le long de l'essai. Ceci explique la différence des déformations obtenues selon $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$ pour des chargements non équi-bi-axiaux et l'absence d'un seul point d'intersection avec la droite à déformation nulle (donnée par le chargement de référence) pour tous les états de charge.



(a)



(b)

Figure IV.4 : Déformations élastiques au sein des cristallites α -W pour un chemin de chargement non équi-bi-axial (cf l'encart de l'image). (a) selon $\Phi = 0^\circ$ et (b) $\Phi = 90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

Sur la figure IV.5, nous avons représenté l'évolution des déformations en fonction de $\sin^2\Psi$ pour trois types de chargements : un chargement équi-biaxial (état T6) et deux chargements non équi-bi-axiaux (T3 et T9) avec deux ratios de contraintes appliquées différents. Dans le cas du chargement T3, la branche d'axe 2 est plus sollicitée que la branche d'axe 1 contrairement au chargement T9. Par conséquent, le chargement T3 entraîne une déformation mesurée selon $\Phi=0^\circ$ plus faible que celle mesurée selon $\Phi=90^\circ$ comme nous pouvons le remarquer en considérant la pente des droites $\varepsilon - \sin^2\Psi$. En effet, la pente correspondant aux mesures selon $\Phi=0^\circ$ est plus faible que celle selon $\Phi=90^\circ$ et vice versa pour le chargement T9. Il est à noter que l'ordonnée à l'origine des droites $\varepsilon - \sin^2\Psi$ pour les deux directions $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$ est similaire ; ceci indique la bonne qualité des mesures et du chargement imposé.

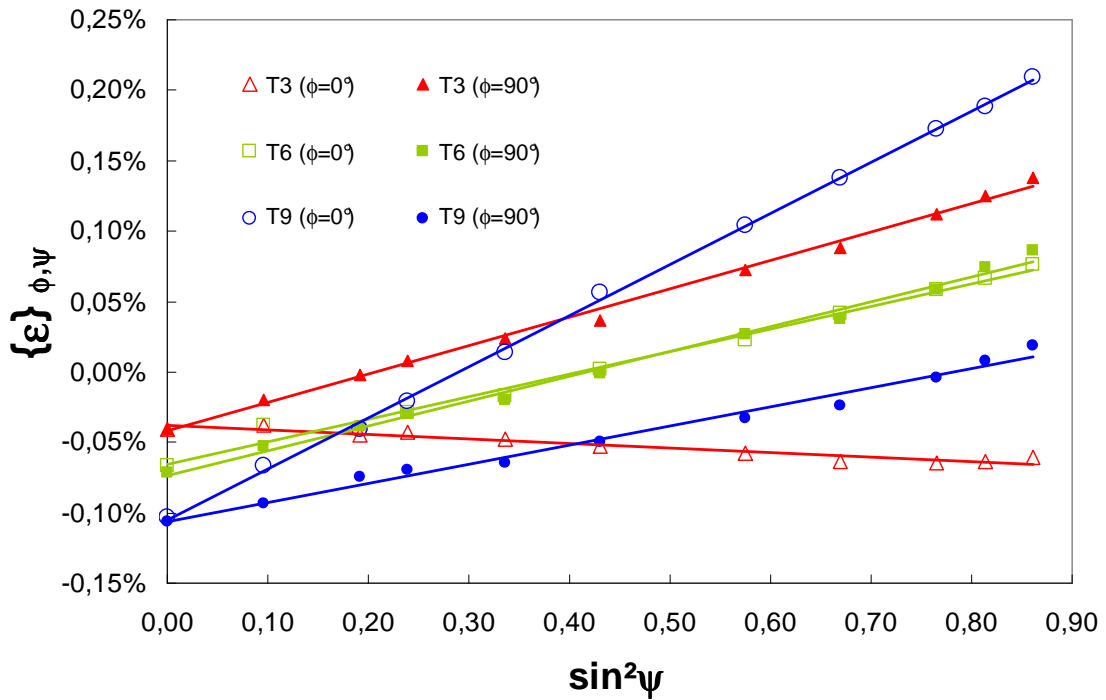


Figure IV.5 : Déformations élastiques au sein des cristallites α -W pour les états de chargement T3, T6 et T9. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

En partant des équations (IV.5) et (IV.6), il est possible de déterminer les différents points d'intersection avec la droite de déformation nulle. Nous avons pour $\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$ respectivement :

$$\sin^2\Psi_{\phi=0^\circ} = \frac{\nu}{1+\nu} \left(\frac{\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}}{\bar{\sigma}_{11}} \right) \quad \text{et} \quad \sin^2\Psi_{\phi=90^\circ} = \frac{\nu}{1+\nu} \left(\frac{\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}}{\bar{\sigma}_{22}} \right) \quad (\text{IV.7})$$

Le coefficient de Poisson peut être déterminé indépendamment des contraintes appliquées à partir de la somme des inverses des deux expressions décrites ci-dessus. En outre, le ratio de contraintes appliquées peut être évalué en calculant cette fois-ci le rapport. Le tableau ci-dessous résume les résultats trouvés pour chaque état de chargement. Nous définissons le ratio des contraintes appliquées R_σ comme étant égal à $\bar{\sigma}_{11} / \bar{\sigma}_{22}$. Ainsi, nous pouvons réécrire les deux équations précédentes :

$$\sin^2\Psi_{\phi=0^\circ} = \frac{\nu}{1+\nu} \left(\frac{R_\sigma + 1}{R_\sigma} \right) \quad \text{et} \quad \sin^2\Psi_{\phi=90^\circ} = \frac{\nu}{1+\nu} (R_\sigma + 1) \quad (\text{IV.8})$$

Etape de chargement	T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10	T11	T12
Ratio de contraintes	-	-	-	-	1,5	1,0	0,7	0,5	0,4	0,5	0,8	0,9
Coefficient de Poisson	-	-	-	-	0,26	0,26	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27

Tableau IV.4 : Ratio de contraintes appliquées et coefficient de Poisson déterminés à différents états de chargement lors de l'essai non équi-bi-axial. Le signe (-) désigne des valeurs aberrantes liées probablement à la mise en place de l'échantillon.

En ce qui concerne la valeur du coefficient de Poisson, nous retrouvons une valeur proche de celle déterminée dans le cas du chargement équi-bi-axial. En effet, la valeur moyenne du coefficient de Poisson est égale à $0,26 \pm 0,01$. En outre, le ratio de contraintes calculé pour le dernier chargement T12 montre bien une légère différence des contraintes appliquées selon les deux branches. Le chargement ne peut plus être considéré équi-bi-axial contrairement à l'état de chargement T6.

La figure IV.6 représente l'évolution de la déformation élastique dans les cristallites de tungstène et la déformation macroscopique en fonction de la force appliquée. Le chemin de chargement suivi se compose de trois étapes englobant trois chargements équi-bi-axiaux. Nous remarquons que ce type de chargement implique une déformation croissante dans la branche chargée à force croissante et une déformation décroissante dans l'autre branche maintenue pourtant à force constante. Ceci est dû à l'effet de Poisson. De même pour ce type de

chargement, nous obtenons une très bonne superposition des déformations (à 10^{-4} près) déterminées à l'échelle microscopique (DRX) et à l'échelle macroscopique (CIN).

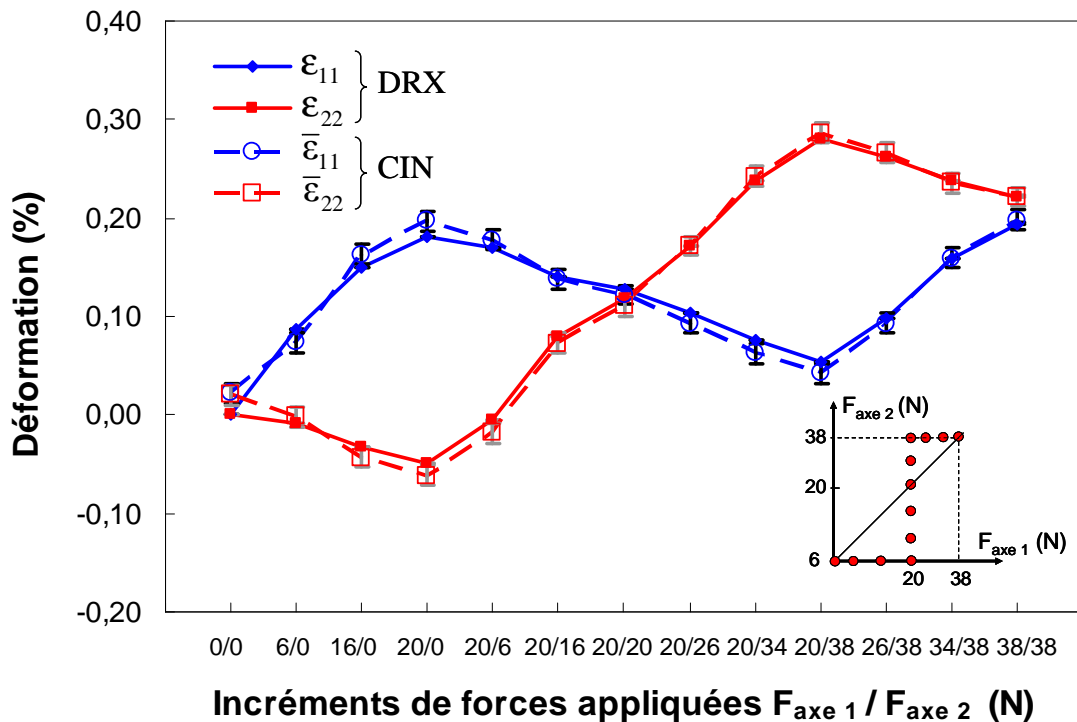


Figure IV.6 : Superpositions des déformations élastiques mesurées par DRX et des déformations macroscopiques calculées par CIN pour un chemin de chargement non équi-bi-axial. Les incréments de forces sont donnés pour les axes 1 et 2 respectivement. Les déformations macroscopiques présentées ici correspondent aux valeurs moyennes des déformations obtenues avant et après mesures DRX. Les barres d'incertitude verticales sont de $\pm 10^{-4}$.

En conclusion, nous avons démontré que la déformation est totalement transmise à l'interface film-substrat pour des déformations de faibles amplitudes dans le domaine élastique. Ceci montre que le film élaboré par pulvérisation ionique adhère parfaitement au substrat sans qu'une couche d'adhésion ne soit déposée ou que le substrat ne subisse un traitement de surface. Ce résultat a été aussi rapporté pour des films minces d'or sur Kapton[®] pour lesquels des mesures de DRX en 2D ont permis de suivre la réponse du film d'or et du substrat en Kapton[®] simultanément [GRB+10].

La valeur du coefficient de Poisson du tungstène nano-structuré a été trouvée légèrement inférieure à celle du tungstène massif ($0,27 \pm 0,01$ et $0,26 \pm 0,01$ contre $0,28$). En général, des effets de taille sur l'élasticité des matériaux sont attendus lorsque les tailles des grains sont inférieures à 5 nm [VGRB02, VBB+04]. Toutefois, cette valeur reste très proche de celle du

matériau massif avec un écart entre 4 et 7% sachant que l'erreur estimée sur cette valeur est de l'ordre de 4%. Nous signalons aussi l'importance de la texture cristallographique obtenue pour l'échantillon en question. En effet, les cristallites de tungstène sont caractérisées par une seule composante de texture de fibre α -W{110} permettant ainsi une analyse simple et précise des propriétés mécaniques. Il constitue en quelque sorte un échantillon modèle. Cependant, l'analyse du comportement d'un matériau polycristallin élastiquement anisotrope nécessite l'emploi de modèles micromécaniques tenant compte de la microstructure réelle du matériau et de la présence d'interactions élastiques entre grains d'orientations différentes [DS98, MDMK09, FDLB+10]. Par exemple, des films minces polycristallins présentant une combinaison de textures cristallographiques différentes sont généralement soumis à des contraintes triaxiales et hétérogènes induites par les interactions entre les grains du polycristal [Nix89, VNL+10].

IV.3 Limite d'élasticité – Transition vers l'endommagement

Cette partie concerne l'étude du comportement mécanique de films minces de tungstène, de cuivre et de nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu au-delà du domaine élastique. En particulier, l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de ces films sera étudié. Pour cela, trois types d'échantillons ont été élaborés et leurs limites d'élasticité respectives ont été déterminées. Il s'agit d'un film mince de W pur de 150 nm d'épaisseur, d'un film mince de Cu pur de 200 nm d'épaisseur et de nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu comprenant 38 périodes (cf. tableau II.1 Chapitre II). Cette étude a été menée dans le cas de chargements équi-bi-axiaux. En ce qui concerne les mesures par diffraction des rayons X, trente angles Ψ ont été utilisés allant de 0 jusqu'à 70°. Il faut signaler que ces mesures ont été réalisées seulement selon une seule direction azimutale ($\Phi=0^\circ$).

L'objectif principal étant de déterminer la limite d'élasticité des différents systèmes en films minces, il est important de tenir compte des déformations induites par les contraintes résiduelles dans l'analyse du comportement mécanique des films minces. Dans le cas d'un chargement équi-bi-axial, la déformation élastique intra-granulaire pour une famille de plans {hkl} s'écrit sous la forme suivante :

$$\{\varepsilon\}_{\Phi\Psi}^{\text{hkl}} = \ln\left(\frac{d_{\Phi\Psi}}{d_{\Phi\Psi}^{(0)}}\right) = \ln\left(\frac{\sin\theta_{\Phi\Psi}^{(0)}}{\sin\theta_{\Phi\Psi}}\right) = \left[\left(\varepsilon_{11}^{\text{Appl}} + \varepsilon_{11}^{\text{Res}}\right) - \left(\varepsilon_{33}^{\text{Appl}} + \varepsilon_{33}^{\text{Res}}\right)\right] \sin^2\Psi + \left[\varepsilon_{33}^{\text{Appl}} + \varepsilon_{33}^{\text{Res}}\right] \quad (\text{IV.9})$$

où $d_{\phi\psi}^{(0)}$ est la distance interréticulaire de référence et $\theta_{\phi\psi}^{(0)}$ est l'angle de diffraction de référence correspondants à l'état de chargement initial pris comme référence. $d_{\phi\psi}$ et $\theta_{\phi\psi}$ sont respectivement la distance interréticulaire et l'angle de diffraction mesurés après un incrément de force. ϵ_{11} et ϵ_{33} correspondent aux déformations dans le plan et hors du plan respectivement. La notation Appl (respectivement Res) représente la déformation appliquée (respectivement résiduelle).

Dans le paragraphe précédent, nous avons démontré que la déformation est transmise intégralement du substrat au film mince dans un domaine élastique linéaire. Dans ce cas, la déformation mesurée par DRX est égale à la déformation macroscopique déterminée par CIN à mieux que 10^{-4} près. En se basant sur ce constat, nous avons défini un critère permettant de déterminer une limite d'élasticité dans les films minces. Il s'agit de comparer la déformation élastique du film à la déformation macroscopique du substrat. En effet, nous avons observé qu'au-delà d'un seuil de chargement ces deux déformations s'écartent l'une de l'autre. La déformation du substrat n'est alors plus transmise intégralement en déformation élastique du film mince. Ce point de déviation nous permettra de définir la limite d'élasticité du film. Le critère adopté dans ce travail est illustré par la figure IV.7. Nous traçons la déformation élastique mesurée par DRX en fonction de la déformation macroscopique mesurée par CIN. La limite d'élasticité est définie comme le point à partir duquel les deux déformations divergent de 0,02%.

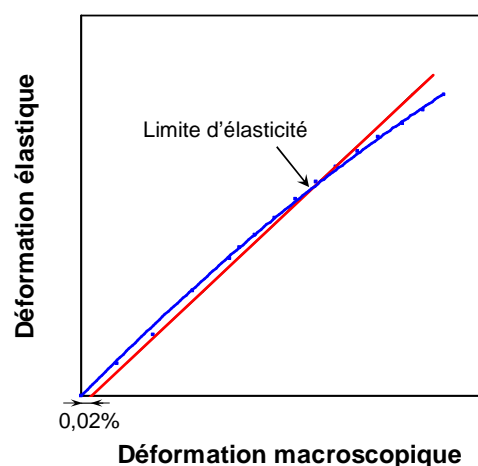


Figure IV.7 : Illustration du critère utilisé pour déterminer la limite d'élasticité. La courbe bleue représente la déformation élastique en fonction de la déformation macroscopique (données extraites de la figure IV.13c). La droite rouge est la droite de pente égale à 1 et à 0,02 % de déformation macroscopique.

IV.3.1 Etude du film mince de tungstène pur

Nous rappelons que ce film mince est caractérisé par la coexistence des deux phases α et β du tungstène et par une double texture de fibre au sein de la phase α d'axes $[110]$ et $[111]$ alors que la phase β est texturée selon la direction $[100]$.

Lors de cet essai, 31 chargements équi-bi-axiaux ont été appliqués au composite film/substrat. Les forces moyennes appliquées selon les deux axes de traction s'étendent sur un domaine allant de 14 à 170 N. Pour les mesures de DRX, nous nous sommes intéressés à la famille de plans α -W $\{211\}$. Cependant, la présence de la phase β entraîne la présence de trois autres pics de diffraction localisés de part et d'autre du pic α -W $\{211\}$. La figure IV.8 montre des diagrammes de diffraction pour certaines déclinaisons proches des directions de pôles. L'ajustement des pics a été fait en tenant compte de ces différents pics.

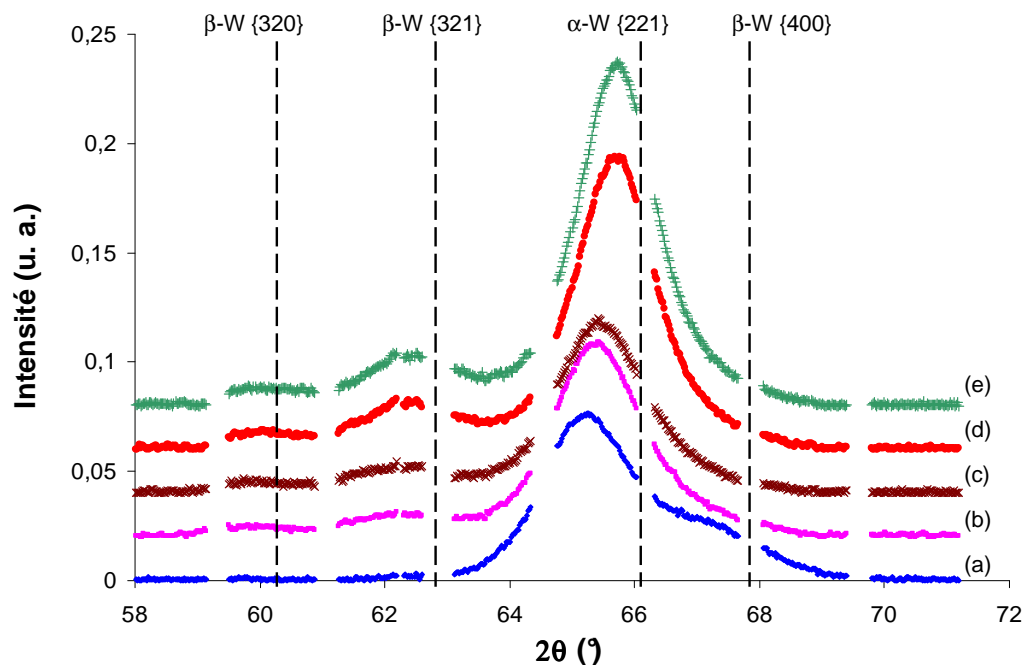


Figure IV.8 : Diagrammes de diffraction après intégration radiale des clichés 2D de diffraction obtenus pour le film mince de W aux déclinaisons (a) $\Psi=0^\circ$, (b) $\Psi=33,2^\circ$, (c) $\Psi=36,9^\circ$, (d) $\Psi=56,2^\circ$ et (e) $\Psi=58,1^\circ$. Les lignes verticales indiquent les positions attendues des pics de diffraction pour les deux phases du tungstène : α -W et β -W. Les pics sont décalés verticalement pour plus de clarté. Les points manquants sont des points aberrants correspondant aux zones mortes du détecteur. Le deuxième pic du β -W a été nettoyé d'un pic très fin provenant d'une diffusion parasite.

La figure IV.9 montre les courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ obtenues à chaque chargement appliqué pour la famille de plans $\alpha\text{-W } \{211\}$. Nous signalons que des points jugés aberrants à certains angles Ψ ne sont pas représentés sur la figure et ne sont pas pris en compte dans l'analyse ultérieure. Toutefois, le grand nombre de points de mesure (24 points) permet malgré cela de donner des résultats avec une bonne précision. Sur la figure IV.9, l'évolution de la pente des courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ reflète l'évolution de la contrainte totale (résiduelle + appliquée) dans les cristallites de $\alpha\text{-W}$ pendant l'essai de traction. La contrainte est calculée en supposant les contraintes planes, équi-bi-axiales et les coefficients d'élasticité radiocristallographiques égaux à :

$$S_1^{\text{hkl}} = \frac{-\nu}{E} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} = \frac{1+\nu}{E} \quad \text{où } E = 410 \text{ GPa et } \nu = 0,28.$$

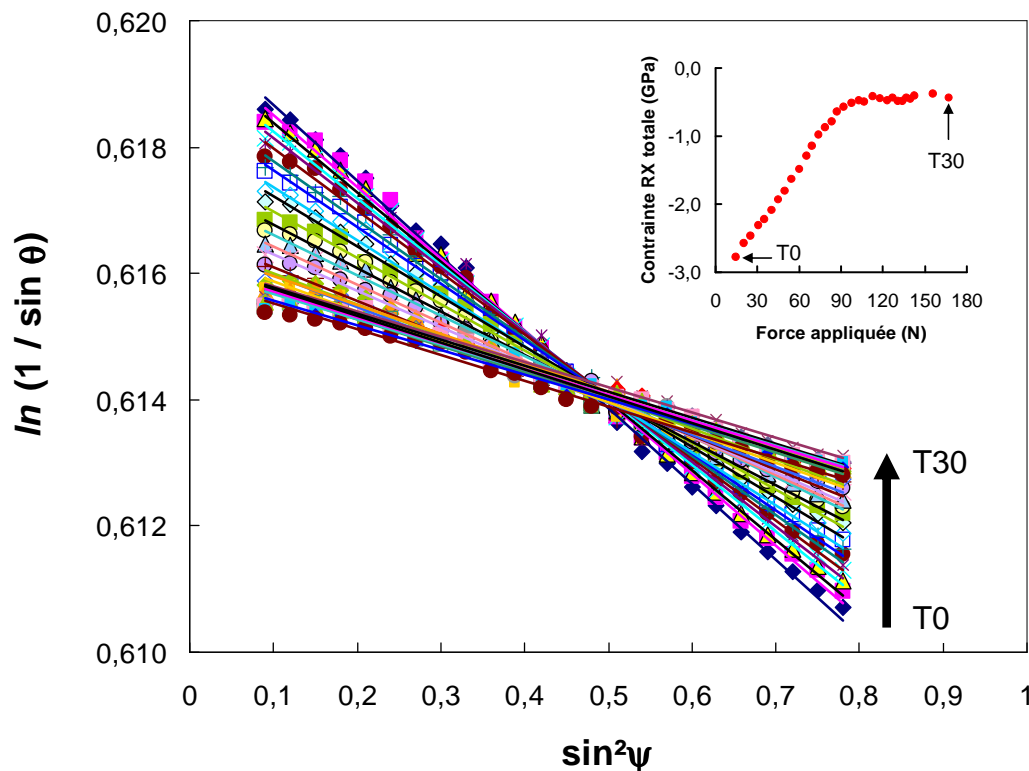


Figure IV.9 : Courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ à $\Phi=0^\circ$ pour la famille de plans $\alpha\text{-W } \{211\}$ au sein du film mince de W. L'ensemble film mince - substrat a été soumis à 31 chargements équi-bi-axiaux (de $T_0 = 14$ N jusqu'à $T_{30} = 170$ N). Les droites en traits continus représentent l'ajustement linéaire des points expérimentaux. L'encart montre l'évolution de la contrainte totale (résiduelle + appliquée) pendant l'essai de traction. La contrainte est calculée en utilisant les coefficients d'élasticité du tungstène massif.

A l'état initial, les cristallites de α -W sont soumises à de fortes contraintes de compression. Ces contraintes diminuent au fur et à mesure que la force appliquée augmente mais restent en compression jusqu'à la fin de l'essai c'est-à-dire pour une force appliquée maximale de ~ 170 N. La contrainte totale reste constante au-delà d'une force appliquée de ~ 100 N.

La déformation élastique a été déterminée à partir des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ comme définie par l'équation (VI.9) et en prenant comme état de référence le premier chargement ($T_0 = 14$ N). La déformation macroscopique a été par la suite comparée à la déformation élastique. Les figures IV.12 et IV.13 donnent l'ensemble des résultats pour les trois cas d'étude abordés dans ce paragraphe (W, Cu et W/Cu). Sur la figure IV.12, les déformations déterminées par DRX et CIN sont tracées en fonction de la force appliquée. A partir de cette figure, nous pouvons distinguer trois domaines de déformation. Dans le cas du film mince de W, la déformation élastique dans le film augmente linéairement et conjointement avec la déformation macroscopique du substrat jusqu'à une force de l'ordre de 55 N (domaine I). Au dessus de cette force correspondant à la fin du domaine I et au début du domaine II, la réponse du film s'écarte de celle du substrat. Dans ce deuxième domaine, le film continue de se déformer de façon linéaire jusqu'à une force appliquée de l'ordre de 100 N correspondant à une déformation élastique de 0,45 %. Le domaine III est représenté par le plateau indiquant la saturation de la déformation élastique moyenne mesurée par DRX dans le film.

La figure IV.13 introduit le critère permettant de déterminer la limite d'élasticité dans le film mince de W. La déformation élastique mesurée par DRX est représentée en fonction de la déformation macroscopique calculée par CIN. La limite d'élasticité est définie comme étant le point pour lequel l'écart entre les deux déformations est de 0,02 %. En ce qui concerne le film mince de W, nous avons trouvé une limite d'élasticité égale à 0,30 % environ. Cette limite caractérisant la fin du domaine I, correspond à des contraintes appliquées équi-bi-axiales de l'ordre de +1,3 GPa au sein de la phase α -W. En tenant compte des contraintes résiduelles présentes à l'état initial ($-3,0 \pm 0,4$ GPa), la limite d'élasticité apparente correspond à un état de contraintes totales de compression de $-1,7 \pm 0,4$ GPa.

