



**HAL**  
open science

# Etude de la formation et de l'oxydation de couchesminces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur unmonocristal de Ni(111)

Séverine Le Pévédic

► **To cite this version:**

Séverine Le Pévédic. Etude de la formation et de l'oxydation de couchesminces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur unmonocristal de Ni(111). Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : . tel-00165301

**HAL Id: tel-00165301**

**<https://theses.hal.science/tel-00165301>**

Submitted on 25 Jul 2007

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

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

Thèse de Doctorat de  
l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI

Spécialité : Physique des Surfaces

Présentée par

Séverine LE PÉVÉDIC

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Etude de la formation et de l'oxydation de couches  
minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un  
monocristal de Ni(111)

soutenue le 16/02/2007 devant le jury composé de :

Sylvie BOURGEOIS	Rapporteur
Bernard LEGRAND	Rapporteur
Claude HENRY	Examinateur
Philippe MARCUS	Examinateur
William SACKS	Examinateur
Didier SCHMAUS	Directeur de thèse



*A la mémoire de mes grands-parents Marie-Françoise et Joseph*



# Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été menés à l'Institut des NanoSciences de Paris (Universités Paris VI - Paris VII / CNRS) au sein de l'équipe "Couches nanométriques : formation, interfaces, défauts".

Sylvie Bourgeois et Bernard Legrand m'ont fait l'honneur et la grande joie d'accepter la lourde tâche de rapporteur. Je remercie également Claude Henry et Philippe Marcus d'avoir accepté d'évaluer ce travail ainsi que William Sacks d'avoir présidé ce jury.

J'adresse de chaleureux remerciements à Claudine Noguera, directrice de l'Institut des NanoSciences de Paris, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et pour son intérêt pour mes travaux tout au long de ma thèse.

Toute ma reconnaissance va à Didier Schmaus, qui a assuré la direction de cette thèse, et à Camille Cohen. Merci de m'avoir tant appris ces quatre dernières années, d'avoir toujours répondu présent, d'avoir été si enthousiastes pour ce travail et finalement d'avoir relu avec tant d'attention ce manuscrit qui en a gagné en cohérence et clarté.

Je souhaite également remercier tous les « habitants » du sous-sol de Jussieu : Ian, Emrick, Alain, Julius, Georges, Marie, Catherine, Isabelle, Jean-Jacques, Jean-Pierre, Christophe, Emily, Nasser, Erwan, Jacques, sans oublier ceux qui sont partis profiter d'une retraite bien méritée à savoir François, Bernard et Jean-Louis.

Je tiens à témoigner ma gratitude à Bernard Croset qui a si bien assumé son rôle de parrain au cours de ces années, à Geoffroy Prévot pour toutes les discussions fructueuses et les expériences effectuées ensemble et à Emmanuelle Lacaze pour les expériences d'AFM. Je remercie également Jean-Michel Desvignes (Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique - Université Paris Sud/CNRS - Orsay) pour les expériences de diffraction des rayons X ainsi que Lorena Klein (Laboratoire de Physicochimie des Surfaces - ENSCP - Paris) pour avoir repoli de manière absolument remarquable notre cristal. Plus généralement, je remercie toutes les personnes de l'INSP que j'ai rencontrées au cours de ces années de thèse : Jean-Louis, Jürgen, Camille, Yves, Olivier, Jacques, Rémy, Romain, Dominique, Laurent, Charlotte, Marie-Claire, Natalia, Elisabeth, Christelle... et j'en oublie probablement.

Enfin je n'aurai pas de mots assez forts pour te remercier Eric d'avoir été si présent ces sept dernières années, de m'avoir toujours encouragée, soutenue et aidée dans les moments de difficulté et de doute, de m'avoir supportée pendant la rédaction de ce mémoire et plus simplement d'être toi et de m'aimer autant.

Mille mercis à mes parents et ma sœur qui m'ont soutenue de manière indéfectible à travers toutes les étapes de ma formation et ceci depuis le premier jour. Je souhaiterais enfin dédier ce travail de thèse à mes grands-parents, Marie-Françoise et Joseph, qui m'ont toujours soutenue et encouragée tout au long de ma scolarité. J'espère que vous êtes fiers de moi, où que vous soyez. Vous nous manquez terriblement.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>v</b>
<b>Introduction</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Etat des connaissances sur Al, Ni et leurs alliages</b>	<b>1</b>
1.1 Quelques données sur l'aluminium et le nickel . . . . .	1
1.2 Les alliages Al-Ni . . . . .	2
1.2.1 Données thermodynamiques et cristallographiques . . . . .	3
1.2.2 Caractéristiques structurales des composés Ni <sub>3</sub> Al et NiAl stœ- chiométriques . . . . .	5
1.2.2.1 Le composé Ni <sub>3</sub> Al . . . . .	6
1.2.2.2 Le composé NiAl . . . . .	6
1.2.2.3 Divers plans de bas indices de Ni <sub>3</sub> Al et NiAl (en volume et en surface) . . . . .	7
1.2.3 Défauts de stœchiométrie dans Ni <sub>3</sub> Al et NiAl . . . . .	8
1.2.4 Diffusion dans les alliages Al-Ni . . . . .	10
1.2.4.1 Diffusion dans L1 <sub>2</sub> -Ni <sub>3</sub> Al . . . . .	11
1.2.4.2 Diffusion dans B2-NiAl . . . . .	12
1.3 Travaux antérieurs sur la formation de couches minces d'alliages Al-Ni .	13
<b>2 Etat des connaissances sur les oxydes d'Al, de Ni et de leurs alliages</b>	<b>17</b>
2.1 Quelques données sur les oxydes d'aluminium et de nickel . . . . .	18
2.1.1 Quelques données sur NiO . . . . .	18
2.1.2 Quelques données sur Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	20
2.1.3 Structures de volume et de surface de l'alumine $\alpha$ massive (co- rindon) . . . . .	22
2.1.3.1 Structure de volume de l'alumine $\alpha$ massive . . . . .	22
2.1.3.2 Structures de la surface (0001) de l'alumine $\alpha$ massive	23
2.2 Travaux antérieurs sur l'oxydation de Ni <sub>3</sub> Al et de NiAl . . . . .	25
2.2.1 Oxydation d'un monocristal de NiAl . . . . .	26
2.2.1.1 Oxydation d'un monocristal de NiAl(110) . . . . .	26
2.2.1.2 Oxydation d'un monocristal de NiAl(100) . . . . .	29
2.2.1.3 Oxydation d'un monocristal de NiAl(111) . . . . .	31
2.2.2 Oxydation d'un monocristal de Ni <sub>3</sub> Al . . . . .	32



