



HAL
open science

Etude des contraintes et des déformations au cours de la croissance de couches métalliques; analyse de la structure et du profil de composition aux interfaces par diffusion des rayons X

T. Bigault

► **To cite this version:**

T. Bigault. Etude des contraintes et des déformations au cours de la croissance de couches métalliques; analyse de la structure et du profil de composition aux interfaces par diffusion des rayons X. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Aix-Marseille Université, 2001. Français. NNT : 01AIX30010 . tel-00919097

HAL Id: tel-00919097

<https://theses.hal.science/tel-00919097>

Submitted on 16 Dec 2013

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.

**Etude des contraintes et des déformations au cours
de la croissance de couches métalliques;
analyse de la structure et du profil de composition
aux interfaces par diffusion des rayons X**

Thèse

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III
Spécialité sciences des matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Thierry BIGAULT

le 6 avril 2001

Directeur de thèse : Olivier THOMAS

Tuteur : Claude ALFONSO

Jury :

Véronique PIERRON-BOHNES,	Chargée de Recherche, CNRS Strasbourg	(Rapporteur)
Grzegorz GLADYSZEWSKI,	Professeur, Institut Polytechnique de Lublin, Pologne	(Rapporteur)
Pierre MÜLLER,	Professeur, Université d'Aix-Marseille III	
Hubert RENEVIER,	Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Grenoble	
Marie-Hélène TUILIER,	Professeur, Université de Haute Alsace	
Claude ALFONSO,	Maître de Conférences, Université d'Aix-Marseille III	
Olivier THOMAS,	Professeur, Université d'Aix-Marseille III	

**Etude des contraintes et des déformations au cours
de la croissance de couches métalliques;
analyse de la structure et du profil de composition
aux interfaces par diffusion des rayons X**

Thèse

pour obtenir le grade de Docteur en Sciences
de l'Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III
Spécialité sciences des matériaux

présentée et soutenue publiquement par

Thierry BIGAULT

le 6 avril 2001

Directeur de thèse : Olivier THOMAS

Tuteur : Claude ALFONSO

Jury :

Véronique PIERRON-BOHNES,	Chargée de Recherche, CNRS Strasbourg	(Rapporteur)
Grzegorz GLADYSZEWSKI,	Professeur, Institut Polytechnique de Lublin, Pologne	(Rapporteur)
Pierre MÜLLER,	Professeur, Université d'Aix-Marseille III	
Hubert RENEVIER,	Maître de Conférences, Université Joseph Fourier, Grenoble	
Marie-Hélène TUILIER,	Professeur, Université de Haute Alsace	
Claude ALFONSO,	Maître de Conférences, Université d'Aix-Marseille III	
Olivier THOMAS,	Professeur, Université d'Aix-Marseille III	

Remerciements

J'ai commencé ce travail dans le cadre d'une collaboration étroite entre deux équipes des laboratoires MATOP et EDIFIS de la Faculté de Saint Jérôme à Marseille. Ces équipes sont maintenant réunies sous un même thème dans le nouveau laboratoire TECSEN. C'est donc tout d'abord aux directeurs de ces différentes entités, respectivement Bernard BILLIA, Françoise CABANE et Bernard PICHAUD, que vont mes remerciements pour m'avoir donné la possibilité de développer ce sujet de recherche.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse et ma tutrice, Olivier THOMAS et Claude ALFONSO, pour la confiance qu'il m'ont témoignée, les possibilités qu'ils m'ont donné de travailler en collaboration avec de nombreuses personnes, ainsi que l'aide qu'ils m'ont apportée et la liberté qu'ils m'ont laissé dans la conduite de cette étude.

Je veux manifester ma gratitude envers M^{me} Véronique PIERRON-BOHNES, de l'IPCMS de Strasbourg, et M. Grzegorz GLADYSZEWSKI, de l'Université de Lublin, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. C'est avec plaisir que je remercie également Marie-Hélène TUILIER, Hubert RENEVIER et Pierre MÜLLER pour leur participation au jury.

Une grande partie de ce travail est le fruit de collaborations, dont je tiens à remercier les protagonistes : Bruno GILLES et Alain MARTY pour les multicouches Cu-Ni, Marie-Hélène TUILIER et Robert CORTES pour l'EXAFS, Hubert RENEVIER et Stéphane GRENIER pour la diffraction anormale, Marc PORTAIL, Michel RAMONDA et Jean-Marc LAYET pour la préparation et la caractérisation du silicium hydrogéné. Je n'oublie pas les collaborateurs plus proches que sont les membres de l'équipe, sans qui bien sûr je n'aurais pas pu obtenir ces résultats : Franck BOCQUET, Ahmed CHARAÏ, Patrice GERGAUD, Stéphane LABAT, Luc ROUSSEL, ... Les compétences de chacun ont beaucoup apporté à l'avancement de cette étude et à mon apprentissage de la recherche.

Il m'est très agréable de remercier les personnes qui ont encadré les stages que j'ai effectués avant cette thèse, et qui ont joué un rôle primordial dans l'affirmation de mon engouement pour la recherche scientifique en général et pour la recherche en sciences des matériaux en particulier : merci donc à Jean GAY, Andres SAUL et Guy TREGLIA.

Enfin, je n'oublie pas tous les amis du laboratoire et d'ailleurs, voisins de table au restaurant universitaire ou footballeurs, et dont la liste est trop longue pour être détaillée. Ils ont contribué à ce que ce travail se déroule dans la joie et la bonne humeur, et c'est aussi grâce à eux que j'ai pu apporter ma pierre à l'édifice.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
--------------------	---

CHAPITRE 1 :

Contraintes de croissance : mécanismes physiques et techniques expérimentales.....	3
--	---

1. GENESE ET RELAXATION DES CONTRAINTES LORS DE LA CROISSANCE.....	3
1.1. GENESE DES CONTRAINTES.....	5
1.1.1. <i>Rôle du désaccord de paramètre de maille</i>	5
1.1.2. <i>Contraintes de surface et d'interface</i>	7
1.1.3. <i>Autres sources de contraintes</i>	8
1.2. RELAXATION DES CONTRAINTES	10
1.2.1. <i>Relaxation plastique</i>	10
1.2.2. <i>Relaxation élastique</i>	12
1.2.3. <i>Relaxation et ségrégation</i>	13
1.2.3.1. <i>Ségrégation d'équilibre</i>	13
1.2.3.2. <i>Ségrégation dynamique</i>	14
1.2.3.3. <i>Relation contraintes - ségrégation</i>	16
1.2.3.4. <i>Profil de concentration et analyse des contraintes</i>	16
2. DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CONTRAINTES ET DES DEFORMATIONS	17
2.1. <i>CONTRAINTE GLOBALE : MESURE DE COURBURE</i>	17
2.2. <i>DEFORMATION EN VOLUME : DIFFRACTION DES RAYONS X</i>	19
2.3. <i>DEFORMATION EN SURFACE : RHEED EN COURS DE CROISSANCE</i>	21
3. STRUCTURE DES INTERFACES ET ORDRE LOCAL : DIFFUSION X AU VOISINAGE D'UN SEUIL D'ABSORPTION ATOMIQUE.....	23
3.1. <i>DIFFRACTION ANOMALE</i>	24
3.1.1. <i>Origine de l'effet anomal</i>	24
3.1.2. <i>Exploitation de l'effet anomal en diffraction</i>	25
3.2. <i>EXAFS (EXTENDED X-RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE)</i>	28
3.2.1. <i>Origine de la structure fine</i>	28
3.2.2. <i>Principe de l'analyse EXAFS</i>	30

CHAPITRE 2 :
Mesures in situ des contraintes et déformations en cours de croissance 35

1. MISE AU POINT D'UN APPAREILLAGE DE MESURE DE COURBURE EN COURS DE DEPOT.....	35
1.1. CONFIGURATION GENERALE, TECHNIQUE DE DEPOT.....	36
1.2. MESURE DE COURBURE	38
1.2.1. <i>Effet de la forme et du maintien de l'échantillon.....</i>	38
1.2.2. <i>Montage optique de mesure de courbure</i>	39
1.2.3. <i>Contrôle de la mesure, acquisition et traitement des données</i>	41
1.2.4. <i>Mesure de courbure et détermination de contrainte</i>	43
1.3. CONTROLE DE LA TEMPERATURE DE L'ECHANTILLON.....	45
2. CONTRAINTES IN SITU ET STRUCTURE DU FILM : Ag/Si(111).....	49
2.1. CHOIX DU SUBSTRAT ET DE LA COUCHE TAMPON	50
2.1.1. <i>Choix du substrat</i>	50
2.1.2. <i>Choix de la couche tampon et de l'orientation du substrat</i>	50
2.1.3. <i>Préparation et caractérisation de la surface du substrat.....</i>	52
2.2. EVOLUTION DE LA CONTRAINTE EN COURS DE DEPOT.....	57
2.3. EVOLUTION DE LA CONTRAINTE LORS DU RECUIT.....	60
2.4. ANALYSE DU FILM : DIFFUSION DES RAYONS X	62
2.4.1. <i>Structure, relation d'orientation.....</i>	62
2.4.2. <i>Etat de déformation.....</i>	67
2.4.3. <i>Epaisseur et rugosité.....</i>	68
2.5. CONCLUSION	69
3. COURBURE ET RHEED EN COURS DE CROISSANCE : MULTICOUCHES Cu-Ni(001)	70
3.1. METHODE ET CONDITIONS DE DEPOT	71
3.2. EVOLUTION DE LA DEFORMATION MESUREE EN RHEED.....	72
3.3. EVOLUTION DE LA CONTRAINTE MESUREE EN COURBURE	74
3.4. DISCUSSION.....	75

CHAPITRE 3 :

Structure, ordre local et composition aux interfaces : diffusion des rayons X..... 83

1. RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS SUR LES MULTICOUCHES Au/Ni.....	85
1.1. DESCRIPTION DES ECHANTILLONS	85
1.2. ANALYSE DES DEFORMATIONS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X	86
1.3. SYNTHÈSE DES RESULTATS	88
2. EXPERIENCE DE DIFFRACTION ANOMALE.....	89
2.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	89
2.2. CORRECTIONS D'INTENSITE	92
3. ANALYSE DE LA STRUCTURE DES INTERFACES PAR DIFFRACTION CLASSIQUE ET ANOMALE.....	93
3.1. DIFFRACTION CLASSIQUE	93
3.1.1. <i>Diffraction par une multicouche</i>	93
3.1.2. <i>Simulation numérique, modélisation du désordre</i>	97
3.1.3. <i>Affinement de la structure à partir des spectres expérimentaux</i>	101
3.1.3.1. Modèle "gradients"	103
3.1.3.2. Modèle "mélange"	106
3.1.3.3. Conclusion.....	107
3.2. DIFFRACTION ANOMALE.....	110
3.2.1. <i>Simulations avec deux modèles d'interface</i>	110
3.2.2. <i>Spectres expérimentaux : corrections d'intensité</i>	114
3.2.2.1. Soustraction de la fluorescence.....	114
3.2.2.2. Correction d'absorption.....	115
3.2.3. <i>Analyse des spectres expérimentaux</i>	117
3.2.4. <i>Comparaison simulation - expérience</i>	119
3.2.5. <i>Affinement de la structure de l'interface</i>	121
3.3. CONCLUSION SUR LES RESULTATS DE DIFFRACTION	122
4. ETUDE DE L'ORDRE LOCAL EN EXAFS.....	124
4.1. DISPOSITIF DE MESURE DE FLUORESCENCE A INCIDENCE VARIABLE.....	124
4.2. ENVIRONNEMENT DES ATOMES DE NICKEL	127
4.3. ENVIRONNEMENT DES ATOMES D'OR	135
4.4. SYNTHÈSE ET DISCUSSION	139
5. CONCLUSION DU CHAPITRE	140
5.1. RESUME DES RESULTATS	140
5.2. DISCUSSION.....	141

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	147
--	------------

Annexes.....	151
---------------------	------------

ANNEXE 1 : ABSORPTION MACROSCOPIQUE ET MICROSCOPIQUE

ANNEXE 2 : ANALYSE DES SPECTRES EXAFS

ANNEXE 3 : ANGLE D'INCIDENCE ET DEFORMATION ANISOTROPE EN EXAFS

Références bibliographiques.....	163
---	------------

Introduction

Lors de la croissance de films minces ou ultraminces, des contraintes s'établissent à l'intérieur du film. Ces contraintes, appelées "intrinsèques", sont liées aux mécanismes de croissance eux-mêmes. La compréhension de l'origine de ces contraintes, ainsi que leur relation avec l'évolution globale du film au cours du dépôt, présente un intérêt à la fois fondamental et technologique.

La présence de très fortes contraintes lors de la fabrication de composants en couches minces peut conduire à des fractures (contraintes en tension) ou des décollements (contraintes en compression). D'une manière générale, le fait que le film soit soumis à des contraintes, et aux déformations élastiques associées, est susceptible de modifier ses propriétés. En particulier, les progrès technologiques conduisent à manipuler des objets dont la taille est de l'ordre du nanomètre : îlots contraints ou auto-organisés dans le domaine des matériaux semi-conducteurs, oxydes de grille et barrières de diffusion, empilements comportant des matériaux magnétiques (multicouches à magnétorésistance géante, vannes de spin, ...). A cette échelle, l'influence des interfaces ne peut plus être négligée et la compréhension du lien entre contraintes, structure et propriétés devient incontournable.

Outre l'influence directe sur les propriétés, les mécanismes mis en jeu lors de la croissance, qui déterminent la structure et la morphologie des films, sont indissociables des contraintes : germination, diffusion des atomes, mode de croissance, forme d'équilibre des cristaux supportés, vitesses de réaction à l'état solide, ...

Ces quelques exemples montrent l'intérêt d'étudier l'historique complet de l'évolution des contraintes, des premiers stades de la croissance jusqu'à l'épaisseur finale.

Ce travail se concentre sur l'étude des contraintes en cours de croissance dans les systèmes métalliques. Plus particulièrement, il s'attache à relier les contraintes à la structure des films et des interfaces. Notamment, la cohérence entre les réseaux cristallins à l'interface, et le caractère plus ou moins abrupt du profil de déformation et de composition chimique sont étudiés. En effet, dans des conditions où il est largement admis qu'aucun mélange interfacial n'est possible, il apparaît qu'un gradient de concentration est parfois rencontré à l'interface, y compris dans le cas de systèmes à démixtion. La cause en est probablement une ségrégation dynamique au cours du dépôt, en relation avec la relaxation des contraintes dues à la croissance. Cependant, ce phénomène n'est pas bien compris à l'heure actuelle et les observations sont rares.

Les travaux présentés comportent le développement d'un outil expérimental permettant de déterminer l'évolution des contraintes grâce à une mesure in situ, ainsi que l'élaboration et l'analyse de couches et de multicouches pendant et après la croissance. Les multicouches

présentent un grand nombre d'interfaces, et sont de ce point de vue de bons candidats pour notre étude. Les couples de matériaux étudiés présentent des caractéristiques nettement différentes, tant du point de vue du désaccord de paramètre que des interactions chimiques.

Dans le premier chapitre, plusieurs mécanismes susceptibles d'être à l'origine de l'établissement de contraintes, ou encore impliqués dans leur relaxation, sont brièvement présentés. Le principe des techniques utilisées pour caractériser les contraintes et les déformations est ensuite exposé.

Le second chapitre décrit le développement d'un appareillage permettant de réaliser la croissance de films sous ultraviolet et de déterminer simultanément la contrainte dans le film, en mesurant la courbure de l'échantillon. L'accent est mis sur les paramètres essentiels pour ce type d'expérience et la manière de les contrôler en pratique. La mise au point de l'outil instrumental, puis du dépôt d'une première couche offrant la possibilité d'engager des études systématiques sur les interfaces métalliques, est exposée. Les mesures de courbure réalisées lors du dépôt de Ag/Si(111) sont présentées et analysées. Dans le cadre d'une collaboration avec le Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, le dispositif de mesure de courbure a été adapté sur une enceinte d'épitaxie par jets moléculaires. Les résultats obtenus lors de la croissance de multicouches Cu/Ni(001) sont confrontés avec les mesures de déformation dans le plan de surface, également effectuées en cours de croissance par diffraction électronique en incidence rasante (RHEED).

Le dernier chapitre présente une caractérisation fine des interfaces dans des multicouches Au/Ni(111). Une étude antérieure, dont les principales conclusions sont rappelées, a suggéré la formation d'un mélange interfacial lors de la croissance de Ni sur Au, attribué à la ségrégation de Au vers la surface. Deux types d'analyses, effectuées à partir de techniques de diffusion des rayons X produits par rayonnement synchrotron, sont détaillées : tout d'abord l'étude de la structure, des gradients de paramètre de réseau et de concentration aux interfaces en diffraction anormale ; puis une caractérisation de l'ordre atomique local en spectroscopie d'absorption X (EXAFS).

CHAPITRE 1

Contraintes de croissance : mécanismes physiques et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, quelques mécanismes pouvant être à l'origine de la création de contraintes au cours de la croissance, ainsi que de leur relaxation, sont abordés. En particulier, l'apparition d'un gradient de composition aux interfaces dans certains systèmes est évoquée. Les moyens expérimentaux d'appréhender ces mécanismes sont présentés brièvement. Ainsi le second paragraphe expose le principe des techniques permettant de mesurer les contraintes dans le film, ainsi que les déformations subies au niveau microscopique par les matériaux. Le dernier paragraphe développe plus amplement le principe des techniques de diffraction anormale des rayons X et d'analyse de la structure fine d'absorption X (EXAFS). Nous avons mis à profit la puissance de ces deux techniques pour sonder la structure et la composition des interfaces dans les multicouches, ainsi que l'ordre local.

1. Genèse et relaxation des contraintes lors de la croissance

La situation envisagée est la croissance d'un métal A sur un substrat métallique B. Le substrat est supposé cristallin, il est placé sous ultravide, et le métal A est initialement en phase vapeur. Les conditions de dépôt sont telles que le film croît également sous forme cristalline. Le phénomène qui nous intéresse est la variation des contraintes mécaniques dans le film au cours de la croissance. La contrainte résiduelle totale subie par un film mince est la somme de la contrainte thermique, liée à la différence entre la température de dépôt et la température ambiante, et la contrainte dite intrinsèque résultant du dépôt lui-même. C'est cette dernière contribution, et la manière dont elle évolue au cours de la croissance du film, que nous étudions. Ce sujet suscite un vif intérêt depuis quelques années, du fait des relations étroites entre les contraintes et les lois physiques qui régissent les mécanismes de croissance du film. La présence de contraintes, et des déformations associées, donne lieu à un terme d'énergie élastique dont l'importance a souvent été négligée jusqu'à aujourd'hui dans la compréhension des mécanismes de croissance. Les études expérimentales sur ce sujet se multiplient, mais les modèles existants ne sont pas encore en mesure d'expliquer toutes les observations.

Avant de s'intéresser à la prise en compte des contraintes lors de la croissance de films minces, rappelons les grands principes qui permettent de modéliser les mécanismes de croissance. Au cours de la croissance d'un cristal sur un autre, le système tend à rejoindre son état d'équilibre, donc à minimiser son énergie totale. La prise en compte des énergies de surface et d'interface a permis d'élaborer un critère, tout d'abord énoncé par Bauer, permettant de prévoir le mode de croissance de A sur B à partir du signe de Φ [Kern 79] :

$$\Phi = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B$$

où γ_A et γ_B sont les énergies de surface de A et B, et γ_{AB} l'énergie de l'interface A-B, définie par la relation de Dupré faisant intervenir l'énergie d'adhésion β de A sur B :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \beta$$

Si $\Phi < 0$, la croissance de A s'effectue sous forme d'un film 2D continu, avec un mouillage parfait. On dit que la croissance est de type Franck – Van der Merwe.

Si $\Phi > 0$, la croissance s'effectue sous forme d'édifices tridimensionnels, qui minimisent l'aire de contact entre A et B. La croissance est de type Volmer – Weber.

Dans le cas intermédiaire, une croissance 2D suivie de la formation d'îlots 3D peut apparaître. C'est le mode Stranski-Krastanov.

Ces différentes situations sont basées sur des arguments relatifs à l'équilibre thermodynamique du système. Il n'est pas rare que les conditions du dépôt ne permettent pas au système de tendre vers son état d'équilibre, rendant les mécanismes de croissance bien différents. L'équilibre constitue en quelque sorte le référentiel du problème, dont les données peuvent être modifiées de différentes manières :

- ▶ Les conditions de dépôt (principalement la température de dépôt et le flux incident) peuvent limiter la liberté d'évolution du système. La cinétique, qui fixe la manière dont le système tend vers l'équilibre, devient alors déterminante dans la croissance du film. Notamment, les processus de diffusion des atomes à la surface entrent en jeu.
- ▶ Le substrat n'est pas toujours un monocristal, entraînant la présence de joints de grains et éventuellement d'autres défauts à la surface.
- ▶ Les interactions chimiques entre les matériaux A et B peuvent donner lieu à divers phénomènes : formation d'un composé, diffusion en volume autorisée par la solubilité mutuelle des deux espèces à l'état solide, ...
- ▶ Enfin, la présence même de la surface peut provoquer une tendance à la ségrégation d'un des deux matériaux vers la surface, et ainsi modifier les arguments d'équilibre permettant de décrire la croissance.

Ainsi les phénomènes se produisant lors du dépôt d'un film sont souvent complexes, et ils doivent être considérés en fonction des matériaux utilisés et des conditions de croissance. Ils ne sont parfaitement compris que dans le cas de quelques systèmes "modèles", et pour des conditions de dépôt déterminées. Dans ce cadre, la modélisation de l'évolution et du rôle des contraintes lors de la croissance n'en est qu'à ses débuts. Une approche de ce problème est

donc de tenter de donner quelques exemples de comportements, parfois décrits de manière phénoménologique. L'ambition de ce paragraphe se limite à cet objectif, et ne prétend en aucun cas donner une explication unifiée du problème, ni présenter de manière exhaustive l'ensemble des modèles proposés.

1.1. Genèse des contraintes

1.1.1. Rôle du désaccord de paramètre de maille

La situation idéale peut être schématisée de la manière suivante : le cristal A croît sous forme d'une couche 2D à la surface de B. Les matériaux sont tous les deux cubiques, et A est en épitaxie sur B. Leurs paramètres de maille étant différents, des déformations se produisent. Le substrat étant semi-infini, il est beaucoup plus rigide que le film, donc ce dernier subit la totalité de la déformation nécessaire à l'accommodation des paramètres de maille.

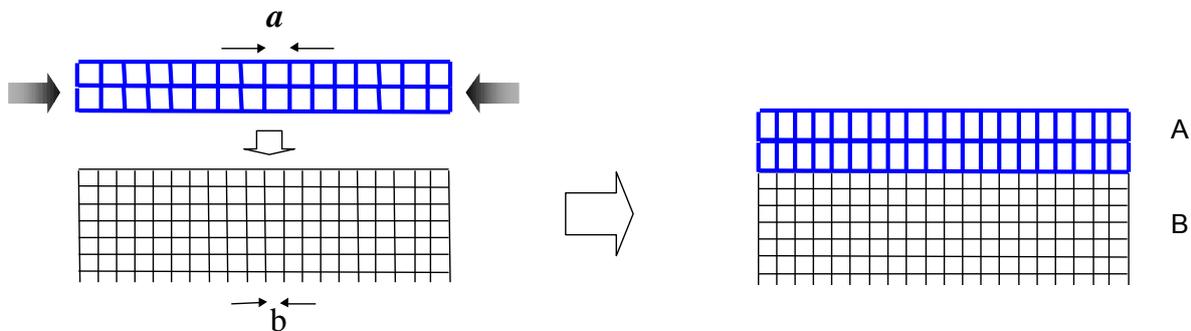


Figure 1-1 : Cas idéal d'épitaxie d'un film pseudomorphe de A sur un substrat B, avec accommodation des paramètres de maille a et b .

Dans le cas où l'accommodation est parfaite, le film est pseudomorphe et son paramètre de maille dans le plan de l'interface est le même que celui du substrat. La déformation dans le plan est donnée par le désaccord paramétrique m , défini par :

$$m = \frac{b - a}{a}$$

a et b étant respectivement le paramètre de maille du film et celui du substrat.

Soit σ le tenseur des contraintes dans le film. La surface du film n'est soumise à aucune contrainte, ce qui veut dire que dans le repère de l'échantillon défini sur la Figure 1-2, $\sigma_{i3} = 0$ ($i = 1, 2, 3$).

La contrainte dans le plan de l'interface est isotrope, elle est donnée par la loi de Hooke :

$$\sigma_{11} = \sigma_{22} = M \cdot m \quad (1-1)$$

Le module biaxial M dans le plan (Ox_1x_2) est exprimé en fonction du module d'Young E et du coefficient de Poisson ν :

$$M = \frac{E}{1-\nu}$$

Notons que les propriétés élastiques des solides cristallins ne sont en général pas isotropes. Néanmoins, lorsque les plans considérés correspondent à une direction de degré de symétrie au moins égal à trois, l'utilisation de grandeurs analogues à celles définies dans le cas isotrope (cf. équation (1-1)) constitue une bonne approximation. Ces grandeurs E et ν doivent être calculées dans le repère de l'échantillon à partir du tenseur des constantes élastiques, pour la famille de plans parallèles à la surface.

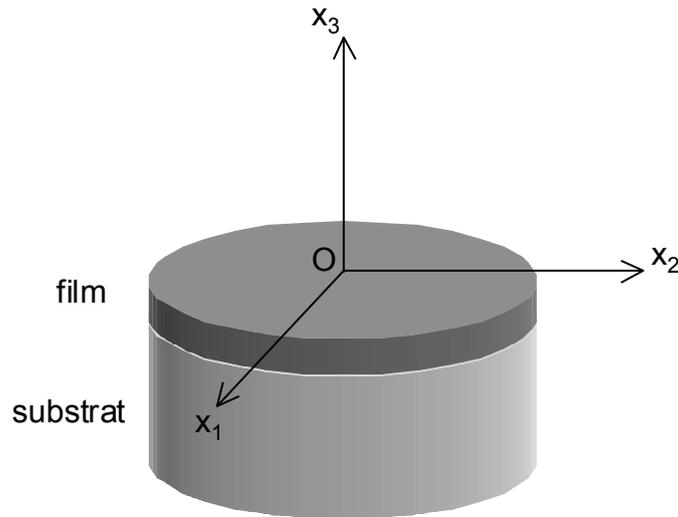


Figure 1-2 : Définition du repère de l'échantillon.

Les contraintes de cisaillement sont nulles, et le tenseur des contraintes dans le film est de la forme :

$$\boldsymbol{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{avec } \sigma = \sigma_{11} = \sigma_{22}$$

Une seule valeur suffit à définir le tenseur des contraintes, nous parlerons donc en général de la contrainte σ dans le film. Notons que si la déformation dans le plan est fixée par l'accord de maille, la déformation suivant la perpendiculaire au plan est fixée par effet Poisson:

$$\varepsilon_{33} = \frac{-2\nu}{1-\nu} \cdot m$$

Dans le cas idéal que nous avons décrit, il semble aisé de prévoir la contrainte dans le film déposé, quelle que soit l'épaisseur, à partir des ingrédients que nous avons introduits. En pratique, de nombreuses autres situations, rendant les choses plus complexes, peuvent être rencontrées. D'autre part, même dans ce cas idéal, d'autres effets interviennent. En particulier, la relation entre les contraintes et les déformations est établie à partir de la théorie de

l'élasticité linéaire des milieux continus. Sa validité se limite aux petites déformations, et à des systèmes "macroscopiques". En principe, elle ne s'applique donc pas à des objets constitués de quelques plans atomiques fortement déformés. Une description atomistique permet d'étudier des problèmes particuliers en utilisant le calcul numérique, mais elle perd en généralité. Pour les semi-conducteurs, les caractéristiques élastiques du milieu massif semblent pouvoir être utilisées dès les 2 ou 3 premières couches atomiques déposées [Woicik 95]. Dans les métaux, la portée des potentiels d'interaction est plus grande et il semble que des effets de taille sur les constantes élastiques doivent être pris en compte. Ainsi, le modèle proposé par [Streitz 94] prévoit pour des films (100) et (111) de Cu, Ag, Au et Ni, une augmentation du module biaxial inversement proportionnelle à l'épaisseur du film et qui devient importante en-dessous de 20 Å.

1.1.2. Contraintes de surface et d'interface

Etant donnée la taille nanométrique des objets considérés, les effets de surface ne peuvent pas toujours être négligés a priori. En effet, un terme de surface peut s'ajouter aux contraintes de volume. La notion de contrainte de surface, telle qu'elle a été introduite par Gibbs, représente l'excès à la surface du tenseur des contraintes de volume. Il s'agit donc également d'une grandeur tensorielle. Elle représente le travail fourni pour déformer élastiquement la surface [Ibach 97], et peut également s'appliquer à une interface. Elle a pour dimension une force par unité de longueur, et de la même manière qu'une contrainte de volume, elle peut être positive (tension) ou négative (compression). Pour des quantités déposées inférieures à une monocouche atomique, on parle de régime d'adsorption plutôt que de croissance d'un film, et l'évolution des contraintes s'interprète en termes de variation de contrainte de surface. Ces variations sont sensibles aux reconstructions de la surface de départ et aux surstructures éventuellement formées avec les atomes adsorbés.

Pour des épaisseurs plus importantes, un terme tenant compte de la variation des contraintes de surface Δs , doit être considéré. Il est associé à la création d'une surface de A et d'une interface A-B, qui remplacent la surface de B :

$$\Delta s = s_A + s_{AB} - s_B$$

D'autre part, la contrainte de surface s d'un film mince peut être différente de la contrainte de surface s^∞ de la phase semi-infinie, et sa variation avec l'épaisseur t_f du film peut être exprimée de manière phénoménologique [Müller 2000] par :

$$s = s^\infty \left(1 - e^{-\frac{t_f}{d\xi}} \right) \quad (1-2)$$

où d est la distance entre plans atomiques dans le film et ξ est un paramètre caractérisant de manière empirique l'interaction à longue portée entre les plans atomiques.

1.1.3. Autres sources de contraintes

D'autres phénomènes se produisant de manière dynamique au cours de la croissance, peuvent être à l'origine de la création de contraintes, indépendamment de l'accommodation des paramètres de maille. En effet, des contraintes intrinsèques sont parfois rencontrées dans des films amorphes, ou lorsque l'interface est incohérente (c'est-à-dire sans relation de coïncidence entre les réseaux cristallins du film et du substrat).

D'une manière générale, de nombreux mécanismes indépendants du désaccord paramétrique ont été invoqués pour interpréter les contraintes intrinsèques observées dans les films. Un grand nombre d'entre eux s'appuie sur le raisonnement donné par [d'Heurle 89] : les films sont généralement élaborés dans des conditions éloignées des conditions d'équilibre thermodynamique, sur des substrats dont la température est relativement basse. Par conséquent, les dépôts sont initialement désordonnés. Si une relaxation (au sens structural, c'est-à-dire vers un état cristallin sans défauts) se produit, il s'ensuit une variation de densité du film. Les défauts étant en général moins denses que le cristal parfait, dont la structure est très compacte, la relaxation s'accompagne d'une diminution du volume disponible pour le matériau. Le film étant attaché au substrat, il subit donc une contrainte en tension. Les contraintes mesurées dans les films déposés par évaporation sous vide sont dans la majorité des cas en tension, et ce type d'argument est alors généralement invoqué. Cette catégorie générale regroupe les modèles qui considèrent une contrainte en tension due à une diminution de volume : croissance de grains [Chaudhari 72], annihilation de lacunes, ... Néanmoins, pour observer ce type de contraintes, la cinétique du phénomène est déterminante. En effet, si la structure relaxe rapidement par rapport au flux incident, le film est immédiatement ordonné et les contraintes ne sont pas observées. Ce cas de figure peut se présenter si les atomes sont suffisamment mobiles à la surface. Le critère donné par [d'Heurle 89], déduit des vitesses d'évaporation usuelles et des ordres de grandeur des énergies d'activation connues, est le suivant : pour qu'une contrainte en tension due à une relaxation structurale soit observée, la température de dépôt doit être inférieure à $T_f/3$, où T_f est la température de fusion du matériau déposé. En regroupant plusieurs mesures de contrainte lors du dépôt par évaporation de divers métaux sur du verre, [Klokholm 68] concluent de manière empirique que les contraintes intrinsèques deviennent importantes en deçà de $T_f/4$ environ.

Il est admis que la coalescence des îlots au cours de la croissance est une source de contraintes en tension. Hoffmann a initié ce type de modèles en considérant le bilan d'énergie correspondant à la formation d'un joint de grains à partir de deux surfaces libres [Hoffmann 76]. Le principe de ce modèle, repris et complété par [Nix 99], est représenté sur la Figure 1-3.

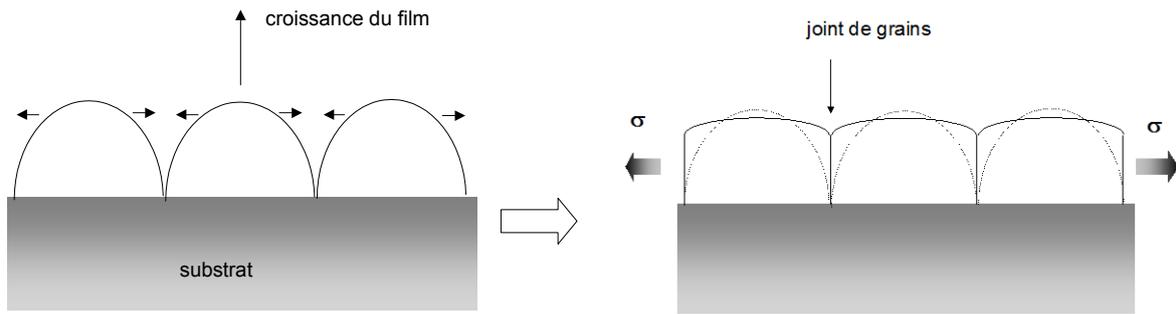


Figure 1-3 : Modèle de genèse d'une contrainte en tension σ lors de la coalescence d'îlots [Nix 99]. Lorsque les îlots coalescent, les surfaces latérales s'attirent et forment des joints de grains, conduisant à étirer l'ensemble des îlots latéralement.

Le moteur du mécanisme est le bilan d'énergie correspondant à la création d'un joint de grains aux dépens de deux surfaces libres, et à la déformation élastique des îlots. Ce bilan est négatif dans le modèle de coalescence. Les contraintes maximales attendues pour un tel processus, calculées à partir des valeurs typiques d'énergies de surface et d'interface, de modules élastiques et de taille de grains, sont de l'ordre de 5 GPa [Nix 99]. Une coalescence partielle peut donc expliquer la présence de contraintes importantes lorsque les arguments d'accord de maille ne s'appliquent pas, comme par exemple dans le cas d'un dépôt sur un substrat amorphe ou lorsque l'interface est incohérente.

Les modèles permettant d'interpréter l'apparition de contraintes en compression sont plus rares, et souvent moins éprouvés. Nous ne considérons pas le cas des films élaborés par pulvérisation, pour lesquels les contraintes en compression sont liées à un effet de bombardement de la surface. L'incorporation d'impuretés, telles que l'oxygène, l'azote ou le carbone, est souvent invoquée [d'Heurle 89]. Néanmoins avec les techniques d'évaporation thermique sous ultravide, les pressions partielles des différents gaz sont très faibles et les effets d'absorption d'impuretés sur les contraintes peuvent être négligés [Abermann 85].

A titre d'exemple, l'effet de la coalescence d'îlots dont les axes de croissance sont faiblement désorientés a été proposé par [Michler 99] pour interpréter une mise en compression. Néanmoins, nous avons vu que la coalescence des îlots est généralement associée à l'apparition d'une contrainte en tension.

Deux types de mécanismes ont été proposés récemment par [Spaepen 2000] pour expliquer les contraintes en compression observées lors du dépôt de métaux avec une mobilité élevée. Le premier vise à interpréter le comportement suivant : lors d'un dépôt intermittent de Cu à température ambiante, l'évolution de la contrainte mesurée lors des arrêts et reprises du dépôt indiquent qu'une contrainte en compression s'instaure lors de l'avancée du front de

croissance, et relaxe lorsqu'on arrête le dépôt. L'auteur suggère que la surface "dynamique" est plus rugueuse du fait de la germination des îlots, puis il suppose que la présence de cette rugosité est associée à une contrainte de surface en compression. Ce terme compressif apparaîtrait donc rapidement lorsqu'on passe à une surface "dynamique" rugueuse, et disparaîtrait lentement lorsqu'on arrête le dépôt et que la surface s'aplanit par diffusion des atomes. D'autre part, la présence d'îlots en compression permettrait selon l'auteur d'insérer des atomes entre deux bords d'îlots et ainsi de générer une contrainte en compression. Ce second mécanisme, qui demande néanmoins à être développé et précisé, pourrait être responsable de la mise en compression des films métalliques parfois observée pour les grandes épaisseurs, dans le cas où la mobilité des atomes est activée.

1.2. Relaxation des contraintes

Dans le cas idéal de la Figure 1-1, la force exercée par le film sur le substrat est composée d'un terme associé aux contraintes de surface et d'interface et d'un terme associé aux contraintes de volume. Le terme de surface et d'interface est constant lorsque l'épaisseur du film augmente, aux effets de taille finie près. L'énergie élastique associée au terme de volume est donnée par l'intégration de la densité d'énergie sur le volume de la couche :

$$E = \frac{1}{2} \int \varepsilon \cdot \sigma \cdot dV$$

Si l'on suppose que la contrainte de volume est constante dans le film, ce terme augmente donc linéairement avec l'épaisseur. A partir d'une épaisseur appelée épaisseur critique, il devient plus favorable pour minimiser l'énergie totale du système d'introduire des défauts. Une relaxation d'une partie des contraintes se produit alors, et ce phénomène peut continuer avec la croissance du film. De nombreux mécanismes peuvent être envisagés, en fonction du système et des conditions considérées. Les recherches visant à identifier et comprendre ces mécanismes sont actives, et un groupement de recherche du CNRS porte sur ce thème (GDR 0687 RELAX : Relaxation des contraintes dans les couches nanométriques épitaxiées). Il ressort que ces questions se posent de manière particulièrement aiguë dans le cas de systèmes fortement désaccordés et pour des épaisseurs de l'ordre du nanomètre.

1.2.1. Relaxation plastique

Le modèle de relaxation par introduction de dislocations d'interface proposé par Matthews et Blakeslee [Matthews 74] est largement cité dans la littérature pour des systèmes à faible désaccord paramétrique (jusqu'à quelques %). L'épaisseur critique y est déterminée à partir du calcul de l'énergie associée à l'apparition de la première dislocation à l'interface. Pour les épaisseurs supérieures, une déformation ε dans le plan (inférieure au désaccord paramétrique) est déduite de la densité de dislocations qui minimise l'énergie totale.

L'évolution de la déformation d'équilibre dans le film en fonction de son épaisseur, obtenue à partir de ce modèle, est schématisée sur la Figure 1-4.

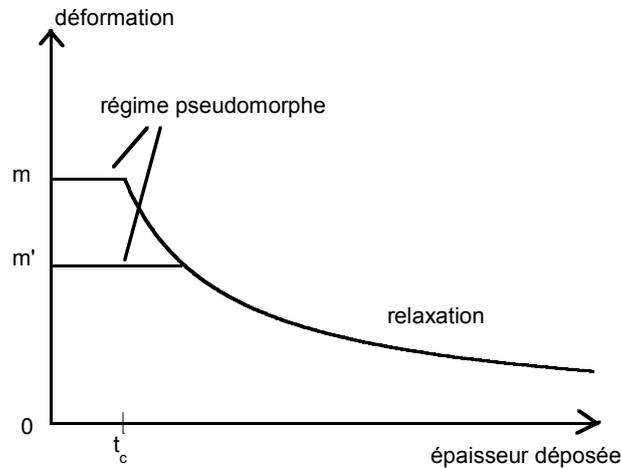


Figure 1-4 : Schéma de l'évolution de la déformation dans un film épitaxié dans le cadre du modèle de Matthews et Blakeslee. La déformation est égale au désaccord m jusqu'à l'épaisseur critique t_c , puis la relaxation se produit par introduction de dislocations, de manière indépendante du désaccord paramétrique initial (elle est identique pour m et m').

Ce modèle prévoit une décroissance de la déformation en fonction de l'épaisseur, après l'épaisseur critique, selon une loi du type :

$$\varepsilon(t) \propto \frac{1}{t} \left(1 + \ln \left(\frac{t}{r} \right) \right)$$

où r est une longueur liée à la taille du cœur de la dislocation. Notons que ce modèle simple ne prend pas en compte le terme de contrainte de surface, ni les interactions entre dislocations. Dans le cadre du mécanisme proposé par Matthews et Blakeslee, la forme de la décroissance de la déformation (Figure 1-4) est parfaitement indépendante du désaccord paramétrique entre le film et le substrat. De plus il est important de remarquer que ce type de modèle, basé sur un calcul d'énergie ou d'équilibre des forces, ne prend pas en compte la cinétique du phénomène. En particulier, il existe des limitations dues à la germination et à la propagation des dislocations, qui peuvent repousser le début de la relaxation à des épaisseurs plus importantes. Le mécanisme proposé par [Matthews 74, 75, 76] est un allongement des lignes de dislocation qui émergent du substrat dans le plan de l'interface. Notons que la germination des dislocations à la surface du dépôt peut également être favorisée par la rugosité [Tersoff 94].

1.2.2. Relaxation élastique

Il existe également d'autres modes de relaxation, qui peuvent se déclencher au-delà d'une certaine épaisseur critique. Parmi ceux-ci, le passage d'un mode de croissance de type bidimensionnel à un front de croissance plus rugueux, voire en îlots, est possible.

Notamment, l'instabilité de Grinfeld consiste en une ondulation du front de croissance, qui apparaît au cours du dépôt [Grinfeld 86, Spencer 91]. L'augmentation de surface créée par cette ondulation est défavorable du point de vue de l'énergie de surface, mais permet une relaxation élastique d'une partie des contraintes. La compétition entre ces deux effets détermine les conditions d'apparition et la périodicité de l'instabilité de Grinfeld. Il est possible de modéliser le phénomène et d'extraire l'amplitude et la période des oscillations à partir d'un modèle continu [Grilhé 93].

De manière générale, selon [Tersoff 96-a], toute surface plane soumise à une contrainte est instable ou métastable. Elle tend à devenir plus rugueuse, et la forme de la rugosité ainsi que le chemin cinétique emprunté dépendent du système et des conditions. Dans le cas de la croissance par hétéro-épitaxie, il faut considérer la formation de marches et de facettes, et il existe une grande diversité de comportements [Tersoff 96-a]. Dans le cas extrême, des îlots peuvent se former au tout début de la croissance ou après un régime de croissance bidimensionnelle. Ainsi le mode de croissance Stranski-Krastanov (couche par couche puis par îlots) correspond également à une augmentation de la surface du film. Les travaux de Kern et Müller montrent que la formation d'îlots en épitaxie cohérente permet une relaxation partielle des contraintes. Cette relaxation par les bords des îlots est rendue possible par un effet de striction imposée au substrat par les îlots [Kern 97], et qui est schématisé sur la Figure 1-5. Le gain en énergie élastique serait la force motrice de la transition 2D-3D propre au mode Stranski-Krastanov [Müller 96].

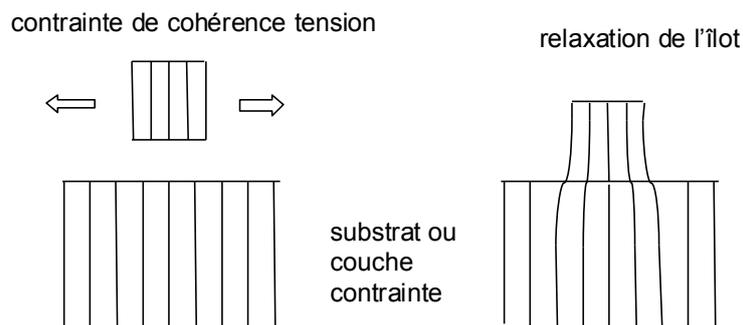


Figure 1-5 : Mécanisme de relaxation d'une contrainte de cohérence en tension, par striction du substrat lors d'une croissance en îlot, d'après [Kern 97].

Une autre étude théorique [Ghaisas 88], initiée par l'analyse des intensités RHEED lors de la croissance de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ et $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ sur $\text{InP}(001)$ [Lieven 87], met en évidence l'influence des contraintes sur le mode de croissance. Selon les auteurs, une contrainte en

tension favorise une croissance couche par couche, tandis qu'une contrainte en compression provoque la formation d'îlots. Cette tendance est reproduite par la simulation en introduisant une modification de la cinétique de migration des atomes par les contraintes.

Les champs de déformation générés dans le substrat par un processus tel que celui représenté sur la Figure 1-5 peuvent interagir, et ainsi conduire à une auto-organisation des îlots à la surface [Nötzel 94, Peyla 99], intéressante du point de vue technologique.

1.2.3. Relaxation et ségrégation

Dans les mécanismes de relaxation évoqués ci-dessus, il existe une hypothèse implicite qui est le caractère abrupt de l'interface entre A et B du point de la composition. Notons que même si l'on admet cette hypothèse, il peut apparaître lors de la croissance d'alliages des modifications locales de concentration liées à la relaxation des contraintes : par exemple les modulations de composition en phase avec les modulations de la forme de la surface [Glas 97], ou une décomposition de l'alliage suivant la direction de croissance [Tersoff 96-b].

Les cas qui nous intéressent sont ceux où le caractère abrupt des interfaces n'est pas conservé, et qui ne correspondent pas à la formation d'un composé à l'interface. Ce type de situation a été observé expérimentalement pour des couches ou des multicouches dont la croissance a été réalisée à température ambiante, et parfois pour des systèmes à démixtion : Co-Au(111) [Marsot 99], Co-Pd(111) [Kim 97], Au-Ni(100) [Bayle 94] et (111) [Labat 98]. Du fait de l'ordre de grandeur des coefficients d'hétérodiffusion des métaux à température ambiante, une simple interdiffusion de volume ne peut pas expliquer les gradients de composition observés. De plus, le mélange est généralement observé pendant la croissance ou peu de temps après, et n'évolue pas au cours du temps par la suite. Il s'agit donc d'un processus se produisant au cours de la croissance. Le mécanisme physique qui conduit à ce type d'interfaces est probablement une ségrégation des atomes du substrat vers la surface se produisant de manière dynamique au cours du dépôt. Il est nécessaire tout d'abord de rappeler quelques notions sur les moteurs de la ségrégation.

1.2.3.1. Ségrégation d'équilibre

Pour un alliage à l'équilibre, la présence d'une surface ou d'une interface peut s'accompagner d'une modification locale de composition par rapport au volume. Si on ne considère pas le cas d'une surface d'alliage mais celui d'une couche d'un matériau pur A déposé sur un substrat B pur, les moteurs énergétiques dus à la présence de la surface doivent être pris en compte pour décrire la diffusion des atomes. L'équation de Fick, qui prévoit une dissolution du dépôt A par la diffusion thermiquement activée dans le volume du substrat B, ne suffit plus pour décrire l'évolution du système. Des échanges atomiques peuvent se

produire à des températures où la diffusion en volume n'est pas activée, et conduire à des situations différentes comme par exemple l'enterrement du dépôt A sous une ou plusieurs couches atomiques de B. Ce phénomène est lié à une modification des paramètres énergétiques au voisinage de la surface par trois facteurs [Tréglia 87]:

- ▶ La différence d'énergie de surface, qui tend à faire ségréger en surface l'élément dont l'énergie de surface est la plus faible,
- ▶ L'énergie de mélange, qui est déduite dans le cadre d'un modèle d'interaction de paires du paramètre V :

$$V = \frac{1}{2}(V_{AA} + V_{BB}) - V_{AB}$$

où V_{ij} est l'énergie d'interaction entre un atome i et son premier voisin j .

Si $V < 0$ (tendance à la démixtion), la ségrégation vers la surface de l'élément minoritaire, c'est-à-dire celui dont la concentration est la plus faible dans l'alliage, est favorisée.

Si $V > 0$ (tendance à l'ordre), c'est la ségrégation de l'élément majoritaire qui est favorisée, et dans le cas d'un alliage ce paramètre induit un profil de concentration oscillant au voisinage de la surface.

- ▶ L'effet de taille, qui tient compte de la différence de rayons atomiques. Cet effet est plus difficile à prendre en compte, du fait de la longue portée des interactions élastiques auxquelles il est relié. Néanmoins, il tend en général à faire ségréger les plus "gros" atomes vers la surface lorsque ceux-ci sont minoritaires.

1.2.3.2. Ségrégation dynamique

Les mécanismes de ségrégation dynamique en cours de dépôt s'appuient sur les moteurs de la ségrégation d'équilibre mais dépendent également de facteurs cinétiques. Dans le domaine des matériaux semi-conducteurs, une ségrégation d'atomes de Ge a été observée au cours de la croissance de Si/Si_{1-x}Ge_x [Tok 2000], ainsi que dans les hétérostructures à base d'alliages semi-conducteurs III-V [Grandjean 96]. En revanche, dans les systèmes métalliques, si la ségrégation d'équilibre est largement étudiée, notamment par des analyses de surface (LEED, spectroscopie Auger) après recuit, les études portant directement sur la ségrégation à température ambiante et/ou en cours de croissance sont plus rares.

D'après [Kief 93], la ségrégation de Cu joue un rôle important lors de la croissance de Fe sur Cu (111) et (110) à température ambiante. Une ségrégation significative de Cu (≤ 1 monocouche) se produit sans ambiguïté lors des premiers stades de la croissance de Fe à 100°C sur Cu(100) et à 125°C sur Cu(111). Cependant, d'après une analyse des intensités Auger en fonction de la température sur le système Fe/Cu(110), la ségrégation de Cu en surface n'apparaît qu'à partir de 220°C environ [Pflitsch 2000].

Lors de la croissance à température ambiante de Ni/Au(100), un effet très clair de ségrégation dynamique des atomes de Au a été observé par [Abadias 98-a]. En effet, un

signal Auger significatif provenant de Au persiste après le dépôt de vingt monocouches de Ni.

Dans les conditions de croissance, l'équilibre est rarement atteint et la prise en compte des limitations cinétiques est souvent nécessaire. L'application d'un modèle phénoménologique d'échange atomique entre le plan de surface et le plan de sub-surface [Tok 2000] permet dans certains cas d'expliquer les profils de concentrations obtenus. Dans une étude menée au laboratoire sur des multicouches Au/Ni(111), à laquelle une partie de ce travail fait suite, la ségrégation de Au lors du dépôt de Ni a été suggérée pour expliquer les mesures de contrainte et de déformation en cours de croissance à température ambiante. Les premiers tests montrent qu'un modèle phénoménologique analogue au précédant limite la quantité maximale d'Au ségrégué à un plan, ce qui est inférieur à la quantité déduite des expériences [Labat 98]. Pour rendre compte d'un mélange plus important, une diffusion sur plusieurs plans doit être envisagée.

Dans le cas de la croissance de $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$, [Grandjean 96] présentent les résultats d'une modélisation de type Monte-Carlo, prenant en compte des fréquences de saut à la surface et avec le plan sous-jacent. Pour la diffusion, les énergies d'activation sont ajustées pour prendre en compte les directions cristallographiques présentes à la surface, l'anisotropie de marche et l'effet des contraintes. Le modèle permet de prévoir le profil de concentration pour chaque température d'élaboration des puits quantiques. Un bon accord est obtenu entre les propriétés de photoluminescence expérimentales et celles calculées à partir du modèle.

Du point de vue théorique, une étude s'attachant à modéliser la compétition entre la ségrégation et le flux incident dans le cas de Ni/Ag(100) à 350°C, prévoit l'existence d'un effet "surfactant", avec une couche flottante d'argent, pour des vitesses inférieures à 0.42 monocouche/min [Roussel 96]. La modélisation s'appuie sur la description de la cinétique à partir d'un modèle d'Ising, fondé sur des calculs de structure électronique en liaisons fortes pour décrire la configuration chimique au voisinage de la surface [Senhaji 93].

Dans le cas des systèmes métalliques, les phénomènes de ségrégation sont le plus souvent observés au-dessus de la température ambiante, et pour des flux incidents nuls ou très faibles. Dans le cas de dépôts effectués à température ambiante et à des vitesses de l'ordre de l'Angström par seconde, les limitations cinétiques sont importantes et il est a priori étonnant d'observer ce type de phénomène. Néanmoins, les prédictions théoriques portent en général sur des structures idéales, et les études expérimentales se concentrent essentiellement sur la ségrégation à la surface de monocristaux. Il est difficile de prévoir l'effet des défauts à la surface (marches, joints de grains, dislocations émergentes, rugosité, ...) sur les phénomènes de ségrégation dynamique. Par exemple, les joints de grains peuvent faire office de canaux de diffusion rapide des atomes vers la surface ou vers le substrat, et ainsi changer radicalement les paramètres cinétiques.

1.2.3.3. Relation contraintes - ségrégation

L'effet des contraintes sur les différentes propriétés des matériaux n'est pas toujours bien connu. Ainsi les contraintes imposées à un film par son substrat peuvent conduire à la stabilisation d'une modulation de composition dans un système à démixtion tel que Au-Ni [Abadias 98-b]. Les interactions entre atomes, qui déterminent l'ordre chimique, peuvent donc dans certains cas être affectées par les contraintes. Les paramètres énergétiques qui pilotent la ségrégation sont basés sur ces interactions, il n'est donc a priori pas impossible que les mécanismes de ségrégation soient eux aussi modifiés. D'autre part, la formation d'un alliage interfacial entre le matériau du substrat et celui du film permet dans la plupart des cas de réduire le désaccord paramétrique, et donc de relaxer une partie des contraintes. Dans les cas où ce mélange est observé pour des températures interdisant une interdiffusion en volume, il est aujourd'hui difficile de savoir si la relaxation des contraintes est le moteur de la formation du mélange pendant la croissance, ou si ce dernier est uniquement dû à la ségrégation. La modification de configuration électronique des atomes due à la présence de liaisons coupées à la surface peut conduire à une modification radicale des propriétés du système. Ainsi l'observation d'un alliage de surface lors des premiers stades de la croissance de Au sur Ni(110) [Pleth Nielsen 93], incite à se demander ce qui peut conduire des espèces immiscibles à se mélanger spontanément à la surface. D'après [Tromp 92], la réduction des contraintes de surface est une force motrice pour le mélange interfacial durant les premiers stades de l'hétéro-épitaxie. Au-delà des effets de surface, c'est-à-dire lors du dépôt d'un film plus épais et contraint, l'état d'équilibre du système est délicat à prédire à partir des méthodes de simulation numérique utilisées pour modéliser la ségrégation, car la présence de déformations ne permet plus de placer les atomes sur un réseau rigide. De plus, indépendamment de l'état d'équilibre, on peut s'attendre à ce que la cinétique soit elle aussi modifiée, par exemple par l'intermédiaire de l'effet des contraintes sur la diffusion, tant en volume qu'en surface [Gillin 94, Ghaisas 88].

1.2.3.4. Profil de concentration et analyse des contraintes

Dans le cas où il existe un gradient de composition dans la direction perpendiculaire à l'interface, résultant par exemple d'un mécanisme de ségrégation dynamique en cours de croissance, des précautions particulières doivent être prises dans l'analyse des contraintes et des déformations. En effet, ce sont en général des distances interatomiques ou des paramètres de maille qui sont mesurés, et les déformations sont calculées par rapport au paramètre de maille d'un état de référence. Ce paramètre n'est plus le même lorsqu'il s'agit d'un alliage, et il varie le long d'un gradient de composition. En première approximation, il paraît raisonnable de considérer que le paramètre de référence, ou paramètre libre de contrainte, d'un alliage de concentration donnée est la moyenne des paramètres des deux constituants à l'état massif,

pondérés par leurs concentrations respectives. De même, les contraintes élastiques associées aux déformations doivent être calculées à partir de constantes élastiques moyennes, pondérées par les concentrations.

En résumé, tandis qu'il est parfois possible avec les semi-conducteurs d'obtenir une croissance bidimensionnelle pseudomorphe, autorisant une extraction des contraintes de surface [Floro 97], la réalité expérimentale est souvent complexe. Dans de nombreux cas, les interfaces ne sont que partiellement cohérentes, et plusieurs mécanismes de relaxation sont en compétition. Afin de reconstituer l'historique du phénomène, et ainsi de comprendre les mécanismes, il est souhaitable d'effectuer le maximum de mesures in situ au cours de la croissance. D'autre part, il est souvent indispensable d'utiliser des techniques donnant accès à plusieurs types d'informations sur le système : structurales, mécaniques et chimiques. Dans le cas des métaux notamment, il s'avère que les effets de ségrégation ne peuvent pas toujours être négligés. Ainsi lorsqu'un mélange se forme, l'état de référence (et le paramètre de maille associé) n'est plus celui du matériau pur, mais celui de l'alliage. Une analyse des variations de distances interatomiques en termes de déformations purement élastiques peut conduire à des erreurs d'interprétation.

Dans le but de rendre compte d'éventuels effets de mélange à l'interface, nous nous attachons dans ce travail expérimental à mesurer des variations de distances et de contrainte globale dans le film, mais aussi des gradients de composition aux interfaces.

2. Détermination expérimentale des contraintes et des déformations

2.1. Contrainte globale : mesure de courbure

Le dépôt d'un film mince sur un substrat conduit, lorsque ce processus est accompagné par une variation de force d'interaction entre le film et le substrat due à la présence de contraintes, à une courbure globale du substrat. Une explication intuitive de ce phénomène est donnée par la Figure 1-6 : elle représente un film mince continu, dont on illustre l'accommodation au substrat par un étirement puis un collage (2). Le film a tendance à rétrécir pour retrouver sa forme initiale, mais il est maintenu par le substrat (qui forme un ensemble plus épais donc plus rigide) à une longueur supérieure. Il subit donc une contrainte en tension, et oblige le substrat à se courber (3).

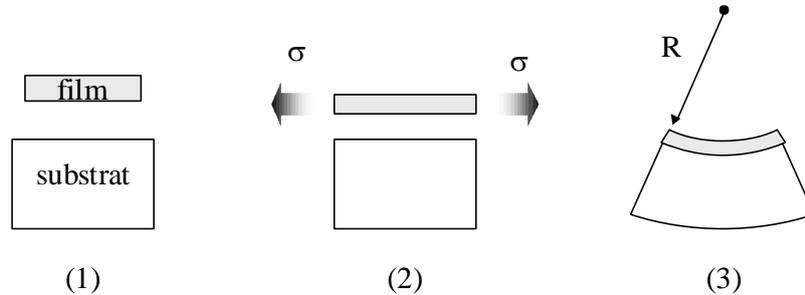


Figure 1-6 : Equilibre mécanique du système film contraint – substrat conduisant au rayon de courbure R .

Le processus que nous avons utilisé ici et qui consiste à étirer le film puis à le coller sur le substrat ne correspond pas à une réalité physique. Il s'agit d'une image dont le but est de représenter l'ensemble des mécanismes microscopiques qui se déroulent au cours du dépôt et qui sont à l'origine de l'apparition de contraintes intrinsèques dans le film. Notamment, même si le film n'est pas continu, il est considéré comme une entité subissant une contrainte totale σ .

La courbure observée correspond à l'état d'équilibre mécanique du système. Le premier calcul est celui de [Stoney 1909], qui a établi la relation entre la contrainte σ et le rayon de courbure R , supposé uniforme, à partir de l'équilibre des forces et des moments. Il s'agit d'un calcul à une dimension, c'est-à-dire pour un cas tel que celui de la Figure 1-6. De plus, l'adhésion du film est supposée parfaite et son épaisseur négligeable par rapport à celle du substrat. Cette dernière hypothèse sera toujours largement vérifiée lors de nos expériences puisque l'épaisseur des films est de quelques dizaines de nanomètres au maximum, et celle du substrat est de $100 \mu\text{m}$. Le calcul de Stoney a par la suite été élargi au cas d'une contrainte biaxiale isotrope, c'est-à-dire exercée dans tout le plan de l'échantillon. Cette situation est celle que l'on rencontre généralement avec un film mince sur un substrat, et la relation correspondante est souvent appelée *formule de Stoney* :

$$\sigma_f = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \cdot \frac{t_s^2}{6t_f} \cdot \frac{1}{R} \quad (1-3)$$

où σ_f est la contrainte dans le film,

R est le rayon de courbure de l'échantillon,

t_f est l'épaisseur du film,

t_s est l'épaisseur du substrat,

E_s et ν_s sont le module d'Young et le coefficient de Poisson du substrat, qui est ici supposé isotrope du point de vue élastique. Dans le cas où le substrat est un

monocristal, le facteur $\frac{E_s}{1-\nu_s}$ est le module biaxial du matériau dans le plan de la surface.

La formule de Stoney peut également être obtenue en calculant le minimum de l'énergie mécanique du système film - substrat.

Les hypothèses permettant d'appliquer la formule de Stoney sont les suivantes :

- ▶ Les matériaux satisfont à la mécanique des milieux continus,
- ▶ Les propriétés élastiques du substrat et de la couche sont isotropes,
- ▶ Le dépôt est mince par rapport au substrat,
- ▶ Les contraintes sont planes et isotropes,
- ▶ L'adhérence du dépôt est parfaite.

Dans notre étude, les directions cristallographiques considérées ont au minimum un degré de symétrie trois, ce qui permet de supposer que les propriétés élastiques sont isotropes. Notre but n'est pas de discuter des conditions de validité de la formule de Stoney [Müller 94, Marcus 96, Dahmen 2000], et nous l'appliquerons sous une forme issue de l'équation (1-3), avec des nuances liées à la présence de termes de surface et de contraintes éventuellement inhomogènes dans l'épaisseur du film (cf. chapitre 2).