IV.3.2 Etude du film mince de cuivre pur

L'analyse de la texture a révélé une composante majoritaire de texture de fibre {111} et une composante isotrope importante. Lors de cet essai, 30 chargements équi-bi-axiaux ont été

appliqués au composite film/substrat. Les forces moyennes appliquées selon les deux axes de traction s'étendent sur un domaine allant de 15 à 165 N. Pour les mesures de DRX, nous nous sommes intéressés à la famille de plans Cu {220}. La figure IV.10 montre les courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ obtenues pour chaque chargement appliqué pour le pic de diffraction Cu {220}.

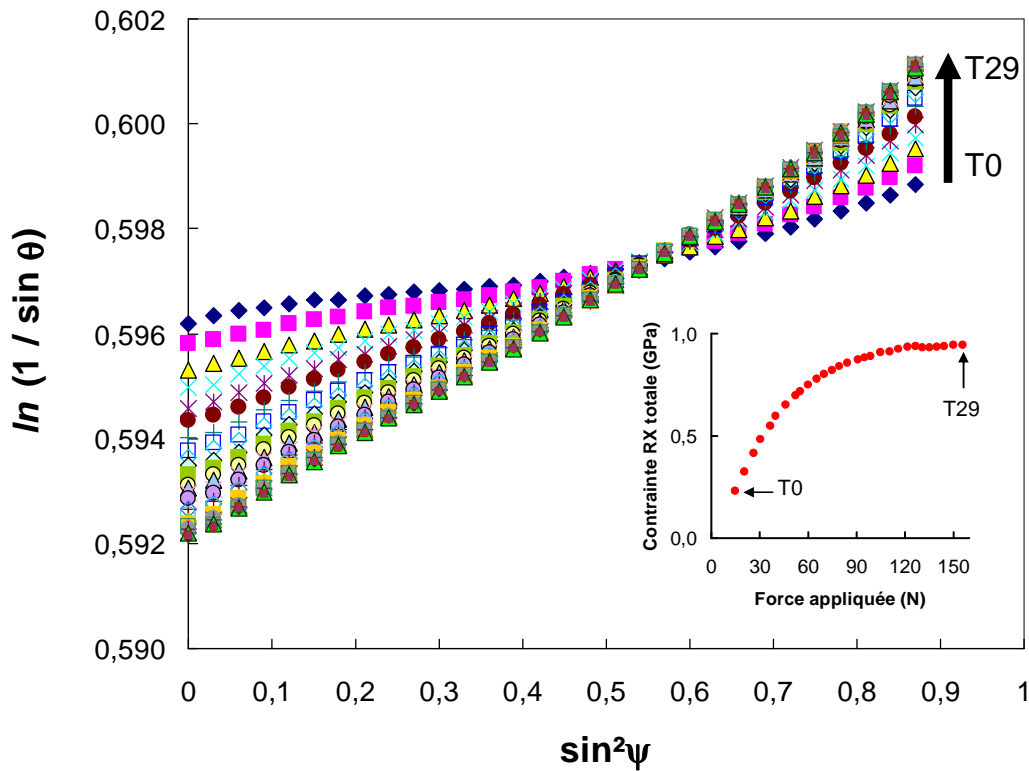


Figure IV.10 : Courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ à $\Phi=0^\circ$ pour la famille de plans Cu {220} au sein du film mince de Cu. L'ensemble film mince - substrat a été soumis à 31 chargements équi-bi-axiaux (de T0 = 14 N jusqu'à T30 = 170 N). L'encart montre l'évolution de la contrainte totale (résiduelle + appliquée) pendant l'essai de traction.

Les courbes ne sont pas linéaires puisque l'anisotropie élastique locale du cuivre associée à la texture du film induit cette non-linéarité [FDLB+10]. Toutefois la courbure est très faible du fait de la faible texture de fibre, le film présentant une proportion des cristallites d'orientations aléatoires prédominante. A l'image du film de tungstène analysé dans la partie précédente (IV.3.1), l'état de contrainte est calculé avec les coefficients d'élasticité radiocristallographiques

$$\text{sujvants : } S_1^{220} = 10,59 \text{ GPa}^{-1} \text{ et } \frac{1}{2}S_2^{220} = -2,70 \text{ GPa}^{-1}.$$

Les coefficients d'élasticité radiocristallographiques ont été calculés en prenant la moyenne de Reuss et Voigt, la texture cristallographique n'a donc pas été prise en compte. L'évolution de la contrainte totale dans les cristallites de Cu montre que le film est en tension

tout au long de l'essai de traction. La contrainte augmente lorsque la force appliquée augmente pour devenir constante à partir d'une force appliquée de l'ordre de 120 N.

La déformation élastique a été déterminée à partir des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ en prenant comme état de référence celui de premier chargement ($T_0 = 15$ N). Sur la figure IV.12b, les déformations déterminées par DRX et CIN sont tracées en fonction de la force appliquée sur le film mince de Cu. Nous définissons de même trois domaines de déformations distincts. Le premier domaine est caractérisé par une évolution équivalente entre la déformation élastique du film et la déformation macroscopique du substrat. Ce domaine s'étend jusqu'à une force appliquée de l'ordre de 45 N. Au-delà de cette force, le film continue de se déformer, la déformation élastique étant moindre que celle du substrat et ce jusqu'à une force appliquée de l'ordre de 105 N. La limite de ce deuxième domaine correspond à une déformation élastique de 0,36 %. Enfin, la déformation élastique devient constante correspondant au plateau du troisième domaine. En se basant sur le critère de limite d'élasticité représenté sur la figure IV.7, nous trouvons une limite d'élasticité du film mince de cuivre équivalente à celle trouvée dans le cas du film mince de tungstène à savoir 0,27 %. Cette limite qui caractérise la fin du domaine I, correspond à des contraintes équi-bi-axiales totales de l'ordre de +650 MPa au sein du film mince de cuivre, sachant que les contraintes résiduelles initiales sont quasiment nulles à 100 MPa près.

IV.3.3 Etude du film mince nanocomposite à dispersoïdes de cuivre W/Cu

La nano-structuration du tungstène a été obtenue grâce à un dépôt séquentiel des deux matériaux : le tungstène et le cuivre. L'échantillon étudié ici est un composite W/Cu avec 38 périodes déposés sur un substrat cruciforme de Kapton[®]. Pour ce composite, les sous-couches de W sont constituées de la seule phase α -W. Comme il a été reporté [GEC+11], l'introduction de cuivre à certain seuil (au delà de 0,5 nm) a pour effet d'éviter la formation de la phase β -W. De plus, au-delà de cette valeur seuil, le composite présente une texture de fibre unique et très marquée d'axe [110] au sein de la phase α -W.

L'échantillon a été soumis à 27 chargements équi-bi-axiaux allant de 9 jusqu'à 160 N. Pour les mesures de DRX, nous nous sommes intéressés à la famille de plans α -W {211}. La figure IV.11 montre les courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ obtenues à chaque chargement appliqué pour

la famille de plans α -W $\{211\}$. Cette figure reflète l'évolution de la contrainte totale (résiduelle et appliquée) dans les cristallites de W pendant l'essai de traction. Initialement, les cristallites de W sont soumises à des contraintes de compression. Ces contraintes diminuent au fur et à mesure que la force appliquée augmente. Ensuite, la valeur des contraintes devient positive (tension) en passant par un point zéro à une force appliquée de l'ordre de 88,7 N. A la fin de l'essai, les cristallites de W se trouvent dans un état de légère tension avec des contraintes bi-axiales de l'ordre de +0,6 GPa comme nous pouvons le voir sur l'encart de la figure IV.11 donnant l'évolution de la contrainte en fonction de la force appliquée. La contrainte totale est ensuite constante lorsque la force appliquée atteint ~ 100 N.

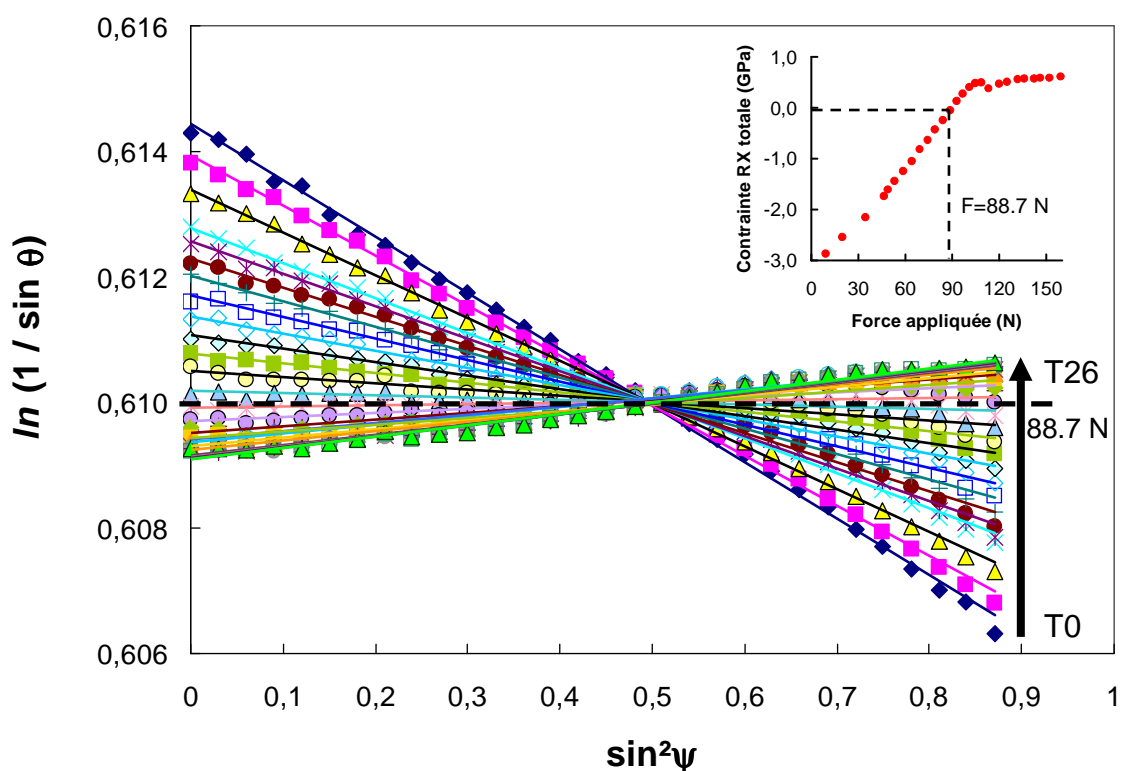


Figure IV.11 : Courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ à $\Phi=0^\circ$ pour la famille de plans α -W $\{211\}$ au sein des cristallites de W constituant le composite W/Cu $[3 \text{ nm} / 1 \text{ nm}] \times 38$. Le composite a été soumis à 27 chargements équi-bi-axiaux (de T0 = 9 N jusqu'à T26 = 160 N). L'encart montre l'évolution de la contrainte totale (résiduelle + appliquée) pendant l'essai de traction. La contrainte est calculée en utilisant les coefficients d'élasticité du tungstène massif. Les droites en traits continus représentent l'ajustement linéaire des points expérimentaux.

La déformation élastique a été déterminée à partir des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ en prenant comme état de référence le premier chargement (T0 = 9 N). Sur la figure IV.12c, les déformations déterminées par DRX et CIN sont tracées en fonction de la force appliquée dans le cas du composite W/Cu. Dans le premier domaine, la déformation élastique dans le film

augmente en suivant la déformation macroscopique du substrat jusqu'à une force de l'ordre de 75 N. Le deuxième domaine qui s'étend de 75 jusqu'à 100 N correspond à une déformation élastique de 0,49 à 0,67 %. Il est à noter que le film mince continue à se déformer linéairement en fonction de la force dans ce domaine. Le domaine III dans ce cas est légèrement différent des deux autres cas. En effet, la déformation élastique varie très peu au début de ce domaine comme dans les autres cas puis elle baisse sensiblement pour une force appliquée de 115 N environ avant d'augmenter légèrement et saturer à la fin du domaine.

La figure IV.13c montre la déformation élastique mesurée par DRX en fonction de la déformation macroscopique calculée par CIN. De même, nous pouvons distinguer 3 domaines de déformation comme définis sur la figure IV.11c. Suivant le critère défini précédemment, la limite d'élasticité du tungstène constituant le composite W/Cu est de l'ordre de 0,49 %. Cette limite correspond à des contraintes équi-bi-axiales appliquées de $\sim +2,9$ GPa au sein des cristallites de W. Si l'on tient compte des contraintes résiduelles à l'état initial du dépôt ($-3,3 \pm 0,4$ GPa), la limite d'élasticité apparente correspond à un état de contraintes totales légèrement en compression au sein des cristallites de W de l'ordre de $-0,4 \pm 0,4$ GPa.

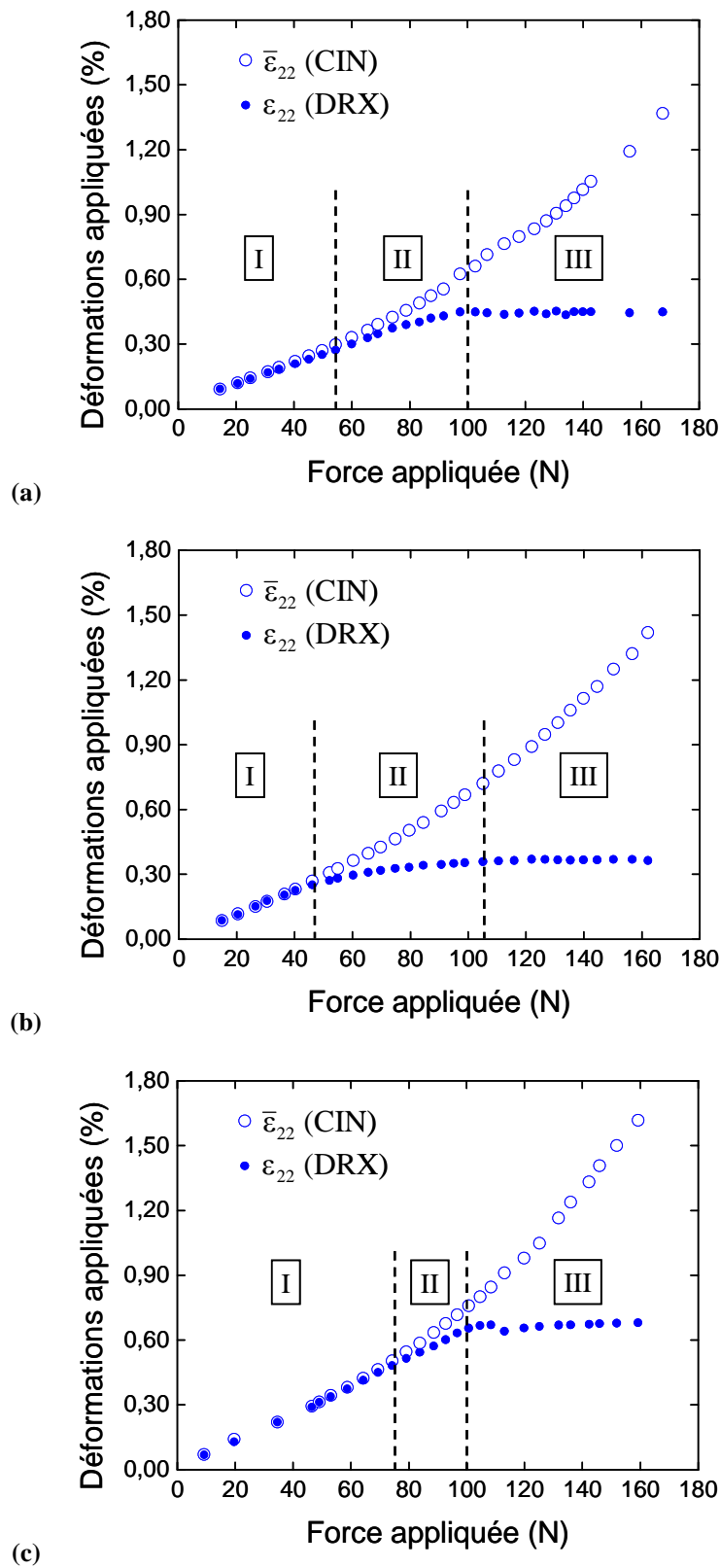


Figure IV.12 : Déformation élastique mesurée par DRX et déformation macroscopique déterminée par CIN en fonction de la force appliquée pour (a) le film mince de W, (b) le film mince de Cu et (c) le film nano-composite W/Cu [3 nm / 1nm] ×38 lors des essais de traction équi-bi-axiale.

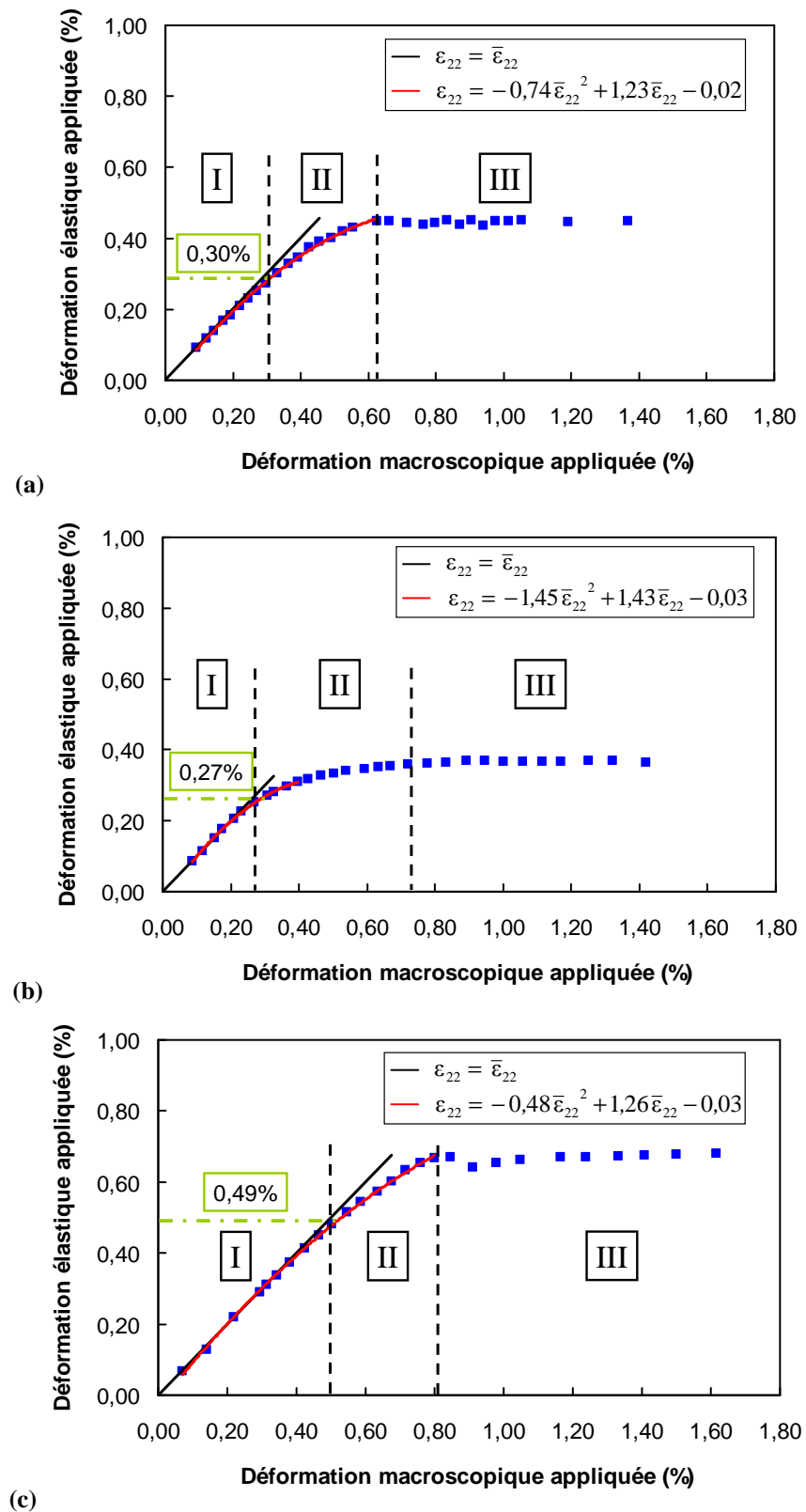


Figure IV.13 : Déformation élastique (RX) en fonction de la déformation macroscopique pour (a) le film mince de W, (b) le film mince de Cu et (c) le film nano-composite W/Cu [3 nm / 1 nm] ×38 lors des essais de traction équi-bi-axiale. L'incertitude sur les déformations est de $\pm 0,01\%$. Les courbes rouges représentent l'ajustement des points expérimentaux avec un polynôme de second degré utilisé pour la détermination de la limite d'élasticité.

Sur la figure IV.14, nous avons superposé les déformations macroscopiques calculées par CIN pour les trois échantillons étudiés précédemment lors des essais de traction équi-bi-axiale et ce pour une même direction d'anisotropie du Kapton[®]. Nous obtenons une très bonne répétabilité des essais. Ceci conforte nos résultats, la déformation des films minces étant contrôlée par la déformation du substrat. Il est à noter que le Kapton[®] se déforme de façon linéaire (au centre de l'éprouvette) jusqu'à une force équi-bi-axiale de l'ordre de 70 N à laquelle la déformation est de ~0,47%. Au dessus de cette force, le substrat en Kapton[®] se déforme de façon non linéaire caractéristique d'un comportement viscoélastique typique des polymères. En comparant les courbes présentées sur les figures IV.12 et IV.13, nous observons que le deuxième domaine défini pour chacun des échantillons étudiés prend fin pour une force appliquée de ~100 N qui correspond à une déformation appliquée de 0,8%.

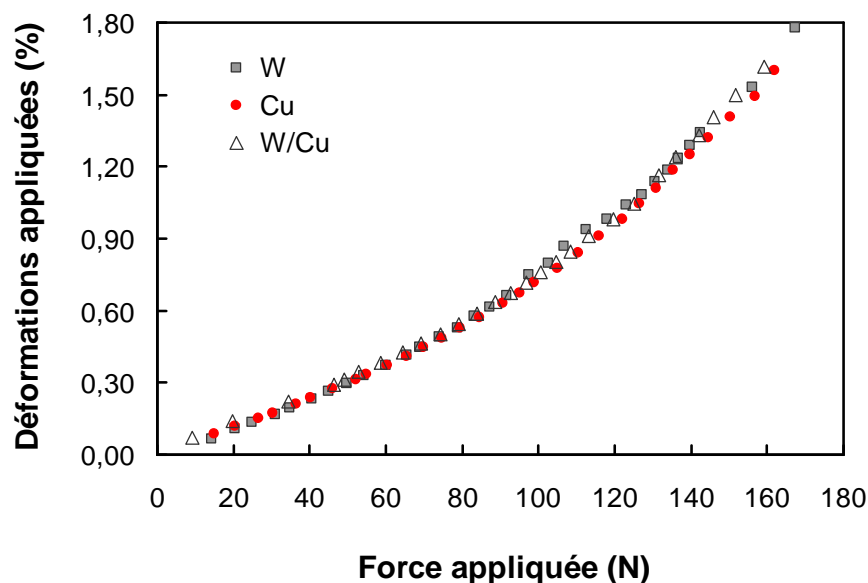


Figure IV.14 : Déformation macroscopique du substrat en Kapton[®] calculée par CIN en fonction de la force appliquée dans les trois cas étudiés (avec un revêtement de W, de Cu ou de W/Cu [3 nm / 1nm] ×38) lors des essais de traction équi-bi-axiale.

IV.3.4 Comparaison et discussion

Le comportement mécanique des trois systèmes en couches minces supportés par des substrats en Kapton[®] a été étudié en traction équi-bi-axiale. Dans les trois cas étudiés, nous avons identifié trois domaines de déformation. Le premier domaine est associé à un comportement élastique linéaire ; dans ce domaine, la déformation élastique du film mesurée par diffraction des rayons X est égale à la déformation macroscopique du substrat calculée par

corrélation d'images numériques. La limite d'élasticité de chacun des films a été déterminée selon un critère basé sur la détermination du point de bifurcation entre la déformation élastique du film et la déformation macroscopique du substrat. Nous avons choisi comme limite d'élasticité la déformation au-delà de laquelle les deux déformations (élastique et macroscopique) diffèrent de plus de 0,02%. Ceci met l'accent sur la nécessité de mesurer conjointement les déformations dans le film et dans le substrat afin de déterminer la limite d'élasticité avec une grande précision. En particulier, la représentation de la déformation élastique RX en fonction de la déformation totale DIC permet d'appréhender finement le rôle de l'interface entre le film et le substrat. C'est la première fois à notre connaissance que ce type de représentation est utilisé et que cette approche est proposée. Le tableau IV.5 résume les résultats pour les trois cas étudiés ici en rappelant les principales caractéristiques microstructurales.

D'après les figures IV.12 et IV.13, nous constatons que le domaine d'élasticité dans le cas du nano-composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu est plus large que dans le cas du film mince de tungstène pur. La limite d'élasticité du tungstène dans le composite W/Cu est supérieure à celle du tungstène pur en film mince (0,49% contre 0,30%). Ainsi, l'endommagement du film mince de tungstène pur survient pour un état de contraintes de compression très important ($-1,7 \pm 0,4$ GPa) contrairement au composite W/Cu ($-0,4 \pm 0,4$ GPa). Ce dernier peut donc supporter des contraintes appliquées considérables de l'ordre de +2,9 GPa en déformation élastique alors que le tungstène pur atteint sa limite d'élasticité pour une contrainte appliquée bien plus faible de +1,3 GPa environ. Cette différence de comportement entre les deux échantillons n'est pas anodine dans la mesure où elle met en évidence l'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques des matériaux. En effet, l'état de contraintes résiduelles initial et la microstructure ne sont pas identiques dans les deux échantillons. Ainsi, la présence de la phase β au sein du film mince de tungstène pur peut influencer de façon significative le comportement mécanique global du film mince de W et paraît être le facteur le plus important pour expliquer cette différence. Les propriétés mécaniques de la phase β ont été très peu étudiées et les données sont donc très rares dans la littérature. Toutefois, il est communément admis que les deux phases α et β du tungstène présentent des propriétés physiques et mécaniques très différentes et que la présence de la phase β peut avoir des effets néfastes sur le comportement mécanique global du film mince de tungstène pur. Une analyse poussée des déformations dans la phase β -W au cours de la traction permet de révéler que celle-ci passe en tension bien avant la fissuration observée au travers de l'évolution des déformations

dans la phase α -W. La figure IV.15 montre très clairement cet effet qui renforce le rôle néfaste attribué à la phase β -W dans le comportement mécanique du film de tungstène pur.