2.2.2.1	Oxydation d'un monocristal de Ni <sub>3</sub> Al(110) . . . . .	32
2.2.2.2	Oxydation d'un monocristal de Ni <sub>3</sub> Al(100) . . . . .	33
2.2.2.3	Oxydation d'un monocristal de Ni <sub>3</sub> Al(111) . . . . .	35
2.2.3	Oxydation d'une couche mince de Ni <sub>3</sub> Al/Ni . . . . .	36
2.2.4	Résumé sur les films ultraminces d'oxydes formés sur des monocristaux de NiAl ou Ni <sub>3</sub> Al . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Méthodes et moyens expérimentaux</b>	<b>39</b>
3.1	Méthodes expérimentales . . . . .	39
3.1.1	Spectroscopie des électrons Auger (AES) . . . . .	39
3.1.2	Diffraction des électrons lents (LEED) . . . . .	42
3.1.3	Méthodes d'analyse par faisceau d'ions . . . . .	44
3.1.3.1	Rétrodiffusion Rutherford (RBS) . . . . .	44
3.1.3.2	Canalisation d'ions . . . . .	47
3.1.3.3	Analyse par réactions nucléaires . . . . .	51
3.2	Appareillage utilisé . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Résultats obtenus sur la formation de couches minces d'alliages Al-Ni sur Ni(111)</b>	<b>57</b>
4.1	La surface de Ni(111) . . . . .	58
4.1.1	Analyse par AES de Ni(111) . . . . .	59
4.1.2	Analyse par LEED de Ni(111) . . . . .	59
4.1.3	Analyse par RBS-canalisation de Ni(111) . . . . .	60
4.1.3.1	Spectres RBS en simple alignement [111] ou [110] . . . . .	60
4.1.3.2	Spectres RBS en double alignement [111]/[110] . . . . .	62
4.2	Les dépôts d'Al sur Ni(111) à 130 K . . . . .	64
4.2.1	Analyse par AES des dépôts d'Al . . . . .	64
4.2.2	Analyse par LEED des dépôts d'Al . . . . .	66
4.2.3	Analyse par RBS-canalisation des dépôts d'Al . . . . .	66
4.2.4	Analyse par NRP des dépôts d'Al . . . . .	68
4.3	Après recuit à 750 K d'un dépôt d'Al sur Ni(111) : formation de couches d'alliage ordonnées métastables . . . . .	69
4.3.1	Mise en évidence d'une transition de croissance . . . . .	70
4.3.2	Formation de Ni <sub>3</sub> Al pour des dépôts d'Al de moins de 4,5 MC . . . . .	71
4.3.2.1	Analyse de la composition et de la structure de la surface . . . . .	71
4.3.2.2	Analyse de la composition et de la structure du volume . . . . .	72
4.3.2.3	Etude des déformations de la couche alliée . . . . .	77
4.3.3	Formation de NiAl sur une couche interfaciale de Ni <sub>3</sub> Al pour des dépôts d'Al de plus de 4,5 MC . . . . .	79
4.3.3.1	Analyse de la composition et de la structure de la surface . . . . .	80
4.3.3.2	Analyse de la composition du volume de la couche alliée . . . . .	80
4.3.3.3	Analyse de la structure cristallographique en volume de la couche de NiAl . . . . .	90
4.3.3.4	Discussion sur la relation d'épitaxie . . . . .	95