De nombreuses techniques ont été développées dans le but d'exploiter la courbure du substrat, elles diffèrent essentiellement par la manière d'extraire la mesure :

- ▶ Certaines consistent à mesurer le déplacement d'un point de l'échantillon, une extrémité de celui-ci étant fixée. La technique de mesure appliquée consiste alors à mesurer la variation de l'espace entre la surface de l'échantillon et un point fixe : par exemple la modification de la capacité d'un condensateur formé par l'échantillon et une électrode [Ibach 97], le changement de réflectivité optique causé par le déplacement de la surface de l'échantillon [Kim 95].
- ▶ D'autres exploitent les variations locales de l'inclinaison de la surface de l'échantillon (ou des plans cristallins du substrat) induites par la courbure : diffraction des rayons X, déflexion laser [Martinez 90].
- ▶ D'autres enfin fournissent une topographie complète de la surface de l'échantillon. Le relevé peut être réalisé en s'appuyant sur le couplage entre une pointe et la surface (microprofilométrie mécanique, microscopie tunnel [Ibach 97]), ou encore en analysant le système de franges d'interférences lumineuses formé entre la surface de l'échantillon et une lame de référence [Degand 97, Mahodaux 99].

2.2. Déformation en volume : diffraction des rayons X

Il est intéressant de connaître, indépendamment de la contrainte mécanique, les déformations à l'intérieur du film déposé. Dans le cas de matériaux cristallins, les distances entre plans atomiques peuvent être exploitées en tant que jauges de déformation internes. La

diffraction des rayons X permet de mesurer les distances interplanaires associées à différentes familles de plans. La méthode dite des "sin²ψ" repose sur ce principe, et vise à déterminer les composantes du tenseur de déformation d'un matériau à partir de la mesure des distances en diffraction des rayons X. L'utilisation de la méthode des sin²ψ dans le cas de films minces texturés est exposée dans [Clemens 92].

Le schéma suivant représente la géométrie de la diffraction. La direction du vecteur de diffusion **q**, coïncidant avec la normale à une famille de plans, est donnée dans le repère de l'échantillon par les angles ψ et φ :

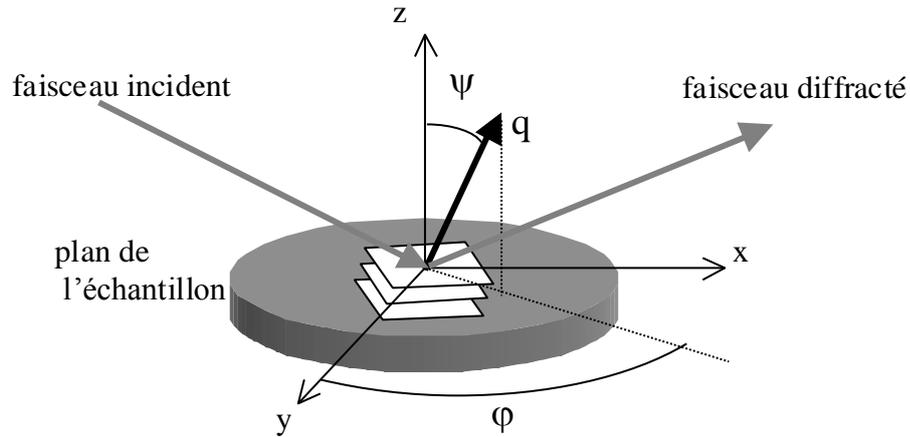


Figure 1-7 : Géométrie utilisée pour l'analyse des déformations en diffraction des rayons X. Le plan de l'échantillon et la famille de plans en condition de diffraction sont schématisés.

Si le film est soumis à une contrainte biaxiale isotrope σ dans le plan de la surface, le tenseur des déformations dans le repère de l'échantillon est de la forme :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}$$

Pour une direction quelconque, identifiée par les angles φ et ψ, la déformation correspondante peut être obtenue en exprimant le tenseur des déformations dans une nouvelle base, dont un des axes est suivant la direction considérée. La composante du nouveau tenseur correspondant à la déformation suivant la direction (φ, ψ) est de la forme :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = (\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}) \cdot \sin^2 \psi + \varepsilon_{\perp}$$

Soit, en appliquant la loi de Hooke :

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \left\{ (1 + \nu) \cdot \sin^2 \psi - 2\nu \right\} \cdot \frac{\sigma}{E} \quad (1-4)$$

E et ν sont les caractéristiques élastiques du matériau, respectivement le module d'Young et le coefficient de Poisson dans le plan (Oxy), exprimés dans le référentiel (x,y,z). La déformation ne dépend pas de φ dans ce cas et elle varie linéairement avec $\sin^2\psi$. Cette loi est exploitée pour extraire la contrainte σ dans le film.

Expérimentalement, les réflexions sur plusieurs familles de plans dont la normale forme différents angles ψ avec l'axe z peuvent être utilisées pour déterminer les déformations $\varepsilon_{\varphi\psi}$. Les grandeurs réellement mesurées sont des distances, et une hypothèse sur le paramètre libre de contrainte est nécessaire pour déduire la déformation. Néanmoins, d'après (1-4), celui-ci doit être tel que la déformation calculée à partir des distances mesurées soit nulle pour la valeur ψ_0 donnée par :

$$\sin^2 \psi_0 = \frac{-2\nu}{1+\nu}$$

L'analyse des données de distances interplanaires en fonction de $\sin^2\psi$ permet donc, si les caractéristiques élastiques du matériau sont connues, d'extraire la contrainte σ dans le film et le paramètre libre de contrainte.

2.3. Déformation en surface : RHEED en cours de croissance

Le principe de la technique RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) est d'exploiter la diffraction des électrons en incidence rasante sur la surface d'un matériau, afin d'obtenir des informations sur la morphologie et la structure de cette surface. Elle peut être mise en œuvre in-situ lors de la croissance de matériaux sous ultra-vide. L'analyse du diagramme de diffraction permet d'extraire l'évolution des distances interatomiques dans le plan de surface, et par la suite d'en déduire les déformations du réseau cristallin à la surface.

La configuration expérimentale permettant d'enregistrer le diagramme de diffraction est représenté sur la Figure 1-8. Du fait de leur faible incidence (2°) et de la forte interaction des électrons avec la matière, le signal de diffraction ne provient que de la surface ou d'un petit volume sous la surface. Le réseau réciproque est donc constitué de tiges allongées verticalement, et un maximum d'intensité diffractée apparaît lorsque la sphère d'Ewald coupe ces tiges.

La longueur d'onde associée aux électrons, qui sont accélérés avec une tension de 40 kV, est de 0.06 Å. Par conséquent le rayon de la sphère d'Ewald est très grand par rapport au vecteur de diffusion \mathbf{q} , et la sphère peut être assimilée à un plan. On obtient donc en première approximation une coupe plane du réseau réciproque suivant le plan perpendiculaire au faisceau d'électrons. Dans les cas réels il apparaît sur la Figure 1-8 que le diagramme de diffraction sera différent suivant la largeur des tiges. De plus si la surface n'est pas parfaitement plane le réseau réciproque n'est plus constitué de tiges mais de tâches allongées. Ainsi en regardant la forme générale du diagramme de diffraction, il est possible de savoir si la croissance est plutôt de type couche par couche (tiges) ou par îlots (tâches).

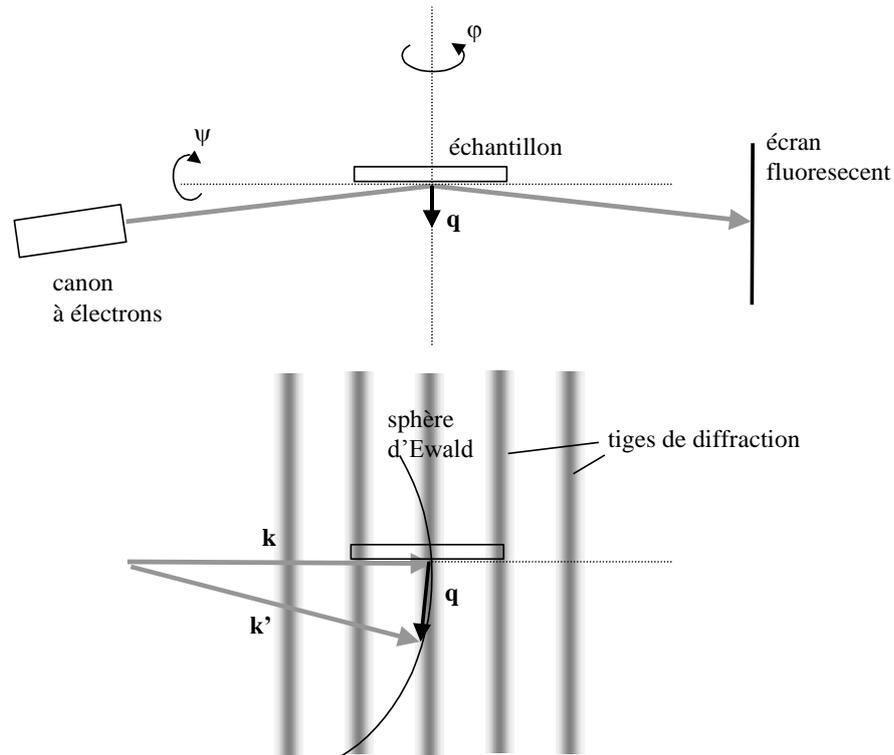


Figure 1-8 : Schéma du haut : mise en œuvre de la technique RHEED. Les mouvements suivant ϕ et ψ permettent de se placer dans les conditions de diffraction voulues. Schéma du bas : intersection des tiges du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald.

De plus, l'espacement entre les tiges ou les tâches de diffraction est donné par les distances dans le réseau cristallin à la surface. En mesurant l'évolution de cet espacement pendant la croissance, on obtient l'évolution du paramètre de maille à la surface, dont on peut déduire la déformation. Pour mesurer l'espacement entre tiges de diffraction sur un diagramme, la position de chaque maximum d'intensité est extraite en ajustant une fonction parabolique. On obtient ainsi avec une bonne précision l'évolution du paramètre de maille au cours du temps. En revanche la technique n'est pas adaptée pour faire une mesure absolue du paramètre. Il est nécessaire de mesurer le paramètre de maille après le dépôt en diffraction des rayons X, afin de recalibrer l'échelle. La précision sur la mesure RHEED obtenue par cette méthode est estimée à 0.003 \AA .

3. Structure des interfaces et ordre local : diffusion X au voisinage d'un seuil d'absorption atomique

Afin d'accéder à l'arrangement microscopique des atomes dans les systèmes étudiés, notamment en ce qui concerne les effets de mélange aux interfaces et l'ordre local, nous avons choisi d'utiliser des techniques s'appuyant sur l'interaction des rayons X avec la matière : la diffraction anormale et l'analyse de la structure fine en spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Voyons comment l'exploitation des effets résonnants sur les phénomènes de diffusion et d'absorption au voisinage du seuil d'ionisation d'un des éléments permet de rendre ces techniques sensibles à la nature chimique des atomes.

Nous considérons l'interaction avec la matière de rayons X ayant une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström. Cela correspond à une gamme d'énergie (de l'ordre de la dizaine de keV) pour laquelle l'interaction a lieu essentiellement avec les électrons de la matière, et suivant les trois principaux processus suivants, présentés par ordre croissant de section efficace :

- ▶ La diffusion Compton peut s'interpréter comme le résultat des chocs inélastiques entre les photons incidents et les électrons. Chaque photon perd une quantité d'énergie d'autant plus importante que son angle de déviation est grand. Ainsi les ondes diffusées n'ont pas toutes la même longueur d'onde et il n'y a pas de relation de phase particulière entre elles; elles sont donc incohérentes.
- ▶ La diffusion Thomson correspond au rayonnement émis par les électrons de la matière mis en oscillation par l'onde électromagnétique incidente. Il s'agit d'une diffusion élastique et cohérente, les ondes émises ont une longueur d'onde et une phase déterminées par celles de l'onde incidente. On observera donc des phénomènes d'interférence entre les ondes diffusées.
- ▶ Enfin, les photons incidents peuvent être absorbés par l'atome. Il s'ensuit divers phénomènes de désexcitation (émission d'un photoélectron, d'un électron Auger, rayonnement de fluorescence...).

Dans ce travail, nous nous intéressons aux deux derniers phénomènes : la diffusion Thomson et l'absorption. La diffraction des rayons X consiste à utiliser la diffusion Thomson, c'est-à-dire la diffusion par chaque électron, pour sonder la structure de la matière. Voyons comment ce processus prend un caractère "anormal", dans le cas de l'interaction avec l'ensemble du nuage électronique de l'atome, en étroite relation avec le phénomène d'absorption.

3.1. Diffraction anormale

L'effet anormal est exploité en général pour augmenter la sensibilité de techniques de diffraction à une espèce chimique. Dans ce travail, nous l'utilisons dans le cas particulier de la diffraction par une multicouche afin de sonder au niveau des interfaces la structure et le profil de concentration plan par plan.

L'origine de l'effet anormal est d'abord présenté en considérant l'interaction des rayons X avec un atome, puis les conséquences sur l'intensité diffractée par un solide cristallin sont envisagées.

3.1.1. Origine de l'effet anormal

L'amplitude complexe de l'onde diffusée par un électron libre s'exprime en fonction de l'angle de diffusion θ et de l'amplitude de l'onde incidente A_0 :

$$A = T(\theta).A_0$$

où $T(\theta)$ est le facteur de Thomson.

Dans le cas de l'interaction avec le nuage électronique de l'atome, la relation devient:

$$A(\mathbf{q}) = T(\theta)f_0(\mathbf{q})A_0$$

où \mathbf{q} est le transfert de moment (ou vecteur de diffusion) et $f_0(\mathbf{q})$ est le *facteur de diffusion atomique*. Ce dernier est la transformée de Fourier de la densité électronique autour du noyau :

$$f_0(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r})e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

Cette approche est valable si l'on ne tient pas compte de la quantification des niveaux d'énergie de l'atome. En effet, lorsque l'énergie incidente est proche d'un seuil d'absorption, c'est-à-dire de l'énergie nécessaire pour extraire un électron depuis un niveau de cœur, la diffusion devient résonante (ou anormale). Le facteur de diffusion atomique présente alors des "anomalies" au voisinage des seuils d'absorption, qui sont données pour chaque énergie E du photon incident par les *corrections anormales* :

$$f(\mathbf{q}, E) = f_0(\mathbf{q}) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E) = f_1(\mathbf{q}, E) + if_2(E)$$

La partie réelle $\Delta f'$ est appelée *correction de dispersion*, et la partie imaginaire $\Delta f''$ *correction d'absorption*. Ce facteur de diffusion atomique f est une grandeur permettant de décrire le processus de diffusion au niveau de chaque atome. On peut relier sa partie imaginaire $\Delta f''$ au coefficient d'absorption du matériau, qui décrit d'un point de vue macroscopique l'atténuation de l'onde incidente à travers le matériau (cf. Annexe 1). De plus, le principe de causalité impose que tout phénomène d'absorption soit accompagné d'un phénomène de dispersion, ce qui s'exprime par les relations de Kramers-Krönig qui lient les termes $\Delta f'$ et $\Delta f''$ [Dirac 1927]. Ces corrections dépendent très peu du transfert de moment \mathbf{q}

[Stragier 92], et le calcul dans le cadre de la diffusion en avant ($\mathbf{q} = \vec{0}$) constitue une bonne approximation. Cromer et Liebermann [Cromer 81] ont présenté une méthode permettant de calculer $\Delta f''$ et d'en déduire $\Delta f'$. La Figure 1-9 représente les parties réelle et imaginaire du facteur de diffusion atomique calculées à partir de cette méthode au seuil K du nickel dans le cas de la diffusion en avant [Sasaki 89].

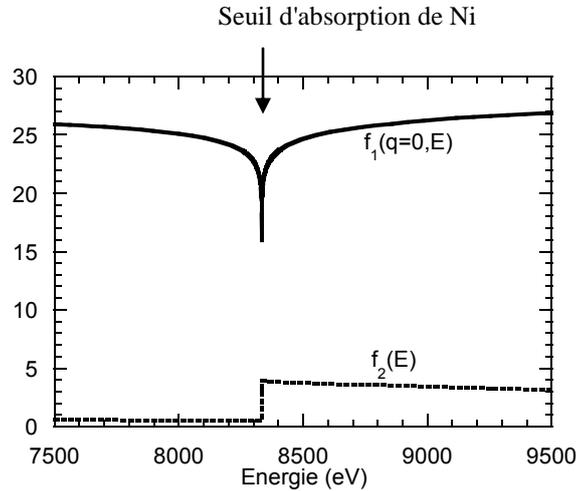


Figure 1-9: Variation anormale du facteur de diffusion atomique (partie réelle f_1 , partie imaginaire f_2) calculée par Sasaki au seuil K du nickel (cas de la diffusion en avant: $\mathbf{q} = \vec{0}$).

3.1.2. Exploitation de l'effet anormal en diffraction

Un solide est constitué d'une assemblée d'atomes diffuseurs placés à des positions fixes repérées par \mathbf{r}_j . La section efficace de diffusion des rayons X est très faible, et dans la plupart des cas l'amplitude de l'onde incidente arrivant sur un atome à l'intérieur du solide est grande par rapport à celle des ondes diffusées par les autres atomes. C'est le cadre de la théorie cinématique, qui permet alors de calculer l'intensité diffusée loin du solide :

$$I(\mathbf{q}, E) \propto \left| \sum_j f_j(\mathbf{q}, E) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \right|^2 = |F(\mathbf{q}, E)|^2 \quad (1-5)$$

$f_j(\mathbf{q}, E)$ est le facteur de diffusion atomique de l'atome j , et $F(\mathbf{q}, E)$ le *facteur de structure* du solide.

Plaçons-nous dans le cas d'un solide constitué de deux espèces d'atomes A et B, et considérons la diffusion de photons dont l'énergie est voisine d'un seuil d'absorption des atomes A qui seront dits "anomaux", et éloignée des seuils d'absorption de B. Les atomes A vont diffuser de manière résonante, tandis que le facteur de diffusion des atomes B sera très peu dépendant de l'énergie incidente. Le facteur de structure pourra alors être séparé en plusieurs termes :

$$\begin{aligned}
 F(\mathbf{q}, E) &= \sum_{j=1}^{N_B} f_{B_j}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{B_j}} + \sum_{k=1}^{N_A} \left(f_{0_A}(\mathbf{q}) + \Delta f'_A(E) + i\Delta f''_A(E) \right) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{A_k}} \\
 &= \underbrace{\sum_{j=1}^{N_B} f_{B_j}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{B_j}} + \sum_{k=1}^{N_A} f_{0_A}(\mathbf{q}) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{A_k}}}_{\text{nonanomal}} + \underbrace{\sum_{k=1}^{N_A} \left(\Delta f'_A(E) + i\Delta f''_A(E) \right) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{A_k}}}_{\text{anomal}} \quad (1-6) \\
 &= F_N(\mathbf{q}) + \sum_{k=1}^{N_A} \left(\Delta f'_A(E) + i\Delta f''_A(E) \right) \cdot e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{A_k}}
 \end{aligned}$$

Dans $F(\mathbf{q}, E)$, le terme $F_N(\mathbf{q})$ représente la partie non anormale du facteur de structure, qui comprend la diffusion par les N_B atomes B et la partie non résonante de la diffusion (diffusion Thomson) par les N_A atomes A.

Les variations du facteur de structure avec l'énergie sont dues au second terme de l'équation. En première approximation, les corrections anormales ne dépendent pas du site occupé par l'atome, donc de l'indice k dans le second terme de (1-6) :

$$F(\mathbf{q}, E) = F_N(\mathbf{q}) + \left(\Delta f'_A(E) + i\Delta f''_A(E) \right) \cdot |\alpha_A| \cdot e^{i\varphi_A} \quad (1-7)$$

avec
$$\alpha_A = |\alpha_A| \cdot e^{i\varphi_A} = \sum_{k=1}^{N_A} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{A_k}}$$

Au-delà de cette approximation, on peut montrer que les parties réelles et imaginaires du facteur de diffusion atomique présentent, de la même manière qu'en EXAFS (§ 3.2), des oscillations après le seuil qui sont liées à l'environnement local de l'atome, donc au site qu'il occupe. L'exploitation de cet effet, qui n'a pas été entreprise dans ce travail, fait l'objet de l'analyse DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure) [Stragier 92].

La Figure 1-10 est une représentation de la relation (1-7) dans le plan complexe, sous forme de diagramme d'Argand. Elle illustre l'influence des termes anormaux sur le facteur de structure total F.

Pour un vecteur de diffusion \mathbf{q} fixé, une variation de l'énergie incidente provoque une variation de longueur des deux vecteurs associés aux corrections anormales, ce qui déplace l'extrémité du vecteur représentant le facteur de structure total. Or d'après (1-5) l'intensité diffusée est proportionnelle au carré de la norme de ce vecteur. Les paramètres $|\alpha_A|$ et φ_A sont donnés par les positions des atomes A dans le solide.

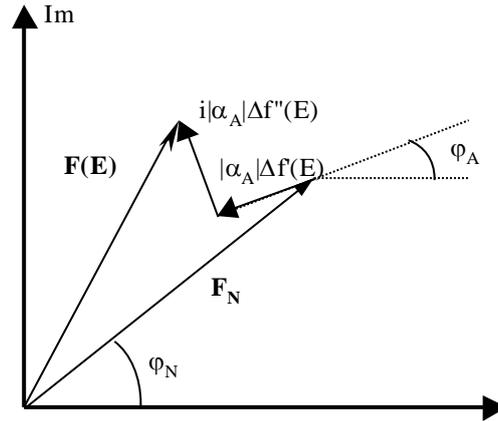


Figure 1-10: Influence des corrections anormales sur le facteur de structure, pour une valeur de q fixée, représentée dans le plan complexe (diagramme d'Argand).

Il apparaît donc sur cette représentation que les variations anormales du facteur de diffusion atomique s'accompagnent de variations de l'intensité diffusée par rapport à celle mesurée en diffraction "classique", et ce d'une manière qui est déterminée par les positions des atomes anormaux dans la structure. Le calcul donne, à partir de (1-7) :

$$|F(\mathbf{q}, E)|^2 = |F_N(\mathbf{q})|^2 \left[(\cos(\varphi_N - \varphi_A) + \beta \Delta f'_A)^2 + (\sin(\varphi_N - \varphi_A) + \beta \Delta f''_A)^2 \right]$$

où φ_N est la phase de la partie non anormale du facteur de structure et $\beta = \frac{|\alpha_A|}{|F_N|}$.

Cette analyse succincte, tirée de [Proietti 99], montre que la variation de l'intensité diffusée au voisinage d'un seuil d'absorption permet d'obtenir des informations sur les positions des atomes anormaux avec plus de sensibilité qu'en diffraction classique. C'est cette "sélectivité chimique" de la diffraction anormale que nous tenterons d'exploiter. En pratique, il s'agit de choisir l'énergie des rayons X incidents de manière à rendre résonante la diffusion par un type d'atome. Il est toutefois nécessaire d'avoir une assez bonne connaissance de la structure cristalline au départ afin de limiter le nombre de paramètres à déterminer. Les corrections anormales autour du seuil d'un élément étant connues, si l'on suppose que le facteur de diffusion de l'autre élément ne dépend pas de l'énergie, tout spectre de diffraction anormale, c'est-à-dire toute mesure de l'intensité diffusée en fonction de E pour une valeur de q , est complètement déterminé par deux paramètres : β et $(\varphi_N - \varphi_A)$, qui sont liés à la structure du système et plus particulièrement aux positions des atomes anormaux.

3.2. EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)

3.2.1. Origine de la structure fine

La méthode de calcul des corrections anormales présentée dans le paragraphe 3.1 considère les atomes individuellement sans tenir compte de leur environnement. Or pour les solides, les variations de $\Delta f'(E)$ et $\Delta f''(E)$ présentent des oscillations pour des énergies légèrement supérieures au seuil d'absorption. En effet, ces oscillations, mises en évidence très tôt par Fircke et Hertz [Fricke 1920] et qui ne sont pas observées dans le cas des gaz, résultent de l'influence de l'environnement local de l'atome excité.

Des efforts théoriques initiés par [Krönig 1931] puis développés par [Sayers 70, Stern 74, Lytle 75] ont permis de modéliser ces oscillations. Nous allons tenter d'en donner ici un rapide aperçu.

Comme nous l'avons indiqué en Annexe 1, la partie imaginaire du facteur de diffusion $\Delta f''$ est directement liée à une grandeur macroscopique mesurable: le coefficient d'absorption linéique du matériau μ . La mesure de l'absorption en fonction de E permet donc d'extraire le comportement de $\Delta f''$. Si l'on mesure ce coefficient d'absorption X pour un matériau en fonction de l'énergie des photons incidents $E=h\nu$, autour de l'énergie de liaison E_ℓ des électrons d'un niveau de cœur du matériau, on obtient un spectre comportant plusieurs zones (Figure 1-11):

- ▶ Tant que E est plus petit que E_ℓ , l'absorption est faible. Les photons ne sont pas assez énergétiques pour arracher un électron du niveau de cœur.
- ▶ Lorsque l'énergie des photons incidents atteint l'énergie de liaison, l'absorption augmente brutalement: on observe un seuil. En effet la probabilité devient forte pour qu'un électron du niveau de cœur soit éjecté vers les états électroniques vides au-dessus du niveau de Fermi. Les structures du coefficient d'absorption dans la montée du seuil et juste après le seuil (XANES: X-Ray Absorption Near-Edge Structure) sont donc très dépendantes de la structure électronique du matériau étudié.
- ▶ Si on continue d'augmenter l'énergie des photons ($E > E_\ell$), l'électron excité (photoélectron) est cette fois éjecté du potentiel de l'atome avec une énergie cinétique $E_c = E - E_\ell$. A partir d'une quarantaine d'eV après le seuil, on peut considérer que le photoélectron est libre, avec un vecteur d'onde \mathbf{k} tel que:

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2m} = E_c \quad (1-8)$$

où m est la masse de l'électron.

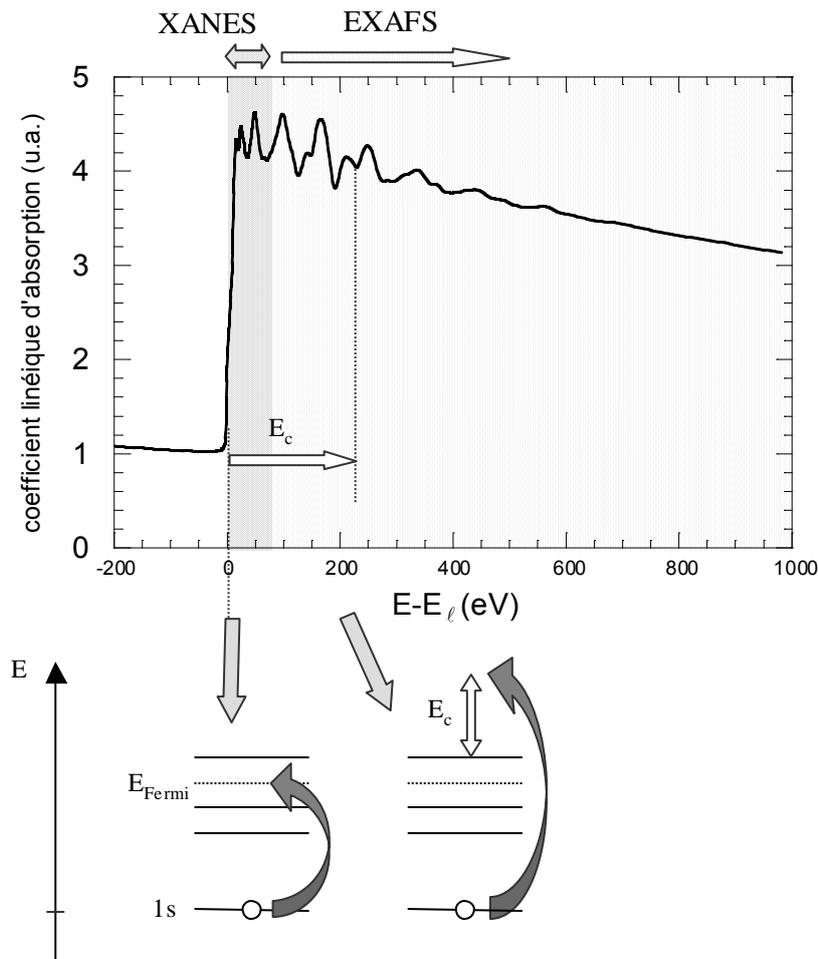


Figure 1-11: Absorption X du Nickel cristallin autour de son seuil K (8333 eV), et schématisation de l'excitation de l'atome en fonction de l'énergie E du photon incident.

Nous nous intéressons aux oscillations observées dans cette dernière zone, appelées EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Celles-ci sont dues à la modification de la fonction d'onde du photoélectron éjecté par un effet d'interférence lié à la présence des atomes voisins de l'atome excité. Or d'après la règle d'or de Fermi, le coefficient d'absorption du matériau est proportionnel à la probabilité de transition de l'atome de son état initial $|i\rangle$ vers un état excité $|f\rangle$:

$$\mu \propto \sum_f |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - E) \quad (1-9)$$

où H est l'Hamiltonien d'interaction entre le photon et l'atome.

L'onde associée au photoélectron est émise dans le solide, une partie de cette onde est rétrodiffusée par les atomes voisins et vient interférer avec l'onde émise (Figure 1-12). Ainsi l'état final dépend du résultat (constructif ou destructif) de ces interférences, qui lui même est déterminé par le vecteur d'onde \mathbf{k} du photoélectron, donc par l'énergie E du photon incident.

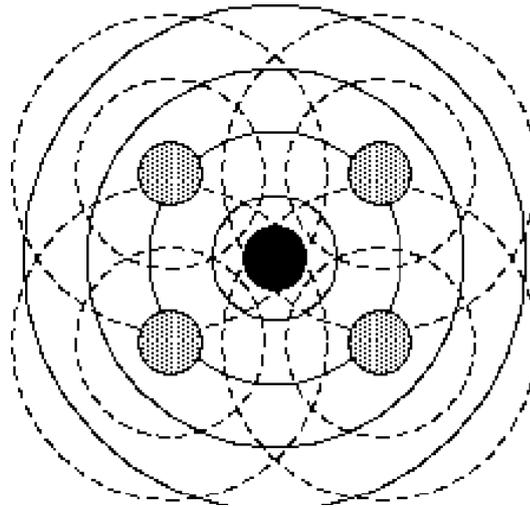


Figure 1-12: Schématisation des ondes associées aux photoélectrons : ondes émises par l'atome sonde (traits pleins) et rétrodiffusées par les atomes voisins (pointillés).

L'expression de μ (équation (1-9)) se développe sous forme d'une intégrale sur l'espace. $|i\rangle$ est un état très localisé puisqu'il correspond à un niveau de cœur. Il s'agit donc d'évaluer cette intégrale au voisinage de l'atome central, et la connaissance de $|f\rangle$ sur l'atome central suffit pour connaître la probabilité de transition. Suivant la valeur de $|\mathbf{k}|$, donc de E , l'état final $|f\rangle$ correspond ainsi à une fonction d'onde représentant un état d'interférence alternativement constructif et destructif sur l'atome central. En conséquence, la probabilité de transition varie aussi de manière alternative. C'est l'origine des oscillations observées sur le coefficient d'absorption.

3.2.2. Principe de l'analyse EXAFS

La forme générale de μ sur la Figure 1-11 est donnée par l'absorption atomique μ_0 , tandis que la partie oscillante après le seuil contient, comme nous l'avons vu, de l'information sur les atomes voisins de l'atome central. La partie oscillante peut être extraite à partir de l'absorption mesurée en calculant la fonction $\chi(E)$ donnée par :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)}$$

Le calcul de la partie oscillante, dans l'hypothèse de diffusion simple et pour une distribution gaussienne de voisins autour de l'atome central, donne la *formule de l'EXAFS* [Stern 74, 75, 88, Lytle 75] qui explicite les informations cristallographiques contenues dans les oscillations. Les atomes voisins de l'atome absorbeur sont modélisés par des couches sphériques successives (1, 2, ..., i) situées à des distances R_1, R_2, \dots, R_i , chacune d'entre elles étant peuplée par N_i atomes :

$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i^*}{k \cdot R_i^2} A_i(k) \cdot e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \varphi_i(k)) \quad (1-10)$$

où :

- ▶ $A_i(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde électronique sur les atomes voisins. Elle dépend de la nature de l'atome diffuseur et du vecteur d'onde du photoélectron.
- ▶ $(2kR_i + \varphi_i(k))$ est le déphasage total subi au cours d'un aller-retour du photoélectron, incluant son parcours entre les deux atomes, et les déphasages dus à la rétrodiffusion sur le diffuseur et à la traversée du potentiel de l'atome central. Ce terme dépend du vecteur d'onde du photoélectron et du couple atome central – atome diffuseur.
- ▶ $\exp(-2R_i/\lambda(k))$ est un terme d'amortissement rendant compte de la durée de vie finie du photoélectron. Il est décrit de manière phénoménologique à l'aide du libre parcours moyen λ du photoélectron.
- ▶ $\exp(-k^2\sigma_i^2)$ est un terme d'amortissement des oscillations de type Debye-Waller, qui rend compte du désordre statique et/ou de l'agitation thermique dans le matériau, dans l'hypothèse où chaque atome ne subit que de petits déplacements autour de sa position moyenne. L'écart quadratique moyen par rapport à cette position est σ_i^2 .
- ▶ N_i^* est le nombre effectif de voisins dans la couche i . Il dépend du nombre d'atomes N_i réellement contenus dans la couche i , mais aussi pour chaque atome j de la couche i , de l'angle α_j^i entre la direction de polarisation du faisceau incident et la direction de la liaison avec l'atome central :

$$N_i^* = 3 \sum_{j=1}^{N_i} \cos^2 \alpha_j^i \quad (1-11)$$

Si le faisceau incident n'est pas polarisé, la direction de polarisation est aléatoire. Dans ce cas le poids de chaque atome rétrodiffuseur dans les oscillations est donné par $\langle \cos^2 \alpha \rangle = 1/3$. En revanche, si la polarisation du faisceau incident est rectiligne, les atomes dont la liaison avec l'atome central est alignée avec la polarisation auront un poids plus important que les autres. Ainsi, si l'arrangement des atomes autour de l'atome sonde est anisotrope, on s'attend à obtenir des spectres EXAFS différents en jouant sur la polarisation, suivant que l'on donne du poids aux liaisons alignées suivant une direction ou suivant une autre. La notion de nombre de coordination effectif est une manière de tenir compte des effets de dépendance à la polarisation dans le cadre d'une description de l'environnement local en couches de voisins. L'Annexe 3 illustre l'application de cette notion aux multicouches analysées dans ce travail.

Notons que la formule (1-10) et l'expression du nombre de coordination effectif ne sont directement applicables que lorsque l'état électronique avant excitation est de type s (seuil K ou L_1) [Stern 88].

Les oscillations EXAFS sont donc déterminées par des paramètres cristallographiques (R_i , N_i et σ_i) et des paramètres électroniques ($A_i(k)$, $\varphi_i(k)$ et $\lambda(k)$). Dans notre cas, il s'agit d'extraire les premiers, les seconds étant tirés de la littérature ou mesurés à partir de systèmes de référence. Notons que cette analyse suppose que les amplitudes $A_i(k)$ et les déphasages $\varphi_i(k)$ soient transférables, c'est-à-dire que les valeurs obtenues par le calcul ou sur un matériau de référence peuvent être effectivement utilisées pour le matériau étudié.

Les mêmes auteurs [Stern 75] ont proposé une procédure de traitement des spectres expérimentaux permettant d'extraire les paramètres cristallographiques. Il s'agit de calculer la fonction $F(R)$, que nous appellerons par la suite transformée de Fourier (TF) des oscillations :

$$F(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \cdot \chi(k) \cdot e^{2ikR} dk$$

Les valeurs de k_{\min} , k_{\max} et n sont optimisées pour obtenir la meilleure précision lors du traitement tout en restant dans le cadre des approximations de l'EXAFS.

D'après la relation (1-10), il s'agit de la transformée d'une somme de fonctions sinusoïdales dépendant de k , et pondérées par des termes dépendant également de k . Si le déphasage $\varphi_i(k)$ était constant, le module de $F(R)$ présenterait un ensemble de pics centrés sur les distances R_i correspondant aux contributions de chaque couche de voisins. Or ce terme dépend en général de k ; les positions des pics ne donnent alors pas directement les distances des couches de voisins. Pour cette raison, $|F(R)|$ est appelée *pseudo fonction de distribution radiale*.

Si l'on veut traiter la contribution d'une couche de voisins, il convient de l'isoler par filtrage sur $F(R)$ et d'en calculer la transformée inverse. Le résultat est alors ajusté par la formule de l'EXAFS avec une seule fonction sinusoïdale, par une méthode des moindres carrés. La couche des premiers voisins peut être traitée de cette manière simple car elle ne met pas en jeu de diffusions multiples. Pour le traitement des couches suivantes, l'hypothèse de diffusion simple n'est plus valable. Une simulation plus complète prenant en compte tous les chemins possibles de diffusion du photoélectron est nécessaire. Nous nous contenterons ici de la contribution des premiers voisins, à partir de laquelle il est possible d'extraire les trois paramètres structuraux suivants :

- ▶ N^* , le nombre effectif de voisins dans la couche pour une direction de polarisation (voir équation (1-11)).
- ▶ R , la distance entre l'atome absorbeur et la première couche de voisins.
- ▶ σ , le facteur de Debye-Waller traduisant l'écart statistique des atomes de cette couche à leur position moyenne, à la température considérée.

CHAPITRE 2

Mesures in situ des contraintes et déformations en cours de croissance

Les mécanismes mis en jeu lors de la croissance d'un film se traduisent par des variations de contraintes. La seule mesure des contraintes dans le film à la fin du dépôt, par une des techniques présentées au chapitre précédent, ne donne qu'une valeur finale résultant de l'enchaînement des différents mécanismes. Ce chapitre présente la mise au point d'un appareillage permettant le suivi de l'évolution des contraintes in situ, au cours du dépôt des films. Ce type de mesure est nécessaire pour appréhender complètement la genèse et la relaxation des contraintes au cours des différents stades de la croissance.

Le dispositif de mesure de courbure, qui permet de déterminer les contraintes, les choix techniques visant à maîtriser les paramètres importants de l'expérience, ainsi que les premiers tests, sont présentés. Le but est d'étudier l'évolution des contraintes lors de la croissance de couches et de multicouches métalliques, en particulier dans le cas de systèmes présentant une tendance à la ségrégation. Les premières étapes de cette étude, qui sont la sélection d'un couple substrat / première couche et la mise en place d'une méthode de préparation de la surface du substrat, sont exposées. Les résultats obtenus lors de la croissance de Ag/Si(111) sont confrontés avec les analyses structurales du film.

Une dernière partie présente une étude s'appuyant sur des mesures in situ lors de la croissance de multicouches Cu-Ni(001). Les contraintes ont été mesurées suivant la même technique que précédemment, et les déformations sont déduites de l'analyse des diagrammes RHEED. Les résultats sont interprétés en terme de relaxation et de mélange interfacial.

4. Mise au point d'un appareillage de mesure de courbure en cours de dépôt

L'appareillage développé au cours de ce travail au laboratoire TECSSEN permet de déterminer l'évolution des contraintes lors de la croissance, en effectuant une mesure in situ de la courbure de l'échantillon (cf. chapitre 1). Plutôt que de mettre l'accent sur les étapes de conception, de fabrication et de mise au point des différentes parties de l'appareillage qui ont été nécessaires, ce paragraphe résume les paramètres essentiels pour les expériences que nous voulons réaliser et la manière dont nous avons entrepris de les contrôler en pratique.

Ainsi pour notre étude, l'appareillage et le procédé doivent répondre à certain nombre d'exigences :

- ▶ Les **conditions de dépôt** doivent être bien maîtrisées. L'accent doit être mis sur la qualité cristalline des couches ou multicouches afin de réduire l'influence des défauts et du désordre, dont les effets rendent plus délicate la compréhension du couplage entre structure et contrainte. Des dépôts présentant peu de défauts cristallographiques peuvent être obtenus en favorisant l'épitaxie sur le substrat. Cela passe par le choix de matériaux permettant une croissance qui minimise les défauts; par une méthode de préparation de la surface du substrat conduisant à l'obtention d'une surface peu rugueuse et exempte de contamination, et par un bon contrôle du vide et de la propreté à l'intérieur de l'enceinte afin de ne pas contaminer cette surface.
- ▶ L'échantillon doit être exposé au flux d'évaporation et **libre de se courber**. Il est donc encastré par un bord et disposé horizontalement.
- ▶ Le dispositif de mesure de courbure doit pouvoir fonctionner dans les conditions de dépôt, en "**temps réel**". La mesure doit être suffisamment précise pour permettre l'étude, et la précision ne doit pas être réduite par les perturbations venant de l'enceinte de dépôt.
- ▶ La **température de l'échantillon** doit être contrôlée de manière fine. En effet, si la température varie lors du dépôt, une contrainte thermique due à la différence $\Delta\alpha$ des coefficients de dilatation du film et du substrat apparaît. En régime élastique, la contrainte créée par une variation de température ΔT est donnée par :

$$\sigma = \frac{E}{1-\nu} \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T \quad (2-12)$$

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

Il est donc préférable de parvenir à une bonne stabilité de la température au cours du dépôt, afin de s'affranchir de la contrainte thermique ou au moins de rester dans une gamme de variation de quelques degrés, où une correction des mesures peut être appliquée [Shull 96]. D'autre part, la possibilité de faire varier la température de l'échantillon de manière contrôlée permettrait de suivre l'évolution des contraintes thermiques avec la température sur un film déposé, mais aussi de réaliser des recuits visant à modifier la structure du dépôt.

L'expérience que nous avons conçue afin de remplir ces conditions est présentée dans les paragraphes suivants.

4.1. Configuration générale, technique de dépôt

Le dispositif de mesure de courbure a été adapté sur une enceinte de dépôt existante. Les exigences formulées dans le paragraphe précédent nous ont conduit à adopter la configuration schématisée sur la Figure 2-13.

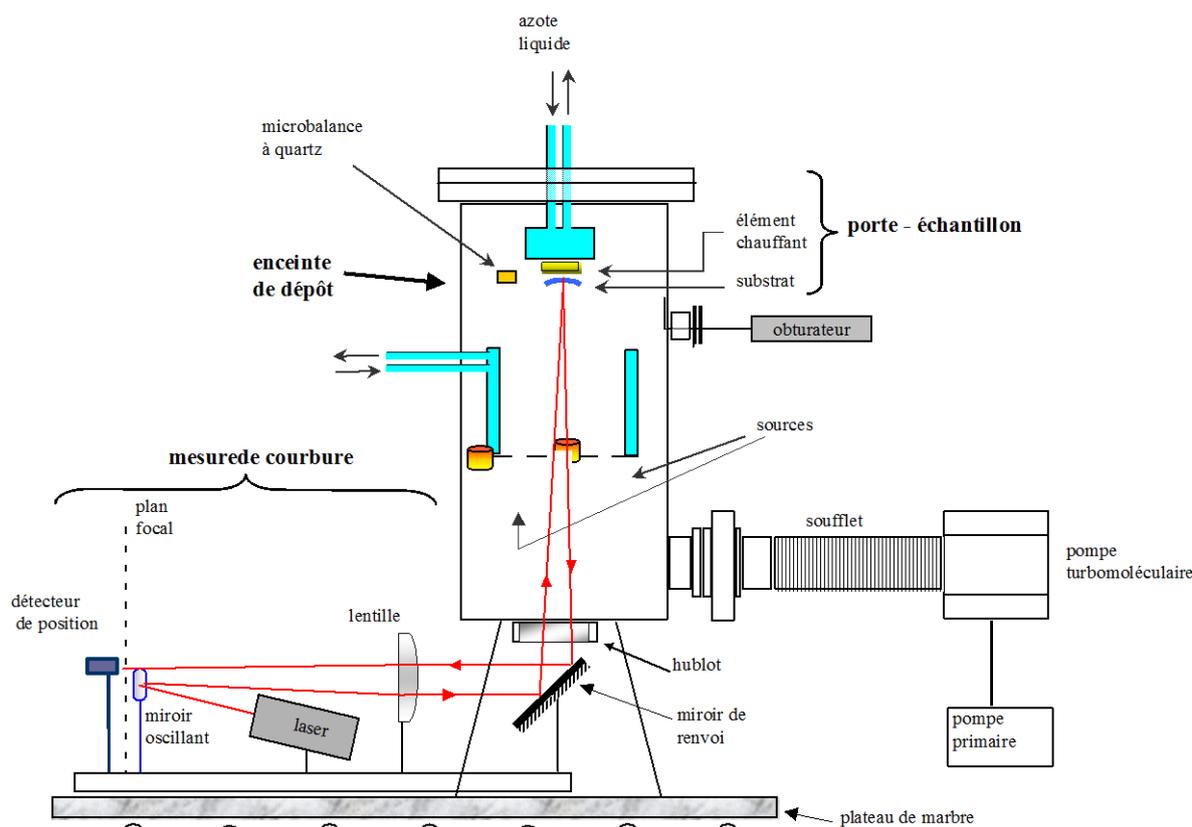


Figure 2-13 : Disposition générale de l'expérience de mesure de courbure en cours de dépôt. Le montage optique et l'enceinte sont posés sur un plateau en marbre afin d'isoler l'échantillon des vibrations. La microbalance à quartz, refroidie par une circulation d'eau, permet de mesurer l'épaisseur et la vitesse de dépôt. Des jauges de pression, des thermocouples et un spectromètre de masse (non représentés), permettent de contrôler les conditions expérimentales. Un système de vannes permet d'isoler l'enceinte et d'introduire une pression partielle de gaz.

Le dépôt est réalisé par évaporation thermique sous ultravide. Le principe de la technique est le même que celui de l'épitaxie par jet moléculaire : à l'intérieur d'une enceinte où règne un vide poussé, on chauffe un matériau afin de le vaporiser en direction du substrat. Chaque source est placée dans un creuset réfractaire, lui-même en contact avec un élément résistif parcouru par un courant de quelques dizaines d'ampères. La pression des gaz résiduels dans l'enceinte est en général de l'ordre de 10^{-9} Torr, de sorte que le libre parcours moyen d'une particule est supérieur aux dimensions de l'enceinte. C'est pourquoi on parle de jet de matière, puisque les atomes ou les molécules évaporés forment un flux bien contrôlé, dirigé de la source vers le substrat. La qualité du vide permet également au substrat de conserver une surface non oxydée et exempte de contamination même pour des matériaux très réactifs. Les mécanismes de croissance du film sont pilotés par le flux d'atomes incidents, la diffusion et l'organisation de ces atomes sur la surface. La température du substrat peut être contrôlée, ce qui permet d'optimiser les conditions de croissance en jouant sur la densité de sites de germination et sur la mobilité des espèces adsorbées sur la surface.

La propreté de la surface du substrat et la possibilité d'exposer cette surface à des flux atomiques faibles et bien contrôlés (de l'ordre d'une monocouche atomique par seconde) permet d'obtenir des films cristallins nanométriques présentant relativement peu de défauts et de désordre structural. Il est alors possible d'effectuer sur les échantillons fabriqués des analyses structurales poussées.

Ces caractéristiques font que cette technique de dépôt, malgré une mise en œuvre relativement lourde, est bien adaptée à l'étude des contraintes lors des premiers stades de la croissance sur des systèmes "modèles".

4.2. Mesure de courbure

Grâce à l'effet de courbure du substrat (cf. chapitre 1), nous disposons d'une grandeur macroscopique liée à la contrainte dans le film, et dont la mesure en "temps réel" au cours d'un dépôt peut être mise en œuvre de manière relativement simple. De plus, il ressort de la formule de Stoney qu'il n'est pas nécessaire pour mesurer la contrainte avec cette technique de connaître les constantes élastiques du film, qui peuvent être différentes de celles d'un matériau massif.

Parmi les techniques de mesure de courbure évoquées au chapitre 1, nous avons choisi la technique de déflexion laser, qui est détaillée dans [Flinn 87]. Elle consiste à balayer la surface de l'échantillon suivant une ligne avec un laser et de mesurer l'angle de déflexion du faisceau à chaque position. Par rapport à la mesure d'un déplacement ou d'un angle de déflexion en un seul point, elle permet d'augmenter la statistique. De plus, elle donne une information suivant une ligne à la surface de l'échantillon, ce qui permet de vérifier l'uniformité de la courbure suivant cette direction.

4.2.1. Effet de la forme et du maintien de l'échantillon

Pour les mesures de courbure, il est important de savoir si la formule de Stoney reste applicable dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire pour des échantillons de forme rectangulaire et encastrés par un bord. En effet, la formule de Stoney est établie pour un substrat plan infini, et libre de se déformer dans toutes les directions.

Les substrats que nous utilisons sont des plaquettes monocristallines de silicium, qu'il est nécessaire de cliver pour des questions de dimensions. Pour être exposé au flux d'évaporation et pour permettre le contrôle de sa température, l'échantillon est ensuite maintenu encastré par un bord.

Afin de vérifier que la forme du substrat ne modifie pas de manière radicale la forme d'équilibre du système, nous avons réalisé une mesure de topographie de la surface sur un échantillon. Il s'agit d'un film de nickel, d'épaisseur 250 Å, déposé sur un substrat d'épaisseur 100 µm de silicium oxydé. La technique utilisée est l'interférométrie Fizeau, qui consiste à faire l'image du système de franges d'interférence formées entre la surface de l'échantillon et

celle d'une lame de référence. La Figure 2-14 présente cette image, obtenue par Christine Mahodaux au laboratoire LOSCM à Marseille [Mahodaux 99]. Les franges peuvent être comparées à des lignes de niveau espacées de $\lambda/4$ ($\lambda = 632.8$ nm).

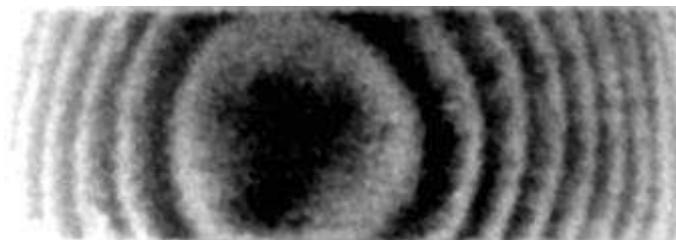


Figure 2-14 : Franges d'interférence obtenues par interférométrie Fizeau sur un échantillon courbé de forme rectangulaire Ni(250 Å)/Si (100 μm, oxydé). Une interfrange correspond à une distance de $\lambda/4$ perpendiculaire à la figure, avec $\lambda = 632.8$ nm.

Il paraît raisonnable de considérer que la forme de l'échantillon demeure proche de celle d'une calotte sphérique dans ce cas. Ce test constitue donc une vérification empirique de la symétrie sphérique de la déformation dans le cas d'une lame rectangulaire.

Le second effet est celui de l'encastrement de l'échantillon, qui s'oppose à la courbure de l'échantillon dans une direction et conduit à une courbure cylindrique, et non plus sphérique, au voisinage de l'étau. D'après les calculs effectués par [Dahmen 2000], la formule de Stoney à deux dimensions pour un échantillon libre donne une très bonne approximation de la courbure, pourvu que celle-ci soit mesurée sur un échantillon suffisamment long et à une distance de l'encastrement d'au moins deux fois la largeur.

Nous utilisons donc des substrats de Si rectangulaires de dimensions typiques 0.5×3 cm², et les mesures sont effectuées du côté libre.

4.2.2. Montage optique de mesure de courbure

Contrairement aux méthodes interférométriques, la technique de déflexion laser est relativement peu sensible aux vibrations mécaniques et ne nécessite pas de système de traitement d'images. Ces deux derniers points en font une technique particulièrement adaptée à la mesure en temps réel au cours du dépôt de la courbure de l'échantillon.

Le principe de la mesure est schématisé sur la Figure 2-15. Il consiste à identifier l'échantillon à un miroir sphérique et à exploiter les propriétés optiques d'un tel miroir. Le montage comporte un laser He-Ne, un miroir oscillant dont on contrôle la position angulaire, une lentille convergente, et d'une photodiode utilisée comme détecteur de position.

La Figure 2-15 montre comment une rotation du faisceau incident suivant θ produit un déplacement du spot sur la photodiode, déplacement qui dépend du rayon de courbure de l'échantillon. La rotation du miroir oscillant s'effectue dans le plan de la figure, donc le spot se déplace à la surface de l'échantillon suivant une ligne contenue dans ce plan.

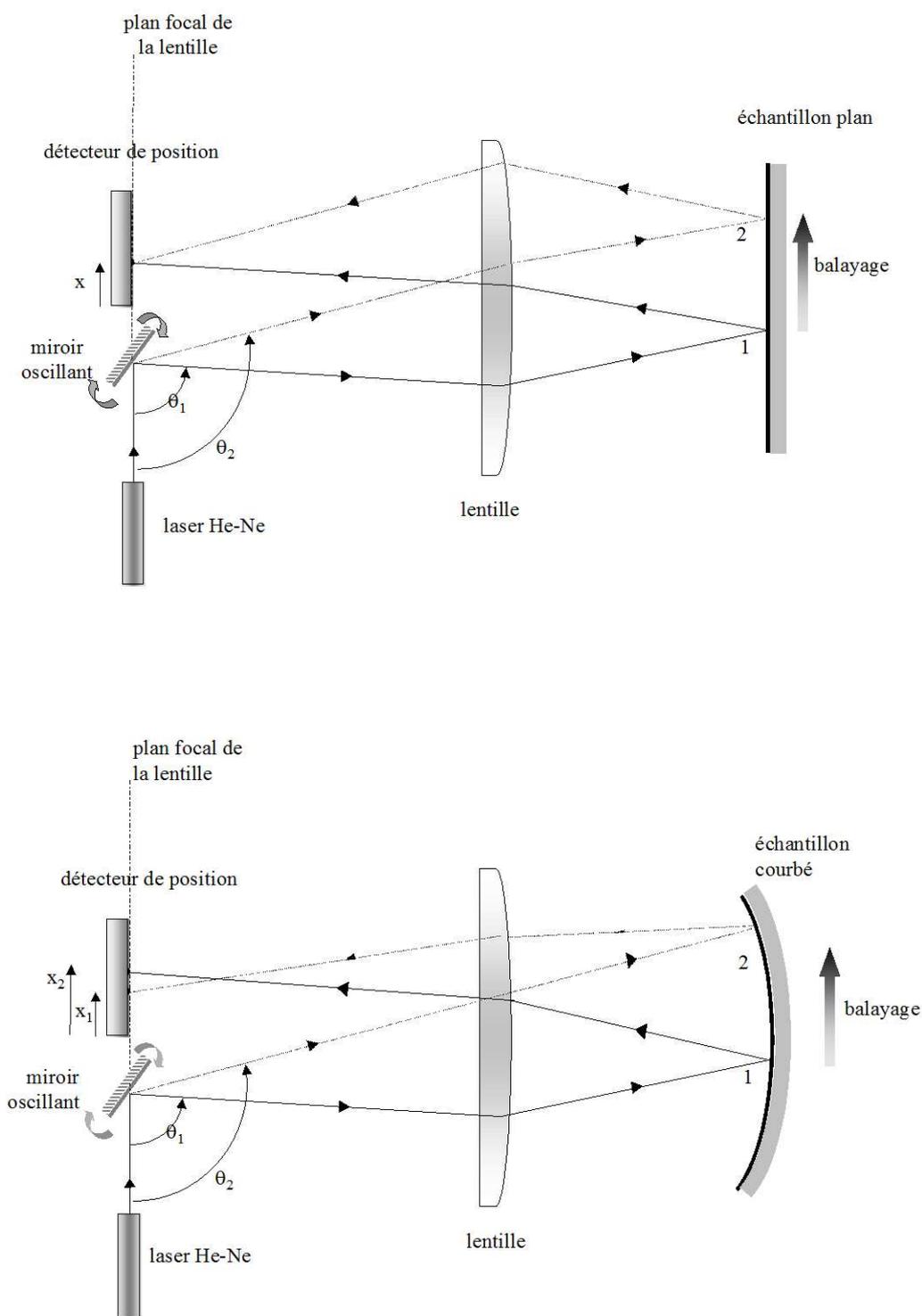


Figure 2-15 : Principe de la mesure de courbure par déflexion laser. Le miroir oscillant permet de faire balayer le faisceau incident entre θ_1 et θ_2 . Si l'échantillon est plan (schéma du haut), la position x du spot réfléchi est la même au début (1) et à la fin (2) du balayage. Si l'échantillon est courbé (schéma du bas), le point de focalisation du miroir sphérique est décalé et le spot se déplace de x_1 à x_2 au cours du balayage.

On peut calculer, en utilisant le formalisme matriciel de l'optique géométrique, la position x mesurée sur le détecteur en fonction de l'angle θ du faisceau incident pour un rayon de courbure R donné :

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{2f^2}{R} \quad (2-13)$$

où f est la distance focale de la lentille.

Ainsi pour un rayon de courbure uniforme, la fonction $x(\theta)$ est affine. Il suffit de calculer une régression linéaire sur les mesures de couples (θ, x) pour extraire $1/R$. Cette relation offre un moyen direct de vérifier le caractère uniforme de la courbure de l'échantillon : en effet, dans le cas contraire, on obtient une courbe de dérivée $1/R$ variable. D'autre part, cette méthode est réellement sensible au rayon de courbure de l'échantillon, et non à une éventuelle inclinaison de l'échantillon par rapport à l'axe optique. Cela n'est pas le cas pour les techniques qui mesurent un déplacement ou une variation d'angle en un point de l'échantillon.

4.2.3. Contrôle de la mesure, acquisition et traitement des données

Un montage de mesure de courbure ayant déjà été développé sur ce principe au sein de l'équipe, nous avons utilisé un montage reproduit à l'identique afin de l'adapter sur le bâti de dépôt. Les caractéristiques techniques, les essais et calibrations de la mesure sont exposés dans [Labat 94]. Les différents éléments et leur interfaçage avec l'ordinateur qui gère l'expérience sont schématisés sur la Figure 2-16.

Les caractéristiques des différents éléments et leurs performances sont les suivantes :

- ▶ Le laser utilisé est un laser à gaz He-Ne à 632.8 nm dont la puissance est 1 mW.
- ▶ Le miroir oscillant est contrôlable en rotation par l'intermédiaire d'un boîtier électronique de commande relié à l'ordinateur. Les pas angulaires sont de $170 \pm 3 \mu\text{rad}$ et le temps de positionnement du miroir est de 1.4 ms.
- ▶ Le capteur de position est une photodiode. L'impact lumineux crée des courants, qui sont recueillis aux deux extrémités de l'élément semi-conducteur pour être traités et amplifiés. La tension à la sortie de l'amplificateur est proportionnelle à la position du spot et indépendante de son intensité. Elle est ensuite convertie pour correspondre à une tension acceptable par la carte de l'ordinateur. La résolution spatiale de la mesure est limitée par la stabilité du laser, elle est de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ dans notre cas.

Le contrôle de la mesure de courbure est assuré par un ordinateur PC. Pour positionner le miroir oscillant, une commande numérique est envoyée par l'ordinateur via le port imprimante vers le boîtier de commande du miroir. Le résultat de la mesure de position, qui est une tension après traitement par l'amplificateur, est recueilli sur l'entrée d'une carte de conversion analogique / numérique. La valeur est codée sur 12 bits, il s'agit donc d'un entier

entre 0 et 4095, mais une précision supérieure peut être atteinte en moyennant plusieurs mesures. Le temps d'une conversion par la carte est inférieur à $10 \mu\text{s}$, le temps de récupération des données ne sera donc pas un facteur limitant pour la vitesse de mesure. Nous avons intégré au programme C++ de contrôle de l'évaporation la gestion de la mesure de courbure et l'acquisition des données.

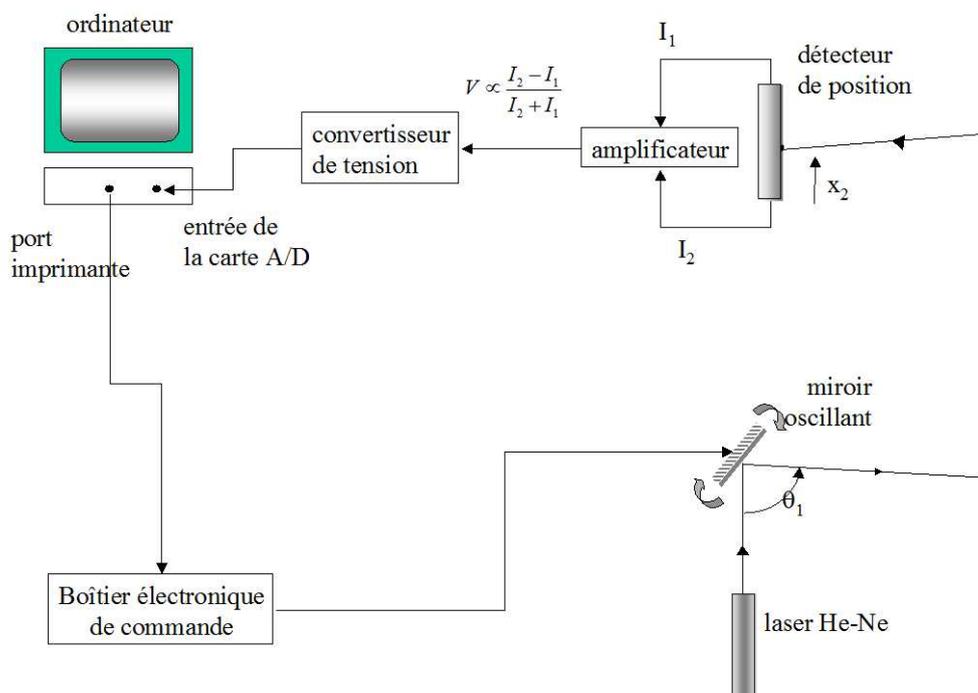


Figure 2-16 : Eléments du dispositif de mesure de courbure et interface avec l'ordinateur.