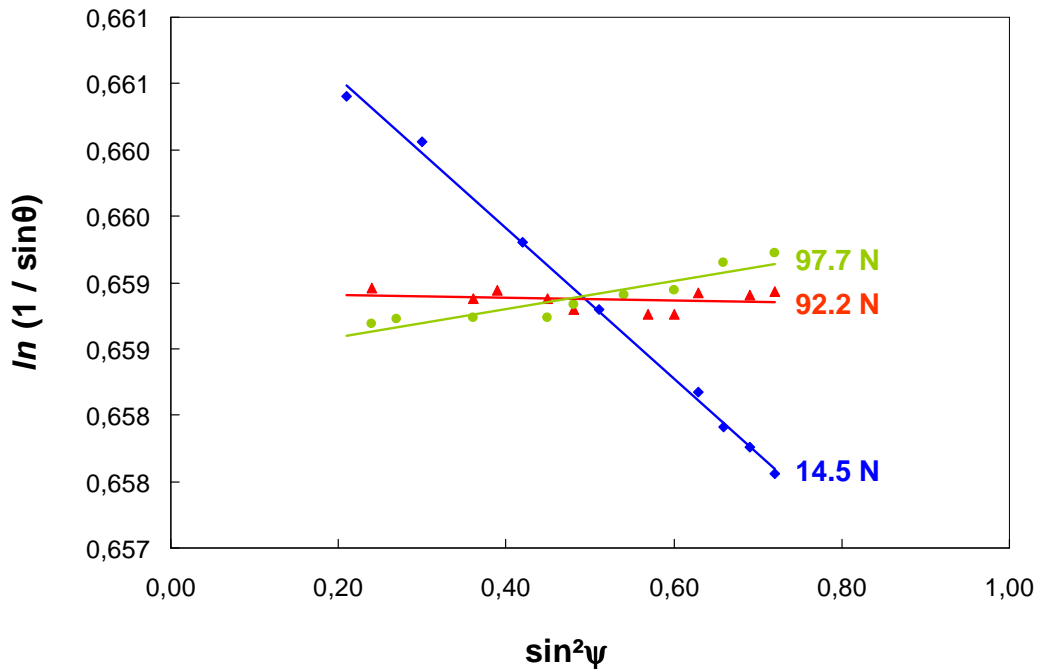


Figure IV.15 : Courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ à $\Phi=0^\circ$ pour la famille de plans β -W $\{321\}$ au sein des cristallites de W constituant le composite W/Cu $[3 \text{ nm} / 1 \text{ nm}] \times 38$. Seuls trois chargements équi-bi-axiaux sont présentés. Les droites en traits continus représentent l'ajustement linéaire des points expérimentaux.

Ainsi, Parreira et al. [PCC06] ont caractérisé des films minces de tungstène pur en fonction de la teneur en oxygène dans les films. En particulier, ils ont observé que pour de faibles concentrations (at. %) en oxygène, le film est exclusivement formé de la phase α correspondant à la dureté la plus élevée (entre 20 et 25 GPa). L'augmentation de la teneur en oxygène (jusqu'à 20 at. %) dans le film entraîne la formation de la phase β et une diminution de la dureté du film à 17 GPa. Le module d'Young du film diminue aussi lorsque la teneur en oxygène augmente. En particulier, un film composé de la phase α seule présente un module d'Young très élevé (450 GPa) contrairement à un film contenant en proportion non négligeable la phase β ($E \sim 300$ GPa). Ces résultats sont en bon accord avec d'autres études [LBB99, MSAG05]. En supposant que le coefficient de Poisson est identique pour les deux types de film, nous pouvons estimer la contrainte limite en déformation élastique en nous basant sur les résultats expérimentaux. Dans le cas d'un film de tungstène contenant de la phase α uniquement, une limite d'élasticité de 0,49% correspondrait à une contrainte limite de +3,1 GPa pour un module d'Young de 450 GPa (et $\nu = 0,28$). La présence de la phase β au sein de la phase α fait

baisser cette limite d'élasticité à 0,30% ce qui correspond à une contrainte limite de 1,3 GPa si l'on prend un module d'Young de 300 GPa (et $\nu = 0,28$). Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales obtenues (2,9 GPa et 1,3 GPa). Notons que ces valeurs sont à prendre avec précaution car les modules d'Young annoncées par Parreira et al. ont été déterminés par indentation et représentent donc une valeur moyenne sur le volume du film bi-phasé. Dans notre cas, nous avons utilisé les coefficients d'élasticité du tungstène α massif ($E = 410$ GPa et $\nu = 0,28$).

Echantillons	Date de dépôt	Contraintes résiduelles (GPa)			Texture(s)			Limite d'élasticité (%)	
		$\sigma_r^{\alpha-W}$	σ_r^{Cu}	σ_r^f	$\alpha-W$	$\beta-W$	Cu	$\alpha-W$	Cu
W	100706	-3,0	-	-2,0	{110} {111}	{100}	-	0,30	-
Cu	100707	-	0,1	0,3	-	-	{111}	-	0,27
W/Cu	100708	-3,3	-	-1,9	{110}	-	-	0,49	-

Tableau IV.5 : Récapitulatif des caractéristiques des trois échantillons en couches minces (W, Cu et W/Cu) étudiés sous déformation équi-bi-axiale. Les contraintes sont obtenues avec une erreur de 10%.

Une étude récente [YXC+11] a montré que la résistance en compression du tungstène contenant un mélange des deux phases est deux fois moins élevée que celle du tungstène contenant la phase $\alpha-W$ seulement (780 contre 1480 MPa). En outre, des travaux ont montré [Ahn87] que la résistance électrique de la phase $\beta-W$ est plus élevée que celle de la phase $\alpha-W$. Il est clair que la présence de la phase $\beta-W$ induit une détérioration des propriétés générales du film. L'effet des contraintes résiduelles est aussi très important. Cet effet peut être prononcé avec la présence de la phase $\beta-W$ au sein du film de tungstène. Villain et al. [VGL+03] ont étudié l'effet de différents paramètres lors des dépôts de tungstène sur des substrats en polyimide. Ces auteurs rapportent que l'introduction de l'oxygène lors du dépôt de tungstène favorise et stabilise la formation de la phase $\beta-W$ conduisant à une variation du volume du film. Cela peut générer de fortes contraintes dans le film et conduire à une mauvaise adhésion du film au substrat par la formation de craquelures. Dans la littérature, on attribue l'aspect fragile de la phase $\beta-W$ à sa morphologie de croissance. En effet, on observe une croissance colonnaire de la phase $\beta-W$ selon la normale à la surface au film conduisant à une microstructure poreuse [KMS+03] ce qui est en

accord avec l'observation d'une diminution de la densité du film lorsque cette phase existe [YXC+11]. Cependant, l'étude de Girault et al. semble montrer qu'il n'y a pas de porosité dans les échantillons élaborés par pulvérisation ionique [Gir08].

Le changement de pente observé sur les courbes dans le deuxième domaine de déformation signifie que la déformation appliquée par le substrat n'est plus transmise totalement au film. La baisse de la déformation élastique se traduit par la relaxation des contraintes dans le film qui est liée directement à l'endommagement du film. Les mécanismes pouvant expliquer cette observation sont la micro-plasticité à travers le mouvement de dislocations, le glissement des joints de grains, la diffusion aux joints de grain et l'apparition de microfissures. Dans le cas d'un matériau fragile (le tungstène ici), la diminution des contraintes (d'origine élastique pour nous) est principalement due à l'amorçage des craquelures dans le film [FHOS09, SLBM10]. Le développement des craquelures peut engendrer la décohésion du film à l'interface avec le substrat et la fragmentation du film où les parties adhérentes du film continuent à se déformer élastiquement comme le traduit l'évolution de la déformation dans le deuxième domaine. La déformation imposée par le substrat peut être aussi transmise aux joints de grains qui sont présents dans une proportion volumique importante au sein des films minces purs composés de grains nanocristallins et aux cristallites de Cu dans le cas du composite W/Cu.

Le plateau qui apparaît dans le troisième domaine indique la saturation de la déformation élastique moyenne avec très certainement une compétition entre l'augmentation de la densité de fissures qui entraîne une relaxation localisée de la déformation et de la déformation élastique dans les zones adhérentes. Celles-ci s'équilibrent de manière irrégulière au cours de la traction (compensation mutuelle) d'où la légère dispersion des points expérimentaux sur le plateau. Dans ce troisième domaine, le film mince de W et le composite W/Cu présentent des comportements similaires avec une chute de la déformation élastique à 0,4 et 0,6% pour le film mince de W et le composite W/Cu respectivement. Ces seuils de déformation correspondent à une force appliquée de 115 N pour les deux échantillons. Ensuite, la déformation élastique remonte progressivement mais de façon négligeable jusqu'à saturation. Cela peut résulter de la saturation de la fragmentation du film comme cela est observé dans le cas des films minces fragiles supportés par des substrats compliant. Des craquelures ont été observées en traction uni-axiale des films minces de tantale [FHOS09] ou des films minces d'or [RBV+03] déposés sur substrats de polyimide. La formation de fissures dans la direction de traction associée à la relaxation des

contraintes (élastiques) induit le flambage du film dans la direction perpendiculaire à la direction de traction par le développement des contraintes de compression selon cette direction. Cela conduit à la fragmentation du film puis au délaminage pour de grandes déformations (macroscopiques) appliquées dépassant 5%. Par exemple, un film mince de Ta de 100 nm d'épaisseur et déposé sur le même type de substrat que le nôtre présente des fissures perpendiculaires à la direction de traction et distantes de $\sim 10 \mu\text{m}$ pour une déformation appliquée de 0,3%. Cependant, la baisse de la contrainte dans le film de Ta est observée à partir de $\sim 1\%$ ($\sim 0,7\%$ pour un film de 200 nm). La saturation de la déformation élastique commence à $\sim 1,5\%$ où la surface des films de Ta est formée de fragments rectangulaires d'une dizaine de μm^2 . Ce seuil de déformation devient plus faible lorsque l'épaisseur du film augmente ($\sim 1\%$ pour 200 nm de Ta). Dans le cas de nos échantillons, le seuil de saturation de la déformation élastique est déterminé entre 0,6 et 0,8% de déformation appliquée ce qui est en bon accord avec les résultats de Frank et al. [FHOS09] même si leur étude correspondait à un cas de contraintes non équi-bi-axiales.

Lorsque les films sont soumis à des contraintes de traction équi-bi-axiales, la forme des endommagements dans les films est différente de ce qui est habituellement observé. Ainsi, des films minces d'oxyde de silicium déposés sur des substrats polymères (du poly-éthylène téréphtalate dit PET) se fragmentent par branchement des craquelures binaires formant un réseau de craquelures particulier [AL07]. L'initiation du branchement des craquelures est donnée pour une déformation (macroscopique) appliquée de l'ordre de 3%. La fragmentation du film augmente jusqu'à saturation du phénomène à 15% de déformation. La nature du substrat détermine aussi la forme de l'endommagement des films fragiles ou la densité de fissures [FGHS11]. Dans le cas du même type de film déposé sur des substrats de polypropylène ou de polyamide, le phénomène de fragmentation est similaire à celui des films sur substrats soumis à un chargement uni-axial [ALF03].

Dans notre cas où les films sont soumis aussi à des contraintes équi-bi-axiales, la saturation de la déformation élastique des films de tungstène commence à un seuil de déformation beaucoup plus faible. L'observation par microscopie optique de la surface des dépôts post-mortem n'a pas révélé de fissures visibles à part quelques craquelures dont la concentration est plus importante sur les bords qu'au centre du film (figure IV.16). Cela s'explique par le gradient de contraintes et en particulier des contraintes très élevées près du

congé de l'éprouvette de traction comme observé par corrélation d'images numériques et prédit par les calculs par éléments finis (cf. chapitre III). Nous supposons alors que l'endommagement procède du même phénomène que celui observé par Frank et al. [FHOS09].

Il est fort probable que les fissures se ferment après relâchement total de la force appliquée à l'échantillon à la fin de l'essai de traction ce qui ne permet pas ainsi de confirmer ou d'infirmer leur présence. N'ayant pas encore les moyens nécessaires pour suivre l'état de surface des films *in-situ* au cours de l'essai, des mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées après déchargement des films. Les résultats montrent que les films reviennent à leur état initial de contraintes ce qui appuie notre hypothèse. La fermeture des fissures a aussi été observée par Spolenak et al. [SLBM10].

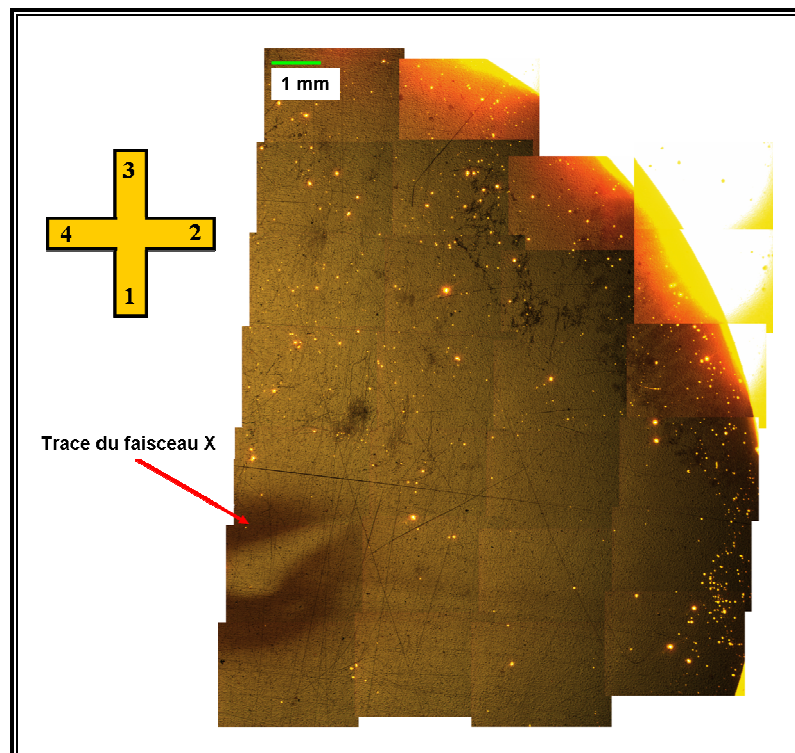


Figure IV.16 : Micrographie optique de la surface du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38 déposé sur une éprouvette cruciforme en Kapton après l'essai de traction. Les craquelures sont visibles en transmission.

En ce qui concerne le film mince de cuivre, le comportement global est caractéristique d'un matériau ductile avec trois domaines de déformation. Le premier domaine est élastique linéaire avec une limite de l'ordre de 0,27%. Cette limite est très supérieure à celle observée par Hommel et al. [HK01] pour un film de cuivre déposé sur le même type de substrat que le nôtre

(Kapton[®] avec 125 μm d'épaisseur) mais avec une épaisseur plus grande (1 μm). Ils trouvent par essai de traction uni-axiale, que le film se comporte de façon élastique linéaire jusqu'à 0,05%. Ils observent que la contrainte d'écoulement plastique déterminée à 0,1% et 0,5% de déformation plastique augmente en diminuant l'épaisseur du film (de 1 à 0,4 μm) mais aussi la taille des grains sans pouvoir séparer les contributions respectives des deux paramètres de façon claire car la variation de la taille des grains est directement liée à la variation de l'épaisseur. En général, des effets de taille sont évoqués pour expliquer l'augmentation de la limite d'élasticité lorsque la taille des systèmes est réduite. La dépendance de la limite d'élasticité en fonction de l'épaisseur a été aussi reportée par Yu et al. [YS04] sur des films minces de cuivre déposés sur Kapton[®]. En particulier, ils déterminent eux aussi une contrainte d'écoulement à 0,2% de déformation plastique et trouvent une valeur de 910 MPa pour des films de cuivre de 200 nm d'épaisseur. En suivant ce critère (à 0,2%), nous obtenons une contrainte d'écoulement de 840 MPa. La valeur trouvée par Yu et al. [YS04] dans le cas des essais de traction uni-axiale est légèrement plus grande que celle que nous avons obtenue. La différence peut être liée à une différence de microstructure. De même, ils ne considèrent pas l'éventuelle présence de contraintes résiduelles à l'état initial.

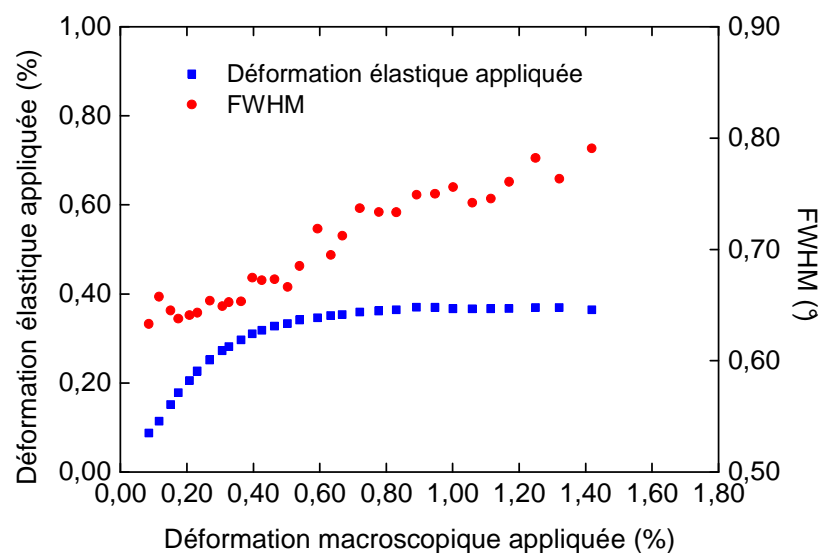


Figure IV.17 : Evolution de la déformation élastique et de la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la raie de Cu (220) à $\Psi=0^\circ$ en fonction de la déformation macroscopique appliquée sur le film mince de cuivre.

L'initiation de la plasticité du film de cuivre est établie au début du deuxième domaine comme l'atteste le changement de pente observé sur les figures IV.12 et IV.13 (déviation par rapport à la droite de pente égale à 1). Dans ce deuxième domaine, la déformation élastique

continue d'augmenter reflétant des effets de durcissement comme le montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction mesurée sur la raie (220) du cuivre utilisée pour extraire les déformations élastiques (figure IV.17). Dans le troisième domaine, la déformation élastique reste constante avec une légère diminution à la fin de l'essai alors que la largeur du pic augmente moins fortement avec la déformation macroscopique.

L'augmentation de la largeur des pics avec la déformation est due à la multiplication des dislocations et/ou à la présence d'inhomogénéités de contraintes au sein du film de cuivre. En effet, la différence des propriétés élastiques ou plastiques des différents grains induit des incompatibilités de déformation aux joints de grains. Les contraintes induites peuvent alors être relaxées par nucléation de dislocations aux joints de grains ce qui explique l'augmentation de la densité de celles-ci.

Il est à noter aussi que des effets de taille ont été rapportés pour des films minces de cuivre avec des épaisseurs inférieures à 400 nm où les mécanismes de déformation plastique sont différents de ce qui est généralement à une échelle plus grande. Gruber et al. [GBO+08] ont étudié l'évolution de la contrainte d'écoulement plastique de films minces de cuivre en fonction de l'épaisseur (allant de 30 jusqu'à 1000 nm). Ils observent que l'écoulement plastique devient de plus en plus important au fur et à mesure que l'épaisseur diminue. Entre 100 et 400 nm d'épaisseur, ils proposent à l'aide de modèles que la plasticité soit régie plutôt par la nucléation de dislocations partielles. Cet effet résulte de la proportion importante des interfaces et de joints de grains qui limitent le mouvement des dislocations.

Les incompatibilités de déformation créées au sein du film peuvent aussi être induire l'amorçage des fissures. Cela peut être à l'origine de la légère baisse de la déformation élastique observée à la fin de l'essai de traction. Cependant, une étude en traction uni-axiale de la fracture des films minces de cuivre sur substrats en Kapton[®] a révélé que la déformation critique (nécessaire à la nucléation des fissures) est de 9% pour des films de cuivre de 200 nm d'épaisseur [CHM12]. Dans notre cas, la déformation maximale appliquée ne dépasse pas 2%. En outre, aucune fissure n'a été observée à la fin de l'essai. L'hypothèse de la fissuration du film associée à la baisse de la déformation élastique n'est pas confirmée.

IV.4 Effet du ratio de chargement bi-axial sur le comportement mécanique de films minces nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu

Nous nous focalisons dans cette partie sur l'étude de la limite d'élasticité du tungstène de nano-composites W/Cu en fonction du ratio de forces appliquées selon les deux branches de l'éprouvette cruciforme. Il s'agit donc de la phase α -W dans les nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu comprenant 38 périodes. En particulier, sept ratios de force ont été employés : les échantillons ont été soumis à sept chemins de chargement différents en maintenant une proportion fixe entre la force $F_{\text{axe } 1}$ appliquée selon l'axe 1 et la force $F_{\text{axe } 2}$ appliquée selon l'axe 2. Nous définissons donc le ratio de force comme étant le rapport de ces deux forces :

$$R_F = F_{\text{axe } 1} / F_{\text{axe } 2}$$

Les ratios de force étudiés sont listés dans le tableau IV.6. Nous avons choisi d'appliquer la force la plus grande selon l'axe 2. La force selon l'axe 1 est alors déterminée à partir du ratio R_F . Différents chemins de chargement ont été appliqués au composite film/substrat avec une force moyenne $F_{\text{axe } 2}$ s'étendant sur un domaine allant de 14 à 150-180 N. Un schéma de l'ensemble des chemins de chargement suivis est donné sur la figure IV.18. Pour déterminer les déformations du film dans le plan avec précision, les mesures par diffraction des rayons X ont été réalisées sur la famille de plans α -W {211} en utilisant 14 angles Ψ selon les deux directions azimutales colinéaires aux axes de traction ($\Phi=0^\circ$ et $\Phi=90^\circ$) contrairement aux expériences présentées dans la partie IV.3 où seule une direction a été étudiée. Les résultats présentés ici sont extraits de deux campagnes de mesures (3 et 4) au synchrotron SOLEIL.

Nom de l'échantillon	110218	110328	110322	110217	110324	120306	120305
Ratio de forces	1,00 ± 0,02	0,90 ± 0,03	0,80 ± 0,04	0,64 ± 0,03	0,50 ± 0,03	0,33 ± 0,01	0,20 ± 0,02

Tableau IV.6 : Récapitulatif des échantillons étudiés et des ratios de force appliqués ($R_F = F_{\text{axe } 1} / F_{\text{axe } 2}$). Les incertitudes sont estimées à deux fois l'écart-type.

Les déformations élastiques mesurées par DRX sont par la suite confrontées aux déformations macroscopiques déterminées par corrélation d'images numériques selon la

méthode adoptée dans la partie précédente. La limite d'élasticité est déterminée selon le même critère défini précédemment. Ensuite, la contrainte à différents seuils (0,02%, 0,1% et 0,2%) de la déformation macroscopique appliquée sera déterminée. Ces résultats seront confrontés à des critères de plasticité et de rupture.

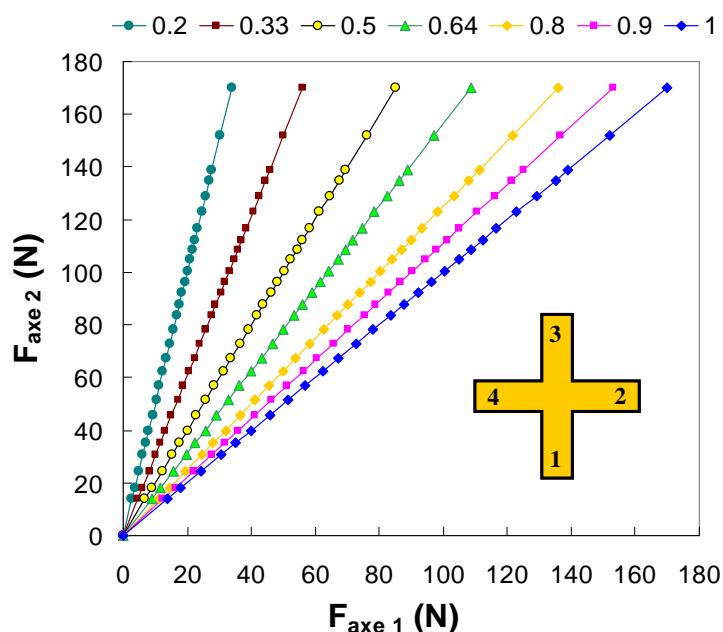
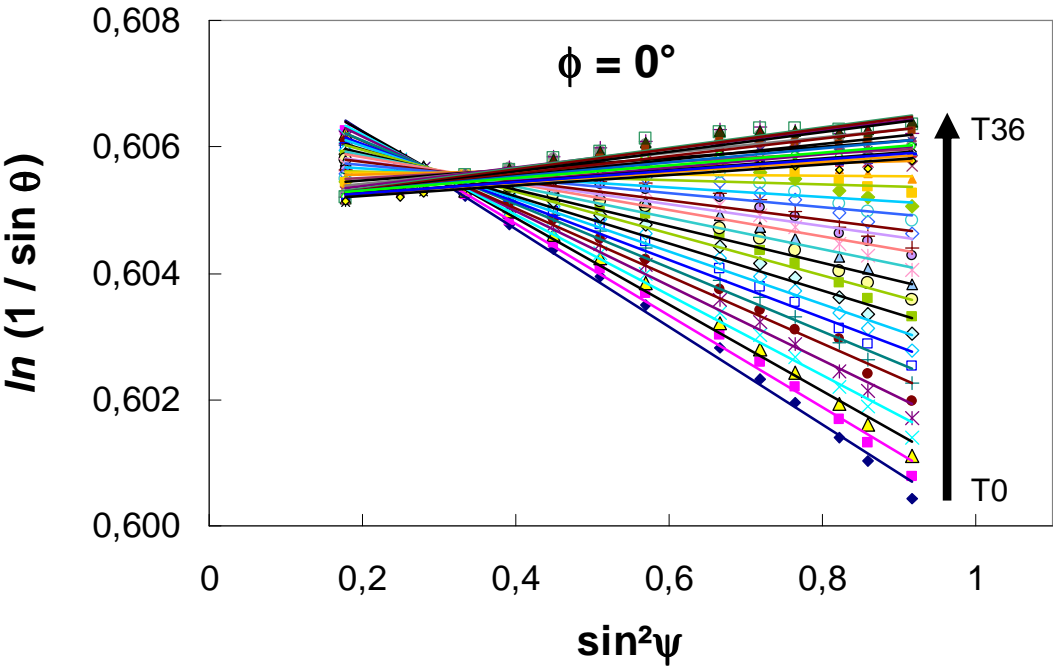


Figure IV.18 : Chemins de chargements appliqués selon les deux directions de traction correspondants à 7 ratios de force. L'axe 1 correspond à la direction 1-3 et l'axe 2 correspond à la direction 2-4.