4.4	Après recuit au-delà de 800 K d'un dépôt d'Al sur Ni(111) . . . . .	96
4.4.1	Analyse par AES-LEED . . . . .	97
4.4.2	Analyse par RBS-canalisation . . . . .	97
4.4.3	Analyse par NRP . . . . .	99
4.5	Dépôt d'Al sur Ni(111) à 750 K . . . . .	100
4.6	Cinétique de croissance et mécanismes de diffusion . . . . .	102
4.6.1	Après recuit à moins de 570 K de dépôts d'Al de moins de 4,5 MC	102
4.6.1.1	Analyse par AES et LEED . . . . .	102
4.6.1.2	Analyse par RBS-canalisation . . . . .	104
4.6.2	Cinétique de croissance pour des dépôts d'Al de plus de 4,5 MC – Mécanismes de diffusion . . . . .	106
4.6.2.1	Résultats sur la cinétique de formation d'alliage . . . . .	106
4.6.2.2	Discussion des résultats de cette cinétique – Mécanismes de diffusion . . . . .	110
4.7	Résumé des principaux résultats sur la formation d'alliage Al-Ni . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Résultats obtenus sur l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni sur Ni(111)</b>	<b>117</b>
5.1	Oxydation de couches ultraminces de Ni <sub>3</sub> Al(111) formées sur Ni(111) .	118
5.1.1	Protocole d'oxydation des couches de Ni <sub>3</sub> Al(111) formées sur Ni(111) . . . . .	119
5.1.2	Composition de surface de la couche d'oxyde : analyse par AES à différents stades de préparation . . . . .	119
5.1.3	Composition globale et épaisseur de la couche d'oxyde : analyse par faisceau d'ions à différents stades de préparation . . . . .	121
5.1.3.1	Analyse par RBS de la quantité d'Al dans les couches d'alliage et d'oxyde . . . . .	121
5.1.3.2	Analyse par NRA de la quantité d'O dans la couche d'oxyde . . . . .	121
5.1.3.3	Résultats sur la composition globale et l'épaisseur de la couche d'oxyde . . . . .	122
5.1.4	Structure de la couche d'alumine : analyse par LEED . . . . .	124
5.2	Oxydation de couches minces de NiAl(110) formées sur Ni(111) . . . . .	125
5.2.1	Composition et épaisseur de la couche d'oxyde : analyses par AES, RBS et NRA . . . . .	126
5.2.2	Structure de la couche d'alumine : analyse par LEED . . . . .	128
5.3	Oxydation de couches minces d'Al déposées sur Ni(111) . . . . .	128
5.3.1	Composition et épaisseur de la couche d'oxyde : analyses par AES, RBS et NRA . . . . .	129
5.3.2	Structure de la couche d'alumine : analyse par LEED . . . . .	129
5.4	Tentatives d'épaississement de la couche d'alumine épitaxiée sur Ni(111)	130
5.5	Résumé – discussion des résultats obtenus sur les couches ultraminces d'alumine formées sur Ni(111) . . . . .	132

6 Conclusion générale	135
A Détermination théorique de l'angle critique de canalisation	139
Acronymes	141
Publications relatives à ce travail	143
Références	145





# Introduction

L'objet de ce travail de thèse est l'étude de la formation et de l'oxydation de couches minces d'alliages bimétalliques Al-Ni obtenues par recuit de dépôts d'Al sur un substrat monocristallin de Ni(111).

L'étude de la croissance de couches minces d'alliages bimétalliques pose des questions fondamentales aussi bien sur la nature du ou des composés formés que sur les mécanismes élémentaires de diffusion impliqués dans la cinétique de croissance. En effet, il existe une compétition complexe entre la thermodynamique et la cinétique dont dépend la croissance des couches minces. Le système bimétallique Al-Ni étudié dans le cadre de ce travail de thèse présente un diagramme de phase complexe où l'on note l'existence de plusieurs composés définis, ordonnés jusqu'à haute température. De plus, un de ces composés, NiAl, existe sur un large domaine de composition. Dans ces conditions, il est difficile de prévoir quels composés vont se former lors du recuit d'une couche mince d'Al déposée sur le substrat de Ni(111). Etant donné le rapport des quantités des deux espèces en présence, l'état d'équilibre correspond à la dilution de l'Al dans le substrat de Ni et la formation de composés dans la zone superficielle est nécessairement une situation métastable qui peut correspondre à un " équilibre local ". On ne peut cependant pas affirmer qu'on aboutira au composé dont la formation minimise l'énergie libre de la zone superficielle : il peut exister des chemins cinétiques conduisant à la formation d'un autre composé moins favorisé énergétiquement. La dissolution peut également intervenir avant que le composé le plus favorisé ne se forme. Il est donc intéressant de suivre la cinétique de croissance de ces composés superficiels. Les mécanismes de diffusion impliqués dans cette cinétique peuvent être complexes et dépendre fortement de la composition des alliages en formation. Ils peuvent aussi dépendre de l'ordre cristallographique et de la morphologie dans la couche alliée.

Il existe quelques résultats dans la littérature sur la formation de couches minces Al-Ni. Ces résultats sont partiels et souvent étonnamment contradictoires. Certains auteurs se sont intéressés à des dépôts ultraminces d'Al (typiquement moins de 5 plans atomiques) sur un monocristal de Ni. Ils ont spécifiquement étudié la structure et la composition de surface par diffraction d'électrons lents (LEED), spectroscopie d'électrons Auger (AES) et photoémission (XPS). Il y a un bon accord entre les résultats obtenus pour la structure et la composition de la surface de la couche alliée formée. Cependant, de fortes divergences apparaissent en ce qui concerne les températures de formation et sur la nature bi- ou tridimensionnelle de l'alliage formé. D'autres auteurs