L'incertitude théorique de la mesure de courbure, calculée à partir des performances de chaque élément du montage, correspond à un rayon de 7 km. En pratique, d'autres sources d'erreur interviennent : le bruit électronique et les défauts de linéarité du détecteur, les vibrations, les courbures mesurées qui ne sont pas parfaitement sphériques, etc. La dispersion des valeurs peut être réduite en faisant des moyennes sur plusieurs mesures. Néanmoins la multiplication des acquisitions conduit à un allongement de la durée d'une mesure, et il convient de trouver le meilleur compromis.

Nous avons adopté le protocole suivant : au cours d'un balayage, on effectue 30 points de mesures (θ, x) . La valeur de la position x retenue pour chaque point de mesure est une moyenne sur 100 acquisitions. La mesure de courbure retenue est une moyenne sur les résultats de 3 balayages. Comme le montre la Figure 2-17, cela permet d'obtenir, dans les conditions de l'expérience, la courbure sur une ligne d'un centimètre à peu près sur l'échantillon, en 1 seconde environ et avec une dispersion sur l'inverse du rayon d'écart type

$$\sigma\left(\frac{1}{R}\right) \leq 0.0005 \text{ m}^{-1}.$$

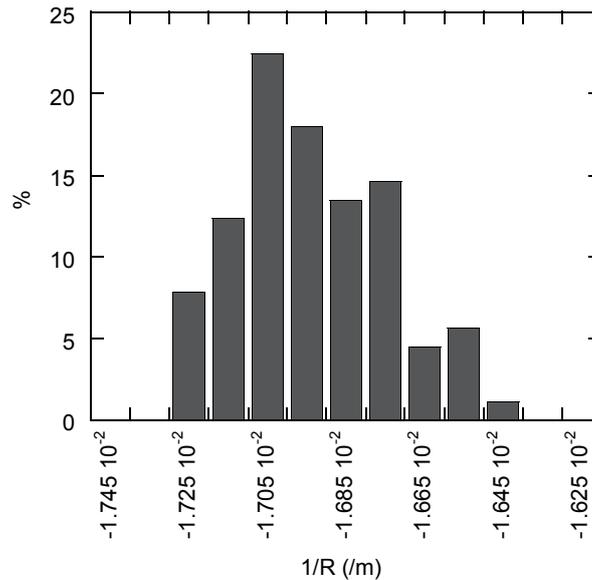


Figure 2-17 : Dispersion des valeurs de $1/R$ mesurées sur un substrat de silicium, dans les conditions expérimentales.

Il est nécessaire de formuler un certain nombre de remarques supplémentaires quant à la validité de la mesure de courbure in situ, ainsi qu'au type d'information qu'elle fournit.

Tout d'abord, la grandeur réellement mesurée à l'aide de ce montage est la pente de la régression linéaire sur l'ensemble de données (θ_i, x_i) . Cette pente est proportionnelle à l'inverse du rayon de courbure. Le facteur de proportionnalité est connu si on est dans le cas idéal et que la distance focale de la lentille est parfaitement connue (équation 2-13)). En pratique il est préférable de déduire ce facteur à partir de mesures sur des miroirs sphériques de courbure connue.

Nous avons appliqué pour cela la procédure suivante : en effectuant la mesure sur un miroir plan, on règle la distance entre la lentille et l'ensemble miroir oscillant - détecteur à l'aide d'une platine de translation micrométrique, jusqu'à ce que la valeur mesurée soit effectivement $1/R = 0$. Le miroir oscillant et le détecteur sont alors dans le plan focal de la lentille (cf. Figure 2-15). Ensuite, on mesure la courbure d'un miroir calibré de rayon $R = 59.78 \pm 0.02$ m et on ajuste le facteur de proportionnalité dans le programme. Connaissant ce facteur de proportionnalité, la mesure obtenue est immédiatement convertible en $1/R$.

4.2.4. Mesure de courbure et détermination de contrainte

D'après le paragraphe précédent, la grandeur directement extraite d'un ensemble de couples (θ_i, x_i) obtenus lors d'un balayage est $1/R$. Selon la formule de Stoney, cette mesure est directement proportionnelle, dans le cas où les caractéristiques élastiques et géométriques du substrat sont bien connues, à la grandeur physique suivante :

$$\left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot \frac{t_s^2}{6} \right) \cdot \frac{1}{R} = \sigma_f \cdot t_f = F \quad (2-14)$$

F est homogène à une *force par unité de longueur*, elle est égale au produit de l'épaisseur du film par la contrainte dans le film, en supposant que celle-ci est uniforme. Cette force caractérise l'interaction mécanique entre le film et le substrat.

Dans le cas où il existe un terme de contrainte de surface et/ou d'interface s, la grandeur mesurée est :

$$F = \sigma_f \cdot t_f + s$$

Supposons pour simplifier qu'il n'existe qu'une contrainte de volume. Si l'on dépose un nouveau film contraint par-dessus l'ancien, la force par unité de longueur caractérisant l'interaction entre l'ensemble des deux films et le substrat est la somme des deux termes $\sigma_f \cdot t_f$, elle est donc proportionnelle à la somme des termes en $1/R$. La courbure $1/R$ peut donc être considérée comme une grandeur additive lorsqu'on dépose plusieurs couches successives. Cela n'est vrai néanmoins que dans la mesure où le dépôt ne modifie pas l'état du système film / substrat sous-jacent. Nous admettrons cette hypothèse lors de nos mesures.

La mesure est donc toujours relative, et l'évolution de la courbure permet de déduire la contrainte dans l'épaisseur déposée uniquement. Cette remarque permet de s'affranchir de la courbure initiale de l'échantillon, que celle-ci soit due à une contrainte ou bien à la topographie de la surface. Or on constate que les substrats sont effectivement rarement parfaitement plans; leur courbure initiale pouvant être due à la méthode de fabrication ou de polissage, à la flexion sous l'effet de leur poids lorsqu'ils sont suspendus ou posés en porte-à-faux, etc.

Ainsi la force F est en fait reliée à $\Delta\left(\frac{1}{R}\right) = \frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}$, où R_0 est la courbure initiale.

Dans le cas où les contraintes de surface et d'interface ne sont pas nulles, la mesure de la variation de $1/R$ donne la force par unité de longueur F, qui peut être décomposée en un terme de volume et un terme de surface.

Lors d'une mesure de courbure en cours de dépôt, le fait que le spot laser balaie toujours le même endroit sur l'échantillon de manière reproductible permet d'effectuer une mesure relative en s'affranchissant de la courbure initiale. Outre le fait qu'elle donne accès à tout l'historique de l'évolution de la courbure, cette méthode est ainsi beaucoup plus précise que celle qui consisterait à faire une mesure en dehors de l'enceinte, avant et après le dépôt. Il serait en effet difficile d'effectuer la mesure exactement sur la même zone de l'échantillon.

Notons que dans le cas général, lors du dépôt d'un film, il existe plusieurs manières d'interpréter en termes de contraintes de volume la grandeur F directement extraite des mesures:

- ▶ Si l'on considère que la contrainte est à tout instant homogène dans l'ensemble du film déposé, et que la force par unité de longueur caractérise l'interaction de toute l'épaisseur du film avec le substrat, alors :

$$\sigma_f = \frac{F}{t_f} = \frac{1}{t_f} \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot \frac{t_s^2}{6} \right) \cdot \Delta \left(\frac{1}{R} \right)$$

C'est la méthode qui est généralement appliquée dans les films minces, et sauf mention contraire c'est celle que nous appliquerons par la suite.

- ▶ Si l'on considère que chaque épaisseur dt_f de matériau est déposée dans un état de contrainte différent, qui n'est pas homogène sur l'ensemble du film, alors la variation de force mesurée caractérise l'interaction de cette épaisseur dt_f avec l'ensemble dépôt / substrat sous-jacent :

$$dF = \sigma_f \cdot dt_f \Rightarrow \sigma_f(t_f) = \frac{dF}{dt_f} = \left(\frac{E_s}{1-\nu_s} \cdot \frac{t_s^2}{6} \right) \cdot \frac{d\left(\frac{1}{R}\right)}{dt_f} \quad (2-15)$$

On extrait dans ce cas un profil de contrainte dans le film.

4.3. Contrôle de la température de l'échantillon

Nous avons vu au §4 qu'il était fondamental pour la mesure de courbure de contrôler précisément la température du substrat lors du dépôt. Le contrôle et la connaissance de la température du substrat de manière absolue est un problème expérimental difficile. Dans notre cas, le but à atteindre est une bonne stabilité de cette température et une mesure de ses variations relatives.

L'enceinte de dépôt était au départ équipée d'un système de régulation de la température de l'échantillon constitué d'un système de refroidissement par circulation d'azote, et d'un système de chauffage par circulation d'un courant dans un fil de molybdène bobiné. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple. Lors des premiers tests, il s'est avéré que ce système était insuffisant pour parvenir à un contrôle efficace de la température [Bigault 97]. Lors d'un dépôt de nickel sur un substrat de silicium à 0°C, nous avons constaté une augmentation très rapide de la température de l'échantillon à partir du moment où il est exposé au flux d'évaporation. Cette augmentation se poursuit de manière plus progressive jusqu'à la fin du dépôt. La température mesurée en fin d'évaporation, c'est-à-dire 30 minutes plus tard, est supérieure de 140°C à celle de départ.

Les causes de l'emballement de la température sont l'échauffement dû au rayonnement des sources et l'incapacité du système de refroidissement à compenser cet échauffement. Nous avons donc apporté des modifications visant à :

- ▶ Limiter l'échauffement de tous les éléments placés au voisinage des sources ou exposés à leur rayonnement (y compris les parois de l'enceinte) ;

- Améliorer le refroidissement du porte-échantillon et assurer un bon contact thermique entre les pièces refroidies et l'échantillon.

Pour résoudre le premier point, nous avons remplacé les filaments entourant les creusets par des éléments résistifs entourés de plaques métalliques. Le rayonnement thermique est réfléchi vers les creusets, la chaleur est plus confinée et la conversion de la puissance électrique en échauffement du matériau se fait avec une plus grande efficacité. Des écrans et des systèmes de refroidissement, représentés sur la Figure 2-18, ont également été ajoutés.

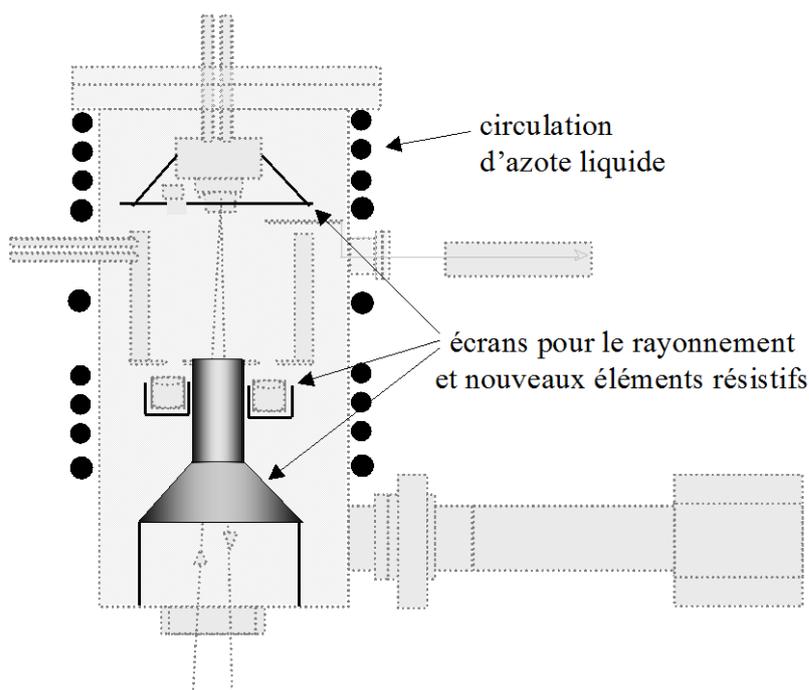


Figure 2-18 : Améliorations apportées à l'enceinte (en noir) pour limiter l'échauffement par les sources.

Par la suite, d'autres modifications ont été entreprises et certaines sont maintenant terminées : un piège à l'intérieur de l'enceinte contenant de l'azote liquide et pouvant recevoir un sublimateur de titane; et un panneau refroidi permettant d'englober complètement les sources. Notons que toutes ces modifications permettent de diminuer sensiblement la pression résiduelle, en limitant les dégazages et en provoquant un effet de pompage cryogénique.

Le deuxième but recherché est d'améliorer le refroidissement du porte-échantillon et le contact thermique avec l'échantillon. Pour cela, un nouveau porte-échantillon a été fabriqué; il est schématisé sur la Figure 2-19.

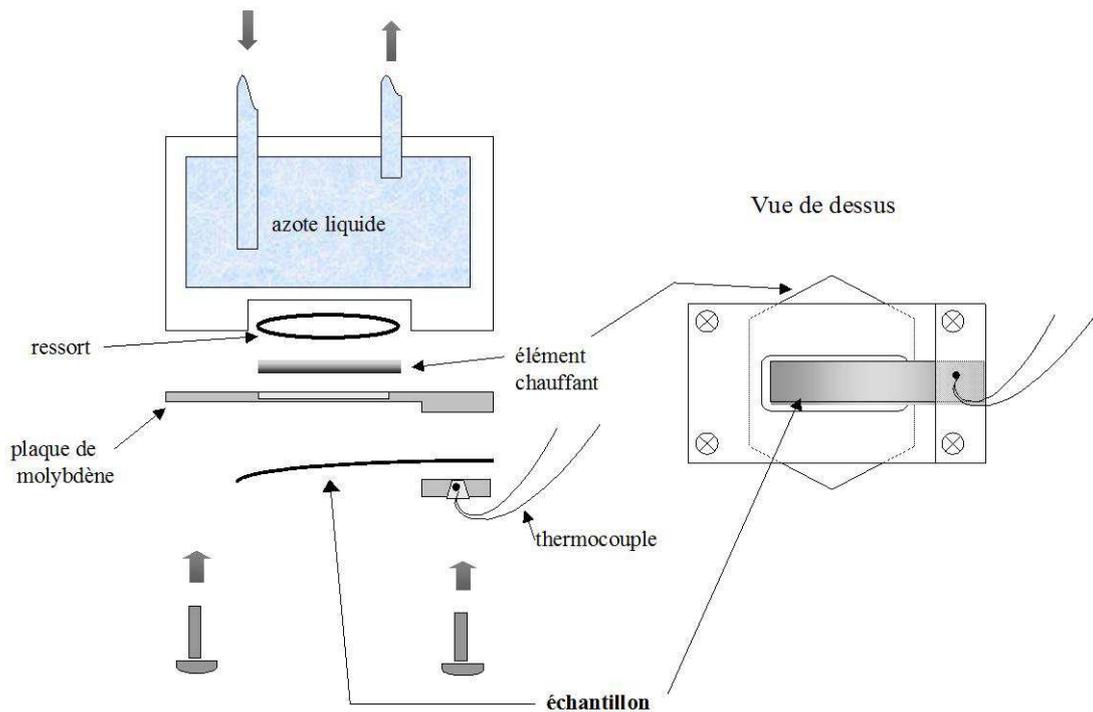


Figure 2-19 : Nouveau porte-échantillon : le volume du réservoir d'azote liquide est augmenté, l'élément chauffant est plaqué contre la plaque en molybdène, et l'échantillon est pris dans un étau par un bord. Le trou percé dans la plaque en molybdène permet de faire des recuits de l'échantillon. En effet, on passe progressivement d'un mode de chauffage par conduction à un mode par rayonnement lorsque l'on augmente le courant qui passe dans l'élément chauffant.

Avec ces modifications, les performances ont été améliorées et une régulation efficace est maintenant possible. La température de l'échantillon est contrôlée avec une stabilité de quelques degrés même lorsque celui-ci est exposé au rayonnement des sources, sur une gamme de température qui s'étend de -100°C à 700°C environ. De plus, l'échantillon est encastré par un bord de manière reproductible, ce qui n'était pas réalisé par le système précédent. La fiabilité du système de régulation de température permet de réaliser des études de variation des contraintes en température à la suite d'un dépôt, en contrôlant les vitesses de montée en température et de refroidissement. A titre d'exemple, la Figure 2-20 représente l'évolution de la température mesurée au cours d'une rampe de -100°C à 150°C interrompue par des paliers. Pendant l'expérience, les sources sont chauffées et envoient un flux de matière vers l'échantillon. A plusieurs instants repérés sur la figure, le cache permettant de masquer l'échantillon est ouvert, exposant ainsi l'échantillon au rayonnement des sources. La stabilité de la régulation en condition de dépôt est maintenant satisfaisante ($\pm 2^{\circ}\text{C}$ lors du palier à 150°C , qui est le cas le moins stable représenté sur la Figure 2-20) puisque aucun échauffement n'apparaît, même à -50°C .

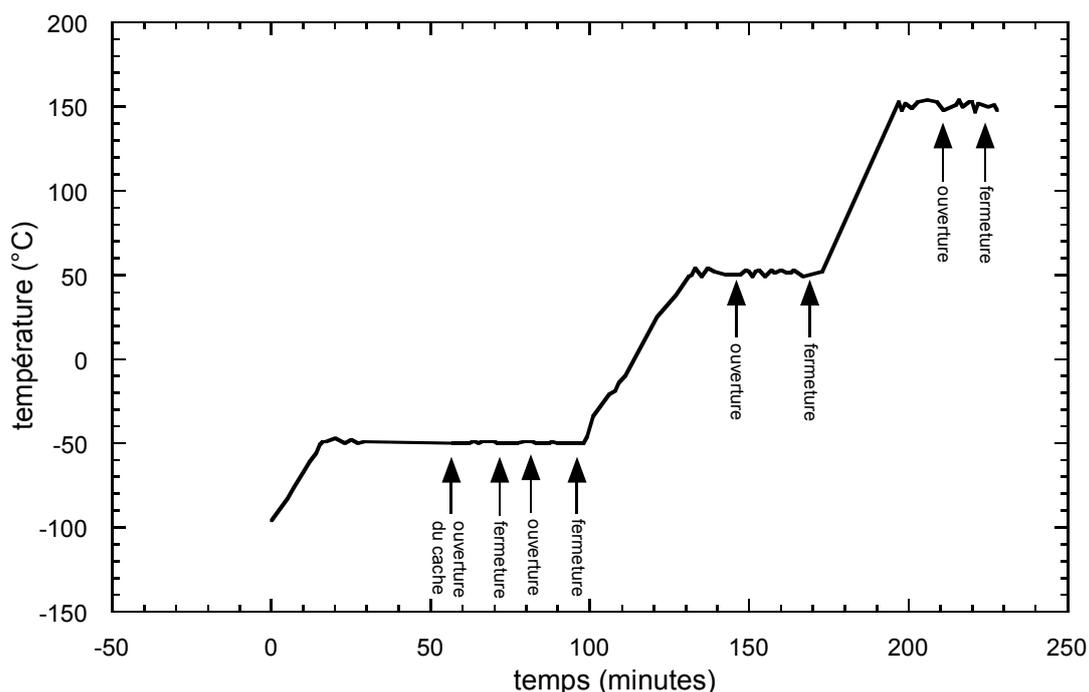


Figure 2-20 : Evolution de la température de l'échantillon mesurée au cours du temps, lors d'une montée de -100°C à 150°C . La stabilité de la température lors d'une exposition au rayonnement des sources est testée lors des paliers.

Un autre type de test du système de mesure de température est présenté sur la Figure 2-21. Grâce à plusieurs thermocouples placés à différents endroits sur un substrat de silicium, la différence entre la température lue lors des dépôts ($T_{\text{mesurée}}$, relevée dans l'étau qui réalise l'encastrement de l'échantillon) et la température "réelle" mesurée en plusieurs points sur la surface de l'échantillon peut être estimée. Cela permet d'estimer l'erreur de lecture sur la température lors des dépôts, mais aussi d'évaluer les inhomogénéités de température sur l'échantillon. Il apparaît que le gradient de température le long de l'échantillon peut atteindre $2^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ pour une température mesurée de 300°C . Il est en revanche très faible autour de la température ambiante, qui sera donc la température optimale pour le dépôt et la mesure de courbure. En effet, l'absence de gradient permet de garder des conditions de croissance homogènes le long de l'échantillon, et une courbure uniforme du substrat. Autour de la température ambiante, la valeur mesurée et la valeur "réelle" présentent de plus une différence d'une dizaine de degrés. Cela ne perturbe pas vraiment la mesure, le critère étant la stabilité de la température au cours de l'expérience plutôt que sa valeur absolue.

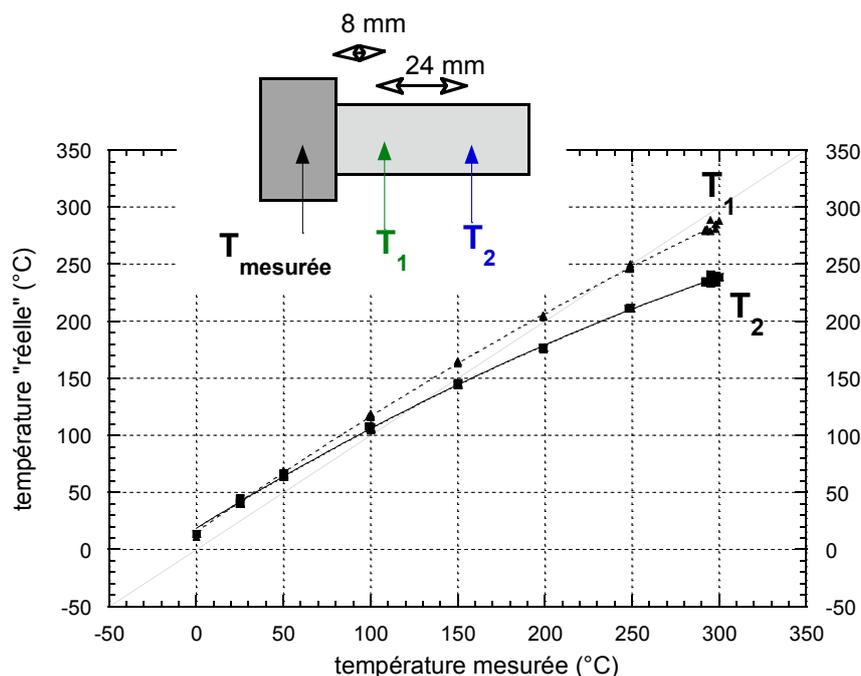


Figure 2-21 : Différence de température entre le thermocouple utilisé lors des dépôts ($T_{\text{mesurée}}$) et deux points de l'échantillon (T_1 et T_2), plus ou moins éloignés de l'étai de maintien.

D'une manière générale, on peut estimer l'ordre de grandeur de la variation de force par unité de longueur F induite par une contrainte thermo-élastique due à la dilatation différentielle d'un métal tel que Ag, d'une épaisseur nanométrique, déposé sur Si et subissant une variation de température 1°C . Un tel calcul donne $\Delta F \approx 10^{-3} \text{ N/m}$.

Notons qu'il est également possible de réaliser des études de l'évolution des contraintes en température à la suite d'un dépôt, en contrôlant les vitesses de montée en température et de refroidissement. Lors d'une telle expérience, l'écart entre la valeur lue et la valeur "réelle" de la température varie comme le montre la Figure 2-21. Ce graphique peut alors être utilisé comme courbe d'étalonnage pour estimer la température avec une plus grande précision.

5. Contraintes in situ et structure du film : Ag/Si(111)

Avec l'appareillage présenté dans le paragraphe précédent, nous avons amorcé une étude expérimentale de l'évolution des contraintes en cours du dépôt dans des multicouches métalliques, en relation avec la structure des interfaces. Il s'agit tout d'abord de maîtriser la croissance d'une première couche métallique sur un substrat adéquat. Cette approche permet de disposer d'une « couche tampon » qui rend possible le dépôt de multicouches constituées de divers couples métalliques.

5.1. Choix du substrat et de la couche tampon

Ce paragraphe présente les résultats portant sur la contrainte lors de la croissance de la première couche sur le substrat, obtenus à partir du dispositif de mesure de courbure développé.

Rappelons que l'accent doit être mis sur la qualité cristalline des dépôts afin de réduire l'influence des défauts et du désordre, dont les effets rendent plus délicate la compréhension du couplage entre structure et contrainte. Il s'agit donc d'optimiser les conditions de croissance de la première couche et des suivantes.

Il ressort de la formule de Stoney que la courbure du film dépend des caractéristiques élastiques et de l'épaisseur du substrat. Il convient donc de choisir ce dernier pour permettre la croissance d'un film dont la structure est bien contrôlée, mais aussi pour permettre la mesure de la courbure.

5.1.1. Choix du substrat

Le silicium satisfait ces conditions : en ce qui concerne la croissance, il est disponible sous forme de monocristaux présentant très peu de défauts, et il a été utilisé comme substrat pour l'étude de la croissance d'un grand nombre de matériaux. Les caractéristiques qui interviennent dans la mesure de courbure sont les constantes élastiques et l'épaisseur. Tandis que les caractéristiques élastiques sont du même ordre de grandeur pour un grand nombre de matériaux, l'épaisseur t_s doit être la plus petite possible pour amplifier l'effet de courbure. En effet, pour une même contrainte dans le film, $1/R$ est proportionnel à $1/t_s^2$. Or le silicium est disponible dans le commerce sous forme de plaquettes monocristallines, dont les constantes élastiques sont bien connues, et qui sont polies jusqu'à 10 μm d'épaisseur. Néanmoins, pour une épaisseur de l'ordre de 100 μm les courbures induites par les contraintes sont suffisantes et la solidité des échantillons permet une manipulation plus aisée, notamment lors de la préparation chimique. Le silicium est donc un bon candidat pour la mesure de courbure.

La sensibilité de la mesure de force, donc de la détermination des contraintes, est déterminée par la précision de la mesure de courbure et par les propriétés du substrat. Ainsi pour un substrat de Si(111) d'épaisseur 100 μm , et en supposant qu'il est possible de déceler des variations de courbure de l'ordre de 10^{-3} m^{-1} (cf. 4.2.3), la sensibilité sur la force par unité de longueur est de l'ordre de 0.5 N/m. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les contraintes de surface ou d'interface connues, et correspond en terme de contraintes volumiques à 50 MPa dans un film d'épaisseur 100 \AA .

5.1.2. Choix de la couche tampon et de l'orientation du substrat

La qualité cristalline de la multicouche est conditionnée par celle du substrat mais aussi par la manière dont croît la première couche de l'empilement. Nous avons choisi de

commencer par un dépôt de Ag sur Si. La croissance de ce système a été largement étudiée, au moins en ce qui concerne les premiers stades, et de nombreuses études mettent en évidence une relation d'épitaxie entre le film et le substrat. Le système Ag-Si est très peu réactif, la miscibilité à l'équilibre est presque nulle [Massalski 90]. On trouve dans la littérature de nombreux travaux sur ce système pour des taux de recouvrement d'argent de l'ordre de la monocouche atomique. Les études du mode de croissance et de la structure pour des épaisseurs de film supérieures sont plus rares.

[Horn-von Hoegen 95] ont montré qu'il était possible de déposer sur Si(001) un film épitaxié de Ag(111) continu et lisse, présentant deux variants d'orientation dans le plan. Le procédé utilisé est un dépôt sous ultravide à basse température suivi d'un recuit à température ambiante, afin d'éviter la formation d'îlots tridimensionnels observée lors du dépôt à température ambiante. Néanmoins nous verrons que la procédure de préparation de la surface nous incite à préférer l'orientation (111) pour le substrat de silicium.

En ce qui concerne le système Ag/Si(111), de nombreux groupes ont étudié la structure de la phase adsorbée [Daley 90, Raynerd 92, Meyer 95]. Le mode de croissance mis en évidence est généralement de type couche par couche (Franck - van der Merwe) à température ambiante et au-dessous, et de type Stranski-Krastanov au-dessus. A partir d'observations effectuées par microscopie électronique à balayage, [Venables 80] indique que le mode de croissance du système est de type Stranski-Krastanov, mais qu'il s'apparente à une croissance Franck - van der Merwe à basse température du fait des limitations d'ordre cinétique, qui donnent lieu à la croissance d'îlots aplatis et nombreux. Les films obtenus à basse température sont métastables, et commencent à se fracturer en îlots à partir de 200°C. Des oscillations de l'intensité spéculaire en RHEED, révélant une croissance couche par couche, ont été observées par [Jałochowski 88] lors de la croissance de Ag/Si(111) à -180°C jusqu'à une épaisseur de 60 Å. Une étude en diffraction des rayons X [Aburano 95] montre la possibilité d'obtenir un film de plusieurs dizaines de nanomètres d'épaisseur en épitaxie sur Si(111), en déposant à température ambiante sur la surface reconstruite 7x7 puis en réalisant un recuit à 200-250°C. De même, pour réaliser des études de conductivité, [Henzler 98] ont déposé à basse température des films épitaxiés Ag(111) / Si(111)7x7, dont l'épaisseur varie entre 5 et 100 monocouches atomiques. La taille des grains dans le plan est de 150 Å et la dispersion sur la relation d'épitaxie dans le plan est de $\pm 3^\circ$.

Nous avons donc choisi de déposer un film d'argent sur un substrat de Si(111). La possibilité de contrôler la température de dépôt et d'effectuer des recuits nous permettra d'optimiser la structure et la morphologie du film.

Pour cette étude, les substrats utilisés sont obtenus à partir d'une plaquette de Si(111) de 4 pouces de diamètre, dont la résistivité est de l'ordre de 10 Ω .cm. Pour les mesures de courbure, des plaquettes d'épaisseur 100 μ m, polies sur les deux faces, sont utilisées. La variation totale d'épaisseur sur la surface d'une plaquette de 4 pouces de diamètre est de l'ordre de 10 μ m selon le fabricant, mais elle est plus faible sur les échantillons rectangulaires

obtenus à partir de la plaquette. En comparant la diffraction des rayons X par les plans (111) parallèles à la surface et la diffusion par la surface elle-même, nous avons mesuré un écart inférieur à 0.1° . Si l'on suppose que cet écart par rapport à une face (111) idéale est dû à la présence de marches monoatomiques régulièrement espacées, l'ordre de grandeur de la séparation entre marches est de 1000 \AA .

5.1.3. Préparation et caractérisation de la surface du substrat

La surface du silicium étant recouverte à l'air d'une couche d'oxyde natif d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre, il est nécessaire d'appliquer une technique de préparation de la surface avant de commencer le dépôt. Une méthode couramment employée consiste à effectuer dans l'enceinte sous ultravide un flash de température à 1200°C environ, suivi d'un palier de température à une température plus basse. Un tel traitement provoque la désorption de l'oxyde puis permet d'obtenir la reconstruction 7×7 du silicium (111), dont la présence constitue un critère de propreté de la surface. Dans notre cas, une telle procédure n'est pas applicable. En effet, le système de contrôle de température est adapté à la mesure de courbure (cf. §4.3) et ne permet pas d'atteindre des températures aussi hautes sur l'échantillon.

Nous avons donc choisi une technique de préparation chimique permettant d'obtenir une surface passivée hydrogène, la couche de passivation pouvant par la suite être enlevée par désorption sous ultravide à une température plus basse que dans le cas de l'oxyde natif. Il est souhaitable que la surface du silicium ne soit pas altérée par le traitement, et que son état après désorption de l'hydrogène permette d'envisager la croissance d'une couche métallique. Pour cela, la surface doit être exempte de particules et de contamination, et présenter une rugosité faible. De telles exigences sont rencontrées dans l'industrie des composants microélectroniques sur silicium, et des techniques de préparation chimique ont été développées pour y répondre. La méthode de nettoyage des plaquettes de silicium connue sous le nom de "RCA (Radio Company of America) Standard Cleaning", développée par Kern en 1965 [Kern 90], a connu un succès important et constitue la base de nombreuses autres méthodes. Elle repose sur une étape d'oxydation et d'attaque simultanées dans une solution SC1 (Standard Cleaning 1), suivie d'un bain dans une solution acide SC2 destinée à dissoudre les impuretés ioniques et métalliques résiduelles. Le résultat du nettoyage chimique par la technique RCA est une surface propre recouverte d'un oxyde synthétique d'épaisseur nanométrique. L'attaque rapide de l'oxyde dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) permet d'obtenir une surface de silicium dont les liaisons pendantes sont occupées par des atomes d'hydrogène, ce qui réduit considérablement sa réactivité et donc augmente sa stabilité dans le temps.

Nous avons appliqué une méthode inspirée par [Ishizaka 86] qui repose sur des cycles de croissance et d'attaque de la couche d'oxyde. Dans notre cas, une dernière attaque dans une solution à base d'acide fluorhydrique est nécessaire pour aboutir à une surface hydrogénée. Selon [Higashi 90, Gräf 93], à partir d'une surface Si (111) bien orientée, une augmentation du pH de la solution de HF conduit à la prédominance à la surface de terminaisons Si-H par rapport aux terminaisons Si-H₂ et Si-H₃. Or sur une surface Si (111) parfaite, chaque atome possède une liaison pendante. Le nombre de liaisons pendantes est en revanche supérieur pour les atomes situés sur des bords de marche ou sur des coins. La présence exclusive de terminaisons Si-H est donc la signature d'une surface lisse au niveau atomique.

Ainsi dans notre cas, la couche d'oxyde obtenue à la fin du procédé est attaquée par une solution d'acide fluorhydrique tamponnée (pH = 5), puis par une solution de fluorure d'ammonium (pH = 8).

Les études sur la stabilité à l'air des surfaces Si (111) hydrogénées passivées indiquent que la croissance de l'oxyde est énormément ralentie : pour un taux standard d'humidité, [Grunder 91] ont constaté la formation de moins de 1 Å d'oxyde après une semaine. La surface est donc passivée de manière efficace, ce qui permettra de passer l'échantillon à l'air entre le traitement chimique et l'introduction dans l'enceinte.

Les solutions utilisées et la technique que nous avons adoptée au laboratoire sont les suivantes:

‣ **Solutions utilisées** (les proportions sont données en volume):

- SC1 = H₂O : H₂O₂ (30%) : NH₃ (30%) (5:1:1)
- SC2 = H₂O : H₂O₂ (30%) : HCl (35%) (5:1:1)
- BHF (Buffered HF solution) = HF (40%) : NH₄F (40%) (1:7)

L'eau utilisée est toujours de l'eau dé-ionisée de résistivité supérieure à 18 MΩ.cm

‣ **Etapas du traitement :**

- Dégraissage, rinçage,
- SC1 : 10 min à 80°C (dissolution des contaminants organiques et métalliques, formation de l'oxyde de silicium),
- BHF : 30 s à température ambiante (attaque rapide de l'oxyde), rinçage,
- SC2 : 10 min à 80°C (dissolution des ions et métaux restants, passivation de la surface par oxydation),
- BHF : 30 s à température ambiante, rinçage,
- NH₄F : 30 s à température ambiante (attaque du silicium, lissage de la surface), rinçage.

Les cycles SC2 / BHF sont généralement répétés plusieurs fois, avec une concentration en acide chlorhydrique dans SC2 de plus en plus faible pour ralentir la cinétique.

Cette technique n'étant pas connue au laboratoire, des caractérisations de la surface ont été nécessaires afin de quantifier son effet et de vérifier que nous maîtrisons sa mise en œuvre. Le test le plus simple consiste à vérifier que l'eau ne "mouille" pas la surface du silicium après la préparation. En effet, une surface oxydée est hydrophile tandis qu'une surface hydrogénée est hydrophobe.

Des analyses de surface plus approfondies ont été réalisées par plusieurs techniques sur un échantillon ayant subi la préparation chimique :

- ▶ La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS) :

La technique est basée sur l'interaction inélastique entre un faisceau d'électrons incidents de faible énergie et la surface. Après réflexion par la surface, qui se produit majoritairement de manière élastique, une petite partie des électrons a perdu une certaine quantité d'énergie, qui a servi à exciter une vibration de surface : par exemple un phonon ou un mode de vibration d'une liaison chimique ou d'une molécule adsorbée. Un analyseur permet de compter ces électrons en fonction de la quantité d'énergie qu'ils ont perdue, et donc d'enregistrer un spectre de pertes d'énergie. Les pics qui nous intéressent ici sont ceux qui sont correspondent à des modes de vibration de groupements de type SiH_x ($x = 1, 2$ ou 3) ou à des modes associés aux molécules "indésirables" comme par exemple les molécules organiques. Indépendamment de l'analyse spectroscopique, la distribution dans l'espace des électrons réfléchis est liée à la morphologie de la surface : plus la surface est lisse, plus la diffusion des électrons se fait dans la direction spéculaire. Néanmoins, le lien entre rugosité de surface et forme du pic spéculaire n'est pas encore bien compris, et une confirmation par d'autres techniques est nécessaire.

- ▶ La diffraction d'électrons lents (LEED) :

Il s'agit d'une technique de diffraction d'électrons qui fournit une information sur l'ordre structural sur quelques plans atomiques au voisinage de la surface. Les éventuelles reconstructions de la surface peuvent être identifiées par cette technique grâce à leur effet sur le diagramme de diffraction.

- ▶ Réflectivité des rayons X :

Il s'agit d'une technique de diffusion des rayons X aux petits angles. Dans ces conditions, la forme des spectres θ - 2θ obtenus est sensible à l'indice optique des matériaux, et très peu à leur structure cristalline. Dans la gamme des rayons X durs, les matériaux constituent un milieu moins réfringent que l'air. Il existe donc un angle critique en deçà duquel la réflexion par la surface est totale. Au-delà de l'angle critique, les rayons X pénètrent dans le matériau et la décroissance de l'intensité diffusée dans la direction spéculaire avec l'angle est permet d'extraire des paramètres décrivant la rugosité de la surface. Dans le cas d'une ou plusieurs couches déposées sur un substrat, les réflexions sur les interfaces produisent des phénomènes d'interférence et le spectre présente des pics de Bragg. La simulation numérique permet d'affiner les paramètres décrivant la rugosité de la

surface et des éventuelles interfaces, ainsi que les épaisseurs des couches déposées le cas échéant.

Les analyses par les techniques HREELS et LEED ont fait l'objet d'une collaboration avec Marc Portail et Jean-Marc Layet (LPIIM, Marseille). Elles sont effectuées sous ultravide, sur un échantillon dont la surface a été hydrogénée. L'échantillon est alors recuit quelques minutes dans l'enceinte, puis la surface est à nouveau analysée. Le recuit est effectué par bombardement électronique, et la température est mesurée par un thermocouple placé à une certaine distance de l'échantillon, ce qui ne donne qu'un ordre de grandeur de sa température réelle. Cette dernière peut être estimée à 700°C environ lors du recuit. Les spectres HREELS obtenus sont représentés sur la Figure 2-22.

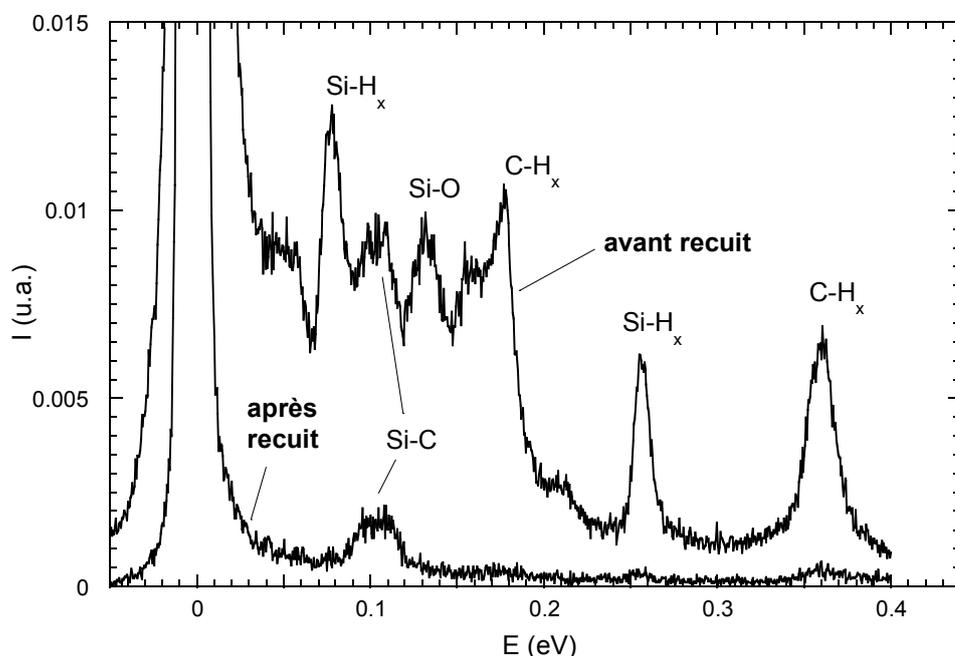


Figure 2-22 : Spectres HREELS enregistrés sur une surface Si(111)-H, avant et après recuit à 700°C.

Avant le recuit, on observe des pics correspondant aux modes de vibration de groupements Si-H_x, attestant que la surface est effectivement hydrogénée. Des pics associés à C-H_x apparaissent également, ainsi qu'un ensemble de pics difficiles à identifier. Après le recuit, tous les pics sont fortement atténués. Un pic faible subsiste vers 0.1 eV, qui correspond probablement à une vibration Si-C. La présence de ce pic pourrait être due à une migration du carbone en surface lors du recuit. Ce phénomène a été observé pour le silicium élaboré par tirage Czochralski. L'activité diélectrique de la liaison Si-C étant importante, il suffit d'une petite quantité de carbone en surface pour produire un pic visible.

Il n'y a en tout cas plus d'atomes d'hydrogène liés à la surface. La désorption d'hydrogène sur la face (111) de Si a été étudiée par spectroscopie de désorption thermique par [Kleint 90]. Les résultats semblent indiquer une température de désorption de 520°C pour Si-H, et de 410°C pour Si-H₂. Nos résultats sont donc cohérents avec cette étude, puisque nous avons effectué le recuit à une température supérieure à la température de désorption des atomes d'hydrogène les plus fortement liés à la surface.

Les hydrocarbures sont eux aussi absents du spectre HREELS enregistré après le recuit, il s'agissait donc probablement de molécules faiblement liées à la surface qui s'étaient déposées lors du passage à l'air de l'échantillon.

A l'issue de la préparation chimique et du recuit à 700°C, la surface présente donc une propriété permettant d'envisager la croissance. D'autre part, la largeur angulaire autour de la direction de réflexion spéculaire des électrons a été réduite d'un facteur 10 environ par le recuit, ce qui pourrait indiquer une forte diminution de la rugosité de surface.

Des mesures de diffusion des rayons X en incidence rasante ont été réalisées afin de déterminer la rugosité de la surface hydrogénée du silicium. La Figure 2-23 présente le spectre de réflectivité en condition symétrique, en fonction de l'angle de diffusion 2θ .

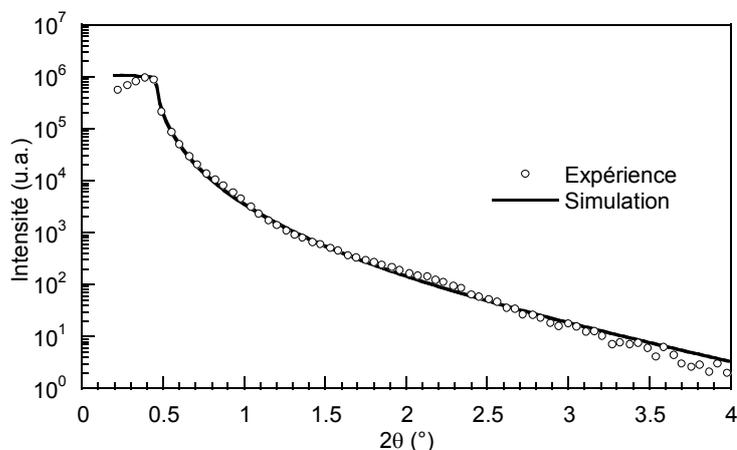


Figure 2-23 : Spectre de réflectivité des rayons X enregistré en mode θ - 2θ ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$), sur un substrat Si(111)-H; et comparaison avec le calcul pour une surface de Si de rugosité 4 \AA .

La simulation est en bon accord avec les mesures pour une surface de silicium nue, dont la rugosité est décrite par une Gaussienne de largeur $4 \pm 1 \text{ \AA}$. La rugosité est donc relativement faible après la préparation, et elle est probablement diminuée par le recuit.

Le diagramme LEED avant le recuit est caractéristique d'une surface Si (111) non reconstruite, ce qui est attendu pour une surface hydrogénée idéale [Dumas 95]. Après le

recuit, des tâches supplémentaires indiquant une reconstruction (7x7) sont apparues. La présence de cette reconstruction est le signe d'une surface propre et exempte d'hydrogène.

En résumé, les analyses de surface montrent que la préparation chimique suivie d'un recuit de quelques minutes sous ultravide à 700°C environ permet d'obtenir une surface Si (111) qui satisfait pleinement aux conditions de propreté et de planéité exigées par la croissance d'un film épitaxial.

5.2. Evolution de la contrainte en cours de dépôt

La procédure appliquée avant le dépôt est la suivante : on effectue la passivation chimique de la surface du silicium, puis l'enceinte de dépôt est ouverte afin de positionner le substrat sur le support (cf. Figure 2-19). L'enceinte est étuvée pendant 24 heures environ, jusqu'à obtenir une pression de l'ordre de 10^{-9} Torr. Dans cette gamme de pression, la rareté des gaz résiduels réduit la probabilité de collision des espèces avec la surface. Un calcul d'ordre de grandeur donne dans le pire des cas une contamination d'une monocouche atomique par heure, ce qui est satisfaisant pour le type d'étude que nous voulons réaliser. Les sources d'évaporation, qui ont été exposées à l'air, sont dégazées. Nous avons vérifié qu'un substrat sorti de l'enceinte à ce stade était hydrophobe. La passivation est donc encore efficace malgré la durée écoulée et l'échauffement dû à l'étuvage. Le substrat est ensuite recuit à une température de 700°C environ, dans le but d'obtenir une surface propre et lisse, comme il a été montré au paragraphe précédent.

Après le recuit du substrat, le dépôt est réalisé. Les dépôts Ag/Si présentés ont été réalisés à une température proche de l'ambiante, et avec une vitesse comprise entre 0.2 et 0.3 Å/s. La pression dans l'enceinte lors du dépôt est de l'ordre de 10^{-8} Torr. L'évolution de la courbure mesurée au cours de trois dépôts d'argent est représentée sur la Figure 2-24. La grandeur représentée est la force par unité de longueur, qui est proportionnelle pour un substrat donné à l'inverse du rayon de courbure (cf. 4.2.4).

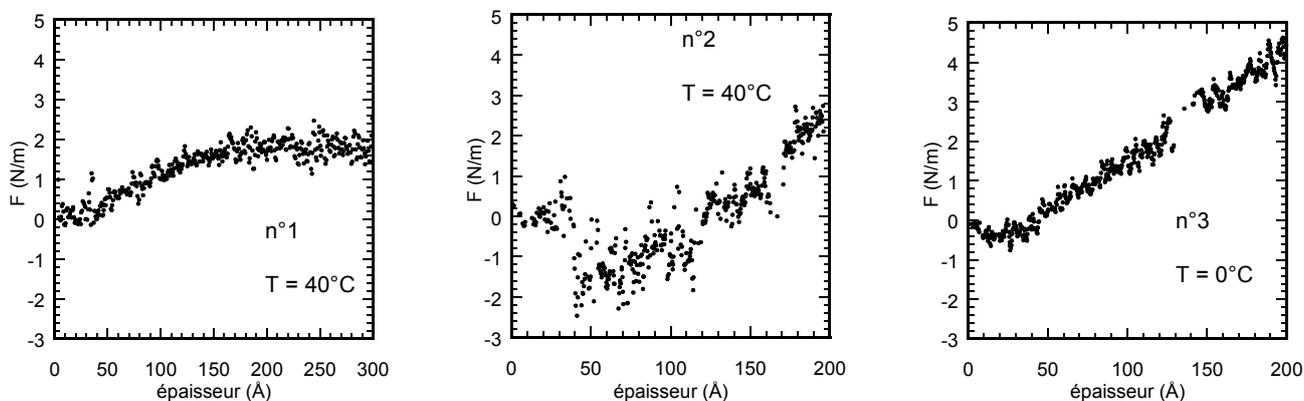


Figure 2-24 : Mesure de courbure, exprimée en force par unité de longueur, au cours de 3 dépôts Ag/Si (111).

Les températures de dépôt sont indiquées sur les figures.

L'épaisseur du dépôt n°1 (mesurée par la microbalance à quartz) est de 300 Å, tandis que pour les deux dépôts suivants elle est de 200Å. Hormis les différences d'épaisseur déposée et de température, les conditions de dépôt étaient identiques.

Dans les trois cas, l'évolution de la courbure n'est pas explicable par une contrainte de cohérence des réseaux cristallins suivie d'une relaxation à partir d'une certaine épaisseur critique. Le désaccord de paramètre est de 28% pour le système Ag-Si, et un film d'argent épitaxié dont le paramètre de maille serait adapté (même partiellement) à celui du substrat serait soumis à une contrainte en tension. Or sur les 3 dépôts, l'évolution de courbure lors des tous premiers stades de la croissance traduit plutôt une contrainte nulle, voire compressive. Ce comportement est le plus marqué pour le dépôt n°2, mais une telle variation n'a été observée qu'une seule fois et demande à être confirmée.

L'évolution des contraintes lors de la croissance de Ag sur Si(111)(7x7) a été étudiée par [Koch 97]. Les résultats montrent également que l'évolution des contraintes ne peut pas s'interpréter comme une simple accommodation des paramètres de maille des deux matériaux. Pour une croissance à 280°C avec une vitesse de dépôt et une épaisseur comparables à celles que nous avons utilisées (respectivement 0.1 Å/s et 100 Å), il observe une évolution en compression pour les 50 premiers Å puis un palier de la force vers -6 N/m (Figure 2-25).

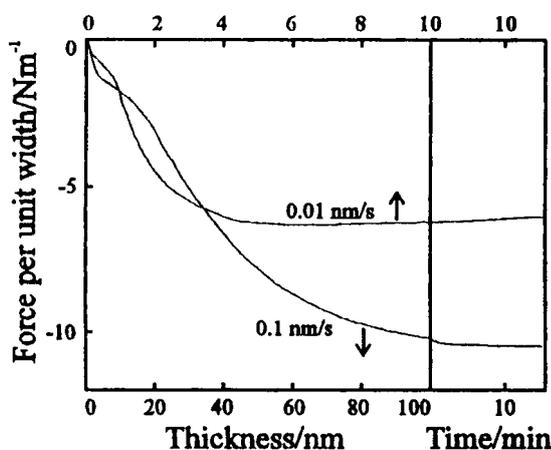


Figure 2-25 : Mesure de courbure extraite de [Koch 97], exprimée en force par unité de longueur, au cours du dépôt de Ag / Si (111)(7x7) à 280°C et à deux vitesses différentes.

Le mode de croissance de l'argent à cette température étant de type Stranski-Krastanov, il attribue cette contrainte en compression à la formation de la surstructure $Ag(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$, les îlots se développant par la suite sans générer de contrainte. Une contrainte en compression lors de la création de l'interface peut être due au bilan négatif des contraintes de surface et d'interface (cf. chapitre 1). Par exemple, [Degand 97] a mesuré une variation de contraintes de surface de -0.6 J/m^2 lors de l'adsorption d'argent sur une surface (100) de silicium, pour un taux de recouvrement de 1.5 monocouche.

Pour les dépôts n°2 et 3, la force par unité de longueur croît de manière quasi-linéaire pour les grandes épaisseurs, c'est-à-dire avec une contrainte constante dans le film. La valeur de cette contrainte donnée par une régression linéaire sur les points correspondant à une épaisseur supérieure à 50 Å, est de 216 MPa pour le dépôt n°2 et 273 MPa pour le dépôt n°3.

Considérons le dépôt n°3, et supposons que la croissance s'effectue avec une contrainte volumique constante, l'allure du début de la courbe étant due à la variation des contraintes de surface et d'interface lors du dépôt. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la taille finie du film modifie ce dernier terme, qui est donc dépendant de l'épaisseur. La courbe peut alors être ajustée par une fonction de la forme :

$$F = \sigma_f + \Delta s^\infty \cdot \left(1 - e^{-\frac{t_f}{d\xi}} \right)$$

où σ est la contrainte dans le volume du film, qui est constante et vaut 273 MPa;

$\Delta s^\infty = s_{Ag} + s_{AgSi} - s_{Si}$ est la variation de contraintes de surface et d'interface correspondant à la création d'une surface de Ag et d'une interface Ag/Si au dépend d'une surface de Si, pour des phases semi-infinies;

t_f est l'épaisseur du film;

d est la distance entre plans atomiques;

et ξ est un paramètre caractérisant l'interaction à longue portée entre plans atomiques.

Un tel ajustement donne le résultat présenté Figure 2-26 :

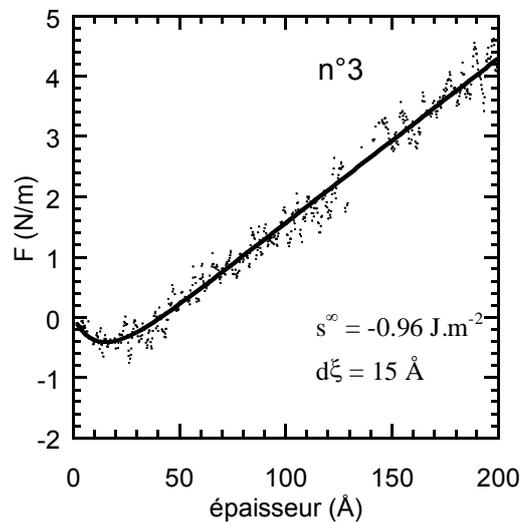


Figure 2-26 : Ajustement de l'évolution de la force par unité de longueur mesurée lors du dépôt n°3, à partir d'une contrainte de volume constante de +273 MPa et d'une variation de contrainte de surface.

L'ordre de grandeur des valeurs extraites est raisonnable, et le signe de la variation de contrainte de surface extraite est négatif, tout comme dans le cas des mesures effectuées par [Degand 97] sur une face (100).

Il faut garder à l'esprit qu'une telle analyse ne donne pas d'information sur la nature de la contrainte constante en tension dans le volume du film. La coalescence des îlots à partir d'une certaine épaisseur déposée est souvent évoquée dans la littérature pour expliquer un maximum en tension de la contrainte. Notamment, dans le cas du dépôt d'argent, mais également de cuivre, sur un substrat de silicium recouvert d'oxyde natif, [Shull 96] observent un maximum en tension. La contrainte diminue et change même de signe pour les épaisseurs supérieures. Dans le cas de l'argent, ce maximum apparaît pour 300 Å environ. Si cette valeur correspond effectivement au stade de coalescence, l'épaisseur que nous avons déposée ne suffit pas pour avoir un film continu et pour observer une décroissance de la contrainte. Néanmoins, [Nix 99] suggère que dans le cas où la mobilité des adatoms en surface est faible, la croissance des îlots peut se poursuivre après la coalescence avec une contrainte constante, due à l'épitaxie sur les cristallites eux-mêmes contraints, sans possibilité de relaxation par diffusion vers les joints de grains. Dans le cadre d'un tel modèle, nos résultats pourraient s'interpréter comme une croissance se poursuivant après la coalescence avec une contrainte constante en tension, de l'ordre de 273 MPa pour le dépôt n°3 par exemple.

Il apparaît que l'évolution de la courbure lors du dépôt Ag/Si(111) n'est pas due à une simple contrainte de cohérence qui relaxerait au-delà d'une certaine épaisseur. Même si le mode de croissance est bien connu pour ce système, les mécanismes qui sont à l'origine de l'évolution des contraintes, en relation avec ce mode de croissance, ne sont pas encore bien compris. Notre but n'est pas ici de réaliser une étude complète de ce problème difficile, qui nécessiterait une plus grande diversité de cas expérimentaux, mais plutôt de caractériser l'aptitude de cette couche d'argent obtenue à servir de couche tampon pour la croissance de couches ou de multicouches métalliques. Il s'agit donc de connaître la structure cristalline des dépôts d'argent obtenus.

Dans le but d'améliorer la qualité cristalline du film d'argent déposé et de vérifier la fiabilité de la mesure de courbure, un recuit des films d'argent d'une dizaine de minutes a été effectué dans l'enceinte de dépôt. La température de recuit est 120°C pour les dépôts n°1 et 3, et 60°C pour le dépôt n°2. L'évolution de la courbure au cours du recuit de l'échantillon n°3 est analysé dans le paragraphe suivant.

5.3. Evolution de la contrainte lors du recuit

L'évolution de la contrainte en fonction de la température a été enregistrée, après le dépôt de Ag sur Si (111). A titre d'exemple, la Figure 2-27 représente l'évolution de la courbure lors de deux cycles de recuit thermique à 120°C puis à 110°C, subis par l'échantillon n°3.

La variation de courbure peut être exprimée en variation de force entre le film et le substrat, et par la suite en variation de contrainte moyenne à l'intérieur du film (cf. §4.2.4). La Figure 2-28 représente l'évolution de cette contrainte σ avec la température, lors des deux cycles thermiques consécutifs.

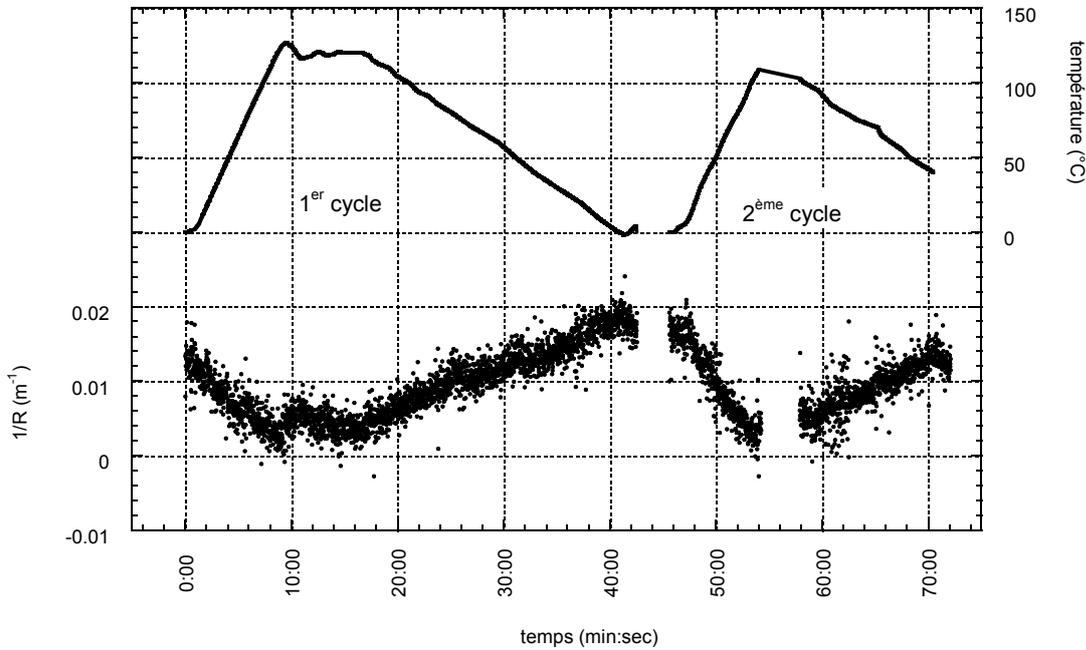


Figure 2-27 : Evolution de la courbure au cours de 2 cycles thermiques subis par un film Ag(200Å) / Si (111) (dépôt n°3).

Lors du premier recuit, les évolutions de la contrainte correspondant à la montée en température et au refroidissement ne sont pas identiques. Notamment, la contrainte à la fin du cycle est différente de la contrainte au début du cycle. Le matériau a donc subi une transformation irréversible. Au deuxième cycle, l'évolution de la contrainte devient réversible. Il est alors possible de vérifier que la contrainte mesurée correspond à la contrainte thermo-élastique calculée à partir des caractéristiques du film. D'après l'équation (2-12), l'évolution de la contrainte avec la température en régime élastique est donné par $\sigma = K.\Delta T$, et le coefficient de proportionnalité K est le produit du module biaxial du film par la différence des coefficients de dilatation entre le film et le substrat. L'évolution de la contrainte lors du deuxième cycle s'approche effectivement d'un segment de droite, et il est possible d'extraire le coefficient K par régression linéaire sur les mesures. En supposant que seule l'orientation (111) est présente dans le film, ce qui sera confirmé par les résultats de diffraction des rayons X, il est possible de comparer la valeur de K calculée à partir du module biaxial de Ag suivant (111) à la valeur mesurée :

- ▶ Régression linéaire sur les mesures : $K_{\text{régression}} = 2,72.10^6 \text{ Pa.K}^{-1}$

- Calcul : $\alpha_{\text{Ag}} = 18,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
 $\alpha_{\text{Si}} = 2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} \Rightarrow K_{\text{calculé}} = 2,83 \cdot 10^6 \text{ Pa.K}^{-1}$
 $M_{\text{Ag}}^{111} = 174 \text{ GPa}$

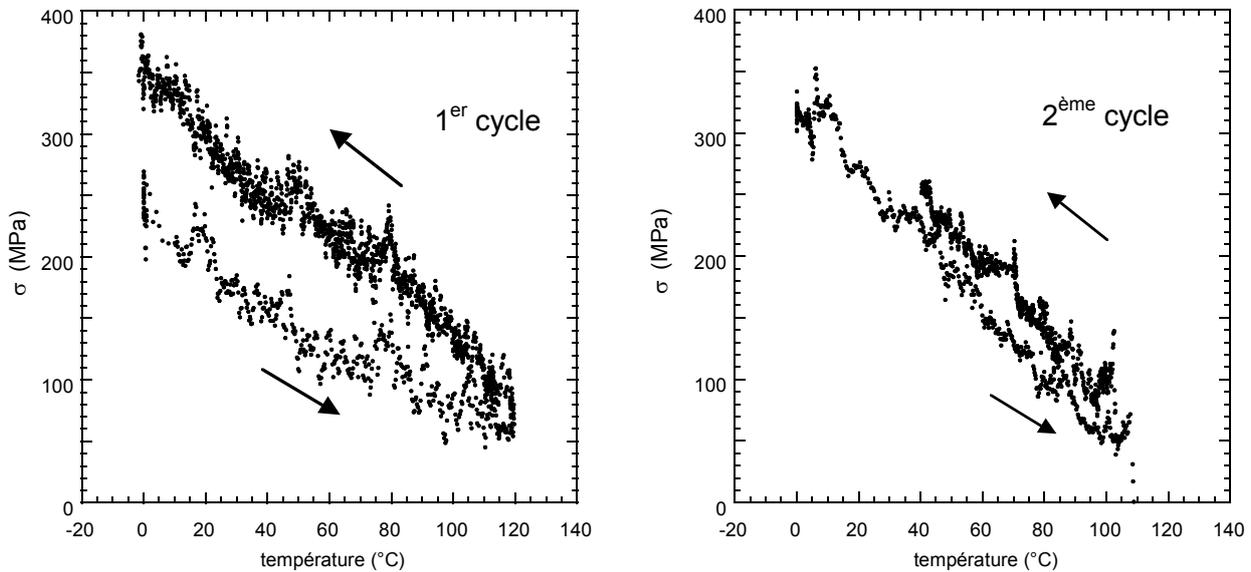


Figure 2-28 : Contrainte en fonction de la température au cours des deux cycles thermiques sur Ag/Si. Les flèches donnent le sens chronologique de l'évolution de la température.