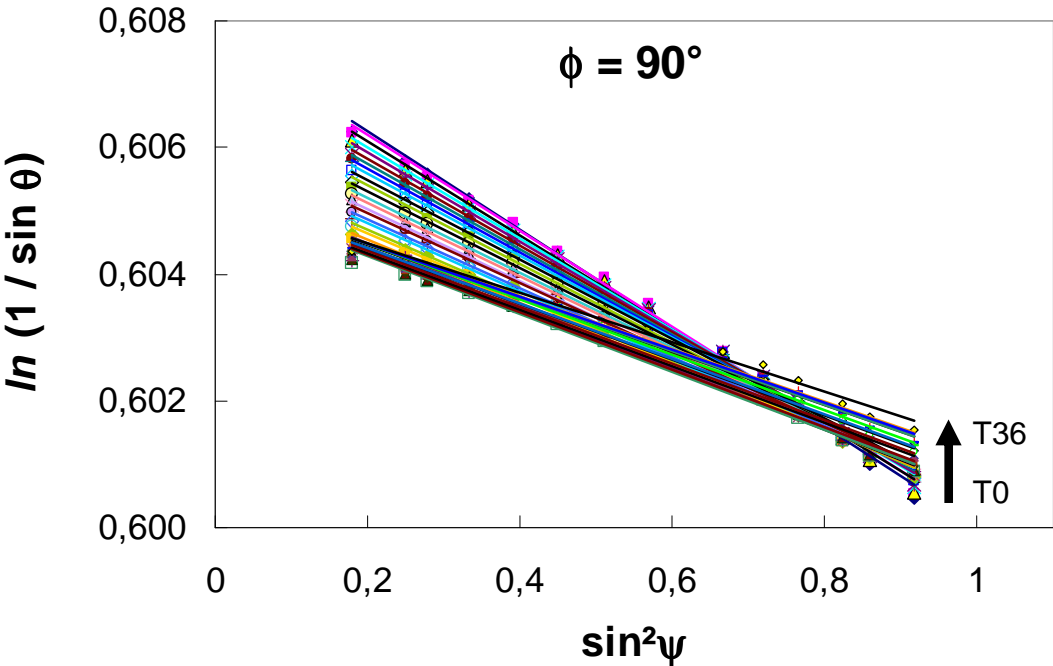
IV.4.1 Résultats expérimentaux

L'analyse des mesures DRX étant identique pour tous les échantillons, nous présentons ici une illustration de la méthode des $\sin^2\Psi$ sur un cas particulier de chargement non équi-bi-axial avec le ratio de force $R_F = 0,50$. Les détails pour les autres ratios sont donnés dans l'annexe 1. La figure IV.19 montre les courbes $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ obtenues pour la famille de plans $\alpha\text{-W}\{211\}$ à chaque chargement appliqué correspondant au ratio de force $R_F = 0,50$. Cette figure illustre l'effet du coefficient de Poisson sur l'évolution de la contrainte totale dans les cristallites de $\alpha\text{-W}$ pendant l'essai de traction. Initialement, les cristallites de $\alpha\text{-W}$ sont en état de contraintes de compression équi-bi-axiales. Lors du chargement, la contrainte totale selon la direction la plus sollicitée (axe 2) augmente de façon significative jusqu'à atteindre des contraintes de tension (la pente des droites $\ln(1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ est alors positive). En revanche, la contrainte totale selon l'autre direction qui lui est perpendiculaire (axe 1) est de plus en plus compressive lorsque le chargement appliqué augmente.

La figure IV.20 montre la déformation élastique en fonction de $\sin^2\Psi$ obtenues à partir des courbes de la figure IV.19 correspondant au même ratio de force ($R_F = 0,50$). Nous pouvons de même constater l'effet du coefficient de Poisson sur l'évolution de la déformation au sein des cristallites de W ayant des orientations différentes. En effet, la déformation est soit négative soit positive suivant la direction de mesure analysée. Il est à noter que la déformation mesurée pour les familles de plans des cristallites d'orientation particulière ($\sin^2\Psi = 0,29$ à $\Phi = 0^\circ$ et $\sin^2\Psi = 0,78$ à $\Phi = 90^\circ$) est nulle indiquant la conservation du paramètre de maille libre de contrainte. Cette direction particulière de déformation nulle correspond au point de croisement des droites comme cela est illustré sur la figure IV.20. Il est à noter que désormais le point d'intersection est différent d'une direction à l'autre du fait de la différence des forces appliquées selon ces deux directions (ratio de force différent de 1). Signalons qu'à partir d'une force donnée ($F_{\text{axe } 2} \sim 102$ N), les courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ ne passent plus par ce point de croisement et sont décalées par rapport à celui-ci. En outre, la pente des droites change peu à partir de cette force. Cela résulte de la saturation de la contrainte au sein des cristallites de tungstène. Dans ce domaine, la déformation n'est plus purement élastique et les conditions d'intersection sont modifiées comme observé expérimentalement.

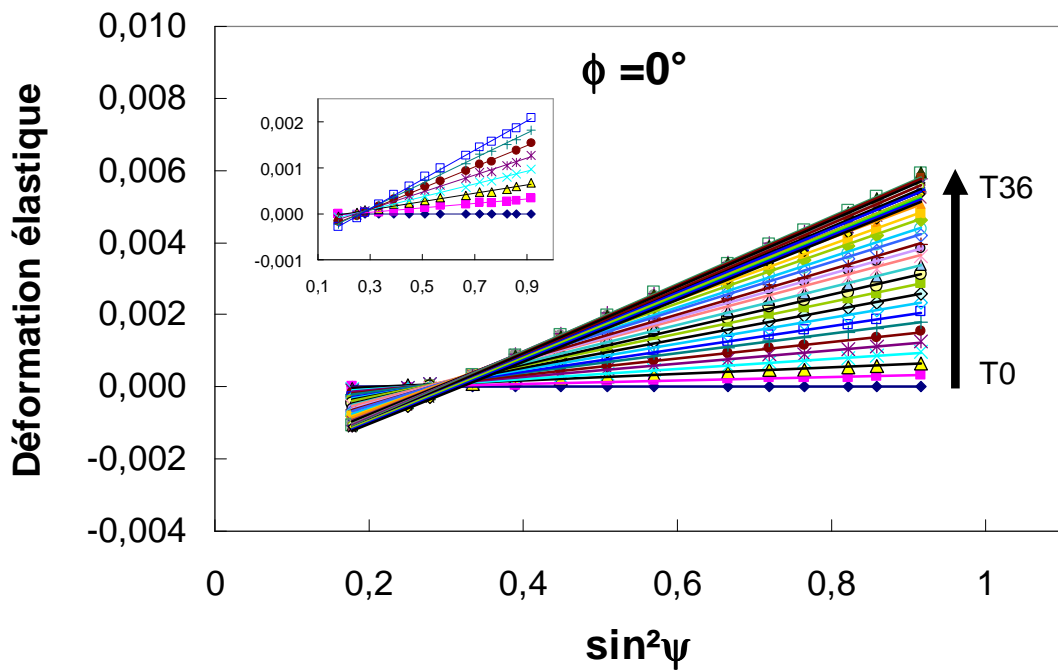


(a)

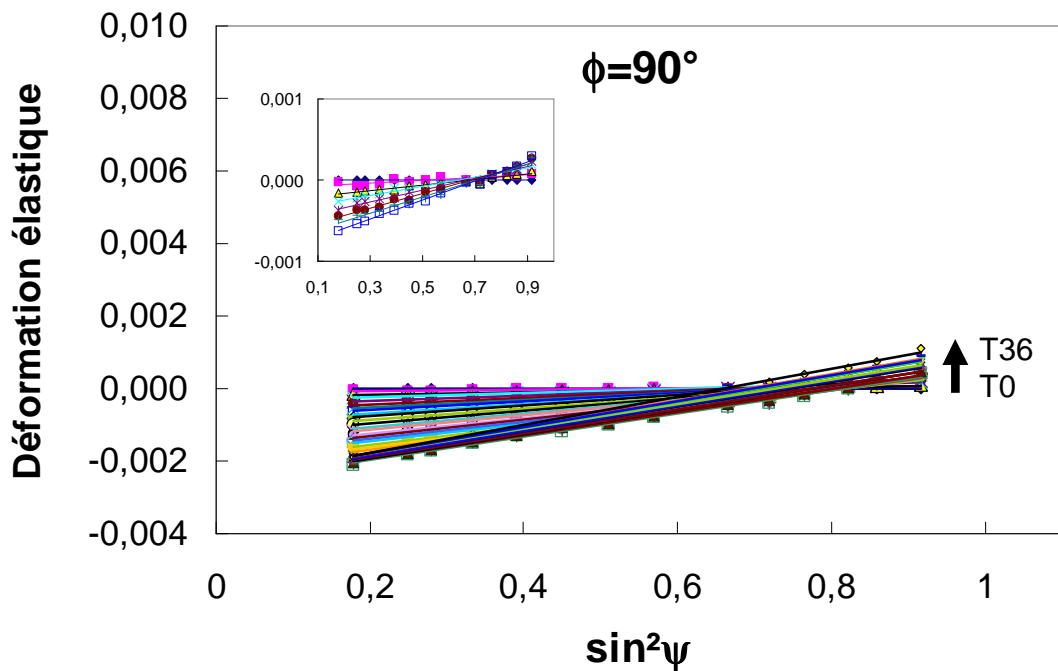


(b)

Figure IV.19 : Courbes $\ln (1/\sin\theta) - \sin^2\Psi$ pour la famille de plans $\alpha\text{-W} \{211\}$ au sein des cristallites de W du composite W/Cu $[3 \text{ nm} / 1 \text{ nm}] \times 38$. Le composite a été soumis à 37 chargements non équi-bi-axiaux (la force $F_{\text{axe } 2}$ s'étend de 14 N jusqu'à 160 N). (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.



(a)



(b)

Figure IV.20 : Déformation élastique en fonction de $\sin^2\Psi$ pour la famille de plans α -W {211} au sein des sous-couches de W du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38. Le composite a été soumis à 37 chargements non équi-bi-axiaux (la force F_{axe2} s'étend de 14 N jusqu'à 160 N). (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux. L'encart de chaque image présente les courbes correspondant aux 8 premiers chargements.

La déformation élastique a été déterminée à partir des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ en prenant comme état de référence le premier chargement ($F_{\text{axe } 1} = F_{\text{axe } 2} \approx 14 \text{ N}$). Les déformations déterminées par DRX et CIN sont ensuite tracées en fonction de la force appliquée. De même, nous avons tracé la déformation élastique du film en fonction de la déformation macroscopique du substrat permettant de déterminer la limite d'élasticité suivant le critère défini précédemment. Les figures IV.21 et IV.22 donnent l'ensemble des résultats pour les ratios de force étudiés.

Nous pouvons distinguer différents domaines de déformation dont l'étendue dépend du ratio de force appliquée. En effet, la limite de chaque domaine varie dès que le ratio de force est différent de 1. Ceci est très visible pour la composante de déformation ε_1 correspondant à la branche la moins sollicitée (axe 1). Selon cette direction, la force appliquée est tellement faible (effet de ratio) que la limite du premier domaine élastique peut être rapidement atteinte. Le premier domaine correspond au domaine élastique linéaire où la déformation élastique dans le film augmente en suivant la déformation macroscopique du substrat. Selon le ratio de force appliqué, nous observons deux ou trois domaines de déformation selon la branche la moins sollicitée.

En ce qui concerne l'essai équi-bi-axial (ratio $R_F = 1$), nous distinguons trois domaines de déformation identiques pour les deux composantes de déformation dans le plan. La définition de ces domaines est la même que celle faite dans la partie précédente pour le composite W/Cu soumis à un chargement équi-bi-axial. Dans le premier domaine, les cristallites de W se déforment de façon linéaire élastique en suivant la déformation du substrat jusqu'à $\sim 0,5\%$. Cette limite correspond à une force appliquée de $\sim 80 \text{ N}$. Dans le deuxième domaine, le comportement du film s'éloigne de celui du substrat (figure IV.21). Ceci est détecté aussi avec le changement de pente sur la figure IV.22 (déviation des courbes de la droite de pente égale à 1). Le deuxième domaine de déformation s'étend de 80 N jusqu'à 110 N . Le troisième domaine correspond à la saturation de la déformation élastique qui reste quasiment constante jusqu'à la fin de l'essai.

Lorsque le chargement appliqué s'écarte d'un chargement équi-bi-axial, la déformation obtenue sur la branche la moins sollicitée est le résultat de deux effets : l'effet de ratio et l'effet Poisson qui sont intimement corrélés. Etant donné que la force appliquée selon l'axe 2 est maintenue identique pour tous les ratios, la plage de force appliquée selon l'axe 1 devient de plus en plus restreinte à mesure que le ratio diminue (figure IV.18). La déformation résultante selon

l'axe 1 devient alors de plus en plus petite subissant en même temps la déformation selon l'autre direction (effet Poisson). Il s'ensuit que le domaine III correspondant au plateau de déformation peut ne pas exister et l'étendue des autres domaines devient différente d'un ratio à l'autre. Dans ce cas, nous trouvons que la limite d'élasticité (limite du domaine I) pour la composante de déformation ε_1 diminue de 0,40 jusqu'à 0,10% lorsque le ratio de force diminue de 0,90 à 0,50 alors que la limite d'élasticité de la déformation selon l'axe 2 (composante ε_2) varie peu dans ce domaine de ratio avec une déformation moyenne de l'ordre de 0,55%. La définition de chacun des trois domaines de déformation pour la composante de déformation ε_2 est la même que celle appliquée pour le ratio 1. En revanche, seuls deux domaines ont été mis en évidence pour la composante de déformation ε_1 s'apparentant aux deux premiers domaines de déformation de l'autre composante ε_2 .

Les ratios de force 0,33 et 0,20 sont des cas très particuliers car ils mettent en jeu des déformations négatives selon la direction la moins sollicitée (axe 1). En outre, la limite d'élasticité obtenue selon l'axe 2 pour ces deux ratios devient très grande pour atteindre 0,78% et 0,85% pour les ratios 0,33 et 0,20 respectivement. Trois domaines de déformations ont été mis en évidence pour la déformation selon l'axe 2 comme pour les autres ratios. La limite d'élasticité selon l'axe 1 est de -0,22 et -0,40% pour les ratios 0,33 et 0,20 respectivement. En ce qui concerne la déformation selon cet axe, seuls deux domaines de déformations ont été mis en évidence pour le ratio 0,33 alors que trois domaines de déformation distincts sont visibles pour le ratio 0,20. Cette fois-ci, l'étendue du premier domaine de déformation est différente de celle obtenue pour les autres ratios. En effet, la limite du premier domaine est atteinte à 70-80 N pour tous les ratios sauf 0,33 et 0,20 où les limites obtenues correspondent à 60 et 36 N respectivement.

Il est intéressant de remarquer qu'en diminuant le ratio, la déformation obtenue selon l'axe 1 décroît en basculant en déformation négative. On doit s'attendre à un passage par une déformation nulle correspondant à un ratio de force particulier d'une valeur comprise entre 0,33 et 0,50 comme le laisse prévoir l'évolution de la déformation sur les figures IV.21 et IV.22.

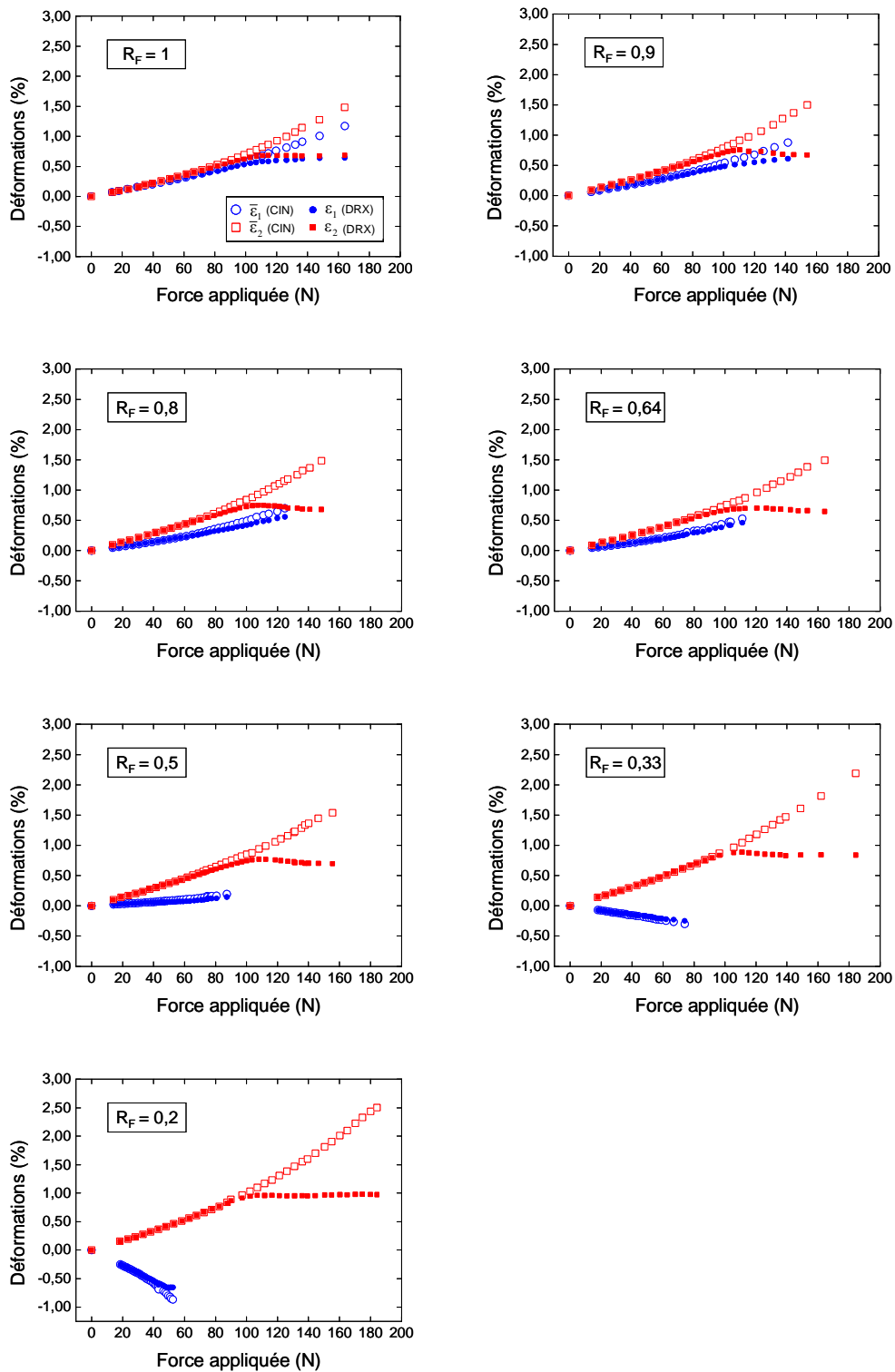


Figure IV.21 : Déformation élastique du nano-composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38 déposé sur Kapton[®] mesurée par DRX et déformation macroscopique calculée par CIN en fonction de la force appliquée pour différents ratios de force (R_F entre 0,20 et 1,00) selon les deux directions de traction : axe 1 en bleu et axe 2 en rouge. Les symboles vides correspondent aux données issues des calculs CIN et les symboles pleins correspondent aux mesures DRX.

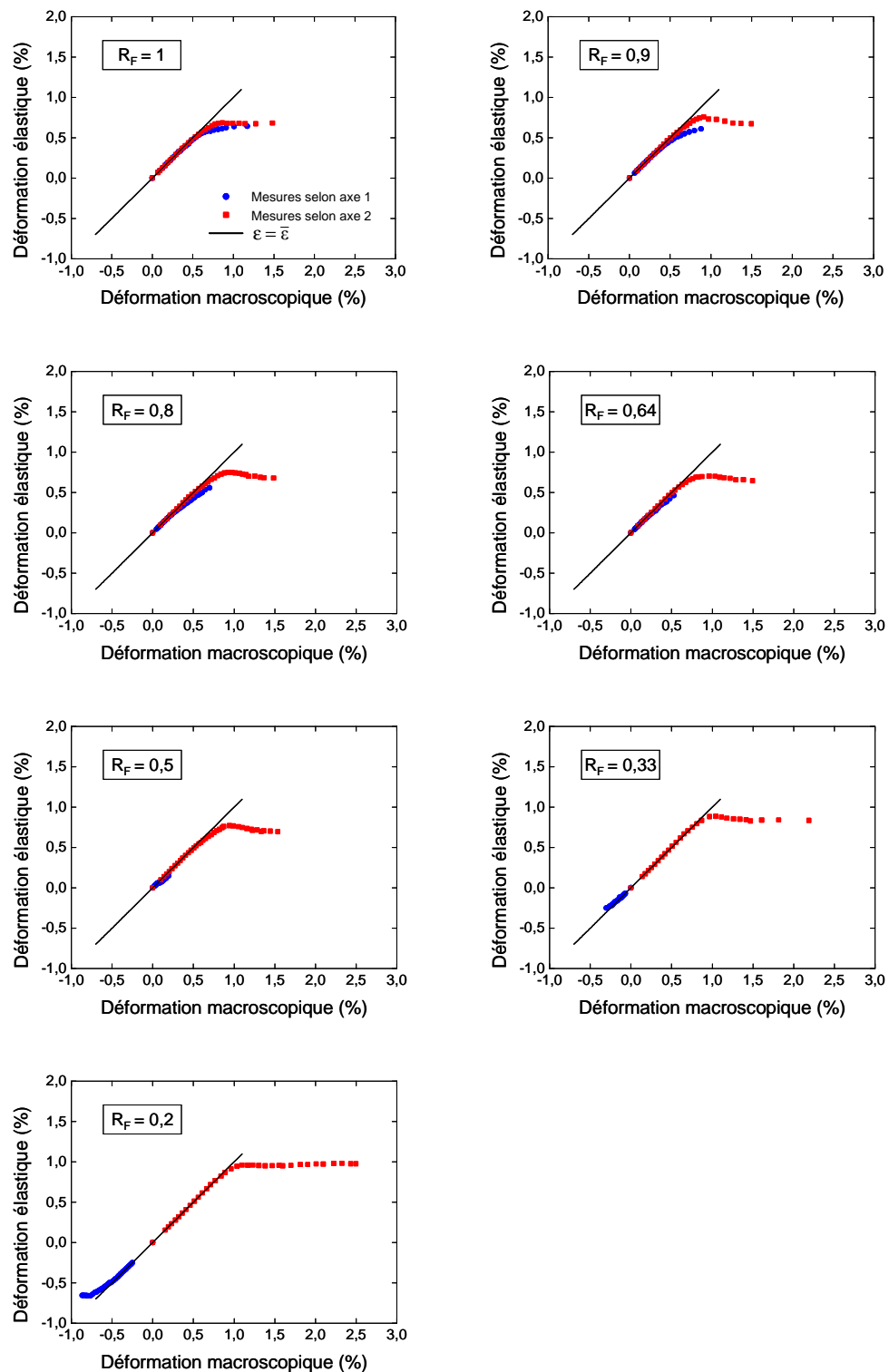


Figure IV.22 : Déformation élastique du nano-composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38 déposé sur Kapton[®] mesurée par DRX en fonction de la déformation macroscopique calculée par CIN selon les deux directions de traction pour différents ratios de force (R_F entre 0,20 et 1,00). La droite en trait continu est de pente égale à un.

Les résultats obtenus sont synthétisés sur la figure IV.23 donnant la limite d'élasticité déterminée (à 0,02%) en fonction du ratio de force appliqué. En résumé, la direction la plus sollicitée (axe 2) présente une limite de déformation élastique variant sur la plus large plage alors que selon l'autre direction une plage de limite d'élasticité plus petite est obtenue. La limite d'élasticité de la déformation selon l'axe 2 varie très peu lorsque le ratio de force diminue de 1,00 à 0,50. Ensuite, elle augmente pour un ratio inférieur à 0,50. Selon l'axe 1, la limite d'élasticité décroît de façon significative quand le ratio de force devient de plus en plus faible. En particulier, la déformation est négative en deçà de $R_F = 0,50$. Un point singulier est prévu pour un ratio compris entre 0,33 et 0,50 pour lequel la déformation est nulle selon cet axe.