ont étudié le profil de composition dans des couches plus épaisses formées à partir de dépôts d'Al sur un monocristal de Ni, ou à l'interface entre deux couches polycristallines d'Al et de Ni. Dans ces travaux, qui n'ont pas été accompagnés d'études structurales, les résultats divergent fortement sur la nature des composés obtenus. Les températures de formation sont par ailleurs très inférieures à celles observées dans le cas des couches ultraminces. Nous avons donc décidé d'identifier la nature et la structure des composés obtenus lors du processus de formation de couches minces d'alliage Al-Ni sur Ni(111) et de suivre la cinétique de croissance, en essayant de contrôler au mieux les différents paramètres influant sur cette dernière, à savoir : la quantité d'Al déposée, la température de dépôt, la température et la durée du recuit. Nous avons caractérisé la structure et la composition des couches en surface et en volume aux différents stades de leur évolution. Pour ce faire, nous avons utilisé, *in situ*, des techniques classiques de surface comme l'AES et le LEED, ainsi que des techniques par faisceau d'ions, permettant l'analyse de régions plus distantes de la surface, telles que la rétrodiffusion Rutherford (RBS) et l'analyse par réaction nucléaire (NRA), présentant éventuellement une résonance étroite (NRP).

Les alliages Al-Ni, en particulier  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{NiAl}$ , sont d'un grand intérêt technologique en raison de leurs remarquables propriétés mécaniques et thermiques, à savoir une grande résistance et un haut point de fusion. Ils sont également résistants à la corrosion à haute température, cette propriété étant due à la formation à leur surface de couches protectrices d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , qui agissent comme une barrière de diffusion. Pour toutes ces raisons, l'utilisation de ces alliages est très développée dans les domaines de l'aéronautique (turbo-réacteurs), du stockage d'énergie et de la microélectronique (contacts métalliques épitaxiés sur semi-conducteurs III-V). Enfin,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  peut éventuellement être utilisé dans le domaine du magnétisme des couches minces car il est ferromagnétique (tout comme Ni). Mais notre intérêt principal pour ces alliages Al-Ni vient de ce que l'oxydation d'un monocristal d'alliage ordonné ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  ou  $\text{NiAl}$ ) permet d'obtenir une couche ultramince d'alumine cristalline et épitaxiée. Cette couche se structure lors d'un recuit à haute température permis par la température de fusion élevée de ces alliages. Une telle couche ne peut être obtenue simplement en oxydant un monocristal d'Al car la faible température de fusion de l'aluminium interdit un tel recuit. Ces couches minces d'oxyde formées à la surface d'un système bimétallique présentent elles aussi des intérêts technologiques importants : en catalyse comme support-modèle pour l'épitaxie d'agrégats métalliques et en magnétisme comme barrière isolante de jonctions tunnel magnétiques. De plus, ces films cristallins formés sur un substrat métallique sont suffisamment minces pour être étudiés par des techniques faisant appel à des particules chargées, comme par exemple la microscopie à effet tunnel (STM), les techniques d'analyse par faisceaux d'ions (RBS, NRA ...) ou les spectroscopies électroniques. On a ainsi la possibilité de réaliser des études expérimentales de caractère fondamental portant sur la composition, la structure cristallographique et électronique de surfaces et de couches ultraminces d'oxydes. Nous nous sommes donc intéressés à l'oxydation des couches minces de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{NiAl}$  formées sur monocristal de Ni(111), en tirant parti des études détaillées réalisées lors de la première partie de ce travail. Nous

avons déterminé la composition, l'épaisseur et la structure des couches d'oxydes ainsi formées et cherché à les comparer à l'alumine massive et aux couches minces obtenues par oxydation de diverses faces de monocristaux massifs de NiAl et de Ni<sub>3</sub>Al.

Ce mémoire est structuré en six chapitres. Le premier présente quelques données sur l'aluminium, le nickel et les alliages Al-Ni ainsi que les résultats obtenus antérieurement à notre travail sur la formation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni. Le deuxième chapitre fournit quelques données sur les oxydes d'aluminium et de nickel et présente des résultats de la littérature sur l'oxydation de diverses faces de monocristaux massifs d'alliages ordonnés NiAl et Ni<sub>3</sub>Al. Le bâti expérimental ainsi que les techniques d'analyse mises en œuvre dans le cadre de ce travail sont brièvement présentés dans le troisième chapitre. Les deux chapitres suivants sont consacrés à la description et à l'analyse des résultats obtenus lors de l'ensemble des études expérimentales menées lors de ce travail de thèse. Le quatrième chapitre présente les résultats concernant la formation de couches minces d'alliages Al-Ni sur Ni(111). Le cinquième chapitre décrit les tout premiers résultats obtenus sur l'oxydation de ces couches minces alliées, avec notamment l'obtention de cet objet "étrange" que constitue une couche d'alumine directement épitaxiée sur Ni(111). Enfin, le dernier chapitre présente nos conclusions sur l'ensemble de ce travail.





# Chapitre 1

## Etat des connaissances sur Al, Ni et leurs alliages

Dans le cadre de la présente étude, nous nous sommes intéressés à la formation de couches minces d'alliages Al-Ni, après un dépôt d'aluminium sur un monocristal de Ni(111). Ce chapitre présente l'état des connaissances sur l'aluminium, le nickel et les alliages Al-Ni. Ces connaissances permettent de prévoir la morphologie et la structure cristallographique des dépôts et des composés susceptibles de se former. En particulier, nous nous sommes intéressés à  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{NiAl}$ , les deux composés ordonnés les plus riches en Ni prévus par le diagramme de phase du système binaire Ni-Al, car ce sont les deux composés observés expérimentalement dans cette étude. Ces deux composés ont déjà fait l'objet d'un grand nombre d'études, d'une part en raison de leurs applications technologiques, et d'autre part parce que leurs structures cristallographiques sont des cas d'école. Nous présenterons également les mécanismes élémentaires de diffusion dans ces deux composés ordonnés. Nous montrerons notamment que ces mécanismes sont complexes. Enfin, seront également décrits les résultats obtenus antérieurement sur la formation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni.