La différence est de l'ordre de 4%, ce qui est inférieur à l'incertitude expérimentale. Notamment, l'épaisseur du film est utilisée dans le calcul de la contrainte, et la mesure par la microbalance à quartz n'a pas été calibrée avec une grande précision. L'accord est donc satisfaisant, et on peut conclure que les déformations thermiques du film d'argent déposé sont élastiques après le premier cycle thermique à 120°C. Il n'est pas dans le but de ce travail de poursuivre plus loin ce type d'étude, en revanche l'accord quantitatif obtenu avec cette expérience constitue une validation du système de régulation thermique et du dispositif de mesure de courbure.

5.4. Analyse du film : diffusion des rayons X

L'étude de la structure cristalline, de l'état de contrainte et de la rugosité de surface des dépôts a été effectuée sur un diffractomètre Philips MRD, équipé d'un goniomètre 4 cercles permettant de sonder la quasi-totalité du réseau réciproque.

5.4.1. Structure, relation d'orientation

Afin de connaître la nature des plans cristallins parallèles à la surface, des spectres de diffraction en condition symétrique (θ - 2θ) ont été enregistrés sur les trois échantillons (Figure 2-29).

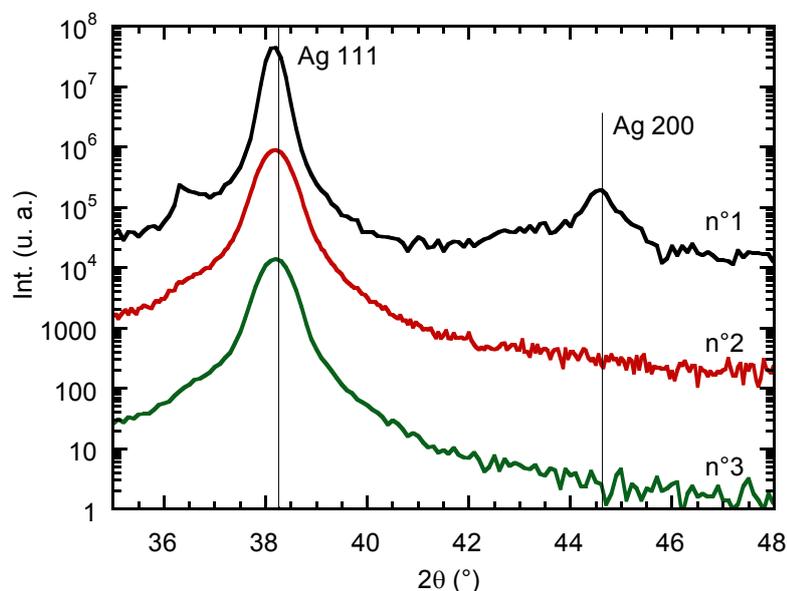


Figure 2-29 : Spectres de diffraction θ - 2θ sur les trois dépôts, en échelle logarithmique ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$). Les spectres ont été décalés verticalement pour la lisibilité.

Les spectres correspondant aux dépôts n°2 et 3 sont similaires : ils montrent que seule l'orientation $\{111\}$ est présente dans le film d'argent. Ce résultat est celui auquel on s'attend lorsque la croissance se déroule dans de bonnes conditions, comme le montrent les études reportées dans la littérature (cf. §5.1.2). En revanche, pour le dépôt n°1, les orientations $\{111\}$ et $\{100\}$ sont présentes dans le film d'argent. Pour les trois dépôts, aucun pic associé à l'orientation $\{110\}$ n'est visible, même en poursuivant l'acquisition pour les grandes valeurs de 2θ . Pour le dépôt n°1, même si l'orientation $\{100\}$ est présente, l'orientation $\{111\}$ est prédominante : en effet, le rapport d'intensité des deux raies dans le cas d'un polycristal dont l'orientation des grains est aléatoire, donné par les fiches JCPDS, est $I_{111} / I_{100} = 100 / 40$. Or ici l'intensité de la raie 111 est au moins 100 fois supérieure à celle de la raie 100. Sur les trois spectres, un pic ou un épaulement est visible à gauche du pic Ag 111. Il s'agit d'un artefact dû à la présence de tungstène (provenant du filament) sur le tube de cuivre. Le tungstène émet à une autre longueur d'onde, qui se superpose à la raie d'émission K_{α} du cuivre et donne lieu à de nouveaux pics.

Les conditions de dépôt étaient similaires pour les trois dépôts, il est difficile d'expliquer la présence de l'orientation {100} dans le seul dépôt n°1. Outre la légère différence de température lors de la croissance et la différence d'épaisseur déposée, le substrat de silicium a été recuit trois fois avant le dépôt pour les échantillons n°2 et 3, alors qu'il n'a été recuit qu'une fois pour le n°1. Une différence d'état de surface du silicium, provenant des conditions de recuit différentes, pourrait donc être reliée à la présence de l'orientation {100} de l'argent dans le dépôt n°1.

Il est intéressant de noter que la présence cette orientation {100} est corrélée avec une évolution de courbure (Figure 2-24) dont l'allure est qualitativement différente de celle correspondant aux deux autres échantillons. Notamment, l'existence d'une partie linéaire pour les grandes épaisseurs avec une pente du même ordre de grandeur pour les dépôts 2 et 3, ne se retrouve pas pour le dépôt 1 dont la variation est moins rapide. La différence de comportement observée est également corrélée avec l'anisotropie élastique de l'argent : le module biaxial de l'argent est de 77 GPa pour les plans {100} alors qu'il est de 174 GPa pour les plans {111}. Ainsi pour une même déformation biaxiale, la contrainte associée est 2.26 fois plus importante si l'on considère les plans {111}. Une interprétation basée sur cette corrélation nécessite néanmoins de supposer que les déformations sont effectivement identiques dans les cristallites de chaque orientation.

Les spectres θ - 2θ nous indiquent quels sont les axes cristallographiques perpendiculaires à la surface, mais ils ne donnent pas d'information précise sur l'orientation des cristaux dans les autres directions. En particulier, ils ne permettent pas de savoir s'il existe une orientation particulière des cristaux d'argent dans le plan de l'échantillon. Nous avons réalisé des figures de pôles pour obtenir cette information. La figure de pôle permet d'identifier les directions de l'espace qui sont normales à une famille de plans {hkl} du matériau. Sa représentation se fait généralement par projection stéréographique de la sphère des pôles dans le plan de l'échantillon. On peut ensuite mesurer les angles entre les pôles en utilisant le réseau de Wulff qui est la projection stéréographique des méridiens et des parallèles de la sphère des pôles. En pratique, l'angle 2θ est fixé par le goniomètre afin d'être en condition de Bragg pour une famille de plans {hkl} donnée, et l'échantillon effectue des mouvements de rotation autour du centre du goniomètre. Ces mouvements permettent de modifier les angles φ et ψ , en effectuant respectivement une rotation autour de la normale à la surface et une rotation autour d'un axe compris dans le plan de la surface (cf. chapitre 1, Figure 2-10).

La Figure 2-30 représente les figures de pôles obtenues sur les trois échantillons, en se plaçant en position de Bragg pour la famille de plans {111} de l'argent. Il s'agit donc d'une projection stéréographique des intensités mesurées en fonction de φ et ψ .

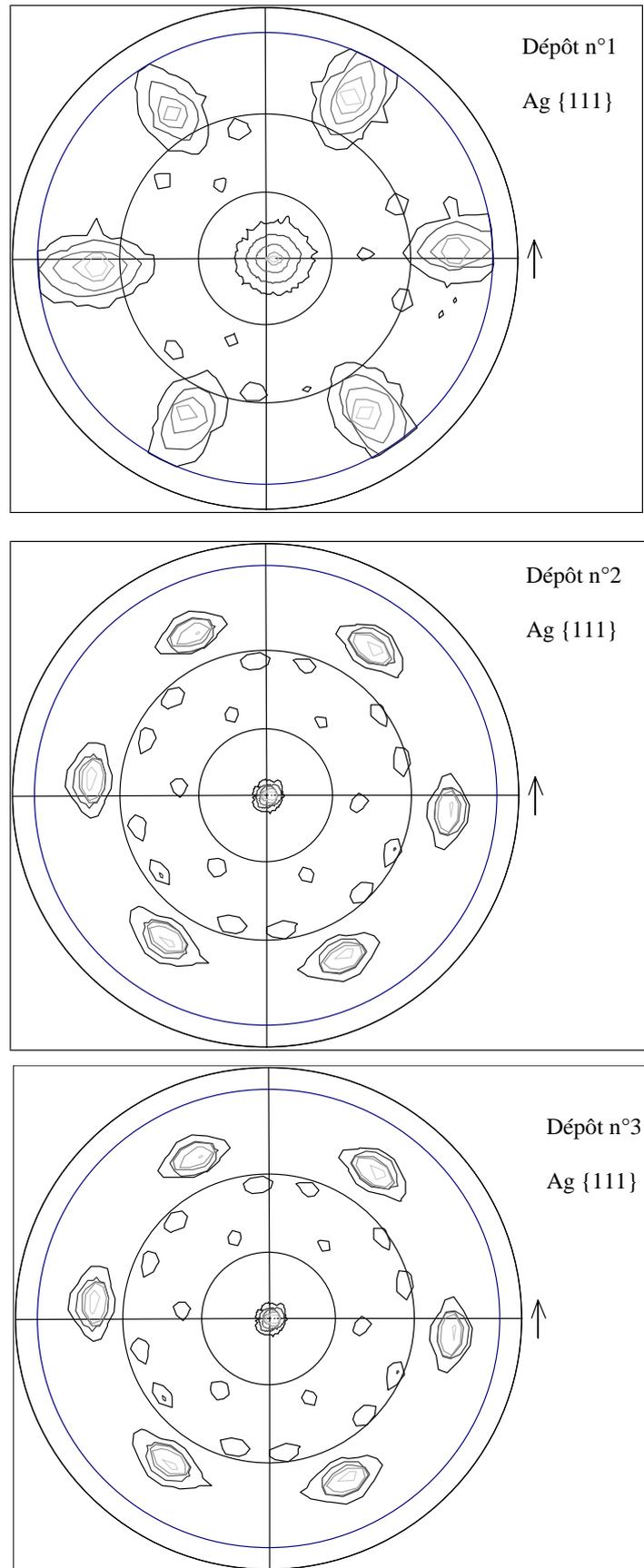


Figure 2-30 : Figures de pôles Ag{111} enregistrées pour les 3 dépôts Ag/Si(111) ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$). Les intensités, représentées par des niveaux de gris en échelle logarithmique, sont croissantes du noir vers le blanc.

Les figures de pôle Ag{111} révèlent dans tous les cas une symétrie 6 autour de l'axe [111], qui correspond à la normale à la surface de l'échantillon. L'axe [111] étant un axe ternaire dans une structure cubique, la projection stéréographique suivant [111] devrait présenter une symétrie 3, avec les directions $\langle 111 \rangle$ placées à 70.5° de la normale. Les tâches supplémentaires correspondent à des orientations de mâcles. Les tâches intenses placées sur le cercle extérieur (à 70.5°) peuvent être déduites les unes des autres par une rotation de 180° , qui traduit un mûclage suivant un plan {111} parallèle à la surface. Néanmoins, la présence de ces orientations peut traduire un mûclage dans le volume du film, ou la présence de 2 variants d'épîtaxie sur le silicium, tournés de l'un par rapport à l'autre de 180° autour de la normale à la surface. Dans cette seconde hypothèse, les niveaux d'intensité qui sont sensiblement identiques pour toutes les tâches placées sur le cercle à 70.5° indiqueraient une présence des deux variants en quantité équivalente. Les autres tâches, réparties sur des cercles placés à 40° et 55° de la normale, indiquent dans tous les cas la présence de mâcles suivant les plans {111} qui ne sont pas parallèles à la surface.

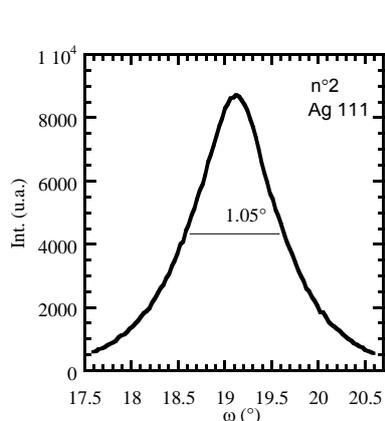
En résumé, la surface (111) non reconstruite du silicium monocristallin présente une symétrie de type hexagonale. Le film d'argent déposé sur le silicium présente une relation d'épîtaxie avec celui-ci, les axes de type $\langle 110 \rangle$ de l'argent étant alignés avec les axes $\langle 110 \rangle$ du silicium. Le film d'argent présente des mâcles suivant les plans {111} et probablement deux variants d'orientation dans le plan.

La largeur des taches suivant l'angle φ , c'est-à-dire en se déplaçant sur un parallèle coupant la tache en son centre, est reliée à la dispersion d'orientation des grains dans le plan. La dispersion d'orientation dans le silicium étant négligeable par rapport à celle de l'argent, la dispersion $\Delta(\varphi)$ mesurée permet d'estimer les écarts par rapport à une relation d'épîtaxie parfaite.

Une autre indication des écarts à une orientation parfaite est donnée par les balayages appelés "rocking curve". En effet, la présence d'un pic sur un spectre permet de savoir s'il existe une normale à une famille de plans suivant une certaine direction, mais ne permet pas de savoir sur quelle étendue angulaire sont distribuées ces normales. Il faut pour cela se placer en condition de diffraction pour cette famille de plans et basculer l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au plan de diffraction. La largeur $\Delta(\omega)$ du pic obtenu lors de ce balayage donne la mosaïcité de l'échantillon, c'est-à-dire la dispersion angulaire des plans (111) approximativement parallèles à la surface. Les plans (111) du silicium étant définis précisément, cette mesure permet de quantifier les écarts de parallélisme entre les plans (111) de l'argent et du silicium.

Le Tableau 2-1 fait la synthèse des dispersions d'orientation et des mosaïcités mesurées sur les 3 dépôts d'argent. A titre d'exemple, la rocking curve permettant de mesurer la mosaïcité sur les plans (111) parallèles à la surface, pour le dépôt n°1, est représentée.

Chaque rocking curve a été enregistrée avec un pas angulaire plus fin que pour les figures de pôles, afin de comparer plus précisément les largeurs de pics obtenues.



Echantillon	n°1	n°2	n°3
Température de recuit	120°C	60°C	120°C
Mosaïcité $\Delta(\omega)$	0.77°	1.05°	0.75°
Dispersion d'orientation $\Delta(\varphi)$	-	2.53°	2.51°

Tableau 2-1 : Comparaison de la mosaïcité et de la dispersion d'orientation dans le plan mesurées pour les 3 échantillons. La figure de gauche montre une rocking curve sur le pic Ag 111 effectuée sur le dépôt n°1 ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$).

Les valeurs $\Delta(\omega)$ obtenues sur les deux dépôts recuits à 120 °C sont similaires, et inférieures à la valeur mesurée sur le dépôt qui a été porté à 60°C. Le recuit semble donc avoir un effet bénéfique sur la mosaïcité de l'argent déposé. En revanche, une telle différence n'est pas visible sur la dispersion d'orientation dans le plan.

5.4.2. Etat de déformation

Sur le dépôt n°3, la contrainte moyenne dans le film d'argent a été déterminée à partir de la déformation de la maille, par la méthode des $\sin^2\psi$ (cf. chapitre 1). Le résultat, représenté en termes de déformation en fonction de $\sin^2\psi$, est représenté sur la Figure 2-31.

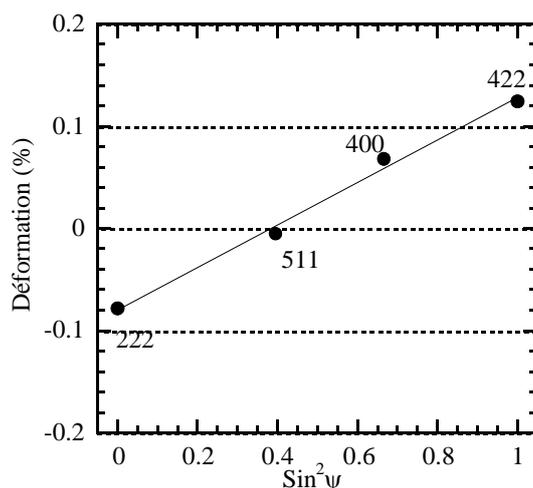


Figure 2-31 : Mesure de déformation sur plusieurs réflexions dans le film d'argent n°3.

A partir de ces mesures et en utilisant les constantes élastiques de Ag (111) massif, on peut extraire le paramètre de maille libre de contrainte et la valeur de la contrainte biaxiale.

On trouve une paramètre libre contrainte $a_0 = 4.0864 \text{ \AA}$, très proche de celui du massif (4.0862 \AA); et une contrainte biaxiale $\sigma = 190 \text{ MPa}$.

Il est intéressant de comparer la valeur de la contrainte déduite de la diffraction des rayons X avec la contrainte mesurée en courbure à la fin du recuit de l'échantillon. Sur la Figure 2-28, à température ambiante, on lit $\sigma_{\text{courbure}} \approx 250 \text{ MPa}$. Les deux mesures sont du même ordre de grandeur, et là encore l'incertitude sur l'épaisseur déposée peut être à l'origine d'une erreur importante sur la contrainte déduite de la courbure. D'autre part, la diffraction des rayons X ne mesure que les déformations moyennes dans les zones cristallisées, et la présence de zones de défauts contraintes peut être à l'origine d'une divergence des résultats obtenus par les deux techniques.

5.4.3. Epaisseur et rugosité

L'épaisseur du film et la qualité des interfaces ont été étudiées en réflectivité des rayons X. Le principe de la technique a été rappelé brièvement au §5.1.3. La Figure 2-32 présente les spectres obtenus sur les dépôts n°2 et 3. La simulation numérique permet d'affiner les épaisseurs de la couche et la rugosité de la surface et de l'interface Ag/Si qui reproduisent au mieux les franges d'épaisseur et la décroissance de l'intensité.

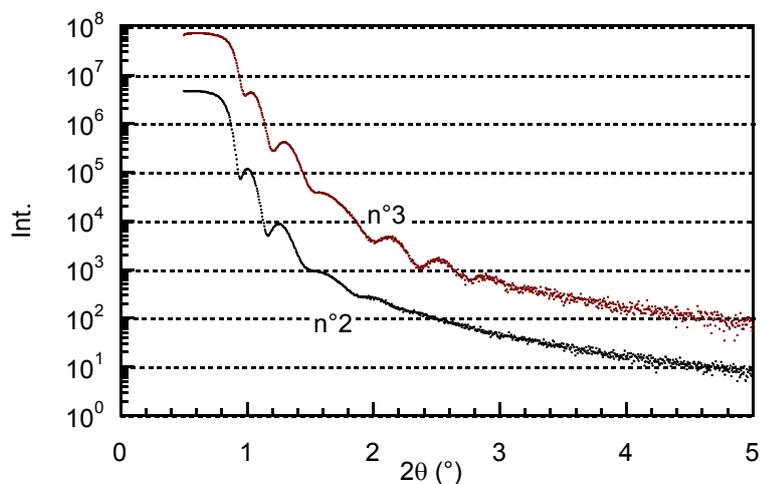


Figure 2-32 : Spectres de réflectivité θ - 2θ obtenus sur les échantillons n°2 et 3, en échelle logarithmique ($\lambda = 1.5419 \text{ \AA}$). Les spectres ont été décalés pour la lisibilité.

Sur ces spectres il n'a pas été possible d'obtenir un affinement satisfaisant, notamment le changement de périodicité des oscillations au milieu de la courbe correspondant au dépôt n°3 reste inexplicé. D'autre part, les valeurs de rugosité extraites rendent le modèle utilisé pour la simulation inexact dès que l'angle dépasse l'angle critique. Néanmoins si l'on s'attache surtout à reproduire le début du spectre l'ordre de grandeur des paramètres de la simulation est le suivant :

- L'épaisseur est de 220 Å pour le dépôt n°2, et de 230 Å pour le dépôt n°3. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles mesurées par la microbalance à quartz (200 Å pour les deux dépôts);
- La rugosité de la surface de l'argent, c'est-à-dire l'écart-type de la distribution des hauteurs (supposée gaussienne), est de 30 Å pour le dépôt n°2 et 25 Å pour le n°3.

De plus, l'ajustement est meilleur pour le dépôt n°3 en considérant une couche d'oxyde d'argent de 10 Å à la surface, dont la densité électronique est plus faible que celle de l'argent. Les valeurs de rugosité extraites, qu'il faut de toute façon considérer avec prudence, peuvent paraître importantes pour envisager le dépôt de la couche suivante. Cependant elle ne suffit pas à caractériser la morphologie de la surface. En effet elle donne la dispersion du profil des hauteurs, mais ne fournit pas d'information sur la corrélation latérale de la rugosité. Pour accéder à ce type d'information, il faudrait mener une étude plus approfondie en mesurant l'intensité en dehors de la réflexion spéculaire.

5.5. Conclusion

Un appareillage de dépôt sous ultravide et de mesure de courbure in situ a été développé. La sensibilité du dispositif de mesure permet d'accéder à des variations de l'ordre de grandeur d'une contrainte de surface. Un système permettant de maintenir l'échantillon de d'atteindre une stabilité suffisante de sa température a été réalisé. Dans le but de déposer des couches métalliques, une technique de préparation de la surface de Si(111) par hydrogénation en solution a été introduite, et son efficacité a été testée par des caractérisations de surface. Des dépôts Ag/Si (111) de 200 et 300 Å ont été réalisés à 40°C et à 0°C.

Les mesures de diffraction révèlent une orientation des plans Ag {111} parallèlement à la surface et une relation d'épitaxie dans le plan entre Ag et Si. Une orientation Ag {001} parallèle à la surface est également présente dans un des films.

L'évolution de la force par unité de longueur, mesurée au cours des dépôts, ne peut pas être interprétée directement par une simple accommodation de paramètres de maille. Pour les grandes épaisseurs, une contrainte constante en tension s'accumule avec l'épaisseur. Une variation en compression, observée lors des premiers stades du dépôt à 0°C, peut être ajustée par un terme de variation de contraintes de surface et d'interface. Les mesures de courbure en température sur un des dépôts sont en accord avec un comportement thermo-élastique du film d'argent. La contrainte finale dans le film, mesurée en à la fin des cycles de recuit, est comparable à la contrainte déduite des mesures de diffraction des rayons X réalisées par la suite. Les épaisseurs et la rugosité de deux dépôts ont été estimées à partir de mesures de diffusion des rayons X aux petits angles.

Les résultats préliminaires obtenus sur le système Ag/Si(111) permettent d'envisager l'étude de multicouches métalliques. Le système Ag-Cu présente un fort désaccord

paramétrique (12%). Sur le diagramme de phase à l'équilibre, une lacune de miscibilité occupe toute la gamme de concentration à température ambiante. La différence des énergies de surface est en faveur de la ségrégation de l'argent en surface. Le système Ag-Cu est donc un candidat intéressant, notamment à travers la comparaison qui pourra être faite avec les résultats obtenus sur les systèmes Cu-Ni et Au-Ni, et qui sont présentés dans la suite de ce travail.

Les premiers essais montrent qu'il est possible de faire croître une couche de cuivre présentant une relation d'épitaxie sur l'argent. Les mesures préliminaires de contraintes au cours de la croissance de multicouches Cu/Ag ne permettent pas pour l'instant une analyse systématique mais sont encourageants. Il paraît néanmoins nécessaire d'envisager des améliorations visant à rendre plus simple l'introduction et la préparation des échantillons, afin d'envisager une étude approfondie. Notamment, l'installation d'un sas d'introduction et d'un système permettant une préparation thermique de la surface du silicium est prévue. D'autre part, un système d'analyse de la surface par diffraction d'électrons (RHEED) va être installé. Cette technique offre un moyen de contrôle de la morphologie de croissance et de la structure cristalline des plans de surface d'une part, mais elle permet également de mesurer des distances interatomiques à la surface et ainsi d'en déduire des déformations. L'exemple des multicouches Cu-Ni développé dans ce qui suit montre que la comparaison des mesures de déformation et de courbure en cours de dépôt fournit une grande richesse d'informations sur les mécanismes de croissance.

6. Courbure et RHEED en cours de croissance : multicouches Cu-Ni(001)

Le paragraphe suivant présente une étude de l'évolution des contraintes et des déformations au cours de la croissance de multicouches Cu-Ni, réalisée dans le cadre d'une collaboration avec Alain Marty (DRF-SP2M-CEA) et Bruno Gilles (LTPCM-CNRS) à Grenoble.

Le cuivre et le nickel cristallisent tous les deux avec une structure cubique à faces centrées, et le désaccord paramétrique est de 2.5%. Le diagramme de phase à l'équilibre indique une miscibilité totale, même si l'existence d'une lacune de miscibilité au-dessous de 355°C a été suggérée [Massalski 90]. Le coefficient de diffusion de Ni dans Cu [Tôkei 98], extrapolé à température ambiante, est très faible et conduit à prédire l'existence d'interfaces Cu/Ni abruptes dans les films minces ou les multicouches. Néanmoins l'énergie de surface du cuivre est plus faible que celle du nickel, et dans les alliages Cu-Ni la ségrégation du cuivre en surface est favorisée [Tréglia 90, Good 93, Ruban 99]. L'étude expérimentale des contraintes et des déformations devrait permettre d'identifier un éventuel processus de

ségrégation dynamique lors du dépôt, et de préciser la relation entre la ségrégation et la relaxation des contraintes.

Ce système présente de plus un intérêt du point de vue du couplage entre contraintes et propriétés magnétiques. En effet, [Bochi 95] a montré l'existence d'une anisotropie magnétique perpendiculaire pour une structure Cu/Ni/Cu(001), sur une large gamme d'épaisseur de nickel (de 20 à 120 Å). Le phénomène a été attribué à une compétition entre le couplage magnéto-élastique, qui favorise une aimantation perpendiculaire au plan des couches, et l'anisotropie de forme qui tend à diriger l'aimantation dans ce plan. Il est donc intéressant de ce point de vue des propriétés magnétiques de connaître l'état de contrainte d'un film nanométrique de Ni épitaxié sur Cu. Les paramètres de maille et les caractéristiques élastiques de Cu et Ni massifs sont rappelés dans le Tableau 2-2.

	Cu	Ni
a_0 (Å)	3.615	3.5238
M_{100} (GPa)	114.8	217.8

Tableau 2-2 : Paramètre de maille et module biaxial pour les plans {100} de Cu et Ni.

Les expériences ont été réalisées à Grenoble, où les conditions d'élaboration des multicouches par évaporation sous ultravide sont bien maîtrisées. La déformation dans le plan de surface est déduite de mesures de diffraction d'électrons en cours de croissance (cf. chapitre 1). L'évolution de la contrainte est déterminée par la technique de mesure de courbure in situ utilisée au laboratoire et présentée au §4.2. Pour réaliser les expériences, le dispositif de mesure de courbure a été transporté et adapté à l'enceinte de dépôt du CEA.

6.1. Méthode et conditions de dépôt

Les multicouches sont élaborées par évaporation thermique sous ultravide, par une technique analogue à celle utilisée au laboratoire et présentée au §4.1 de ce chapitre. Le bâti RIBER est équipé d'un système de transfert de l'échantillon entre les différentes chambres d'analyse et la chambre de dépôt. Le vide initial dans la chambre de dépôt est de $4 \cdot 10^{-10}$ Torr. Les sources sont chauffées par un bombardement électronique qui balaye la surface du matériau. Des caches placés au-dessus des sources permettent d'interrompre le dépôt. La vitesse et l'épaisseur sont contrôlées par une microbalance à quartz calibrée.

Pour permettre la mesure de courbure, l'échantillon est maintenu par un bord entre un support et un fil d'or plaqué par une vis en un point sur la surface de l'échantillon. Une marche analogue à celle représentée sur la Figure 2-19 sur la plaque de molybdène, a été réalisée dans le support d'échantillon (de type "molybloc").

Le bâti n'étant pas conçu au départ pour la mesure de courbure, le faisceau laser est transmis par un hublot latéral puis réfléchi vers la surface de l'échantillon par un miroir placé dans l'enceinte.

Le substrat est une lame de silicium (100), qui a été préalablement dégraissée et nettoyée dans une solution d'acide fluorhydrique. Une couche tampon de cuivre de 600 Å est déposée à température ambiante, avec une vitesse de 15 Å/s. Un recuit à 150°C permet de lisser la surface, dont la structure et la morphologie pendant le recuit sont contrôlées en RHEED. Cette couche tampon présente une texture d'axe $\langle 100 \rangle$, et permet ici d'induire une croissance de type (100) des couches suivantes.

6.2. Evolution de la déformation mesurée en RHEED

Le diagramme RHEED a été enregistré au cours de la croissance de la multicouche, et le paramètre de maille dans le plan de surface est extrait suivant la méthode exposée au chapitre 1. Différents types de dépôts ont été réalisés sur une couche tampon de cuivre : des multicouches Ni-Cu de période variable et présentant une même épaisseur de Ni et de Cu, et des dépôts d'alliage Ni₅₀Cu₅₀ réalisés par co-évaporation. Le diagramme RHEED enregistré sur la surface de la couche tampon de cuivre, après le recuit, est représenté sur la Figure 2-33. L'allongement vertical des tiges de diffraction indique une faible rugosité de la surface

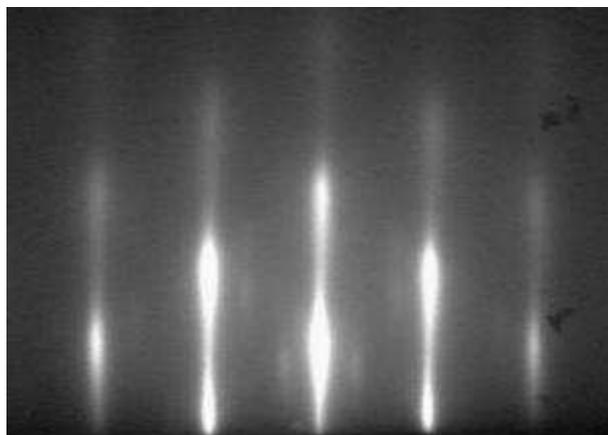


Figure 2-33 : Diagramme RHEED enregistré sur la surface de la couche tampon de Cu, après recuit. L'axe de zone $[110]$ donne lieu à un réseau de tâches rectangulaire centré.

Aucune modification visible de l'allure du diagramme RHEED ne se produit lors du dépôt de Ni sur Cu et de Cu sur Ni, indiquant une continuité de la structure aux interfaces. La mesure précise des distances entre tiges de diffraction permet d'extraire la variation du paramètre de maille dans le plan. Les résultats obtenus lors du dépôt d'une multicouche, d'une bicouche et d'un alliage sont représentés Figure 2-34 en termes de variation relative par rapport au paramètre de surface de la couche tampon de cuivre.

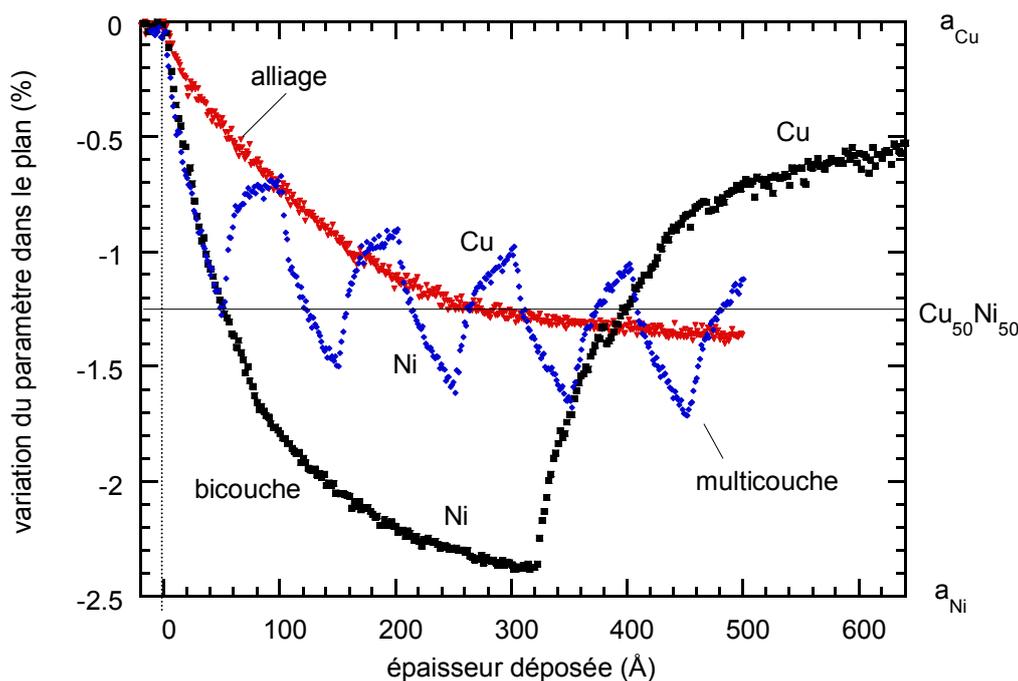


Figure 2-34 : Evolution du paramètre de maille au cours du dépôt d'un alliage $Ni_{50}Cu_{50}$, d'une multicouche de période 100 Å et d'une bicouche d'épaisseur 640 Å, sur une couche tampon de cuivre. La variation relative du paramètre est calculée par rapport à celui de la couche tampon.

Les mesures de courbure indiquent que la couche tampon de cuivre n'est pas totalement relaxée : il subsiste une contrainte en tension de 200 MPa environ. Le paramètre de départ n'est donc pas exactement celui de Cu massif, et la déformation dans le plan peut être estimée à partir de la contrainte à +0.17%. Sur la figure, les paramètres correspondant à la surface de la couche tampon de Cu et à Ni massifs sont repérés. Le paramètre d'un alliage $Cu_{50}Ni_{50}$, donné par une loi de Vegard à partir des paramètres de Cu et Ni massifs, est également indiqué.

Pour chaque couche déposée, le paramètre dans le plan se rapproche du paramètre "naturel" du matériau déposé, et ce dès les premiers stades de la croissance. Aucun régime de croissance pseudomorphe, qui donnerait lieu à une conservation du paramètre de la couche sous-jacente, n'est observé. Ce type d'évolution traduit une relaxation de la contrainte de cohérence dans le film dès les premiers stades de la croissance, avec pour les grandes épaisseurs une progression vers un film complètement relaxé.

Lors du dépôt de l'alliage, la décroissance du paramètre est moins prononcée que lorsqu'on dépose du nickel pur. Après avoir déposé 500 Å d'alliage, le paramètre a atteint une valeur proche de celle donnée par la loi de Vegard, et son évolution devient lente.

Lors du dépôt de la multicouche, après le dépôt de quelques bicouches, le paramètre dans le plan oscille autour du paramètre de l'alliage.

6.3. Evolution de la contrainte mesurée en courbure

La courbure a été mesurée lors du dépôt des différentes couches et multicouches sur la couche tampon de cuivre. A titre d'exemple, la Figure 2-35 présente l'évolution de la courbure, en termes de force par unité de longueur, au cours du dépôt d'une bicouche Cu/Ni d'épaisseur 640 Å.

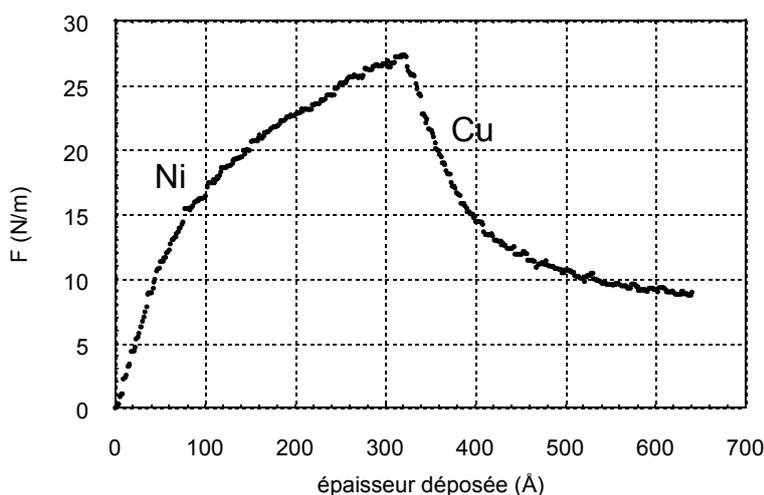


Figure 2-35 : Evolution de la force par unité de longueur lors du dépôt d'une bicouche Cu (320 Å) / Ni (320 Å) à 1 Å/s sur une couche tampon de Cu.

Lors du dépôt de Ni sur Cu, l'évolution de la force par unité de longueur indique un état initial en tension du nickel. Cela est compatible avec le paramètre dans le plan de surface mesuré en RHEED, qui est supérieur à celui de Ni massif. Avant 50 Å la courbe paraît linéaire, ce qui pourrait correspondre à une croissance pseudomorphe avec une contrainte de cohérence constante. En supposant une cohérence totale de Ni sur Cu, la contrainte dans Ni calculée à partir des valeurs du Tableau 2-2 serait de 5.65 GPa. Sur la Figure 2-35 la pente de la courbe à l'origine donne la contrainte dans le film au début de la croissance. Elle vaut ici 40% de la valeur calculée pour la contrainte de cohérence, il n'y a donc pas de régime pseudomorphe lors de la croissance de Ni sur Cu. Ce résultat confirme les mesures RHEED effectuées sur le même dépôt.

Lors de la croissance de Cu sur Ni, les mesures de courbure indiquent un état initial en compression pour Cu, qui correspond effectivement à un paramètre inférieur à celui de Cu massif mesuré en RHEED. La même remarque s'applique quant à l'existence d'une partie linéaire liée à un régime pseudomorphe. La contrainte de cohérence calculée est de -2.90 GPa. La pente de la tangente à l'origine vaut ici 70% de la contrainte de cohérence calculée, confirmant ainsi que nous n'observons pas de régime de croissance pseudomorphe de Ni.

6.4. Discussion

Les deux types de mesures indiquent qu'aucun régime pseudomorphe n'est observé, ni lors de la croissance de Cu ni lors de la croissance de Ni. Or le modèle de Matthews prévoit pour la croissance de Ni sur Cu(001), une épaisseur critique de relaxation plastique de l'ordre de 18 Å. Des observations du réseau de dislocation d'interfaces en microscopie électronique en transmission confirment cet ordre de grandeur [Matthews 70, Bochi 95]. Dans notre cas, les mesures montrent qu'il n'existe pas d'épaisseur critique, la relaxation se produisant dès le début de la croissance. D'autre part, le modèle de Matthews implique que pour un film déposé sur un substrat, la déformation d'équilibre dans le film (correspondant à une certaine densité de dislocations) ne dépend que de son épaisseur dès que celle-ci est supérieure à l'épaisseur critique. Il apparaît sur la Figure 2-34 que le paramètre que nous mesurons en fin de dépôt de chaque couche est dépendant du paramètre de la couche sous-jacente au départ. Le modèle de Matthews ne paraît donc pas applicable dans notre cas, et d'autres mécanismes de relaxation doivent être envisagés.

En comparant les courbes de la Figure 2-34, nous avons remarqué que lors du dépôt de la multicouche, le paramètre moyen de la bicouche tend à évoluer pour les grandes épaisseurs vers le paramètre de l'alliage. Nous avons également observé ce comportement lors du dépôt de multicouches de périodes différentes. Cela semble indiquer qu'au-delà d'une certaine épaisseur déposée, la multicouche se comporte globalement, du point de vue de la relaxation des contraintes, comme une seule couche homogène de composition moyenne.

A partir des remarques précédentes, il est possible de construire un modèle phénoménologique. Les courbes représentant la l'évolution de la déformation ε en fonction de l'épaisseur h pour Cu et Ni dans une bicouche (Figure 2-34) peuvent être ajustées par une fonction exponentielle paramétrée par le désaccord de maille d :

$$\varepsilon(h, d) = d \cdot e^{-\frac{h}{\zeta}} \quad \text{avec } \zeta_{\text{Ni}} = 82.6 \text{ \AA} \text{ et } \zeta_{\text{Cu}} = 81.5 \text{ \AA}.$$

En généralisant cette forme de relaxation pour chaque couche de Ni et de Cu déposée, on peut tenter de reconstruire l'évolution de la déformation pour la multicouche de période 100 Å. Le désaccord de maille d est calculé dans chaque cas entre le paramètre du matériau déposé et le dernier paramètre mesuré. La Figure 2-36 montre que l'évolution de la déformation calculée dans le cadre de ce modèle reproduit assez fidèlement les mesures expérimentales.

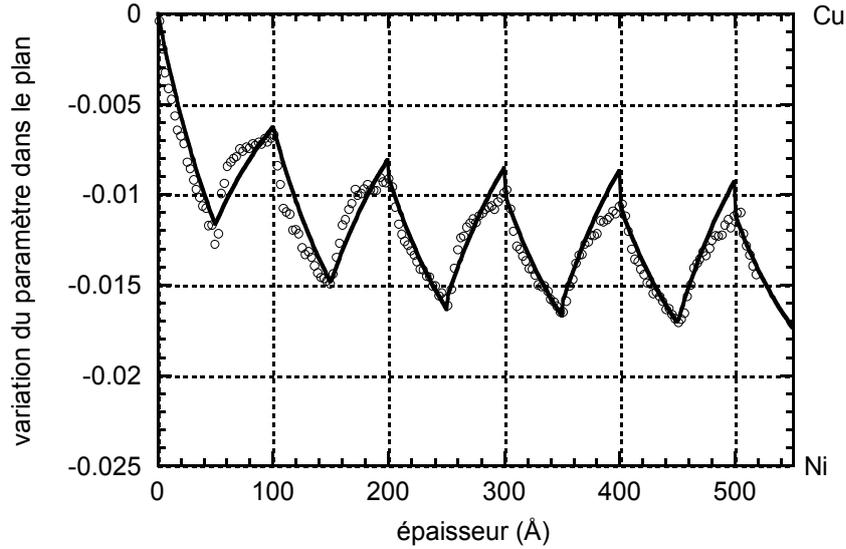


Figure 2-36 : Evolution du paramètre dans le plan pour la multicouche de période 100 Å : comparaison entre le paramètre calculé par le modèle phénoménologique décrit dans le texte (ligne continue) et le paramètre expérimental (cercles).

Pour résumer, un modèle de type Matthews ne permet pas dans notre cas d'expliquer l'évolution du paramètre lors du dépôt de chaque couche, tandis qu'un modèle phénoménologique permet de reproduire cette évolution. Le modèle appliqué suppose une relaxation du paramètre de type exponentielle, dont la forme exacte dépend du paramètre de maille de la couche sous-jacente. Remarquons qu'un modèle phénoménologique de relaxation dépendant du désaccord paramétrique, proposé par [Chappert 88], a été appliqué par [Nakajima 96] pour analyser des mesures de RHEED in situ au cours de la croissance de Ni/Cu(001). La forme de relaxation proposée est de la forme :

$$\varepsilon(h, d) = d \cdot \frac{h_c}{h}$$

Les auteurs ne comparent le modèle aux mesures que pour des épaisseurs supérieures à une épaisseur critique h_c ; néanmoins aucun palier initial de déformation, indiquant une croissance pseudomorphe, n'est visible sur la courbe $\varepsilon(h)$ présentée. En ce sens, nos résultats sont qualitativement en accord avec cette étude.

La comparaison quantitative des mesures de paramètre et des mesures de courbure permet d'affiner l'interprétation. Si l'on suppose que le paramètre dans le plan $a_{//}$ mesuré en RHEED correspond à une déformation élastique du film, avec comme référence le paramètre du matériau massif, on peut calculer la contrainte associée :

$$F = \sigma_f t_f = M_f \frac{a_{//} - a_0}{a_0} \cdot t_f$$

t_f est l'épaisseur du film, et M_f le module biaxial du matériau massif.

La Figure 2-37 représente la force par unité de longueur calculée de cette manière et comparée à la mesure de courbure.

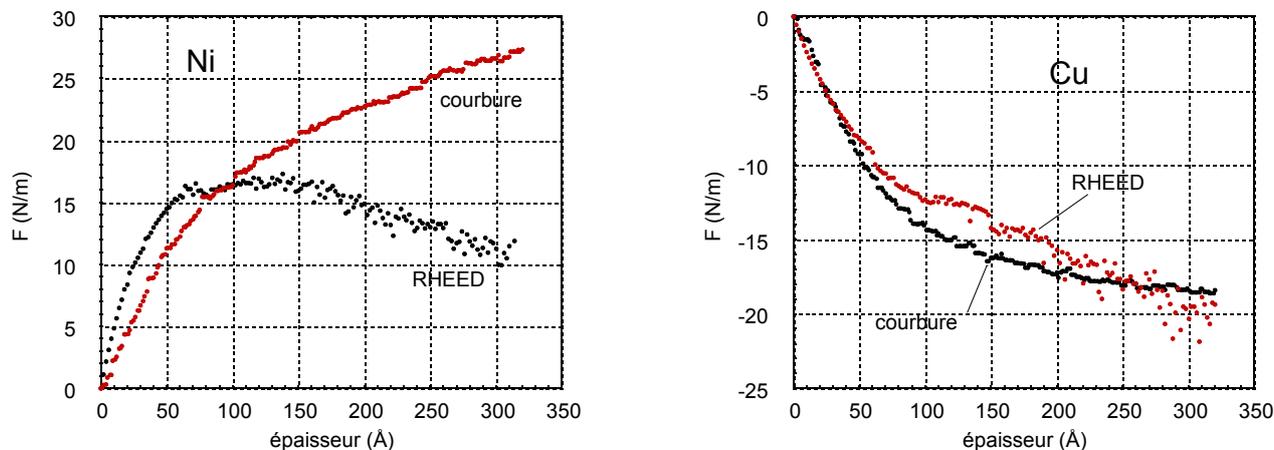


Figure 2-37 : Force par unité de longueur mesurée en courbure et déduite des mesures RHEED lors du dépôt de Ni sur Cu, et de Cu sur Ni.

En ce qui concerne la croissance de Cu sur Ni, le calcul de la force à partir du RHEED est globalement cohérent avec les mesures de courbure. Pour une épaisseur de Cu donnée, la contrainte mécanique dans le film, déterminée par la courbure, est donc due à la déformation élastique résiduelle du réseau cristallin mesurée en RHEED.

En revanche, pour la croissance de Ni, la force calculée à partir de la déformation n'est pas en accord avec celle mesurée en courbure. Au début du dépôt notamment, la déformation mesurée correspondrait, dans l'hypothèse d'une déformation élastique, à une contrainte plus importante que celle que nous déterminons expérimentalement.

Une explication possible d'un tel comportement est que la variation du paramètre dans le plan n'est pas due seulement à une distorsion élastique du réseau cristallin, mais aussi à la présence de Cu dans la couche de Ni. Les atomes de Cu étant plus gros, un tel mélange peut effectivement conduire à une augmentation du paramètre de maille qui permettrait d'expliquer la déformation importante mesurée en RHEED. La ségrégation de Cu en surface étant favorable du point de vue énergétique, une remontée des atomes de Cu lors du dépôt, avec un enterrement progressif par le flux de Ni incident, pourrait expliquer la présence d'une zone de mélange à l'interface. Un tel mécanisme est susceptible de favoriser la relaxation des contraintes de croissance, puisqu'il va dans le sens d'une réduction du désaccord de maille entre le dépôt et le substrat. Cependant, si cette relaxation existe, les mesures de courbure nous indiquent qu'elle n'est pas totale. La contrainte déterminée à partir de la courbure peut alors être associée à la déformation élastique de l'alliage formé. Il est possible d'extraire pour chaque épaisseur une concentration de l'alliage permettant de faire coïncider les deux types de

mesures. Pour cela, supposons qu'au cours du dépôt chaque couche d'alliage d'épaisseur infinitésimale déposée sur la précédente subi une contrainte élastique telle que :

$$\sigma_f = M(c) \frac{a_{//} - a_0(c)}{a_0(c)} \quad (2-16)$$

Le module biaxial M de l'alliage et son paramètre libre de contrainte a_0 sont des moyennes calculées à partir des valeurs correspondantes pour Ni et Cu, et pondérées par la concentration de l'alliage c . La contrainte σ_f est une contrainte incrémentale, qui est déduite des mesures de courbure en appliquant la relation (2-15) du §4.2.4, et $a_{//}$ est le paramètre de surface mesuré en RHEED. La résolution de cette équation pour chaque épaisseur donne le profil de concentration en Cu représenté sur la Figure 2-38.

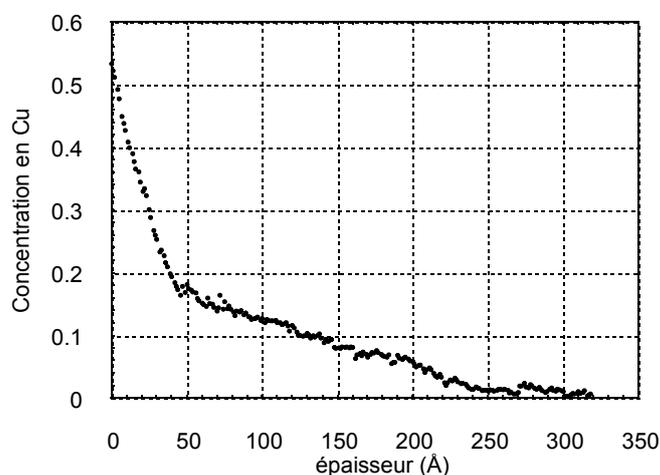


Figure 2-38 : Concentration en Cu dans la couche de Ni permettant d'accorder les mesures de courbure et de RHEED.

Un tel profil de concentration correspond à une quantité totale de Cu dans la couche de Ni équivalente à 34 Å. Cette valeur paraît trop importante pour être le résultat d'un mécanisme de ségrégation de Cu au cours du dépôt. Dans le chapitre suivant, nous verrons que dans le cas de multicouches Au-Ni, un gradient de concentration s'étendant sur 6 plans atomiques environs, attribué à la ségrégation de Au lors de la croissance de Ni, a été mis en évidence. Même si on s'attend à ce que la solubilité entre Cu et Ni puisse donner lieu à un mélange plus étendu à l'interface, une telle quantité de Cu dans la couche de Ni paraît peu réaliste.

L'extraction du gradient de composition a été réalisée de la manière la plus simple, et les hypothèses du calcul peuvent être mises en cause. Parmi celles-ci, l'application de l'équation (2-16) suppose que le dépôt de chaque couche d'épaisseur infinitésimale ne modifie

pas l'état de déformation des plans atomiques sous-jacents. Un tel processus aboutit à l'existence d'un gradient de paramètre et d'un gradient de contrainte dans la couche.

Si l'on suppose que l'ensemble de la couche se réorganise au cours du dépôt, la quantité de Cu extraite sera plus faible. La valeur de 34 Å de Cu mélangé doit donc être considérée comme une borne supérieure. D'autre part, l'application de la mécanique des milieux continus à une couche nanométrique d'alliage hétérogène, à partir de caractéristiques élastiques obtenues par une simple loi de mélange, peut ne pas fournir une bonne approximation.

Pour les très faibles épaisseurs de dépôt, la question de la réorganisation de l'ensemble de la couche n'est pas aussi importante, ce qui rend plus fiable la valeur de la composition initiale sur la Figure 2-38, soit 50% en Cu environ. Or pour un alliage de concentration 50%, la contrainte de cohérence théorique lors de l'épitaxie sur une couche de Cu est 2.13 GPa. La contrainte dans le film au début du dépôt, déduite de la tangente à l'origine sur la courbe de la Figure 2-35, est égale à 95% de cette valeur théorique. L'accommodation du paramètre de maille lors des premiers stades du dépôt de Ni sur Cu, serait donc essentiellement assurée par la croissance d'un alliage $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ pseudomorphe. Remarquons néanmoins que nous n'avons pas pris en compte les contraintes de surface dans cette étude, et qu'elles peuvent nuancer les conclusions portant sur les premiers stades de la croissance.

La formation d'un alliage dans des multicouches Cu-Ni a déjà été suggérée par [Ramaswamy 98] pour expliquer une relaxation partielle des contraintes de cohérence.

Dans tous les cas, même si l'on admet l'occurrence d'un mélange lors du dépôt de Ni, d'autres mécanismes de relaxation des contraintes, pouvant être actifs dès les premiers stades du dépôt, doivent être invoqués pour expliquer les mesures sur les deux types d'interfaces. En effet, sur l'interface Ni/Cu, le profil de concentration de la Figure 2-38 permet de réconcilier les mesures de RHEED et de courbure, mais ne donne pas la raison pour laquelle l'alliage ne croît pas de manière pseudomorphe. En ce qui concerne Cu déposé sur Ni, un mécanisme de relaxation des contraintes apparaissant dès les premières monocouches atomiques a été proposé [Nedelmann 97]. Les auteurs se basent sur des observations en microscopie à effet tunnel et une analyse du profil d'intensité des tâches de diffraction d'électrons lents (SPA-LEED). Ils observent des bandes à la surface dans deux directions perpendiculaires, et en déduisent un déplacement vers la surface des atomes contenus entre deux plans {111} formant un "V" (Figure 2-39).

Ce mécanisme, qui serait amorcé par le positionnement d'une chaîne d'atomes de Ni sur des sites d'adsorption à deux atomes plutôt que sur les sites habituels à quatre atomes, produirait une différence de hauteur Δh à la surface, qui peut être observée expérimentalement.

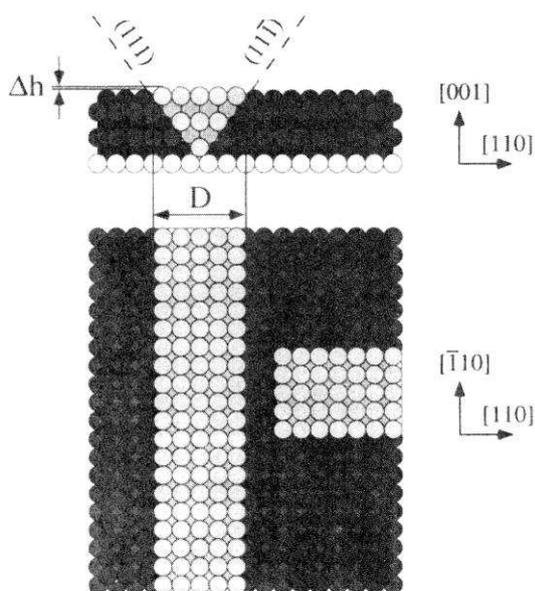


Figure 2-39 : Modèle de relaxation des contraintes en compression dans Cu/Ni(100) proposé par [Nedermann 97]. Les atomes du substrat de Ni sont représentés en blanc. Les atomes de Cu représentés en gris foncé sont en épitaxie pseudomorphe, et les plus clairs sont décalés pour permettre la relaxation.

En résumé, l'évolution des contraintes et des déformations lors de la croissance de couches et de multicouches Cu-Ni a été déterminée, par mesure de courbure et par RHEED. Lors de la croissance de Cu sur Ni et de Ni sur Cu, la cohérence des réseaux cristallins est conservée à l'interface. Néanmoins aucun régime totalement pseudomorphe n'est observé, une relaxation partielle se produisant dans les deux cas dès les premiers stades du dépôt. Un modèle de relaxation de type Matthews ne permet pas d'expliquer l'évolution du paramètre dans le plan. Après le dépôt de plusieurs bicouches, le paramètre moyen dans la multicouche tend vers le paramètre adopté par une couche d'alliage d'épaisseur et de composition équivalentes. Si les mécanismes de relaxation ne peuvent être déduits des mesures, la déformation résiduelle dans les couches de Cu mesurée en RHEED peut être reliée quantitativement aux contraintes mesurées en courbure. Ce n'est pas le cas dans les couches de Ni, et il est nécessaire d'invoquer l'existence d'une zone de mélange à l'interface. La formation d'un alliage lors du dépôt, probablement due à la ségrégation du Cu, permettrait une diminution des contraintes de croissance en diminuant le désaccord paramétrique.

Une étude approfondie de la structure des interfaces est nécessaire pour mieux appréhender les mécanismes de relaxation. Des analyses par microscopie électronique en transmission sont en cours. Elles devraient permettre d'étudier la structure des couches et des interfaces (diffraction et haute résolution), et de sonder le profil de composition aux interfaces (spectroscopie de pertes d'énergie).

CHAPITRE 3

Structure, ordre local et composition aux interfaces : diffusion des rayons X

Ce chapitre traite de l'étude de multicouches Au/Ni en diffraction anormale des rayons X et en spectroscopie d'absorption X (EXAFS). Les résultats obtenus sont confrontés aux conclusions des études précédentes menées au laboratoire sur ces échantillons.

Il a été montré expérimentalement qu'un mélange s'étendant sur quelques plans atomiques au voisinage des interfaces était possible dans les multicouches Au/Ni [Baker 94, Labat 2000, Schweitz 2000], malgré la très faible miscibilité des deux constituants (inférieure à 1 at.%) à température ambiante [Massalski 90]. Notamment, dans le cas de multicouches d'orientation (001) déposées par épitaxie par jet moléculaire, une croissance pseudomorphe du nickel est permise par un mélange des deux espèces à l'interface [Bayle-Guillemaud 98]. Ce mécanisme permet une relaxation des contraintes accumulées dans le film, du fait de la différence de paramètre de maille de 15% entre les deux matériaux.

Dans le système Au/Ni, la présence d'une lacune de miscibilité semble liée à l'énergie de distorsion du réseau cristallin plutôt qu'à l'énergie d'interaction entre atomes [Massalski 90]. La présence d'une contrainte due à l'épitaxie peut abaisser la lacune de miscibilité vers des températures plus basses, et une tendance à la mise en ordre du système Au/Ni a été mise en évidence, de manière expérimentale et théorique, pour des films d'alliage orientés (001) obtenus par épitaxie [Abadias 2000].

La présence de la surface peut également jouer un rôle sur la formation d'un mélange. D'une manière générale, des calculs effectués par [Tersoff 95] suggèrent que la différence de taille des atomes peut favoriser à la fois la démixtion en volume et la formation d'un alliage en surface. D'autre part, la différence entre les énergies de surface de Au et Ni calculées par [Streitz 94] pour l'orientation (111) est de 0.7 J/m^2 , celle de Au étant la plus faible. Les prévisions théoriques indiquent une énergie de ségrégation dans le système Au/Ni favorisant la remontée de Au en surface [Ruban 99], avec selon [Good 2000] un profil de concentration oscillant pour les plans sous-jacents. Les résultats expérimentaux sur la ségrégation d'équilibre dans le système Au/Ni sont plus rares dans la littérature. Un enrichissement en or de la face (111) d'alliages AuNi dilués en or a été mesuré par spectroscopie Auger [Williams 73]. Pour l'orientation (110), la structure d'une couche d'or ségrégée à la surface d'un alliage dilué en or été étudiée en détail par [Kuk 87]. D'autre part, [Pleth Nielsen 93] ont observé en microscopie à effet tunnel que malgré la très faible solubilité de Au dans Ni, un alliage de surface se forme à température ambiante lors du dépôt de Au sur Ni(110). Pour ce qui est de

la limite diluée en nickel, le dépôt de Ni à température ambiante sur une surface d'or (110) conduit également selon [Hugenschmidt 96] à la formation d'un alliage de surface conduisant à l'enterrement des atomes de nickel. La formation de l'alliage serait favorisée par la présence d'îlots.

Les propriétés du système Au/Ni à l'origine de ces comportements (notamment un fort désaccord de paramètre de maille, une tendance à la démixtion en volume à basse température et une énergie de surface plus faible pour l'or) sont susceptibles de jouer un rôle important lors de la croissance.