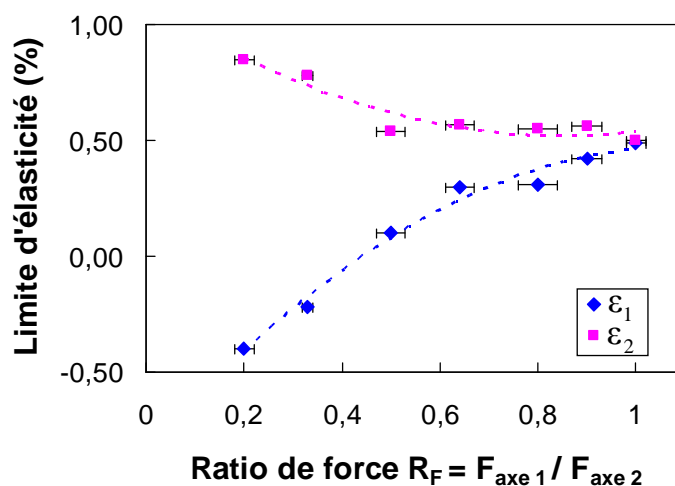


Figure IV.23 : Limite d'élasticité du nano-composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38 déposé sur Kapton[®] en fonction du ratio de force R_F . Les barres d'incertitudes verticales sont de même taille que les symboles. Les courbes en pointillés sont de tendances.

La figure IV.24 introduit les courbes contraintes – déformations obtenues pour l'ensemble des ratios appliqués où la contrainte a été déterminée à partir des mesures de DRX dans le film alors que la déformation a été calculée par CIN à partir des mesures effectuées sur le substrat. Le tableau IV.7 donne les ratios de contraintes et de déformations correspondant à chaque ratio de force appliqué. L'évolution de la contrainte dans les cristallites α -W est présentée pour les deux directions de mesure sur la figure IV.24. De même, la déformation correspondant à chacune des directions est présentée avec un maximum de déformation qui varie entre 1,5 et 2,5% selon l'axe 2 et entre -0,8 et 1,2% selon l'axe 1. Le comportement général des cristallites α -W selon l'axe 2 est approximativement identique pour tous les ratios. Tout d'abord, la contrainte augmente de façon linéaire puis subit une légère baisse et devient constante jusqu'à la fin de l'essai. Pour tous les ratios, un plateau en contrainte est mis en évidence jusqu'à

déformation maximale appliquée. En revanche, l'évolution de la contrainte est différente selon l'axe 1 pour tous les ratios sauf le ratio 1 (essai équi-bi-axial). En effet, la contrainte σ_1 selon cet axe est de plus en plus faible lorsque le ratio diminue. Tout d'abord, la contrainte augmente de façon linéaire en étant inférieure à la contrainte σ_2 selon l'axe 2. Le début de la courbe contrainte-déformation dans ce domaine évolue d'une façon particulière avec le ratio appliqué. Cette évolution peut être assimilée à une rotation dans le sens des aiguilles d'une montre lorsque le ratio décroît. Ensuite, un deuxième domaine est mis en évidence et correspond à un changement de pente de la courbe contrainte-déformation. L'évolution de la contrainte dans ce domaine est toujours croissante pour les ratios compris entre 0,50 et 0,90. Une chute brutale de la contrainte est observée lorsque le ratio appliqué est inférieur à 0,50 (ratios de force 0,33 et 0,20). Cela peut être attribué à la multiplication des fissures entraînant la relaxation de la contrainte selon cette direction. L'évolution de la contrainte σ_1 révèle un troisième domaine (plateau en contrainte) pour le ratio 0,20. Ce troisième domaine n'est pas visible pour les autres ratios (qui sont différents de 1) à cause probablement de la faible déformation appliquée selon cet axe.

Ratio de force R_F	Ratio de contrainte R_σ	Ratio de déformation R_ϵ
1,00 ± 0,02	0,99 ± 0,05	0,88 ± 0,05
0,90 ± 0,03	0,86 ± 0,07	0,62 ± 0,02
0,80 ± 0,04	0,68 ± 0,06	0,44 ± 0,04
0,64 ± 0,03	0,63 ± 0,06	0,35 ± 0,02
0,50 ± 0,03	0,43 ± 0,05	0,12 ± 0,02
0,33 ± 0,01	0,23 ± 0,06	-0,20 ± 0,06
0,20 ± 0,02	-0,05 ± 0,05	-0,36 ± 0,08

Tableau IV.7 : Ratios de contrainte ($R_\sigma = \sigma_1/\sigma_2$) et ratios de déformation ($R_\epsilon = \epsilon_1/\epsilon_2$) correspondants aux ratios de force appliqués ($R_F = F_{\text{axe 1}}/F_{\text{axe 2}}$). Les incertitudes sont estimées à deux fois l'écart-type calculé à partir des données expérimentales.

Il est intéressant de souligner l'évolution particulière de la contrainte σ_1 (axe 1) pour les ratios de force 0,20 et 0,33 (en particulier dans le domaine I). En effet, nous constatons qu'en augmentant la contrainte appliquée, la déformation induite est négative et augmente en valeur absolue pour ces deux ratios. Cela semble contre-intuitif mais s'explique par l'effet Poisson.

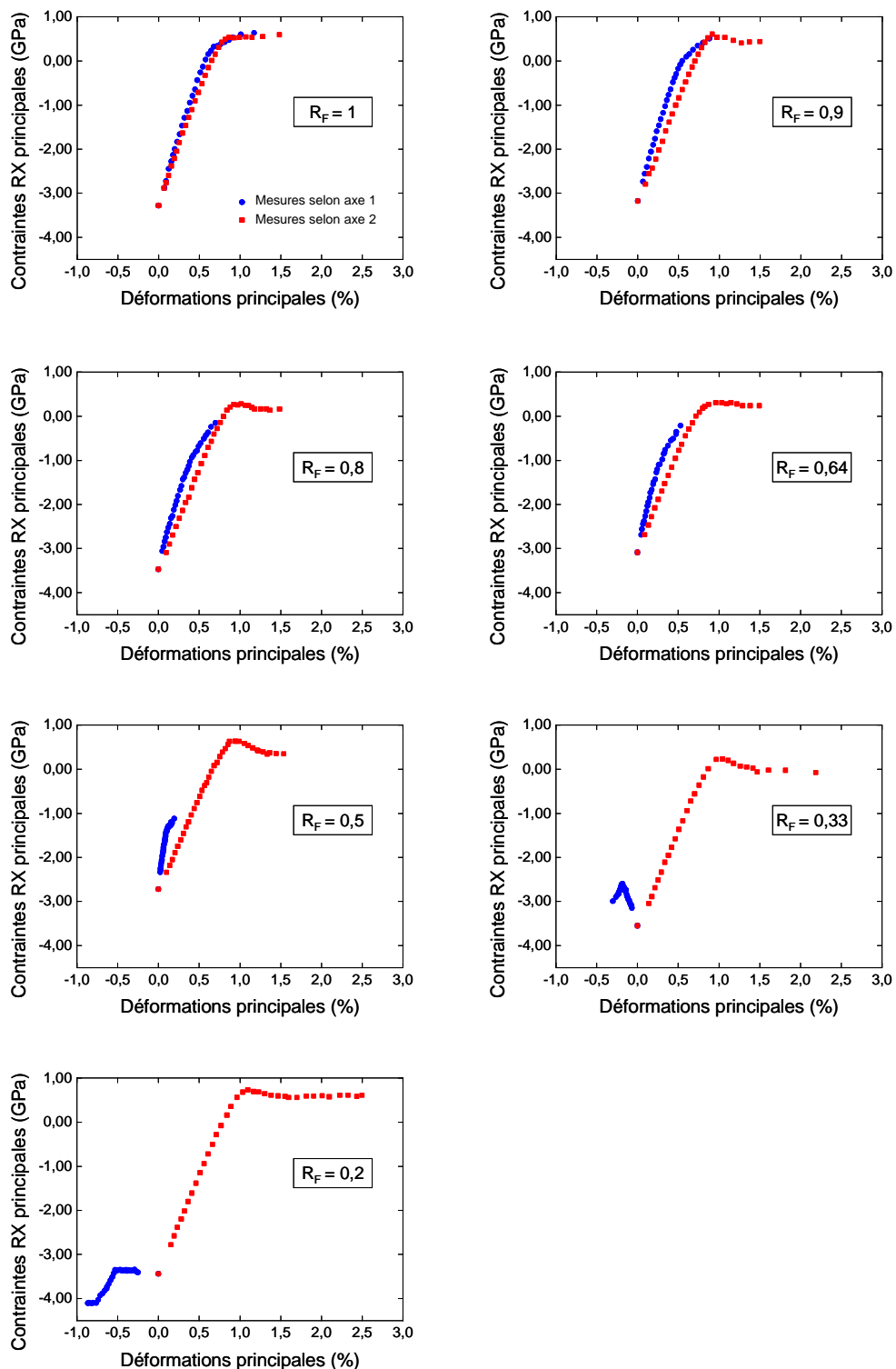


Figure IV.24 : Courbes contraintes – déformations du nano-composite W/Cu [3 nm / 1nm] \times 38 déposé sur Kapton[®] pour différents ratios de force (R_F entre 0,20 et 1,00). Les contraintes principales (totales) ont été déterminées à partir des mesures de DRX dans les cristallites de tungstène. Les déformations principales sont les déformations macroscopiques du substrat de Kapton[®] calculées par CIN dans les deux directions de traction.

Pour cela, nous allons déterminer l'évolution de la déformation hors plan (composante de déformation ε_3). En se basant sur les équations (IV.5) et (IV.9) déduites de la loi de Hooke, nous pouvons écrire :

$$(\varepsilon_1 - \varepsilon_3) = \left(\frac{1+\nu}{E} \right) \sigma_1 \quad (\text{IV.10})$$

où la déformation hors plan ε_3 est fonction des contraintes planes σ_1 et σ_2 :

$$\varepsilon_3 = \frac{-\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{IV.11})$$

Ces équations sont valables seulement dans le domaine élastique mais nous permettent de constater que l'application des contraintes positives (de traction) engendre une déformation hors plan ε_3 négative et plus grande en valeur absolue que la composante de déformation plane ε_1 qui est aussi négative lorsque le ratio de force appliquée devient faible. L'ordonnée à l'origine des courbes $\varepsilon - \sin^2\Psi$ représente la déformation élastique hors plan du film (équation (IV.11)). L'évolution des trois déformations principales en fonction de la force appliquée est donnée sur la figure IV.25 pour le ratio de force 0,33.

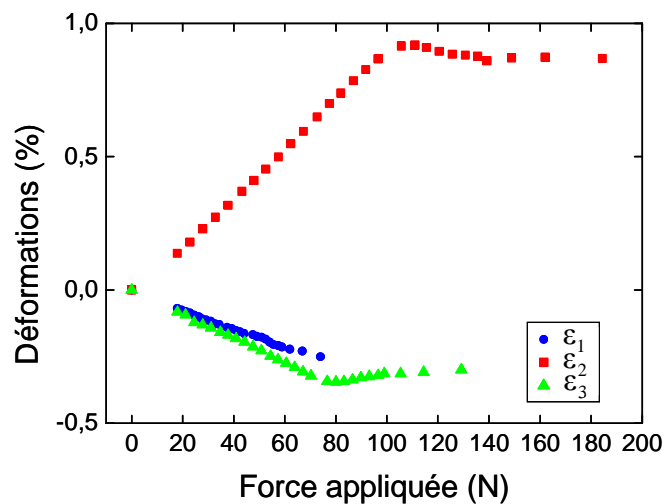


Figure IV.25 : Déformations élastiques du nano-composite W/Cu [3 nm / 1nm] × 38 déposé sur Kapton® mesurées par DRX en fonction de la force appliquée dans le cas du ratio de force 0,33. Les trois composantes de déformation principales sont présentées. La déformation hors plan ε_3 a été calculée à partir de la moyenne des mesures DRX à $\Phi=0^\circ$ et à $\Phi=90^\circ$. La force appliquée donnée pour représenter l'évolution de ε_3 est la moyenne des forces appliquées selon les axes 1 et 2.

Comme montré sur cette figure, nous constatons que la déformation hors plan est plus grande en valeur absolue que la déformation dans le plan obtenue selon l'axe 1. Le chargement bi-axial

contrôlé selon les deux axes de traction avec un tel ratio conduit par effet Poisson à une déformation négative selon l'axe le moins sollicité alors que la contrainte appliquée est positive. Ce raisonnement est aussi valable pour le ratio 0,20 même si l'effet est moins visible.

Sur les courbes contraintes – déformations de la figure IV.24, nous avons présenté les contraintes totales (résiduelles + appliquées) en fonction des déformations appliquées où pour chaque ratio le premier point sur les courbes représentent l'état de contraintes résiduelles équi-bi-axiales de chaque échantillon. Les contraintes appliquées sont calculées en soustrayant les contraintes totales aux contraintes résiduelles et les courbes sont ensuite décalées par rapport à l'état initial de contraintes résiduelles. Ainsi, nous pouvons effectuer une comparaison directe des résultats sur l'ensemble des ratios. Selon l'axe 1, la déformation maximale décroît de 1,2% jusqu'à -0,8% ce qui complique la détermination de la contrainte à 0,2% de déformation pour les ratios de force entre 0,80 et 0,20. Cependant, la contrainte à 0,1% de déformation a pu être déterminée pour tous les ratios. Dans le cas des ratios mettant en jeu des déformations négatives, une contrainte limite à -0,2% ou -0,1% a été déterminée.

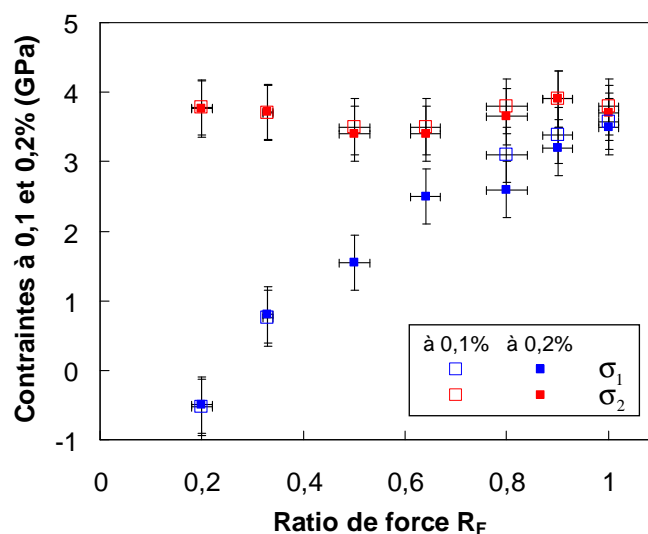


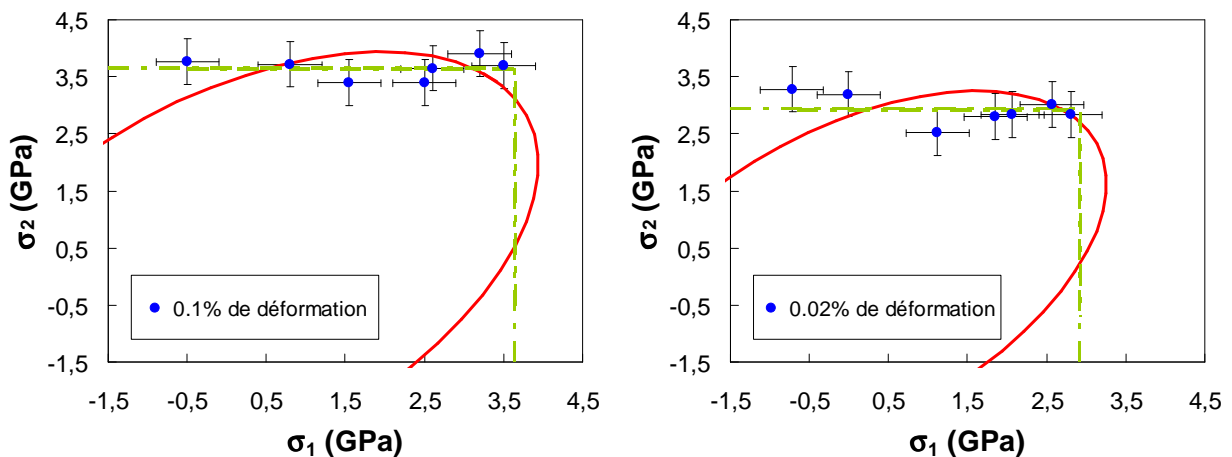
Figure IV.26 : Comparaison entre la contrainte à 0,1% et celle à 0,2% de déformation du film en nano-composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38 déposé sur Kapton[®]. La contrainte limite à 0,2% de déformation selon l'axe 1 n'a pas pu être déterminée pour les ratios 0,50 et 0,64.

Les résultats obtenus selon chacun des deux axes principaux sont similaires entre eux (figure IV.26). En outre, l'évolution de la contrainte limite en fonction du ratio est la même que celle obtenue pour la limite d'élasticité (figure IV.23). Toutefois, une variation très faible de la contrainte (à 0,1 ou 0,2%) est observée selon l'axe 2. Une baisse est même notée pour les ratios

0,50 et 0,64. Notons sur la figure IV.24 pour le ratio 0,50 une baisse relativement importante de la contrainte appliquée une fois franchie la limite d'élasticité, ce phénomène étant moins prononcé pour les autres ratios. La relaxation des contraintes élevée pour ce ratio peut s'expliquer par une propagation de fissures plus élevée que pour les autres ratios. La contrainte (à 0,1 ou 0,2%) selon l'axe 1 diminue drastiquement en diminuant le ratio de force. Il est à souligner qu'un état de contraintes équi-bi-axiales est favorable pour retarder l'endommagement du matériau.

IV.4.2 Critères d'endommagement

Dans ce qui suit, nous allons comparer les résultats obtenus aux deux principaux critères d'endommagement spécifiques aux matériaux isotropes : le critère de von Mises (plasticité) et le critère de Rankine (rupture fragile). La figure IV.27 montre les critères appliqués au comportement des sous-couches de W dans le nano-composite W/Cu.



(a)

(b)

Figure IV.27 : Comparaison des contraintes à 0,1 et à 0,02% du nano-composite W/Cu [3 nm / 1nm] × 38 déposé sur Kapton® aux critères d'endommagement dans le plan des contraintes principales (σ_1 , σ_2). Seulement le quart de la surface est représenté. La courbe en traits continus représente le critère de plasticité de Von Mises et les lignes en traits discontinus représentent les limites de la surface de charge données par le critère de rupture de Rankine.

Un meilleur accord avec le critère de rupture de Rankine est obtenu. Cela semble donc en faveur du comportement fragile du matériau où l'endommagement intervient principalement par initiation et propagation des fissures comme discuté dans la partie IV.3. Aucune différence significative n'a été obtenue entre les résultats à 0,1 et 0,2%. En revanche, la contrainte à 0,02 % montre un écart non négligeable du modèle de Rankine pour un ratio inférieur ou égal à 0,50. Il

est fort probable que le mode de rupture est complexe dans ces cas de chargement non équi-bi-axial alors que le modèle de Rankine ne tient pas compte des interactions qui peuvent exister entre les différentes formes de rupture. En particulier, le critère de Rankine considère l'amorçage des fissures uniquement en mode I. Dans le cas d'un chargement équi-bi-axial, la propagation des fissures se fait principalement en mode I étant donné que le cisaillement est négligeable dans ce cas de chargement. Cependant, lorsque les contraintes appliquées deviennent non équi-bi-axiales, la propagation des fissures est considérée s'effectuer en mode mixte (mode I + II) [Tho90, Pau95, WNL+11]. En outre, la densité et la forme des fissures sont directement liées aux conditions de chargement [BC11, CBC+11]. En particulier, la déformation selon l'axe 1 est très faible (proche de zéro voire négative) dans le cas d'un ratio de force inférieur ou égal à 0,5. Cette forte dissymétrie de déformation peut engendrer un délaminage du film par flambage selon l'axe 1 alors que des fissures se développent selon l'axe 2. L'endommagement du film semble par contre être différent lorsque le ratio de force appliquée est supérieur à 0,50. Étant donné que les déformations appliquées sont positives, l'endommagement du film doit s'effectuer par développement des micro-fissures conduisant à la décohésion du film.

IV.5 Conclusion

Nous avons abordé dans ce chapitre l'étude du comportement mécanique sous chargement bi-axial contrôlé des films minces métalliques supportés par des substrats souples. Le système choisi est celui de nano-composites W/Cu déposés sur substrat en Kapton[®]. En première partie, nous nous sommes intéressés à la co-déformation du film mince et du substrat dans le domaine de déformation élastique. En particulier, différents chargements (équi-bi-axiaux ou non) ont été appliqués. Nous avons mis en évidence grâce aux techniques de mesure employées que la déformation est intégralement transmise à l'interface film-substrat.

En deuxième partie, l'étude a été étendue au-delà du domaine élastique sous chargement équi-bi-axial uniquement. L'objectif était de comparer les comportements mécaniques de trois échantillons en film mince : de tungstène, de cuivre et de nano-composite W/Cu. Nous avons mis en évidence la présence de trois domaines de déformation correspondant à des mécanismes différents de déformation.

I- Le premier domaine où la déformation du substrat est intégralement transmise au film mince correspond à un comportement élastique linéaire du film mince.

II- Dans le deuxième domaine, la déformation élastique continue à augmenter dans les grains du film mince mais en étant inférieure à la déformation du substrat. Les trois mécanismes pouvant expliquer cette observation sont :

- a. la plasticité induite par le mouvement des dislocations ou par la diffusion aux joints de grains,
- b. le glissement des joints de grains,
- c. l'amorçage des microfissures.

Si nous ne pouvons trancher sur les deux premiers mécanismes (a et b), l'amorçage des microfissures dans le domaine II semble le plus probable vu l'augmentation de la densité de fissures invoquée dans le domaine III. En effet, ce troisième domaine est caractérisé par l'augmentation de la densité des fissures visibles au microscope optique à partir de 120 N environ (soit ~ 1% en déformation) pour les films minces de W et du nano-composite W/Cu. En revanche, le film mince de cuivre présente un comportement plastique dans le domaine II et dans le domaine III. La limite d'élasticité de chacun de ces échantillons a été déterminée comme étant la limite du premier domaine où la déformation du film est égale à celle du substrat. L'analyse des résultats a montré un comportement similaire des films minces de W et W/Cu, ce dernier montrant une limite d'élasticité supérieure (0,49% contre 0,30%). En ce qui concerne le film mince de cuivre, le comportement global est caractéristique d'un matériau ductile avec une limite d'élasticité de l'ordre de 0,27%. Ces valeurs relativement élevées de limite d'élasticité dans le W et le W/Cu sont clairement attribuées à un état de contraintes résiduelles de compression important et non à une propriété intrinsèque du film supporté par le polyimide dont la taille des grains est de quelques nanomètres. Par contre, la limite d'élasticité élevée du film mince de cuivre est une propriété intrinsèque du film (celui-ci ne présentant pas de contrainte résiduelle). Le plateau de déformation élastique (domaine III) observé pour les trois films n'a pas la même origine : le film de cuivre est purement plastique et on a donc une saturation de la déformation élastique alors que dans le cas des films de tungstène, le plateau résulte d'une compétition entre l'augmentation de la déformation élastique et de la densité de fissures.

Dans une troisième partie, nous avons analysé l'influence du taux de bi-axialité sur la limite d'élasticité du tungstène nano-structuré. Différents ratios de force ont été étudiés et certains critères d'endommagement ont été comparés aux résultats expérimentaux. L'analyse a permis de mettre en évidence que le comportement du tungstène nano-structuré est de type

fragile. En effet, le film mince suit un critère de rupture dès la fin du domaine élastique (transition domaines I - II). Ceci renforce l'hypothèse de l'apparition de microfissures dès le début du domaine II évoqué dans le paragraphe précédent. La contrainte limite à 0,02 % obtenue pour le film mince de tungstène nano-structuré est de l'ordre de 2,8 GPa. Cette valeur est très élevée en le comparant à la contrainte de résistance à la traction dans le tungstène massif qui est de l'ordre de 980 MPa. Cette propriété est attribuée à la microstructure particulière des matériaux nano-structurés. Les films minces supportés par substrat polyimide sont aussi connus pour avoir une bonne résistance mécanique.

Références bibliographiques

- [Ahn87] K.Y. Ahn, *A comparison of tungsten film deposition techniques for very large scale integration technology*, Thin Solid Films **153** (1987), 469 – 478.
- [AL07] J. Andersons and Y. Leterrier, *Coating fragmentation by branching cracks at large biaxial strain*, Probabilistic Engineering Mechanics **22** (2007), 285 – 292.
- [ALF03] J. Andersons, Y. Leterrier, and I. Fescenko, *Analysis of the initial fragmentation stage of oxide coatings on polymer substrates under biaxial tension*, Thin Solid Films **434** (2003), 203 – 215.
- [BC11] D. Breid and A. J. Crosby, *Effect of stress state on wrinkle morphology*, Soft Matter **7** (2011), 4490–4496.
- [CBC⁺11] S. Cai, D. Breid, A.J. Crosby, Z. Suo, and J.W. Hutchinson, *Periodic patterns and energy states of buckled films on compliant substrates*, Journal of the Mechanics and Physics of Solids **59** (2011), 1094 – 1114.
- [CHM12] Z.H. Cao, K. Hu, and X.K. Meng, *Strain rate sensitive stretchability and fracture behavior of nanocrystalline Cu films on flexible substrate*, Materials Science and Engineering: A **536** (2012), 244 – 248.
- [DS98] L. Dong and D. J. Srolovitz, *Texture development mechanisms in ion beam assisted deposition*, Journal of Applied Physics **84** (1998), 5261–5269.
- [FCB⁺09] D. Faurie, O. Castelnau, R. Brenner, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, and Ph. Goudeau, *In situ diffraction strain analysis of elastically deformed polycrystalline thin films, and micromechanical interpretation*, Journal of Applied Crystallography **42** (2009), 1073–1084.
- [FDB⁺10] D. Faurie, P. Djemia, E. Le Bourhis, P.-O. Renault, Y. Roussigné, S.M. Chérif, R. Brenner, O. Castelnau, G. Patriarche, and Ph. Goudeau, *Elastic anisotropy of polycrystalline Au films: Modeling and respective contributions of X-ray diffraction, nanoindentation and Brillouin light scattering*, Acta Materialia **58** (2010), 4998 – 5008.
- [FGHS11] S. Frank, P. A. Gruber, U. A. Handge, and R. Spolenak, *In situ studies on the cohesive properties of α - and β -Ta layers on polyimide substrates*, Acta Materialia **59** (2011), 5881 – 5892.

