



**HAL**  
open science

**Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques**

Aurélien Debelle

► **To cite this version:**

Aurélien Debelle. Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Poitiers, 2005. Français. NNT: . tel-00126193

**HAL Id: tel-00126193**

**<https://theses.hal.science/tel-00126193>**

Submitted on 24 Jan 2007

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

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

# THESE

pour l'obtention du grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées

Diplôme National - Arrêté du 30 mars 1992

**ECOLE DOCTORALE : SCIENCES POUR L'INGENIEUR  
DOMAINE DE RECHERCHE : MILIEUX DENSES ET MATERIAUX**

Présentée par

**Aurélien DEBELLE**

### **Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques**

Directeur de thèse : **C. JAOUEN**  
Co-direction : **A. MICHEL, G. ABADIAS**

Soutenue le 28 septembre 2005

#### **JURY**

Jean Paul RIVIERE	Professeur, LMP, Poitiers,	<i>Président</i>
Serge BOUFFARD	Ingénieur de Recherche CEA, CIRIL-GANIL, Caen,	<i><u>Rapporteur</u></i>
Olivier THOMAS	Professeur, TECSEN, Aix- Marseille III,	<i><u>Rapporteur</u></i>
Harry BERNAS	Directeur de Recherche CNRS, CSNSM, Paris XI, Orsay,	<i>Examineur</i>
Bruno GILLES	Chargé de Recherche CNRS, LTPCM – INPG, Grenoble,	<i>Examineur</i>
Christiane JAOUEN	Professeur, LMP, Poitiers,	<i>Examineur</i>
Grégory ABADIAS	Maître de Conférences, LMP, Poitiers,	<i>Invité</i>
Anny MICHEL	Maître de Conférences, LMP, Poitiers,	<i>Invitée</i>

*“The surfaces of bodies are the field of very powerful forces of whose action we know but little.”*

Lord Rayleigh

*“Ainsi, le but n’est pas de voir ce que personne n’a jamais vu, mais plutôt de penser à ce à quoi personne n’a jamais pensé et que pourtant tout le monde voit.”*

Erwin Schrödinger

*“Mais non, vas-y chérie, tu peux mettre ta main, c’est pas dangereux !”*

Wilhelm C. Röntgen

# *Introduction générale*



Les multicouches constituent un exemple de matériaux périodiques à une dimension à la fois en terme de composition et en terme de structure. La possibilité de synthétiser de tels matériaux sur des échelles nanométriques pour des applications spécifiques a connu un essor considérable depuis une vingtaine d'années grâce au développement et surtout à la maîtrise de nouvelles techniques de croissance, par voie chimique ou physique. Ces techniques offrent une liberté quasi-illimitée de choisir différents couples d'éléments, alliages et composés et permettent un très bon contrôle des épaisseurs à une échelle atomique.

Le contrôle dimensionnel possible de telles structures facilite la fabrication d'échantillons dans lesquels la longueur structurale caractéristique des multicouches est inférieure ou du même ordre de grandeur que les longueurs caractéristiques de phénomènes physiques dans les solides. Ces systèmes peuvent alors présenter des propriétés physiques et mécaniques originales et inattendues. Nous pouvons dans ce contexte mettre en avant, plus particulièrement, les multicouches constituées de couches ferromagnétiques séparées d'une couche non magnétique, manifestant le phénomène de magnétorésistance géante, effet mis en évidence relativement récemment<sup>[Bai1988]</sup> et dont les applications ont révolutionné la lecture des disques magnétiques aussi bien que, très récemment, les technologies des mémoires non volatiles à haute vitesse d'accès. Nous pouvons également citer les multicouches métal/métalloïde utilisées comme éléments dans l'optique des rayons X mous ou de l'extrême ultra-violet, les super-réseaux de type semi-conducteur/semi-conducteur dont les propriétés électroniques trouvent des applications dans les dispositifs optoélectroniques et enfin les multicouches métal/nitride ou nitride/nitride qui présentent une dureté et une stabilité exceptionnelle, utilisées pour le traitement d'outils de coupe. Pour *la plupart* des applications, l'obtention d'interfaces les plus lisses et les plus abruptes possible semble bénéfique en terme d'amélioration des propriétés recherchées. Ceci est évident en ce qui concerne les propriétés réfléchives des multicouches destinées aux applications optiques mais s'avère également crucial pour les multicouches magnétiques en terme de couplage entre les différentes couches ; néanmoins, des interfaces présentant une forme de rugosité sont parfois nécessaires pour obtenir les propriétés spécifiques recherchées.

Comme les dimensions de ces systèmes sont extrêmement petites, la région interfaciale ou région de contact joue un rôle dominant. Les effets interfaciaux peuvent alors dominer la structure et les propriétés des

multicouches conduisant à des déformations inhabituelles, telles des ondulations de surface ou la formation d'un réseau périodique de dislocations et fréquemment à la stabilisation de structures métastables. Certains de ces effets sont des effets d'équilibre, pilotés par une minimisation de l'énergie libre du système, d'autres sont imputables dans certains cas à la technique ou aux conditions de dépôt retenues et peuvent conduire le système dans un état très loin de l'équilibre. Ces systèmes sont tout à fait adaptés pour examiner les mécanismes interfaciaux, les aspects fondamentaux de la stabilité de phase et l'influence des conditions de croissance.

Les propriétés mécaniques des multicouches métalliques ne font pas exception et ont fait l'objet d'un réel intérêt et de controverses au cours des dernières années<sup>[Sch1990, Jan1995, Cle1999, Kra2002]</sup>. La présence de déviations dans les propriétés élastiques de quelques systèmes relativement aux prédictions des lois de l'élasticité, effet souvent référé sous le terme "anomalies élastiques", a donné lieu au développement de nombreuses études expérimentales et théoriques. Un fort durcissement, appelé "effet de supermodule", impliquant une augmentation de plus de 100% du module biaxial d'élasticité dans le plan était mis en évidence dans plusieurs systèmes cubiques centrés / cubiques à faces centrées (c.c./c.f.c.) à partir de mesures mécaniques macroscopiques du module. Cet effet spectaculaire a été démenti ultérieurement et les résultats reportés attribués à des artefacts dans les mesures expérimentales ! Aux petites dimensions (dès le micron), un effet de durcissement pouvant atteindre un ordre de grandeur et se traduisant par une augmentation de la limite d'élasticité est en revanche souvent observé dans différents types de matériaux, tels des fils de dimension micrométrique ; dans le cas des multicouches nanométriques, cet effet est visible dans les couches élémentaires mais n'est toutefois que très rarement accompagné d'une augmentation de la nanodureté de la structure multicouche globale. Du point de vue élastique, il est au contraire bien admis qu'un fort effet d'adoucissement de certaines constantes élastiques effectives se produit dans des systèmes c.c./c.f.c. (Nb/Cu, V/Ni, Mo/Ni, W/Ni, Fe/Cu,...) et plus rarement c.c./c.c. (Mo/Ta) ou c.f.c./c.f.c. (Ag/Pd, Ag/Ni). Un très fort adoucissement – de l'ordre de 30-50% – du module de cisaillement effectif (soit de la constante d'élasticité  $C_{44}$ ) parallèle aux plans d'empilement est observé lorsque la période des bicouches décroît et une diminution tout à fait analogue mais d'amplitude plus réduite est constatée pour le module de compressibilité dans la direction de croissance (constante d'élasticité effective  $C_{33}$ ). Ces hétérostructures présentent toutes un très grand désaccord de paramètre cristallin et les éléments constitutifs sont, soit complètement immiscibles, soit présentent une solubilité extrêmement faible en phase solide. Du point de vue structural, la caractérisation la plus simple met en évidence une expansion des distances interplanaires moyennes dans la direction de croissance relativement à la valeur attendue.

Différents modèles théoriques ou interprétations ont tenté d'expliquer ce comportement "anomal". Certains d'entre eux invoquaient des modifications de structure électronique, l'existence d'une déformation interfaciale très localisée provenant de l'"interface stress", l'effet des contraintes de cohérence ou encore l'existence d'un désordre atomique important pour ces interfaces semi-cohérentes. Alors que le rôle des interfaces était bien démontré, les mécanismes physiques responsables de ces anomalies restaient toujours très controversés.

Le système Mo/Ni a été très étudié, il présente d'ailleurs l'un des plus forts effets d'adoucissement des constantes  $C_{44}$  et  $C_{33}$  (lorsque la période des multicouches décroît) reportés dans la littérature. Il est également un exemple de système pour lequel des conclusions tout à fait contradictoires ont été apportées sur ce phénomène. C'est dans un tel contexte qu'avait été initié au laboratoire de Métallurgie Physique une étude sur le système Mo/Ni (thèse de Franck Martin, soutenue en 2003). L'idée directrice était de coupler une étude structurale détaillée à des mesures de constantes d'élasticité fiables et adaptées aux films minces, telles les techniques de diffusion inélastique de la lumière (spectroscopie de diffusion Brillouin et acoustique picoseconde). Cette étude a permis de démontrer que le fort adoucissement des constantes d'élasticité effectives, en particulier de la constante de cisaillement  $C_{44}$ , ne provenait pas des déformations élastiques observées dans les couches élémentaires mais était imputable à un effet de mélange chimique aux interfaces. L'existence d'un gradient interfacial impliquant la formation locale, sur quelques plans près de l'interface, de solutions solides très instables mécaniquement rend bien compte de ce phénomène<sup>[Mar2005]</sup>. Ces solutions solides métastables sont clairement stabilisées par l'arrangement atomique aux interfaces puisque le co-dépôt d'alliages  $\text{Mo}_x\text{Ni}_{1-x}$  en film mince dans les mêmes conditions conduit à la formation d'alliages amorphes dans un très large domaine en composition  $x = 0,27$  à  $0,73$ . Cette transition vers l'état amorphe s'avère en effet une voie de relaxation à l'échelle locale qui permet d'éviter l'instabilité mécanique des solutions solides<sup>[Aba2002]</sup>.

Cette étude a clairement démontré que les propriétés élastiques effectives des multicouches Mo/Ni, et *a priori* des différents autres systèmes cités, sont fortement dépendantes de la structure interfaciale. La prise en compte d'une couche élastiquement très douce peut en effet fortement affecter les constantes d'élasticité du système composite ; c'est en particulier le cas lorsque la constante effective est une moyenne harmonique des constantes des différentes couches. Les mécanismes physiques à l'origine de cet effet de mélange interfacial plutôt asymétrique, car marqué plus particulièrement par une ségrégation de nickel dans les couches de molybdène, n'ont toutefois pas été identifiés.

D'une façon très générale, il apparaît important d'être capable de contrôler et de prédire la structure interfaciale sur une échelle atomique en fonction des conditions de croissance utilisées. Ce sujet, *a priori* essentiel pour la réalisation de dispositifs utilisant des systèmes de type multicouche, n'a paradoxalement pas reçu une très grande attention. D'un point de vue fondamental, l'étude de l'influence de l'énergie communiquée aux adatoms lors de la croissance peut apporter un éclairage sur l'origine du phénomène de ségrégation d'une espèce lors d'une croissance bidimensionnelle. Ce phénomène est-il un phénomène spontané, c'est-à-dire susceptible d'être expliqué selon des critères principalement thermodynamiques, telle une minimisation de l'énergie de surface, une réduction de l'énergie élastique emmagasinée lors de la croissance en épitaxie, ou bien est-il intimement lié à des effets de type collisionnel lors de la croissance dans des conditions énergétiques par pulvérisation ?



Le travail de thèse présenté dans ce mémoire est motivé par ces différentes questions. Nous souhaitons tenter de déterminer la (les) **forces motrices gouvernant la formation de microstructures locales métastables**. L'étude systématique de l'influence des paramètres de dépôt par pulvérisation (masse et énergie de l'ion incident), donc de l'énergie des adatoms jusqu'à des énergies thermiques (croissance par évaporation thermique), nous semblait pouvoir apporter des éléments de réponse intéressants ; sur un plan plus général, nous espérons également fournir des informations sur l'influence de ces paramètres de croissance sur les différents mécanismes de relaxation prenant place aux interfaces dans les structures multicouches. Nous nous sommes très vite heurtés à une difficulté majeure dans les systèmes multicouches, qui était de séparer les effets de déformations élastiques dus à la croissance des effets de dilatation (ou de contraction) du paramètre cristallin provenant des effets chimiques. L'état de déformation/contrainte des multicouches en hétéroépitaxie et élaborées par une technique de pulvérisation ionique est un état très complexe résultant de plusieurs sources de contraintes : des contraintes de croissance, provenant de l'introduction de particules en insertion dans le réseau cristallin lors de la croissance du film et des contraintes de cohérences biaxiales non égales, étant donné la différence de symétrie des deux sous-réseaux. Il semblait alors tout à fait prioritaire, pour aborder ce sujet délicat, d'obtenir préalablement **une très bonne compréhension des contraintes, dites de croissance**, spécifiques à la méthode de pulvérisation, et de bien **maîtriser l'influence des conditions de dépôt sur l'état de contrainte dans un film pur**, qu'il soit déposé sur substrat neutre ou en épitaxie sur un substrat monocristallin. Nous avons retenu le molybdène pour cette approche, car les effets y sont les plus marqués. Ces **films et multicouches ont été sollicités par une irradiation aux ions** de moyenne énergie (quelques centaines de keV). L'irradiation à très basses doses, de l'ordre du dixième de déplacement par atome, permet **d'induire une relaxation des contraintes** et donc **de faire parcourir à notre système toute une succession d'états l'amenant d'un état initialement contraint à un état relaxé**. Nous avons développé dans ce travail une méthode originale mettant à profit toute la richesse d'informations apportées par ce processus de relaxation. Cette méthode nous permet d'une part d'effectuer une analyse de l'état initial de déformation/contrainte des films élaborés par pulvérisation ionique, de donner une description précise de l'origine des contraintes de croissance et d'autre part de nous affranchir de l'effet de ces contraintes dans les systèmes multicouches. Nous montrerons qu'il est ainsi possible de déterminer le **paramètre non contraint et libre de défauts** du film ou des couches élémentaires de la structure multicouche. C'est à la suite du développement de cette méthode d'analyse que nous aborderons dans des conditions rigoureuses, et seulement alors, l'étude de l'influence des conditions de croissance sur les effets de mélange chimique aux interfaces dans les multicouches Mo/Ni et que nous tenterons finalement de déterminer quelles sont les forces motrices de la formation de phases métastables aux interfaces.

Ce mémoire est donc organisé de la façon suivante. Dans le chapitre I, nous introduirons quelques notions générales relatives au mode de croissance, aux différentes sources de contraintes et aux mécanismes de relaxation des films minces et multicouches. Nous dresserons également un bilan des travaux antérieurs dans les multicouches Mo/Ni en mettant l'accent sur l'interdépendance entre les effets interfaciaux et les propriétés spécifiques observées dans ce système.

Le chapitre II expose les principes des techniques expérimentales utilisées, de dépôt ou de mesures, ainsi que quelques éléments nécessaires à la description des expériences d'irradiation aux ions effectuées.

Le chapitre III présente une étude très générale de l'influence des paramètres de croissance sur la microstructure, l'état de contrainte et la stabilité sous irradiation aux ions ou sous recuit thermique de films de molybdène élaborés par pulvérisation par faisceau d'ions ou par évaporation thermique.

Le chapitre IV est consacré à l'étude des effets d'une irradiation aux ions sur la microstructure des films purs de molybdène et surtout sur la relaxation des contraintes de croissance. Cette étude est abordée sous l'angle microscopique des mécanismes de relaxation et de l'identification des défauts à l'origine de ces contraintes et également sous l'angle des aspects cinétiques de ce processus. Nous proposerons une description cohérente et une méthode d'analyse de l'ensemble des différents états induits lors du processus de relaxation, caractérisés par le champ de déformation de la matrice cristalline, qui nécessitent de prendre en compte les déformations et contraintes de nature *hydrostatique* provenant de l'inclusion de défauts dans le film durant la croissance.

Le chapitre V est principalement dédié à l'étude de l'influence des paramètres de croissance sur la structure interfaciale des multicouches Mo/Ni et a pour objectif plus général d'apporter une contribution à la compréhension du phénomène de ségrégation de nickel dans le molybdène, phénomène qui joue un rôle important sur le comportement élastique des multicouches Mo/Ni. Nous appliquerons la méthode d'analyse mise au point dans le chapitre IV pour déterminer le paramètre de maille moyen des sous-couches élémentaires *uniquement lié aux effets chimiques*.

## Références bibliographiques

- [Aba2002] G. Abadias, C. Jaouen, F. Martin, J. Pacaud, Ph. Djemia et F. Ganot, Phys. Rev. B **65**, 212105 (2002).
- [Bai1988] M.N. Baibitch, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich et J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. **61**, 2472 (1988).
- [Cle1999] B.M. Clemens, H. Kung et S.A. Barnett, MRS Bull. **24**, 20 (Février 1999).
- [Jan1995] A.F. Jankowski, Nanostr. Mat. **6**, 179 (1995).
- [Kra2002] O. Kraft, L.B. Freund, R. Philips et E. Arzt, MRS Bull. **27**, 30 (2002).
- [Mar2005] F. Martin, C. Jaouen, J. Pacaud, G. Abadias, Ph Djemia et F. Ganot, Phys. Rev. B **71**, 045422 (2005).
- [Sch1990] I.K. Schuller, A. Fartash, et M. Grimsditch, MRS Bulletin **10**, 33 (1990).

# *Chapitre I*

*Contraintes et évolution  
microstructurale lors de la croissance  
des films minces et multicouches -  
Le système Mo/Ni*

<b>1. Croissance et contraintes dans les films minces et multicouches.....</b>	<b>8</b>
1.1. Mécanismes de croissance.....	8
1.2. Contraintes .....	14
1.3. Mesure des contraintes .....	24
<b>2. Relaxation des contraintes et structure interfaciale dans les systèmes multicouches.....</b>	<b>26</b>
2.1. Instabilité morphologique des interfaces.....	28
2.2. Mélange chimique aux interfaces.....	30
<b>3. Le système Mo/Ni.....</b>	<b>31</b>
3.1. Présentation du système .....	31
3.2. Résultats antérieurs.....	33

Notre travail étant principalement motivé par l'étude de l'influence des conditions de dépôt sur la structure interfaciale des multicouches Mo/Ni, multicouches à grand désaccord de paramètre de maille, nous souhaitons dans ce premier chapitre dresser un bilan des études antérieures et des motivations de l'étude présente. Nous introduirons auparavant très brièvement quelques notions générales relatives à la croissance et aux propriétés structurales des films minces et multicouches. Dans un premier temps, nous rappellerons les différents mécanismes de croissance d'un film à partir d'une phase vapeur, puis nous exposerons les différentes sources de contraintes observées dans les films minces et multicouches ainsi que les différents mécanismes de relaxation observés dans les structures multicouches.

## 1. Croissance et contraintes dans les films minces et multicouches

### 1.1. Mécanismes de croissance

Lors de la croissance de couches minces, plusieurs processus, différents modes peuvent intervenir, qui vont fortement influencer sur la morphologie et la microstructure des films. Il existe diverses approches pour décrire la croissance d'une couche mince, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Nous allons présenter ci-dessous trois approches différentes, de la plus générale à la plus fine.

#### 1.1.1. Approche macroscopique : modèle de Thornton

Une première approche très simplifiée de la structure des films minces a été proposée par Movchan et Demchisin<sup>[Mov1969]</sup> ; elle a ensuite été reprise et complétée par Thornton<sup>[Tho1986]</sup>. Ce dernier a représenté sur un diagramme schématique la dépendance de la structure des films minces aux paramètres d'élaboration (cf. Fig. I-1). Quatre zones sont définies en fonction du rapport  $T/T_f$ , où  $T$  est la température du substrat et  $T_f$  la température de fusion du matériau déposé :

- zone 1 ( $T/T_f < 0,25$ ) : croissance en colonnes, surface en forme de dômes séparés par du vide intercolonnaire ; ceci est dû à l'effet d'ombrage associé à une diffusion de surface très limitée
- zone 2 ( $0,25 < T/T_f < 0,5$ ) : les grains colonnaires sont denses et bien définis ; la taille des colonnes est fixée sur toute l'épaisseur du dépôt tandis que la surface est beaucoup moins rugueuse que celle caractéristique de la zone 1

- zone 3 ( $T/T_f > 0,5$ ) : les grains, de grande taille, ne sont plus colonnaires mais équiaxes ; cette microstructure est caractéristique d'une recristallisation à haute température
- zone T : c'est une zone de transition entre la zone 1 et la zone 2 dans laquelle les dépôts présentent une croissance mal définie sous forme de fibres.

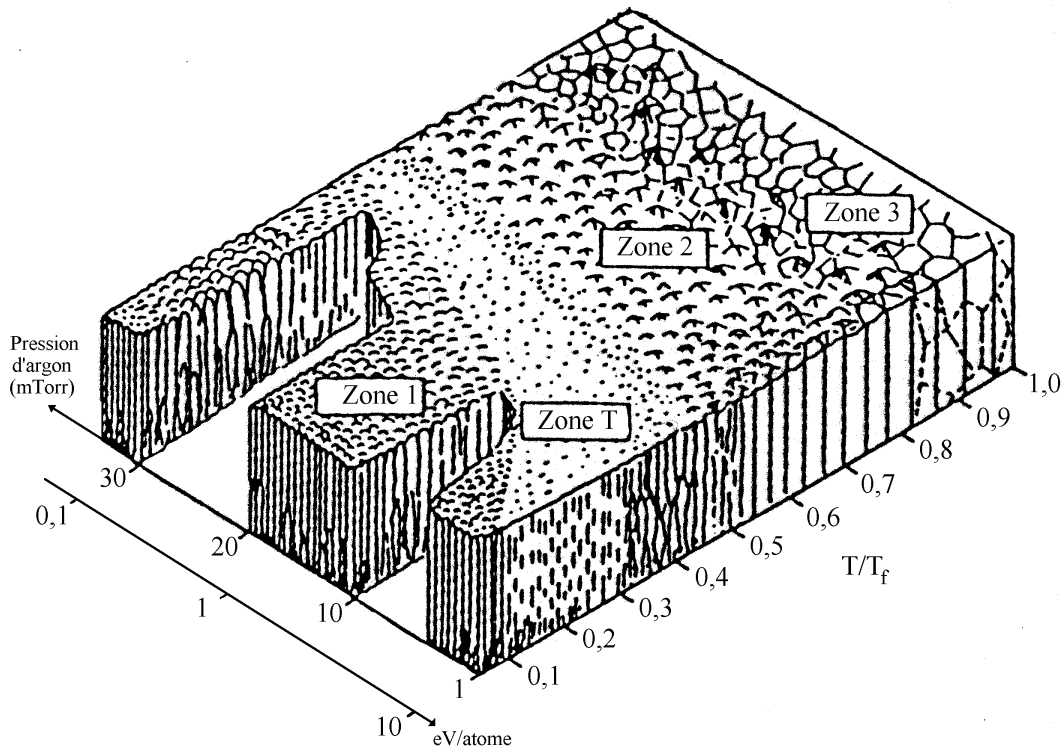


FIG. I-1 : Diagramme schématisant les morphologies et de la structure des films minces en fonction de la température et de l'énergie des atomes déposés ( $T_f$  : température de fusion du matériau déposé).

Nous pouvons constater que les limites de ces zones peuvent être plus moins déplacées selon l'énergie des particules mises en jeu. Ainsi, lors de dépôts effectués à température ambiante, les couches sont denses et planes à condition d'apporter suffisamment d'énergie aux atomes et ce d'autant plus que le matériau utilisé est réfractaire. En ce sens, les techniques de dépôt par pulvérisation et notamment la pulvérisation par faisceau d'ions, apparaissent comme très avantageuses par rapport aux techniques de dépôt par voie thermique, avec lesquelles, par exemple, un dépôt de Mo à température ambiante sera caractérisé par une structure colonnaire fortement poreuse.

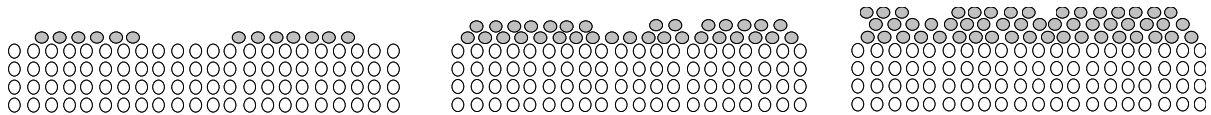
Une approche plus fine de la croissance des films consiste à considérer les paramètres thermodynamiques des systèmes étudiés.

### 1.1.2. Approche thermodynamique : modes de croissance en situation d'équilibre

Lorsqu'un atome arrive sur la surface du substrat, il cède de l'énergie cinétique pour devenir un atome faiblement lié (adatome) et diffuse ensuite sur la surface pour se fixer sur un site de plus basse énergie. Enfin, les atomes ajustent leur position (diffusion massique) en bénéficiant notamment de l'énergie cédée par les nouveaux arrivants, ce qui facilite les réarrangements. La croissance des couches résultante peut alors suivre différents modes.

Trois modes de croissance sont habituellement distingués (Fig. I-2) :

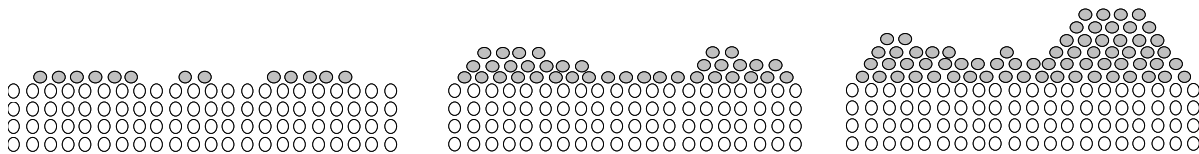
- *le mode Franck - Van-der-Merwe* ou mode de croissance 2D : la croissance s'effectue couche par couche et la surface reste atomiquement plane ; ce mode est favorisé lorsque le fait de déposer un élément donné sur un substrat permet de diminuer l'énergie de surface du système
- *le mode Volmer - Weber* ou mode 3D : il y a formation d'îlots de plusieurs couches atomiques de hauteur, ces îlots formant un film plus ou moins continu ; ce mode est prépondérant lorsque les atomes sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat
- *le mode Stranski - Krastanov* : la croissance, qui s'effectue initialement de façon bidimensionnelle, devient tridimensionnelle à partir d'une certaine épaisseur critique.



**Franck-Van-der-Merwe, ou croissance bi-dimensionnelle**



**Volmer-Weber, ou croissance en îlots**



**Stranski-Krastanov, ou croissance mixte couche par couche / îlots**

**FIG. I-2** : Représentation schématique des trois modes de croissance d'un film sur un substrat.

Dans le cas de films minces et notamment les films en multicouches, il est essentiel d'obtenir des couches continues, donc de préférence une croissance 2D. Bien que la croissance s'effectue dans des conditions hors équilibre thermodynamique et est donc soumise à quelques contraintes d'origine cinétique, deux critères thermodynamiques, la sursaturation et la tension de surface, peuvent permettre de prédire le type de croissance susceptible de se produire :

◆ La sursaturation : elle est définie par la quantité  $\Delta\mu = \mu - \mu_\infty$ , où  $\mu$  est le potentiel chimique de la phase vapeur en équilibre avec le dépôt et  $\mu_\infty$  le potentiel chimique de la phase vapeur en équilibre avec le dépôt de rayon de courbure infini.  $\mu$  et  $\mu_\infty$  sont respectivement proportionnels aux pressions d'équilibre  $p$  et  $p_\infty$ . Si  $\mu > \mu_\infty$ , la croissance se fera par îlots 3D, ainsi le mode Franck - Van-der-Merwe n'est pas favorisé pour des sursaturations importantes.



◆ La tension de surface : soient  $\gamma_A$  et  $\gamma_B$  les tensions superficielles des phases A et B ; les deux phases étant en contact, il existe une tension d'interface  $\gamma_{int}$  qui est définie par  $\gamma_{int} = \gamma_A + \gamma_B - \beta$ , où  $\beta$  est le travail d'adhésion. Le bilan des tensions superficielles conduit à :

$$\Delta\gamma = \gamma_A - \gamma_B + \gamma_{int} = 2\gamma_A - \beta \quad (1.1)$$

Si  $\Delta\gamma < 0$  le mode couche par couche est le plus favorable.

Pour la croissance de super-réseaux, comme la croissance de A sur B et celle de B sur A sont l'une et l'autre nécessaires, on comprend aisément que cela implique des tensions de surface des différents constituants voisines et une tension d'interface faible. Ainsi, le critère phénoménologique de Bauer<sup>[Bau1986]</sup> énonce que la croissance de A sur B couche par couche n'est possible qu'à la condition suivante :

$$\Gamma_{AB} = 2 \frac{|\gamma_A - \gamma_B|}{\gamma_A + \gamma_B} < \frac{1}{2} \quad (1.2)$$

Exemple pour une multicouche Mo/Ni<sup>[Mez1982]</sup> :

$\gamma_{Mo} = 2880 \text{ mJ.m}^{-2}$  et  $\gamma_{Ni} = 2360 \text{ mJ.m}^{-2} \Rightarrow \Gamma_{AB} = 0,2$  : une croissance 2D est attendue.

Ce modèle simple néglige les déformations élastiques que subit le film ; dans le cas d'une croissance hétéro-épitaxiale, il convient de prendre en compte l'influence du désaccord paramétrique. Ceci peut être fait par l'introduction d'un terme d'énergie élastique :

$$\Delta\gamma = 2\gamma_A - \beta + \beta_{\text{élast}} \quad (1.3)$$

Puisque l'accommodation des deux réseaux conduit à une augmentation de l'énergie du système,  $\beta_{\text{élast}}$  est positif et donc  $\Delta\gamma$  va croître en conséquence ; ainsi, le désaccord paramétrique favorise de prime abord la croissance tridimensionnelle. En fait, étant donné que l'énergie élastique stockée augmente avec l'épaisseur de la couche déposée, il existe des situations où la croissance reste initialement bidimensionnelle ( $\Delta\gamma < 0$ ), jusqu'à une épaisseur critique pour laquelle le terme  $\beta_{\text{élast}}$  fait basculer le signe de  $\Delta\gamma$  : il y a alors croissance selon le mode Stranski - Krastanov. Les déformations élastiques peuvent par conséquent être perçues comme un facteur limitant de l'épaisseur sur laquelle il sera possible de faire croître A sur B suivant le mode bidimensionnel.

De même, l'interdiffusion A-B, qui n'est généralement pas négligeable aux températures de dépôt couramment employées, le mouillage du substrat par un composé ordonné, la dissolution de A dans B et la morphologie du front de diffusion n'ont pas non plus été ici pris en compte.

Ces critères relativement qualitatifs peuvent permettre d'expliquer, voire de prédire, le mode de croissance d'un système donné. Dans la pratique, il est difficile de les utiliser car la détermination des énergies de surface ou d'interface pose souvent problème. De plus, ces critères ne tiennent pas compte de l'état réel de la surface lors de la croissance. Enfin, seules des situations d'équilibre thermodynamique ont été considérées. Aussi, au-delà de ces considérations thermodynamiques et afin de mieux comprendre la croissance, est-il nécessaire de s'intéresser aux processus élémentaires se produisant au niveau atomique.

### 1.1.3. Approche microscopique : processus élémentaires hors équilibre

La croissance d'une couche mince se déroule en trois stades :

- l'étape de *nucléation* : c'est la formation de germes de hauteur atomique;
- l'étape de *croissance des germes*, dont la taille moyenne et la densité vont dépendre de paramètres tels que l'énergie et le flux des atomes incidents, la température, la nature du substrat...
- l'étape de *coalescence*, où les germes se rejoignent pour former des îlots ; cette étape correspond à la formation d'une couche complète.

Les espèces provenant du flux de vapeur incident arrivant sur le substrat sont *adsorbées* sur la surface de celui-ci. Le phénomène de désorption peut également intervenir, c'est un processus thermiquement activé, il est cependant négligeable dans le cas des métaux élaborés à température ambiante. Si les atomes incidents restaient piégés sur leur site d'impact, étant donné le caractère aléatoire du flux incident, la loi de distribution des épaisseurs du film serait une loi de Poisson et par conséquent la rugosité de surface, dite rugosité cinétique, serait égale à la racine carrée de l'épaisseur moyenne de la couche déposée. La diffusion de surface assure ainsi une redistribution des atomes. Ce processus est activé thermiquement et peut être effectif même à température ambiante pour les métaux. En augmentant l'énergie des atomes incidents, ce processus peut être accéléré, ceci est donc le cas pour les techniques de dépôt par pulvérisation. Toutefois, il existe des mécanismes de piégeage des adatoms qui limitent l'effet de lissage par la diffusion de surface. La surface du substrat n'est pas rigoureusement plane à l'échelle atomique (voir Fig. I-3) : elle possède souvent des terrasses (de longueur  $L_m$ ) séparées par des marches de hauteur atomique qui peuvent contenir en leur bord des sites d'ancrage préférentiels (crans). Elle comporte également des défauts ponctuels (adatoms) et des défauts bidimensionnels (îlots).

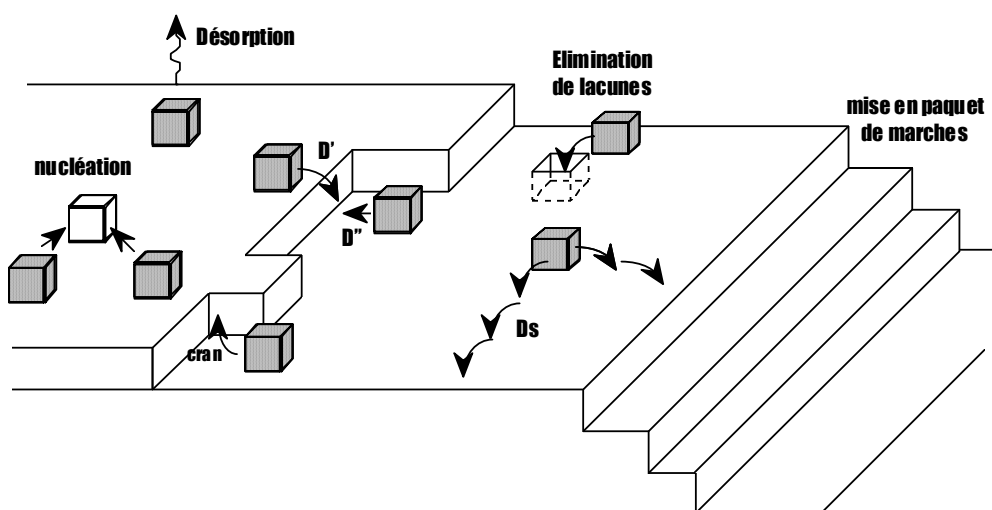


FIG. I-3 : Représentation schématique d'une surface vicinale en cours de croissance (les atomes provenant du flux de vapeur et qui sont incorporés à la surface du substrat sont représentés par des cubes grisés).

La nucléation des germes s'effectue préférentiellement au niveau des défauts présents à la surface du substrat (marche, contremarche, crans, lacune,...) ; il est ainsi fréquent qu'une seconde couche se construise

avant la fin de la précédente. Les atomes de ce deuxième niveau peuvent alors, soit y rester, soit diffuser sur la surface pour aller compléter la couche au-dessous. Cependant, il existe une barrière énergétique (barrière de Schwoebel  $E_e$ ) que l'atome doit franchir pour descendre.

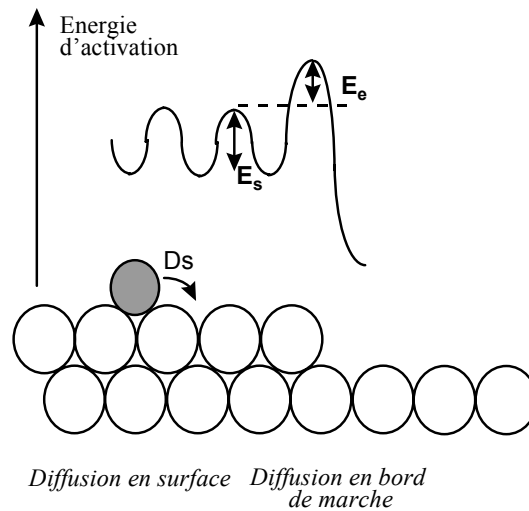


FIG. I-4 : Représentation schématique du profil d'énergie potentielle d'un adatome en surface.

Soit  $x_s$  la longueur de diffusion en surface des adatoms, fonction de la température :

- à haute température, la mobilité des atomes en surface est suffisante ( $x_s > L_m$ ) pour qu'ils puissent diffuser vers les bords de marche : la croissance a lieu par avancée de bords de marche et la surface de départ demeure inchangée, la diffusion de surface jouant un rôle de lissage
- pour des températures moins élevées, la situation est plus complexe, car deux facteurs ayant des variations opposées avec la température interviennent : Zangwill<sup>[Zan1996]</sup> a montré que plus la densité d'îlots  $N_i$  est élevée ( $N_i \propto J/D$ , où  $J$  est le flux incident et  $D$  le coefficient de diffusion en surface thermiquement activé  $D = D_0 \exp[-E_s/kT]$ ) et plus le mode de croissance 2D est favorisé ; en revanche, la migration au niveau inférieur en bord d'îlot requiert le franchissement d'une barrière d'énergie supplémentaire ( $E_e$ ) et la croissance 2D sera d'autant plus favorisée que  $E_e$  sera faible par rapport à l'énergie d'activation de la diffusion en surface ( $E_s$ ) (cf. Fig. I-4).

Le dépôt de métaux à température ambiante correspond à cette situation complexe ('températures moins élevées'). De plus, comme nous l'avons souligné précédemment, les facteurs élastiques liés à la croissance hétéroépitaxiale peuvent avoir un rôle limitant sur la croissance 2D.

Il apparaît clairement que les conditions de dépôt, comme l'énergie ou le flux des particules incidentes et la température jouent un rôle primordial sur la morphologie des films. Aussi, est-il nécessaire d'optimiser ces paramètres afin d'obtenir des films possédant les caractéristiques structurales désirées. Notons enfin que des contraintes, dites contraintes de croissance, sont associées à une microstructure donnée.

## 1.2. Contraintes

Les films minces développent le plus souvent des contraintes car toute modification des distances à l'échelle microscopique génère des contraintes puisque les dimensions macroscopiques latérales du film sont limitées par celles du substrat. La contrainte est donc directement liée aux déformations imposées au film (par le substrat) et est alors *biaxiale*, car il est admis qu'elle est nulle dans la direction de croissance dans la mesure où le film peut adapter librement sa dimension dans cette direction. Différents types de contraintes existent, elles peuvent être extrinsèques, l'exemple le plus fréquent étant les contraintes thermiques (cf. 1.2.5) ou intrinsèques, comme les contraintes de cohérence (cf. 1.2.3) et de croissance (cf. 1.2.1 et 1.2.2).

### 1.2.1. Contraintes de croissance des films élaborés par évaporation thermique

Les films minces élaborés par évaporation thermique (à température ambiante) présentent généralement une structure colonnaire (zone 1 du diagramme de Thornton, cf. Fig. I-1), d'autant plus prononcée que la mobilité des atomes déposés est réduite, ce qui est le cas des métaux réfractaires. A cette structure est associée une contrainte de croissance en tension. Le modèle le plus ancien, qui reste pourtant le plus souvent invoqué pour expliquer la présence de cette contrainte, est assurément celui de Hoffman<sup>[Hof1976]</sup>, appelé "modèle de relaxation des joints de grains" (en anglais "GBR model" pour Grain Boundary Relaxation model). L'auteur suppose que, lorsque les grains, considérés comme des colonnes verticales (Fig. I-5-a)), croissent, ils se rapprochent les uns des autres, et, lorsqu'ils atteignent une distance critique de séparation  $\Delta$ , ils coalescent, ce qui fait intervenir des forces de tension associées à la formation de joints de grains et génère des déformations élastiques, modifiant les dimensions du film ; du fait que les dimensions latérales du film sont limitées par celles du substrat, des contraintes apparaissent alors. La distance critique d'interaction  $\Delta$  se détermine en considérant le gain d'énergie de surface relativement à l'accroissement d'énergie élastique lors de la coalescence. La contrainte en tension évaluée par cette approche s'exprime :

$$\sigma_{gb} = \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{\Delta}{L} \quad (1.4)$$

avec  $E_f$  et  $\nu_f$  le module d'Young et le coefficient de Poisson du film respectivement,  $L$  la taille latérale des grains,  $\Delta$  la distance de relaxation (d'où le nom du modèle) correspondant à la distance d'approche entre deux grains avant qu'ils ne coalescent spontanément, et  $\Delta/L$  représente la déformation.

Un relativement bon accord est constaté entre les valeurs de contraintes mesurées et les prédictions de cette loi. Ce modèle sert toujours à l'heure actuelle de référence pour discuter les contraintes en tension observées dans les films à structure colonnaire.

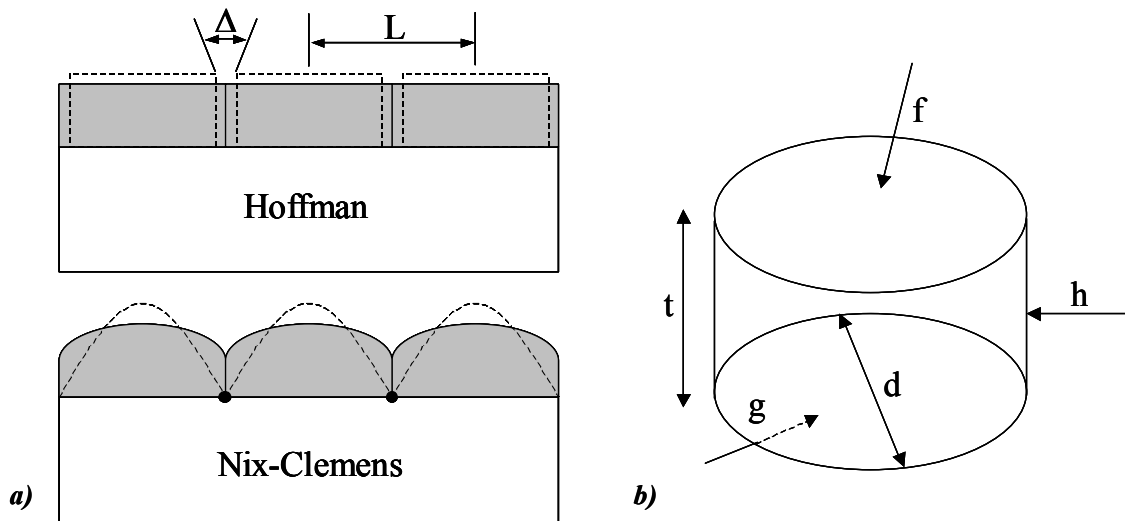


FIG. I-5 : a) Géométries de coalescence utilisées dans les analyses de Hoffman et Nix-Clemens (les points noirs représentent les points de contact) ; b) Schéma des îlots cylindriques utilisés dans le modèle de Cammarata. Les contraintes (f, g et h) agissant sur les différentes surfaces ainsi que les dimensions des îlots (t, d) sont indiquées.

Le développement de techniques permettant de suivre *in situ* et en temps réel l'évolution de la contrainte durant le dépôt des films minces a permis de mettre en évidence un comportement tout à fait original des films polycristallins élaborés par évaporation thermique présentant un mode de croissance de type Volmer-Weber ; ce comportement a été appelé CTC pour "Compressive Tensile Compressive" : la contrainte, en compression durant l'étape de nucléation, passe en tension durant la coalescence puis redevient négative lorsque le régime de coalescence est terminé. Notons que ce comportement est caractéristique d'une situation où la mobilité des atomes déposés est forte (cf. Fig. I-6-a)) ; dans le cas contraire (cas des matériaux réfractaires ou dépôt réalisé à basse température), la contrainte reste en tension (cf. Fig. I-6-b)), et le modèle de Hoffman présenté ci-dessus peut être appliqué. Le lecteur pourra se référer à un article de revue publié récemment dans un bulletin MRS<sup>[Flo2002]</sup>.

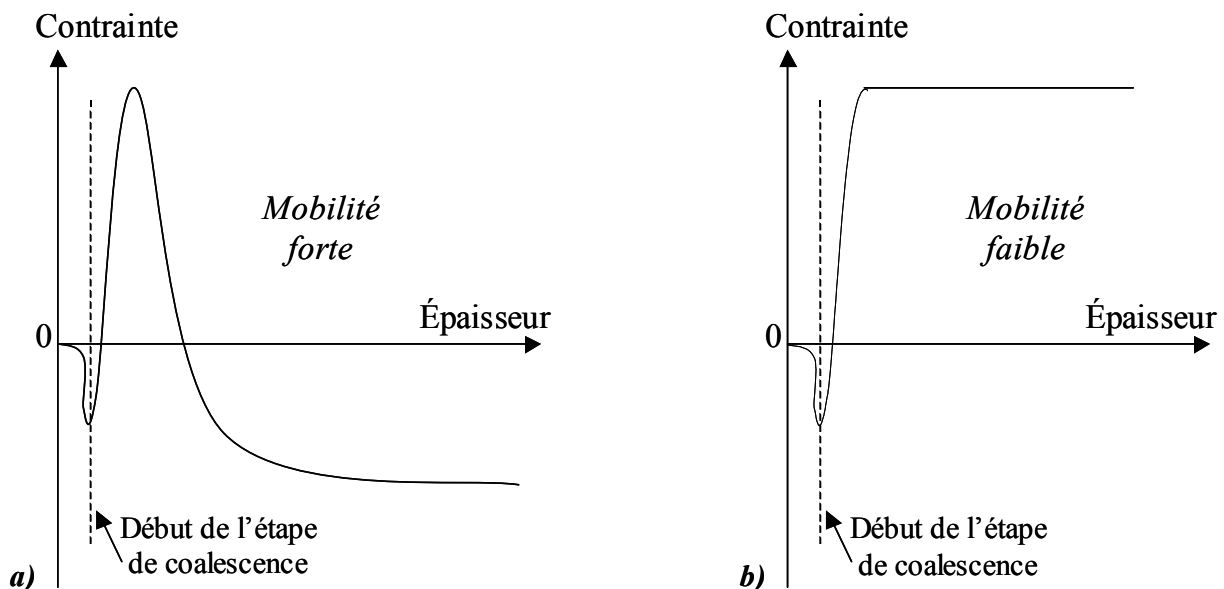


FIG. I-6 : Evolution schématique de la contrainte d'un film mince en fonction de l'épaisseur déposée dans le cas a) d'une forte mobilité des adatoms (comportement CTC) et b) d'une faible mobilité des adatoms.

L'origine de la contrainte de compression observée dans l'étape de *pré-coalescence d'îlots* a fait l'objet de travaux récents et de débats contradictoires au sein de la communauté américaine. Le modèle proposé par Cammarata *et coll.*<sup>[Cam2000]</sup> explique la présence de contraintes de compression par le rôle des contraintes de surface  $f$  ('*surface stress*', voir I.1.2.4) qui génèrent sur l'îlot solidaire du substrat des contraintes (en volume) et induisent donc une courbure du substrat. Une autre interprétation a été fournie par Spaepen.<sup>[Spa2000]</sup> dont l'analyse tient compte de l'action directe de la surface de l'îlot sur le substrat : la courbure du substrat est due à un équilibre entre contrainte de surface et contrainte d'interface, et non spécifiquement à la génération de contraintes dans le volume de l'îlot. Nous ne présentons ci-après que le modèle de Cammarata *et coll.* qui semble être davantage accepté.

L'idée de départ, reliée au surface stress, est simple : pour des particules de taille finie telles des îlots sphériques (rayon  $r$ ) ou cylindriques (rayon  $r$  et hauteur  $t$ , cf. Fig. I-5-b)), l'équilibre entre les contraintes à la surface et celles en volume conduit à une différence de pression, de type pression de Laplace,  $\Delta p = 2f/r$ . Ainsi, un petit îlot 'non encore rigidement attaché' au substrat aura un paramètre de maille différent de celui qu'il aurait pour un volume infini. Si le surface stress  $f$  est positif, ce paramètre de maille sera inférieur. Lorsque l'îlot va croître, son paramètre de maille va évoluer (dépendance en  $1/r$ ). Si cet îlot est faiblement lié au substrat (ce qui est le cas pour des îlots de très petite taille), il pourra ajuster son nouveau paramètre de maille, et globalement l'îlot sera toujours à l'équilibre mécanique, n'induisant aucune courbure du substrat. L'hypothèse faite par Cammarata *et coll.* est qu'il existe une taille critique ( $r_0, t_0$ ) pour laquelle l'îlot cylindrique devient rigidement attaché à son substrat. Ceci implique indirectement que le cisaillement à l'interface îlot/substrat devient négligeable, ce qui est le cas pour des îlots ayant un rayon  $r$  grand devant leur épaisseur  $t$  (plus  $r$  est grand, plus il faut rompre de liaisons à l'interface îlot/substrat). Pour toute croissance ultérieure de l'îlot au-delà de  $r_0$ , l'îlot voudra adopter un nouveau paramètre de maille, mais comme il reste fixé au substrat, il ne peut pas se déformer élastiquement dans le plan. Ainsi, pour maintenir la valeur du paramètre de maille dans le plan, le substrat doit exercer dans le plan de l'îlot une contrainte biaxiale, dont l'expression s'écrit, dans le cas où l'on considère des îlots cylindriques tels que  $d \gg t$  :

$$\sigma(t) = (f + g) \left[ \frac{1}{t} - \frac{1}{t_0} \right] \quad (1.5)$$

où  $f$  et  $g$  sont respectivement les contraintes de surface et d'interface. Notons que lorsque  $t = t_0$ , l'expression (1.5) indique bien que l'îlot est non contraint et qu'il n'induit pas de courbure du substrat. Suivant le signe des termes  $f$  et  $g$  les contraintes générées seront en tension ou en compression. Le terme  $f$  est positif pour la plupart des métaux, céramiques ou solides ioniques ; le terme d'interface  $g$  est plus délicat à mesurer et donc peu de valeurs sont reportées dans la littérature. Néanmoins, on considère généralement que  $g < f$ , et le terme  $(f+g)$  est donc positif, induisant d'après l'Eq. (1.5) une contrainte de compression dès que  $t > t_0$ , c'est-à-dire dès que l'îlot devient rigidement fixé au substrat. Lorsque l'épaisseur croît, la contrainte de compression augmente jusqu'à atteindre une valeur asymptotique ( $t \gg t_0$ ) de l'ordre de  $-(f+g)/t_0$ . Pour  $t_0 \sim 2$  nm et  $(f+g) \sim 2$  N/m (valeurs typiques), des contraintes de compression de l'ordre de 1 GPa peuvent être atteintes.

Il faut noter que le modèle original de Cammarata *et coll.* tient également compte de la dépendance en diamètre de l'îlot et donc que l'Eq. (1.5) fait également intervenir un terme de la forme  $\beta h(1/d - 1/d_0)$ , avec

$\beta$  un facteur dépendant de l'orientation cristallographique de l'îlot et de ses constantes d'élasticité et  $h$  la contrainte de surface s'exerçant sur les faces latérales du cylindre (voir Fig. I-5-b)). Dans le cas des métaux de structure cubique à faces centrées (c.f.c.),  $\beta$  est négatif et donc ce terme supplémentaire sera en tension (car  $h$  est généralement positif) et s'opposera au terme dépendant de l'épaisseur discuté plus haut. De plus, au-delà de cette modélisation dont nous n'avons retracé ici que les principaux résultats et dont les hypothèses sont questionnables (notamment l'introduction quelque peu artificielle des paramètres  $t_0$  et  $d_0$ , la non-prise en compte des relaxations radiales près des surfaces libres d'îlots), il est évident qu'en pratique d'autres phénomènes peuvent se produire, notamment des effets d'interdiffusion, rendant ainsi encore plus complexe le concept de l'interface stress.

L'origine des contraintes de tension observées durant le *stade de coalescence* est unanimement attribuée au processus de croissance des grains qui conduit à la formation de joints de grain. Nix et Clemens<sup>[Nix1999]</sup> en ont proposé un modèle, analogue à celui de Hoffman, mais un peu plus élaboré. Dans ce modèle, la formation des joints de grains est traitée comme une 'résorption ou fermeture de fissure' ('zipping' process). La géométrie utilisée dans leur modèle est représentée sur la figure I-5-a). Au point de contact, les surfaces des grains adjacents sont considérées comme des fissures décrites dans un milieu élastique. Le critère de fermeture de ces fissures est équivalent à celui de Griffith pour leur propagation, mais appliqué ici en sens inverse : la fissure se referme dès lors que la somme de l'énergie élastique et de l'énergie de formation du joint de grain devient inférieure à l'énergie nécessaire pour maintenir les deux surfaces libres. Ce modèle permet ainsi d'exprimer la contrainte en fonction des propriétés élastiques du matériau et des énergies de surface et d'interface:

$$\sigma_{gb} = \left[ 2 \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{2\gamma_{sv} - \gamma_{gb}}{L} \right]^{1/2} \quad (1.6)$$

avec  $\gamma_{sv}$  l'énergie libre de surface des cristallites et  $\gamma_{gb}$  l'énergie libre du joint de grain.

Enfin, deux interprétations sont proposées pour expliquer le passage du stade de coalescence pour lequel la contrainte est en tension à un régime final de compression lorsque le film s'épaissit.

La première découle directement du modèle de Cammarata *et coll.* présenté ci-dessus. L'apparition de contraintes de compression après le stade de coalescence proviendrait de la croissance des grains. En effet, si des mécanismes permettent la relaxation des contraintes de tension liées à la coalescence, l'effet du 'surface stress' n'est plus masqué et les contraintes de compression apparues durant les premiers stades, qui augmentent avec l'épaisseur, deviennent prépondérantes.

La seconde interprétation repose sur le modèle de Chason *et coll.*<sup>[Cha2002]</sup>. Ce modèle décrit la formation de contraintes de compression durant le stade post-coalescence par une compétition entre une contrainte de tension, due à l'interaction entre les joints de grains et une contrainte de compression résultant d'un excès d'atomes incorporés dans les joints de grains. Les dépôts étant effectués dans des conditions loin de l'équilibre thermodynamique, le flux d'atomes évaporés est de plusieurs ordres de grandeur supérieur au flux correspondant à la pression de vapeur en équilibre thermodynamique avec le solide à la température du

dépôt. Ceci entraîne une augmentation du potentiel chimique (grandeur proportionnelle à la pression) de surface relativement au potentiel chimique dans les joints de grains, et par conséquent on assiste à un flux d'atomes sous l'effet de ce gradient de potentiel chimique, flux dirigé des régions à haut potentiel (surface) aux régions de bas potentiel (joints de grains (cf. Fig. I-7-b)). L'expression de la contrainte totale est alors donnée par la relation

$$\sigma = \sigma_{gb} - \sigma_0 N_{gb} (a/h) \quad (1.7)$$

avec  $\sigma_{gb}$  la contrainte d'interaction entre les joints de grains (cf. Eq. (1.4)),  $N_{gb}$  le nombre d'atomes incorporés dans les joints de grains,  $a$  le paramètre de maille,  $h$  la hauteur du film et  $\sigma_0 = \alpha E_{el} (a/L)$ , avec  $\alpha$  un terme de correction géométrique,  $E_{el}$  un module élastique,  $L$  la taille des grains et  $(a/L)$  représentant la déformation produite par l'incorporation des atomes dans les joints de grains. Nous pouvons remarquer que si la mobilité des atomes en surface est réduite,  $N_{gb} \rightarrow 0$  alors  $\sigma \rightarrow \sigma_{gb}$ , ce qui explique la remarque donnée ci-dessus que le comportement CTC est caractéristique des situations où la mobilité des atomes est forte (cf. Fig. I-6-a)).

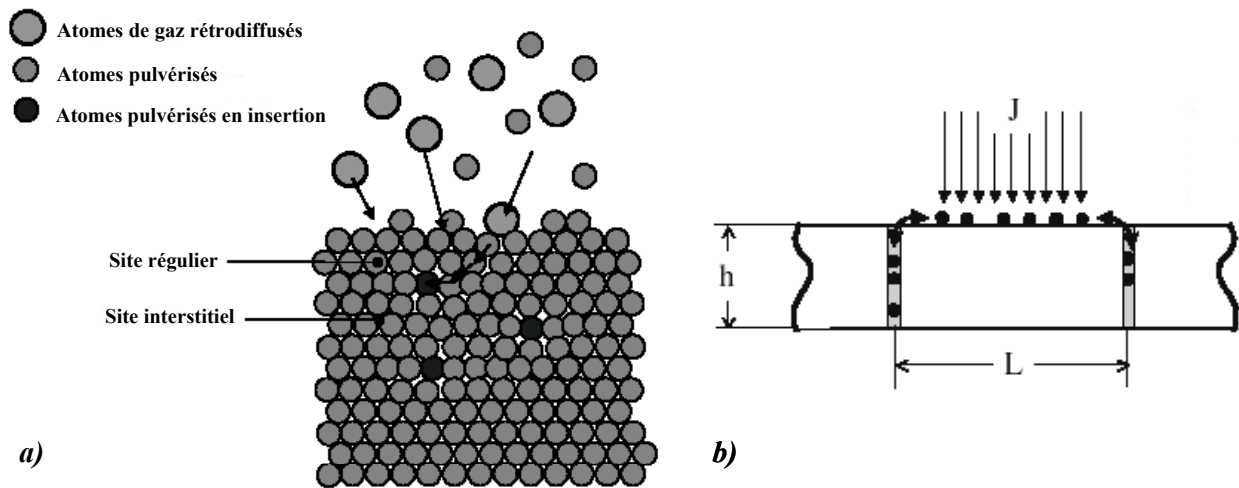
Un aspect original associé au régime final du comportement CTC est la rapide relaxation de la contrainte de compression lorsque le dépôt est interrompu, contrainte qui retourne à sa valeur initiale et retrouve une valeur en compression lorsque le dépôt reprend, comme si aucune interruption n'avait eu lieu. Le modèle d'incorporation d'atomes en excès dans les joints de grains proposé par Chason *et coll.* rend tout à fait compte de ces observations.

Il est finalement important de mentionner le fait que les films élaborés par évaporation thermique, dans des conditions où la mobilité des atomes est réduite (ces films présentent donc une structure colonnaire prononcée) ne sont pas nécessairement caractérisés par une contrainte de croissance en tension. En effet, plusieurs auteurs ont observé des contraintes de compression dans ce type de films<sup>[Heu1989]</sup>, et ont attribué cette anomalie à la présence d'impuretés. L'impureté la plus fréquemment rencontrée est l'oxygène. Deux mécanismes sont invoqués :

- l'adsorption d'oxygène à la surface du film en cours de croissance, impureté susceptible de diffuser dans le réseau atomique en formant des interstitiels ;
- l'adsorption d'oxygène au niveau des joints de grains qui en provoquant un changement des potentiels d'interaction conduirait à une répulsion entre les grains.

Lorsque la croissance est effectuée par pulvérisation ionique sous pression de gaz élevée, les particules pulvérisées sont "thermalisées", les conditions sont alors très proches de celles de l'évaporation thermique et contraintes observées sont généralement des contraintes en tension. Certains auteurs ont cependant reporté des contraintes de compression dans une telle situation ; l'incorporation d'oxygène au niveau des joints de grains, parfois après la sortie du film de l'enceinte de dépôt, a été démontrée et présumée être à l'origine de ces contraintes<sup>[Mis2000, Oko2004]</sup>.





**FIG. I-7 :** Représentation schématique de deux modèles de contraintes de compression ; a) Modèle d' "atomic peening" de d'Heurle où le film en cours de croissance est bombardé par les particules énergétiques (atomes pulvérisés et rétrodiffusés) mises en jeu lors du processus de pulvérisation, ce qui provoque des dilatations à l'échelle microscopique. b) Modèle d'incorporation d'atomes dans les joints de grains de Chason *et coll.* : le potentiel chimique de surface est porté au-dessus du potentiel d'équilibre du fait du flux des atomes incidents, ce qui provoque un flux d'atomes de la surface vers les joints de grains. L'excès d'atomes dans les joints de grains génère alors des contraintes de compression.

### 1.2.2. Contraintes de croissance créées lors d'un dépôt par pulvérisation

Plusieurs modèles phénoménologiques de genèse des contraintes spécifiques aux films minces élaborés par pulvérisation (ou par évaporation assistée par faisceau d'ions) font référence. Ils ont tous un point commun : ils reposent sur le concept de "shot peening", introduit pour la première fois par d'Heurle<sup>[Heu1970]</sup>. Ce concept traduit l'idée que, lors de la croissance du film, le bombardement par les particules énergétiques, mises en jeu durant le processus de pulvérisation, force certains atomes à s'insérer dans des volumes plus petits que le volume atomique du matériau considéré, ce qui provoque une dilatation du système à l'échelle microscopique (Fig. I-7-a)). Cependant, puisque les dimensions latérales du film sont fixées par celles du substrat, cette dilatation engendre une contrainte de compression macroscopique dans le plan du film. Hoffman a repris plus tard cette expression et a proposé le terme plus approprié d' "*atomic peening*"<sup>[Tho1977]</sup>, qui est depuis très largement employé.

A partir de ce concept, plusieurs modèles de génération de contraintes ont été proposés afin de prévoir et reproduire l'évolution du niveau de contrainte avec l'énergie et/ou le flux des particules énergétiques. Ces modèles se réfèrent à la théorie des cascades linéaires incluse dans le modèle de pulvérisation proposé par Sigmund<sup>[Sig1969]</sup> (une brève présentation en est donnée au II.1.2).

#### ◆ Modèle de Windischmann

Ce modèle<sup>[Win1989]</sup> est basé sur trois hypothèses fondamentales :

- les atomes sont déplacés de leur position d'équilibre suite à une série de collisions avec les particules incidentes (primaires) ou par effet de cascade (secondaires), ce qui génère une distorsion de volume du réseau ;

- pour les films déposés à basse température ( $T/T_f < 0,25$ ), la diffusion en volume et la mobilité des défauts sont suffisamment faibles pour que la distorsion demeure ;
- la déformation est proportionnelle à la fraction d'atomes déplacés de leur position d'équilibre,  $n/N$  où  $n$  est le nombre d'atomes déplacés et  $N$  la densité atomique par unité de volume. La déformation peut donc s'exprime comme étant proportionnelle à la fluence d'ions  $\Phi$  et à l'énergie déposée sous forme de collisions élastiques par unité de profondeur,  $F_D$ .

Dans le domaine des basses énergies,  $F_D$  varie comme la racine carrée de l'énergie des particules incidentes  $E$  et la déformation s'exprime alors selon  $\varepsilon \propto \Phi\sqrt{E}/N$ . En appliquant la loi de Hooke, Windischmann a alors proposé une expression de la contrainte (proportionnelle à la déformation) :

$$\sigma \propto \frac{E_f}{1-\nu_f} \frac{\Phi\sqrt{E}}{N} \quad (1.8)$$

où  $E_f$  est le module d'Young du film,  $\nu_f$  son coefficient de Poisson. Ce modèle permet ainsi de relier le niveau de contrainte avec les caractéristiques du flux de particules énergétiques tout en tenant compte des propriétés physiques du matériau déposé (par l'intermédiaire de  $N$ ). Néanmoins, il ne s'applique que pour des énergies relativement faibles.

#### ◆ Modèle de Davis (ou modèle de 'subplantation')

Dans ce modèle<sup>[Dav1993]</sup>, la contrainte induite dans le film est le résultat de la compétition entre la formation de contraintes compressives par le processus d'"atomic peening" et d'une relaxation des contraintes due à une diffusion atomique dans les cascades des défauts vers la surface. Le processus d'"atomic peening" est décrit selon le modèle de Windischmann et la vitesse de relaxation des défauts dans les cascades est exprimée en se référant au modèle de pointe thermique de Seitz et Koehler<sup>[Sei1956]</sup>. En supposant que ces deux mécanismes s'équilibrent en régime stationnaire, la fraction d'atomes déplacés est donnée par :

$$\frac{n}{N} \propto \frac{\sqrt{E}}{R/\dot{\Phi} + 0.016\rho(E/E_0)^{5/3}} \quad (1.9)$$

où  $\dot{\Phi}$  est le flux d'ions,  $\rho$  un paramètre caractéristique du matériau de l'ordre de l'unité,  $E_0$  une énergie seuil de relaxation de l'ordre de 10 eV et  $R$  la vitesse des atomes déposés par unité de surface. A une constante près, cette équation donne, en la multipliant par le module biaxial ( $E_f/(1-\nu_f)$ ), la déformation induite dans le plan et donc la contrainte biaxiale.

Ce modèle s'applique directement aux films dont la croissance s'effectue sous assistance par un faisceau d'ions d'énergie incidente  $E$ . Il prédit l'existence d'un maximum de la contrainte de compression pour une énergie donnée (fonction des caractéristiques de l'ion et du film), très souvent observé dans la gamme de 300 – 600 eV, et une décroissance lente de la contrainte au dessus de cette valeur. Il peut également permettre de comprendre qualitativement l'effet possible de relaxation induit par les atomes rétrodiffusés de plus haute énergie dans le cas des films élaborés par pulvérisation.

◆ Modèle de Zhang *et coll.*

Zhang *et coll.*<sup>[Zha2003]</sup> ont procédé à des simulations en dynamique moléculaire (SDM) afin d'étudier l'influence de l'énergie des particules incidentes sur l'état de contrainte et la microstructure de films de carbone ; ces films présentaient à la fois des contraintes de compression et une forte concentration en lacunes, ce qui n'est pas compatible avec le modèle de subplantation de Davis. Zhang *et coll.* ont ainsi développé un modèle où le niveau de contrainte résulte de la compétition entre la création de paires de Frenkel et leur recombinaison. L'amplitude de la contrainte varie alors linéairement avec l'énergie incidente jusqu'à une énergie critique, au delà de laquelle elle diminue selon une loi en puissance. Ces résultats sont en très bon accord avec le modèle de Davis.

L'origine des contraintes dans les films minces élaborés par pulvérisation est relativement bien comprise. En revanche, deux questions font toujours l'objet de discussions :

- quelle est la nature exacte des défauts créés durant la croissance, défauts qui induisent des dilatations locales du réseau et génèrent des contraintes de compression ?
- parmi les particules énergétiques produites lors du processus de pulvérisation, atomes pulvérisés et/ou atomes neutres rétrodiffusés, lesquelles jouent un rôle dominant ?

De nombreuses études expérimentales, principalement pour des films élaborés par pulvérisation magnétron, c'est-à-dire souvent dans des conditions de pression telles que l'énergie des particules est en partie thermalisée, ont été menées pour répondre à ces questions. *Des réponses différentes voire contradictoires ont été apportées* ; le lecteur pourra à ce propos se référer à l'excellent article de revue de Windischmann<sup>[Win1992]</sup>. Nous ferons appel aux résultats de certains de ces travaux ou à de plus récents lors de la discussion de nos résultats dans des films de molybdène (chapitres III et IV).

Plus récemment, des études par SDM ont été effectuées, essentiellement afin de déterminer la nature et la localisation des défauts créés lors du bombardement d'un film selon l'énergie des particules incidentes.

Karetta et Urbassek<sup>[Kar1992]</sup> ont étudié l'endommagement d'un 'film' de cuivre provoqué par le bombardement d'atomes énergétiques (30 et 100 eV). Trois types de défauts ont été identifiés : lacunes, interstitiels et adatoms. Un schéma relativement simple en a été donné :

- *les défauts lacunaires* sont créés uniquement près de la surface (~ 1 plan atomique)
- *les défauts interstitiels* sont produits beaucoup plus en profondeur (de 3 à 13 plans atomiques, la valeur maximale étant ici fixée par le volume de simulation).

Cette séparation spatiale résulte de la création d'interstitiels par des séquences de collisions de remplacement à longue distance. Aucun défaut interstitiel n'a été observé en surface, ceci étant *a priori* la conséquence d'une recombinaison avec les lacunes, mais, en revanche, il a été trouvé un grand nombre d'adatoms. Enfin, le nombre de paires de Frenkel créées apparaissait étroitement lié à l'énergie des particules incidentes.

Très récemment, Gilmore et Sprague<sup>[Gil2002]</sup> ont également étudié la formation de défauts durant le dépôt énergétique (5 à 80 eV) de cuivre sur substrat de cuivre. La création de défauts interstitiels, par des séquences de collisions de remplacement, est observée pour des énergies égales ou supérieures à 20 eV. Des défauts isolés ou rassemblés en ‘clusters’ ont été vus. En s’appuyant sur les travaux de Zhao et Shimomura<sup>[Zhaol997]</sup>, les auteurs ont postulé que certains clusters pouvaient être immobiles et empêcher ainsi d’autres défauts, initialement mobiles, de migrer vers la surface ; les contraintes de compression résulteraient alors de la présence de ces défauts de nature interstitielle.

Fang *et coll.*<sup>[Fang1993]</sup> ont montré que les contraintes de compression qu’ils observaient lors de la simulation d’un dépôt de nickel par pulvérisation étaient essentiellement dues à la présence d’atomes de gaz piégés en position substitutionnelle. Néanmoins, ils constataient que l’amplitude de cette contrainte n’est pas directement proportionnelle à la concentration en gaz piégé, mais plutôt à la façon dont ces atomes s’insèrent dans le réseau.

Finalement, l’origine microscopique des contraintes de croissance, c’est-à-dire la nature des défauts produits par le phénomène d’atomic peening, apparaît toujours mal définie ; ***le rôle particulier des atomes pulvérisés et des atomes rétrodiffusés ne semble pas davantage établi.*** Ni les études expérimentales, ni celles par simulations en dynamique moléculaire, n’ont permis d’apporter une réponse unanime. Il est néanmoins intéressant de noter que les défauts à l’origine des contraintes de compression sont perçus comme des inclusions générant des ***distorsions volumiques*** du réseau.

### 1.2.3. Contraintes de cohérence

Selon les conditions de dépôt et la nature des éléments mis en jeu, une relation cristallographique univoque entre le film et le substrat peut apparaître ; on parle alors de relation d’épitaxie (du grec ‘*epi* - *epi*’ signifiant ‘sur’ et ‘*taxis* - *ταξις*’ signifiant ‘ordre’). L’information nécessaire à la description de cette relation réside en la donnée des plans cristallins du film et du substrat parallèles à l’interface et de deux directions d’accolement, par exemple, dans le cas des multicouches Mo/Ni qui nous intéresse dans ce travail :

$$(111)_{\text{Ni}} // (110)_{\text{Mo}} \text{ et } [\bar{1}10]_{\text{Ni}} // [002]_{\text{Mo}}$$

Dans ce cas, des contraintes de cohérence (ou d’épitaxie) se développent lorsque le film possède une interface *cohérente* avec le substrat sur lequel il est déposé, c’est-à-dire lorsque les réseaux cristallins des deux éléments sont parfaitement adaptés l’un sur l’autre (cf. Fig. I-8). Cette accommodation entraîne, le cas échéant, une déformation due au désaccord de paramètre de maille entre les deux matériaux (également appelée ‘misfit’), définie par la relation :

$$\varepsilon_{\text{coh}} = \frac{a_s - a_f}{a_s} \quad (1.10)$$

avec  $a_s$  et  $a_f$  les paramètres de maille du substrat et du film respectivement. La déformation ainsi introduite génère alors des contraintes de cohérence  $\sigma_{\text{coh}}$ . Le désaccord paramétrique est généralement accommodé de manière élastique jusqu’à une épaisseur critique<sup>[Mat1974]</sup> au-delà de laquelle l’énergie élastique emmagasinée

devient trop importante. Différents mécanismes de relaxation, comme la formation d'un réseau de 'dislocations de misfit' par exemple, cf. Fig. I-8, peuvent alors intervenir. Nous les présenterons dans la partie 2 de ce chapitre.

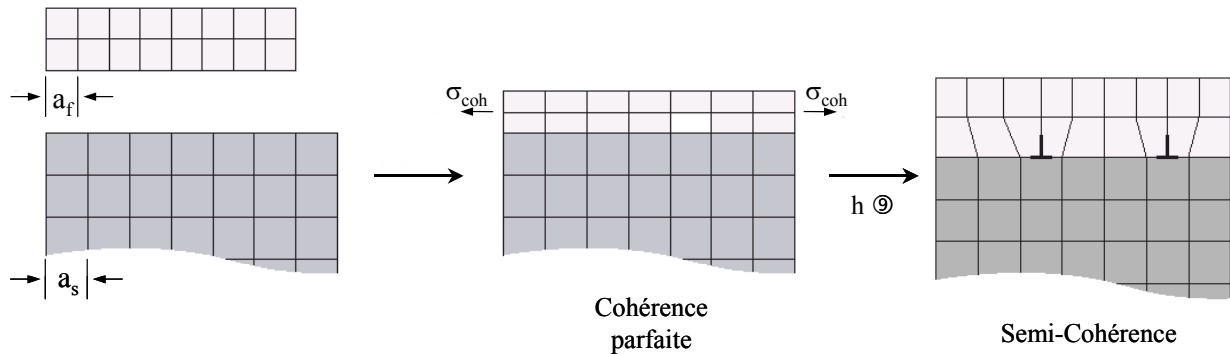


FIG. I-8 : Représentation schématique de l'accommodation du réseau d'un film mince lors de sa fixation sur un substrat de paramètre de maille différent ; ici,  $a_s > a_f$ , ce qui génère des contraintes en tension lors d'une cohérence parfaite entre les deux réseaux. Les contraintes de cohérence peuvent être relaxées par des 'dislocations de misfit' (figure de droite).

#### 1.2.4. "Surface et interface stress"

Il est bien connu que les surfaces et interfaces peuvent exercer des forces spécifiques provenant de l'environnement particulier des atomes de la couche de surface. La force d'une surface ou interface est attribuée à une "contrainte" de surface ou d'interface,  $f$ , (souvent appelée sous le vocable anglo-saxon "surface stress" ou "interface stress") qui a la même unité que l'énergie de surface ou d'interface, *i.e.*, une énergie par unité de surface ( $J/m^2$ ), ou de manière équivalente, à une force par unité de longueur ( $N/m$ ). Elle est associée au travail nécessaire pour déformer élastiquement une couche de surface d'aire unité d'une déformation unitaire, à nombre d'atomes constant. Elle ne doit pas être confondue avec l'énergie de surface  $\gamma$  qui correspond au travail de création d'une surface à déformation constante<sup>[Cam1994, Mül2004]</sup> ; notons que ces deux grandeurs sont reliées entre elles par la relation de Shuttleworth<sup>[Shu1950]</sup> :

$$f = \gamma + \frac{d\gamma}{d\varepsilon} \quad (1.11)$$

où  $\varepsilon$  est la déformation élastique. A la différence de l'énergie d'interface,  $\gamma$ , qui est un scalaire positif, la contrainte de surface ou d'interface est une grandeur qui peut être tensorielle avec des éléments dont le signe n'est pas *a priori* déterminé. Dans la majorité des cas, calculs et mesures expérimentales indiquent néanmoins une valeur positive. Quelques exceptions à cette règle sont cependant observées pour des systèmes à enthalpie de mélange très fortement négative.

Ces forces sont très difficiles à mesurer expérimentalement. De manière *ex situ*, la méthode consiste à comparer la force par unité de largeur d'échantillon, déterminée par le rayon de courbure dans une multicouche à très forte densité d'interfaces, aux forces liées aux contraintes volumiques mesurées par diffraction des rayons X, la différence étant attribuée à la somme des contraintes d'interfaces, soit  $2Nf$  (si  $N$  est le nombre de bicouches). La valeur obtenue est alors une moyenne des contraintes des deux types d'interfaces. Néanmoins, les résultats sont facilement erronés ou incertains car de nombreux autres éléments peuvent concourir à cette différence, telle la contribution des régions désordonnées qui ne participent pas au

signal DRX ou encore lorsqu'il se produit une interdiffusion entre les deux éléments<sup>[Tho2002]</sup>. Sur le même principe, mais de manière *in situ*, la détermination du paramètre de maille par une technique RHEED (diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante, 'Reflexion High Energy Electron Diffraction') associée à la mesure de la courbure donne accès aux contraintes spécifiques à chaque type d'interface<sup>[Lab1999]</sup>. Une autre méthode intéressante est celle qui consiste à extraire la contrainte d'interface des discontinuités observées lors des mesures *in situ* en cours de croissance<sup>[Sch1996]</sup>.

L'ordre de grandeur des contraintes d'interfaces est typiquement de 1 N/m. Ainsi, lorsque l'épaisseur des couches élémentaires d'une multicouche dépasse 2 nm, la contribution de la contrainte d'interface à la contrainte moyenne déduite d'une mesure de courbure est alors inférieure ou égale à 0,5 GPa.

### 1.2.5. Contraintes thermiques

Les contraintes thermiques,  $\sigma_{th}$ , proviennent de la différence des coefficients d'expansion thermique entre le film et le substrat sur lequel le film est rigidement fixé, lorsque l'ensemble est soumis à un changement de température ; en supposant qu'aucun mécanisme de relaxation plastique ne prenne place, le niveau maximal de ces contraintes, biaxiales, est donné par la relation :

$$\sigma_{th} = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \int_{T_d}^{T_{mes}} (\alpha_s - \alpha_f) dT$$

où  $E_f$  et  $\nu_f$  sont respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson du film,  $\alpha_s$  et  $\alpha_f$  les coefficients de dilatation thermique du substrat et du film et  $T_{mes}$  et  $T_d$  respectivement les températures de mesure et de dépôt, avec  $T_{mes}$  généralement égale à la température ambiante.

## 1.3. Mesure des contraintes

La contrainte dans un film est déterminée soit par mesure de la déformation élastique du film, soit par mesure plus directe de la force exercée sur le substrat par le film par unité de largeur de l'échantillon.

### ◆ Mesure des déformations

Le paramètre de maille d'un film, ou des sous-couches d'une multicouche, peut être mesuré par différentes techniques de diffraction. Etant donnée sa haute résolution, la diffraction des rayons X est la méthode la plus communément utilisée. La déformation du film,  $\varepsilon$ , est alors définie par la relation :

$$\varepsilon = \frac{d_{hkl} - d_0}{d_0} \quad (1.12)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interplanaire pour une famille de plans  $\{hkl\}$  et  $d_0$  est la distance correspondante en l'absence de contraintes, à laquelle est associée un paramètre de maille dit "libre de contrainte" ; dans le cas de matériaux cubiques, la relation entre paramètre de maille et distance interplanaire est immédiate. La contrainte dans le film peut alors être obtenue en utilisant la loi de Hooke qui relie le tenseur des déformations à celui des contraintes, moyennant l'introduction des constantes d'élasticité du matériau. Ceci

sera décrit de manière plus extensive dans le chapitre II (voir II.4.2) et plus précisément dans le cas de films minces texturés ou en épitaxie dans les chapitres III et IV. Notons que le paramètre de maille libre de contrainte peut ne pas être égal au paramètre de maille du matériau massif ; ceci peut se produire par exemple s'il existe une interdiffusion entre couches ou également en présence d'impuretés.

La détermination du paramètre de maille libre de contrainte se fait également en utilisant la **méthode des  $\sin^2 \Psi$** . Cette méthode, bien connue pour les matériaux massifs, a été appliquée pour la caractérisation des films minces, polycristallins ou texturés, dès la fin des années 80<sup>[Lan1988, Beh1990, Vin1991, Vin1993]</sup> puis appliquée également à l'étude des contraintes dans les couches élémentaires des multicouches<sup>[Cle1992, Gou1993, Lab2000]</sup>. Elle sera explicitée dans le chapitre suivant (cf. II.4.2).

#### ◆ Mesure de force

La contrainte moyenne dans un film mince peut être déterminée en mesurant la force par unité de largeur du film,  $F$ , directement liée à la courbure du substrat,  $\kappa$ . Dans la limite d'un film très mince relativement au substrat ( $h_f \ll h_s$ ), l'équilibre des forces et des moments du système composite substrat - film (ce qui est équivalent à écrire que l'énergie élastique est minimale) conduit à une relation bien connue entre la force et le rayon de courbure, **la relation de Stoney** :

$$\kappa = \frac{1}{R} = \frac{6F}{Y_B^S h_s^2} \equiv \frac{6\sigma_f h_f}{Y_B^S h_s^2} \quad (1.13)$$

où  $\sigma_f$  est la contrainte moyenne dans le film et  $Y_B^S$  est le module biaxial du substrat. Cette méthode a l'avantage de pouvoir s'appliquer aussi bien à des films cristallins qu'amorphes. Elle permet également de déterminer la contrainte dans le film indépendamment de ses propriétés élastiques. Nous détaillerons cette méthode dans le chapitre II (cf. II.4.1).

Il existe plusieurs méthodes expérimentales permettant de mesurer la courbure du substrat, soit *ex situ* (mesure unique), soit *in situ* et en temps réel durant la croissance du film ou durant différents traitements thermiques ou par irradiation aux ions. La plus connue est la mesure de la courbure d'une lame ou d'un wafer par une méthode optique basée sur la déflexion d'un faisceau laser<sup>[Fly1987, Vol1991]</sup>. C'est une méthode assez rapide (durée d'un balayage de l'ordre d'une seconde) et très sensible (mesures de rayons de l'ordre du km) lorsque l'environnement produit peu de vibrations et lorsque la topologie du substrat est bien homogène et moyennant que la longueur du balayage soit suffisamment grande. C'est cette méthode que nous avons retenue pour mesurer l'évolution de la contrainte sous irradiation aux ions, elle sera décrite au II.4.1.

Des variantes de cette méthode, où deux<sup>[Gei1994]</sup> ou plusieurs faisceaux<sup>[Flo1996]</sup> sont utilisés, permettent une mesure plus rapide et, puisque les faisceaux sont réfléchis simultanément, de s'affranchir des vibrations du système, ce qui en fait des méthodes parfaitement adaptées à des mesures *in situ*.

Parmi les méthodes optiques, il convient également de citer les méthodes de type interférométriques, où la courbure du substrat est obtenue à partir de figures d'interférences. Cette technique permet d'obtenir une cartographie de la courbure sur une grande surface de l'échantillon tout en autorisant l'accès à des informations locales.

La courbure peut également se déduire de mesures capacitives : la lame substrat constitue une des plaques du condensateur et le changement de capacité est proportionnel à la déflexion de la lame<sup>[San1991]</sup>. Cette méthode est simple, très sensible, mais les mesures absolues de la courbure, donc de la contrainte, sont délicates et exigent un bon calibrage.

Enfin, la courbure d'un substrat monocristallin peut être obtenue par des mesures de distorsions du réseau à l'aide d'un faisceau parallèle de rayons X<sup>[Kuo1985]</sup>. La déflexion du faisceau diffracté sur une famille de plans {hkl} lors d'un balayage sur le substrat est en effet proportionnelle à la courbure.

## 2. Relaxation des contraintes et structure interfaciale dans les systèmes multicouches

Une multicouche (ou super-réseau) obtenu par empilement de constituants ayant un désaccord de paramètre de maille, voire des structures différentes, présente des interfaces possédant divers degrés de cohérence structurale. De nombreux mécanismes de relaxation peuvent avoir lieu en cours de croissance, permettant de réduire l'énergie élastique emmagasinée par le film. Ces mécanismes peuvent être classés en deux catégories : des mécanismes mettant en jeu des réarrangements atomiques au sein des couches ou aux interfaces, que nous qualifierons de morphologiques et des mécanismes d'échange atomique entre couches conduisant à un mélange interfacial, donc à des interfaces moins abruptes. L'étude des mécanismes de relaxation prenant place dans une structure multicouche peut utiliser diverses approches. La première approche met en œuvre la caractérisation par des techniques d'imagerie, en particulier la microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR), des défauts de relaxation ou des évolutions de morphologie aux interfaces ou en surface. Cette méthode est intéressante dans les hétérostructures de semi-conducteurs, où les désaccords paramétriques sont faibles et où la relaxation de l'énergie élastique se produit principalement par formation d'îlots ou par introduction de dislocations. La seconde approche consiste en une mesure directe de *l'évolution de la contrainte in situ* via des mesures de courbure du substrat. L'évolution des contraintes et plus particulièrement la présence d'anomalies près des interfaces fournit une signature des mécanismes sous-jacents. Combinées à des mesures de déformations dans le plan par RHEED (ou MEED, diffraction d'électrons de moyenne énergie), ces mesures permettent dans certains cas d'identifier les mécanismes de relaxation. L'interprétation est souvent délicate et l'amplitude des effets d'interdiffusion ne peut être quantifiée. Plusieurs groupes ont développé cette approche avec l'objectif d'étudier les effets de l'"interface stress", les évolutions de contrainte lors de formation et la coalescence d'îlots ou encore avec l'idée de détecter divers effets interfaciaux ; citons plus particulièrement les groupes de Spaepen à l'université d'Harvard aux USA, de Sander à l'Université de Halle en Allemagne, de Floro et Chason à l'Université de Brown aux USA, Clemens et Nix à l'Université de Stanford aux USA et enfin de Thomas à l'Université d'Aix-Marseille III. Une troisième approche consister à étudier les *déformations élastiques* du paramètre cristallin *ex situ* à la croissance (études détaillées de l'état de déformation/contrainte des deux constituants de la multicouche). Les déformations observées dans une structure multicouche



résultent d'une combinaison de sources, incluant les contraintes de croissance, les contraintes de cohérence et éventuellement les déformations liées à un changement de composition. La méthode des  $\sin^2\Psi$  appliquée à l'analyse des déformations permet d'obtenir des informations quantitatives précises sur l'état de contrainte et le paramètre de maille libre de contrainte, du moins lorsque les contraintes sont purement biaxiales. Ce paramètre est un paramètre moyen déduit de mesures DRX sur toute l'épaisseur de la couche, il livre des informations sur l'existence d'effets chimiques et sur leur amplitude. L'étude pour une série de multicouches de périodes variables permet de relier ou non l'effet d'expansion ou de réduction de paramètre à un effet de mélange interfacial. En présence de forts gradients, notons cependant qu'un léger décalage peut se produire entre la valeur de ce paramètre déduit des maxima des pics de diffraction et le véritable paramètre moyen, en particulier si l'on se réfère à des réflexions d'ordre élevé<sup>[Boc2003]</sup>.

La séparation des différentes contributions aux contraintes est un sujet complexe, important néanmoins dès lors que l'on souhaite obtenir une bonne perception de la relation structure – propriétés des multicouches. Certains auteurs<sup>[Bain1991, Dan1995]</sup> ont suggéré de séparer la contribution des contraintes de croissance et de cohérence dans les deux couches en posant l'égalité, avec un signe opposé, des forces provenant des contraintes de cohérence. Cette hypothèse, fort discutable, suppose en effet l'absence de relaxation dans l'une ou l'autre des deux couches et l'absence d'interdépendance entre les deux sources de contraintes. Nous montrerons dans ce mémoire qu'il est possible de les séparer aisément en irradiant l'échantillon avec des ions d'énergie moyenne déposée sur l'épaisseur de la couche : les contraintes de croissance sont relaxées à très basses doses alors que les contraintes de cohérence subsistent<sup>[Deb2005]</sup>.

Les mécanismes de relaxation jouent donc un rôle important, souvent néfaste au regard des propriétés recherchées, qu'il s'agisse des défauts sur les propriétés électroniques et le contrôle des gaps dans les hétérostructures de semi-conducteurs, des effets de rugosité ou d'interdiffusion en particulier sur le couplage d'échange entre couches magnétiques dans les multicouches à magnétorésistance géante, ou sur les propriétés optiques des multicouches destinées à l'optique des X mous ou de l'extrême UV (miroirs ou monochromateurs), ou encore des multicouches destinées à une amélioration des propriétés mécaniques de surface. Pour la plupart des applications, des interfaces bien définies, lisses à l'échelle atomique, sans mélange interfacial, sont plus favorables du point de vue de leurs propriétés spécifiques. On peut cependant citer quelques exceptions à cette règle. C'est le cas de certaines multicouches magnétiques destinées aux milieux d'enregistrement magnéto-optique où l'anisotropie perpendiculaire peut être favorisée (Fe/Pt<sup>[Bain1993]</sup>) ou réduite (Co/Pt<sup>[Cha1998]</sup>) par formation d'un alliage interfacial, qu'il provienne d'une relaxation en cours de croissance<sup>[Bain1993]</sup> ou qu'il soit induit par une sollicitation externe (irradiation aux ions)<sup>[Cha1998]</sup>. Ainsi, la compréhension de tous ces mécanismes de relaxation dans les systèmes de basse dimensionnalité, outre son intérêt fondamental, apparaît cruciale pour la réalisation de divers dispositifs. Alors que la caractérisation des déformations et contraintes résiduelles dans des films minces a fait l'objet d'un très grand nombre d'études, relativement peu de travaux, si l'on excepte le cas des semi-conducteurs, ont été dédiés à l'étude approfondie des déformations et mécanismes de relaxation dans les structures multicouches métal/métal ou métal/semi-conducteur pour lesquelles, en raison d'un très fréquent grand désaccord des paramètres cristallins, on assiste à des phénomènes de relaxation plus complexes. L'interprétation des évolutions des propriétés, en particulier

magnétiques, par exemple en fonction des conditions de dépôt ou d'un système à l'autre, fait souvent l'objet d'une hypothèse, d'une preuve indirecte ou fait appel à une caractérisation structurale trop rapide. Un déplacement d'un pic de diffraction enregistré en géométrie symétrique, apportant donc une information sur les distances interplanaires dans une seule direction, celle de croissance, apportera un argument favorable à un effet de mélange pour certains auteurs, mais traduira une relaxation de contraintes pour d'autres. Identifier de manière formelle des mécanismes de relaxation dans ce type de structures semble donc un enjeu important, mais le travail qu'il reste à effectuer demeure délicat.

## 2.1. Instabilité morphologique des interfaces

La morphologie des interfaces des super-réseaux est dictée dans son stade initial par les mécanismes de croissance et plus particulièrement, comme nous l'avons vu, par la nucléation de chaque couche sur l'autre, fonction de critères thermodynamiques mais également de paramètres cinétiques. Lorsque l'épaisseur de la couche augmente, l'énergie élastique croît proportionnellement. Afin de minimiser l'énergie élastique de déformation, les surfaces sous contraintes peuvent subir des changements de morphologie (formation de marches, d'îlots 3D cohérents présentant des facettes<sup>[Ter1996 a)]</sup>...), que l'on dénomme par le terme générique de *rugosité* de surface. Une forme évidente de rugosité est l'ondulation, plus ou moins périodique, du profil de surface, qui requiert bien évidemment un transport de matière, celui-ci pouvant se faire par diffusion de surface. Le film adopte une morphologie dont la longueur d'onde correspond à un état stable qui est un compromis entre réduction de l'énergie élastique et augmentation de l'énergie libre de surface. Dans tous les cas, la rugosification des surfaces correspond à une instabilité morphologique et se traduit par le passage d'une croissance 2D à une croissance 3D induite par le désaccord paramétrique, le film restant cohérent avec le substrat. L'étude de ce type d'instabilités a été abordée d'un point de vue théorique dans le cas de surfaces libres<sup>[Gri1986, Sro1989]</sup> puis dans le cas d'interfaces entre deux matériaux<sup>[Jun1994]</sup>. Cette instabilité se développe généralement en cours de croissance. Elle a été observée dans de nombreuses hétérostructures de semi-conducteurs tels Ge/Si, GeSi/Si (cf. Fig. I-9), et InGaAs/GaAs (le lecteur pourra se référer aux articles de revue de A.G. Cullis, C. Roland et F.K. Le Goues dans "Heteroepitaxy and Strain, MRS Bull. 21 (1996), pp21, 27 et 38), mais très rarement dans les systèmes métalliques, où nous pouvons néanmoins citer le cas des ondulations des couches de vanadium observées par Birch *et coll.* dans le système Mo/V<sup>[Bir1996]</sup>.

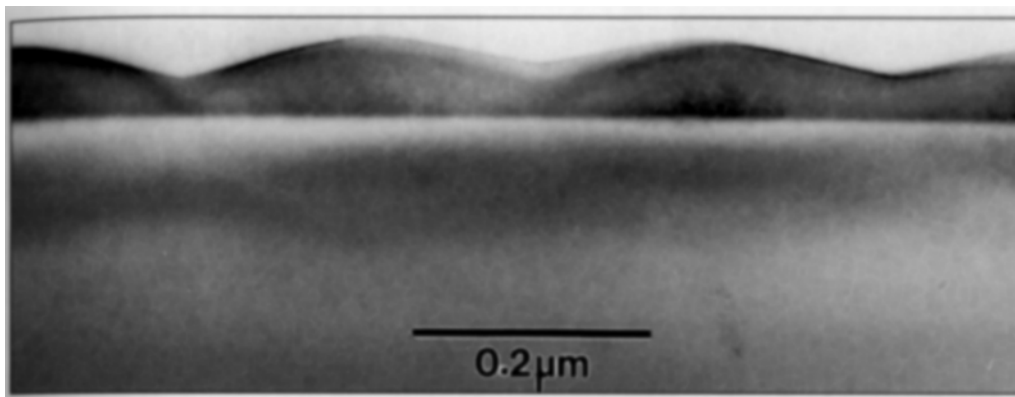


FIG. I-9 : Micrographie MET [100] d'un phénomène de relaxation des contraintes par ondulation du profil de surface d'une couche de  $\text{Si}_{0,81}\text{Ge}_{0,19}$  (d'après Cullis<sup>[Cul1992]</sup>).

Notons enfin que ces instabilités morphologiques peuvent donner lieu à des modulations de composition latérales, ce qui tend également à relaxer le système en diminuant le désaccord paramétrique ; ce phénomène a été fréquemment identifié comme étant étroitement corrélé avec les morphologies du front de croissance en surface<sup>[Glas1998]</sup>.

Ces instabilités morphologiques peuvent également fournir, par abaissement de l'énergie d'activation, des sites préférentiels à la nucléation de *dislocations*. En effet, un autre mode de relaxation souvent rencontré est l'introduction de dislocations et leur glissement jusqu'à l'interface (dislocations de misfit, cf. Fig I-10-*a*) ou à proximité de l'interface (dislocations en "stand off"). Les mécanismes de relaxation par introduction de dislocations à partir de la surface sont revus et discutés par Gao dans un article très documenté<sup>[Gao1999]</sup>. La nucléation peut être hétérogène, et privilégiée dans les zones à fortes concentrations de contraintes, des défauts du substrat ou des défauts de croissance, ou homogène et se produire alors au-dessus d'une épaisseur critique pour laquelle l'introduction de dislocations est favorable à une minimisation de l'énergie totale. Selon Matthews et Blakeslee<sup>[Mat1974]</sup>, le terme d'énergie élastique dû au champ de déformation autour des dislocations serait alors inférieur au terme d'énergie élastique de déformation qu'elles relaxent. L'épaisseur critique mesurée est cependant très souvent supérieure à celle prédite par Matthews et Blakeslee, en particulier à cause de limitations cinétiques à la nucléation et à la propagation des dislocations. Un mécanisme de relaxation assez proche observé dans les composés ordonnés est le *micro-maclage*; la relaxation est principalement assurée par la formation de dislocations partielles (Fig. I-10-*b*). Dans ce cas, la densité de fautes d'empilement est moindre que dans le cas d'un réseau de dislocations, mais l'énergie élastique est plus élevée.

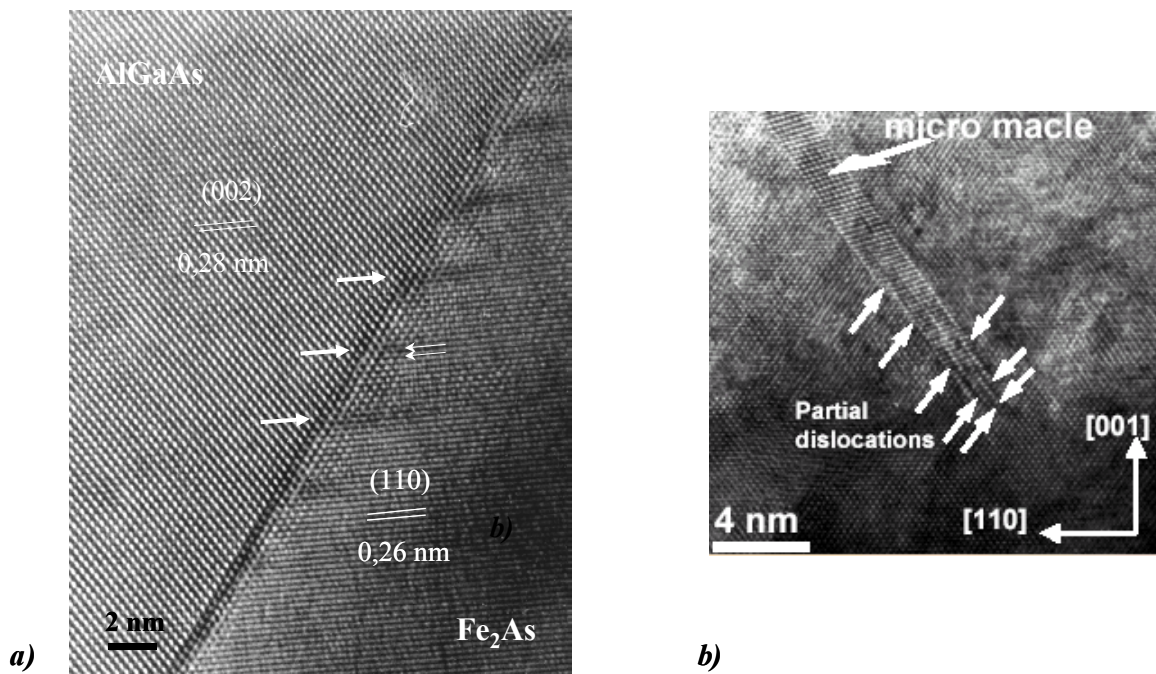


FIG. I-10 : Présentation de deux mécanismes possibles de relaxation des contraintes de cohérence ; *a*) Micrographie METHR d'une interface  $\text{Fe}_2\text{As}/\text{AlGaAs}$  correspondant à la face latérale d'un grain pyramidal : les dislocations de 'misfit' sont régulièrement espacées de 2,8 nm (d'après Monteverde<sup>[Mon2001]</sup>) ; *b*) Coupe de MET selon une direction  $\langle 110 \rangle$  montrant un micro-maclage dans un alliage ordonné FePd déposé sur Pd (d'après Halley<sup>[Hal2002]</sup>).

La microscopie électronique en transmission est clairement la technique idéale pour la caractérisation des défauts et instabilités morphologiques. L'utilisation des techniques de champ proche s'avère une méthode complémentaire permettant de visualiser la périodicité des défauts par des observations de la surface à relativement grande échelle. La diffraction aux petits et aux grands angles combinée à une modélisation apporte également des informations quantitatives sur ces phénomènes.