### 1.1 Quelques données sur l'aluminium et le nickel

Les principales caractéristiques du nickel et de l'aluminium qui nous intéressent sont résumées dans le tableau ci-dessous.

L'aluminium fondant bien avant le nickel, nous pourrions étudier la formation d'alliage en phase solide jusqu'à la température de fusion de l'Al, sur un substrat cristallin qui restera bien ordonné avec peu de défauts.

Etant donnée la grande différence d'énergie de surface entre l'Al et le Ni, on peut, même sans connaissance précise du terme d'énergie d'interface, s'attendre à ce qu'un

	Ni	Al
Numéro atomique	28	13
Masse atomique (g/mol)	58,1	26,98
Structure électronique	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	8,90	2,70
Densité volumique	9,140 10 <sup>22</sup> atomes/cm <sup>3</sup>	6,021 10 <sup>22</sup> atomes/cm <sup>3</sup>
Épaisseur en Å équivalente à 10 <sup>15</sup> atomes/cm <sup>2</sup>	1,094	1,661
Structure cristallographique	cubique face centrée	cubique face centrée
Paramètre de maille à 300 K	3,524 Å	4,050 Å
Distance entre plus proches voisins	2,492 Å	2,864 Å
Distance entre plans (100) $d(100) = \frac{a}{2}$	1,762 Å	2,025 Å
Distance entre plans (110) $d(110) = \frac{a}{2\sqrt{2}}$	1,246 Å	1,432 Å
Distance entre plans (111) $d(111) = \frac{a}{\sqrt{3}}$	2,035 Å	2,338 Å
Energie de surface à 300 K	2,24 J/m <sup>2</sup> [1]	1,14 J/m <sup>2</sup> [1]
Température de Debye	425 K	390 K
Température de fusion	1726 K [2]	933 K [2]

**TAB. 1.1: Quelques caractéristiques de Ni et Al.**

dépôt d'Al mouille le substrat de Ni. Cela donnerait donc lieu à un mode de croissance de type "couche par couche", à condition que la mobilité de surface soit suffisante. Si cette mobilité est suffisante à des températures suffisamment basses pour que la formation d'alliage ne se produise pas encore, cela devrait permettre de suivre toute la cinétique de formation d'alliage.

En ce qui concerne la structure, le fait que le paramètre de maille de l'Al soit beaucoup plus grand (15 %) que celui du Ni laisse présager l'apparition de défauts plastiques même à très faible épaisseur et donc probablement d'un dépôt de type granulaire : lors de la formation d'alliage la diffusion aux joints de grains devrait alors jouer un rôle important.

## 1.2 Les alliages Al-Ni

Les alliages Al-Ni, sont d'un grand intérêt technologique en raison de leurs remarquables propriétés mécaniques et thermiques, à savoir une grande résistance et un haut point de fusion. Ils sont également résistants à la corrosion à haute température, cette

propriété étant due à la formation à leur surface de couches protectrices d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ceci explique pourquoi ces alliages sont très utilisés dans les domaines de l'aéronautique (turbo-réacteurs), du stockage d'énergie et de la microélectronique (contacts métalliques épitaxiés sur semi-conducteurs III-V).

### 1.2.1 Données thermodynamiques et cristallographiques

Le diagramme de phase d'équilibre du système binaire Al-Ni (Figure 1.1) prévoit la formation de plusieurs composés ou solutions solides non ordonnés et ordonnés de différentes structures.

Il est intéressant de noter que Ni<sub>3</sub>Al et NiAl ont un très haut point de fusion, et qu'ils sont ordonnés jusqu'à ce point de fusion.

Le tableau suivant résume quelques propriétés cristallographiques des quatre composés ordonnés apparaissant sur le diagramme de phase.

	Ni <sub>3</sub> Al	NiAl	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	NiAl <sub>3</sub>
Structure cristallographique	cubique face centrée	cubique centré	hexagonale	orthorhombique
Groupe d'espace	L1 <sub>2</sub>	B2	D5 <sub>13</sub>	D0 <sub>20</sub>
Paramètre de maille	a = 3,561 Å	a = 2,887 Å	a = 4,036 Å	a = 6,611 Å b = 7,366 Å c = 4,812 Å
Références bibliographiques	[3]	[3]	[3] [4]	[3] [4]

**TAB. 1.2: Propriétés cristallographiques des alliages ordonnés Al-Ni.**

Ni<sub>3</sub>Al et Ni ont la même structure cristallographique et le paramètre de maille de Ni<sub>3</sub>Al ne diffère que de 1 % du paramètre de maille du Ni ( $a_{Ni_3Al} = 1,01 a_{Ni}$ ). Ceci laisse présager la possibilité d'une croissance épitaxiée de Ni<sub>3</sub>Al sur un substrat de nickel.

Le tableau suivant résume quelques propriétés thermodynamiques des quatre composés ordonnés apparaissant sur le diagramme de phase, à savoir leur température de fusion et les différentes valeurs obtenues dans la littérature pour leur enthalpie de formation ( $\Delta H_F$ ) à 298 K.