- [FHOS09] S. Frank, U. A. Handge, S. Olliges, and R. Spolenak, *The relationship between thin film fragmentation and buckle formation: Synchrotron-based in situ studies and two-dimensional stress analysis*, *Acta Materialia* **57** (2009), 1442 – 1453.
- [GBO⁺08] P. A. Gruber, J. Böhm, F. Onuseit, A. Wanner, R. Spolenak, and E. Arzt, *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* **56** (2008), 2318 – 2335.
- [GEC⁺11] B. Girault, D. Eyidi, T. Chauveau, D. Babonneau, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, and P. Goudeau, *Copper coverage effect on tungsten crystallites texture development in W/Cu nanocomposite thin films*, *Journal of Applied Physics* **109** (2011), 014305.
- [Gir08] B. Girault, *Etude de l'effet de taille et de structure sur l'élasticité de composites W/Cu nanostructurés en couche mince*, Thèse de l'Université de Poitiers, 2008.
- [GRB⁺10] G. Geandier, P.-O. Renault, E. Le Bourhis, Ph. Goudeau, D. Faurie, C. Le Boulrot, Ph. Djemia, O. Castelnau, and S. M. Cherif, *Elastic-strain distribution in metallic film-polymer substrate composites*, *Applied Physics Letters* **96** (2010), no. 4, 041905.
- [Hau97] V. Hauk, *Structural and residual stress analysis by non destructive methods : Evaluation, application, assessment*, Amsterdam: Elsevier, 1997.
- [HK01] M. Hommel and O. Kraft, *Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates*, *Acta Materialia* **49** (2001), 3935 – 3947.
- [KMS⁺03] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J. P. Singh, D. Ye, G.-C. Wang, and T.-M. Lu, *β -phase tungsten nanorod formation by oblique-angle sputter deposition*, *Applied Physics Letters* **83** (2003), 3096–3098.
- [LBB99] E. Lugscheider, S. Bärwulf, and C. Barimani, *Properties of tungsten and vanadium oxides deposited by MSIP-PVD process for self-lubricating applications*, *Surface and Coatings Technology* **120-121** (1999), 458 – 464.
- [MDMK09] K. J. Martinschitz, R. Daniel, C. Mitterer, and J. Keckes, *Elastic constants of fibre-textured thin films determined by X-ray diffraction*, *Journal of Applied Crystallography* **42** (2009), 416–428.

- [MSAG05] L. Maillé, C. Sant, P. Aubert, and P. Garnier, *Morphological and mechanical properties study of $[WO_3/W]_n$ nanoscale multilayers*, *Thin Solid Films* **479** (2005), 201 – 206.
- [Nix89] W.D. Nix, *Mechanical properties of thin films*, *Metallurgical Transactions A* **20** (1989), 2217–2245.
- [Pau95] T. K. Paul, *Plane stress mixed mode fatigue crack propagation*, *Engineering Fracture Mechanics* **52** (1995), 121 – 137.
- [PCC06] N.M.G. Parreira, N.J.M. Carvalho, and A. Cavaleiro, *Synthesis, structural and mechanical characterization of sputtered tungsten oxide coatings*, *Thin Solid Films* **510** (2006), 191 – 196.
- [RVC⁺03] P.O. Renault, P. Villain, C. Coupeau, P. Goudeau, and K.F. Badawi, *Damage mode tensile testing of thin gold films on polyimide substrates by X-ray diffraction and atomic force microscopy*, *Thin Solid Films* **424** (2003), 267 – 273.
- [SLBM10] R. Spolenak, W. Ludwig, J.Y. Buffiere, and J. Michler, *In situ elastic strain measurements—diffraction and spectroscopy*, *MRS Bulletin* **35** (2010), 368–374.
- [SM92] S. Schmauder and M. Meyer, *Correlation Between Dundurs' Parameters and Elastic Constants*, *Z. Metallkd* **83** (1992), 524–527.
- [Smi76] J. C. Smithells, *Metals reference book*, 5th ed. London: Butterworths, 1976.
- [Tho90] M.D. Thouless, *Fracture of a model interface under mixed-mode loading*, *Acta Metallurgica et Materialia* **38** (1990), 1135 – 1140.
- [VBB⁺04] P. Villain, P. Beauchamp, K.F. Badawi, P. Goudeau, and P.-O Renault, *Atomistic calculation of size effects on elastic coefficients in nanometre-sized tungsten layers and wires*, *Scripta Materialia* **50** (2004), 1247–1251.
- [VGL⁺03] P. Villain, P. Goudeau, J. Ligot, S. Benayoun, K. F. Badawi, and J.-J. Hantzpergue, *X-ray diffraction study of residual stresses and microstructure in tungsten thin films sputter deposited on polyimide*, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **21** (2003), 967–972.

- [VGRB02] P. Villain, Ph. Goudeau, P.-O. Renault, and K.F. Badawi, *Size effect on intragranular elastic constants in thin tungsten films*, Applied Physics Letters **81** (2002), 4365–4367.
- [VNL⁺10] A. M. Vodnick, D. E. Nowak, S. Labat, O. Thomas, and S. P. Baker, *Out-of-plane stresses arising from grain interactions in textured thin films*, Acta Materialia **58** (2010), 2452 – 2463.
- [WJYZ11] J. Wang, D. Ju, F. Yin, and H. Zhao, *Microstructure evaluation and crack initiation crack for AZ31 sheet under biaxial stress*, Procedia Engineering **10** (2011), 2429–2434.
- [YS04] D. Y. W. Yu and F. Spaepen, *The yield strength of thin copper films on Kapton*, Journal of Applied Physics **95** (2004), 2991–2997.
- [YXC⁺11] L. Yanwei, Y. Xiaodong, T. Chengwen, S. Tiefeng, M. Kunsong, and C. Hongnian, *Effect of the β Phase on Compressive Mechanical Property of CVD Tungsten*, Rare Metal Materials and Engineering **40** (2011), 1138 – 1140.

Conclusion générale et perspectives

L'étude présentée dans ce manuscrit a été consacrée à la description du comportement mécanique de films minces métalliques polycristallins supportés par des substrats en polyimide et déformés de manière bi-axiale contrôlée. En effet, lors de leur utilisation, ces systèmes en couches minces sont soumis à des états de contraintes mécaniques complexes et il est donc nécessaire de reproduire en laboratoire des conditions d'essais proches de la réalité. Ainsi, nous avons mis à profit une machine de traction bi-axiale dédiée aux essais *in situ* sous rayonnement X sur la ligne de lumière DiffAbs de la source synchrotron française SOLEIL. En effet, la diffraction des rayons X est une technique de choix pour étudier les déformations en lien avec la microstructure dans ces systèmes multiphasés ayant de faibles volumes de matière. La microstructure des films minces a une influence importante sur le comportement mécanique de ces films lorsque la taille des grains est réduite à une échelle nanométrique. La maîtrise de tous ces éléments est donc d'un intérêt majeur dans la compréhension des propriétés mécaniques de films minces nano-structurés.

Cette étude concerne des nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu. Leur comportement a été comparé à des films minces purs de W et de Cu aussi supportés par substrats polyimide (Kapton[®]). Nous montrons que les différences de réponse mécanique sont fortement liées aux différences structurales. La technique de dépôt par pulvérisation ionique employée permet de bien contrôler la microstructure des films. En particulier, la nano-structuration du tungstène a été contrôlée grâce à un dépôt séquentiel des deux matériaux W et Cu. Ainsi, la taille des cristallites aussi bien que la texture cristallographique du tungstène sont maîtrisées. Le choix de ces deux matériaux a été dicté par la volonté de minimiser des effets de mélange aux interfaces du fait que le W et le Cu sont immiscibles à l'équilibre thermodynamique. Les techniques de caractérisation mises en œuvre, utilisant principalement le rayonnement X, ont permis de mettre en évidence une différence de microstructure entre les différents échantillons. En particulier, la phase α -W dans les nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu présente une texture de fibre d'axe [110] qui est couramment rencontrée pour un matériau de structure cubique centré déposé par pulvérisation ionique. Cependant, la phase α -W du film mince de W pur développe une deuxième composante de texture {111} de proportion importante par rapport à la composante de texture {110}. L'orientation de croissance [111] est généralement développée lors du dépôt de matériaux de structure cubique à faces centrées alors que le tungstène est un

matériau de structure cubique centré. La composante de texture $\{111\}$ dans le W disparaît lorsque la quantité de cuivre déposée atteint un seuil en épaisseur apparente de à 0,6 nm. Ainsi, nous avons choisi d'étudier le système W/Cu [3 nm /1 nm]. Nous avons aussi mis en évidence la présence de la phase β -W dans le film mince de W pur alors qu'elle est inexistante dans les nano-composites à dispersoïdes de cuivre. Cette différence de microstructure s'explique fort probablement par la présence d'un mélange chimique aux interfaces qui peut modifier les énergies de surface et ainsi influencer la croissance selon des orientations préférentielles données. Ce constat est corroboré par une analyse par spectroscopie EXAFS au seuil K du cuivre qui a permis de mettre en évidence la présence de cuivre en solution solide dans le tungstène. Par ailleurs, l'étude des nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu par la technique de diffusion centrale en incidence rasante (GISAXS en anglais) a révélé une discontinuité dans le plan des couches de cuivre. La quantité de cuivre déposée s'organise sous forme d'agrégats dispersés dans une matrice de tungstène nanocristallin d'où l'appellation nano-composite à dispersoïdes de cuivre.

L'atout principal de l'étude mécanique réside dans l'association de deux techniques *in situ* lors d'un essai de traction bi-axial permettant de caractériser les composites à deux échelles différentes : à l'échelle microscopique par diffraction des rayons X (déformation du film mince) et à l'échelle macroscopique par la technique de corrélation d'images numériques (déformation du substrat polyimide). Le chargement bi-axial est réalisé sur des éprouvettes de Kapton[®] découpées en forme de croix, les films minces étant déposés au centre de celles-ci. Les dimensions optimales des éprouvettes ont été préalablement déterminées à l'aide d'une étude par éléments finis afin d'obtenir des contraintes homogènes au centre de celles-ci. Une grande partie de ce travail a été consacrée à la mise en place de la procédure de mesures. Tout d'abord, plusieurs essais hors faisceau RX sur la machine bi-axiale ont été effectués dans le but de maîtriser le pilotage de la machine et en particulier des moteurs actionnant les mors. Par ailleurs, nous avons participé au développement d'un détecteur à pixels hybrides XPAD utilisé pour enregistrer les diagrammes de diffraction des rayons X. Des essais préliminaires sur des nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu dans le domaine de déformation élastique ont permis ensuite de valider notre procédure de mesure. Nous avons aussi démontré que la déformation est intégralement transmise à l'interface film-substrat pour des déformations de faibles amplitudes. Ceci montre que le film élaboré par pulvérisation ionique adhère parfaitement au substrat sans qu'une couche d'adhésion ne soit déposée ou que le substrat ne subisse un traitement de surface.

L'approche multi-échelle pour les mesures a été appliquée au-delà du domaine élastique pour déterminer la limite d'élasticité des films minces. Nous avons défini un critère selon lequel la limite d'élasticité est le point de divergence à 0,02% entre la déformation élastique du film mince (mesurée par DRX) et la déformation macroscopique du substrat (mesurée par CIN). Tout d'abord, nous avons comparé les comportements mécaniques de trois échantillons en film mince : de tungstène pur, de cuivre pur et de nano-composite W/Cu. Nous avons mis en évidence la présence de trois domaines de déformation correspondant à des mécanismes différents de la déformation. Le premier domaine où la déformation du substrat est intégralement transmise au film mince correspond à un comportement élastique linéaire du film mince. Dans le deuxième domaine, la déformation élastique continue à augmenter dans les grains du film mince mais en étant inférieure à la déformation du substrat. Les trois mécanismes pouvant expliquer cette observation sont :

- d. la plasticité induite par le mouvement des dislocations ou par la diffusion aux joints de grains,
- e. le glissement des joints de grains,
- f. l'amorçage des microfissures.

Le troisième domaine est caractérisé par l'augmentation de la densité des fissures dans le cas des films minces de W pur et du nano-composite W/Cu ce qui renforce l'hypothèse de l'amorçage de microfissures dans le domaine II. En revanche, le film mince de cuivre pur présente un comportement plastique dans le domaine II et dans le domaine III. La limite d'élasticité de chacun de ces échantillons a été déterminée comme étant la limite du premier domaine de déformation où la déformation du film est égale à celle du substrat. L'analyse des résultats a montré un comportement similaire des films minces de W et W/Cu, ce dernier montrant une limite d'élasticité supérieure (0,49 contre 0,30%). En ce qui concerne le film mince de cuivre, le comportement global est caractéristique d'un matériau ductile avec une limite d'élasticité de l'ordre de 0,27%. Ces valeurs relativement élevées de la limite d'élasticité dans le W et le W/Cu sont clairement attribuées à l'état de contraintes résiduelles de compression important et non à une propriété intrinsèque du film supporté par le polyimide dont la taille des grains est de quelques nanomètres. Par contre, la limite d'élasticité élevée du film mince de cuivre pur est une propriété intrinsèque du film. Le plateau de déformation élastique (domaine III) observé pour les trois films n'a pas la même origine : le comportement du film de cuivre pur est purement plastique et on a donc une saturation de la déformation élastique alors que dans le cas des films

de tungstène, le plateau résulte d'une compétition entre l'augmentation de la déformation élastique et de la densité de fissures (relaxations localisées).

Nous avons analysé l'influence du taux de bi-axialité sur la limite d'élasticité du tungstène nano-structuré. Différents ratios de force entre 0,20 et 1,00 ont été étudiés. Nous avons distingué, de même, différents domaines de déformation dont l'étendue dépend du ratio de force appliquée. Lorsque le chargement appliqué s'écarte d'un chargement équi-bi-axial, la déformation mesurée selon la direction la moins sollicitée diminue au fur et à mesure que le ratio diminue en basculant en déformation négative pour les ratios 0,33 et 0,20. Il s'ensuit que le domaine III correspondant au plateau de déformation peut ne pas exister et que l'étendue des autres domaines soit différente d'un ratio à l'autre. En revanche, l'évolution de la déformation selon la direction la plus sollicitée est approximativement identique pour tous les ratios de force. Nous avons déterminé la limite d'élasticité du nano-composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu en fonction du ratio de force appliquée suivant le même critère utilisé précédemment (à 0,02% de différence entre les deux déformations élastiques et macroscopiques). Nous avons constaté que la limite d'élasticité selon l'axe le moins sollicité diminue drastiquement en diminuant le ratio de force alors que la limite d'élasticité selon l'autre axe varie très peu en fonction du ratio de force. Nous avons aussi déterminé une contrainte limite en utilisant deux autres critères couramment employés : à 0,1% et à 0,2% de déformation macroscopique. L'évolution de la contrainte limite en fonction du ratio de force est équivalente pour les différents critères utilisés. Les résultats ont ensuite été confrontés à deux critères macroscopiques d'endommagement : celui de plasticité de Von Mises et de rupture fragile de Rankine. L'analyse a permis de mettre en évidence que le comportement du tungstène nano-structuré est de type fragile. En effet, le film mince de tungstène suit un critère de rupture fragile dès la fin du domaine élastique (transition domaines I - II). Ceci renforce l'hypothèse de l'apparition de microfissures dès le début du domaine II. La contrainte limite à 0,02 % obtenue pour le film mince de tungstène nano-structuré est de l'ordre de 2,8 GPa. Cette valeur est très élevée si on la compare à la contrainte de résistance à la traction du tungstène massif qui est de l'ordre du GPa. Cette propriété est liée à la microstructure particulière des matériaux nano-structurés. Les films minces supportés par substrat polyimide sont aussi connus pour avoir une bonne résistance mécanique.

Dans ce travail, l'association de deux techniques - la diffraction des rayons X et la corrélation d'images numériques – lors d'un essai de traction bi-axial est un atout considérable dans la caractérisation mécanique *in situ* de films minces supportés. Les outils mis en place

permettent des mesures précises et rapides dont notamment la diffraction des rayons X synchrotron à l'aide d'un détecteur 2D à pixels hybrides de type XPAD. L'étude a concerné principalement des films minces nano-composites à dispersoïdes de cuivre W/Cu où la quantité faible de cuivre déposée ne permettait pas des mesures par diffraction des rayons X. Un sujet intéressant serait de poursuivre cette étude avec des composites lamellaires W/Cu ([6 nm /18 nm] par exemple) dont la caractérisation structurale a été réalisée par Baptiste Girault lors de sa thèse (2005-2008). Ainsi, les réponses et l'influence des différentes phases du composite peuvent être étudiées simultanément (co-déformation, transfert de charge). La méthode développée pour déterminer la limite d'élasticité d'un film mince et les critères présentés dans ce manuscrit vont être d'une grande utilité pour l'étude du comportement mécanique de composites lamellaires qui feront l'objet de la thèse de Raphaëlle Guillou (2012-2015). Une étude de la limite d'élasticité en fonction du ratio de force dans le cas d'un matériau ductile comme le cuivre ou l'or serait aussi intéressante.

Un deuxième élément important concerne le développement d'un instrument bi-axial identique à celui installé sur la ligne DiffAbs mais qui sera transportable voire intégrable dans une machine de dépôt afin de réaliser des dépôts sur des substrats prétendus. Une étude similaire a été déjà réalisée dans le cas d'un essai uni-axial permettant des mesures encore plus précises des propriétés élastiques des films en élargissant ainsi le domaine élastique (compression/tension). En outre, il est en principe possible d'investiguer la limite élastique en compression et mettre ou non en évidence un effet Bauschinger. Sur le plan instrumental, il serait avantageux de pouvoir utiliser le pilotage en déformation permettant des mesures dans la même zone de déformation. La procédure est toujours en cours de réalisation. Côté détection, une deuxième version du détecteur XPAD sera utilisée sur la ligne DiffAbs permettant d'éviter la perte des données sur les zones mortes comme c'était le cas avec le prototype 3.1. Enfin, il serait très pertinent de réaliser des cartographies de déformation sur l'éprouvette dans des zones supposées inhomogènes en déformation (éléments finis) et de corréler ces mesures à celles obtenues par CIN. Pour cela, la ligne DiffAbs dispose d'un élément focalisant permettant d'avoir de travailler avec des faisceaux de rayons X de l'ordre de la dizaine de micromètres.

Sur le plan numérique, les calculs par éléments finis sur une structure composite film-substrat sont un enjeu important dans la prédiction du comportement mécanique d'un tel système. Un calcul prenant en compte l'anisotropie du substrat de Kapton[®] et son comportement au-delà du domaine d'élasticité permettrait de comparer sans ambiguïté les calculs aux résultats

expérimentaux. Pour cela, la loi de comportement mécanique du substrat de Kapton[®] doit être déterminée et ce dans les deux directions de l'éprouvette cruciforme. Il existe aussi d'autres polyimides dont les lois sont bien connues.

Enfin, les essais mécaniques combinés à d'autres techniques utilisant le rayonnement X synchrotron comme la réflectivité X, la technique EXAFS et la technique GISAXS débutées lors de ma thèse permettraient une caractérisation multi-échelle des déformations (depuis la liaison jusqu'à l'échelle macroscopique) et contribueraient ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes de déformation des différentes phases d'un film mince nano-composite.

Annexe 1

Essais de traction bi-axiaux pour différents chemins de chargement appliqués aux composites W/Cu

Cette annexe complète l'analyse du comportement mécanique des composites W/Cu en fonction du ratio de force appliqué. Nous avons vu, à l'aide des calculs par éléments finis, que la taille de zone de déformation homogène dépend du ratio de force appliqué (chapitre III). Il est donc primordial d'avoir une bonne mise en place de l'échantillon dans la machine de traction afin d'éviter d'avoir des mesures sous rayonnement X hors de la zone de déformation homogène. L'effet de projection du faisceau des rayons X sur les mesures est aussi abordé. Enfin, les courbes en $\sin^2\psi$ obtenues aux différents ratios de force sont données. Une analyse de ces courbes sera présentée ; nous calculerons plus particulièrement le coefficient de Poisson du tungstène nano-structuré à partir de ces courbes.

1.1 Conditions des mesures sous rayonnement X

L'installation de l'échantillon dans la machine de traction est une étape cruciale et importante pour le bon déroulement de l'essai. En effet, comme pour tout test mécanique, l'échantillon doit être bien centré et aligné avec les directions de sollicitations. A cette fin, un dispositif particulier a été conçu permettant une installation satisfaisante de l'échantillon (figure 1.1).

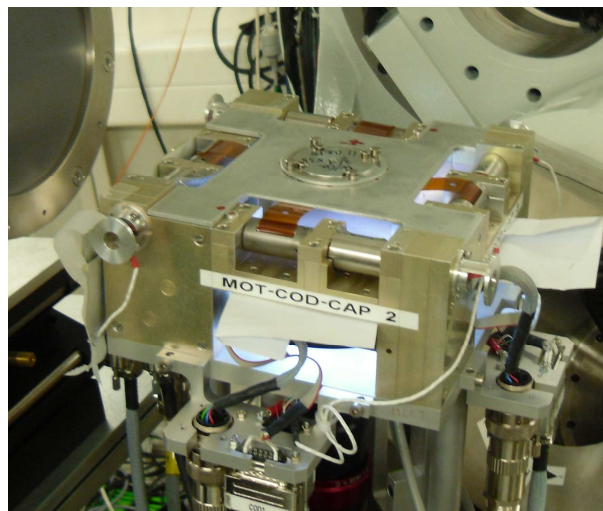


Figure 1.1: Installation de l'échantillon dans le dispositif d'essai.

Le réglage de la hauteur de la machine dans le diffractomètre (surface du film dans l'axe du goniomètre) est aussi important afin d'avoir le faisceau des rayons X incident au centre de l'éprouvette. En outre, les mesures effectuées selon la méthode des $\sin^2\psi$ laisse envisager un effet de projection du faisceau des rayons X en fonction de l'inclinaison de la machine (angle ψ) sur la mesure de la déformation. La figure 1.2 donne un schéma de l'étalement du faisceau en fonction de l'angle ψ pour une position de Bragg 2θ donnée.

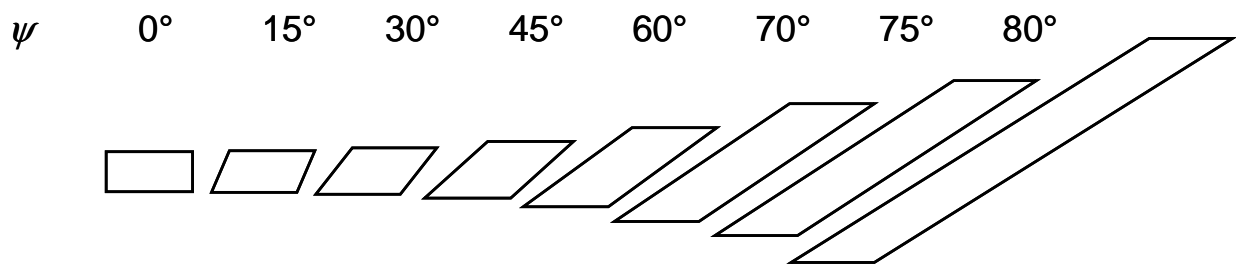


Figure 1.2: Evolution de la forme et de l'orientation du faisceau des rayons X irradiant la surface de l'échantillon pour différentes inclinaisons ψ . La position de Bragg 2θ est égale à 65° , une valeur couramment utilisée dans nos essais. Le faisceau incident est de forme rectangulaire : $0,32 \times 0,37 \text{ mm}^2$ (H×V) – échelle $\times 25$.

Cet étalement du faisceau a peu d'influence sur les mesures dans le cas d'un essai équi-bi-axial puisque la zone de déformation homogène est assez large (4 mm de diamètre à 1% d'erreur) pour une taille de faisceau usuelle lors de nos mesures sur la ligne de lumière DiffAbs ($\sim 300 \times 300 \text{ }\mu\text{m}^2$). Cependant, lorsque l'essai est non équi-bi-axial, la taille de la zone de déformation homogène est réduite et dépend du ratio de force appliqué entre les deux directions de l'éprouvette cruciforme. Cette zone peut être limitée à moins d'un millimètre selon la direction la moins sollicitée pour un ratio de force égal à 0,5. La figure 1.3 montre un exemple où le faisceau des rayons X peut dépasser les limites de la zone de déformation homogène.

L'analyse a posteriori des courbes en $\sin^2\psi$ a donc été restreinte en inclinaison (aux angles ψ inférieurs à 70°) à condition d'avoir une zone de déformation homogène d'au moins 2 mm de diamètre. Tous les ratios étudiés dans ce travail satisfont cette condition à l'exception du ratio $R_F=0,5$ pour lequel la taille de la zone de déformation homogène selon la direction la moins sollicitée est systématiquement inférieure à la taille du faisceau. Néanmoins, les courbes en $\sin^2\psi$ obtenues sont linéaires sur le domaine d'angles ψ considéré. La contrainte calculée peut être surestimée du fait que le faisceau de rayons X irradie une surface plus grande que la zone de déformation homogène. Par contre, étant donné que nous travaillons en déformation relative, le

décalage en déformation est conservé quelle que soit la force appliquée et aucune correction n'est donc nécessaire.

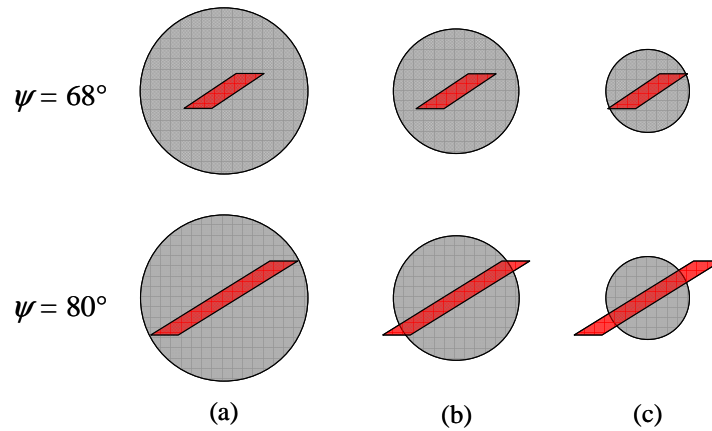


Figure 1.3: Etalement du faisceau incident sur la zone de déformation homogène de diamètre (a) 4 mm, (b) 3 mm et (c) 2 mm pour deux inclinaisons différentes et un faisceau initial : $320 \times 370 \mu\text{m}^2$ (H×V) ; échelle = 10.

