Evolution Structurale des Solutions Métastables Formées par Co-Evaporation des Eléments Cu et Mo

J. Mimault, T. Girardeau, P. Goudeau, K. Reklaoui

► To cite this version:

J. Mimault, T. Girardeau, P. Goudeau, K. Reklaoui. Evolution Structurale des Solutions Métastables Formées par Co-Evaporation des Eléments Cu et Mo. J. Phys. IV, 1995, 05 (C3), pp.C3-279-C3-284. 10.1051/jp4:1995327 . jpa-00253693

HAL Id: jpa-00253693

<https://hal.science/jpa-00253693>

Submitted on 1 Jan 1995

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.

Evolution Structurale des Solutions Métastables Formées par Co-Evaporation des Eléments Cu et Mo

J. Mimault, T. Girardeau, Ph. Goudeau et K. Reklouï

Laboratoire de Métallurgie Physique, URA 131, Faculté des Sciences, 40 avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers cedex, France

Résumé

L'utilisation d'une technique de pulvérisation cathodique à partir de cibles accolées de matériaux purs (Cu et Mo) permet de fabriquer une phase métastable cristalline dans le système Mo-Cu qui présente une enthalpie de mélange positive. La présente étude se restreint à la caractérisation des échantillons d'une seule concentration atomique : 78 % en cuivre. Les techniques de diffraction électronique, de diffraction et de spectroscopie des rayons X sont utilisées pour sonder la topologie cristalline et l'ordre local dans ces dépôts. Ceux-ci cristallisent dans une phase cubique à faces centrées et présentent une forte texture selon les plans denses (111). Un changement de phase est analysé après un recuit isochrone pour des températures allant de 150°C jusqu'à 550°C.

Abstract

A sputtering technique and a split target (Cu and Mo) arrangement were used to produce a metastable nanocrystalline phase in the Mo-Cu system which has a positive heat of mixing. The present study is restricted to samples with the same single atomic concentration: 78 at. pct. Cu. The structure of the sputtered coatings were characterized by transmission electron microscopy, x-ray diffraction and x-ray spectroscopy methods. Specifically to this atomic composition, coatings are crystallized into a face-centered cubic phase and well textured along (111) plane families. A decomposition process is analyzed after isochronal annealing between 150 and 550°C.

1. INTRODUCTION

L'exploitation des propriétés de nouveaux matériaux est sujette à une bonne stabilité de leur structure lorsqu'ils sont soumis aux sollicitations physiques et chimiques rencontrées dans leur environnement d'utilisation. Or, l'emploi de techniques de trempe de plus en plus rapides permet la réalisation d'alliages dans des systèmes qualifiés jusqu'à présent de systèmes "immiscibles" en raison d'une enthalpie de formation positive [1]. C'est ainsi que les techniques d'évaporation sous vide, avec des vitesses de trempe estimées être de l'ordre de 10^{13} K/s, permettent de piéger sur une surface froide des éléments mélangés dans la phase vapeur. Un dépôt homogène, cristallin et chimiquement désordonné est parfois réalisé : ceci semble être le cas dans le système Cu-Mo [2] [3]. Par ailleurs, ces films sont généralement composés d'un assemblage de grains cristallins de taille nanométrique, ce qui semble leur conférer des propriétés assez performantes en qualité de revêtement de surface [4]. La structure de ces matériaux a d'abord été caractérisée par diffraction électronique puis diffraction et spectroscopie d'absorption des rayons X. Des mesures de tribologie [5] ayant montré une certaine performance de ce type de films déposés sur acier, il devenait nécessaire d'étudier la stabilité des structures ainsi fabriquées. L'étude présentée ici concerne l'alliage Cu₇₈Mo₂₂. Après avoir caractérisé l'état structural obtenu, ces échantillons subissent une série de recuits afin d'apprécier l'importance du phénomène de démixtion qui n'est pas sensible à température ambiante, du moins aux échelles de temps usuelles dans nos expériences.