Dans le Tableau 1.3, la plus petite valeur de  $\Delta H_F$  est obtenue pour  $Ni_{0,50}Al_{0,50}$ . Par conséquent, NiAl est le composé le plus stable thermodynamiquement. C'est donc ce

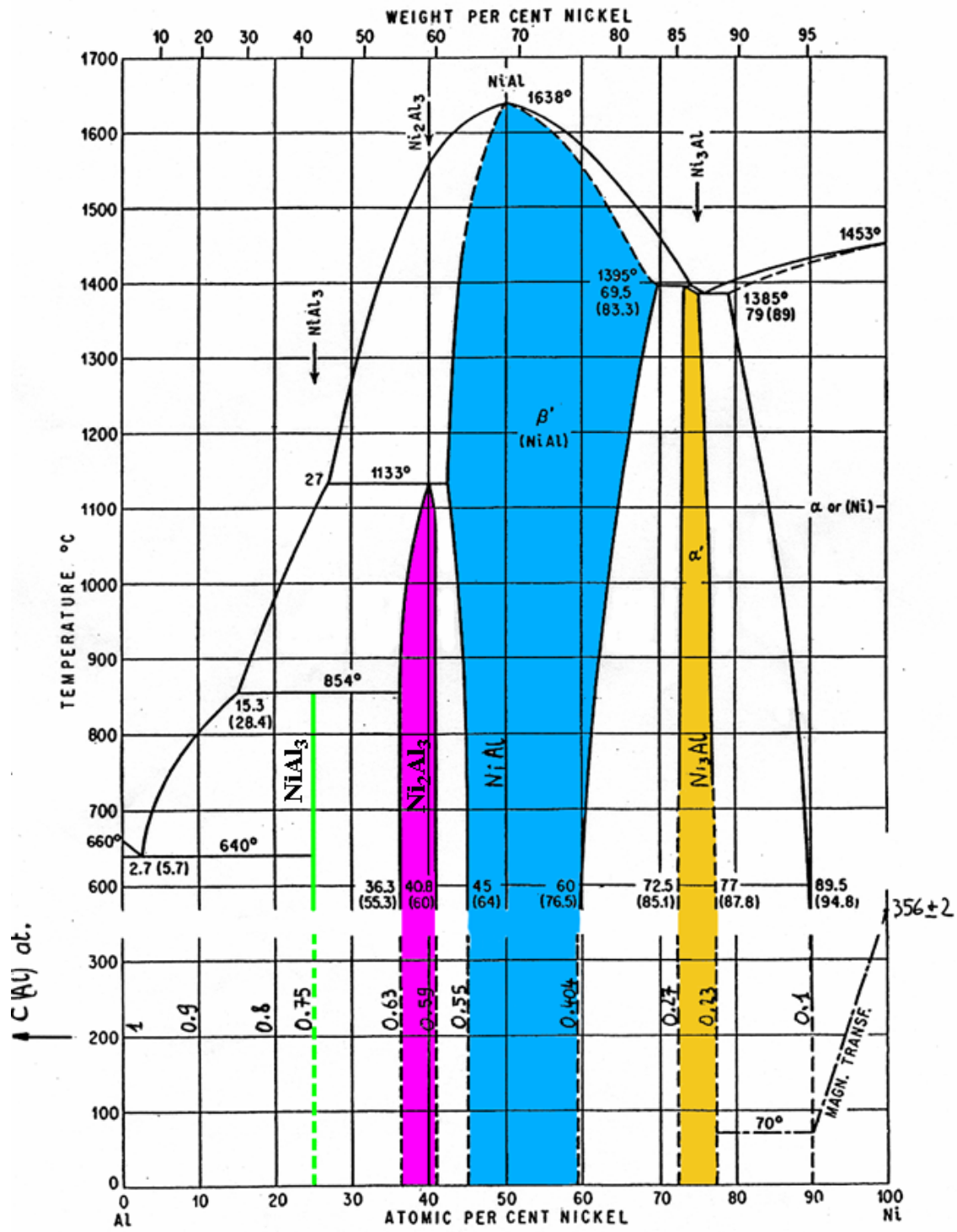


FIG. 1.1: Diagramme de phase du système Al-Ni [2].

	Température de fusion	Enthalpie de formation $\Delta H_F$ à 298 K (kJ/mole d'atomes)	
		Valeurs expérimentales	Valeurs calculées
$\text{Ni}_3\text{Al}$ ( $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$ )	1658 K	- 36,6 [5] - 41,3 [6]	- 40,9 [8] - 41,1 [9] - 43,4 [10] - 48,4 [12]
$\text{NiAl}$ ( $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ )	1911 K	- 54,7 [5] - 61,8 [13] - 62 [14] - 66,1 [7]	- 56,2 [8] - 58,3 [10] - 62,7 [9] - 71,7 [11] - 75,6 [12]
$\text{Ni}_2\text{Al}_3$ ( $\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ )	1406 K	- 54,5 [5]	- 52 [8] - 59,1 [11] - 61,9 [12]
$\text{NiAl}_3$ ( $\text{Ni}_{0,25}\text{Al}_{0,75}$ )	1127 K	- 41,1 [5]	- 35,5 [8] - 37,6 [11] - 39,9 [12]