1.2 Courbes en $\sin^2\Psi$ obtenues pour différents chemins de chargement

Dans ce qui suit nous présentons les différentes courbes en $\sin^2\Psi$ obtenues lors des essais non équi-bi-axiaux en ratio de force constant (figures 1.4 jusqu'à 1.9). Les mesures ont été réalisées selon deux directions azimutales ($\Phi=0^\circ$ et 90°) permettant de déterminer les deux composantes principales des déformations dans le plan.

Le coefficient de Poisson du tungstène peut être déterminé à partir de l'équation (IV.7) utilisée dans le chapitre IV. Nous présentons à présent une autre méthode simple et facile à appliquer particulièrement dans le cas des essais non équi-bi-axiaux. Nous déterminons la somme des déformations élastiques mesurées à $\Phi=0^\circ$ et 90° . Nous obtenons l'équation suivante :

$$\{\varepsilon\}_{0,\Psi}^{\text{hkl}} + \{\varepsilon\}_{90,\Psi}^{\text{hkl}} = (\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}) \left(\frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} \sin^2\Psi + 2S_1^{\text{hkl}} \right) \quad (1.1)$$

où $\bar{\sigma}_{11}$ et $\bar{\sigma}_{22}$ sont les contraintes macroscopiques appliquées au film mince selon les axes principaux 1 et 2 de l'éprouvette respectivement. Étant donné que le tungstène est un matériau localement isotrope, nous avons :

$$S_1^{\text{hkl}} = -\nu/E \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} S_2^{\text{hkl}} = (1+\nu)/E$$

où E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau respectivement.

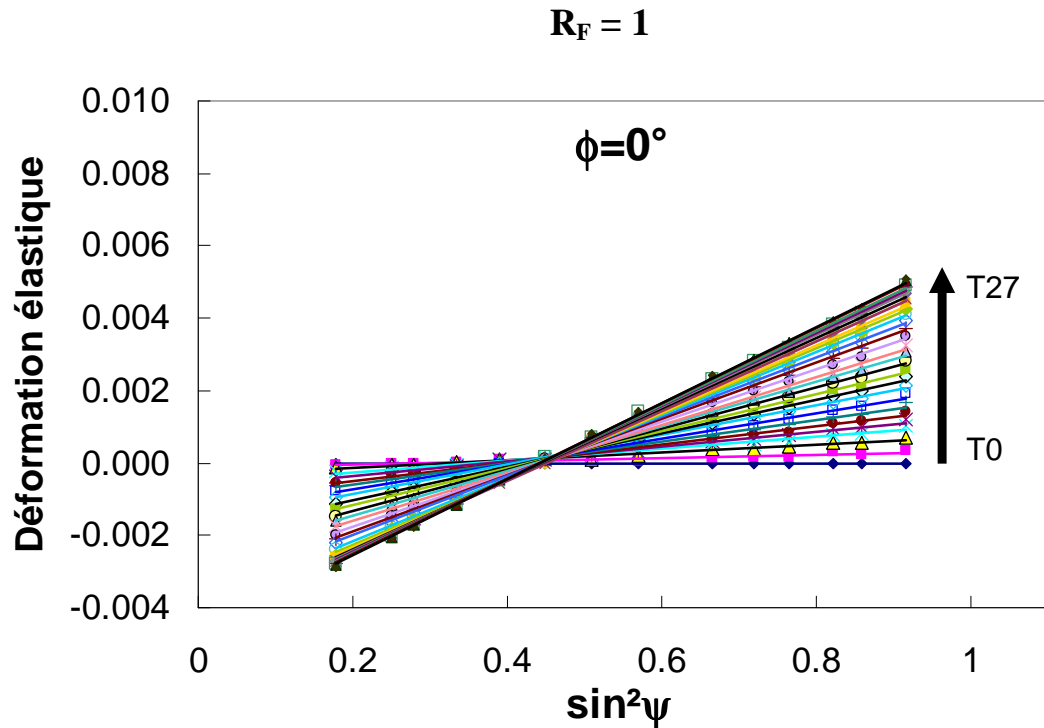
A partir de l'équation (1.1), le point d'intersection avec la droite à déformation nulle peut être déterminé indépendamment des contraintes appliquées. Le point d'intersection des courbes en $\sin^2\psi$ correspondant à la somme des déformations élastiques mesurées à $\Phi=0^\circ$ et 90° . Quel que soit le ratio appliqué est tel que :

$$\sin^2\psi = \frac{2\nu}{1+\nu} \quad (1.2)$$

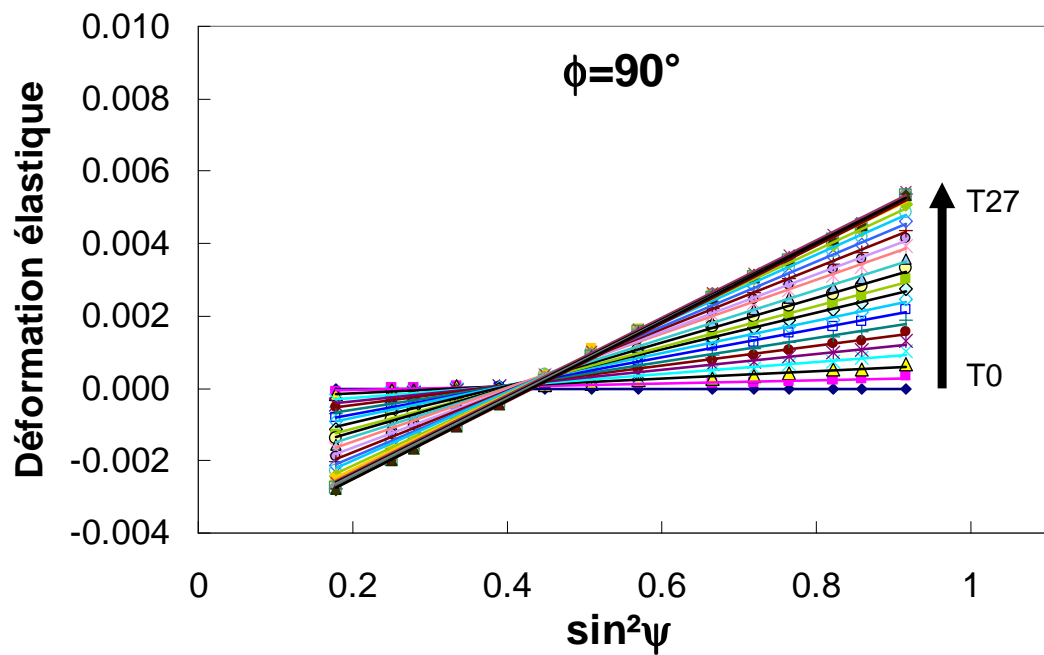
Le tableau 1.1 donne les résultats obtenus pour les différents ratios de force étudiés. Les différentes valeurs obtenues sont en très bon accord avec la valeur du coefficient de Poisson du tungstène massif ($\nu = 0,28$) ce qui confirme une nouvelle fois la qualité de nos mesures.

Ratio de force R_F	Coefficient de Poisson ν
$1,00 \pm 0,02$	$0,27 \pm 0,02$
$0,90 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$
$0,80 \pm 0,04$	$0,27 \pm 0,06$
$0,64 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,02$
$0,50 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,03$
$0,33 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,02$
$0,20 \pm 0,02$	$0,28 \pm 0,04$

Tableau 1.1 : Coefficient de Poisson déterminé à différents ratios de force pour le tungstène nano-structuré au sein du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38.

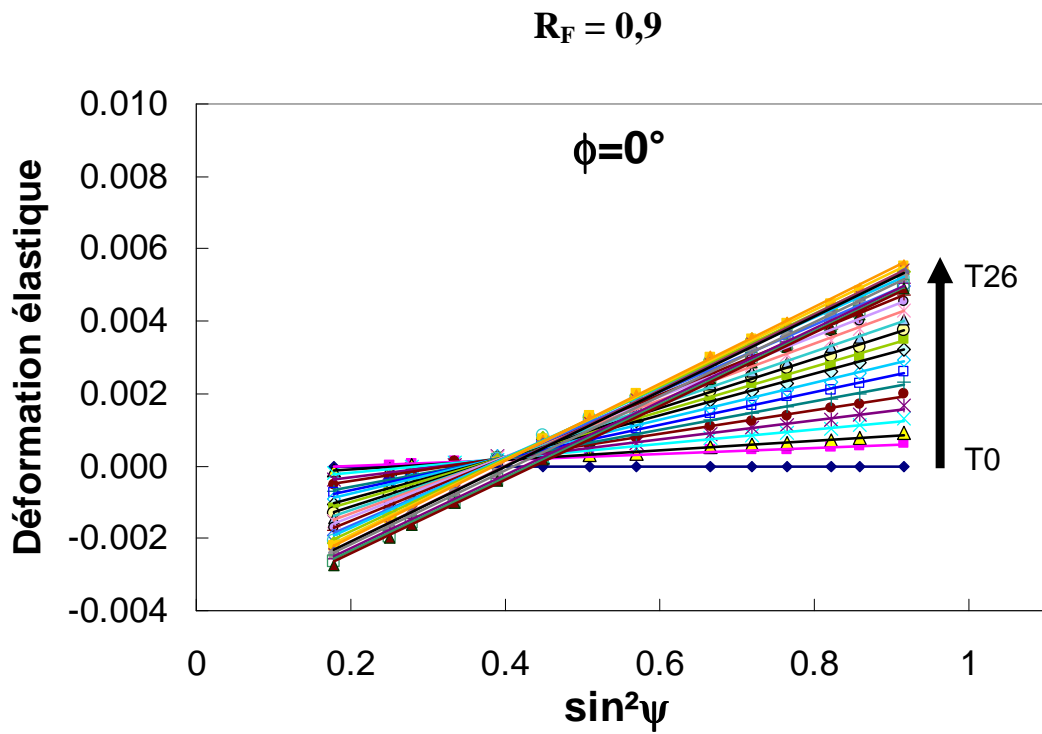


(a)

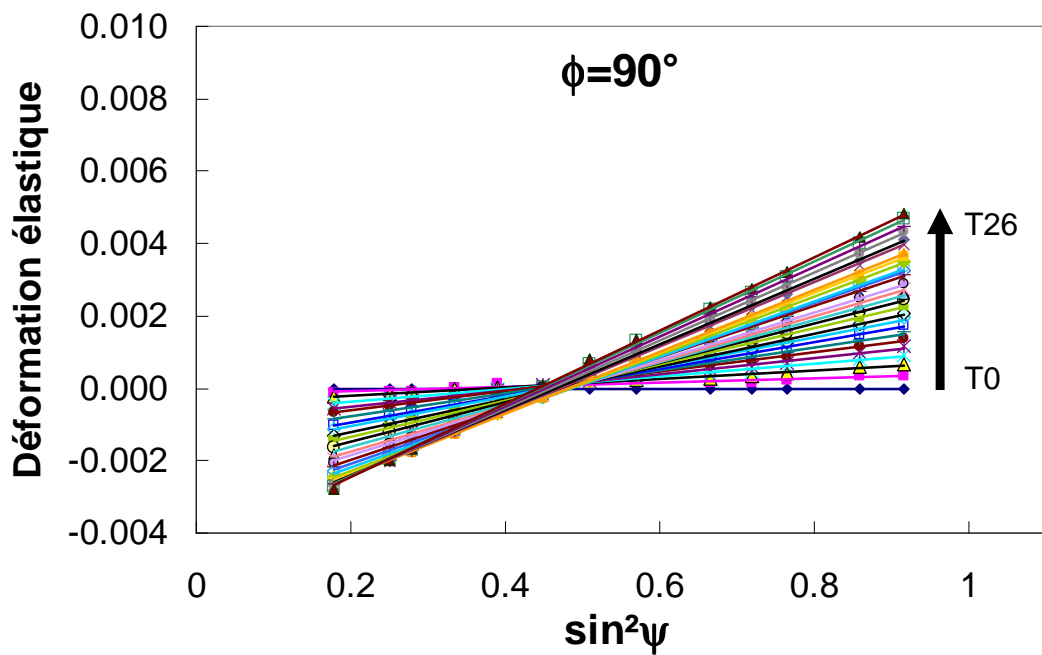


(b)

Figure 1.4 : Déformation élastique en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans α -W {211} au sein des sous-couches de W du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38. Le composite a été soumis à 28 chargements équi-bi-axiaux (les forces appliquées s'étendent de 14 N jusqu'à 170 N) ; $R_F = 1$. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

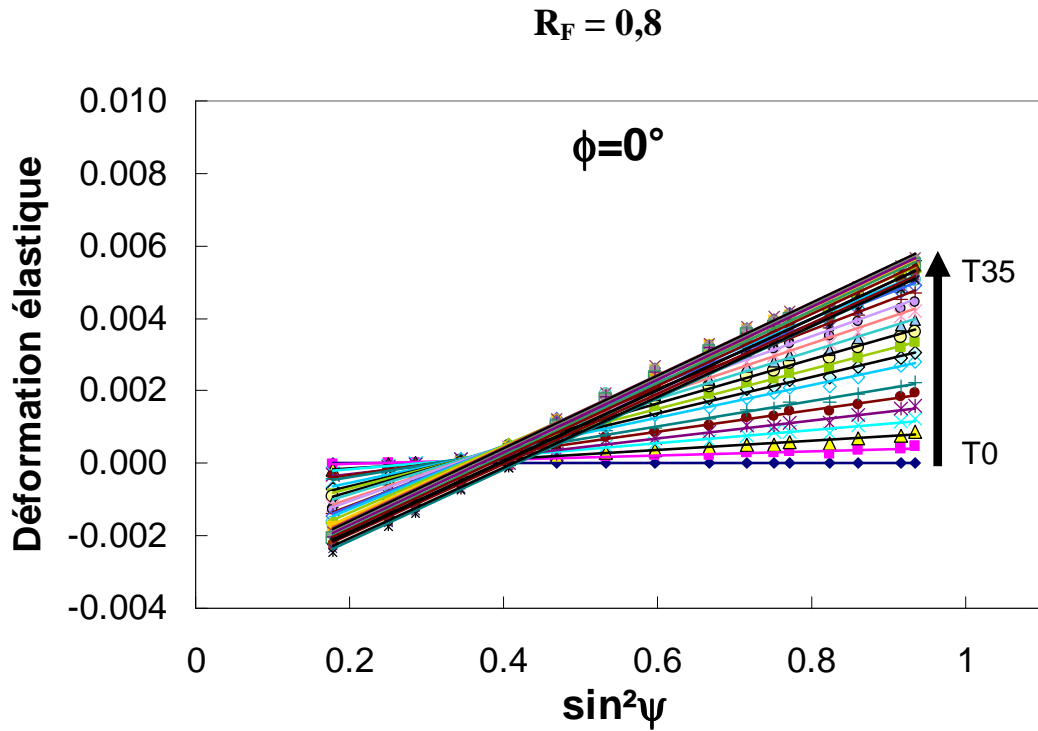


(a)

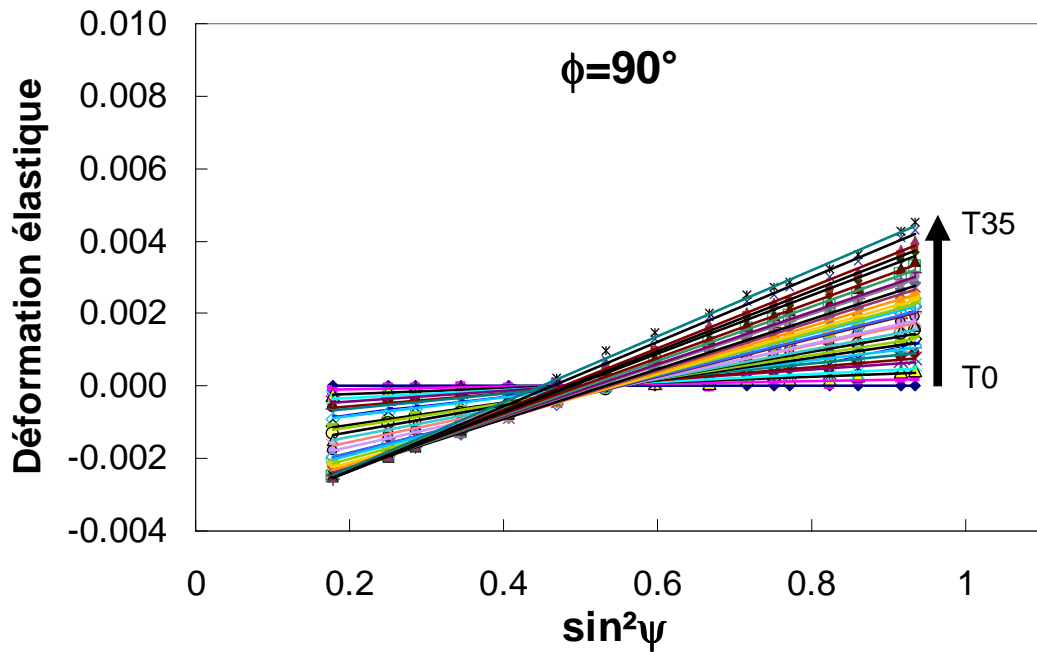


(b)

Figure 1.5 : Déformation élastique en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans α -W {211} au sein des sous-couches de W du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38. Le composite a été soumis à 27 chargements non équi-bi-axiaux (la force F_2 s'étend de 14 N jusqu'à 160 N) ; $R_F = 0,9$. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

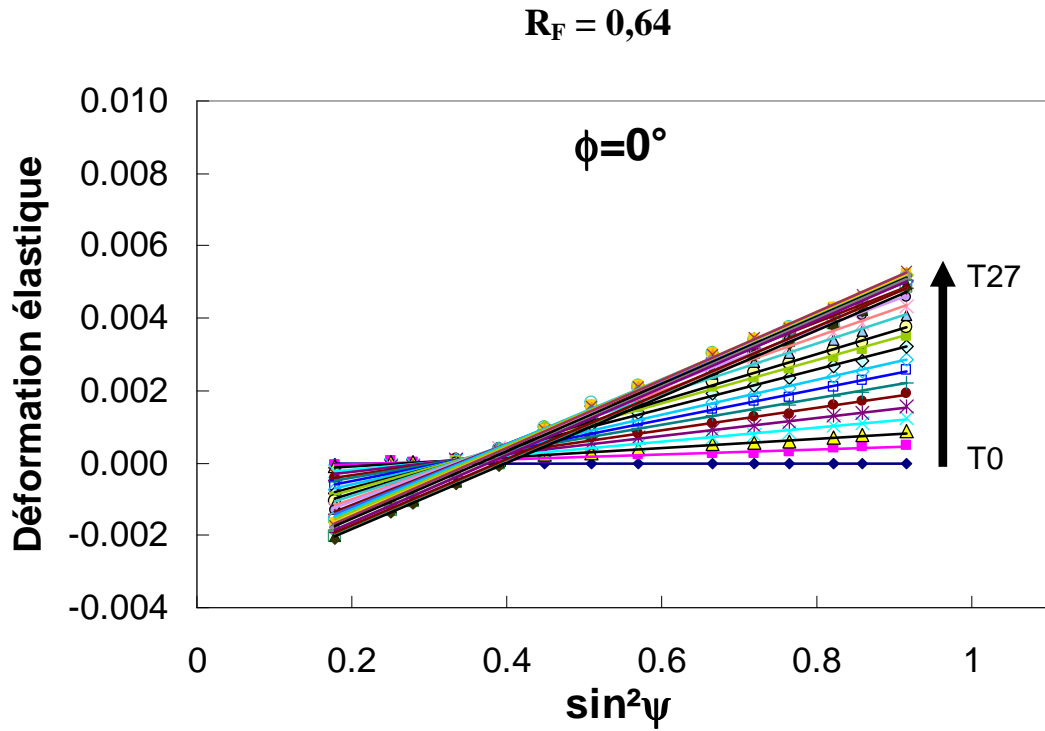


(a)

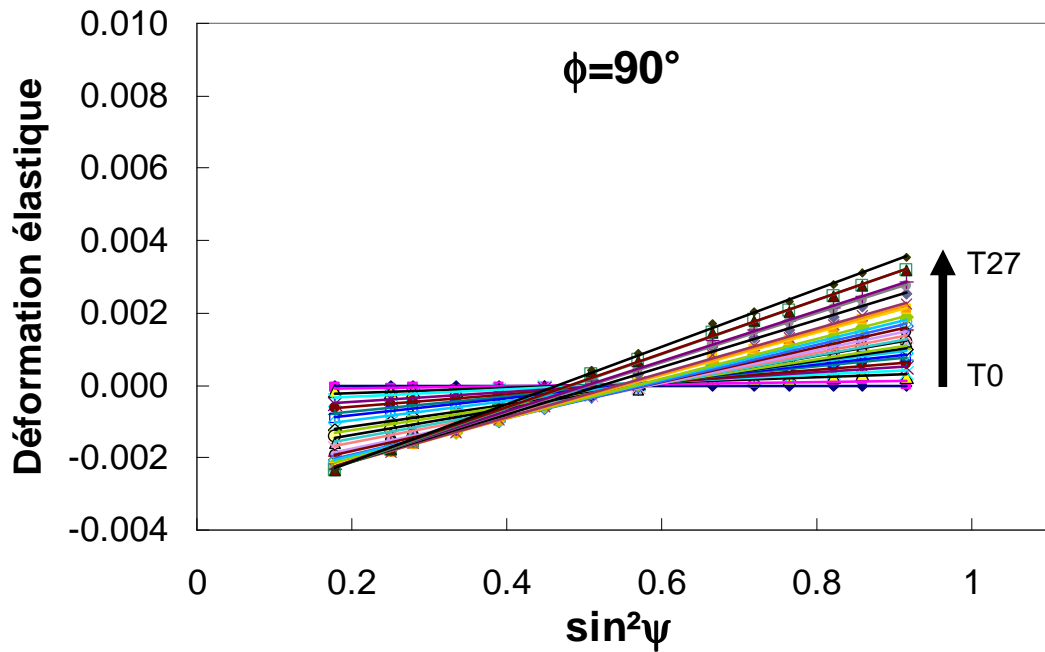


(b)

Figure 1.6 : Déformation élastique en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans α -W {211} au sein des sous-couches de W du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38. Le composite a été soumis à 36 chargements non équi-bi-axiaux (la force F_2 s'étend de 15 N jusqu'à 150 N) ; $R_F = 0,8$. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

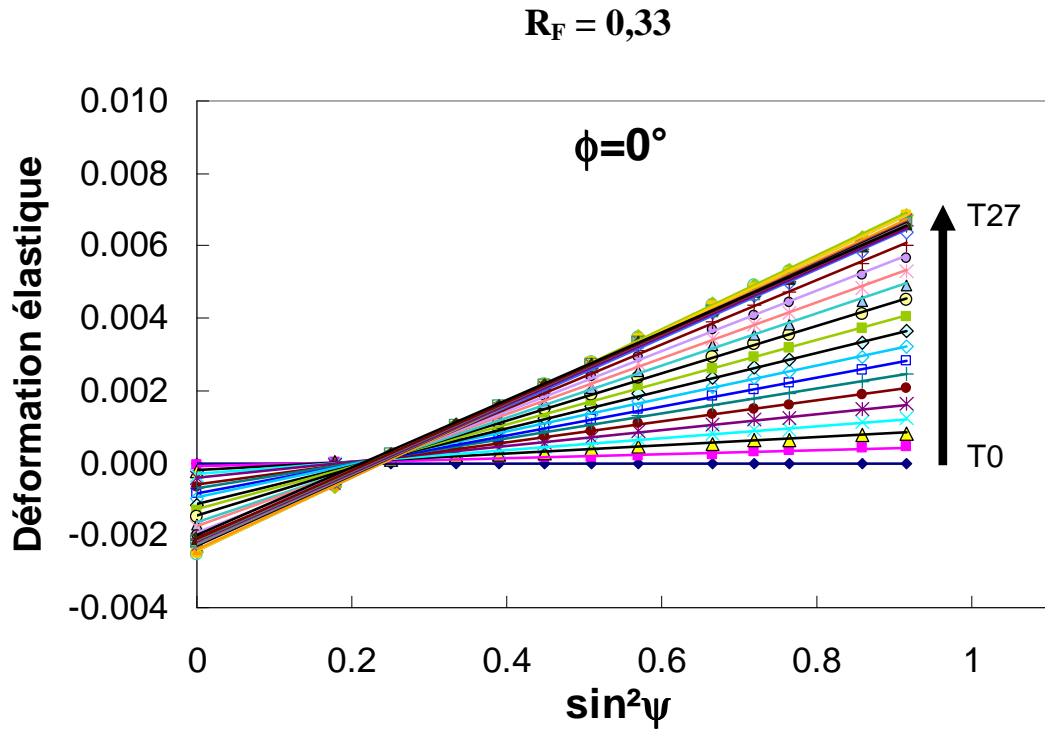


(a)