Les études menées au laboratoire sur des multicouches Au/Ni (111) permettent de supposer que lors du dépôt à température ambiante par épitaxie par jet moléculaire, il se produit un mélange chimique aux interfaces créées lors du dépôt de Ni sur Au (que nous désignerons par Ni/Au par la suite). Ce mélange ne se produit pas aux interfaces créées lors du dépôt de Au sur Ni (interfaces Au/Ni). Rappelons que la miscibilité à l'équilibre est très faible à température ambiante. De plus, l'estimation des longueurs de diffusion à partir des coefficients d'hétéro-diffusion [Adda 66] à cette température conduit à des déplacements négligeables devant les distances inter-atomiques, même pour des durées de plusieurs années. Il ne s'agit donc pas d'une interdiffusion de volume se produisant pendant le dépôt ou même après. Ce mélange pourrait en revanche s'expliquer par une ségrégation de l'or vers la surface pendant le dépôt, qui permettrait une relaxation importante des contraintes créées lors des tous premiers stades de la croissance du nickel. Le but de ce travail est de caractériser plus finement ce mélange de manière expérimentale, afin de fournir les bases pour une meilleure compréhension du phénomène.

L'existence d'un tel mélange était déduite de techniques permettant essentiellement de mesurer des distances inter-atomiques et non des compositions chimiques locales. Afin de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse, nous avons entrepris d'analyser la structure fine des interfaces par diverses techniques basées sur l'interaction des rayons X avec la matière :

- ▶ tout d'abord la diffraction en condition de réflexion, en exploitant l'effet anomal afin d'augmenter la sensibilité à la structure "chimique" des interfaces;
- ▶ ensuite l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), afin de sonder l'environnement local des atomes.

Nous rappelons tout d'abord les résultats déjà obtenus sur ces multicouches; ils constituent le point de départ de ce travail. Les résultats expérimentaux et les simulations numériques qui ont permis leur analyse sont ensuite présentés.

7. Rappel des résultats obtenus sur les multicouches Au/Ni

Les multicouches étudiées dans ce chapitre ont fait l'objet d'un certain nombre d'études au laboratoire présentées dans [Labat 98, 99, 2000]. Nous approfondissons ici les analyses antérieures en nous concentrant plus particulièrement sur la structure et la chimie des interfaces. Il paraît donc utile de faire un bref rappel des résultats obtenus.

7.1. Description des échantillons

Les échantillons sont des multicouches Au/Ni déposées par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de silicium recouvert d'une couche tampon de cuivre. Les dépôts ont été réalisés au DRF/SP2M/CEA à Grenoble, dans le cadre d'une collaboration avec Alain Marty et Bruno Gilles. Le vide initial dans la chambre de dépôt est de 4.10^{-10} Torr, et la vitesse de dépôt est de 1 Å/s. La première couche déposée est toujours une couche d'or. Afin de protéger les échantillons de l'oxydation, une couche d'or supplémentaire est ajoutée en fin de dépôt. Son épaisseur est la même que celle des couches d'or constituant la multicouche si celle-ci est supérieure à 25 Å, et de 30 Å dans le cas contraire.

Deux séries de multicouches, pour lesquelles seules les épaisseurs d'or et de nickel diffèrent, ont été fabriquées :

- ▶ Une série présentant une superpériode variable (entre 9 et 52 Å) et des épaisseurs égales d'or et de nickel. L'épaisseur totale étant de l'ordre de 1200 Å, le nombre de superpériodes varie entre 133 et 23.
- ▶ Une série présentant une superpériode constante égale à 40 Å, et un rapport d'épaisseur Au:Ni variable (entre 4:1 et 1:4). L'épaisseur totale est constante (840 Å), le nombre de superpériodes étant de 21.

Notre étude se concentrera sur trois échantillons de la deuxième série, qui sont présentés dans le tableau suivant :

	Au₃Ni₁	Au₂Ni₂	Au₁Ni₃	
Proportion Au : Ni en épaisseur	3 : 1	1 : 1	1 : 3	valeur nominale :
Période (Å)	38.7	38.1	38.7	40
Épaisseur totale (Å)	880-895	855-865	850-900	840 (21 périodes)

Tableau 3- 3 : Présentation de la structure des multicouches étudiées. Les valeurs mesurées sont déduites des mesures de diffusion aux petits angles, et les résultats de mesures de l'épaisseur totale par deux méthodes différentes [Labat 98] sont indiqués.

Ces échantillons seront désignés par Au₃Ni₁, Au₂Ni₂ et Au₁Ni₃ par la suite. L'étude de la structure et de la texture, effectuée sur l'ensemble des échantillons fabriqués, révèle des caractéristiques communes. Le cuivre, l'or et le nickel adoptent une structure cubique à faces centrées. La couche tampon est orientée par rapport au substrat de Si (001) de la manière suivante: Cu(100)<011> // Si(100)<010>. L'axe de croissance de la multicouche est l'axe [111]. Quatre variants d'orientation dans le plan (111), correspondant à la relation Au,Ni<110> // Cu<110>, sont présents. La dispersion autour de ces orientations dans le plan est comprise entre 4° et 14° suivant les échantillons.

- Nous résumons les résultats des études effectuées sur ces échantillons, et principalement l'analyse des déformations en diffraction des rayons X, selon la méthode des $\sin^2\psi$.

7.2. Analyse des déformations par diffraction des rayons X

Le but est de déterminer les composantes du tenseur de déformation d'un matériau à partir de la mesure des distances interplanaires associées à différentes familles de plans. L'utilisation de la méthode des $\sin^2\psi$ dans le cas de films texturés est exposée dans [Clemens 92]. Le principe et la géométrie sont rappelés dans le chapitre 1.

La Figure 3-40 présente les mesures de distances interplanaires pour différentes familles de plans en fonction de $\sin^2\psi$, traduites en paramètres de maille, pour les couches d'or et de nickel. Les valeurs extrapolées pour $\psi = 0^\circ$ et $\psi = 90^\circ$ donnent la déformation perpendiculaire et la déformation dans le plan.

Dans le cas de l'or, les distances mesurées peuvent être interprétées comme une déformation élastique anisotrope, avec une contraction dans le plan et une dilatation perpendiculaire au plan. Cet état de déformation est dû à un effet de cohérence partielle du réseau de l'or avec celui du nickel. En effet, le paramètre de maille de l'or massif est plus grand que celui du nickel.

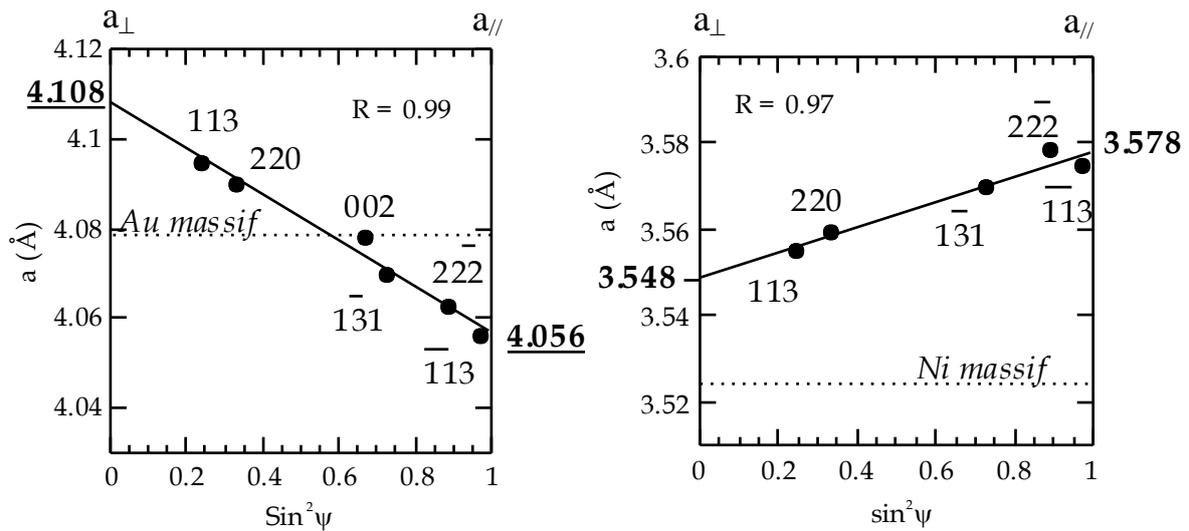


Figure 3-40 : Paramètres de maille dans l'or et le nickel déduits des mesures de distances interplanaires à φ constant et pour différentes valeurs de ψ , sur des multicouches $Au_{32\text{Å}}Ni_{8\text{Å}}$ (figure de gauche) et $Au_{8\text{Å}}Ni_{32\text{Å}}$ (figure de droite). Extrait de [Labat 98].

En revanche, dans le cas du nickel, les distances mesurées sont toutes supérieures à celles du nickel massif. Il existe une contrainte de cohérence qui conduit à une déformation anisotrope du réseau, mais elle est ici superposée à une dilatation isotrope de la maille du nickel. En séparant ces deux contributions, il est possible d'extraire des mesures présentées Figure 3-40 le paramètre qu'aurait la maille de Ni si elle ne subissait pas de déformation élastique. Le résultat est appelé *paramètre libre de contrainte* a_0 , et son évolution pour des échantillons présentant différentes épaisseurs de Ni est présentée sur la Figure 3-41.

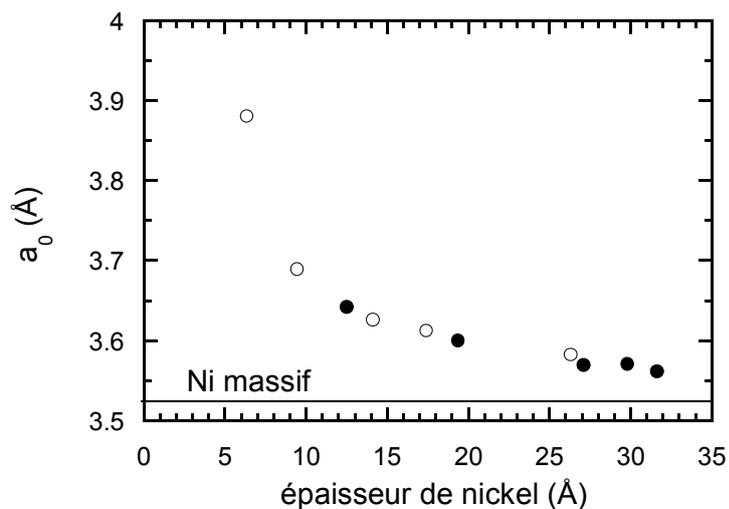


Figure 3-41 : Paramètre de maille libre de contrainte dans les couches de nickel (\circ : 1^{ère} série, superpériode variable; \bullet : 2^{ème} série, rapport d'épaisseur variable; extrait de [Labat 98]).

Le paramètre libre de contrainte augmente fortement quand l'épaisseur de nickel diminue, il augmente par exemple de 10% pour une épaisseur de 6 Å. La dilatation de la maille du nickel a été attribuée à une incorporation d'atomes d'or au cours de la croissance du film de nickel. Si l'on suppose que le paramètre de maille mesuré est donné par la loi de Vegard, la concentration d'or dans le nickel atteint 65% pour 6 Å de nickel. Dans le système AuNi, la remontée de l'or en surface est favorisée par la différence des énergies de surface, qui privilégie la ségrégation superficielle de l'or. L'analyse conjointe de la courbure de l'échantillon et du paramètre de maille dans le plan au cours de la croissance des multicouches Au/Ni montre que le phénomène de mélange d'or dans le nickel s'accompagne d'une diminution importante de la contrainte de cohérence [Labat 99].

7.3. Synthèse des résultats

Un effet de cohérence partielle entre les deux réseaux cristallins a été mis en évidence. Il conduit à des contraintes en tension dans le nickel et en compression dans l'or. Néanmoins le désaccord paramétrique de 14% n'est jamais entièrement accommodé par les déformations.

Les distances mesurées dans les couches d'or s'accordent bien avec une interprétation en termes de déformation élastique. Cette déformation est d'autant plus forte que la couche est fine. Pour les trois échantillons qui nous intéressent (Au_3Ni_1 , Au_2Ni_2 , Au_1Ni_3), les contractions des distances dans le plan varient entre 0.8% et 1.2%, et la contrainte déduite des déformations est de l'ordre de -2 GPa.

Les distances mesurées dans les couches de nickel semblent être liées à la superposition de deux effets :

- ▶ Une dilatation isotrope de la maille attribuée à une incorporation d'atomes d'or. Elle est de plus en plus importante quand l'épaisseur de la couche de nickel diminue, et varie de 1% à 4% pour les échantillons étudiés. L'effet de mélange a été attribué à une compétition entre le flux de nickel incident et une ségrégation des atomes d'or vers la surface au fur et à mesure du dépôt.
- ▶ Une déformation anisotrope des distances à partir de ce nouvel état de référence, qui peut être assimilée à une déformation élastique de l'alliage formé. Ces déformations conduisent à des modifications des distances beaucoup plus faibles que l'effet précédent (quelques dixièmes de %)

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des mesures moyennes de distances sur l'ensemble de l'échantillon. Elle ne donne pas directement d'information chimique permettant de mettre en évidence un mélange à l'interface. Les mesures de diffraction d'électrons et de courbure réalisées in-situ pendant la croissance [Labat 99], qui donnent l'évolution du

paramètre de maille dans le plan de surface et de la contrainte dans le film, renforcent l'hypothèse du mélange. Les résultats incitent à penser qu'à la fin du dépôt le mélange est graduel, et non homogène sur toute la couche de nickel, mais ils ne contiennent pas de preuve expérimentale directe de l'existence de ce gradient. La suite de ce chapitre présente les études en diffraction anormale des rayons X et par EXAFS entreprises pour répondre à ces questions. Le principe de ces techniques a été présenté dans le chapitre 1.

8. Expérience de diffraction anormale

8.1. Dispositif expérimental

Les expériences de diffraction anormale nécessitent une source de rayons X accordable en énergie, qui peut être obtenue par rayonnement synchrotron. Ce type de source présente de plus l'avantage de fournir une forte intensité, ce qui permet d'enregistrer un grand nombre de spectres en un temps raisonnable.

Les expériences ont été réalisées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), sur la ligne de lumière D2AM [Ferrer 98, Bélar 96, Simon 92], dans le cadre d'une collaboration avec Hubert Renevier, du laboratoire de cristallographie à Grenoble. Le rayonnement synchrotron y est produit et exploité de la manière suivante : des électrons sont accélérés puis dirigés vers l'anneau de stockage où ils sont maintenus à une énergie de 6 GeV. La trajectoire des électrons dans l'anneau est contrôlée notamment au moyen d'aimants de courbure. Au niveau des aimants, les électrons émettent un rayonnement présentant un spectre blanc contenant en particulier des rayons X durs. La ligne D2AM est placée sur un de ces aimants de courbure. En plus des fentes qui permettent de limiter la divergence du faisceau, deux miroirs placés avant et après le monochromateur focalisent le faisceau verticalement et coupent les harmoniques. Un monochromateur, constitué de deux monocristaux de silicium placés en condition de Bragg pour les plans (111), permet de sélectionner une énergie dans la gamme 5 - 25 keV, avec une résolution de l'ordre de l'eV ($\Delta E/E = 2.10^{-4}$). Le premier cristal est refroidi, et le deuxième cristal est courbé afin d'assurer une focalisation sagittale du faisceau. La dimension de la tache de focalisation sur l'échantillon est de l'ordre de 0.3 X 0.3 mm².

L'échantillon à étudier est placé au centre d'un diffractomètre à 7 cercles. La résolution angulaire sur tous les mouvements est inférieure à 0.001°, ce qui correspond pour les énergies et les angles de diffraction que nous avons utilisés à une erreur sur q inférieure à 0.001 Å⁻¹. La configuration que nous avons utilisée est schématisée sur la Figure 3-42 :

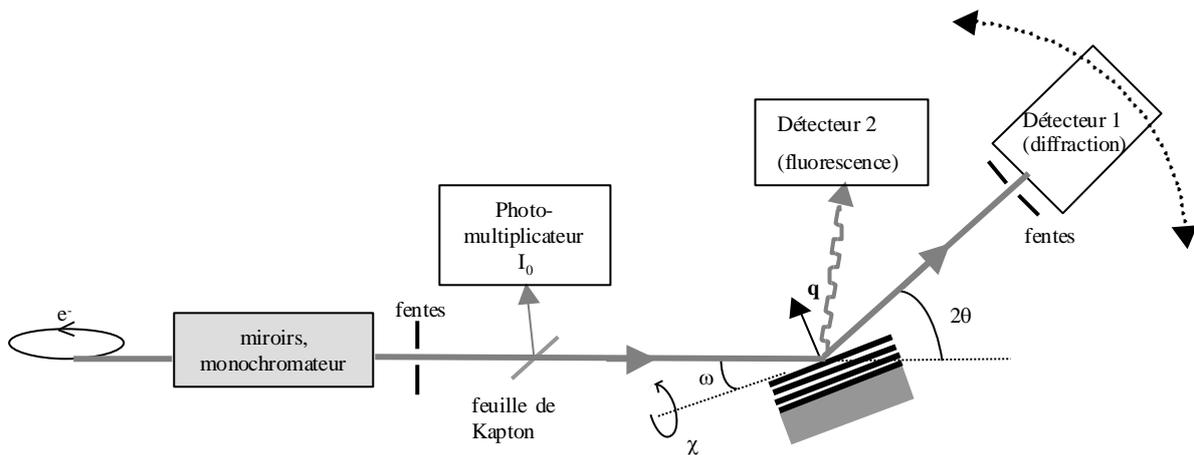


Figure 3-42 : Schéma du dispositif utilisé sur la ligne D2AM pour la diffraction anormale.

Un jeu de fentes horizontales et verticales permet de limiter la surface illuminée sur l'échantillon. Une feuille de Kapton est placée sur le trajet du faisceau incident afin d'en diffuser une petite partie, qui est enregistrée par un photomultiplicateur couplé à un scintillateur. Les variations au cours du temps de l'intensité I_0 reçue par l'échantillon sont ainsi enregistrées puis utilisées pour corriger les signaux mesurés.

Le diffractomètre permet plusieurs mouvements de rotation de l'échantillon; nous avons utilisé principalement les mouvements ω et χ qui sont représentés sur le schéma. Deux détecteurs de rayons X enregistrent simultanément les signaux diffusés. Le détecteur 1 recueille la diffusion élastique. Il peut être déplacé suivant 2θ , et son ouverture est limitée verticalement et horizontalement par un jeu de fentes. Le détecteur 2, qui est lui en position fixe, permet de recueillir le rayonnement de fluorescence de l'échantillon. Comme nous le verrons par la suite, cette mesure est utilisée pour effectuer des corrections d'intensité. Deux détecteurs sont disponibles, chacun pouvant être placé en position « diffraction » ou en position « fluorescence » :

- ▶ Un scintillateur couplé à un photomultiplicateur, permettant d'enregistrer des signaux peu intenses.
- ▶ Une photodiode couplée à un électromètre qui permet de couvrir une grande dynamique (6 ordres de grandeur) grâce à un système de changement de gamme automatique.

Deux modes d'acquisition ont été utilisés :

- ▶ Mode « \mathbf{q} variable, E constant » : il s'agit de diffraction symétrique « θ - 2θ », l'énergie incidente est fixée et les positions de l'échantillon et du détecteur sont incrémentées par pas angulaires successifs, de manière à ce que le vecteur de diffusion \mathbf{q} soit toujours perpendiculaire aux interfaces. Afin de mesurer des effets anomaux sur les différents pics du spectre de diffraction, des acquisitions sont effectuées pour plusieurs énergies au voisinage d'un seuil d'absorption.

- ▶ Mode « \mathbf{q} constant, E variable » : il s'agit de mesurer plus particulièrement l'effet anomal sur un pic de diffraction, donc pour un même vecteur de diffusion \mathbf{q} et pour différentes énergies. En effectuant une rotation du monochromateur, on balaye un ensemble continu de valeurs de l'énergie autour du seuil. Or pour rester en condition de Bragg il faut vérifier:

$$|\mathbf{q}| = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{4\pi \sin \theta}{hc} \cdot E \quad (3-17)$$

Lorsque l'énergie varie, donc lorsque λ varie, l'angle de Bragg 2θ (correspondant à une distance d donnée) varie également. Pour rester en condition de Bragg, il est donc nécessaire d'ajuster au fur et à mesure les positions angulaires de l'échantillon et du détecteur. La relation (3-17) suffirait si le diffractomètre était absolument bien réglé quelle que soit la géométrie. Or pour faire varier l'énergie, des mouvements des miroirs du monochromateur sont nécessaires, et la position de la tache de focalisation sur l'échantillon peut varier très légèrement. En pratique on procède donc de la manière suivante : on enregistre des spectres en mode « \mathbf{q} variable, E constant » à quatre énergies différentes autour du seuil, puis on repère les positions en 2θ d'un même pic sur les différents spectres. Pour travailler en mode « \mathbf{q} constant, E variable » on détermine par régression linéaire la loi de variation de $\sin(\theta)$ en fonction de $1/E$. Les coefficients de la régression sont alors utilisés pour contrôler le mouvement de l'échantillon et du détecteur au cours de la variation continue de l'énergie, et ainsi rester sur une valeur de \mathbf{q} correspondant au maximum du pic de diffraction.

Des mesures ont été enregistrées sur deux des multicouches Au/Ni présentant la même superpériode et le même nombre de bicouches, mais des rapports d'épaisseur inverses :

- ▶ 30 Å d'or et 10 Å de Ni pour le premier, que nous appellerons Au_3Ni_1 ,
- ▶ 10 Å d'or et 30 Å de Ni pour le second, que nous appellerons Au_1Ni_3 .

Les caractéristiques de ces échantillons et les connaissances acquises lors des études précédentes sur leur structure ont été rappelées au §7. Nous présentons uniquement les résultats de diffraction sur Au_3Ni_1 , qui a été plus largement traité.

Les expériences se sont déroulées au cours de deux campagnes d'une semaine chacune à l'ESRF, au seuil L_3 de Au ($E = 11920$ eV) puis au seuil K de Ni. Seuls les résultats au seuil du nickel ($E = 8333$ eV) ont été analysés pour l'instant et sont reportés ici. Nous avons enregistré des spectres en mode « \mathbf{q} variable, E constant » à quatre énergies autour du seuil ($E = 8233, 8333, 8343$ et 8833 eV), avec pour chaque spectre un pas en 2θ de 0.05° , ce qui correspond à un pas en \mathbf{q} de 0.004 \AA^{-1} environ.

Des spectres en mode « \mathbf{q} constant, E variable » ont également été enregistrés, sur la plupart des pics. Les pas en énergie sont de 2 eV.

8.2. Corrections d'intensité

Les intensités mesurées grâce au dispositif décrit ci-dessus ne sont pas directement proportionnelles au carré du facteur de structure. Elles sont en effet modifiées par un certain nombre de facteurs liés aux conditions de l'expérience, qu'il s'agit de connaître afin de pouvoir appliquer des corrections. Ainsi l'intensité mesurée pour un vecteur de diffusion et une énergie donnés par un détecteur placé en position de diffraction présente la forme suivante :

$$I(\mathbf{q}, E) = R(E) \cdot \left\{ I_0(E) \cdot A \cdot a \cdot L \cdot P \cdot |F(\mathbf{q}, E)|^2 + I_f(E) \right\} \quad (3-18)$$

- ▶ **R(E)** est la réponse en énergie du détecteur, qui peut être supposée linéaire pour les gammes d'énergie considérées.
- ▶ **I₀(E)** est l'intensité du faisceau incident.
- ▶ **A** est le facteur d'absorption dû à l'atténuation de l'onde incidente et de l'onde diffusée à l'intérieur de l'échantillon. Il s'exprime en fonction de l'angle d'incidence θ , du coefficient linéique d'absorption μ et de l'épaisseur ℓ de la couche étudiée :

$$A = \left(1 - e^{-\frac{2\mu\ell}{\sin\theta}} \right) \frac{\sin\theta}{2\mu\ell} \quad (3-19)$$

En diffraction anormale, l'énergie incidente est proche d'un seuil d'absorption. Le coefficient d'absorption des atomes anormaux varie donc de manière brutale, en atténuant davantage l'intensité diffusée pour les énergies supérieures au seuil. L'influence de ce facteur sur les spectres n'est donc pas à négliger a priori.

- ▶ **a** est la variation de l'aire éclairée avec l'angle d'incidence θ :

$$a = \frac{1}{\sin\theta}$$

- ▶ **L** est le facteur de Lorentz. Il est lié à la manière dont la tâche de diffraction traverse la sphère d'Ewald. En géométrie symétrique et pour une acquisition par pas constants en 2θ :

$$L = \frac{\lambda^3}{\sin(2\theta)}$$

- ▶ **P** est le facteur de polarisation, il est lié au caractère anisotrope de la diffusion Thomson. Or plus de 95% du faisceau émis par rayonnement synchrotron possède une polarisation rectiligne dans le plan de l'anneau. Dans notre géométrie (cf. Figure 3-42),

le plan de diffraction est perpendiculaire au vecteur champ électrique de l'onde incidente. Dans ce cas l'intensité diffusée est indépendante de l'angle, on a donc $P = 1$.

- ▶ $I_f(\mathbf{E})$ est le rayonnement de fluorescence émis par l'échantillon de manière isotrope, qui se superpose au signal que l'on veut mesurer. Il est négligeable pour les pics les plus intenses mais, de la même manière que pour l'absorption, il peut être gênant pour les pics les moins intenses du fait de sa variation brutale au voisinage du seuil.

L'intensité mesurée devient :

$$I(\mathbf{q}, E) = R(E) \cdot \left(I_0(E) \frac{L}{2\mu \cdot \ell} \left(1 - e^{-\frac{2\mu\ell}{\sin\theta}} \right) |F(\mathbf{q}, E)|^2 + I_f(E) \right) \quad (3-20)$$

où ℓ et μ sont l'épaisseur et le coefficient d'absorption du matériau analysé.

9. Analyse de la structure des interfaces par diffraction classique et anormale

Les spectres enregistrés dans les deux modes d'acquisition décrits au paragraphe précédent sont présentés ici. Afin d'analyser ces résultats en terme de diffraction classique tout d'abord, la forme de l'intensité diffractée à une même énergie est rappelée (enregistrement en mode " \mathbf{q} variable, E constant"). Le principe des simulations est ensuite développé en s'appuyant sur l'exemple de Au/Ni. Puis les ajustements de la structure à partir des spectres expérimentaux sont présentés.

De la même manière, pour l'exploitation de l'effet anormal (mode " \mathbf{q} constant, E variable"), le principe des simulations est exposé et les résultats des calculs sont comparés aux spectres expérimentaux.

9.1. Diffraction classique

9.1.1. Diffraction par une multicouche

Du fait de la périodicité de la structure, le spectre de diffraction en condition de réflexion symétrique d'une multicouche présente une forme particulière. La Figure 3-43 montre l'exemple d'un spectre enregistré en mode " \mathbf{q} variable, E constant" (cf. chapitre 8.1) sur une multicouche Au/Ni. La structure multicouche présente une super-période nominale de 40 Å, avec 30 Å d'or et 10 Å de Ni. Elle est déposée sur un substrat de silicium recouvert d'une couche tampon de cuivre.

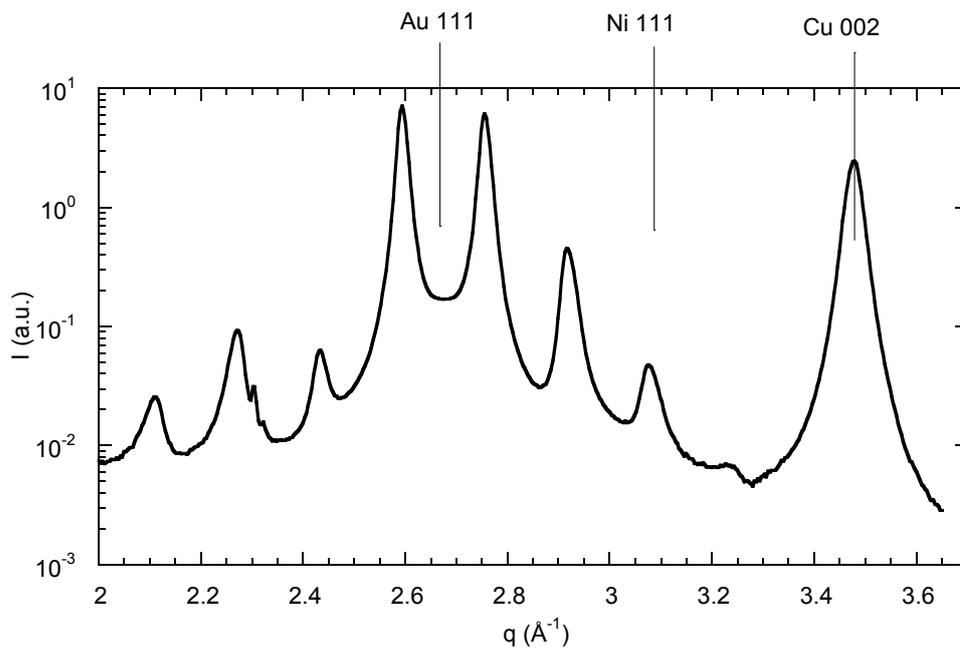


Figure 3-43 : Spectre expérimental de diffraction $\theta/2\theta$ d'une multicouche 21 X [Au(30Å) / Ni(10Å)] / Cu (500Å) / Si , pour une énergie incidente de 8233 eV (en échelle logarithmique). Les traits verticaux indiquent les positions correspondant aux paramètres des matériaux massifs.

Les études précédentes [Labat 98, 2000] ont montré que la croissance est orientée suivant [001] pour la couche tampon de cuivre et suivant [111] pour la multicouche. Sur le spectre, la position de l'un des pics correspond bien à la distance inter-réticulaire d_{002} dans la couche tampon de cuivre. En revanche, les positions des autres pics ne peuvent pas être déduites des seules distances d_{111} de l'or et du nickel de la multicouche. Il apparaît donc que l'analyse du spectre ne peut pas être faite de manière aussi directe. Nous allons voir qu'il est nécessaire de prendre en compte le caractère périodique de la structure, qui produit des pics de diffraction particuliers.

Considérons le cas d'une structure multicouche idéale, constituée d'un empilement périodique de n_A plans atomiques d'un matériau A et n_B plans atomiques d'un matériau B (Figure 3-44). En condition de diffraction symétrique, ce qui a toujours été le cas lors de nos expériences, la direction du vecteur de diffusion est celle de l'axe z perpendiculaire à la surface, et les variations d'intensité mesurées ne sont sensibles à la structure que suivant cet axe. Pour cette raison nous raisonnerons dans tout ce qui suit avec un modèle "à une dimension", la multicouche étant décrite par des plans atomiques homogènes parallèles à la surface. A chacun de ces plans sont associés une position suivant z et un facteur de diffusion.

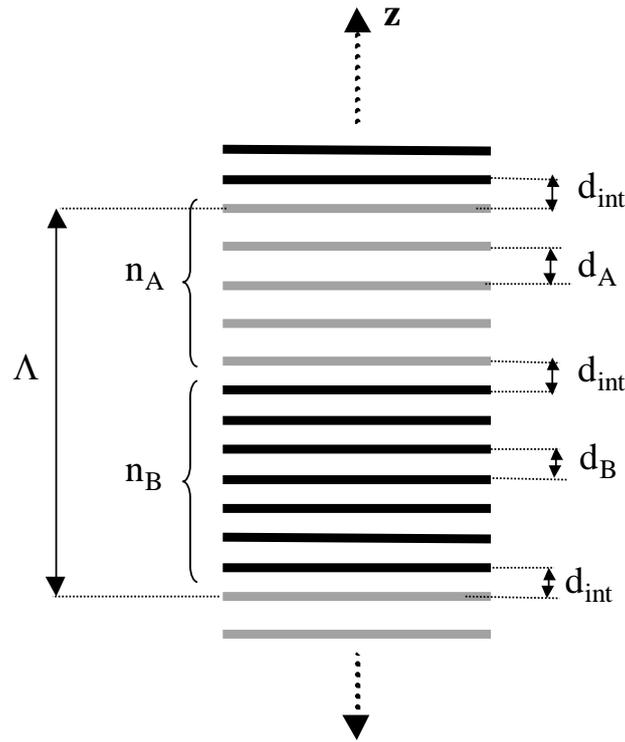


Figure 3-44 : Structure en plans atomiques d'une multicouche A/B idéale. Λ est la super-période, qui contient une bicouche, et d_{int} sont les distances interfaciales.

Dans tout ce qui suit, nous appellerons *bicouche* le motif compris à l'intérieur d'une super-période Λ , et *distances interfaciales* d_{int} les distances entre les plans atomiques entourant les interfaces, donc séparant deux sous-couches constituées de matériaux différents. Les distances interplanaires à l'intérieur de chaque sous-couche sont d_A et d_B , et les distances interfaciales sont fixées à $d_{int} = (d_A + d_B)/2$. La super-période vaut alors $\Lambda = n_A d_A + n_B d_B$.

La théorie cinématique de diffusion des rayons X permet de calculer l'intensité

diffusée pour un vecteur de diffusion $\mathbf{q} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ q_z \end{pmatrix}$ normal aux interfaces [Piecuch 90]:

$$I(q_z) = |F(q_z)|^2 = |L(q_z)|^2 \cdot |F_b(q_z)|^2 \quad (3-21)$$

où $F_b(q_z)$ est le facteur de structure d'une bicouche et $|L(q_z)|^2$ la fonction de Laue qui représente l'interférence des amplitudes diffusées par les N bicouches.

Cette dernière est associée à la périodicité de l'empilement Λ , elle est donnée par :

$$L(q_z) = \frac{\sin(Nq_z \Lambda/2)}{\sin(q_z \Lambda/2)}$$

Elle présente des maxima proches, puisqu'ils sont distants de $2\pi/\Lambda$, et d'autant plus fins que l'épaisseur totale $N\Lambda$ est importante. C'est là l'origine de la modulation périodique

observée sur le spectre. Notons que si n_A+n_B est entier, un de ces maxima correspond à $q_z = 2\pi \frac{n_A + n_B}{\Lambda} = \frac{2\pi}{\bar{d}}$ où \bar{d} est la distance moyenne dans l'empilement. Les positions des pics peuvent alors être repérés par rapport à ce pic « moyen » :

$$q_z = p \frac{2\pi}{\bar{d}} + m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (3-22)$$

où m et p sont des entiers. Les pics sont indexés par p^m , et ceux correspondants à $m \neq 0$ sont appelés satellites. Nous ne considérerons ici que le premier ordre de diffraction ($p = 1$), et une indexation des pics par m seul sera parfois utilisée. Dans le cas de multicouches non commensurables (n_A+n_B non entier) les positions des pics continuent à obéir à (3-22), mais les positions des derniers satellites d'un ordre p ne coïncident pas avec les premiers satellites de l'ordre $p+1$ [Schuller 90].

Dans le cas d'une multicouche réelle, les informations que l'on peut directement extraire du spectre de diffraction sont la superpériode Λ et la moyenne pondérée des distances interplanaires \bar{d} . En revanche, le nombre de plans atomiques dans chaque couche (n_A, n_B) ainsi que l'ensemble des distances interplanaires (d_A^i avec $i=1,..n_A$ et d_B^i avec $i=1,..n_B$) ne peuvent être déterminés directement. Il est nécessaire pour cela de calculer le spectre pour un jeu de paramètres, puis de les ajuster afin de reproduire aux mieux l'ensemble des intensités mesurées.

Le second facteur de (3-21) correspond à l'enveloppe du spectre, c'est donc lui qui détermine les intensités relatives des pics. Il est associé à la structure du motif qui se répète, c'est-à-dire la bicouche elle-même. Ce facteur provient des interférences entre les amplitudes diffusées par les sous-couches de A et de B, il peut être explicité dans le cas de la multicouche idéale décrite sur la Figure 3-44:

$$|F_b(q_z)|^2 = |f_A|^2 L_A^2 + |f_B|^2 L_B^2 + \underbrace{\left\{ (f_{1A}f_{1B} + f_{2A}f_{2B}) \cos\left(\frac{q\Lambda}{2}\right) + (f_{2A}f_{1B} - f_{1A}f_{2B}) \sin\left(\frac{q\Lambda}{2}\right) \right\}}_{\text{terme interférentiel}} L_A(q)L_B(q) \quad (3-23)$$

où $f_j = f_{1j} + if_{2j}$ est le facteur de diffusion d'un plan atomique du matériau i ($i = A, B$), et $|L_i|^2$ est la fonction de Laue associée à la sous-couche de i , avec :

$$L_i(q_z) = \frac{\sin(n_i q_z d_i / 2)}{\sin(q_z d_i / 2)} \quad i = A, B$$

Les fonctions $|L_i|^2$ présentent des maxima pour les valeurs de q_z multiples de $2\pi/d_i$, et la largeur à mi-hauteur de ces pics est $2\pi/n_i d_i$. Elles sont donc centrées sur les distances interplanaires, et elles sont assez larges pour les épaisseurs considérées ($n_i d_i \approx$ quelques nanomètres). Le rôle du dernier terme de (3-23), appelé terme interférentiel, est d'autant plus important que le recouvrement des deux fonctions est large. La forme de l'enveloppe

s'éloigne alors d'autant plus d'une simple superposition des intensités diffusées par les sous-couches de A et de B.

Dans notre analyse, pour aller plus loin que l'extraction de la distance moyenne et la période, il faut être capable de reproduire par le calcul les spectres expérimentaux tels que celui de la Figure 3-43. De nombreux auteurs s'y sont attelés et ont montré qu'il est nécessaire de rendre le modèle plus réaliste, notamment en introduisant les améliorations suivantes :

- ▶ D'une part, il s'agit d'introduire du désordre structural, en considérant que les différents paramètres peuvent maintenant varier autour de valeurs moyennes. Le principal effet sur le spectre est d'élargir les pics et de diminuer leur intensité, leurs positions ne sont pas affectées et l'extraction de Λ et \bar{d} reste valable. On peut calculer l'intensité diffusée suivant deux approches : soit de manière analytique en considérant une bicouche moyenne dont les paramètres varient selon une statistique Gaussienne [Locquet 89, Fullerton 92] ; soit en calculant l'intensité diffusée par un ensemble de bicouches dont la structure « imparfaite » est simulée par la méthode de Monte Carlo [Gladyszewski 91, Lamelas 91].
- ▶ D'autre part, le facteur de structure de la bicouche peut être modifié de manière significative en introduisant un gradient de structure le long de l'axe de croissance.

9.1.2. Simulation numérique, modélisation du désordre

Le programme SUPREX (SUPERlattice REfinement by X-Ray diffraction) développé par [Fullerton 92] calcule l'intensité diffractée de manière analytique en s'appuyant sur une approche statistique du désordre. En effet, les auteurs ont développé un calcul analytique de l'intensité diffractée, de manière analogue à ce qui est présenté dans le chapitre précédent pour une multicouche "idéale", mais permettant cette fois de rendre compte de l'effet sur le spectre des écarts de la structure à cette idéalité. Pour cela des paramètres sont introduits, afin de modéliser divers types de modifications de la structure moyenne et de désordre autour de cette structure. La simplicité du modèle est au prix de certaines hypothèses sur les types de désordre et les lois statistiques suivies par ces paramètres, qui sont détaillées par les auteurs. Ces paramètres sont décrits de manière succincte dans ce qui suit, en prenant comme exemple nos simulations.

Cette approche analytique du calcul permet non seulement de simuler le spectre de diffraction d'une multicouche de structure donnée, mais aussi de converger vers le jeu de paramètres qui permet de reproduire au mieux le spectre expérimental grâce à un algorithme d'affinement. En ce qui concerne la modification de la structure moyenne elle-même, il est possible d'introduire aux interfaces des gradients de distance interplanaire le long de l'axe de croissance, mais également des gradients de composition.

Le programme peut être utilisé pour calculer un profil d'intensité pour une longueur d'onde choisie par l'utilisateur. En revanche, afin de tenir compte des variations anormales des

facteurs de diffusion atomique, j'ai adapté le programme pour qu'il puisse effectuer les calculs à partir d'une base de données créée par l'utilisateur et contenant les corrections anormales pour l'énergie désirée. J'ai ensuite compilé cette version dans un environnement de type PC en y intégrant une interface graphique.

La Figure 3-45 montre le spectre simulé par le programme en introduisant, à partir du modèle de la multicouche « idéale », des paramètres de désordre statistique. Ces paramètres ont été ajustés manuellement de manière à reproduire l'allure globale du spectre expérimental. Il s'agit d'un exemple relativement réaliste permettant d'explicitier le rôle des paramètres introduits dans le calcul. Un affinement plus quantitatif, ayant pour but de résoudre la structure, sera présenté par la suite.

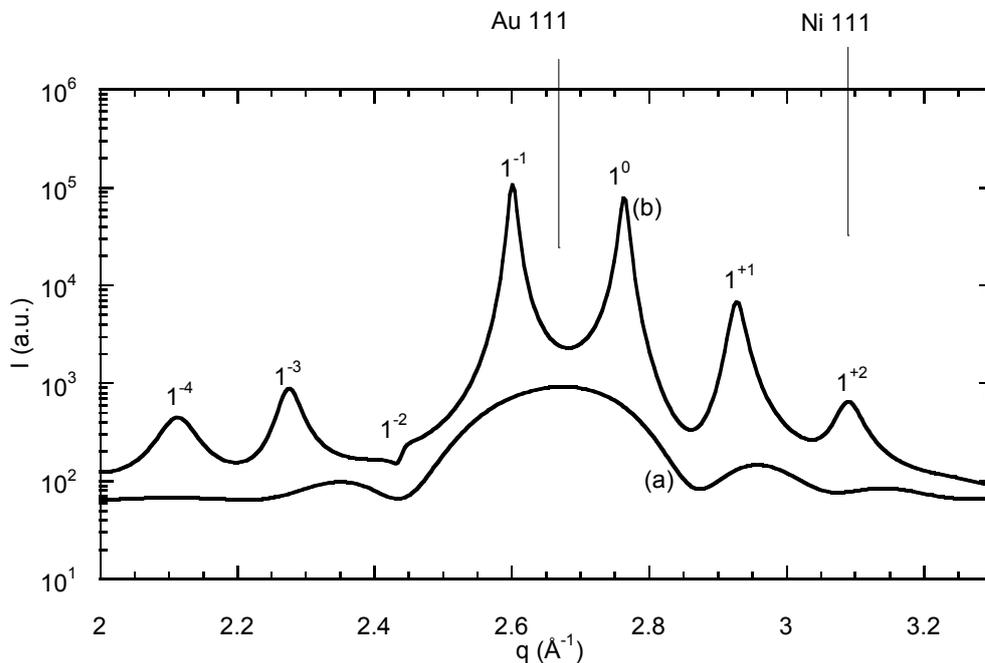


Figure 3-45 : simulation par le programme SUPREX du spectre de diffraction d'une multicouche Au/Ni avec du désordre structural. (a) : bicouche seule (facteur $|F_b(q_z)|^2$). (b) : multicouche de 21 périodes (l'indexation des pics est expliquée § 9.1.1). Energie incidente : 8233 eV.

Il apparaît que l'enveloppe associée au facteur de structure d'une bicouche unique est dominée par la contribution de l'or, ce qui s'explique par son plus grand facteur de diffusion atomique (par exemple pour $q \cong 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ et $E = 8233 \text{ eV}$: $f_{\text{Au}} \cong 63 + 7.5i$ et $f_{\text{Ni}} \cong 24 + 0.5i$). La forte prédominance des pics 0 et -1 de la multicouche en est une conséquence. D'autre part, on peut remarquer qu'un minimum de l'enveloppe coïncide avec une valeur de q vérifiant la relation (3-22) pour $m = -2$, par conséquent le satellite 1^{-2} n'apparaît pas sur le spectre.

Explicitons maintenant les paramètres de la simulation :

	Au	Ni
Nombre de plans atomiques n dans une couche	11.8	5.1
Ecart-type sur le nombre de plans $\sigma(\mathbf{n})$	0.9	0.1
Distance interplanaire d	2.364 Å	2.062 Å
Ecart-type sur la distance interfaciale $\sigma(\mathbf{d}_{\text{int}})$	0.1 Å	

La distance à l'interface entre deux couches adjacentes est prise égale à la moitié des distances interplanaires à l'intérieur de chacune des couches : $d_{\text{int}} = \frac{d_{\text{Au}} + d_{\text{Ni}}}{2} = 2.213 \text{ \AA}$.

Plusieurs mécanismes peuvent être à l'origine de fluctuations structurales dans les multicouches, par exemple la variation de la vitesse de dépôt et du mode de croissance, les dislocations d'interface ou tout autre mécanisme susceptible de rompre la continuité de structure aux interfaces. Ces causes de désordre aléatoire ont pour effet de diminuer la longueur de cohérence structurale, définie comme la distance en deçà de laquelle les positions des atomes sont corrélées. Du fait du désordre structural rencontré généralement dans les multicouches, la longueur de corrélation est en général limitée à quelques périodes Λ . Une possibilité offerte par le programme est d'introduire une longueur de cohérence exprimée en nombre de bicouches, voire une distribution gaussienne de longueurs de cohérence. Une telle description s'accorde bien avec une structure présentant des grains dont la taille est de quelques bicouches, et à l'intérieur desquels la cohérence est maintenue. De manière empirique, une telle modélisation s'est avérée bien adaptée au cas de multicouches à faible désaccord paramétrique, ce qui n'est pas notre cas [Fullerton 94].

Dans les calculs présentés par la suite, la cohérence est maintenue sur toute l'épaisseur de la multicouche. En revanche, le profil d'intensité est calculé en tenant compte non seulement de la structure moyenne mais aussi de l'amplitude des écarts à cette structure moyenne. Dans le programme SUPREX, deux types de désordres aléatoires sont introduits dans le calcul des intensités :

- ▶ Un désordre continu sur la distance interfaciale, décrit par une distribution gaussienne centrée sur d_{int} , et de largeur $\sigma(d_{\text{int}})$ (Figure 3-46).

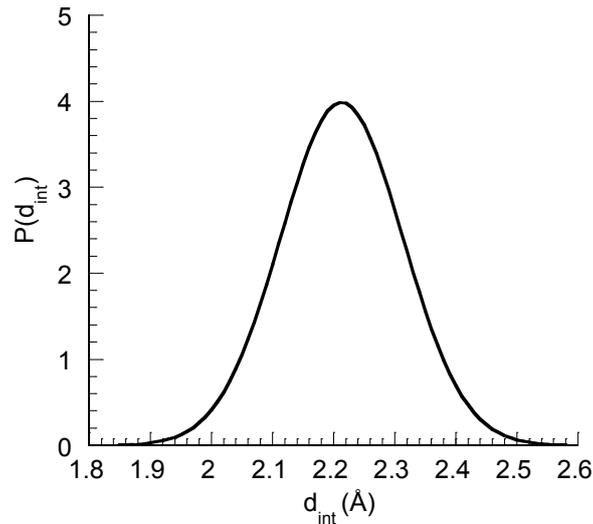


Figure 3-46: Distribution gaussienne continue des distances interplanaires à l'interface, pour les paramètres $d_{int}=2.213\text{Å}$ et $\sigma(d_{int})=0.1\text{Å}$.

Cette distribution aléatoire de la largeur des interfaces entre les deux matériaux permet de rendre compte de la perte d'ordre à longue distance, notamment dans les super-réseaux présentant un grand désaccord paramétrique [Locquet 88]. Néanmoins dans certains cas cette description n'est pas satisfaisante pour décrire les spectres de diffusion aux petits angles avec des valeurs réalistes de $\sigma(d_{int})$. Le modèle a donc été complété en introduisant un deuxième type de désordre [Locquet 89]:

- ▶ Un désordre discret sur le nombre de plans atomiques contenus dans chaque couche, suivant une distribution gaussienne centrée sur n et de largeur $\sigma(n)$ (Figure 3-47). Cela revient à dire que l'épaisseur d'une couche varie d'un nombre entier de plans atomiques.

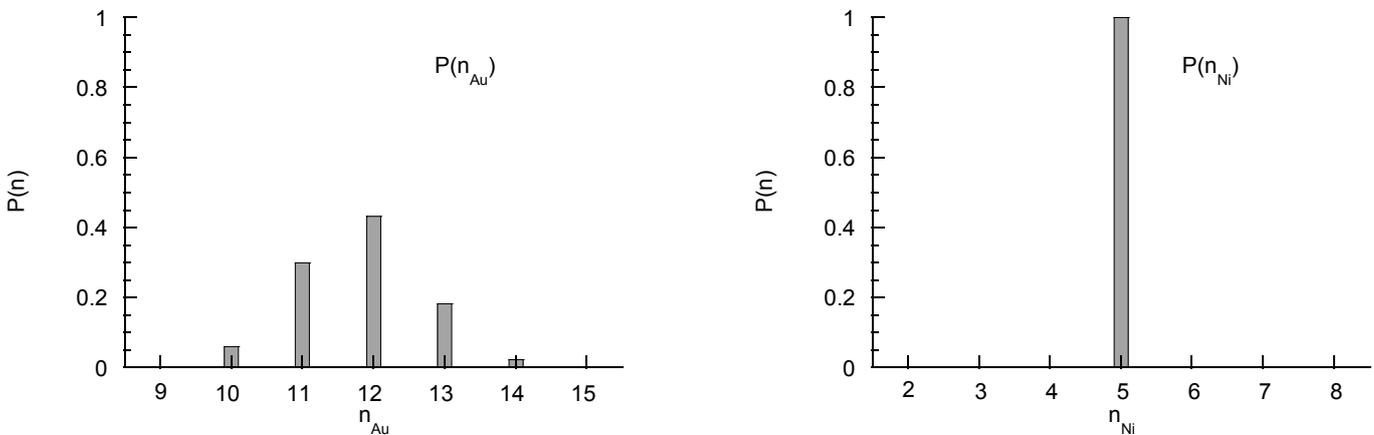


Figure 3-47: Histogrammes représentant la distribution gaussienne discrète des nombres de plans dans les couches d'or ($n_{Au}=11.8$, $\sigma(n_{Au})=0.9$), et de nickel ($n_{Ni}=5.1$, $\sigma(n_{Ni})=0.1$).

Ces deux types de désordre sont cumulatifs, c'est-à-dire que la position d'une couche par rapport au substrat est donnée par la somme des épaisseurs de toutes les couches et de toutes les interfaces situées au-dessous d'elle dans l'empilement. L'effet sur les spectres de ces paramètres de désordre est d'élargir les pics de Bragg et d'augmenter l'intensité entre les pics. L'élargissement dû à la largeur $\sigma(d_{int})$ de la fluctuation de distance interfaciale s'avère le plus important; l'influence de la variation discrète des nombres de plans est moins prononcée, néanmoins elle est plus visible lorsque le désaccord paramétrique est grand. De plus, l'augmentation du paramètre $\sigma(n)$ pour un matériau conduit à l'élargissement des satellites correspondant à l'autre matériau.

9.1.3. Affinement de la structure à partir des spectres expérimentaux

La simulation avec ces paramètres paraît reproduire assez bien la forme générale du spectre expérimental (Figure 3-43), excepté le satellite 1^{-2} qui n'apparaît pas sur le spectre simulé (Figure 3-45). L'enveloppe associée à la bicouche doit donc être modifiée. Cela est possible avec le programme SUPREX par un affinement de la structure suivant l'algorithme de Levenberg-Marquardt [Bevington 69], qui permet de minimiser χ^2 , qui représente l'écart entre les intensités expérimentales I_{exp} et calculées I_{calc} , et qui est défini comme :

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left(\frac{I_{calc}(i) - I_{exp}(i)}{I_{exp}(i)^\varepsilon} \right)^2 \quad (3-24)$$

N est le nombre de points du spectre expérimental, et ε est un exposant permettant de donner plus ou moins d'importance aux faibles intensités. La valeur typique est 0.5, nous avons utilisé 0.75 pour tous les affinements afin d'augmenter le poids des pics moins intenses.

Pour effectuer des affinements, il est nécessaire d'appliquer des corrections d'intensité sur les spectres expérimentaux (cf. 8.2). Puisque l'énergie est fixe, seules s'imposent les corrections qui dépendent de q , c'est-à-dire la variation de l'aire éclairée, le facteur de Lorentz et l'absorption. Les spectres présentés dans ce qui suit sont tous corrigés de ces effets.

Les mesures de RHEED et de courbure en cours de croissance, puis de diffraction des rayons X, ont montré l'existence de déformations moyennes dans le nickel trop importantes pour être interprétées en termes de contraintes élastiques, et suggèrent la présence d'or dans les couches de nickel [Labat 98, 2000]. Néanmoins aucune mesure n'a permis d'apporter une preuve directe de l'existence de ce mélange pour les multicouches (111) étudiées dans ce travail. Par ailleurs le caractère graduel du mélange, qui est en meilleur accord avec les résultats obtenus qu'un mélange homogène sur toute la couche de nickel, demande à être conforté. Selon le cas, on s'attend à un profil de distances interplanaires lui aussi uniforme ou

graduel. Nous avons essayé de répondre à ces questions en affinant la structure à l'aide du programme SUPREX.

Pour cela, le programme propose plusieurs modèles structuraux. A partir de celui présenté précédemment, pour lequel les distances sont uniformes à l'intérieur d'une couche, il est possible d'ajouter au niveau des interfaces des gradients de distance suivant l'axe de croissance. Un deuxième modèle permet d'introduire un gradient linéaire de concentration sur chaque interface, couplé à un gradient de distance. Mais voyons tout d'abord s'il est possible de reproduire le spectre avec la structure la plus simple, c'est-à-dire en procédant à un affinement des paramètres à partir de la simulation précédente (Figure 3-45). Le résultat est présenté sur la figure suivante :

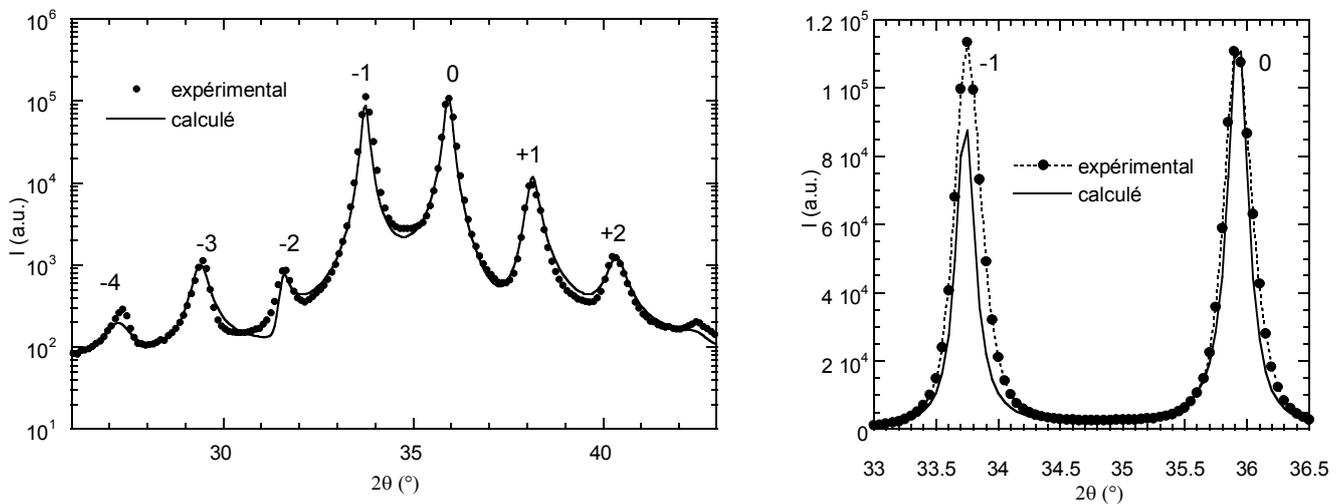


Figure 3-48: Affinement de la structure de l'échantillon Au_3Ni_1 , à partir d'un modèle de multicouche "idéale". La figure de gauche montre l'ensemble du spectre en échelle logarithmique, et celle de droite un agrandissement en échelle linéaire. Energie incidente : 8815 eV. $\chi^2 = 2.0$.

Il apparaît sur la figure de droite que les deux pics les plus intenses sont mal ajustés. D'autre part, sur la figure de gauche, la forme du pic -2 est elle aussi mal reproduite. Enfin, cette solution est au prix d'un renforcement de 30% du facteur de diffusion des plans de nickel, et à une proportion de nickel de 34% au lieu de la valeur nominale de 25% (10Å de Ni et 30Å de Au). Ces valeurs sont difficiles à justifier mais tendent à augmenter le poids du nickel dans le calcul. Le facteur de diffusion de Au étant bien supérieur à celui de Ni, nous avons essayé de remplacer, avec le même modèle, la couche de Ni par une couche d'alliage $Ni_{80}Au_{20}$. Le résultat est présenté sur la figure suivante :

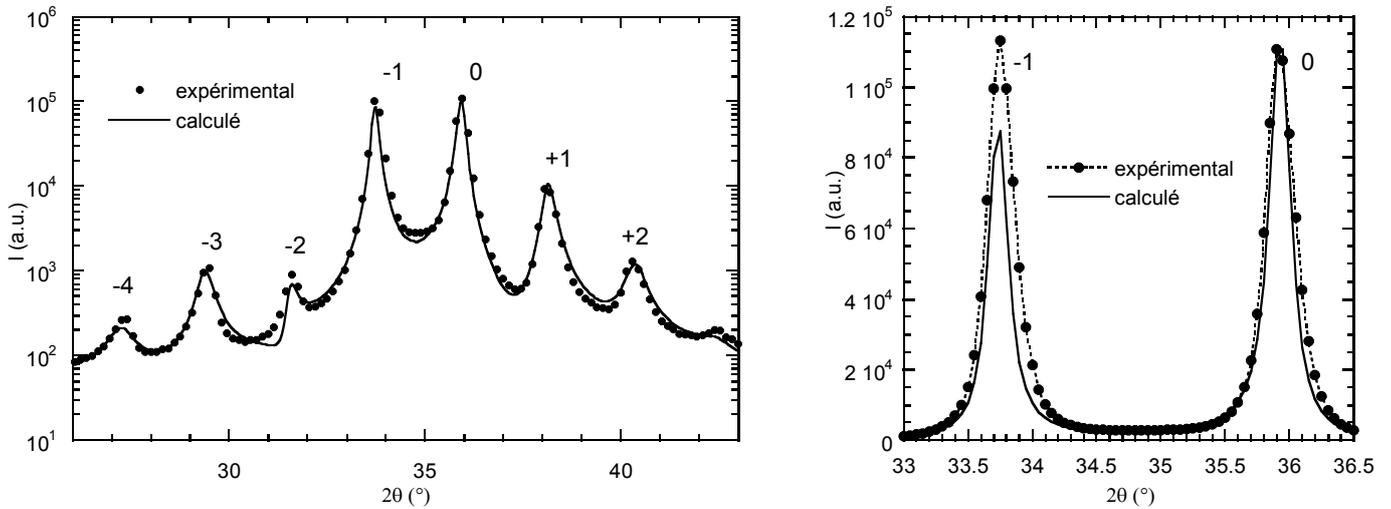


Figure 3-49 : Affinement de la structure de l'échantillon Au_3Ni_1 , à partir d'un modèle de multicouche "idéale" en remplaçant la couche de Ni par un alliage $Ni_{80}Au_{20}$. Energie incidente : 8815 eV, $\chi^2 = 2.2$.

On retrouve exactement les défauts de l'affinement précédent, le fait de considérer un alliage homogène d'or dans la couche de nickel n'améliore pas sur les zones "critiques" du spectre.

Aucun des deux affinements précédents n'étant satisfaisant, il apparaît qu'un modèle sans gradient aux interfaces, même si l'on autorise un mélange homogène de 20% d'or dans le nickel, ne permet pas de reproduire certaines caractéristiques du spectre mesuré. Il est donc nécessaire d'introduire un gradient de structure sur une interface ou sur les deux. Nous avons suivi cette démarche, sans postuler à priori l'existence d'un mélange. Il s'agit donc de tester l'effet d'un gradient de distance seul, puis d'un gradient de concentration couplé à un gradient de distance. Deux modèles structuraux permettant un calcul analytique sont proposés dans le programme :

9.1.3.1. Modèle "gradients"

A partir du modèle précédent incluant des paramètres de désordre statistique, des gradients peuvent être introduits sur les distances interplanaires au-dessus et au-dessous des deux interfaces A/B et B/A, le profil de distance d'une couche A étant alors décrit comme sur la Figure 3-50:

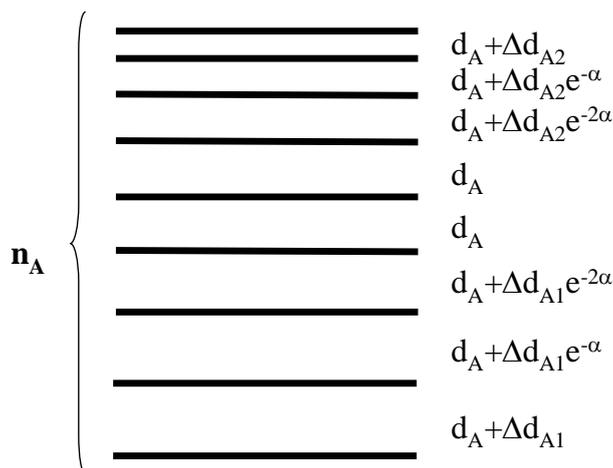


Figure 3-50: Profil de distance à l'intérieur d'une couche (matériau A) dans le modèle "gradients".