## 2.2. Mélange chimique aux interfaces

La croissance cohérente 2D d'un film B sur un substrat A (ou d'une couche sur une autre) suivie d'une relaxation plastique (transition vers une interface incohérente), ou élastique (transition rugueuse) dans les systèmes à faible désaccord paramétrique a reçu beaucoup d'attention et est relativement bien comprise en terme de réduction de l'énergie élastique, nous en avons retracé les principaux aspects dans le paragraphe précédent. Il en est tout à fait différemment des systèmes à très grand désaccord de paramètre (typiquement 5 à 15%) pour lesquels, si l'on se reporte au modèle de Matthews et Blakeslee, l'épaisseur critique de relaxation devient de l'ordre de un à quelques plans atomiques, soit une dimension inférieure ou égale au rayon de cœur des dislocations. On comprend alors que le mécanisme de relaxation par nucléation de dislocation ne puisse fonctionner. Les contraintes atteintes lors de la croissance pseudomorphe de la première monocouche sont gigantesques, contraintes auxquelles s'ajoutent l'effet de l'"interface stress" et du "surface stress". Un certain nombre d'études expérimentales ou de simulations montrent que la distribution inhomogène des contraintes liée à l'hétéroépitaxie est favorable aux échanges atomiques conduisant soit à un enfouissement des atomes B dans A<sup>[Ste2000]</sup>, soit à une ségrégation de A vers B<sup>[Goy1999]</sup>, lors des tout premiers stades de croissance, voire même à une 'explosion' des premiers îlots monocouche entraînant une forte distorsion du substrat et conduisant éventuellement à un effet de mélange<sup>[Gom2000]</sup>. La formation d'alliages de surface ou d'interface, dans des systèmes non miscibles en volume, est désormais un phénomène bien reconnu<sup>[Ter1995-1996 b)]</sup> : on peut dire pour résumer que si l'effet de taille est défavorable au mélange en volume, il le favorise en surface. Tous ces mécanismes sont pilotés par une réduction de l'énergie libre interfaciale, qu'elle soit élastique, chimique ou de surface, mais, en raison des limitations cinétiques, ils peuvent dépendre des conditions de croissance et de la technique utilisée.

Relativement peu d'études expérimentales se sont penchées sur la caractérisation des gradients chimiques aux interfaces, effets de mélange très souvent asymétriques. La technique de DRX combinée à une analyse de l'état de déformation/contrainte des couches élémentaires est dans ce domaine la technique la plus largement utilisée. Nous pouvons citer le cas des multicouches Au/Ni<sup>[Bak1994, Lab2000]</sup>, Co/Sb<sup>[Nak1986]</sup>, où le mélange était expliqué par le fort effet surfactant de l'une des espèces. Un effet de mélange était également démontré dans les multicouches Co/Pt<sup>[Bain1993]</sup>, Fe/Pt<sup>[Dan1995, Huf1999]</sup>, Mo/Ni<sup>[Aba2002, Mar2005]</sup> en relation avec les propriétés magnétiques et élastiques de ces systèmes. De manière plus indirecte, un mélange était également suggéré pour expliquer les anomalies de courbure mesurées *in situ* lors de la croissance d'argent sur un whisker de fer<sup>[Mah2003]</sup>, ou de conductivité électrique lors de la croissance du cobalt sur le cuivre, système offrant un trop faible contraste des facteurs de diffusion ou de densité électronique pour des études par

DRX<sup>[Kri2004]</sup>. D'autres techniques ont été développées et méritent d'être citées. En premier lieu, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) couplée à des études de METHR sur des coupes transverses de multicouches Au/Ni<sup>[Bay1994]</sup>. Notons cependant que la résolution offerte est assez comparable à l'extension des gradients chimiques et par conséquent l'application de cette technique est difficile, en particulier s'il existe une rugosité aux interfaces. L'application de la diffraction anormale pour l'analyse des spectres de super-réseaux Au/Ni en géométrie symétrique est une voie intéressante<sup>[Big2001]</sup> : en effet, certains pics de surstructure évoluent en fonction de l'énergie des photons X de manière différente selon que le gradient introduit aux interfaces est de nature chimique ou un simple gradient de déformations élastiques. La technique d'absorption X (EXAFS) a permis d'obtenir une caractérisation directe de la présence d'or dans les couches de nickel par l'analyse des spectres au seuil du nickel<sup>[Tam1998]</sup>. Une signature d'un effet de mélange a également été détectée par des mesures par microscopie à effet tunnel (STM) lors de la croissance d'or sur un whisker de fer<sup>[Bis2001]</sup>. Les techniques visant à obtenir un profil en profondeur par pulvérisation ionique (spectroscopie d'ions secondaires ou spectroscopie d'électrons Auger) sont évidemment inadaptées compte-tenu de l'extension des effets d'interdiffusion restreints à quelques distances atomiques et des effets spécifiques d'élargissement provoqués par le profilage par pulvérisation. En revanche, l'utilisation de la spectroscopie d'électrons Auger (AES) en balayage de surface sur des échantillons où un gradient bien défini en épaisseur de A sur B a été réalisé a permis d'une part de montrer l'existence d'une ségrégation de surface et d'autre part d'obtenir des informations quantitatives sur le gradient chimique. Cette méthode a été appliquée à l'interface Ni/Au<sup>[Aba2001]</sup> et à l'interface Cu/Ni<sup>[Meu2003]</sup>. Enfin, il est important de souligner que la stabilisation d'une phase, différente de celle d'équilibre, est souvent favorisée par l'existence d'un mélange aux interfaces. Ceci a été démontré pour les multicouches Fe/Pt<sup>[Huf1999]</sup> où le fer croît sur le platine avec la structure cubique centrée (c.c.) et se transforme en une phase c.f.c. par un effet d'alliage à l'interface Pt/Fe.

### 3. Le système Mo/Ni

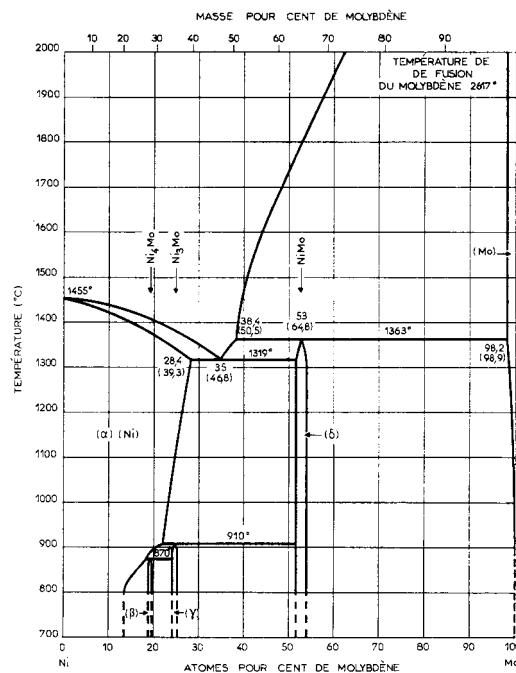
#### 3.1. Présentation du système

Le choix du système Mo/Ni a été dicté, au début des travaux menés sur le sujet au laboratoire, par plusieurs aspects intéressants. Généralement, lors de la croissance de systèmes multicouches, dont les éléments donnent facilement des alliages amorphes, il apparaît spontanément aux interfaces un fort désordre topologique qui empêche une interférence constructive des rayons X de couche à couche et par conséquent conduit à des spectres de DRX qui sont les spectres des couches d'épaisseurs finies<sup>[Cle1988]</sup>. Le système Mo/Ni fait exception à ce phénomène et sa croissance en multicouches donne lieu à des super-réseaux de très bonne qualité cristalline ! De plus, ce système présente de fortes anomalies élastiques, parmi les plus fortes reportées dans la littérature, anomalies dont l'origine exacte était toujours très controversée. C'est un système où les deux éléments ont des rayons atomiques très différents et cristallisent dans des structures de symétries différentes (c.c. pour Mo et c.f.c. pour Ni). Le tableau I-1 regroupe les principales propriétés et caractéristiques physiques des deux constituants de ce système.

	Ni	Mo
Structure Cristalline	c.f.c.	c.c.
Masse molaire (g/mol)	58,73	95,9
Numéro atomique Z	28	42
Paramètre de maille a (Å)	3,524	3,147
Distance interplanare (Å)	2,0345 (111)	2,2254 (110)
Masse volumique $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	8,91	10,2
Température de fusion T <sub>f</sub> (K)	1726	2883
Enthalpie de sublimation $\Delta H_s$ (eV/at)	4,46	6,83
Energie de déplacement E <sub>d</sub> <sup>1</sup> (eV)	33	60
Coefficient de dilatation thermique $\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	13,4×10 <sup>-6</sup>	4,6×10 <sup>-6</sup>

**TAB. I-1** : Tableau récapitulatif des principales données physiques du nickel et du molybdène à l'état pur et sous leur forme massive.

Nous pouvons constater sur le diagramme (Fig. I-11) une très faible solubilité du nickel dans le molybdène (pratiquement nulle à température ambiante) et une solubilité du molybdène dans le nickel d'environ 13%.



**FIG. I-11** : Diagramme de phases du système Mo/Ni extrait de 'Les Techniques de l'Ingénieur'.

Cette faible solubilité s'explique par la forte énergie élastique emmagasinée lors de la formation de solutions solides, énergie corrélée au fort effet de taille atomique. La tendance à former des liaisons est cependant très forte, ceci se traduit par la présence de plusieurs composés intermétalliques. Le système Mo/Ni n'est donc pas, à l'inverse par exemple des systèmes Ag/Ni ou Fe/Cu, un système complètement immiscible en phase solide. La formation de phases amorphes remarquablement stables<sup>[Liu1983]</sup> (températures

<sup>1</sup> cf. II.1

de cristallisation supérieures à 850 K) est observée pour des alliages métalliques dans un large domaine en composition par diverses techniques limitant la mobilité atomique, que ce soit par irradiation aux ions<sup>[Law1983]</sup> ou aux électrons<sup>[Mori1984]</sup>, par broyage mécanique<sup>[Sch1994]</sup> ou encore par pulvérisation ionique en co-dépôt<sup>[Aba2002, Mar2003]</sup>.

### 3.2. Résultats antérieurs

Nous les avons très brièvement rappelés dans l'introduction générale de ce mémoire, nous les présentons un peu plus explicitement dans cette section et en donnons quelques illustrations.

Il est aujourd'hui reconnu que des anomalies élastiques existent effectivement dans de nombreux systèmes c.c./c.f.c. (Nb/Cu<sup>[Kue1982, Far1991]</sup>, Fe/Cu<sup>[Ful1993 a)]</sup>, Mo/Ni<sup>[Khan1983, Sch1986, Cle1988, Ric1992]</sup>) et plus rarement dans des systèmes c.c./c.c. (Mo/Ta<sup>[Bell1987]</sup>) voire c.f.c./c.f.c. (Ag/Pd<sup>[Dut1990]</sup>). Un fort adoucissement de certains modules élastiques, et plus particulièrement du module de cisaillement, est observé lorsque la période de ces super-réseaux décroît. Ce comportement est d'autant plus fréquent et prononcé que le désaccord paramétrique est grand et la miscibilité des deux éléments est faible, c'est-à-dire pour des systèmes où des interfaces incohérentes et abruptes sont attendues. Le système Mo/Ni a fait l'objet de plusieurs études au laboratoire, la première étude (thèse de F. Tamisier<sup>[Tam1998]</sup>) concernait des multicouches de composition équiatomique et était essentiellement motivée par l'interdépendance entre les mécanismes de mélange par faisceau d'ions et la transition cristal/amorphe des couches. Il était montré dans ce travail que la fluence critique pour observer une transition vers une phase amorphe se produisait, non pour un taux de mélange donné (transition aux interfaces), mais variait de manière quadratique avec la période. Ceci mettait en évidence que les mécanismes d'interdiffusion et la redistribution atomique ne sont pas le résultat d'un mélange purement balistique mais sont guidés par des forces thermodynamiques. La seconde étude (thèse de F. Martin<sup>[Mar2003]</sup>) portait sur l'interdépendance entre la microstructure, les contraintes et les propriétés élastiques des multicouches Mo/Ni dont le rapport des épaisseurs était 1:2. Les travaux que nous présentons dans ce mémoire et les objectifs de la présente étude ont été motivés par les résultats relativement récents obtenus par F. Martin, résultats que nous souhaitons donc exposer brièvement.

Afin d'expliquer la présence d'anomalies élastiques observées dans différents systèmes multicouches, de nombreuses études quantitatives sur la microstructure, l'état de déformation et le désordre structural ont été menées dans le système Mo/Ni mais aussi dans d'autres systèmes essentiellement par DRX. La diminution des modules de cisaillement ( $C_{44}$ , qui traduit un cisaillement de plans parallèles aux interfaces) et de compression ( $C_{33}$ , parallèle à la direction de croissance), était corrélée à une expansion de la distance interplanaire moyenne dans la direction de croissance<sup>[Khan1983, Sch1986, Cle1988]</sup> ou associée à un possible désordre interfacial capable d'induire une transition cristal/amorphe aux plus petites périodes<sup>[Khan1983, Sch1986, Cle1988, Ric1992, Ful1993 b)]</sup>.

Différents modèles théoriques ont été proposés afin de relier les propriétés élastiques à des mécanismes électroniques ou structuraux :

- i) la présence de déformations en volume induites par une modification de la structure de bandes due soit à une modulation de composition périodique artificielle de dimension caractéristique nettement plus importante que la distance interatomique moyenne<sup>[Pic1982, Wu1982]</sup> soit à la différence entre les niveaux de Fermi des deux matériaux<sup>[Hub1989]</sup> (les constantes d'élasticité étant intimement liées à la structure électronique du cristal, un changement de cette dernière peut conduire à leur modification ;
- ii) des contraintes superficielles aux interfaces produisant une contraction du paramètre de maille dans le plan des couches et une expansion dans la direction de croissance, et ce pour les deux constituants<sup>[Cam1989]</sup> ;
- iii) des déformations induites par des interfaces cohérentes<sup>[Jan1985]</sup> ;
- iv) l'existence d'interfaces assimilables à des joints de grains et présentant par conséquent un fort désordre structural au niveau atomique<sup>[Wolf1988, Jas1991]</sup>.

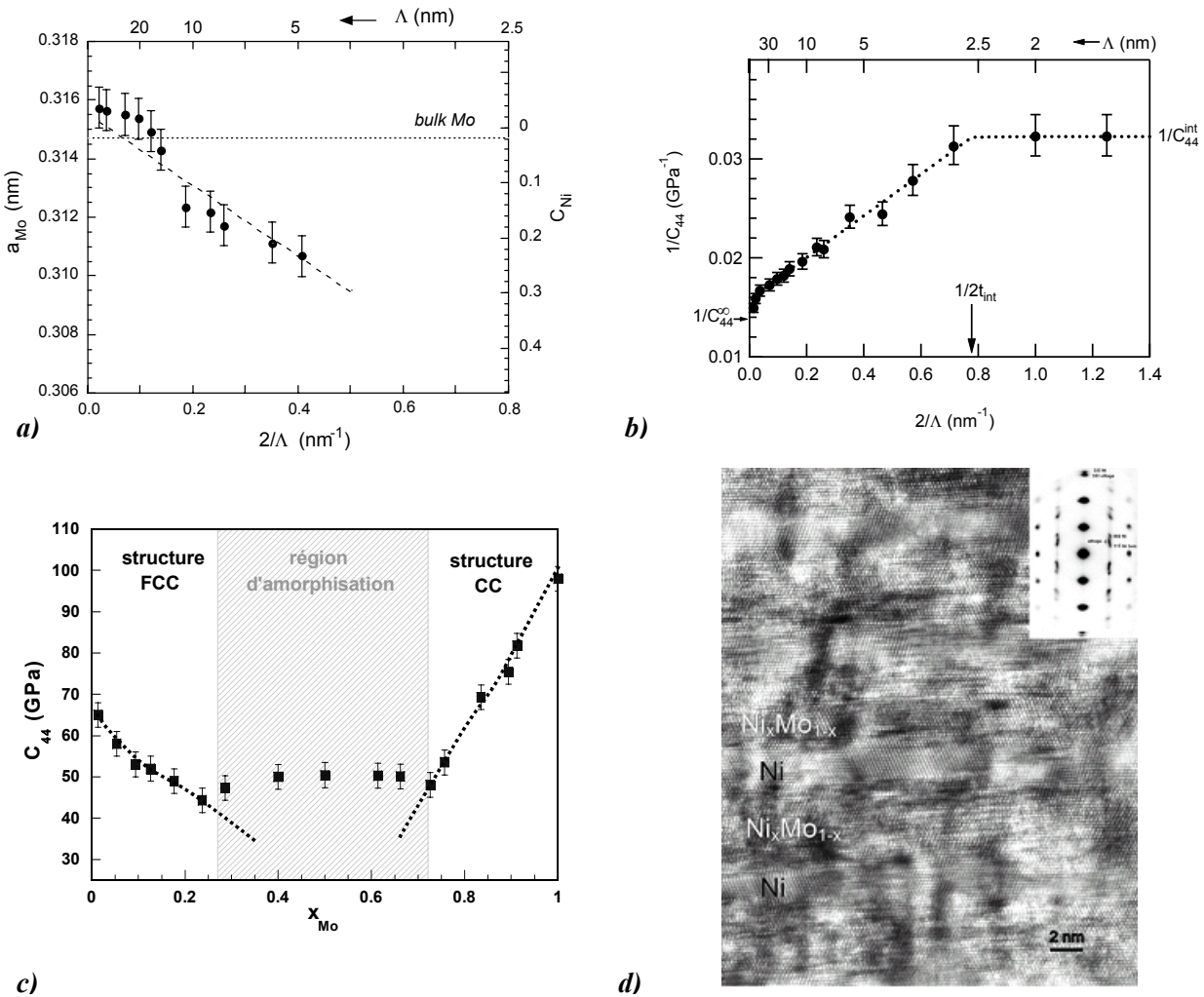
Le système Mo/Ni présente les anomalies élastiques les plus prononcées comparativement aux données rapportées dans la littérature : un fort adoucissement de  $C_{44}$  (~ - 44%) et de  $C_{33}$  (~ - 33%) a été observé aux petites périodes par Khan *et coll.*<sup>[Khan1983]</sup>, Schuller *et coll.*<sup>[Sch1983]</sup> et Clemens *et coll.*<sup>[Cle1988]</sup> dans des multicouches déposées par une technique de pulvérisation magnétron. Si la corrélation entre l'adoucissement des constantes d'élasticité et l'expansion de la distance interplanaire moyenne était fréquemment admise, l'origine de cette dernière était sujette à controverse, puisque des interprétations contradictoires étaient avancées : Khan *et coll.* et Schuller *et coll.* attribuaient ce phénomène à des déformations en volume dans les sous-couches de nickel dues à des effets de transferts électroniques, alors que Clemens *et coll.* concluaient à des effets interfaciaux ; enfin, Bain *et coll.*<sup>[Bain1991]</sup>, par une détermination complète de l'état de contrainte des couches élémentaires, démontrèrent que cette expansion pouvait être entièrement expliquée par les contraintes de cohérence dues à la croissance épitaxiale du système Mo/Ni et par les contraintes d'interaction-substrat (ou contraintes de croissance), rejetant ainsi tout effet de contraction aux interfaces (associées évidemment à une dilatation dans la direction de croissance).

Partant de ces résultats un peu discordants, notre groupe a décidé de réexaminer le système Mo/Ni afin d'apporter des éléments complémentaires de compréhension et d'explication aux phénomènes d'anomalies élastiques. Des multicouches Mo/Ni de différentes périodes ont donc été élaborées par pulvérisation par faisceau d'ions, donc dans des conditions de dépôt énergétiques. Elles ont été déposées sur un substrat neutre de silicium et présentaient alors une croissance à texture de fibre Mo(110)/Ni(111) ou bien sur substrat de saphir orienté  $[11\bar{2}0]$  pour obtenir une croissance épitaxiale. L'effort a consisté à coupler des études structurales approfondies à l'aide de techniques conventionnelles (DRX, METHR) ou plus pointues (EXAFS sur synchrotron pour les solutions solides), à des techniques de mesure de propagation des ondes acoustiques excitées par une impulsion laser (Acoustique pico-seconde en coll. avec le LMDH, Paris VI et



Diffusion Brillouin en coll. avec le LPMTM, Université Paris-Nord) permettant des mesures fiables adaptées à la caractérisation de films minces sur substrat. L'originalité du travail a été d'utiliser l'irradiation aux ions dans le domaine des moyennes énergies (quelques centaines de keV) dans le but d'induire, de manière contrôlée, des changements structuraux (relaxation des contraintes de croissance, interdiffusion aux interfaces...) et d'en examiner l'influence sur les propriétés élastiques.

Une caractérisation complète des distances interplanaires dans les couches individuelles a été obtenue en fonction de la période des multicouches, et ce pour des multicouches brutes de croissance et des multicouches relaxées par irradiation aux ions. La détermination des propriétés élastiques a été menée parallèlement. L'étude des propriétés élastiques et structurales des solutions solides  $\text{Mo}_x\text{Ni}_{1-x}$  a indéniablement apporté un éclairage nouveau et permis d'étayer les interprétations proposées.



**FIG. I-12 :** Principaux résultats obtenus par Martin *et coll.* *a)* Evolution du paramètre de maille moyen des couches de Mo  $a_{\text{Mo}}$  après relaxation des contraintes par irradiation aux ions et concentration moyenne en Ni correspondante (dédue d'une loi de mélange) ; *b)* Evolution de  $(1/C_{44})$  en fonction de la densité d'interfaces  $(2/\Lambda)$  dans des multicouches Mo/Ni ( $\Lambda$  variant de 55 à 1,6 nm) et ajustement des données à un modèle prenant en compte l'existence d'une couche interfaciale très douce ( $C_{44}^{\text{int}} = 31$  GPa) ; *c)* Evolution de la constante élastique  $C_{44}$  de solutions solides  $\text{Mo}_x\text{Ni}_{1-x}$  ; notons le fort adoucissement observé dans les solutions solides sursaturées riches en Mo (structure c.c.) ou riches en Ni (structure c.f.c.) et l'effet de relaxation observé lors de la transition cristal/amorphe ; *d)* Image METHR d'une multicouche Ni/ $\text{Ni}_{0,6}\text{Mo}_{0,4}$  mettant clairement en évidence la stabilisation par épitaxie de solutions solides sursaturées très loin de l'équilibre et très instables mécaniquement.

Les résultats essentiels, illustrés par les figures I-12-a) à I-12-d), sont les suivants<sup>[Mar2003, Mar2005]</sup> :

- démonstration que les **déformations élastiques provenant des contraintes de croissance** et à l'origine de l'expansion des distances interplanaires moyennes (relativement à la valeur prédites) **ne sont pas responsables de l'adoucissement élastique** observé ;
- mise en évidence d'un **effet d'alliage aux interfaces** provenant principalement d'une ségrégation de Ni dans les couches de Mo ; ce mélange interfacial se traduit par une réduction du paramètre de maille intrinsèque  $a_{\text{Mo}}$  du Mo lorsque  $\Lambda$  diminue (valeurs de  $a_{\text{Mo}}$  bien inférieures à celles du massif, cf. Fig. I-12-a) ;
- démonstration de la **corrélation directe entre la diminution du module de cisaillement  $C_{44}$  mesuré dans les multicouches et la présence du mélange interfacial** ; la prise en compte d'une couche "élastiquement douce" aux interfaces permet de décrire correctement l'évolution de cet effet d'adoucissement en fonction de la densité d'interfaces  $2/\Lambda$  (cf. Fig. I-12-b) ;
- confirmation, dans des solutions solides  $\text{Mo}_x\text{Ni}_{1-x}$ , de **la relation entre instabilité structurale et instabilité mécanique** observée dans les multicouches (Fig. I-12-c)) et mise en évidence de la stabilisation par un mécanisme interfacial de solutions solides sursaturées très loin de l'équilibre thermodynamiques (Fig. I-12-d)).

## Références bibliographiques

- [Aba2001] G. Abadias, B. Gilles, A. Marty, Appl. Surf. Sci. **177**, 273 (2001).
- [Aba2002] G. Abadias, C. Jaouen, F. Martin, J. Pacaud, Ph. Djemia et F. Ganot, Phys. Rev. B **65**, 212105 (2002).
- [Bain1991] J.A. Bain, L.J. Chyung, S. Brennan et B.M. Clemens, Phys. Rev. B **44**, 1184 (1991).
- [Bain1993] J.A. Bain, B.M. Clemens, H. Notarys, R.E. Marinero et S. Brennan, J. Appl. Phys. **74**, 996 (1993).
- [Bak1994] S.P. Baker, J.A. Bain, B.M. Clemens, et W.D. Nix, MRS Symp. Proc. **343**, 555 (1994).
- [Bau1986] E. Bauer, J. H. Van der Merwe, Phys. Rev. B **33**, 3657 (1986).
- [Bay1994] P. Bayle, T. Deutsch, B. Gilles, F. Lançon, A. Marty, J. Thibault, C. Colliex et M. Tence, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **319**, 33 (1994).
- [Beh1990] H. Behneken et V. Haük, Thin Solid Films **193/194**, 333 (1990).
- [Bell1987] J.A. Bell, W.R. Bennett, R. Zanoni, G.I. Stegeman, C.M. Falco et F. Nizzoli, Phys. Rev. B **35**, 4127 (1987).
- [Big2001] T. Bigault, F. Bocquet, S. Labat, O. Thomas et H. Renevier, Phys. Rev. B **64**, 125414 (2001).
- [Bir1996] J. Birch, L. Hultman, J.E. Sundgren et G. Radnoczi, Phys. Rev. B **53**, 8114 (1996).
- [Bis2001] B.M.J. Bishoff, T. Yamada, A.J. Quinn, R.G. P. van der Kraan et H. van Kempen, Phys. Rev. Lett. **87**, 246102 (2001).
- [Boc2003] F. Bocquet, P. Gergaud et O. Thomas, Appl. Cryst. **36**, 154 (2003).
- [Cam1989] R.C. Cammarata et K. Sieradzki, Phys. Rev. Lett. **62**, 2005 (1989).
- [Cam1994] R.C. Cammarata, Prog. Surf. Sci. **46**, 1 (1994).
- [Cam2000] R.C. Cammarata et T.M. Trimble, J. Mater. Res. **15**, 2468 (2000).
- [Cha1998] C. Chappert, H. Bernas, J. Ferré, V. Kottler, J.P. Jamet, Y. Chen, E. Cambril, T. Devolder, F. Rousseaux, V. Mathet et H. Launois, Science **280**, 1919 (1998).
- [Cha2002] E. Chason, B.W. Sheldon, L.B. Freund, J.A. Floro et S.J. Hearne, Phys. Rev. Lett. **88**, 156103 (2002).
- [Cle1988] B.M. Clemens et G.L. Eesley, Phys. Rev. Lett. **61**, 2356 (1988).
- [Cle1992] B. M. Clemens, J. A. Bain, Mat. Res. Soc. Bull., 46 (Juillet 1992).
- [Dan1995] B.J. Daniels, W.D. Nix et B.M. Clemens, MRS Proc. **356**, 373 (1995).
- [Dav1993] C.A. Davis, Thin Solid Films **226**, 30 (1993).
- [Deb2005] A. Debelle, A. Michel, G. Abadias et C. Jaouen, NIM B, *à paraître*.
- [Dut1990] J.R. Dutcher, S. Lee, J. Kim, J.A. Bell, G.I. Stegeman et C.M. Falco, Materials Science and Engineering B **6**, 199 (1990).
- [Fang1993] C.C. Fang, F. Jones et V. Prasad, J. Appl. Phys. **74**, 4472 (1993).
- [Far1991] A. Fartash, E.E. Fullerton, I.K. Schuller, S.E. Bobbin, J.W. Wagner, R.C. Cammarata, S. Kumar et M. Grimsditch, Phys. Rev. B **44**, 13760 (1991).
- [Flo1996] J.A. Floro, E. Chason et S.R. Lee, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **406**, 491 (1996).

- [Flo2002] J.A. Floro, E.Chason, R.C. Cammarata et D.J. Srolovitz, *MRS Bulletin*, Janvier (2002).
- [Fly1987] P.A. Flynn, D.S. Gartner et W.D. Nix, *IEEE Trans. Electron. Devices* **34**, 689 (1987).
- [Ful1993 a)] E.E. Fullerton, S. Kumar, M. Grimsditch, D.M. Kelly et I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* **48**, 2560 (1993).
- [Ful1993 b)] E.E. Fullerton, I.K. Schuller, F.T. Parker, K.A. Svinarich, G.L. Eesley, R. Bhadra et M. Grimsditch, *J. Appl. Phys.* **73**, 7370 (1993).
- [Gao1999] H. Gao et N.W. Nix, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 173 (1999).
- [Gei1994] J.F. Geitz, T.F. Kuech, M.G. Lagally, F. Cardone et R.M. Potemski, *J. Appl. Phys.* **75**, 1530 (1994).
- [Gil2002] C.M. Gilmore et J.A. Sprague, *Thin Sol. Films* **419**, 18 (2002).
- [Glas1998] F. Glas, *Appl. Surf. Sci.* **123/124**, 298 (1998).
- [Gom2000] L. Gomez, C. Slutzki, J. Ferron et J. de la Figuera, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4397 (2000).
- [Gou1993] P. Goudeau, K.F. Badawi, A. Naudon et G. Gladyszewski, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 246 (1993).
- [Goy1999] C. Goyhennex, H. Bulou, J.P. Deville et G. Treglia, *Phys. Rev. B* **60**, 2781 (1999).
- [Gri1986] M.A. Grinfeld, *Sov. Phys. Dokl.* **31**, 831 (1986).
- [Heu1970] F.M. d'Heurle, *Metal. Trans.* **1**, 725 (1970).
- [Heu1989] F.M. d'Heurle et J.M.E. Harper, *Thin Solid Films* **171**, 81 (1989).
- [Hof1976] R.W. Hoffman, *Thin Solid Films* **34**, 185 (1976).
- [Hub1989] M.L. Hubermann et M. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1403 (1989).
- [Huf1999] T.C. Hufnagel, M.C. Kautzky, B.J. Daniels et B.M. Clemens, *J. Appl. Phys.* **85**, 2609 (1999).
- [Jan1985] A.F. Jankowski et T. Tsakalakos, *J. Phys. F: Met. Phys.* **15**, 1279 (1985).
- [Jas1991] J.A. Jaszczak et D. Wolf, *J. Mater. Res.* **6**, 1207 (1991).
- [Jun1994] N. Junqua et J. Grilhé, *Phil. Mag. Lett.* **69**, 61 (1994).
- [Kar1992] F. Karetta et H.M. Urbasseck, *J. Appl. Phys.* **71**, 5410 (1992).
- [Ken2000] L.P. Kendig, Z.U. Rek, S.M. Yalisove et J.C. Bilello, *Surf. And Coat. Technol.* **132**, 124 (2000).
- [Khan1983] M.R. Khan, C.S. Chun, G.P. Felcher, M. Grimsditch, A. Kueny, C.M. Falco et I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* **27**, 7186 (1983).
- [Kri2004] M. Krieger, A. Plettl, R. Steiner et P. Ziemann, *Appl. Phys. A* **79**, 2055 (2004).
- [Kue1982] A. Kueny, M. Grimsditch, K. Miyano, I. Banerjee, C.M. Falco et I.K. Schuller, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 166 (1982).
- [Kuo1985] C.L. Kuo, P.E. Vannier et J.C. Bilello, *J. Appl. Phys.* **55**, 375 (1985).
- [Lab1999] S. Labat, P. Gergaud, O. Thomas, B. Gilles et A. Marty, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 914 (1999).
- [Lab2000] S. Labat, P. Gergaud, O. Thomas, B. Gilles et A. Marty, *J. Appl. Phys.* **87**, 1172 (2000).
- [Lan1988] M. Langlet et J.C. Joubert, *J. Appl. Phys.* **64**, 780 (1988).
- [Law1983] R.P.W. Lawson, W.A. Grant et P.J. Grundy, *Nucl. Instr. Meth. B* **209/210**, 243 (1983).
- [Liu1983] B.X. Liu, W.L. Johnson et M.A. Nicolet, *Nucl. Instr. Meth. B* **209/210**, 229 (1983).
- [Mah2003] R. Mahesh, D. Sander, S.M. Azharkov et J. Kirshner, *Phys. Rev. B* **68**, 045416 (2003).
- [Mar2003] F. Martin, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2003).

- [Mar2005] F. Martin, C. Jaouen, J. Pacaud, G. Abadias, Ph Djemia et F. Ganot, Phys. Rev. B **71**, 045422 (2005).
- [Mat1974] J. W. Matthews, A.E. Blakeslee, J. Crystal Growth **27**, 118 (1974).
- [Meu2003] A. Meunier, B. Gilles et M. Verdier, Appl. Surf. Sci. **212/213**, 171 (2003).
- [Mez1982] L. Z. Mezey, L. J. Giber, Jpn. J. Appl. Phys. **21**, 1569 (1982).
- [Mis2000] A. Misra et M. Nastasi, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2517 (2000).
- [Mon200] F. Monteverde, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2001).
- [Mori1984] H. Mori, H. Fujita, M. Tendo et M. Fujota, Scripta Metal. **18**, 783 (1984).
- [Mov1969] B.A. Movchan, A.V. Demchisin, Phys. Met. Metallogr. **28**, 83 (1969).
- [Mül2004] P. Müller et A. Saul, Surf. Sci. Rep. **54**, 157 (2004).
- [Nak1986] N. Nakayama, K. Takahashi, T. Shinjo, T. Takada, et H. Ichinose, Jap. J. Appl. Phys. **25**, 552 (1986).
- [Nix1999] W.D. Nix et B.M. Clemens, J. Mater. Res. **14**, 3467 (1999).
- [Oko2004] B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel et E.J. Mittemeijer, J. Appl. Phys. **95**, 466 (2004).
- [Pic1982] W.E. Pickett, J. Phys. F : Met. Phys. **12**, 2195 (1982).
- [Ric1992] G. Richardson, J.L. Makous, H.Y. Yu et A.S. Edelstein, Phys. Rev. B **45**, 12114 (1992).
- [San1991] D. Sander et H. Ibach, Phys. Rev. B **43**, 4263 (1991).
- [Sch1983] I.K. Schuller et A. Rahman, Phys. Rev. Lett. **50**, 1377 (1983).
- [Sch1986] I.K. Schuller et M. Grimsditch, J. Vac. Sci. Technol. **B4**, 1444 (1986).
- [Sch1994] Schultz et coll., J. Mat. Res. **9**, 2998 (1994).
- [Sch1996] A.L. Schull et F. Spaepen, J. Appl. Phys. **80**, 6243 (1996).
- [Sei1956] F. Seitz et J.S. Koehler, Solid State Phys. **3**, 305 (1956).
- [Shu1950] R. Shuttleworth, Proc. R. Soc. London **163**, 644 (1950).
- [Sig1969] P. Sigmund, Phys. Rev. B **184**, 383 (1969).
- [Spa2000] F. Spaepen, Acta Mater **48**, 31 (2000).
- [Spr1972] R.W. Springer, AEC Contract # AT-11-1-623, Techn. Report #79, 124 (1972).
- [Sro1989] D.J. Srolovitz, Acta Metall. **37**, 621 (1989).
- [Ste2000] V.S. Stepanyuk, D.I. Bazhanov, A.N. Baranov, W. Hergert, P.H. Dederichs et J. Kirshner, Phys. Rev. B **62**, 15398 (2000).
- [Tam1998] F. Tamisier, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (1998).
- [Ter1995] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **74**, 434 (1995).
- [Ter1996-a] J. Tersoff, Appl. Surf. Sci. **102**, 1 (1996).
- [Ter1996-b] J. Tersoff, Phys. Rev. Lett. **77**, 2017 (1996).
- [Tho1977] J.A. Thornton et D.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 164 (1977).
- [Tho1986] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A **4**, 3059 (1986).
- [Tho2002] O. Thomas, P. Müller, P. Gergaud et S. Labat, J. Appl. Phys. **91**, 2951 (2002).
- [Vin1991] T.J. Vink, M.A. Somers, J.L. Daams et A.G. Dirks, J. Appl. Phys. **70**, 4301 (1991).

- [Vin1993] T.J. Vink, W. Walrave, J.L. Daams, A.G. Dirks, M.A. Somers et K.J.A. van den Aker, *J. Appl. Phys.* **74**, 988 (1993).
- [Vol1991] C. Volkert, *J. Appl. Phys.* **70**, 3521 (1991).
- [Win1989] H. Windischmann, *J. Appl. Phys.* **62**, 1800 (1989).
- [Win1992] H. Windischman, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **17**, 547 (1992).
- [Wolf1988] D. Wolf et J.F. Lutsko, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1170 (1988).
- [Wu1982] T.B. Wu, *J. Appl. Phys.* **53**, 5265 (1982).
- [Zan1996] A. Zangwill, *J. Crystal. Growth* **163**, 8 (1996).
- [Zha2003] S. Zhang, H.T. Johnson, G. J. Wagner, W.K. Liu et K.H. Hsia, *Acta Mater.* **51**, 5211 (2003).
- [Zhao1997] P. Zhao et Y. Shimomura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7291 (1997).

## *Chapitre II*

*Techniques expérimentales :*

*Principes théoriques et appareillages*

<b>1. Dommages créés par le dépôt d'énergie nucléaire.....</b>	<b>42</b>
1.1. Création de défauts.....	43
1.2. Le phénomène de pulvérisation.....	46
1.3. Modélisation par simulations .....	47
<b>2. Techniques de dépôt.....</b>	<b>47</b>
2.1. L'évaporation thermique .....	48
2.2. La pulvérisation.....	49
<b>3. Etude structurale de films minces par diffraction des rayons X.....</b>	<b>54</b>
3.1. Rappels sur la diffraction .....	54
3.2. Techniques de diffraction utilisées.....	60
3.3. Dispositifs expérimentaux.....	65
3.4. Simulation des spectres expérimentaux.....	68
<b>4. Détermination des contraintes dans les films minces .....</b>	<b>70</b>
4.1. Détermination de la contrainte par la méthode de la courbure.....	71
4.2. Détermination de la contrainte par diffraction des rayons X.....	72
<b>5. Irradiation sous faisceau d'ions de films minces.....</b>	<b>76</b>
5.1. Le dispositif d'implantation .....	76
5.2. Caractéristiques des irradiations.....	77



## 1. Dommages créés par le dépôt d'énergie nucléaire

Les concepts de base relatifs aux interactions des ions avec la matière (ralentissement, section efficace de diffusion...) sont brièvement rappelés dans l'annexe 2. Nous ne présentons ici que les phénomènes de production de défauts sous irradiation aux ions. Cependant, les discussions ci-dessous font appel à des grandeurs énergétiques relatives au matériau subissant l'irradiation, grandeurs qu'il convient donc de définir :

- ◆ Energie de liaison en volume  $U_{\text{lat}}$  : c'est l'énergie minimale nécessaire pour ôter un atome du volume de son site cristallographique et le mettre à l'infini et au repos ; elle vaut environ quelques eV.
- ◆ Energie de liaison de surface  $U_{\text{surf}}$  : elle est inférieure à l'énergie de liaison en volume, car un atome à la surface de la cible n'est pas confiné comme un atome en volume, il faut donc rompre moins de liaisons pour le déplacer. La plupart du temps, la valeur retenue correspond à l'enthalpie de sublimation atomique ; cependant, ceci n'a guère de justification physique puisque l'éjection d'atomes lors de collisions atome/atome est un processus différent de la sublimation qui est un processus thermique.
- ◆ Energie seuil de déplacement  $E_d$  : c'est l'énergie minimale requise pour déplacer un atome suffisamment loin de son site pour qu'il n'y retourne pas instantanément, autrement dit l'énergie de création d'une paire de Frenkel. Cette énergie seuil est la somme de deux termes : le premier est l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons de l'atome à déplacer ( $U_{\text{lat}}$ ), le second est l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel existant entre le site stable dans le réseau et la position interstitielle ou substitutionnelle dans laquelle l'atome aura été déplacé, ce dernier terme étant le plus important. En moyenne et en première approximation, la valeur de  $E_d$  est de l'ordre de quelques dizaines d'eV, soit 4 à 6 fois  $U_{\text{lat}}$ . Il est en fait très délicat de déterminer cette énergie, car elle repose sur la mesure de la quantité des défauts produits lors de l'irradiation par des particules énergétiques du matériau cible étudié ; de plus, cette énergie va varier en fonction de la nature cristallographique de la cible (polycristalline, monocristalline...) et par conséquent selon la direction sondée. Lucasson *et coll.*<sup>[Luc1975]</sup> ont déterminé des valeurs relativement précises de ces énergies, nous utiliserons leurs résultats.

Lors d'une irradiation aux ions, deux situations peuvent se présenter : si les collisions *élastiques* ont lieu près de la surface, le processus dominant sera la pulvérisation si l'énergie communiquée le permet ; lorsque les interactions (élastiques) se produisent à l'intérieur du matériau, l'effet majoritaire sera la production de défauts (à condition également que le transfert d'énergie soit suffisant). Nous allons maintenant présenter ces deux processus.

## 1.1. Création de défauts

Nous avons réalisé des irradiations dans le domaine des basses énergies, c'est-à-dire le domaine où le pouvoir d'arrêt électronique n'induit de défauts que dans les isolants.

De façon générale, les effets d'endommagement dans les systèmes métalliques sont essentiellement dus au ralentissement nucléaire de l'ion dans la cible (le lecteur pourra se référer à l'article de Averback [Ave1994]). Ces collisions génèrent le déplacement d'atomes dits '*reculs primaires*', désignés dans la littérature sous l'acronyme PKA (Primary Knock-on Atom), dont l'énergie est distribuée entre l'énergie seuil de déplacement et l'énergie maximale transférée.

La probabilité pour qu'un PKA d'énergie  $T$  soit créé lors de la collision d'un projectile d'énergie  $E$  avec un atome cible est définie par la relation :

$$P(E, T) = \frac{1}{N_{PKA}} \int_{E_d}^T \frac{d\sigma(E, T)}{dT} dT \quad (2.1)$$

où  $N_{PKA}$  est le nombre total de reculs primaires et  $\sigma$  la section efficace de diffusion définie dans l'annexe 2. Nous pouvons déterminer l'énergie moyenne délivrée aux reculs primaires :

$$\langle T \rangle = \frac{\int_{T_s}^T T d\sigma}{\int_{T_s}^T d\sigma} \quad (2.2)$$

où  $T_s$  peut être assimilée à l'énergie seuil de déplacement  $E_d$ .

Pour la production de défauts, plus que le nombre de reculs primaires d'énergie  $T$  créés, c'est la fraction de défauts générés par ces reculs qu'il convient d'examiner ; on définit donc un spectre des reculs primaires pondéré soit par l'énergie d'endommagement, soit par le nombre de défauts, comme présenté ci-dessous :

$$W(E, T) = \frac{1}{N_d(E)} \int_{E_d}^T N_d(T) \frac{d\sigma(E, T)}{dT} dT \quad (2.3)$$

où  $N_d(E)$  représente le nombre total de défauts produits par un ion d'énergie  $E$  et  $N_d(T)$  le nombre de défauts créés par un recul d'énergie  $T$ . Il est devenu courant de caractériser l'irradiation par la valeur  $T_{1/2}$ , qui correspond à  $W(E, T) = 0,5$  (voir l'exemple Fig. II-19) ; en effet, elle représente l'énergie médiane du spectre des reculs primaires, c'est-à-dire que la moitié des défauts seront produits pour des énergies supérieures, et bien évidemment l'autre moitié pour des énergies inférieures. Un exemple de spectre pondéré sera présenté plus loin dans ce chapitre.

Selon l'énergie  $T$  cédée ou suivant la direction cristallographique de l'impulsion transmise, trois types d'événements peuvent intervenir :

- *une séquence de collisions de remplacement*, qui consiste en un déplacement d'une rangée atomique d'une distance interatomique vers une lacune
- *une séquence de collisions de déplacement*, qui est une séquence de remplacement avec création d'une paire de Frenkel, où toute la rangée atomique est déplacée de sorte qu'il apparaît une lacune à l'origine et un interstitiel à l'extrémité ; une séquence de déplacement générée par transfert d'impulsion s'appelle 'crowdions dynamiques', alors que si elle est produite par transfert d'énergie, on la nomme 'focoussons'
- *une cascade de déplacements*, où les reculs primaires sont, dans une région limitée, considérés comme tous en mouvement ; le projectile crée donc un volume désordonné autour de sa trajectoire et la distribution du nombre de défauts à l'intérieur de ce volume est fonction de la perte d'énergie nucléaire de chaque projectile. Comme cette dernière est aléatoire, la distribution des défauts peut être approximativement assimilée (pour des ions d'énergie de quelques keV/uma) à une gaussienne.

Notons que si  $T \gg 10\text{keV}$ , le recul primaire ne donne plus lieu à une cascade mais à une succession de cascades, et l'on observe alors des sous-cascades. La description des spectres de reculs primaires présentée précédemment suppose que les sous-cascades produites par un recul donné n'interagissent pas avec celles créées par un autre.

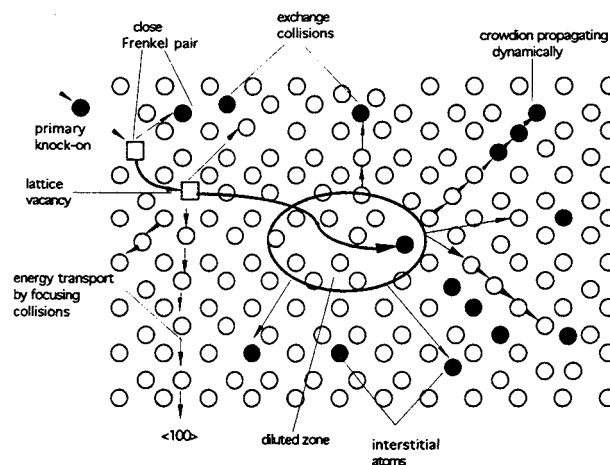


FIG. II-1 : Événements susceptibles de se produire par ralentissement nucléaire d'un ion dans une cible cristalline.

Pour quantifier les effets d'endommagement indépendamment de leur cause, c'est-à-dire indépendamment de la nature et du spectre en énergie des particules incidentes, il est très utile d'introduire la notion de *déplacement par atome (dpa)*, qui représente le nombre moyen de déplacements créés par atome cible. Cette notion n'inclut que les atomes déplacés hors site cristallographique, les échanges d'atomes sur des sous-réseaux donnant lieu, comme nous l'avons mentionné, à des défauts d'antisite ou à des effets de mélange, et l'on introduit alors la notion d'epa (échange par atome). Nous verrons dans la partie II-5 comment cette quantité de déplacement par atome est calculée.

Soit  $N_d(E)$  le nombre moyen d'atomes déplacés par une particule incidente d'énergie  $E$ . Le modèle de Kinchin-Pease<sup>[Kin1955]</sup> permet de déterminer  $N_d(E)$ . Ce modèle repose sur quatre hypothèses importantes : les particules ne se déplacent pas dans des directions préférentielles, le projectile et l'atome cible ne participent qu'à des collisions binaires, le potentiel décrivant leur interaction est celui du modèle des sphères dures et enfin toute l'énergie incidente est dissipée en collisions élastiques. Ainsi, le nombre d'atomes déplacés est tel que :

$$N_d^{KP}(E) \begin{cases} = 0, & \text{si } E < E_d \\ = 1, & \text{si } E_d < E < 2E_d \\ = E/2E_d, & \text{si } E \gg 2E_d \end{cases} \quad (2.4)$$

Ces valeurs se justifient ainsi :

- si  $E$  est très proche de  $E_d$  avec  $E < E_d$ , la paire de Frenkel disparaît très rapidement après sa création. En effet, ce défaut n'est stable qu'en dehors d'un certain volume de recombinaison. Or, avec une énergie transmise trop faible, la lacune et l'interstitiel sont créés de manière très rapprochée. Dans un système ordonné polyatomique, l'impact peut également entraîner un changement de l'ordre chimique par des changements de voisins. Il se forme alors un défaut d'antisite suivant la direction considérée qu'on appelle 'défaut de remplacement'
- si  $E_d < E < 2E_d$ , seul le premier atome frappé se déplace. Lorsque l'atome incident transmet une énergie  $T > E_d$ , son énergie devient  $(E-T)$  et est inférieure à  $E_d$ ; dans ce cas, l'atome ne peut créer de déplacements supplémentaires, et l'énergie  $(E-T)$  est dissipée dans le réseau
- si  $E \gg E_d$ , le nombre maximal  $N_{max}$  de déplacements, en supposant que le premier atome ne transfère que la quantité  $E_d$  aux atomes frappés lors de chaque collision, est égal à  $E/E_d$ , alors que le nombre minimal  $N_{min}$  est de 1, en admettant que l'atome primaire ne transfère que des énergies strictement inférieures à  $2E_d$ . Si l'on considère que tous les nombres possibles d'atomes déplacés entre  $N_{min}$  et  $N_{max}$  sont équiprobables, alors le nombre moyen de déplacements est  $N_{moy} = 0,5(1 + E/E_d)$  ; comme nous avons supposé  $E \gg E_d$ , alors  $N_{moy} \sim E/2E_d$ .

En réalité, il y a toujours une perte d'énergie au cours des cascades. Ce phénomène est dû au fait que beaucoup d'atomes retombent sur des sites d'équilibre du réseau, différents de leurs sites initiaux. Certains défauts créés se recombinent, et on peut également observer des changements de voisins. Les potentiels réellement mis en jeu ne sont pas tout à fait non plus des potentiels de sphères dures. Dès lors, Norgett, Robinson et Torrens<sup>[Nor1975]</sup> (NRT) ont proposé une correction au modèle de Kinchin-Pease, introduisant une diminution de l'efficacité de création de défauts pour les reculs énergétiques, soit :

$$N_d^{NRT}(E) = 0,84 \frac{E}{2E_d}, \text{ si } E \gg 2E_d \quad (2.5)$$

Ce modèle fournit une bonne estimation du nombre d'atomes déplacés durant l'irradiation et reste donc très utilisé aujourd'hui encore.

## 1.2. Le phénomène de pulvérisation

Lors du bombardement d'une cible par des particules énergétiques, si un atome de surface reçoit une énergie supérieure à  $U_{\text{surf}}$ , il peut être éjecté de la surface. Ce phénomène de transfert d'énergie élastique est appelé pulvérisation ; il a donné lieu à de nombreuses applications technologiques, comme l'amincissement ionique des échantillons pour la microscopie électronique ou la réalisation de profil de composition en profondeur (SIMS-ESCA).

La pulvérisation par collisions élastiques peut procéder selon trois régimes<sup>[Sig1969]</sup> :

- *la collision unique* (Fig. II-2-a)), où le recul primaire reçoit une énergie suffisante pour être éjecté mais pas pour produire de cascades
- *la cascade linéaire de déplacement* (Fig. II-2-b)), où les reculs primaires peuvent générer des reculs secondaires, tout en restant dans l'approximation des collisions binaires
- *la cascade de déplacement* (Fig. II-2-c)), où les reculs primaires sont, dans une région limitée, considérés tous en mouvement ; ils donnent lieu à des reculs secondaires qui interagissent entre eux.

Le domaine en énergie des techniques de dépôt par pulvérisation se situe entre quelques dizaines et quelques milliers d'eV, aussi le régime de cascades linéaires de déplacement est-il prépondérant.

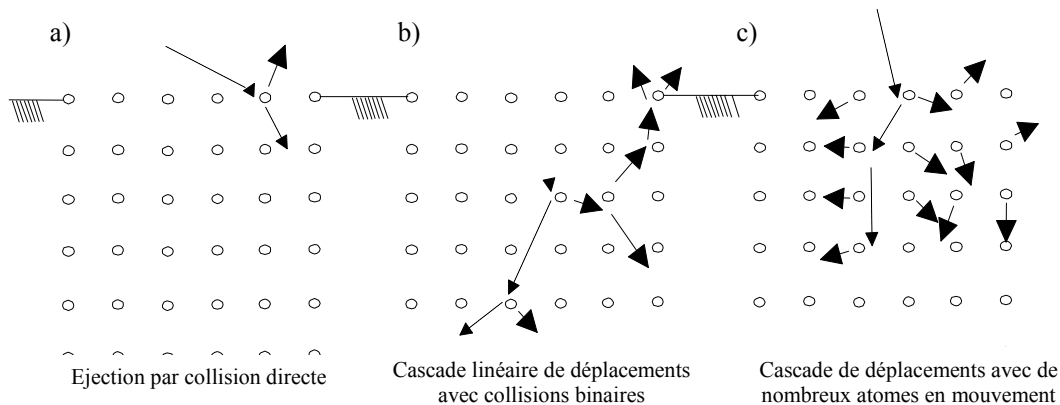


FIG. II-2 : Représentation schématique des trois régimes de pulvérisation établis par Sigmund.

L'érosion de la surface due à sa pulvérisation est décrite par le rendement (ou taux) de pulvérisation  $Y$ , un paramètre statistique, défini comme le nombre d'atomes éjectés par ion incident. La théorie de la pulvérisation de Sigmund<sup>[Sig1969]</sup> permet de déterminer ce paramètre :

$$Y(E) \approx \frac{0.042\alpha S_n(E)}{U_{\text{surf}}} \quad (2.6)$$

avec  $\alpha$  un coefficient géométrique et cinématique sans dimension et  $S_n(E)$  le pouvoir d'arrêt nucléaire défini dans l'annexe 2. Le paramètre  $Y$  est donc directement lié au ralentissement nucléaire ainsi qu'à l'énergie de liaison en surface du matériau. A ce jour, la théorie de Sigmund reste la référence en ce qui concerne la détermination du taux de pulvérisation en fonction de l'énergie incidente.

### 1.3. Modélisation par simulations

Les méthodes numériques de modélisation de l'interaction projectile/cible ont pris le pas sur les méthodes analytiques. En effet, elles offrent de nombreux avantages : un traitement plus rigoureux de la diffusion élastique, l'accès aux distributions en énergie et en angle des ions et des atomes déplacés, la possibilité d'introduire des matériaux composés...

De manière plus spécifique, les simulations de type Monte-Carlo, réalisées dans l'approximation des collisions binaires (ACB), sont très rapides et rendent ainsi possible une statistique sur un grand nombre d'événements. Elles consistent à suivre un nombre fini, mais néanmoins grand, d'histoires de particules. La particule change de direction à chacune des collisions binaires. L'histoire d'un ion se termine dès que son énergie devient inférieure à une énergie seuil ou lorsqu'il sort de la cible. Les deux codes les plus usités sont MARLOWE<sup>[Rob1974]</sup> et TRIM, mais nous ne présentons ici que le second, puisque c'est celui que nous avons utilisé pour décrire nos études expérimentales, à savoir le dépôt par pulvérisation ionique et l'irradiation aux ions post-croissance.

TRIM, TRansport of Ions in Matter, est un code de calculs inclus dans le 'package' de logiciels SRIM, Stopping and Ranges of Ions in Matter, que nous avons utilisé dans sa version SRIM 2003. SRIM est issu du travail de Ziegler, Biersack, et Littmark<sup>[Zie19]</sup> (ZBL). C'est un code de type Monte-Carlo qui utilise donc une méthode aléatoire pour sélectionner à chaque collision le paramètre d'impact de la particule incidente sur des atomes cibles répartis au hasard (donc selon une structure amorphe). Toutes les collisions ion/atome sont traitées par la mécanique quantique, et l'arrêt et la distribution des ions dans le solide peuvent être calculés, en principe, dans la gamme d'énergie 10 eV – 2 GeV. Les pertes d'énergie électronique et nucléaire sont supposées indépendantes ; cette dernière est déterminée à chaque collision, en utilisant, à basse énergie, le potentiel ZBL et à plus haute énergie, le potentiel d'attraction coulombienne de Rutherford (c'est le potentiel de Thomas-Fermi donné par l'équation (3) dans l'annexe 2, sans fonction d'écran). Le freinage ainsi simulé permet d'obtenir les grandeurs et distributions d'intérêt en faisant la moyenne sur un grand nombre d'histoires. Ce programme possède plusieurs avantages : l'utilisateur peut sélectionner la cible de son choix, sachant que TRIM accepte les composés et les multicouches ; il peut également choisir l'angle, l'énergie et le nombre de particules incidentes. Les simulations sont rapides, et un grand nombre d'informations peuvent être extraites.

## 2. Techniques de dépôt

Les méthodes d'élaboration des couches minces sont très variées. Deux classes se distinguent particulièrement : les méthodes chimiques, qui sont par exemple intéressantes pour la fabrication en série de composants industriels ; les méthodes physiques, largement utilisées dans les laboratoires de recherche, ont l'avantage de permettre d'élaborer des matériaux très divers et de mesurer *in situ* les paramètres physiques pertinents. Nous avons utilisé deux techniques physiques de dépôt en phase vapeur (PVD : Physical Vapor

Deposition) : l'évaporation thermique (par bombardement électronique) et la pulvérisation par faisceau d'ions. La principale différence entre ces deux voies est l'énergie des atomes qui vont constituer le dépôt : presque nulle pour la première et jusqu'à plusieurs centaines d'électron-volts pour la seconde.

## 2.1. L'évaporation thermique

L'évaporation sous ultra-vide est une technique qui permet de produire des vapeurs de divers matériaux, puis de transporter ces vapeurs et de les déposer sur un ou plusieurs substrats. Les vapeurs sont obtenues à partir des matériaux que l'on désire déposer, qui peuvent être chauffés avec différents moyens : par un fil résistif, une cellule de Knudsen, un canon à électrons ou encore par ablation laser. Le processus s'effectue sous un vide moléculaire, caractérisé par un libre parcours moyen  $\lambda$  des particules très grand devant les dimensions de la chambre de dépôt. Dans ce vide, les flux sont directionnels.

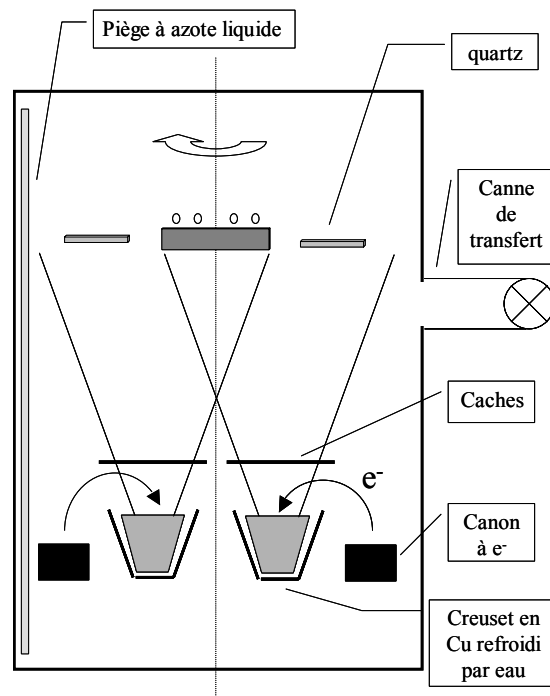


FIG. II-3 : Schéma du dispositif de dépôt par évaporation thermique.

Nous avons utilisé le dispositif Riber (cf. Fig. II-3) ; il s'agit d'un dispositif à deux sources : deux filaments de tungstène émettent des électrons dirigés sur les cibles par un système de bobines électromagnétiques. Les charges métalliques sont placées dans des creusets en cuivre refroidis grâce à un système de circulation d'eau. Deux caches sont placés de manière à éventuellement stopper le flux d'une cible (lors de l'élaboration de multicouches par exemple) et deux quartz de mesure permettent de déterminer les vitesses de dépôts qui peuvent varier dans une plage relativement grande : de 0,1 à 10 Å/s environ. La vitesse de dépôt est contrôlée par le réglage des canons en changeant la puissance d'émission. Le dépôt sur le substrat est rendu homogène par rotation du porte-substrat. La pression de base est d'environ  $4.10^{-9}$  Torr, obtenu par l'emploi d'une pompe cryogénique et par l'utilisation d'un sublimateur de titane. Durant le dépôt, une pression de  $\sim 4.10^{-8}$  Torr est maintenue grâce à une circulation d'azote liquide dans la paroi de l'enceinte.

## 2.2. La pulvérisation

### 2.2.1. Principe et dispositif de dépôt

La théorie du phénomène de pulvérisation a été brièvement présentée précédemment (cf. 1.2). Nous en abordons maintenant le principe expérimental. Les techniques de pulvérisation les plus répandues utilisent le principe de la pulvérisation cathodique, qui est le suivant : une diode, formée par la cible à pulvériser (cathode) et le substrat (anode) est placée dans une enceinte contenant un gaz neutre comme l'argon. Une tension de quelques kilovolts entraîne une décharge auto-entretenu et la création d'un plasma ; les ions issus du gaz neutre bombardent violemment la cible polarisée négativement, pulvérisant les atomes de la surface qui vont se déposer sur le substrat.

Nous avons utilisé une variante spécifique de la pulvérisation cathodique : la pulvérisation par faisceau d'ions, qui est parfois appelée pulvérisation directe. La différence réside dans le fait qu'un faisceau d'ions focalisé est extrait d'un plasma par une tension de l'ordre du keV et est dirigé directement sur la cible à pulvériser ; ainsi, la cible est isolée du plasma.

Le dispositif Nordiko est constitué de deux canons à ions, d'un porte-cible et d'un porte-substrat, le tout dans une enceinte en acier sous vide (cf. Fig. II-4).

Le premier canon, dirigé à 45° par rapport à la cible, délivre un faisceau d'ions par excitation radiofréquence (RF = 13,56 MHz), dispositif qui a l'avantage d'être souple d'utilisation et qui permet de pulvériser des cibles isolantes. La tension d'accélération peut varier de 50 à 1500 eV. La focalisation est assurée par le biais de grilles concaves en molybdène et d'un iris elliptique en tantale et l'injection d'électrons par un système fonctionnant sans filament permet la neutralisation du faisceau sans contamination.

Le second canon, qui délivre un faisceau dirigé à 45° par rapport au substrat, peut-être utilisé pour deux aspects différents : premièrement, apporter un supplément d'énergie aux atomes se déposant à la surface du film en cours de croissance, et dans ce cas il faut utiliser un gaz neutre, ou, deuxièmement, faire interagir le gaz de ce second faisceau avec le matériau déposé, et l'on emploie alors un gaz réactif (par exemple O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> pour réaliser des couches d'oxydes ou de nitrures...). Il est également possible de combiner les deux effets. Le faisceau obtenu avec ce canon n'est pas focalisé mais collimaté, de sorte à avoir un faisceau parallèle balayant la surface du substrat de manière homogène.

La cible, d'une dimension de 15 cm de diamètre et brasée sur un support en cuivre, est fixée sur un bloc cubique refroidi à l'eau courante. Quatre cibles peuvent être montées simultanément sur le porte-cible rotatif, ce qui permet entre autres d'élaborer des multicouches.

Le porte-substrat amovible est situé à une distance approximative de 30 cm de la cible et parallèlement à celle-ci. Son bloc de support comporte un dispositif de chauffage à lampes qui permet de régler la température de l'ambiante à 800°C. La conduction thermique est assurée par simple contact et la mesure de la température s'effectue grâce à un thermocouple placé à proximité de la surface des échantillons. Ceux-ci sont fixés sur le porte-substrat par des petites pattes en acier serrées par des vis.



L'enceinte est maintenue sous vide par deux pompes cryogéniques qui assurent un vide de départ de l'ordre de  $3.10^{-8}$  Torr ; la pression remonte en cours de dépôt jusqu'à une valeur résiduelle qui dépend des flux de gaz introduits lors de l'élaboration et qui se situe en général aux alentours de  $10^{-4}$  Torr. Un calcul à l'aide de la théorie cinétique des gaz donne, dans le cas d'un dépôt avec une pression de travail de  $2.10^{-4}$  Torr, un libre parcours moyen  $\lambda$  moyen d'environ 1 m, ce qui est bien supérieur à  $d_{cs}$  qui vaut 30 cm. Ainsi, les particules incidentes, puisqu'elles ne subissent pas de collisions, ne sont pas thermalisées.

L'avantage de cette méthode est de pouvoir *contrôler indépendamment l'énergie des ions incidents*, (fixée par la tension d'extraction) *et la vitesse de dépôt* (liée à la puissance RF utilisée).

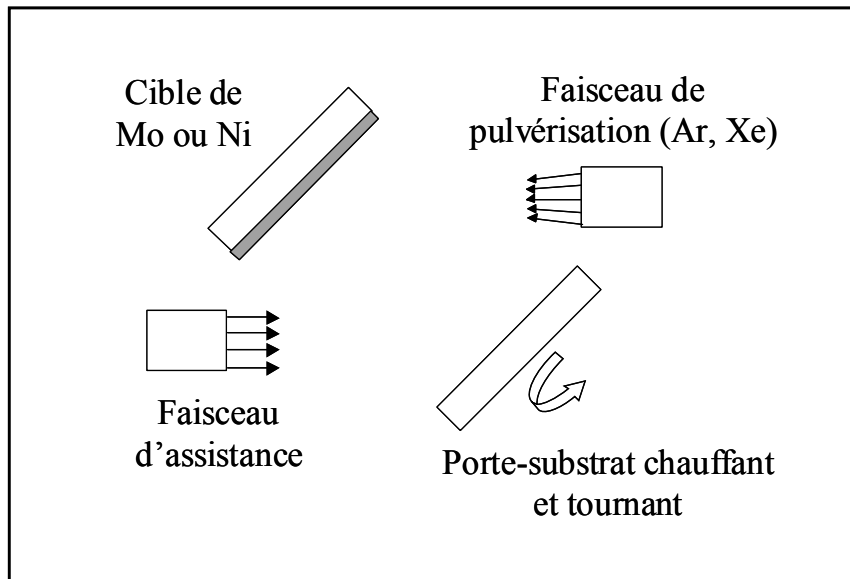


FIG. II-4 : Schéma du dispositif de dépôt par pulvérisation ionique.

### 2.2.2. Distributions en énergie des particules mises en jeu durant le processus de pulvérisation ionique

Durant le processus de pulvérisation ionique, les particules énergétiques mises en jeu vont avoir un rôle déterminant sur la croissance des films déposés et par conséquent sur leur microstructure et leur état de contrainte. Il apparaît donc primordial de les caractériser au mieux, autrement dit de connaître précisément leur proportion ainsi que leur énergie respectives. Ceci est possible lorsque l'on utilise une technique de pulvérisation directe comme la pulvérisation par faisceau d'ions. Nous avons ainsi représenté Fig. II-6, pour les différentes conditions de dépôt qui nous intéresseront par la suite, les distributions en énergie<sup>1</sup> des atomes de Mo pulvérisés et des atomes de gaz (Ar et Xe) rétrodiffusés, obtenues avec le logiciel SRIM 2003, en posant, rappelons-le, que l'énergie seuil de déplacement des atomes de Mo est de 60 eV<sup>[Luc1975]</sup>. Ces informations ne sont évidemment pertinentes que puisque la pression dans l'enceinte est telle que l'énergie des particules n'est pas thermalisée par collisions atomiques durant le dépôt. Il faut noter que, étant donné que le faisceau d'ions incident n'attaque pas la cible en incidence normale, mais à 45°, l'émission

<sup>1</sup> Il faut noter que la discrétisation en énergie a été faite avec un pas de 10 eV de 0 à 100 eV et avec un pas de 100 eV au-delà ; ceci explique la coupure signalée sur les graphiques.

préférentielle se situe dans la direction spéculaire. Néanmoins, nous avons pris soin de déterminer les distributions en énergie des particules dans une ouverture d'environ  $\pm 15^\circ$  autour de la direction où se situe le substrat (cf. Fig. II-5) ; ces énergies diffèrent effectivement de celles déterminées dans la direction spéculaire, ces dernières étant par ailleurs très proches des énergies moyennes déterminées sur l'ensemble du cône d'émission.

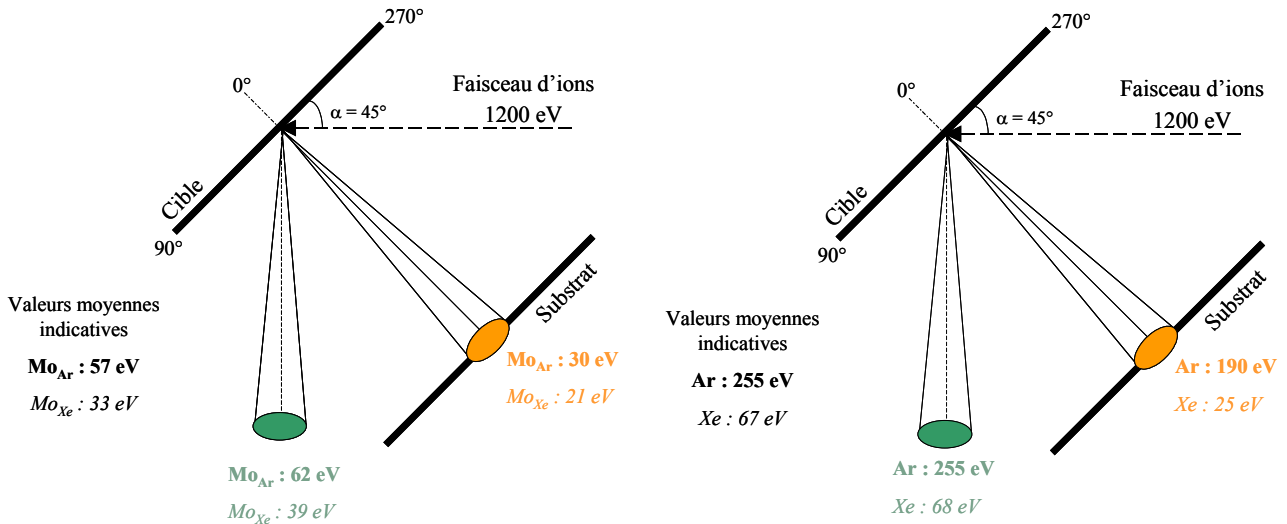


FIG. II-5 : Représentation schématique des distributions en énergie des particules mises en jeu lors du processus de pulvérisation ; les atomes pulvérisés par des ions argon ou xénon sont dénommés  $Mo_{Ar}$  et  $Mo_{Xe}$  respectivement, Ar et Xe sont les atomes rétrodiffusés.

Le facteur  $\tau$  qui est donné sur les graphiques de la Fig. II-6 correspond à la quantité d'atomes rétrodiffusés par rapport au nombre d'atomes pulvérisés, c'est donc le rapport des flux ;  $\bar{E}$  représente l'énergie moyenne des particules considérées. Quelles que soient la nature (Ar, Xe) ou l'énergie du faisceau incident (1200 ou 600 eV), la valeur la plus probable de l'énergie des atomes pulvérisés se situe entre 10 et 20 eV et dépend essentiellement de l'énergie de liaison de l'élément considéré. Cependant, nous constatons bien que le poids des atomes très énergétiques est d'autant plus important que l'énergie du faisceau primaire augmente et, même si l'effet sur l'énergie moyenne reste faible, il n'est pas exclu que cette contribution puisse jouer un rôle important durant la croissance. L'énergie moyenne des atomes rétrodiffusés lors d'une pulvérisation par des ions Ar de 1200 eV est élevée : 190 eV ; cette valeur chute considérablement avec le Xe pour atteindre 25 eV, avec un rapport flux d'atomes pulvérisés sur flux d'atomes rétrodiffusés ( $\tau$ ) divisé par 5. Ceci s'explique par la différence de valeur du rapport des masses  $M_c/M_g$  (masse de l'atome cible sur masse du gaz de pulvérisation) qui est égal à  $\sim 0,7$  et à  $\sim 2,3$  pour une cible de Mo pulvérisée avec des ions xénon ( $M_{Xe} = 131,3 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et argon ( $M_{Ar} = 39,95 \text{ g.mol}^{-1}$ ) respectivement. En effet, la section efficace de rétrodiffusion ne prend des valeurs significatives que lorsque  $M_c/M_g$  est très supérieur à 1 ; une dépendance en  $(M_c/M_g)^2$  a été expérimentalement déterminée<sup>[Win1992]</sup>. Nous pouvons alors considérer que, *dans le cas d'une pulvérisation avec des ions xénon, la contribution des atomes rétrodiffusés est négligeable.*

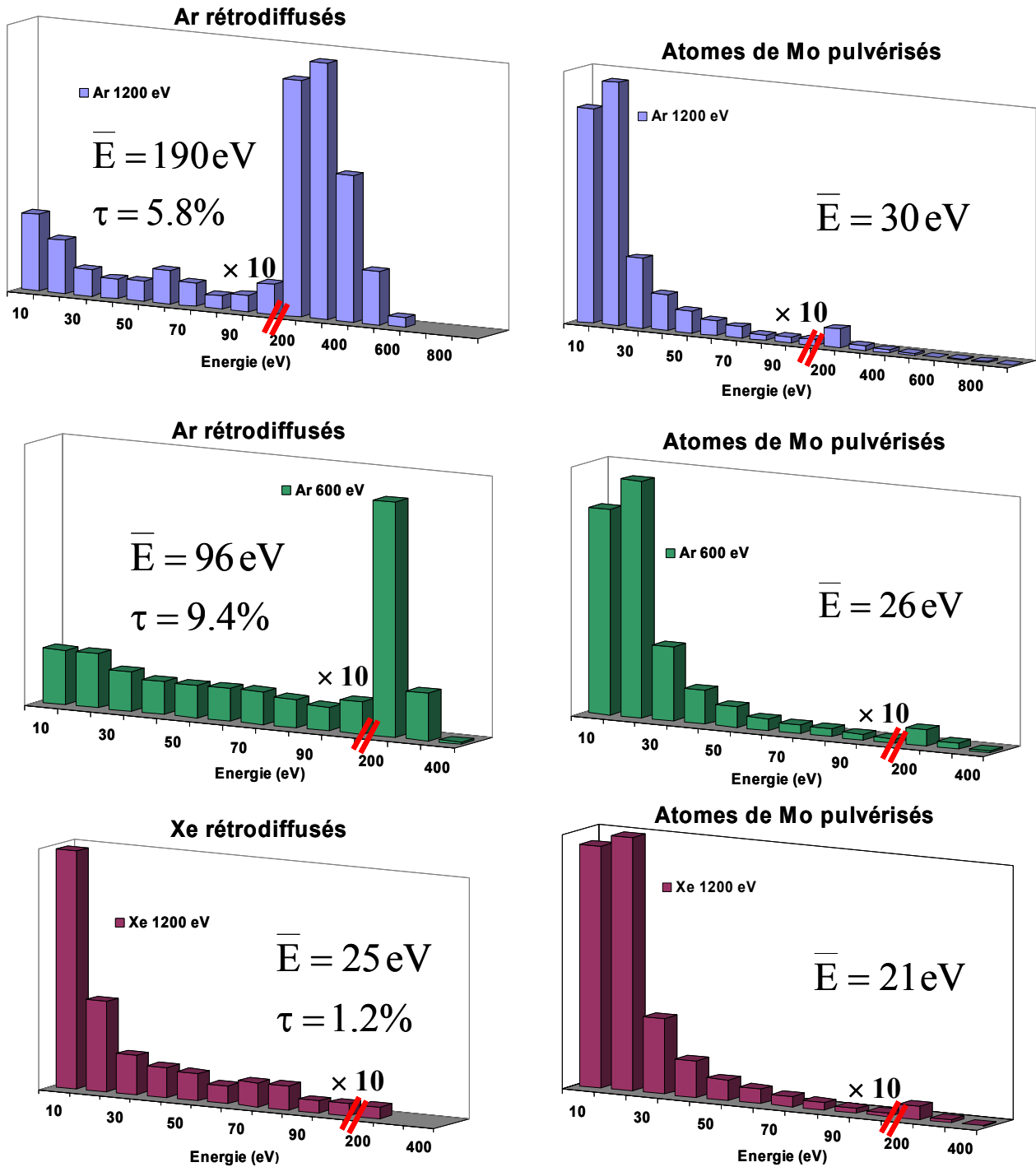


FIG. II-6 : Distributions en énergie des atomes rétrodiffusés et des atomes de Mo pulvérisés en fonction de l'énergie ou de la nature des ions primaires de pulvérisation.

A partir de ces résultats, il est possible de calculer l'énergie moyenne totale déposée par particule incidente dans les différents cas ; celle-ci est définie comme la somme des énergies moyennes des différentes particules,  $\bar{E}_c$  et  $\bar{E}_g$  pour les atomes pulvérisés et rétrodiffusés respectivement, pondérées par la proportion respective de chaque type de particule, soit  $\bar{E}_{tot} = \tau \bar{E}_g + (1 - \tau) \bar{E}_c$ . Ainsi, nous obtenons :

$$\bar{E}_{tot}^{Ar,1200} = 39\text{eV}, \bar{E}_{tot}^{Ar,600} = 32,5\text{eV}, \bar{E}_{tot}^{Xe,1200} = 21\text{eV}$$

Nous noterons que si l'écart en énergie des atomes pulvérisés avec des ions argon et avec des ions xénon est seulement de 9 eV, celui sur l'énergie moyenne totale est multiplié d'un facteur deux. Cette forte différence est principalement due à la contribution des atomes rétrodiffusés.

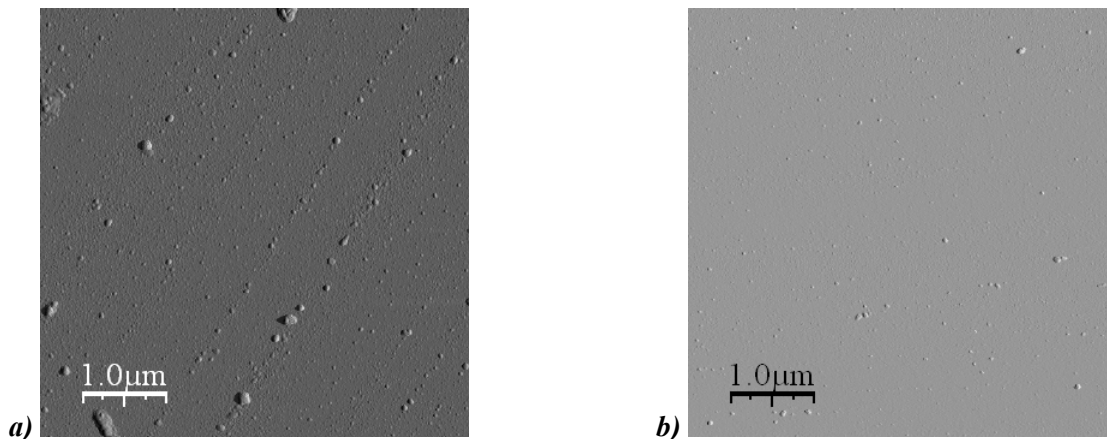
Les valeurs des énergies mises en jeu durant le dépôt, ainsi que les proportions respectives des atomes pulvérisés et rétrodiffusés, seront utilisées dans les chapitres suivants pour expliquer les différences de niveau de contrainte observés suivant les conditions d'élaboration.

### 2.2.2. Procédure d'élaboration des échantillons

La majeure partie des échantillons étudiés dans ce travail sont des échantillons déposés grâce au dispositif NORDIKO. La procédure suivante a été systématiquement utilisée :

- nettoyage des substrats (dépendant de la nature du substrat)
- mise en place dans l'enceinte et pompage jusqu'à  $5.10^{-7}$  Torr
- décapage de 10 minutes des cibles
- élaboration du film

La première étape est adaptée au substrat utilisé ; les substrats Si (issus de wafers industriels) sont simplement nettoyés sous jet d'argon afin d'éliminer les poussières, la couche d'oxyde amorphe en surface étant très stable. Les substrats de saphir ont subi un nettoyage plus poussé : 10 mn à l'acétone dans un bain à ultrasons, rinçage à l'éthanol et séchage sous argon. Puis, ils ont été décapés dans l'enceinte Nordiko durant 1'30 grâce au canon secondaire avec un faisceau d'argon de 75 eV. Ce traitement s'est avéré nécessaire, comme nous pouvons le constater sur les images AFM de la figure II-7, puisqu'il n'y a quasiment plus de contamination de surface visible.



**FIG. II-7** : Images AFM de la surface des substrats de saphir *a)* sans nettoyage préalable et *b)* avec nettoyage.

Nous avons procédé à des étalonnages en vitesse avant chaque série de dépôt. Nous avons pour cela élaboré, dans les conditions souhaitées pour le dépôt final, des films de faible épaisseur, épaisseur que nous avons déterminée par réflectométrie des rayons X (cf. 3.1.3). Ainsi, connaissant le temps de dépôt, nous déduisons la vitesse de dépôt.

### 3. Etude structurale de films minces par diffraction des rayons X

La plupart des propriétés physiques des matériaux sont la conséquence de leur structure atomique, il est donc crucial de pouvoir la déterminer. Le rayonnement X a une longueur d'onde de l'ordre des dimensions des motifs caractérisant une structure atomique, aussi est-il très approprié pour leur étude.

#### 3.1. Rappels sur la diffraction

##### 3.1.1. Intensité diffusée par un cristal périodique

###### ◆ Facteur de diffusion atomique

L'interaction des rayons X avec la matière se fait essentiellement avec le nuage électronique. Ainsi, pour une intensité incidente  $I_0$ , l'intensité diffractée  $I_{\text{diff}}$  par électron par unité d'angle solide, dans le cas d'un processus élastique (diffusion Thomson), s'écrit, avec  $r_0$  le rayon de l'électron et  $P$  le facteur de polarisation :

$$I_{\text{diff}} = I_0 r_0^2 P \quad (2.7)$$

L'intensité diffusée par un atome prend en compte les interférences entre les ondes diffusées par tous ses électrons. La différence de phase  $\varphi$  entre les ondes diffusées par deux centres diffuseurs peut s'écrire, compte tenu des notations de la figure Fig. II-8 :

$$\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} [AO - BO'] = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0) \cdot \vec{r} \quad (2.8)$$

où  $\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k} - \vec{k}_0)$  définit le vecteur de diffusion  $\vec{q}$ . Ainsi, nous pouvons écrire  $\varphi = \vec{q} \cdot \vec{r}$ .

L'intensité totale diffusée par un atome dans la direction  $\vec{k}$  est alors obtenue en sommant sur l'ensemble des électrons, donc sur la densité électronique, soit :

$$I_{\text{diff}} = I_0 r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{i\varphi} d^3 \vec{r} = I_0 r_0^2 P \int \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r} \quad (2.9)$$

Cette expression traduit le fait que mathématiquement, l'intensité diffusée est la transformée de Fourier de la densité électronique. Dans le cas d'un atome unique, elle correspond au facteur de diffusion atomique  $f_1(\vec{q})$ . Ce terme, si tous les électrons étaient situés en un même point (atome ponctuel), serait égal au numéro atomique  $Z$ . Cependant, les électrons étant dispersés dans un volume de dimension non négligeable par rapport à la longueur d'onde de la radiation incidente, on observe qu'il dépend de l'angle diffusion ; dans l'approximation d'une interaction d'un photon avec un électron libre, ce qui reste raisonnable à condition de ne pas s'approcher du seuil d'absorption du matériau considéré, le facteur de diffusion atomique varie en  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . Plus le volume occupé par le nuage électronique est important, plus le facteur de diffusion atomique décroît rapidement avec l'angle de diffusion.

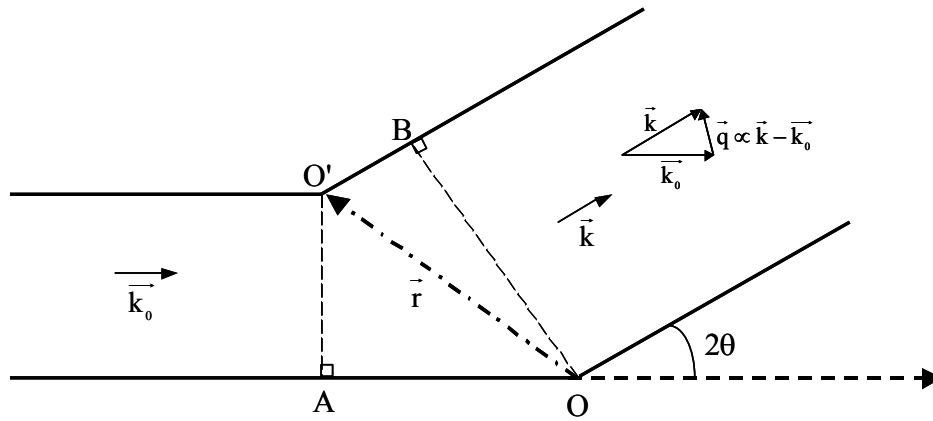


FIG. II-8 : Interférence entre deux ondes diffusées en O et en O' ; les vecteurs  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}$  sont les vecteurs unitaires définissant respectivement les ondes incidente et diffusée.

#### ◆ Facteur de structure

L'amplitude diffusée par une maille est la somme des contributions de chacun des atomes  $i$  constitutifs de la maille et situés à la position  $\vec{r}_i$  :

$$\vec{F}(\vec{q}) = \sum_i f_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} \quad (2.10)$$

Du fait de l'agitation thermique, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre ; ce phénomène peut être modélisé en introduisant un terme d'amortissement de l'amplitude diffusée. Le facteur de structure d'une maille s'écrit alors :

$$\vec{F}(\vec{q}) = \sum_i f_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} e^{-B_i (\sin \theta / \lambda)^2} \quad (2.11)$$

avec  $B_i$  le facteur de température isotrope (Debye-Waller) de l'atome  $i$ .

#### ◆ Facteur de forme

La dernière étape pour calculer l'intensité diffusée par un cristal consiste à considérer l'ensemble des contributions des mailles du cristal. L'amplitude diffusée par le cristal s'écrit :

$$A(\vec{q}) = \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \sum_i f_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i} e^{-B_i (\sin \theta / \lambda)^2} \quad (2.12)$$

avec  $\vec{r}_j$  la position de la maille  $j$ .

Cette relation peut se mettre sous la forme :

$$A(\vec{q}) = D(\vec{q}) F(\vec{q}) \quad (2.13)$$

où  $D(\vec{q}) = \sum_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}$  est le facteur de forme du cristal.

Finalement, l'intensité diffusée par un cristal a pour expression :

$$\text{avec} \quad I(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2 L(\vec{q}) \quad (2.14)$$

$L(\vec{q}) = |D(\vec{q})|^2$  la fonction de Laue du cristal.

◆ Phénomène de diffraction et loi de Bragg

Si le vecteur position de la maille  $\vec{r}_j$  est donné dans la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  de l'espace réel définissant le réseau du cristal, alors le réseau réciproque est défini par la base  $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*, \vec{a}_3^*)$  telle que  $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = \delta_{ij}$ . Il en résulte que pour un cristal infini la fonction de Laue tend vers un peigne de Dirac à trois dimensions et n'est non-nulle que si :

$$\vec{q} \cdot \vec{a}_1 = 2\pi h, \quad \vec{q} \cdot \vec{a}_2 = 2\pi k, \quad \vec{q} \cdot \vec{a}_3 = 2\pi l \quad (2.15)$$

avec h, k et l des entiers.

Ainsi, la norme du vecteur de diffusion s'écrit :

$$\|\vec{q}\| = 2\pi \left( \frac{h^2}{a_1^2} + \frac{k^2}{a_2^2} + \frac{l^2}{a_3^2} \right)^{1/2} \text{ soit } \|\vec{q}\| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.16)$$

avec  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire.

D'après le schéma représenté en Fig. II-8, la norme du vecteur de diffusion peut également s'écrire :

$$\|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (2.17)$$

et en combinant les relations (2.16) et (2.17), nous obtenons la loi de Bragg :

$$\boxed{2d_{hkl} \sin \theta = \lambda} \quad (2.18)$$

### 3.1.2. Intensité diffractée par une multicouche

Nous considérons ici une multicouche parfaite, avec des interfaces abruptes, composée de N bicouches de période  $\Lambda$  alternant les composants A et B :  $n_A$  (resp.  $n_B$ ) désigne le nombre de monocouches de A (resp. B),  $d_A$  (resp.  $d_B$ ) la distance interréticulaire dans la direction de croissance de A (resp. B),  $f_A(q)$  (resp.  $f_B(q)$ ) le facteur de structure atomique de l'espèce A (resp. B), enfin  $d_{int}$  est la distance aux interfaces égale à la moyenne des distances interplanaires des deux éléments.

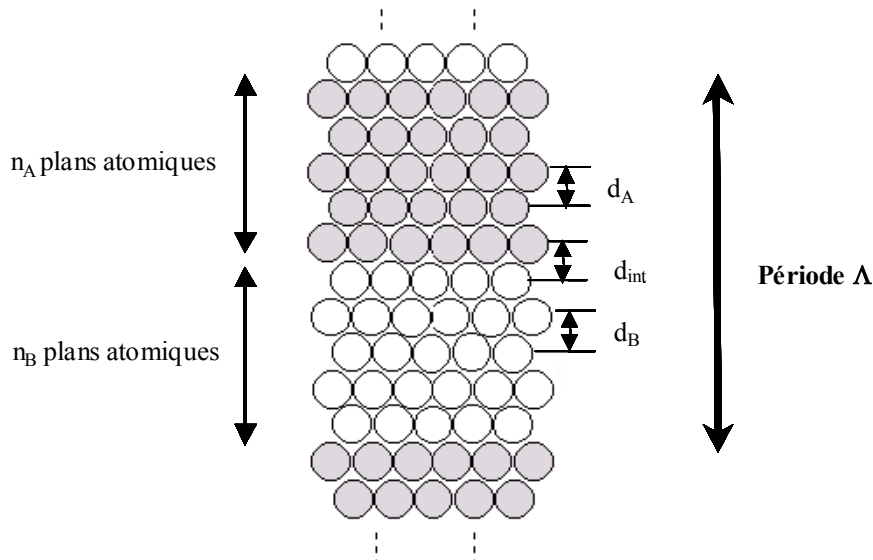
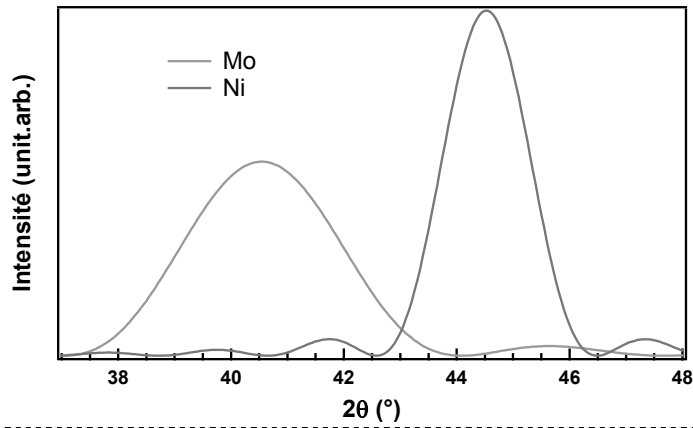
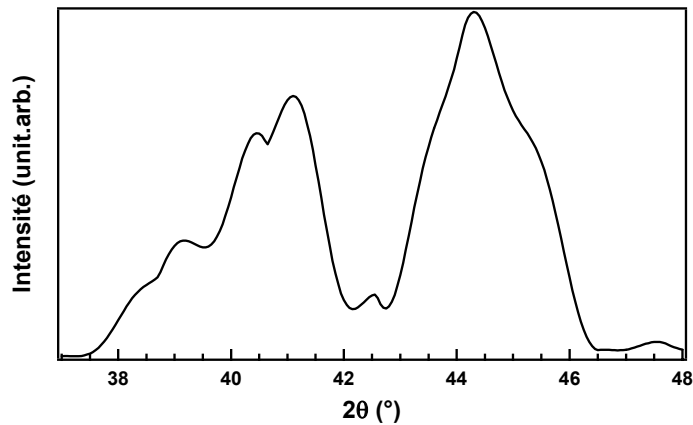


FIG. II-9 : Représentation schématique d'une multicouche et définition des notations associées.



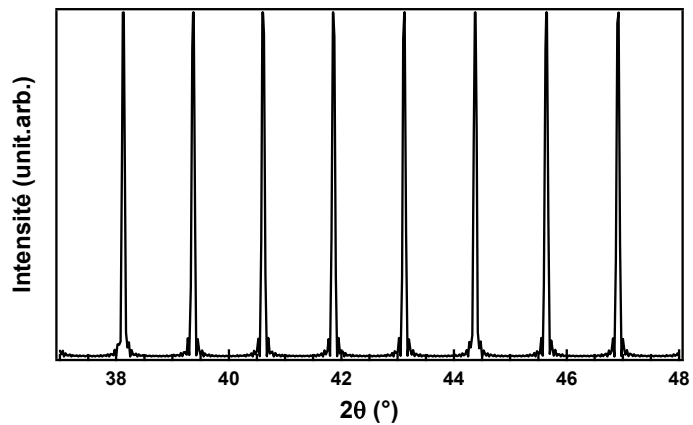
a) Intensité diffractée par une couche seule, pure et parfaite de Mo et de Ni

$$I = f^2 \frac{\sin^2(qnd/2)}{\sin^2(qd/2)}$$



b) Intensité diffractée par une bicouche composée des deux couches précédentes

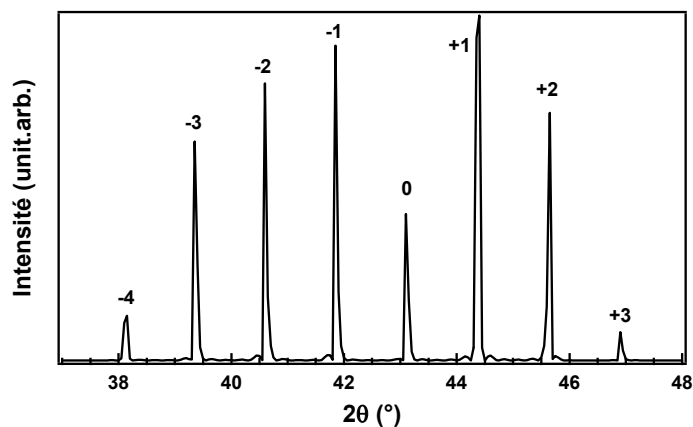
$$B(\vec{q}) = I_{Mo} + I_{Ni} + 2\sqrt{I_{Mo}I_{Ni}} \cos(q\Lambda/2)$$



×

c) Fonction de Laue d'un super-réseau

$$L_{\Lambda}(\vec{q}) = \frac{\sin^2(qN\Lambda/2)}{\sin^2(q\Lambda/2)}$$



=

d) Intensité diffractée par une multicouche Mo/Ni de rapport d'épaisseur 1/2

FIG. II-10 : Quatre étapes du calcul de l'intensité diffractée par une multicouche idéale : a) Intensité diffractée par une couche pure de Mo(110) d'épaisseur 25 Å, et une couche pure de Ni(111) d'épaisseur 50 Å ; b) Fonction enveloppe  $B(\vec{q})$  associée à une bicouche composée des deux couches pures de a) ; c) Peigne d'interférence  $L_{\Lambda}(\vec{q})$  d'un super-réseau constitué de 20 bicouches de période  $\Lambda=75$  Å ; d) Intensité totale diffractée.



En négligeant le terme d'amortissement dû à l'agitation thermique, on a :  $\vec{F}(\vec{q}) = \sum_i \vec{f}_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i}$ .

Le facteur de structure pour une bicouche est donné par :

$$\vec{F}(\vec{q}) = \sum_{n=0}^{n_A-1} \vec{f}_A(\vec{q}) e^{iqnd_A} + \sum_{m=0}^{n_B-1} \vec{f}_B(\vec{q}) e^{iq[(n_A-1)d_A+d_{int}]} e^{iqmd_B} \quad (2.19)$$

Pour une multicouche constituée de N bicouches, le facteur de structure devient :

$$\vec{F}(\vec{q}) = \sum_{l=0}^{N-1} \left[ \sum_{n=0}^{n_A-1} \vec{f}_A(\vec{q}) e^{iq(n+1/2)d_A} + e^{iqnd_A} \sum_{m=0}^{n_B-1} \vec{f}_B(\vec{q}) e^{iq(n+1/2)d_B} \right] e^{iql\Lambda} \quad (2.20)$$

avec l'origine des phases prise au niveau du premier plan en surface.

Nous posons  $\sum_i \vec{f}_i(\vec{q}) e^{iq(n+1/2)d_i} = \vec{F}_i$  ; ainsi, l'expression (2.20) se simplifie en :

$$\vec{F}(\vec{q}) = \sum_{l=0}^{N-1} \left[ \vec{F}_A + \vec{F}_B e^{iqnd_A} \right] e^{iql\Lambda} \quad (2.21)$$

Nous pouvons développer la série :  $\sum_{l=0}^{N-1} e^{iql\Lambda} = e^{iq(N-1)\Lambda/2} \frac{\sin(qN\Lambda/2)}{\sin(q\Lambda/2)}$ , et faire de même avec  $\vec{F}_A$  et  $\vec{F}_B$ .

L'intensité est le produit du module du facteur de structure et de son conjugué, soit :

$$I(\vec{q}) = \left( I_A + I_B + 2\sqrt{I_A I_B} \cos(q\Lambda/2) \right) \frac{\sin^2(qN\Lambda/2)}{\sin^2(q\Lambda/2)} \quad (2.22)$$

où  $I_i = f_i^2 \frac{\sin^2(qn_i d_i / 2)}{\sin^2(qd_i / 2)}$  représente l'intensité diffractée par une couche  $i$  seule. Si nous posons

$B(\vec{q}) = \left( I_A + I_B + 2\sqrt{I_A I_B} \cos(q\Lambda/2) \right)$  et  $L_A(\vec{q}) = \frac{\sin^2(qN\Lambda/2)}{\sin^2(q\Lambda/2)}$ , alors l'expression du signal diffracté par une

multicouche parfaite s'écrit finalement :

$$I(\vec{q}) = B(\vec{q}) L_A(\vec{q}) \quad (2.23)$$

La figure II-10 représente les différentes étapes élémentaires pour reconstituer l'intensité diffractée par une multicouche idéale.

$B(\vec{q})$  (cf. Fig. II-10-b)) est la fonction enveloppe ou facteur de structure intrinsèque de la bicouche. Elle contient  $I_A$  et  $I_B$ , intensités reliées aux fonctions de Laue des éléments purs constitutifs de la multicouche dont les premiers pics apparaissent dans la région des grands angles, mais est perturbée par un terme croisé d'interférences spécifique aux super réseaux. Ainsi, cette fonction a des maxima larges pour des valeurs de  $q$  comprises entre les valeurs correspondant aux maxima respectifs des deux éléments purs  $\frac{2k\pi}{d_A}$  et  $\frac{2k\pi}{d_B}$ ,  $k \in \mathbb{N}$ .

$L_{\Lambda}(\vec{q})$  (cf. Fig. II-10-c) est la fonction de Laue de la super-période (également appelée ‘peigne d’interférence’) : elle donne naissance à des maxima étroits lorsque  $q = 2k\pi/\Lambda$ . Comme la période des multicouches est nettement plus grande que les distances atomiques, les réflexions de Bragg associées sont beaucoup plus serrées, et  $L_{\Lambda}(\vec{q})$  donne également naissance à des pics visibles aux petits angles.