2. EXPERIENCES

Les échantillons étudiés sont élaborés à l'aide d'une technique de pulvérisation cathodique [6]. La concentration des échantillons est ajustée par le rapport entre les surfaces des plaques juxtaposées de cuivre et de molybdène soumises conjointement au flux incident d'ions de pulvérisation Ar^+ . La pression résiduelle dans l'enceinte lors de l'évaporation est de l'ordre de 10^{-4} mm Hg. Les mesures de microscopie électronique ont été effectuées sur des films minces de 35nm d'épaisseur en utilisant un microscope JEOL fonctionnant sous une tension accélératrice de 200 kV. Les dépôts sont alors réalisés sur la surface d'un monocristal de chlorure de sodium fraîchement clivé selon un plan dense de sa structure, puis décollés par immersion de l'ensemble dans l'eau. La diffraction des rayons X constitue très souvent une source de renseignements plus précis et complémentaires de ceux extraits des clichés de diffraction électronique. Cette technique, utilisée sur des films de 300nm d'épaisseur déposés sur lamelle de quartz de bonne planéité, a été employée selon deux géométries différentes:

- En mode $(\theta/2\theta)$ à partir d'un diffractomètre classique SIEMENS D500/501. Le pas est alors de 2/100 de degré et le temps d'acquisition de 1sec./pas.

- En incidence rasante à partir d'un appareillage spécifique du laboratoire [7]. L'angle d'incidence choisi ($\alpha = 2^\circ$) correspond approximativement à la direction d'efficacité maximale du faisceau de rayons X, compte-tenu de la longueur d'onde utilisée et de la densité du matériau déposé. Un détecteur de type proportionnel et à localisation linéaire, d'intervalle angulaire de 20° (512 canaux), est déplacé selon trois ou quatre positions de façon à balayer tout le domaine angulaire.

Les mesures de spectroscopie d'absorption ont été effectuées sur les seuils **K** des deux éléments **Cu** et **Mo**, sur la station EXAFS I alimentée par le rayonnement synchrotron de l'anneau D.C.I., fonctionnant à 1,85 GeV et situé au L.U.R.E. à Orsay. Cette station est équipée d'un channel-cut taillé suivant les faces (331) d'un monocristal de silicium; les mesures ont été relevées par pas de 2eV pendant 2 secondes au seuil du cuivre et par pas de 3eV pendant 3 secondes au seuil du molybdène. Les spectres ont été mesurés par la technique de détection des électrons de conversion [8], ce qui donne au signal une spécificité de surface. L'analyse est typique des profondeurs suivantes: 50nm au seuil du cuivre et 300nm au seuil du molybdène [9]. Les mesures ont été faites à la température de l'azote liquide sur un dispositif très récemment développé par nos soins [10]. Le dépouillement des spectres s'opère à l'aide de logiciels dont le détail est donné par ailleurs [11]. Nous avons pris un soin particulier à effectuer des opérations identiques dans toutes les étapes de la mesure et du dépouillement des différents spectres.

Pour l'étude de la stabilité thermique, nous avons opté pour un maintien d'une heure à des températures variant de 150°C à 550°C (par pas de 100°C) dans un four équipé d'un système de pompage permettant d'atteindre une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} mm Hg. Deux nouvelles séries d'échantillons (épaisseurs requises : 35nm et 300nm) ont été fabriquées au cours de deux élaborations successives menées sans modification des paramètres du système d'évaporation. Les films expérimentés aux diverses températures, en microscopie électronique ou en technique de rayons X, ont donc des compositions très proches. Une étude isotherme à ensuite été amorcée à 350°C , température à laquelle l'évolution structurale commence à être perceptible pour des temps relativement raisonnables.

3. STRUCTURE DU MATERIAU DÉPOSÉ

3.1. Ordre à grande distance

3.1.1. Clichés de Microscopie Électronique

Figure 1a: Figure de diffraction

Figure 1b: Aspect des grains (fond clair)

Clichés de microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique permet d'appréhender rapidement l'ensemble de la structure topologique du matériau. Les résultats présentés sur la figure 1a nous indiquent un système d'anneaux cohérent avec une phase cubique à faces centrées ayant un paramètre de maille a de l'ordre de 0,370nm ($\Delta a \approx 0.002\text{nm}$), valeur nettement supérieure à celle observée dans le cuivre pur. Ceci peut laisser supposer l'existence d'une solution solide avec des atomes molybdène en substitution dans le réseau c.f.c. de cuivre. L'image en champ clair, proposée sur la figure 1b, donne une vue plus macroscopique du dépôt et laisse apparaître un ensemble assez homogène composé de grains cristallisés de taille nanométrique.