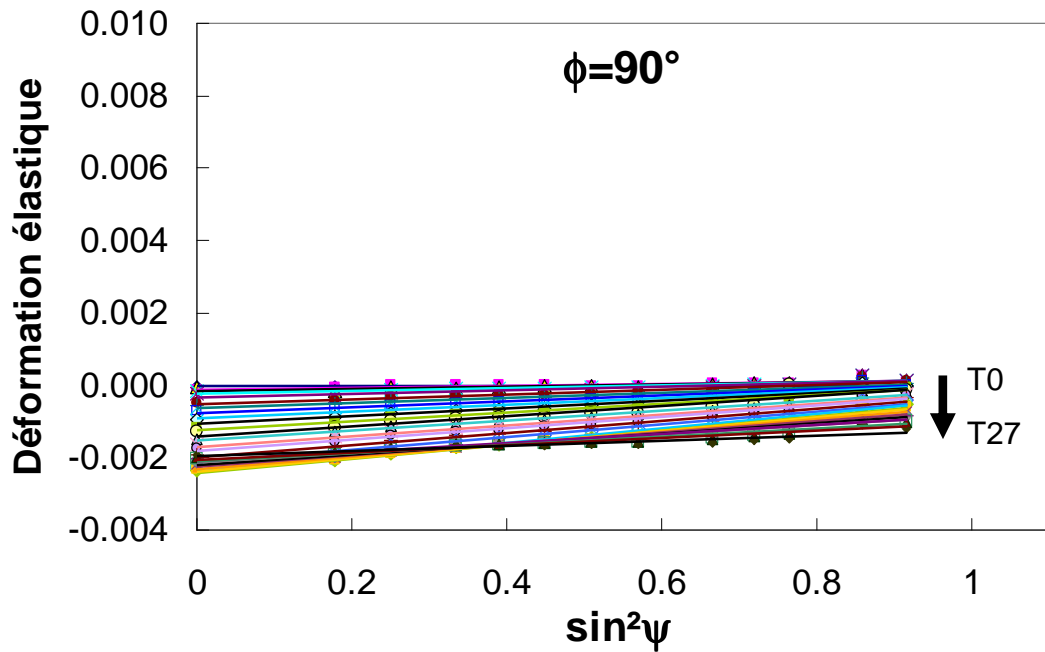


(b)

Figure 1.7 : Déformation élastique en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans α -W {211} au sein des sous-couches de W du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38. Le composite a été soumis à 28 chargements non équi-bi-axiaux (la force F_2 s'étend de 14 N jusqu'à 170 N) ; $R_F = 0,64$. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

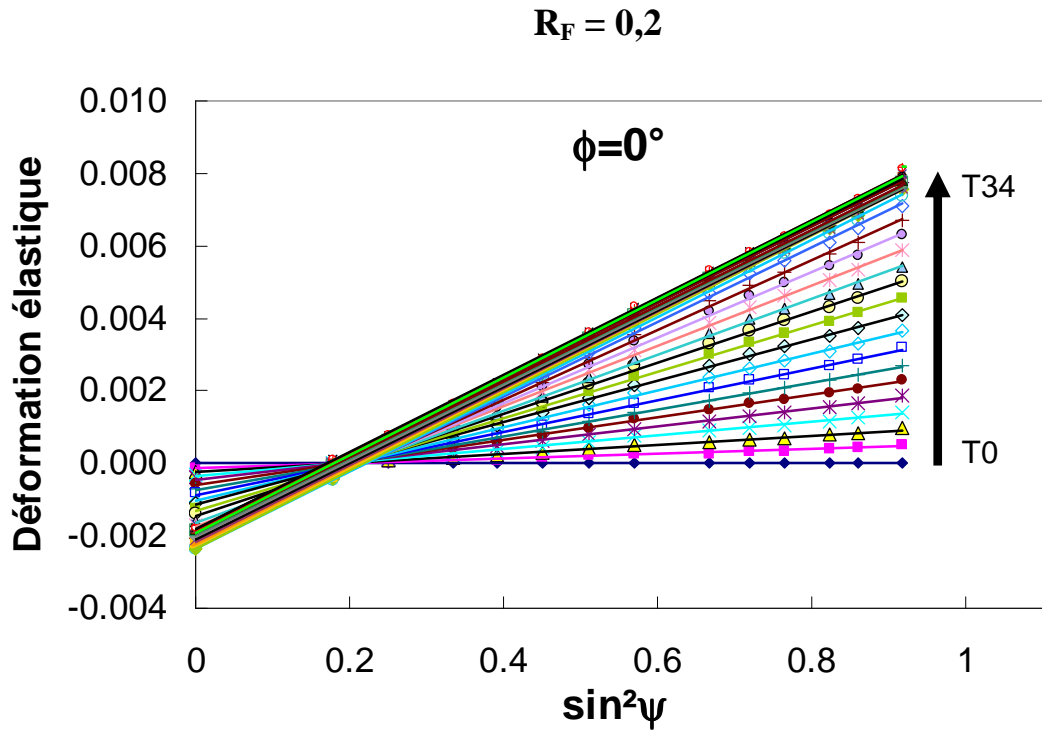


(a)

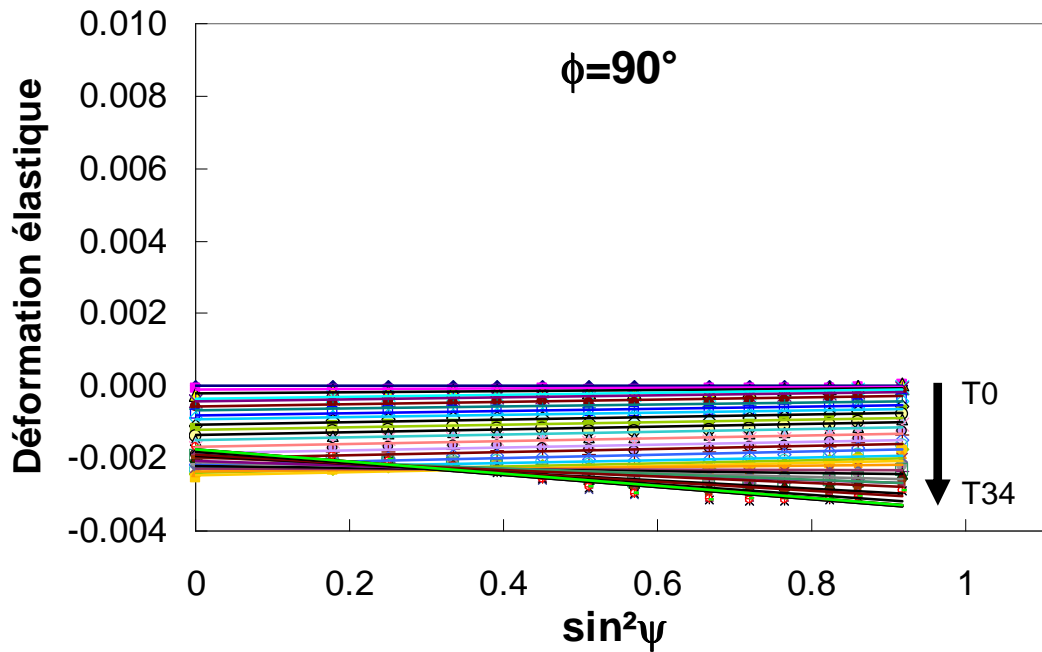


(b)

Figure 1.8 : Déformation élastique en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans α -W {211} au sein des sous-couches de W du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] \times 38. Le composite a été soumis à 28 chargements non équi-bi-axiaux (la force F_2 s'étend de 17 N jusqu'à 180 N) ; $R_F = 0,33$. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.



(a)



(b)

Figure 1.9 : Déformation élastique en fonction de $\sin^2\psi$ pour la famille de plans α -W {211} au sein des sous-couches de W du composite W/Cu [3 nm / 1 nm] $\times 38$. Le composite a été soumis à 35 chargements non équi-bi-axiaux (la force F_2 s'étend de 18 N jusqu'à 190 N) ; $R_F = 0,2$. (a) selon $\Phi=0^\circ$ et (b) $\Phi=90^\circ$. Les droites sont les ajustements linéaires des points expérimentaux.

Annexe 2

Expériences de réflectivité X sur les nano-composites W/Cu

Des mesures en réflectivité X sur trois types échantillons ont été réalisées sur la ligne de lumière DiffAbs lors de la deuxième campagne de mesures. Ces échantillons sont : un film mince de tungstène pur, un film mince de cuivre pur et un composite à dispersoïdes de cuivre W/Cu [3/1] déposés chacun sur substrat de silicium et sur une éprouvette en Kapton[®]. Nous analyserons ainsi l'effet du substrat sur la qualité des mesures en comparant un film mince déposé sur silicium avec celui déposé sur Kapton. Ensuite, nous présenterons un essai de traction réalisé sur un composite W/Cu déposé sur Kapton[®] en combinant les mesures de réflectivité X aux mesures optiques. L'objectif est de déterminer la déformation hors plan du film mince à l'échelle de la stratification et de la corrélérer à la déformation dans le plan calculée par corrélation d'images numériques. Les mesures de réflectivité X ont été effectuées à une énergie égale à 8,8 keV ($\lambda = 1,4089 \text{ \AA}$). Les fentes de détection horizontale et verticale sont de largeur 10 mm et 0,1 mm respectivement.

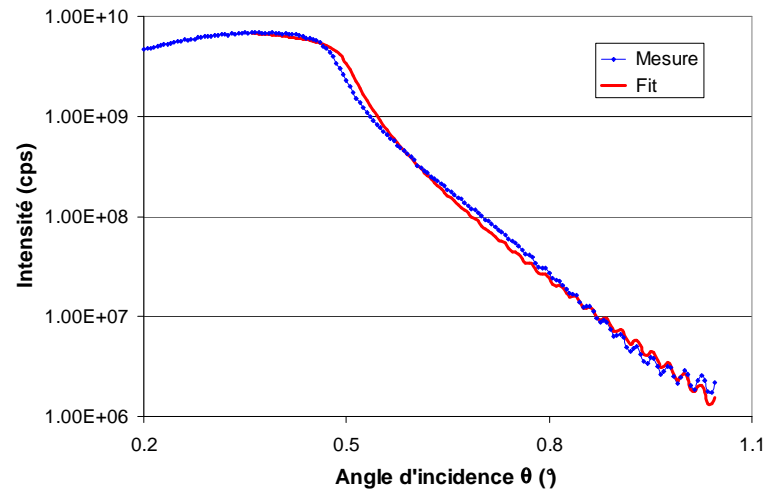
2.1 Caractérisation des films minces déposés sur silicium et sur Kapton

Seuls les films minces de tungstène et de cuivre déposés sur silicium ont été étudiés (figure 2.1). Les franges de Kiessig observées sur les courbes permettent d'estimer l'épaisseur des films. A partir de l'ajustement des courbes à l'aide du logiciel RFit2000, nous trouvons une épaisseur du film mince de tungstène égale à ~ 147 nm et celle du film mince de cuivre égale à ~ 216 nm. Ces valeurs sont en accord avec les mesures effectuées au laboratoire par profilométrie mécanique en particulier. La figure 2.2 montre une comparaison de la réflectivité entre un film W/Cu déposé sur silicium et le même déposé sur Kapton. Dans le premier cas, il est très facile d'obtenir l'angle critique du film ainsi que les différentes épaisseurs (totale et relative). Il est de même plus facile d'ajuster la courbe dans ce cas que dans l'autre. Pour un film mince déposé sur Kapton, il est nécessaire d'avoir une bonne planéité de la surface. Pour cela, l'échantillon a été tendu à une force équi-bi-axiale de l'ordre de 10 N. Nous constatons par comparaison entre les

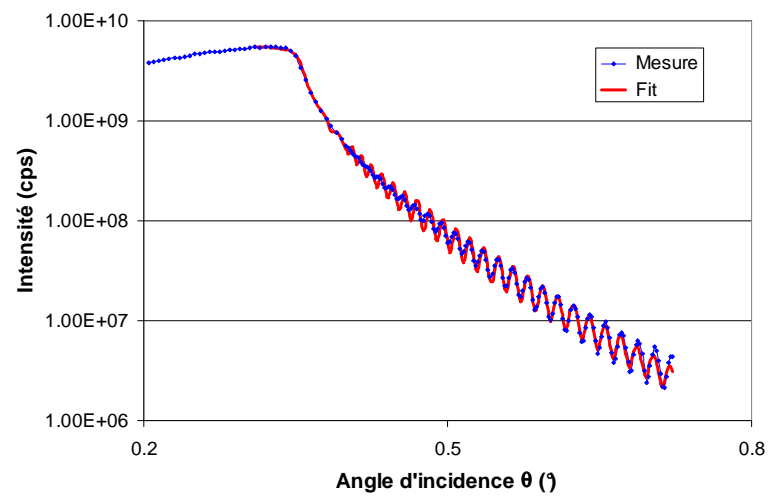
deux courbes que la rugosité des interfaces est plus importante pour un revêtement sur Kapton du fait de la forte atténuation de l'intensité et de l'absence des franges de Kiessig par rapport à un revêtement sur silicium. Toutefois, nous pouvons déterminer les épaisseurs relatives des sous-couches de W et de Cu à partir de la position des pics de Bragg. Les épaisseurs obtenues sont en accord entre le film déposé sur silicium et celui sur Kapton[®] (tableau 2.1).

W/Cu [3/1] ×38	Epaisseurs effectives (nm)			Rugosité à l'interface film / substrat (Å)
	t _w	t _{Cu}	Λ	
Substrat de silicium	3,2	0,6	3,8	4
Substrat de Kapton	3,2	0,5	3,7	10

Tableau 2.1 : Comparaison entre un dépôt W/Cu [3/1] ×38 sur silicium et celui sur Kapton (dépôts du 100708). L'incertitude est de ± 0,1 nm.



(a)



(b)

Figure 2.1: Courbes de réflectivité obtenues pour (a) W 150 nm et (b) Cu 200 nm déposés sur des substrats de silicium.

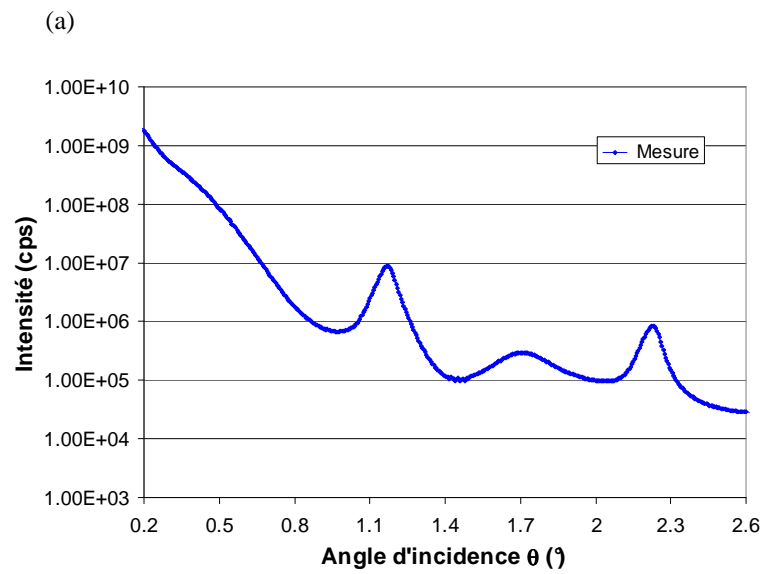
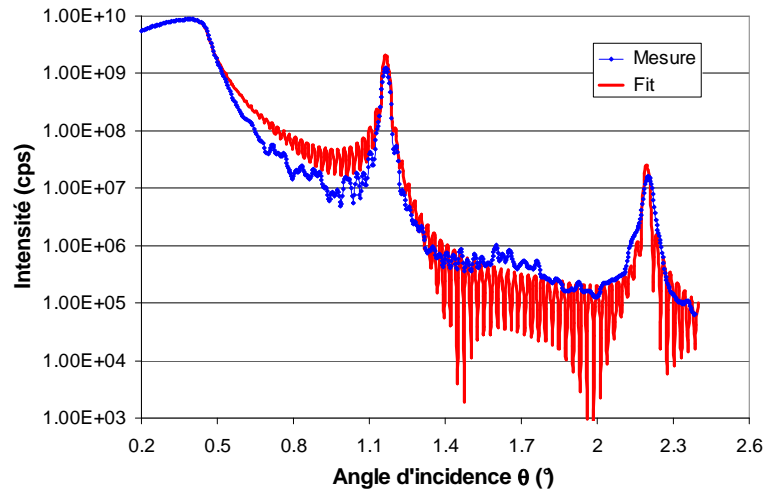


Figure 2.2: Courbes de réflectivité obtenues pour le composite W/Cu [3/1] \times 38 déposé (a) sur silicium et (b) sur Kapton[®].

2.2 Essai mécanique couplé à la réflectivité X et à la technique de corrélation d'images numériques

Cette partie relate un premier essai équi-bi-axial réalisé sur le composite W/Cu [3/1] comprenant 60 périodes déposé sur une éprouvette cruciforme en Kapton[®]. Nous avons donc combiné deux techniques de mesure : la réflectivité X permettant de déterminer la déformation du film hors plan et la corrélation d'images numériques qui permet de déterminer la déformation du substrat dans le plan. Le composite a été initialement tendu à une force équi-bi-axiale de l'ordre de 43 N. Les mesures ont ensuite été effectuées en relaxant la force jusqu'à 11 N. En particulier, cinq pas en force ont été appliqués. Les conditions expérimentales sont les mêmes que celles énoncées précédemment. La figure 2.3 montre les courbes de réflectivité obtenues aux cinq états de déchargement appliqués. Etant donné la rugosité de l'interface film / substrat dans le cas d'un substrat en Kapton[®], les oscillations correspondant aux franges de Kiessig ne sont pas observées. Par conséquent, l'épaisseur totale du film mince ne peut pas être déterminée par cette méthode. Seule la période de l'empilement peut être évaluée à partir de la position des pics de Bragg. Nous avons donc suivi l'évolution de la période en fonction de la force ce qui permet de remonter à la déformation hors plan du film mince. L'analyse des courbes a montré une évolution très faible de la période entre 11 N et 36 N. Par contre, un déplacement du pic de Bragg est détecté pour une force $F = 43$ N. Une déformation appliquée de l'ordre de $-0,44\%$ est obtenue pour cette force en prenant l'état à 11 N comme état de référence.

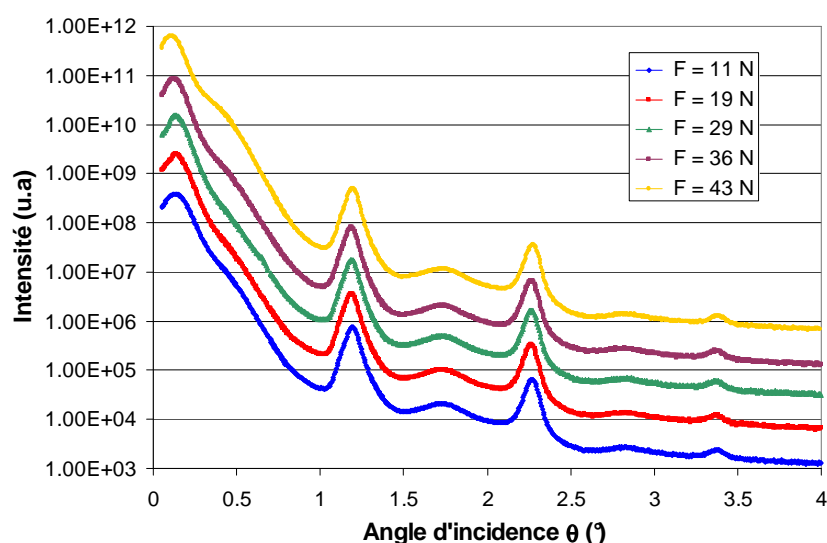


Figure 2.3: Courbes de réflectivité obtenues pour le composite W/Cu [3/1] \times 60 déposé sur Kapton[®] lors d'un essai de traction. L'ordonnée est en échelle logarithmique. Les courbes sont décalées verticalement.

La figure 2.4 donne l'évolution de la déformation dans le plan du substrat calculée par corrélation d'images numériques. Dans le domaine élastique linéaire et pour un matériau isotrope mécaniquement, la loi de Hooke permet de relier la déformation à la contrainte appliquée. Dans le cas des contraintes bi-axiales (pas de cisaillement et contrainte normale nulle), les composantes du tenseur des déformations sont :

$$\bar{\epsilon}_{11} = \frac{1}{E}(\bar{\sigma}_{11} - \nu\bar{\sigma}_{22}) \quad (2.1)$$

$$\bar{\epsilon}_{22} = \frac{1}{E}(\bar{\sigma}_{22} - \nu\bar{\sigma}_{11}) \quad (2.2)$$

$$\bar{\epsilon}_{33} = \frac{-\nu}{E}(\bar{\sigma}_{11} + \bar{\sigma}_{22}) \quad (2.3)$$

$\bar{\sigma}_{11}$ et $\bar{\sigma}_{22}$ sont les contraintes macroscopiques appliquées à l'échantillon selon les deux axes principaux de l'éprouvette. E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau respectivement. A partir de ces équations, nous en déduisons la déformation hors plan en fonction des déformations dans le plan :

$$\bar{\epsilon}_{33} = \frac{\nu}{\nu - 1}(\bar{\epsilon}_{11} + \bar{\epsilon}_{22}) \quad (2.4)$$

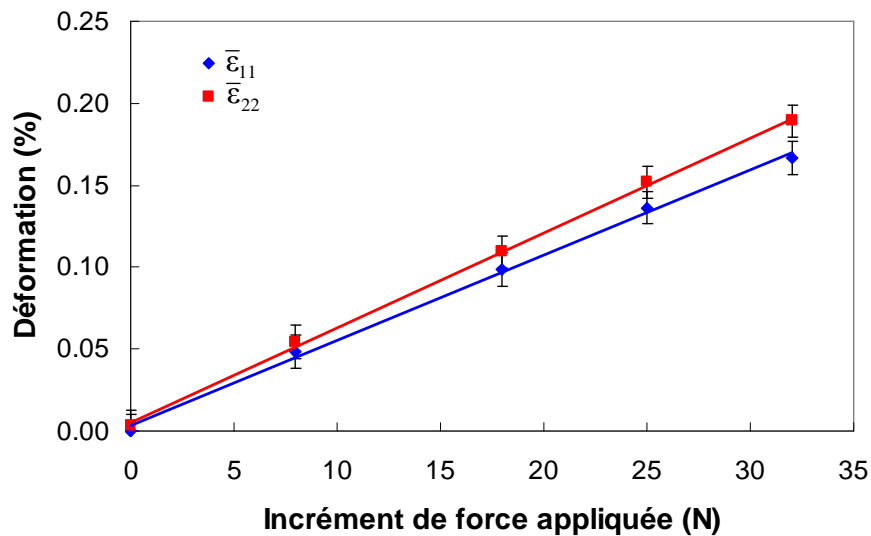


Figure 2.4: Déformations macroscopiques calculées par CIN lors d'un déchargement équi-bi-axial. Les déformations macroscopiques présentées ici correspondent aux valeurs moyennes des déformations obtenues avant et après les mesures de réflectivité X. L'état $F = 11$ N est pris comme référence. Les droites en traits continus représentent les ajustements linéaires des points expérimentaux. Les barres verticales sont de $\pm 0,01\%$.

En considérant que la déformation est transmise intégralement du substrat au film dans le cas des déformations élastiques, nous pouvons comparer la déformation hors plan calculée à partir des mesures optiques à celle déterminée par réflectivité X. Pour l'état de force $F = 43 \text{ N}$ correspondant à un incrément de force 32 N , nous trouvons une déformation hors plan de l'ordre de $-0,14\%$ (en utilisant le coefficient de Poisson du tungstène massif dans l'équation 2.4). Cette valeur est très en dessous (facteur 3) de celle obtenue par réflectivité ; nous n'avons pas d'explication justifiant cet écart. Ce n'est qu'un premier essai qui doit être confirmé de manière plus précise c'est-à-dire en allant plus loin en déformation et en s'appuyant peut être aussi sur des échantillons dits composites lamellaires pour lesquels le pic de Bragg associé à la période est mieux défini.

Elasticité et endommagement sous chargement bi-axial de nano-composites W/Cu en couches minces sur polyimide : apport des techniques synchrotrons

Ce travail de thèse porte sur la déformation bi-axiale contrôlée de nano-composites W/Cu en couches minces déposées sur des substrats polyimides. La nano-structuration est obtenue par stratification de deux matériaux immiscibles (W et Cu) par pulvérisation ionique avec contrôle de la taille des grains au sein du film mince par contrôle de l'épaisseur selon la direction de croissance du film. Nous avons développé une procédure permettant de caractériser le comportement mécanique des échantillons à deux échelles différentes. L'essai de traction bi-axial est couplé à la diffraction des rayons X (déformation microscopique) et à la corrélation d'images numériques (déformation macroscopique). Nous avons utilisé une machine de traction bi-axiale développée dans le cadre d'un projet ANR sur la ligne de lumière DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Elle permet de contrôler les contraintes dans des films minces supportés par des substrats polyimides. La confrontation des résultats obtenus par ces deux techniques dans le domaine d'élasticité a montré que la déformation est intégralement transmise via l'interface film - substrat. La seconde étape de notre travail a consisté à étudier les déformations du nano-composite W/Cu au-delà du domaine d'élasticité. Nous avons mis en évidence trois domaines de déformation associés à différents mécanismes de déformation. La limite d'élasticité du nano-composite W/Cu a été déterminée en comparant la déformation élastique du film mince à la déformation macroscopique du substrat. Enfin, l'étude de la limite d'élasticité du nano-composite W/Cu pour différents ratios de force a révélé un comportement fragile du nano-composite W/Cu.

Mots clés : Nano-composites en couches minces – Déformation bi-axiale – Diffraction des rayons X – Synchrotron – Corrélation d'images numériques – Limite d'élasticité

Elasticity and damage under biaxial loading of W/Cu nanocomposite thin films on polyimide: contribution of synchrotron techniques

This thesis focuses on the biaxial deformation of W/Cu nanocomposite thin films deposited on polyimide substrates. The grain size in the thin film is controlled by stratification of two immiscible materials (W and Cu) employing sputtering techniques. We developed a procedure to characterize the mechanical behavior of samples at two different scales. A biaxial tensile test is coupled to X-ray diffraction (microscopic deformation) and digital image correlation (macroscopic deformation) techniques. We used a biaxial tensile setup developed in the framework of an ANR project on the DiffAbs beamline at synchrotron SOLEIL allowing for the control of stresses in thin films supported by polyimide substrates. By comparing the strains obtained by these two techniques, the applied strain is determined to be transmitted unchanged in the elastic domain through the film - substrate interface. The second part of our work was to study the deformation of W/Cu nanocomposite beyond the elastic range. We have highlighted three domains of deformation associated with different deformation mechanisms. The elastic limit of the W/Cu nanocomposite was determined by comparing the elastic deformation of the thin film to the macroscopic deformation of the substrate. Finally, the elastic limit of W/Cu nanocomposite was studied for different load ratios. The overall results emphasized the brittle behavior of these nanocomposites.

Keywords: Nanocomposite thin films – Biaxial deformation – Synchrotron X-ray diffraction – Digital image correlation – Elastic limit