L’intensité des pics de super-réseau est d’autant plus forte que  $q$  est proche de  $2\pi \frac{N_A + N_B}{\Lambda}$ , car cette valeur représente à  $2\pi$  près l’inverse de la distance interplanaire moyenne dans la direction de croissance  $\bar{d}$ , intermédiaire entre  $d_A$  et  $d_B$ . Le pic correspondant à cette distance moyenne est appelé ‘pic d’ordre 0’ ou ‘pic principal’. La position des autres pics, appelés pics satellites, est donnée par la relation :

$$q = 2\pi \left( \frac{m}{\bar{d}} + \frac{n}{\Lambda} \right), \quad m \text{ et } n \in \mathbb{N} \quad (2.24)$$

### 3.1.3. Diffusion aux petits angles

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles permet, en sondant les modulations de densité électronique dans la direction perpendiculaire à la surface, de déterminer des paramètres caractéristiques du matériau étudié, comme son épaisseur, sa masse volumique (le plus souvent arbitrairement appelée densité) ainsi que sa rugosité de surface et/ou d’interface. Elle possède l’avantage d’être non destructive, d’avoir une bonne résolution spatiale (fonction de la capacité à limiter la divergence du faisceau) et, puisque l’on travaille à faible incidence, il est possible de limiter la profondeur de pénétration des rayons X de sorte à ne sonder éventuellement que les couches superficielles.

Pour modéliser l’interaction des rayons X avec la matière aux petits angles de diffusion, la théorie optique est généralement employée. Elle consiste à calculer l’indice de réfraction  $n$  pour chaque couche élémentaire d’épaisseur  $dz$  et à en déduire les amplitudes des ondes transmises et réfléchies grâce aux lois de Fresnel. L’indice de réfraction s’écrit, dans le cas d’une interaction des rayons X avec les métaux :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.25)$$

avec  $\delta \approx 1,3 \cdot 10^{-4} \rho \lambda^2$ , terme légèrement positif représentant la réfraction et  $\beta = \frac{\mu \lambda}{2\pi}$  le terme caractérisant

l’absorption du matériau, où  $\rho$  et  $\mu$  sont respectivement la masse volumique et le coefficient linéaire d’absorption du matériau analysé. Ainsi, cet indice possède la particularité d’être inférieur à celui du vide. Par conséquent, au passage du vide vers le matériau, milieu moins réfringent, l’onde n’est que très peu réfractée et la déviation la rapproche de la surface. Il existe une incidence limite, appelée ‘angle critique’, pour laquelle la réflexion de l’onde est exactement parallèle à la surface. Une telle onde est appelée ‘onde évanescence’, caractéristique du phénomène de ‘réflexion totale’. Une formule approchée donne pour cet angle critique :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (2.26)$$

Ainsi, l’angle critique est directement lié à la densité du matériau étudié.

◆ Application au cas d'une couche mince pure

Au-delà de l'angle de réflexion totale, c'est-à-dire lorsque l'onde incidente commence à pénétrer de manière significative dans le matériau, il se produit un phénomène d'interférences entre les ondes réfléchies à l'interface vide/film et celles réfléchies à l'interface film/substrat. Ces interférences se traduisent par l'apparition de franges d'égale épaisseur, appelées 'franges de Kiessig'. Le contraste entre ces franges dépend de la différence entre les indices  $n$  des deux matériaux ; la période, elle, est liée à la différence de marche, et elle permet donc de déterminer l'épaisseur  $e$  du film, à partir d'une relation du type :

$$\theta_m^2 = \frac{\lambda}{4e^2} m^2 + C \quad (2.27)$$

où  $\theta_m$  désigne les angles associés aux minima successifs,  $m$  est un entier et  $C$  une constante.

◆ Application au cas d'une multicouche

L'empilement périodique de deux matériaux A et B joue le rôle de super-réseau et donne ainsi naissance à des pics intenses, de manière analogue à ceux issus de la diffraction par des plans atomiques. Les distances étant ici sensiblement plus grandes, ces pics, appelés 'pics de Bragg', apparaissent aux petits angles. En première approximation, leur position angulaire  $\theta$  est donnée par la loi de Bragg, corrigée des effets de réfraction et en négligeant les termes dus à l'absorption :

$$p\lambda = 2\Lambda \sin \theta \left(1 - \frac{\langle \delta \rangle}{\sin^2 \theta}\right) \quad (2.28)$$

où  $p$  est un entier,  $\langle \delta \rangle = \frac{d_A \delta_A + d_B \delta_B}{d_A + d_B}$  et  $\Lambda$  est la période de la multicouche (constituée de bicouches A/B).

Entre ces pics principaux vont apparaître des maxima secondaires, dont le nombre est égal à  $N-2$ ,  $N$  étant le nombre de bicouches empilées. Ce système de franges primaires et secondaires est analogue à celui, obtenu dans le domaine visible, par interférence avec un réseau de fentes.

## 3.2. Techniques de diffraction utilisées

### 3.2.1. Géométrie symétrique

La géométrie symétrique  $\theta/2\theta$  correspond à la situation de diffraction spéculaire, c'est-à-dire que l'angle d'incidence  $\omega$  (entre le rayonnement incident et la surface de l'échantillon) est égal à l'angle d'émergence  $\theta$  (entre la surface de l'échantillon et le détecteur), alors que l'angle entre faisceau incident et faisceau diffracté est égal à  $2\theta$  (voir Fig. II-11). Dans cette géométrie, le vecteur de diffraction est donc normal aux plans diffractants, il n'a pas de composante dans le plan :  $\vec{q} \equiv \vec{q}_z$ . Notons ici que la diffraction en géométrie symétrique se généralise au cas où la direction étudiée ne coïncide pas avec la normale à la surface : cette configuration peut être employée avec un diffractomètre 4-cercles, lorsque l'échantillon est

incliné dans le plan perpendiculaire au plan de diffraction de telle sorte qu'une famille de plans faisant un certain angle  $\Psi$  avec la surface de l'échantillon soit en position de Bragg. Dans l'espace réciproque, le balayage  $\theta/2\theta$  correspond à faire varier la norme du vecteur de diffraction uniquement, mais pas sa direction.

Les plans cristallographiques en position de Bragg, donnent lieu à un pic de diffraction, dont la modélisation, suivant la forme de pic obtenue, se fait soit par une gaussienne, soit par une lorentzienne, soit par une fonction pseudo-Voigt. Le maximum de ce pic est situé à l'angle  $2\theta_B$  donné par la loi de Bragg. Son élargissement provient d'une contribution instrumentale, liée à la résolution du goniomètre et d'une contribution intrinsèque à l'échantillon résultant d'une part de la présence de *microdéformations* dans l'échantillon<sup>[War1990]</sup> (champ de déformations) et d'autre part de la *taille finie des domaines cohérents* dans la direction du vecteur de diffraction. Cette dernière, souvent appelée 'longueur de cohérence'  $L_{\perp}$ , représente la distance sur laquelle le déphasage introduit lors de la diffusion d'un faisceau incident de RX par les plans cristallographiques est suffisamment faible pour que les interférences restent constructives. Elle peut être, en première approximation, calculée grâce à la loi de Scherrer :

$$\Delta(2\theta) = \frac{K\lambda}{L_{\perp} \cos\theta_B} \quad (2.29)$$

où  $\Delta(2\theta)$  représente la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction et K est un facteur de forme qui dépend de la forme du pic choisie (Gaussienne, Lorentzienne...). Cette formule permet d'avoir une information certes qualitative, correspondant à une limite inférieure, mais néanmoins elle s'avère très utile lorsque l'on souhaite comparer une série d'échantillons dont les pics de diffraction ont été enregistrés dans les mêmes conditions.

Une approche plus rigoureuse, à savoir la méthode de la largeur intégrale, peut être utilisée afin de prendre en compte les deux contributions sus-nommées à l'élargissement des raies de diffraction.

#### ◆ Méthode de la largeur intégrale : rappels théoriques

Un moyen de caractériser la distribution des déformations est basé sur la mesure de la largeur intégrale,  $\beta$ , des raies de diffraction. Cette grandeur normalisée est le rapport de l'aire intégrée du pic à sa hauteur. On détermine ainsi la largeur intégrale  $\beta(2\theta)$ . Cette largeur (en radians) peut être convertie en fonction du module du vecteur de diffusion  $q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$  selon :

$$\beta(q) = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta \beta(2\theta) \quad (2.30)$$

La contribution de la dimension finie des grains à la largeur intégrale est bien connue, elle est donnée par la loi de Scherrer (Eq. (2.29) dans l'espace réciproque)  $\beta_{\text{taille}} = 4\pi/\bar{L}$ , où  $\bar{L}$  est la taille apparente des cristallites. Cette contribution est indépendante de  $q$ . Par contre, dans l'approche de Williamson et Hall<sup>[Wil1953]</sup>, l'élargissement de la raie dû à des déformations inhomogènes augmente linéairement avec  $q$  :

$$\beta_{\text{def}}(q) = 2\bar{\varepsilon}^2 q \quad (2.31)$$

où  $\bar{\varepsilon}^2$  est l'écart-type de la distribution des déformations.

Dans la version linéaire de la représentation de Williamson-Hall, il est supposé que la largeur intégrale d'une réflexion  $\{hkl\}$  résulte de la somme des largeurs intégrales des distributions de taille et de microdéformations. Ceci s'écrit alors :

$$\beta(q) = \frac{4\pi}{L} + 2\varepsilon^{1/2} q \quad (2.32)$$

En traçant  $\beta(q)$  en fonction de  $q$  pour différents ordres d'une même réflexion, on obtient une information sur les deux contributions pour une direction donnée du vecteur  $\vec{q}$ , par exemple la direction de croissance du film. Soulignons que l'hypothèse d'additivité des deux contributions à la largeur intégrale n'est que très rarement justifiée. Elle suppose implicitement que les deux distributions soient de forme Lorentzienne (hypothèse dite de Cauchy).

Dans l'hypothèse où les deux distributions sont assimilées à des Gaussiennes, le carré de la largeur intégrale est une somme quadratique des deux contributions, et  $\beta^2(q)$  varie linéairement avec  $q^2$  :

$$\beta^2(q) = \left(\frac{4\pi}{L}\right)^2 + \left(2\varepsilon^{1/2} q\right)^2 \quad (2.33)$$

La géométrie symétrique peut également être utilisée pour les expériences de diffusion aux petits angles (cf. 3.1.3) ou 'réflectométrie des rayons X' (RRX). Cependant, dans ce cas, les angles de diffusion sont très petits, et le faisceau incident doit en conséquence être monochromatique et parallèle.

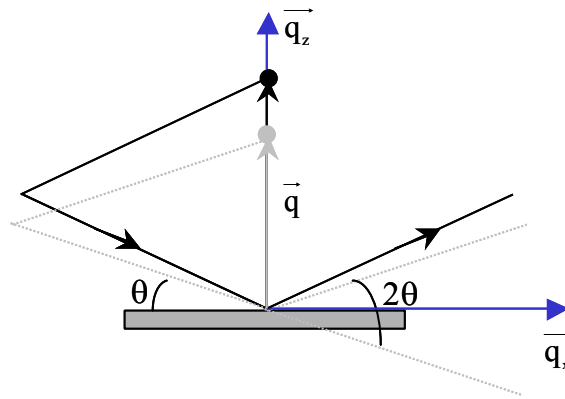


FIG. II-11 : Représentation dans l'espace réciproque d'un balayage  $\theta/2\theta$  ou 'q<sub>z</sub>-scan'.

### 3.2.2. Géométrie asymétrique

Dans cette géométrie, l'angle d'incidence n'est plus égal à l'angle d'émergence :  $\omega = \theta \pm \alpha$ .

Ceci est le cas lorsque l'on effectue des balayages  $\omega$  ou 'rocking-curves' : l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est maintenu égal à  $2\theta_B$ , alors que l'angle d'incidence  $\omega$  parcourt un domaine angulaire situé autour de  $2\theta_B/2$ . Ainsi, l'échantillon se 'balance' (rock) autour de la direction du vecteur de diffraction  $\vec{q}_B$  qui correspond à la situation où  $\omega = \theta_B$ ;  $\vec{q}_B$  est le vecteur de diffraction au maximum du pic de diffraction obtenu lors d'un balayage  $\theta/2\theta$  sur les mêmes plans cristallographiques. Dans l'espace

réciroque, un balayage  $\omega$  revient à maintenir constante la norme du vecteur de diffraction et à faire varier sa direction. Il possède alors une composante dans et hors du plan (cf. Fig. II-12).

Le maximum du pic ainsi enregistré se situera donc (en l'absence de désorientation des plans par rapport à la surface) à la position  $\theta_B/2$ , et l'élargissement de ce pic provient de deux contributions distinctes :

- *la taille finie des domaines cohérents* dans la direction perpendiculaire à  $\vec{q}_B$  (direction *parallèle* aux plans sondés), appelée longueur de cohérence latérale  $L_{//}$ , qui peut être obtenue par une loi analogue à la loi de Scherrer :

$$\Delta\omega = \frac{K\lambda}{L_{//} \sin\theta_B} \quad (2.34)$$

- *la mosaïcité*, qui représente la distribution angulaire des plans diffractants autour de la direction de  $\vec{q}_B$  ; cette contribution se définit par un angle de désorientation  $\eta$ , largeur à mi-hauteur d'une distribution supposée gaussienne. Cette mosaïcité est un bon indicateur du degré de texture.

Le terme  $L_{//}$  dépend de l'angle de diffusion, aussi, pour séparer les deux contributions, faut-il réaliser des balayages  $\omega$  à deux ordres différents sur une même famille de plans. Néanmoins, hormis le cas de films qui croissent de manière idéale sur un substrat (films minces de semi-conducteurs épitaxiés), l'effet de la mosaïcité s'avère être généralement prépondérant.

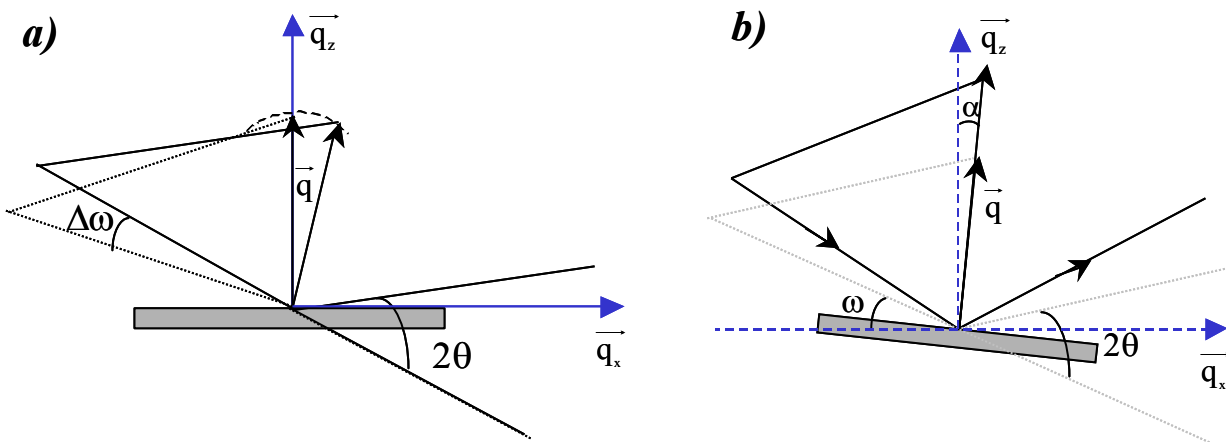


FIG. II-12 : Représentation dans l'espace réciproque de balayages en géométrie asymétrique ; **a)** balayage en  $\omega$  ou 'rocking-curve' ; **b)** balayage  $\omega/2\theta$  ou 'θ/2θ décalé'.

Une seconde technique de diffraction asymétrique consiste à réaliser un balayage  $\omega/2\theta$  ou 'θ/2θ décalé' : le principe est identique à un balayage  $\theta/2\theta$ , à ceci près que l'angle d'incidence est légèrement différent de  $2\theta/2$  ( $\omega = \theta \pm \alpha$ ), cet écart étant maintenu constant durant l'acquisition. Un avantage de cette géométrie réside dans le fait que par ce biais, il est possible de s'affranchir de la contribution du substrat au signal diffracté, lorsque celle-ci est située dans un domaine angulaire voisin de celui du film. En utilisant le fait que les pics du substrat sont beaucoup plus fins que les pics du film déposé, il suffit de choisir convenablement l'angle  $\alpha$ , en fonction de la largeur à mi-hauteur des 'rocking-curves' du substrat et du film, pour éliminer la majeure partie de la diffraction par les plans du substrat.

### 3.2.3. Techniques particulières

Il existe des techniques d'acquisition de spectres de diffraction combinant plusieurs géométries. Nous citons ici celles que nous avons utilisées durant ce travail.

♦ Le balayage en  $\phi$ <sup>1</sup> : il consiste à faire tourner l'échantillon dans son plan, les angles d'incidence et d'émergence étant fixés à une position angulaire préalablement déterminée par des balayages adéquats et pour laquelle les plans cristallographiques sondés sont en position de Bragg. Ce type de balayage est nécessaire pour l'étude d'échantillons épitaxiés, car dans ce cas la diffraction n'a lieu que dans des directions bien définies en  $\phi$ . Le nombre de pics de diffraction obtenus par un tel balayage est une signature de la symétrie du matériau étudié. En revanche, pour un film à texture de fibres, un balayage en  $\phi$  va donner un spectre d'intensité constante, puisque toutes les orientations sont présentes dans le plan. Ainsi, cette technique permet de déterminer l'orientation cristallographique dans le plan des couches.

Ce type de balayage est également utilisé pour réaliser des figures de pôles, dont le principe d'acquisition consiste à effectuer des balayages en  $\phi$  successifs pour différentes inclinaisons de l'échantillon, ce qui permet de déterminer les répartitions angulaires des plans sondés et donc de quantifier la texture du film.

♦ Les cartographies de l'espace réciproque : elles permettent de déterminer la forme des taches de diffraction dans le réseau réciproque. Le principe consiste à faire varier les composantes  $q_x$  et  $q_z$  du vecteur de diffusion autour des nœuds du réseau réciproque et à enregistrer la distribution d'intensité ; on obtient alors un signal  $I = f(q_x, q_z)$ , que l'on représente soit en courbes de niveaux, soit en visualisation 3D. Concrètement, le goniomètre procède à une série de balayages  $\omega/2\theta$ , les coordonnées du vecteur de diffraction étant liées à ces angles par les relations suivantes (Eq. (2.35)) :

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \sin(\theta - \omega) \\ q_z &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \cos(\theta - \omega) \end{aligned} \quad (2.35)$$

La cartographie autour des pics de Bragg permet d'avoir accès, sur une même carte, à la totalité des renseignements concernant la couche étudiée. Les diverses informations quantitatives sur la microstructure le long de la direction de croissance et dans le plan de la couche sont obtenues au moyen de profils d'intensité parallèles aux axes  $q_z$  et  $q_x$  respectivement, qui permettent d'obtenir des distributions unidimensionnelles  $I = f(\omega)$  et  $I = f(2\theta)$  respectivement.

La figure II-13 donne une représentation schématique des différents types de balayages de diffraction possibles, hormis les balayages  $\phi$  qui se situent dans un plan perpendiculaire.

---

<sup>1</sup>  $\phi$  est l'angle azimutal permettant de définir une orientation dans le plan des couches (cf. 4.2.1)

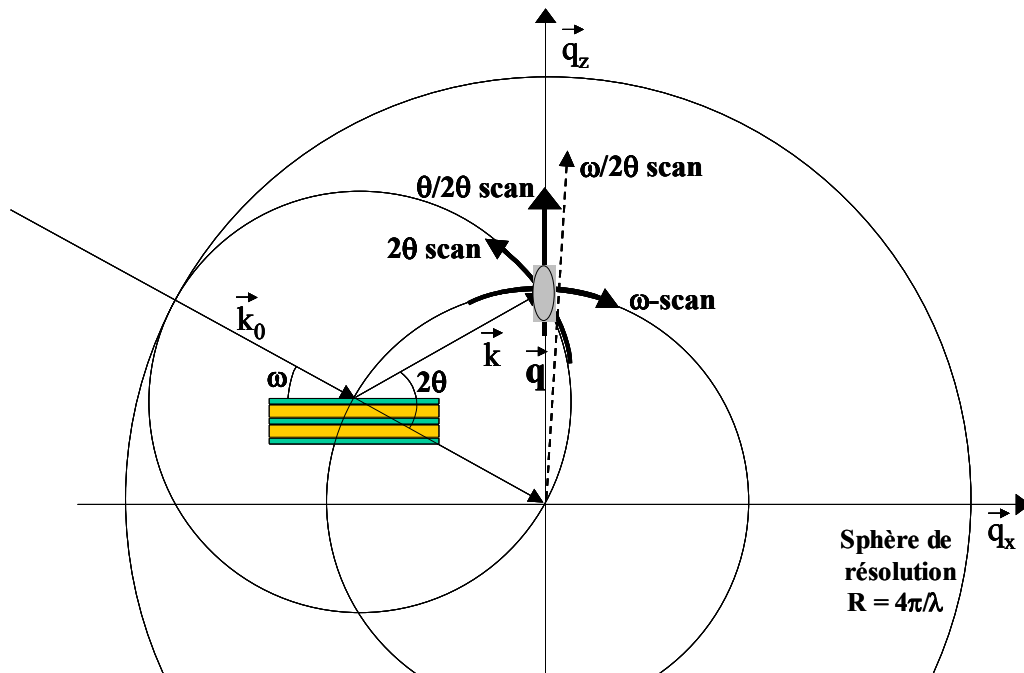


FIG. II-13 : Représentation schématisée des différents types de balayages de diffraction ( $\theta/2\theta$ ,  $\omega/2\theta$ ,  $2\theta$ ,  $\omega$ ) possibles ; l'ellipse grise représente un nœud du réseau réciproque.

### 3.3. Dispositifs expérimentaux

#### 3.3.1. Diffraction aux grands angles

Pour les études structurales, nous avons utilisé un appareil Siemens D500. Il s'agit d'un goniomètre à deux-cercles ( $\omega$  et  $2\theta$ ), équipé d'un tube à foyer linéaire avec anti-cathode de cuivre et d'un détecteur à scintillation, tous deux mobiles et dont les mouvements peuvent être couplés (balayage  $\theta/\theta$ ) ou découplés (balayage  $\omega/\theta$ ). L'échantillon est fixe dans ce montage dédié à l'étude des poudres. Ce diffractomètre est également muni d'un monochromateur arrière de graphite qui réduit sensiblement le rayonnement blanc et la raie  $K_\beta$  du cuivre, de diaphragmes à ouvertures fixes et variables avant l'échantillon permettant de diminuer la divergence du faisceau ainsi qu'après l'échantillon pour limiter la diffusion parasite et enfin d'une fente placée devant le détecteur qui définit la résolution. Pour les spectres présentés dans ce travail, la fente fixe placée devant le détecteur était de  $1^\circ$ .

Cet appareil est à géométrie focalisante dite de Bragg-Brentano, c'est-à-dire que le tube émet un faisceau divergent qui, après diffraction sur l'échantillon, va converger vers la fente du détecteur ; les trois éléments doivent donc être placés sur le même cercle de focalisation. Si cela ne pose pas de problème pour le tube et le détecteur, dont le positionnement a été effectué en usine, le réglage de l'échantillon "à la bonne hauteur"  $z_0$ , définie comme étant celle où la surface de l'échantillon est effectivement sur le cercle de focalisation, demande que l'on y prête attention (cf. Fig. II-14). En effet, une mauvaise position (décalage  $\Delta z$ ) va introduire un décalage ( $\Delta 2\theta$ ) non constant avec l'angle de diffusion tel que  $\Delta 2\theta = \cos \theta \frac{\Delta z}{R_0}$ , où  $R_0$  est

le rayon du cercle de focalisation.



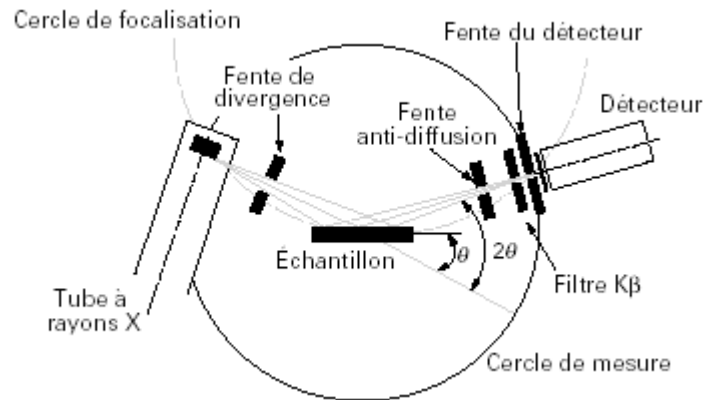


FIG. II-14 : Schéma du dispositif de diffraction aux grands angles en géométrie Bragg-Brentano.

Pour les études des états de déformation/contrainte, nous avons utilisé le diffractomètre 4-cercles Seifert XRD3000 en configuration adaptée. Dans cette configuration, le montage est constitué en entrée d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre et à foyer ponctuel de dimensions  $1 \times 1 \text{ mm}^2$ , d'un filtre de Ni permettant d'absorber le rayonnement  $K_{\beta}$ , d'un collimateur de diamètre variable, et à la sortie de l'échantillon d'une fente anti-diffusion et d'une fente détecteur définissant la résolution. Le détecteur est situé à une distance de 340 mm de l'échantillon.

Suivant le type d'échantillons étudiés, le diamètre du collimateur ainsi que l'ouverture des fentes ont été optimisés ; pour les films texturés, nous avons utilisé un collimateur de 1,0 mm de diamètre, une fente anti-diffusion de 1,0 mm et une fente détecteur de 0,5 mm, assurant une résolution de  $\sim 0,04^{\circ}$  (correspondant à une incertitude expérimentale moyenne  $\Delta a/a \sim 0,001$ ). Par contre, pour les films épitaxiés, un collimateur de 0,5 mm a été préféré, ainsi qu'une fente anti-diffusion de 0,5 mm et une fente détecteur de 0,3 mm garantissant une résolution de  $\sim 0,025^{\circ}$  (correspondant à une incertitude expérimentale moyenne  $\Delta a/a \sim 0,0006$ ).

La perfection de l'alignement du diffractomètre a fait l'objet d'une réelle attention, en particulier en ce qui concerne la référence en  $2\theta$ , le positionnement de l'échantillon au centre du goniomètre. De plus, il est important de noter que la reproductibilité des mesures a été testée plusieurs fois.

### 3.3.2. Diffraction aux petits angles

Nous avons utilisé deux montages différents pour réaliser les acquisitions des spectres de diffraction X aux petits angles : un montage conçu en laboratoire pour les étalonnages de vitesse de dépôt et le diffractomètre Seifert XRD3000, en configuration adéquate, pour les études fines demandant une certaine résolution et permettant des balayages sur un plus grand domaine angulaire.

#### ◆ Montage dispersif

Ce montage conçu au laboratoire fonctionne sur le mode angulaire dispersif, basé sur la détection simultanée des faisceaux réfléchis dans un (relativement) large domaine angulaire lorsque l'échantillon est éclairé par un faisceau de rayons X divergent. Ce faisceau est issu d'un tube à foyer linéaire de dimensions

$8 \times 0,4 \text{ mm}^2$ . Avec cette configuration, le domaine angulaire accessible est approximativement proportionnel à la longueur du foyer et inversement proportionnel à la distance source-échantillon. Dans le cas présent, cela donne un domaine maximum de  $2,3^\circ$  en  $2\theta$ , ce qui reste suffisant pour une étude rapide. Un couteau en tantale positionné près de la surface absorbe le faisceau direct et permet de déterminer l'origine angulaire. Un monochromateur arrière sélectionne la longueur d'onde utilisée, ici la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre. Les rayons diffractés se propagent dans un tube sous vide puis sont recueillis sur un détecteur linéaire. Enfin, un analyseur multicanal transmet les données à un ordinateur.

Le principal avantage de cet appareillage est la rapidité d'installation des échantillons et d'acquisition des spectres, ce qui en fait l'outil idéal pour les étalonnages des vitesses de dépôt.

#### ◆ Diffractomètre Seifert XRD3000 en configuration de réflectométrie X

Ce montage, nettement plus complexe que le précédent, permet de travailler en géométrie parallèle. Tout d'abord, le faisceau linéaire issu du tube à rayons X subit une double réflexion sur des plans (220) de monocristaux de germanium, ce qui permet de le rendre parallèle et de séparer les longueurs d'ondes émises par le tube. Une fente mobile d'ouverture  $0,1 \text{ mm}$  en aval des cristaux de germanium permet la sélection du rayonnement  $K_{\alpha 1}$  uniquement. Un couteau est placé très près de la surface de l'échantillon, afin de d'obtenir une surface éclairée constante et d'atténuer au maximum le faisceau direct, ce qui permet d'observer dans les meilleures conditions le plateau de réflectivité totale. L'intensité diffusée est recueillie dans le détecteur situé à  $220 \text{ mm}$  de l'échantillon et devant lequel une fente de  $0,07 \text{ mm}$  est placée, ce qui assure une résolution angulaire ( $<0,01^\circ$ ) inférieure à la largeur des franges observées. Un absorbeur automatique, constitué de languettes de Cu d'épaisseur variable, permet d'enregistrer sur un même spectre sans changer les conditions d'acquisition l'intensité recueillie qui varie sur plusieurs décades.

Le réglage le plus délicat, outre celui des monocristaux et de la fente d'entrée, est celui du parallélisme entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon. Il consiste à effectuer un balayage  $\omega$  avec un angle de diffraction  $2\theta_0$  quelconque (sur le plateau de réflexion totale afin d'avoir un signal intense) et à faire en sorte que le maximum du pic de réflectivité obtenu se situe bien à la position  $2\theta_0/2$ .

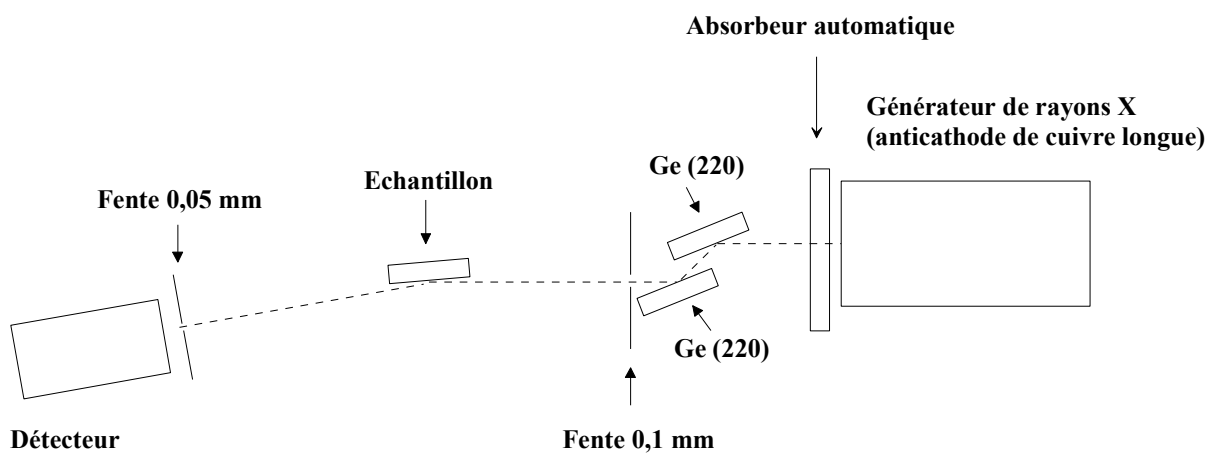


FIG. II-15 : Schéma de principe du montage Seifert en géométrie de diffraction aux petits angles.

### 3.4. Simulation des spectres expérimentaux

#### 3.4.1. Facteurs de correction

La confrontation entre simulation et spectres expérimentaux n'est possible qu'à la condition de prendre en compte un certain nombre de facteurs correctifs de l'intensité. En particulier, l'ajustement des spectres de multicouches, dont nous présenterons la méthodologie dans la partie suivante, nécessite de considérer trois facteurs (une présentation détaillée se trouve par exemple dans [Noy1987]) :

- le facteur de polarisation  $P$ , dû à la réflexion (ici unique) du faisceau diffracté sur un monochromateur, dont l'expression est définie comme  $P = \frac{1 + |\cos 2\theta_m|^n \cos^2 2\theta}{1 + |\cos 2\theta_m|^n}$  avec  $\theta_m$  l'angle d'attaque sur le monochromateur, et  $n$  vaut 1 ou 2 suivant la qualité du monochromateur<sup>[Gia1991]</sup>
- le facteur d'absorption  $A$ , dû à l'absorption d'une partie de l'énergie des faisceaux incident et diffracté lors de la traversée de l'échantillon :  $A = 1 - \exp[-2\mu t \sin \theta^{-1}]$ , où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire et  $t$  l'épaisseur traversée ; ce facteur prend en compte la correction de variation de surface éclairée qui s'obtient simplement en considérant la projection du faisceau incident (appelé facteur géométrique dans l'espace réel  $(\sin \theta)^{-1}$ )
- le facteur de Lorentz  $L = (\sin 2\theta)^{-1}$ , terme de correction géométrique dans l'espace réciproque.

Finalement, l'intensité mesurée  $I_{\text{mes}}$  est le produit de l'intensité diffractée  $I_{\text{diff}}$  par ces trois facteurs :

$$I_{\text{mes}} = I_{\text{diff}} \text{GPA}.$$

#### 3.4.2. Spectres de multicouches

Pour ajuster les spectres de diffraction  $X$  des multicouches aux grands angles, en géométrie symétrique, nous avons utilisé le programme SupReX, développé par Fullerton *et coll.*<sup>[Full1992]</sup>. Ce programme est basé sur une approche cinématique de l'intensité diffusée, il calcule donc analytiquement l'intensité diffractée par l'épaisseur entière de la multicouche. Ainsi, chaque sous-couche possède ses propres paramètres structuraux caractéristiques, distance interplanaire et nombre de plans, mais également son propre facteur de diffusion atomique, éventuellement pondéré par un facteur de correction,  $\tau_f$ , et prenant en compte un désordre de position atomique aléatoire par le biais d'un facteur de Debye-Waller. Ce programme intègre bien entendu les différents facteurs de correction habituels (cités en 3.4.1). Plusieurs modèles sont disponibles, et ce afin de simuler au mieux les (généralement nombreuses !) sources de désordre possibles dans la direction de croissance.

Tout d'abord un modèle spécifique permet de simuler un mélange chimique aux interfaces, sur la base d'un gradient linéaire reproduit en considérant que les facteurs de diffusion atomique ainsi que les

distances interfaciales dans ces zones mélangées sont obtenues par une simple loi de composition ; c'est le modèle dit 'trapézoïdal' décrit par Stearns<sup>[Ste1988]</sup>. Précisons que ce modèle présente la désagréable ambiguïté d'être à la fois très intéressant car il est censé apporter des informations quantitatives sur le mélange interfacial, mais il ne permet généralement pas de reproduire les largeurs des pics de super-réseaux car il n'intègre pas suffisamment de paramètres de fluctuations.

Ensuite, différents modèles permettent d'injecter du désordre en introduisant des fluctuations continues ou discrètes des paramètres caractéristiques des couches constitutives de l'empilement. Nous ne présentons ici que celui que nous avons utilisé. Ce modèle considère une seule distance inter-atomique dans la direction de croissance à l'intérieur des sous-couches d'un élément donné, autorisée à fluctuer de manière continue selon une distribution gaussienne de largeur  $\delta d$  ; ceci permet de modéliser un désordre de position aléatoire intra-couche. Sauf changement par l'utilisateur, la distance interplanaire à l'interface est supposée égale à la moyenne des distances interplanaires les plus proches. Concernant le nombre de plans, le problème est un peu plus compliqué : ce paramètre doit varier de façon discrète puisqu'il ne peut être qu'un entier. Cependant, ce n'est généralement pas le cas. Aussi, lorsqu'une valeur décimale ( $N + n$ ) est attribuée à ce paramètre,  $N$  étant un entier et  $n$  un réel tel que  $0 < n < 1$ , le modèle considère les entiers les plus proches par valeurs inférieure ( $N$ ) et supérieure ( $N+1$ ) et les pondère par des coefficients de  $(1-n)$  et  $n$  respectivement<sup>1</sup>. En fait, ce coefficient est appliqué à une distribution gaussienne centrée sur les entiers considérés et dont la largeur  $\sigma_N$  est un paramètre ajustable qui permet de reproduire une fluctuation probable du nombre de plans. Il est également possible d'introduire un désordre continu aux interfaces,  $c$ , reproduisant une rugosité cumulée dans la direction de croissance. L'intensité totale est calculée en sommant (somme en amplitude) sur le nombre de bicouches souhaité, ce dernier pouvant être inférieur à la valeur nominale, ce qui s'apparente alors à une taille de domaine cohérent inférieur à l'épaisseur totale déposée.

Face à une telle quantité de paramètres ajustables, il apparaît possible de simuler un même spectre de diffraction avec plusieurs jeux de paramètres différents, et ce d'autant plus que certains paramètres possèdent des effets très similaires. Ainsi, l'augmentation des différentes rugosités, qu'elles soient discrètes ou continues, intracouches ou localisées aux interfaces, aura pour principal effet d'atténuer l'intensité diffusée et/ou d'élargir les pics. Certes, il est en théorie possible de discerner une rugosité cumulée d'une rugosité non-cumulée, la première affectant l'ensemble du spectre alors que la seconde joue essentiellement sur les pics associés à un élément de la multicouche. Toutefois, il est tout à fait concevable d'obtenir plusieurs solutions, donnant lieu à des spectres calculés indifférenciables à l'œil ou par la valeur du paramètre d'accord. Il a donc fallu définir une procédure pour simuler nos spectres expérimentaux.

Tout d'abord, nous avons défini quels étaient les paramètres pertinents que nous pouvions extraire des simulations. Puisque le peigne de la multicouche et la position des enveloppes des deux constituants sont décrits par les paramètres structuraux de la multicouche, à savoir les distances interplanaires et les nombres de plans, nous n'avons retenus que ces quatre paramètres. Nous avons alors imposé de reproduire la position

<sup>1</sup> Par exemple, si  $N = 10,2$ , le modèle considère 10 et 11 plans pondérés respectivement par les coefficients 0,8 et 0,2.

des pics de super-réseaux des spectres obtenus expérimentalement **à la fois au premier et au second ordre de diffraction**, de sorte à vérifier la validité de ces paramètres, les simulations sur deux ordres étant par essence beaucoup plus contraignantes et donc fiables que celles sur un seul ordre. Puis, nous avons ajusté l'intensité relative et la largeur des pics en jouant sur les paramètres de fluctuations. Il faut noter que ceci peut parfois amener à corriger légèrement les paramètres structuraux déterminés en premier lieu.

### 3.4.3. Spectres de réflectivité

La simulation des courbes de réflectivité apporte, comme nous l'avons déjà mentionné, de nombreuses informations : densité, épaisseur, période le cas échéant. Pour simuler une courbe expérimentale dans la théorie optique, il faut faire un traitement récursif des réflexions-transmissions des ondes incidentes à travers les interfaces. Les films n'étant jamais parfaits, une bonne modélisation nécessite de prendre en compte les rugosités (topographie, composition), de surface et/ou d'interface, ce qui se fait généralement, lorsque l'amplitude de la rugosité est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde apparente  $\lambda/\sin\theta$ , par l'introduction d'un terme correctif, de même forme que le facteur de Debye-Waller, au niveau du calcul des intensités diffusées par des surfaces planes :

$$I_r = I_p \exp \left[ -4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda} \langle \sigma \rangle \right]^2 \quad (2.36)$$

avec  $I_p$  et  $I_r$  les intensités diffusées par des surfaces planes et rugueuses, respectivement, et  $\langle \sigma \rangle$  l'amplitude quadratique moyenne des rugosités.

Nous avons utilisé le programme d'exploitation 'Analyze' (élément du programme d'analyse de données SEIFERT) pour simuler les spectres expérimentaux. Le principe consiste à répertorier dans le programme les différentes couches constitutives du film étudié et à faire varier leurs paramètres caractéristiques, soit : l'épaisseur, la rugosité et la densité, afin de reproduire la courbe expérimentale.

## 4. Détermination des contraintes dans les films minces

Trois catégories de contraintes résiduelles sont généralement considérées : les contraintes de croissance, les contraintes de cohérence (ou d'épitaxie) et les contraintes thermiques (voir I.1.2). Il existe différentes méthodes pour déterminer les contraintes dans les films minces : mécaniques, comme la mesure de la flèche par profilométrie, optiques, comme la mesure de la courbure par déflexion d'un faisceau lumineux ou bien encore par des techniques de diffraction des rayons X. Nous présentons ici ces deux dernières méthodes puisque nous les avons utilisées dans ce travail.

#### 4.1. Détermination de la contrainte par la méthode de la courbure

Nous disposons au laboratoire d'un montage optique permettant de mesurer la courbure d'un substrat fin sous l'action des contraintes présentes dans le film qu'il supporte. Cet appareillage présente l'avantage de pouvoir être monté en série sur un implantateur, de sorte qu'il soit possible de suivre la cinétique d'évolution de la contrainte sous irradiation, comme nous le montrerons dans le chapitre IV.

La mesure de la courbure se fait à l'aide du dispositif optique suivant (Fig. II-16) :

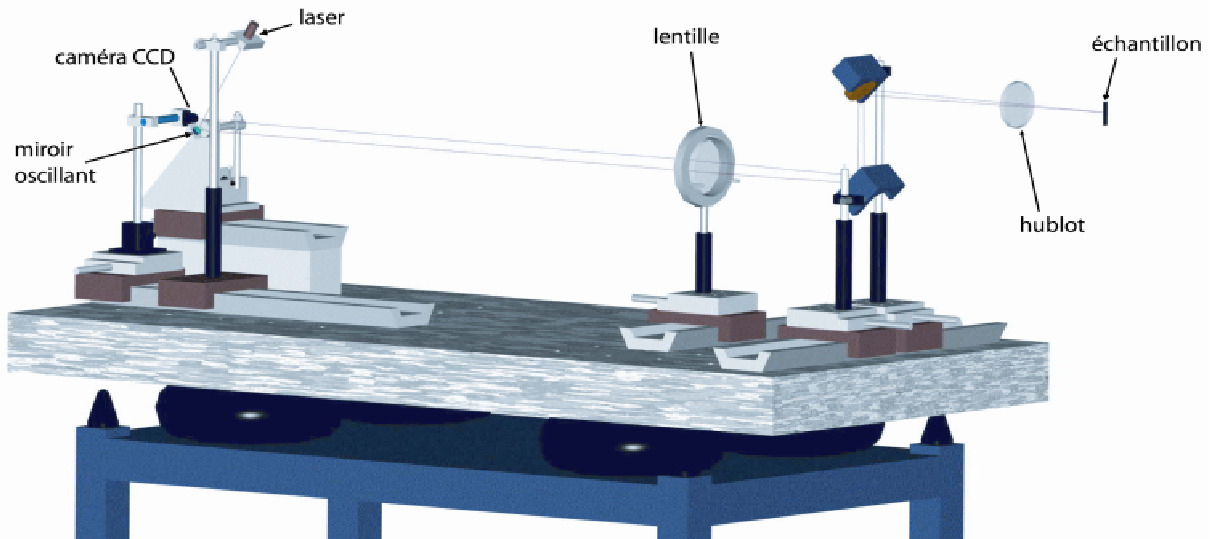


FIG. II-16 : Dispositif optique de mesure de courbure.

Le principe de la mesure est le suivant (cf. Fig. II-17) : un spot laser est dirigé sur un miroir placé au foyer objet d'une lentille mince convergente. Lorsque le miroir oscille (angle  $\theta$ ), un faisceau parallèle balaye l'échantillon. Le déplacement du faisceau réfléchi est enregistré par une caméra CCD, placée dans le même plan que le miroir initial. La variation de position du spot réfléchi ( $dx$ ) en fonction de l'angle incident  $\theta$  est reliée au rayon de courbure  $R$  du substrat par la relation :

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{2f^2}{R} \quad (2.37)$$

d'où l'on peut extraire le rayon de courbure  $R$ ,  $f$  étant la distance focale de la lentille utilisée (ici  $f=1$  m, pour engendrer un débattement en  $x$  suffisant). Connaissant le rayon de courbure du substrat, la valeur de la contrainte dans le film est donnée par la formule de Stoney<sup>[Sto1909]</sup> :

$$\sigma = \left( \frac{E_s}{1-\nu_s} \right) \frac{h_s^2}{6h_f} \left( \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (2.38)$$

où  $h_s$  et  $h_f$  sont les épaisseurs respectives du substrat et du film et  $R_0$  et  $R$  sont les rayons de courbure du substrat respectivement avant et après dépôt. Notons que le terme  $\left( \frac{E_s}{1-\nu_s} \right)$  définit le module biaxial du substrat, noté  $Y_B$ .

La validité de cette formule repose sur plusieurs hypothèses fondamentales :

- le substrat est fin, initialement plat et isotrope du point de vue des propriétés élastiques
- le film a une épaisseur, homogène sur toute sa surface, très inférieure à celle du substrat de sorte que ce dernier subisse entièrement la flexion due aux contraintes ; en outre, celles-ci sont supposées être uniformes dans le plan
- le système film/substrat est libre mécaniquement
- la flexion est faible (la flèche est largement inférieure à l'épaisseur du substrat).

Si le rayon de courbure initial n'est pas suffisamment élevé, il suffit de faire une mesure de référence avant le dépôt : comme l'indique l'Eq. (2.38), nous avons pris cette précaution. Concernant l'épaisseur du film, des observations indirectes sur différents échantillons (RRX, AFM) ont montré qu'elle était homogène. Enfin, nos mesures ont été effectuées sur des échantillons posés à plat sur un support circulaire percé en son centre et par conséquent sujets à la force de gravité. Néanmoins, devant les rayons de courbure mesurés, les effets de la gravité apparaissent largement négligeables ; de plus, le fait d'avoir réalisé des mesures avant dépôt permet de s'affranchir de ces effets, la faible masse déposée ne changeant pas le poids de l'échantillon.

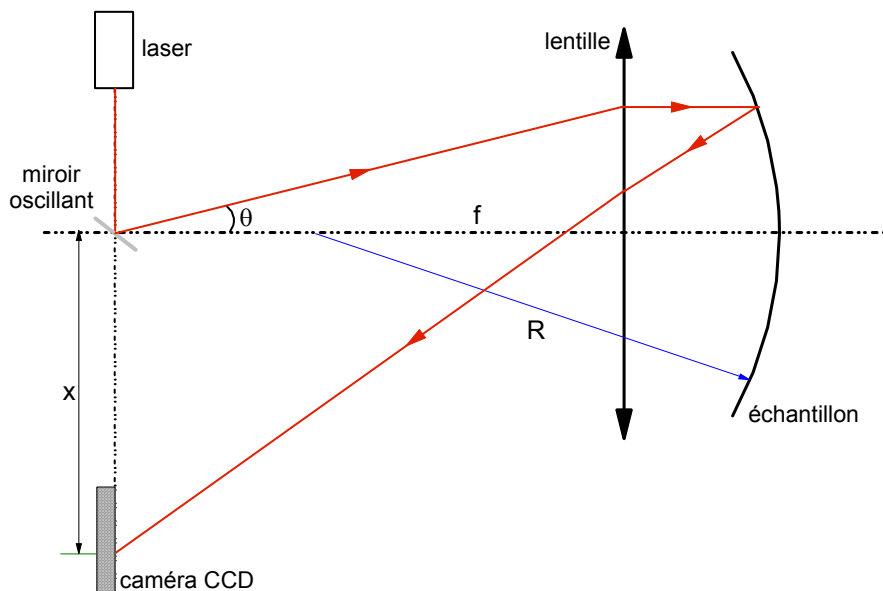


FIG. II-17 : Représentation schématique du dispositif optique de mesure de la courbure.

## 4.2. Détermination de la contrainte par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer les microdéformations mais également de remonter aux contraintes macroscopiques, via la mesure des déformations élastiques. Rappelons que les microdéformations sont liées à des variations non homogènes des distances atomiques autour d'une valeur moyenne, entraînant un élargissement des pics de diffraction. En revanche, les contraintes proviennent d'une déformation uniforme macroscopique d'un ensemble de grains provoquant une déformation globale des distances interréticulaires, et se traduisant par un déplacement des pics de diffraction. Ce sont ces dernières dont nous allons traiter dans cette partie. Pour les études des états de déformation/contrainte, nous avons utilisé le diffractomètre 4-cercles Seifert XRD3000 en configuration adaptée (cf. partie 3.3.1).

### 4.2.1. Définition des référentiels

La méthode permettant de déterminer les contraintes dans un film mince par diffraction des rayons X nécessite de définir trois systèmes de coordonnées différents :

- ◆ Le référentiel cristallographique est défini par les trois vecteurs de base  $\vec{c}_i$  de la maille unitaire du réseau caractérisant la structure du matériau étudié. Nous nous limiterons ici au cas des structures cubiques, et le repère est donc : ( $\vec{c}_1 = [100]$ ,  $\vec{c}_2 = [010]$ ,  $\vec{c}_3 = [001]$ ).

- ◆ Le repère échantillon est défini par trois vecteurs  $\vec{e}_i$  tels que l'un des vecteurs soit dirigé selon la normale à l'échantillon (par convention, il s'agit de  $\vec{e}_3$ ). Il est par conséquent fonction de l'orientation cristallographique des films étudiés. Si les plans parallèles à la surface sont de type (111), comme c'est généralement le cas pour les films de nickel, le système approprié choisi est ( $\vec{e}_1 = [\bar{1}10]$ ,  $\vec{e}_2 = [\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $\vec{e}_3 = [111]$ ) ; pour une orientation de type (110), qui est celle correspondant habituellement aux films de molybdène, le repère devient ( $\vec{e}_1 = [\bar{1}10]$ ,  $\vec{e}_2 = [001]$ ,  $\vec{e}_3 = [110]$ ).

- ◆ Le référentiel du laboratoire L est obtenu en tournant le repère e autour de l'axe  $\vec{e}_3$  d'un angle  $\phi$  appelé angle azimutal puis en inclinant ce nouveau système d'un angle  $\Psi$  également par rapport à l'axe  $\vec{e}_3$  de telle sorte que la direction du vecteur de diffraction coïncide avec l'axe  $\vec{L}_3$  (voir Fig. II-18).

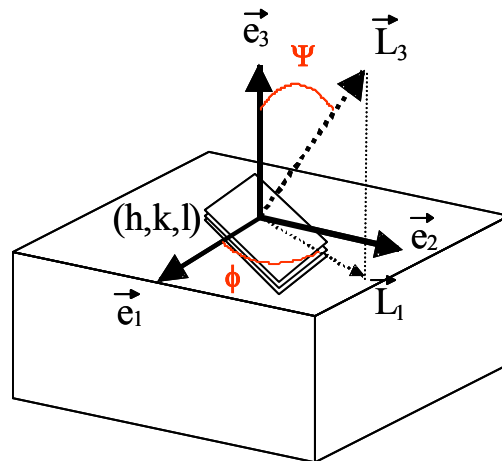


FIG. II-18 : Représentation des repères échantillon 'e' et laboratoire 'L' ;  $\Psi$  et  $\phi$  sont les angles d'Euler.

Les déformations sont représentées par le terme  $\varepsilon$  et les contraintes par le terme  $\sigma$ . Ces quantités sont des tenseurs symétriques, d'ordre 2, notés  $\varepsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$ . Les conventions utilisées sont telles que le second indice indique la normale au plan dans lequel la quantité considérée s'exerce et le premier définit sa direction. Par exemple,  $\sigma_{33}$  réfère à une contrainte qui s'exerce sur le plan défini par ( $\vec{e}_1, \vec{e}_2$ ) et selon l'axe  $\vec{e}_3$ .



#### 4.2.2. Principe général de la méthode

La méthode des  $\sin^2\Psi$  (nous verrons plus loin la raison de cette dénomination), repose en fait sur la combinaison de deux théories différentes : la diffraction des rayons X et l'élasticité linéaire. Des ouvrages de référence dans ce domaine décrivent de manière très détaillée cette méthode<sup>[Noy1987, Haük1997]</sup>.

Le principe est de prendre comme jauge de déformation la distance interplanaire  $d_{\Psi\phi}^{hkl}$ , ou, comme c'est généralement le cas, le paramètre de maille  $a_{\Psi\phi}^{hkl}$  d'une famille de plans (hkl) dans une direction ( $\Psi, \phi$ ) donnée : la déformation  $\varepsilon_{\Psi\phi}^{hkl}$ , exprimée dans le repère du laboratoire (celui où l'on mesure expérimentalement les paramètres de maille), est donnée par la relation :

$$\varepsilon_{\Psi\phi} = \frac{a_{\Psi\phi}^{hkl} - a_0}{a_0} \quad (2.39)$$

où  $a_0$  est appelé 'paramètre de maille libre de contrainte'<sup>1</sup>. Il correspond au paramètre de maille indépendant de la contrainte exercée : en pratique, cela correspond au cas où la relation (2.39) s'annule, c'est-à-dire, classiquement, lorsque le film n'est pas *déformé*. Ce paramètre est le plus souvent inconnu ; en effet, il a été montré dans différentes études qu'il pouvait différer fortement de celui du matériau massif, du fait d'une composition chimique sensiblement modifiée par la formation d'un mélange aux interfaces ou encore par l'introduction d'impuretés.

La déformation est reliée à un déplacement de la position du pic de diffraction que l'on peut déterminer en différenciant la loi de Bragg :

$$\varepsilon_{\Psi\phi} = \frac{a_{\Psi\phi}^{hkl} - a_0}{a_0} = -\cot \theta_0 \Delta(\theta_{hkl}) \quad (2.40)$$

où  $\theta_0$  est l'angle de Bragg lié à  $a_0$ . Cette équation nous apporte deux résultats importants : la déformation est proportionnelle au déplacement du pic de Bragg par rapport à sa position de référence, et l'erreur commise sur sa valeur sera d'autant plus petite que l'angle de diffraction sera grand.

La théorie de l'élasticité linéaire intervient par l'intermédiaire de la loi de Hooke généralisée, qui permet de relier les déformations aux contraintes :

$$\varepsilon_{ij} = \overset{\equiv}{S}_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2.41)$$

avec  $\overset{\equiv}{S}_{ijkl}$  le tenseur d'ordre 4 des compliances, constantes d'élasticité du matériau, exprimé dans le référentiel cristallographique.

---

<sup>1</sup> Nous verrons dans le chapitre IV que nous adopterons une définition différente pour ce paramètre  $a_0$

Une représentation simplifiée de ce tenseur est obtenue en utilisant les règles suivantes (notations de Voigt) :

$$\begin{pmatrix} 11 & 12 & 13 \\ & 22 & 23 \\ & & 33 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 6 & 5 \\ & 2 & 4 \\ & & 3 \end{pmatrix}$$

Les déformations sont mesurées dans le référentiel du laboratoire et les compliances s'expriment dans le repère cristallographique (celles-ci sont connues si l'on admet que les constantes d'élasticité des films minces sont égales à celles des matériaux massifs). Ainsi, les contraintes, qui sont définies dans le repère échantillon, pourront être déduites de la loi (2.41) à condition de procéder à quelques manipulations sur les tenseurs. Tout d'abord, il faut exprimer le tenseur des contraintes dans le référentiel cristallographique ; puis, il faut employer la relation (2.41) pour déterminer le tenseur des déformations et enfin, il faut appliquer une matrice de rotation au tenseur obtenu afin de l'exprimer dans le repère du laboratoire. Cette procédure permet ainsi de relier les contraintes présentes dans l'échantillon aux paramètres de maille déterminés expérimentalement, par le biais du paramètre de maille libre de contrainte  $a_0$  et bien évidemment les constantes d'élasticité  $S_{ij}$  :

$$a_{\Psi\phi}^{hkl} = a_0 [1 + f(S_{ij}, \sigma_{ij})] \quad (2.42)$$

Nous devinons aisément que l'expression de  $f(S_{ij}, \sigma_{ij})$  sera spécifique à chaque orientation et/ou état de contrainte étudié. En particulier, dans certaines situations, que nous allons préciser dans la partie suivante, la déformation est proportionnelle, via les constantes d'élasticité et les termes de contraintes, à  $\sin^2\Psi$  :

$$a_{\Psi\phi}^{hkl} = a_0 [1 + f(S_{ij}, \sigma_{ij}) \sin^2\Psi] \quad (2.43)$$

$f(S_{ij}, \sigma_{ij})$  étant une fonction linéaire de la forme  $A\sigma_{ij} + B\sigma_{ij} \sin^2\Psi$ . Par conséquent, il faut effectuer au moins autant de mesures de paramètres de maille à différents angles  $\Psi$  que le nombre de paramètres inconnus recherchés ( $a_0, \sigma_{ij}$ ), d'où le nom de 'méthode des  $\sin^2\Psi$ '.

#### 4.2.3. Application aux films minces et procédure d'ajustement

L'application de la méthode présentée ci-dessus au cas des films minces nécessite de formuler quelques hypothèses supplémentaires. Une présentation claire et détaillée de ce sujet est proposée dans l'article de Clemens *et coll.*<sup>[Cle1992]</sup>.

Un film mince uniforme est libre de se dilater ou de se contracter suivant la normale à sa surface puisque cette dimension n'est pas fixée par le substrat. Ainsi, le terme  $\sigma_{33}$  est nul, de même que les termes de cisaillement impliquant la normale à la surface  $\sigma_{13}$  et  $\sigma_{23}$  ; le terme  $\sigma_{12}$  est également nul si l'on choisit un référentiel adéquat (ce qui est toujours possible). Le tenseur des contraintes prend alors la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

où  $\sigma_{11}$  et  $\sigma_{22}$  sont appelées contraintes principales, définies dans les directions principales du plan. L'état de contrainte du film est dit biaxial. Le nombre d'inconnues à déterminer est alors de trois, il faut donc mesurer les paramètres de maille d'une même famille de plans, d'indice élevé si possible (afin de réduire l'erreur expérimentale), dans trois directions  $\Psi$  différentes.

Dans les cas que nous étudierons, nous aurons affaire à des films texturés, voire épitaxiés. Les directions  $(\Psi, \phi)$  où la diffraction se produit sont par conséquent discrètes, ce qui oblige à faire des choix expérimentaux (plans cristallographiques sondés, choix du variant) et des choix de modèle (état de contrainte, constantes d'élasticité,...) que nous indiquerons explicitement dans chaque cas.

Pour la manipulation des tenseurs ainsi que pour l'analyse des données expérimentales, nous avons utilisé le logiciel de calcul 'Mathematica'. En effet, il permet d'effectuer les rotations des matrices de manière rapide et sûre pour toutes les situations que l'on peut rencontrer, en particulier pour les différentes textures possibles. De plus, nous pouvons tracer l'évolution du paramètre de maille  $a_{\Psi\phi}^{hkl}$  déterminé expérimentalement en fonction de  $\sin^2\Psi$  et ajuster la relation (2.43), déterminée pour la situation considérée (en tenant compte des choix exposés ci-dessus), à ces données expérimentales et par conséquent déterminer les paramètres inconnus tels que les contraintes et le paramètre de maille libre de contrainte. Les valeurs issues de l'ajustement peuvent être données avec un niveau de confiance défini par l'utilisateur ; nous avons choisi un intervalle de confiance de 95%.

## 5. Irradiation sous faisceau d'ions de films minces

A l'origine, l'irradiation aux ions a été développée dans le but d'implanter des dopants dans les semi-conducteurs, et elle s'est rapidement imposée car elle permettait d'introduire des impuretés de façon contrôlée et reproductible. Son champ d'application s'est ensuite étendu aux autres matériaux, comme les métaux, les céramiques, les polymères, et ce pour de nombreuses applications, essentiellement pour modifier la surface des objets traités, pour les rendre plus durs par exemple. Aujourd'hui, elle est devenue un outil largement employé pour contrôler ou modifier la microstructure, les propriétés physiques ou l'état de contrainte des films minces. Cette dernière application nous intéresse ici tout particulièrement.

### 5.1. Le dispositif d'implantation

L'implanteur utilisé a été construit au laboratoire sur le modèle de celui développé au CSNSM à Orsay<sup>[Cha1981]</sup>. Il s'agit d'un séparateur électromagnétique d'isotopes classique, composé de quatre dispositifs principaux :

- une source d'ions où, d'un plasma formé par le bombardement d'une vapeur atomique par des électrons émis par un filament, un faisceau d'ions est extrait par un champ électrique

- un secteur magnétique qui permet de sélectionner les ions à implanter
- un tube d'accélération où les ions acquièrent une énergie cinétique comprise, dans le cas présent, entre 30 et 180 keV (par unité de charge)
- un système de plaques de déviation électrostatiques verticales et horizontales afin que le faisceau soit focalisé sur la cible pour permettre le balayage de toute sa surface.

Notons également la présence d'un repousseur d'électrons au niveau de la cible qui évite que ces charges électriques ne soit comptabilisées dans la mesure de la dose déposée. L'opération s'effectue bien entendu sous vide secondaire (pompage cryogénique), la pression dans la source étant de quelques  $10^{-5}$  Torr et celle dans la chambre d'implantation se situant aux environs de  $10^{-7}$  Torr. Le courant de faisceau peut varier dans une large gamme, de 2 nA à 150  $\mu$ A, ce qui permet de déposer de faibles comme de fortes fluences en un temps raisonnable et avec une bonne précision.

## 5.2. Caractéristiques des irradiations

Toutes nos expériences d'irradiation ont été effectuées avec des ions argon, en prenant soin de ne pas dépasser des courants de 1 à 2  $\mu$ A/cm<sup>2</sup> afin de limiter l'échauffement des échantillons, et dans le domaine des basses énergies, où la théorie des collisions élastiques peut s'appliquer (cf. annexe 2). La représentation des ralentissements électronique et nucléaire calculés avec le logiciel SRIM corrobore cette affirmation (voir Fig. II-19).

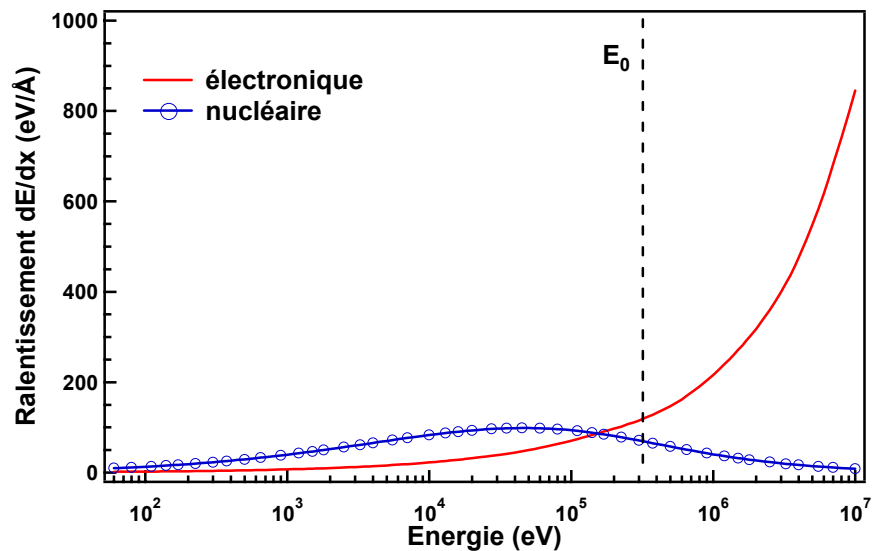


FIG. II-19 : Ralentissement électronique et ralentissement nucléaire d'ions argon dans une matrice de molybdène calculés avec le logiciel SRIM2003.

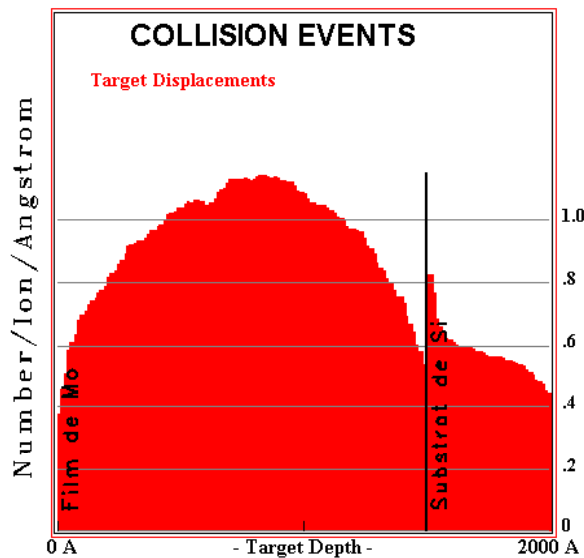
Aux énergies utilisées ( $E_0$ ), de l'ordre de quelques centaines de keV, le ralentissement électronique, même s'il est, d'après ce calcul, légèrement supérieur en amplitude au ralentissement nucléaire, peut être considéré comme négligeable tant il est faible par rapport à son intensité maximale et donc loin du domaine où il peut créer des dommages, du moins dans les cibles métalliques, comme cela a été démontré expérimentalement. En revanche, nous pouvons constater que le pouvoir d'arrêt nucléaire atteint quasiment son maximum.

Les énergies des ions incidents utilisées ont été sélectionnées grâce au code de calculs SRIM de sorte que le profil d'endommagement soit le plus homogène possible sur toute l'épaisseur de la couche irradiée. De manière générale, étant donné l'épaisseur et la composition de nos films, les énergies étaient de l'ordre de 300 keV. Les fluences  $\Phi$  administrées sont restées la plupart du temps faibles (quelques  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>) mais dans certains cas elles ont dépassé  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Les conditions exactes d'irradiation seront précisées dans chaque cas.

Nous avons évoqué précédemment quelques paramètres qui permettaient de décrire une irradiation. Nous présentons ici les caractéristiques d'une irradiation type que nous avons effectuée, afin de fixer les idées sur la nature de ces traitements. Il s'agit d'une irradiation par des ions argon accélérés à 320 kV d'un film de Mo de 1500 Å d'épaisseur déposé sur un substrat de silicium. Le graphique de la figure II-20 représente le profil d'endommagement pour l'énergie sélectionnée. Le tableau ci-dessous regroupe les paramètres pertinents de l'irradiation :

ion	E <sub>0</sub> (keV)	N <sub>d</sub>	$\nu$ (dpa/ $\Phi$ )	F <sub>D</sub> (eV/Å)	T <sub>M</sub> (keV)	$\langle T \rangle$ (keV)	T <sub>1/2</sub> (keV)
Ar	320	1400	$1.5 \cdot 10^{-15}$	96	265	2.2	19

**Tab.II-1** : Paramètres caractéristiques des expériences d'irradiation : E<sub>0</sub> est l'énergie des ions incidents, N<sub>d</sub> est le nombre moyen de déplacements atomiques créés par ion incident,  $\nu$  représente le nombre moyen de déplacements subis par atome cible, F<sub>D</sub> est la densité d'énergie moyenne déposée sous forme élastique par ion par unité de longueur, T<sub>M</sub>,  $\langle T \rangle$  et T<sub>1/2</sub> sont respectivement les énergies maximale transférée, moyenne et médiane.

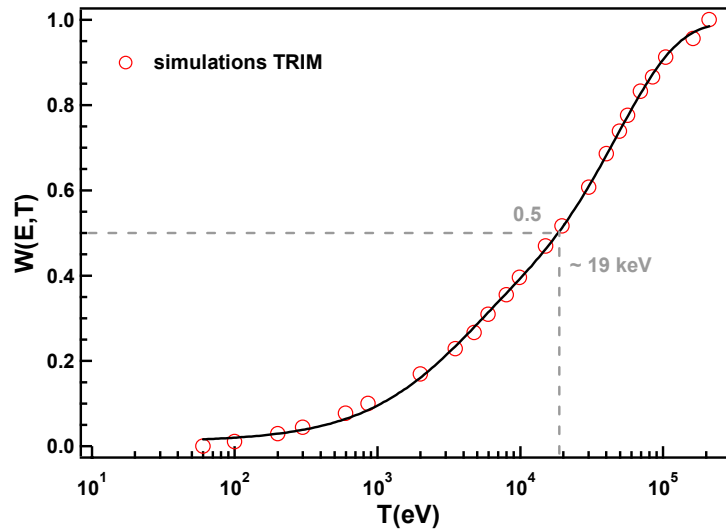


**FIG. II-20** : Profil d'endommagement lors de l'irradiation d'un film de 150 nm de Mo par des ions Ar de 320 keV.

Le paramètre  $\nu_{\text{dpa}}$ , présenté dans le tableau II-1, est le nombre moyen de déplacements subis par atome cible ; il fait appel à la notion de dpa, et est déterminé de manière relativement simple :

$$\nu_{\text{dpa}} = \frac{N_d}{e} \frac{M}{\rho N_{Av}} \Phi \quad (2.44)$$

avec  $e$  l'épaisseur du film,  $M$  et  $\rho$  respectivement les masses molaire et volumique du matériau et  $N_{Av}$  le nombre d'Avogadro. L'énergie médiane, elle, a été déterminée graphiquement, à partir du spectre pondéré des reculs primaires représenté sur la figure II-21.



**Fig. II-21** : Spectre des reculs primaires pondéré par le nombre de défauts déterminé pour des ions Ar de 320 keV pénétrant dans une cible de Mo de 1500 Å ; le trait plein est un guide pour les yeux.

Nous pouvons remarquer que l'énergie moyenne n'a guère de signification physique ici, puisque 1/5 seulement des déplacements sont produits par des reculs ayant cette énergie. Par contre, la moitié des déplacements atomiques sont générés à l'intérieur de cascades d'énergie supérieure ou égale à  $T_{1/2} = 19$  keV, mais surtout seulement 10% sont produits par des reculs d'énergie inférieure au keV. Ainsi, la grande majorité des déplacements sont créés dans des cascades.

## Références bibliographiques

- [Ave1994] R. S. Averback, J. Nucl. Mater. **216**, 49 (1994).
- [Cha1981] J. Chaumont, F. Lalu, M. Salomé, A. M. Lamoise et H. Bernas, Nucl. Instr. Meth. **189**, 193 (1981).
- [Cle1992] B. M. Clemens, J. A. Bain, Mat. Res. Soc. Bull., 46 (Juillet 1992).
- [Ful1992] E. E. Fullerton, I. K. Schuller, H. Vanderstaeten and Y. Bruynseraede, Phys. Rev. B **45**, 9292 (1992).
- [Gia1991] C. Giacovazzo, H.L. Monaco, G. Artioli, D. Viterbo, G. Ferraris, G. Gilli, G. Zanotti et M. Catti in "Fundamentals of Crystallography, 2<sup>nd</sup> Edition", Edited by C. Giacovazzo, Oxford Science Publications (1991).
- [Gil1991] C. M. Gilmore, J. A. Sprague, Phys. Rev. B **44**, 8950 (1991).
- [Gil1992] C. M. Gilmore, J. A. Sprague, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 1597 (1992).
- [Haük1997] V. Haük, 'Structural and Residual Stress Analysis by non-destructive Methods', Elsevier (1997).
- [Kin1955] G. H. Kinchin and R. S. Pease, Reg. Prog. Phys. **18**, 1 (1955).
- [Lin1968] J. Lindhard, V. Nielsen, and M. Scharff, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab-Mat. Fys. Meddr. **36**, 10 (1968).
- [Luc1975] P. Lucasson in "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals", Proc. of an Int. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, USA, p 42 (1975).
- [Mat1974] J. W. Matthews, A. E. Blakeslee, J. Crystal Growth **27**, 118 (1974).
- [Nor1975] M. J. Norgett, M. T. Robinson and I. M. Torrens, Nucl. Eng. Des. **33**, 50 (1975).
- [Noy1987] I. C. Noyan, J. B. Cohen, Residual Stress, Springer-Verlag (1987).
- [Rob1974] M. T. Robinson and I. M. Torrens, Phys. Rev. B **9**, 5008 (1974).
- [Sig1969] P. Sigmund, Phys. Rev. **184**, 383 (1969).
- [Ste1988] M. B. Stearns, Phys. Rev. B **38**, 8109 (1988).
- [Sto1909] G. G. Stoney, Proc. R. Soc. London Ser. A **82**, 172 (1909).
- [War1990] B. Warren, X-ray Diffraction, Dover, New York (1990).

## Chapitre III

*Microstructure, état de contrainte,  
stabilité thermique et stabilité sous  
irradiation aux ions de films minces  
métalliques : influence des  
paramètres de croissance*



<b>1. Films minces élaborés par pulvérisation ionique.....</b>	<b>83</b>
1.1. Description de l'analyse de l'état de déformation/contrainte .....	83
1.2. Les différents échantillons.....	85
<b>2. Films minces élaborés par évaporation thermique.....</b>	<b>86</b>
2.1. Croissance à température ambiante d'un film mince de Mo .....	86
2.2. Croissance à 200°C d'un film de Mo recouvert d'une fine couche d'aluminium .....	87
<b>3. Influence des paramètres de croissance sur l'état de contrainte de films minces élaborés par pulvérisation ionique .....</b>	<b>89</b>
3.1. Influence de l'épaisseur des couches.....	89
3.2. Influence de l'énergie du faisceau d'ions .....	90
3.3. Influence du flux de particules .....	91
<b>4. Etude du rôle respectif des atomes pulvérisés et rétrodiffusés lors de la croissance de films minces élaborés par pulvérisation ionique.....</b>	<b>92</b>
4.1. Microstructure des films de Mo en fonction de $M_c/M_g$ .....	92
4.2. Etat de déformation/contrainte des films de molybdène en fonction du rapport $M_c/M_g$ .....	97
<b>5. Stabilité thermique et évolution sous irradiation aux ions de films minces de Mo élaborés par pulvérisation ionique .....</b>	<b>99</b>
5.1. Stabilité thermique.....	99
5.2. Stabilité sous irradiation par faisceau d'ions .....	103
<b>6. Conclusion .....</b>	<b>106</b>

Ce chapitre présente l'effet du bombardement se produisant au cours du processus de croissance d'un film mince par pulvérisation ionique, par des particules énergétiques (ou "*atomic peening*"), sur la contrainte et la microstructure de ce film ainsi que son évolution *ex situ* sous sollicitation par irradiation aux ions de 'haute' énergie, relativement à celle mise en jeu dans le processus de dépôt.

Un très grand nombre d'articles ont été déjà présentés dans ce domaine et une bonne compréhension qualitative des phénomènes est obtenue (cf. chapitre I sect. 1.2.2). Notre intention de revisiter ce sujet dans des films de molybdène est motivée en premier lieu par notre souhait d'acquérir une bonne maîtrise de l'influence des paramètres de croissance, tels l'énergie, la masse des ions et leur flux, sur l'état de contrainte et la microstructure de films élaborés par une méthode de pulvérisation assez peu utilisée : la pulvérisation par faisceau d'ions directe. Cette méthode présente l'avantage d'avoir un bon contrôle de l'énergie des ions de pulvérisation et par ailleurs, puisque la source d'ions est découplée de la cible, la pression de travail est bien inférieure aux pressions couramment utilisées en technique de pulvérisation magnétron (cf. II.2.2). En conséquence, pour la distance cible-substrat utilisée dans notre chambre de dépôt, les particules pulvérisées ne sont pas thermalisées. Nous disposons donc de conditions bien contrôlées et très énergétiques (cf. II.2.2.2) et, à la différence des études menées par pulvérisation magnétron, ce n'est pas la pression du gaz qui dicte l'état de contrainte. Le molybdène, métal réfractaire et donc présentant une très faible mobilité atomique à température ambiante, sera par conséquent très "sensible" aux transferts de quantité de mouvement et d'énergie communiqués lors des collisions des atomes incidents avec ceux de la couche en cours de croissance. Ce métal, constituant des multicouches Mo/Ni qui feront l'objet de notre étude, est par ailleurs un système modèle pour apprécier l'amplitude des mécanismes balistiques et leur influence sur la microstructure et l'état de contrainte de films minces (c'est pour cette raison que ce chapitre n'est consacré qu'à l'étude des films de Mo). L'analyse sera principalement menée par diffraction des rayons X en sondant l'évolution du paramètre cristallin pour différentes familles de plans cristallographiques présentant diverses orientations par rapport à la surface du substrat. Cette voie avait été ouverte au laboratoire par F. Badawi *et coll.*<sup>[Dur1994]</sup> qui avait mis en évidence de manière originale la corrélation entre la contrainte et l'expansion du paramètre cristallin non contraint dans des films de tungstène.

La première partie de ce chapitre sera donc consacrée à la ***présentation de l'influence des paramètres de croissance***. Cette étude n'est pas au cœur de notre sujet, mais nous sera très utile par la suite pour mieux appréhender l'importance des conditions choisies. Elle nous est vite apparue comme une étape préliminaire pour ***étudier le rôle spécifique de l'énergie des adatoms et des mécanismes balistiques associés***, notamment sur les effets interfaciaux dans les systèmes multicouches.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à ***l'étude de la relaxation des contraintes induite par une irradiation aux ions*** dans le domaine des centaines de keV ; elle nous fait en quelque sorte parcourir un chemin inverse à celui de la croissance. Pour comparaison, ***l'étude de la relaxation par recuit thermique*** sera également présentée.

# 1. Films minces élaborés par pulvérisation ionique

## 1.1. Description de l'analyse de l'état de déformation/contrainte

Les contraintes ont été déterminées par diffraction des rayons X à l'aide de la méthode des  $\sin^2 \Psi$  (présentée au chapitre II.4.2). Nous ne connaissons pas *a priori* le paramètre de maille libre de contrainte de nos films, ici dénommé  $a_{\text{def}}$  et non  $a_0$ , mais, puisqu'il s'agit de films purs, ce devrait être le paramètre du matériau massif. Les films de structure c.c., tels ceux de Mo, adoptent généralement une texture (110) correspondant à l'empilement des plans denses ; la loi de Hooke s'écrit alors, dans l'hypothèse généralement adoptée pour les films minces d'une contrainte purement biaxiale ( $\sigma_{33} = 0$  et  $\sigma_{ij} = 0$ ,  $i \neq j$ , cf. II.4.2.3) :

$$a_{\Psi, \phi}^{(110)\text{Mo}} = a_{\text{nc}} \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{2} \right) \left[ J + (S_{44} - (3J + 2S_{44}) \sin^2 \phi) \sin^2 \Psi \right] + \\ \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \right) \left[ (J + 4S_{12}) + (S_{44} + J \sin^2 \phi) \sin^2 \Psi \right] \end{array} \right\} \quad (3.1)$$

Remarquons qu'il existe une dépendance de la déformation avec l'angle azimutal  $\phi$  lorsqu'il y a anisotropie des contraintes ( $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$ ) et/ou anisotropie des constantes d'élasticité (le facteur d'anisotropie  $J = S_{11} - S_{12} - S_{44} / 2$  est non nul). Si l'une de ces conditions est vérifiée, une représentation graphique du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  fera apparaître un faisceau de droites pour les différentes directions  $\phi$  sondées, dont la pente, rappelons-le, est proportionnelle à la contrainte. Les plans (110) du Mo sont effectivement légèrement anisotropes élastiquement ( $J = -0,0013 \text{ GPa}^{-1}$ , avec  $S_{11}^{\text{Mo}} = 0,00263 \text{ GPa}^{-1}$ ,  $S_{12}^{\text{Mo}} = -0,00068 \text{ GPa}^{-1}$  et  $S_{44}^{\text{Mo}} = 0,00917 \text{ GPa}^{-1}$  [San1999]). Les films étant texturés, il a fallu sonder différents plans cristallographiques pour avoir accès à suffisamment d'angles  $\Psi$  différents. Nous avons alors utilisé la méthode des *directions idéales* [Hauk1997], qui consiste à considérer le film comme monocristallin, c'est-à-dire qu'un plan cristallographique est défini par les trois angles d'Euler ( $\Psi, \phi, \theta$ ) simultanément ; cela conduit en outre à suivre toujours la même population de grains diffractants et donc à se placer dans l'hypothèse de Reuss, c'est-à-dire que la contrainte est supposée homogène d'un grain à l'autre. La liste des taches enregistrées ainsi qu'une projection stéréographique sont fournies dans l'annexe 3. Certaines d'entre elles n'ont pu être étudiées pour certains échantillons en raison d'un temps de comptage parfois prohibitif selon la 'qualité' du film. Toutefois, trois directions ont été à chaque fois sondées :  $\phi = 0^\circ, 35,26^\circ$  et  $90^\circ$ .

La figure III-1-a) représente l'état de déformation/contrainte d'un film typique de Mo déposé sur Si. Une légère anisotropie des déformations dans le plan est visible, il devient donc nécessaire, en toute rigueur, de définir une origine des directions azimutales. Nous avons choisi la direction la plus déformée, soit ici la direction [001]. Ainsi, le référentiel échantillon dans lequel sont déterminées les contraintes est le suivant : ( $\vec{e}_1 = [001]$ ,  $\vec{e}_2 = [\bar{1}10]$ ,  $\vec{e}_3 = [110]$ ). L'ajustement des données expérimentales avec l'équation (3.1) donne les résultats suivants :  $\sigma_{11} = -3,8 \pm 0,8 \text{ GPa}$  et  $\sigma_{22} = -3,9 \pm 0,9 \text{ GPa}$ , soit des valeurs de contrainte identiques

dans les deux directions principales du plan. **Le léger éclatement des courbes de  $\sin^2 \Psi$  en fonction de  $\phi$  est donc ici entièrement dû à l'anisotropie des constantes d'élasticité.** Nous pouvons alors considérer que nous sommes ici dans une situation d'un état de contrainte dit 'équi-biaxial' ( $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{\text{biax.}}$ ), et dans ce cas, l'expression (3.1) se simplifie en :

$$\varepsilon_{\Psi,\phi}^{110} = 2\sigma_{\text{biax.}} \left[ \left( \frac{J}{4} + S_{12} \right) + \frac{1}{4} (S_{44} + J \sin^2 \phi) \sin^2 \Psi \right] \quad (3.2)$$

Les films de structure c.f.c., tels ceux de Ni, adoptent en général une texture de fibre (111), correspondant à l'empilement des plans denses. Dans le cas d'un état de contrainte équi-biaxial, la déformation  $\varepsilon_{\Psi}^{(111)}$  ne dépend pas de l'angle  $\phi$ , comme le prouve la relation :

$$\varepsilon_{\Psi}^{111} = \sigma_{\text{biax.}} \left[ \frac{1}{3} (2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}) + \frac{1}{2} S_{44} \sin^2 \Psi \right] \quad (3.3)$$

Nous avons réalisé l'étude de l'évolution du paramètre de maille d'un film de nickel de 150 nm d'épaisseur élaboré par pulvérisation avec des ions argon d'énergie 1200 eV ; les résultats sont présentés sur la figure III-1-b). Nous constatons une très faible dépendance avec l'angle  $\Psi$ , ce qui démontre que de très faibles contraintes se développent dans le nickel. L'énergie transférée au film de nickel lors de la croissance par pulvérisation ionique est très affaiblie étant donnée la très faible contribution des impacts par des atomes neutres rétrodiffusés. De plus, à température ambiante, la mobilité atomique est non négligeable si l'on s'en réfère simplement au rapport des températures  $T_d/T_f = 0,17$  ( $T_d$  est la température de dépôt, ici la température ambiante) qui s'approche de la valeur critique 0,25 (cf. I.1.1.1). C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier l'influence des paramètres de croissance, et en particulier des conditions de pulvérisation, sur des films de molybdène plutôt que de nickel.

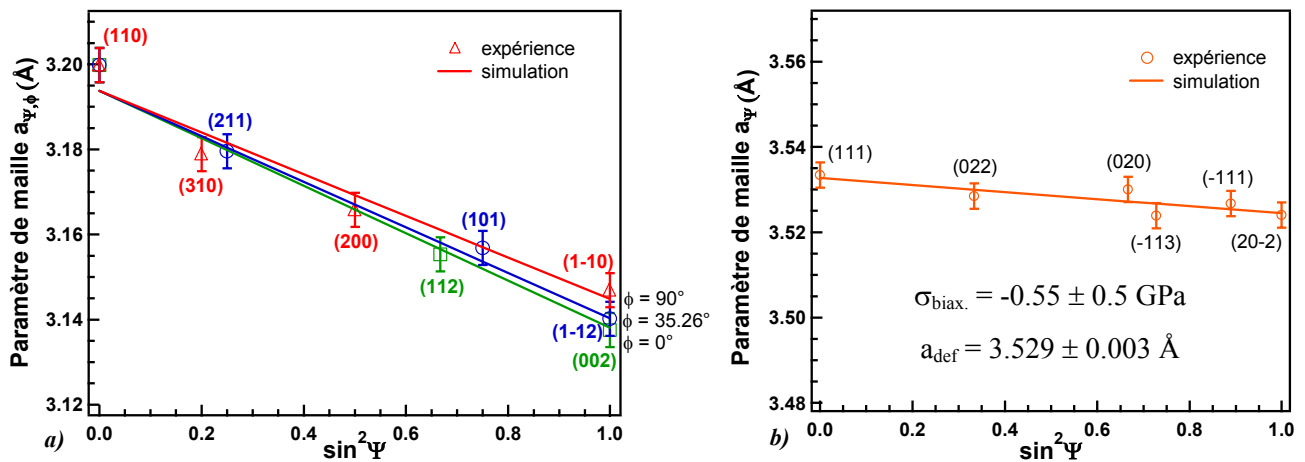


FIG. III-1 : État de déformation/contrainte de films minces déposés par pulvérisation ionique sur Si : a) film de Mo et b) film de Ni, où les résultats numériques sont issus de l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (3.3).

## 1.2. Les différents échantillons

Le tableau ci-dessous présente les conditions d'élaboration des échantillons étudiés dans ce chapitre, échantillons préparés par pulvérisation ionique (Mo(Ar) et Mo(Xe)) et également, à titre de comparaison, par évaporation thermique (Mo(th)). Notons qu'une série d'échantillons d'épaisseur différente a également été élaborée dans les mêmes conditions que l'échantillon Mo(Ar)-26. La quantité de gaz (Ar ou Xe) piégé dans le film a été déterminée par analyse de spectres de Rétrodiffusion Rutherford (RBS) en utilisant un faisceau d'ions He d'énergie 1,6 MeV ; l'analyse a été délicate car la teneur est ici très faible. Le xénon, en trop faible concentration, n'a pas été détecté et la teneur en argon a été estimée être de l'ordre de 1%, excepté lorsque l'énergie du faisceau de pulvérisation est réduite à 600 eV.

Echantillons	Ions	Tension d'accélération (V)	Vitesse de dépôt ( $\text{\AA}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Epaisseur (nm)	Substrat	T (°C)	Teneur en gaz piégé (%)
Mo(Ar) Mo26	Ar	1200	~ 0.85	150	Si	20	~ 0.9
Mo(Ar) Mo11	Ar	1200	~ 0.25	150	Si	20	~ 0.8
Mo(Ar) Mo13	Ar	600	~ 0.25	150	Si	20	~ 0.3
Mo(Xe) Mo15	Xe	1200	~ 0.85	150	Si	20	~ 0
Mo(th) Rib51	/	/	~ 0.3	150	Si	20	/
Mo(th) Rib65	/	/	~ 0.3	150	Si	200	/

TAB. III-1 : Conditions de dépôt et paramètres caractéristiques des échantillons étudiés.

Tous ces échantillons ont été déposés sur un substrat neutre, à savoir un wafer de Si (001) recouvert d'une couche native d'oxyde amorphe. Les films de Mo sont alors caractérisés par une texture de fibre (110), c'est-à-dire que la direction de croissance est de type [110] (perpendiculaire aux plans (110) dans une structure cubique) mais que, dans le plan de croissance, il n'y a pas de direction privilégiée, les plans (110) sont répartis de manière aléatoire. En effet, un spectre de DRX en géométrie  $\theta/2\theta$  sur une large gamme angulaire (Fig. III-2) ne montre la présence, outre les pics du substrat, que des pics de diffraction correspondant aux plans (110).

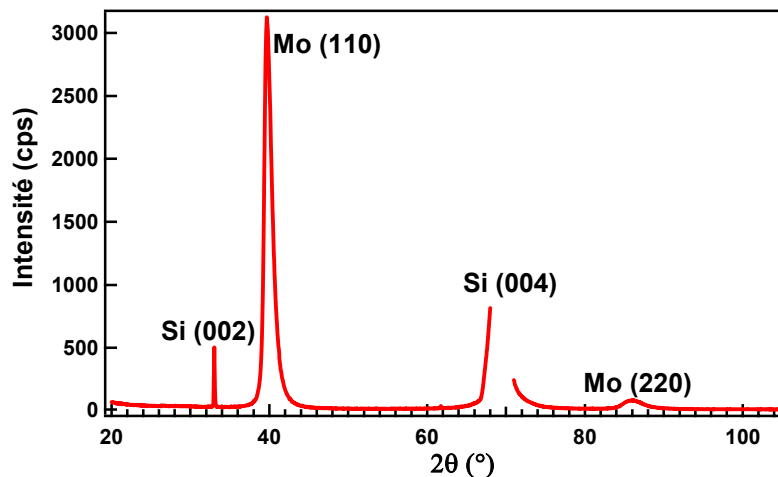


FIG. III-2 : Spectre de DRX en géométrie  $\theta/2\theta$  d'un film de molybdène déposé par pulvérisation par faisceau d'ions sur un substrat de Si (001).

## 2. Films minces élaborés par évaporation thermique

Nous présentons en premier lieu la caractérisation de films minces de molybdène obtenus par évaporation thermique. Par cette méthode d'élaboration, l'énergie des adatoms n'est que de quelques dixièmes d'eV au maximum (si le substrat est porté à haute température). Cette technique de croissance est bien connue, les films ainsi déposés présentent généralement une faible contrainte de croissance en tension... du moins en l'absence d'impuretés. La référence à de tels échantillons nous permettra de mieux mesurer les spécificités des films minces élaborés par pulvérisation ionique en terme de contraintes de croissance.

### 2.1. Croissance à température ambiante d'un film mince de Mo

Le dépôt d'un film de 150 nm d'épaisseur a été effectué sur substrat de Si à température ambiante et avec une vitesse de dépôt d'environ  $0,3 \text{ \AA}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'état de déformation/contrainte de ce film est présenté sur la Fig. III-3.

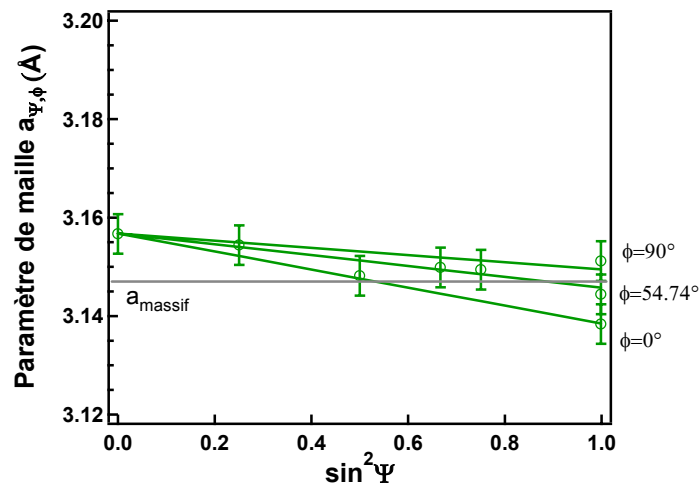


FIG. III-3 : Etat de déformation/contrainte d'un film de molybdène, fortement oxydé, déposé par évaporation thermique sur un substrat de silicium. Notons que dans ce cas l'origine en  $\phi$  a été choisie selon  $[1\bar{1}0]$ .

De manière surprenante, la contrainte observée dans ce film élaboré par évaporation est en compression, car la pente des droites est négative. L'éclatement en  $\phi$  des droites est trop important pour provenir de l'anisotropie des constantes d'élasticité, ceci semble donc indiquer que ces contraintes ne sont pas égales dans le plan. De plus, contrairement aux films élaborés par pulvérisation ionique, la déformation la plus grande est suivant la direction  $[\bar{1}10]$ , direction la plus dure élastiquement. L'ajustement des données expérimentales, en considérant un état de contrainte biaxial avec deux composantes dans le plan (Eq. (3.1)), donne les résultats suivants :

$$\sigma_{\text{biax}}(0^\circ) = -1,3 \pm 0,3 \text{ GPa}, \sigma_{\text{biax}}(90^\circ) = -0,5 \pm 0,3 \text{ GPa}, a_{\text{def}} = 3,151 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Une analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) (qualitative pour les éléments légers) a révélé une forte concentration en oxygène dans cet échantillon. Ceci a été confirmé par réflectométrie (Fig. III-4 et annexe 4), puisque la densité du film est de  $7,6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , au lieu de  $10,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

pour le matériau massif. Nous avons également dû introduire, pour une simulation complète du spectre, une couche d'oxyde en surface, de densité  $\sim 1,25 \text{ g.cm}^{-3}$  et d'épaisseur  $\sim 30 \text{ \AA}$ . Le dépôt ayant été réalisé dans de relativement bonnes conditions de vide, nous présumons que cet oxygène s'est introduit dans le film lors de la mise à l'air de l'échantillon. Le molybdène étant réfractaire, une croissance colonnaire est attendue à température ambiante (cf. diagramme de Thornton Fig. I-1), ce qui a dû faciliter l'adsorption de l'oxygène et sa diffusion aux joints des colonnes. Cette insertion d'oxygène a déjà été invoquée comme source de contraintes de compression<sup>[Mis2000, Oko2004]</sup>.

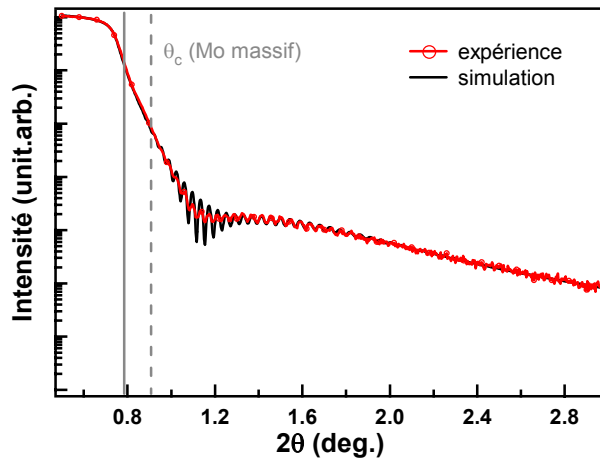


FIG. III-4 : Spectre de reflectivité X d'un film de molybdène déposé par évaporation thermique sur substrat de Si à température ambiante.

## 2.2. Croissance à 200°C d'un film de Mo recouvert d'une fine couche d'aluminium

Afin d'obtenir un film de Mo de meilleure qualité, nous avons procédé à quelques modifications sur les conditions de croissance. La première concerne la qualité du vide : nous avons réalisé une sublimation de titane avant de déposer le film afin de favoriser le piégeage de l'oxygène résiduel de l'enceinte ; de plus, nous avons maintenu une circulation d'azote liquide autour de l'enceinte durant le dépôt. La croissance a ainsi été effectuée sous une pression initiale de  $\sim 8 \times 10^{-9}$  Torr avant le dépôt et  $\sim 4 \times 10^{-8}$  Torr pendant. La seconde modification avait comme objectif d'accroître la densité du film, et donc de limiter la structure colonnaire en réalisant une croissance à température un peu plus élevée, soit ici 200°C. La troisième modification concernait les conditions de sortie de l'échantillon. Nous avons recouvert le film de Mo d'une couche protectrice d'aluminium destinée à piéger l'oxygène lors de la mise à l'air. Enfin, lorsque l'échantillon a été translaté sous vide dans le sas d'extraction, nous avons fait une entrée très progressive d'azote pour éviter un effet de refroidissement trop intense résultant de la détente de Joule-Thomson, qui peut même, sans précaution, favoriser une condensation d'eau sur le film.

Le film a été déposé sur un substrat de Si, avec une vitesse de dépôt  $\sim 0,3 \text{ \AA.s}^{-1}$ . Nous présentons figure III-5 le spectre de réflectométrie X correspondant ainsi que sa simulation.

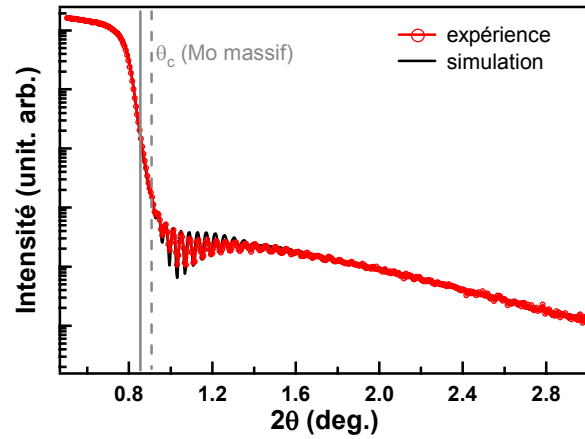


FIG. III-5 : Spectre de reflectivité X d'un film de molybdène déposé par évaporation thermique à 200°C sur Si.

La densité du Mo,  $\rho = 8,9 \text{ g.cm}^{-3}$ , est plus élevée que celle trouvée précédemment ; la couche d'aluminium, est, elle, très peu dense et semble donc avoir joué son rôle de capteur d'oxygène. De plus, la contrainte est en tension comme le montre l'évolution du paramètre de maille (Fig. III-6).

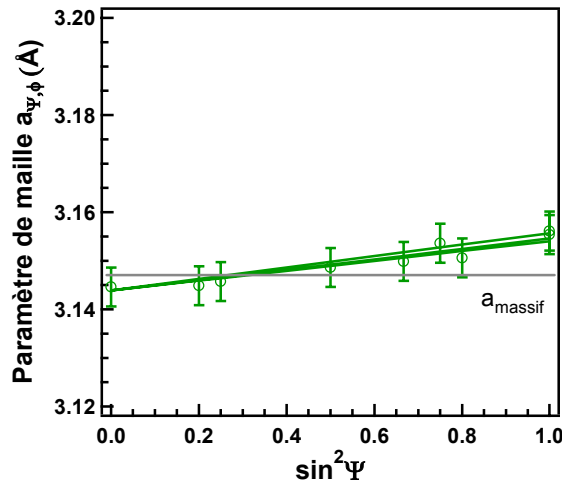


FIG. III-6 : Etat de déformation/contrainte d'un film de molybdène déposé par évaporation thermique sur Si à 200°C.