3.1.2. Diffraction des rayons X

Les mesures effectuées en mode $(\theta-2\theta)$ sont portées sur la figure 2a ; sont également notées sur cette figure les positions angulaires des centres des raies de diffraction que donneraient les corps purs de cuivre (traits pleins) et de molybdène (traits en pointillés). La position du centre de ce pic de diffraction correspond à un paramètre de maille de 0,371nm dans l'hypothèse d'une structure cubique à faces centrées et, dans un modèle de Scherrer, sa largeur à mi-hauteur indique des particules cristallines avec des longueurs de cohérence de l'ordre de 7nm. Par contre, il est pratiquement impossible de révéler des raies d'ordre supérieur, ce qui révèle une très forte texture de ces revêtements selon les plans denses (111).

Les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante ont amené un complément d'information sur le degré de texture et la structure des populations cristallines d'orientation différente. La figure 2b montre le profil de diffraction obtenu (la zone d'ombre située autour de la valeur $2\theta = 60^\circ$ résulte d'un masque situé dans la fenêtre de la chambre à diffusion). On perçoit très distinctement de larges pics de diffraction centrés sur des positions en cohérence avec une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille $a \approx 0,368\text{nm}$. Les rapports d'intensité sont cependant assez éloignés de ceux rencontrés dans ce type de structure ; on peut donc en conclure des densités de populations très variables suivant l'orientation cristalline des grains vis à vis de la surface. Enfin, la méthode de Scherrer appliquée à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction (111) donne des tailles nettement plus faibles que précédemment : de l'ordre de 3.5nm. La mesure plus facile, sur ce montage, d'une raie d'ordre (222) lorsque l'on positionne l'échantillon sous un angle incident $2\theta \approx 92^\circ$ devrait nous permettre de distinguer la part d'élargissement des raies due aux microdéformations.

La figure 2c permet de relativiser le degré de texture : elle montre la superposition des pics de diffraction d'ordre (111) obtenus sur ce même appareillage pour les angles d'incidence $\alpha = 2^\circ$ et 20° . La normalisation des intensités de ces deux raies a été faite en prenant comme outil de référence la diffusion monotone détectée en dehors des pics de Bragg. Cette diffusion, qui peut être considérée comme isotrope, est principalement due aux défauts présents dans la matrice.

Figure 2a: Diffraction X sur montage SIEMENS

Figure 2c: Comparaison diffraction sur les plans denses ($\alpha=2^\circ$ et $\alpha=20^\circ$)

Figure 2b: Diffraction en incidence rasante $\alpha=2^\circ$

3.2. Ordre local

3.2.1 Particularités des signaux EXAFS.

Les figures 3a et 3b montrent les signaux EXAFS spécifiques de la première sphère de coordinance respectivement au seuil du cuivre et au seuil du molybdène, comparés à ceux des matériaux purs correspondants. Le signal du seuil cuivre n'est que peu déformé et semble simplement affaibli, alors que celui détecté sur le seuil molybdène n'a apparemment rien de commun avec le signal EXAFS caractéristique du molybdène pur.

Figure 3a: Spectres EXAFS 1ère couche; comparaison au seuil du cuivre

Figure 3b: Spectres EXAFS 1ère couche; comparaison au seuil du molybdène

Figure 3c: Spectres EXAFS 1ère couche ; évolution avec la concentration

Pour donner une explication simple de ces modifications de signaux, nous présentons sur la figure 3c l'évolution constatée expérimentalement sur le seuil molybdène en fonction de la concentration de cet élément (entre 10% à 50%). On peut y relever deux éléments essentiels facilitant la recherche des environnements moyens des deux types d'atomes :

- les signaux restent pratiquement en phase à très faible énergie.
- un renversement de phase s'opère à haute énergie, accompagné cependant d'une variation très modérée de la position des noeuds du signal.