Chaque gradient modifie trois distances suivant une loi exponentielle, et il est décrit par deux paramètres : l'écart maximal de distance Δd et la rapidité de la décroissance de l'exponentielle α . Un seul paramètre α est défini pour les deux gradients (inférieur et supérieur) d'une même couche de matériau. Pour une bicouche, l'ensemble des 4 gradients est donc décrit par 6 paramètres (α_A , α_B , Δd_{A1} , Δd_{A2} , Δd_{B1} , Δd_{B2}). Ces paramètres peuvent être fixés ou laissés libres dans la procédure d'affinement, de la même manière que tous les autres paramètres décrivant la structure moyenne et les fluctuations statistiques. Le meilleur ajustement obtenu en optimisant conjointement l'ensemble des paramètres est présenté Figure 3-51:

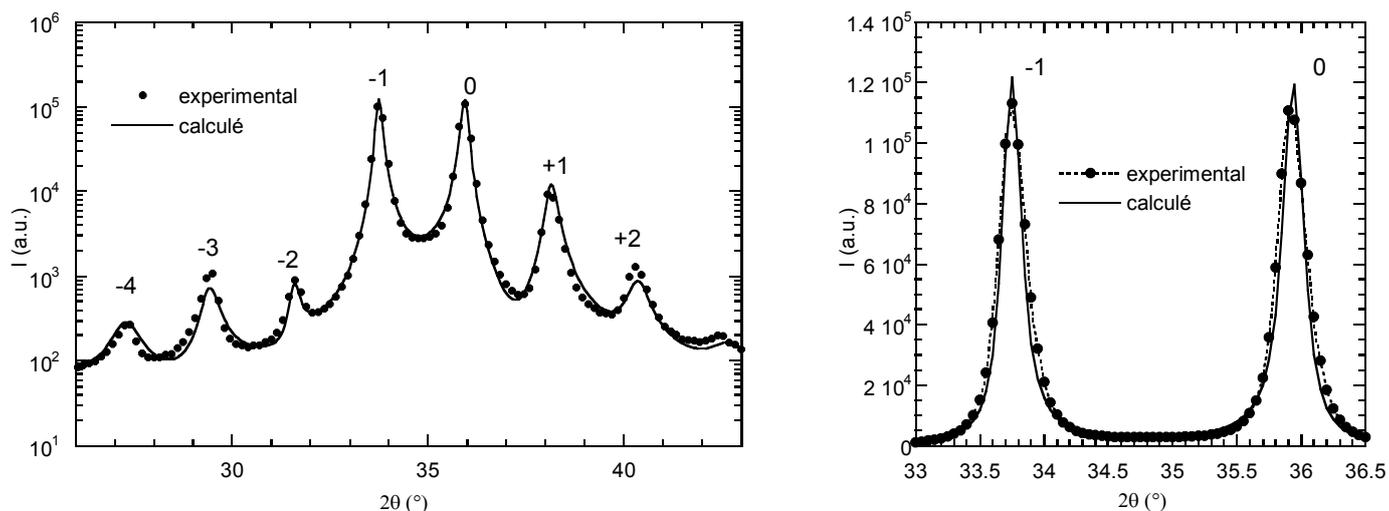


Figure 3-51: Affinement de la structure de l'échantillon Au_3Ni , à partir du modèle "gradients". Energie incidente 8815 eV, $\chi^2=1.5$.

Les paramètres moyens et de désordre obtenus par l'affinement sont les suivants :

	Au	Ni
Nombre de plans atomiques n	11.9	4.9
$\sigma(n)$	(0.9)	(0.1)
Distance interplanaire d	2.373 Å	2.095 Å
Ecart-type sur la distance interfaciale $\sigma(d_{int})$	0.15 Å	

Dans le cadre de ce modèle, le programme tient compte de gradients affectant les trois distances de chaque côté des interfaces Au/Ni et Ni/Au. Les profils de distance autour des deux types d'interface, déduits des paramètres de gradient décrits précédemment, sont schématisés sur la Figure 3-52:

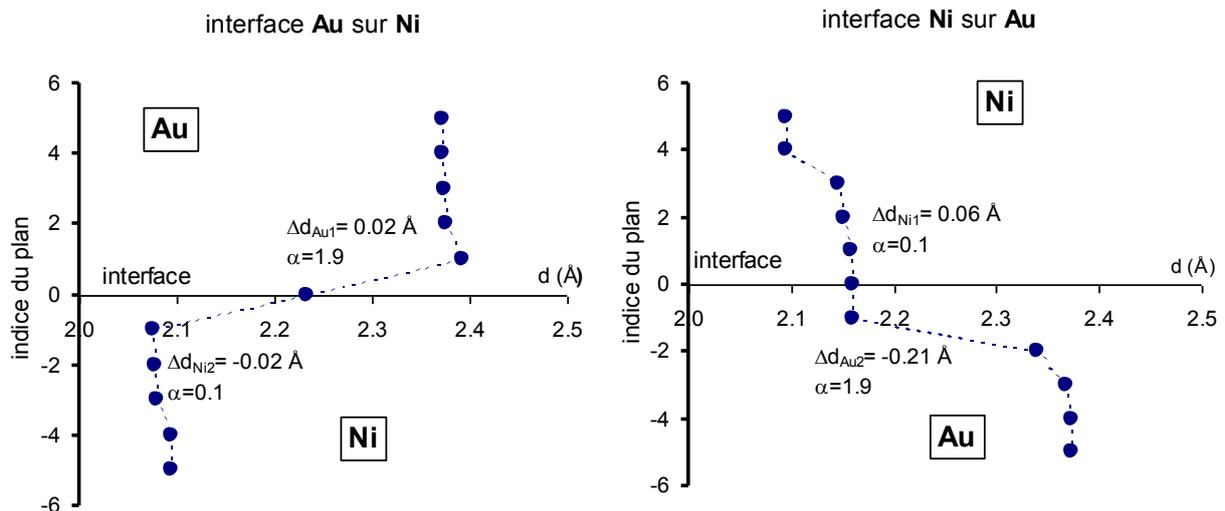


Figure 3-52: Profils de distance suivant la direction de croissance, aux interfaces Ni/Au et Au/Ni, déduits de l'affinement. Chaque point correspond à une distance entre deux plans.

L'affinement donne donc une structure présentant les caractéristiques suivantes :

- ▶ Au voisinage de l'interface résultant du dépôt de Au sur Ni, assez peu de modifications des distances suivant l'axe de croissance.
- ▶ Au voisinage de l'interface résultant du dépôt de Ni sur Au, des distances contractées dans Au, et des distances allongées Ni.

Il est donc possible de reproduire le spectre de manière satisfaisante avec une structure présentant uniquement des gradients de distance aux interfaces, ces dernières restant toutefois abruptes du point de vue chimique. Il est intéressant de voir si cela est également possible avec une structure présentant à la fois des profils de distance et des profils de concentration

graduels aux interfaces. Cette étude est possible avec SUPREX, qui propose un modèle appelé interdiffusion, mais que nous appellerons "mélange" pour ne pas présager du phénomène physique mis en jeu.

9.1.3.2. Modèle "mélange"

Ce modèle permet de simuler une structure présentant un gradient linéaire de concentration aux interfaces, une concentration moyenne étant affectée à chaque plan atomique parallèle au plan des interfaces. Les distances entre plans affectés par le mélange sont calculées en suivant la loi de Vegard. Pour une position repérée sur la direction de croissance, le paramètre de maille moyen est alors supposé égal à la moyenne des paramètres des deux constituants, pondérée par les concentrations respectives. Le gradient affectant chaque interface est linéaire et symétrique par rapport à l'interface. Il suffit donc d'un seul paramètre, la largeur de la zone sur laquelle s'étend le mélange (exprimée en nombre de plans atomiques) pour décrire chaque interface.

Le meilleur ajustement obtenu en affinant conjointement tous les paramètres est représenté sur la Figure 3-53:

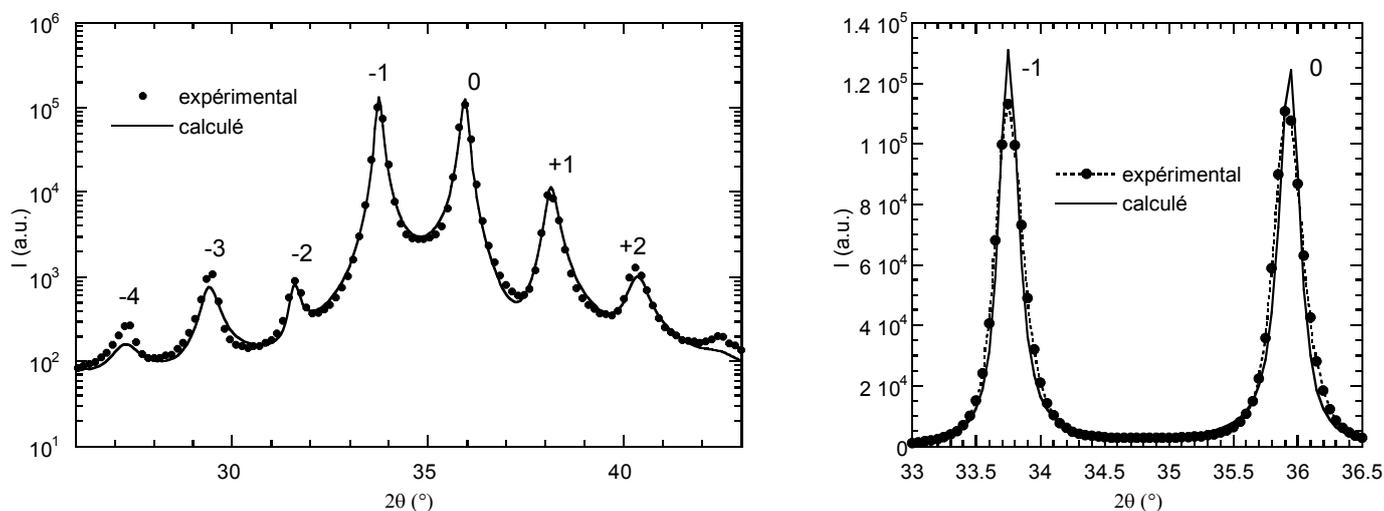


Figure 3-53 : Affinement de la structure de l'échantillon Au_3Ni_1 , à partir du modèle "mélange". Energie incidente 8815 eV, $\chi^2=1.2$.

Les paramètres moyens et de désordre correspondant au meilleur affinement sont reportés dans le tableau suivant :

	Au	Ni
Nombre de plans atomiques n	11.8	5.1
$\sigma(n)$	(0.9)	(0.1)
Distance interplanaire d	2.371 Å	2.067 Å
Ecart-type sur la distance interfaciale $\sigma(d_{\text{int}})$	0.15 Å	

Du point de vue des gradients de concentration, l'affinement converge vers une structure présentant une interface abrupte dans le cas de Au sur Ni, et un gradient s'étendant sur une largeur équivalente à 4.6 plans dans le cas de Ni sur Au. Les profils de concentration aux deux interfaces, ainsi que les gradients de distance associés sont représentés sur la Figure 3-54 :

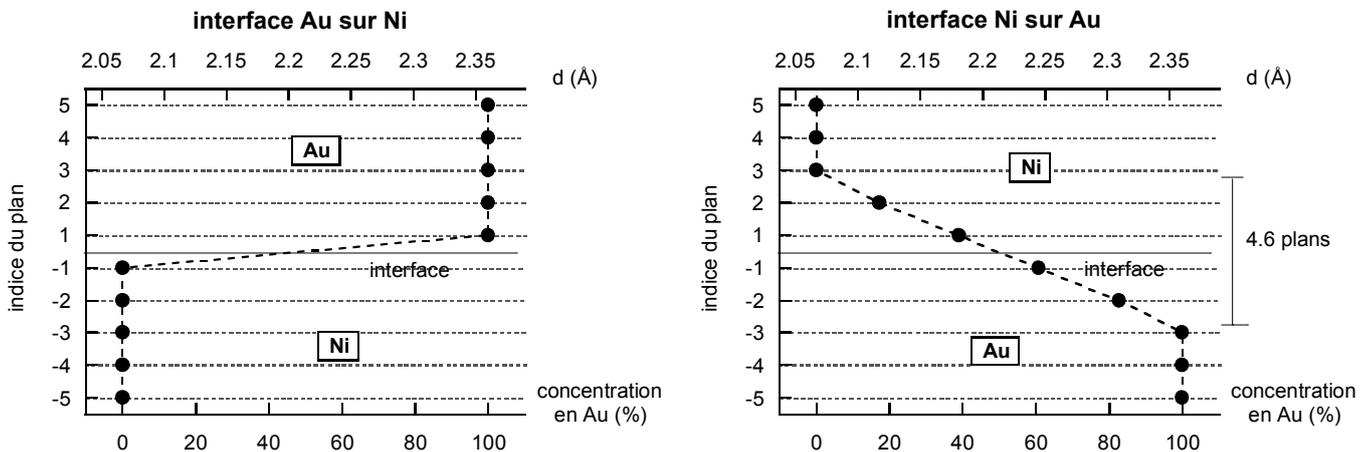


Figure 3-54 : Profils de concentration (et profils de distance associés) suivant la direction de croissance, aux interfaces Ni/Au et Au/Ni, déduits de l'affinement. Chaque point donne la concentration sur le plan considéré, et la distance séparant deux plans se lit sur la courbe entre deux points.

Il est donc possible de reproduire correctement le spectre avec une structure présentant un gradient de concentration associé à un gradient de distance aux interfaces. Les paramètres extraits sont du même ordre de grandeur que dans le cas précédent, y compris en ce qui concerne les paramètres de désordre statistique, et le facteur χ^2 défini par (3-24) est un peu meilleur (1.2 au lieu de 1.5). De même, et de manière encore plus claire ici, seule l'interface Ni/Au est affectée.

9.1.3.3. Conclusion

Nous avons effectué des ajustements du spectre expérimental enregistré sur une même multicouche, suivant plusieurs modèles structuraux. Un modèle sans aucun gradient de

concentration ou de distance aux interfaces, même en autorisant un mélange de 20% d'or dans le nickel, ne donne pas d'ajustement satisfaisant du spectre expérimental.

Les résultats sont bien meilleurs dans les deux cas suivants : avec le modèle "gradients", qui présente des interfaces chimiquement abruptes et des gradients de distance aux interfaces, et le modèle "mélange" qui autorise un gradient de concentration aux interfaces accompagné d'un gradient de distance. Les paramètres moyens (distances, nombre de plans) et les écarts statistiques issus des affinements dans le cadre de ces deux modèles sont assez proches.

Les affinements montrent qu'une structure présentant un gradient de distance à l'interface Ni/Au permet de reproduire plus fidèlement le spectre expérimental qu'une structure sans gradient. Le mélange, s'il est responsable de ce gradient, ne serait donc pas homogène, ce qui est en accord avec les résultats antérieurs [Labat 99]. Cette affirmation doit être nuancée : en effet, il est nécessaire pour modéliser des gradients aux interfaces d'introduire des paramètres supplémentaires dans l'affinement (6 pour le modèle "gradients" et 2 pour le modèle "mélange"), et le seul fait d'augmenter le nombre de degrés de liberté dans l'affinement pourrait participer à l'amélioration du facteur χ^2 . Néanmoins, les deux modèles autorisant des gradients parviennent, en modélisant les interfaces de manière différente, à des profils de distance présentant des caractéristiques communes. L'idée d'une structure moyenne commune (en termes de distances interplanaires) pour laquelle l'interface Ni/Au exclusivement est graduelle, et vers laquelle convergent les deux modèles, se trouve donc renforcée.

Il est important de signaler que l'interface résultant du dépôt de Au sur Ni n'est pas perturbée avec un modèle et très peu avec l'autre. En revanche, l'interface résultant du dépôt de Ni sur Au est affectée avec les deux modèles. De manière qualitative, cette conclusion est en accord avec les études précédentes [Labat 98, 2000], qui suggèrent un phénomène d'incorporation des atomes du substrat lors de la croissance de Ni, qui n'apparaît pas lors de la croissance de l'or.

Parmi les deux modèles autorisant des gradients aux interfaces, il est difficile de favoriser l'un plutôt que l'autre, le seul argument étant la légère différence du facteur χ^2 en faveur du modèle avec un mélange graduel à l'interface. La question de l'existence d'un mélange chimique reste donc ouverte. Nous avons vu au chapitre 1 que la diffraction anormale permet d'améliorer la sensibilité à la nature chimique des atomes, en utilisant la diffusion résonnante d'un des éléments au voisinage de son seuil d'absorption. Il s'agit dans notre cas de trouver des zones du spectre de diffraction "plus sensibles" à la variation en énergie autour d'un seuil, et d'approfondir l'analyse à partir de ces zones. C'est l'objet du paragraphe suivant.

Il est néanmoins intéressant de tenter de comparer les distances interplanaires obtenues à partir des affinements avec celles de Au et Ni massifs d'une part, et avec les mesures obtenues précédemment en diffraction des rayons X par la méthode des $\sin^2\psi$ [Labat 98, 2000] d'autre part. Les valeurs des distances interplanaires, en Å, sont reportées dans le Tableau 3- 4 :

d_{111} dans :	matériau massif	Modèle "gradients"		Modèle "mélange"		$\sin^2\psi$
		loin de l'interface	moyen	loin de l'interface	moyen	
Au	2.355	2.373	2.352	2.371	2.361	2.373
Ni	2.034	2.095	2.125	2.067	2.092	?

Tableau 3- 4 : Comparaison des distances interplanaires extraites des affinements pour les deux modèles utilisés, avec les mesures précédentes (DRX, méthode des $\sin^2\psi$).

Pour les affinements, on a reporté la distance interplanaire à l'intérieur de la couche, loin des interfaces, et la distance moyenne calculée sur toute la couche en tenant compte des éventuels gradients. La valeur issue des $\sin^2\psi$ est extrapolée à partir de la position des pics en condition de diffraction asymétrique, où la modulation due à la multicouche n'est pas visible. D'autre part, les mesures par la méthode des $\sin^2\psi$ sont délicates dans notre cas du fait de la faible épaisseur des couches et des recouvrement de pics. De plus, la position d'un pic dans le cas d'une couche inhomogène correspond à une moyenne au sens du facteur de structure, qui ne correspond pas toujours à la moyenne arithmétique [Labat 98].

Pour les couches d'or, la distance à l'intérieur de la couche est supérieure de 0.7% environ à celle du massif. Cette distance est en meilleur accord avec le résultat des $\sin^2\psi$ que la moyenne arithmétique, et ce pour les deux modèles. De manière générale, les résultats tendent à montrer que la plus grande partie de la couche d'or présente une dilatation des distances interplanaires dans la direction de croissance. Cette dilatation a été reliée dans les études antérieures à un état de contrainte biaxiale en compression de la couche, qui produit une contraction des distances dans le plan et une expansion des distances hors du plan par effet Poisson (cf. §7).

Dans le cas du nickel, la mesure n'a pas été possible en $\sin^2\psi$ pour cet échantillon mais il a été constaté sur tous les échantillons une distance supérieure à celle du massif. De plus, les mesures ont indiqué que cette distance ne dépendait que de l'épaisseur de la couche de nickel et pour une multicouche Au(10Å) / Ni(10 Å) une distance de 2.14 Å, correspondant à une dilatation d'environ 5%, a été mesurée. Aucune comparaison directe n'est possible pour le nickel, néanmoins les distances extraites des affinements sont toutes supérieures de quelques

% à celles du massif, ce qui est qualitativement en accord avec les mesures de $\sin^2\psi$ sur l'ensemble des échantillons.

Rappelons que dans le nickel la dilatation des distances perpendiculaires est accompagnée d'une dilatation des distances parallèles, la déformation isotrope attribuée à l'incorporation d'atomes d'or étant prédominante par rapport aux déformations élastiques (cf. §7). Les affinements confortent l'idée que l'augmentation de la distance interplanaire moyenne dans le nickel correspond en fait à la présence d'un fort gradient à l'interface Ni/Au (et à cette interface uniquement) et non à une augmentation à l'identique de toutes les distances dans la couche.

Ces analyses nous incitent à supposer un mélange interfacial permettant de rendre compte de ce gradient de distance, mais nous avons vu que les affinements ne permettaient pas de fournir une preuve irréfutable de son existence. L'utilisation de la diffusion résonante des rayons X par les atomes en condition de diffraction, permet de disposer d'une sonde sensible à la nature chimique des atomes dans des zones de l'espace sélectionnées. Le paragraphe suivant présente les résultats obtenus lors de l'analyse des interfaces au moyen d'une technique utilisant ce principe, la diffraction anormale.

9.2. Diffraction anormale

9.2.1. Simulations avec deux modèles d'interface

Afin d'exploiter l'effet anomal, nous nous intéressons à la variation de l'intensité des pics de diffraction quand l'énergie varie autour d'un seuil d'absorption d'un des éléments. Une approche, initiée par [De Santis 92], consiste à utiliser les spectres de diffraction à différentes énergies pour en extraire les variations anormales. Celle que nous avons suivie a été d'enregistrer des spectres en mode "**q** constant, E variable" (cf. § 8.1), sur le même échantillon que précédemment, au seuil L_3 de Au et au seuil K de Ni. En calculant la forme attendue pour de tels spectres à partir des deux modèles d'interface présentés au paragraphe précédent, et en les comparant aux résultats expérimentaux, nous serons en mesure de départager ces deux modèles sur le point non élucidé : la présence ou l'absence de mélange à l'interface Ni/Au.

Il est possible de prévoir la forme de ces spectres à partir d'une structure donnée, en tenant compte dans le calcul de l'intensité diffractée de la variation des facteurs de diffusion atomiques avec l'énergie (cf. chapitre 1). Dans le cas des multicouches, nous avons vu au § 9.1.1 que l'intensité des pics est déterminée par le facteur de structure de la bicouche, qui est le motif qui se répète périodiquement, et que la périodicité de la structure est uniquement responsable des modulations observées sur le spectre. Il suffit donc, puisque les variations anormales des facteurs de diffusion atomiques de l'or et du nickel sont connues [Sasaki 89], de

calculer le facteur de structure d'une seule bicouche en fonction de l'énergie pour une valeur de q donnée. La courbe obtenue est comparée au spectre expérimental enregistré en mode "q constant, E variable" sur le sommet d'un pic de la multicouche. On suppose dans cette analyse que l'intensité au sommet du pic est proportionnelle à l'intensité intégrée du pic, qui est la grandeur habituellement utilisée en cristallographie.

Nous avons vu que l'intensité diffractée $I(q,E)$ par une bicouche idéale peut être décomposée en une contribution de l'or, une contribution du nickel et un terme d'interférence (équation (3-23)). Dans notre cas, comme le montre la courbe (a) sur la Figure 3-45, ces différents termes ne sont pas séparés en q : en effet, les largeurs de chaque contribution conduisent à un recouvrement important entre ces trois termes, avec de plus une prédominance de l'or. Dans le cas où l'on modifie la structure d'une interface, le calcul devient plus complexe et il est difficile de localiser a priori les zones en q pour lesquelles les variations anormales présenteront une plus grande sensibilité à cette interface. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des simulations numériques pour plusieurs valeurs de q correspondant aux pics de la multicouche.

Notre but étant ici de départager deux types de structure ne différant que par le mélange à l'interface Ni/Au, deux modèles simplifiés de bicouche ont été utilisés, afin de prévoir des comportements "extrêmes" à partir des simulations. Ainsi les nombres de plans sont arrondis aux valeurs entières, le nombre de plans de mélange graduel est porté à 6 et aucun paramètre de désordre statistique n'est pris en compte. Les deux modèles de bicouche utilisés sont décrits plan par plan sur la Figure 3-55, avec pour chaque structure les profils de concentration et de distances interplanaires le long de l'axe z .

Dans les simulations, le facteur de structure est calculé à partir de la structure plan par plan, en affectant à chaque plan une cote z , calculée à partir des distances interplanaires, et un facteur de diffusion. Pour un plan contenant les deux éléments, on suppose que le facteur de diffusion est une moyenne pondérée par les concentrations en chaque élément.

Les calculs ont été faits en collaboration avec Hubert Renevier et Stéphane Grenier au laboratoire de cristallographie à Grenoble. Le programme utilisé, DPU, utilise un langage spécifique développé par P.Wolfers pour la modélisation et l'affinement de tout type de données [Wolfers 90]. Le résultat des simulations pour l'ensemble des pics de la multicouche, avec les deux modèles, est reporté sur la Figure 3-56.

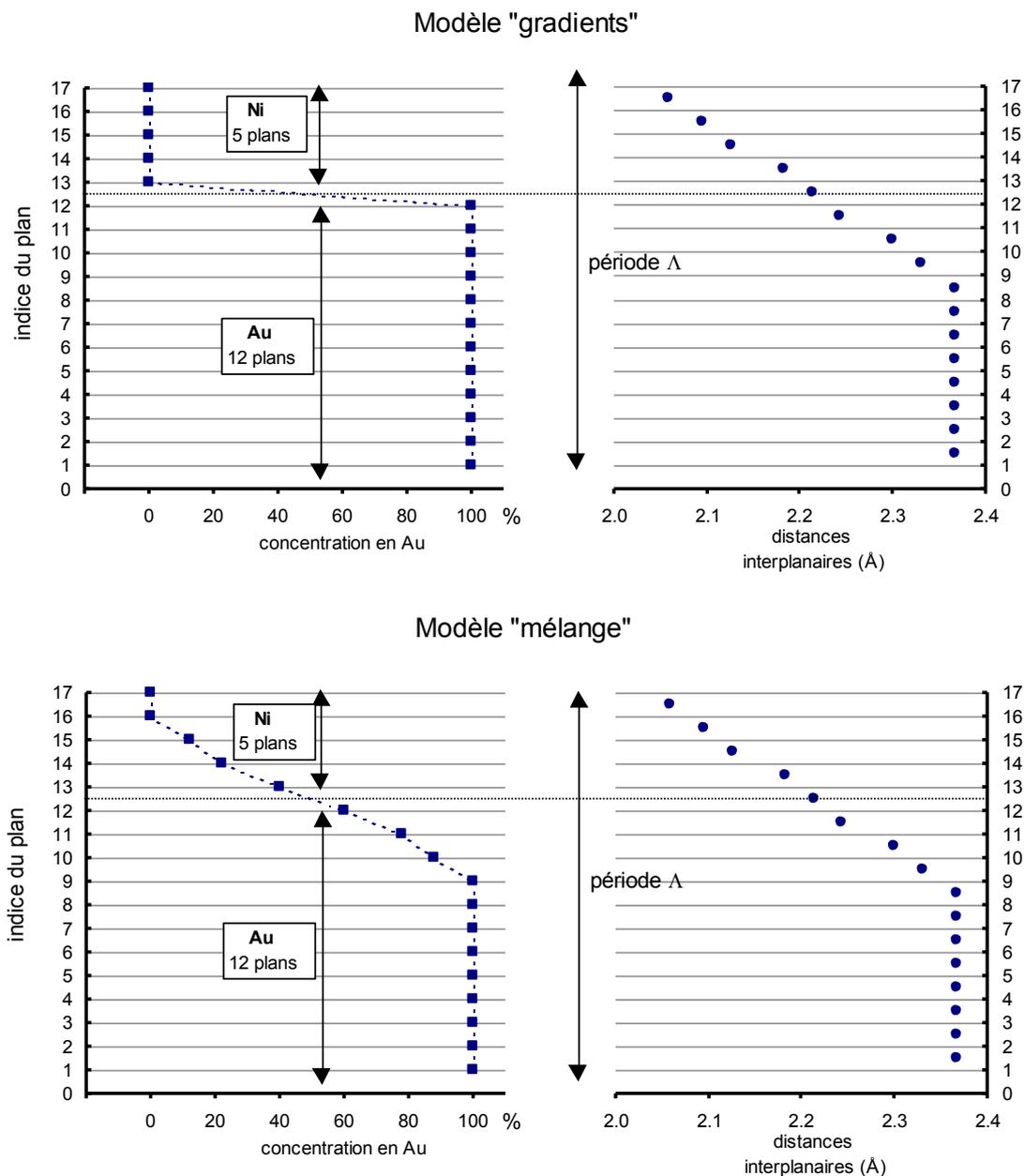


Figure 3-55 : Modèles structuraux simplifiés (sans et avec mélange à l'interface Ni sur Au) utilisés pour la simulation des spectres en mode "q constant, E variable". Tous les gradients s'étendent sur 6 plans. L'interface Au/Ni est abrupte.

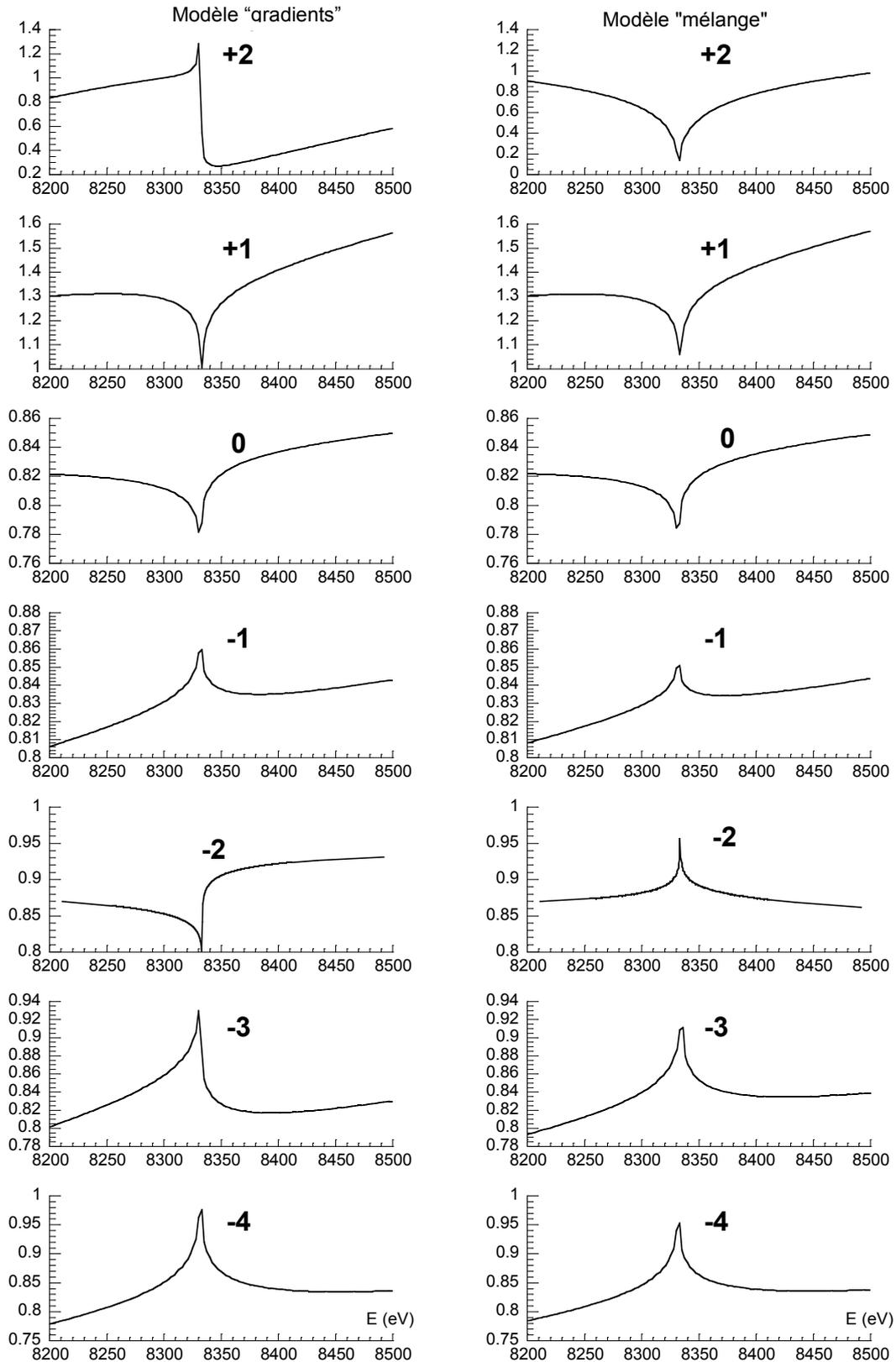


Figure 3-56 : Simulations des spectres "q constant, E variable", représentant la variation de l'intensité au sommet des pics de diffraction de la multicouche au seuil K de Ni. Les deux modèles de structure sont explicités dans le texte.

Il apparaît que la forme des spectres est comparable pour la plupart des pics, et particulièrement dans le cas des pics les plus intenses (indiqués -1 , 0 , $+1$). En revanche, deux satellites ont un comportement radicalement différent suivant le modèle : le -2 et le $+2$. La forme du spectre correspondant au pic -3 est elle aussi légèrement différente suivant les deux modèles. Ce sont donc ces trois satellites, mais surtout les deux premiers, qui nous permettront de trancher à partir des résultats expérimentaux. Néanmoins, il est préférable de vérifier au préalable la qualité de l'accord entre les spectres calculés et les spectres mesurés sur les autres pics. Pour comparer les résultats expérimentaux à ces prédictions, il est nécessaire de corriger les mesures des facteurs instrumentaux.

9.2.2. Spectres expérimentaux : corrections d'intensité

Les facteurs qui peuvent modifier l'intensité mesurée par le détecteur ont été explicités au chapitre 8.2, et sont résumés par la formule (3-20). Ceux auxquels il faut prêter attention ici sont ceux qui varient avec l'énergie. L'intensité I_0 du faisceau incident étant enregistrée au cours d'un spectre, le spectre est ensuite divisé par $I_0(E)$. L'efficacité du détecteur, ainsi que le facteur de Lorentz L , sont assimilés sur cette gamme d'énergie à une fonction affine ajustable. Les facteurs pouvant affecter la forme des spectres sont donc le rayonnement de fluorescence et l'absorption.

9.2.2.1. Soustraction de la fluorescence

Lors des mesures, un détecteur est placé en position fixe et en dehors des conditions de diffraction ("détecteur 2" sur la Figure 3-42). Cela permet d'enregistrer le signal de fluorescence, mais ne peut être utilisé directement pour appliquer une correction sur les spectres. En effet, les intensités ne sont pas directement comparables du fait des conditions géométriques trop différentes (distance échantillon-détecteur, angle solide de collection, ouverture des fentes).

Afin de connaître précisément le rayonnement de fluorescence émis par l'échantillon, nous avons enregistré sur certains pics, parallèlement aux spectres précédents, un autre type de spectre : les conditions expérimentales sont strictement les mêmes, excepté un basculement de l'échantillon de 6° suivant l'axe χ (cf. Figure 3-42). Ainsi ce n'est pas l'intensité diffractée qui est enregistrée par le détecteur, mais uniquement le rayonnement de fluorescence. L'intensité mesurée dans ces conditions géométriques très proches des conditions de diffraction, fournit une bonne mesure du rayonnement de fluorescence qui se superpose au signal que l'on cherche à mesurer, et permet d'appliquer des corrections.

La Figure 3-57 présente, pour deux pics satellites, les deux types de spectre enregistrés en condition de diffraction et hors condition de diffraction (appelé "fluorescence") :

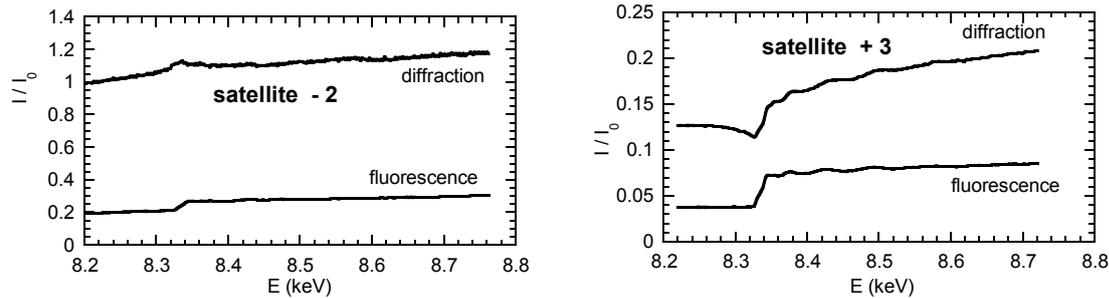


Figure 3-57 : Spectres en mode "q constant, E variable" au seuil du nickel sur 2 pics de diffraction (-2 et +3) de la multicouche. Comparaison entre le signal mesuré en condition de diffraction et hors condition de diffraction (fluorescence).

Il apparaît que la contribution du rayonnement de fluorescence à l'intensité mesurée n'est pas négligeable pour ces deux pics, une soustraction du signal de fluorescence s'avère donc nécessaire avant de les exploiter. D'autre part, la fluorescence est plus faible pour le pic +3 (noter les échelles différentes sur la figure). Etant donné qu'il correspond à une plus grande valeur de q, cet effet peut être attribué à une diminution de l'aire éclairée par le faisceau sur l'échantillon lorsque l'angle d'incidence augmente. Pour les valeurs de q intermédiaires (pics -1, 0, +1), le signal de fluorescence est donc compris entre les deux précédents. Or l'intensité de ces trois pics est supérieure d'au moins un ordre de grandeur à celle du pic -2. La contribution du signal de fluorescence est donc négligeable sur ces trois pics, qui sont les plus intenses du spectre. En revanche, une soustraction du signal de fluorescence est nécessaire pour tous les autres pics.

9.2.2.2. Correction d'absorption

Pour corriger les spectres des effets d'absorption, il est nécessaire de connaître le coefficient linéique d'absorption μ de la multicouche. Une première approximation consiste à calculer un coefficient μ "théorique" en faisant une moyenne des coefficients d'absorption de Au et de Ni, pondérés par les épaisseurs. Les coefficients μ de chaque élément peuvent être calculés pour chaque énergie à partir de $\Delta f''(E)$ (cf. Annexe 1), qui est disponible dans les tables. On obtient alors le comportement de la courbe (a) sur la Figure 3-58, avec une discontinuité au seuil. Néanmoins, il s'agit de coefficients se rapportant à des sections efficaces d'absorption calculées pour des atomes isolés, et comme nous l'avons vu au chapitre 1 le cas d'atomes dans un cristal réel est assez différent: la montée du seuil est plus progressive du fait de la largeur des niveaux d'énergie, et des oscillations sont visibles après le seuil. Une correction avec un coefficient d'absorption dont la forme est approximative au voisinage du seuil risquerait de modifier artificiellement la forme du spectre expérimental dans cette zone.

Ainsi pour bien décrire le seuil, il est plus précis d'utiliser des grandeurs mesurées sur nos échantillons. Comme nous l'avons vu, le signal de fluorescence est proportionnel à l'absorption. Or nous avons mesuré le rayonnement de fluorescence pendant l'enregistrement des spectres. Nous pouvons donc utiliser ces données pour extraire un coefficient d'absorption "expérimental". Cependant, du fait des nombreux facteurs pouvant varier avec l'énergie au cours de l'expérience, la fluorescence ne constitue pas une mesure absolue de l'absorption. La valeur de l'absorption de la multicouche loin du seuil étant connue grâce au calcul de μ "théorique", il suffit d'appliquer des opérations linéaires sur le spectre de fluorescence pour faire coïncider les deux branches extrêmes avec celles de μ "théorique". On obtient alors la courbe (b) de la Figure 3-58.

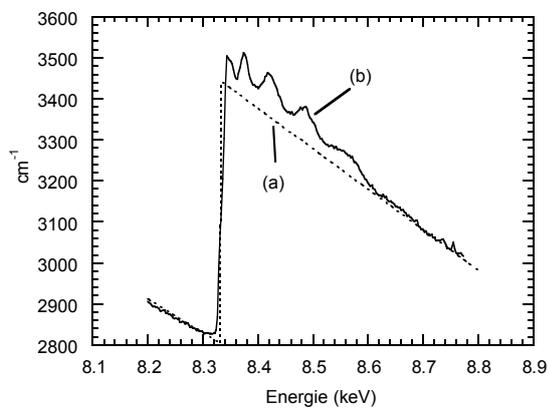


Figure 3-58 : Coefficient linéique d'absorption μ de la multicouche. (a): μ "théorique" calculé à partir des coefficients d'absorption atomiques. (b): μ "expérimental" extrait des mesures de fluorescence et ajusté.

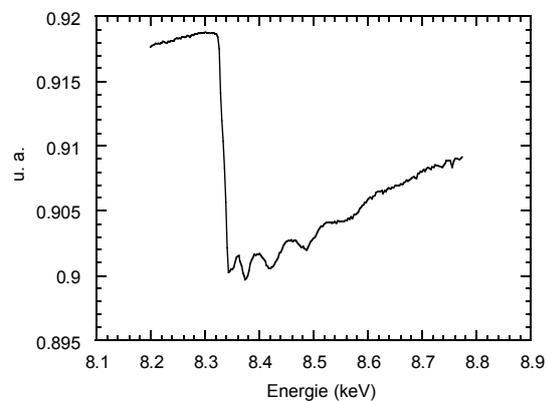


Figure 3-59: Facteur d'absorption A affectant l'intensité du pic -2 , calculé à partir du coefficient d'absorption "expérimental" de la multicouche.

Le facteur d'absorption A affectant les mesures est ensuite donné par l'équation (3-19). Le calcul de A à partir du coefficient d'absorption "expérimental" donne, pour le pic -2 par exemple, une courbe présentant une chute de quelques % seulement. Cette dernière traduit l'atténuation de l'intensité due à l'accroissement de l'absorption des rayons X par le nickel après le seuil (Figure 3-59). La faible amplitude du saut peut s'expliquer par la relativement faible proportion de nickel dans la multicouche d'une part, et par la faible épaisseur de l'ensemble du dépôt d'autre part (de l'ordre de 80 nm). La conséquence est que la correction d'absorption ne sera significative que sur les spectres présentant des variations au seuil de l'ordre du % ou moins.

9.2.3. Analyse des spectres expérimentaux

Le temps d'expérience sur les grands instruments étant limité, les spectres en mode "q constant, E variable" n'ont pas été enregistrés sur tous les pics de la multicouche. La simulation nous a montré que les plus intenses sont les moins sensibles à la structure, donc nous n'avons pas enregistré de spectre sur les pics -1 et 0. Les résultats des mesures pour les autres satellites sont représentés sur la Figure 3-60. La correction de fluorescence a été appliquée sur tous les spectres sauf celui correspondant au pic +1, car elle est alors négligeable. L'effet de l'absorption a été systématiquement corrigé.

Les observations suivantes peuvent être faites :

- ▶ Les spectres expérimentaux corrigés présentent un aspect moins "pointu" au passage du seuil que les spectres calculés, et présentent des oscillations d'intensité. Cela s'explique par le fait que les corrections anormales prises en compte dans le calcul de l'intensité diffractée sont des grandeurs calculées pour un atome isolé. Or elles présentent dans le cas d'un atome au sein d'un cristal, de la même manière qu'en EXAFS (cf. chapitre 1), un seuil moins abrupt dû à la largeur des niveaux d'énergie et des oscillations après le seuil. Ainsi les parties réelle et imaginaire du facteur de diffusion atomique, et par conséquent l'intensité diffractée par l'ensemble des atomes, sont sensibles à l'environnement local. Ces oscillations, dont l'exploitation fait l'objet de la technique DAFS (Diffraction Anomalous Fine Structure), peuvent être négligées dans notre analyse du fait de leur faible amplitude par rapport aux variations anormales.
- ▶ Les spectres peuvent être différents du fait des variations du facteur de Lorentz et de l'efficacité du détecteur avec l'énergie, qui ne sont pas prises en compte dans les simulations. Nous avons vu que sur cette gamme on peut supposer ces variations linéaires et les ajuster. Nous verrons dans le §9.2.5 qu'il est effectivement possible d'obtenir un bon accord entre les spectres calculés et mesurés en introduisant uniquement une normalisation par une fonction affine.

D'autre part, il apparaît que les corrections affectent plus ou moins l'aspect général des spectres, selon l'intensité d'une part et la position en q d'autre part. Mais ces modifications ne modifient jamais de manière radicale le comportement des pics au passage du seuil, donc la conclusion quant au modèle à retenir n'est pas sensible à l'exactitude des corrections.

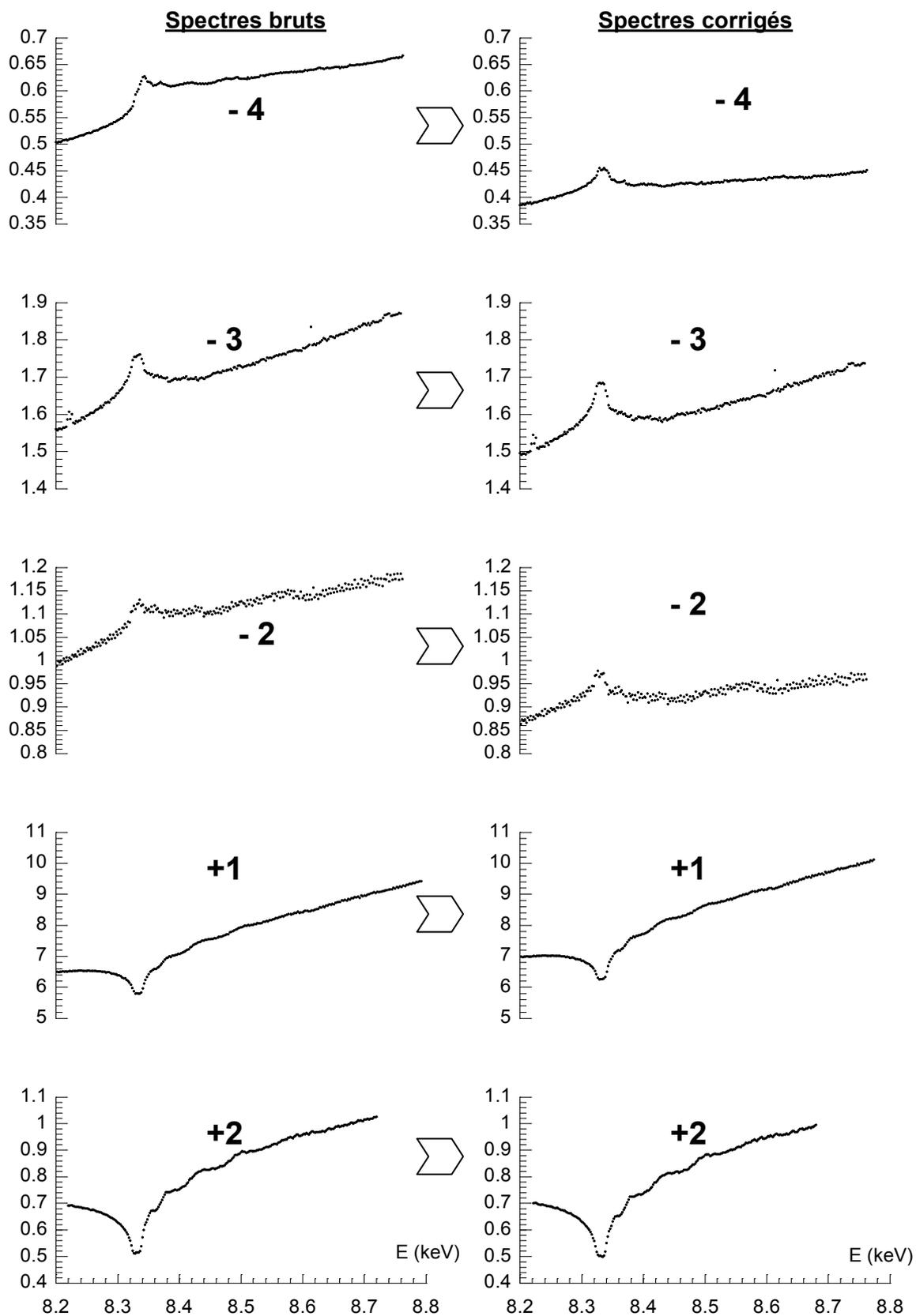


Figure 3-60 : Spectres expérimentaux enregistrés en mode "q constant, E variable" au seuil K de Ni. Les spectres bruts sont présentés à gauche, et les spectres après les éventuelles corrections de fluorescence et d'absorption sont représentés à droite avec la même échelle.

9.2.4. Comparaison simulation - expérience

La Figure 3-61 permet la comparaison entre les spectres simulés à partir des deux modèles et les spectres expérimentaux.

La comparaison est directe : la simulation à partir du modèle "mélange", présentant un gradient de concentration à l'interface Ni/Au, reproduit beaucoup mieux l'allure des spectres expérimentaux que le modèle "gradients", pour lequel l'interface est chimiquement abrupte. Notamment, les pics -2 et $+2$ qui diffèrent de manière qualitative sur la simulation avec les deux modèles, correspondent sans ambiguïté au modèle "mélange".

Néanmoins, ces conclusions ne restent vraies que si une petite modification de la structure ne produit pas un changement radical de la forme du spectre calculé. Notamment, pour le pic $+2$, une série de simulations montre qu'une petite modification du paramètre décrivant le gradient de distance à l'interface produit un changement de l'allure générale du spectre, aussi bien pour le modèle "gradients" que pour le modèle "mélange".

En revanche, la forme du pic -2 est beaucoup plus stable pour les deux modèles. La comparaison des allures des spectres expérimentaux et simulés, qui constitue un critère semi-qualitatif permettant de favoriser le modèle "mélange", n'est réellement fiable que dans le cas du pic -2 .

Il est maintenant possible de chercher plus précisément la structure d'interface qui reproduise au mieux l'ensemble des spectres expérimentaux enregistrés.

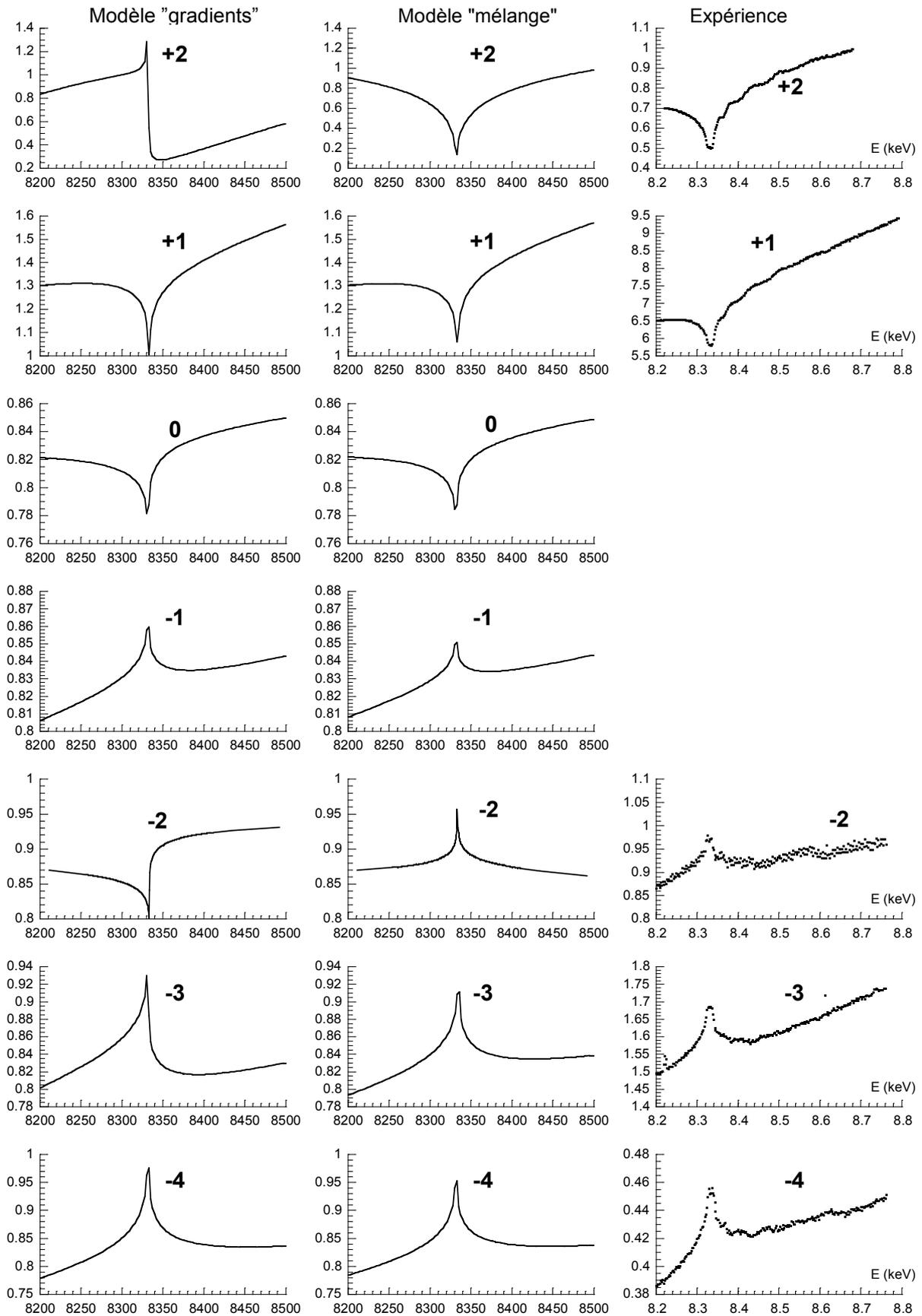


Figure 3-61 : Spectres en mode "q constant, E variable" simulés avec les deux modèles structuraux (cf. §9.2.1, avec ou sans mélange à l'interface), comparés aux spectres expérimentaux corrigés des effets instrumentaux (cf. §9.2.2)

9.2.5. Affinement de la structure de l'interface

Pour cela, les calculs sont effectués dans le même cadre que pour la §9.2.1, à partir de la modélisation d'une bicouche idéale. Les paramètres qui peuvent varier lors de la procédure d'affinement sont de deux ordres :

- ▶ Deux paramètres instrumentaux permettant de tenir compte de la réponse linéaire du détecteur $R(E)$, et de la variation faible et quasi-linéaire du facteur de Lorentz (cf. équation (3-18));
- ▶ Deux paramètres structuraux permettant de décrire l'interface Ni/Au : l'extension totale du gradient de distance interplanaire et l'extension du gradient de composition. Les deux gradients sont supposés linéaires et centrés sur l'interface, leur extension est le nombre total de plans atomiques autour de l'interface affectés par chaque gradient.

Le résultat de la procédure d'affinement est représenté sur la Figure 3-62. Les paramètres instrumentaux sont comparables pour tous les pics. Il s'agit donc bien d'une variation instrumentale, qui n'introduit pas d'artefact dans l'affinement.

Les paramètres structuraux conduisant au meilleur ajustement sont un gradient de distance linéaire s'étendant sur **5.5 plans** atomiques et un profil de concentration linéaire sur **6.4 plans** autour de l'interface Ni/Au. L'établissement d'un tel gradient de composition correspond à l'échange d'une quantité d'or équivalente à **2.2 plans atomiques**.

Cette quantité est légèrement supérieure à celle déduite des études précédentes [Labat 98], qui était de 1.5 plans. Les valeurs sont relativement proches si l'on considère la différence entre les techniques d'analyse et les méthodes utilisées, ainsi que les hypothèses sur la forme du gradient.

Un gradient de concentration à l'interface Ni/Au exclusivement, auquel est associé un gradient de distance proche de celui déduit de la loi de Vegard, permet donc de reproduire quantitativement les variations d'intensité diffractée par la multicouche au passage du seuil K du nickel.

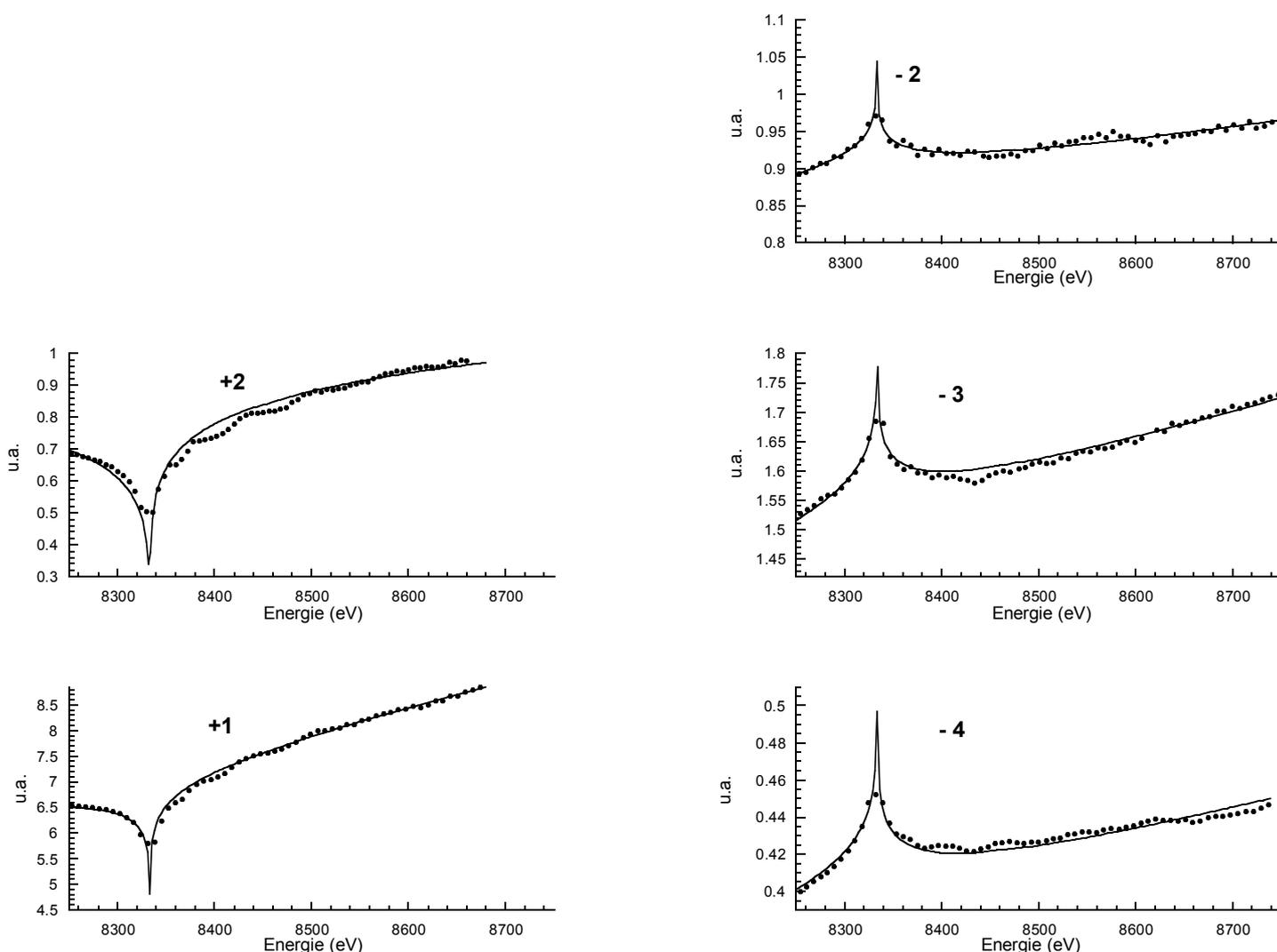


Figure 3-62 : Affinement des spectres en mode "q constant, E variable" (points : spectres expérimentaux; ligne continue : spectres calculés pour un gradient de distance sur 5.5 plans et un gradient de concentration sur 6.4 plans).

9.3. Conclusion sur les résultats de diffraction

L'affinement des spectres de diffraction classique confirme les résultats des études précédentes : il existe une asymétrie entre l'interface Au/Ni, qui n'est pas perturbée, et l'interface Ni/Au qui présente un gradient de distance interatomique. En revanche, il n'a pas été possible à partir de ces seules mesures de conclure quant à l'existence d'un gradient de composition à l'interface.

L'exploitation de l'effet anomal, en confrontant des simulations avec les spectres expérimentaux enregistrés au seuil d'absorption du nickel, montre clairement l'adéquation du modèle présentant un gradient de composition à l'interface Ni sur Au. Un modèle structural construit à partir des affinements de la diffraction classique permet de reproduire

qualitativement les variations de l'intensité au passage du seuil de Ni, ce qui conforte les conclusions obtenues. La diffraction anormale fournit de plus la possibilité de prouver de manière claire la présence d'un mélange à l'interface Ni/Au s'étendant sur 6 plans atomiques environ, confirmant ainsi l'hypothèse formulée à partir des études antérieures.

Ainsi la diffraction des rayons X en condition symétrique, couplée à des simulations numériques et à l'exploitation de l'effet anormal, nous a permis de répondre à deux questions concernant ces multicouches Au/Ni :

- ▶ Il s'est effectivement produit un mélange à l'interface correspondant au dépôt de Ni sur Au, et uniquement sur celle-ci.
- ▶ Il existe également un gradient de distance perpendiculaire à cette interface, et uniquement à celle-ci. Il est tentant alors d'associer les deux, pour conclure que le mélange s'est produit de manière graduelle sur cette interface, probablement du fait de la ségrégation superficielle de l'or au cours du dépôt de Ni, comme il a été suggéré lors des études antérieures [Labat 98, 2000]

Certaines questions restent néanmoins posées : étant donné le caractère fortement immiscible du système Au et Ni à l'équilibre, quelle forme peut prendre ce mélange, synthétisé dans des conditions hors d'équilibre où la diffusion en volume n'est pas activée ? Notamment, les gradients déduits des spectres de diffraction sont astreints à prendre une forme fixée par le modèle de calcul. Il en est peut être différemment en réalité. D'autre part, les conditions de diffraction symétriques donnent uniquement accès aux distances perpendiculaires au plan des interfaces, et ne sont pas sensibles à l'organisation des atomes dans ce plan. Par exemple il n'est pas possible de dire à partir des résultats de diffraction si les atomes de même nature sont répartis aléatoirement dans le plan ou regroupés par amas.

Ce type d'information est accessible par des techniques utilisant des sondes à caractère plus local, telles que l'EXAFS. L'analyse des oscillations sur les spectres "q constant, E variable", qui relève de la technique DAFS, permettrait dans l'idéal d'avoir accès à des informations sur l'environnement local des atomes, avec plus de sélectivité spatiale. En effet, le fait de mesurer l'intensité d'un pic de diffraction permet de sélectionner les plans atomiques qui contribuent à l'intensité de ce pic, donc qui sont en condition de Bragg. Idéalement, on pourrait espérer remonter à l'environnement local des atomes contenus dans chaque plan de la bicouche, de manière individuelle. L'analyse des oscillations DAFS est assez délicate et n'a pas été entreprise pour l'instant sur ces spectres.