Etant donnée l'absence d'éclatement en  $\phi$  des droites des  $\sin^2\Psi$ , nous pouvons supposer un état de contrainte équi-biaxial. L'ajustement des données à l'équation (3.2) donne une contrainte résiduelle  $\sigma_{\text{biax}}$  égale à  $0,8 \pm 0,3 \text{ GPa}$ . La contrainte d'origine thermique estimée en prenant en compte la différence des coefficients de dilatation thermique des deux éléments ( $\alpha_{\text{Si}} \sim 2,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{\text{Mo}} 4,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), est au maximum de  $\sim 0,2 \text{ GPa}$ . Ainsi, **dans ce film de molybdène réalisé par évaporation thermique, les contraintes de croissance sont en tension** et égales à  $\sim 0,6 \text{ GPa}$ . C'est une valeur fréquemment observée pour ce type de films, qui peut être facilement expliquée par le modèle de relaxation des joints de grains de Hoffman<sup>[Hof1976]</sup> (cf. I.1.2.1). Le **paramètre de maille libre de contrainte  $a_{\text{def}}$**  est trouvé, aux incertitudes près, **égal à celui du matériau massif**,  $3,149 \pm 0,003 \text{ \AA}$ .

Nous avons donc ici mesuré toute la difficulté d'obtenir un film de molybdène par voie thermique possédant des caractéristiques bien spécifiques à cette méthode, c'est-à-dire sans incorporation d'oxygène.



### 3. Influence des paramètres de croissance sur l'état de contrainte de films minces élaborés par pulvérisation ionique

Nous présentons dans cette section l'influence de différents paramètres que nous sommes en mesure de contrôler avec notre technique de pulvérisation ionique (cf. II.2.2), à savoir l'épaisseur du film, l'énergie du faisceau d'ions arrivant sur la cible, ainsi que le flux d'atomes pulvérisés. Nous présentons l'influence de ces paramètres sur l'état de contrainte de films de Mo. Il faut noter que tous les films possèdent des caractéristiques microstructurales similaires (longueur de cohérence, mosaïcité et densité) qui ne sont donc pas présentées ici. De plus, tous les échantillons étudiés dans cette partie ont été élaborés avec un faisceau d'ions argon ; l'influence de la nature de l'ion de pulvérisation sera abordée dans la section 4 de ce chapitre.

#### 3.1. Influence de l'épaisseur des couches

Nous avons souhaité, à conditions fixées, et en particulier dans les conditions les plus énergétiques possibles (énergie maximale des ions Ar 1,2 keV, vitesse de croissance élevée 0,85 Å/s), déterminer si l'état de contrainte variait avec l'épaisseur du film. Pour cela, nous avons élaboré six échantillons d'épaisseur différente (10, 20, 40, 50, 100 et 150 nm) sur substrat de silicium, et nous avons étudié l'évolution de la contrainte ; elle est reproduite sur le graphique ci-dessous (Fig. III-7).

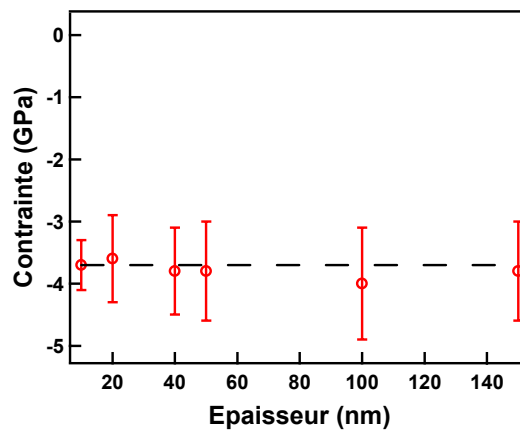


FIG. III-7 : Evolution de la contrainte de croissance (en compression) en fonction de l'épaisseur des films.

Les films élaborés par pulvérisation présentent une contrainte de croissance de compression ; cette dernière est ici très forte, caractéristique d'un dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions et indépendante, aux incertitudes près, de l'épaisseur du film déposé (la valeur moyenne se situe à environ -3,8 GPa). Ceci peut aisément se justifier puisqu'il est bien admis que la contrainte résulte de l'introduction de défauts durant la croissance ; ceux-ci vont, *a priori*, être produits tout au long de la croissance du film et leur concentration va rapidement atteindre une valeur stationnaire indépendante de l'épaisseur déposée. En effet, il a été montré par simulations en dynamique moléculaire que lors du bombardement d'un film en cours de croissance par des particules énergétiques ( $\sim 100$  eV), les défauts produits lors de séquences de remplacement dans les directions denses sont au maximum situés à environ 15 plans atomiques sous la surface<sup>[Kar1992]</sup>, soit  $\sim 35$  Å. Le gradient de contrainte avec l'épaisseur est par conséquent extrêmement limité.

### 3.2. Influence de l'énergie du faisceau d'ions

Pour cette étude, la gamme d'énergie utilisable en pratique a été plus restreinte que nous l'escomptions. En effet, en diminuant l'énergie du faisceau primaire, la convergence du faisceau se dégradait, étant donné que la géométrie de la source et en particulier des grilles de focalisation est optimisée pour des énergies voisines de 1,2 keV. Pour des énergies inférieures à 500 eV, les films sont alors contaminés par des impuretés diverses, comme du Fe et du Cr (acier présent dans la chambre) ou tout autre élément déposé auparavant dans l'enceinte. A titre d'exemple, un dépôt réalisé avec une énergie de 300 eV contenait plus de 8% d'impuretés (dosage EDX). Nous n'avons donc pu faire varier l'énergie du faisceau primaire que dans la gamme 1200 à 600 eV. Nous présentons les résultats alors obtenus pour ces deux énergies, à vitesse de dépôt constante dictée par la valeur obtenue à 600 eV, soit approximativement 0,25 Å/s (échantillons Mo(Ar)-11 et Mo(Ar)-13 pour 1200 et 600 eV respectivement, cf. Tab. III-1). L'état de contrainte a été déterminé par DRX suivant la méthode présentée précédemment.

	$\sigma_{\text{biax.}}$ (GPa)
Mo(Ar)-11 (1200 eV)	$-3.5 \pm 0.7$
Mo(Ar)-13 (600 eV)	$-3.4 \pm 0.5$

**TAB III-2** : Contrainte résiduelle mesurée en fonction de l'énergie du faisceau d'ions.

Nous constatons une invariance certaine de la contrainte avec l'énergie des ions incidents (dans la gamme étudiée bien entendu). Ce résultat peut surprendre, si l'on se réfère aux résultats des études menées en pulvérisation magnétron où, en appliquant une tension de polarisation au substrat, qui a pour effet d'accroître l'énergie des particules, une dépendance en  $E^{1/2}$  était mise en avant<sup>[Win1992]</sup>. Nous sommes cependant ici dans une gamme d'énergie plus élevée. Nous pouvons en effet remarquer, en considérant les valeurs données sur la figure II-6, que d'une part les énergies communiquées en moyenne aux adatoms sont sensiblement identiques, 26 et 30 eV pour les énergies du faisceau d'ions de 600 et 1200 eV, et que d'autre part la contribution en énergie des atomes rétrodiffusés diffère assez peu puisque l'augmentation de l'énergie communiquée au film est de 25 et 30%, respectivement. L'énergie moyenne des atomes rétrodiffusés est bien réduite d'un facteur 2 en diminuant l'énergie mais leur nombre augmente. Nous sommes ainsi dans une gamme où l'énergie du faisceau d'ions argon n'influence pas significativement l'état de contrainte des échantillons. Etant donné le poids accru des atomes rétrodiffusés d'énergie supérieure à 300 eV, une relaxation de la contrainte à l'intérieur des cascades de déplacements produits par ces atomes ne peut par ailleurs être exclue. En conséquence, nous n'apportons aucun élément de réponse sur le rôle réel des atomes rétrodiffusés sur l'état de contrainte des films.

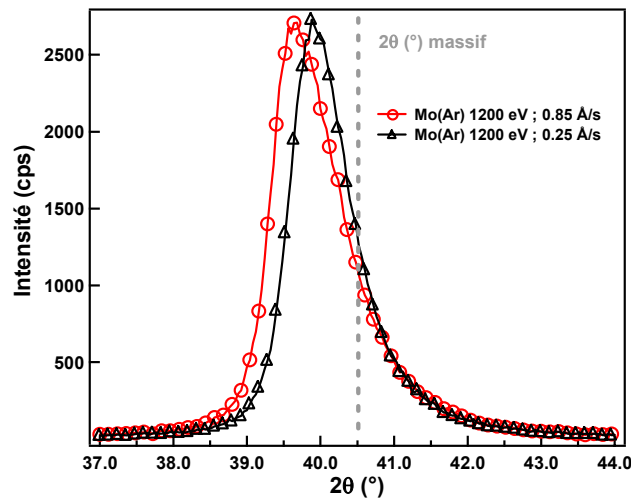
### 3.3. Influence du flux de particules

Nous pouvons modifier la vitesse de croissance des films en jouant sur l'intensité du faisceau d'ions. Nous avons là encore des contraintes liées à la source d'ions qui limitent notre amplitude de modulation de l'intensité à un facteur 3 ; la limite haute est liée à la puissance maximale de la source et la limite basse est atteinte lorsque se produit un désamorçage du canon. Nous avons par conséquent examiné deux échantillons élaborés avec un faisceau d'ions argon d'énergie 1,2 keV et d'intensité variant de 25 mA à 80 mA ; les vitesses de croissance correspondantes sont 0,25 et 0,85 Å/s, respectivement.

Echantillons	$\sigma_{\text{biax.}}$ (GPa)
Mo(Ar)-26 (0.85 Å/s)	$-3.8 \pm 0.8$
Mo(Ar)-11 (0.25 Å/s)	$-3.5 \pm 0.7$

**TAB. III-3** : Contrainte résiduelle déterminée dans des films de molybdène en fonction de la vitesse de dépôt pour une pulvérisation avec des ions Ar d'énergie 1,2 keV.

Nous constatons, par la méthode des  $\sin^2 \Psi$ , une légère diminution de la contrainte avec la vitesse de dépôt, variation à peine significative si l'on regarde les barres d'erreur associées. Le déplacement du pic de diffraction vers les grands angles observé en géométrie symétrique  $\theta$ - $2\theta$  (Fig. III-8) permet néanmoins d'arguer plus fermement pour une réelle diminution de la contrainte avec le flux. En effet, la mesure est dans ce cas plus précise, car la position de ce pic est directement liée à la distance interplanaire dans la direction d'empilement ( $d_{\perp}$ ), qui reflète de manière pertinente la contrainte dans le plan de croissance (par effet de Poisson), en admettant qu'aucune source de contamination ne vienne modifier par ailleurs le paramètre de maille du film non contraint.



**FIG. III-8** : Pics de diffraction, obtenus en géométrie  $\theta/2\theta$ , correspondant à la réflexion sur les plans de croissance (110) des films de molybdène, en fonction de la vitesse de dépôt. L'unité 'cps' désigne des 'coups par seconde'.

Il est clair que la distance  $d_{\perp}$  est plus petite dans l'échantillon élaboré à petite vitesse que dans celui déposé à vitesse plus élevée, ce qui corrobore l'hypothèse d'une légère relaxation de la contrainte lorsque la vitesse de dépôt diminue. Cette relaxation peut être attribuée à des réarrangements atomiques en surface lors du dépôt. En effet, même si la mobilité de surface est activée dans les deux cas, grâce à l'énergie apportée par les particules incidentes, des facteurs cinétiques peuvent intervenir. Cet effet de relaxation demeure

cependant minime. Des expériences supplémentaires nécessitant une variation plus grande de la vitesse de dépôt seraient indiquées pour compléter cette étude.

En résumé, aucun des paramètres de croissance lors d'une pulvérisation avec des ions argon, tels l'énergie des ions et le flux, n'influence significativement *le niveau de contrainte moyen* (déterminé par la méthode des  $\sin^2\Psi$ ) des films élaborés par pulvérisation ionique, du moins dans les gammes accessibles. La contrainte induite dans le film atteint en effet une valeur stationnaire et ne varie donc pas non plus avec l'épaisseur déposée.

#### **4. Etude du rôle respectif des atomes pulvérisés et rétrodiffusés lors de la croissance de films minces élaborés par pulvérisation ionique**

Il est *a priori* possible d'envisager une étude de l'influence des "ions" rétrodiffusés sur la croissance des films en modifiant le rapport  $M_c/M_g$ , masse de l'atome cible sur masse du gaz de pulvérisation. Nous savons en effet que la section efficace de rétrodiffusion, comme le facteur cinématique (fraction de l'énergie de l'ion transférée), dépendent très fortement de ce rapport. Afin de maintenir les propriétés spécifiques du matériau que l'on veut faire croître, une telle étude ne peut être menée qu'en variant la masse des atomes du gaz ionisé  $M_g$ . A  $M_c$  constante, la section efficace et le facteur cinématique diminuent fortement lorsque la masse de l'ion augmente. Bien qu'il ne soit pas possible de se référer aux lois établies dans le domaine en énergie de la diffusion Rutherford, un comportement similaire est observé à basse énergie si l'on se reporte aux résultats de nos simulations (cf. 1.2). En choisissant le xénon et l'argon comme gaz de pulvérisation, le rapport  $M_c/M_g$  passe respectivement de  $\sim 0,7$ , où la rétrodiffusion est extrêmement limitée, voire nulle, à  $\sim 2,3$ , où elle est au contraire largement présente. Ainsi, dans le premier cas, nous n'aurons que la contribution des atomes de Mo pulvérisés et dans le second nous aurons en plus celle des atomes rétrodiffusés. Nous comparerons alors les microstructures des films ainsi élaborés ainsi que leur état de contrainte. Notons que l'utilisation d'un faisceau d'ions néon aurait permis d'augmenter encore le poids des atomes rétrodiffusés, mais il n'a pas été possible de former un tel faisceau avec notre source.

##### **4.1. Microstructure des films de Mo en fonction de $M_c/M_g$**

Pour décrire la microstructure des films, nous nous sommes attachés à évaluer des paramètres caractéristiques, comme les longueurs de cohérence, la mosaïcité et la rugosité de surface. La quantité de gaz piégé a déjà été présentée pour les échantillons déposés lors d'une pulvérisation avec des ions argon ( $\sim 1\%$ ) ; en ce qui concerne ceux déposés avec du xénon, ils ont été analysés à la fois par RBS et par PIXE. Dans les deux cas, les concentrations étaient en-deçà des limites de détection. Cette différence de concentration entre argon et xénon s'explique aisément en considérant les distributions en énergie des atomes rétrodiffusés et leur poids relativement à celui des atomes pulvérisés.

#### 4.1.1. Rugosité de surface

La rugosité de surface a été déterminée par réflectométrie des RX (RRX) et AFM sur des échantillons d'épaisseur 70 nm. Ces expériences ont été menées immédiatement après dépôt afin de minimiser les effets de contamination en surface. Les échantillons de 150 nm ont également été étudiés pour vérifier l'influence de l'épaisseur ; les résultats obtenus sur les deux séries d'échantillons sont apparus quasiment identiques. Ce sont sur ces échantillons épais que porteront les caractérisations qui seront présentées ultérieurement. En revanche, il faut signaler que les expériences sur ces échantillons 'épais' ont été réalisées un certain temps après le dépôt ; la présence de couches d'oxyde en surface a alors rendu les simulations des spectres de réflectométrie moins évidentes.

RRX et AFM sont des méthodes couramment utilisées pour le contrôle de la rugosité. Cependant, ces deux techniques peuvent apporter des informations (statistiques) différentes. En effet, la rugosité dépend de la distribution de forme et de taille des structures étudiées ; or, la taille de sonde n'étant pas la même pour les deux techniques, des différences peuvent survenir. Dans le cas présent, puisqu'il s'agit de comparer deux types d'échantillons, un écart entre les valeurs absolues des rugosités obtenues par les deux méthodes ne sera pas problématique. La rugosité déterminée dans les deux cas est en fait une rugosité rms (root mean square).

En AFM, elle est définie comme la racine carrée de l'écart quadratique moyen  $\sigma_{\text{AFM}} = \sqrt{\langle (h(x) - h(0))^2 \rangle_x}$ ,

où  $h(x)$  représente la hauteur des structures étudiées pour une position latérale  $x$  et  $h(0)$  est en fait la moyenne des valeurs  $h(x)$  ; en RRX, la rugosité est déduite en supposant que le profil de surface est décrit par une distribution Gaussienne, d'écart-type  $\langle \sigma_{\text{RRX}}^2 \rangle^{1/2}$  définissant la rugosité. Rappelons que l'ajustement du spectre de réflectivité permet également d'avoir accès à la masse volumique du matériau sondé  $\rho$ . L'ensemble des paramètres de simulation est donné dans l'annexe 4.

Les spectres RRX ainsi que les images AFM des films Mo(Ar) et Mo(Xe) sont présentés ci-dessous (Fig. III-9 et annexe 4, Fig. III-10). Il ne semble pas y avoir, qualitativement, de différence majeure entre les échantillons déposés lors d'une pulvérisation avec de l'argon ou du xénon, tant au point de vue des spectres de réflectométrie qu'au niveau des images AFM. Quantitativement, ce constat est confirmé par des valeurs de rugosités identiques pour les deux échantillons. Ces valeurs reflètent des états de surface relativement lisses, caractéristiques des films élaborés par pulvérisation ionique, donc dans des conditions où l'énergie des particules mises en jeu permet d'accroître la diffusion en surface<sup>[Mayr2002]</sup>, mais reste suffisamment faible pour prévenir des effets de repulvérisation. Il faut noter la valeur de la masse volumique, sensiblement égale à celle du matériau massif pour les deux types d'échantillons. Il semble donc qu'il n'y ait pas, ici, de rôle spécifique des différentes particules sur la topographie de surface.

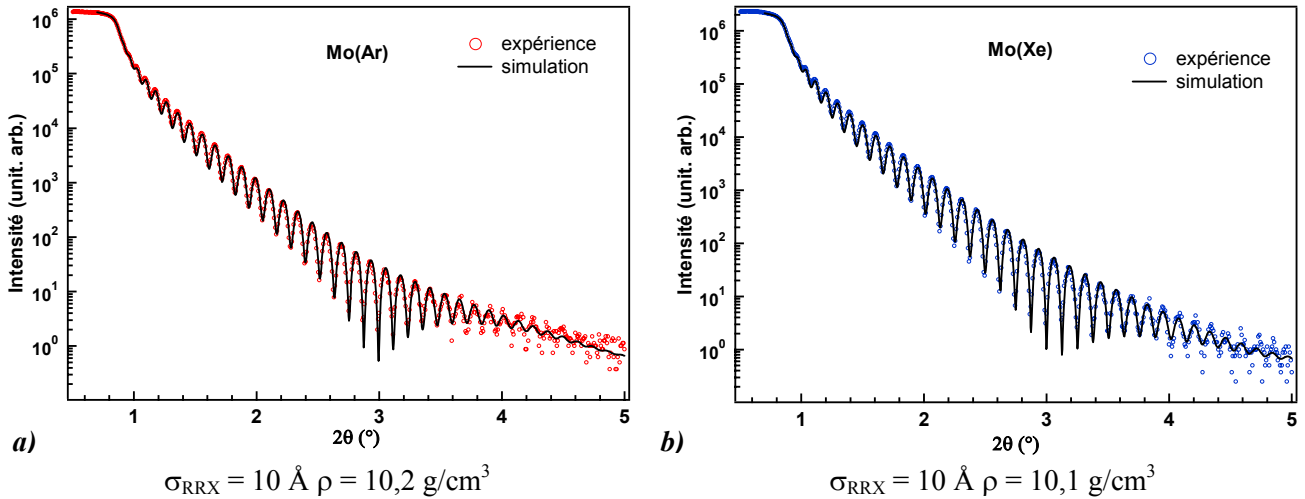


FIG. III-9 : Spectres de réflectométrie X des échantillons de molybdène élaborés par pulvérisation avec a) des ions argon et b) des ions xénon ; simulations respectives et valeurs numériques correspondantes obtenues.

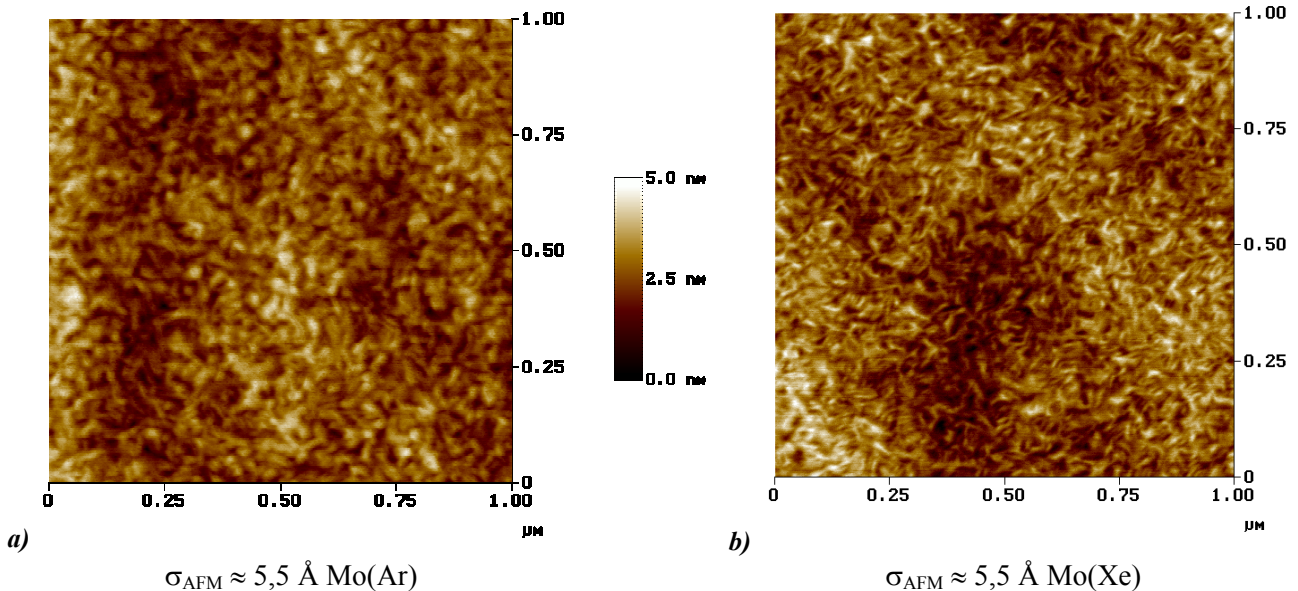


FIG. III-10 : Images obtenues par AFM de la topographie de surface des échantillons de Mo films élaborés par pulvérisation avec a) des ions argon et b) des ions xénon ; valeurs des rugosités correspondantes.

#### 4.1.2. Longueurs de cohérence et mosaïcité

Les longueurs de cohérence verticales  $L_{\perp}$  ont été déterminées en utilisant la formule de Scherrer, qui en donne une limite inférieure car elle ne prend pas en compte l'élargissement du pic de diffraction dû aux microdéformations. Nous n'avons pas fait de correction liée à la contribution instrumentale à cet élargissement dans la mesure où nous comparons des valeurs obtenues dans des conditions identiques. L'ajustement des pics de diffraction a été réalisé à l'aide d'une fonction Pseudo-Voigt.

Malgré les imperfections de cette analyse, la taille des domaines cohérents (cf. Fig. III-11) demeure représentative des films minces texturés. La taille moyenne des domaines est environ 2,5 fois plus grande dans l'échantillon Mo(Xe) que dans l'échantillon Mo(Ar). Notons que, si les pics ne présentaient pas d'asymétrie, ces valeurs passeraient à 110 et 255 Å (valeurs déterminées en simulant un pic de diffraction symétrique reproduisant la partie située du côté des petits angles des pics expérimentaux), pour Mo(Ar) et

Mo(Xe) respectivement, soit un rapport entre les deux types de films quasiment identique. Notons enfin que l'intensité maximale diffractée par l'échantillon Mo(Xe) est trois fois supérieure à celle diffractée par l'échantillon Mo(Ar), ce qui traduit indéniablement une meilleure qualité cristalline.

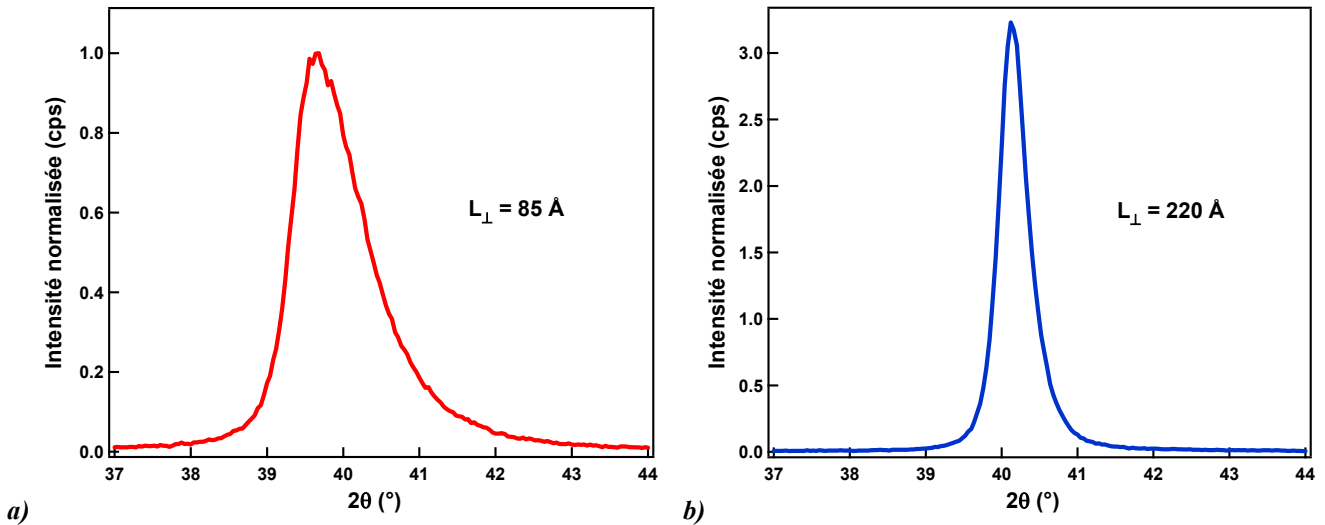


FIG. III-11 : Pics de diffraction obtenus en géométrie  $\theta/2\theta$  correspondant aux plans d'empilement (110) et longueurs de cohérence associées déterminées par la loi de Scherrer ; a) film Mo(Ar) et b) film Mo(Xe). Les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité maximale du pic de diffraction correspondant au film Mo(Ar).

Une forte dissymétrie des pics de diffraction du côté des grands angles est visible (cf. Fig. III-11) ; ceci n'a à notre connaissance jamais été reporté dans la littérature, du moins avec une telle amplitude. La figure III-12 représente les pics de diffraction correspondant aux plans de croissance (110) des principaux films de Mo étudiés jusqu'ici, ce qui permet de visualiser le poids relatif de l'asymétrie.

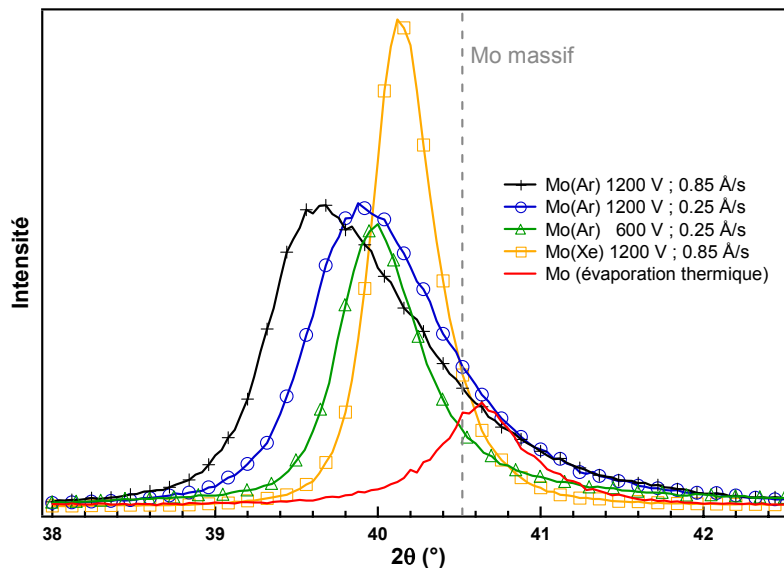


FIG. III-12 : Pics de diffraction correspondant à la réflexion (110) du Mo obtenus pour des films élaborés avec des conditions de dépôt différentes. Notons que l'intensité du pic du film Mo(Xe) a été divisée par deux par souci de clarté.

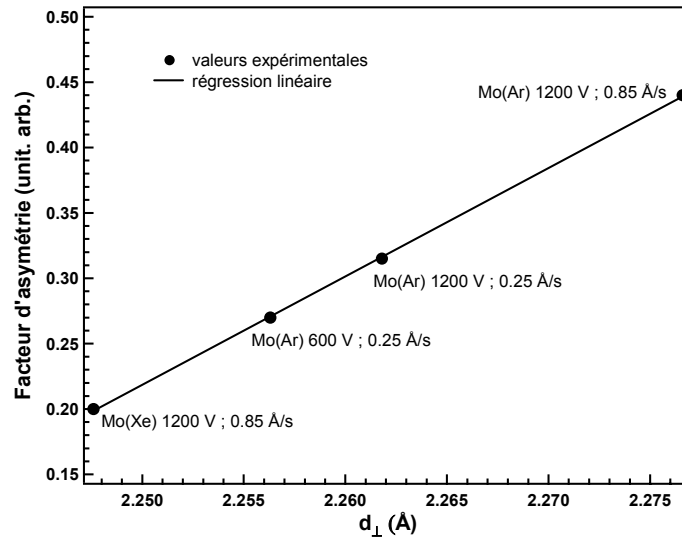


FIG. III-13 : Facteur d'asymétrie des profils de pics de diffraction obtenus par réflexion sur les plans de croissance (110) des différents films de molybdène étudiés en fonction de la distance inter-réticulaire.

L'évolution, pour les différents échantillons étudiés, du facteur d'asymétrie avec la distance inter-réticulaire relative aux plans de croissance  $d_{\perp}$  est représentée sur la figure III-13 ; en effet, ce paramètre traduit, en l'absence de tout effet chimique, comme nous l'avons montré (cf. III.3.3), le niveau de contrainte, de manière plus fine qu'une analyse de l'état de déformation/contrainte par la méthode des  $\sin^2\Psi$ . Nous pouvons constater qu'il existe effectivement une **relation étroite entre l'asymétrie du pic de diffraction et la contrainte dans le film**. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cet effet : une relaxation locale des contraintes provenant de l'impact de particules très énergétiques, un gradient de contrainte dans la direction de croissance, la présence de champ de déformation inhomogène autour des défauts de croissance... Nous reviendrons sur cette asymétrie dans le chapitre suivant, où nous montrerons notamment le rôle possible des défauts de croissance et plus spécialement celui de boucles d'interstitiels.

Nous avons aussi procédé à des balayages  $\omega$  (ou rocking-curves) autour du maximum des pics de diffraction présentés ci-dessus (Fig. III-14). Rappelons que l'élargissement des pics ainsi obtenus est fonction à la fois de la taille latérale finie des domaines diffractants et de la désorientation des plans cristallographiques par rapport à la direction de croissance (effet de mosaïcité).

La largeur de ces courbes, assimilées à des fonctions gaussiennes, est grande dans les deux films, avec cependant une diminution très sensible lorsque les dépôts sont avec des ions xénon plutôt qu'avec des ions argon. L'effet de mosaïcité est prépondérant si l'on compare les balayages  $\omega$  pris à l'ordre 1 et 2 (non présentés ici). Nous n'avons pas tenté d'extraire dans cette configuration la longueur de cohérence latérale de ces films. En revanche, une partie de l'écart observé entre les deux films semble pouvoir être attribuable à une longueur de cohérence latérale légèrement plus grande dans l'échantillon Mo(Xe) que dans l'échantillon Mo(Ar), ce qui serait corrélé avec une longueur de cohérence verticale également supérieure, comme observé sur la figure III-11.



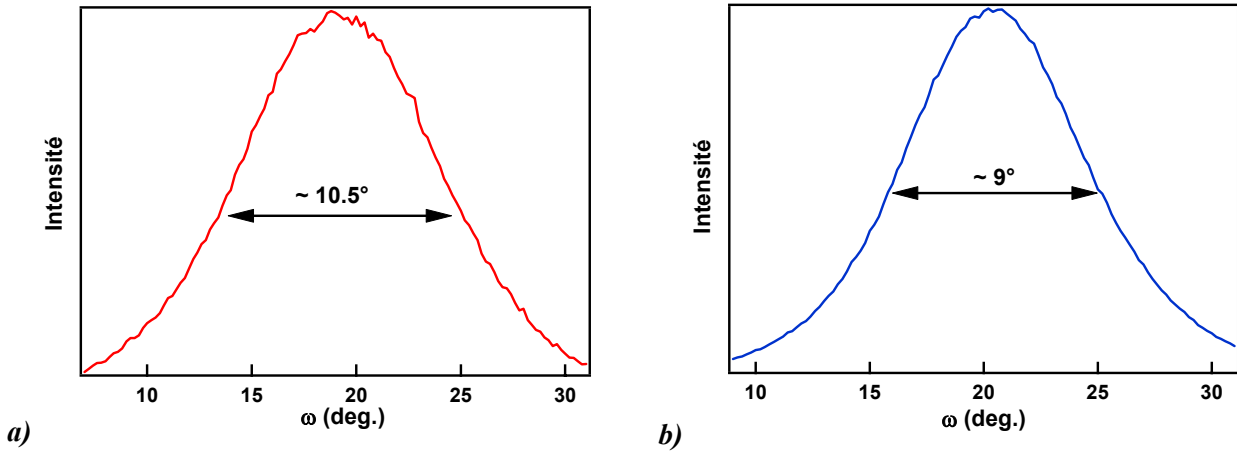


FIG. III-14 : Balayage  $\omega$  autour des pics (110) correspondant à la diffusion cohérente sur les plans de croissance des films a) Mo(Ar), b) Mo(Xe).

La longueur de cohérence est limitée par une altération de l'ordre dans la structure cristalline, celle-ci pouvant avoir comme origine la présence de défauts ponctuels ou étendus, une variation des distances interatomiques, la présence de joints de grains... Une analyse plus détaillée des contributions à la largeur intégrale sera présentée au chapitre IV. Notons cependant que la longueur de cohérence verticale est 2 à 3 fois plus grande pour les films Mo(Xe) que Mo(Ar), ce qui globalement démontre la présence d'une concentration de défauts au sens large plus importante dans ces derniers ; ceci est à mettre en relation avec la différence d'énergie moyenne transmise par particule lors de la croissance : 39 eV pour Mo(Ar) contre 21 eV pour Mo(Xe). Il n'est pas possible à ce stade de séparer le rôle des atomes pulvérisés de celui des atomes rétrodiffusés, puisque leur contribution respective diminue simultanément (cf. Fig. II-6).

## 4.2. Etat de déformation/contrainte des films de molybdène en fonction du rapport $M_c/M_g$

L'analyse de l'état de déformation/contrainte a été effectuée suivant la méthode décrite au paragraphe 1.1. Nous montrons sur la figure III-15 l'évolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  pour les trois directions  $\phi$  sondées ( $0^\circ$ ,  $35,26^\circ$ ,  $90^\circ$ ) et pour les deux types de films considérés ; les résultats correspondants, issus de l'ajustement des données expérimentales, sont également reportés. En plus de la contrainte  $\sigma_{\text{biax}}$ , nous donnons la valeur du paramètre de maille libre de contrainte  $a_{\text{def}}$ .

Un niveau de contrainte élevé est atteint dans les *deux* films ; cela prouve que les *atomes pulvérisés peuvent être seuls responsables de la totalité de la contrainte mesurée*, comme observé dans l'échantillon Mo(Xe), puisque la contribution des atomes rétrodiffusés est négligeable dans ce cas.

La contrainte dans Mo(Ar) ainsi que la valeur du paramètre de maille libre de contrainte sont notablement plus élevés que dans Mo(Xe). Ces valeurs de  $a_{\text{def}}$  représentent une expansion du paramètre de maille par rapport à celui, attendu, du matériau massif  $a_m$  (3,147 Å). *Cette expansion* vaut 0,73% dans l'échantillon Mo(Ar), 0,32% dans Mo(Xe) et peut être directement, comme l'a montré Ehrhart<sup>[Ehr1986]</sup>, *reliée*

à la présence de défauts ponctuels. Nous avons mentionné dans le premier chapitre (I.1.2.2) qu'un tel phénomène a déjà été reporté dans la littérature<sup>[Pet1992, Dur1994-1996]</sup>, mais, comme nous l'avons souligné, il n'a été que très peu étudié, les recherches étant surtout focalisées sur le niveau de contrainte. Nous montrerons dans le chapitre suivant qu'il est possible d'interpréter cette expansion à l'échelle microscopique. La forte différence des distributions en énergie des atomes pulvérisés par les ions Ar et Xe est suffisante pour expliquer les résultats observés : le rapport des énergies moyennes communiquées apparaît en effet très similaire au rapport des contraintes observées. La création de défauts par un mécanisme d'"atomic peening" a été avancée depuis longtemps pour expliquer le niveau de contrainte aussi élevé des films élaborés par pulvérisation, mécanisme confirmé par les simulations en dynamique moléculaire (cf. I.1.2.2). L'influence de ces défauts, par les distorsions cristallines induites, est également visible sur l'expansion du paramètre de maille non contraint mais dilaté par les défauts, c'est pour cette raison que nous l'avons noté  $a_{\text{def}}$ . Ce point sera approfondi dans le chapitre suivant. La participation des atomes de gaz rare piégés au niveau de contrainte n'a jamais été clairement identifiée. Les atomes de gaz rare piégés peuvent pourtant intervenir à double titre sur l'état de contrainte et sur l'expansion du paramètre cristallin, d'une part par le transfert de quantité de mouvement et d'énergie lors des collisions et d'autre part du fait de leur implantation et de l'effet de taille qui en résulte.

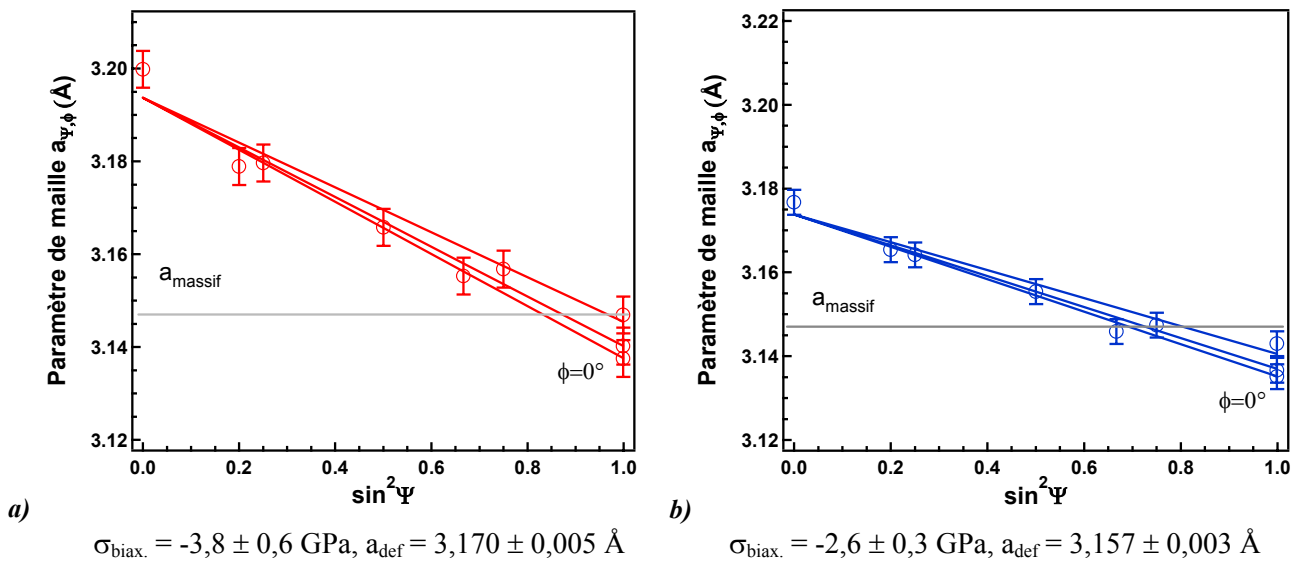


FIG. III-15 : État de déformation des échantillons a) Mo(Ar) et b) Mo(Xe) ; résultats issus de l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (3.2).

L'étude comparative que nous venons de présenter concernant des films élaborés par pulvérisation avec des ions de masse différente (peu d'études à notre connaissance ont examiné l'influence de ce paramètre), pour lesquelles la contribution des atomes rétrodiffusés est importante ou au contraire quasiment nulle, ne permet pas non plus d'apporter de réponse tranchée sur le rôle spécifique de ces atomes. Deux effets concurrents seraient-ils alors impliqués ?

## 5. Stabilité thermique et évolution sous irradiation aux ions de films minces de Mo élaborés par pulvérisation ionique

L'irradiation aux ions est une technique potentiellement attractive pour relaxer les contraintes de croissance dans les films minces, sans endommager le film. Nous l'avons appliquée ici aux films de molybdène élaborés par pulvérisation ionique qui possèdent un niveau de contrainte très élevé. Il apparaissait alors intéressant, pour mesurer l'intérêt réel de cette méthode, de comparer l'évolution des films induite par irradiation à celle résultant d'un traitement plus classique : le recuit thermique.

### 5.1. Stabilité thermique

#### 5.1.1. Protocole des recuits et méthodologie de l'analyse *in situ*

Les recuits ont été effectués dans un four monté sur un diffractomètre équipé d'un tube à anticathode de Cu à foyer linéaire et d'un détecteur linéaire d'ouverture de 6°. Il est également muni d'un miroir de Göbel qui permet d'avoir un faisceau parallèle, géométrie indispensable pour atténuer les effets de variation de hauteur de l'échantillon lors du chauffage.

Le protocole de chauffage a été relativement simple : montée en température d'environ 5° par minute jusqu'à 750°, paliers à chaque température où la mesure est effectuée (~ 7 min.), arrêt du chauffage et descente à température ambiante non pilotée. Les températures données par le thermocouple n'ont pas été calibrées. Néanmoins, par référence à d'autres études, nous savons que les températures relevées sont sous-estimées d'environ 50°C ; notons que ce qui nous intéresse ici est l'évolution générale.

L'évolution de la position du pic de diffraction correspondant à la réflexion Mo(110) a été suivie *in situ* au cours du recuit ; ceci nous donne la distance interplanaire dans la direction de croissance,  $d_{\text{mes}}(T)$ , à la température T de mesure. En tenant compte de l'effet de dilatation thermique du film, nous pouvons estimer la valeur correspondante à la température ambiante  $d(T_0)$ , donnée par la relation :

$$d(T_0) = \frac{d_{\text{mes}}(T)}{1 + \alpha_f(T - T_0)} \quad (3.4)$$

où  $\alpha_f$  est le coefficient de dilatation thermique du film de molybdène, que nous prenons égal à celui du matériau massif, soit  $4,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

#### 5.1.2. Résultats expérimentaux

Après recuit, les échantillons présentaient une coloration jaune en surface, sans doute liée à la formation d'une couche oxyde. La simulation des spectres de réflectométrie (cf. annexe 4) a en effet mis en évidence la présence d'une couche d'oxyde d'épaisseur ~ 60 Å en surface, de même qu'une diminution de la densité du molybdène, comme en atteste le déplacement de l'angle critique vers les petits angles après recuit

observé sur la figure III-16. Notons que, du fait de la présence de cette couche d'oxyde, l'angle critique ne se situe pas à la valeur en  $2\theta$  correspondant à  $I_{\max}/2$ , avec  $I_{\max}$  la valeur maximale de l'intensité diffusée.

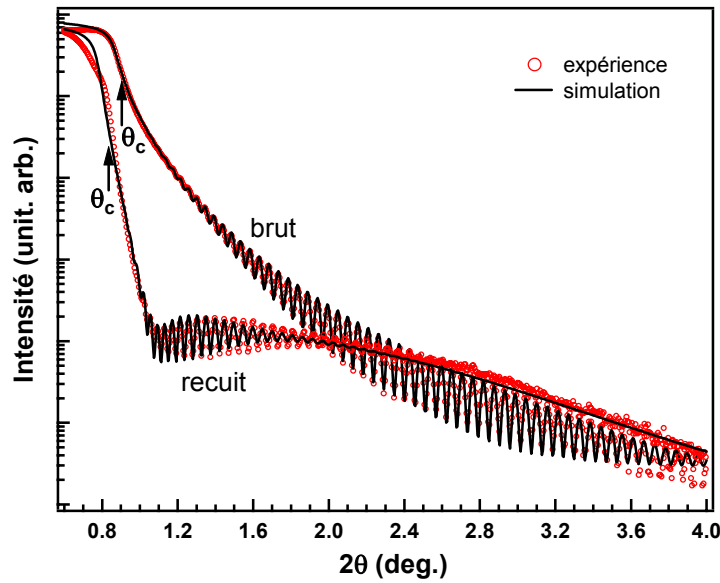


FIG. III-16 : Spectres de réflectométrie X avant et après recuit thermique d'un film de molybdène déposé par pulvérisation avec des ions Xe.

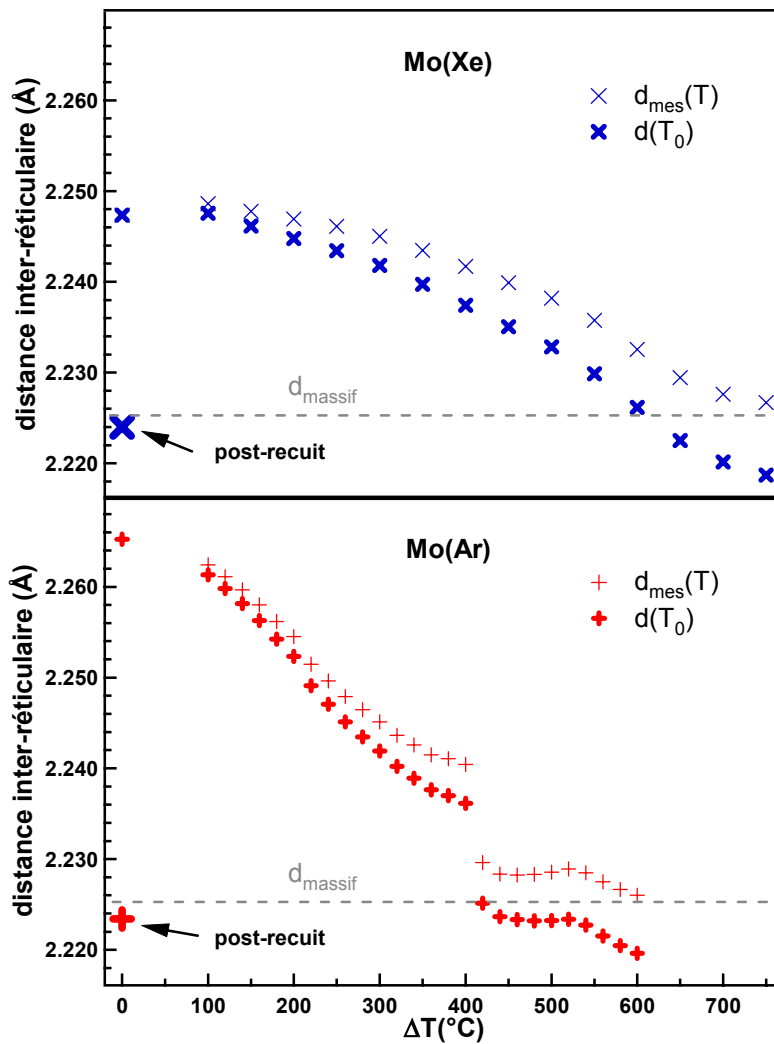


FIG. III-17 : Evolutions brutes et corrigées de la distance inter-réticulaire dans la direction de croissance en fonction de la variation de température lors du recuit des films Mo(Xe) et Mo(Ar), et valeurs déterminées au retour à la température ambiante (post-recuit).

L'évolution des données brutes, soit  $d_{mes}(T)$ , ainsi que celle de la distance interplanaire corrigée de la dilatation thermique (cf. Eq. (3.4)), sont présentées Fig. III-17 pour les deux échantillons Mo(Ar) et Mo(Xe) ; les valeurs déterminées après retour à température ambiante ('post-recuit') sont également reportées. Nous pouvons tout d'abord constater un écart entre la distance corrigée à 750°C et celle au retour à température ambiante ('post-recuit'). Notons que cet écart ne peut être expliqué par le développement de contraintes thermiques, puisque, ces dernières étant attendues en compression, elles génèreraient une augmentation de la distance hors du plan par effet Poisson (une correction de cet effet tendrait donc à augmenter l'écart). En revanche, cette différence peut être attribuée à une valeur incorrecte du coefficient de dilatation thermique du Mo que nous avons utilisée, mais également à des incertitudes de mesure. En effet, on constate une différence entre la valeur de la distance après retour à température ambiante (2,224 Å) et celle (2,227 Å) déterminée avec le diffractomètre 4-cercles pour l'analyse des contraintes dans le film Mo(Xe) (cf. Fig. III-21) ; ceci semble donc traduire un décalage de l'origine en  $2\theta$  du diffractomètre sur lequel les mesures en température ont été effectuées et/ou une mauvaise calibration de la hauteur de l'échantillon lors du chauffage.

Malgré ces réserves, il apparaît indéniable qu'il se produit une relaxation des contraintes durant le recuit. En effet, nous observons une diminution de la distance correspondant aux plans de croissance et ce alors que, comme nous venons de le mentionner, les contraintes thermiques de compression dans le plan tendent à la faire augmenter. Il semble que la relaxation s'amorce relativement vite, dès une centaine de degrés, ce qui tendrait à suggérer que les défauts responsables des contraintes de croissance sont très instables. En comparant les évolutions des deux types d'échantillons, il s'avère que la vitesse initiale de relaxation, dans le domaine 100 à ~ 300°C, est supérieure, pour le film Mo(Ar), à celle du film Mo(Xe). Ceci suggère que la vitesse initiale de relaxation est proportionnelle au niveau de contrainte initial et/ou que la taille des cristallites joue un rôle important. L'évolution qui apparaît lente et relativement monotone jusqu'à ~ 400°C pour le film Mo(Xe) pourrait ainsi s'expliquer par la présence des deux phénomènes antagonistes : la relaxation des contraintes de croissance et l'apparition de contraintes thermiques. Au-delà de cette température, la vitesse de relaxation augmente sensiblement mais toujours de façon continue. En revanche, nous observons une diminution brutale de la distance vers 400°C pour l'échantillon Mo(Ar). Elle s'explique facilement par un phénomène de cloquage, comme en atteste la micrographie obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) (cf. Fig. III-18). Ainsi, la contrainte est relaxée par un mécanisme macroscopique de décohésion du film avec le substrat. Les micrographies MEB du film Mo(Xe) ne montrent, comme le laissait prévoir la cinétique de relaxation, aucune cloque (cf. Fig. III-19). L'apparition de ce phénomène de cloquage pourrait être due à un mauvais état de surface du substrat, à un problème lors du dépôt ou lors du recuit. Cependant, plusieurs films, élaborés dans les mêmes conditions, ont été recuits, suivant des cycles différents, et le phénomène est apparu d'une reproductibilité remarquable. La limite élastique diminuant avec la température, la contrainte résiduelle à 400°C pourrait provoquer ce phénomène ; cependant, la déformation élastique hors du plan, proportionnelle à la contrainte, est quasiment la même à cette température dans les deux échantillons Mo(Ar) et Mo(Xe) (cf. Fig. III-20), alors que ce dernier ne cloque pas. Nous pouvons alors nous demander si une diffusion de l'argon piégé vers l'interface, en altérant

l'adhésion entre le film et le substrat, ne pourrait pas être à l'origine de ce phénomène de cloquage. Il est cependant difficile d'apporter quelque preuve à cette hypothèse. Elle peut néanmoins être étayée par un autre argument : une étude menée sur un film obtenu par pulvérisation avec des ions krypton (ce film n'est pas présenté dans ce mémoire), et soumis à un recuit thermique identique, montre l'apparition de petites cloques (cf. Fig. III-22). Cette différence de taille peut provenir de la quantité d'atomes de krypton piégés qui est, compte tenu du rapport des masses ( $M_{Ar} < M_{Kr} < M_{Xe}$ ), plus faible que celle d'argon. Cela semble donc confirmer le lien entre la présence de gaz résiduel et le décollement lors du recuit.

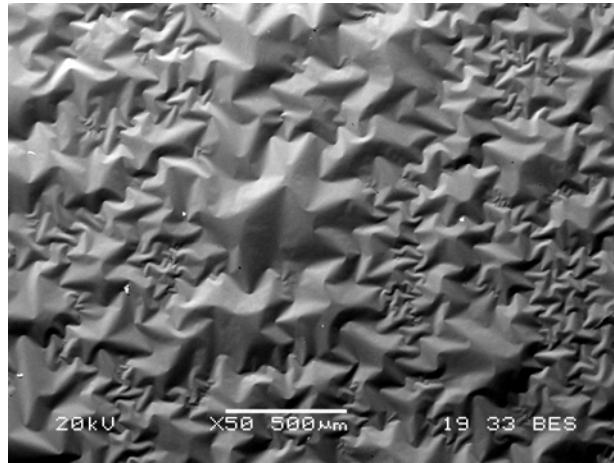


FIG. III-18 : Micrographie MEB de l'échantillon Mo(Ar) après recuit thermique.

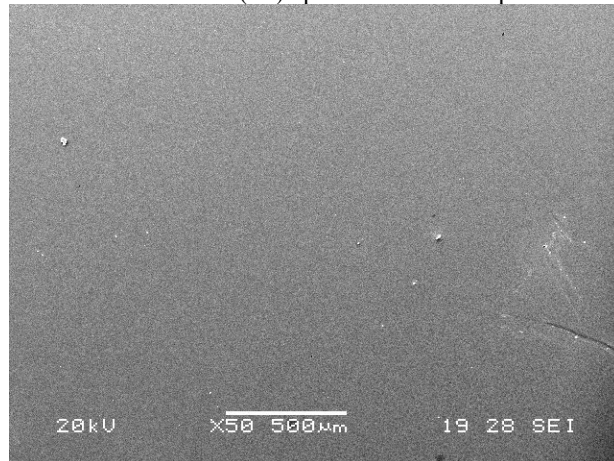


FIG. III-19 : Micrographie MEB de l'échantillon Mo(Xe) après recuit thermique.

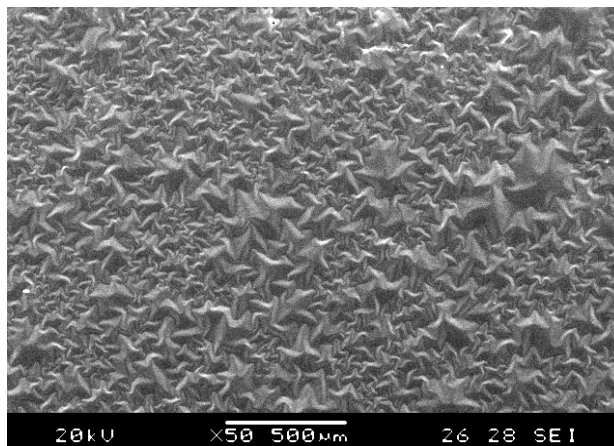


FIG. III-20 : Micrographie MEB effectuée après recuit thermique d'un film de molybdène élaboré par pulvérisation avec des ions Kr.

L'échantillon Mo(Xe) n'ayant pas subi d'altération majeure, nous avons pu déterminer l'état de contrainte résiduel après recuit à 750°C (Fig. III-21). La contrainte a effectivement été totalement relaxée, car la pente de la droite est nulle ; de plus, le paramètre de maille est trouvé égal à celui du matériau massif.

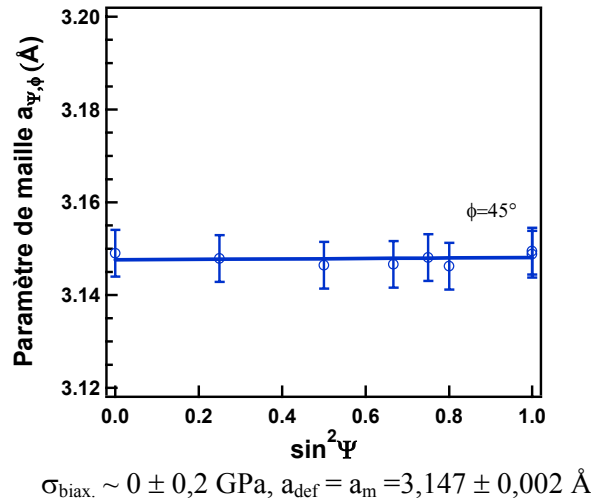


FIG. III-21 : Etat de déformation/contrainte de l'échantillon Mo(Xe) après recuit thermique jusqu'à 750°C.

La *contrainte de croissance*, présente dans des films réfractaires comme le molybdène et élaborés par pulvérisation ionique, apparaît peu stable et *peut donc être totalement relaxée lors d'un recuit thermique*. Néanmoins, *la relaxation totale requiert de porter les échantillons à de relativement hautes températures* qui peuvent être dommageables pour le système film/substrat employé (formation d'un mélange à l'interface, d'une couche d'oxyde en surface), surtout dans le cas de matériaux utilisés pour la microélectronique. Dans le cas *des films élaborés avec des ions de masse inférieure à celle des atomes-cible, pour lesquels des atomes de gaz rare sont piégés*, la *relaxation intervient de manière brutale par décollement du film du substrat selon un mécanisme de cloquage*. Il est par conséquent difficile de modifier de manière contrôlée par recuit thermique l'état de contrainte du film sans altération de l'état de surface ou sans décohésion du film.

## 5.2. Stabilité sous irradiation par faisceau d'ions

Un certain nombre de travaux récents ont montré la possibilité d'induire une relaxation des contraintes de croissances de films métalliques, de semi-conducteurs ou d'alliages amorphes par irradiation aux ions (cf. chapitre IV sect. 3.3). Nous avons soumis nos échantillons à une telle sollicitation, de manière *ex situ*, afin d'identifier les mécanismes de relaxation dans le but d'obtenir en retour des informations sur la genèse des contraintes.

### 5.2.1. Conditions d'irradiation

Les expériences d'irradiation ont été réalisées à température ambiante, sous faisceau d'ions argon, dans le domaine des moyennes énergies (quelques centaines de keV) et avec de faibles fluences (maximum quelques  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>). Nous rappelons que les énergies utilisées ont été déterminées à partir des résultats

issus du code de calculs SRIM 2003, de telle manière que le profil d'endommagement soit le plus homogène possible sur toute l'épaisseur du film. L'énergie nécessaire pour obtenir un tel profil dans un film de 150 nm d'épaisseur est de 320 keV. Cependant, les résultats présentés ici concernent des irradiations effectuées à 200 keV, énergie utilisée lors des premiers essais. Néanmoins, même si le profil d'endommagement est moins homogène avec cette énergie, des irradiations effectuées à 320 keV sur des échantillons similaires et irradiés à des doses comparables, ont conduit à des valeurs moyennes des contraintes identiques.

Nous ne présentons dans ce chapitre que les résultats des irradiations effectuées sur l'échantillon Mo(Ar). Deux fluences ont été choisies,  $7,5 \times 10^{13}$  et  $7,5 \times 10^{14}$  ions.cm<sup>-2</sup>, correspondant à 0,12 et 1,2 dpa.

### 5.2.2. Evolution de l'état de déformation/contrainte

L'analyse de l'état de déformation/contrainte des échantillons en fonction de la dose d'irradiation a été effectuée en utilisant la description standard présentée précédemment, où l'état de contrainte est supposé purement biaxial, ceci reposant sur l'hypothèse que, dans les films minces, la contrainte,  $\sigma_{33}$ , dans la direction de croissance, est nulle. L'évolution du paramètre de maille  $a_{\Psi,\phi}$  dans une direction  $(\Psi, \phi)$  donnée en fonction de  $\sin^2 \Psi$  et suivant la dose d'irradiation est présentée sur la figure III-22. Nous avons vu que la déformation élastique dépendait de la direction  $\phi$  considérée, mais par souci de lisibilité, nous n'avons représenté que la direction de déformation moyenne  $\phi_m$  telle que  $\sin^2 \phi_m = \langle \sin^2 \phi \rangle \equiv 1/2$ , soit  $\phi_m = 45^\circ$ .

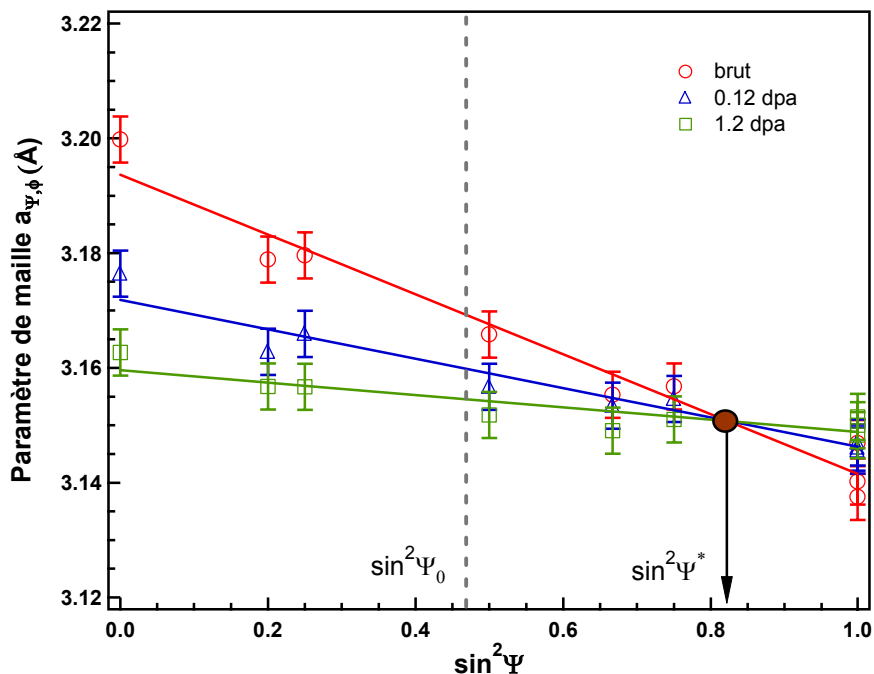


FIG. III-22 : Evolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  suivant la dose d'irradiation pour le film Mo(Ar).

Nous constatons sur cette figure une diminution de la pente des droites  $\sin^2 \Psi$  avec la dose, traduisant une relaxation des contraintes. Aucun phénomène de cloquage n'a été observé, contrairement à ce qui a été vu lors des recuits thermiques.



A partir de la relation (3.2), il est possible de déterminer la direction de déformation nulle  $\Psi_0(\phi)$ , fonction de l'angle  $\phi$  :

$$\sin^2 \Psi_0(\phi) = \frac{-J - 4S_{12}}{S_{44} + J \sin^2 \phi} \quad (3.5)$$

Pour le Mo, en prenant la direction moyenne dans le plan de croissance, elle correspond à  $\langle \sin^2 \Psi_0 \rangle = 0,47$  (cf. Fig. III-22). La valeur du paramètre de maille correspondante est alors celle du **paramètre de maille libre de contrainte** (ou non contraint) ; or, nous constatons que sa valeur évolue sous irradiation, donc avec la contrainte, ce qui pourrait traduire par exemple une évolution de la densité du film, un changement de phase... En revanche, nous observons clairement un point commun aux trois droites, qui est par conséquent indépendant du niveau de contrainte. Ce point d'intersection, situé à l'abscisse  $\sin^2 \Psi^* = 0,82$ , définit *a priori* le (vrai) paramètre de maille libre de contrainte. En considérant le cas d'un matériau isotrope (ce qui est presque le cas du Mo), l'expression (3.5) devient :

$$\sin^2 \Psi_0 = \frac{2\nu}{1-\nu} \quad (3.6)$$

Or, à  $\sin^2 \Psi_0 = 0,82$  correspondrait un coefficient de Poisson d'environ 0,7 et donc un coefficient de compressibilité  $\chi$  négatif ( $\chi = -\frac{1}{V} \frac{\delta V}{\delta P}$ ) ou  $\chi = \frac{3(1-2\nu)}{E}$ ), ce qui est évidemment dans le cas présent un critère d'instabilité thermodynamique ! Il est donc physiquement impossible, dans le cadre de la présente analyse, que ce point d'intersection puisse définir le paramètre intrinsèque du film libre de contrainte !!! Soulignons que la valeur négative du coefficient de compressibilité, estimée pour une valeur de référence du paramètre non contraint défini à  $\sin^2 \Psi^*$ , résulte tout simplement du fait que la déformation dans la direction de croissance est bien trop grande relativement aux déformations observées dans le plan du film si l'on prend cette référence. Quelle est alors la signification de ce point ? Comment accepter également que le paramètre de maille du film non contraint défini à  $\sin^2 \Psi_0$  évolue lors de la relaxation ? Ces remarques suggèrent que ***l'état de déformation/contrainte*** de notre film analysé par DRX ***ne peut être décrit dans l'hypothèse de contraintes purement biaxiales***. En d'autres termes, ceci veut dire qu'il est nécessaire, pour avoir une description cohérente de l'état initial et des différents états observés lors du processus de relaxation, de ***prendre en compte l'existence d'une déformation hydrostatique liée à la présence de défauts insérés dans le réseau cristallin***. Cette description, ainsi que l'analyse des données expérimentales, seront présentées dans le chapitre IV. Nous verrons qu'une telle description nous donnera accès à différentes informations et en particulier au "paramètre de maille non contraint et libre de défauts".

## 6. Conclusion

L'effet d'une modification des conditions de croissance, énergie des ions de pulvérisation, flux, rapport des masses de l'ion à celui des atomes-cible, sur l'évolution de la contrainte générée *dans les films minces élaborés par pulvérisation ionique*, a été étudié dans des films de molybdène à texture de fibre déposés sur un substrat de silicium orienté (001) présentant une couche d'oxyde native. **De fortes contraintes de compression** (de l'ordre de  $-3,5$  à  $-3,8$  GPa) *se développent* dans les films élaborés avec un faisceau d'ions argon et déposés sous une pression relativement basse, de l'ordre de 0,2 mTorr, telle que les particules pulvérisées et rétrodiffusées ne puissent être 'thermalisées'.

*L'état compressif de ces films résulte d'un mécanisme d'"atomic peening"* dû aux conditions très énergétiques sous lesquelles s'effectue la croissance du film. Dans la gamme des énergies accessibles, la contrainte et les caractéristiques microstructurales dépendent peu de l'énergie. Ceci s'explique assez bien car, d'une part, les énergies transférées en moyenne aux adatoms varient beaucoup moins vite que l'énergie du faisceau incident et, d'autre part, il semblerait que la contrainte atteinte dans de telles conditions corresponde à la limite d'élasticité du film nanocristallin. En revanche, *l'influence du flux d'ions*, donc de la vitesse de croissance, bien que faible, est remarquée, ce qui signifie que *l'état stationnaire du film sous les effets de l'"atomic peening" résulte d'une compétition entre la création de défauts et leur diffusion possible* en cours de croissance vers la surface ou les joints de grains. *L'influence de la masse des ions incidents* (Ar à Xe), à énergie et flux constants, est quant à elle beaucoup plus visible, **en termes de modifications de la microstructure et du niveau de contrainte résiduelle**. La longueur de cohérence dans la direction de croissance est accrue d'un facteur  $\sim 2$ , la texture est également améliorée et parallèlement, la contrainte est réduite de près de 40%. Il est cependant assez difficile d'attribuer cette réduction de la contrainte à l'absence d'atomes neutres rétrodiffusés, étant donné que la distribution en énergie des atomes pulvérisés décroît aussi de manière significative.

L'analyse détaillée par diffraction des RX de l'état de déformation du film par la méthode des  $\sin^2 \Psi$  montre *l'existence d'un effet de dilatation du réseau cristallin*, dont l'amplitude est proportionnelle à la contrainte, indépendamment de la présence ou non d'atomes de gaz piégés. **Cet effet est une signature de la création de défauts de type interstitiel**. Peut-être de manière plus originale, une très forte corrélation entre l'asymétrie du profil correspondant à la réflexion (110) sur les plans de croissance et la contrainte résiduelle a été observée ; cette asymétrie démontre la présence d'un champ de déformation très hétérogène, du moins dans cette direction.

A la lumière de ces résultats, il devient aisément compréhensible que l'effet de l'"atomic peening" soit imperceptible dans les films de nickel pulvérisés avec des ions argon. En effet, une mobilité atomique bien plus importante est attendue, donc une plus grande instabilité des défauts créés ; le rapport des masses atomes-cible/ion est par ailleurs assez défavorable à l'obtention d'un taux élevé d'atomes neutres rétrodiffusés et enfin, les constantes d'élasticité du nickel sont bien plus faibles que celles du molybdène. Il faut cependant souligner que les atomes de nickel pulvérisés acquièrent eux aussi des énergies de l'ordre de

quelques dizaines d'eV, facilitant alors la diffusion de surface ou des mécanismes d'échanges favorables à la relaxation lorsque des interfaces sont mises en jeu.

L'étude de la stabilité thermique des films élaborés par pulvérisation avec des ions argon Mo(Ar) ou xénon Mo(Xe) met en évidence ***une très grande instabilité des défauts créés durant la croissance***. Néanmoins, la relaxation totale des contraintes requiert un recuit jusqu'à 750°C. Un phénomène de cloquage apparaît de manière brutale dans le cas du film Mo(Ar). Il provoque la relaxation des contraintes de croissance à relativement basse température (400°C) mais d'une manière néfaste pour le film. Ce mécanisme apparaît lorsqu'une large part de la contrainte est déjà relaxée ; il semble plausible de l'attribuer à la condensation de l'argon en bulles, voire à leur détente, près de l'interface film/substrat.

Enfin, l'étude de la relaxation des contraintes dans ces films de molybdène lors d'une irradiation post-croissance par des ions argon d'énergie de l'ordre de la centaine de keV a été abordée. L'évolution de l'état de déformation de ces films au cours de l'irradiation montre qu'il existe ***une direction remarquable***, correspondant à l'intersection des droites  $\sin^2 \Psi$ . ***Cette direction définit le "paramètre de maille non contraint et libre de défauts"***. L'interprétation cohérente de l'évolution des déformations nécessite clairement une modélisation de l'état de contrainte prenant en compte ***la contrainte hydrostatique exercée par les défauts de croissance sur la matrice***. Cette description et l'analyse des mécanismes de la relaxation sous irradiation font l'objet du chapitre suivant.

## *Références bibliographiques*

- [Dav1993] C.A. Davis, Thin Solid Films **226**, 30 (1993).
- [Dur1994] N. Durand, K.F. Badawi, Ph. Goudeau et A. Naudon, J. Phys. III **4**, 25 (1994).
- [Dur1996] N. Durand, K.F. Badawi et Ph. Goudeau, J. Appl. Phys. **80**, 5021 (1996).
- [Ehr1986] P. Ehrhart, K.H. Robrock et H.R. Shober, dans "Physics of Radiation in Crystals", ed. par R.A. Johnson et A.N. Orlov, Elsevier, (1986).
- [Gil2002] C.M. Gilmore et J.A. Sprague, Thin Sol. Films **419**, 18 (2002).
- [Haük1997] V. Haük, "Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods", Elsevier, (1997).
- [Heu1970] F.M. d'Heurle, Met. Trans. **1**, 725 (1970).
- [Heu1989] F.M. d'Heurle et J.M. Harper, Thin Solid Films **171**, 81 (1989).
- [Hof1976] R.W. Hoffman, Thin Solid Films **34**, 185 (1976).
- [Kar1992] F. Karetta et H.M. Urbasseck, J. Appl. Phys. **71**, 5410 (1992).
- [Kar2004] F. Karetta et H.M. Urbasseck, J. Appl. Phys. **95**, 2414 (2004).
- [Kay1987] E. Kay, F. Parmigiani, P.J. Parrish, Jour. Vac. Sc. Technol. A **4**, 44 (1987).
- [Luc1975] P. Lucasson in "Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals", Proc. of an Int. Conf. at Gatlinburg, Tennessee, USA, p 42 (1975).
- [Mayr2002] S.G. Mayr and K. Samwer, J. Appl. Phys. **91**, 2779 (2002).
- [Mis1999] A. Misra et M. Nastasi, Appl. Phys. Lett. **75**, 3123 (1999).
- [Mis2000] A. Misra et M. Nastasi, J. Vac. Sci. Technol. A **18**, 2517 (2000).
- [Oko2004] B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel et E.J. Mittemeijer, J. Appl. Phys. **95**, 466 (2004).
- [Pet1992] I. Petrov, L. Hultmann, J-E. Sundgren, et J.E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 265 (1992).
- [San1999] D. Sander, Rep. Prog. Phys. **62**, 809 (1999).
- [Win1992] H. Windischman, Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **17**, 547 (1992).
- [Win1998] Window, F. Sharples et N. Savides, J. Vac. Sc. Technol. A **6**, 2333 (1988).
- [Zha2003] S. Zhang, H.T. Johnson, G. J. Wagner, W.K. Liu et K.H. Hsia, Acta Mater. **51**, 5211 (2003).

## Chapitre IV

Modélisation de l'état de  
déformation/contrainte de films  
minces élaborés par pulvérisation  
ionique : origine et mécanisme de  
relaxation sous irradiation aux ions

<b>1. Modélisation de l'état de déformation/contrainte .....</b>	<b>111</b>
1.1. Le modèle de Kamminga <i>et coll.</i> : application du modèle d'Eshelby aux films minces élastiquement isotropes déposés sur substrat.....	111
1.2. Extension du modèle à un cas plus général .....	116
<b>2. Films soumis à de fortes contraintes de croissance : l'irradiation comme moyen de relaxer les contraintes et de caractériser l'état de déformation/contrainte .....</b>	<b>118</b>
2.1. Films de molybdène élaborés par pulvérisation ionique .....	118
2.2. Etude comparée des variations de dimensions macroscopique et microscopique d'un film mince induites sous irradiation aux ions : validation de la description.....	125
2.3. Profils des pics de diffraction : informations semi-quantitatives sur le champ de déformation induit par les défauts de croissance .....	133
<b>3. Aspects cinétiques du processus de relaxation des contraintes.....</b>	<b>140</b>
3.1. Evolution sous irradiation aux ions de la morphologie de surface et de la microstructure des films	140
3.2. Cinétique de relaxation des contraintes : mesure <i>in situ</i> de la courbure par méthode optique.....	143
3.3. Mécanismes de relaxation sous irradiation - Discussion.....	147
<b>4. Films minces soumis à différentes sources de contraintes.....</b>	<b>152</b>
4.1. Description théorique de l'état de déformation/contrainte .....	152
4.2. Croissance et microstructure de films de Mo épitaxiés sur substrat de saphir monocristallin .....	153
4.3. Relaxation induite sous irradiation : un moyen de séparer les différentes sources de contrainte.....	156
4.4. Séparation des différentes sources de contraintes par relaxation sous irradiation - Discussion.....	162
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>163</b>

Nous avons vu au chapitre précédent que la description biaxiale couramment utilisée pour étudier l'état de déformation/contrainte des films minces n'est pas valide dans le cas d'une croissance mettant en jeu des particules énergétiques. En effet, une analyse avec l'hypothèse d'une contrainte biaxiale ne permet pas de rendre compte de l'évolution de l'état de contrainte sous irradiation par faisceau d'ions, mais elle conduit au contraire à des résultats physiquement inacceptables. Ce constat, bien qu'en contradiction avec les analyses reportées couramment dans la littérature sur les films élaborés par pulvérisation, n'est pas réellement surprenant. En effet, il est bien admis (cf. I.1.2.2) que la contrainte de croissance est associée aux défauts créés lors du bombardement du film par les atomes pulvérisés énergétiques et/ou par les atomes neutres de gaz rare rétrodiffusés ("*atomic peening*"). Or, l'introduction, dans des conditions hors équilibre, de défauts de nature préférentiellement interstitielle et d'impuretés engendre de fortes distorsions dans la matrice-hôte, qui induisent tout naturellement des contraintes dans *les trois directions de l'espace*. Partant de ce constat, Kamminga *et coll.*<sup>[Kam1998-2000]</sup> ont récemment proposé une description *triaxiale* de l'état de contrainte des films minces déposés sur un substrat. Leur analyse s'inspire du modèle de défauts ponctuels d'Eshelby<sup>[Esh1956]</sup> qui décrit, dans la théorie élastique, le champ de contrainte associé à une inclusion sphérique présente dans une matrice.

Dans ce chapitre, *nous présenterons* dans un premier temps *le modèle de Kamminga et coll.* en soulignant les principales hypothèses et les résultats essentiels. *Nous proposerons* alors *notre contribution* au modèle de Kamminga, qui permettra d'élargir son champ d'application. *Nous l'appliquerons* ensuite à *plusieurs situations*, tout d'abord le cas simple de films soumis uniquement à des contraintes de croissance, puis un cas plus complexe où les contraintes résiduelles ont plusieurs origines. *Nous montrerons* tout au long de ce chapitre *que l'irradiation post-croissance* du film par des ions énergétiques (de l'ordre de la centaine de KeV) *permet d'induire une relaxation des contraintes* et, de ce fait, apporte des informations complémentaires précieuses pour caractériser l'état et la genèse des contraintes dans le film. Enfin, *nous tenterons d'apporter un éclairage sur les mécanismes du processus de relaxation des contraintes* induite par une irradiation aux ions.

## 1. Modélisation de l'état de déformation/contrainte

C'est à partir de résultats d'Eshelby<sup>[Esh1956]</sup> sur la théorie élastique des défauts ponctuels que Kamminga *et coll.*<sup>[Kam1998-2000]</sup> ont proposé un modèle où la contrainte dans les films minces déposés sur substrat serait générée par l'introduction d'inclusions (interstitiels et/ou impuretés) dans une matrice originelle. Le modèle de défaut ponctuel (modèle dit de trou-inclusion) proposé par Eshelby<sup>[Esh1956]</sup> est présenté dans l'annexe 1.

### 1.1. Le modèle de Kamminga *et coll.* : application du modèle d'Eshelby aux films minces élastiquement isotropes déposés sur substrat

#### 1.2.1. Modélisation de l'état de contrainte de films minces élaborés par pulvérisation ionique

Les fortes contraintes de compression existant dans les films minces élaborés par pulvérisation (ionique ou magnétron) sont attribuées à l'introduction durant le dépôt de particules, atomes pulvérisés ou atomes rétrodiffusés, soit par implantation, soit via des séquences de remplacement, dans des couches proches de la surface (cf. I.1.2.2). Ces particules s'insèrent dans la matrice cristalline en créant de fortes distorsions du réseau. Ce processus coïncide de manière pertinente avec le modèle de trou-inclusion proposé par Eshelby. C'est donc en s'appuyant sur ce modèle que Kamminga *et coll.* ont développé une description adaptée aux films minces déposés sur un substrat. La contrainte dans un film mince contenant des particules induisant un désaccord de paramètre de maille (*misfit*) peut être calculée en décomposant, par la pensée, la croissance du film sur son substrat en deux étapes successives (Fig. IV-1). Dans la première étape, on introduit les particules dans un film mince auto-porté, dont les dimensions latérales initiales sont identiques à celles du substrat. Dans la seconde étape, on réalise la fixation du film sur son substrat, ce qui revient à égaliser les dimensions latérales de la couche dilatée à celles du substrat. Les changements de volume et contraintes associées à chaque étape peuvent être calculés en utilisant les résultats d'Eshelby.

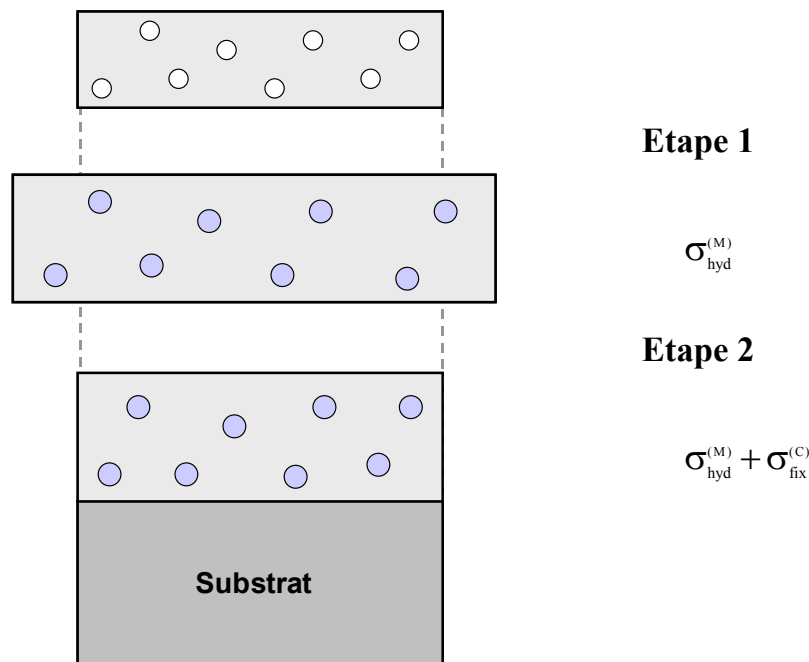
◆ Etape 1 : On considère un film autoporté à l'équilibre, appelé "*matrice (M)*", élastiquement isotrope, sans contrainte initiale et de dimensions latérales égales à celles du substrat sur lequel il doit (devra) être déposé. On crée, de manière homogène dans cette matrice, des trous sphériques dans lesquels sont introduites des particules sphériques, de mêmes constantes élastiques que la matrice et de rayon supérieur à celui des trous. Soit  $n$  la densité de particules introduites. La matrice contenant trous et inclusions est appelée "*film (C)*", elle définit bien sûr un milieu fini. Les expressions du changement relatif de volume de la matrice, positif dans le cas présent, et de la contrainte hydrostatique associée, ont été établies dans le cas du modèle trou-inclusion (cf. Eqs. (23) et (24) de l'annexe 1).



♦ **Etape 2** : On fixe le film sur son substrat. Or, si la matrice avait les mêmes dimensions latérales que celles du substrat avant incorporation des inclusions, ce n'est pas le cas en fin d'étape 1, car elle a été dilatée. Il faut par conséquent appliquer une contrainte latérale biaxiale pour que le film recouvre les dimensions du substrat ; celui-ci étant supposé comme infiniment épais et rigide par rapport à la couche mince, c'est cette dernière qui va supporter entièrement l'accommodation. La contrainte purement biaxiale de fixation qu'il faut alors appliquer est liée (loi de l'élasticité) à la déformation que subit la couche mince (cf. annexe 1) :

$$\sigma_{\text{fix}}^{(C)} = \frac{E}{1-\nu} \left( -\frac{1}{3} \Delta V^C \right) = -\frac{E}{1+\nu} 4\pi n C^\infty \quad (4.1)$$

avec  $-1/3 \Delta V^C$  la déformation et  $C^\infty$  une constante proportionnelle à la différence de rayon entre les trous et les particules, cf. annexe 1). Au final, la **matrice** est décrite par un état de contrainte **triaxial**, qui est la superposition d'une contrainte hydrostatique de croissance et d'une contrainte biaxiale de fixation. Cette affirmation n'est pas incompatible avec la nécessité d'avoir une contrainte nulle le long de la direction de croissance. En effet, la relation d'équilibre liée à une surface libre ( $\sigma_{ij} \cdot \vec{n}_j = \vec{0}$ ) est bien vérifiée : la contrainte hydrostatique subie par la matrice est balancée par celle, directement égale mais de signe opposé, éprouvée par les inclusions. Le **film** est donc globalement caractérisé par une contrainte **biaxiale**  $\sigma_{\text{fix}}^{(C)}$ .



**FIG. IV-1** : Représentation schématique en deux étapes de la croissance d'un film mince sur un substrat permettant le calcul de la contrainte présente dans le film mince et générée par des particules induisant un désaccord de paramètre de maille (*misfit*). Etape 1 : des particules (cercles bleus) en 'misfit' sont introduites dans les trous (cercles blancs) présents dans la matrice, ce qui dilate cette dernière ; une contrainte hydrostatique est alors générée. Etape 2 : la matrice contenant les inclusions est fixée sur le substrat, ce qui provoque l'apparition d'une contrainte biaxiale de fixation.

D'un point de vue pratique, les déformations sont déterminées par diffraction des rayons X (voir II.5.3). Dès lors, il est légitime de s'interroger sur le type de signal que l'on va mesurer, afin de connaître les **contributions respectives de la matrice et des inclusions au signal de diffraction**. Nous considérons ici

plutôt des particules de taille atomique (par opposition à une taille macroscopique correspondant à des précipités d'une espèce B dans une matrice A ou simplement à une autre phase...). Selon l'effet de taille de ces particules, c'est-à-dire suivant la distorsion qu'elles vont introduire, l'analyse du spectre DRX diffèrera.

◆ Cas d'un fort effet de taille : les atomes autour du défaut vont être déplacés de leur position d'une distance telle que le volume qu'ils occupent ne va pas participer à la diffraction. Seuls les effets de dilatation de la matrice seront visibles expérimentalement ; des relations (24) et (27) de l'annexe 1, il vient :

$$\sigma_{\text{fix}}^{(C)} = -\frac{3}{2}\sigma_{\text{hyd}}^{(M)} \quad (4.2)$$

Nous constatons que dans le cas de particules sphériques ayant mêmes constantes élastiques que la matrice dans laquelle elles sont insérées et dont l'effet de taille est fort, il existe *une relation simple de proportionnalité entre la contrainte hydrostatique subie par la matrice et la contrainte de fixation nécessaire au recouvrement des dimensions latérales du substrat.*

◆ Cas d'un faible effet de taille : le déplacement provoqué par la particule en misfit n'est pas suffisant pour que la contribution à la diffraction de ce volume d'atomes déplacés (comprenant la particule) disparaisse. La dilatation mesurée expérimentalement est donc celle de la couche entière et la contrainte hydrostatique associée est définie par l'Eq. (26) de l'annexe 1. La contrainte de fixation restant définie par l'équation (27), nous obtenons alors la relation :

$$\sigma_{\text{fix}}^{(C)} = -\frac{1-\nu}{1-2\nu}\sigma_{\text{hyd}}^{(C)} \quad (4.3)$$

Nous constatons que dans le cas de particules sphériques ayant mêmes constantes élastiques que la matrice dans laquelle elles sont insérées et induisant un faible effet de taille, il existe également *une relation linéaire entre la contrainte hydrostatique subie par la matrice et la contrainte de fixation.*

### 1.2.2. Analyse par diffraction des rayons X des déformations d'une matrice cristalline

Il reste à définir comment expérimentalement nous allons pouvoir mettre en œuvre ce modèle, c'est-à-dire comment l'intégrer à la méthode des  $\sin^2 \Psi$  couramment utilisée. Nous nous proposons d'examiner ici plus précisément l'état des déformations associé aux contraintes décrites ci-dessus.

Graphiquement, nous pouvons aisément représenter les déformations par les évolutions du paramètre de maille  $a_\Psi$  en fonction de l'angle  $\Psi$  (pour une valeur de l'angle azimutal  $\phi$  fixée) pour les deux étapes considérées. Nous donnons également les tenseurs des contraintes associés.

Lors de l'étape 1 (Fig. IV-2), la matrice, de paramètre de maille initial  $a_0$ , est dilatée. Son nouveau paramètre de maille, noté  $a_{\text{def}}$  ( $a_{\text{def}} > a_0$ ), est défini à partir de la déformation hydrostatique donnée par :

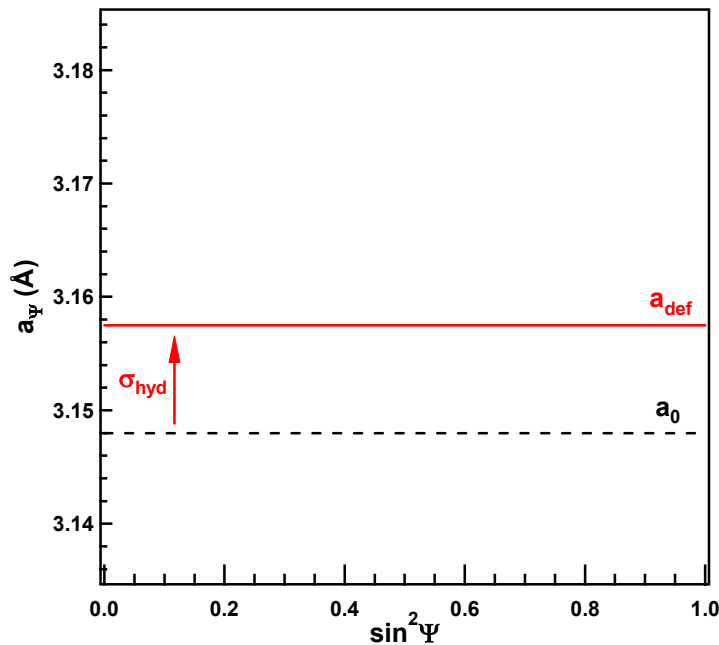
$$\varepsilon_{\text{hyd}} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V^M}{V} = \frac{a_{\text{def}} - a_0}{a_0} \quad (4.4)$$

avec  $\Delta V^M$  la variation de volume de la matrice associée à l'introduction des particules. On obtient ainsi, en

fonction de  $\sigma_{\text{hyd}}^{(M)} = K \frac{\Delta V^M}{V}$ , la relation :

$$a_{\text{def}} = a_0 \left[ 1 + \frac{1-2\nu}{E} \sigma_{\text{hyd}}^{(M)} \right] \quad (4.5)$$

D'après cette équation, le paramètre  $a_{\text{def}}$  varie proportionnellement à l'amplitude de la contrainte hydrostatique induite, donc proportionnellement à la densité de défauts et à leur effet de taille. On appellera par la suite  $a_{\text{def}}$  le paramètre de maille du film non contraint (ou paramètre de maille libre de contrainte, son appellation standard), par opposition à  $a_0$  défini comme *le paramètre de maille non contraint et libre de défauts* (c'est-à-dire sans les effets provenant de la contrainte hydrostatique créée par les défauts).



Etape 1 :

la matrice est caractérisée par le tenseur :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{\text{hyd}} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{hyd}} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\text{hyd}} \end{pmatrix}$$

FIG. IV-2 : Evolution du paramètre de maille  $a_{\Psi}$  en fonction de  $\sin^2 \Psi$  d'une matrice cristalline dilatée par l'insertion de particules et tenseur des contraintes associé à cette matrice.

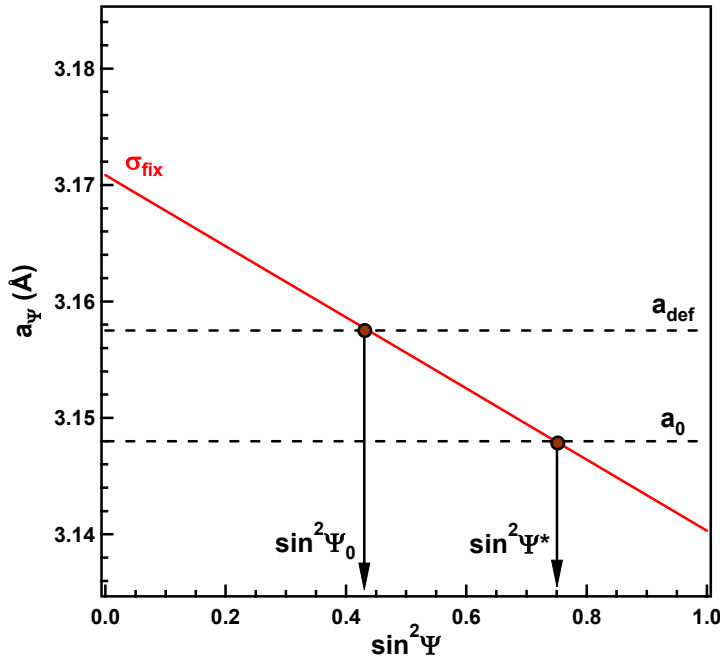
Lors de l'étape 2 (cf. Fig. IV-3), le film est soumis à une contrainte biaxiale ; nous sommes là dans le cas classique que nous avons déjà présenté aux chapitres II (II.5.3) et III (III.1.2). Pour un milieu isotrope, la déformation s'écrit (loi de Hooke) :

$$\varepsilon_{\Psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\text{fix}}^{(C)} \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma_{\text{fix}}^{(C)} = \frac{a_{\Psi} - a_{\text{def}}}{a_{\text{def}}} \quad (4.6)$$

En remplaçant dans l'Eq. (4.6)  $a_{\text{def}}$  par son expression donnée par l'Eq. (4.5), on obtient, en négligeant les termes croisés :

$$a_{\Psi} = a_0 \left[ 1 + \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\text{fix}}^{(C)} \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma_{\text{fix}}^{(C)} + \frac{1-2\nu}{E} \sigma_{\text{hyd}}^{(M)} \right] \quad (4.7)$$

Notons que cette relation possède le mérite de montrer les deux contributions à la déformation. La contrainte de fixation fait pivoter la droite  $a_{\text{def}}$  autour de  $\sin^2 \Psi_0$ , ou bien, si nous prenons référence à  $a_0$ , le pivotement se fait autour d'une valeur  $\sin^2 \Psi^*$  qui va dépendre de l'effet de taille, autrement dit de la relation choisie entre  $\sigma_{\text{hyd}}^{(M)}$  et  $\sigma_{\text{fix}}^{(C)}$ . Cet effet est représenté graphiquement sur la figure IV-3 (partie gauche).



Etape 2 :

la matrice est caractérisée par le tenseur :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{\text{hyd}} + \sigma_{\text{fix}} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{hyd}} + \sigma_{\text{fix}} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\text{hyd}} \end{pmatrix}$$

FIG. IV-3 : Evolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  d'une matrice dilatée par l'insertion de particules et que l'on fixe sur un substrat ayant des dimensions latérales inférieures, et tenseur des contraintes associé à cette matrice.

La relation (4.6) présente une forme très analogue à l'équation caractéristique d'un film soumis à une contrainte biaxiale, néanmoins le paramètre de référence est ici  $a_{\text{def}}$ . Si l'on souhaite obtenir une information sur le paramètre du film non contraint et libre de défauts,  $a_0$ , il est nécessaire de se référer à l'équation (4.7). Il est important de souligner ici que cette équation contient trois paramètres,  $\sigma_{\text{hyd}}$ ,  $\sigma_{\text{fix}}$  et le paramètre  $a_0$ . L'analyse de l'évolution linéaire  $a_{\Psi}$  en fonction de  $\sin^2 \Psi$  ne peut par conséquent nous livrer toute l'information recherchée !

Pour les deux cas extrêmes, fort et faible effet de taille, que nous avons présentés précédemment, et en l'absence de toute contribution à la contrainte résiduelle autre que des contraintes de croissance, la relation établie entre  $\sigma_{\text{hyd}}$  et  $\sigma_{\text{fix}}$  nous permet de caractériser complètement l'état de déformation/contrainte du film. Il est en particulier possible de déterminer la valeur de  $\sin^2 \Psi^*$  correspondant à la direction  $\Psi^*$  pour laquelle le paramètre de maille observé est le paramètre du film non contraint et libre de défauts.

◆ Fort effet de taille : en combinant les équations (4.2) et (4.7) il vient :

$$a_{\Psi} = a_0 \left[ 1 + \frac{1+\nu}{E} \left( 1 - \frac{3}{2} \sin^2 \Psi \right) \sigma_{\text{hyd}}^{(M)} \right] \quad (4.8)$$

Par conséquent, la direction telle que  $\sin^2 \Psi^* = \frac{2}{3}$  est la direction de déformation nulle où  $a_\Psi = a_0$ , en l'absence de toute autre source de contrainte.

◆ Faible effet de taille : en combinant les équations (4.3) et (4.7) il vient :

$$a_\Psi = a_0 \left[ 1 + (1 - 2\nu) \frac{1 + \nu}{1 - \nu} (1 - \sin^2 \Psi) \sigma_{\text{hyd}}^{(C)} \right] \quad (4.9)$$

Par conséquent, la direction telle que  $\sin^2 \Psi^* = 1$  est la direction de déformation nulle où  $a_\Psi = a_0$ , en l'absence de toute autre source de contrainte.

Il est ainsi possible de déterminer graphiquement le paramètre de maille *du film non contraint et libre de défauts*,  $a_0$ , si l'on sait dans quelle situation se placer, et ce sans connaître les caractéristiques élastiques du matériau, à savoir pour un film élastiquement isotrope,  $E$  et  $\nu$ . Nous verrons cependant ultérieurement que cette détermination graphique n'est possible que dans le cas où seules des contraintes de croissance sont appliquées au film.

## 1.2. Extension du modèle à un cas plus général

Par 'cas général', nous entendons une situation où le matériau étudié peut être élastiquement anisotrope, où l'effet de taille est méconnu et où les constantes élastiques des inclusions et de la matrice ne sont pas nécessairement égales.

### 1.2.1. Matériaux élastiquement anisotropes

Pour tenir compte de l'anisotropie élastique, il suffit d'utiliser la loi de Hooke généralisée (cf. II.4.2.2) :

$$\varepsilon_{ij} = \overset{\equiv}{\underset{\equiv}{S}}_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (4.10)$$

où  $S_{ijkl}$  sont les composantes du tenseur des compliances. Ainsi, toutes les équations importantes reportées plus haut s'écrivent désormais en fonction des  $S_{ijkl}$  et non plus des deux seules composantes  $\nu$  et  $E$ . Cependant, il faut aussi tenir compte de la texture du film étudié (cf. II.4.2.3). Nous donnons ci-dessous les relations dans le cas d'un film texturé (110) (cas du Mo étudié par la suite)<sup>1</sup>, le référentiel échantillon étant rappelons-le ( $\bar{e}_1 = [\bar{1}10]$ ,  $\bar{e}_2 = [001]$ ,  $\bar{e}_3 = [110]$ ).

L'Eq. (4.4) devient :

$$a_{\text{def}} = a_0 \left[ 1 + (S_{11} + 2S_{12}) \sigma_{\text{hyd}}^{(M)} \right] \quad (4.11)$$

<sup>1</sup> Les relations relatives aux textures (001) et (111) ont également été établies, cf. réf. [Aba2004].

et l'Eq. (4.1) s'écrit désormais :

$$a_{\Psi,\phi}^{110} = a_0 \left[ 1 + (S_{11} + 2S_{12})\sigma_{\text{hyd}}^{(M)} + \left( 2S_{12} + \frac{J}{2} + \left( \frac{S_{44}}{2} + \frac{J}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \Psi \right) \sigma_{\text{fix}}^{(C)} \right] \quad (4.12)$$

Soulignons à nouveau la dépendance en  $\phi$  des déformations suivant les directions dans le plan (110), provenant de l'anisotropie élastique ( $J \neq 0$ ) du Mo.