Ceci est à relier à la différence particulière notée entre les déphasages [12] apportés par la rétrodiffusion du photoélectron sur ces deux types d'atomes. Ils sont quasiment en phase à faible énergie, puis deviennent brusquement très proches de l'opposition de phase vers 100 eV ($k \approx 5 \text{ \AA}^{-1}$). Les variations observées sont donc typiques de deux distances interatomiques Mo-Cu et Mo-Mo premières voisines très proches l'une de l'autre et peu variables avec la concentration de l'élément minoritaire molybdène.

3.2.2. Résultats de l'analyse quantitative

Compte tenu des remarques notées ci-dessus, les simulations du signal EXAFS mesuré au seuil du molybdène sont avantageusement restreintes dans un modèle d'environnement d'atomes premiers voisins composé de deux sous-couches distinctes de nature différente, chacune d'entre elles ayant ses propres caractéristiques moyennes: nombre N , distance R et désordre σ (ce dernier paramètre est un terme de Debye-Waller introduit dans un modèle de distribution gaussienne). L'analyse quantitative conduit alors au résultat suivant:

$N_{\text{Mo-Mo}}=3,8$; $R_{\text{Mo-Mo}}=0,266\text{nm}$; $\sigma=0,010\text{nm}$; $N_{\text{Mo-Cu}}=8,2$; $R_{\text{Mo-Cu}}=0,265\text{nm}$; $\sigma=0,011\text{ nm}$

L'introduction des valeurs obtenues pour les paires mixtes Cu-Mo (avec une légère tolérance acceptée dans le transfert de seuil) dans le traitement du signal EXAFS au seuil du cuivre conduit au type de voisinage d'atomes premiers voisins suivant:

$N_{\text{Cu-Cu}}=9,6$; $R_{\text{Cu-Cu}}=0,254\text{nm}$; $\sigma=0,0085\text{nm}$; $N_{\text{Cu-Mo}}=2,4$; $R_{\text{Cu-Mo}}=0,266\text{nm}$; $\sigma=0,011\text{ nm}$

Ces résultats montrent que les atomes de molybdène sont bien insérés dans un réseau cubique faces centrées car les paires Mo-Cu sont indispensables pour espérer reconstruire le signal observé à haute énergie sur le seuil molybdène. Cependant, ces liaisons sont accompagnées d'un terme de désordre important (0,011nm) qui se rencontre généralement dans les matériaux amorphes. La structure locale de cette solution solide semble donc très perturbée. Ceci peut expliquer l'apparente stabilité de cette structure, la diffusion atomique étant très ralentie par le fort désordre de position des atomes solutés piégés dans des cristaux de taille nanométrique.

4. DEMIXTION DE L'ETAT METASTABLE

Les différentes mesures effectuées et répétées à température ambiante nous ont conduit à constater une stabilité apparente de l'ensemble des signaux précédemment décrits : la structure semble figée (pas de variation sur quelques semaines d'observation). Il est donc apparu qu'un traitement thermique isochrone serait, dans une première approche, le mode opérationnel le plus rapide pour explorer le processus de démixtion des phases métastables obtenues par la méthode de pulvérisation employée.

L'étude de l'évolution de l'ordre à grande distance a été entamée. Nous montrons sur les figures 4a et 4b respectivement l'évolution des pics de diffraction obtenus en incidence rasante (2°) et en incidence proche des conditions $\theta/2\theta$ (20°) sur les plans denses. Ces deux types de clichés de diffraction ont été mesurés sans changer les positions respectives du faisceau incident et du détecteur ; seul, l'échantillon a subi une rotation. A partir de ces mesures, un certain nombre de faits expérimentaux peuvent être relevés:

- les raies restent nettement élargies dans le cas de l'incidence rasante quelque soit l'avancement de la démixtion

- dans les conditions d'incidence rasante, une dérive de position du pic se manifeste dès 250°C ; ces variations sont cohérentes avec l'évolution des pics d'ordre supérieur. L'ensemble du spectre de diffraction mesuré indique, pour la structure cubique à faces centrées, l'évolution suivante du paramètre de maille :