**TAB. 1.3: Propriétés thermodynamiques des alliages ordonnés Al-Ni.**

composé qui se formerait à l'équilibre thermodynamique en présence de sources illimitées d'Al et de Ni. Néanmoins, on peut également observer sur ce tableau que la formation de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  est favorisée lorsque l'on considère la réaction totale d'une quantité finie d'Al en présence d'un excès de Ni ( $\Delta H_F(\text{Ni}_3\text{Al}) \approx -168$  kJ/mole d'Al,  $\Delta H_F(\text{NiAl}) \approx -126$  kJ/mole d'Al). Ce dernier cas correspond à notre situation expérimentale. Cependant, cette considération thermodynamique ne nous apporte aucun renseignement sur les mécanismes conduisant à ce composé final. Il est possible, par exemple, que d'autres phases apparaissent d'abord pour des raisons de cinétique de réaction et/ou que la dissolution de l'Al dans le volume du Ni se produise avant que le composé  $\text{Ni}_3\text{Al}$  se forme.

## 1.2.2 Caractéristiques structurales des composés $\text{Ni}_3\text{Al}$ et $\text{NiAl}$ stœchiométriques

Dans ce paragraphe nous nous intéressons plus particulièrement aux composés  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et  $\text{NiAl}$ , les plus riches en Ni apparaissant dans le diagramme de phase, qui vont s'avérer être ceux que nous observons expérimentalement dans cette étude.

### 1.2.2.1 Le composé Ni<sub>3</sub>Al

Comme indiqué précédemment, la phase Ni<sub>3</sub>Al cristallise dans une structure cubique faces centrées de type L1<sub>2</sub>. Les atomes d'Al occupent un sous-réseau cubique simple; les atomes de Ni se trouvent au centre de chaque face du sous-réseau de l'Al (Figure 1.2).

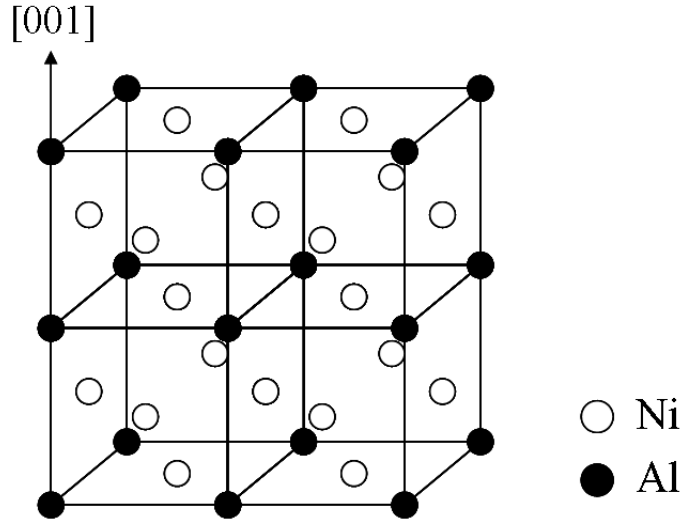


FIG. 1.2: Structure cristallographique du composé Ni<sub>3</sub>Al.

Compte tenu de la proximité des paramètres de maille respectifs de Ni et de Ni<sub>3</sub>Al, le "passage" de Ni à Ni<sub>3</sub>Al s'effectue simplement en "remplaçant" par des atomes d'Al les atomes de "coin de maille" du Ni pur, soit un quart de ses atomes. Dans cet alliage ordonné, la distance, à l'équilibre, entre deux atomes d'Al est notablement plus grande que celle entre un atome d'Al et un atome de Ni plus proches voisins ( $d_{Al-Al}^{Ni_3Al} = 3,561 \text{ \AA}$ ,  $d_{Al-Ni}^{Ni_3Al} = d_{Ni-Ni}^{Ni_3Al} = 2,518 \text{ \AA}$ ). La substitution d'atomes d'Al à des atomes de Ni induit une légère augmentation du paramètre de maille (1 %); ceci était prévisible compte tenu des paramètres de maille respectifs du Ni et de l'Al.

### 1.2.2.2 Le composé NiAl

Comme indiqué précédemment, la phase NiAl cristallise dans une structure cubique centrée de type B2, de paramètre de maille 2,887 Å. Cette structure cristallographique peut être décrite par deux mailles élémentaires cubiques simples interpénétrées, où les atomes d'Al occupent l'un des sous-réseaux, l'autre étant occupé par les atomes du Ni

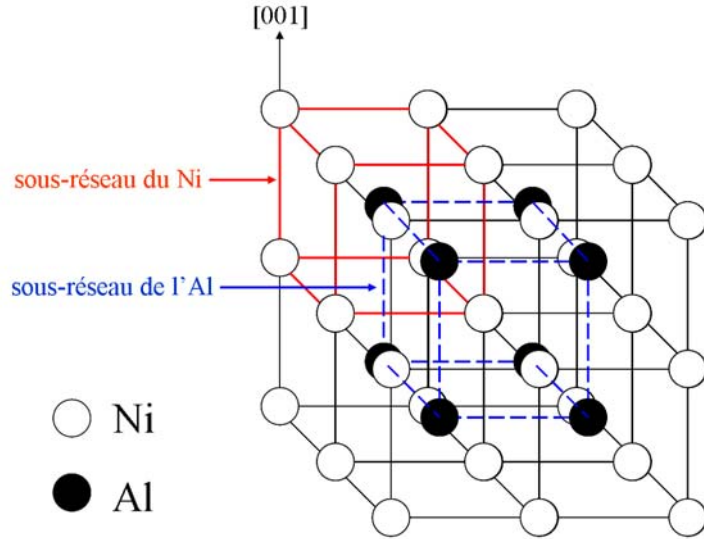


FIG. 1.3: Structure cristallographique du composé NiAl.