En revanche, nous présentons une analyse EXAFS sur trois multicouches Au/Ni, aux seuils de l'or et du nickel. La technique ne présente pas la sélectivité spatiale du DAFS, mais a l'avantage d'être relativement bien maîtrisée et de fournir une quantité importante d'informations, qui sont de nature différente de celles obtenues avec la diffraction (classique ou anormale) des rayons X.

10. Etude de l'ordre local en EXAFS

L'EXAFS est une technique de spectroscopie d'absorption X qui permet d'obtenir des informations sur la structure microscopique des matériaux (cf. chapitre 1). Ces informations sont d'un type différent de celles que l'on peut extraire de la diffraction des rayons X. En effet, l'EXAFS permet d'identifier l'environnement local d'un type d'atome, en termes de couches d'atomes voisins situées à différentes distances, en moyenne sur tout l'échantillon étudié. En particulier, des zones mal cristallisées, ne présentant pas d'ordre à longue distance, peuvent contribuer au signal EXAFS. La technique EXAFS donne donc accès à une autre vision de la microstructure, et en ce sens elle est complémentaire de la diffraction dans l'étude des matériaux.

Dans notre cas, s'il y a mélange à l'interface Ni/Au, on s'attend à une modification de l'environnement local d'une partie des atomes, avec notamment un nombre plus important de voisins de nature différente de l'atome excité. D'autre part, étant donnée la différence de taille entre les atomes d'or et de nickel, qui est de 14%, les longueurs des liaisons avec les voisins doivent être modifiées par le mélange de manière perceptible. Ce chapitre présente l'étude expérimentale que nous avons entreprise afin de tester les différents modèles.

10.1. Dispositif de mesure de fluorescence à incidence variable

Afin d'analyser la structure à courte distance du mélange interfacial dans les multicouches Au/Ni, des spectres EXAFS ont été enregistrés en détection de fluorescence au seuil K de Ni et au seuil L_3 de Au sur trois échantillons : Au_1Ni_3 , Au_2Ni_2 et Au_3Ni_1 . Pour chaque seuil, un spectre de référence à également été enregistré : sur un dépôt d'or de 100 Å sur support plastique pour Au, et sur une feuille de métal pur pour Ni (cette fois en mesure d'absorption par transmission, les problèmes liés au signal du substrat ne se posant pas dans ce cas). Nous avons réalisé les expériences au cours de deux campagnes de quelques jours au LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay, dans le cadre d'une collaboration avec Marie-Hélène Tuilier du LPSE (Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique) à Mulhouse, et Robert Cortès du LURE. Les mesures ont été effectuées sur la ligne XAS2, qui est placée sur un aimant de courbure de l'anneau synchrotron DCI, fonctionnant à une énergie de 1.85 GeV. La Figure 3-63 représente schématiquement le poste expérimental.

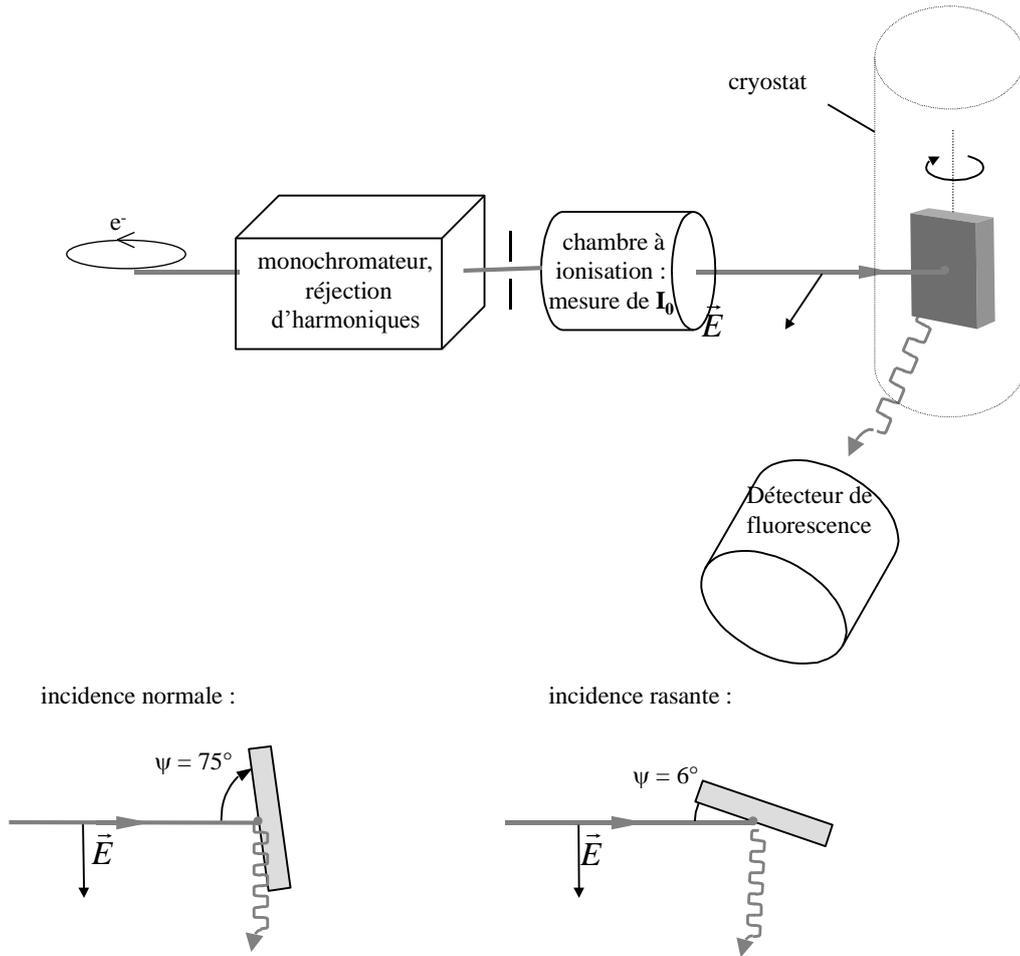


Figure 3-63 : Schéma du dispositif de mesure de fluorescence X sur la ligne XAS2 de l'anneau DCI au LURE. Deux orientations de l'échantillon par rapport au faisceau incident ont été utilisées : incidence "rasante", $\psi = 6^\circ$; et incidence "normale", $\psi = 75^\circ$.

En amont de l'expérience, le rayonnement est rendu monochromatique par deux cristaux de Si (311) en condition de Bragg. Des miroirs placés après le monochromateur permettent de couper les harmoniques de l'énergie choisie. La résolution en énergie est fonction des fentes utilisées, elle est de quelques eV. Le rayonnement synchrotron présente une polarisation rectiligne dans le plan de l'orbite. Juste en amont de l'expérience, un jeu de fentes permet de ne sélectionner qu'une partie du faisceau, puis une chambre à ionisation mesure les variations de l'intensité incidente I_0 . L'échantillon est placé dans un cryostat pour être maintenu à 20 K et ainsi minimiser le facteur de Debye-Waller thermique. Notons que pour l'enregistrement du spectre de référence sur la feuille de Ni métal, la géométrie utilisée est légèrement différente de celle de la Figure 3-63 : une chambre à ionisation est placée directement derrière la feuille métallique dans le prolongement du faisceau incident, et mesure le rayonnement transmis.

Lors des mesures de fluorescence sur les multicouches, deux orientations de l'échantillon ont été choisies :

- $\psi = 6^\circ$, incidence "rasante" : la polarisation est proche de la normale aux interfaces.
- $\psi = 75^\circ$, incidence "normale" : la polarisation a une direction proche du plan des interfaces.

Rappelons que le signal de fluorescence, mesuré ici, contient la même information EXAFS que l'absorption. Ainsi l'enregistrement de la fluorescence lors d'une variation d'énergie autour du seuil, qui est mieux adapté au cas des films minces supportés, permet d'effectuer l'analyse des oscillations de la même manière qu'avec la mesure de l'absorption. Le rayonnement de fluorescence est enregistré par un détecteur Ge multi-éléments, qui permet de sélectionner une zone en énergie correspondant à une raie de fluorescence de l'élément étudié. La résolution en énergie est suffisante pour séparer la fluorescence du nickel et celle du cuivre de la couche tampon. Cette dernière devient toutefois gênante pour l'échantillon Au_3Ni_1 , qui ne contient qu'une très faible quantité de nickel.

Le détecteur est placé perpendiculairement au trajet du faisceau, dans l'axe de la polarisation (cf. Figure 3-63), ce qui permet de s'affranchir du signal de diffraction. En effet, dans le processus de diffusion Thomson, l'intensité est majoritairement diffusée perpendiculairement à la polarisation. L'angle d'incidence ψ est choisi pour que la surface de l'échantillon soit suffisamment exposée au faisceau incident d'une part, et pour que l'angle de collection du détecteur soit suffisant d'autre part. Toutefois dans la géométrie d'incidence "normale", les conditions sont moins favorables. En effet, le faible angle de collection oblige à élargir le faisceau latéralement pour gagner en intensité (Figure 3-64), et le rayonnement diffusé par le substrat et l'environnement perturbent les mesures et détériorent le rapport signal sur bruit.

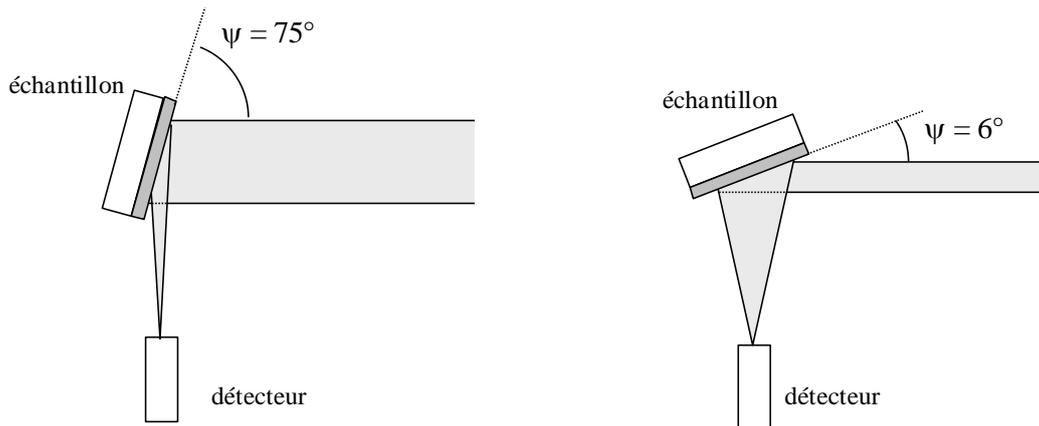


Figure 3-64 : Largeur de faisceau et angle de collection du détecteur dans les géométries en incidence "normale" ($\psi = 75^\circ$) et "rasante" ($\psi = 6^\circ$).

Pour cette raison, et parce que les conditions de mesure aux seuils L_3 sont moins favorables qu'aux seuils K , nous n'avons pas enregistré de spectres au seuil L_3 de Au en incidence normale.

Le traitement des spectres expérimentaux enregistrés sur les multicouches, pour en extraire les oscillations puis les paramètres cristallographiques, a été fait selon une méthode classique d'analyse EXAFS : extraction des oscillations, filtrage de Fourier puis affinement de la transformée inverse de la contribution des premiers voisins (voir chapitre 1). Les affinements des paramètres cristallographiques ont été réalisés par la méthode des moindres carrés à partir de la formule de l'EXAFS, dans l'approximation de la rétrodiffusion d'ondes planes, pour une distribution gaussienne de voisins. Le libre parcours moyen du photoélectron en fonction du vecteur d'onde k est modélisé par $|k|/\Gamma$. Lors des affinements des spectres, les valeurs de N et de Γ ne sont pas indépendantes, ce qui conduit à une incertitude élevée sur ces deux paramètres (10 à 20 %). En revanche, la précision sur R est relativement bonne, puisque l'incertitude est de l'ordre de 0.02 Å. Ces étapes d'analyse, de simulation et d'affinement des spectres ont été effectuées par Marie-Hélène Tuilier. La procédure appliquée pour extraire les oscillations et les traiter, ainsi que l'exploitation du nœud de battement, est décrite plus précisément dans l'Annexe 2.

Il paraît délicat, au-delà de considérations qualitatives, d'exploiter les résultats obtenus sur les premiers voisins en EXAFS en termes de déformations élastiques pour les confronter aux mesures de diffraction des rayons X. En effet, sous l'effet d'une déformation anisotrope, les variations attendues des nombres de coordination sont faibles et l'effet sur les distances est de l'ordre de grandeur de l'incertitude en EXAFS (cf. Annexe 3). On s'attend en revanche à ce que les effets d'un éventuel mélange soient importants, et l'analyse des spectres a été faite surtout en ce sens.

Les paragraphes suivants présentent les résultats obtenus au seuil K du nickel, puis au seuil L_3 de l'or.

10.2. Environnement des atomes de nickel

Les spectres EXAFS mesurés au seuil K de Ni sont présentés sur la Figure 3-65 en fonction de la norme k du vecteur d'onde du photoélectron, avec pour comparaison un spectre mesuré sur un métal massif de Ni et le calcul correspondant.

Les spectres des multicouches ressemblent globalement à celui de Ni métal, avec néanmoins une atténuation de l'amplitude. D'autre part, les spectres enregistrés en incidence rasante et en incidence normale sont très proches. Le spectre de Au_3Ni_1 n'est présenté que jusqu'à 12 \AA^{-1} , car à partir de cette valeur une contribution non négligeable du signal de fluorescence provenant du cuivre de la couche tampon est observée. Les transformées de Fourier (TF) des spectres EXAFS sont représentées sur la Figure 3-66.

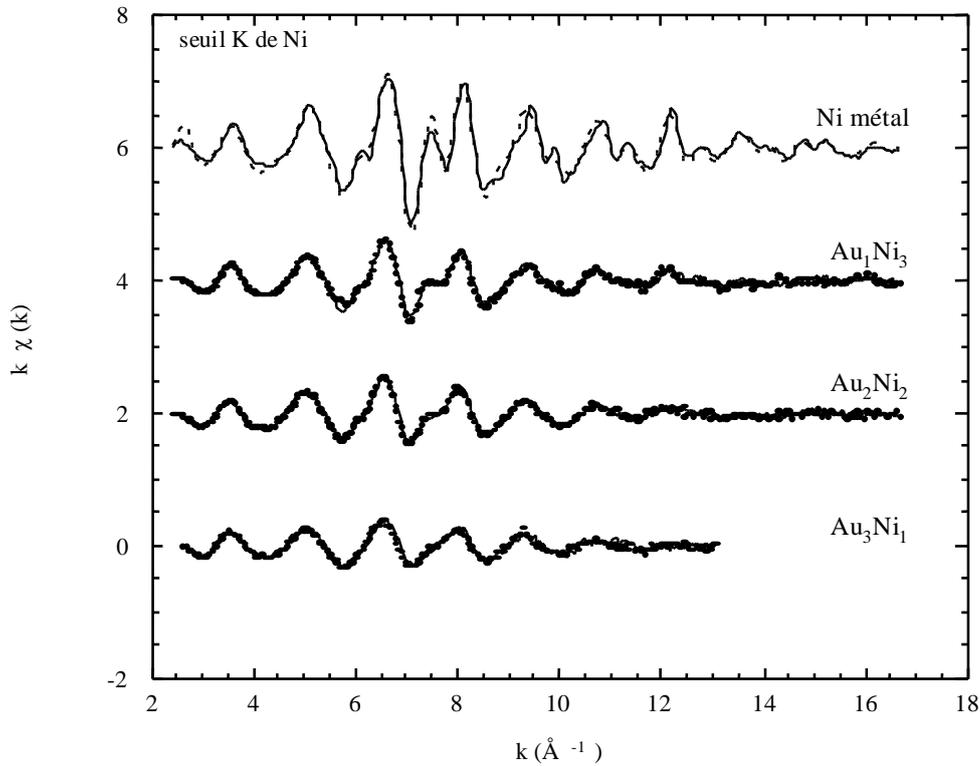


Figure 3-65: Spectres EXAFS au seuil K de Ni pour du nickel massif (trait plein = expérience, tirets = théorie); et les trois échantillons étudiés (points = incidence normale; trait plein = incidence rasante).

L'analyse des spectre montre une diminution d'ordre local par rapport à Ni massif, voire une disparition au delà de 5-6 Å. D'une manière générale, l'amplitude de tous les pics est diminuée par rapport à la référence. De la même manière que pour les spectres bruts, il y a peu de différence entre incidence normale et incidence rasante. Pourtant, on pourrait s'attendre à un effet d'anisotropie pour deux raisons :

- ▶ La présence des interfaces d'une part, puisque les atomes de Ni qui sont aux interfaces peuvent avoir des voisins Au (même dans l'hypothèse où il n'y aurait pas de mélange). On s'attend à ce que cette baisse du nombre de voisins Ni dans la direction perpendiculaire aux interfaces affecte plus particulièrement le spectre enregistré en incidence rasante, où la polarisation est orientée suivant la normale aux interfaces.
- ▶ La déformation du réseau cristallin due aux contraintes élastiques biaxiales d'autre part. Cependant, cette dernière est de l'ordre du %, ce qui est trop faible pour donner lieu à une différence sensible en EXAFS (cf. Annexe 3).

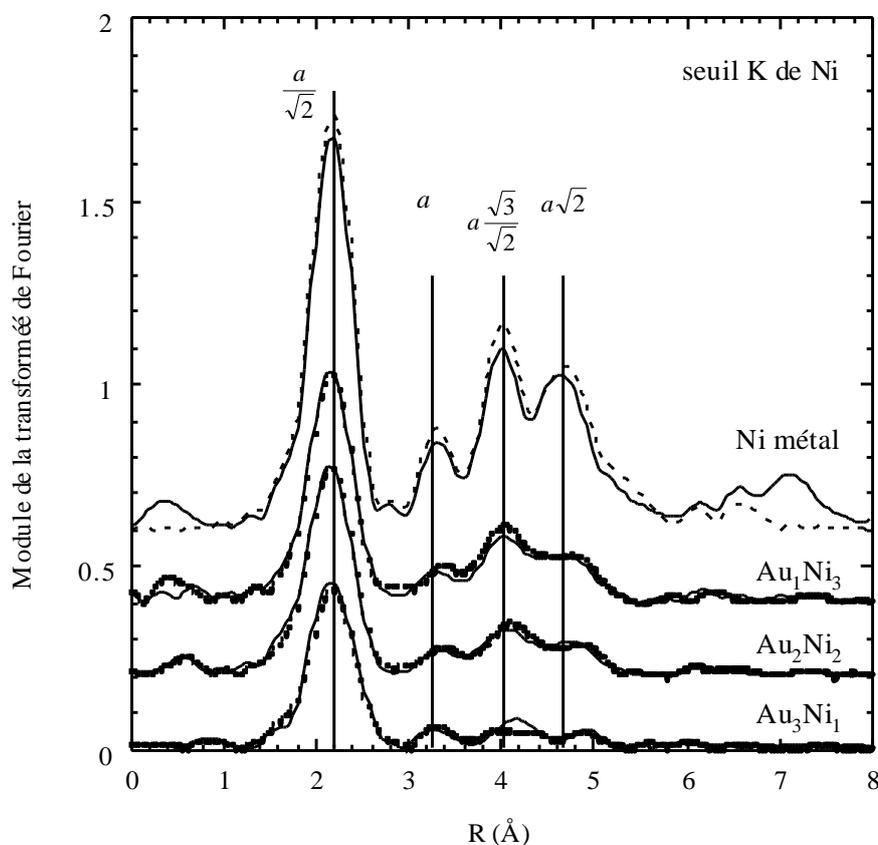


Figure 3-66 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k\chi(k)$ de la Figure 3-65, calculées entre 3.3 et 12 \AA^{-1} , pour Ni métal (trait plein = expérience; tirets = théorie); et pour les trois échantillons étudiés (points = incidence normale; trait plein = incidence rasante).

Lorsqu'on passe de Au_1Ni_3 à Au_3Ni_1 le pic des premiers voisins de Ni devient légèrement asymétrique, avec un étalement du côté des grandes distances. De plus, les positions des pics principaux, qui correspondent aux couches de coordination des deuxièmes, troisièmes et quatrièmes voisins, sont de plus en plus décalées vers les grands rayons de coordination. Il y a donc des indices en faveur d'une légère dilatation isotrope du réseau cristallin du nickel.

Afin d'extraire les valeurs des paramètres cristallographiques, on procède au filtrage puis à la transformée inverse du pic de premiers voisins sur la TF afin d'isoler leur contribution aux oscillations. Etant donnée la difficulté de constater une différence significative sur les premiers voisins dans l'hypothèse d'une contrainte biaxiale (cf. Annexe

3), les affinements n'ont été effectués que pour une incidence. Les ajustements de la contribution des premiers voisins par les amplitudes calculées ont été réalisés par minimisation des moindres carrés (cf. Annexe 2). Les oscillations calculées et expérimentales sont représentées sur la Figure 3-67, dans le cas de l'incidence normale.

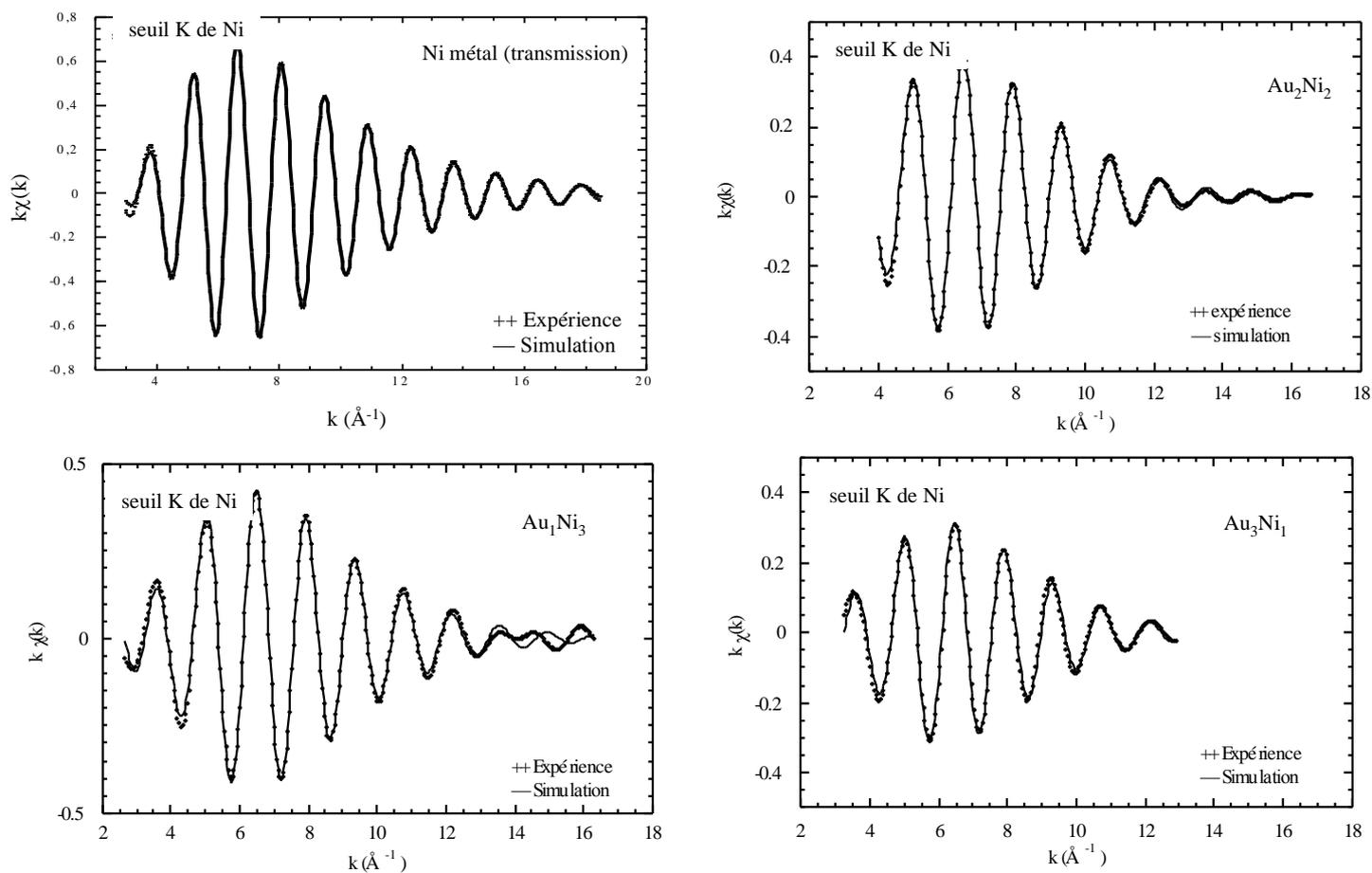


Figure 3-67 : Simulation de la contribution filtrée des premiers voisins de Ni dans Ni métal (en transmission) et pour les 3 échantillons (incidence normale) avec les paramètres du Tableau 3-5.

L'analyse de la courbe-enveloppe de la contribution filtrée des premiers voisins (Figure 3-68) met en évidence sur les spectres de Au_1Ni_3 et Au_2Ni_2 un point d'annulation de l'amplitude pour $k = 14 \text{\AA}^{-1}$, qui n'existe pas pour le Ni massif.

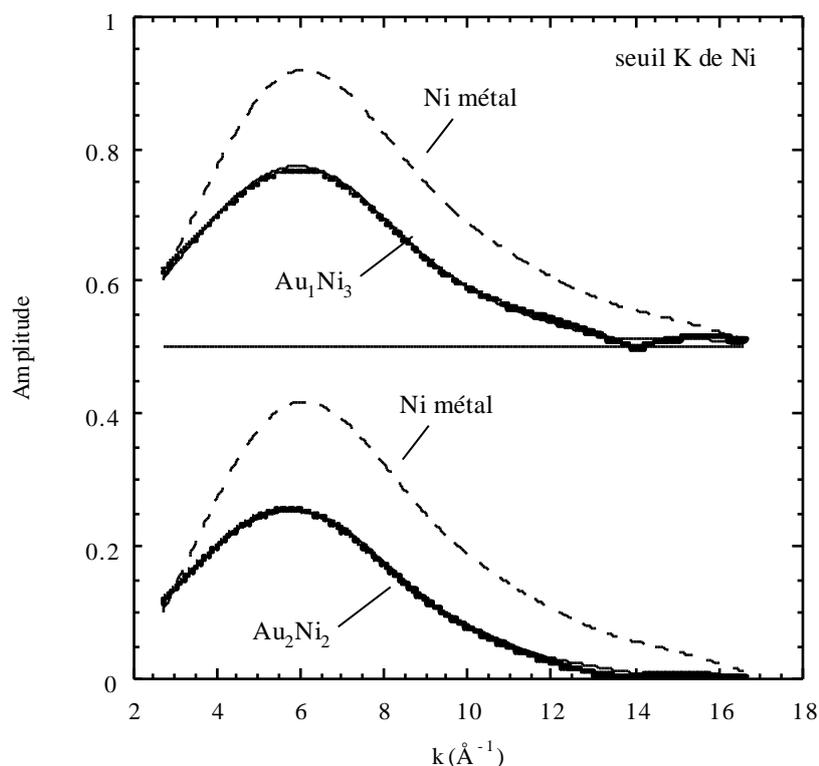


Figure 3-68 : Courbe-enveloppe (amplitude) de la contribution filtrée des premiers voisins de Ni dans Au_1Ni_3 et Au_2Ni_2 (points = incidence normale; trait plein = incidence rasante); comparaison avec Ni métal.

Il s'agit d'un nœud de battement entre les oscillations de deux contributions de voisins de l'atome absorbeur situés à des distances légèrement différentes de celui-ci. De la position du nœud sur la courbe-enveloppe, il est possible de déduire la différence entre les deux distances avec une bonne précision. Cette méthode a déjà été utilisée avec succès pour mesurer précisément des distances interatomiques proches, notamment dans les siliciures de fer épitaxiés sur Si [Pirri 95].

Les paramètres structuraux N , R , σ^2 déduits de l'analyse de la contribution filtrée des pics des premiers voisins de Ni sont reportés dans le Tableau 3-5. Les valeurs de Γ et du résidu (définis dans l'annexe 2) sont également présentées. Pour Au_1Ni_3 et Au_2Ni_2 , la différence ΔR_{NB} entre les deux distances premiers voisins est indiquée, avec l'hypothèse que les voisins situés à une distance différente sont des atomes d'or. Pour Au_2Ni_2 , les résultats des deux affinements, avec ou sans voisins Au, sont reportés.

	Diffuseur	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	Γ (Å ⁻²)	Résidu	ΔR_{NB} (Å)
Ni (métal)	Ni	12*	2.48	0.004	0.71	4.10^{-3}	—
Au₁Ni₃	Ni	10±2	2.49	0.006	0.75	1.10^{-2}	0.08 ± 0.01
Au₂Ni₂	Ni	10±2	2.50	0.007	0.75*	8.10^{-3}	0.09 ± 0.02
Au₂Ni₂	Ni	10*	2.50	0.006	0.83	7.10^{-3}	0.09 ± 0.02
	Au	2*	2.61	0.011	0.83		
Au₃Ni₁	Ni	9±2	2.50	0.008	0.80	1.10^{-2}	—

Tableau 3-5 : Paramètres déduits de l'affinement des contributions filtrées des premiers voisins de Ni dans Ni métal et dans les multicouches (en incidence normale). ΔR_{NB} représente la différence entre les distances nickel-or (R_{Ni-Au}) et nickel-nickel (R_{Ni-Ni}), déterminée à partir de la position du nœud de battement observé au voisinage de 14 \AA^{-1} dans l'EXAFS au seuil K de Ni (Fig. 4). Le signe * indique que le paramètre a été fixé dans les calculs.

Les distances Ni-Ni premiers voisins sont légèrement supérieures à celles de Ni massif. Le paramètre Debye-Waller est plus important pour les multicouches que pour la référence, et il augmente quand l'épaisseur diminue. Il traduit un plus grand désordre structural, la contribution de l'agitation thermique étant négligeable puisque les mesures ont été effectuées à 20 K. Néanmoins, ce désordre structural ne suffit pas à expliquer la diminution en amplitude de la contribution des premiers voisins, qui se traduit par des nombres effectifs inférieurs à la coordinance de 12 attendue dans une structure cubique à face centrées.

Les valeurs de ΔR_{NB} ont été calculées en considérant que le nœud de battement est dû à la présence de liaisons Ni-Au de longueur $R + \Delta R_{NB}$. Si le nœud de battement devait être attribué à des distances Ni-Ni plus longues, on obtiendrait une différence de distance de 0.11 Å, ce qui conduirait à une distribution très large de distances Ni-Ni qui ne serait pas compatible avec le facteur de Debye-Waller obtenu dans les simulations. Le nœud de battement est donc bien le signe de la présence de liaisons Ni-Au, dont les longueurs sont obtenues en ajoutant ΔR_{NB} . Les distances Ni-Au ainsi obtenues sont $2.57 \pm 0.03 \text{ \AA}$ dans Au₁Ni₃ et de $2.59 \pm 0.04 \text{ \AA}$ dans Au₂Ni₂. Une telle distance Ni-Au correspondrait, dans le cas d'une solution solide AuNi telle que celles étudiées en EXAFS par [Renaud 88], à une concentration atomique en or de 10% environ.

Il a été possible d'obtenir un affinement satisfaisant en introduisant la contribution des distances Ni-Au dans les simulations pour Au₂Ni₂ uniquement. La distance Ni-Au obtenue est de 2.61 Å, en accord avec la position du nœud de battement. Cependant l'introduction de 2 voisins Au autour de Ni (soit 20% d'or) n'entraîne pas une amélioration sensible du résidu. Nous verrons avec les résultats obtenus au seuil de l'or que la distance Ni-Au extraite correspond à la distance Au-Ni déduite du fit de la contribution filtrée des premiers voisins de Au dans Au₁Ni₃.

Il est intéressant de comparer les informations données par l'EXAFS sur les couches de Ni avec les résultats précédents obtenus en diffraction des rayons X sur ces échantillons : les études antérieures ont montré une dilatation isotrope du réseau cristallin du Ni, pouvant aller jusqu'à 10% lorsque l'épaisseur de nickel est de 6 Å, qui a été attribuée à l'incorporation d'atomes d'or. A cette dilatation se superpose une déformation élastique, plus faible, positive dans le plan et négative hors du plan [cf. §7].

Les distances des premiers voisins Ni-Ni extraites de l'EXAFS sont supérieures à celles du massif de 0.02 Å au maximum, soit moins de 1%, et ce pour Au_3Ni_1 qui présente une épaisseur de Ni de 10 Å. L'augmentation des distances constatée en EXAFS, si elle est réelle, est donc beaucoup plus faible que celle attendue d'après les mesures de diffraction.

On note néanmoins les tendances générales suivantes lorsque l'épaisseur de la couche de Ni passe de 30 Å à 10 Å : le nombre de coordination effectif N diminue; la distance premiers voisins R augmente, et le facteur de Debye-Waller traduisant le désordre structural augmente. De telles évolutions sont compatibles avec la présence d'une couche de mélange dont l'influence est d'autant plus importante que l'épaisseur de Ni diminue. En particulier, la présence d'un gradient d'environnement local peut conduire à une augmentation du facteur de Debye-Waller.

Le chapitre précédent conclut sur un gradient de composition, associé à un gradient de distance, à l'interface Ni/Au. Ainsi la couche de Ni présenterait probablement un gradient d'environnement local le long de l'axe de croissance, avec un alliage près de l'interface qui tendrait progressivement vers du nickel pur lorsqu'on s'éloigne. Le signal EXAFS mesuré correspondrait alors à une moyenne des signaux provenant de tous ces environnements, provoquant une sorte de brouillage des effets d'interférence qui rendrait l'interprétation plus délicate. En particulier, les distances premiers voisins déduites des affinements doivent être considérées avec précaution. Un argument en faveur de cette analyse est le suivant : si l'on soustrait les spectres de fluorescence bruts de Au_1Ni_3 et de Au_3Ni_1 , avant d'effectuer l'extraction des oscillations et la TF à partir du spectre obtenu, on obtient pour les deux incidences les modules représentés sur la Figure 3-69.

En toute rigueur, une telle soustraction des spectres de fluorescence ne peut pas être exploitée parce que l'auto-absorption du rayonnement de fluorescence émergent est différente pour les deux échantillons. Cependant, le coefficient d'absorption de la multicouche est une moyenne des coefficients de l'or et du nickel pondérée par les épaisseurs respectives, il reste donc du même ordre de grandeur d'un échantillon à l'autre. Sur la Figure 3-69, dans les deux cas, on constate que les modules des TF des spectres différences présentent des amplitudes plus grandes que ceux obtenus à partir des spectres bruts, se rapprochant ainsi du nickel métal.

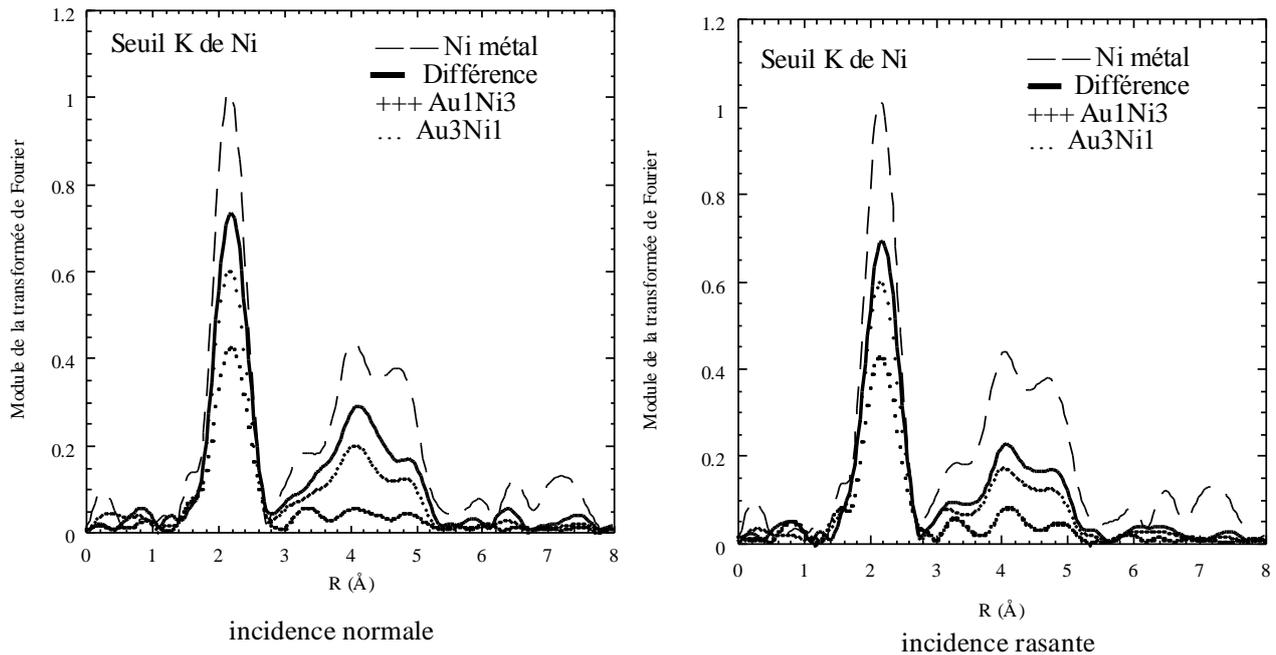


Figure 3-69 : Modules des transformées de Fourier des spectres différences de Au_3Ni_1 et Au_1Ni_3 , comparés aux spectres de départ et à la référence, pour les deux incidences.

Faisons l'hypothèse que les 10 Å de nickel qui sont au voisinage de l'interface avec l'or (qui constituent 1/3 de la couche dans le cas de Au_1Ni_3 , et l'ensemble de la couche pour Au_3Ni_1) sont identiques en tout point dans les deux échantillons. Le spectre différence correspond alors au signal des 20 derniers angströms de nickel dans Au_1Ni_3 . On constate que l'amplitude des pics est plus importante pour ces 20 Å que pour le spectre de Au_1Ni_3 , qui contient pourtant 30 Å de nickel. La zone de 20 Å sondée serait donc constituée d'un matériau plus proche du nickel pur, ne donnant pas lieu à l'effet de brouillage des oscillations précédemment évoqué. D'après les études antérieures, cette zone semble très peu affectée par le mélange. Il s'agirait de nickel pur ou très dilué en or, soumis à une contrainte biaxiale en tension conduisant à une déformation anisotrope. On retrouve effectivement un effet d'anisotropie sur les spectres différences en comparant incidence rasante et normale, qui n'était pas observé sur le signal EXAFS global (Figure 3-70).

La dépendance de la position des pics avec rapport à la polarisation est compatible avec une contrainte en tension dans le plan. Notamment, sur le spectre enregistré en incidence normale, la troisième distance paraît allongée. Or en incidence normale la sensibilité aux liaisons dans le plan est accrue, et ces liaisons sont effectivement allongées sous l'effet d'une contrainte en tension dans le plan.

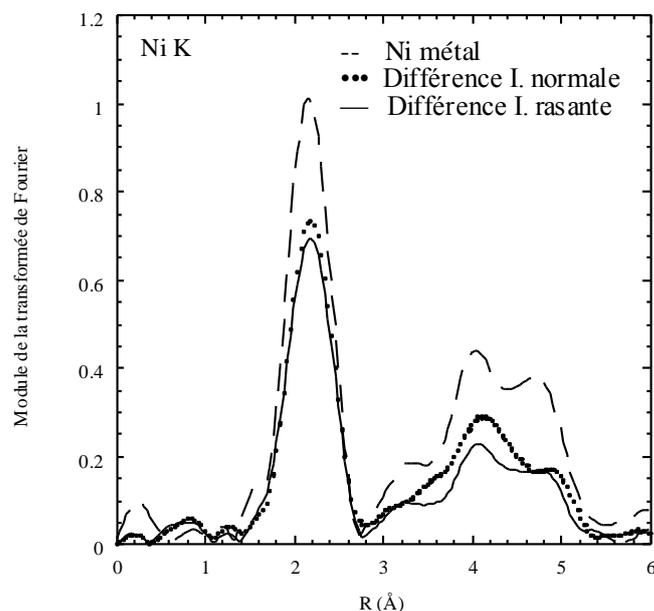


Figure 3-70 : comparaison des TF des spectres différences correspondant aux incidences normale et rasante.

En résumé, l'exploitation des spectres EXAFS au seuil K de Ni ne fournit pas de preuve directe de l'existence d'un mélange. Néanmoins, l'exploitation d'un nœud de battement dans la courbe-enveloppe des oscillations filtrées des premiers voisins suggère l'existence de voisins Au autour de Ni. Les distances premiers voisins Ni-Ni extraites sont proches de celles de Ni métal, et les effets de la déformation anisotrope sur les spectres enregistrés pour deux incidences est faible. La présence d'un gradient d'environnement le long de l'axe de croissance dans le nickel, mis en évidence précédemment, semble être à l'origine de la difficulté d'extraire plus d'informations des spectres EXAFS.

10.3. Environnement des atomes d'or

Pour les raisons évoquées au § 10.1, mais aussi parce que le temps de faisceau obtenu pour enregistrer les spectres au seuil L_3 de l'or était plus court que pour le seuil du nickel, les mesures ont été faites en incidence rasante uniquement, et sur deux échantillons : Au_3Ni_1 et Au_1Ni_3 . Les oscillations de structure fine extraites des spectres sont présentées sur la Figure 3-71 :

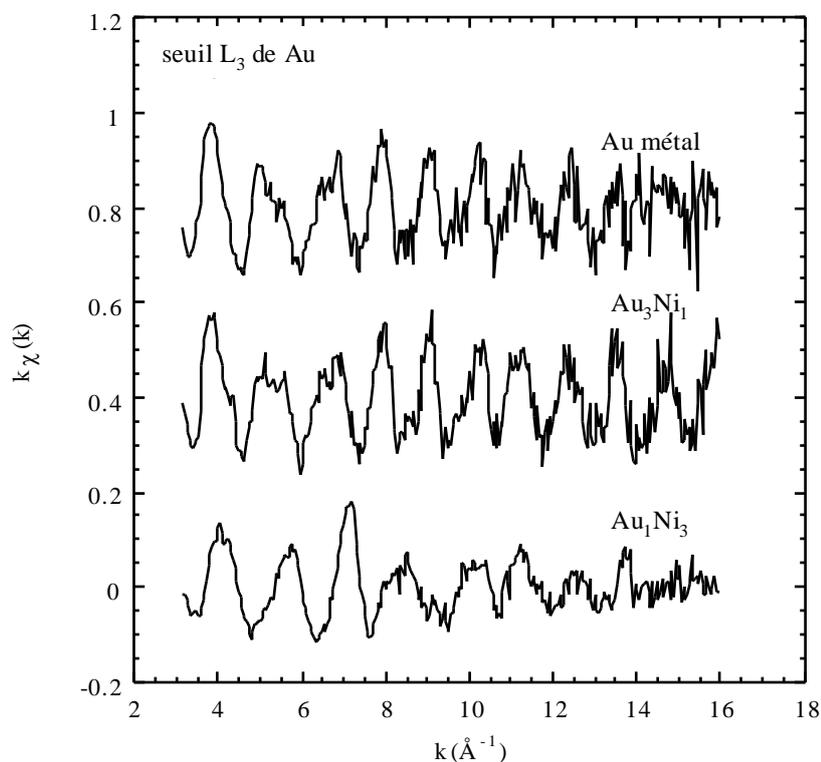


Figure 3-71 : Spectres EXAFS au seuil L_3 de Au enregistrés avec de l'or massif et avec les deux multicouches étudiées, en incidence rasante.

Il apparaît que ces spectres sont plus bruités qu'au seuil du nickel. Un temps d'acquisition plus long aurait été nécessaire pour obtenir la même qualité, du fait de la section efficace d'absorption. D'autre part, le spectre enregistré avec Au_3Ni_1 présente une allure proche de celui enregistré avec l'or massif. Ce n'est pas le cas pour Au_1Ni_3 , tant du point de vue de la fréquence de l'oscillation principale que du point de vue de l'amplitude.

L'environnement local moyen des atomes d'or dans cet échantillon est donc sensiblement différent de celui rencontré dans le métal massif. Les TF des oscillations pondérées en k^3 , sont reportées sur la Figure 3-72. La pondération en k^3 permet d'amplifier la contribution des grandes valeurs de k , là où l'amplitude de rétrodiffusion de Au est maximale.

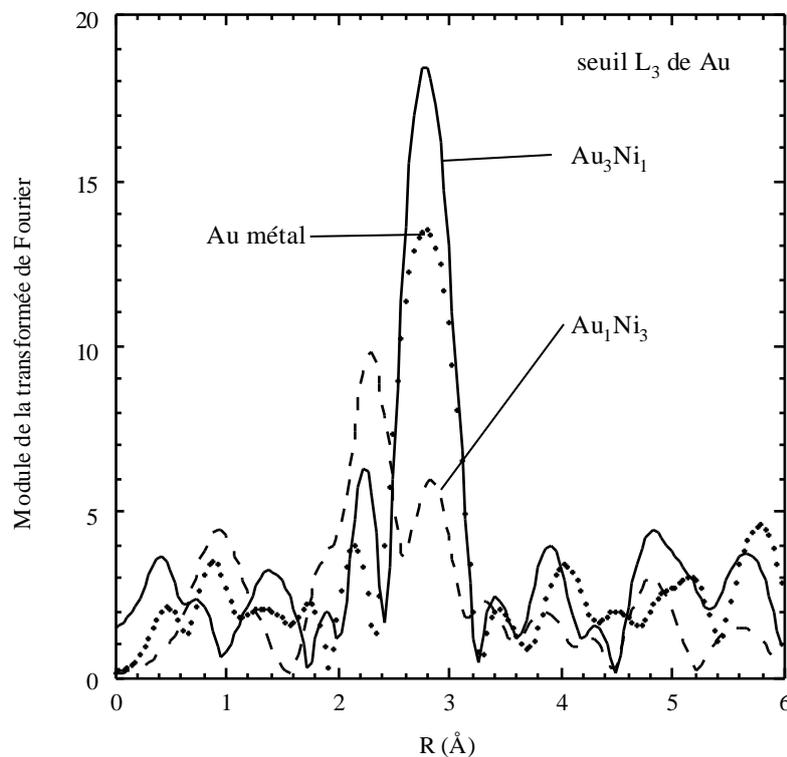


Figure 3-72 : Transformées de Fourier des spectres EXAFS $k^3\chi(k)$ de la figure 3-32, calculées entre 3.6 et 14.6 \AA^{-1} pour l'or massif et pour les deux échantillons étudiés (en incidence rasante).

Le pic des premiers voisins de Au dans Au métal présente une allure dédoublée et étalée qui est couramment observée dans le cas de rétrodiffuseurs lourds. Pour comprendre cela, il faut se rappeler que la TF ne représente qu'une pseudo fonction de distribution radiale, les éventuelles variations avec k de l'amplitude et de la phase de rétrodiffusion interdisant une interprétation directe des courbes obtenues (cf. chapitre 1). Ainsi dans le cas de l'or, les variations non monotones de ces deux grandeurs conduisent au dédoublement et à l'étalement de la distribution de premiers voisins [Schieffer 98]. Il est néanmoins possible de constater que le traitement fait apparaître des différences notables entre les spectres de Au métal et de Au_3Ni_1 , qui étaient peu visibles sur la Figure 3-71. De plus, le pic situé au-dessous de 2.5 \AA est de plus en plus intense lorsque l'épaisseur d'or diminue. Ces observations ne pouvant être directement reliées au nombre de voisins et aux distances, des simulations des contributions filtrées des premiers voisins sont nécessaires. La Figure 3-73 présente les meilleurs affinements obtenus :

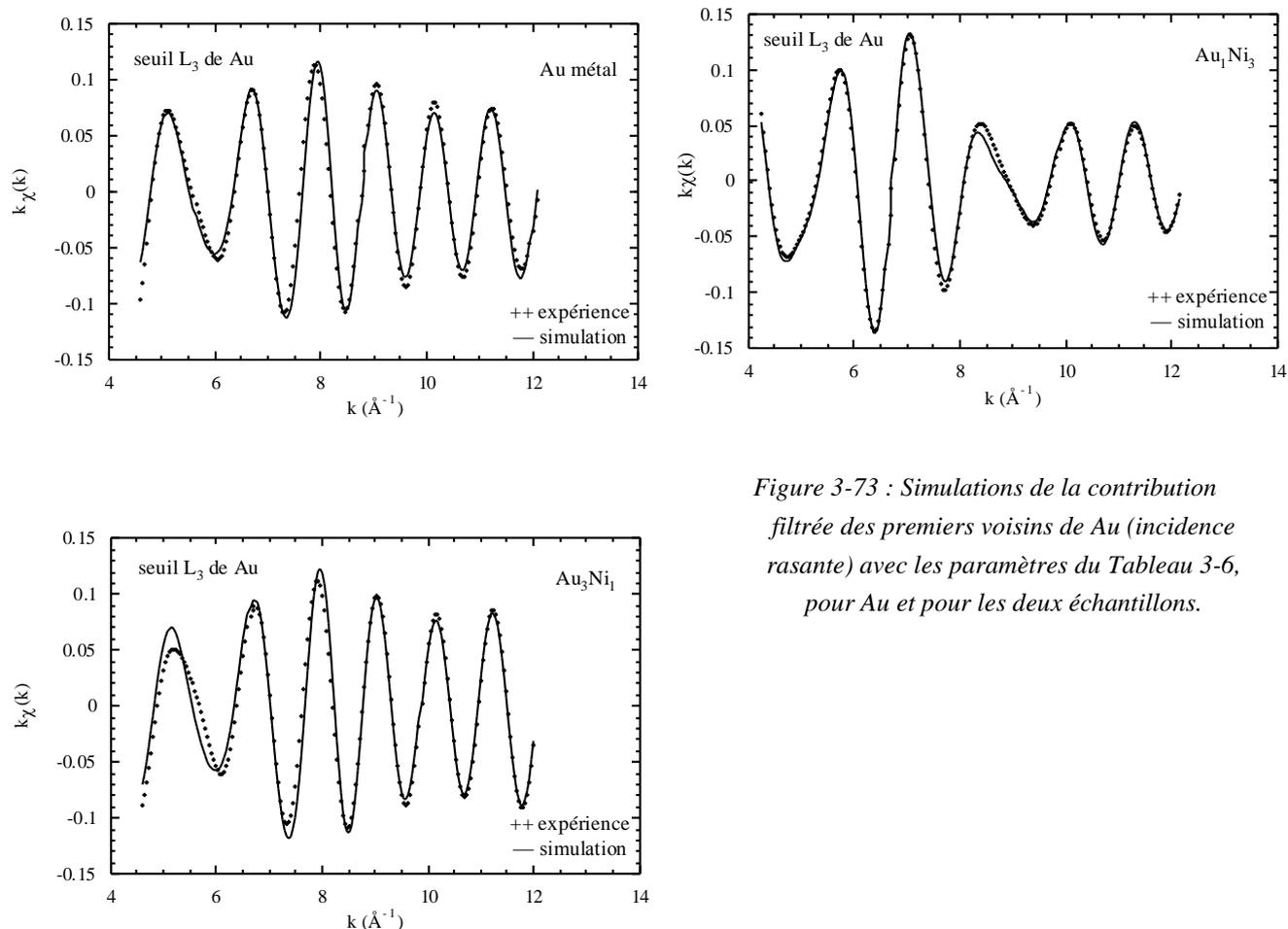


Figure 3-73 : Simulations de la contribution filtrée des premiers voisins de Au (incidence rasante) avec les paramètres du Tableau 3-6, pour Au et pour les deux échantillons.

Les contributions filtrées des premiers voisins de Au dans Au massif et dans Au_3Ni_1 sont proches, et les paramètres structuraux obtenus par l'affinement sont également très proches (Tableau 3-6). En revanche, pour Au_1Ni_3 , il n'est pas possible d'obtenir un affinement correct sans introduire des atomes de Ni à $R = 2.60 \text{ \AA}$. Le meilleur résidu est alors obtenu pour 1/3 de voisins Ni et 2/3 de voisins Au.

	Diffuseur	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	Γ (Å ⁻²)	Résidu
Au (métal)	Au	12	2.86	0.005	1.5	$3 \cdot 10^{-2}$
Au_3Ni_1	Au	12*	2.87	0.005	1.5*	$3 \cdot 10^{-2}$
Au_1Ni_3	Ni	4*	2.60	0.008	0.8	$2 \cdot 10^{-2}$
	Au	8*	2.84	0.009	0.8	

Tableau 3-6 : Paramètres déduits de l'affinement des contributions filtrées des premiers voisins de Au dans Au métal et dans les multicouches (incidence rasante). Le signe * indique que le paramètre a été fixé dans les calculs.

L'environnement des atomes d'or en termes de premiers voisins est nettement différent pour les deux échantillons, suivant l'épaisseur d'or contenue dans une période de la multicouche. Dans Au_3Ni_1 ($e_{\text{Au}} = 30 \text{ \AA}$), l'environnement local est très proche de celui de Au métal. Il est en revanche vraiment différent pour Au_1Ni_3 ($e_{\text{Au}} = 10 \text{ \AA}$), pour lequel une grande partie des premiers voisins des atomes d'or semblent être des atomes de nickel. Le meilleur fit est obtenu pour une quantité de nickel représentant une concentration moyenne de l'ordre de 30%, et avec une distance Au-Ni très différente de la distance Au-Au. De plus, cette distance Au-Ni de 2.60 \AA est en très bon accord avec la distance Ni-Au extraite au seuil de Ni dans Au_2Ni_2 . De la même manière qu'au seuil du nickel, on constate une augmentation du facteur de Debye-Waller lorsque l'épaisseur d'or diminue.

La distance entre premiers voisins extraite pour Au_3Ni_1 est supérieure de 0.01 \AA à celle de Au massif. L'ordre de grandeur de cet écart est cohérent avec l'estimation faite dans le cas d'une contrainte en compression dans le plan (cf. Annexe 3), mais reste de l'ordre de l'incertitude expérimentale.

La distance entre premiers voisins extraite pour Au_1Ni_3 est en revanche plus petite que celle dans Au massif. Cet effet ne peut donc pas être attribué à un effet élastique pour cet échantillon.

10.4. Synthèse et discussion

Pour l'ensemble des échantillons, les spectres obtenus en EXAFS aux seuils K de Ni et L_3 de Au diffèrent de ceux de la référence de métal pur. Lorsque l'épaisseur de l'espèce sondée diminue, l'affinement des contributions des premiers voisins permet de dégager deux tendances : une diminution du nombre de coordination effectif avec des voisins de même nature, et une augmentation du facteur de Debye-Waller traduisant un élargissement de la distribution des distances. Même s'il est difficile de les dissocier de la contribution croissante des interfaces lorsque l'épaisseur diminue, ces effets sont compatibles avec la présence d'une couche de mélange. La présence d'un nœud de battement sur les oscillations dues aux premiers voisins du nickel suggère la présence paires Ni-Au avec $R_{\text{NiAu}} = 2.59 \text{ \AA}$. Cette valeur est du même ordre que celle obtenue en introduisant des paires Au-Ni dans l'affinement des contributions des premiers voisins, et pour Au_2Ni_2 au seuil de Ni et pour Au_1Ni_3 au seuil de Au. Ainsi les résultats semblent indiquer que les distances premiers voisins dépendent de la nature de la paire atomique considérée : pour les paires homo-atomiques, la distance est proche de celle du métal massif avec $R_{\text{NiNi}} = 2.50 \text{ \AA}$ et $R_{\text{AuAu}} = 2.86 \text{ \AA}$; tandis que pour les paires hétéro-atomiques on trouve une distance intermédiaire de $R_{\text{NiAu}} = 2.59 \text{ \AA}$. Pour un matériau A donné, les longueurs des paires A-A semblent dépendre très faiblement de l'épaisseur de ce matériau, et donc du rapport entre le matériau pur et le matériau mélangé. Cela semble indiquer que les distances premiers voisins A-A sont les mêmes dans les zones pures en A et dans les zones affectées par le gradient de concentration.

Il faut néanmoins considérer les conclusions tirées de l'EXAFS avec précaution. En effet, l'analyse est faite dans l'hypothèse où chaque atome ne subit que de petits déplacements autour de sa position moyenne. Cette approche n'est plus valable si le désordre structural conduit à une distribution des distances plus large. En particulier, dans le cas de systèmes très désordonnés, un simple facteur de Debye-Waller ne suffit plus à rendre compte du désordre et il peut être nécessaire d'introduire une fonction de distribution radiale asymétrique dans les affinements [Prouzet 97]. Les nombres de coordination et les distances extraits par les auteurs à partir des affinements avec les deux types d'hypothèses sont radicalement différents.

D'autre part, il existe un gradient structural le long de l'axe de croissance et le signal EXAFS provient d'un ensemble d'environnements locaux qui peuvent être différents. La soustraction de certains spectres bruts montre que l'inhomogénéité de la structure rend difficile la distinction de toutes les contributions, et par conséquent complique l'analyse.

11. Conclusion du chapitre

Dans les multicouches Au/Ni (111) qui font l'objet de ce travail, un mélange à l'interface Ni/Au a été suggéré lors des études antérieures pour expliquer les déformations du réseau cristallin mesurées en diffraction des rayons X, ainsi que les mesures de RHEED et de courbure lors de la croissance.

11.1. Résumé des résultats

L'affinement de la structure à partir de spectres de diffraction des rayons X en condition symétrique confirme et précise les résultats obtenus : l'interface Au/Ni est abrupte du point de vue de la composition et des distances interplanaires. En revanche, l'interface Ni/Au présente un gradient de distance, mais les affinements ne permettent pas d'affirmer qu'il est accompagné d'un gradient de concentration.

L'exploitation de l'effet anomal en diffraction, en augmentant la sensibilité chimique de la technique, permet avec l'aide de la simulation numérique de trancher sans ambiguïté en faveur d'une structure présentant un gradient de concentration aux interfaces Ni/Au, accompagné d'un gradient de distance, et des interfaces Au/Ni abruptes. Un bon accord simulation-expérience est obtenu pour un gradient linéaire s'étendant sur environ 6 plans atomiques autour de l'interface. Cela correspond à l'échange d'une quantité équivalente à environ 2 plans atomiques d'or.

Les résultats obtenus en EXAFS suggèrent un environnement local des atomes de Ni et de Au dans les multicouches différent de leur environnement dans le matériau massif.

Lorsque l'épaisseur de l'espèce sondée diminue, l'évolution des paramètres déduits de l'affinement des contributions des premiers voisins est compatible avec la présence d'une couche de mélange, même s'il est difficile de les dissocier de la contribution croissante des interfaces. Les résultats semblent indiquer que les distances entre premiers voisins Ni-Ni et Au-Au sont proches de celles rencontrées dans les matériaux massifs. L'exploitation d'un nœud de battement au seuil de Ni révèle une distance intermédiaire pour les paires Ni-Au. L'effet de moyenne sur un ensemble d'environnements locaux semble limiter les possibilités d'analyse.

11.2. Discussion

Il est a priori difficile de comparer les résultats obtenus en diffraction et en EXAFS. Une explication possible est que la diffraction sonde principalement les zones de l'échantillon présentant de l'ordre cristallographique à longue distance, tandis que l'EXAFS est sensible à l'ordre local. Ainsi certaines zones présentant une structure cristalline très perturbée peuvent contribuer très peu à l'intensité diffractée, mais autant que les autres en EXAFS. Plus généralement, l'intensité mesurée en diffraction donne une information moyenne sur l'échantillon au sens du facteur de structure, tandis que le signal mesuré en EXAFS est une somme des signaux provenant de l'échantillon. Une comparaison quantitative directe des résultats est donc vaine sur des multicouches qui présentent par nature un caractère mal cristallisé et inhomogène. Néanmoins, il est intéressant de considérer les conclusions qualitatives obtenues par les deux types de techniques.

Le caractère asymétrique du mélange interfacial (puisqu'il n'est observé que sur un des deux types d'interface) et la faible mobilité des atomes à la température du dépôt éliminent l'hypothèse d'une interdiffusion de volume classique se produisant au cours de la croissance. Le moteur de ces déplacements d'atomes est probablement la tendance de l'or à ségréger vers la surface. Les énergies mises en jeu dans le phénomène de ségrégation comportent une contribution élastique due à la différence de taille importante. Une modélisation du système à l'équilibre thermodynamique ne suffirait pas à comprendre le phénomène, puisqu'il s'agit d'un processus dynamique se déroulant sous un flux continu de matière et sur des échelles de temps de l'ordre de la seconde. En effet deux mécanismes peuvent être a priori envisagés :

- Soit la cinétique est très rapide par rapport à la vitesse de dépôt, et le système est à tout instant dans un état stationnaire régi par une condition "d'équilibre local" près de la surface. Or l'état stable que l'on observerait probablement dans cette hypothèse serait une couche d'or "flottant" sur le nickel, produisant un effet surfactant. Les couches de nickel sous-jacentes seraient alors pures, et le gradient de concentration à l'interface ne serait pas observé. Les études nombreuses sur les phénomènes de ségrégation de surface montrent

néanmoins que la situation peut ne pas être aussi simple, même dans des conditions proches de l'équilibre.

- Soit la cinétique est suffisamment rapide pour que des échanges se produisent, et suffisamment lente pour que le système soit figé et recouvert par le flux incident avant d'avoir atteint un état stable ou métastable. Une connaissance des moteurs énergétiques mais aussi de la cinétique du système est alors nécessaire à une compréhension globale du phénomène. A titre d'exemple, la diffusion de surface ou assistée par des défauts apparaissant lors de la croissance peut jouer un rôle important en favorisant les échanges atomiques.