(250°C : $a_{\text{cfc}} \approx 0,3615\text{nm}$), (350°C : $a_{\text{cfc}} \approx 0,360\text{nm}$), (450°C : $a_{\text{cfc}} \approx 0,358\text{nm}$), (550°C : $a_{\text{cfc}} \approx 0,357\text{nm}$). L'élargissement vers les angles faibles est soupçonné dans la raie caractéristique de 350°C et se trouve confirmé par la naissance d'un pic de diffraction d'ordre (200) de la structure cubique centrée dont la position évolue de $2\theta \approx 62,5\text{ deg.}$ (350°C) jusqu'à $2\theta \approx 60\text{deg.}$ (550°C). Ces positions correspondent à des paramètres de maille respectivement $a_{\text{cc}} \approx 0,297\text{ nm}$ et $a_{\text{cc}} \approx 0,308\text{ nm}$. Ce phénomène peut être interprété par la formation de petits amas de molybdène (pics de diffraction très large) dans lesquels la maille est d'abord nettement inférieure à celle habituellement rencontrée pour cet élément, puis augmente régulièrement au cours de la croissance de cette phase.

- l'évolution sous incidence $2\theta \approx 20\text{ deg}$ est sensiblement différente de la précédente : la dérive du pic de diffraction n'est notée qu'à partir de 350°C , température à partir de laquelle sa position évolue vers les grands angles sans asymétrie notable. La raie de diffraction des plans denses d'une structure cubique centrée semble au contraire se créer et croître dans une position quasi stable proche de celle caractéristique du molybdène pur.

-enfin, si l'on considère les variations d'intensité de pics, on constate également dans ce domaine un contraste d'évolution : alors que les grains texturés semblent largement conserver la structure cubique à faces centrées et être le siège d'un phénomène important de coalescence à 550°C, la phase cubique centrée semble plutôt se cristalliser en grains de très faible taille suivant toutes les orientations. Leur croissance y est constatée beaucoup moins prononcée, à cette même température de 550°C.

Figure 4a: Incidence rasante $\alpha=2^\circ$

Figure 4b: Incidence $\alpha=20^\circ$

Evolution des pics de diffraction (plans denses)
en fonction de la température

5. CONCLUSION

Cette étude a tout d'abord décrit, à l'échelle macroscopique et à l'échelle locale, les solutions solides réalisées par pulvérisation cathodique de deux éléments réputés "immiscibles" avec l'emploi de techniques de trempe classiques. Elle a ainsi mis en évidence son caractère fortement texturé, la taille nanométrique des grains et le fort désordre de position des atomes solutés en substitution. L'étude du vieillissement montre que la démixtion ne commence à être perceptible rapidement (après une heure) qu'à partir d'une température de 350°C ; celle-ci est particulière dans les grains texturés puisque cette population qui paraît tout d'abord présenter un retard à la démixtion se distingue ensuite par une croissance de la phase de cuivre plus rapide que dans les cristaux d'orientation différente ; la nucléation du molybdène se produit sans orientation préférentielle avec un paramètre de maille très inférieur à celui rencontré dans les matériaux purs massifs.

REFERENCES

- [1] A.R.Miedema, Z.Metallkunde 69, 1978, 287
- [2] A.G.Dirks and J.J.Van den Broek, J. of Vacuum Science Technology A3, 6, 1985, 2618-2622
- [3] H.F.Rizzo, A.Etcheverria, T.B.Massalski and H.Baxi, Material Research Society, 128, 1989, 231-236
- [4] S.C.Tung and Y.T.Cheng, Wear, 162-164, 1993, 763-772
- [5] K.Reklaoui, Thèse d'Université, Poitiers, 1994
- [6] M.Jaulin, G.Laplanche, J.Dela fond and S.Pimbert-Michaux, Surface Coating Tech., 37, 1989, 225-235
- [7] A.Naudon, T.Slimani and Ph.Goudeau J. of Applied Cryst 24, 1991
- [8] M.E.Kordesh and R.W.Hoffman, Phys. Rev. B29, 1984, 491
- [9] T.Girardeau, J.Mimault, M.Jaouen and P.Chartier, Phys. Rev., 46, 11B, 1992, 7144-7152
- [10] J.Mimault, J.J.Faix, T.Girardeau, M.Jaouen and G.Tourillon, Meas. Sci. Technol. 5, 1994, 482-489
- [11] A.Michalowicz, Thèse d'état, Univ. Paris 1990
- [12] J.A.G.McKale, G.S.Knapp and S.K.Chan Phys.Rev. B 33, 1986, 841