### 1.2.2. Relation entre contrainte hydrostatique et contrainte biaxiale de fixation imposée par le substrat

Nous avons constaté que  $\sigma_{\text{hyd}}^{(M)}$  et  $\sigma_{\text{fix}}^{(C)}$  étaient proportionnelles dans le cas d'un fort et d'un faible effet de taille (cf. Eqs. (4.2) et (4.3)). Cependant, il est relativement difficile de quantifier cet effet ; de plus, les constantes élastiques des particules ne sont pas nécessairement égales à celles de la matrice, même si particules et matrice sont de même nature (cas des auto-interstitiels). Nous proposons alors d'introduire un coefficient de proportionnalité ajustable  $\beta$  entre  $\sigma_{\text{hyd}}^{(M)}$  et  $\sigma_{\text{fix}}^{(C)}$ , qui possède l'avantage de décrire une situation très générale. Ainsi, en posant  $\sigma_{\text{hyd}}^{(M)} = -\beta \sigma_{\text{fix}}^{(C)}$  la relation (4.7) devient :

$$a_{\Psi,\phi}^{110} = a_0 \left[ 1 + (S_{11} + 2S_{12})\sigma_{\text{hyd}}^{(M)} - \left( 2S_{12} + \frac{J}{2} + \left( \frac{S_{44}}{2} + \frac{J}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \Psi \right) \frac{\sigma_{\text{hyd}}^{(M)}}{\beta} \right] \quad (4.13)$$

La direction de déformation nulle est alors donnée par la relation suivante :

$$\sin^2 \Psi^* = \frac{\beta S_{11} - 2S_{12}(1-\beta) - \frac{J}{2}}{S_{11} - S_{12} - J + \frac{J}{2} \sin^2 \phi} \quad (4.14)$$

Si l'on se réfère aux valeurs limites  $\sin^2 \Psi = 2/3$  et 1 établies par Kamminga *et coll.* pour les fort et faible effets de taille respectivement, la valeur du facteur  $\beta$ , dans le cas d'un film de Mo texturé (110) et en considérant la direction moyenne dans le plan ( $\phi = 45^\circ$ ), peut varier entre 2/3 et 1,8.

Finalement, le tenseur, triaxial, des contraintes dans la matrice fixée au substrat s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{\text{hyd}}(1 - \frac{1}{\beta}) & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{hyd}}(1 - \frac{1}{\beta}) & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\text{hyd}} \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

## 2. Films soumis à de fortes contraintes de croissance : l'irradiation comme moyen de relaxer les contraintes et de caractériser l'état de déformation/contrainte

Nous nous proposons dans cette section d'appliquer notre modèle pour décrire l'état de déformation/contrainte des films métalliques purs élaborés par pulvérisation ; nous nous intéressons ici aux films Mo(Ar) et Mo(Xe) que nous avons présentés au chapitre précédent (cf. III.4.1). Ce sont des cas simples puisque seules des contraintes de croissance sont présentes dans ces films. Nous allons démontrer que l'irradiation aux ions est un auxiliaire très précieux qui, en nous permettant de faire évoluer l'état de contrainte du film à différents niveaux, nous fournit en retour des informations sur les propriétés intrinsèques du film et des défauts de croissance. Nous discuterons enfin les différences observées entre ces deux types de films, notamment en termes de types et densités de défauts, liés aux paramètres de dépôt.

### 2.1. Films de molybdène élaborés par pulvérisation ionique

#### 2.1.1. Pulvérisation par des ions argon de 1,2 keV

L'ensemble des données expérimentales présentées au chapitre précédent, c'est-à-dire correspondant aux trois états de contrainte du film (brut et irradiés à  $v_{\text{dpa}} = 0,12$  et  $1,2$  dpa) et, pour chaque état, aux trois directions  $\phi$  du plan, a été ajusté de manière cohérente avec le modèle présenté ci-dessus (Eq. (4.13)), en posant comme hypothèses que  $\beta$  et  $a_0$  restent inchangés durant l'irradiation. Le paramètre  $\beta$  est fonction de l'effet de taille, il peut également dépendre de la symétrie des défauts et d'une différence entre les propriétés élastiques de l'inclusion et de la matrice. Dans un premier temps, nous pouvons admettre que ces caractéristiques restent inchangées durant l'irradiation, mais nous verrons par la suite qu'un changement de symétrie des défauts (réorientation de boucles, cf. sect. 2.1.3) lors de l'irradiation n'est pas compatible avec les résultats obtenus. Le paramètre  $a_0$  est constant, par définition, puisque nous travaillons avec un film pur et que les effets de mélange avec le substrat sont faibles et inappréciables pour un film d'épaisseur 150 nm. Nous redonnons ici la figure présentant l'évolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  suivant la dose d'irradiation (Fig. IV-4). Les valeurs des différents paramètres obtenus après ajustement du modèle aux données sont reportées dans le tableau IV-1.

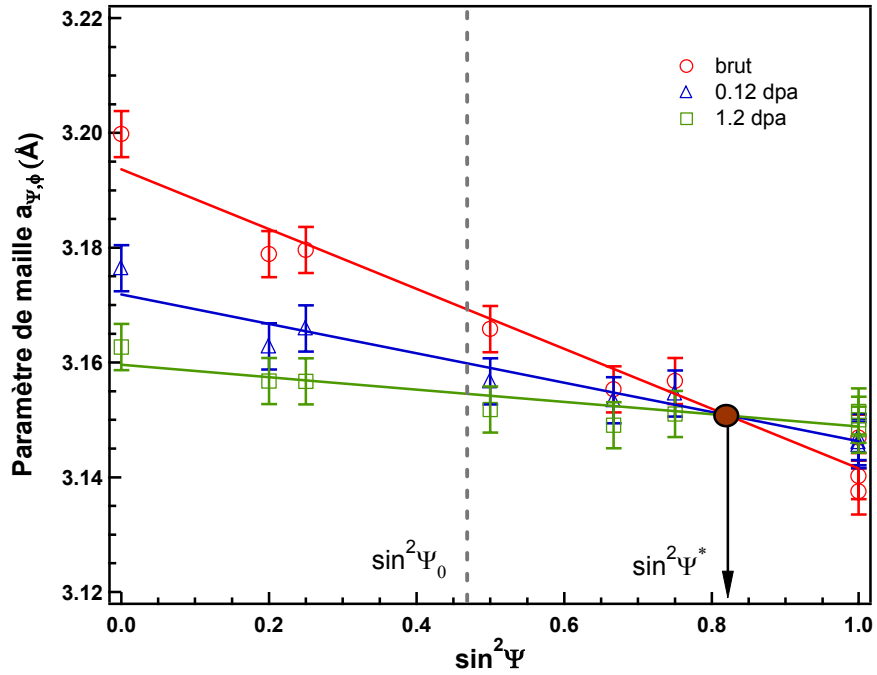


FIG. IV-4 : Evolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  suivant la dose d'irradiation.

Mo(Ar) (éch. Mo26)	$\sigma_{\text{hyd}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{fix}}$ (GPa)	$a_{\text{def}}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$\beta$
brut	$4.6 \pm 1.1$	$-3.8 \pm 0.9$	$3.170 \pm 0.005$		
0.12 dpa	$2.3 \pm 0.8$	$-1.9 \pm 0.7$	$3.160 \pm 0.005$	$3.150 \pm 0.005$	1.20
1.2 dpa	$1.0 \pm 0.6$	$-0.8 \pm 0.5$	$3.154 \pm 0.005$		

TAB. IV-1 : Valeurs numériques des paramètres issus du meilleur ajustement des données expérimentales avec l'Eq. (4.13) et relatives à l'échantillon Mo(Ar).

Notons que la forte contrainte de fixation (qui correspond à la contrainte déterminée expérimentalement avec une analyse biaxiale), est associée à une très forte contrainte hydrostatique en tension, en accord avec l'idée que les contraintes de croissance sont liées à la présence de particules ou d'amas de défauts hors site qui dilatent le réseau atomique. Le paramètre de maille non contraint et libre de défauts  $a_0$  est trouvé sensiblement égal au paramètre de maille du Mo massif, ce qui par conséquent donne **légitimité au modèle triaxial**. Ce modèle permet donc de s'affranchir des effets spécifiques de dilatation du réseau liés au processus de pulvérisation ionique. L'application de cette méthode à des multicouches nous permettra d'obtenir une information quantitative sur le paramètre de maille intrinsèque des couches élémentaires et ainsi nous permettra de mesurer l'amplitude des effets chimiques aux interfaces. Notons qu'il est possible, dans ce cas précis où il n'y a que des contraintes de croissance, de déterminer graphiquement  $a_0$  sans connaître les constantes élastiques du film, puisqu'il se situe au point d'intersection  $\sin^2 \Psi^*$ .

Enfin, soulignons la différence importante (0,63%) observée entre  $a_0$  et  $a_{\text{def}}$  pour le film brut de croissance. Cette expansion du paramètre traduit bien l'influence des défauts créés durant la croissance sur la dilatation du réseau. Cet aspect sera discuté plus tard.



## 2.1.2. Pulvérisation par des ions xénon de 1,2 keV

Nous avons soumis le film Mo(Xe) à un bombardement d'ions argon dans les mêmes conditions que celles du film Mo(Ar), en utilisant des doses légèrement différentes mais du même ordre de grandeur, ce qui autorise les comparaisons. En posant les mêmes hypothèses que précédemment, l'ajustement des données expérimentales avec le modèle triaxial conduit aux valeurs reportées dans le tableau IV-2. Une représentation graphique en est donnée figure IV-5.

Nous constatons tout d'abord que le facteur  $\beta$  est inférieur à celui trouvé précédemment (0,78 au lieu de 1,20) ; nous n'avons à présent aucune explication véritable sur cette réduction : l'absence d'atomes de gaz rare dans ce film ne peut *a priori* justifier une réponse correspondant à un plus grand effet de taille. La symétrie des défauts, leur répartition isotrope ou anisotrope peuvent intervenir. Le paramètre de maille non contraint et libre de défauts est, ici aussi, égal au paramètre du Mo massif. La comparaison avec  $a_{\text{def}}$  nous indique que l'expansion initiale du paramètre cristallin est de  $\sim 0,29\%$ , valeur nettement inférieure à celle observée pour le film déposé avec des ions Ar. Ceci reflète une plus faible concentration en défauts et donc une contrainte hydrostatique réduite, ce qui se justifie pleinement au vu des différences entre les spectres en énergie des particules mises en jeu dans les deux cas (cf. II.2.2.2).

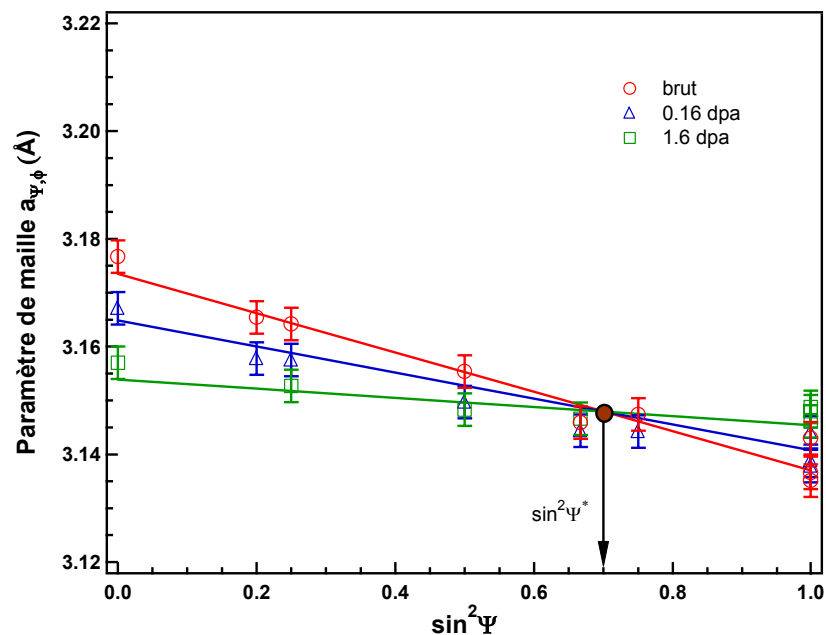


FIG. IV-5 : Evolution du paramètre de maille du films Mo(Xe) en fonction de  $\sin^2\Psi$  selon la dose d'irradiation.

Mo(Xe) (éch. Mo15)	$\sigma_{\text{hyd}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{fix}}$ (GPa)	$a_{\text{def}}$ (Å)	$a_0$ (Å)	$\beta$
brut	$2.1 \pm 0.7$	$-2.7 \pm 0.9$	$3.157 \pm 0.003$		
0.16 dpa	$0.8 \pm 0.3$	$-1.0 \pm 0.4$	$3.152 \pm 0.003$	$3.148 \pm 0.003$	0.78
1.6 dpa	$0.5 \pm 0.3$	$-0.6 \pm 0.4$	$3.151 \pm 0.003$		

Tab. IV-2 : Valeurs numériques des paramètres issus du meilleur ajustement des données expérimentales avec l'Eq.(4.13) et relatives au film Mo(Xe).

### 2. 1. 3. Densité de défauts des films élaborés par pulvérisation ionique - Discussion

L'analyse de l'état de déformation/contrainte des films Mo(Ar) et Mo(Xe) nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une forte expansion de la maille des films élaborés par pulvérisation ionique. Cette déformation de nature hydrostatique est directement corrélée à la quantité de défauts présents dans le film. La variation relative de volume atteint ainsi 1,90% pour le film Mo(Ar) et 0,86% pour le film Mo(Xe). Ces valeurs sont considérablement plus élevées, d'environ un ordre de grandeur, que les variations observées à saturation dans des matériaux massifs soumis à des irradiations aux électrons ou aux neutrons, c'est-à-dire lors de la création de paires de Frenkel. Cette expansion en volume de la matrice est directement corrélée à la concentration en défauts et à leurs volumes de relaxation spécifiques définis par :

$$\frac{\Delta V^{\text{rel}}}{V} = 3 \frac{\Delta a}{a} = \sum_j c_j \frac{V_j^{\text{rel}}}{\Omega} \quad (4.16)$$

où  $c_j$  désigne la concentration en défauts de type  $j$  et  $V_j^{\text{rel}}$  le volume de relaxation, exprimé en unités du volume atomique de la matrice  $\Omega$ .

Les simulations en dynamique moléculaire (cf. I.1.2.2) ont clairement montré que l'impact de particules énergétiques dans la gamme des dizaines à centaines d'eV crée essentiellement des défauts de nature *interstitielle*, soit par implantation directe, soit via des séquences de remplacement focalisées dans les directions les plus denses à plus grande profondeur (~ 15 plans atomiques). Les lacunes, formées dans les tous premiers plans atomiques, sont éliminées à la surface. Elles peuvent également être éliminées par recombinaison avec les interstitiels présents compte-tenu de la grande densité attendue. Il est important ici de noter que nous sommes dans une situation très originale où les défauts ponctuels contenus dans l'échantillon seraient uniquement de nature interstitielle. Ces interstitiels peuvent être isolés, en amas ou encore en boucles de dislocation. Xu et Moriarty<sup>[Xu1996]</sup> ont répertorié différentes configurations possibles et leurs calculs semblent montrer que la configuration de plus basse énergie est l'interstitiel dissocié selon un axe  $\langle 110 \rangle$ , confirmant ainsi l'analyse des données de diffusion Huang effectuée par Ehrhart<sup>[Ehr1978]</sup>. La température  $T_i^m$  ainsi que l'énergie de migration  $E_i^m$  des auto-interstitiels isolés ont été déterminées expérimentalement<sup>[Kug1982]</sup> et sont égales à 33 K et 0,083 eV respectivement. Ces faibles valeurs indiquent une forte instabilité de ces défauts, elles sont associées à une très forte énergie de formation  $E_i^F = 10,9$  eV (cette valeur est une valeur calculée<sup>[Xu1996]</sup>). On s'attend donc à température ambiante à une mobilité très forte, aussi est-il très improbable d'observer des auto-interstitiels isolés. Des *amas d'interstitiels ou de petites boucles seraient alors formés* avec nos conditions de dépôt. Les simulations en dynamique moléculaire effectuées par Gilmore et Sprague<sup>[Gil2002]</sup> portant sur la croissance de films par dépôt d'atomes énergétiques montrent qu'une forte concentration d'interstitiels peut être effectivement stabilisée par formation de petits amas ; soulignons de plus que la configuration de type  $\langle 110 \rangle$  de l'interstitiel dissocié peut servir de germe à la formation de boucles qui, dans les métaux cubiques centrés, se forment dans les plans de type  $\{110\}$ . Le "volume de relaxation",  $V_i^{\text{rel}}$ , est également bien connu<sup>[Ehr1994]</sup> : il traduit

l'expansion en volume de la matrice lors de la création d'un défaut, il est égal dans le cas d'un défaut de type interstitiel dans du molybdène à  $1,10 \Omega$ . Sa contribution au volume de relaxation sera approximativement inchangée qu'il soit isolé, en amas ou même en boucles de dislocation, puisqu'il est admis que le volume de relaxation d'un interstitiel dans une boucle se réduit à  $\Omega$ , ceci cependant dans le cas où la taille des boucles est suffisamment grande<sup>[Ded1978]</sup>.

Une seconde contribution à l'expansion du paramètre cristallin, celle des ions neutralisés et rétrodiffusés, doit également être considérée lorsque la masse de l'ion de pulvérisation  $M_g$  est inférieure à celle des atomes cibles  $M_c$ . Outre les défauts créés, éventuellement à l'intérieur de cascades de déplacements, ces ions neutres vont être implantés dans le film et sont susceptibles de créer de fortes distorsions du réseau. Dans la gamme d'énergie de nos ions incidents (1200 eV), le taux d'atomes rétrodiffusés est fortement dépendant du rapport de masses puisque proportionnel à  $(M_c/M_g)^2$  (cf. II.2.2.2). Le rôle des atomes rétrodiffusés sur la contrainte mesurée (par la méthode de la courbure ou à partir de la mesure de la déformation dans la direction de croissance) a été perçu dans un bon nombre d'études (cf. I.1.2.2). Le rôle direct de ces atomes très énergétiques a été très souvent exclu sans grande argumentation et seuls les effets indirects liés aux transferts de quantité de mouvement ou d'énergie ont été invoqués. L'idée que les atomes de gaz inertes puissent être directement à l'origine d'une part des contraintes a été avancée beaucoup plus récemment par Ljungrantz *et coll.*<sup>[Lju1995]</sup> pour des films de TiN élaborés par pulvérisation magnétron. Plus récemment encore, Jacobsohn *et coll.*<sup>[Jac2003]</sup> invoquaient le rôle des distorsions liées aux effets de taille des atomes d'argon sur la contrainte d'un film amorphe. Nos films Mo(Ar) contiennent, selon les analyses RBS, une concentration d'argon de l'ordre de 0,9% alors que la présence de Xe dans les films Mo(Xe) est nulle, à la limite de détection de la technique naturellement. Cette concentration n'est pas affectée par l'irradiation haute énergie, du moins aux incertitudes relatives près (de l'ordre de  $\pm 0,2\%$ ). S'il est concevable d'autoriser des atomes de Mo en site interstitiel, mettre des atomes de gaz neutre dans une telle position l'est nettement moins, étant donnée la forte différence des rayons atomiques<sup>[Kit1983]</sup> ( $r_{Ar}/r_{Mo} = 1,38$ , soit  $\Delta V/\Omega \sim 2,6$ ), et le coût en énergie associé. La distorsion provoquée par un interstitiel entraîne en effet des écarts importants à l'harmonie des forces interatomiques en créant autour du défaut une zone où l'élasticité linéaire n'est plus applicable. L'approximation de l'élasticité linéaire consiste à considérer l'énergie potentielle  $U$  d'un atome dans des positions proches de l'équilibre comme une fonction parabolique des écarts  $dr$  à cette position d'équilibre. Or, du fait de l'anharmonie,  $U$  croît plus rapidement lorsque l'on rapproche les atomes, ce qui est le cas lors de la création de défauts interstitiels. Donc, la compressibilité de l'atome interstitiel, qui peut s'écrire  $\chi = \frac{1}{V} \frac{d^2V}{dU^2}$ , décroît fortement. Ainsi, même si la compressibilité de l'atome d'argon dans un cristal d'argon est importante,  $93,8 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$  (à comparer à  $0,366 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$  pour le Mo), un atome d'argon en position interstitielle dans une matrice métallique possède une compressibilité très faible. C'est pourquoi il apparaît finalement plus raisonnable de ne considérer que des atomes d'argon en substitution. Très similairement aux interstitiels, leur énergie de formation sera très grande, à la fois en terme d'énergie élastique, mais également chimique, compte-tenu de la solubilité quasi-nulle des gaz rares dans une matrice

cristalline. Par conséquent, de tels défauts d'argon en substitution sont aussi *a priori* très instables. Deux configurations, non exclusives l'une de l'autre, peuvent être envisagées pour les atomes d'argon piégés. Dans la première, les atomes de gaz inerte sont liés aux défauts cristallins, formant des complexes stables. Cette idée a été émise par Ljungrantz *et coll.* en comparant l'état de contraintes de films de TiN élaborés par une technique d'arc et par pulvérisation magnétron réactive<sup>[Pet1992]</sup>, avec une tension négative  $V_s$  appliquée dans l'un et l'autre cas au substrat. En effet, alors qu'une réduction de la contrainte intrinsèque (lorsque  $|V_s|$  augmente) était observée dans les films évaporés par arc et bombardés avec des ions Ti, une forte stabilité des défauts était observée dans les films élaborés par pulvérisation magnétron bombardés avec les ions Ar. La seconde configuration correspond à une précipitation de l'argon sous forme de bulles solides de taille extrêmement petite, non visibles en microscopie, soit à l'intérieur des grains, soit à différents puits de surface, joints de grains ou à l'interface film/substrat. L'extrêmement faible solubilité de l'argon est en effet favorable à la germination de précipités de très petite taille critique. Ceci semble le cas lors de l'implantation d'ions Ar dans des métaux, à des énergies certes supérieures à celle des Ar rétrodiffusés : des bulles de gaz rare solides ont été observées<sup>[Tem1991]</sup> par MET conventionnelle pour des concentrations aussi basses que 0,1% et en haute résolution (taille inférieure au nanomètre) pour des concentrations implantées encore plus basses. Des bulles d'argon deviennent visibles dans les films de TiN par MET en utilisant des températures de dépôt ( $> 700^\circ\text{C}$ ) supérieures à celle adoptée pour une croissance épitaxiale sur MgO ( $500^\circ\text{C}$ )<sup>[Kaz1993]</sup>.

Quelle que soit la configuration adoptée par les atomes d'argon, substitution ou précipités solides, leur présence dans la matrice va induire de fortes distorsions du réseau cristallin et générer indéniablement une forte contrainte hydrostatique. Dans le premier cas, en considérant le rapport des rayons atomiques de l'argon solide et du molybdène, le volume de relaxation associé à une mise en solution solide est de  $1,14 \Omega$ , valeur très proche de celle d'un atome interstitiel de Mo. Dans le second cas, il est très difficile de définir le volume de relaxation associé à un atome d'argon en bulle solide. Puisque le rapport des coefficients de compressibilité de l'argon solide et du molybdène est très grand ( $\sim 300$ ), la contrainte à l'intérieur des précipités est très importante et atteint approximativement la pression d'équilibre d'un précipité sphérique donnée par la loi de Laplace<sup>1</sup> ( $P_{\text{bulle}} = 2\gamma/R$ , avec  $\gamma$  l'énergie interfaciale et  $R$  le rayon, soit pour des bulles de 1-2 nm des pressions de l'ordre de quelques GPa). C'est ainsi que de très fortes variations du paramètre cristallin des précipités d'argon (atteignant 12% pour des précipités de l'ordre du nanomètre dans une matrice Ni) ont été observées en fonction du type de matrice et de la taille du précipité<sup>[Tem1991]</sup> et ceci pour un champ de déformation relativement faible dans la matrice. Nous pouvons ainsi pour de très petits précipités estimer que le volume de relaxation sera de l'ordre du volume atomique du gaz très comprimé.

Le cas du film Mo(Xe) est relativement simple à analyser puisqu'il n'y a pas de gaz rare piégé. En se référant à l'équation (4.16), on peut estimer, sans effectuer de distinction entre le volume de relaxation des interstitiels isolés ou des petites boucles de dislocation, que la concentration en atomes de Mo en position interstitielle est de l'ordre de 0,8%.

<sup>1</sup> Notons qu'il faudrait ici pour des milieux solides remplacer l'énergie d'interface par "l'interface stress"

Pour le film Mo(Ar), en admettant que le changement de volume provienne des deux types de défauts, l'Eq. (4.16) indique que leur concentration totale est inférieure ou égale à 1,7% (en prenant  $V_i^{\text{rel}} \approx V_{\text{Ar(subs)}}^{\text{rel}} \cong 1,1\Omega$ ). La teneur en argon piégé dans le film étant de 0,9%, celui-ci ne peut donc être totalement responsable de la dilatation, donc de la contrainte observée. Une combinaison des deux types de défauts conduit à une concentration d'interstitiels de l'ordre de 0,8%, comparable à celle du film Mo(Xe). Ceci semblerait indiquer que l'écart entre les expansions des paramètres de maille observé pourrait être entièrement attribuée au gaz piégé. Néanmoins, nous ne pouvons apporter aucune preuve quantitative plus fiable sur ce point. Il est finalement important de garder en mémoire **la concentration totale de défauts** qui est de l'ordre de **1,7%** ; il est en effet complètement vain de vouloir distinguer les contributions respectives des auto-interstitiels ou plutôt ici amas d'interstitiels et des atomes de gaz piégé, ceci d'autant plus que ces deux espèces peuvent former des complexes !

Pour les deux types de films, **il est remarquable de constater que le paramètre de maille du molybdène après irradiation aux ions devient très proche de celui du massif**. Les réarrangements induits sous irradiation suppriment ainsi les effets des distorsions locales provenant des amas d'interstitiels ou des atomes de gaz rare piégés. En conséquence, la germination de boucles au cours de l'irradiation n'est pas le processus prépondérant permettant d'expliquer la relaxation des contraintes, contrairement à ce qui a été invoqué pour expliquer le mécanisme de fluage observé sous irradiation à basse température pour des matériaux soumis à une contrainte externe uniaxiale<sup>[Let1972-1973, Pou1976, Zup1977]</sup>. La déformation selon l'axe de croissance serait dans ce cas maintenue, et même accrue !

Lorsque les contraintes de croissance sont purement liées à la création de défauts de type auto-interstitiels (cas du film Mo(Xe)), nos observations suggèrent le scénario suivant :

- de **petits amas d'interstitiels** se créent durant la croissance du film, par exemple des bi-interstitiels dont la structure est constituée de deux interstitiels dissociés dans une direction de type  $\langle 110 \rangle$  (ces amas pouvant constituer un germe à la nucléation de petites boucles de dislocations présentant une faute d'empilement à la séquence du réseau c.c.).
- l'irradiation du film va faciliter une **redistribution de ces défauts préexistants** impliquant la croissance (voire dans certaines régions la germination) de boucles de dislocation, initialement fautées, et orientées selon les plans (110) (vecteur de Burgers  $b = \frac{a}{2}[110]$  perpendiculaire aux plans (110)) se transformant ultérieurement en boucles (110) parfaites (vecteur de Burgers  $b = \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ), selon le schéma décrit par<sup>[Eyre1965]</sup> et dont **le stade final conduirait à la création d'un plan atomique supplémentaire**.

Un tel scénario rendrait compte de la relaxation des contraintes au cours de l'irradiation aux ions, mais également de l'élimination de toute cause de dilatation du réseau, donc des défauts ponctuels de croissance. En quelque sorte, les déplacements induits dans les cascades de collision provoquées par l'irradiation avec

des ions de  $\sim 200$  keV sont favorisés par la forte concentration (hors équilibre) des défauts préexistants, conduisant à une diffusion accélérée de ces défauts. Nous rediscuterons ce mécanisme de relaxation à la lumière des aspects cinétiques de relaxation (cf. section 3.3).

L'interprétation des mécanismes de relaxation dans les films Mo(Ar) est plus délicate. Outre la relaxation des contraintes associées aux défauts de type auto-interstitiel, nous assistons également à la relaxation des contraintes générées plus spécifiquement par les atomes d'argon. Aucune désorption de l'argon n'étant mise en évidence, nous devons supposer que le processus de relaxation repose sur des réarrangements préférentiels de ces atomes de "gaz". Nous pouvons imaginer une germination et/ou croissance des bulles dans des sites et/ou orientations préférentielles pour lesquelles les déformations élastiques de la matrice de molybdène seraient minimisées : bulles formées sur différents puits de surface parallèles à l'empilement des plans de croissance (joints de grains, interface film/substrat) ou sous forme de plaquettes. Nous n'avons cependant aucun élément permettant d'appuyer ce mécanisme.

## 2.2. Etude comparée des variations de dimensions macroscopique et microscopique d'un film mince induites sous irradiation aux ions : validation de la description

### 2.2.1. Mise en évidence directe de la production de défauts ponctuels dans un solide cristallin *massif* par mesure simultanée de la longueur $L$ de l'échantillon et du paramètre de maille cristallin

L'étude des défauts ponctuels dans les solides créés par irradiation ou par trempe, a fait appel à de nombreuses techniques et a également requis beaucoup d'imagination<sup>[Qué1967]</sup>. L'une des méthodes les plus convaincantes pour caractériser les défauts ponctuels a consisté à combiner des mesures de variations d'une longueur microscopique, tel le paramètre de maille cristallin (par DRX), à celles d'une longueur macroscopique (par dilatométrie différentielle).

Comme nous l'avons déjà indiqué, pour des cristaux cubiques, la variation du paramètre cristallin est proportionnelle à la concentration en défauts et à leur volume de relaxation, soit, en prenant en compte interstitiels et lacunes :

$$\frac{\Delta V^{\text{rel}}}{V} = 3 \frac{\Delta a}{a} = c_{\text{int}} \frac{V_{\text{int}}^{\text{rel}}}{\Omega} + c_{\text{lac}} \frac{V_{\text{lac}}^{\text{rel}}}{\Omega} \quad (4.17)$$

La variation des dimensions macroscopiques est reliée, non au volume de relaxation, mais au volume de formation de ces défauts :

$$\frac{\Delta V^{\text{macro}}}{V} = 3 \frac{\Delta L}{L} = c_{\text{int}} \frac{V_{\text{int}}^{\text{F}}}{\Omega} + c_{\text{lac}} \frac{V_{\text{lac}}^{\text{F}}}{\Omega} \quad (4.18)$$

Pour une lacune, nous pouvons écrire aisément :

$$V_{\text{lac}}^{\text{F}} = \Omega + V_{\text{lac}}^{\text{rel}} \quad (4.19)$$

Lorsque le volume de relaxation de la lacune est strictement nul, ceci signifie que les lacunes ne produisent aucune variation de la "longueur microscopique",  $\Delta a$ , mais contribuent à un changement de "longueur macroscopique"  $\Delta L$ , donc à un changement de volume.

Pour un interstitiel, prenons un atome de la surface et insérons-le dans le cristal, nous avons alors :

$$V_{\text{int}}^{\text{F}} = -\Omega + V_{\text{int}}^{\text{rel}} \quad (4.20)$$

En combinant les deux types de mesure, nous obtenons l'identité :

$$3 \left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right) = c_{\text{lac}} - c_{\text{int}} \quad (4.21)$$

Le signe de  $\left( \frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a} \right)$  indique clairement le défaut de concentration prépondérant. Puisque les volumes de relaxation et de formation des défauts s'éliminent dans cette équation, le résultat est indépendant de la structure des défauts et est donc complètement indépendant d'une possible agrégation des défauts en amas ou boucles, ce qui est tout à fait remarquable. Si de plus le volume de relaxation de l'interstitiel est connu et dans l'approximation où celui de la lacune est nul, on accède aisément aux concentrations  $c_i$  et  $c_l$ . La réalisation de telles expériences est délicate puisque les concentrations de défauts produits sont souvent de l'ordre de  $10^{-4}$ , elle nécessite donc une excellente résolution sur la mesure du paramètre cristallin (à  $10^{-5}$  près) et une très grande sensibilité sur la variation relative de longueur, ce qui oblige à effectuer l'expérience avec des échantillons longs (quelques dizaines de cm). Citons en particulier les expériences de Simmons et Balluffi dans l'or<sup>[Sim1958-1962]</sup>.

Notre description de l'état de contrainte du film élaboré par pulvérisation ionique repose sur l'existence de défauts de type interstitiel, voire également d'atomes de gaz rare piégé dans le réseau. L'irradiation à température ambiante induit une relaxation des contraintes par élimination des défauts si l'on s'en réfère aux résultats précédents, autrement dit elle nous fait suivre un chemin inverse à celui que nous avons décrit ci-dessus (sect. 1.2.1). La situation est cependant bien plus complexe. Nous avons en effet à étudier un film solidaire d'un substrat rigide et pour lequel l'introduction de défauts possédant un volume de relaxation non nul, positif en l'occurrence, introduit une contrainte biaxiale de fixation en compression. Ceci entraîne, par effet de Poisson, une déformation positive dans la direction de croissance directement reliée à cette contrainte. Nous pouvons néanmoins nous inspirer de la démarche précédente en réalisant une mesure macroscopique de la variation de volume, en l'occurrence dans notre cas de l'épaisseur du film, et simultanément une mesure microscopique du paramètre de maille cristallin, mais dans les deux cas nous devons nous affranchir des déformations provenant de la contrainte de fixation avec le substrat. Le problème est donc posé et les difficultés mises en avant peuvent être résolues dans la mesure où nous avons effectué une analyse complète de l'état de déformation/contrainte du film à différentes doses d'irradiation. Par ailleurs, nous sommes capables grâce à l'analyse par la méthode des  $\sin^2\Psi$ , d'obtenir l'information sur le paramètre cristallin  $a_{\text{def}}$  du film non contraint mais contenant des défauts, et de suivre son évolution.

## 2.2.2. Application à un film mince sur substrat rigide

### ◆ Conditions expérimentales

La mesure de la variation d'épaisseur d'un film à différentes étapes de la relaxation, avec une précision suffisante, nécessite de définir un protocole expérimental. L'épaisseur totale du film doit être inférieure à 250 nm (en raison d'une limitation expérimentale sur l'énergie du faisceau d'ions d'irradiation, qui détermine le parcours des ions dans le film, mais surtout afin d'éviter les problèmes liés à la décohésion par cloquage), sachant par ailleurs que les variations relatives d'épaisseur attendues sont de l'ordre du pourcent. Nous avons tout d'abord pensé à la mesure de la hauteur d'une marche par microscopie de champ proche en masquant une partie de l'échantillon lors de l'irradiation. Etant données les faibles épaisseurs en jeu, un certain nombre de difficultés sont immédiatement apparues : le repérage de la position du masque, les effets de bord et d'ombrage lors de l'irradiation, etc... rendant la mesure trop délicate, voire sujette à erreur. Une seconde technique permettant d'avoir des informations précises sur l'épaisseur est la réflectométrie des rayons X. Afin de tester la faisabilité de cette expérience, nous avons préalablement effectué des simulations de spectres de RRX correspondant à un film de molybdène sur substrat Si, incluant les rugosités typiquement observées ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ). Un film d'épaisseur nominale 70 nm nous est apparu un bon compromis pour mener cette étude. La mesure impose des conditions expérimentales très strictes (cf. II.3.3.2) : i) excellent réglage du diffractomètre et de l'orientation de l'échantillon, afin d'être strictement en conditions spéculaires ; ii) film de faible rugosité, pour un bon contraste des franges de Kiessig (ceci est heureusement une propriété des films élaborés par pulvérisation dans des conditions énergétiques) ; iii) film non oxydé en surface, d'où la nécessité de mesurer l'échantillon directement après sortie du bâti ultravide ; iv) irradiation consécutive (le lendemain avec stockage de l'échantillon sous vide) sur *le même* échantillon, pour s'affranchir des éventuelles inhomogénéités d'épaisseur d'un morceau d'échantillon à l'autre.

Deux types de films de molybdène ont été réalisés en utilisant un faisceau d'ions Ar et un faisceau d'ions Xe de 1,2 keV, ces films sont donc notés Mo(Ar) et Mo(Xe). L'irradiation aux ions a été effectuée avec des ions argon de 140 keV, pour lesquels le profil de répartition d'énergie déposée en collisions élastiques, calculé avec le code SRIM 2003, est le plus homogène possible. La fluence d'ions  $\Phi$  a été convertie en un nombre de déplacements moyens par atome afin d'avoir une unité normalisée : à une fluence de  $10^{14} \text{ Ar/cm}^2$  correspond dans le cas présent une dose de  $\sim 0,23 \text{ dpa}$ .

Si nous souhaitons déterminer la variation d'épaisseur provenant du processus de relaxation, nous devons introduire deux corrections. La première,  $\delta h_{\text{er}}(\Phi)$ , correspond à l'épaisseur érodée provenant de la pulvérisation par les ions Ar sous incidence normale :

$$\delta h_{\text{er}}(\Phi) = Y\Phi / N_{\text{Mo}}$$

où  $Y$  est le coefficient de pulvérisation et  $N_{\text{Mo}}$  la densité d'atomes de Mo par unité de volume ( $6,41 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ ). Les simulations à l'aide du code SRIM indiquent un coefficient de pulvérisation  $Y$  égal à 2,2 atomes/ion. Pour la plus haute fluence utilisée,  $5,3 \times 10^{14} \text{ Ar/cm}^2$  ( $\sim 0,9 \text{ dpa}$ ), la correction estimée atteindrait  $1,8 \text{ \AA}$ . Il s'agit d'une estimation théorique. Les effets de pointe thermique, susceptibles d'induire



des écarts par rapport au calcul effectué dans l'approximation des collisions binaires, peuvent ici être négligés compte-tenu des propriétés très réfractaires du molybdène. La simulation est effectuée dans une cible de type amorphe, ce qui donne en général un très bon accord pour des échantillons polycristallins. En revanche, nos films sont fortement texturés, avec une orientation préférentielle des grains selon les plans (110). Les mesures expérimentales<sup>[Roo1981]</sup> effectuées sur différentes orientations de monocristaux métalliques indiquent de fortes variations du coefficient de pulvérisation selon les directions et ceci tout en s'écartant de l'axe de canalisation. Dans le domaine des fortes énergies (> 100 keV), on constate de façon générale que le coefficient de pulvérisation sur des plans de bas indice est réduit d'un facteur 2 relativement à celui d'un échantillon polycristallin. Pour nos films texturés, nous adoptons une réduction d'environ 25% sur le coefficient calculé, ainsi le coefficient est estimé à  $Y_{(110)} = 1,6 \pm 0,4$ . Pour une fluence de  $10^{14}$  Ar/cm<sup>2</sup>, la correction  $\delta h_{er}(\Phi)/h$  est de  $0,35 \times 10^{-3} \pm 0,08 \times 10^{-3}$ .

La seconde correction à prendre en compte sur l'épaisseur est liée à l'implantation elle-même des ions utilisés pour la relaxation du film. Cette correction  $\delta h_{Ar}(\Phi)$  peut être estimée selon :

$$\frac{\delta h_{Ar}(\Phi)}{h} = \frac{\delta V_{Ar}}{V} = \frac{\Phi(1-T-R)v_{Ar}}{h}$$

où T et R sont les fraction d'ions transmis et rétrodiffusés (dans le cas présent : T = 0,33 et R = 0,03) et  $v_{Ar}$  est le volume atomique d'un atome d'argon dans une phase solide sous pression ( $25,96 \text{ \AA}^3$ ). Pour une fluence de  $10^{14}$  Ar/cm<sup>2</sup>, la correction estimée est donc égale à  $0,23 \times 10^{-3} \pm 0,05 \times 10^{-3}$ .

Par conséquent, la variation relative d'épaisseur (liée uniquement à la relaxation) s'exprime selon :

$$\frac{\Delta h}{h} = \frac{\Delta h^{mes}}{h} + \frac{\delta h_{er}}{h} - \frac{\delta h_{Ar}}{h}$$

◆ Résultats expérimentaux : mesure de l'épaisseur des films Mo(Ar) et Mo(Xe) par réflectométrie X

Les spectres de réflectométrie X ont été enregistrés pour des échantillons vierges et irradiés à 0,09 et 0,9 dpa pour le film Mo(Ar) et à seulement 0,9 dpa pour le film (Mo(Xe) selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre II (II.4.4.3). Nous reportons sur la figure IV-6 les spectres obtenus sur les échantillons vierges et irradiés à 0,9 dpa.

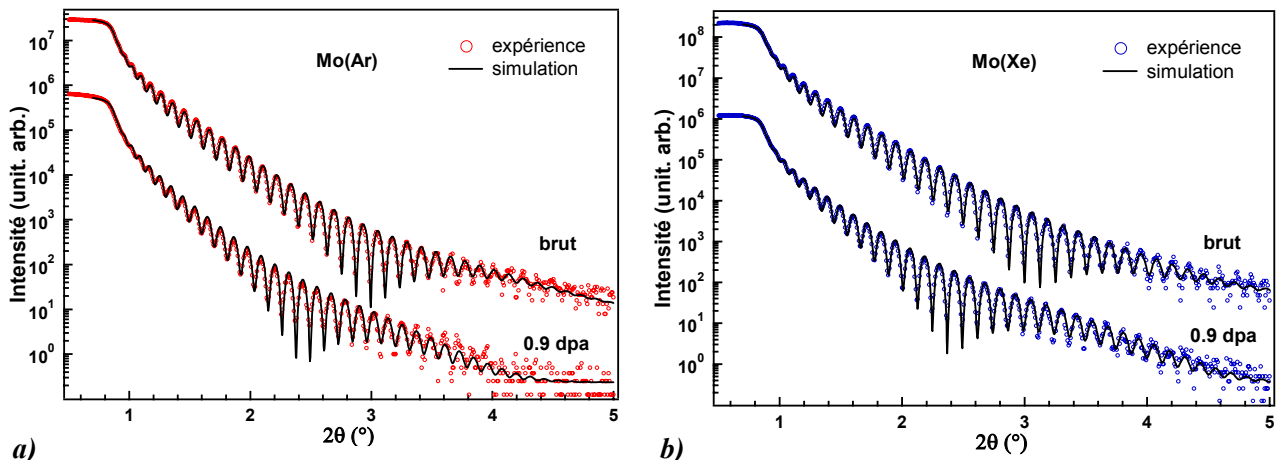


FIG. IV-6 : Spectres de réflectométrie X des films de film a) Mo(Ar) et b) Mo(Xe), avant et après irradiation, et simulations correspondantes ; pour plus de clarté, les spectres des échantillons vierges ont été décalés en intensité.

Les variations relatives d'épaisseurs  $\Delta h/h$  déduites de cette analyse pour les échantillons non irradiés et irradiés sont représentées sur la figure IV-7. Cette évolution est peu différente de celle qui serait donnée par  $\Delta h_{mes}/h$  étant donné que les deux corrections apportées sont de signe opposé et d'amplitude assez comparable. Nous estimons, sur la base du test du  $\chi^2$ , mais également de manière visuelle, l'incertitude sur notre mesure de  $h$  meilleure que  $2 \text{ \AA}$ , aussi avons-nous pris une incertitude sur l'écart  $\Delta h_{mes}$  de  $\pm 2 \text{ \AA}$ . Les barres d'incertitude reportées sur la figure IV-7 tiennent compte de l'incertitude sur l'analyse par réflectométrie X et de l'incertitude sur les corrections.

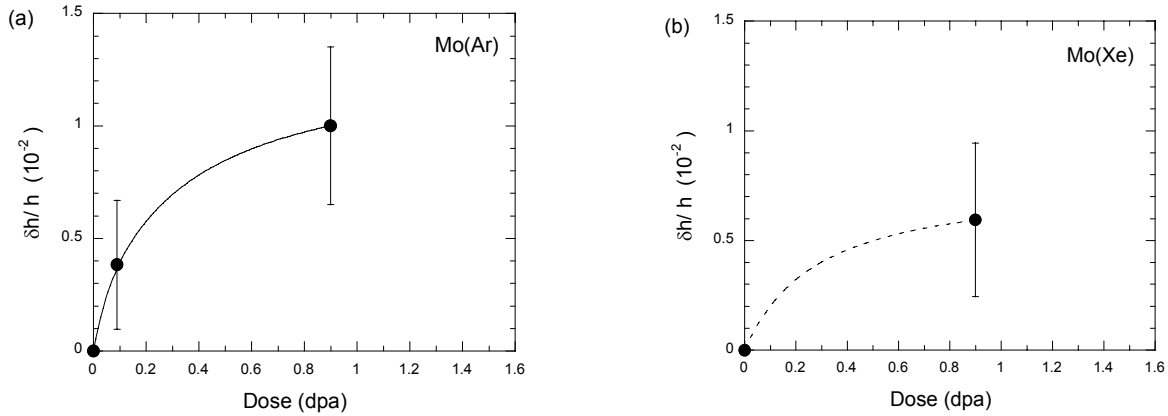


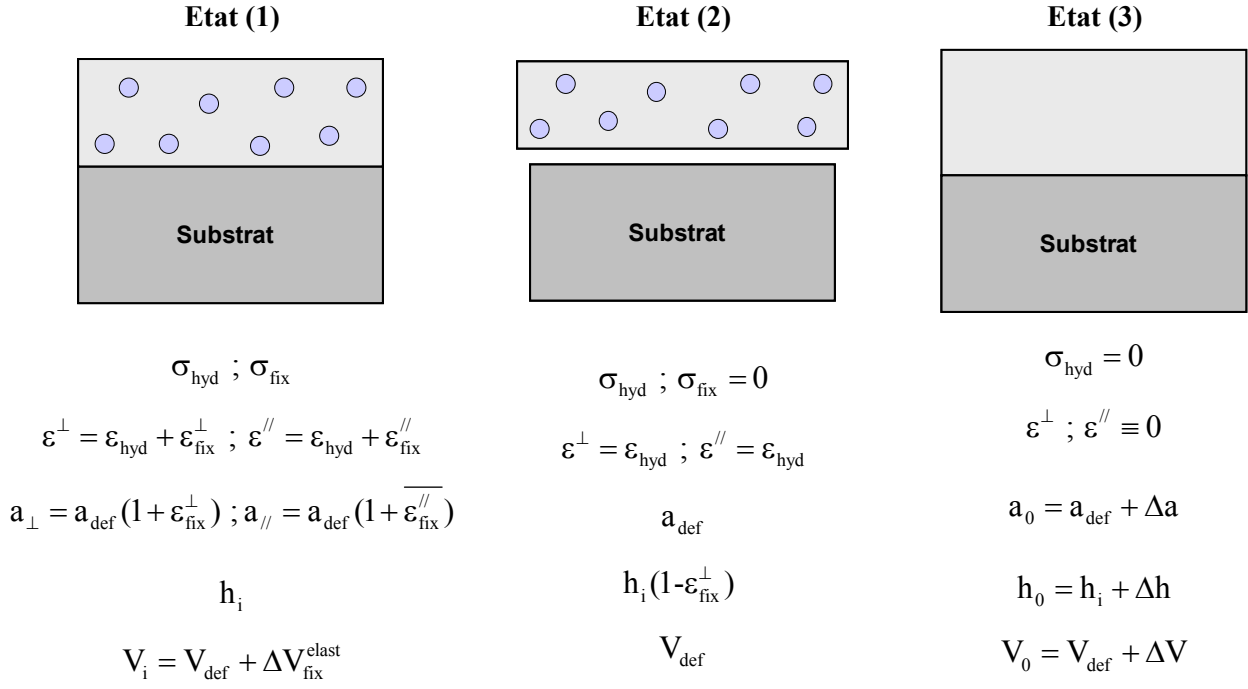
FIG. IV-7 : Variations relatives d'épaisseur des films (a) Mo(Ar) et (b) Mo(Xe) en fonction de la dose d'irradiation.

♦ Variations comparées des dimensions macroscopique et microscopique induites sous irradiation dans les films Mo(Ar) et Mo(Xe)

Nous avons montré précédemment la richesse d'information résultant de la comparaison de la mesure macroscopique de la longueur du film et de la variation du paramètre de maille cristallin lors de la production de défauts ponctuels dans un matériau massif (Eq. (4.21)). Nous allons transposer cette méthode au cas des films minces solidaires d'un substrat. Soulignons également, qu'ici, nous nous intéressons aux défauts produits lors de la croissance et à leur élimination, qui correspond à une relaxation des contraintes du film. Afin d'illustrer notre démarche, nous avons représenté schématiquement les différents états du film (Fig. IV-8).

L'état (1) représente le film déposé par pulvérisation sur un substrat, l'état (2) le film après croissance en situation auto-portée (relaxation des déformations élastiques provenant de la contrainte biaxiale de fixation) et enfin l'état (3) le film relaxé, c'est-à-dire sans défauts, sur son substrat. Les caractéristiques de ces différents états sont également indiquées sur la figure IV-8 ; nous y avons donné les déformations et les contraintes, avec  $\epsilon_{//}$  et  $\epsilon_{\perp}$  les déformations dans et hors du plan respectivement, ainsi que les quantités  $\Delta a$ ,  $\Delta V_{fix}^{elast}$ ,  $\Delta V$  sous forme algébrique, ne présumant pas de leur signe.  $V_{def}$  est égal à

$$3 \frac{a_{def}(\Phi = 0) - a_0}{a_0}$$



**FIG. IV-8 :** Représentation schématique en trois étapes de la relaxation d'un film mince en interaction avec un substrat et présentant des contraintes de croissance ayant une composante triaxiale dues à la présence de défauts ponctuels qui dilatent le réseau atomique (cf. texte).

En combinant la mesure de dimension macroscopique à la mesure de paramètre cristallin entre les états (2) et (3), nous obtenons tout naturellement une équation analogue à celle écrite lors de la production de défauts, au signe près cependant, puisque' ici  $\Delta a = a_0 - a_{\text{def}}$  et  $\Delta V = V_0 - V_{\text{def}}$  sont négatifs :

$$\left( \frac{\Delta V}{V_0} - 3 \frac{\Delta a}{a_0} \right) = c_{\text{int}} - c_{\text{lac}} \quad (4.22)$$

où les concentrations de défauts  $c_i$  et  $c_l$  sont celles de l'échantillon *après croissance*. Les deux valeurs caractéristiques  $a_0$  et  $a_{\text{def}}$  requises pour calculer  $\Delta a/a_0$  ont été précédemment déterminées (sect. 2.1.). En revanche, la mesure "macroscopique" de la variation d'épaisseur  $\Delta h$  est reliée de manière directe à la variation  $(V_0 - V_i)$  et non à  $(V_0 - V_{\text{def}})$ . On peut écrire :

$$\frac{\Delta h}{h_0} = \frac{V_0 - V_i}{V_0}$$

car la surface du film est égale à celle du substrat et invariante entre les états (1) et (3), *i.e.* le changement de volume est entièrement reporté dans la direction normale à la surface de l'échantillon.

La quantité  $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V_0 - V_{\text{def}}}{V_0}$  peut cependant s'exprimer en fonction de  $\Delta h/h_0$  moyennant une

correction liée au changement de volume provenant de la fixation du film de volume  $V_{\text{def}}$  sur substrat, soit :

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta h}{h_0} + \frac{V_i - V_{\text{def}}}{V_0} = \frac{\Delta h}{h_0} + \frac{\Delta V_{\text{fix}}^{\text{elast}}}{V_0} = \frac{\Delta h}{h_0} + \varepsilon_{\text{fix}}^{\perp} + 2\overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\parallel}}$$

où  $\overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\prime\prime}}$  (valeur moyenne des déformations selon les deux axes principaux du plans (110) du Mo) et  $\varepsilon_{\text{fix}}^{\perp}$  représentent les déformations élastiques du film avec défauts pris en référence à  $a_{\text{def}}$ . L'équation (4.22) s'exprime donc en fonction de  $\Delta h/h_0$  selon :

$$\left( \frac{\Delta h}{h_0} + \varepsilon_{\text{fix}}^{\perp} + 2\overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\prime\prime}} - 3 \frac{\Delta a}{a_0} \right) = c_{\text{int}} - c_{\text{lac}} \quad (4.23)$$

Cette équation est donnée dans l'hypothèse où le film est complètement relaxé à la dose finale et par conséquent libre de défauts en fin d'irradiation. Pour des fluences raisonnables, on peut noter sur les figures IV-9 que ceci n'est pas tout à fait le cas. Par conséquent, les termes apparaissant dans l'équation (4.23)

dépendent de la fluence d'irradiation, soit  $\frac{\Delta h(\Phi)}{h_0}$  et  $\frac{\Delta a(\Phi)}{a_0} = \frac{a_{\text{def}}(\Phi) - a_{\text{def}}(\Phi = 0)}{a_0} = f(\Phi) \frac{a_0 - a_{\text{def}}}{a_0}$ ,

avec  $f(\Phi)$  la fraction de défauts relaxée. Ainsi, le second membre de l'équation (4.23) peut se réécrire sous la forme :  $(c_{\text{int}} - c_{\text{lac}}) - (c_{\text{int}}(\Phi) - c_{\text{lac}}(\Phi)) = -(\Delta c_{\text{int}}(\Phi) - \Delta c_{\text{lac}}(\Phi)) = f(\Phi)(c_{\text{int}} - c_{\text{lac}})$ . La correction liée aux déformations élastiques résultant de la contrainte de fixation du film sur substrat à fluence d'ions  $\Phi$  dépend également de  $f(\Phi)$ , on montre relativement simplement qu'elle s'écrit  $(\varepsilon_{\text{fix}}^{\perp} + 2\overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\prime\prime}})f(\Phi)$ , soit encore  $(\varepsilon_{\text{fix}}^{\perp} + 2\overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\prime\prime}})_{\Phi=0} - (\varepsilon_{\text{fix}}^{\perp} + 2\overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\prime\prime}})_{\Phi} \equiv -(\Delta \varepsilon_{\text{fix}}^{\perp}(\Phi) + 2\Delta \overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\prime\prime}}(\Phi))$ .

Par conséquent, la variation relative de volume d'un film non contraint par son substrat s'exprime :

$$\frac{\Delta V^{\text{nc}}(\Phi)}{V_0} = \left( \frac{\Delta h(\Phi)}{h_0} - (\Delta \varepsilon_{\text{fix}}^{\perp}(\Phi) + 2\Delta \overline{\varepsilon_{\text{fix}}^{\prime\prime}}(\Phi)) \right) \quad (4.24)$$

Ainsi l'équation (4.23) donnée précédemment pour une relaxation totale des contraintes de croissance, accompagnée d'une élimination totale des défauts, s'écrit de façon plus générale :

$$\left( \frac{\Delta V^{\text{nc}}(\Phi)}{V_0} - 3 \frac{\Delta a(\Phi)}{a_0} \right) = -\Delta(c_{\text{int}}(\Phi) - c_{\text{lac}}(\Phi)) \quad (4.25)$$

Nous avons ici implicitement inclus pour les films Mo(Ar), par souci de simplification, la contribution des atomes d'argon piégés dans la matrice à celle des atomes de Mo interstitiels, dans la mesure où les volumes de relaxation associés sont proches. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion.

Nous sommes donc en mesure de comparer les évolutions relatives (cf. Fig. IV-9) du volume de la maille cristalline  $3\Delta a(\Phi)/a_0$  et du volume du film non contraint  $\Delta V^{\text{nc}}(\Phi)/V_0$  en fonction de la dose d'irradiation pour les deux types de film, Mo(Ar) et Mo(Xe), irradiés l'un et l'autre avec des ions Ar d'énergie 140 keV.

Malgré des incertitudes non négligeables, nous pouvons cependant dégager de manière significative plusieurs tendances :

- i) la différence  $\frac{\Delta V^{nc}(\Phi)}{V_0} - 3 \frac{\Delta a(\Phi)}{a_0}$  est fortement positive, ce qui signifie, d'après l'Eq. (4.25), que **les défauts prépondérants sont indéniablement de nature interstitielle**. Cette différence indique directement, au signe près, la variation de leur concentration en fonction de la fluence d'ions, et pour une relaxation totale (extrapolation à  $\Phi \rightarrow \infty$ ), l'excès de concentration en défauts prépondérants initialement présents. Notons toutefois que l'existence de paires de Frenkel ( $c_{int} \sim c_{lac}$ ) conduirait à des variations de  $3\Delta a(\Phi)/a_0$  très voisines de  $\Delta V^{nc}(\Phi)/V_0$  ;
- ii) la variation de volume du film non contraint  $\Delta V^{nc}(\Phi)/V_0$  lors du processus de relaxation est extrêmement petite, voire nulle aux incertitudes près. Si l'on se reporte à l'Eq. (4.18), ce comportement est en parfaite cohérence avec une population de défauts de type interstitiel, défauts qui présentent un très petit volume de formation ( $0,1 \Omega$ ) ; néanmoins, ces valeurs sont entachées d'une forte incertitude, elles ne pourront donc être plus précisément discutées ;
- iii) le terme  $-3\Delta a(\Phi)/a_0$  est en revanche très grand, ce qui est à relier à un fort effet de relaxation (Eq. (4.17)) de la matrice lors de l'introduction des auto-interstitiels ( $V_i^{rel} = 1,1 \Omega$ ) ; ce terme augmente avec la dose d'irradiation, mais l'extrapolation aux très grandes doses montre une **saturation**, laissant supposer, si l'on s'en réfère à la valeur attendue,  $3 \frac{(a_{def}(\Phi=0) - a_0)}{a_0}$ , qu'une relaxation complète est difficilement atteinte. Cet effet est confirmé par des irradiations à des doses de 6 dpa pour lesquelles la contrainte résiduelle  $\sigma_{fix}$  vaut encore  $-0,5$  GPa pour le film Mo(Ar). Ceci semble indiquer l'existence d'un régime stationnaire où les effets d'élimination des défauts et d'endommagement induit par les ions se compensent.

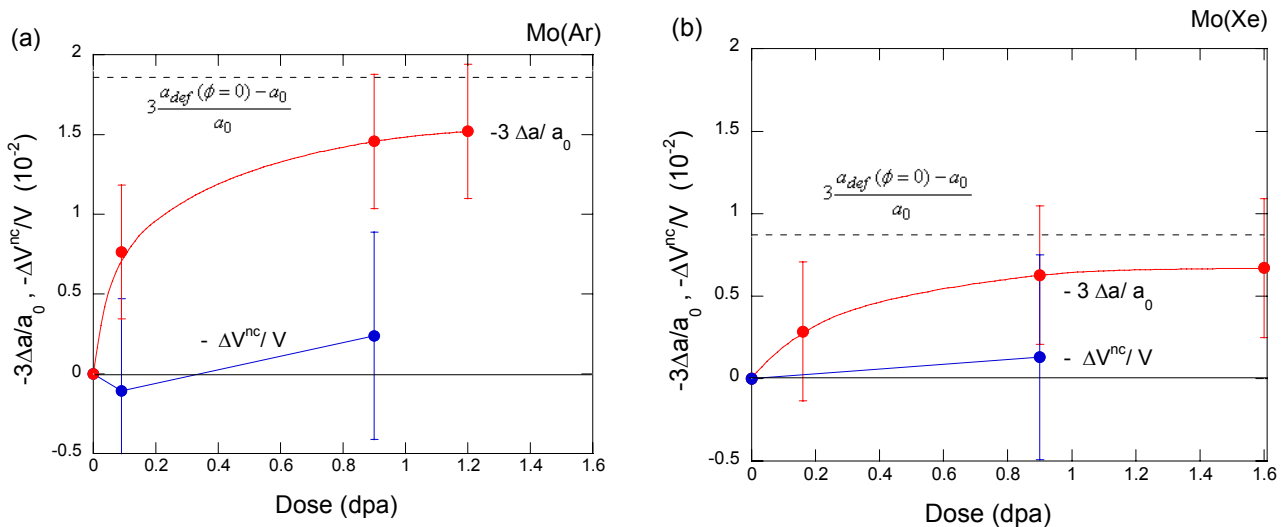


FIG. IV-9 : Variations relatives de volume et de paramètre cristallin en fonction de la dose d'irradiation (exprimée en dpa) de films de molybdène élaborés par pulvérisation avec des ions Ar et Xe ; la ligne horizontale tracée en pointillés indique la valeur attendue pour une relaxation complète, soit  $3(a_{def} - a_0)/a_0$ .

### 2.2.3. Discussion – conclusion

L'idée que les contraintes de compression des films élaborés par pulvérisation dans des conditions énergétiques (à basse pression, par application d'une tension bias en technique magnétron ou comme ici par pulvérisation directe par faisceau d'ions, ou encore évaporés thermiquement sous assistance par un faisceau d'ions) provient de l'introduction d'atomes dans le film en construction n'est pas nouvelle (cf. I.1.2.2). Nous avons cependant fourni une description cohérente de l'état de déformation/contrainte du film et montré que l'irradiation aux ions, en relaxant les contraintes, apporte des informations complémentaires permettant de décrire l'état initial et son évolution. L'état de contrainte de la matrice étudiée par diffraction X est triaxial, il inclut l'existence d'une contrainte hydrostatique en tension due à la formation de défauts durant la croissance et d'une contrainte de fixation en compression du film sur le substrat.

L'application aux films minces des concepts utilisés pour les matériaux massifs irradiés apporte ici des *preuves quantitatives convaincantes que les défauts de croissance, à l'origine des fortes contraintes de croissance observées dans ces films, sont de nature interstitielle*. L'introduction d'interstitiels en profondeur est obtenue via la formation de *séquences de remplacement* qui se produisent *le long de directions denses* ; l'incorporation des atomes est donc ici un processus de nature balistique et non spontané. Ce mécanisme diffère fortement de celui proposé par Chason (cf. I.1.2.1), qui propose une origine des contraintes de compression (quelques centaines de MPa seulement) dans les films minces basée sur l'incorporation d'atomes *dans les joints de grains* pilotée par la forte *différence des potentiels chimiques* entre la surface et les joints de grains.

## 2.3. Profils des pics de diffraction : informations semi-quantitatives sur le champ de déformation induit par les défauts de croissance

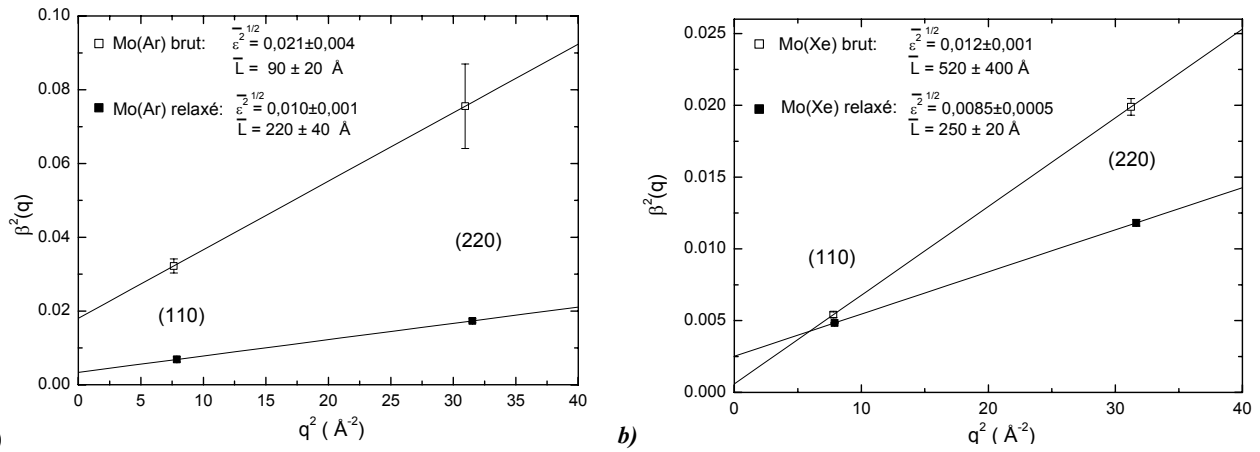
L'analyse de l'état de déformation/contrainte de nos films élaborés par pulvérisation met en évidence la présence d'une forte densité de défauts de nature interstitielle à l'origine des fortes contraintes de croissance observées dans ces films. Cette analyse ne nous donne aucune information sur la structure des défauts puisque les interstitiels, qu'ils soient isolés ou sous forme d'amas, provoquent une dilatation du réseau cristallin très similaire dans le molybdène. Les défauts créent par définition un champ de déformation très inhomogène qui est à l'origine d'une diffusion diffuse. L'étude de la diffusion près des pics de Bragg ou diffusion Huang est une technique puissante pour la caractérisation de la structure des défauts dans les monocristaux. Son application aux films minces texturés, ou même épitaxiés, est difficile en l'absence d'échantillon de référence, c'est-à-dire sans défauts. A notre connaissance, ce type d'analyse n'a pas été appliqué à l'étude des défauts dans les films minces.

Nous pouvons cependant espérer obtenir des informations sur la distribution des déformations par l'analyse des profils de diffraction, c'est la méthode de *la largeur intégrale* (cf. II.3.2.1). Combinée à la mesure de la variation du paramètre cristallin, cette méthode peut fournir quelques indications sur la densité de défauts et leur taille moyenne.

### 2.3.1. Distribution des déformations - Méthode de la largeur intégrale

Nous avons appliqué cette analyse aux films Mo(Ar) et Mo(Xe) avant et après relaxation des contraintes (1,2 et 1,6 dpa pour Mo(Ar) et Mo(Xe) respectivement). Les profils de diffraction des réflexions (110) et (220), c'est-à-dire correspondant à la diffusion cohérente à l'ordre 1 et 2 dans la direction de croissance, ont été enregistrés en utilisant le diffractomètre Seifert en 'configuration réflectivité X' (voir chapitre II sect. 3.3.2) ; du fait de la forte largeur des pics de diffraction, l'élargissement instrumental a été négligé. Ceci prouve d'ailleurs l'existence de grandes quantités de défauts, tels que joints de grains (*i.e.*, grain de taille finie), fautes d'empilement, dislocations, et défauts ponctuels.

Nous avons appliqué la méthode de Williamson-Hall en considérant les approches linéaire et quadratique des contributions à la largeur intégrale. Le facteur de forme  $K$  d'un pic de diffraction, défini comme le rapport de sa largeur à mi-hauteur à sa largeur intégrale, permet de déterminer le profil de pic adéquat : ainsi,  $K = 2/\pi = 0,65$  pour un profil Lorentzien et  $K = 0,94$  pour un profil Gaussien. Pour les pics observés expérimentalement, on trouve en général une valeur intermédiaire ; dans notre cas, le facteur de forme varie entre 0,80 et 0,89, ce qui indique que le profil gaussien est le plus adapté. D'ailleurs, l'approche linéaire donne des résultats peu probants, avec une valeur de  $\bar{L}$  pouvant dépasser l'épaisseur totale du film déposé. Nous reportons donc seulement ici les résultats déduits d'une analyse avec l'hypothèse de deux contributions gaussiennes. Les variations de  $\beta^2(q)$  en fonction de  $q^2$  sont représentées pour les deux types de films sur la figure IV-10.



**FIG. IV-10 :** Représentation de Williamson et Hall pour les films *a)* Mo(Ar) et *b)* Mo(Xe) et paramètres déduits de cette analyse en utilisant l'équation (2.33). Le carré de la largeur intégrale des raies (110) et (220) est reporté en fonction du carré du vecteur de diffusion. Dans le cas de Mo(Xe), la taille des symboles inclut la barre d'erreur expérimentale.

Les estimations de  $\bar{L}$  et  $\overline{\varepsilon^2}^{1/2}$  sont entachées ici de fortes incertitudes, pouvant atteindre 20% pour  $\overline{\varepsilon^2}^{1/2}$  et même 80% pour  $\bar{L}$  (Mo(Xe) brut) ! Néanmoins, on observe sans ambiguïté sur ces figures **l'importance de la contribution des microdéformations à la largeur intégrale** ( $\overline{\varepsilon^2}^{1/2}$  atteint des valeurs de 0,021 et 0,012 pour les films Mo(Ar) et Mo(Xe) respectivement) et une **réduction importante des microdéformations après irradiation**, donc lorsqu'une grande part des contraintes est relaxée. On constate également l'évolution sous irradiation de la taille des grains le long de la direction de croissance et, de

manière plutôt surprenante, selon des tendances opposées pour les deux types de films. Une croissance des cristallites (d'un facteur de l'ordre de 2,5) est observée pour le film Mo(Ar) et une réduction d'un facteur presque équivalent pour le film Mo(Xe). L'effet de croissance cristalline conjointement à l'élimination des défauts et distorsions associées est relativement naturel ; ce phénomène a déjà été observé sous irradiation aux ions dans des systèmes nanocristallins<sup>[Mayr2003 (c)]</sup> où se produisait également une relaxation des contraintes. Notons qu'il intervenait dans leur cas à très faibles doses d'irradiation. Pour les films Mo(Ar), les dimensions des cascades de déplacement induites par les reculs primaires (une taille caractéristique est celle des cascades induites par des reculs primaires d'énergie égale à la valeur médiane (cf. II.1.1)  $T_{1/2} = 12$  keV, soit approximativement 3-4 nm) sont comparables à la taille initiale des cristallites ( $\sim 9$  nm), par conséquent la présence de joints de grains à l'intérieur des cascades est très probable, ce qui autorise des réarrangement atomiques avec non-conservation des sites originels. C'est la situation inverse qui prévaut pour le film Mo(Xe) : les réarrangements atomiques au sein des cascades semblent "briser" la taille apparente des cristallites. Il est difficile d'interpréter cet effet ; deux hypothèses peuvent être avancées : cet effet pourrait être lié au mécanisme de relaxation lui-même lorsque la taille des cascades est très inférieure à  $\bar{L}$ , ou il pourrait résulter de la précipitation des atomes d'argon introduits par le faisceau d'ions.

Ainsi, la contribution des défauts à l'élargissement des raies est tout à fait "visible", la réduction significative observée lors de la relaxation le confirme. Ce tableau s'accorde remarquablement avec la présence de fortes distorsions du réseau provenant des particules insérées en position interstitielle lors de la croissance. Dans le cas de défauts ponctuels isolés, les champs de déformation sont localisés, l'intensité diffusée est faible et par conséquent ils n'induisent pas d'élargissement très significatif des pics. En revanche, la présence d'amas implique un renforcement de la diffusion du côté des grands angles concomitamment au déplacement de la position du pic vers les petits angles. Nous tenterons d'extraire et d'étudier cette contribution diffuse dans la section suivante.

Le lecteur spécialiste des défauts ponctuels peut être étonné qu'aucune mesure des variations de la résistivité électrique des films n'ait été présentée jusqu'ici. Cette grandeur est en effet très sensible à la présence de défauts au sens large (défauts ponctuels, joints de grains, amas...) qui réduisent le libre parcours des électrons. Nous avons effectué des mesures à température ambiante par la méthode des quatre points sur les films dans leur état initial et à différentes doses d'irradiation. Les résultats de ces mesures sont représentés sur les figures IV-11 simultanément aux variations relatives du paramètre de maille libre de contraintes  $\frac{\Delta a(\Phi)}{a_0} = \frac{a_{\text{def}}(\Phi) - a_{\text{def}}(\Phi = 0)}{a_0}$ . Les variations de la largeur intégrale  $\beta^2$  des pics (110) ainsi que ses deux contributions quadratiques  $(4\pi/\bar{L})^2$  et  $4\bar{\varepsilon}^2 q_{(110)}^2$  sont également reportées (Fig. IV-11-(b) et (d)).

Bien qu'imprécises en valeurs absolues, les valeurs des résistivités sont très fortes, ce qui est habituel pour des films dont les dimensions des cristallites sont de dimensions nanométriques. La réduction de la résistivité électrique du film Mo(Ar) en fonction de la dose est tout à fait classique et bien corrélée au processus d'élimination des défauts et de croissance cristalline. En revanche, on n'observe pas de diminution



de la résistivité du film Mo(Xe), sa variation reste faible voire augmente légèrement à forte dose. Ce comportement *a priori* surprenant, trouve une explication relativement simple si l'on considère les variations de sens opposé des deux contributions à la largeur intégrale. Le terme en  $(4\pi/\bar{L})^2$  augmente en fonction de la dose. Ainsi, pour le film Mo(Xe), la diminution de la taille des grains induite sous irradiation influence très significativement la valeur de la résistivité. Aussi, apparaît-il inapproprié, pour des films minces polycristallins, de se référer aux variations de résistivité électrique pour obtenir une quantification les concentrations de défauts.

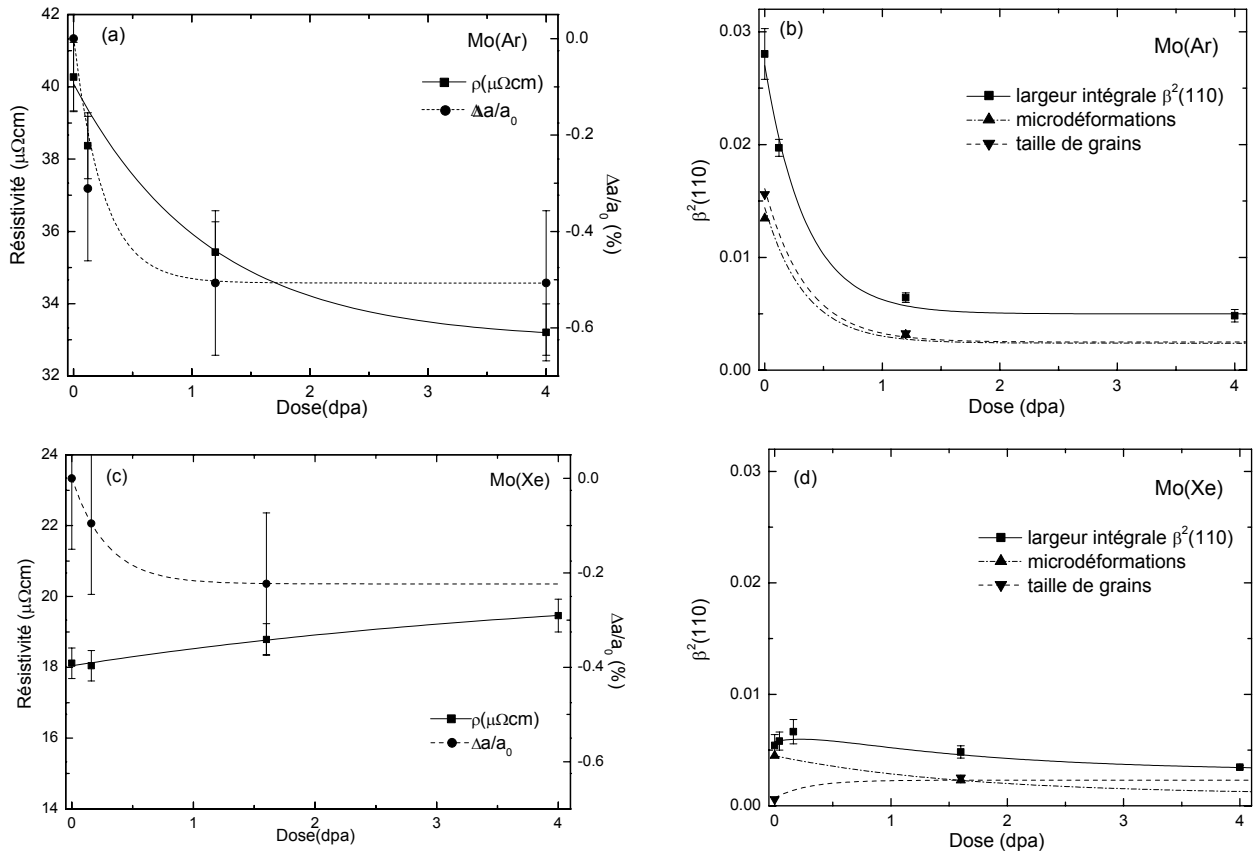


FIG. IV-11 : Variations de la résistivité électrique et du paramètre cristallin des films Mo(Ar) (a) et Mo(Xe) (c) en fonction de la dose d'irradiation ; les variations des deux contributions à la largeur intégrale, effet de dimension finie des cristallites et des déformations inhomogènes du réseau cristallin, sont également représentées en (b) et (d).

### 2.3.2. Diffusion diffuse près des pics de Bragg - Origine de l'asymétrie des pics de diffraction

La méthode de la largeur intégrale suppose que la contribution des déformations inhomogènes à l'élargissement du pic est symétrique. Compte tenu de la définition de la largeur intégrale (rapport de l'aire intégrée du pic à sa hauteur), il est cependant possible de la calculer quelque soit la forme de la raie. Nous avons mentionné au chapitre III (III.4.1.2) une forte asymétrie des pics de diffraction correspondant aux plans de croissance, impliquant un renforcement de la diffusion du côté des grands angles  $2\theta$ , soit du côté des grandes valeurs de  $q$ . Cette composante diffuse traduit clairement une distribution de déformations. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour l'expliquer.

Une première hypothèse que nous pouvons émettre au sujet de l'origine de cette asymétrie concerne un gradient de contraintes dans la direction de croissance. Cette hypothèse peut être écartée, puisque nous avons montré que le niveau de contrainte est indépendant de l'épaisseur des couches déposées.

Une seconde hypothèse serait une relaxation locale des contraintes produite par des atomes très énergétiques. Ce phénomène a été décrit dans plusieurs articles et modélisé par Davis<sup>[Dav1993]</sup> (cf. chapitre I.1.2.2) en terme d'effet de pointe thermique. Cette diminution a été vérifiée expérimentalement, notamment par Six *et coll.*<sup>[Six1990]</sup> qui montrèrent qu'une assistance par faisceau d'ions lors du dépôt de films de AlN par ablation laser entraînait l'apparition d'une contrainte de compression qui commençait à décroître à partir d'une énergie seuil, dans ce cas 500 eV pour des ions argon. Hsieh *et coll.*<sup>[Hsi1987]</sup> arrivèrent au même résultat avec des films de Cr déposés par une technique d'arc. En augmentant la tension de polarisation sur le substrat, l'état de contrainte des films passait de tension à compression puis, à partir d'une valeur seuil, diminuait jusqu'à atteindre une contrainte nulle. L'interprétation donnée à ces résultats est la suivante : l'énergie communiquée par les particules énergétiques augmente la mobilité des défauts ponctuels et permet ainsi leur annihilation. Dans notre cas, ce processus de relaxation est envisageable étant donné qu'une partie des atomes de gaz rétrodiffusés est très énergétique, 400 à 600 eV, comme en atteste la queue des spectres représentés sur la figure II-6. Leur proportion étant relativement faible, ces atomes rétrodiffusés pourraient induire des relaxations locales à l'origine de l'asymétrie des pics. Cette hypothèse est tout à fait plausible si l'on s'en réfère aux seuls films Mo(Ar), elle le devient beaucoup moins si l'on prend en compte l'existence d'une asymétrie dans les films Mo(Xe) pour lesquels la contribution des atomes rétrodiffusés très énergétiques, mais également celle des atomes pulvérisés, est négligeable.

Une troisième hypothèse serait d'attribuer cette asymétrie à des effets de relaxation plastique liés au fait que la contrainte atteinte dépasserait la limite d'élasticité de la structure cristalline. Les contraintes de compression observées dans nos films (~ 3,8 GPa) dépassent de très loin la limite d'élasticité observée dans le molybdène massif (typiquement 0,45 – 0,55 GPa, selon les données techniques fournies par Goodfellow). Cet effet de durcissement est bien connu dans les films minces, il n'est pas rare en effet que les contraintes approchent la limite d'élasticité théorique d'un cristal, soit approximativement une fraction du module de cisaillement, généralement ~ G/10. Ceci a fait l'objet de nombreuses modélisations se référant à la taille caractéristique des grains cristallins ou à l'épaisseur des couches dans les structures de type multicouche. Tous ces modèles reposent sur l'idée simple que les défauts, telles les surfaces, interfaces et joints de grains, sont des obstacles à la propagation des dislocations. Un modèle souvent adopté dans le cas des systèmes nanocristallins est le modèle d'Orowan modifié<sup>[Tho1993]</sup> ; ce modèle suppose que le mécanisme de déformation implique le mouvement d'une seule dislocation qui fléchirait entre les obstacles de manière à initier un glissement lorsque la contrainte atteint une valeur critique donnée par :

$$\sigma_{\text{Orowan}} = M \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \frac{1}{d} \ln\left(\frac{d}{b}\right), \text{ où } M \text{ est le facteur de Taylor } (\sim 2,75 \text{ pour les métaux c.c.}), \nu \text{ le coefficient}$$

de Poisson,  $b$  le vecteur de Burgers (~ 2,725 Å pour le molybdène) et  $d$  la taille des grains. Si nous prenons  $d = 10$  nm, nous obtenons une contrainte maximale de 3,8 GPa, comparable à la valeur observée dans les films Mo(Ar) ! Pour des grains de 5 nm, cette valeur est réduite de près d'un facteur 2. On peut alors

imaginer qu'un écoulement plastique se produise préférentiellement dans les grains de petite taille et puisse être à l'origine du gradient observé sur les distances. Cette idée d'écoulement plastique se produisant lorsque la limite d'élasticité est atteinte avait été évoquée par Kay *et coll.*<sup>[Kay1987]</sup> et Window *et coll.*<sup>[Win1988]</sup> pour rendre compte de l'élargissement des pics de diffraction des films de métaux réfractaires obtenus sous assistance ionique lorsque la contrainte croît. Plus récemment, l'existence d'une contrainte maximale en tension, comme en compression lorsque la tension négative de polarisation est augmentée sur le substrat, dans des films de chrome préparés par pulvérisation magnétron, était également attribuée à l'obtention de la limite d'élasticité de ces films<sup>[Mis1999]</sup>. Mettant à part l'aspect quantitatif de ce type de modèle, il nous est difficile d'appuyer très solidement cette hypothèse. Il est ici important de considérer que la contrainte est induite par l'incorporation de défauts de type interstitiel dans la structure cristalline, qui provoque son gonflement. Par définition, le champ de déformation ne sera pas homogène comme dans le cas d'une contrainte biaxiale à laquelle serait soumis le film. L'application de modèles du type de celui d'Orowan pour décrire le comportement plastique du film ne nous semble donc que peu raisonnable. De plus, nous avons observé une asymétrie aussi forte pour des films de molybdène déposés à 700°C en épitaxie sur substrat de saphir (cf. sect. 4), alors que ces films présentaient une taille des cristallites bien plus élevée que ceux déposés sur silicium à température ambiante.

En revanche, *cette composante diffuse s'accorderait bien à la présence de boucles d'interstitiels*, si l'on s'en réfère aux prédictions des modèles de diffusion diffuse près des pics de Bragg (pour une première approche, se référer à l'article de P. Ehrhart<sup>[Ehr1994]</sup> et pour plus de détails sur les expressions des différentes composantes et les diverses approximations, voir l'article de P.H. Dederichs<sup>[Ded1973]</sup>). L'intensité diffusée peut être décomposée en une somme de deux contributions : une composante diffuse symétrique de forte intensité (c'est elle que nous avons analysé en terme de contribution à la largeur intégrale) et une composante asymétrique dont l'amplitude est corrélée au niveau de contrainte (cf. III.4.3), donc à la densité de défauts. L'asymétrie du pic (110) est observée du côté des grandes valeurs de  $q$  et la position du maximum de ce pic décalée vers les faibles valeurs de  $q$  (par rapport à du molybdène massif). Ceci est tout à fait ***une signature de défauts interstitiels*** : le paramètre du réseau moyen est dilaté et la diffusion liée au champ de déformation créé par les défauts présente une traînée de diffusion à grands  $q$ . Afin d'appuyer cette affirmation, nous pouvons nous appuyer sur les équations donnant l'intensité diffuse près des pics de Bragg. En utilisant les notations  $q = (4\pi \sin \theta) / \lambda$ , module du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , et  $\vec{Q} = \vec{q} - \vec{G}$ , où  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque, l'expression générale de l'intensité diffusée dans le cas simple *de défauts ponctuels* s'écrit<sup>[Ehr1994]</sup>

$$S(q) = c \left| f_D - (L/c) \bar{f} + i \bar{f} \vec{q} \tilde{\rho}(\vec{Q}) \right|^2 \quad (4.26)$$

avec  $L/c = \sum_{n=1}^{N'} (1 - \cos \vec{q} \vec{\rho}_n)$ , où  $L$  est identique à l'exposant d'un facteur de Debye–Waller statique. Dans cette équation,  $c$  est la concentration des défauts,  $f_D$  l'amplitude de diffusion du défaut (atome manquant ou additionnel),  $\bar{f}$  le facteur de diffusion atomique moyen des atomes appartenant au réseau,  $\vec{\rho}_n$  le

déplacement de l'atome n de sa position idéale et enfin  $\tilde{\rho}(\vec{Q})$  la transformée de Fourier du champ de déplacement des atomes  $\rho(\vec{r})$ .

Dans l'hypothèse d'un champ de déplacement isotrope (cf. section 1.1.2),  $\rho(\vec{r}) = C \frac{\vec{r}}{r^3} = \frac{V^{rel}}{4\pi\Gamma} \frac{\vec{r}}{r^3}$ , on obtient  $\tilde{\rho}(\vec{Q}) = i \frac{V^{rel}}{\Gamma\Omega} \frac{\vec{Q}}{Q^2}$ , ainsi l'équation (4.26) s'écrit :

$$S(Q) = c \left| f_D - (L/c)\bar{f} + i \bar{f} \frac{V^{rel}}{\Gamma\Omega} \frac{q}{Q} \cos(\vec{q}, \vec{Q}) \right|^2 \quad (4.27)$$

Le terme dominant (carré du 3<sup>ème</sup> terme dans cette équation) varie en  $Q^{-2}$  et le second terme important vient de l'interférence de  $L/c$  avec ce 3<sup>ème</sup> terme.  $L$  étant positif, le signe de ce terme va dépendre du signe de  $V^{rel}$  (donc du signe du champ de déplacement, positif pour des interstitiels) et son amplitude va dépendre de la direction de  $\vec{Q}$ . Ceci conduit à une asymétrie lorsque l'on compare la diffusion de Huang à  $\pm Q$ , donc de part et d'autre du pic de Bragg. Ces deux contributions peuvent être extraites des mesures à  $\pm Q$  de la diffusion diffuse, on obtient la contribution symétrique ou diffusion Huang à proprement parler :

$$S_H(Q) = (S(Q_+) + S(Q_-)) / 2 = c |\bar{f}|^2 \left| \frac{V^{rel}}{\Gamma\Omega} \frac{q}{Q} \cos(\vec{q}, \vec{Q}) \right|^2 \quad (4.28)$$

et la contribution asymétrique :

$$S_{asym}(Q) = (S(Q_+) - S(Q_-)) / 2 \quad (4.29)$$

Pour des *amas de défauts*, la diffusion Huang présente la même dépendance à petits  $Q$  que pour les défauts ponctuels mais son amplitude est amplifiée par un facteur  $n_{amas}$  qui représente le nombre d'interstitiels dans un amas (boucle) :

$$S_H^{n_{amas}} \cong n_{amas} S_H$$

On comprend ainsi que lorsque la concentration de défauts  $c$  est très grande et que les défauts sont condensés, l'intensité diffusée sera grande. Nous avons dans le cas présent des densités inhabituelles en défauts interstitiels,  $S_H$  est donc grand. La contribution asymétrique creuse le pic du côté des  $Q$  négatifs et donne une traînée à  $Q$  positif.

Il était tentant de comparer ces prédictions théoriques aux résultats expérimentaux, mais la grande difficulté dans les films minces est d'extraire  $S(Q)$ . En effet, nous n'avons pas de référence de film "sans défaut". Nous avons par ailleurs mis en évidence une évolution de la taille des cristallites qui empêche de prendre l'échantillon "relaxé" en référence. Nous pouvons seulement extraire la contribution asymétrique à partir de l'équation (4.29), les deux contributions de l'intensité diffuse de Huang s'éliminant ainsi que tous les effets liés à une distribution symétrique de la taille des cristallites. Nous reportons l'intensité diffuse  $S_{asym}(Q)$  ainsi obtenue dans une représentation log-log (Fig. IV-12).

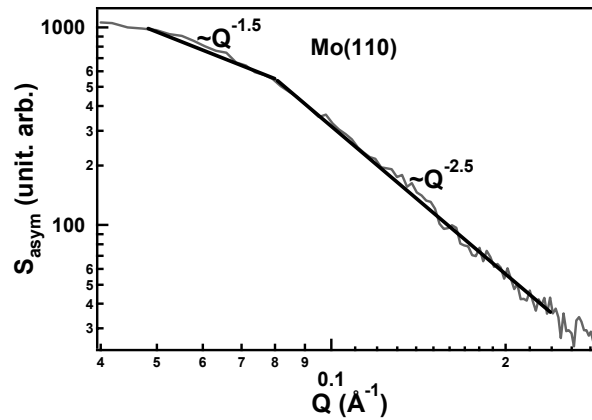


FIG. IV-12 : Contribution diffusée asymétrique,  $S_{asym}(Q)$ , en fonction de l'écart  $Q$  à la position du pic de Bragg près de la réflexion (110).

La pente de la droite dans le domaine des plus petits  $Q$  pour lequel les expressions précédentes s'appliquent indique un comportement assez proche de  $Q^{-1.5}$ , voire  $Q^{-2.5}$  à plus grand  $Q$ , et non exactement en  $Q^{-1}$ . Nous avons néanmoins en tout point une *preuve qualitative de la présence de petits amas d'interstitiels*, mais cette tentative d'analyse n'apporte aucune preuve quantitative. Notons enfin qu'il est en fait ici très difficile de déterminer l'intensité diffusée très près du pic de Bragg en raison de l'élargissement lié aux effets de taille.

Une dernière remarque, lorsque les défauts sont sous forme d'amas ou boucles, une forte différence de comportement de l'intensité diffuse de Huang (contribution symétrique) est attendue de part et d'autre de  $Q \sim 1/R_0$  : d'une loi en  $Q^{-2}$  à  $Q \leq 1/R_0$ , on assiste à un effondrement de  $S_H$  à  $Q \geq 1/R_0$  selon une loi en  $Q^{-4}$  (où  $R_0$  est le rayon de la boucle). Nous ne pouvons malheureusement pas déterminer cette valeur critique  $Q_C$ . Il est cependant possible d'estimer la valeur de  $Q$  au pied du pic, qui nous donne une limite supérieure pour  $Q_C$  et donc une limite basse pour  $R_0$ , soit ici très approximativement  $10\text{\AA}$ .

### 3. Aspects cinétiques du processus de relaxation des contraintes

#### 3.1. Evolution sous irradiation aux ions de la morphologie de surface et de la microstructure des films

L'étude des morphologies de surface par les techniques de microscopie en champ proche est un moyen d'examiner la dynamique des surfaces durant la croissance du film. L'étude de la morphologie de surface d'un film soumis à une irradiation post-croissance et en particulier lorsqu'un état stationnaire est atteint, associée à l'étude de l'évolution des contraintes, a apporté des informations complémentaires sur les mécanismes de relaxation des films amorphes ou nanocristallins. Un effet de lissage de la surface accompagné de la formation d'une nouvelle structure latérale était mis en évidence quel que soit le signe de la contrainte initiale<sup>[Mayr2003 (a), Mayr2003 (b)]</sup>; les modifications observées étaient alors attribuées à un transport de masse par flux visqueux<sup>[Mayr2003 (c)]</sup>.

Nos films sont soumis à de très fortes contraintes de croissance en compression, ils possèdent une très bonne cristallinité. A la lumière des résultats précédents, il nous est apparu intéressant d'examiner et de comparer l'évolution de la morphologie de surface avant et après irradiation. Nous présentons ici les observations obtenues par microscopie à force atomique en mode "tapping" sur un film Mo(Ar), vierge (juste élaboré) et (juste) irradié à une dose de 0,9 dpa, d'épaisseur 70 nm et déposé sur un substrat de silicium.

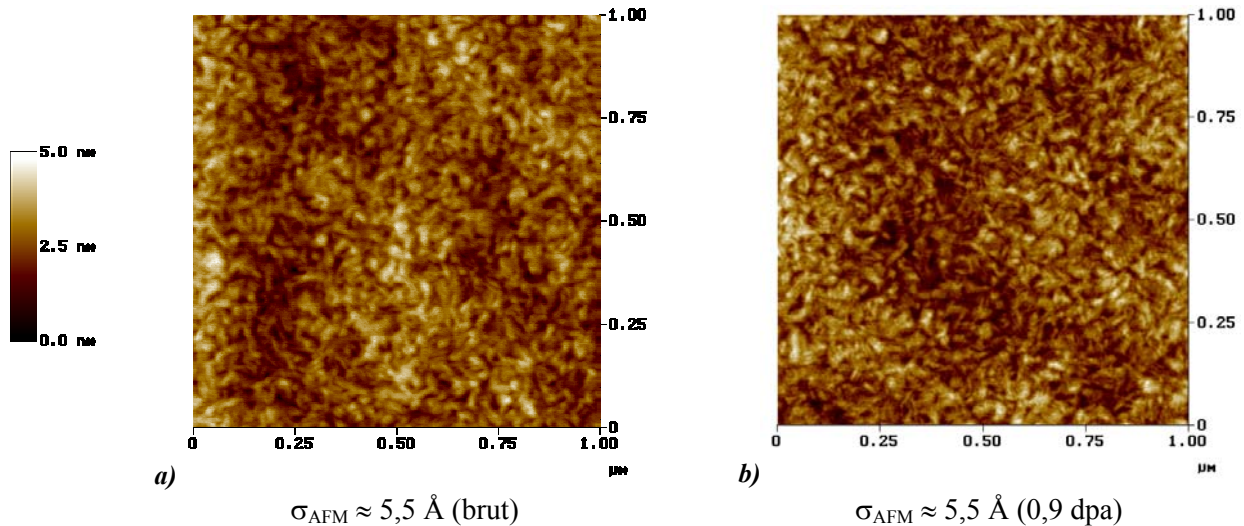


FIG. IV-13 : Images en microscopie à force atomique de la topographie de surface d'un film Mo(Ar) a) avant irradiation et b) après irradiation à 0,9 dpa, et valeurs des rugosités  $\zeta$  correspondantes.

Le constat est clair : l'irradiation n'a provoqué aucune modification de l'état de surface, tant du point de vue de la forme des structures latérales que de la rugosité. Des observations à de plus grandes échelles ( $5 \times 5$  ou  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ ) ne laissent apparaître aucune structure de relaxation par cloquage, la relaxation induite par l'irradiation est donc bien un mécanisme qui met en jeu des réarrangements atomiques à l'échelle microscopique. Une caractérisation des corrélations structurales de surface peut être obtenue en considérant la « densité spectrale en puissance ». Quel est l'intérêt de ces spectres par rapport à la rugosité ? Prenons les deux surfaces représentées sur la figure IV-14.

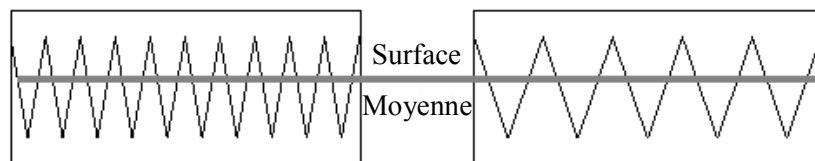


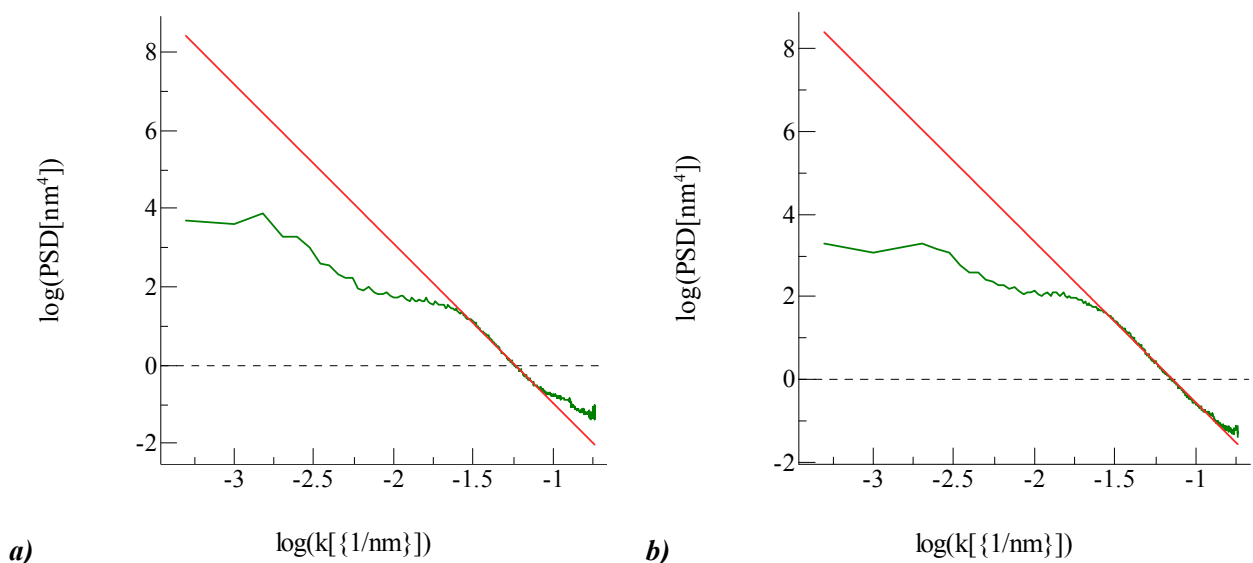
FIG. IV-14 : Représentation schématique de deux types de surface différents possédant néanmoins la même rugosité.

Elles possèdent toutes deux des crêtes et des vallées équidistantes de la surface moyenne : elles ont donc même rugosité. Cependant, l'une des surfaces présente nettement plus de pics que l'autre. Si l'on assimile les dimensions latérales des structures (ici les pics) qui constituent les surfaces à des longueurs d'onde, un moyen de différencier ces surfaces est de déterminer le poids (puissance) de chaque longueur d'onde sur la topographie. On définit la *densité spectrale en puissance* ('Power Spectral Density PSD') comme étant la moyenne quadratique de la fonction  $h(\vec{q})$  :  $\text{PSD}(\vec{q}) = \langle |h(\vec{q})|^2 \rangle$ , où  $h(\vec{q})$  est la transformée de Fourier spatiale de la topographie de surface  $h(\vec{x})$  représentant la hauteur verticale pour un vecteur position  $\vec{x}$  ( $x, y$ ) défini par rapport à la surface moyenne. En régime stationnaire, cette fonction possède la propriété de

montrer un comportement décrit par une loi puissance, dont l'exposant est caractéristique du mécanisme de transport atomique sur la surface étudiée. Herring<sup>[Her1950]</sup> ainsi que Mullins<sup>[Mul1959]</sup> ont établi une corrélation entre les mécanismes de transport et leurs vitesses qui sont décrites par des lois puissance. Quatre mécanismes de transport ont été identifiés :

- *flux visqueux*, caractérisé par une loi en  $q^{-1}$
- *évaporation-recondensation*, caractérisé par une loi en  $q^{-2}$
- *diffusion en volume*, caractérisée par une loi en  $q^{-3}$
- *diffusion de surface*, caractérisée par une loi en  $q^{-4}$

Nous avons donc déterminé les spectres puissance des deux images précédentes. Ils sont tracés en échelle log-log sur la figure IV-15.