[Roussel 96] présente une étude théorique (sur réseau rigide) du comportement dynamique d'un système à ségrégation lors d'un dépôt continu, lorsque les atomes du substrat ont tendance à ségréger en surface. Le système étudié, Ag/Ni, présente tout comme Au/Ni une forte différence de taille et une tendance à la démixtion. Cette étude suggère un effet surfactant en cours de dépôt, avec la possibilité d'obtenir des profils de concentration proches de ceux calculés à partir d'arguments d'équilibre local (une ou plusieurs couches de nickel enterrée(s) sous de l'argent). Ce type de comportement apparaîtrait, pour des flux incidents suffisamment faibles, et à des températures bien plus basses que dans le cas de la dissolution d'une couche d'épaisseur équivalente de Ni [Roussel 99, p98]. La température et le flux incident pris en compte dans les simulations (respectivement 620 K et de l'ordre d'une monocouche par minute) sont bien éloignés de nos conditions de dépôt (température ambiante et environ 1 Å/s). Néanmoins, les moteurs énergétiques sont différents pour Au/Ni, et ces prédictions sont des résultats préliminaires, ne prenant pas en compte un certain nombre de paramètres dont l'influence peut se révéler importante. En particulier, une modélisation plus réaliste de la diffusion en surface nécessiterait la prise en compte des défauts (marches, dislocations émergentes), de la rugosité, de la relaxation, des joints de grains... D'autre part, le rôle des contraintes sur la ségrégation de systèmes présentant un désaccord aussi important, et avec des concentrations du même ordre de grandeur pour les deux constituants, reste à élucider.

Les résultats obtenus en EXAFS suggèrent que le mélange mis en évidence présente une organisation très différente de celle d'une solution homogène dont toutes les distances seraient fixées par la loi de Vegard. [Renaud 88] ont mesuré les écarts entre l'ordre à courte distance sondé par l'EXAFS et les distances interplanaires obtenues par diffraction dans le cas de solutions solides $Au_{1-x}Ni_x$. Ils ont montré que la minimisation de l'énergie élastique conduisait localement à des déplacements importants des atomes par rapports aux positions des nœuds du réseau cristallin, et permet d'expliquer la différence entre les résultats d'EXAFS et de diffraction. Les écarts de distance entre les paires hétéro-atomiques et les paires homo-atomiques sont beaucoup moins importants dans notre cas. Néanmoins, nous nous sommes limités dans la modélisation à des petits déplacements, ne tenant pas compte des éventuels

effets d'asymétrie des fonctions de distribution radiale, qui sont en revanche pris en compte par [Renaud 88]. L'étude sur les solutions solides révèle que l'hypothèse des petits déplacements par rapport aux positions des nœuds du réseau est insuffisante. Le mélange dans les multicouches ne permet donc probablement pas de conserver l'hypothèse des petits déplacements, et la fiabilité des paramètres extraits s'en trouve amoindrie.

Un comportement analogue a été mis en évidence par [Woicik 91], pour une couche d'alliage $\text{Si}_{69}\text{Ge}_{31}$ déposée par épitaxie sur Si (001). Les distances interplanaires mesurées en diffraction des rayons X indiquent que la couche est pseudomorphe, donc soumise à une contrainte élastique permettant d'accommoder complètement le désaccord de 1.3 % entre la couche et le substrat. L'analyse des premiers voisins en EXAFS révèle des distances Ge-Ge proches de celles du Ge massif, et des distances Ge-Si de 2.38 Å, soit la moyenne des distances dans Si et Ge massifs pondérée par la concentration. L'interprétation microscopique donnée par les auteurs est que les longueurs de liaisons ne sont pas changées, mais que la modification des angles entre liaisons, donc la distorsion des tétraèdres de coordination, permet de déformer l'ensemble du réseau et notamment les distances avec les voisins plus éloignés. Cette interprétation s'appuie sur un calcul d'énergie qui montre que la flexion des liaisons est plus favorable que la modification de leur longueur. Notons que dans ce cas, la présence de distances premiers voisins égales à celles du matériau massif est rendue possible par l'existence d'un motif à l'intérieur de la maille, cette dernière subissant directement la distorsion élastique.

Les considérations précédentes reposent sur l'hypothèse d'un mélange homogène. La présence d'un mélange inhomogène, sous forme de petits agrégats à l'intérieur des couches, chaque matériau retrouvant son paramètre "naturel" à l'intérieur d'un agrégat, pourrait nuancer l'interprétation des résultats. Malheureusement, l'affinement d'une structure aussi inhomogène à partir des spectres EXAFS mesurés serait complexe et peu fiable. D'autre part, la diffraction en condition symétrique ne permet de sonder la structure que suivant une dimension, suivant la normale à la surface. Elle ne permet donc pas d'accéder à la structure dans le plan. Une prédiction théorique de l'apparition de ce type d'agrégats est donnée par [Roussel 97]. Il s'agit de l'étude des modes de dissolution d'un dépôt d'un monocouche atomique de Ni sur un substrat de Ag (111) à 620 K. Les simulations prévoient, en lien avec la tendance de Ag à ségréger vers la surface, l'apparition d'un état quasi-stationnaire présentant des agrégats de Ni à quelques plans atomiques sous la surface.

Ces résultats apportent un nouvel éclairage sur la nature du couplage entre relaxation des contraintes et ségrégation dynamique lors de la croissance de multicouches Au/Ni (111). La confrontation des mesures in situ et des analyses en diffraction et en spectroscopie des rayons X permet d'approfondir la structure intime des interfaces. L'exploitation des oscillations DAFS permettrait, comme nous l'avons indiqué au §9.3, d'affiner l'étude de

l'environnement local en permettant une distinction entre les contributions des différentes zones de la bicouche. Cette analyse, qui passe par un travail important de traitement et de simulation, permettrait de s'affranchir en partie de la difficulté d'interprétation rencontrée en EXAFS du fait du caractère inhomogène de la structure, et notamment du mélange interfacial.

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail a été d'étudier les contraintes générées au cours de la croissance, ainsi que leur relation avec la structure et le profil de composition aux interfaces, de plusieurs manières.

Tout d'abord, un appareillage permettant la croissance de couches sous ultravide et la détermination de l'évolution des contraintes dans le film par mesure de courbure, a été mis au point. Les paramètres critiques que sont la stabilité de température du substrat de silicium, son maintien et la préparation de sa surface sans possibilité de flash thermique, ont été résolus. Les premiers dépôts montrent qu'une passivation de la surface de Si(111) par hydrogénation en solution permet d'obtenir une surface propre, et d'induire une épitaxie de Ag à température ambiante, avec les relations $(111)\langle 110 \rangle_{\text{Ag}} // (111)\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$. Le film d'argent présente des orientations correspondant à des mâcles suivant les plans $\{111\}$. La mesure de courbure, dont la validité est confirmée par la mesure de la contrainte au cours de cycles thermiques, donne des résultats intéressants. Une contrainte en compression lors des premiers stades pourrait correspondre à une variation du terme de surface. Pour les épaisseurs plus importantes, une contrainte en tension semble s'accumuler lors de la croissance. Ce type d'évolution correspond qualitativement avec un modèle de coalescence de grains. Dans ce système, des arguments basés sur l'accommodation du paramètre de maille ne permettent pas d'interpréter l'évolution des contraintes. Malgré la relation d'épitaxie, l'interface n'est pas cohérente (ou du moins pas entièrement), et l'évolution des contraintes est probablement déterminée par d'autres phénomènes. Nous disposons à présent d'un outil capable de déterminer l'évolution des contraintes intrinsèques lors de la croissance d'un film. D'autre part, le dépôt d'une première couche d'argent a été mis au point, ce qui permet de s'engager dans une étude systématique de l'évolution des contraintes dans des systèmes métalliques.

Des mesures analogues d'évolution de la courbure ont été effectuées lors de la croissance à température ambiante de multicouches Cu/Ni(001) sur Si(001). La variation du paramètre de maille dans le plan de surface a également été extraite à partir de mesures en RHEED en cours de croissance. Le système Cu-Ni présente un faible désaccord de paramètre de maille, laissant présager de la possibilité de former des interfaces cohérentes. Les résultats obtenus indiquent une épitaxie entre les deux matériaux, mais les mesures de contraintes et de déformations révèlent une interface qui n'est que partiellement cohérente, avec une relaxation du paramètre dès les premiers stades du dépôt. De plus, la confrontation des deux types de mesures met en évidence un mélange lors du dépôt de Ni sur Cu, conduisant à une relaxation plus importante des contraintes d'épitaxie. Une ségrégation de Cu vers la surface lors du dépôt de Ni, limitée par le flux incident, pourrait expliquer l'existence de ce mélange.

Dans le système Au-Ni, qui contrairement à Cu-Ni est immiscible à température ambiante, le même type d'analyse avait conduit à suggérer un mélange lors du dépôt de Ni sur Au. Afin de sonder la structure, le profil de concentration et l'ordre local aux interfaces, les mêmes échantillons ont été analysés en diffraction anormale des rayons X et en EXAFS. Il s'agit de multicouches Au/Ni(111) déposées sur une couche tampon de Cu recouvrant un substrat de Si(001). La diffraction anormale en condition symétrique s'avère être une technique particulièrement bien adaptée à l'analyse des interfaces dans ce type de système. En interprétant les expériences à l'aide de la simulation numérique des intensités diffractées, le profil de distances interatomiques et de concentration aux interfaces a été déduit. Les résultats confirment le caractère abrupt des interfaces Au/Ni, ainsi que l'existence d'un gradient de concentration, associé à un gradient de distances par une loi de mélange, s'étendant sur environ 6 plans atomiques autour de l'interface Ni/Au. Ainsi, un phénomène de ségrégation en cours de dépôt semble également se produire, sur une interface exclusivement, dans le cas de Au-Ni. Contrairement au cas des multicouches Cu-Ni, la cohérence est très faible aux interfaces Au/Ni, qui ne sont pas affectées par le mélange. L'étude de l'ordre local en EXAFS montre que les distances interatomiques moyennes extraites de la diffraction masquent une forte disparité des distances entre premiers atomes voisins selon la nature chimique des atomes. Le caractère inhomogène des environnements locaux limite les possibilités d'interprétation, et une analyse en DAFS permettrait d'affiner cette étude en augmentant la sélectivité spatiale de la sonde.

Ainsi dans deux systèmes multicouches (Au-Ni et Cu-Ni), un phénomène de ségrégation dynamique semble se produire sur un type d'interface. Le mélange est observé, dans les deux cas lorsque les paramètres énergétiques et les observations expérimentales indiquent une tendance des atomes du substrat à ségréger vers la surface. Cependant, les multicouches étudiées présentent des caractéristiques très différentes. En effet, la direction de croissance n'est pas la même, le désaccord paramétrique est beaucoup plus important pour Au-Ni que pour Cu-Ni (14% au lieu de 2.5%), conduisant à des interfaces moins cohérentes, le désordre est également plus important dans Au-Ni, et la nature des interactions en volume conduit au mélange dans Cu-Ni et à la démixtion dans Au-Ni.

Même si ces conclusions ne permettent aucune généralisation, le phénomène ne semble pas limité à un cas particulier. La compréhension des mécanismes passe probablement par la prise en compte des paramètres énergétiques connus dans le cas de la ségrégation d'équilibre, mais aussi du rôle des contraintes, des défauts et de la morphologie du film lors du processus dynamique qu'est la croissance. Dans ce domaine, des efforts seront nécessaires, sur le plan expérimental et sur le plan théorique, afin d'identifier les paramètres importants.

A l'aide de l'appareillage que nous avons développé et qui sera bientôt équipé d'un dispositif de RHEED permettant de compléter la mesure de courbure par une mesure simultanée des déformations à la surface, des études de ce type pourront être engagées. Les

résultats préliminaires sur des multicouches Cu/Ag(111) déposées sur Si(111) sont encourageants. L'évolution des contraintes lors de la croissance pourra être analysée dans d'autres systèmes, présentant des désaccords paramétriques, des énergies de surface et de mélange différents. Ce travail montre par ailleurs que la diffraction anormale des rayons X est un outil puissant, qui permet de caractériser les gradients de composition et de distance s'étendant sur quelques plans atomiques autour des interfaces enterrées dans les multicouches. La mise en œuvre de ce type de technique, éventuellement en parallèle avec des techniques de spectroscopie X (EXAFS ou DAFS) qui donnent des informations structurales locales complémentaires de celles tirées de la diffraction, devrait permettre de progresser dans la compréhension des phénomènes de mélange en cours de croissance dans les différents systèmes étudiés.

Annexe 1:

Absorption macroscopique et microscopique

Le facteur de diffusion atomique vers l'avant, $f(\lambda)=f_1(\lambda)+if_2(\lambda)$, est une grandeur complexe qui permet de décrire le processus de diffusion d'une onde électromagnétique de longueur d'onde λ par le cortège électronique d'un atome. D'un point de vue macroscopique, la grandeur qui caractérise l'interaction d'une onde incidente avec le milieu est l'indice optique $n(\lambda)$, qui peut être lui aussi complexe. Le milieu traversé par l'onde incidente est assimilé non plus à une assemblée de densité N d'atomes entourés de Z électrons, mais comme un gaz d'électrons de densité $N_e=N.Z$. S'il ne s'agit que d'électrons libres, le facteur de diffusion atomique se limite au facteur de forme $f = f_0 = Z$. On a alors $N_e=N.f_0$. Lorsqu'on ne peut plus négliger les phénomènes d'absorption et de dispersion, une partie des électrons liés se comportent comme des oscillateurs. A partir du modèle classique ou quantique de la dispersion d'une onde dans un tel milieu, il devient possible de relier l'indice optique au facteur de diffusion atomique [Guichet 96]:

$$n(\lambda) = n_o(\lambda) + i\beta(\lambda) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} n_o(\lambda) = 1 - \frac{Nr_0\lambda^2}{2\pi} f_1(\lambda) \\ \beta(\lambda) = \frac{Nr_0\lambda^2}{2\pi} f_2(\lambda) \end{cases}$$

où $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ est le rayon classique de l'électron, $n(\lambda)$ est l'indice de réfraction et $\beta(\lambda)$

est le coefficient d'extinction.

L'amplitude complexe de l'onde se propageant dans le matériau est alors de la forme :

$$A(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{i(n\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = A_0 e^{i(n_0\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - \omega t)} e^{-\beta \cdot \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

\mathbf{k}_0 est le vecteur d'onde dans le vide et ω la pulsation.

Après avoir traversé une épaisseur r de matériau, l'intensité de l'onde devient :

$$I(r) = |A(r, t)|^2 = I_0 e^{-2\beta \cdot \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}}$$

Il s'agit de la loi d'atténuation qui exprime le phénomène d'absorption d'un point de vue macroscopique. Nous pouvons en déduire une relation entre le coefficient d'absorption linéique $\mu(\lambda)$ et la partie imaginaire de $f(\lambda)$:

$$I(r) = I_0 e^{-\mu r} \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mu(\lambda) = 2Nr_0\lambda \cdot f_2(\lambda)}$$

Ainsi dans le cas de l'interaction des rayons X avec un cristal de densité atomique N , cette équation relie pour une longueur d'onde donnée le coefficient d'absorption linéique, qui est accessible par la mesure, à la partie imaginaire du facteur de diffusion atomique.

Annexe 2 :

Analyse des spectres EXAFS

L'analyse des spectres EXAFS a été effectuée en utilisant le logiciel EXAFS pour le MAC écrit par [Michalovicz 97]. Les différentes étapes de l'analyse sont décrites en détail dans [Michalovicz 90] et résumées ci-dessous.

Extraction des oscillations $\chi(k)$

Le signal EXAFS $\chi(k)$ est défini dans la littérature [Teo 86] par :

$$\chi = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

μ est le coefficient d'absorption expérimental. Le coefficient d'absorption μ_0 de l'atome libre n'est pas connu. L'extraction des oscillations à partir de la courbes brutes enregistrées en fonction de l'énergie des photons incidents s'effectue par la formule suivante [Michalovicz 90]:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_{0B}(E)}{\mu_{0B}(E) - \mu_{0A}(E)}$$

avec - $\mu(E)$: spectre expérimental

- $\mu_{0A}(E)$: absorption atomique avant seuil (appelée fond continu) extrapolée sur toute l'étendue du spectre

- $\mu_{0B}(E)$: absorption atomique après seuil (exempte d'oscillations).

$\mu_{0A}(E)$ et $\mu_{0B}(E)$ ne sont pas connus a priori.

Détermination de $\mu_{0A}(E)$ avant seuil :

En mode fluorescence, le fond continu d'absorption avant seuil est réduit au bruit résiduel, assimilé à une constante. En mode transmission, dans cas de la référence de Ni métal, le fond continu d'absorption est extrapolé par un polynôme de Victoreen :

$$\mu_{0A} = \gamma + \alpha\lambda^4 + \beta\lambda^3$$

Les trois coefficients sont déterminés par moindres carrés.

Détermination de $\mu_{0B}(E)$ après seuil :

Au delà du seuil, un polynôme de degré allant de 4 à 6 est utilisé pour modéliser l'absorption atomique. Les coefficients de ce polynôme sont calculés par moindres carrés sur une région du spectre entre deux points choisis.

Energie du seuil :

L'énergie du seuil d'absorption E_0 est prise au tiers de la marche d'absorption, soit 8333 eV pour Ni (seuil K) et 11914 eV pour Au (seuil L_3).

Conversion en k :

L'énergie des photons X incidents E est convertie en module du vecteur d'onde k du photoélectron par la relation :

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

Transformée de Fourier

La Transformée de Fourier rapide est calculée entre k_{\min} et k_{\max} sur 2048 points, avec $\Delta k = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$ ce qui correspond à un pas de $\Delta R = 0.038 \text{ \AA}$ en R . Le spectre $\chi(k)$ se présente comme une somme de sinusoïdes amorties. Il est d'usage de renforcer le poids des points de k élevé en multipliant les points par k , k^2 ou k^3 . Le choix de la pondération dépend de l'amplitude de diffusion des atomes appartenant à la couche de voisins que l'on souhaite étudier. Nous avons utilisé une pondération en k^1 pour les spectres au seuil K de Ni et en k^3 au seuil L_3 de Au.

Une fenêtre d'apodisation permet de limiter l'amplitude des pics secondaires qui apparaissent dans la TF à cause de la faible étendue du spectre EXAFS : le spectre $k^n \chi(k)$ est multiplié par une fenêtre $w(k)$ nulle pour $k < k_{\min}$ et $k > k_{\max}$ et évoluant progressivement vers la valeur 1 entre ces bornes. La fenêtre doit être optimisée de façon à donner lieu à une TF avec pics bien séparés avec un faible taux de pics secondaires, ce qui permet par la suite d'effectuer un filtrage correct de la contribution des premiers voisins. Nous avons choisi une fenêtre de Kaiser décrite par la formule :

$$w(k) = \frac{I_0 \left[\tau \sqrt{1 - \left(\frac{2k - k_{\max} - k_{\min}}{k_{\max} - k_{\min}} \right)^2} \right]}{I_0[\tau]}$$

$I_0[x]$ est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0. Le paramètre τ détermine à la fois les valeurs de $w(k_{\min})$ et $w(k_{\max})$ et la courbure de la fenêtre. Nous avons choisi dans la plupart des cas $\tau = 1.4$. Les valeurs choisies pour k_{\min} et k_{\max} sont respectivement 3.3 et 12 \AA^{-1} .

Filtrage et affinement des paramètres structuraux

Dans le traitement de la contribution filtrée des premiers voisins aux oscillations, les courbes théoriques sont ajustées aux courbes expérimentales par minimisation de la fonction des moindres carrés :

$$F(k, P_i) = \sum_k \omega(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{theo}}(k, P_i)]^2$$

P_i représente les paramètres affinés et $\omega(k)$ une pondération. La somme est effectuée sur l'ensemble des points expérimentaux.

Le facteur d'accord (ou résidu) est défini par :

$$\rho = \frac{\sum_k \omega(k) [\chi_{\text{exp}}(k) - \chi_{\text{theo}}(k, P_i)]^2}{\sum_k \omega(k) [\chi_{\text{exp}}(k)]^2}$$

Les paramètres structuraux sont ajustés manuellement, puis affinés par une méthode de moindres carrés : R , rayon de coordination (déterminé à $\pm 0.02 \text{ \AA}$, sauf indication particulière); N , nombre de coordination; σ , facteur Debye-Waller, associé à la largeur de la distribution des distances interatomiques autour de l'atome absorbeur. Le libre parcours moyen du photoélectron est modélisé par $\lambda(k) = k/\Gamma$ et la valeur de Γ initialement introduite dans l'affinement des spectres des multicouches est celle déterminée dans le traitement du spectre du métal massif. Les valeurs de N et de Γ sont fortement corrélées. Γ n'est ajusté que lorsque la convergence est obtenue avec une valeur suffisamment faible du résidu. L'incertitude sur les valeurs de N et Γ est très élevée (10 à 20 %) selon que une ou deux couches de coordination sont introduites dans la modélisation. Les amplitudes de rétrodiffusion $A(k)$ et les déphasages $\varphi(k)$ sont calculés en utilisant le logiciel de calcul ab initio FEFF6 [Zabinsky 95]. Les décalages de seuil ΔE_0 pour les paires Ni-Ni et Au-Au sont obtenus par la méthode de Lee et Beni [Lee 77] sur les spectres de référence Ni métal et Au métal. Le critère de Lee et Beni permet de fixer la valeur de ΔE_0 pour un jeu de déphasages. Pour les paires Au-Ni et Ni-Au, il est nécessaire de considérer ΔE_0 comme un paramètre ajustable.

Nœud de battement

Lorsque la différence des deux distances $\Delta R = R_2 - R_1$ est telle qu'un nœud de battement soit observé dans la région du spectre EXAFS, il est possible de déduire ΔR de sa position [Martens 77] :

$$k_k = \frac{(2k+1)\pi}{2\Delta R}$$

Nous avons utilisé cette technique pour déterminer la différence entre les distances Ni-Ni et Ni-Au pour les spectres au seuil K de Ni. Dans ce dernier cas [Balzarotti 81], il faut modifier la formule de façon à prendre en compte les déphasages rétrodiffuseur différents de Ni et de Au, appelés respectivement $\phi_1(k)$ et $\phi_2(k)$.

$$k_k = \frac{(2k+1)\pi - \Delta\phi_k}{2\Delta R}$$

Avec $\Delta\phi_k = \phi_2(k_k) - \phi_1(k_k)$

Cette méthode a été utilisée avec succès pour déterminer avec précision les distances M-Si et M-M dans les siliciures de métaux de transition (M = Fe, Co) [Pirri 95].

Annexe 3 :

Angle d'incidence et déformation anisotrope en EXAFS

Pour analyser d'éventuelles manifestations de l'anisotropie de la structure cristallographique sur les spectres enregistrés en EXAFS avec des angles d'incidence différents, il est nécessaire de s'intéresser à l'anisotropie de l'environnement local de l'atome sonde. Nous nous limitons ici aux **premiers voisins** de l'atome absorbeur. L'or et le nickel présentent une structure cubique à faces centrées, l'axe de croissance étant orienté suivant la direction [111]. L'environnement local d'un atome donné présente, en se limitant aux plus proches voisins, 6 atomes dans le même plan (111) et 6 atomes situés dans les plans (111) adjacents, que nous appellerons "atomes hors plan" :

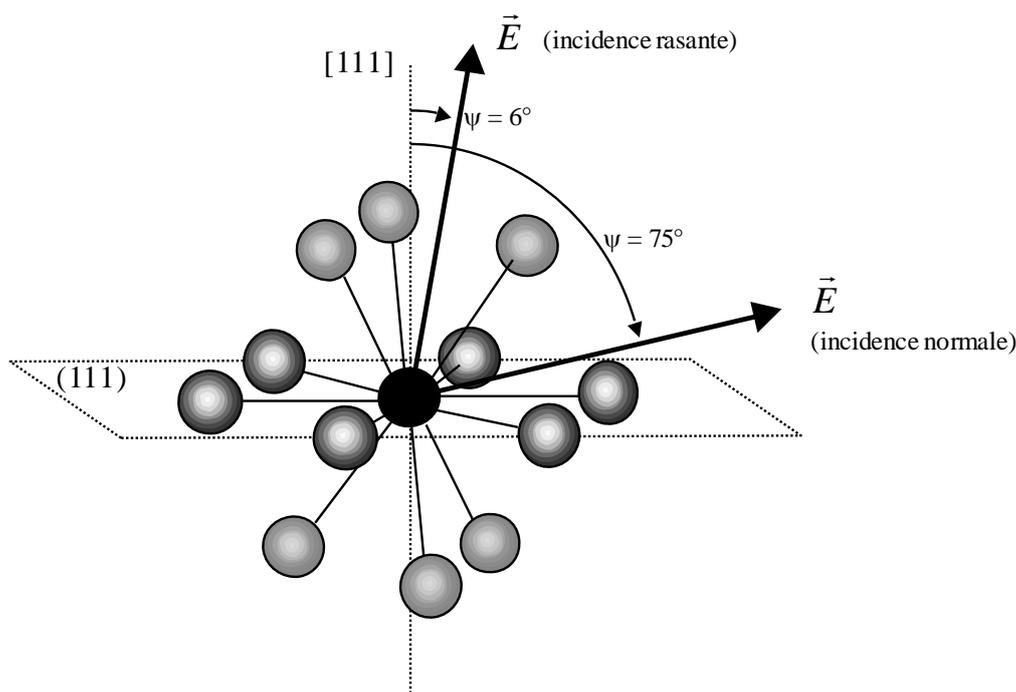


Figure 74 : Environnement local d'un atome (limité aux 1ers voisins) dans une couche d'un matériau de structure cubique à faces centrées, avec l'axe de croissance orienté suivant [111]. Le vecteur \vec{E} représente la direction de la polarisation suivant l'incidence choisie.

Il s'agit maintenant d'estimer l'effet d'une contrainte biaxiale σ , isotrope dans le plan (111), sur cet environnement. Dans notre cas, les constantes élastiques sont isotropes dans ce plan, et une telle contrainte donne lieu à une déformation élastique dans le plan $\varepsilon_{//}$, isotrope elle aussi.

Supposons par exemple que la contrainte biaxiale soit en tension, et donc $\varepsilon_{//} > 0$. Les liaisons de l'atome central avec les atomes dans le plan sont dilatées de $\varepsilon_{//}$. Par effet Poisson, la déformation ε_{\perp} suivant l'axe [111] est une contraction ($\varepsilon_{\perp} < 0$). Les liaisons hors plan, qui forment un angle $\psi = 35.3^\circ$ avec l'axe [111], vont subir deux effets :

- ▶ une variation de l'angle de liaison ψ d'une part,
- ▶ une variation de la longueur de liaison d'autre part.

Dans le cadre de la modélisation en couches de voisins qui conduit à la formule de l'EXAFS (cf. chapitre 4), les effets d'une telle déformation sur le spectre sont envisagés.

Modification des angles et des longueurs de liaison

On s'attend à ce que les variations angulaires affectant les liaisons hors plan entraînent une variation du nombre de voisins effectifs, donné par l'équation (A-25) dans le cas où l'état initial du photoélectron est de type s :

$$N^* = 3 \sum_{j=1}^N \cos^2 \alpha_j \quad (\text{A-25})$$

où α_j est l'angle entre la polarisation du rayonnement et la liaison entre l'atome absorbeur et le $j^{\text{ème}}$ atome de la couche de premiers voisins.

Connaissant la relation entre $\varepsilon_{//}$ et ε_{\perp} , on peut estimer la variation des angles de liaison hors plan : elle est de l'ordre de 0.3° pour du nickel soumis à une déformation élastique de 1% dans le plan. Le nombre de voisins effectifs N^* est fixé par les angles entre la polarisation du rayonnement incident et chaque liaison. Un écart de 0.3° sur les liaisons hors plan conduit à une variation inférieure au % sur N^* . Or cette grandeur, qui donne l'amplitude au sommet du pic des premiers voisins sur la TF, est déterminée dans l'analyse à 10% près. L'effet de la déformation sur le nombre de coordination effectif sera donc très peu visible quelle que soit l'incidence.

Considérons maintenant les distances premiers voisins, c'est-à-dire les longueurs de liaisons. Sous l'effet d'une contrainte biaxiale isotrope dans le plan (111), le tenseur des déformations dans le repère de l'échantillon est de la forme :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{//} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\perp} \end{pmatrix}$$

$\varepsilon_{//}$ est la déformation dans le plan des interfaces, ε_{\perp} est la déformation perpendiculaire aux interfaces, avec :

$$\varepsilon_{\perp} = \left(\frac{-2\nu}{1-\nu} \right)_{111} \varepsilon_{//}$$

Pour une direction quelconque, identifiée par son angle ψ avec l'axe [111], la déformation correspondante peut être obtenue en exprimant le tenseur des déformations dans une nouvelle base, dont un des axes est suivant la direction considérée. La composante du nouveau tenseur correspondant à la déformation suivant la direction associée à ψ est de la forme :

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{\psi} &= \varepsilon_{//} \sin^2 \psi + \varepsilon_{\perp} \cos^2 \psi \\ \Rightarrow \quad \varepsilon'_{\psi} &= \left(\sin^2 \psi - \frac{2\nu}{1-\nu} \cos^2 \psi \right) \cdot \varepsilon_{//} \end{aligned}$$

La variation relative de longueur d'une liaison est reliée à la déformation dans la direction de la liaison. En toute rigueur il faudrait tenir compte de la modification de l'angle de la liaison qui se produit de manière concomitante lors de la déformation. Etant donné que nous avons estimé la variation angulaire à 0.3° environ, le calcul avec $\psi = 35.3^\circ$ constitue une bonne approximation. On obtient :

- ▶ Pour Au : $\varepsilon'_{\psi} = -0.50 \cdot \varepsilon_{//}$
- ▶ Pour Ni : $\varepsilon'_{\psi} = -0.04 \cdot \varepsilon_{//}$

La variation relative de longueur des liaisons hors plan est donc de signe opposé à la déformation dans le plan pour les deux matériaux, et elle très petite pour le nickel. La différence de comportement des deux matériaux vient de la différence des coefficients de Poisson pour l'or et le nickel ($\nu_{\text{Au}} = 0.38$ et $\nu_{\text{Ni}} = 0.22$ pour l'orientation (111))

Il s'agit de savoir si, dans notre cas, il sera possible de quantifier l'effet d'une déformation sur les spectres EXAFS. Il paraît raisonnable de négliger les effets de modification d'angle des liaisons dans une telle analyse, c'est-à-dire que la variation du nombre de coordination effectif N^* suivant l'incidence n'est pas significative.

Conséquences sur le spectre EXAFS

Sous l'effet d'une contrainte biaxiale isotrope, la couche de premiers voisins d'un atome donné, située à la distance R de l'atome central, subit une séparation en deux sous-couches situées à des distances différentes : une sous-couche contenant les voisins dans le plan, située à une distance $R_p = (1+\varepsilon_{//})R$; et une sous-couche contenant les voisins hors du plan, située à une distance $R_{hp} = (1+\varepsilon'_{\psi})R$.

Considérons à présent les conséquences sur le spectre d'une telle séparation. Supposons que le nickel soit soumis à une dilatation dans le plan $\varepsilon_{//} = +1\%$, et que l'or soit soumis à une contraction dans le plan $\varepsilon_{//} = -1\%$. Il s'agit de l'ordre de grandeur des déformations dans le plan mesurées en diffraction des rayons X. Les distances des deux sous-couches de premiers voisins sont données dans le tableau suivant :

		Au	Ni
distance 1 ^{ers} voisins sans déformation (Å)		2.884	2.492
déformation $\varepsilon_{//}$ dans le plan (%)		-1%	+1%
distance de la sous-couche de premiers voisins (Å) :	▶ dans le plan (111) : R_p	2.855	2.517
	▶ hors du plan (111) ($\psi = 35.3^\circ$): R_{hp}	2.898	2.491

Tableau 7: Modification des distances premiers voisins dans le plan et hors plan sous l'effet d'une déformation élastique, dans l'or et dans le nickel.

On peut remarquer que la différence entre les distances associées à chaque sous-couche est plus importante dans le cas de l'or (0.043 Å) que dans celui du nickel (0.026 Å), du fait de la faible contraction des liaisons hors plan dans le nickel.

La conséquence de la déformation attendue sur les TF des oscillations est un dédoublement du pic des premiers voisins, l'amplitude de chaque "sous-pic" étant donnée par le nombre effectif de voisins de la sous-couche concernée, pour l'incidence concernée. Par souci de simplification, supposons que la polarisation est parfaitement alignée avec l'axe <111> en incidence rasante, et parfaitement perpendiculaire à cet axe en incidence normale. On peut alors calculer simplement les nombres effectifs associés aux deux sous-couches.

Lorsque plusieurs sous-couches de voisins ne sont séparées que par un faible écart de distance ($\Delta R \leq 0.3$ Å), ce qui est le cas ici, un pic unique est observé sur la TF et sa position est donnée par [Stern 88, p488] :

$$R(\psi) = \frac{\sum_i \frac{N_i^*(\psi)}{R_i}}{\sum_i \frac{N_i^*(\psi)}{R_i^2}}$$

N_i^* est le nombre de coordination effectif de la sous-couche i , situé à la distance R_i . Il dépend de l'angle de polarisation ψ . Dans notre cas, les voisins peuvent être séparés en N_p^* voisins dans le plan et N_{hp}^* voisins hors plan.

Le tableau suivant reporte alors les positions auxquelles on devrait trouver le pic de premiers voisins sur la TF dans les deux incidences, calculées à partir des longueurs de liaisons du Tableau 7, pour du nickel dilaté de 1% et de l'or contracté de 1%. Les nombres de coordination effectifs sont calculés à partir de formule valable pour les seuils K ou L_1 (équation (A-1)). Un traitement plus complet pour le seuil L_3 de Au, pour lequel l'orbitale de l'électron dans l'état initial n'est pas sphérique, aurait tendance à réduire les effets d'anisotropie [Stern 88, p485].

	Au		Ni	
	Incidence rasante	Incidence normale	Incidence rasante	Incidence normale
N_p^* voisins dans le plan	0	9	0	9
Distance dans le plan R_p	2.855		2.517	
N_{hp}^* voisins hors du plan	12	3	12	3
Distance hors plan R_{hp}	2.898		2.491	
Position R_{pic} du pic "moyen" en Å	2.898	2.866	2.491	2.510
Différence de position du pic $\Delta R_{pic} = R_{pic}^{normale} - R_{pic}^{rasante}$	-0.032 Å		0.019 Å	

Tableau 8 : Estimation des positions des pics des premiers voisins pour une déformation élastique anisotrope. Les calculs sont faits pour des déformations dans le plan (111) de -1% pour Au et de +1% pour Ni.

La déformation élastique donne lieu à une séparation en deux sous-couches de premiers voisins situées à des distances différentes, et les deux contributions ne peuvent pas être séparées dans l'analyse. Les variations de distance sont de signe opposés pour les deux sous-couches, ce qui tend à minimiser les conséquences sur les spectres EXAFS de la déformation anisotrope.

Ainsi d'une manière générale, la position du pic de premiers voisins sur la TF est différente suivant l'incidence, mais cette différence est faible (-0.032 Å pour Au, 0.019 Å pour Ni). Or la valeur de 1% utilisée pour les estimations est une borne supérieure dans nos échantillons (cf. chapitre 4), et l'anisotropie a été surestimée par souci de simplicité dans le cas de Au. Il apparaît que l'estimation conduit, malgré des différences de distances entre sous-couches qui peuvent être significatives, à des déplacements de pics qui sont de l'ordre de l'incertitude de l'EXAFS.

Références bibliographiques

- ▶ **Abadias G.**, *Etude théorique et expérimentale de la métastabilité d'alliages AuNi déposés par épitaxie par jets moléculaires*, Thèse de doctorat, Inst. Nat. Polytechnique de Grenoble (1998-a)
- ▶ **Abadias G., Marty A., Gilles B.**, *Influence of epitaxial stress, on spinodal decomposition in binary alloys with large size effect : application to the Au-Ni system*, *Acta. Mater.*, **46**(18), 6403 (1998-b)
- ▶ **Abadias G., Shuster I., Marty A., Gilles B.**, *Epitaxial-strain-stabilized ordering in $Au_{1-x}Ni_x$ alloy thin films grown by MBE*, *Phys. Rev. B*, **61**(10), 6495 (2000)
- ▶ **Abermann R., Koch. R.**, *Internal stress in Ag, Cu and Au films*, *Thin Solid Films*, **129**, 79 (1985)
- ▶ **Aburano R.D., Hawong Hong, Roesler J.M., Chung K., Lin D.-S., Zschack P., Chen H., Chiang T.-C.**, *Boundary-structure determination of Ag/Si(111) interfaces by x-ray diffraction*, *Phys. Rev. B*, **52** (3), 1839 (1995)
- ▶ **Adda Y., Philibert J.**, *La diffusion dans les solides*, P.U.F. (1966)
- ▶ **Baker S.P., Bain J.A., Clemens B.M., Nix W.D.**, *Interfacial structure and mechanical properties of compositionnally modulated Au-Ni thin films*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **343**, 555 (1994)
- ▶ **Balzarotti A., Comin F., Incoccia L., Mobilio S., Piacentini M., Savoia A.**, *Inner Shell and X-ray Physics of Atoms and Solids*, New-York, Plenum (D.J. Fabian, H. Kleinpoppen and L.M. Watson éditeurs), p. 723 (1981)
- ▶ **Bayle P., Deutsch T., Gilles B., Lancon F., Marty A., Thibault J.**, *Quantitative analysis of the deformation and chemical profiles of strained multilayers*, *Ultramicroscopy*, **56**(1-3), 94 (1994)
- ▶ **Bayle-Guillemaud P., Thibault J.**, *Structural evolution in Au[001]/Ni molecular-beam epitaxy multilayers with Ni thickness : comparison with Ag/Ni and Au/Co systems*, *Phil. Mag. A*, **77**(2), 475 (1998)
- ▶ **Bigault T.**, *Mise au point d'un dispositif de mesure de contrainte en cours de croissance*, Rapport de stage de DEA, Univ. Aix-Marseille III (1997)
- ▶ **Bérar J.F., Simon J.P., Ferrer J.L., Dallé D.**, *D2AM: A CRG Beamline at ESRF for Material Science Studies*, *Mat. Sci. Forum*, **228**, 223 (1996)

Description de la ligne sur le site internet : http://www.esrf.fr/exp_facilities/BM2/

- **Bevington P. R.**, *Data reduction and error analysis for the physical sciences*, McGraw-Hill, New York (1969)
- **Bochi G., Ballentine C.A., Inglefield H.E., Thompson C.V., O’Handley R.C., Hug H.J., Stiefel B., Moser A., Güntherodt H.J.**, *Perpendicular magnetic anisotropy, domains, and misfit strain in epitaxial Ni/Cu_{1-x}Ni_x/Cu/Si (001) thin films*, Phys. Rev. B, **52**, 7311 (1995)
- **Chappert C., Bruno P.**, *Magnetic anisotropy in metallic ultrathin films and related experiments on Co films*, J. Appl. Phys., **64**(10), 5736 (1988)
- **Chaudhari P.**, *Grain growth and stress relief in thin films*, J. Vac. Sci. Technol., **9**(1), 520 (1972)
- **Clemens B.M., Bain J.A.**, *Stress determination in textured thin films using X-ray diffraction*, MRS bulletin, juillet (1992)
- **Cromer D.T., Liebermann D.**, Acta. Cryst. **A37**, 267 (1981)
- **Dahmen K., Lehwald S., Ibach H.**, *Bending of crystalline plates under the influence of surface stress – a finite element analysis*, Surf. Sci., **46**, 161 (2000)
- **Daley R.S., Charatan R.M., Williams R.S.**, *An investigation of the Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Ag surface by Li⁺ surface collision ion scattering spectroscopy*, Surf. Sci., **140**(1-3), 136 (1990)
- **Degand G.**, *Mesure de contrainte de surface : mise au point d'une méthode expérimentale et application au silicium*, Thèse de doctorat, Univ. Aix-Marseille III (1997)
- **De Santis M., De Andres A., Raoux D., Maurer M., Ravet M. F., Piecuch M.**, *Anomalous x-ray diffraction of an hexagonal Fe/Ru superlattice*, Phys. Rev. B, **46**, 15465-15471 (1992)
- **Dirac P.A.M.**, Proc. R. Soc. London, **A 114**, 243; 710 (1927)
- **Dumas P., Chabal Y.J., Gunther R., Taleb Ibrahimi A., Petroff Y.**, *Vibrational characterization and electronic properties of long range-ordered, ideally hydrogen-terminated Si(111)*, Prog. in Surf. Sci., **48**(1-4), 313 (1995)
- **Ferrer J.-L., Simon J.-P., Bérrar J.-F., Caillot B., Fanchon E., Kaikati O., Arnaud S., Guidotti M., Pirocchi M., Roth M.**, *D2AM, a beamline with a high-Intensity point-focusing fixed-exit monochromator for multiwavelength Anomalous Diffraction experiments*, J. Synchrotron Rad., **5**(6), 1346 (1998)

- **Flinn P. A., Gardner D. S., Nix W. D.,** *Measurement and interpretation of stress in aluminum-based metallization as a function of thermal history*, IEEE transactions on electron devices, **ED-34** (3), 689 (1987)
- **Floro J.A., Chason E., Lee S.R., Twesten R.D., Hwang R.Q., Freund L.B.,** *Real-time stress evolution during $Si_{1-x}Ge_x$ heteroepitaxy : dislocations, islanding and segregation*, J. Electr. Mat., **26**(9), 969 (1997)
- **Fricke H.,** Phys. Rev., **16**, 202 (1920)
- **Fullerton E.E., Schuller I. K., Vanderstraeten H., Bruynseraede Y.,** *Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction*, Phys. Rev. B, **45**, 9292-9310 (1992)
- **Fullerton E.E.,** *SUPREX user's manual* (1994)
- **Ghaisas S.V., Madhukar A.,** *Influence of compressive and tensile strain on growth mode during epitaxial growth: a computer simulation study*, Appl. Phys. Lett., **53**(17), 1599 (1988)
- **Gladyszewski G.,** *High resolution studies of interfacial effects by small and large angle x-ray diffraction*, Thin solid films, **204**, 473 (1991)
- **Gillin W.P., Dunstant D.J.,** *Strain end interdiffusion in semiconductor heterostructures*, Phys. Rev. B, **50**(11), 7495 (1994)
- **Glas F.,** *Thermodynamics of a stressed alloy with a free surface : coupling between the morphological and compositional instabilities*, Phys. Rev. B, **55**, 11277 (1997)
- **Good B., Bozzolo G. H., Ferrant J.,** *Surface segregation in Cu-Ni alloys*, Phys. Rev B, **48**(24), 18284 (1993)
- **Good B., Bozzolo G. H., Abel P. B.,** *Surface segregation in ternary alloys*, Surf. Sci., **454-456**, 602 (2000)
- **Gräf D., Bauer-Mayer S., Schnegg A.,** *Reaction of NH_4F/HF solutions on Si (100) and Si (111) surfaces*, J. Vac. Sci. Technol. A, **11**(4) 940 (1993)
- **Grandjean N., Massies J., Leroux M.,** *Monte Carlo simulation of In surface segregation during the growth of $In_xGa_{1-x}As$ on GaAs(001)*, Phys. Rev. B, **53**(3), 998 (1996)
- **Grilhé J.,** *Study of roughness formation induced by homogeneous stress at the free surfaces of solids*, Acta Metall. Mater., **41**(3), 909 (1993)
- **Grindfel'd M.A.,** Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **290**, 1358 (1986)
- **Grunder M., Gräf D., Hahn P.O., Schnegg A.,** *Wet chemical treatment of Si surfaces : chemical composition and morphology*, Solid State Technol., February, 69 (1991)

- **Guichet C.**, *Mise au point de miroirs multicouches aux caractéristiques bien déterminées pour l'élaboration d'une optique X-UV à haute performance*, Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III (1996)
- **Henzler M., Lüer T., Burdach A.**, *Nonmetallic conductivity of epitaxial monolayers of Ag at low temperatures*, Phys. Rev. B, **58** (15), 10046 (1998)
- **d'Heurle F.M., Harper J.M.E.**, *Note on the origin of intrinsic stresses in thin films deposited via evaporation and sputtering*, Thin Solid Films, **171**, 81 (1989)
- **Higashi G.S., Chabal Y.J., Trucks G.W., Raghavachari K.**, *Ideal hydrogen termination of the Si (111) surface*, Appl. Phys. Lett., **56**(7), 656 (1990)
- **Hoffmann R.W.**, *Stresses in thin films : the relevance of grain boundaries and impurities*, Thin Solid Films, **34**, 185 (1976)
- **Horn-von Hoegen M., Schmidt T.**, *Lattice accommodation of low-index planes : Ag(111) on Si(001)*, Phys. Rev. B, **52** (15), 10764 (1995)
- **Hugenschmidt M.B., Hitzke A., Jürgen Behm R.**, *Island assisted surface alloying observed after Ni deposition on Au(110)-(1 X 2)*, Phys. Rev. Lett, **76**(14), 2535 (1996)
- **Ibach H.**, *The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures*, Surf. Sci. Reports, **29**(5-6), 193 (1997)
- **Ishizaka A., Shiraki Y.**, *Low temperature surface cleaning of silicon and its application to silicon MBE*, J. Electrochem. Soc., **133**(4), 666 (1986)
- **Jałochowski M., Bauer E.**, *Resistance oscillations and crossover in ultrathin gold films*, Phys. Rev. B, **37** (15), 8622 (1988)
- **Kern R. Le Lay G., Metois J.J.**, *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy*, in Current Topics in Materials Science, ed. Kaldis E. (North-Holland, Amsterdam, 1979), Vol. 3, p131
- **Kern R., Müller P.**, *Elastic relaxation of coherent epitaxial deposits*, Surf. Sci., **392**, 103 (1997)
- **Kern W.**, *The evolution of silicon wafer cleaning technology*, J. Electrochem. Soc., **137**(6), 1887 (1990)
- **Kief M.T., Egelhoff W.F. Jr.**, *Growth and structure of Fe and Co thin films on Cu(111), Cu(100), and Cu(110): A comprehensive study of metastable film growth*, Phys. Rev. B, **47**, 10785 (1993)
- **Kim S.-K., Koo Y.-M., Chernov V.A.**, *Diffuse interface and strain anisotropy in Co/Pd(111) multilayers by polarized EXAFS study*, J. Phys. IV, **7**(C2), 1097 (1997)

- **Kim Y.-S., Shin S.-C.,** *In situ stress measurements of Co/Pd multilayer films using an optical non-contact displacement detector*, Thin Solid Films, **258**, 128 (1995)
- **Kleint C., Brzóska K.-D.,** *Thermal desorption spectroscopy on silicon*, Surf. Sci., **231**, 177 (1990)
- **Kloholm E., Berry B.S.,** *Intrinsic stress in evaporated metal films*, J. Electrochem. Soc., **115**(8), 823 (1968)
- **Koch R.,** *Growth and properties of ultrathin epitaxial layers*, Elsevier Science, King D.A. and Woodruff D.P., editors (1997)
- **Krönig R.,** Zeit. Physik, **70**, 317 (1931)
- **Kuk Y., Silvermann P. J., Buck T. M.,** *Structure of segregated Au layers on Ni(110)-0.8 at. % Au alloy by scanning tunneling microscopy*, Phys. Rev. B, **36**(6), 3104 (1987)
- **Labat S.,** *Réalisation d'un appareillage des mesures de contraintes dans les couches minces et les multicouches*, Rapport de stage de DEA, Univ. Aix-Marseille III (1994)
- **Labat S.,** *Contrainte et déformation dans des multicouches Au/Ni (111) : rôle des interfaces et de la microstructure*, Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille III (1998)
- **Labat S., Gergaud P., Thomas O., Gilles B., Marty A.,** *Segregation and strain relaxation in Au/Ni multilayers : an in situ experiment*, Appl. Phys. Lett., **75**(7), 914 (1999)
- **Labat S., Gergaud P., Thomas O., Gilles B., Marty A.,** *Interdependence of elastic strain and segregation in metallic multilayers : An X-Ray diffraction study of (111) Au/Ni multilayers*, Journ. of Appl. Phys., **87**(3), 1172 (2000)
- **Lamelas F. J., He H. D., Clarke R.,** *Numerical modeling of superlattice x-ray scattering intensities*, Phys.Rev. B, **43**, 12296 (1991)
- **Lee P.A., Beni G.,** Phys. Rev. B, **15**, 2862 (1977)
- **Lieven J.L., Fonstad C.G.,** Appl. Phys. Lett., **51**, 1173 (1987)
- **Locquet J.P., Neerink D., Stockman L., Bruynseraede Y., Schuller I.K.,** *Long-range order and lattice mismatch in metallic superlattices*, Phys. Rev. B, **38**, 3572 (1988)
- **Locquet J.P., Neerink D., Stockman L., Bruynseraede Y., Schuller I.K.,** *Discrete and continuous disorder in superlattices*, Phys. Rev. B, **39**, 13338 (1989)
- **Lytle F.W., Sayers D.E., Stern E.A.,** *Extended x-ray absorption fine structure technique. II. Experimental practice and selected results*, Phys. Rev. B, **11**(12), 4825 (1975)

- **Mahodaux C.**, *Les contraintes dans les matériaux diélectriques en couche mince : empilements, évolution avec le recuit et l'implantation*, Thèse de doctorat, Univ. d'Aix-Marseille III (1999)
- **Marcus P.M.**, *Bending of film-substrate system by epitaxy*, Phys. Rev. B, **53**(11), 7460 (1996)
- **Marsot N.**, *Croissance et structure des couches minces magnétiques Co/Au*, Thèse de doctorat, Univ. de Paris-Sud (1999)
- **Martens G., Rabe P., Schwentner N., Werner A.**, Phys. Rev. Lett., **39**, 1411 (1977)
- **Martinez R.E., Augustyniak W.M., Golovchenko J.A.**, *Direct measurement of surface stress*, Phys. Rev. Lett., **64**(9), 1035 (1990)
- **Massalski T.B.**, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., ASM International (1990)
- **Matthews J.W., Crawford J.L.**, *Accommodation of misfit between single-crystal films of nickel and copper*, Thin Solid Films, **5**, 187 (1970)
- **Matthews J.W., Blakeslee A.E.**, J. Cryst. Growth, **27**, 118 (1974); **29**, 273 (1975); **32**, 265 (1976)
- **Meyer G., Reider K.H.**, *Low temperature STM study of the growth of ultrathin Ag films on Si(111) 7x7*, Surf. Sci., **331-333**, 600 (1995)
- **Michalovicz A.**, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1990)
- **Michalovicz A.**, J. Phys. III-C2, 235-237 (1997)
- **Michler J., Mernoux M., von Kaenel Y., Haouni A., Lucazeau G., Blank E.**, *Residual stress in diamond films : origin and modeling*, Thin Solid Films, **357**, 189 (1999)
- **Müller P., Kern R.**, *About the measurement of the absolute isotropic surface stress of crystals*, Surf. Sci., **301**(1-3), 386 (1994)
- **Müller P., Kern R.**, *The physical origin of the two-dimensional towards three-dimensional coherent epitaxial Stranski-Krastanov transition*, Surf. Sci., **102**, 6 (1996)
- **Müller P., Thomas O.**, *Asymptotic behaviour of stress establishment in thin films*, Surf. Sci., **465**, 764 (2000)
- **Naik R., Kota C., Payson J.S., Dunifer G.L.**, *Ferromagnetic resonance studies of epitaxial Ni, Co, and Fe films grown on Cu(100)/Si(100)*, Phys. Rev. B, **48** (2), 1008 (1993)
- **Nakajima K., Sawada H., Katayama T., Miyazaki T.**, *Effects of the surface and interface on the magneto-optical properties in (Co, Ni)/Cu(001) ultrathin films*, Phys. Rev. B, **54**(22), 15950 (1996)

- **Nedelmann L., Müller B., Fischer B., Kern K., Erdös D., Wollschläger J., Henzler M.,** *A comparative STM and SPA-LEED study of the evolution of strain induced stripe pattern on Cu/Ni(100)*, Surf. Sci., **376**, 113 (1997)
- **Nix W.D., Clemens B.M.,** *Crystallite coalescence : a mechanism for intrinsic tensile stress in thin films*, J. Mater. Res., **14**(8), 3467 (1999)
- **Nötzel R., Temmyo J., Tamamura T.,** *Self-organized growth of InGaAs quantum disks*, Nature, **369**(6476), 131 (1994)
- **Peyla P., Vallat A., Misbah C.,** *Elastic interaction between defects on a surface*, J. Cryst. Growth, **201/202**, 97 (1999)
- **Pflitsch C., David R., Verdheij L.K., Franchy R.,** *Room temperature growth of Fe on Cu(110)*, Surf. Sci., **468**, 137 (2000)
- **Piech M., Nevot L.,** *X-ray and neutron characterization of multilayer systems*, Mat. Sci. For., **59&60**, p93 (1990)
- **Pirri C., Tuilier M.-H., Wetzel P., Hong S., Bolmont D., Gewinner G., Cortès R., Heckmann O., Von Känel H.,** *Iron environment in pseudomorphic iron silicides epitaxially grown on Si(111)*, Phys Rev. B, **51**, 2302 (1995)
- **Pleth Nielsen L., Besebbacher F., Stensgaard I., Laegsgaard E., Endgahl C., Stolze P., Jacobsen K.W., Norskov J.K.,** *Initial growth of Au on Ni(110): surface alloying of immiscible metals*, Phys. Rev. Lett., **71**(5), 754 (1993)
- **Proietti M.G., Renevier H., Hodeau J.L., García J., Bérrar J.F., Wolfers P.,** *The Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS) spectroscopy applied to the study of III-V strained semiconductors*, Phys. Rev. B, **59**(8), 5479 (1999)
- **Prouzet E., Michalowicz A., Allali N.,** *Analytical development of the hard-sphere based radial distribution function for EXAFS analysis of disordered compounds*, J. Phys. IV, **7**(C2), 261 (1997)
- **Ramaswamy V., Clemens B.M., Nix W.D.,** *Stress evolution during growth of sputtered Ni/Cu Multilayers*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **528**, 161 (1998)
- **Raynerd G., Doust T.N., Venables J.A.,** *Competing processes and controlling energies at the Ag/Si(111) interface*, Surf. Sci., **261**, 251 (1992)
- **Renaud G., Motta N., Lançon F., Belakhovsky M.,** *Topological short-range disorder in Au_{1-x}Ni_x solid solutions : An extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy and computer-simulation study*, Phys. Rev. B, **38**(9), 5944 (1988)
- **Roussel J.M., Saul A., trégliia G., Legrand B.,** *Flux dependence of the surfactant effect in Ni / Ag (100): a theoretical study*, Surf. Sci., **352-354**, 562 (1996)

- **Roussel J.M., Saúl A., Trégliá G., Legrand B.**, *Microstructure of the surfactantlike effect in Ni/Ag(100) and (111)*, Phys. Rev. B, **55**(16), 10931 (1997)
- **Roussel J.M.**, *Modélisation de la dissolution d'un dépôt métallique lors d'une hétéroépitaxie*, Thèse de doctorat, Université d'Aix-Marseille II (1999)
- **Ruban A. V., Skriver H. L.**, *Calculated surface segregation in transition metal alloys*, Comp. Mat. Sci., **15**, 119 (1999)
- **Sasaki S.**, KEK Report, 88-14, 1-136 (1989). Tables disponibles sur le site internet: <http://www.esrf.fr/computing/expg/subgroups/theory/DABAX/>
- **Sayers D.E., Lytle F.W., Stern E.A.**, *Advances in X-Ray analysis*, ed. Plenum, New York, **13**, 248 (1970)
- **Senhaji A.**, *Etude théorique du dépôt de couches minces métalliques : de la structure électronique à la cinétique*, Thèse de doctorat, Univ. de Paris-Sud (1993)
- **Schieffer P., Tuilier M.-H., Hanf M.-C., Krembel C., Gewinner G., Magnan H., Chanderis D.**, *Atomic structure of the surface alloy formed by a room-temperature-deposited Mn monolayer on Ag(001)*, Phys. Rev. B, **57**, 15507 (1998)
- **Shull A.L., Spaepen F.**, *Measurement of stress during vapor deposition of copper and silver thin films and multilayers*, J. Appl. Phys., **80**(11), 6243 (1996)
- **Shull A.L., Zolla H.G., Spaepen F.**, *In situ study of stresses in Ag/Cu thin film multilayers during deposition*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **356**, 345 (1995)
- **Schuller I.K., Grimsditch M., Chambers F., Devane G., Vanderstraeten H., Neerink D., Locquet J.P., Bruynseraede Y.**, *Coherency of interfacial roughness in GaAs/AlAs superlattices*, Phys. Rev. Lett. **65**, 1235 (1990)
- **Schweitz K.O., Böttiger J., Chevallier J., Feidenhans'l R., Nielsen M.M., Rasmussen F.B.**, *Interface stress in Au/Ni multilayers*, J. Appl. Phys., **88**(3), 1401 (2000)
- **Simon J.P., Geissler E., Hecht A.M., Bley F., Livet F., Roth M., Ferrer J.L., Fanchon E., Cohen-Addad C., Thierry J.C.**, *Design of mirror and monochromator crystals for a high-resolution multiwavelength anomalous diffraction beam line on a bending magnet at the ESRF*, Rev. Sci. Instrum., **63**(1), 1051 (1992)
- **Spaepen F.**, *Interfaces and stresses in thin films*, Acta. Mater., **48**, 31 (2000)
- **Spencer B.J., Voorhees P.W., Davis S.H.**, *Morphological instability in epitaxially strained dislocation-free solid films*, Phys. Rev. Lett., **67**, 3696 (1991)
- **Sprenger J.W., Shirokoff J., Erb U.**, *Preferred orientation of fcc metals on amorphous silica*, Scripta metall., **23**, 1531 (1989)

- ▶ **Stern E.A.**, *Theory of the extended x-ray-absorption fine structure*, Phys. Rev. B, **10**(8), 327 (1974)
- ▶ **Stern E.A., Sayers D.E., Lytle F.W.**, *Extended x-ray-absorption fine structure technique. III. Determination of physical parameters*, Phys. Rev. B, **11**(12), 4836 (1975)
- ▶ **Stern E.A.**, *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, ed. D.C. Koningsberger et R. Prins, New York (1988)
- ▶ **Stragier H., Cross J.O., Rehr J.J., Sorensen L.B.**, *Diffraction Anomalous Fine Structure: a new X-Ray structural technique*, Phys. Rev. Lett., **21**, 3064 (1992)
- ▶ **Streitz F.H., Cammarata R.C., Sieradzki K.**, *Surface-stress effects on elastic properties. I. thin metal films*, Phys. Rev. B, **49**(15), 10699 (1994)
- ▶ **Stoney G.G.**, Proc. R. Soc. London Ser., A, **82**, 172 (1909)
- ▶ **Teo B.K.**, *EXAFS, Basic Principles and data analysis*, Berlin, Springer Verlag (1986)
- ▶ **Tersoff J.**, *Competing relaxation mechanisms in strained layers*, Phys. Rev. Lett., **72**(22), 3570 (1994)
- ▶ **Tersoff J.**, *Stress-induced roughening in epitaxial growth*, Appl. Surf. Sci., **102**, 1 (1996-a)
- ▶ **Tersoff J.**, *Stress-driven alloy decomposition during step-flow growth*, Phys. Rev. Lett., **77**(10), 2017 (1996-b)
- ▶ **Tok E.S., Woods N.J., Zhang J.**, *RHEED and SIMS studies of germanium segregation during growth of SiGe/Si heterostructures; a two-site exchange model with growth rate dependence*, J. Cryst. Growth, **209**, 321 (2000)
- ▶ **Tôkei Zs., Beke D.L., Bernardini J., Rolland A.**, *Mass transport of nickel in close proximity of Ni/Cu (111) interface : an AES study*, Script. Mater., **39**(8), 1127 (1998)
- ▶ **Tréglia G., Legrand B.**, *Surface-sandwich segregation in Pt-Ni and Ag-Ni alloys: Two different physical origins for the same phenomenon*, Phys. Rev. B, **35**(9), 4338 (1987)
- ▶ **Tréglia G., Legrand B., Maugain P.**, *Surface segregation in CuNi and AgNi alloys formulated as an area-preserving map*, Surf. Sci., **225**, 319 (1990)
- ▶ **Tromp R.M., Denier van der Gon A.W., Reuter M.C.**, *Surface stress as a driving force for interfacial mixing*, Phys. Rev. Lett., **68**(15), 2313 (1992)
- ▶ **Venables J.A., Derrien J., Janssen A.P.**, *Direct observation of the nucleation and growth modes of Ag/Si(111)*, Surf. Sci., **95**, 411 (1980)
- ▶ **Walker F.J., Specht E.D., McKee R.A.**, *Film/substrate registry as measured by anomalous X-ray scattering at a reacted, epitaxial Cu/Si(111) interface*, Phys. Rev. Lett., **67** (20), 1531 (1991)

- **Williams F.L., Boudart M.**, *J. Catal.*, **30**, 438 (1973)
- **Woicik J.C., Bouldin C.E., Bell M.I., Cross J.O., Tweet D.J., Swanson B.D., Zhang T.M., Sorensen L.B., King C.A., Hoyt J.L., Pianetta P., Gibbons J.F.**, *Conservation of bond lengths in strained Ge-Si layers*, *Phys. Rev. B*, **43**(3), 2419 (1991)
- **Woicik J.C., Pellegrino J.G., Southworth S.H., Shaw P.S., Karlin B.A., Bouldin C.E., Miyano K.E.**, *Accommodation of strain in ultrathin InAs/GaAs films*, *Phys. Rev. B*, **52**, R2281 (1995)
- **Wolfers P.**, *J. Appl. Cryst.*, *MXD : A general least-squares program for non-standard crystallographic refinements*, **23**, 554-557 (1990)
- **Zabinsky S. I., Rehr J. J., Ankudinov A., Albers R. C., Eller M. J.**, *Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra*, *Phys. Rev. B*, **52**, 2995-3009 (1995)