**FIG. IV-15** : Spectres puissance des images AFM présentées ci-dessus et relatifs à un film Mo(Ar) observé *a)* avant irradiation et *b)* après irradiation ; la représentation est ici donnée en fonction du module  $k = 1/q$ .

Aux hautes fréquences, on observe sur le spectre du film brut un comportement en  $q^{-4}$ , ce qui suggère que la diffusion de surface serait le mécanisme dominant. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, l'énergie apportée par les particules incidentes aux adatoms durant le dépôt par pulvérisation ionique permet d'activer les processus de diffusion en surface<sup>[Mayr2002]</sup>, mais n'est cependant pas suffisante pour provoquer une diffusion en volume, à plus forte raison dans un matériau réfractaire déposé à température ambiante. L'allure du spectre avant et après irradiation est identique, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de changement significatif de la taille/forme des structures latérales et verticales. D'une manière plus globale les spectres de réflectométrie X des échantillons Mo(Ar) brut et irradié (Fig. IV-6) laissaient entrevoir ce résultat. Nous pouvons donc remarquer, qu'à la différence des films métalliques amorphes, la relaxation des contraintes sous irradiation ne met pas en jeu un transport important de matière vers la surface de type écoulement visqueux. La topographie de surface de nos films est donc inchangée : ce résultat montre que la relaxation des contraintes sous irradiation préserve la qualité de surface des films élaborés par pulvérisation, c'est-à-dire leur très faible rugosité.

On peut enfin noter la présence d'une rupture de pente, dont la position est caractéristique d'une longueur de corrélation latérale des structures cristallines de surface. Cette rupture de pente n'étant pas franche, nous pouvons retenir comme ordre de grandeur une taille d'environ 500 Å.

### 3.2. Cinétique de relaxation des contraintes : mesure *in situ* de la courbure par méthode optique

Nous avons enregistré *in situ* pendant l'irradiation les changements de la contrainte biaxiale du film. Nous avons pour cela mesuré la courbure d'une 'bilame' Mo/substrat (dimensions 0,9×3 cm<sup>2</sup> et épaisseur 205 µm) par une méthode optique de mesure de la déflexion d'un faisceau laser. Le dispositif mis au point au laboratoire a été décrit dans le chapitre II (cf. II.4.1). Pour cette mesure, une rotation de la lame d'un angle de 27° relativement à la direction du faisceau d'ions est effectuée afin de permettre un balayage optique du faisceau laser en incidence normale.

Le calcul des doses d'irradiation et des profils des atomes déplacés pour cette incidence est réalisé à l'aide du code SRIM. Nous avons déterminé qu'une énergie des ions incidents de 200 keV était nécessaire afin d'avoir un profil d'endommagement le plus homogène possible pour cette étude de la relaxation des contraintes d'un film de 70 nm d'épaisseur. Le profil en énergie déposée sous forme élastique,  $F_D$ , par les reculs primaires ainsi que celui des déplacements atomiques,  $N_d$ , sont représentés sur les figures IV-16. Le profil d'énergie déposée est relativement bien centré sur le film ; la densité des déplacements créés à l'interface coté Si est cependant non négligeable, ceci résulte de la forte différence des énergies seuil des déplacements atomiques des atomes Si (~ 15 eV) relativement à ceux de Mo (~ 60 eV). La conversion de la fluence d'ions en dose moyenne (exprimée en déplacements par atome) donne ici une correspondance de 0,18 dpa pour 10<sup>14</sup> Ar/cm<sup>2</sup> pour le film de molybdène.

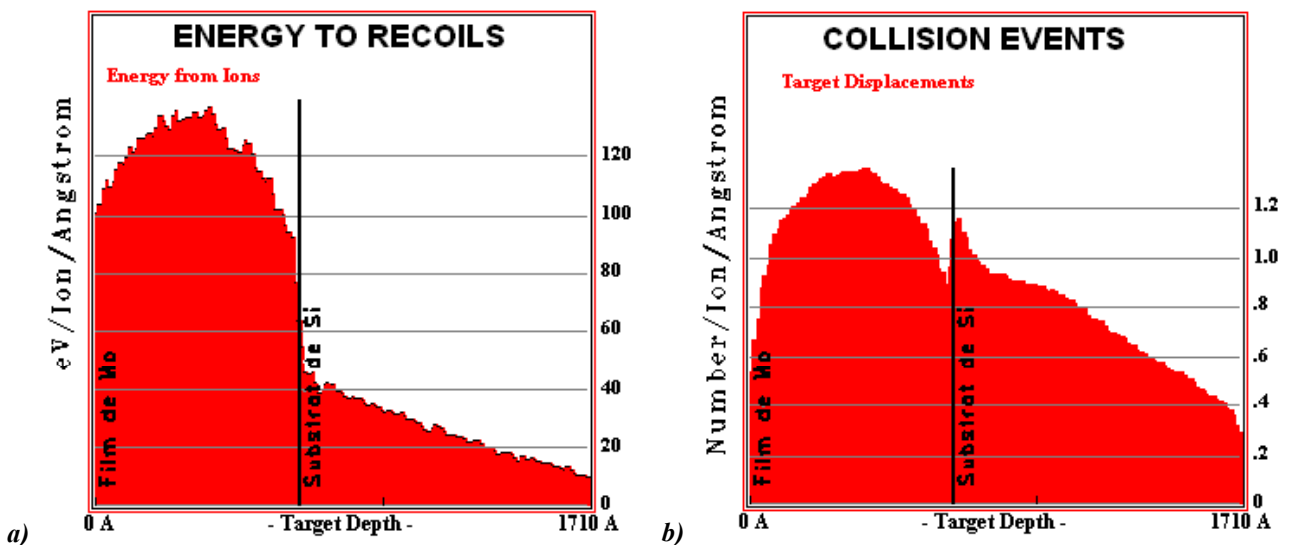


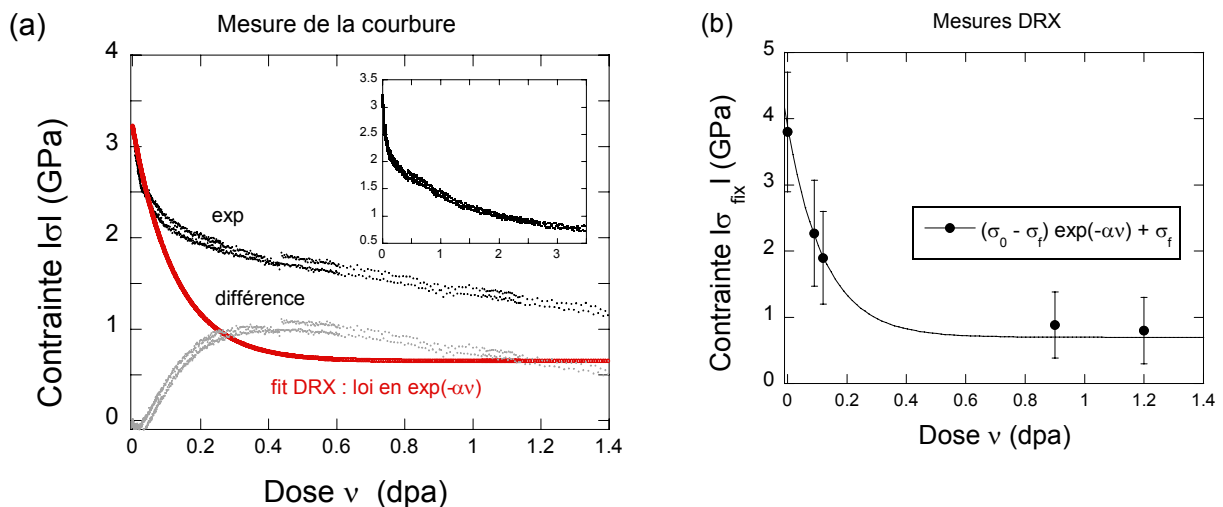
FIG. IV-16 : a) Energie transférée,  $F_D$ , par ion incident Ar 200 keV ( $i = 27^\circ$ ) sous forme de collisions élastiques aux reculs primaires par unité de profondeur, dans le film et le substrat de silicium ; b) Nombre moyen de déplacements atomiques induits par ion,  $N_d$ .



La mesure de la courbure a été réalisée de manière ininterrompue durant le temps d'irradiation et les valeurs obtenues étaient enregistrées à chaque balayage du faisceau laser sur l'échantillon. La conversion temps – fluence est assurée par le relevé, effectué parallèlement, de la charge reçue sur l'intégrateur. Nous nous affranchissons ainsi des variations du flux d'ions pendant l'irradiation. La valeur de la contrainte est ensuite calculée en utilisant l'équation de Stoney (cf. II.4.1), où le module biaxial du silicium vaut 180,5 GPa et les épaisseurs du substrat et du film respectivement 205  $\mu\text{m}$  et 70 nm.

Les réglages optiques et la mesure de la courbure initiale de l'échantillon étaient tout d'abord réalisés *ex situ*, puis contrôlés *in situ* lorsque la lame est installée sur le porte échantillon dans la chambre d'implantation. Ce test permet de vérifier les réglages optiques, plus précisément de vérifier que le miroir pivotant et le détecteur optique (CCD) sont bien rigoureusement dans le plan focal de la lentille. En effet, un allongement significatif de la distance lentille – échantillon affecterait les résultats de la mesure dans l'éventualité où ce réglage serait incorrect. Les résultats des mesures de relaxation de la contrainte sont illustrés sur la figure IV-17.

L'évolution de la contrainte est monotone, elle peut néanmoins se décomposer en deux stades : à très basses doses ( $< 0,1$  dpa), la relaxation est très rapide, laissant présager une décroissance exponentielle ; puis, pour  $v_{\text{dpa}} > 0,1$  dpa, on assiste à un essoufflement très surprenant du phénomène. Nous avons représenté parallèlement à cette figure (Fig. IV-17 (b)) les résultats des mesures déduites de l'analyse par diffraction X sur deux films Mo(Ar) irradiés à différentes doses.



**FIG. IV-17** : Relaxation sous irradiation aux ions Ar de la contrainte (en compression) d'un film de molybdène Mo(Ar) déposé sur substrat de silicium (001). (a) : mesures déduites de la courbure de la bilame Mo/Si (en insert évolution sur un plus large domaine en dose d'irradiation) et comparaison avec les résultats renormalisés de l'analyse X (cf. texte) ; (b) : contraintes biaxiales de fixation déduites de l'analyse des déformations et meilleur ajustement à une loi de décroissance exponentielle.

Notons tout d'abord une différence sur les valeurs initiales des contraintes déduites des deux types d'analyse : la contrainte obtenue par une mesure directe de la courbure du substrat est inférieure ( $\sim -15\%$ ) à celle déduite de la mesure des déformations élastiques. Cette différence peut résulter d'un adoucissement des constantes élastiques des films de molybdène élaborés par pulvérisation, les valeurs déduites de l'analyse des spectres de diffraction des RX seraient alors surestimées puisque nous nous sommes référés aux valeurs du molybdène massif. L'estimation des constantes  $C_{44}$  et  $C_{33}$  de ces films a été obtenue par mesure des vitesses

de propagation d'ondes acoustiques reposant sur l'analyse des spectres de diffusion Brillouin de la lumière (coll. Ph. Djemia, LPMTM, Paris-Nord) et de réflectivité par acoustique picoseconde (coll. B. Perrin et F. Ganot, INSP, Paris). Une réduction des valeurs relativement à celles du molybdène massif, - 14,5% sur  $C_{33}$  et  $\sim - 23\%$  sur  $C_{44}$  est effectivement observée. La différence observée sur les valeurs de la contrainte, déduites des deux méthodes, serait donc liée à l'adoucissement ( $\sim - 10$  à  $- 15\%$ ) du module biaxial. La forte densité de défauts dans le film pourrait être tenue pour responsable de cet effet d'adoucissement. En effet, nous remarquons un léger durcissement (1,5 à 2% aux incertitudes de mesures près), après une dose d'irradiation de 1,2 dpa.

Un relativement bon accord, aux très basses doses d'irradiation, semble être observé entre les cinétiques de relaxation déduites des deux types de mesure : mesure macroscopique de la contrainte et mesure à l'échelle microscopique des déformations. La différence de comportement à plus hautes doses est surprenante et peu explicable si l'on ne considère que les modifications induites dans le film. Nous devons alors très certainement attribuer ce comportement à des modifications structurales de l'interface film/substrat ou du substrat lui-même, susceptibles d'influencer l'état de contrainte de notre bilame. L'influence du mélange interfacial ne peut *a priori* être exclue, l'évolution de ce processus est bien connue et, sauf rares exceptions, suit une loi en  $\phi^{1/2}$ , et ceci naturellement dès les premiers stades de l'irradiation. Néanmoins, sur la base d'un mélange collisionnel et en tenant compte de l'énergie déposée à l'interface Mo/Si, on peut estimer à 0,4 nm la largeur ( $2\sigma$ ) du profil d'interdiffusion lorsque la dose reçue par le film est de 0,2 dpa. L'influence du mélange sur la contrainte induite ne peut donc être très significative. Un second phénomène, ***l'endommagement du silicium***, peut en revanche influencer sensiblement nos mesures. Nous avons noté précédemment la création de défauts en densité non négligeable dans le substrat. L'évolution de la contrainte lors de l'irradiation par des ions très énergétiques (domaine du MeV) dans le silicium est bien connue et a fait l'objet d'une étude de C. Volkert<sup>[Vol1991]</sup>. Cette étude est non seulement l'une des rares études *in situ* mais, à notre connaissance, aussi la première. Nous avons reproduit cette expérience avec des ions dans la gamme des centaines de keV sur une lame de silicium de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les résultats obtenus lors d'une irradiation avec des ions Kr de 340 keV sont reportés sur la figure IV-18.

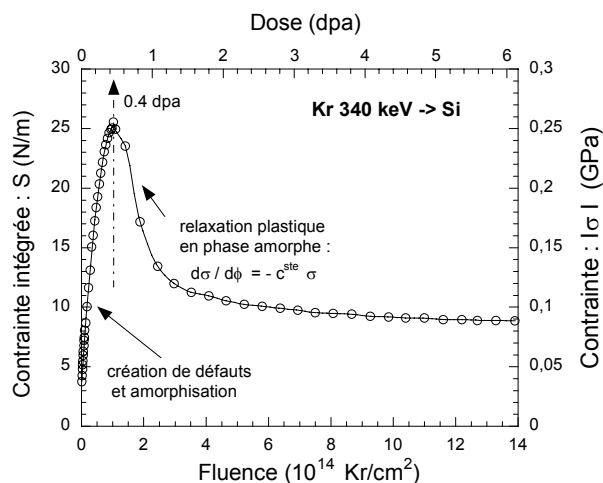


FIG. IV-18 : Contrainte moyenne (en compression) induite dans la zone endommagée d'un échantillon de silicium implanté sous incidence normale avec des ions Kr d'énergie 340 keV.

L'évolution de la contrainte est similaire à celle décrite par C. Volkert avec des ions d'une dizaine de MeV. On assiste à une augmentation de la contrainte (en compression) lors de la création de défauts, processus conduisant à l'amorphisation du silicium, suivie d'une étape de relaxation de cette phase amorphe par un mécanisme de fluage de type newtonien correspondant à un écoulement visqueux. Nous ne souhaitons pas discuter plus amplement cette évolution qui sort du cadre de l'étude présente. Il est certain que la création de défauts et l'amorphisation du silicium se produisent dans la bilame Mo/Si. En revanche, nous ne pouvons rien dire sur l'amplitude du mécanisme de relaxation par flux visqueux qui met en jeu un transport vers la surface.

Compte tenu des remarques précédentes, nous avons donc choisi de modéliser l'évolution de la contrainte déduite des analyses par DRX plutôt que celle issue des mesures optiques. Partant de l'hypothèse que chaque ion va induire une variation élémentaire de la contrainte proportionnelle à la fraction de la contrainte restante, variation qui est évidemment fonction des caractéristiques de l'irradiation (rapport des masses, énergie...) au travers de la section efficace de relaxation  $a_{rel}$ , on peut écrire :

$$d\sigma(\phi) = -a_{rel}\sigma(\phi)d\phi$$

Cette idée conduit tout naturellement à décrire le processus de relaxation selon une loi du type :

$$\sigma(\phi) = \sigma_0 \exp(-a_{rel}\phi)$$

qui peut encore se réécrire en fonction de la dose en dpa :

$$\sigma(v_{dpa}) = \sigma_0 \exp(-\alpha_{rel}v_{dpa}) \quad (4.30)$$

où  $\alpha_{rel}$  est un coefficient caractéristique (sans dimension) défini par atome, relié à la section efficace par la relation  $a_{rel} = 0,18 \times 10^{-14} \alpha_{rel} \text{ cm}^2$  (si la fluence  $\phi$  est donnée en ions/cm<sup>2</sup>).

L'ajustement des données expérimentales à cette loi met en évidence une décroissance exponentielle effective mais dont la valeur asymptotique à fortes doses ne tend pas vers une contrainte nulle : on observe une valeur à **saturation** de 0,7 GPa (en valeur absolue), ce qui nécessite d'ajouter un paramètre supplémentaire,  $\sigma_{sat}$ , à la loi précédente. L'existence d'une contrainte résiduelle à hautes doses peut provenir de la contrainte créée par les ions implantés mais peut également indiquer que des défauts resteraient piégés sur certains puits de surface ou impuretés. Cet effet de saturation avait été également souligné lors de la discussion des résultats présentés dans la partie 2.2. La valeur  $\alpha_{rel}$  (8,045), déduite de cet ajustement, implique une section efficace de relaxation  $a_{rel} = 1,45 \text{ nm}^2$ , soit un volume de relaxation par ion de  $\sim 100 \text{ nm}^3$ , valeur grande mais cependant compatible avec le volume perturbé par le passage de l'ion dans le film.

Nous avons alors comparé (Fig. IV-17 (a)) cette évolution à celle des mesures de contrainte par la méthode de la courbure, en normalisant toutefois à la valeur initiale de la contrainte mesurée expérimentalement. Un relativement bon accord est observé aux très petites doses, inférieures à 0,1 dpa, le désaccord est en revanche flagrant à plus hautes doses et apparaît plus distinctement en traçant la différence. Cette différence entre les deux cinétiques d'évolution de la contrainte est tout à fait réminiscente de la courbe observée lors de l'endommagement du silicium (Fig. IV-18). La contrainte maximale apparaît supérieure à celle induite lors de l'amorphisation du silicium par les ions Kr. Notons que cette valeur est une valeur

apparente qui nécessite d'être corrigée en tenant compte de l'épaisseur du silicium endommagé et non de celle du film de molybdène, par ailleurs l'équilibre des forces et des moments doit être réécrit pour un système composite constitué de trois lames. Nous ne discuterons pas plus précisément l'amplitude de cet effet, des études complémentaires sont en effet nécessaires pour appuyer cette hypothèse. Soulignons cependant pour la bilame Mo/Si une atténuation apparente du processus de relaxation de la contrainte après amorphisation du silicium (conduisant à une majoration de la valeur atteinte à forte dose), pouvant être due au revêtement du substrat de Si par un film de Mo cristallin et adhérent.

### 3.3. Mécanismes de relaxation sous irradiation - Discussion

Malgré toutes ses potentialités, l'étude du processus de relaxation sous irradiation aux ions a fait l'objet de relativement peu de travaux. A notre connaissance, les premières études ont concerné la mise en évidence par diverses méthodes (DRX, C-RBS, mesure de courbures) couplées éventuellement à des études cinétiques, d'une relaxation des déformations dans des super-réseaux. Citons, par exemple, les études de Mantl *et coll.*<sup>[Man1987]</sup> dans W/Mo, de Hues *et coll.*<sup>[Hues1989]</sup> dans le système Ag/Co, de notre groupe dans les systèmes Cu/W<sup>[Bad1993]</sup>, Fayeulle *et coll.*<sup>[Fay1999]</sup> dans des multicouches TiN/BCN. Des observations en microscopie électronique ont été également menées sur des hétéro-structures épitaxiées Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> sur substrat de Si par Holländer *et coll.*<sup>[Hol1999]</sup>, Glasko *et coll.*<sup>[Gla1999]</sup>. Plus récemment, plusieurs études ont été reportées dans des matériaux réfractaires, l'étude de Nowak *et coll.*<sup>[Now1999]</sup> dans des films de HfN soumis à de fortes contraintes de compression, celles des groupes de Ziemann à Ulm<sup>[Boy2000]</sup> et de Möller à Dresde<sup>[Fitz2002]</sup> portant sur des revêtements durs de BN cubique. Les réarrangements atomiques provenant des effets de pointe thermique dans les cascades de déplacements sont en général simplement invoqués pour expliquer ce processus, interprétation rejoignant d'ailleurs l'effet de relaxation observé pour des conditions d'assistance ionique très énergétiques lors de la croissance des films minces (cf. résultats expérimentaux cités au III.4.3 et le modèle de Davis, chapitre I.1.2.2). Dans les couches épitaxiées de semi-conducteurs, de qualité quasi-monocristalline, la relaxation ne se produit que pour des irradiations à haute température ou pour des irradiations suivies de recuits thermiques, elle prend place par la formation de défauts étendus (boucles de dislocation, cavités...) pouvant être éventuellement formés dans le substrat, voire par modification de structure de ce dernier.

Un intérêt plus récent aux détails de la cinétique de relaxation et aux mécanismes à l'échelle microscopique a suscité des études spécifiques dans des films métalliques purs ou alliages. Une attention spéciale a été portée à la relaxation des films amorphes stables (verres métalliques à haute température de transition vitreuse  $T_g$ , oxydes amorphes) dont les propriétés mécaniques sont connues. C'est une situation simple où les effets de changements de structure, de texture ou de taille des cristallites n'influencent évidemment pas l'état de contrainte du film. Ces travaux ont été menés à la suite de la mise en évidence par C. Volkert du processus de relaxation se produisant dans la phase amorphe du silicium et les analyses calquées sur la sienne. La modélisation repose sur l'idée que la **déformation plastique induite sous irradiation** dans les films amorphes serait similaire à celle mise en jeu lors de l'activation thermique, elle se

produirait donc selon un *mécanisme d'écoulement visqueux de type Newtonien*, le paramètre fluence remplaçant le paramètre temps. La vitesse de déformation, et par conséquent la vitesse de relaxation de la contrainte, est alors proportionnelle à la contrainte :

$$\frac{d\sigma}{d\phi} = -\frac{Y_B}{6\eta_{rad}}\sigma$$

$\eta_{rad}$  définissant la viscosité (en GPa.dpa) du film induite sous irradiation, grandeur susceptible de varier avec la fluence. L'intégration de cette équation conduit à une simple fonction exponentielle (comme nous l'avons précédemment postulé par la simple hypothèse que chaque ion provoque la relaxation d'un petit volume, (cf. équation (4.30)) :

$$\sigma(\phi) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Y_B}{6\eta_{rad}}\phi\right)$$

équation qui peut évidemment être transcrite en fonction de la dose en dpa :

$$\sigma(v_{dpa}) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Y_B}{6\eta'_{rad}}v_{dpa}\right) \quad (4.31)$$

Parallèlement à cette relaxation plastique, il est possible d'envisager la contribution d'une vitesse de déformation provenant de mécanismes de changement de densité du film (densification de l'amorphe, implantation de gaz...). Dans l'hypothèse où cette vitesse de déformation,  $\dot{\epsilon}$ , est constante, c'est-à-dire indépendante de la fluence, l'équation ci-dessus se réécrit selon :

$$\sigma(\phi) = (\sigma_0 - \sigma_{sat}) \exp\left(-\frac{Y_B}{6\eta_{rad}}\phi\right) + \sigma_{sat}$$

où  $\sigma_{sat} = 6\dot{\epsilon}\eta_{rad}$  est la contrainte à saturation, pouvant prendre des valeurs positives ou négatives selon l'origine du processus.

Cette analyse a été appliquée à la relaxation des contraintes en tension de films amorphes de silice  $\text{SiO}_2$ <sup>[Sno1994]</sup>, de matériaux covalents tels le silicium amorphe<sup>[Vo1992]</sup>, des verres de borosilicates<sup>[Sno1995]</sup> ou à des verres métalliques tels  $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7,5}\text{Cu}_{27,5}$  et  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{35}$ <sup>[Mayr2003 (c)]</sup> par des irradiations de plusieurs centaines de keV jusqu'au MeV. Les viscosités,  $\eta'_{rad}$ , observées sous irradiation sont comprises typiquement entre 0,27 et 0,4 GPa.dpa. Ces valeurs, converties en GPa.s ( $t = \phi / \dot{\phi}$ ) sont assez proches de la viscosité d'un amorphe, à température proche de  $T_g$ , et intermédiaires de celles d'un liquide et d'un solide à température ambiante. L'étude de l'évolution de la morphologie de surface, ainsi que les simulations en dynamique moléculaire de la relaxation induite par des reculs de 5 keV dans un amorphe, confirment ce mécanisme ainsi que l'amplitude de la vitesse de relaxation observée<sup>[Mayr2003 (c)]</sup>.

Une analyse similaire a été réalisée par Snoeks *et coll.*<sup>[Sno1997]</sup> dans un film de tungstène déposé par voie chimique et assisté par plasma, film soumis à une faible contrainte de croissance en tension (0,26 GPa).

La valeur  $\eta_{\text{rad}}$  normalisée au module biaxial du tungstène,  $\eta_{\text{rad}}/Y_{\text{B}}^{\text{W}}$ , s'avère d'un ordre de grandeur plus élevé que celle des amorphes.

Nos films de molybdène sont de bonne qualité cristalline et les contraintes de croissance, associées à l'incorporation d'atomes interstitiels dans le réseau cristallin, sont très fortement compressives,  $-3,8$  GPa. Les contraintes ont donc une toute autre origine et un signe opposé par rapport aux films amorphes étudiés et sont clairement associées à des distorsions du réseau cristallin ; la relaxation peut *a priori* difficilement relever d'un mécanisme d'écoulement visqueux. Nos observations de la morphologie de surface ne montraient d'ailleurs aucune modification en faveur de ce mécanisme. Puisque l'évolution cinétique suit également une loi exponentielle, il est intéressant de déterminer la valeur du coefficient de viscosité "apparent" induit sous irradiation. En confrontant les deux équations (4.30) et (4.31), nous avons la correspondance  $\alpha_{\text{rel}} = Y_{\text{B}}^{\text{Mo}} / 6\eta'_{\text{rad}}$  (avec  $Y_{\text{B}}^{\text{Mo}} \sim 447$  GPa), ainsi  $\eta'_{\text{rad}} = 9,2$  GPa.dpa, valeur d'un facteur 20 supérieure aux valeurs données par Averback<sup>[Mayr2003 (c)]</sup> pour les verres métalliques ; si l'on se réfère aux valeurs normalisées  $\eta'_{\text{rad}}/Y_{\text{B}}$ , la valeur est alors d'un ordre de grandeur plus élevée, ce qui met en évidence une résistance plus importante de la matrice cristalline aux réarrangements atomiques. Ceci peut indiquer que le processus de relaxation sous-jacent est différent.

Le scénario que nous avons avancé à la sect. 2.2 pour interpréter la relaxation des déformations élastiques et contraintes comporte plusieurs étapes : i) la croissance de boucles préférentiellement dans les plans de croissance (110) à partir d'amas de petits défauts, voire à partir de petites boucles fautées ii) leur transformation en boucles parfaites et enfin iii) leur élimination pour former des plans atomiques. Un flux atomique, plus précisément un flux de défauts ponctuels est clairement invoqué pour réduire l'état de contrainte. Ce mécanisme pourrait s'apparenter à un *mécanisme de fluage* observé dans les solides polycristallins déformés à haute température : le mécanisme de Nabarro-Herring, qui est aussi un mécanisme Newtonien. Notre film est soumis non seulement à une contrainte mais également à une irradiation. Il semble donc plus opportun de considérer les mécanismes de fluage observés pour des rubans massifs sollicités simultanément par une contrainte externe et par irradiation avec des fragments de fission.

Dans les solides cristallins isotropes, deux phénomènes ont été observés et ont fait l'objet de diverses études. Le premier, appelé fluage stationnaire, est observé à haute température (quelques centaines de °C), il concerne l'évolution sous flux et en présence de contraintes d'un réseau de dislocations. Par exemple, sous l'action d'une contrainte de tension, la dimension parallèle à cette contrainte augmente continuellement. Le stade de nucléation des boucles est court et le phénomène correspond essentiellement à la croissance, c'est à dire *l'absorption préférentielle des interstitiels s'échappant des cascades par les boucles orientées en sympathie avec la contrainte* (c'est à dire qui ont leurs plans parallèles (perpendiculaires) à la direction de la contrainte de tension (compression)). Ce phénomène est connu sous l'acronyme SIPA, "Stress-induced Preferential Absorption of interstitials by loops". Citons à ce propos les résultats expérimentaux de Gilbert<sup>[Gil1976]</sup>, et les descriptions théoriques de Heald et Speight<sup>[Hea1974]</sup>, de Bullough et Hayns<sup>[Bul1975]</sup>, ainsi que l'article de revue de Matthews et Finnis<sup>[Mat1988]</sup>. Le trait le plus caractéristique du processus de fluage SIPA est sa *double dépendance linéaire avec la fluence et la contrainte appliquée*. A basse température, il en

est tout autrement. Une période de fluage beaucoup plus longue, typiquement pour des doses de quelques dixièmes de dpa, permet de suivre la germination des boucles de dislocation individuelles à partir des premières cascades de déplacements, puis leur croissance jusqu'à sa saturation aux doses supérieures à 1 dpa, domaine où l'on atteint un régime stationnaire assez analogue au processus SIPA. Ce second mécanisme est appelé "*fluage par germination orientée des boucles*", en effet la contrainte appliquéerompt l'isotropie et lève ainsi la dégénérescence d'ordre 6 des boucles insérées dans les plans de type {110} dans les métaux c.c.. Ce processus est identifié par les anglo-saxons sous l'acronyme SIPN "Stress Induced Preferential Nucleation". Un changement de forme en résulte, qui se superpose à un changement de volume. Dans ce cas, la *vitesse de fluage n'augmente pas linéairement avec la contrainte appliquée mais sature* à 0.4–0.5 GPa : d'une valeur initiale élevée elle décroît avec la fluence pour atteindre une valeur comparable à celle du mécanisme SIPA. Des expériences astucieuses couplant mesures de résistivité et de longueur macroscopique ont été menées sur ce phénomène, plus particulièrement par le groupe de Fontenay aux Roses dans du tungstène et du molybdène irradiés à 20 K par des fragments de fission<sup>[Let1972, Leu1973, Pou1976, Zup1977]</sup>. Les vitesses de fluage observées diffèrent considérablement entre ces deux mécanismes, elles sont de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  dpa<sup>-1</sup> pour le processus SIPA et de  $5 \times 10^{-2}$  à  $2 \times 10^{-1}$  dpa<sup>-1</sup> dans le stade initial pour le processus de germination orientée. Dans les deux cas, ces vitesses dépendent de la contrainte appliquée. Ces deux mécanismes reposent sur la forte mobilité des défauts au sein des cascades de déplacements que l'on peut associer à une température effective plus élevée que la température d'irradiation<sup>[Diaz1989, Nor1997]</sup>.

Considérons maintenant notre film mince fixé soumis à une forte contrainte de compression selon les deux dimensions du plan du substrat. Nous avons émis l'hypothèse que les défauts de type interstitiel étaient condensés en très petits amas ou petites boucles réparties plus ou moins aléatoirement dans les différents plans {110}. La densité de ces défauts est extrêmement élevée et dépasse de loin celle qui résulte d'une germination sous irradiation à basse température. Ce film est par ailleurs sollicité par une irradiation avec des ions de quelques centaines de keV à température ambiante et donc la contrainte intrinsèque va décroître lors de la relaxation. Nous sommes dans une situation par conséquent très particulière, qui relève du processus SIPA mais réalisée, peut-on dire, 'à basse température'. Le trait saillant de ce dernier processus est la variation linéaire de la vitesse de fluage avec la contrainte. Dans notre cas, la contrainte évolue au cours de la relaxation et nous retrouvons l'hypothèse émise pour décrire le comportement selon une exponentielle décroissante de la fluence. Nous pouvons estimer très approximativement l'ordre de grandeur de la *vitesse de fluage* (ici selon la direction de croissance, donc multipliée par 2 relativement au cas décrit précédemment) à fluence  $\phi$  tendant vers zéro à partir de nos très "grossières" courbes donnant les variations relatives d'épaisseur du film (Fig. IV-7) ; nous obtenons  $5 \pm 2 \cdot 10^{-2}$  dpa<sup>-1</sup> pour le film Mo(Ar) et  $2 \pm 1 \cdot 10^{-2}$  dpa<sup>-1</sup> pour le film Mo(Xe) et ceci pour des contraintes initiales de – 3,8 GPa et – 2,1 GPa, respectivement. Ces valeurs sont faibles pour un processus de germination orientée et plutôt fortes pour un processus type SIPA. Notons que les vitesses de déformation obtenues pour les deux types d'échantillons, Mo(Ar) et Mo(Xe), sont proportionnelles, aux incertitudes près, à la contrainte initiale, ce qui naturellement plaide pour un mécanisme reposant sur l'absorption des défauts vers les boucles possédant l'orientation appropriée. La population de petites boucles et de défauts préexistants est gigantesque et la contrainte initiale bien

supérieure aux contraintes appliquées dans les expériences décrites ci-dessus (typiquement de 100 à 700 MPa). Tout ceci concourt à une accélération du flux atomique crée dans et près des cascades, flux évidemment guidé par une minimisation de l'énergie élastique. Il est donc tout à fait plausible que la vitesse de fluage dépasse les valeurs observées à 300-400°C pour les systèmes métalliques irradiés aux fragments de fission.

Nous avons déjà souligné la réduction de la vitesse de déformation, provenant de la décroissance de la contrainte lors du processus de relaxation, conduisant par conséquent à une évolution de type exponentielle ; une seconde différence relativement au processus SIPA réside dans la transformation des boucles bien orientées lors de leur croissance en plans atomiques de dimension finie dans les cristallites. Enfin, notons la résorption des boucles réparties sur les familles d'orientation défavorable à la relaxation, ce qui assure la suppression quasi-totale des déformations du réseau cristallin.

Une question subsiste néanmoins : comment les réarrangements atomiques, qui prennent place localement, c'est-à-dire à l'intérieur des cascades et sous-cascades, permettent-ils de relaxer les contraintes du film, étant donné que ce processus de relaxation implique une augmentation de volume de l'ordre de 1% pour les films Mo(Ar) ? ! L'état structural final de ces cascades à l'issue de la phase de relaxation est en effet contraint par l'adaptation à la matrice cristalline environnante. Si nous considérons le volume affecté par ion incident ( $100 \text{ nm}^3$ ), volume déduit de la mesure de la section efficace de relaxation, il apparaît grand si l'on se réfère à la répartition des déplacements atomiques balistiques observés par simulation ; il engloberait en fait tous les espaces intercascades. Cette remarque suggère que la relaxation se produirait "d'emblée" sur la quasi-totalité de l'épaisseur du film. Dans l'analyse des déformations, nous ne percevons de plus aucun stade, en particulier à très petites doses, susceptible de caractériser la croissance des boucles (stade durant lequel la déformation dans la direction de croissance serait amplifiée alors que celle parallèlement aux plans diminuerait). Le flux atomique apparaît ainsi très fortement accéléré par la présence des défauts d'irradiation, et la relaxation semble donc se produire en direction de la surface sur l'échelle de temps de la durée de vie d'une cascade et de sa phase de relaxation (quelques picosecondes et plus). Le mécanisme se différencie alors assez peu en apparence, c'est-à-dire du point de vue des évolutions dans le temps et dans l'espace, d'un mécanisme de fluage par écoulement visqueux ! Seuls les mécanismes microscopiques de transport atomique liés à la structure diffèreraient.

Une description de la relaxation de films en tension a été proposée par Jain et Jain<sup>[Jain1995]</sup>, suggérant que la relaxation se réalisait principalement par une germination orientée. La loi de croissance de ces boucles (rayon) était postulée présenter une dépendance avec la dose selon une puissance 1/3, ce qui entraînerait alors une loi de relaxation en phase de croissance selon une puissance 2/3 de la dose. L'application de cette description à la relaxation sous irradiation de films de Cr en tension a été présentée par Misra *et coll.*<sup>[Mis1999]</sup>. Les mesures de la contrainte étaient dans leur cas effectuées par mesure de la courbure, et aucune analyse structurale n'était reportée. Ces résultats sont difficilement comparables aux nôtres, l'origine des contraintes étant ici toute autre. L'étude expérimentale de films présentant une contrainte en tension est par ailleurs extrêmement délicate étant donnée l'aptitude de ces films à piéger l'oxygène, phénomène qui peut être amplifié sous irradiation.



Enfin, soulignons que nous n'avons pas réalisé d'études de microscopie électronique en transmission sur les films de molybdène pour tenter de caractériser les défauts de croissance, les boucles étant trop petites pour les identifier facilement et nos grains également trop petits pour tenter de telles observations. Nous pensons néanmoins essayer sur des films dont la croissance se fait en épitaxie à haute température, ces films possédant des grains et des boucles plus grosses. Nous avons cependant relevé les observations du groupe de Linköping relatant la présence de boucles dans les plans de type  $\{111\}$  de films de TiN (structure c.f.c.) déposés sur substrat de MgO à température supérieure à 550°C par technique de pulvérisation magnétron<sup>[Hul1988, Hul1991]</sup>.

## 4. Films minces soumis à différentes sources de contraintes

### 4.1. Description théorique de l'état de déformation/contrainte

Le cas des films de Mo élaborés à  $T_{amb}$  sur substrat neutre étudiés précédemment est relativement simple, puisque la contrainte résiduelle se réduisait uniquement à une contrainte de croissance. Cependant, il existe de nombreuses situations où peuvent s'ajouter d'autres contributions, en particulier celle des contraintes de cohérence ( $\sigma_{coh}$ ) ou des contraintes thermiques ( $\sigma_{th}$ ) (cf. I.1.2). Il faut noter que les contraintes thermiques et de cohérence sont purement biaxiales, alors que les contraintes de croissance dans les films élaborés par pulvérisation possèdent, comme nous l'avons démontré, une composante triaxiale. Soulignons également que lorsque le dépôt est réalisé par évaporation thermique, les contraintes de croissance ont une tout autre origine (cf. I.1.2.1) et sont aussi purement biaxiales.

Dans l'hypothèse d'une contrainte supplémentaire *équi-biaxiale* (notée  $\sigma_{biax}$ ), l'expression de la déformation en fonction des angles  $\Psi$  et  $\phi$ , pour un film texturé (110), s'obtient simplement en ajoutant un terme  $\sigma_{biax}$  dans l'équation (4.12) :

$$a_{\Psi,\phi}^{110} = a_0 \left[ 1 + (S_{11} + 2S_{12})\sigma_{hyd}^{(M)} + \frac{1}{2}(\sigma_{fix}^{(C)} + \sigma_{biax})((J + 4S_{12}) + (S_{44} + J \sin^2 \phi) \sin^2 \Psi) \right] \quad (4.32)$$

Le tenseur correspondant est donné ci-dessous. Sur le graphique de la figure IV-19, nous pouvons constater que la contribution de  $\sigma_{biax}$  a pour effet de faire pivoter les droites  $\sin^2 \Psi$  autour du point de coordonnées  $(a_{def}, \sin^2 \Psi_0)$ , ce qui se conçoit aisément puisque le paramètre de maille du film non contraint ( $a_{def}$ ) n'est pas modifié. Si la contrainte supplémentaire est en compression ( $\sigma_{biax} \equiv \sigma_{comp}$ ), la pente augmente et si elle est en tension ( $\sigma_{biax} \equiv \sigma_{ten}$ ), la pente diminue, et ce par rapport au cas où l'on avait seulement une contrainte de croissance  $\sigma_{fix} = -\frac{1}{\beta} \sigma_{hyd}$ .

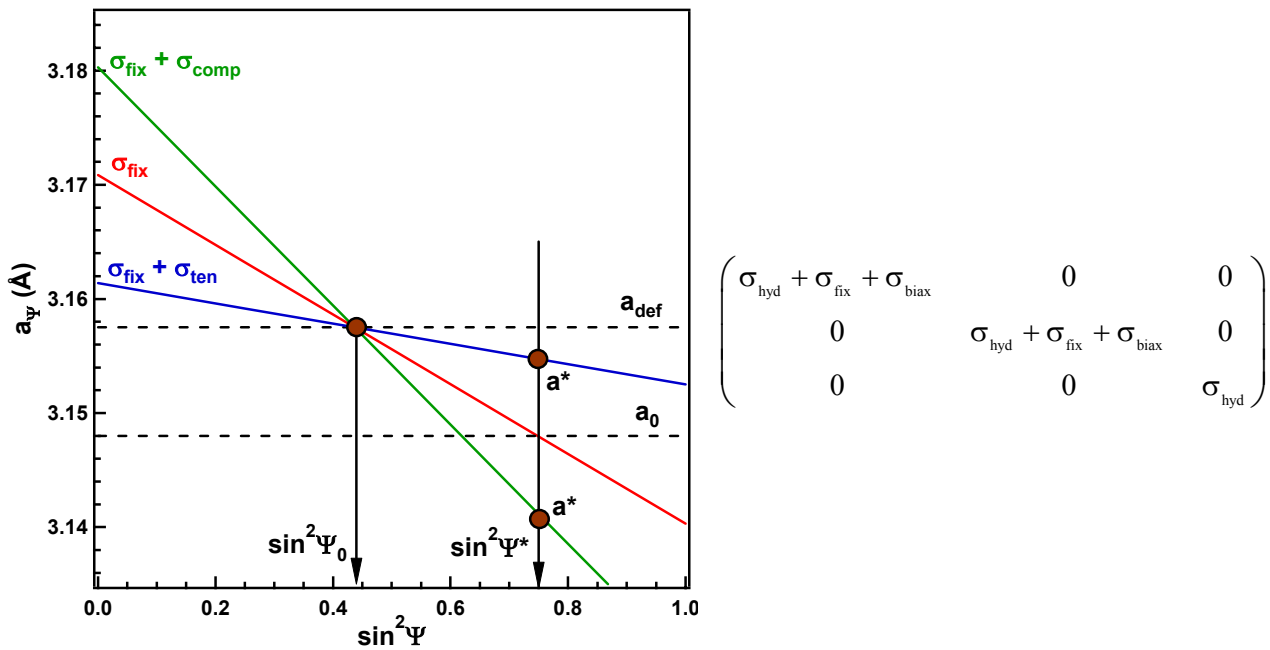


FIG. IV-19 : Evolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2\Psi$  d'une matrice dilatée par l'insertion de particules ( $\sigma_{\text{hyd}}$ ) et solidaire de son substrat ( $\sigma_{\text{fix}}$ ) et soumise à une contrainte supplémentaire biaxiale  $\sigma_{\text{biax}}$  en tension ou compression ; le tenseur des contraintes associé à cette matrice est donné à droite.

Notons que dans la direction  $\Psi^*$ , ce n'est plus le paramètre de maille non contraint et libre de défauts qui est observé, mais un paramètre  $a^* = a_0 [1 + \beta(S_{11} + 2S_{12})\sigma_{\text{biax}}]$ , qui va être situé au-dessus ou au-dessous de  $a_0$  selon que la contrainte additionnelle purement biaxiale sera respectivement positive ou négative.

Pour tester le modèle dans une telle situation, nous avons choisi d'étudier des films de Mo déposés en température sur un substrat de saphir monocristallin orienté  $(11\bar{2}0)$ . Dans ce cas, deux contributions supplémentaires sont attendues par rapport aux films étudiés en IV.2.2 : une contrainte thermique due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre film et substrat, et une contrainte de cohérence car le film de Mo croît en épitaxie sur le saphir.

Nous commencerons par étudier un film de Mo déposé par pulvérisation avec des ions xénon, noté Mo(Xe,eT), puis nous passerons à un film élaboré par pulvérisation avec des ions argon, noté Mo(Ar,eT). Tout d'abord, présentons les caractéristiques microstructurales de ces deux échantillons.

## 4.2. Croissance et microstructure de films de Mo épitaxiés sur substrat de saphir monocristallin

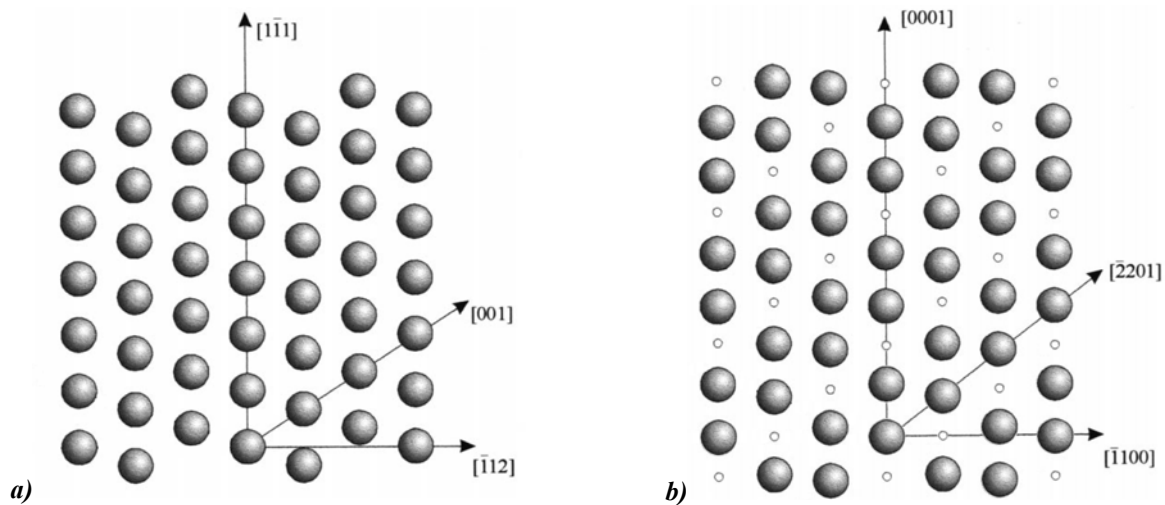
La croissance par épitaxie par jet moléculaire de films de métaux c.c. réfractaires tels le molybdène et le niobium sur un substrat de saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a fait l'objet de travaux relativement récents<sup>[Fly1989, Gib1993, Ode1996, Rob1996, Tri1995, Ward2003]</sup>. Il est en effet possible d'obtenir des films possédant une très bonne qualité cristalline pouvant servir comme couche tampon pour initier la croissance de super-réseaux ou encore celle de composés intermétalliques type phase de Laves (e.g.  $\text{RFe}_2$ , où R est une terre rare). Le saphir, structure "corindon" de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , est décrit sur la base d'une structure hexagonale. Les paramètres cristallins du saphir

sont  $a = 4,759 \text{ \AA}$  et  $c = 12,993 \text{ \AA}$ . Plusieurs relations d'épitaxie sont observées selon l'orientation choisie pour le substrat<sup>[Tri1995]</sup> :

- $(11\bar{2}0)_S, [0001]_S // (110)_M, [1\bar{1}1]_M$  (plan substrat appelé type A)
- $(0001)_S, [2\bar{1}\bar{1}0]_S // (111)_M, [10\bar{1}]_M$  (plan substrat appelé type C)
- $(001\bar{1})_S, [0001]_S // (112)_M, [\bar{1}\bar{1}1]_M$  (plan substrat appelé type M)
- $(\bar{1}012)_S, [\bar{1}001]_S // (001)_M, [\bar{1}\bar{1}1]_M$  (plan substrat appelé type R)

Pour notre étude, nous avons donc utilisé des substrats de saphir d'orientation  $(11\bar{2}0)$ . Ce choix est dicté par le fait que la croissance par pulvérisation ionique favorise la croissance selon les plans denses et que par ailleurs la qualité de l'épitaxie pour cette orientation semble l'une des meilleures.

Pour cette orientation, les axes d'ordre 3 des deux structures sont alignés dans le plan de l'interface, *i.e.*,  $[0001]_S // [1\bar{1}1]_{Mo}$ , ce qui conduit également à l'alignement des directions  $[\bar{1}\bar{1}00]_S // [\bar{1}\bar{1}12]_{Mo}$ . La figure IV-20 représente la relation d'orientation entre le saphir représenté par le plan d'aluminium (une alternance des plans O et Al se produit en effet selon la direction  $[11\bar{2}0]$ ). On considère en général que le plan terminal est un plan d'oxygène et que les atomes de métal essaient de se disposer conformément à l'arrangement du sous-réseau d'aluminium.

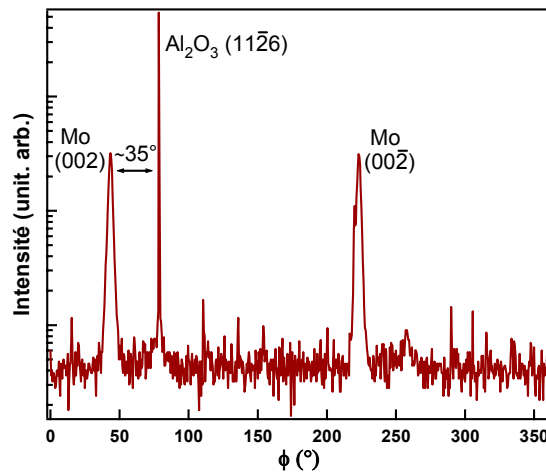


**FIG. IV-20** : Schéma représentant la relation d'orientation entre le Mo  $(110)$  et le saphir  $(11\bar{2}0)$  : *a*) plan de Mo et *b*) plan d'atomes Al de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les sphères représentent les atomes Al et les cercles vides les lacunes de Al.

Les espacements entre les rangées d'atomes, parallèles aux directions  $[0001]_S$  et  $[1\bar{1}1]_{Mo}$ , sont en relativement bon accord : il y a en effet la répétition de trois distances entre plans  $(\bar{1}\bar{1}2)_{Mo}$  pour une répétition des atomes Al selon la direction  $[\bar{1}\bar{1}00]_S$ , ce qui correspond à trois distances entre plans  $(\bar{3}\bar{3}00)$  du saphir. Le désaccord paramétrique est alors de 6,7% selon les directions  $[\bar{1}\bar{1}00]_S // [\bar{1}\bar{1}12]_{Mo}$ , entraînant une déformation en tension pour le molybdène ; les distances interatomiques le long des directions  $[0001]_S$  et  $[1\bar{1}1]_{Mo}$  sont en très fort désaccord, le désaccord paramétrique atteint 17,5%. Un réseau très dense de dislocations est donc attendu, mais non observé, ce qui suggère qu'une relaxation incohérente prend place<sup>[Tri1995]</sup>. Notons aussi l'alignement entre les rangées d'atomes le long des directions  $[2\bar{2}01]_S$  et  $[001]_{Mo}$ .

Les études publiées dans la littérature vérifient en général cette relation d'épitaxie. Quelques études plus spécifiques et très détaillées par microscopie électronique en transmission dans le système Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont permis d'étudier plus précisément la relation de cohérence ainsi que les défauts aux interfaces, tels les réseaux de dislocations permettant de relaxer la contrainte sus-mentionnés<sup>[Gut1997 (a)-(b), May1990, Tri1995]</sup>. En revanche, aucune étude n'a montré l'état résiduel de déformation/contrainte de ces films et par ailleurs, peu de travaux ont porté sur la croissance de films de métaux réfractaires sur substrat de saphir élaborés par une méthode de pulvérisation. Citons toutefois les études de Clémens *et coll.*<sup>[Wang1995]</sup> relatives à la croissance de phases de Laves par cette méthode.

Nous avons donc fait croître du molybdène en épitaxie sur des substrats de type A. La croissance a été effectuée à une température de 750°C après un léger décapage du substrat par des ions argon d'énergie 50eV émis par un canon secondaire (cf. II.2.2.2). La relation d'orientation  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}](110)_{\text{Mo}} // [0001](11\bar{2}0)_s$  est confirmée par des balayages en  $\phi$  sur les taches (200) du Mo ( $\Psi = 45^\circ$ ) et  $(11\bar{2}6)$  du saphir ( $\Psi = 47.69^\circ$ ) représentés à la figure IV-21. En effet, la direction  $[200]_{\text{Mo}}$  est située à  $\sim 35^\circ$  de la direction  $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{Mo}}$ , et la réflexion  $(11\bar{2}6)_s$  possède une composante dans le plan alignée avec la direction  $[0001]_s$ . Les projections stéréographiques fournies dans l'annexe 3 permettent de mieux visualiser ces arrangements.



**FIG. IV-21 :** Balayages en  $\phi$  sur les taches (002) ( $\Psi = 45^\circ$ ) d'un film de Mo texturé (110) et sur les taches  $(11\bar{2}6)$  du substrat de saphir  $(11\bar{2}0)$ .

On constate pour cet échantillon la présence d'un seul variant. Nous aurions pu attendre la croissance d'un deuxième variant, orienté à  $70,5^\circ$  du premier, car la direction du molybdène de type  $\langle 111 \rangle$ , qui s'aligne avec la direction  $[0001]$  du saphir, n'est pas unique : les directions  $[1\bar{1}\bar{1}]$  et  $[1\bar{1}\bar{1}]$  sont en effet équivalentes dans les plans (110) du Mo. Un deuxième variant a été ainsi observé sur d'autres échantillons de Mo déposés sur saphir dans des conditions de dépôt identiques ; ceci suggère que l'état de surface du substrat, et en particulier l'existence ou non de marches de surface liées à un petit angle de coupe, peut influencer la croissance suivant un ou deux variants.

Les spectres obtenus en géométrie  $\theta/2\theta$  sur les deux échantillons sont représentés Fig. IV-22.

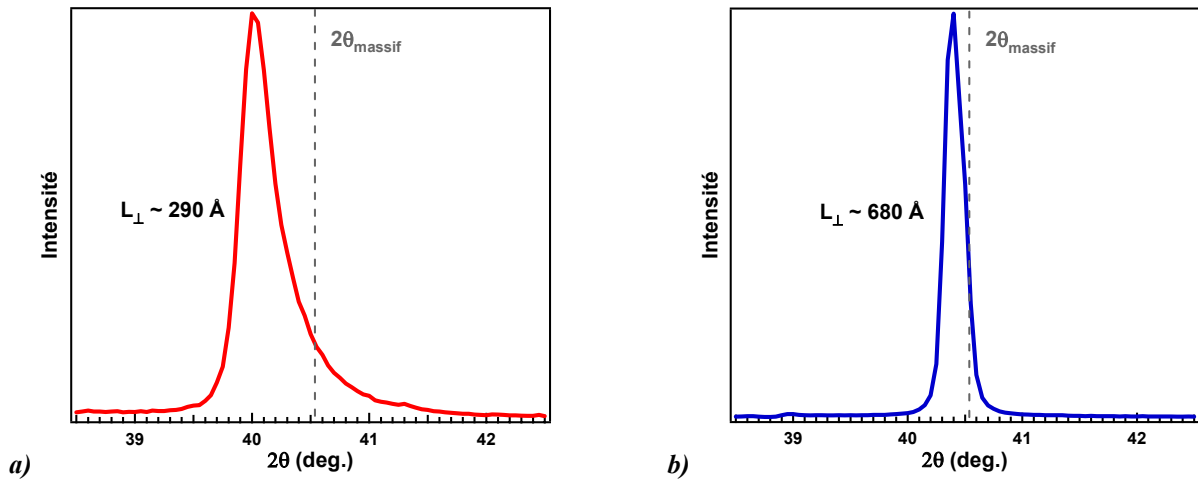


FIG. IV-22 : Spectres DRX en géométrie  $\theta$ - $2\theta$  autour de la réflexion (110) des films a) Mo(Ar,eT) et b) Mo(Xe,eT) et longueurs de cohérence verticales associées déterminées par la loi de Scherrer. Il faut souligner que, le film Mo(Xe,eT) possédant une qualité cristalline réellement supérieure à celle du film Mo(Ar,eT), nous n'avons pas pu utiliser les mêmes fentes arrières pour enregistrer les deux spectres ; aussi, ces derniers ont-ils été mis artificiellement à la même échelle.

Nous constatons que, comme dans le cas de films texturés déposés sur Si, la longueur de cohérence verticale (ou taille apparente des cristallites) déterminée par la loi de Scherrer, dans le film Mo(Ar,eT), est inférieure à celle dans Mo(Xe,eT). En revanche, elle est, dans les deux cas, largement supérieure à celle déterminée dans les films déposés sur Si. La largeur des rocking-curves est de l'ordre de  $1^\circ$ , ce qui témoigne d'une très bonne cohérence latérale et d'une très faible mosaïcité.

### 4.3. Relaxation induite sous irradiation : un moyen de séparer les différentes sources de contrainte

#### 4.3.1. Les différentes sources de contrainte attendues

L'état final de contraintes des films épitaxiés à haute température est difficilement prévisible ; les contraintes de croissance ainsi que les contraintes de cohérence peuvent être partiellement, voire totalement relaxées durant la croissance. En effet, la croissance est ici effectuée à  $T_d = 1020$  K, ce qui donne un rapport  $T_d/T_f$  (où  $T_f$  est la température de fusion du Mo égale à 2883 K) d'environ 0,35, supérieur à la valeur, généralement admise, de 0,25, où la diffusion de volume est activée (cf. I.1.1.1). La contrainte thermique dans le film de molybdène peut également être partiellement relaxée au cours du refroidissement. L'amplitude maximale, *i.e.* sans relaxation plastique, peut être estimée en se référant aux coefficients de dilatation thermique et à l'amplitude de l'excursion en température réalisée ; c'est dans notre cas une contrainte de compression, sa valeur atteint  $\sim -1,5$  GPa. Nous souhaitons ici mettre à profit l'évolution de l'état de contrainte de ce film par une irradiation aux ions pour obtenir des informations complémentaires sur son état initial et bien sûr sur le mécanisme de relaxation des diverses contraintes.

## 4.3.2. Film de Mo épitaxié élaboré par pulvérisation avec des ions xénon de 1,2 keV

La figure IV-23 représente l'état de déformation/contrainte du film Mo(Xe,eT) juste après dépôt. Comme pour les films déposés sur silicium, trois directions azimutales ont été sondées :  $0^\circ$ ,  $35,26^\circ$  et  $90^\circ$ .

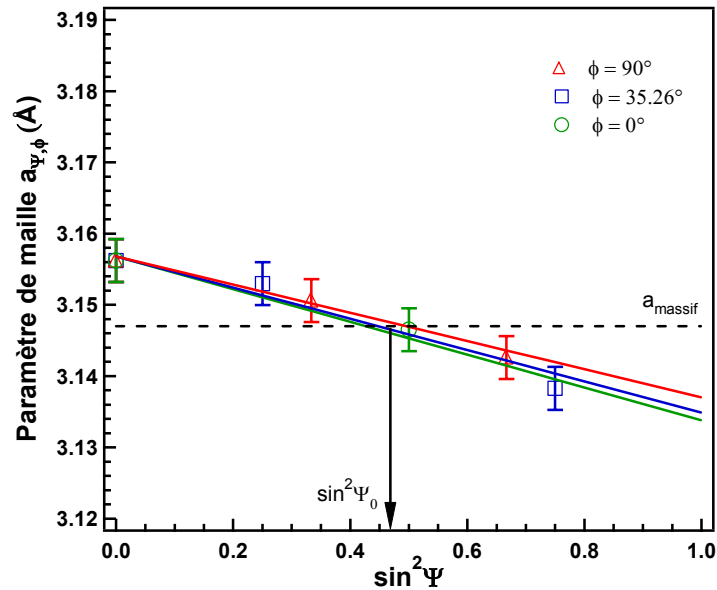


FIG. IV-23 : Etat brut de déformation/contrainte du film Mo(Xe,eT) épitaxié sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $11\bar{2}0$ ).

Nous constatons tout d'abord qu'il n'y a pas de fort éclatement en  $\phi$  comme le laissait supposer l'anisotropie due à la relation d'épitaxie. Nous sommes donc tentés d'utiliser une contrainte équi-biaxiale pour décrire les contraintes de cohérence. Cependant, nous remarquons que la direction  $[1\bar{1}0]$  est la plus déformée (cela est davantage visible sur la Fig. IV-25 correspondant au film Mo(Ar,eT)), alors que, comme nous l'avons déjà vu précédemment, dans l'hypothèse d'un état de contrainte équi-biaxial, c'est la direction  $[001]$ , la plus douce élastiquement, qui est la plus déformée. Ceci voudrait donc dire que la contrainte dans la direction  $[1\bar{1}0]$  est plus grande que celle dans la direction  $[001]$ , et dans le cas présent, en forte *compression* dans les deux directions. Or, les contraintes thermiques sont certes en compression, mais nous avons également observé la présence d'une contribution *purement biaxiale de compression* dans des films élaborés sur substrat d'alumine mais à *température ambiante*. Celle-ci ne peut donc pas être d'origine thermique, ni s'expliquer par la cohérence due à l'épitaxie puisque les contraintes de cohérence sont attendues en tension. Il semblerait donc qu'il existe dans ces films déposés sur saphir une contrainte additionnelle. Il n'est pas dans l'objectif de ce travail d'en déterminer l'origine et la nature, mais nous supposons qu'elle est intimement liée à la technique de pulvérisation par faisceau d'ions : elle serait le résultat d'une compétition entre contraintes de cohérence en tension et contraintes de croissance en compression. Cela reste à prouver et doit faire l'objet d'une prochaine étude.

Les droites tracées sur la figure IV-23 sont issues du meilleur ajustement des points expérimentaux en considérant un état de contrainte uniquement biaxial (analyse standard). La pente négative des courbes traduit la présence de contraintes de compression, ce qui signifie que les contraintes de cohérence ne sont pas prépondérantes. Le paramètre de maille libre de contrainte, déterminé à  $\sin^2 \Psi_0$ , est trouvé égal à  $3,148 \text{ \AA}$ ,

valeur du paramètre du matériau massif. Cela semble indiquer qu'il n'y a pas de contraintes triaxiales de croissance dans ce film. Pour le confirmer, nous avons étudié l'évolution de l'état de déformation/contrainte sous irradiation avec des ions Ar d'énergie 420 keV (pour un film d'épaisseur 200 nm) à deux doses différentes  $v_{\text{dpa}} = 1,3$  et 8,25 dpa. Les résultats sont reportés sur la figure IV-24, où, par souci de clarté, nous n'avons tracé que les directions moyennes ( $\phi=45^\circ$ ).

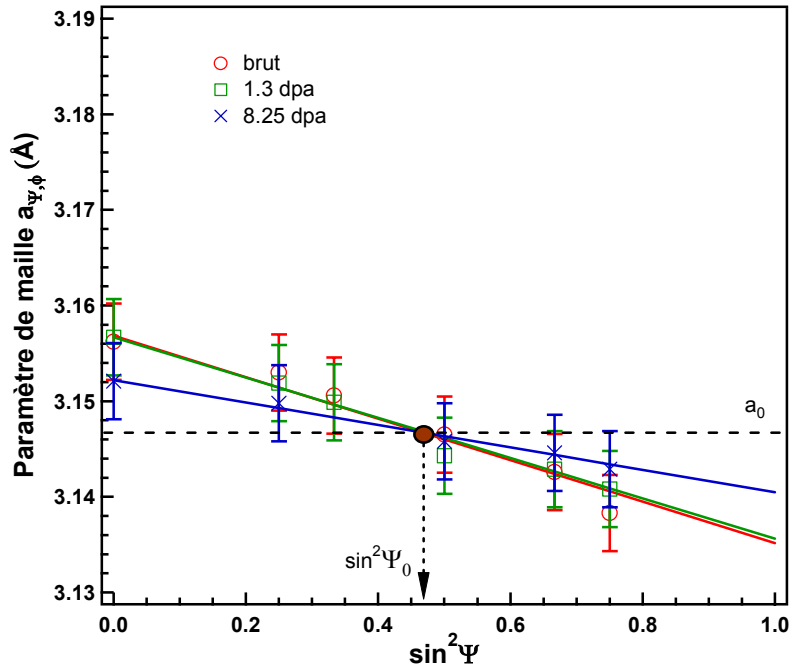


FIG. IV-24 : Evolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  selon la dose d'irradiation pour le film Mo(Xe,eT).

Pour  $v_{\text{dpa}} < 1,3$  dpa, on ne note aucune variation de  $a_{\Psi}$ , alors qu'une relaxation des contraintes était observée dans le cas du film Mo(Xe) sur Si. Dans le cas du film épitaxié Mo(Xe,eT), une relaxation des contraintes n'est observée que pour des fortes doses (8,25 dpa). Le point d'intersection des droites se situe à l'abscisse  $\sin^2 \Psi_0$ , ce qui confirme l'absence de contraintes de croissance (triaxiales) dans cet échantillon. Ceci peut s'expliquer par la, relativement, faible énergie des particules lorsque le dépôt est effectué avec du xénon comme gaz de pulvérisation, couplée à une mobilité atomique accrue à la température de dépôt employée. Ainsi, l'élimination de défauts de type interstitiel a dû être favorisée.

Une analyse standard des données expérimentales donne, comme attendu, un paramètre de maille libre de contrainte égal au paramètre de maille du matériau massif ; une contrainte de - 1,6 GPa est trouvée dans le film brut, valeur qui décroît à - 0,9 GPa après une dose d'irradiation de 8,25 dpa. Cette forte contrainte biaxiale dans le film brut pourrait être entièrement attribuée à des contraintes thermiques, et le film ne présenterait alors pas de contraintes de cohérence, qui auraient pu être relaxées durant le dépôt ou durant le refroidissement. Néanmoins, les spectres de diffraction obtenus en balayage  $\phi$  montrent que la distribution d'orientations dans le plan n'a pas été altérée au cours de l'irradiation et semble même s'être légèrement améliorée. De plus, nous avons souligné le fait que ce film doit présenter une contrainte non équi-biaxiale en compression dont l'origine reste à déterminer.

## 4.3.3. Film de Mo épitaxié élaboré par pulvérisation avec des ions argon de 1,2 keV

L'état brut de déformation/contrainte de l'échantillon Mo(Ar,eT) est représenté Fig. IV-25. Là encore, la direction la plus déformée est suivant  $[\bar{1}10]$ ; de plus, l'éclatement en  $\phi$  observé apparaît plus prononcé que dans le film Mo(Xe,eT). Ceci tendrait à indiquer qu'il existe là aussi une contrainte non équi-biaxiale de compression, d'amplitude supérieure à celle présente dans Mo(Xe,eT). Cependant, nous avons choisi de conserver en première approximation l'hypothèse d'une contrainte équi-biaxiale, l'intérêt étant ici de montrer qu'il est possible de séparer les différentes sources de contrainte (biaxiales et triaxiales).

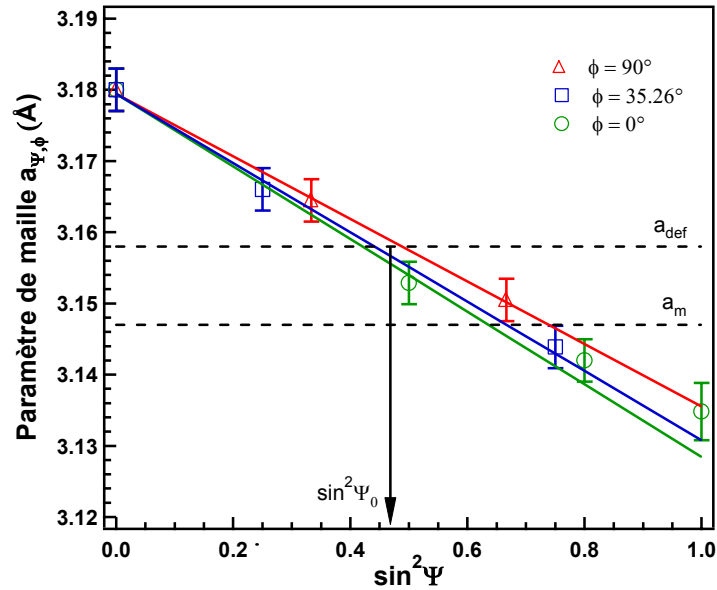


FIG. IV-25 : Etat brut de déformation/contrainte du film Mo(Ar,eT) épitaxié sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11-20).

Les droites tracées sur la Fig. IV-25 sont issues du meilleur ajustement des points expérimentaux avec le modèle biaxial. La pente négative des courbes suggère dans ce cas aussi que les contraintes de cohérence ne dominent pas. Un paramètre de maille libre de contrainte de 3,158 Å est obtenu à  $\sin^2 \Psi_0$ , valeur supérieure (0,35%) à celle du paramètre du matériau massif. Cela semble indiquer la présence de contraintes de croissance d'origine hydrostatique dans ce film. L'irradiation aux ions et l'analyse de l'évolution induite peut nous aider à effectuer une caractérisation plus détaillée. Trois doses ont été utilisées, 0,1, 1,6 et 9,5 dpa, avec des ions Ar d'énergie 320 keV (pour un film d'épaisseur 150 nm). Les résultats sont reportés sur la Fig. IV-26 (nous n'avons là aussi tracé que les directions moyennes).



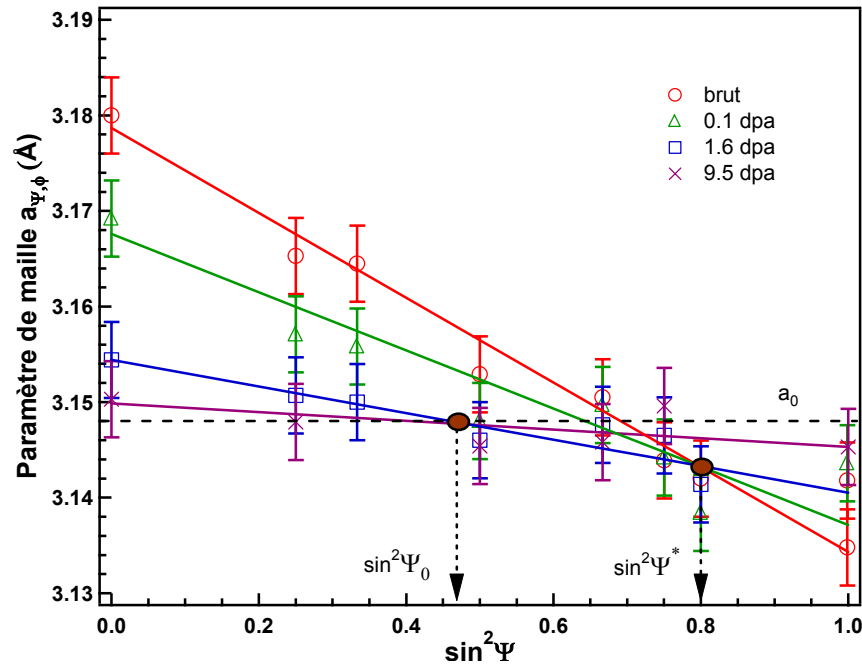


FIG. IV-26 : Evolution du paramètre de maille en fonction de  $\sin^2 \Psi$  selon la dose d'irradiation pour le film Mo(Ar,eT).

On observe cette fois une diminution des contraintes dès les premières doses d'irradiation, comme dans le cas du film Mo(Ar) sur Si. En revanche, une lecture attentive de ce graphe montre qu'il existe deux points d'intersection : un à  $\sin^2 \Psi^*$  pour les trois premières droites et un très près de la valeur moyenne de  $\sin^2 \Psi_0(\phi)$  entre les droites tracées à  $v=1,6$  et  $9,5$  dpa. Pour interpréter ces résultats et déterminer quelle composante de la contrainte est relaxée en fonction de la dose, nous avons effectué des simulations.

Considérons une matrice caractérisée par le tenseur de contrainte donné Fig. IV-19, avec  $\sigma_{\text{biax}}$  ( $\sigma_{\text{biax}} \equiv \sigma_{\text{comp}}$ ) négatif. L'évolution du paramètre de maille avec  $\sin^2 \Psi$  lors de la relaxation de  $\sigma_{\text{hyd}}$  ou  $\sigma_{\text{biax}}$  est représentée Fig. IV-27.

Ces simulations mettent en évidence deux points intéressants :

1. la relaxation de  $\sigma_{\text{biax}}$  seulement, décrite par le passage de la droite A à la droite B, révèle un point de basculement situé à  $(\sin^2 \Psi_0, a_{\text{def}})$
2. la relaxation des contraintes de croissance  $\sigma_{\text{hyd}}$  et  $\sigma_{\text{fix}}$  uniquement, droites A à C, montre un point d'intersection à  $(\sin^2 \Psi^*, a^*)$ , avec  $a^* = a_0 [1 + \beta(S_{11} + 2S_{12})\sigma_{\text{biax}}]$  ; puisque ici  $\sigma_{\text{biax}}$  est négatif,  $a^*$  est inférieur à  $a_0$  (et vice versa).

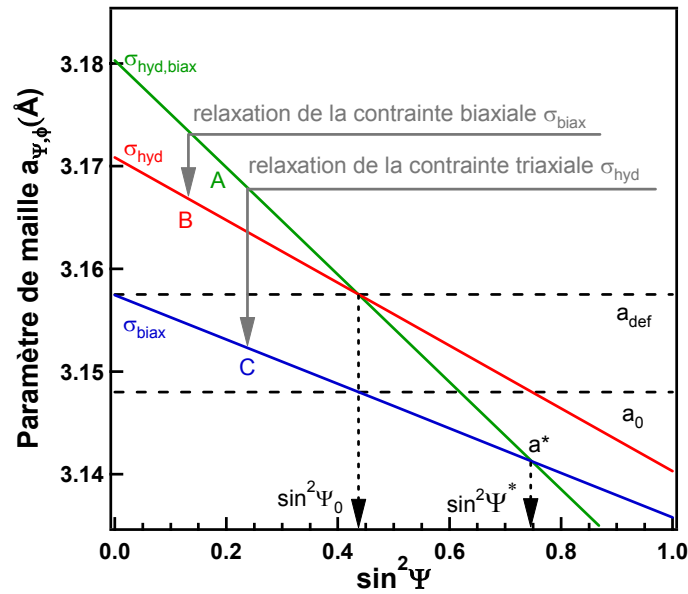


FIG. IV-27 : Evolution du paramètre de maille avec  $\sin^2 \Psi$  lors de la relaxation des différentes contributions à la contrainte de résiduelle. Etat A :  $\sigma_{hyd} = 2,5$  GPa et  $\sigma_{biax} = -1,5$  GPa ; état B :  $\sigma_{hyd} = 2,5$  GPa et  $\sigma_{biax} = 0$  GPa ; état C :  $\sigma_{hyd} = 0$  GPa et  $\sigma_{biax} = -1,5$  GPa. Notons la présence de deux points d'intersection.

Deux conclusions découlent de ces observations. Premièrement, le point d'intersection des droites  $\sin^2 \Psi$  change selon le type de contrainte relaxée : la relaxation de contraintes purement biaxiales donne un point d'intersection à  $\sin^2 \Psi_0$ , alors que les droites se coupent à  $\sin^2 \Psi^*$  lors de la relaxation des contraintes hydrostatiques. Deuxièmement, si des contraintes purement biaxiales se superposent à des contraintes triaxiales, la valeur du paramètre obtenue au point d'intersection va être supérieure ou inférieure à  $a_0$ , selon que ces contraintes additionnelles seront respectivement en tension ou en compression. *La détermination graphique directe de  $a_0$  n'est donc pas possible.*

Revenons maintenant aux résultats expérimentaux concernant l'échantillon Mo(Ar,eT). Grâce aux résultats des simulations, il devient clair que seules les contraintes de croissance sont relaxées à faibles doses d'irradiation ( $v < 1,6$  dpa) puisque le point d'intersection est situé à  $\sin^2 \Psi^*$ . De plus, le paramètre de maille correspondant à ce point est trouvé inférieur au paramètre de maille du Mo massif  $a_0$ , ce qui suggère la présence d'une contrainte biaxiale supplémentaire en compression. Cette dernière se relaxe uniquement à plus forte dose (9,5 dpa) et on observe bien dans ce cas un point d'intersection à  $\sin^2 \Psi_0$ . Partant de ces constatations, nous pouvons ajuster les données expérimentales (brut, 0,1 et 1,6 dpa) avec le modèle triaxial, en posant que  $\sigma_{biax}$ ,  $a_0$  et  $\beta$  sont constants durant l'irradiation aux faibles doses et que les contraintes de croissance sont entièrement relaxées à 1,6 dpa, ce qui est naturellement une approximation, une valeur de l'ordre de à 0,5 à 0,6 GPa serait sans doute plus justifiée si l'on s'en réfère aux résultats obtenus sur les films Mo(Ar) déposés sur silicium. Pour la dernière dose, un modèle standard de contrainte biaxiale peut être appliqué. Les résultats sont reportés Tab. IV-3.

	$\sigma_{\text{hyd}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{fix}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{biax}}$ (GPa)	$a_0$ (Å)
brut	$2.5 \pm 0.5$	$- 2.3 \pm 0.5$	$- 1.0 \pm 0.4$	$3.148 \pm 0.003$
0.1 dpa	$1.4 \pm 0.4$	$- 1.3 \pm 0.4$		
1.6 dpa	0.0*	0.0*		
9.5 dpa	0	0	$-0.3 \pm 0.3$	$3.148 \pm 0.003$

**TAB. IV-3** : Valeurs numériques des paramètres issus du meilleur ajustement des données expérimentales avec l'Eq. (4.32) et relatives au film Mo(Ar,eT) (\* : valeurs fixées).

Contrairement à l'échantillon Mo(Xe,eT), le film Mo(Ar,eT) présente une forte contrainte de croissance, ce qui met clairement en avant le rôle des particules fortement énergétiques (atomes rétrodiffusés) sur la genèse de ces contraintes. La valeur trouvée reste élevée (2,5 GPa) alors que le dépôt a été effectué à 750°C, ce qui suggère une éventuelle stabilisation des défauts induits durant la croissance par des atomes de gaz rétrodiffusés piégés dans la couche<sup>[Lju1995]</sup>. Il est à noter que le niveau est ici plus bas que celui reporté pour un film déposé à température ambiante sur Si (4,8 GPa), mais des mécanismes de relaxation ont pu intervenir durant la croissance (effet de la température) ou durant le refroidissement.

La contrainte purement biaxiale dans l'échantillon brut est de - 1,0 GPa, valeur plus petite que celle trouvée précédemment dans le film Mo(Xe,eT), sans que nous puissions en fournir une explication, puisqu'il nous est difficile de déterminer quelle en est l'origine (ou les origines). En revanche, tout comme dans le film Mo(Xe,eT), cette contrainte diminue aux fortes doses d'irradiation.

Le paramètre de maille non contraint et libre de défauts s'avère être effectivement égal au paramètre du Mo massif. Ceci tend à prouver que les hypothèses que nous avons formulées sont valides.

#### 4.4. Séparation des différentes sources de contraintes par relaxation sous irradiation - Discussion

Nous avons mis en évidence la possibilité qu'offre l'irradiation de séparer les différentes sources de contrainte. Ceci est lié au fait que la cinétique de relaxation, et donc très probablement les mécanismes sous-jacents, dépend de l'origine même de la contrainte. La *relaxation des contraintes de croissance s'effectue très rapidement, elle implique une grande mobilité atomique dans les cascades* et se produit par croissance de boucles bien orientées en présence d'une densité de défauts en concentration complètement hors équilibre ; elle ne requiert aucune modification de la structure interfaciale. En revanche, *les contraintes purement biaxiales*, qu'elles proviennent de l'épitaxie avec le substrat ou d'une origine thermique, *impliquent un ré-arrangement de la liaison film/substrat. Leur relaxation se réalise de manière moins spontanée*, elle nécessite la germination de défauts (1D ou 2D) favorables à une relaxation plastique du film. C'est donc très probablement sur des *critères cinétiques* que *l'irradiation permet de séparer les différentes contributions* à la contrainte résiduelle.

## 5. Conclusion

L'irradiation de solides avec des particules énergétiques est connue depuis de nombreuses années pour ses effets d'endommagement dans les matériaux massifs. Nous avons montré, et d'autres auteurs également, que l'irradiation avec des ions dans le domaine des moyennes énergies (100 keV - 1 MeV) permettait d'induire une relaxation des contraintes dans des films minces.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets d'une irradiation aux ions sur l'évolution des contraintes dans des films minces de molybdène déposés sur substrat par pulvérisation par faisceau d'ions, ainsi que sur l'évolution de la microstructure et de la morphologie de surface. Nous avons abordé ce problème selon deux angles différents : une approche plutôt microscopique, permettant de caractériser les mécanismes de la relaxation et d'identifier les défauts à l'origine des contraintes de croissance et une approche plus globale, concernant les aspects cinétiques du processus de relaxation.

Lors du processus de relaxation induite des contraintes, l'irradiation fait passer l'échantillon par une suite d'états l'amenant de son état initial, où il est soumis à de fortes contraintes de croissance, à un état final quasi "libre de contraintes". Nous avons tout d'abord montré qu'une *description cohérente de l'ensemble de ces différents états*, caractérisés par le champ de déformation de la matrice cristalline, *nécessite de prendre référence à un état du film "non contraint et libre de défauts"*. Nous avons proposé une description de l'état de déformation/contrainte de la matrice cristalline, matrice sondée par la diffusion des rayons X, qui prend en compte les déformations et contraintes de nature hydrostatique provenant de l'inclusion de défauts dans le film. Cette description s'appuie sur le modèle d'Eshelby, à l'origine développé pour étudier les défauts ponctuels dans les matériaux massifs puis adapté aux films minces isotropes par Kamminga et ses collaborateurs et que nous avons finalement généralisé à des films anisotropes. Une telle description a le défaut d'introduire des paramètres inconnus supplémentaires, tels la contrainte hydrostatique et un paramètre caractérisant la réponse de la matrice à l'effet de taille des inclusions. Nous avons démontré ici pour la première fois qu'il était possible, grâce aux données fournies par les différents états suivis lors de la relaxation, de caractériser entièrement l'état de contrainte initial et son évolution vers un état relaxé. *L'irradiation aux ions*, outre son intérêt potentiel pour ajuster *ex situ* le niveau de contrainte d'un film, *s'avère ici un outil extrêmement intéressant et puissant dans l'analyse de l'état de contrainte des films minces* soumis à des contraintes ayant par définition une origine hydrostatique. Dans une situation aussi complexe, nous avons accès pour chaque état à la contrainte hydrostatique, à la contrainte biaxiale résultant de l'interaction du film avec le substrat, au paramètre du film libre de contrainte classique (avec défauts) et également au paramètre "non contraint et libre de défauts". La détermination de ce dernier paramètre commun à tous les états, égal au paramètre du matériau massif dans un film pur, présentera tout son intérêt lorsqu'il s'agira d'identifier les effets d'interdiffusion dans des systèmes composites soumis à des contraintes de croissance, comme par exemple les multicouches.

En nous inspirant des méthodes utilisées pour caractériser les défauts d'irradiation dans les solides, et en les appliquant selon un parcours inverse (élimination de ces défauts), nous avons *combiné une mesure*

*macroscopique de changement de volume du film à une mesure à l'échelle microscopique, celle du paramètre cristallin.* Dans les films minces, l'analyse n'est pas aussi directe que dans les solides massifs irradiés avec des électrons ou des neutrons, il est en effet nécessaire de s'affranchir des contraintes provenant de l'interaction du film avec le substrat. L'application de ces concepts fournit des informations sur la densité de défauts prépondérants, sur leur volume de formation et sur les effets de relaxation de la matrice. Elle apporte ici des *preuves quantitatives convaincantes que des défauts de nature interstitielle sont bien à l'origine des fortes contraintes de croissance observées dans les films élaborés par pulvérisation.* Ces défauts sont *éliminés lors du processus de relaxation.* Nous avons émis l'hypothèse que les *défauts de croissance seraient des amas d'interstitiels*, voire de *petites boucles fautées* distribuées selon les plans denses (110) de la structure c.c., qui se *transformeraient par croissance en boucles parfaites*, préférentiellement orientées dans les plans de type {110} favorables à la relaxation, et dont le *stade final serait leur disparition par création d'un plan atomique.* Ce scénario semble assez plausible dans les films polycristallins dont les tailles de grains ont des dimensions comparables à celles des cascades créées sous irradiation. La contribution des défauts à l'élargissement et à l'asymétrie des profils de diffraction, dans la direction de croissance, est tout à fait "visible" ; l'amplitude des microdéformations associées aux distorsions du réseau et leur réduction significative lors du processus de relaxation le confirment. Un processus de croissance ou de réduction de la taille des grains, fonction de leur taille initiale, accompagne le processus de relaxation. Cet aspect mérite d'être approfondi.

Nous avons souhaité compléter cette description par une caractérisation des aspects cinétiques du processus et de la loi d'évolution en fonction de la dose d'irradiation. La cinétique de la relaxation a été suivie *in situ* par mesure directe de la contrainte par la méthode de la courbure et comparée à la cinétique déduite des valeurs de contraintes issues de l'analyse des déformations cristallines. Nous montrons que *la contrainte décroît exponentiellement durant l'irradiation*, ce qui veut dire que *la vitesse de relaxation est proportionnelle à la contrainte* présente dans le film. Ce résultat est caractéristique des processus de relaxation de type newtonien. La section efficace apparente de relaxation est grande, ce qui suggère que la relaxation se produit globalement tout le long du parcours des ions. Les *réarrangements atomiques* prendraient place sur les échelles de temps et d'espace caractéristiques des cascades induites par le passage de l'ion, ils seraient ici *fortement guidés par le champ de contrainte existant dans la matrice.* La relaxation ne semble pas pouvoir être décrite par un écoulement de type visqueux, l'absence totale de modification de la morphologie de surface semble en effet écarter un tel mécanisme. Un fluage par croissance de boucles d'interstitiels, selon le scénario évoqué ci-dessus, semble plus compatible avec nos observations et également avec la structure cristalline du film.

Enfin, l'étude de la relaxation des contraintes dans des films de molybdène épitaxiés sur substrat de saphir semble indiquer que la cinétique de ce processus serait très dépendante de l'origine des contraintes ; *l'irradiation s'avère alors un moyen de séparer les différentes sources de la contrainte résiduelle.* Ce point reste cependant à confirmer, en particulier dans les systèmes multicouches où de fortes contraintes d'épitaxie sont présentes.

## *Références bibliographiques*

- [Bad1993] K.F. Badawi, Ph. Goudeau, J. Pacaud, C. Jaouen, J. Delafond et G. Gladyszewski, Nucl. Instr. Meth. B **80-81**, 404 (1993).
- [Boy200] H.-G. Boyen, P. Widmeyer, D. Schwertberger, N. Deyneka et P. Ziemann, Appl. Phys. Lett. **76**, 709 (2000).
- [Bul1975] R. Bullough et M.R. Hayns, J. Nucl. Mat. **57**, 348 (1975).
- [Cam2000] R.C. Cammarata, T.M. Trimble et D. Srolovitz, J. Mat. Res. **15**, 2468 (2000).
- [Cha2002] E. Chason, B.W. Sheldon, L.B. Freund, J.A. Floro et S.J. Hearne, Phys. Rev. Lett. **88**, 156103 (2002).
- [Dav1993] C.A. Davis, Thin Sol. Films **226**, 30 (1993).
- [Ded1973] P.H. Dederichs, J. Phys. F **3**, 471 (1973).
- [Ded1978] P.H. Dederichs, C. Lehmann, H.R. Schober, A. Schotz et R. Zeller, J. Nucl. Mat. **69/70**, 176 (1978).
- [Diaz1997] T. Diaz de la Rubia, R.S. Averback, H. Hsieh et R. Benedek, J. Mater. Res. **4**, 579 (1989).
- [Ehr1978] P. Ehrhart, J. Nucl. Mat **69/70**, 200 (1978).
- [Ehr1994] P. Ehrhart, J. Nucl. Mat., **216**, 170 (1994).
- [Esh1956] J.D. Eshelby, Solid State Phys. **3**, 107, (1956).[Eyr1965] B.L. Eyre et R. Bullough, Phil. Mag. **12**, 31, 1965.
- [Fay1999] S. Fayeulle, Nucl. Instr. Meth. B **148**, 227 (1999).
- [Fitz2002] C. Fitz, W. Fukarek et W. Möller, Thin Solid Films **408**, 155 (2002).
- [Flo2001] J.A. Floro, S.J. Hearne, J.A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S.C. Seel, et C.V. Thompson, J. Appl. Phys. **89**, 4886 (2001).
- [Fly1989] C.P. Flynn, F. Tsui, M.B. Salomon, R.W. Erwin et J.J. Rhyne, J. Phys. Cond. Matter. **1**, 5997 (1989).
- [Fre2001] L.B. Freund et E. Chason, J. Appl. Phys. **89**, 4866 (2001).
- [Gib1993] A. Gibaud, R.A. Cowley, D.F. McMorrow, R.C.C. Ward et M.R. Wells, Phys. Rev. B **48**, 14463 (1993).
- [Gil1976] E.R. Gilbert, International Colloquium Measurement of Irradiation Enhanced Creep in Nuclear Materials, Petten (1976).
- [Gil2002] C.M. Gilmore et J.A. Sprague, Thin Solid Films **419**, 18 (2002).
- [Gla1999] J.M. Glasko, R.G. Elliman, J. Zou, D.J.H. Cockayne et J.D. Fitz Gerald, Nucl. Instr. Meth. B **148**, 206 (1999).
- [Gut1997 (a)] G. Gutekunst, J. Mayer et M. Rühle, Phil. Mag. A **75**, 1329 (1997).
- [Gut1997 (b)] G. Gutekunst, J. Mayer V. Vitek et M. Rühle, Phil. Mag. A **75**, 1357 (1997).
- [Hea1974] P.T. Heald et M.V. Speight, Phil. Mag. **30**, 869 (1974).
- [Her1950] C. Herring, J. Appl. Phys. **21**, 301 (1950).
- [Hsi2003] J.H. Hsieh, C. Li, W. Wu, R.F. Hochman, Thin Sol. Films **424**, 103 (2003).

- [Hof1976] R.W. Hoffman, *Thin Solid Films* **34**, 185 (1976).
- [Hol1999] B. Holländer, S. Mantl, R. Liedtke, S. Mesters, H.J. Herzog, H. Kibbel et T. Hackbarth, *Nucl. Instr. Meth. B* **148**, 200 (1999).
- [Hues1989] S.M. Hues, R. Bhadra, M. Grimsditch, E. Fullmerton et I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* **39**, 129668 (1989).
- [Hul1988] L. Hultman, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren et J.E. Greene, *J. Cryst. Growth* **92**, 639 (1988).
- [Hul1991] L. Hultman, G. Håkansson, U. Wahlström, J.-E. Sundgren, I. Petrov, F. Adibi et J.E. Greene, *Thin Solid Films* **205**, 153 (1991).
- [Jac2003] L.G. Jacobsohn, R.D. Averitt et M. Nastasi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, 16391643 (2003).
- [Jain1995] A. Jain et U. Jain, *Thin Solid Films* **256**, 116 (1995).
- [Jain1997] A. Jain, S. Loganathan et U. Jain, *Nucl. Instr. Meth. B* **127/128**, 43 (1997).
- [Jao2001] M. Jaouen, J. Pacaud et C. Jaouen, *Phys. Rev. B* **64**, 144106 (2001).
- [Kam1998] J.D. Kamminga, Th. H. de Keijser, R. Delhez and E. J. Mittemeijer, *Thin Solid Films* **317**, 169 (1998).
- [Kam2000] J.D. Kamminga, Th. H. de Keijser, R. Delhez and E. J. Mittemeijer, *J. Appl. Phys.* **88**, 6332 (2000).
- [Kaz1993] P.R. Kazanski, L. Hultman, I. Ivanov et J.-E. Sundgren, *J. Vac. Sc. Technol. A* **144**, 1426 (1993).
- [Kit1983] C. Kittel, "Physique de l'état Solide", Dunod, Paris (1983).
- [Koch1994] R. Koch, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 9519, (1994) et références citées.
- [Kug1982] H. Kugler, I.A. Schwirtlich, S. Tzkaki, U. Zierbart et H. Schuultz, "Point Defects and Defect Interactions in Metals" ed. J.I. Takamura, M. Doyama et M. Kiritani, Univ. of Tokyo Press, Tokyo (1982).
- [Let1972] J. Leteurtre, J.L. Pouchou, L. Zuppiroli, A. François, N. Housseau et J. Dural, *Phys. Lett.* **38**, 411412, (1972).
- [Let1973] J. Leteurtre, J.L. Pouchou, L. Zuppiroli, *Phil. Mag.* **27**, 1323 (1973).
- [Lju1995] H. Ljungcrantz, L. Hultmann, J.-E. Sundgren, L. Karlsson, *J. Appl. Phys.* **78**, 832 (1995).
- [Man1987] S. Mantl, D.B. Poker et K. Reichelt, *Nucl. Instr. Meth. B* **19-20**, 677 (1987).
- [Mat1988] J.R. Matthews et M.W. Finnis, *J. Nucl. Mat.* **159**, 257 (1988).
- [May1990] J. Mayer, C.P. Flynn et M. Rühle, *Ultramicroscopy* **33**, 51 (1990).
- [Mayr2002] S.G. Mayr and K. Samwer, *J. Appl. Phys.* **91**, 2779 (2002).
- [Mayr2003 (a)] S.G. Mayr, Y. Ashkenazy, et R.S. Averback, *Nucl. Instr. Meth. B* **212**, 246 (2003).
- [Mayr2003 (b)] S.G. Mayr, et R.S. Averback, *Phys. Rev. B* **68**, 075419 (2003).
- [Mayr2003 (c)] S.G. Mayr et R.S. Averback, *Phys. Rev. B* **68**, 214105 (2003).
- [Mis1999] A. Misra, S. Fayeulle, H. Kung, T.E. Mitchell et M. Nastasi, *Nucl. Instr. Meth. B* **148**, 211 (1999).
- [Mul1959] W.W. Mullins, *J. Appl. Phys.* **30**, 77 (1959).
- [Nix1999] W.D. Nix et B.M. Clemens, *J. Mat. Res.* **14**, 3467 (1999).
- [Nor1997] K. Nordlund et R.S. Averback, *Phys. Rev. B* **56**, 2421 (1997).
- [Now1999] R. Nowak, F. Yoshida, J. Morgiel et B. Major, *J. Appl. Phys.* **85**, 841 (1999).

- [Ode1996] V. Oderno, C. Dufour, K. Dumesnil, P. Mangin, et G. Marchal, *J. Cryst. Growth* **165**, 175 (1996).
- [Par1954] L.G. Paratt, *Phys. Rev.* **95**, 389 (1954).
- [Pet1992] I.Petrov, L. Hultmann, J-E. Sundgren, et J.E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 265 (1992).
- [Pou1976] J.L. Pouchou, L. Zuppiroli, J. Dural, et J. Leteurtre, *Radiat. Effects* **29**, 91 (1976).
- [Ram2000] V. Ramaswamy, PhD thesis, Stanford University, (2000).
- [Rob1996] F. Robault, S. Jaren, N. Cherief-Benbrahim, et C. Meyer, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1643 (1996).
- [Roo1981] H.-E. Roosendaal, dans "Sputtering by particle bombardment I – Physics of Sputtering of Single Element Solids", ed. par R. Behrish, Springer Verlag, Berlin (1981).
- [Sim1958] R.O. Simmons et R.W. Balluffi, *Phys. Rev* **109**, 335 (1958).
- [Sim1962] R.O. Simmons et R.W. Balluffi, *Phys. Rev* **125**, 862 (1962).
- [Six2002] A. Six et B. Rauschenbach, *Thin Solid Films* **415**, 285 (2002).
- [Sno1994] E. Snoeks, A. Polman et C.A. Volkert, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2487 (1994).
- [Sno1995] E. Snoeks, T. Weber, A.Cacciato et A. Polman, *J. Appl. Phys.* **78**, 4723 (1995).
- [Sno1997] E. Snoeks, K.S. Boutros et J. Barone, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 267 (1997).
- [Spa2000] F. Spaepen, *Acta Mater.* **48**, 31 (2000).
- [Tem1991] C. Templier, dans "Fundamentals Aspects of Inert Gases in Solids", ed. par S.E. Donnelly et J.H. Evans, Plenum Press, New York, p.117 (1991).
- [Tri1995] D.M. Tricker et W.M. Stobbs, *Phil. Mag. A* **71**, 1037 (1995).
- [Vol1991] C.A. Volkert, *J. Appl. Phys.* **70**, 3521 (1991).
- [Vol1992] C.A. Volkert et A. Polman, *MRS Symp. Proc.* **235**, 3 (1992).
- [Wang1995] C.T. Wang, R.M. Osgood III, R.L. White et B.M. Clemens, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **384**, 79 (1995).
- [Ward2003] R.C.C. Ward, E.J. Grier, A.K. Petford-Long, *J. Mat. Science* **14**, 533 (2003).
- [Wil1953] G.K. Williamson et W. H. Hall, *Acta Metall.* **1**, 22 (1953).
- [Xu1996] W. Xu, J.A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **54**, 6941 (1996).
- [Zup1977] L. Zuppiroli, J.L. Pouchou, A. François, J. Leteurtre et Y. Quéré, *Phil. Mag.* **35**, 853 (1977).



# *Chapitre V*

*Contraintes et effet d'alliage  
interfacial dans les multicouches*

*Mo/Ni*

<b>1. Croissance des multicouches épitaxiées Mo(110)/Ni(111) – Méthodologie de détermination de l'état de déformation-contrainte.....</b>	<b>170</b>
1.1. Couche tampon de molybdène sur saphir.....	170
1.2. Relation d'épitaxie dans les multicouches Mo/Ni.....	171
1.3. Conditions de dépôt et microstructure des multicouches .....	173
1.4. Etat de déformation/contrainte des multicouches épitaxiées : analyse et méthodologie.....	178
<b>2. Etude par diffraction des rayons X aux grands angles : évolution des multicouches sous irradiation aux ions.....</b>	<b>181</b>
2.1. Multicouches Mo/Ni(Ar).....	181
2.2. Multicouche Mo/Ni(Xe).....	183
2.3. Multicouche Mo/Ni(th) .....	184
<b>3. Détermination des contraintes et des effets d'alliage aux interfaces - Forces motrices de la formation d'alliage.....</b>	<b>185</b>
3.1. Multicouches Mo/Ni déposées par pulvérisation ionique .....	185
3.2. Multicouche Mo/Ni déposée par évaporation thermique .....	190
3.3. Amplitude du mélange interfacial - Forces motrices de la formation de l'alliage .....	192
3.4. Validation des hypothèses de travail - Incertitudes induites .....	197
<b>4. Interdiffusion sous irradiation et contraintes induites .....</b>	<b>198</b>
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>201</b>

Les systèmes multicouches manifestent souvent des propriétés physiques originales. Dans de très nombreux cas, la structure interfaciale joue un rôle prépondérant sur les spécificités observées. Nous avons ainsi montré récemment que le fort adoucissement des constantes d'élasticité effectives, en particulier de la constante de cisaillement  $C_{44}$ , observé dans certains super-réseaux, et notamment dans des hétérostructures à grand désaccord de maille tel le système Mo/Ni, pouvait être attribué à un effet de mélange chimique aux interfaces<sup>[Aba2002]</sup>. L'existence d'un gradient interfacial impliquant la formation locale, sur quelques plans près de l'interface, de solutions solides très instables mécaniquement rend compte de ce phénomène<sup>[Mar2005]</sup>. Il apparaît donc important d'être capable de contrôler et de prédire la structure interfaciale en fonction des conditions de croissance utilisées.

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'influence des paramètres de croissance sur le mélange interfacial et plus particulièrement au phénomène de ségrégation de nickel dans le molybdène, mouvement prépondérant dans ces multicouches. Nous nous proposons ici d'examiner l'amplitude des effets chimiques induits lors d'une croissance des multicouches Mo/Ni, des conditions les plus énergétiques produites par pulvérisation (faisceau d'ions argon) aux moins énergétiques, c'est-à-dire par évaporation thermique. Nous venons de montrer qu'une modélisation originale de l'état de contrainte de films minces élaborés par pulvérisation ionique nous permet d'accéder au paramètre de maille "non contraint et libre de défauts". Nous sommes donc à présent capables de nous affranchir des effets de distorsions du réseau atomique dus à la présence de défauts générés durant la croissance de films avec des particules énergétiques. Ce résultat revêt un réel intérêt pour l'étude du mélange chimique qui peut être formé aux interfaces dans certains systèmes multicouches, ici le système Mo/Ni, car nous voyons là un moyen unique de quantifier de manière fiable ce phénomène.

Ce chapitre s'articule de la manière suivante. Nous commencerons par présenter les caractéristiques microstructurales des multicouches étudiées, ainsi que la méthodologie d'application du modèle de contrainte triaxial aux systèmes multicouches. Nous mettrons en avant les principales différences structurales liées aux conditions de croissance, et l'évolution des multicouches sous irradiation aux ions à faible dose sera ensuite développée. Ceci nous conduira à déterminer les contraintes et à quantifier les effets d'alliage. Ensuite, nous discuterons des rôles respectifs des forces thermodynamiques et des effets balistiques durant la croissance sur l'amplitude du mélange interfacial. Enfin, la dernière partie du chapitre sera consacrée à des résultats tout à fait originaux concernant la contrainte associée au mélange chimique induit lors de l'irradiation aux ions, et nous discuterons des limites du modèle utilisé, en particulier du fait que le mélange induit sous irradiation est une source supplémentaire de contrainte.

# 1. Croissance des multicouches épitaxiées Mo(110)/Ni(111) – Méthodologie de détermination de l'état de déformation-contrainte

## 1.1. Couche tampon de molybdène sur saphir

Afin d'assurer une croissance épitaxiale des deux éléments, les multicouches Mo/Ni sont élaborées sur un substrat monocristallin de saphir orienté  $(1\bar{1}20)$  sur lequel une couche tampon de Mo de 40 Å est au préalable déposée à haute température (650°C). En effet, comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la croissance du Mo sur un tel substrat est épitaxiale (cf. IV.4.2), et la démarche utilisant la croissance de couches métalliques de structure c.c. en épitaxie sur un substrat monocristallin de saphir comme précurseur à la croissance d'alliages ou de films multicouches est bien connue (cf. IV.4.2). La présence de cette couche tampon permet d'initier l'épitaxie du nickel, puis celle de la multicouche. Nous avons dans un premier temps étudié la croissance de la couche tampon et réalisé des mesures sur une couche d'épaisseur  $\sim 100$  Å afin d'augmenter le signal de diffraction.

La relation cristallographique entre la couche de Mo et le substrat de saphir a déjà été donnée dans le chapitre précédent, de même que les paramètres microstructuraux (longueur de cohérence verticale et largeur de "rocking-curve"). Néanmoins, la couche étudiée ici étant élaborée à température légèrement plus faible, il est utile de vérifier que ses caractéristiques sont identiques à celles d'une couche plus épaisse. La figure V-1 présente le profil du pic de diffraction correspondant aux plans de croissance (110), ainsi que le balayage transverse. Le signal de diffraction obtenu en géométrie symétrique présente des modulations autour du pic de Bragg dues à l'épaisseur finie de la couche (fonction de Laue), suggérant une faible rugosité. Ceci a été confirmé par une étude sur des images AFM, où une rugosité de  $\sim 1,5$  Å a été trouvée.

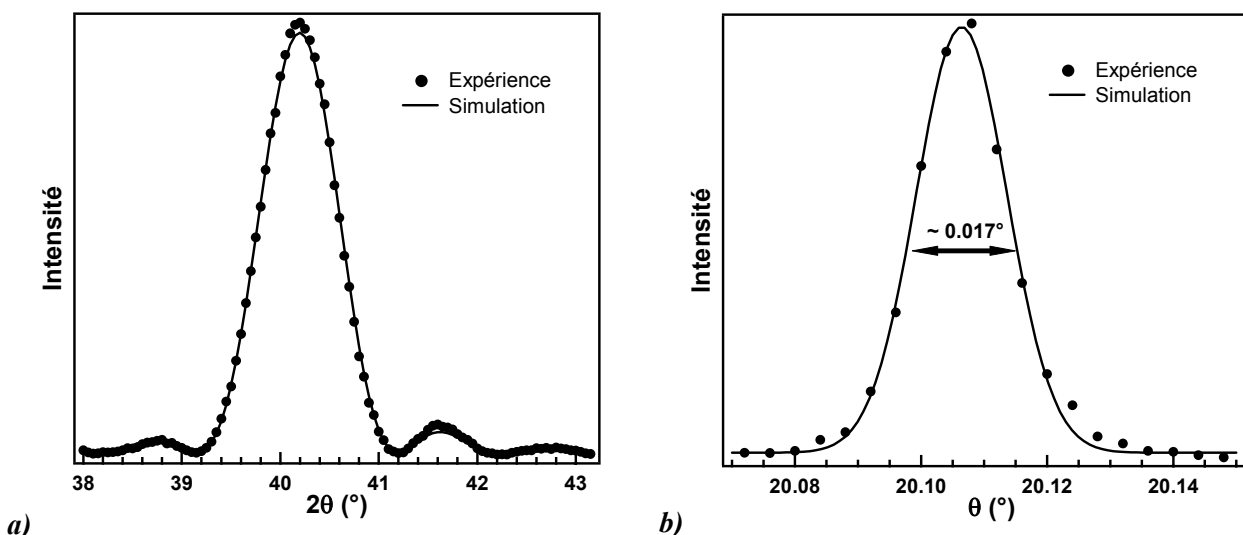


FIG. V-1 : a) Spectre de diffraction des plans de croissance (110) d'une couche tampon de Mo déposée à 650°C sur un substrat monocristallin de saphir et b) "rocking-curve" correspondante.

Nous avons simulé ce pic à l'aide du logiciel SupReX ; une épaisseur de 90 Å a été obtenue, correspondant à 40,1 plans cristallographiques ayant une distance  $d_{\perp} = 2,243$  Å. Cette distance donne un paramètre de maille  $a_{\perp} = 3,172$  Å qui traduit une forte déformation par rapport au paramètre du Mo massif

( $\varepsilon_{\perp} = 0,8\%$ ) et révèle la présence de fortes contraintes en compression. En revanche, les paramètres de désordre (non présentés ici) sont très faibles, ce qui confirme la très bonne qualité de la couche. La largeur à mi-hauteur du pic de la "rocking-curve" s'avère extrêmement faible ( $0,017^{\circ}$ ) ; elle correspondrait à une longueur de cohérence latérale  $L_{//} \sim 1,5 \mu\text{m}$  ! Cette valeur, très grande, représente pourtant une limite basse, puisque l'élargissement instrumental n'a pas été pris en compte. Notons que dans la configuration où les spectres de diffraction ont été enregistrés (Seifert en configuration 'réflectivité', cf. II.3.3.2), la largeur instrumentale est faible.

Un tel résultat a déjà été reporté dans la littérature<sup>[Rei1992, Sür1994]</sup> sur la croissance de métaux de structure c.c. sur saphir. Reimer *et coll.*<sup>[Rei1992]</sup> ont étudié des films de Nb d'épaisseur 300 nm déposés sur des substrats de saphir orientés ( $11\bar{2}0$ ), présentant la même relation d'orientation que les films de Mo. Des cartographies de l'espace réciproque autour des pics de diffraction correspondant aux plans de croissance des deux matériaux, film et substrat, et des coupes selon  $q_x$ , ont été réalisées : les pics sont formés de deux parties, une base large ( $0,085^{\circ}$ ) et un sommet très étroit ( $0,005^{\circ}$ ). Cette forme originale a été interprétée comme résultant de la superposition de deux contributions distinctes : la partie étroite correspond à des domaines cohérents de taille latérale de  $2,9 \mu\text{m}$  et traduit un parallélisme parfait des plans de Nb, précisément alignés avec les plans du substrat. Ce parallélisme se détériore lorsque l'épaisseur augmente, ce qui donne naissance à la seconde contribution plus large. Il semble que les couches tampon de Mo élaborées ici présentent des caractéristiques similaires ; la faible épaisseur de la couche justifie le fait qu'il n'y ait qu'une seule contribution visible à la "rocking-curve". Ces caractéristiques propres aux couches tampon, nous le verrons par la suite, vont influencer celles des multicouches.

## 1.2. Relation d'épitaxie dans les multicouches Mo/Ni

Le travail considérable réalisé durant la précédente thèse concernant l'étude des multicouches Mo/Ni a permis d'avoir aujourd'hui une bonne connaissance de leur croissance, et notamment lorsqu'elles sont déposées sur un substrat monocristallin de saphir<sup>[Mar2002]</sup>. Dans ce cas, la croissance épitaxiale suit une relation d'orientation de type Nishiyama-Wassermann :

$$(111)_{\text{Ni}} // (110)_{\text{Mo}} \text{ et } [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Ni}} // [002]_{\text{Mo}} \quad (5.1)$$

ce qui entraîne en conséquence :  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\text{Ni}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Mo}}$ . Cette relation d'orientation se développe quelles que soient la méthode et les conditions de dépôt. Les figures de pôle réalisées sur les taches (002)Mo et (220)Ni confirment cette orientation (Fig. V-2). Ceci introduit une forte anisotropie dans le plan des couches, car le désaccord paramétrique est très différent d'une direction d'accolement à l'autre : sa valeur est de 26% selon la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Ni}} // [001]_{\text{Mo}}$  et de 3% selon la direction  $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\text{Ni}} // [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Mo}}$ . Un calcul basé sur les propriétés élastiques des deux matériaux et prenant un rapport d'épaisseurs 1:2 entre les couches de molybdène et de nickel démontre que les contraintes de cohérence associées, en tension pour le nickel et en compression pour le molybdène, seraient gigantesques : + 57 GPa et - 122 GPa dans la première direction et + 10 GPa et - 22 GPa dans la seconde, pour le nickel et le molybdène respectivement.

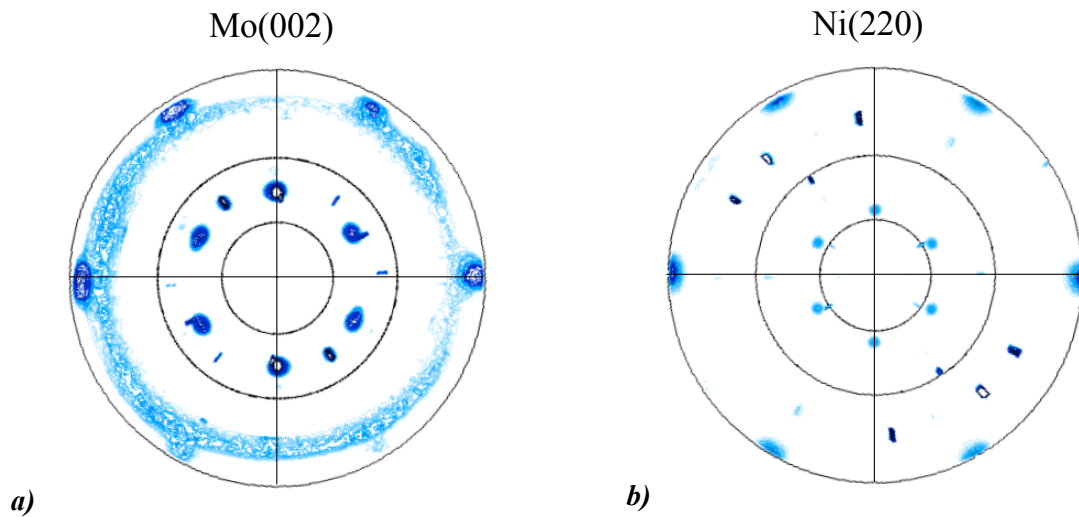


FIG. V-2 : Figures de pôles obtenues sur les familles de pics de diffraction : a) Mo {002} et b) Ni {220} ; les cercles en trait plein correspondent à des angles  $\Psi$  de  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  et  $90^\circ$  respectivement depuis l'intérieur.

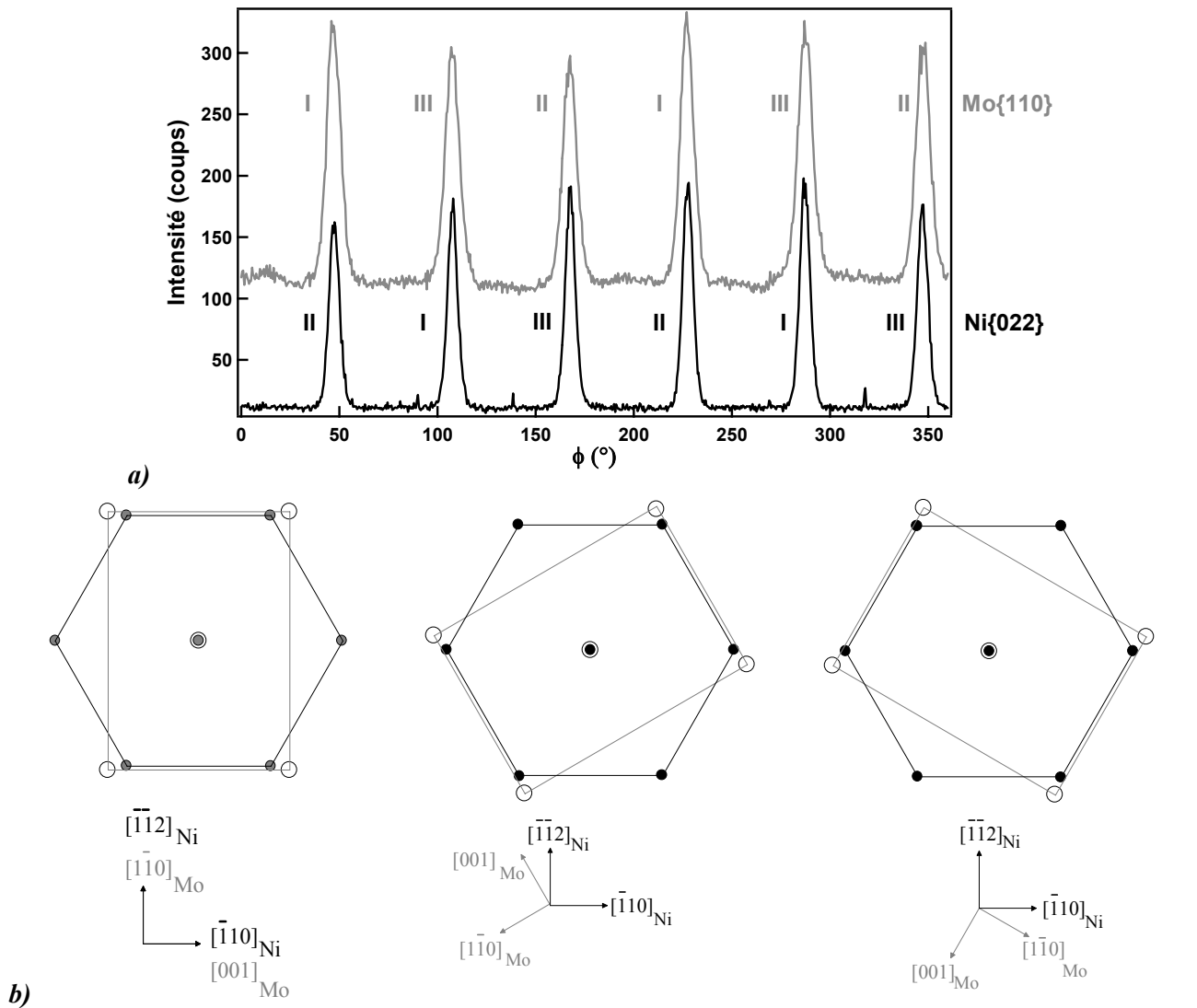


FIG. V-3 : a) Spectres de diffraction obtenus par balayage en  $\phi$  sur les réflexions Mo{110} ( $\Psi = 88^\circ$ ) et Ni{022} ( $\Psi = 35.26^\circ$ ), en accord avec les projections stéréographiques fournies dans l'annexe 3 ; b) Représentation schématique des différents variants possibles pour disposer le motif de base des plans (110) du Mo c.c. sur un plan (111) du Ni c.f.c..

Sur les spectres de diffraction obtenus par un balayage en angle azimutal sur les réflexions du Mo{002} en incidence rasante (Fig.V-3a)), 6 pics sont observés au lieu des 2 pics attendus : ceci indique la présence de trois variants de l'orientation [110] du Mo. Ces variants se déduisent les uns des autres par une rotation de 120° et correspondent aux trois manières de disposer le motif de base rectangulaire des plans (110) du Mo c.c. sur le motif hexagonal correspondant à l'arrangement atomique des plans (111) du Ni c.f.c. (Fig.V-3b)). L'existence de ces trois variants se retrouve bien évidemment dans les couches de nickel, mais la symétrie d'ordre 3 empêche de les distinguer.

### 1.3. Conditions de dépôt et microstructure des multicouches

Trois types de multicouches Mo/Ni, différentes par leurs conditions d'élaboration, ont été étudiées :

- des multicouches Mo/Ni élaborées par pulvérisation ionique avec des ions argon, qui seront dans la suite du texte notées Mo/Ni(Ar)
- des multicouches Mo/Ni élaborées par pulvérisation ionique avec des ions xénon, notées Mo/Ni(Xe)
- des multicouches Mo/Ni élaborées par évaporation thermique, notées Mo/Ni(th).

Les conditions de dépôt, épaisseurs, et périodes des différents échantillons élaborés, sont répertoriés dans le tableau V-1. Les vitesses de dépôt ont été de  $\sim 0,85$  Å/s et  $\sim 1,0$  Å/s pour le molybdène et le nickel respectivement. Rappelons que pour réaliser la multicouche par évaporation thermique, nous nous sommes entourés du maximum de précautions contre une éventuelle contamination par de l'oxygène, comme cela fut déjà évoqué pour le cas du film de Mo pur.

Echantillons	Gaz de pulvérisation	Tension d'accélération (V)	T (°C)	Période mesurée (Å)	Épaisseur totale (Å)
Mo/Ni(Ar) série eG	Ar	1200	20	48.6	1944
Mo/Ni(Ar) série eI	Ar	1200	20	75.8	1365
Mo/Ni(Ar) série eJ	Ar	1200	20	275.6	2205
Mo/Ni(Xe) M11a	Xe	1200	20	85.3	1706
Mo/Ni(th) Riber54	/	/	250	71.7	1434

TAB. V-1 : Tableau récapitulatif des conditions de croissance et des caractéristiques des différentes multicouches élaborées par pulvérisation ionique ou évaporation thermique. L'épaisseur des bicouches ou période a été déterminée par simulation des spectres de diffraction aux grands angles.

Les propriétés microstructurales de ces films ont été analysées par RRX et DRX ; nous ne présentons ici que les spectres relatifs à trois multicouches représentatives des différentes conditions de croissance et de périodes similaires (Figs. V-4 et V-8).

D'après la figure V-4, la première remarque que nous pouvons faire concerne la multicouche déposée par évaporation thermique, dont le spectre présente une décroissance de l'intensité réfléchiée très rapide, associée à des franges de Kiessig peu intenses, ce qui traduit une forte rugosité. En revanche, les pics

de Bragg apparaissent fins, ce qui révèle une bonne périodicité. Pour les multicouches élaborées par pulvérisation aux ions xénon, la forte intensité et la finesse des pics attestent d'une grande qualité des interfaces et de la reproductibilité de la période des couches. Les franges de Kiessig sont très visibles sur les deux multicouches élaborées par pulvérisation, ce qui met bien en évidence la supériorité de cette technique pour diminuer la rugosité.

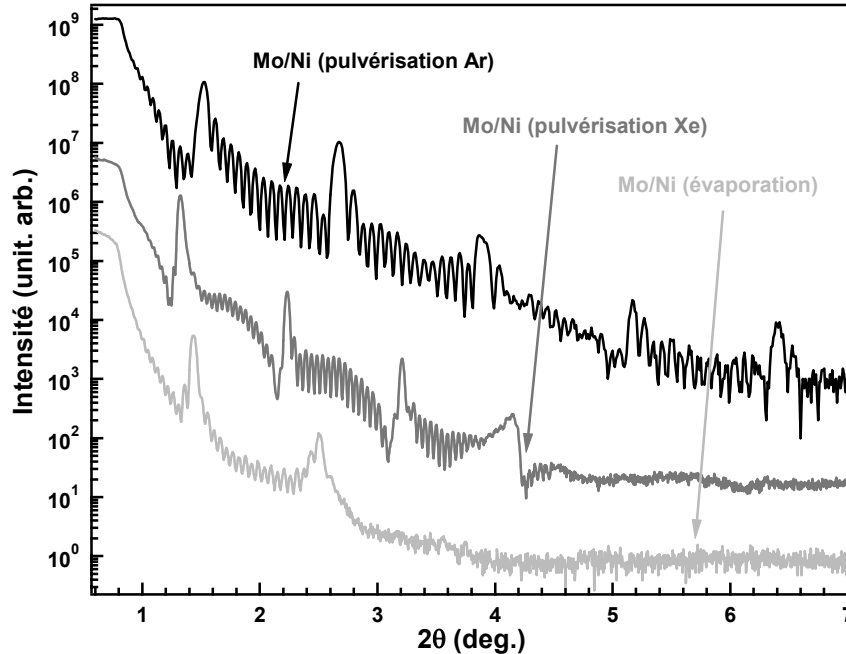


FIG. V-4 : Spectres de réflectométrie X représentatifs des trois différents types de multicouches étudiées. Les spectres ont été décalés en ordonnée par souci de clarté.

Des informations supplémentaires seront apportées par les spectres de diffraction aux grands angles obtenus en géométrie  $\theta/2\theta$  (figure V-8). Mais au préalable, puisque les trois multicouches étudiées ont été déposées sur une couche tampon de Mo, nous devons établir si cette dernière contribue de façon notable aux spectres de diffraction. Pour cela, nous avons cartographié l'intensité diffractée dans l'espace réciproque autour des taches de diffraction du super-réseau, et la figure V-5 présente une telle cartographie obtenue pour la multicouche Mo/Ni(Xe) ; la norme du vecteur de diffraction,  $q$ , est ici prise égale à  $2 \sin \theta / \lambda$ .

Le pic situé à  $q_z \approx 4,21 \text{ nm}^{-1}$ , hors échelle en intensité, est celui du substrat de saphir. L'intensité maximale de ce pic se situe précisément à  $q_x = -0,01 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui signifie qu'il existe un léger angle de désorientation entre la surface de l'échantillon et les plans d'empilement du saphir. Dans l'enveloppe de molybdène, on voit apparaître très clairement un renforcement d'intensité à  $q_x = -0,01 \text{ nm}^{-1}$ , donc dans l'alignement du substrat. Cette contribution très étendue dans la direction  $q_z$  mais avec une très faible largeur à mi-hauteur dans la direction perpendiculaire  $q_x$ , correspond parfaitement à ce qui est attendu pour une couche tampon de faible épaisseur ( $40 \text{ \AA}$ ) dans la direction de croissance et de grande cohérence latérale. Le signal diffracté par la couche tampon s'ajoute en amplitude à celui du super-réseau, ce qui fait que les pics de surstructure apparaissent plus larges. La figure V-7 représente les profils d'intensité le long de l'axe  $q_z$  pour  $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$  (balayage symétrique  $\theta/2\theta$ ) et  $q_x = -0,01 \text{ nm}^{-1}$  (balayage  $\omega/2\theta$ ).



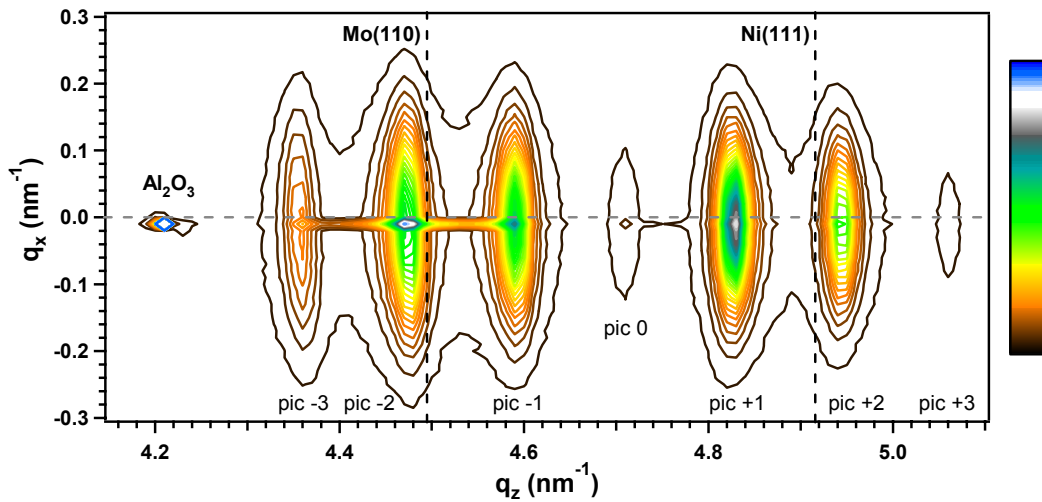


FIG. V-5 : Représentation bidimensionnelle d'une cartographie d'intensité diffusée de l'espace réciproque autour des taches de diffraction à l'ordre 1 du super-réseau de la multicouche Mo/Ni(Xe). De gauche à droite sont représentés : le pic du substrat de saphir à  $q_z \approx 4,21 \text{ nm}^{-1}$ , l'enveloppe du Mo dans laquelle émerge les pics de super-réseau -3, -2, -1 ainsi que le pic de la couche tampon de Mo, puis le pic d'ordre 0 à  $q_z \approx 4,71 \text{ nm}^{-1}$  et enfin l'enveloppe de Ni présentant les pics +1, +2 et +3. A noter que le maximum du pic du substrat est hors échelle en intensité.

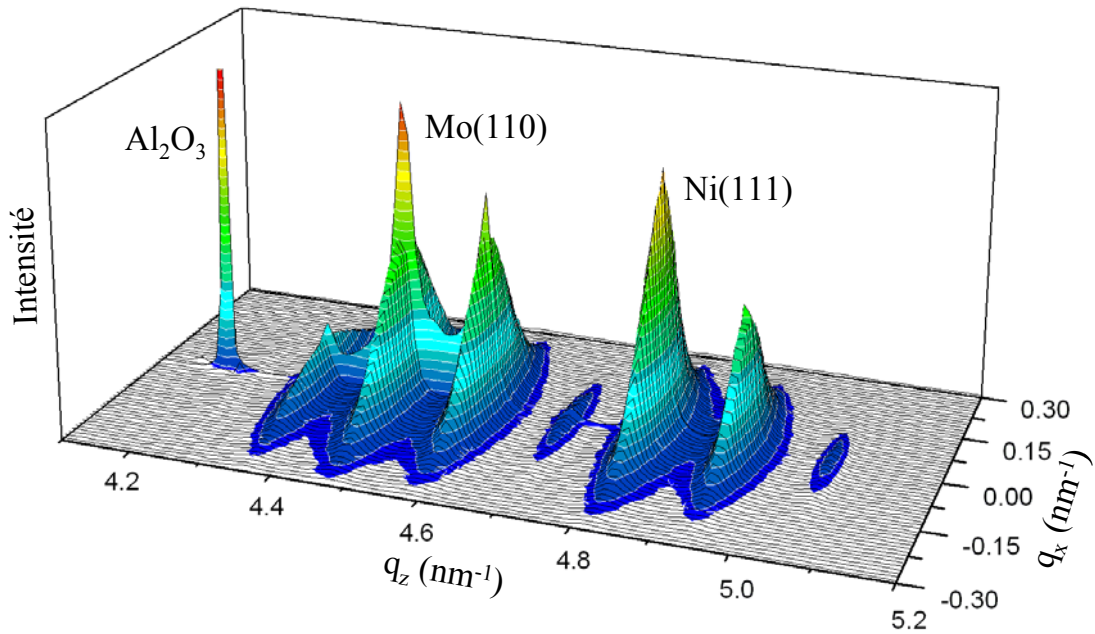


FIG. V-6 : Représentation tridimensionnelle de la cartographie de l'espace réciproque présentée à la figure V-5.

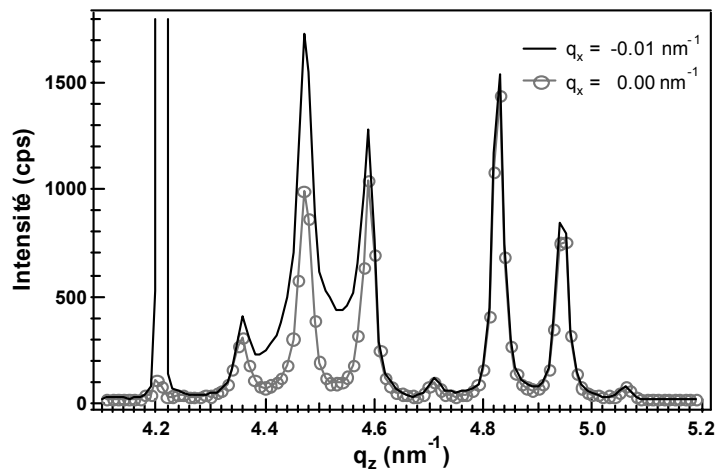


FIG. V-7 : Profils d'intensité pour  $q_x = 0 \text{ nm}^{-1}$  (balayage symétrique  $\theta/2\theta$ ) et  $q_x = -0,01 \text{ nm}^{-1}$  (balayage  $\omega/2\theta$ ), montrant l'influence de la couche tampon de Mo.

Ainsi, il est évident que la contribution de la couche tampon affecte l'analyse des pics de surstructure ; par conséquent, il devient nécessaire de s'en affranchir lorsque l'on souhaite analyser les spectres de diffraction aux grands angles des super-réseaux. Pour cela, toutes les acquisitions ont été effectuées en géométrie  $\omega/2\theta$  ; notons qu'un avantage supplémentaire de cette procédure est d'éliminer dans le même temps une grande partie de la contribution du pic du substrat. Dans ces conditions expérimentales, les spectres de diffraction au premier ordre des trois multicouches sont présentés sur la figure V-8.

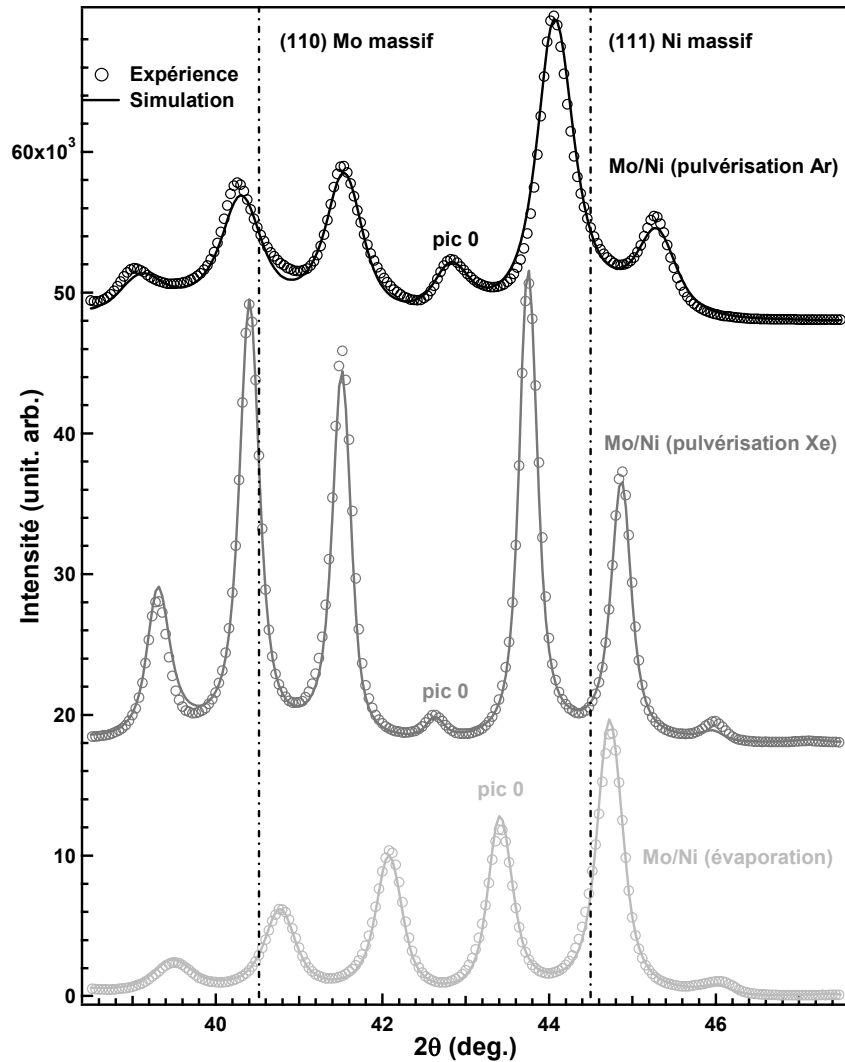


FIG. V-8 : Spectres de diffraction expérimentaux (symboles) et meilleur ajustement par simulation (trait plein) obtenus pour les trois différents types de multicouches. Les spectres ont été décalés en ordonnée par souci de clarté.

Les trois spectres sont représentés à la même échelle en intensité : ainsi, les différences d'intensité sont représentatives des trois types de multicouches et reflètent leur différence en terme de qualité cristalline, à savoir que la multicouche Mo/Ni(Xe) révèle une bien meilleure épitaxie que les deux autres types d'échantillons. Des observations analogues ont été faites sur les films minces de Mo pur. Un autre point concerne le pic d'ordre "0" de la multicouche : son intensité est quasi-nulle pour les échantillons élaborés par pulvérisation ionique, mais plus importante pour l'échantillon Mo/Ni(th). Cependant, cette différence s'explique simplement par une différence de période : en effet, la multicouche élaborée par évaporation thermique ayant une période légèrement inférieure aux deux autres, les interférences entre les deux enveloppes de diffraction sont beaucoup plus importantes. Nous pouvons remarquer le renforcement de

l'intensité des pics de sur-structure au niveau de l'enveloppe du Mo de la multicouche Mo/Ni(Xe) ; ceci est simplement dû à un rapport de l'épaisseur de la couche de molybdène  $e_{Mo}$  sur la période plus élevé que le rapport nominal souhaité et supérieur au rapport estimé des deux autres multicouches prises en référence (cf. tableaux V-3, V-4 et V-5). Les largeurs de "rocking-curves", sensiblement du même ordre pour les enveloppes de Ni et de Mo, sont d'environ  $3^\circ$ ,  $2,2^\circ$  et  $3,5^\circ$  pour les multicouches Mo/Ni(Ar), Mo/Ni(Xe) et Mo/Ni(th) ; les largeurs à mi-hauteur en  $2\theta$  des pics de sur-structure, dès lors que l'on s'affranchit de la contribution de la couche tampon, sont approximativement de  $\sim 0.40^\circ$ ,  $\sim 0.25^\circ$ , et  $\sim 0.35^\circ$  pour les multicouches Mo/Ni(Ar), Mo/Ni(Xe) et Mo/Ni(th) respectivement.

Le tableau V-2 apporte également des informations quantitatives sur les paramètres structuraux des trois multicouches étudiées. Les paramètres de désordre reportés dans le tableau V-2 ne sont donnés qu'à titre indicatif, puisqu'ils découlent de la simulation des spectres ; bien que les simulations aient été effectuées avec soin, en ajustant de façon simultanée les spectres à l'ordre 1 et à l'ordre 2 (non montrés ici), différentes combinaisons des paramètres de désordre (cf. II.3.4.2) peuvent reproduire les élargissements expérimentaux des pics. Toutefois, ces résultats permettent de dégager des tendances.

	$N_{Mo}$	$\sigma_{N(Mo)}$	$d_{Mo}$ (Å)	$\delta d_{Mo}$ (Å)	$N_{Ni}$	$\sigma_{N(Ni)}$	$d_{Ni}$ (Å)	$\delta d_{Ni}$ (Å)	$c$ (Å)
Mo/Ni(Ar)	13.1	0.5	2.240	0.06	22.8	1.5	2.039	0.06	0.1
Mo/Ni(Xe)	16.8	0.7	2.235	0.04	23.4	1.2	2.039	0.04	0.08
Mo/Ni(th)	9.8	0.6	2.218	0.045	24.7	1.8	2.032	0.045	0.11

**TAB. V-2** : Paramètres structuraux déduits du meilleur ajustement par simulation (logiciel SupReX) des spectres pour les trois types de multicouches étudiées :  $N_{Mo}$  (resp.  $N_{Ni}$ ), nombre de plans de Mo (resp. Ni),  $d_{Mo}$  (resp.  $d_{Ni}$ ), distance interplanaire dans les couches de Mo (resp. Ni),  $\sigma_{N(Mo)}$  (resp.  $\sigma_{N(Ni)}$ ), largeur de la distribution du nombre de plans de Mo (resp. Ni),  $\delta d_{Mo}$  (resp.  $\delta d_{Ni}$ ), largeur de la distribution de distance dans les couches de Mo (resp. Ni) et  $c$ , désordre continu aux interfaces.

Ainsi, les différents types de multicouches présentent des caractéristiques microstructurales comparables malgré les différences de conditions de croissance. Nous retiendrons deux conclusions majeures :

- les multicouches élaborées par pulvérisation avec des ions xénon présentent à la fois des longueurs de cohérence plus grandes et une mosaïcité plus faible que celles observées dans les multicouches élaborées par pulvérisation avec des ions argon ou par évaporation thermique ;
- dans les trois cas, les sous-couches de Mo affichent un désordre structural plus important que celui révélé dans les sous-couches de Ni (le terme de fluctuation du nombre de plans  $\sigma_N$  associé à l'élément A agit essentiellement sur l'enveloppe de l'élément B) ; ce désordre structural est également visible au travers du paramètre d'atténuation du facteur de diffusion atomique du Mo massif (non donné ici) que nous avons été obligés d'introduire pour pouvoir réaliser de bonnes simulations des spectres de diffraction.

La croissance épitaxiale des multicouches, si elle a un effet sur la microstructure, a une influence bien plus importante sur l'état de contrainte/déformation : c'est ce point que nous allons à présent aborder.

## 1.4. Etat de déformation/contrainte des multicouches épitaxiées : analyse et méthodologie

Dans le chapitre précédent, la modélisation de l'état de déformation/contrainte des films minces de molybdène nous a permis de séparer les contraintes de croissance d'une autre source de contrainte, contribution de contrainte thermique ou de cohérence, de nature équi-biaxiale. Afin de pouvoir appliquer ce modèle au cas de multicouches épitaxiées, il nous faut à présent considérer l'existence de contraintes de cohérence biaxiales non-égales dans le plan de croissance. Nous allons ci-dessous expliquer cette nouvelle configuration et en développer les conséquences.

### 1.5.1. Contraintes de cohérence dans les sous-réseaux Mo et Ni

Nous avons montré qu'il existe une relation d'orientation entre le molybdène et le nickel (relation (5.1)); cette relation pourrait introduire, *a priori*, une importante anisotropie des déformations dans le plan des couches, du fait de la forte différence des désaccords paramétriques selon les deux directions d'accolement. En premier lieu, nous avons cherché à vérifier expérimentalement cette anisotropie.

Le cas des sous-couches de molybdène est celui qui s'avère le plus intéressant. Martin *et coll.*<sup>[Mar2003]</sup> ont effectué des mesures en incidence rasante, afin d'obtenir l'évolution du paramètre de maille dans le plan, noté  $a_{//}$ , en fonction de l'angle azimutal  $\phi$ . Cette étude, résumée par la figure V-9, a permis d'une part de confirmer l'anisotropie des déformations et, d'autre part, d'identifier les directions principales, *i.e.* celles où les valeurs des contraintes associées correspondent aux valeurs propres du tenseur des contraintes. Sans surprise, il s'avère que ces directions principales coïncident avec les directions d'accolement.

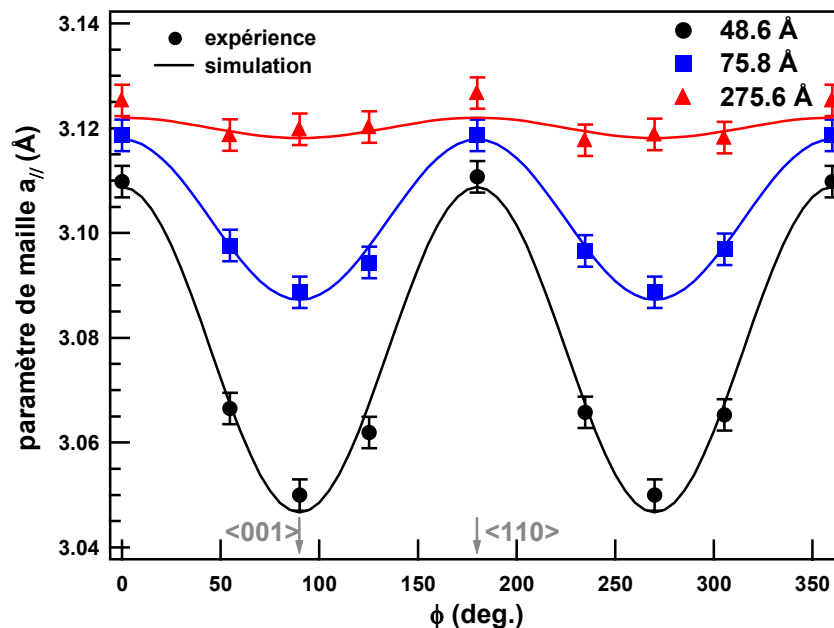


FIG. V-9 : Variation avec l'angle azimutal  $\phi$  du paramètre de maille dans le plan de croissance ( $a_{//}$ ) pour les sous-couches de Mo dans des multicouches Mo/Ni(Ar) de différentes périodes. L'ajustement numérique par une fonction de type  $\sin^2(\phi)$  conforme à l'équation (5.2) est également présenté. Dans cette figure, l'origine des angles  $\phi$  est prise suivant une direction <110> et non suivant <001> comme dans la suite du texte.

L'anisotropie des déformations due à la relation d'orientation étant manifeste, il devient nécessaire pour la détermination de l'état de déformation/contrainte, de définir une référence en  $\phi$ . La direction [001] du Mo étant la plus déformée, elle a été choisie comme origine de l'angle azimutal ; la contrainte dans cette direction est notée  $\sigma_{\text{coh}}^{001}$ , celle dans la direction perpendiculaire  $\sigma_{\text{coh}}^{1\bar{1}0}$ . Notons que la direction la plus déformée correspond à celle où le désaccord paramétrique est le plus important ; il s'agit également là de la direction la plus douce du point de vue élastique.

En ce qui concerne les sous-couches de nickel, la symétrie d'ordre 3 des plans de croissance (111) entraîne la superposition des pics de diffraction appartenant aux différents variants possibles, et en conséquence, il n'est possible de déterminer qu'une valeur moyenne des paramètres de maille. L'anisotropie des contraintes de cohérence s'en trouve ainsi masquée et ces dernières peuvent être décrites par une valeur moyenne  $\bar{\sigma}_{\text{coh}}$ , indépendante de la direction azimutale. Il n'y a donc pas lieu ici de prendre des précautions pour la définition de l'angle  $\phi$ .

### 1.5.2. Extension du modèle triaxial aux films minces épitaxiés

En prenant en compte l'anisotropie des contraintes de cohérence, il est à présent possible d'appliquer l'analyse triaxiale de l'état de déformation/contraintes aux couches épitaxiées.

#### ◆ Cas des sous-couches de Mo :

Les sous-couches de Mo sont soumises à des contraintes de croissance ainsi qu'à des contraintes de cohérence biaxiales non égales entièrement décrites par les deux valeurs propres distinctes  $\sigma_{\text{coh}}^{001}$  et  $\sigma_{\text{coh}}^{1\bar{1}0}$ . Dans ces conditions, l'expression du paramètre de maille dans une direction ( $\Psi, \phi$ ) donnée est :

$$\mathbf{a}_{\Psi, \phi}^{(110)\text{Mo}} = \mathbf{a}_0 \left\{ \begin{array}{l} 1 + \sigma_{\text{hyd}} (S_{11} + 2S_{12}) + \frac{1}{2} \left[ \sigma_{\text{fix}} + \left( \frac{\sigma_{\text{coh}}^{001} + \sigma_{\text{coh}}^{1\bar{1}0}}{2} \right) \right] \left[ (J + 4S_{12}) + (S_{44} + J \sin^2 \phi) \sin^2 \Psi \right] \\ + \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma_{\text{coh}}^{001} - \sigma_{\text{coh}}^{1\bar{1}0}}{2} \right) \left[ J + (S_{44} - (3J + 2S_{44}) \sin^2 \phi) \sin^2 \Psi \right] \end{array} \right\} \quad (5.2)$$

où, comme précédemment, les contraintes de croissance sont reliées par :  $\sigma_{\text{hyd}} = -\beta \sigma_{\text{fix}}$ .

Dans le référentiel  $\{[001], [\bar{1}10], [110]\}$ , le tenseur correspondant s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{\text{hyd}} + \sigma_{\text{fix}} + \sigma_{\text{coh}}^{001} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{\text{hyd}} + \sigma_{\text{fix}} + \sigma_{\text{coh}}^{1\bar{1}0} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{\text{hyd}} \end{pmatrix}$$

En posant  $\sigma_{\text{coh}}^{001} = \sigma_{\text{coh}}^{1\bar{1}0} = \sigma_{\text{biax}}$ , nous retrouvons bien l'équation (4.62) correspondant à un état de contrainte équi-biaxial. Notons que ces deux équations diffèrent uniquement par le fait que le terme  $\left( \frac{\sigma_{\text{coh}}^{001} - \sigma_{\text{coh}}^{1\bar{1}0}}{2} \right)$  est non nul dans le cas présent ; ce terme d'anisotropie des contraintes de cohérence va être principalement responsable

de l'éclatement en  $\phi$  des droites  $\sin^2\Psi$ . En parallèle, la contrainte de fixation  $\sigma_{\text{fix}}$  ainsi que le terme représentant la contrainte moyenne de cohérence vont quant à eux introduire un très léger éclatement dû à l'anisotropie des constantes d'élasticité ( $J \neq 0$ ), mais à cause de la faible valeur de  $J$ , cet effet est d'ampleur bien moindre que celui dû à l'anisotropie des contraintes. Il apparaît dès à présent que la description complète de l'état de contrainte des sous-couches de Mo nécessite la détermination d'un grand nombre de paramètres, et c'est pourquoi, en suivant la démarche mise en place pour les films minces de Mo, nous aurons recours à l'irradiation aux ions pour modifier, de façon contrôlée, l'état de contrainte des multicouches.

Enfin, il faut souligner que dans cette situation où apparaissent des contraintes biaxiales non-égales, la détermination *graphique directe* du paramètre de maille non contraint  $a_{\text{def}}$  est impossible, car la direction de déformation nulle  $\sin^2\Psi_0$  dépend de la valeur des contraintes, celles-ci étant en outre différentes selon les directions du plan. Nous ne pouvons pas non plus lire graphiquement, pour un angle  $\Psi^*$  donné, la valeur du paramètre non contraint et libre de défaut  $a_0$ .

◆ Cas des sous-couches de Ni

Bien que l'étude à l'aide du modèle triaxial apporte les résultats les plus marquants lorsqu'il est appliqué aux sous-couches de Mo, il nous a toutefois semblé intéressant de développer les équations dans le cas des sous-couches de Ni. Rappelons en effet que les films de Ni élaborés par pulvérisation ionique sont sujets à de légères contraintes de croissance (cf. III.1.1) ; par contre, les contraintes de cohérence  $\bar{\sigma}_{\text{coh}}$  seront toujours considérées comme biaxiales égales. L'expression du paramètre de maille dans une direction  $\Psi$  donnée devient alors :

$$a_{\Psi}^{(111)\text{Ni}} = a_0 \left\{ 1 + (S_{11} + 2S_{12})\sigma_{\text{hyd}} + (\sigma_{\text{fix}} + \bar{\sigma}_{\text{coh}}) \left[ \frac{1}{3}(2S_{11} + 4S_{12} - S_{44}) + \frac{1}{2}S_{44}\sin^2\Psi \right] \right\} \quad (5.3)$$

où  $\bar{\sigma}_{\text{biax}} = \bar{\sigma}_{\text{coh}} + \sigma_{\text{fix}}$  représente la somme de la contrainte de cohérence moyenne et des contraintes, soit de fixation ( $\sigma_{\text{fix}} = -\beta^{-1}\sigma_{\text{hyd}}$ ), soit de croissance mais uniquement biaxiales (dans le cas de films élaborés par évaporation thermique par exemple).

Ainsi, la mise en œuvre de cette analyse de l'état de déformation/contrainte nécessite l'irradiation aux ions des multicouches comme outil de relaxation et de contrôle du niveau de contrainte. C'est ce qui fait l'objet des deux parties suivantes.

## 2. Etude par diffraction des rayons X aux grands angles : évolution des multicouches sous irradiation aux ions

Le paramètre de maille hors du plan  $a_{\perp}$ , dans le cas des multicouches, n'est pas directement accessible à partir des spectres de DRX aux grands angles ; sa détermination requiert une simulation de ces spectres de super-réseaux. De plus, l'évolution sous irradiation des spectres peut apporter des informations sur les changements que subissent les films.

### 2.1. Multicouches Mo/Ni(Ar)

Trois multicouches Mo/Ni(Ar) de périodes différentes (cf. Tab. V-1) ont été étudiées ; l'influence de la densité d'interfaces, à conditions de croissance fixées, pourra ainsi être appréciée. Les spectres de diffraction au premier ordre ainsi que les simulations SupReX correspondantes sont présentés, pour les états brut et irradié, sur la figure V-10 ; d'autre part, le tableau V-3 regroupe les paramètres pertinents issus des simulations. Soulignons en préliminaire que la stratification des couches n'a pas été altérée sous irradiation aux ions, puisque les pics de surstructure sont toujours visibles.

L'évolution des spectres des multicouches lors de l'irradiation indique de profonds changements ; en effet, les pics de sur-structure sont déplacés vers les grands angles, sans modification notable de leur écartement. Ceci traduit une diminution de la distance interplanaire moyenne. Le tableau V-3 confirme une forte diminution de la distance interréticulaire dans la direction de croissance pour le molybdène et une évolution plus limitée pour le nickel, évolutions qui sont certainement à relier à une relaxation des contraintes de croissance. Il y a parallèlement un léger transfert du nombre de plans du molybdène au nickel pour les deux petites périodes qui pourrait traduire un effet de mélange induit plus prononcé dans le sens de Mo dans Ni que dans le sens inverse.

L'ensemble des résultats obtenus, évolution sous irradiation des spectres de DRX (Fig. V-10) et paramètres structuraux issus des simulations (Tab. V-3), suggère deux remarques importantes :

- i) en comparant les états bruts des trois multicouches, on observe que la distance interplanaire dans la direction d'empilement  $d_{Mo}$  diminue sensiblement avec la période. Il semble peu probable que cette évolution provienne d'une forte diminution des contraintes de croissance puisque les conditions de dépôt sont identiques ; en revanche, cette évolution pourrait être expliquée par la présence d'un alliage interfacial dont le poids relatif augmente lorsque la période diminue ;
- ii) la diminution de la distance interplanaire pour les couches de Mo sous irradiation aux ions est sans doute liée à une relaxation des contraintes de croissance ; les faibles doses utilisées ainsi que nos connaissances du système étudié (chapitres III et IV et [Mar2005]), nous permettent d'exclure *a priori* le mélange éventuel sous irradiation comme étant à l'origine de cette baisse très significative.

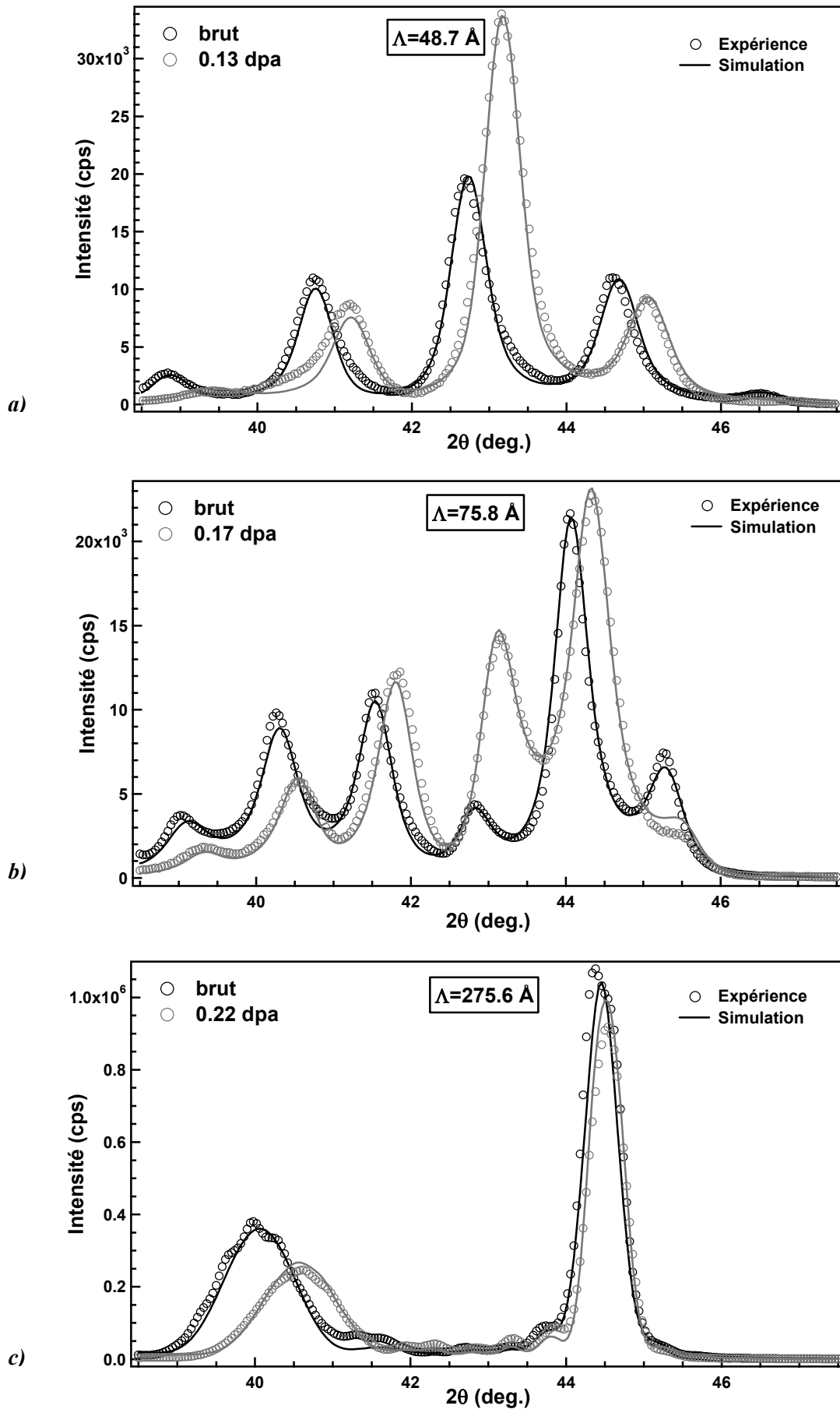


FIG. V-10 : Spectres de diffraction des multicouches Mo/Ni(Ar) de différentes périodes a) 48,6 Å, b) 75,8 Å c) 275,6 Å, avant et après irradiation aux ions : courbes expérimentales (symboles) et simulations correspondantes (traits pleins).



Mo/Ni (Ar)	$N_{Ni}$	$d_{Ni}$ (Å)	$N_{Mo}$	$d_{Mo}$ (Å)	$\Lambda$ (Å)	$e_{Mo}/\Lambda$	
$\Lambda = 48.6$ Å							
	brut	13.5	2.041	9.5	2.223	48.7	0.43
	0.13 dpa	14.8	2.043	8.6	2.186	49.0	0.39
$\Lambda = 75.8$ Å							
	brut	22.8	2.039	13.1	2.240	75.8	0.39
	0.17 dpa	23.0	2.044	12.9	2.200	75.4	0.38
$\Lambda = 275.6$ Å							
	brut	93.5	2.037	37.8	2.253	275.6	0.31
	0.22 dpa	93.5	2.034	37.8	2.226	274.3	0.305

Tab. V-3 : Tableau récapitulatif des paramètres donnés par le meilleur ajustement (logiciel SupReX) des spectres de DRX correspondant aux trois multicouches Mo/Ni(Ar).

## 2.2. Multicouche Mo/Ni(Xe)

La figure V-11 présente les spectres à l'ordre 1, expérimentaux et simulés, d'une multicouche Mo/Ni(Xe) dans son état brut et irradiée à 0,22 dpa. Les résultats correspondants aux meilleurs ajustements par simulation sont regroupés dans le tableau V-4.

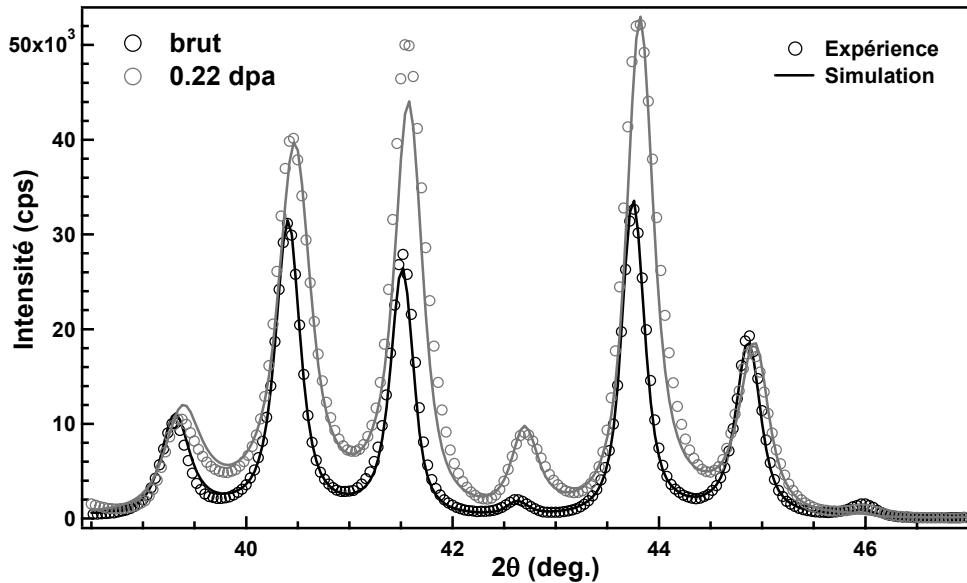


FIG. V-11 : Spectres de diffraction d'une multicouche Mo/Ni(Xe) de période 85,3 Å avant et après irradiation aux ions : courbes expérimentales (symboles) et simulations correspondantes (traits pleins).

Mo/Ni(Xe)	$N_{Ni}$	$d_{Ni}$ (Å)	$N_{Mo}$	$d_{Mo}$ (Å)	$\Lambda$ (Å)	$e_{Mo}/\Lambda$
brut	23.4	2.039	16.8	2.235	85.3	~ 0.43
0.22 dpa	23.8	2.045	16.4	2.223	85.2	

Tab. V-4 : Tableau récapitulatif des paramètres donnés par le meilleur ajustement (logiciel SupReX) des spectres de DRX correspondant aux états brut et irradié d'une multicouche Mo/Ni(Xe).

De même que pour les multicouches Mo/Ni(Ar), un déplacement du peigne des pics de la sur-structure vers les grands angles est visible, bien que cet effet soit de moindre ampleur ici. La relaxation des contraintes dans les sous-couches de molybdène est de plus faible amplitude dans le cas présent, ce qui était prévisible à la lumière des résultats du chapitre IV (cf. IV.2.1).

### 2.3. Multicouche Mo/Ni(th)

Les spectres de diffraction au premier ordre de la multicouche Mo/Ni(th) dans son état brut et irradiée à une dose de 0,23 dpa sont présentés figure V-12 ; les meilleurs ajustements par des simulations sont également reportés, et les paramètres issus de ces ajustements sont regroupés dans le tableau V-5.

A l'inverse des cas présentés précédemment pour les multicouches élaborées par pulvérisation aux ions, aucun décalage des enveloppes ne se produit ici. Par contre, l'évolution marquante visible sur ces spectres est l'augmentation de l'intensité du pic d'ordre "0". L'interprétation de cette évolution est la suivante : dans le cas d'une multicouche élaborée par évaporation thermique, aucune relaxation des contraintes n'est sensible sur les spectres à l'ordre 1, par contre, la formation d'un mélange chimique aux interfaces sous irradiation est clairement observée, et elle peut parfaitement expliquer la faible variation de distances interréticulaires que la simulation des spectres met en évidence.

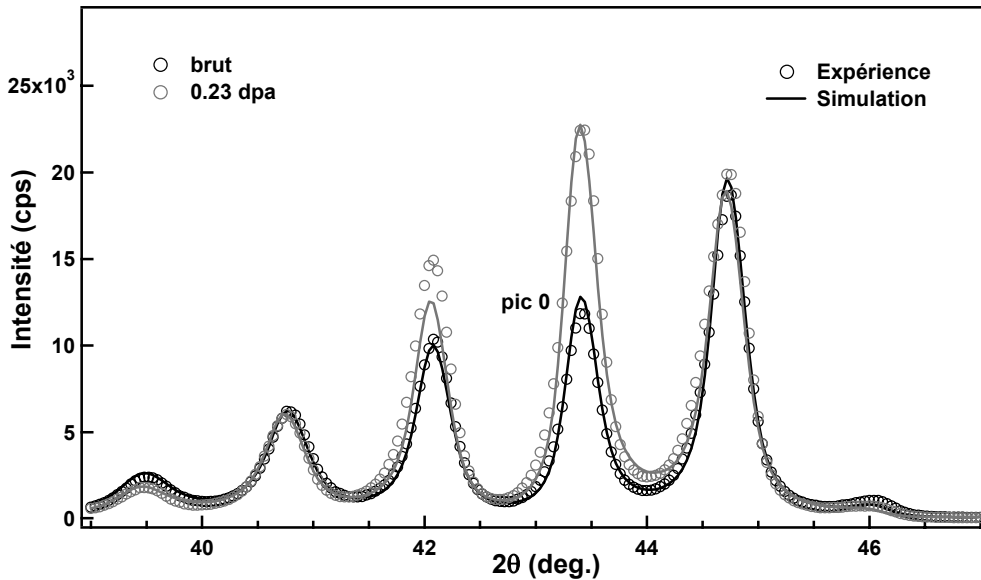


FIG. V-12 : Spectres de diffraction d'une multicouche élaborée par évaporation thermique Mo/Ni(th) de période 71,7 Å avant et après l'irradiation aux ions : courbes expérimentales (symboles) et simulations correspondantes (traits pleins).

Mo/Ni(th)	$N_{Ni}$	$d_{Ni}$ (Å)	$N_{Mo}$	$d_{Mo}$ (Å)	$\Lambda$ (Å)	$e_{Mo}/\Lambda$
brut	24.7	2.032	9.8	2.218	71.7	~ 0.305
0.23 dpa	23.9	2.038	10.4	2.194	71.5	

TAB. V-5 : Tableau récapitulatif des paramètres donnés par le meilleur ajustement (logiciel SupReX) des spectres de diffraction correspondant aux états brut et irradié d'une multicouche Mo/Ni(th).

L'évolution des multicouches sous irradiation aux ions met ainsi en lumière des différences fondamentales entre multicouches élaborées par pulvérisation ionique ou par évaporation thermique. La relaxation des contraintes est au cœur de ces différences, et dans la section suivante, l'analyse de l'état de déformation/contrainte, grâce à notre modèle triaxial, nous permettra de préciser ces évolutions et d'expliquer leurs dissimilarités.

### 3. Détermination des contraintes et des effets d'alliage aux interfaces - Forces motrices de la formation d'alliage

#### 3.1. Multicouches Mo/Ni déposées par pulvérisation ionique

Les mesures de paramètres de maille des sous-couches de Mo ont été réalisées sur le diffractomètre Seifert (cf. II.3.3.1). Nous étudions ici des multicouches épitaxiées, aussi, pour appliquer la méthode des directions idéales, est-il nécessaire de spécifier au préalable les pôles d'intensité ( $\Psi$ ,  $\phi$ ) du Mo(110), grâce à la figure de pôles donnée dans l'annexe 3. Avant toute analyse, une identification précise des différentes réflexions observées sur les balayages en  $\phi$ , compliquée par la présence des trois variants, doit être effectuée. En effet, il est souhaitable de réaliser la totalité des mesures sur un même variant ; de plus, le variant qui correspond à l'orientation de la couche tampon, généralement aisément repérable par un renforcement d'intensité, doit être exclu. Dans ces conditions, la cohérence et la reproductibilité des résultats sur les deux autres variants a été testée et vérifiée<sup>[Mar2003]</sup>. Une difficulté expérimentale supplémentaire consiste à choisir des réflexions isolées de leurs voisines : en effet, la mosaïcité des couches, l'existence de trois variants différents, la symétrie différente des deux matériaux et enfin la présence des pics du substrat se conjuguent et le réseau réciproque apparaît fort encombré ! Nous avons donc, à chaque fois, sélectionné soigneusement les réflexions appropriées. Une liste des réflexions choisies pour l'analyse, ainsi que les angles de diffraction correspondants est donnée dans l'annexe 3. Enfin, *nous présentons ici uniquement les résultats obtenus sur les sous-couches de Mo*. En effet, les sous-couches de Ni ne présentent qu'une légère contrainte en compression (de l'ordre de - 0,5 GPa), et *les effets de mélange interfacial y sont moins prononcés*.

##### 3.1.1. MoNi(Ar)

La figure V-13 présente l'évolution du paramètre de maille  $a_{\Psi, \phi}^{\text{Mo}}$ , représenté en fonction de  $\sin^2\Psi$ , selon la dose d'irradiation pour chacune des trois multicouches étudiées de période différente. Les droites représentées sur la figure correspondent au meilleur ajustement avec l'équation (5.2), dans les directions azimutales  $\phi = 0^\circ$  et  $\phi = 90^\circ$ . Les réflexions analysées ont été reportées sur la figure V-13-c). Notons que les pics de diffraction correspondant aux plans inclinés par rapport à la surface ne présentaient pas de modulations dues à la structure en multicouche, comme en atteste le bon accord des points situés à  $\sin^2 \sim 0,20$  sur la figure V-13-c), points qui s'alignent remarquablement bien avec les autres.

La première remarque concerne l'éclatement en  $\phi$  des droites  $\sin^2\Psi$  : il diminue fortement lorsque la période augmente, simultanément à une diminution de la pente des droites  $\sin^2\Psi$ . Cette évolution reflète alors une diminution des contraintes de cohérence lorsque l'épaisseur des couches individuelles croît. Ceci peut être aisément expliqué, puisqu'il a été démontré que le désaccord paramétrique ne pouvait être accommodé de manière élastique que jusqu'à une épaisseur critique<sup>[Mat1974]</sup> au-delà de laquelle des mécanismes de plasticité (dislocations de relaxation de désaccord de paramètre de maille) permettent de diminuer la contrainte. Deuxièmement, la pente des droites diminue sous irradiation, traduisant, comme attendu, une relaxation des contraintes. Cependant, l'écart - et d'ailleurs les valeurs elles-mêmes des paramètres de maille mesurés dans les deux directions principales du plan - reste, en première approximation, constant sous irradiation. Or, cet éclatement est essentiellement lié au terme  $\left[ (\sigma_{\text{coh}}^{001} - \sigma_{\text{coh}}^{110})/2 \right]$  ; la lecture directe des graphiques nous indique donc que la différence entre  $\sigma_{\text{coh}}^{001}$  et  $\sigma_{\text{coh}}^{110}$  reste constante sous irradiation aux ions. Comme il paraît peu probable que les valeurs des contraintes dans chacune des directions principales, valeurs initialement différentes, diminuent de la même quantité sous irradiation, nous pouvons postuler que les contraintes de cohérence ne sont pas affectées par l'irradiation aux ions. Ainsi, à ces faibles doses d'irradiation, seules les contraintes de croissance sont relaxées. Cette hypothèse est évidemment confortée par les résultats obtenus au chapitre IV (cf. IV.4.4).

Etant donné le grand nombre de paramètres inconnus intervenant dans l'équation (5.2), l'ajustement de l'ensemble des données expérimentales relatives à une multicouche n'est possible que moyennant la formulation de plusieurs hypothèses. Elles sont les suivantes :

- les contraintes de cohérence restent constantes sous irradiation ;
- le paramètre  $\beta$  est fixé à la valeur obtenue pour les couches pures de Mo ( $\beta = 1,2$ ) élaborées avec des conditions de dépôt identiques. Cette supposition repose sur le fait que des défauts de même nature, distribués de façon similaire, sont attendus ;
- le paramètre de maille non contraint et libre de défauts peut varier sous irradiation, ce qui traduirait la formation d'un mélange chimique induit. Bien que limité (cf. 2.1 de ce chapitre), cet effet ne peut être totalement exclu, et ce point sera discuté dans la partie 4.2 ;
- les contraintes de croissance sont entièrement relaxées sous irradiation et deviennent nulles pour la plus forte dose d'irradiation utilisée. La taille des grains est ici bien inférieure à celle des films purs de molybdène, du moins dans les multicouches de petites périodes, ce qui peut justifier cette approximation. Cette hypothèse influe d'ailleurs peu sur la détermination du paramètre  $a_0$ . Nous verrons que cette approximation sera mise en défaut (par exemple pour la multicouche de période 275,6 Å).

Cette procédure d'analyse, identique pour les différentes multicouches étudiées, permet d'obtenir des résultats comparables entre eux, notamment les paramètres de maille non contraints et libres de défauts. Notons que le bien-fondé des hypothèses que nous avons formulées sera discuté ultérieurement (3.4.).

Le tableau V-6 regroupe l'ensemble des paramètres physiques issus de l'ajustement des données expérimentales avec l'équation (5.2).

L'amplitude des contraintes de cohérence suit une progression logique avec la période, puisqu'elle diminue lorsque l'épaisseur des couches individuelles augmente ; de fait, la contrainte de cohérence apparaît quasiment nulle dans la direction  $[1\bar{1}0]$ . Néanmoins, nous remarquons que pour les deux multicouches de plus faible période  $\sigma_{\text{coh}}^{\text{i}\bar{1}0}$  est même légèrement positif : ceci constitue un résultat surprenant, puisqu'une forte contrainte en compression est attendue en relation avec le désaccord paramétrique négatif (- 3%).

La contrainte de croissance obtenue dans la multicouche de période intermédiaire (75,8 Å) est quasiment identique à celle déterminée dans les films purs de Mo ( $\sigma_{\text{hyd}} = 4,6$  GPa), ce qui conforte tout à fait l'hypothèse d'une contrainte totalement relaxée à la plus forte dose d'irradiation. La multicouche de faible période semble en revanche soumise à une contrainte de croissance initiale moins élevée ; ceci pourrait s'expliquer par la densité d'interfaces plus élevée, sachant qu'une partie des défauts peut s'éliminer au niveau des interfaces. En revanche, pour la multicouche de grande période, la détermination de la contrainte de croissance pose problème. Graphiquement, il est évident que la pente des droites  $\sin^2\Psi$  reste négative même après une irradiation correspondant à 0,22 dpa : comme le faible éclatement en  $\phi$  pour cette période nous a permis d'établir que les contraintes de cohérence sont très faibles (voire négligeables), la conclusion qui s'impose est que, pour cette dose de 0,22 dpa, les contraintes de croissance n'ont pas été totalement éliminées dans cet échantillon. Ainsi, obligés de revenir sur la quatrième de nos hypothèses préalables à l'ajustement, nous avons choisi de fixer la valeur de la contrainte de croissance dans l'état brut égale à celle déterminée dans la multicouche de période intermédiaire, qui rappelons-le est sensiblement identique à celle observée dans les films purs de Mo. C'est ce choix qui figure dans le tableau V-6, car il permet un ajustement physiquement acceptable des données : l'amplitude des contraintes de cohérence dans la direction  $[001]$  est nettement moins élevée ( $\sigma_{\text{coh}}^{\text{001}} = -0,8 \pm 0,6$  GPa) que dans les multicouches de plus basse période, et l'écart entre les deux directions principales est également moindre ; en contrepartie, la contrainte de croissance garde une valeur non négligeable de  $1,3 \pm 0,7$  GPa après une irradiation correspondant à 0,22 dpa.

Enfin, cette analyse donne accès au paramètre non contraint et libre de défauts  $a_0$  et à son évolution au cours de l'irradiation aux ions. En premier lieu, le tableau V-6 indique que la diminution de  $a_0$  durant l'irradiation est très limitée ; ainsi, l'irradiation aux ions n'a provoqué que peu de mélange. C'est là un intérêt certain de l'irradiation aux ions, par rapport, par exemple, aux traitements thermiques. Par ailleurs, la valeur de  $a_0$  obtenue pour les multicouches dans l'état brut est largement inférieure à la valeur attendue pour du Mo massif ( $a_{\text{massif}}^{\text{Mo}} = 3.147$  Å), ce qui traduit la présence d'un alliage interfacial qui s'est formé durant la croissance de la multicouche. La quantification de l'effet d'alliage par le biais du paramètre de maille non contraint et libre de défauts étant sans doute le résultat le plus important de cette analyse, la section 3.3 permettra une discussion plus exhaustive de ces résultats.

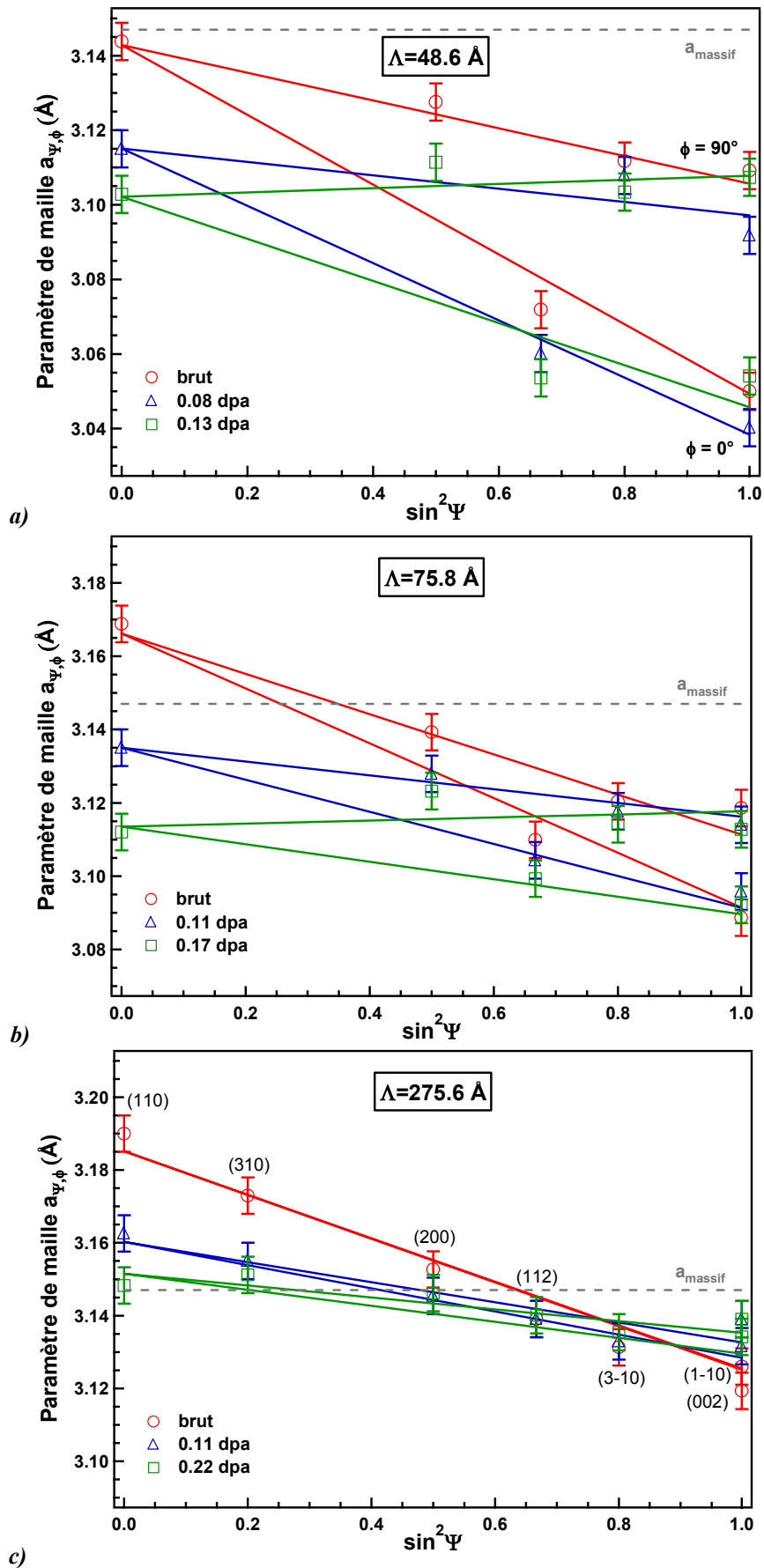


FIG. V-13 : Paramètres de maille des sous-couches de molybdène déduits des mesures de distances interplanaires  $d_{\psi, \phi}$  des multicouches Mo/Ni(Ar) de différentes périodes étudiées dans leur état initial et pour deux doses d'irradiation : a)  $\Lambda = 48,6 \text{ \AA}$ , b)  $\Lambda = 75,8 \text{ \AA}$ , c)  $\Lambda = 275,6 \text{ \AA}$ .

Mo/Ni(Ar)	$\sigma_{\text{hyd}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{fix}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{coh}}^{001}$ (GPa)	$\sigma_{\text{coh}}^{\text{i}i0}$ (GPa)	$a_0$ (Å)
<b><math>\Lambda = 48.6</math> Å</b>					
brut	$3.6 \pm 0.9$	$-3.0 \pm 0.8$	$-5.6 \pm 1.3$	$0.4 \pm 1.1$	<b><math>3.100 \pm 0.005</math></b>
0.08 dpa	$2.0 \pm 1.8$	$-1.7 \pm 1.5$			$3.087 \pm 0.005$
0.13 dpa	0*	0			$3.092 \pm 0.005$
<b><math>\Lambda = 75.8</math> Å</b>					
brut	$5.0 \pm 1.1$	$-4.2 \pm 0.9$	$-2.4 \pm 0.8$	$0.3 \pm 0.6$	<b><math>3.117 \pm 0.005</math></b>
0.11 dpa	$1.9 \pm 1.1$	$-1.5 \pm 0.9$			$3.113 \pm 0.005$
0.17 dpa	0*	0			$3.110 \pm 0.005$
<b><math>\Lambda = 275.6</math> Å</b>					
brut	5.0*	$-4.2 \pm 0.9$	$-0.8 \pm 0.6$	$0.0 \pm 0.5$	<b><math>3.137 \pm 0.003</math></b>
0.11 dpa	$2.3 \pm 0.7$	$-1.9 \pm 0.6$			
0.22 dpa	$1.3 \pm 0.7$	$-1.1 \pm 0.60$			

\* Valeurs fixées lors de l'ajustement.

**TAB. V-6** : Tableau récapitulatif des paramètres donnés par le meilleur ajustement des données expérimentales avec l'équation (5.2) pour les multicouches Mo/Ni(Ar) de différentes périodes. Notons que pour ces ajustement la valeur de  $\beta$  est fixée à 1,2.

### 3.1.2. MoNi(Xe)

Dans le cas de la multicouche élaborée par pulvérisation ionique aux ions xénon, précisons que nous avons sondé, pour les sous-couches de Mo présentées ici, trois directions azimutales,  $\phi = 0^\circ$ ,  $35,26^\circ$  et  $90^\circ$  (cf. figure V-14). Sur cette figure, l'évolution de l'état de déformation en fonction de la dose d'irradiation est donnée, et, comme précédemment, les droites  $\sin^2\Psi$  tracées correspondent au meilleur ajustement des données expérimentales avec l'Eq. (5.2). Celui-ci a été mené avec les mêmes hypothèses que celle énoncées ci-dessus, et, la contrainte hydrostatique étant donc fixée à zéro pour la dernière dose d'irradiation, il conduit aux valeurs suivantes:  $\sigma_{\text{hyd}} = 2,0$  GPa,  $\sigma_{\text{coh}}^{001} = -1,8$  GPa,  $\sigma_{\text{coh}}^{\text{i}i0} = -0,7$  GPa. Nous pouvons noter que la contrainte hydrostatique de départ est bien du même ordre que celle déterminée dans les films minces Mo(Xe). Le paramètre de maille non contraint et libre de défauts déduit de cette analyse vaut  $3,131 \pm 0,003$  Å pour les couches dans leur état brut. Comme pour les couches de molybdène dans les multicouches Mo/Ni(Ar), cette valeur indique la présence d'un mélange interfacial, mais celui-ci semble *a priori* être bien moins prononcé. Toutefois, il faut rappeler que la période de cette multicouche ( $85,3$  Å) est supérieure à celle de la multicouche Mo/Ni(Ar) la plus voisine, qui est de  $75,8$  Å, et que par ailleurs le rapport  $e_{\text{Mo}}/\Lambda$  est également supérieur.

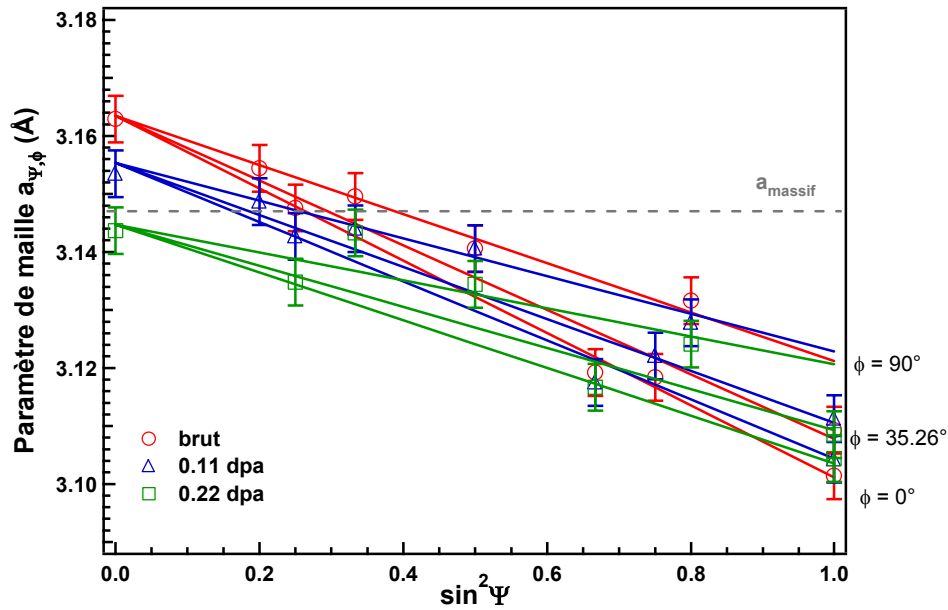


FIG. V-14 : Paramètres de maille des sous-couches de molybdène déduits des mesures de distances interplanaires d'une multicouche Mo/Ni(Xe) de période 85,3 Å, étudiée dans son état initial et pour deux doses d'irradiation.

### 3.2. Multicouche Mo/Ni déposée par évaporation thermique

La démarche utilisée dans le cas présent diffère quelque peu de ce qui a été présenté ci-dessus. En effet, nous avons montré (cf. III.2.2) que lors de l'élaboration par évaporation thermique, les contraintes de croissance sont biaxiales, en tension et de faible amplitude ; bien entendu, dans le cas présent, elles s'ajoutent aux contraintes de cohérence liées à l'épitaxie des couches. Les contraintes thermiques introduites lors du refroidissement de la température de croissance de 250°C jusqu'à la température ambiante peuvent être négligées. Il sera ici utile d'analyser conjointement l'état de déformation/contrainte dans les sous-couches de Mo et dans celles de Ni : nous utiliserons donc respectivement les équations (5.2) pour Mo et (5.3) pour Ni ; cependant, dans les deux cas, on posera ici  $\sigma_{\text{hyd}} = 0$  ; par contre  $\sigma_{\text{fix}}$ , qui représente une contrainte de croissance, pourra avoir une valeur non nulle et même ici *a priori* positive.

Commençons par le cas, relativement simple, des sous-couches de Ni. L'analyse biaxiale des données expérimentales (on pourra se référer pour ces données à la figure V-19, concernant l'évolution sous irradiation de l'état de contrainte des sous-couches de Ni), en considérant des contraintes de cohérence moyennes dans les couches de Ni, donne les résultats suivants :

$$\bar{\sigma}_{\text{biax}} = \bar{\sigma}_{\text{coh}} + \sigma_{\text{fix}} = 1,1 \pm 0,7 \text{ GPa.} \quad a_0 = 3,530 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

La valeur de la contrainte résulte de la somme de deux contributions de même signe (les contraintes thermiques sont négligées) : contraintes de croissance et contraintes de cohérence. Nous ne disposons cependant d'aucun outil supplémentaire pour séparer les différentes origines possibles de cette contrainte résultante, puisqu'elles sont toutes les deux purement biaxiales. Le paramètre de maille libre de contrainte est supérieur au paramètre du nickel massif ( $a_0^{\text{Ni}} = 3,524 \text{ \AA}$ ) ; ainsi, la présence d'atomes de Mo dans les couches de Ni est fortement présumée.



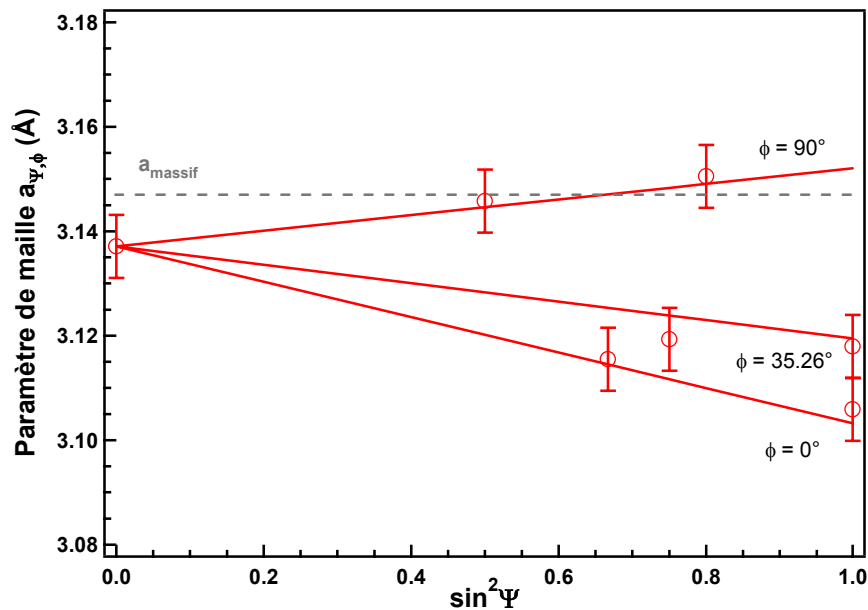


FIG. V-15 : Paramètres de maille des sous-couches de molybdène déduits des mesures de distances interplanaires,  $d_{\psi, \phi}$ , d'une multicouche Mo/Ni de période 71,7 Å élaborée par évaporation thermique.

L'analyse biaxiale de l'état de contrainte des sous-couches de Mo apporte des résultats très surprenants (voir Fig. V-15). Les contraintes de cohérence, prépondérantes dans ce film, sont attendues en compression dans les deux directions principales. Or, si la contrainte selon la direction [001] prend effectivement une valeur négative ( $\sigma_{\text{coh}}^{001} = -2,4 \pm 0,4$  GPa), celle selon la direction  $[1\bar{1}0]$  est en tension ( $\sigma_{\text{coh}}^{\bar{1}10} = +1,9 \pm 0,9$  GPa) ! Nous avons vu (cf. III.2.2) que dans les films de Mo élaborés dans les mêmes conditions, la contrainte de croissance était de 0,6 GPa. Ainsi, il serait vain de vouloir imputer cette forte valeur positive de  $\sigma_{\text{coh}}^{\bar{1}10}$  aux seules contraintes de croissance, et la cohérence ou croissance épitaxiale est la seule source de contrainte que l'on puisse ici invoquer.

Dans ce cas, l'inversion du signe de la contrainte par rapport à ce qui était attendu, ne peut s'expliquer que par un effet de mélange interfacial. En effet, l'introduction d'atomes de nickel dans les couches de Mo (et réciproquement de Mo dans Ni) peut conduire, si l'alliage est assez concentré, à une diminution (et réciproquement une augmentation) sensible du paramètre de maille et donc à une inversion du signe du désaccord paramétrique dans la direction  $[1\bar{1}0]$  uniquement, d'où l'apparition d'une contrainte de cohérence en tension suivant cette direction, alors que la direction [001] reste en compression. L'effet de la formation d'un alliage interfacial sur l'arrangement atomique des deux réseaux est représenté schématiquement sur la figure V-16. Ce mélange, qui pourrait se former durant les premiers stades de croissance, permettrait de faciliter l'adaptation de la symétrie d'ordre 2 des plans (110) de Mo à celle d'ordre 3 des plans (111) du Ni, favorisant ainsi une croissance quasi-pseudomorphe. De manière analogue, Hufnagel *et coll.*<sup>[Huf1999]</sup> ont observé la stabilisation d'un alliage Fe(Pt) riche en fer, mais de structure c.f.c., lors de la croissance de multicouches épitaxiées Fe/Pt. De même, Michel *et coll.*<sup>[Mic2001]</sup> ont montré, dans des multicouches épitaxiées Co/Mn, la stabilisation en phase c.f.c. des sous-couches de Co.

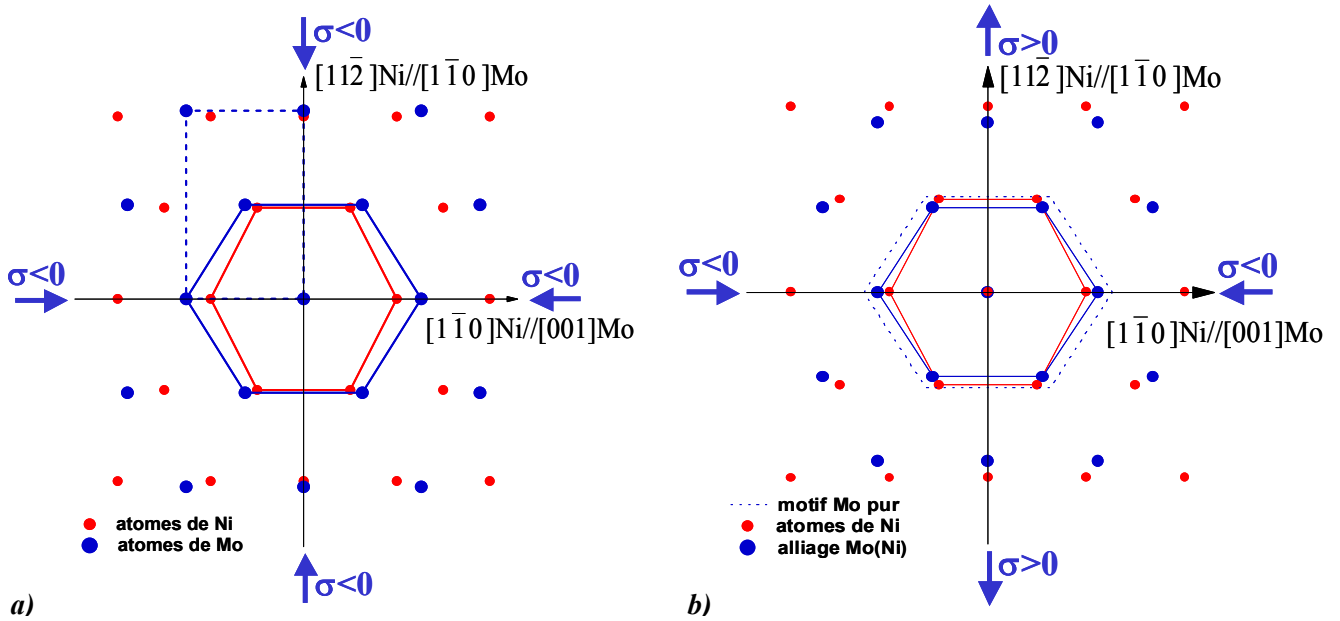


FIG. V-16 : Projections dans le plan d'interface des plans  $(110)\text{Mo}$  et  $(111)\text{Ni}$  selon les relations d'orientation de type Nishiyama-Wassermann, *a)* dans le cas de couches de Mo et Ni pures ; *b)* dans le cas d'un alliage  $(110)\text{Mo}(\text{Ni})$  avec  $(111)\text{Ni}$  : le paramètre de maille plus faible de l'alliage Mo(Ni) entraîne une contrainte de cohérence en tension suivant l'axe  $[1\bar{1}0]$ . L'effet de mélange a été ici exagéré pour permettre une plus grande clarté de la figure.

Ce résultat étonnant observé dans la multicouche déposée par voie thermique peut à présent nous permettre de discuter les contraintes de cohérence mises en évidence dans les multicouches déposées par pulvérisation ionique. En effet, dans les multicouches Mo/Ni(Ar), une composante en très légère tension a été observée selon l'axe  $[1\bar{1}0]$ . Il est envisageable que la contrainte de cohérence en tension soit, dans le cas du dépôt par pulvérisation ionique, compensée par la formation de défauts (amas d'interstitiels, boucles de dislocations) en cours de croissance. Cette compétition dynamique durant la croissance résulterait alors en l'apparente neutralité de la direction  $[1\bar{1}0]$  dans ces multicouches.

Enfin, le paramètre de maille libre de contrainte des sous-couches de Mo est trouvé égal à  $3,131 \pm 0,003 \text{ \AA}$ . Cette valeur traduit effectivement l'existence d'un alliage interfacial. L'amplitude de cet effet apparaît faible et de prime abord insuffisante pour expliquer l'inversion de signe du désaccord paramétrique et donc de la contrainte ; toutefois, cette difficulté est aisément levée, puisqu'il faut garder en mémoire que cette valeur de  $a_0$  reflète un paramètre *moyen* sur toute l'épaisseur des couches de Mo, et qu'un fort gradient de concentration aux interfaces est tout à fait envisageable.

### 3.3. Amplitude du mélange interfacial - Forces motrices de la formation de l'alliage

Nous avons montré jusqu'ici qu'il était possible de quantifier le mélange interfacial ; nous souhaitons à présent tenter d'identifier les forces motrices. En particulier, nous nous attacherons à déterminer le rôle possible des particules énergétiques mises en jeu durant la croissance.

La figure V-17 représente l'évolution du paramètre de maille non contraint et libre de défauts en fonction de l'inverse de la période, pour les différentes multicouches Mo/Ni(Ar) étudiées (notons que le rapport  $e_{\text{Mo}}/\Lambda$  n'est pas rigoureusement constant, une représentation en  $1/e_{\text{Mo}}$  serait ici plus exacte, mais foncièrement peu différente). Non seulement le paramètre  $a_0$  décroît avec la période, simple fait prouvant l'existence d'un alliage interfacial, mais de plus, la décroissance de  $a_0$  est linéaire en  $(1/\Lambda)$ , c'est-à-dire que  $a_0$  est proportionnel à la densité d'interfaces. Ce comportement linéaire indique que le profil d'interdiffusion est indépendant de l'épaisseur des couches.

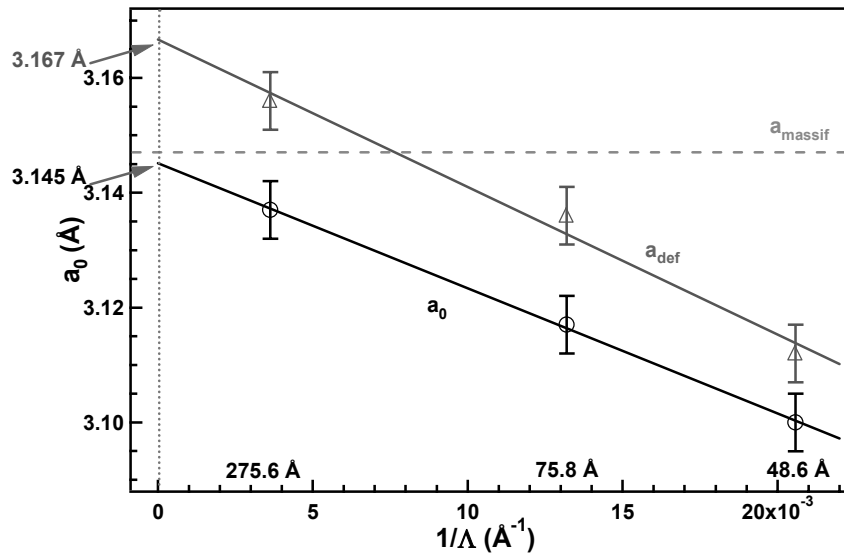


FIG. V-17 : Paramètres de maille libre de contrainte  $a_{\text{def}}$  et non contraint et libre de défauts  $a_0$  des sous-couches de Mo dans les multicouches Mo/Ni(Ar) en fonction de l'inverse de la période. Les valeurs extrapolées à  $1/\Lambda \rightarrow 0$  sont également indiquées.

L'analyse selon un état de contrainte purement biaxial effectuée par Martin *et coll.*<sup>[Mar2003]</sup> sur les multicouches Mo/Ni(Ar) avait mis en avant une évolution très similaire (résultats également reportés sur la figure V-17). En revanche, les valeurs obtenues avec notre modèle triaxial sont nettement plus basses que celles déterminées précédemment, écart qui reflète la dilatation de la maille de molybdène due à la présence de défauts de croissance générés sous l'effet du bombardement des couches par des particules énergétiques (cf. IV.2.1). Nous noterons qu'avec ce modèle triaxial l'extrapolation du paramètre de maille non contraint et libre de défauts à  $(1/\Lambda) \rightarrow 0$ , qui correspond physiquement à des couches de Mo pures, conduit à  $a_0 = 3,145 \pm 0,005$  Å, valeur qui correspond bien, aux incertitudes près, au paramètre de maille du Mo massif ainsi qu'à la valeur déterminée dans le film pur Mo(Ar).

**Ce résultat important permet de valider l'application du modèle triaxial aux systèmes multicouches** et suggère que les différentes hypothèses posées sont appropriées. Ainsi, toute la potentialité de cette analyse originale apparaît ici, dans la mesure où **la quantification des effets chimiques interfaciaux est fiable** car affranchie de toute contribution de la présence de défauts de croissance.

L'influence des conditions de croissance sur l'amplitude du mélange chimique peut maintenant être étudiée. Nous avons retenu trois situations représentatives, les multicouches élaborées par pulvérisation avec des ions Ar et des ions Xe et enfin la multicouche évaporée thermiquement. Nous souhaitons maintenir un rapport  $e_{\text{Mo}}/\Lambda$  constant et plus précisément égal à 0,33 ; mais, en pratique, ce rapport varie de 0,305 à 0,43.

Afin de comparer l'influence des conditions de croissance, nous choisissons donc de représenter (Fig. V-18) l'évolution du paramètre  $a_0$ , qui reflète l'amplitude de mélange, en fonction de l'inverse de  $e_{Mo}$ , grandeur qui est proportionnelle pour chaque multicouche à la densité d'interfaces. L'étude ayant été limitée à une seule période (cas de la pulvérisation avec des ions xénon et évaporation thermique), nous avons admis que l'évolution du paramètre en fonction de  $(1/e_{Mo})$  est linéaire, quelles que soient les conditions de dépôt. Nous avons également reporté, pour l'extrapolation à  $1/e_{Mo} \rightarrow 0$ , les valeurs du paramètre des films de Mo pur élaborés sous les mêmes conditions de dépôt (cf. III.2.2 et III.4.2) qui, dans les faits, ne s'écartent pas de façon significative du paramètre de maille du Mo massif. Les concentrations en nickel correspondantes,  $c_{Ni}$ , déduites de l'application d'une simple loi de Végard sur les distances des premiers voisins (les mesures de paramètre réalisées sur des solutions solides  $Mo_{1-x}Ni_x$  présentent un petit effet de relaxation positif relativement à cette loi<sup>[Mar2003]</sup>), sont reportées sur l'échelle de droite.

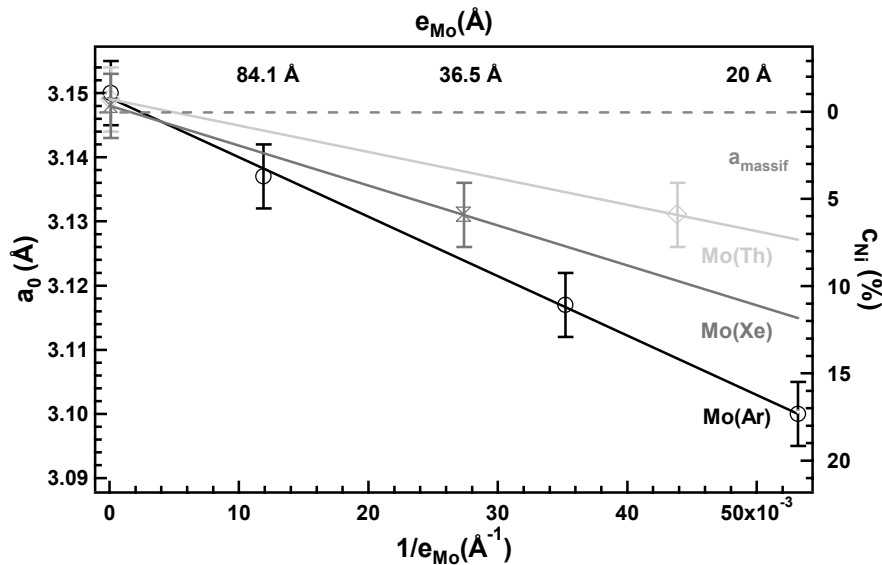


FIG. V-18 : Paramètre de maille non contraint et libre de défauts des sous-couches de Mo obtenues pour des multicouches Mo/Ni préparées dans différentes conditions en fonction de  $(1/e_{Mo})$ .

La pente des droites  $c_{Ni}$  (ou, ce qui est équivalent, celles de  $a_0$ ) tracées sur la figure V-18 en fonction de la densité d'interfaces montre une très forte dépendance avec les conditions de croissance. La **tendance à former un alliage interfacial par ségrégation de nickel dans le molybdène**, alliage très loin de l'équilibre thermodynamique de systèmes monophasés, **est observée dans tous les cas**. Par exemple, pour une épaisseur de Mo de 20 Å, les concentrations en nickel  $c_{Ni}$  dans les couches de Mo sont de environ 7%, 11% et 16% pour les multicouches Mo/Ni(th), Mo/Ni(Xe) et Mo/Ni(Ar) respectivement. L'alliage interfacial est le plus important pour les multicouches de type Mo/Ni(Ar), illustrant l'influence de l'énergie déposée durant la croissance sur le mélange. Cependant, pour la multicouche élaborée par voie thermique, l'effet de ségrégation, bien que plus faible, est aussi clairement observé. Ce résultat démontre que des **forces thermodynamiques sont ici favorables au mécanismes d'échange**. Ces forces sont alors reliées à une minimisation de l'énergie potentielle du système ou à une réduction de l'énergie de surface en cours de croissance, à une réduction d'énergie élastique emmagasinée lors de la croissance épitaxiale ou encore à une réduction de l'énergie interfaciale. Elles peuvent également être associées à des gradients de potentiel chimique provenant d'une croissance en petits îlots dans les tout premiers stades. La compréhension et la

prédiction d'une structure interfaciale, et en particulier la formation d'un mélange chimique, demeure en effet un sujet très complexe, pour lequel de nombreux paramètres doivent être pris en compte : des facteurs cinétiques, énergétiques, et/ou morphologiques... autant de facteurs qui guident la mobilité des atomes en surface et favorisent ou limitent les mécanismes d'échange ou d'interdiffusion.

De nombreux auteurs ont déjà reporté la formation d'alliages chimiques aux interfaces, notamment dans des systèmes où les deux éléments mis en jeu possèdent de très faibles solubilités mutuelles à température ambiante et des paramètres de maille des constituants relativement différents ; citons les systèmes Au/Ni<sup>[Deu1995, Lab2000, Aba2001]</sup> et Ag/Cu<sup>[Ste1995]</sup>, qui ont fait l'objet de nombreux travaux, mais également les systèmes Co/Cu<sup>[Ste2000-2001, Mü1996]</sup>, Ag/Fe<sup>[Can1996]</sup>, Ag/Ni<sup>[Bay1998, Ger1999]</sup>. Deux arguments sont principalement invoqués pour expliquer cet effet d'alliage : la ségrégation de l'un des éléments, ségrégation dite 'dynamique' car le processus se déroule hors équilibre thermodynamique, faisant intervenir les critères énergétiques (différence d'énergie de surface) et la relaxation des contraintes dues au désaccord paramétrique, ces deux forces pouvant interagir entre elles.

Les travaux menés par Labat *et coll.*<sup>[Lab2000]</sup> sur des multicouches épitaxiées Ni(111)/Au(111) ont montré la présence d'un alliage Ni(Au) dans le système Au/Ni, et ce malgré l'importante lacune de miscibilité existant en volume entre les deux matériaux. Ce mélange a été décrit comme le fruit d'une compétition entre la ségrégation d'atomes d'or et le flux d'atomes de nickel incident. Abadias *et coll.*<sup>[Aba2001]</sup>, par des mesures Auger dans ce même système, mais pour une croissance de type (001), ont mis en évidence le lien direct entre l'effet surfactant de l'or (sur 1 ou 2 plans atomiques) et la présence d'un mélange chimique interfacial. Ces deux études suggèrent que la ségrégation puisse être considérée comme un mécanisme alternatif de relaxation des contraintes avant l'introduction de dislocations de relaxation de désaccord de maille, en permettant une diminution des déformations élastiques liées au désaccord paramétrique.

La stabilisation d'un alliage d'argent et de cuivre, éléments immiscibles à l'état massif, lors d'un co-dépôt de ces deux éléments sur du ruthénium, a été relatée par Stevens *et coll.*<sup>[Ste1995]</sup>. La réduction des déformations générées par le désaccord paramétrique entre les deux éléments déposés et le substrat a été identifiée comme la force motrice de formation de cet alliage, dont le paramètre de maille s'est adapté à celui du Ru. Dans le cas d'îlots de cobalt sur cuivre, Stepanyuk *et coll.*<sup>[Ste2000, 2001]</sup> ont montré que la distribution fortement inhomogène des contraintes liée à l'hétéro-épitaxie (forts gradients de contrainte induits en périphérie des îlots et à l'interface îlot/substrat), est propice à un mécanisme d'échange. Le mouvement atomique en bord d'îlot repose sur un mécanisme lacunaire, favorisé par l'abaissement de la barrière de formation des lacunes.

Etudions à présent la possibilité d'un phénomène de ségrégation dans le cas spécifique du système Mo/Ni et plus particulièrement pour expliquer la formation d'un alliage Mo(Ni) lors de la croissance du Mo sur le Ni. Précisons que le terme de 'ségrégation' est peut-être employé ici à mauvais escient, le terme d'interdiffusion serait-il plus approprié ?

Trois forces motrices peuvent piloter ce phénomène de ségrégation<sup>[Tré1999]</sup> :

- 1) la différence d'énergie de surface : pour minimiser l'énergie d'interface, l'élément ayant la plus faible énergie de surface a tendance à ségréguer ; dans le cas du système Mo/Ni, la différence entre les énergies des deux matériaux est favorable à une ségrégation des atomes de Ni en surface ; néanmoins, cette différence est relativement faible (~20%), comparée à celle existant dans d'autres systèmes, tels que Au/Ni (~55%) et Ag/Ni (~90%) ;
- 2) l'effet de taille : pour minimiser l'énergie élastique, l'élément de plus grand volume atomique peut migrer en surface ; dans le cas du système Mo/Ni, c'est le Mo ;
- 3) l'affinité chimique : il est très difficile de définir dans quel sens ce paramètre va jouer ; pour le système Mo/Ni (cf. I.3.1), la solubilité du Ni dans le Mo est quasi-nulle à température ambiante, mais il existe plusieurs composés ordonnés attestant d'une affinité chimique entre les deux éléments.

Selon les conditions de dépôt, en particulier les conditions cinétiques, ces trois facteurs vont être plus ou moins déterminants. Le critère de minimisation de l'énergie de surface va dans le sens d'une ségrégation d'atomes de Ni en surface et pourrait par conséquent expliquer la formation du mélange Mo(Ni) que nous observons. Plusieurs auteurs ont reporté la formation d'un mélange chimique guidé par les énergies de surface ("surface-energy-driven intermixing"), notamment dans le système Ag/Ni<sup>[Cle2000, Ger2000]</sup>, où la différence d'énergie de surface entre les deux éléments est considérable (~90%). Dans le cas présent, cette différence est nettement plus faible, mais, à la différence du système Ag/Ni, le système Mo/Ni n'est pas un système ayant une tendance à la séparation de phases (le critère de l'affinité chimique est plutôt favorable à la formation d'un alliage, désordonné ou non). Il faut également rappeler que le dépôt de la multicouche Mo/Ni(th) a été effectué à  $T_d \sim 473 \text{ K}$  ( $T_d/T_f^{\text{Ni}} \sim 0,27$ , avec  $T_f^{\text{Ni}} = 1726 \text{ K}$ ), ce qui a permis d'accroître la mobilité des atomes de nickel.

Les fortes contraintes de cohérence de compression générées par les déformations élastiques dues à la croissance hétéro-épitaxiale du molybdène sur le nickel peuvent également être à l'origine de la formation du mélange interfacial. En effet, il est tout à fait concevable qu'afin de minimiser l'énergie du système, et notamment l'importante contribution élastique, un mécanisme d'échange spontané donnant lieu à la formation d'un alliage ait pris place, cet alliage permettant de diminuer le désaccord paramétrique (et améliorant en outre la cohérence entre les arrangements atomiques des deux éléments, cf. Fig. V-16).

Il s'avère donc délicat de préciser plus avant les moteurs thermodynamiques de la formation des alliages interfaciaux, notamment parce que de nombreux facteurs interviennent simultanément. Nous avons par conséquent donné ici plusieurs explications possibles à ce phénomène, sans en privilégier l'une par rapport à l'autre, étant persuadés que ces facteurs sont interdépendants et jouent tous un rôle, plus ou moins prépondérant selon les conditions de croissance.

La valeur du paramètre de maille non contraint et libre de défauts dans les sous-couches de Mo des multicouches déposées par pulvérisation ionique, sensiblement inférieure à celle du paramètre de maille du matériau massif, traduit la présence d'un alliage chimique plus prononcé que celui observé dans la multicouche élaborée par évaporation thermique. En outre, l'amplitude de ce mélange est considérablement augmentée lorsque le gaz de pulvérisation xénon est remplacé par l'argon. L'apport d'énergie par les atomes pulvérisés ou rétrodiffusés joue donc un rôle non négligeable sur la formation du mélange interfacial. ***Une augmentation de la mobilité des adatoms par transfert d'énergie peut faciliter les échanges atomiques spontanés*** observés durant le dépôt par voie thermique. Néanmoins, des effets collisionnels (transfert de quantité de mouvement) peuvent également être invoqués. En effet, des simulations en DM ont été entreprises afin d'étudier la formation du mélange interfacial durant le dépôt d'atomes métalliques énergétiques sur des substrats également métalliques, le plus généralement de structure c.f.c.. Gilmore et Sprague<sup>[Gil1996, Spr1996]</sup> ont établi dans différents systèmes l'existence d'une étroite corrélation entre l'amplitude du mélange observé et l'énergie (et la masse) des atomes incidents. Ce mélange a été interprété comme un phénomène purement balistique, les atomes énergétiques s'enterrant, en position substitutionnelle, plus ou moins profondément dans les couches du substrat, forçant ainsi des atomes du substrat à se mettre en position interstitielle. Une migration de ces atomes interstitiels vers la surface a été observée et l'hypothèse de l'existence d'une limite de déformation élastique a été émise pour l'expliquer. Zhou *et coll.*<sup>[Zhou2000, Zhou2001</sup> (a)-(b)] ont également montré par simulation en DM, dans deux systèmes (Cu/Ni et CoFe/Cu), la formation d'un mélange interfacial dû à l'échange d'un atome de la couche de surface avec un atome d'une couche située au-dessous provoqué par l'impact d'atomes énergétiques, pulvérisés ou rétrodiffusés. Ainsi, il semblerait que ***le mélange interfacial*** que nous observons dans les multicouches élaborées par pulvérisation ionique puisse être en partie ***le résultat des collisions des particules incidentes les plus énergétiques (transfert de moment) sur la surface du film durant la croissance***. Le fort accroissement de mélange observé pour les multicouches Mo/Ni(Ar) relativement aux multicouches Mo/Ni(Xe) peut traduire cet effet. Néanmoins, rappelons que les énergies moyennes communiquées aux adatoms sont plus élevées lorsque l'argon est utilisé comme gaz de pulvérisation.

### 3.4. Validation des hypothèses de travail - Incertitudes induites

La détermination du paramètre de maille non contraint et libre de défauts des sous-couches élémentaires repose sur l'application aux multicouches d'un modèle de contrainte triaxiale. Plusieurs hypothèses ont été posées et si certaines d'entre elles paraissent triviales, d'autres peuvent être sujettes à controverse. En tout état de cause, leur influence sur les valeurs absolues des paramètres physiques que nous obtenons, en particulier sur les valeurs des contraintes et du paramètre de maille non contraint et libre de défauts, doit être discutée.

Tout d'abord, nous avons jusqu'ici fixé la valeur du paramètre  $\beta$  à celle obtenue dans le cas de films minces de Mo purs élaborés dans les mêmes conditions (soit  $\beta = 1,2$  pour les multicouches Mo/Ni(Ar)). Or,

nous pouvons, dans certains cas, laisser ce paramètre libre lors de l'ajustement, et les résultats ainsi obtenus pour deux multicouches Mo/Ni(Ar) sont exposés dans le tableau V-7.

Mo/Ni(Ar)	$\beta$	$\sigma_{\text{hyd}}$ (GPa)	$a_0$ (Å)	$a_0$ (Å) ( $\beta=1.2$ )
$\Lambda = 75.8 \text{ \AA}$	$1.55 \pm 0.7$	$6.4 \pm 2.6$	$3.111 \pm 0.008$	$3.117 \pm 0.005$
$\Lambda = 275.6 \text{ \AA}$	$0.78 \pm 0.2$	$3.5 \pm 1.0$	$3.141 \pm 0.003$	$3.137 \pm 0.003$

Tab. V-7 : Paramètres correspondant au meilleur ajustement des données expérimentales avec l'équation (5.2) pour les multicouches Mo/Ni(Ar), obtenus lorsque le paramètre  $\beta$  n'est pas fixé. La contrainte hydrostatique et le paramètre  $a_0$  sont donnés pour l'état brut, et le paramètre  $a_0$  en gris est un rappel de la valeur déterminée précédemment (Tab. V-5).

Nous pouvons constater que la valeur de  $\beta$  issue du meilleur ajustement des données expérimentales s'éloigne beaucoup de la valeur initialement fixée ; par conséquent, les valeurs absolues des contraintes hydrostatiques associées diffèrent également. En revanche, il faut souligner **la grande stabilité du paramètre de maille non contraint et libre de défauts**, dont les valeurs restent confinées dans les barres d'erreur. En conclusion, les paramètres physiques importants déduits de l'analyse, tels que la contrainte de fixation biaxiale ou le paramètre non contraint et libre de défauts ne souffrent pas du choix de ce paramètre  $\beta$ .

Ensuite, nous avons postulé que les contraintes de cohérence restent constantes sous irradiation ; nous avons fait là une légère approximation, appuyée par l'invariance de l'éclatement sous irradiation des droites en  $\sin^2\Psi$ . L'éventuelle diminution de ces contraintes, due à une interdiffusion des deux éléments, est intégrée dans nos incertitudes.

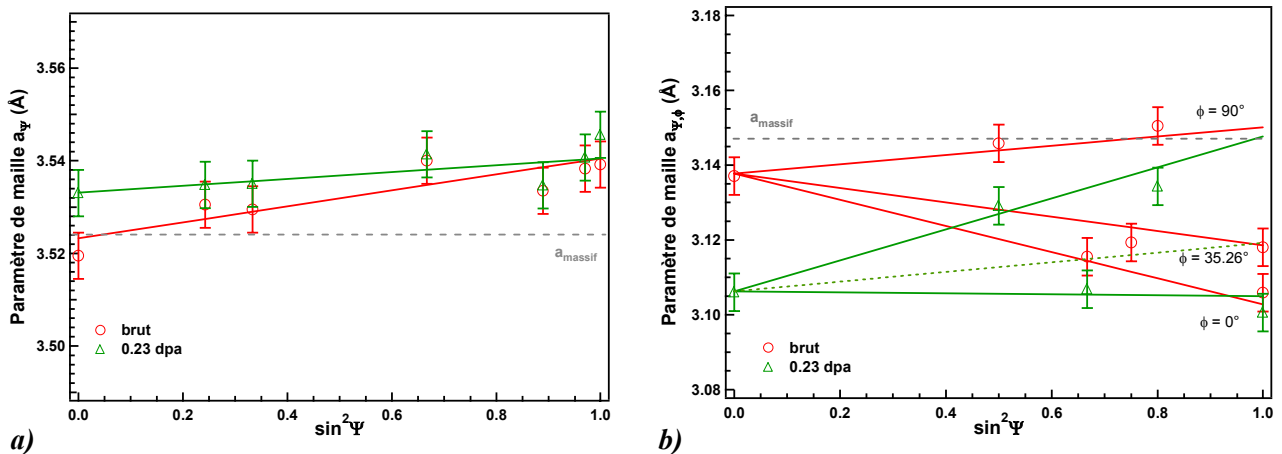
Enfin, nous avons postulé que les contraintes de croissance étaient totalement relaxées ( $\sigma_{\text{hyd}} = 0$ ) à la plus forte dose d'irradiation employée (entre 0,13 et 0,23 dpa). Cette hypothèse semble pouvoir s'appliquer aux multicouches de périodes nanométriques pour lesquelles la taille des grains est limitée par l'épaisseur des couches : le mécanisme de relaxation dans le sillage de l'ion peut ainsi se réaliser sans les contraintes liées à une matrice monocristalline. Pour les couches plus épaisses, il est possible de se référer à l'évolution sous irradiation de la contrainte de croissance dans les films purs de Mo (cf. Fig. IV-17), où nous pouvons constater que la relaxation maximale est effectivement rapidement atteinte, à savoir pour des doses d'environ 0,2 dpa. En revanche, la valeur finale n'est pas nulle, une contrainte résiduelle de 0,7 GPa a en effet été trouvée, cf. IV.3.2). L'hypothèse d'une relaxation totale s'avère donc optimiste. Cependant, l'erreur apportée par cette hypothèse conduit à une sous-estimation de la contrainte hydrostatique de départ, et donc à une sous-estimation de l'effet d'alliage. Notons tout de même que la variation de  $a_0$  reste confinée dans les barres d'erreur que nous avons données.

#### 4. Interdiffusion sous irradiation et contraintes induites

Avant de clore ce chapitre, nous souhaitons relater succinctement les évolutions sous irradiation aux ions des déformations observées dans la multicouche Mo/Ni élaborée par évaporation thermique. Nous avons vu que ces multicouches sont soumises à des contraintes *biaxiales*, somme de contraintes de croissance en tension provenant des forces d'interaction des atomes de colonne à colonne et de contraintes de cohérence.



Une description biaxiale des contraintes était donc suffisante pour déterminer le paramètre non contraint dans les couches élémentaires. Nous avons montré que les sous-couches de molybdène étaient soumises à un état de contrainte très original : les contraintes selon les deux axes principaux sont d'amplitude équivalente mais de signe opposé. Les couches de nickel présentent quant à elles une contrainte moyenne dans le plan en tension. Nous présentons sur la figure V-19 les évolutions des paramètres de maille relatifs selon les directions ( $\Psi$ ,  $\phi$ ) des deux sous-réseaux de nickel et molybdène avant et après irradiation avec des ions Ar à une dose de 0,23 dpa.



**FIG. V-19 :** Paramètres de maille des sous-couches a) de nickel et b) de molybdène, déduits des mesures de distances interplanaires,  $d_{\Psi, \phi}$ , d'une multicouche Mo/Ni(th) avant et après irradiation aux ions à une dose de 0,23 dpa. Les droites tracées sont issues du meilleur ajustement aux données expérimentales ; la droite en pointillé sur la figure V-19-b) correspond à la direction  $\phi = 35,26^\circ$ .

Les évolutions de la contrainte dans le film de nickel et de celle dans la direction [001] du molybdène sont typiques d'une relaxation des contraintes. Nous constatons, en revanche, une augmentation très significative de la contrainte de tension selon la direction  $[1\bar{1}0]$ , effet confirmé à dose plus élevée ! Ce résultat est surprenant : d'une part, les contraintes présentes sont essentiellement des contraintes de cohérence et nous n'attendions pas de relaxation aussi rapide sous irradiation ; d'autre part, si l'irradiation induisait un mélange substantiel à des doses aussi basses, nous pensions 'naïvement' que la réduction du désaccord de maille conduirait à une réduction globale des contraintes, effet invoqué en cours de croissance.

L'interprétation de ces données n'est pas directe, elle nécessite d'identifier les différents effets observés qualitativement. Référons-nous tout d'abord aux spectres enregistrés en géométrie  $\theta/2\theta$  présentés sur la figure V-12. Nous avons souligné l'absence de déplacement du peigne de la surstructure sous irradiation, ce qui démontre que la distance interplanare moyenne est inchangée et plaiderait donc pour une absence de relaxation des contraintes d'épitaxie. L'augmentation d'intensité du pic d'ordre "0", sans que ne se produise de changement de sa position, atteste par ailleurs sans ambiguïté d'un effet de mélange.

Revenons maintenant à l'évolution des déformations en fonction de  $\sin^2 \Psi$  (Fig. V-19). Nous observons un pivotement des droites autour d'un angle  $\Psi$  très proche de  $90^\circ$ , ce qui indique que l'évolution s'effectue avec une très faible modification des distances dans le plan. Ce comportement est tout à fait réminiscent de l'évolution observée lors de l'élimination des défauts de type interstitiel au cours du processus de relaxation induite dans un film de molybdène élaboré par pulvérisation. Nous avons montré que la description de l'évolution impliquait nécessairement une réduction de la contrainte hydrostatique. Ces

différentes remarques nous conduisent à émettre l'hypothèse suivante : l'introduction de nickel dans le molybdène ou de molybdène dans le nickel, par simple effet de taille, serait à l'origine de l'apparition d'une contrainte hydrostatique ( $\sigma_{\text{hyd}} < 0$  pour les couches de molybdène et  $\sigma_{\text{hyd}} > 0$  pour celles de nickel) à laquelle serait associée une contrainte d'interaction des couches avec le substrat, contrainte biaxiale que nous nommons contrainte de fixation. Le basculement des droites  $\sin^2\Psi$  traduirait l'évolution de cette contrainte de fixation pour chacune des sous-couches. Soulignons que l'introduction d'une contrainte de fixation équibiaxiale de tension,  $\sigma_{\text{fix}} > 0$ , dans les couches de molybdène permet déjà de comprendre qualitativement l'évolution des contraintes selon les deux directions  $[001]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ . Nous avons donc procédé à un ajustement de nos données expérimentales avec cette description. Nous ne commenterons pas ici en détail l'analyse, ni les résultats qui en découlent, ceci sortant des objectifs de ce chapitre. Les droites issues du meilleur ajustement sur l'ensemble des données avant et après irradiation et pour les différents azimuts sont représentées sur la figure V-19 ; les valeurs des paramètres obtenus pour les couches de molybdène et de nickel sont consignées dans le tableau V-8.

Mo/Ni(th)	$\sigma_{\text{hyd}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{fix}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{coh}}^{001}$ (GPa)	$\sigma_{\text{coh}}^{\bar{1}\bar{1}0}$ (GPa)	$a_0$ (Å)	$a_{\text{def}}$ (Å)
<b>Mo(110)</b> brut 0.23 dpa	<b>0</b>	<b>0</b>	$-2.4 \pm 0.4$	$1.7 \pm 0.5$	<b><math>3.131 \pm 0.002</math></b>	3.131
	<b><math>-4.2 \pm 0.7</math></b>	$2.3 \pm 0.4$				3.114
	<hr/>					
	$\sigma_{\text{hyd}}$ (GPa)	$\sigma_{\text{fix}}$ (GPa)	$\bar{\sigma}_{\text{biax}}$ (GPa)		$a_0$ (Å)	$a_{\text{def}}$ (Å)
<b>Ni(111)</b> brut 0.23 dpa	<b>0</b>	<b>0</b>	$1.1 \pm 0.5$		<b><math>3.530 \pm 0.003</math></b>	3.530
	<b><math>1.0 \pm 0.7</math></b>	$-0.7 \pm 0.5$				3.536

**TAB. V-8** : Valeurs des paramètres issus du meilleur ajustement des données expérimentales concernant l'état de déformation des sous-couches de molybdène et de nickel de la multicouche élaborée par évaporation thermique ; à noter les contraintes hydrostatiques de mélange induites sous irradiation (négative dans Mo et positive dans Ni).

Nous observons bien l'apparition de contraintes de nature hydrostatique de signe opposé dans le molybdène (négative) et le nickel (positive). Le paramètre  $a_{\text{def}}$  représente ici le paramètre moyen de la sous-couche après le mélange. Il est important de souligner que des circonstances favorables nous ont permis ici de mettre en évidence ces contraintes associées au mélange : i) l'existence de contraintes initiales de signe opposé selon les deux axes principaux des sous-couches de molybdène ; ii) le faible mélange préexistant combiné à un état de contrainte en tension du nickel et de la direction  $[\bar{1}\bar{1}0]$  du Mo, conditions propices à une vitesse de mélange accrue.

Cette étude préliminaire présentée à titre prospectif conduit à la conclusion suivante : ***l'interdiffusion dans une multicouche en interaction avec un substrat donne naissance à des contraintes de mélange.*** Ce résultat original présente une contrepartie négative : l'utilisation de l'irradiation pour séparer les contributions relatives aux défauts de croissance et aux effets chimiques interfaciaux n'est applicable que

tant que les effets d'une interdiffusion induite par l'irradiation sont négligeables.... Le lecteur ne manquera pas de se rappeler que nous avons relevé une petite variation du paramètre de maille  $a_0$  des couches de molybdène (cf. Tab. V-6), lors de la relaxation des multicouches Mo/Ni(Ar) de périodes 75,8 Å et 48,6 Å, attribuable à un petit effet de mélange. Nous avons donc repris ces résultats en considérant une possible introduction d'une contrainte hydrostatique de mélange parallèlement à la relaxation des contraintes de croissance (ce qui signifie que l'hypothèse  $\sigma_{\text{hyd}} = 0$  aux doses de 0,17 et 0,13 dpa, respectivement, pour ces deux multicouches, n'est plus valable). Nous avons examiné la répercussion de cet effet sur les valeurs du paramètre non contraint et libre de défauts des couches à l'état initial (seul état qui nous intéresse ici). Les effets de mélange induit étant faibles, les valeurs du paramètre  $a_0$  pour l'état initial des multicouches sont très peu affectées, et même inchangées aux incertitudes près : 3,115 Å au lieu de 3,117 Å pour la multicouche de période 75,8 Å et une valeur identique de 3,100 Å pour la multicouche de 48,6 Å.

## 5. Conclusion

Ce chapitre était principalement consacré à *l'étude de l'influence des paramètres de croissance sur la structure interfaciale des multicouches Mo/Ni* et avait l'objectif plus précis d'apporter une contribution à la *compréhension du phénomène de ségrégation de nickel dans le molybdène*, phénomène qui joue un rôle important sur le comportement élastique des multicouches Mo/Ni.

La croissance des multicouches est initiée par l'intermédiaire de celle d'une couche "tampon" de molybdène sur un substrat monocristallin de saphir orienté  $[11\bar{2}0]$ . Ces multicouches croissent selon un mode de croissance 2D quelle que soit la méthode de dépôt choisie. La **croissance hétéro-épitaxiale du molybdène sur le nickel et réciproquement** présente une relation cristallographique univoque, dite relation d'épitaxie. Cette relation d'orientation entre les deux réseaux c.c. et c.f.c. est de **type Nishiyama – Wassermann**, c'est-à-dire :

$$(111)_{\text{Ni}} // (110)_{\text{Mo}} \quad \text{et} \quad [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Ni}} // [002]_{\text{Mo}}$$

Le désaccord paramétrique pour cette hétéro-épitaxie est très grand et fonction de la direction dans le plan. Une forte anisotropie des déformations est ainsi observée dans les couches de molybdène, impliquant une forte anisotropie des contraintes de cohérence dans les plans de croissance. Les contraintes de croissance, générées par l'évolution microstructurale du film durant sa croissance, sont affectées par la structure et les propriétés du film et du substrat, elles sont ainsi très dépendantes des conditions de dépôt. Lorsque la multicouche est élaborée par pulvérisation ionique, donc dans des conditions énergétiques, ces contraintes sont compressives et incluent une composante hydrostatique liée à la présence de défauts de type interstitiel créés lors du processus de croissance ; en revanche, lors d'un dépôt par évaporation thermique, ces contraintes sont équi-biaxiales et en tension.

Mélange interfacial et état de contrainte sont intimement liés, et la quantification du premier passe nécessairement par une description précise et rigoureuse du second, notamment dans le cas de films élaborés par pulvérisation ionique. Nous avons proposé une **modélisation et une méthode d'analyse**, tout à fait **générale et originale**, permettant dans une situation aussi complexe de **déterminer le paramètre de maille "non contraint et libre de défauts" des sous-couches constitutives des multicouches**, paramètre **directement et uniquement lié aux effets chimiques**. La **force de cette méthode repose sur l'utilisation de l'irradiation aux ions** qui, nous l'avons déjà vu dans le chapitre IV, **permet de faire parcourir au système une suite d'états caractérisés par des contraintes de croissance d'amplitude décroissante**. Dans les systèmes multicouches, nous montrons également que *l'irradiation aux ions joue un autre rôle, tout aussi majeur, dans l'analyse de l'état de contraintes des systèmes multicouches* ; elle permet en effet de *séparer les contributions des déformations issues des contraintes de croissance et des contraintes de cohérence*, ces dernières restant remarquablement stables sous irradiation, du moins aux basses doses utilisées (< 0,3 dpa).

Ces résultats revêtent un réel intérêt pour l'étude du mélange chimique qui peut être formé aux interfaces dans certains systèmes multicouches, ici le système Mo/Ni, car nous avons là un moyen unique de quantifier de manière fiable ce phénomène. Nous observons ainsi une **tendance à former un gradient chimique par ségrégation de nickel dans le molybdène**, gradient composé d'alliages très loin de l'équilibre thermodynamique des systèmes monophasés, quels que soient le mode de croissance et les conditions de dépôt. L'effet de mélange interfacial est plus prononcé pour les multicouches élaborées par pulvérisation avec des ions argon, illustrant **l'influence de l'énergie déposée par les atomes pulvérisés et rétrodiffusés durant la croissance sur le mélange**. Il est cependant difficile de préciser si ce rôle est d'origine cinétique, c'est-à-dire relié à une plus grande mobilité des adatoms à la surface, voire des atomes de sub-surface, ou d'origine essentiellement balistique (transfert de quantité de mouvement lors des collisions atomiques). La légère asymétrie du mélange aux interfaces, non présentée dans ce mémoire, nous fait cependant pencher pour le rôle déterminant des facteurs cinétiques. Pour la multicouche élaborée par voie thermique, un effet de ségrégation, bien que plus faible, est néanmoins clairement observé. Ce résultat démontre que des **forces thermodynamiques sont favorables au mécanisme d'échange**. Plusieurs arguments sont avancés pour étayer les possibles forces motrices de la formation spontanée d'un mélange interfacial Mo(Ni) que sont la minimisation de l'énergie de surface et/ou d'interface. Le critère de minimisation de l'énergie de surface va dans le sens d'une ségrégation d'atomes de Ni vers la surface par effet surfactant, mais il est tout aussi concevable qu'un mécanisme d'échange spontané donnant lieu à la formation d'un alliage puisse prendre place afin de minimiser l'énergie libre du système, et notamment l'importante contribution élastique.

Enfin, nous avons mis en évidence que des **contraintes de mélange**, de signe opposé, **se développent dans chacune des couches lors du processus d'interdiffusion induit par irradiation aux ions**. Ces contraintes, dont l'origine est là encore de nature hydrostatique, résultent de la différence de volume atomique des deux espèces. Les dimensions latérales de la structure multicouche étant fixées par celles du substrat, ces contraintes de mélange se manifestent de manière visible par l'apparition de contraintes

biaxiales. La modélisation des états de déformation/contrainte des deux couches élémentaires (Mo et Ni) permet d'établir une corrélation entre la contrainte hydrostatique et l'évolution du paramètre de maille non contraint de la couche alliée.

La mise en évidence de cet effet, *a posteriori* relativement prévisible, suscite une question : les mécanismes d'échange atomique aux interfaces prenant place lors de la croissance donnent-ils également naissance à une contrainte de mélange ? Il s'avère délicat d'apporter une réponse immédiate et unique à cette question, notamment parce que de nombreux facteurs et mécanismes interviennent, parfois simultanément, dans les phénomènes de ségrégation. Certains traits atypiques, relatés dans la littérature, concernant l'évolution de la contrainte mesurée *in situ* ou *ex situ*, pourraient cependant trouver ici une explication...

## Références bibliographiques

- [Aba2001] G. Abadías, B. Gilles, A. Marty, Appl. Surf. Sci. **177**, 273 (2001).
- [Aba2002] G. Abadías, C. Jaouen, F. Martin, J. Pacaud, Ph. Djemia et F. Ganot, Phys. Rev. B **65**, 212105 (2002).
- [Bay1998] P. Bayle-Guillemaud et J. Thibault, Phil. Mag. **77**, 475 (1998).
- [Can1996] M. Canepa, E. Magnano, A. Campora, P. Cantini, M. Salvietti, L. Mattera, Surf. Sci. **352-354**, 36 (1996).
- [Cle2000] B.M. Clemens, W.D. Nix et V. Ramaswamy, J. Appl. Phys. **87**, 2816 (2000).
- [Deu1995] T. Deutsch, P. Bayle, F. Lançon et J. Thibault, J. Phys. Condens. Matter. **7**, 6407 (1995).
- [Ger1999] P. Gergaud, H. Yang, C. Pelissonnier-Grosjean, A.J. Bottger, P. Sandström, J-E. Sundgren, et O. Thomas, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **562**, 123 (1999).
- [Gil1996] C.M. Gilmore et J.A. Sprague, Surf. and Coat. Technol. **83**, 146 (1996).
- [Huf1999] T.C. Hufnagel, M.C. Kautzky, B.J. Daniels et B.M. Clemens, J. Appl. Phys. **85**, 2609 (1999).
- [Lab2000] S. Labat, P. Gergaud, O. Thomas, B. Gilles, A. Marty, J. Appl. Phys. **87**, 1172 (2000).
- [Mar2002] F. Martin, J. Pacaud, G. Abadías, C. Jaouen et Ph. Guérin, Appl. Surf. Sci. **188**, 90 (2002).
- [Mar2003] F. Martin, Thèse de doctorat de l'Université de Poitiers (2003).
- [Mar2005] F. Martin, C. Jaouen, J. Pacaud, G. Abadías, Ph Djemia et F. Ganot, Phys. Rev. B **71**, 045422 (2005).
- [Mic2001] A. Michel, V. Pierron-Bohnes, J.P. Jay, P. Panissod, S. Lefebvre, M. Bessiere, H.E. Fischer et G. Van Tendeloo, Eur. Phys. J. B **19**, 225 (2001).
- [Mat1974] J. W. Matthews, A.E. Blakeslee, J. Crystal Growth **27**, 118 (1974).
- [Mul1996] S. Müller, G. Kostka, T. Schäfer, J. De le Figuera, J.E. Prieto, C. Ocal, R. Miranda, K. Heinz, K. Müller, Surf. Sci. **352-354**, 46 (1996).
- [Spr1996] J.A. Sprague et C.M. Gilmore, Thin Solid Films **272**, 244 (1996).
- [Ste1995] J.L. Stevens et R.Q. Hwang, Phys. Rev. Lett. **74**, 2078 (1995).
- [Ste2000] V.S. Stepanyuk, D.I. Bazhanov, A.N. Baranov, W. Hergert, P.H. Dederichs et J. Kirshner, Phys. Rev. B **62**, 15398 (2000).
- [Ste2001] V.S. Stepanyuk, D.V. Tsviline, D.I. Bazhanov, W. Hergert et A.A. Katsnelson, Phys. Rev. B **63**, 235406 (2000).
- [Tre1999] G. Tréglia, B. Legrand, F. Duscatelle, A. Saul, C. Gallis, I. Meunier, C. Mottet, A. Senhaji, Comput. Mater. Sci. **15**, 196 (1999).
- [Zhou2000] X.W. Zhou et H.N.G. Wadley, J. Appl. Phys. **88**, 5737 (2000).
- [Zhou2001 (a)] X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A. Cerezo, A.K. Petford-Long, G.D.W. Smith, P.H. Clifton, R.L. Martens et T.F. Kelly, Acta Mater. **49**, 1005 (2001).
- [Zhou2001 (b)] X.W. Zhou et H.N.G. Wadley, J. Appl. Phys. **90**, 3359 (2001).

*Conclusion générale*





L'objectif principal de ce travail de thèse résidait dans la détermination des forces motrices de la formation du mélange interfacial observé dans les multicouches Mo/Ni, à l'origine du fort adoucissement des constantes d'élasticité reporté dans ce système (-62% pour la constante  $C_{44}$ ). Or, mélange interfacial et état de contrainte sont intimement liés, et la quantification du premier passe nécessairement par une description précise et rigoureuse du second, notamment dans le cas de films élaborés par pulvérisation ionique, technique que nous avons essentiellement utilisée pour l'élaboration de nos films. Nous avons par conséquent consacré un premier volet de nos travaux à l'étude de l'état de contrainte de ce type de films. L'état de déformation/contrainte a été déterminé principalement par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant la méthode des  $\sin^2\Psi$ . L'utilisation de l'irradiation aux ions comme un moyen de modifier de façon contrôlée l'état de contrainte a permis la modélisation de cet état de contrainte.

◆ Dans un premier temps, nous avons évalué l'influence des paramètres de dépôt (énergie et flux des ions incidents, rapport des masses atome cible sur atome de gaz,  $M_c/M_g$ ) sur la microstructure et l'état de contrainte de films minces de Mo déposés sur substrat neutre de silicium par *pulvérisation par faisceau d'ions*. Ces films, caractérisés par une texture de fibre (110), sont soumis à des *fortes contraintes de compression résultant du phénomène d'"atomic peening"*, c'est-à-dire du bombardement durant la croissance par les particules énergétiques (atomes pulvérisés ou neutres rétrodiffusés) mises en jeu lors du processus de pulvérisation, ce qui génère la production de défauts. Les résultats obtenus montrent que la contrainte déduite des mesures de DRX :

- ne varie pas avec l'épaisseur des films
- dépend peu de l'énergie du faisceau primaire utilisée
- diminue avec la vitesse de dépôt
- augmente sensiblement avec le rapport des masses  $M_c/M_g$  qui modifie les énergies moyennes des atomes pulvérisés et rétrodiffusés et conditionne également le rendement de rétrodiffusion.

*L'existence d'un effet de dilatation du réseau cristallin*, dont l'amplitude est proportionnelle à la contrainte, indépendamment de la présence ou non d'atomes de gaz piégés, est observée. Cet effet *est une signature de la création de défauts de type interstitiel*. Une très forte corrélation entre l'asymétrie observée du profil correspondant à la réflexion (110) sur les plans de croissance et la contrainte résiduelle a été constatée ; cette asymétrie démontre la présence d'un champ de déformation très hétérogène, du moins dans cette direction.

L'étude de la stabilité thermique des films met en évidence *une très grande instabilité des défauts créés durant la croissance*. Néanmoins, la relaxation totale des contraintes requiert un recuit jusqu'à 750°C, et peut dans certains cas conduire à une perte d'adhésion entre le film et le substrat. En revanche, la relaxation par irradiation aux ions s'avère être beaucoup plus performante car elle ne nécessite que de faibles doses d'irradiation (quelques dixièmes de dpa) et n'est accompagnée d'aucun effet affectant l'intégrité du film. Néanmoins, l'interprétation cohérente de l'évolution des déformations sous irradiation nécessite clairement une modélisation de l'état de contrainte prenant en compte *la contrainte hydrostatique exercée par les défauts de croissance sur la matrice*.

Nous avons mis en œuvre une telle description, basée sur le modèle d'Eshelby, développé à l'origine pour étudier les défauts ponctuels dans les matériaux massifs puis adapté aux films minces isotropes par Kamminga et ses collaborateurs et que nous avons finalement généralisé aux films anisotropes. Ainsi, nous avons montré que, lors du processus de relaxation induite des contraintes, l'irradiation fait passer l'échantillon par une suite d'états l'amenant de son état initial, où il est soumis à de fortes contraintes de croissance, à un état final quasi "libre de contraintes". Nous avons alors démontré qu'une *description cohérente de l'ensemble de ces différents états*, caractérisés par le champ de déformation de la matrice cristalline, *nécessite de prendre référence à un état du film "non contraint et libre de défauts"* ; en effet, les droites  $\sin^2\Psi$  tracées en fonction de la dose d'irradiation se coupent en une direction  $\Psi$  qui diffère de celle obtenue par une analyse standard (hypothèse d'une contrainte équi-biaxiale). Dans le cas où le film n'est soumis qu'à des contraintes de croissance, l'ordonnée de ce point d'intersection correspond au paramètre de maille non contraint et libre de défauts,  $a_0$ , et peut donc être obtenue par simple lecture du graphique représentant le paramètre de maille en fonction de  $\sin^2\Psi$ . *Ce paramètre  $a_0$  revêt une importance indéniable dans la mesure où il traduit directement et uniquement les effets de mélange chimique*, information capitale que nous recherchons dans les systèmes multicouches. Une telle description a néanmoins l'inconvénient d'introduire des paramètres inconnus supplémentaires, tels la contrainte hydrostatique ou le paramètre caractérisant la réponse de la matrice à l'effet de taille des défauts. Nous avons cependant établi ici pour la première fois qu'il est possible, grâce aux données fournies par les différents états suivis lors de la relaxation, de caractériser entièrement l'état de contrainte initial et son évolution vers un état relaxé.

En nous inspirant des méthodes utilisées pour caractériser les défauts d'irradiation dans les solides, et en les appliquant selon un parcours inverse (élimination de ces défauts), nous avons combiné une mesure macroscopique de changement de volume du film à une mesure à l'échelle microscopique, celle du paramètre cristallin. Cette analyse apporte des *preuves quantitatives convaincantes que des défauts de*

*nature interstitielle sont bien à l'origine des fortes contraintes de croissance observées dans les films élaborés par pulvérisation ionique.* Ces défauts sont *éliminés lors du processus de relaxation.* Nous avons émis l'hypothèse que les *défauts de croissance seraient des amas d'interstitiels*, voire de *petites boucles fautées* distribuées selon les plans denses (110) de la structure c.c., qui se *transformeraient par croissance en boucles parfaites*, préférentiellement orientées dans les plans de type {110} favorables à la relaxation, et dont le *stade final serait leur disparition par création d'un plan atomique.*

Des études sur la cinétique du processus de relaxation montrent que :

- *la contrainte décroît exponentiellement durant l'irradiation*, ce qui veut dire que la *vitesse de relaxation est proportionnelle à la contrainte* présente dans le film ;

- la morphologie de surface n'évolue pas au cours de l'irradiation, suggérant que la relaxation ne se produit selon un processus de transport atomique par flux visqueux ;

- les *réarrangements atomiques* prendraient place sur les échelles de temps et d'espace caractéristiques des cascades induites par le passage de l'ion et seraient ici *fortement guidés par le champ de contrainte existant dans la matrice* ;

- dans le cas de films de molybdène épitaxiés sur substrat de saphir, la cinétique de ce processus de relaxation serait très dépendante de l'origine des contraintes ; *l'irradiation s'avère alors un moyen de séparer les différentes sources de la contrainte résiduelle.*

◆ Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude des multicouches épitaxiées Mo/Ni. La modélisation et la méthode d'analyse développée précédemment dans le cas de films minces ont alors été appliquées au cas des sous-couches de Mo afin de déterminer le paramètre de maille "non contraint et libre de défauts"  $a_0$ , paramètre rappelons-le directement et uniquement lié aux effets chimiques. Les multicouches Mo/Ni, dont la croissance est initiée par l'intermédiaire de celle d'une couche "tampon" de molybdène sur un substrat monocristallin de saphir orienté  $[11\bar{2}0]$ , ont été élaborées par pulvérisation ionique et par évaporation thermique, afin d'étudier l'influence des paramètres de croissance sur la structure interfaciale des multicouches et plus particulièrement celle des effets balistiques. Quelle que soit la méthode de dépôt choisie, *la croissance de ces multicouches Mo/Ni est (hétéro)-épitaxiale, suivant la relation de type Nishiyama – Wassermann :*

$$(111)_{\text{Ni}} // (110)_{\text{Mo}} \quad \text{et} \quad [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Ni}} // [002]_{\text{Mo}}$$

Le désaccord paramétrique pour cette hétéro-épitaxie est très grand et dépend de la direction dans le plan. Une forte anisotropie des déformations est ainsi observée dans les sous-couches de molybdène, impliquant une forte anisotropie des contraintes de cohérence dans les plans de croissance. *Ces contraintes de cohérence s'ajoutent*, dans le cas des multicouches élaborées par pulvérisation, *à de fortes contraintes de croissance.* Les mesures ont par conséquent été effectuées à faibles doses d'irradiation afin de faciliter l'analyse des données, car dans ce cas seules les contraintes de croissance sont relaxées, ce qui permet de séparer les deux contributions.

La **formation d'alliages interfaciaux caractérisés par un gradient chimique dû à la 'ségrégation' de nickel dans le molybdène** et dont la composition moyenne est bien supérieure aux solubilités en volume des systèmes monophasés, est observée quels que soient le mode de croissance et les conditions de dépôt. Ce résultat suggère que des **forces thermodynamiques sont favorables au mécanisme d'échange**. L'argument de minimisation de l'énergie totale du système, et notamment la forte contribution élastique, ou de l'énergie de surface et/ou d'interface, est avancé pour étayer les possibles forces motrices de la formation spontanée d'un mélange interfacial Mo(Ni). L'effet de mélange interfacial étant plus prononcé pour les multicouches élaborées par pulvérisation, **l'influence des effets balistiques (transfert de moment et/ou d'énergie lors de collisions des atomes pulvérisés et rétrodiffusés avec les atomes du film en cours de croissance) sur le mélange** est démontrée.

Enfin, nous avons mis en évidence l'existence de **contraintes de mélange qui se développent dans chacune des sous-couches élémentaire**, avec un signe opposé, **lors d'un processus d'interdiffusion induit par irradiation aux ions**. Ces contraintes, dont l'origine est là encore de nature hydrostatique, résultent de la différence de volume atomique des deux espèces. L'observation de cet effet suscite une question : **les mécanismes d'échange atomique aux interfaces prenant place lors de la croissance donnent-ils également naissance à une contrainte de mélange ?**

La réponse à cette question est loin d'être triviale, en particulier si l'on souhaite démontrer expérimentalement cet effet éventuel. Les processus élémentaires d'échange sont dictés par la diffusion de surface et/ou la ségrégation dynamique pouvant se produire, ils ont lieu sur des échelles de temps courtes, ce qui nécessite donc d'utiliser des techniques de mesure adaptées. Néanmoins, il serait intéressant de poursuivre ce travail de thèse afin d'étudier **l'interdépendance entre ségrégation aux interfaces et contraintes induites par effet de taille**, car à notre connaissance très peu d'études ont été menées sur ce sujet. Pour cela, des mesures fines du niveau de contrainte *in situ* et en temps réel durant la croissance seraient particulièrement recommandées. Mais cela nécessite au préalable d'optimiser à la fois le système à étudier et les conditions de dépôt. Un autre axe à court terme serait de pouvoir mieux caractériser la composition chimique de l'alliage qui se forme aux interfaces, notamment en utilisant l'imagerie chimique par Spectroscopie EELS. Grâce aux progrès technologiques actuels, notamment en terme de sondes électroniques ou de résolution en énergie des détecteurs nouvelle génération, la caractérisation sur des échelles sub-nanométriques est désormais réalisable d'un point de vue pratique. Le laboratoire vient d'ailleurs d'acquérir très récemment un tel équipement (JEOL 2200 FS équipé d'un canon à émission de champ et d'une option EELS).

Un autre résultat marquant que nous avons obtenu au cours de ce travail et qu'il serait bon d'étudier de manière plus détaillée concerne **l'interdépendance entre contrainte de cohérence et contrainte de croissance**. En effet, dans le cas de films de Mo élaborés à température ambiante par pulvérisation ionique et épitaxiés sur substrat de saphir, les résultats de l'analyse déformation/contrainte montrent l'existence d'une contrainte de compression plus importante que dans le cas de la croissance de film non épitaxiés, alors que les contraintes de cohérence sont attendues en tension d'après la relation d'épitaxie. En revanche, des essais

préliminaires ont montré que les films de Mo déposés sur saphir par évaporation thermique sont effectivement soumis à des contraintes de cohérence en tension. Dès lors, nous pouvons nous demander, dans le cas de ces films obtenus par pulvérisation ionique, si un arrangement particulier des défauts de croissance de nature interstitielle n'est pas favorisé par la cristallographie du système. En particulier, lors des premiers stades de croissance, une réorganisation des défauts, voire une nucléation de boucles de dislocations selon des directions cristallographiques spécifiques dictées par l'arrangement atomique à l'interface film/substrat, pourrait se produire.

Enfin, à plus long terme, ce travail ouvre des perspectives plus larges, notamment en termes de *couches fonctionnelles aux propriétés pilotées par l'état de contrainte*. A titre d'exemple, citons le cas de films magnétostrictifs ou piézoélectriques. Un contrôle de l'état de contrainte, en cours de croissance ou postérieurement à celle-ci via l'utilisation de l'irradiation aux ions, permettrait ainsi de faire varier pour des applications spécifiques les propriétés magnétiques ou électriques.

# *Annexes*



# Annexe 1

## La théorie élastique des défauts ponctuels

### 1.1. Le modèle d'Eshelby

La théorie élastique des défauts ponctuels a été amorcée par Bitter en 1931<sup>[Bit1931]</sup> et approfondie par Eshelby en 1956<sup>[Esh1956]</sup> (une présentation claire en est donnée dans [Qué1967]). Elle consiste à traiter le métal dans lequel sont insérés les défauts comme un *milieu élastique continu*. Les défauts sont généralement assimilés à des sphères, donnant lieu à des champs élastiques de symétrie sphérique, plus faciles à traiter analytiquement. Ces défauts simulent une source de contrainte ponctuelle ou quasi-ponctuelle et l'on calcule alors dans le milieu les contraintes, champs de déplacements, changements de volume, énergies emmagasinées... qui en résultent, de la même manière qu'en électrostatique, où le défaut est une charge ponctuelle. Nous verrons en effet que cette théorie des défauts ponctuels présente certaines analogies avec l'électrostatique.

#### 1.1.1. Changement de volume d'un milieu soumis à des forces extérieures

Considérons un milieu homogène isotrope, soumis à un système de contraintes internes se résolvant en une contrainte hydrostatique  $p$  ainsi qu'à des forces extérieures, volumiques  $\vec{f}$  et surfaciques  $\vec{t}$ . En écrivant la relation d'équilibre élastique du milieu, on montre que le changement de volume du milieu considéré est égal à :

$$\Delta V = \frac{1}{3K} \left[ \iint_S \vec{r} \cdot \vec{t} dS + \iiint_V \vec{r} \cdot \vec{f} dV \right] \quad (1)$$

où  $K$  représente le module de rigidité du milieu. Ce module s'exprime dans le cas d'un milieu élastiquement isotrope en fonction de  $\nu$  et  $E$  selon :

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (2)$$

On peut aussi le relier au coefficient de compressibilité (isotherme)  $\chi$  défini au chapitre précédent :  $K=1/\chi$ .

L'équation (1) montre qu'*il n'y a pas de changement de volume lorsque les forces extérieures sont nulles*, même en présence de contraintes internes. Ceci constitue un point important de la théorie d'Eshelby.



### 1.1.2. Champ élastique dû à la présence d'un défaut ponctuel dans un milieu infini

Soit  $\vec{\rho}$  le vecteur déplacement induit par la présence d'un défaut ponctuel, de composantes  $\bar{u}_i$  dans un système orthonormé,  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  les composantes respectives du tenseur des contraintes et déformations exprimées dans ce même repère. Dans l'approximation linéaire, la loi de Hooke s'écrit :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \varepsilon_{ij} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \delta_{ij} \varepsilon_{kk} \quad (3)$$

où  $\varepsilon_{kk} = \sum_i \varepsilon_{ii}$  représente la dilatation (parfois notée  $\Delta$ ) et  $\delta_{ij}$  le symbole de Kronecker. Souvent, cette

équation est exprimée en fonction des coefficients de Lamé,  $2\mu = \frac{E}{1+\nu}$  et  $\lambda = \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}$  soit :

$$\sigma_{ij} = 2\mu \varepsilon_{ij} + \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} \quad (4)$$

La relation fondamentale traduisant l'équilibre élastique du milieu s'exprime par :

$$\mu \overline{\nabla^2 \rho} + (\lambda + \mu) \overline{\text{grad}(\text{div} \rho)} + \vec{f} = \vec{0} \quad (5)$$

Dans le cas où les forces extérieures sont nulles ( $\vec{f} = \vec{0}$ ) et le milieu initialement sans contrainte, une solution générale de cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{\rho} = A \frac{\vec{r}}{r^3} + B \vec{r} \quad (6)$$

Dans le cas d'un *milieu infini*, le champ de déplacement dû au défaut ponctuel doit s'annuler à l'infini. Si de plus on considère des *défauts présentant une symétrie sphérique*, nous pouvons retenir comme solution de l'Eq. (5) le champ radial donné par :

$$\vec{\rho}^\infty = -C^\infty \overline{\text{grad}\left(\frac{1}{r}\right)} = C^\infty \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (7)$$

où  $\vec{r}$  est un rayon vecteur partant du défaut et aboutissant à un point M quelconque du milieu et  $C^\infty$  une constante ayant les dimensions d'un volume et représentant la 'force' du défaut. Le symbole  $\infty$  indique que le milieu est infini. Nous pouvons remarquer que cette expression a la même forme que celle d'un champ électrique autour d'une particule chargée. Aussi, en coordonnées sphériques on montre que  $\text{div} \vec{\rho}^\infty = 0$  (si

$\vec{f} = \vec{0}$ ) ; or,  $\text{div} \vec{\rho}^\infty = \varepsilon_{kk} = \sum_i \varepsilon_{ii}$  ( $= 0$ , donc la dilatation est nulle), ce qui conduit, en remplaçant dans

l'équation (4), à  $\sigma_{ij}^\infty = 2\mu \varepsilon_{ij}^\infty = 2\mu u_{i,j}^\infty$ , car les tenseurs sont symétriques (rappelons que  $\varepsilon_{ij} = 1/2(u_{i,j} + u_{j,i})$ ).

### 1.1.3. Dilatation et changement de volume dus au défaut ponctuel en milieu infini

Comme nous venons de le voir, la dilatation d'un milieu infini due à la présence d'un défaut ponctuel, dans l'hypothèse d'une symétrie sphérique, est nulle ( $\varepsilon_{kk} = 0$ ). En revanche, il n'en est pas de même pour le changement de volume.

Considérons une surface quelconque  $S_0$  contenant un défaut ponctuel, la variation de volume compris dans  $S_0$  inhérente à la présence du défaut est égale à :

$$\Delta V^\infty = \iint_{S_0} \vec{\rho}^\infty \cdot \vec{n} \, dS = \iint_{S_0} C^\infty \frac{\vec{r} \cdot \vec{n}}{r^3} \, dS \quad (8)$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire normal à l'élément de surface  $dS$ . D'après les équations (7) et (8), on montre que

$$\Delta V^\infty = 4\pi C^\infty \quad (9)$$

ce qui représente l'angle solide sous lequel le défaut voit la surface  $S_0$  ; le changement de volume est donc indépendant de la surface choisie et proportionnel à la constante  $C^\infty$ , ce qui paraît *a priori* logique étant donné quelle a les dimensions d'un volume. Remarquons qu'il se produit un changement de volume alors que la dilatation est nulle. Notons que l'équation (8) est analogue au théorème de Gauss et que, par conséquent, nous avons montré qu'il y a un changement de volume même lorsque  $\text{div} \vec{\rho}^\infty = 0$ .

#### 1.1.4. Champ de déplacement et changement de volume dus à un défaut placé dans un milieu sphérique fini

C'est la situation qui bien entendu nous intéresse car c'est celle à laquelle nous sommes confrontés en pratique puisque les échantillons étudiés sont généralement de **dimensions finies**. Soit  $S'_0$  la surface de coupure dans un milieu infini et  $S_0$  la nouvelle surface libre, contenant le défaut. Avant la coupure, le volume extérieur à  $S'_0$  exerçait sur la face interne de cette dernière un système de contraintes  $\sigma_{ij}^\infty$  ; après coupure, l'action du volume extérieur est supprimée. On relâche donc les contraintes  $\sigma_{ij}^\infty$  et la surface  $S'_0$  se déplace jusqu'à  $S_0$ , surface libre définie par un état de contrainte nul ( $\sigma_{ij} \cdot \vec{n}_j = \vec{0}$ ). Ce déplacement de  $S'_0$  à  $S_0$  est donc celui que produirait l'action sur  $S'_0$  d'un système de contraintes  $-\sigma_{ij}^\infty$ . Toujours par analogie avec l'électrostatique, nous appellerons ce déplacement de  $S'_0$  à  $S_0$ , "déplacement image", noté  $\rho^{\text{im}}$ . Ainsi, au déplacement en milieu infini (dû au défaut) s'ajoute, en milieu fini, un déplacement image généré par l'action des forces images. Le champ de déplacement total s'écrit donc :

$$\rho_{\text{tot}} = \rho^\infty + \rho^{\text{im}} \quad (10)$$

Dans le cas d'un défaut placé au centre d'une **sphère de rayon  $R_0$** , le système de contraintes images  $-\sigma_{ij} = 2\mu u_{i,j}$  se résout en une contrainte hydrostatique donnée par :

$$p = \frac{-4\mu C^\infty}{R_0^3} \quad (11)$$

Le changement de volume de  $S'_0$  à  $S_0$  s'écrit selon :

$$\Delta V^{\text{im}} = 4\pi R_0^2 \rho^{\text{im}}(R_0) \quad (12)$$

Une solution de l'équation (4) pour un milieu fini s'écrit :

$$\vec{\rho}^{\text{im}} = B\vec{r} \quad (13)$$

En combinant les relations (11) à (13) et sachant que  $\mathbf{p} = -\frac{1}{\chi} \frac{\Delta V^{\text{im}}}{V}$ , nous obtenons l'expression du déplacement image dû à un défaut ponctuel dans un milieu fini :

$$\vec{\rho}^{\text{im}} = \frac{4}{3} \mu \chi C^\infty \frac{\vec{r}}{R_0^3} \quad (14)$$

On obtient alors aisément l'expression de  $\Delta V^{\text{im}}$  :

$$\Delta V^{\text{im}} = \frac{4}{3} \chi \mu 4\pi C^\infty = \frac{4}{3} \chi \mu \Delta V^\infty = \frac{4\mu}{3K} \Delta V^\infty \quad (15)$$

En posant  $\Gamma = 1 + \frac{4\mu}{3K}$ , soit  $\Gamma = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu}$ , on obtient :

$$\boxed{\Delta V^{\text{im}} = \Delta V^\infty (\Gamma - 1) = 4\pi C^\infty (\Gamma - 1)} \quad (16)$$

Pour la plupart des métaux,  $\nu$  est compris entre 0.25 et 0.33 ;  $\Gamma$  est donc compris entre 1.5 et 1.8, ce qui montre l'importance de l'effet des forces images dans l'évaluation du changement de volume dus aux défauts ponctuels.

Ce changement de volume, qui provient ici d'une dilatation du milieu car  $\text{div} \vec{\rho}^{\text{im}} \neq \vec{0}$ , est donné par :

$$\frac{\Delta V^{\text{im}}}{V} = 3 \frac{C^\infty}{R_0^3} (\Gamma - 1) = 6 \frac{1-2\nu}{1+\nu} \frac{C^\infty}{R_0^3} \quad (17)$$

Le champ de déplacement total dû au défaut ponctuel dans un milieu fini s'écrit finalement :

$$\vec{\rho}_{\text{tot}} = C^\infty \left( \frac{1}{r^3} + \frac{4}{3} \mu \chi \frac{1}{R_0^3} \right) \vec{r} \quad (18)$$

et le changement de volume total est donné par  $\Delta V_{\text{tot}} = \Delta V^\infty + \Delta V^{\text{im}}$ , soit :

$$\Delta V = 4\pi C^\infty \Gamma = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} 4\pi C^\infty \quad (19)$$

ce qui correspond à une variation relative de volume :

$$\frac{\Delta V}{V} = 9 \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{C^\infty}{R_0^3} \quad (20)$$

### 1.1.5. L'inclusion, modèle de défaut ponctuel

L'intérêt ici est de présenter le modèle de défaut ponctuel le plus connu, dit de "trou-inclusion". Ce modèle est celui défini comme suit : creusons un trou sphérique (t) de rayon  $r_t$  dans une matrice élastique sphérique (M) de rayon  $R_0$  et insérons-y une inclusion également sphérique et élastique (i) de rayon  $r_i$ . La surface de contact reste sphérique et prend alors un rayon d'équilibre  $b$  tel que l'énergie emmagasinée de part et d'autre de cette surface soit minimale. Notons que l'inclusion (i) peut ou non avoir les mêmes constantes élastiques que le milieu. D'après les résultats précédents, il vient immédiatement que la *matrice* va subir un

**changement de volume uniquement du aux forces images** (Eq. (17) en posant  $\Delta V^M \equiv \Delta V^{im}$ ) ; la contrainte hydrostatique associée ( $\sigma_{hyd} = K \Delta V^{im} / V$ ) s'écrit :

$$\sigma_{hyd}^M = 2 \frac{E}{1+\nu} \frac{C^\infty}{R_0^3} \quad (21)$$

La valeur de  $C^\infty$  est étroitement liée à la nature du défaut. Nous ne développerons pas les calculs conduisant à l'expression de  $C^\infty$  car ces résultats sont peu importants pour la suite. Notons simplement que  $C^\infty$  est **proportionnelle à la différence de volume entre le trou et l'inclusion** et inversement proportionnelle à  $\Gamma$  dans le cas où milieu et trou ont mêmes constantes élastiques. Elle est inversement proportionnelle à  $\Gamma'$ , qui est fonction non plus du coefficient de compressibilité du milieu, mais d'un coefficient de compressibilité du trou, dans le cas où milieu et trou n'ont pas mêmes constantes élastiques.

Le système entier (C) (matrice + trou-inclusion) va, lui, éprouver un changement relatif de volume défini par l'équation (20), et la contrainte hydrostatique associée sera définie comme suit :

$$\sigma_{hyd}^C = 3 \frac{E}{1-2\nu} \frac{1-\nu}{1+\nu} \frac{C^\infty}{R_0^3} \quad (22)$$

Si maintenant, nous considérons une quantité  $n$  de défauts (trou-inclusion) par unité de volume, les équations (16), (21), (19) et (22) deviennent<sup>1</sup> :

$$\Delta V^M = 2 \frac{1-2\nu}{1+\nu} 4\pi n C^\infty \quad (23)$$

$$\sigma_{hyd}^{(M)} = \frac{2}{3} \frac{E}{1+\nu} 4\pi n C^\infty \quad (24)$$

$$\Delta V^C = 3 \frac{1-\nu}{1+\nu} 4\pi n C^\infty \quad (25)$$

$$\sigma_{hyd}^{(C)} = \frac{E}{1-2\nu} \frac{1-\nu}{1+\nu} 4\pi n C^\infty \quad (26)$$

Eshelby<sup>[Esh1956]</sup> a montré que ces relations restaient valables dans le cas d'une matrice de forme quelconque.

---

<sup>1</sup> Pour les équations (21) et (22), il suffit d'écrire  $\sigma_{hyd} = Kn\Delta V$  puisque  $n$  est défini par unité de volume, avec  $\Delta V$  donné par les relations (16) et (19)

# Annexe 2

## Interaction ion-matière

### 1. Concepts de base de l'interaction ion/matière

Trois types de phénomènes sont liés au passage d'un ion à travers un solide :

1. *les effets sur l'ion lui-même*, qui se traduisent par une perte d'énergie cinétique, un transfert de moment relativement à l'impulsion initiale ou une modification de l'état de charge
2. *l'émission de radiations ou de particules* : photons X, rayonnement visible, électrons, atomes...
3. *les effets internes à la cible* : collisions atomiques, déplacements, élévation de température. Ces effets se manifestent de diverses manières, par exemple par la création de défauts, des changements de phase, ou encore redistribution en composition chimique ; ils sont intimement liés aux propriétés thermodynamiques du système.

La probabilité que les phénomènes ci-dessus se produisent dépend des masses et numéros atomiques de l'ion incident et du matériau cible ( $M_g, Z_g$ ) et ( $M_c, Z_c$ ) respectivement, ainsi que de l'énergie cinétique initiale de l'ion incident  $E_0$ .

#### 1.1.1. Pouvoir d'arrêt

Un paramètre important dans l'étude de l'interaction d'un ion énergétique d'énergie incidente  $E$  avec un solide est la section efficace d'arrêt  $S(E)$ , qui est une mesure de la perte d'énergie de l'ion par unité de distance parcourue dans le solide  $dE/dx$ . Cette section efficace d'arrêt, également appelée 'pouvoir d'arrêt', se compose de deux contributions, nucléaire  $S_n(E)$  et électronique  $S_e(E)$ , correspondant respectivement aux deux familles de processus de ralentissement qui peuvent intervenir lors de la traversée de l'ion dans le solide :

- *la diffusion élastique* des ions incidents, se traduisant par des collisions sur les atomes de la cible et pouvant être décrite en première approximation par la mécanique classique (si les ions ne sont pas relativistes) ; ce type d'interaction est dit élastique car l'énergie et le moment cinétique du système sont conservés, seules des déflexions angulaires surviennent
- *la diffusion inélastique*, impliquant cette fois les électrons du système et conduisant à une modification de l'état interne des partenaires de la collision.

Ainsi, la section efficace d'arrêt totale s'écrit :

$$-\frac{dE}{dx} = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_n - \left(\frac{dE}{dx}\right)_e = n_0 [S_n(E) + S_e(E)] \quad (27)$$

avec  $n_0$  la densité atomique du matériau cible.

Nous utilisons dans ce travail l'irradiation aux ions dans le domaine des basses énergies, c'est-à-dire celui où le ralentissement des ions se produit essentiellement de manière élastique. Nous ne parlons par conséquent ici que de ce processus de perte d'énergie.

### 1.1.2. Collisions élastiques

Lors de collisions élastiques, la cinématique de la diffusion peut être décrite par la mécanique classique. Celle-ci nous indique que dans le repère du centre de masse, la quantité de mouvement du système est nulle, et la collision se traduit par une simple rotation d'un angle  $\theta$ . Une relation directe entre l'énergie transférée  $T(\theta)$  par collision à un atome de la cible, dit 'atome primaire' et l'angle de déflexion est alors aisément obtenue :

$$T(\theta) = \frac{4M_g M_c}{(M_g + M_c)^2} E_0 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = T_M \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (28)$$

avec  $T_M$  l'énergie maximale transférée atteinte lors d'un choc frontal, liée au rapport des masses des partenaires de la collision.

Le calcul de l'angle de déflexion nécessite de définir un potentiel décrivant l'interaction binaire entre l'ion incident et l'atome de la cible. Ce dernier prend généralement une expression dérivée d'un potentiel coulombien (répulsion entre les noyaux) pondéré par une fonction écran (dédite du modèle atomique de Thomas-Fermi) due aux nuages atomiques des deux partenaires :

$$U(r) \propto \frac{Z_g Z_c e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right)_{TF} \quad (29)$$

avec  $a$  le rayon d'écran et  $\Phi\left(\frac{r}{a}\right)$  la fonction d'écran qui dépend de la vitesse de l'ion, car l'écrantage est lié à la charge de l'ion incident et aux possibles modifications du cortège électronique de l'atome cible lors de la collision. Pour le domaine en énergie dans lequel nous nous placerons lors de nos expériences d'irradiation, plusieurs propositions ont été faites concernant le rayon d'écran ; la forme la plus usitée est celle établie par Lindhard *et coll.*<sup>[Lin1961]</sup> :

$$a = \frac{(9\pi^2 / 128)^{1/3}}{(Z_g^{2/3} + Z_c^{2/3})^{1/2}} a_0 \quad (30)$$

avec  $a_0$  le rayon de Bohr égal à 0,529 Å.

En fait, il n'existe pas de forme analytique précise du potentiel coulombien. Aussi, dans le but de décrire le ralentissement et la distribution des ions dans un solide, Ziegler, Biersack et Littmark<sup>[Zie1985]</sup> ont développé un potentiel, appelé potentiel ZBL. Il est composé de plusieurs termes, représentant des interactions différentes (atome/atome, atome/électron...), ce qui permet de définir une interaction globale très complète. Nous verrons que ce potentiel est utilisé dans un code de calculs relativement répandu, que nous avons nous-même beaucoup employé dans ce travail, à savoir le code TRIM (cf. II.1.3).

Nous avons jusque là étudié le cas d'un choc élastique entre *deux* corps. Lors d'une irradiation (ou d'un dépôt par pulvérisation), nous n'avons non plus un seul projectile incident mais un faisceau constitué de plusieurs particules identiques. De même, la cible ne se limite plus à un unique atome mais à de nombreux atomes cibles. Dans ce cas, apparaissent une distribution des angles de diffusion et des énergies transférées, qui font intervenir les sections efficaces de collision, que nous allons maintenant définir.

### 1.1.3. Section efficace de collision élastique

Soit  $\phi$  le flux incident ; le nombre de particules passant avec un paramètre d'impact compris entre  $b(\theta)$  et  $b+db$  est par définition  $\phi 2\pi b db$ . Ces particules ont un angle de diffusion compris entre  $\theta$  et  $\theta+d\theta$  (cf. Fig. 2-1). La section efficace différentielle de diffusion ( $d\sigma(\theta)/d\Omega$ ) est la densité de probabilité que les particules diffusent dans la direction  $\theta$  et où  $d\Omega$ , l'angle solide, égal à  $2\pi \sin\theta d\theta$ , représente la surface comprise entre les cônes de sommet  $\theta$  et  $\theta+d\theta$  ; le nombre de particules comprises dans cette surface est  $\phi \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} d\Omega$ . La conservation du nombre de particules avant et après l'impact nous donne :

$$d\sigma(\theta) = \frac{b(\theta)}{\sin \theta} \left| \frac{db}{d\theta} \right| d\Omega \quad (31)$$

La section efficace de collision s'obtient en intégrant cette expression dans toutes les directions, soit :

$$\sigma = \int_{4\pi} \sigma(\theta) d\Omega \quad (32)$$

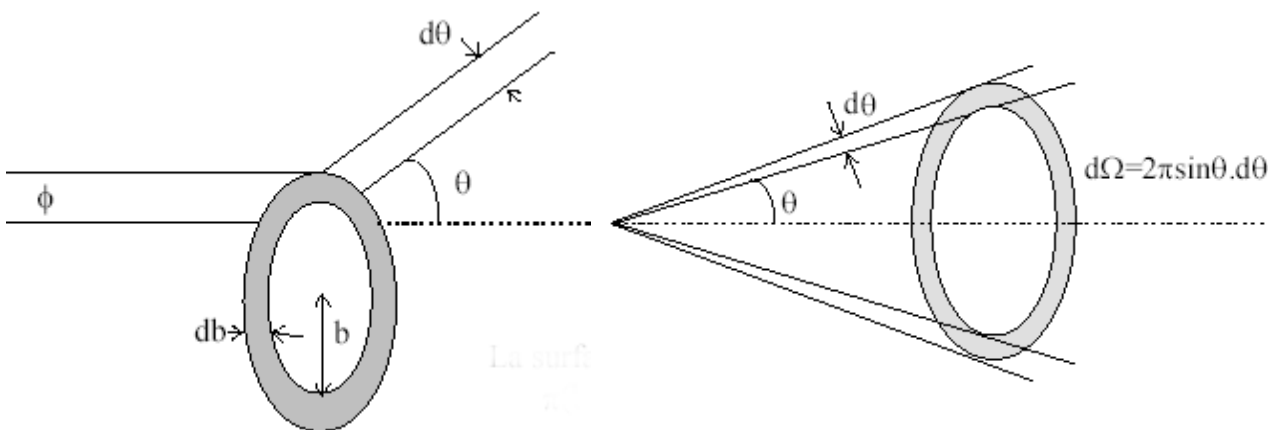


FIG. 1 : Représentation schématique des flux de particules incidentes et diffusées ; la conservation du nombre de particules permet d'établir l'expression de la section efficace de diffusion.

Le pouvoir d'arrêt nucléaire, que nous avons défini précédemment, est lié à la section efficace de diffusion :

$$S_n(E) = \frac{1}{n_0} \left( -\frac{dE}{dx} \right)_n = \int_0^{T_M} T d\sigma \quad (33)$$

De nombreuses autres précieuses informations sur l'interaction d'un ion incident avec les atomes de la cible irradiée peuvent être déterminées moyennant la connaissance des sections efficaces différentielles de diffusion. Différentes approches en ce sens peuvent être envisagées, essentiellement analytiques ou numériques. Les premières, par la théorie du transport, la plus connue étant celle de Lindhard-Scharff-Schiøtt (LSS)<sup>[Lin1963]</sup>, consistent à résoudre des équations intégral-différentielles complexes, ce qui nécessite de sévères approximations. Néanmoins, elles conduisent dans certains cas à quelques formules analytiques utiles ; citons le modèle de production de défauts de Kinchin-Pease ou la théorie de la pulvérisation de Sigmund, deux cas que nous présenterons ultérieurement. Les approches numériques utilisent les méthodes de la mécanique classique pour suivre les conséquences de l'introduction de particules énergétiques (chargées) dans une matrice ; une des plus connues est la méthode de calcul de type Monte-Carlo TRIM.



# Annexe 3

## Projections stéréographiques et réflexions sondées

Les figures ci-dessous présentent les projections stéréographiques du Mo (110) et du Ni (111), ainsi que les réflexions analysées en DRX et un tableau regroupant les valeurs des constantes d'élasticité utilisées est également fourni.

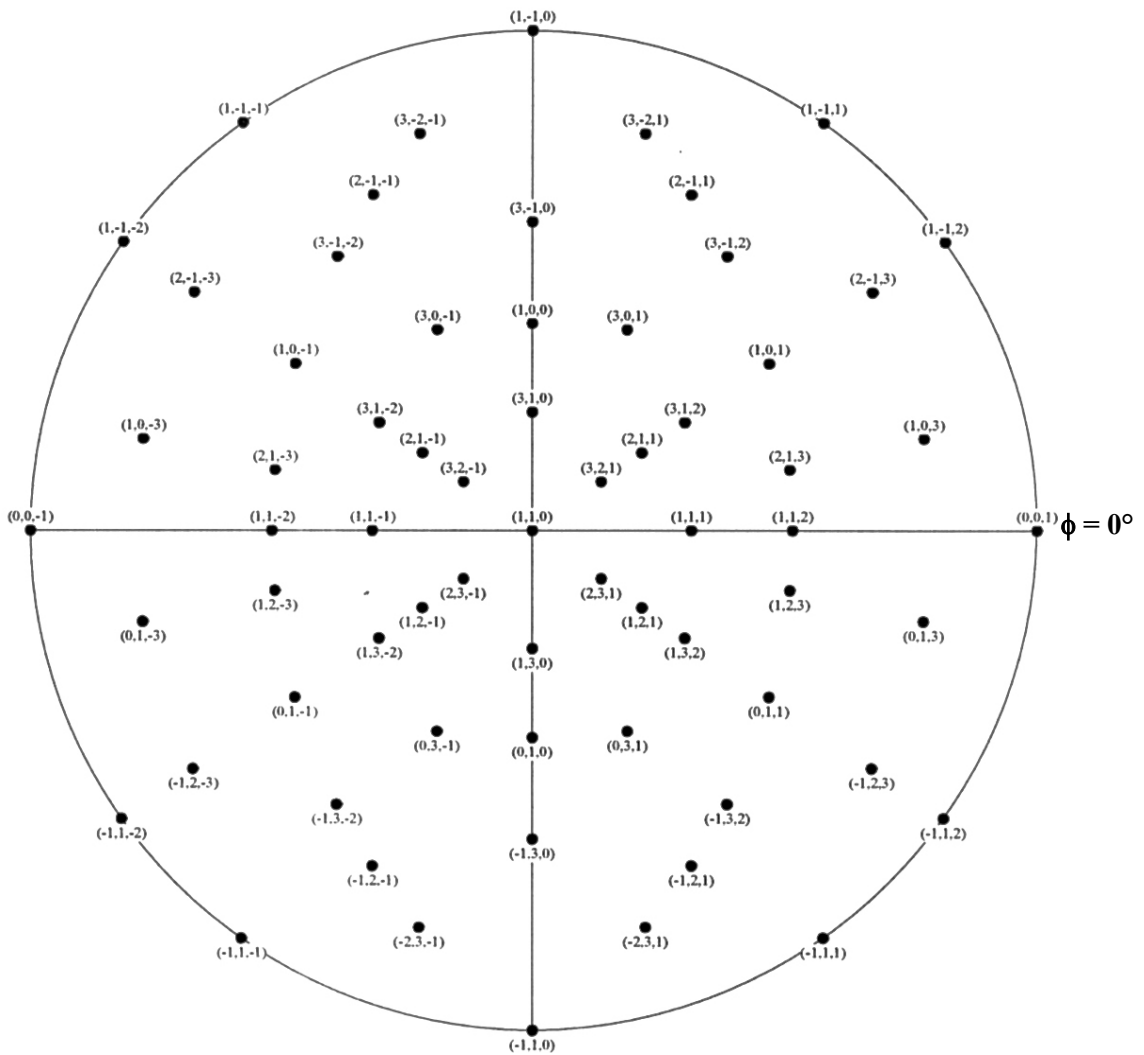


FIG. 1 : Projection stéréographique du Mo orienté selon la direction [110].

plans	$\Psi$ (°)	$\phi$ (°)	$2\theta$ (°)
(110)	0	/	40.516
(310)	26.57	90	101.413
(211)	30	35.26	73.684
(222)	35.26	0	115.969
(200)	45	90	58.609
(112)	54.74	0	73.684
(101)	60	35.26	40.516
( $\bar{3}10$ )	63.43	90	101.413
(002)	90	0	58.609
( $\bar{1}12$ )	90	35.26	73.684
( $\bar{1}10$ )	90	90	40.516

**Tab. 1** : Tableau récapitulatif des différentes taches de Bragg étudiées pour le Mo. A noter qu' il n'est pas possible de se placer à  $\Psi = 90^\circ$ , sinon le faisceau incident ne pénètre pas dans la couche ; nous nous sommes donc mis à  $88^\circ$ , ce qui reste tout à fait acceptable. Les angles  $2\theta$  sont donnés pour une radiation de  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ .

plans	$\Psi$ (°)	$\phi$ (°)	$2\theta$ (°)
(111)	0	/	44.508
(131)	29.50	90	92.947
(022)	35.26	30	76.372
(020)	54.74	90	51.847
( $\bar{1}13$ )	58.52	0	92.947
( $\bar{1}11$ )	70.53	30	44.508
( $\bar{1}3\bar{1}$ )	79.98	90	92.947
( $20\bar{2}$ )	90	0	76.372

**Tab. 2** : Tableau récapitulatif des différentes taches de Bragg étudiées pour le Ni. A noter qu' il n'est pas possible de se placer à  $\Psi = 90^\circ$ , sinon le faisceau incident ne pénètre pas dans la couche ; nous nous sommes donc mis à  $88^\circ$ , ce qui reste tout à fait acceptable. Les angles  $2\theta$  sont donnés pour une radiation de  $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ .

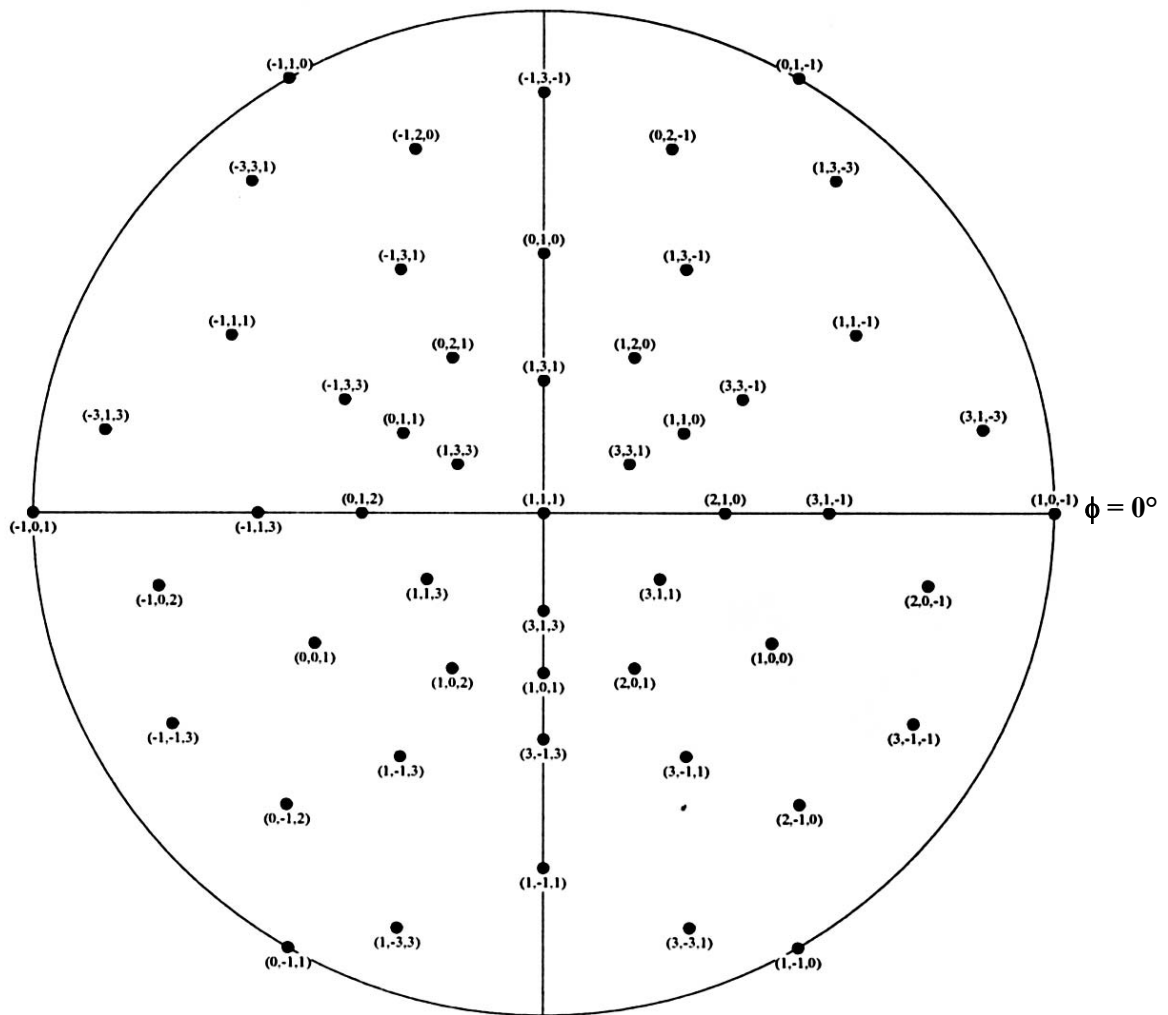


FIG. 2 : Projection stéréographique du Ni orienté selon la direction [111].

	$S_{11}$ (GPa <sup>-1</sup> )	$S_{12}$ (GPa <sup>-1</sup> )	$S_{44}$ (GPa <sup>-1</sup> )
Mo	0,00263	- 0,00068	0,00917
Ni	0,00753	- 0,00286	0,00849

Tab. 2 : Valeurs des constantes d'élasticité du molybdène et du nickel utilisées dans ce mémoire (d'après D. Sander, Rep. Prog. Phys. 62, 809 (1999)).

La figure ci-dessous présente une projection stéréographique du saphir ( $11\bar{2}0$ ) ; cette projection, bien que très partielle, suffit à confirmer la relation d'épitaxie avec le Mo que nous avons donnée au chapitre IV (cf. IV.4.2) .

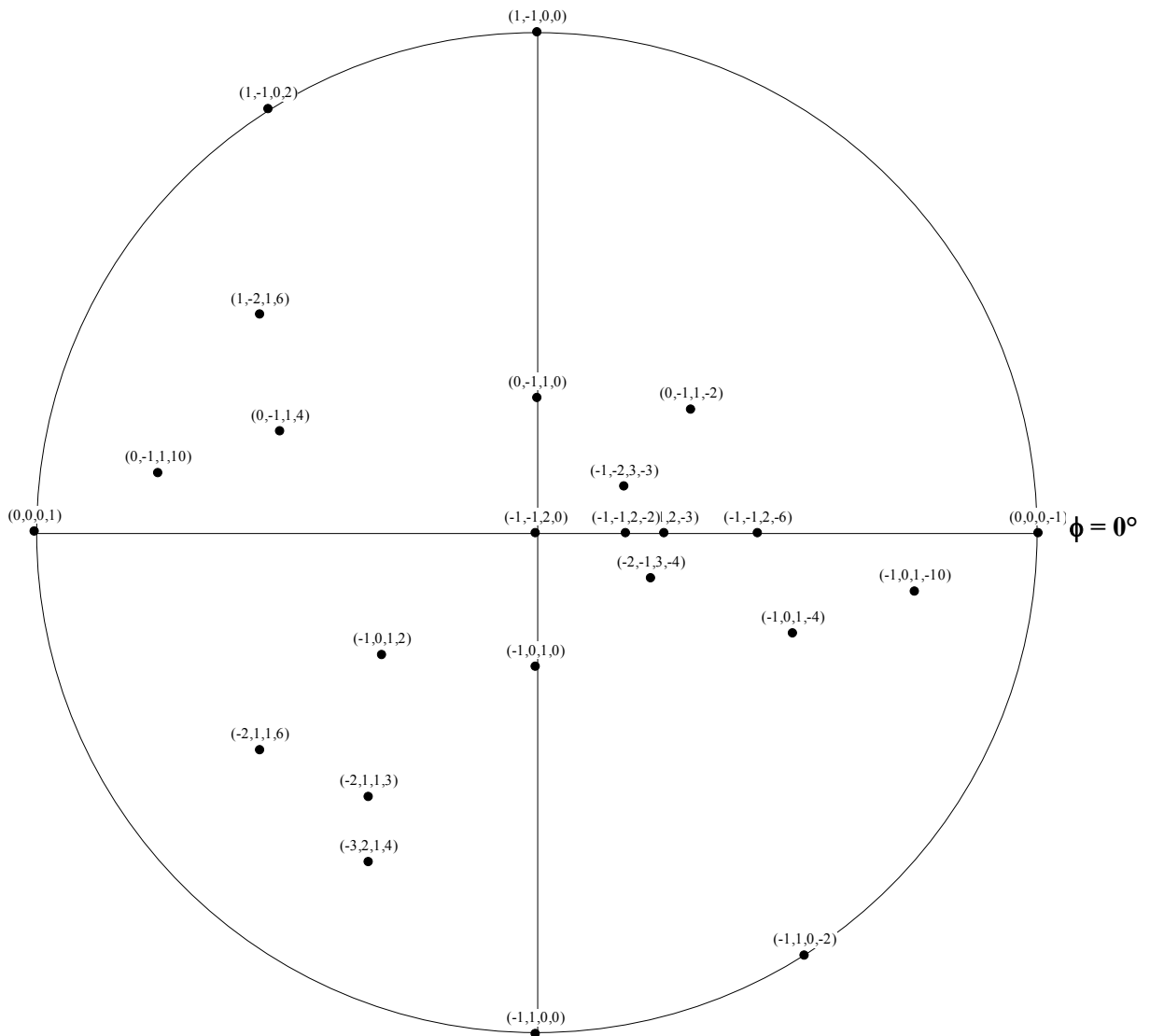


FIG. 3 : Projection stéréographique du saphir orienté selon la direction  $[11\bar{2}0]$ .

# Annexe 4

## Paramètres de simulation des spectres de réflectivité des rayons X

Les tableaux ci-dessous contiennent les valeurs (approximatives) des paramètres de simulation des spectres de RRX présentés dans le mémoire.

Mo(th) Rib51 : Fig. III-6

	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	épaisseur (Å)	rugosité (Å)
MoO	1.2	31	19
Mo	7.6	1692	32
SiOMo	1.8	9.9	5.8
SiOMo	0.8	7.6	26
Si	2.34	∞	2

Mo(th) Rib65 : Fig. III-7

	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	épaisseur (Å)	rugosité (Å)
AlO	0.6	29	16.2
AlO	0.9	139	14.6
AlMo	1.1	23.5	16.1
Mo	8.9	1373	53.5
SiOMo	2.5	16.7	6.7
SiOMo	0.8	32.4	11.7
Si	2	∞	1.3

Mo(Ar) : Fig.III-11-a)

	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	épaisseur (Å)	rugosité (Å)
Mo	10.2	710.8	10.3
SiOMo	4	18	6.6
Si	2.4	∞	4.9

Mo(Xe) : Fig.III-11-b)

	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	épaisseur (Å)	rugosité (Å)
Mo	10.1	677.4	9.9
SiOMo	4	18	6.6
Si	2.4	∞	4.9

Mo(Xe) recuit : Fig.III-19

	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	épaisseur (Å)	rugosité (Å)
MoO	7.2	59.6	29.8
Mo	8.3	1490	18
SiOMo	1.4	18.2	4.5
SiOMo	2.7	25.4	1.6
Si	2.3	∞	2

Mo(Ar) irradié 0.9 dpa : Fig. IV-6-a)

	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	épaisseur (Å)	rugosité (Å)
Mo	10	717.4	11.8
SiOMo	3.2	21.7	7.2
Si	2.1	∞	6.3

Mo(Xe) irradié 0.9 dpa : Fig. IV-6-a)

	densité (g.cm <sup>-3</sup> )	épaisseur (Å)	rugosité (Å)
Mo	10.1	679.7	10.9
SiOMo	3.3	21	6.8
Si	2.3	∞	5.7

## Références bibliographiques

[Bit1937] F. Bitter, Phys. Rev. **37**, 1527 (1931).

[Esh1956] J.D. Eshelby, Solid State Phys. **3**, 107, (1956).

[Lin1961] J. Lindhard and M. Scharff, Phys. Rev. **124**, 128 (1961).

[Lin1963] J. Lindhard, M. Scharff and M. Schiøtt, Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab-Mat. Fys. Meddr. **33**, 14 (1963).

[Qué1967] Y. Quéré dans "Défauts ponctuels dans les solides", Masson & Cie Editeurs, Paris (1967).

[Zie1985] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, and U. Littmark, 'The Stopping and Range of Ions in Solids', Pergamond Press, New York, (1985).





## **Contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans des multicouches métalliques**

### RESUME

Nous avons étudié la formation du mélange chimique interfacial dans le système multicouches Mo/Ni, et en particulier l'influence des effets balistiques durant la croissance. Pour cela, des multicouches hétéro-épitaxiées c.c./c.f.c. Mo(110)/Ni(111) de périodes  $\Lambda$  variant de 4.8 à 27 nm ont été élaborées avec deux techniques de dépôt : l'évaporation thermique et la pulvérisation ionique. Au préalable, une description fine de l'état de contrainte de films minces de Mo élaborés par pulvérisation ionique a été requise. L'étude de la microstructure et de l'état de contrainte a été essentiellement réalisée par diffraction des rayons X, et l'irradiation aux ions a été utilisée comme un moyen efficace pour contrôler le niveau de contrainte.

Nous avons montré que les films déposés par voie thermique présentent une légère contrainte de croissance en tension ( $\sim 0.6$  GPa), qui peut être expliquée par le modèle de relaxation des joints de grains, alors que les films élaborés par pulvérisation ionique développent de fortes contraintes en compression (de -2 à -4 GPa). Celles-ci résultent du bombardement du film en cours de croissance par les particules énergétiques mises en jeu durant le processus de pulvérisation (phénomène d' "atomic peening"), qui conduit à la production de défauts dans les couches, ce qui génère des distorsions volumiques du réseau cristallin. Nous avons développé un modèle de contrainte qui permet de rendre compte de ces déformations volumiques par l'intermédiaire d'une contrainte hydrostatique et qui surtout donne accès au paramètre de maille non contraint et libre de défauts  $a_0$ , paramètre directement et uniquement lié aux effets chimiques. Des preuves quantitatives que les défauts créés sont de nature interstitielle et qu'ils sont éliminés lors du processus de relaxation sous irradiation sont fournies.

Dans le cas de couches de Mo épitaxiées, il a été possible de séparer les contraintes de cohérence des contraintes de croissance en raison de leur cinétique de relaxation différente sous irradiation. Ainsi, la modélisation a permis de déterminer la valeur de  $a_0$  dans les sous-couches de Mo constitutives des multicouches Mo/Ni, en fonction de  $\Lambda$  et des conditions de dépôt. Une tendance à la formation d'un gradient chimique par 'ségrégation' de nickel dans le molybdène est observée, indépendamment des conditions de dépôt. Ce résultat suggère que des forces thermodynamiques sont favorables au mécanisme d'échange. Néanmoins, l'amplitude de cet effet de mélange est clairement accentuée par les effets balistiques.

Mots clés : films minces, pulvérisation, diffraction, irradiation, contraintes, multicouches, effets interfaciaux

## **Stress, microstructure and evolution under ion irradiation of thin films grown by ion beam sputtering: modelling and application to interfacial effects in metallic multilayers**

### ABSTRACT

We have investigated the formation of the interfacial chemical mixing in Mo/Ni multilayers, and particularly the influence of ballistic effects during the growth. For this purpose, hetero-epitaxial b.c.c./f.c.c. Mo(110)/Ni(111) multilayers were grown by two deposition methods: thermal evaporation and direct ion beam sputtering. As a preliminary, an accurate description of the stress state in pure sputtered Mo thin films was required. Microstructural and stress state analyses were essentially carried out by X-ray diffraction, and ion irradiation was used as a powerful tool to control the stress level.

We showed that thermal evaporated thin films exhibit a weak tensile growth stress ( $\sim 0.6$  GPa) that can be accounted for by the grain boundary relaxation model, whereas sputtered thin films develop large compressive growth stress (-2 to -4 GPa). This latter results from the bombardment of the growing film by the energetic particles involved during the sputtering process (atomic peening phenomenon), which induces the formation of defects in the layers, generating volume distortions. We thus developed a stress model that includes a hydrostatic stress component to account for these volume strains. This model allowed us to determine the "unstressed and free of defects lattice parameter"  $a_0$ , solely linked to chemical effects.

For epitaxial Mo layers, it was possible to separate coherency stress from growth stress due to their distinct kinetic evolution during ion irradiation. Therefore, the stress analysis enabled us to determine the  $a_0$  values in Mo sub-layers of Mo/Ni superlattices. A tendency to the formation of an interfacial alloy is observed independently of the growth conditions, which suggests that thermodynamic forces favour the exchange mechanism. However, the extent of the intermixing effect is clearly enhanced by ballistic effects.

Keywords: thin films, sputtering, diffraction, irradiation, stress, multilayers, interfacial effects