(Figure 1.3).

On peut remarquer que les atomes d'Al occupent dans NiAl également un sous-réseau cubique simple mais avec un paramètre de maille notablement inférieur à celui de Ni<sub>3</sub>Al, entraînant une densité volumique des atomes d'Al presque deux fois supérieure dans NiAl que dans Ni<sub>3</sub>Al. Dans cet alliage ordonné, la distance à l'équilibre, entre deux atomes d'Al, est aussi notablement plus grande que celle entre un atome d'Al et un atome de Ni plus proches voisins ( $d_{Al-Al}^{NiAl} = d_{Ni-Ni}^{NiAl} = 2,887 \text{ \AA}$ ,  $d_{Al-Ni}^{NiAl} = 2,500 \text{ \AA}$ ).

### 1.2.2.3 Divers plans de bas indices de Ni<sub>3</sub>Al et NiAl (en volume et en surface)

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblées, à des fins de comparaison, quelques caractéristiques structurales supplémentaires des composés décrits dans les deux paragraphes précédents. Il s'agit des distances interplanaires et de la composition des plans successifs (110), (100) et (111) dans le volume des composés massifs NiAl et Ni<sub>3</sub>Al. Y figurent également les terminaisons observées expérimentalement en surface par divers auteurs [15–19].

Sur ce tableau on peut remarquer, tout d'abord, que les seuls cas où tous les plans de volume sont identiques sont ceux de Ni<sub>3</sub>Al(111) et NiAl(110). Ces deux cas devraient donc, a priori, être les plus simples. Ce sont d'ailleurs les deux faces (parmi les six présentées ci-dessus) dont l'oxydation a été la plus étudiée jusqu'à présent (voir



	distances interplanaires	composition des plans de volume	terminaison en surface
Ni <sub>3</sub> Al(110)	1,259 Å	alternativement NiAl / Ni	NiAl
Ni <sub>3</sub> Al(100)	1,781 Å	alternativement NiAl / Ni	NiAl
Ni <sub>3</sub> Al(111)	2,056 Å	tous Ni <sub>3</sub> Al	Ni <sub>3</sub> Al [15]
NiAl(110)	2,041 Å	tous NiAl	NiAl [16, 17]
NiAl(100)	1,444 Å	alternativement Ni / Al	Ni ou Al [16, 18]
NiAl(111)	0,833 Å	alternativement Ni / Al	Ni et/ou Al [19]

**TAB. 1.4: Caractéristiques de divers plans de bas indices de Ni<sub>3</sub>Al et NiAl.**

Chapitre 2). C'est également une des raisons pour lesquelles nous avons choisi de déposer de l'Al sur la face (111) du Ni : un recuit à une température adaptée pourrait conduire à la formation d'une couche de Ni<sub>3</sub>Al(111)(voir Chapitre 4). On peut également remarquer la grande proximité (0,7 %) des distances interplanaires pour ces deux faces. D'autre part, il est remarquable que dans tous les cas où les plans en volume sont "mixtes" (NiAl ou Ni<sub>3</sub>Al), le plan de terminaison est également mixte avec la composition chimique nominale. Ces plans de terminaison sont toutefois affectés par de légères relaxations des atomes d'Al vers le vide (0,06 Å pour Ni<sub>3</sub>Al(111) et 0,22 Å pour NiAl(110)). Les cas où seuls des plans "pur Ni" ou "pur Al" existent en volume ont conduit, à notre connaissance, à des observations expérimentales semblant beaucoup dépendre des conditions de préparation [16, 18, 19].

### 1.2.3 Défauts de stœchiométrie dans Ni<sub>3</sub>Al et NiAl

L'étude préalable de la formation et de la migration des défauts atomiques dans un solide est nécessaire à la compréhension des processus de diffusion, des transitions ordre-désordre . . . En ce qui concerne la formation de lacunes dans Ni<sub>3</sub>Al, phase ordonnée dont le domaine d'existence à "basse" température va de Ni<sub>0,73</sub>Al<sub>0,27</sub> à Ni<sub>0,77</sub>Al<sub>0,23</sub> (Figure 1.1), Badura-Gergen et al [20] ont proposé une valeur de 1,8 eV comme énergie de formation d'une lacune de Ni dans Ni<sub>3</sub>Al et une valeur de 2,6 eV comme énergie de formation d'une lacune d'Al dans Ni<sub>3</sub>Al. En ce qui concerne la phase NiAl ordonnée, elle s'avère avoir un large domaine d'existence, même à "basse" température puisqu'elle est stable de Ni<sub>0,45</sub>Al<sub>0,55</sub> à Ni<sub>0,60</sub>Al<sub>0,40</sub> (Figure 1.1). Par conséquent, les principales caractéristiques structurales de NiAl vont évoluer avec la fraction atomique d'Al (ou du Ni). C'est notamment le cas du paramètre de maille. Sa dépendance très particulière

vis-à-vis de la composition a été largement étudiée dans la littérature [3, 21, 22]. Comme le montre la Figure 1.4, le paramètre de maille présente un maximum, égal à 2,887 Å, pour le composé  $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$ .

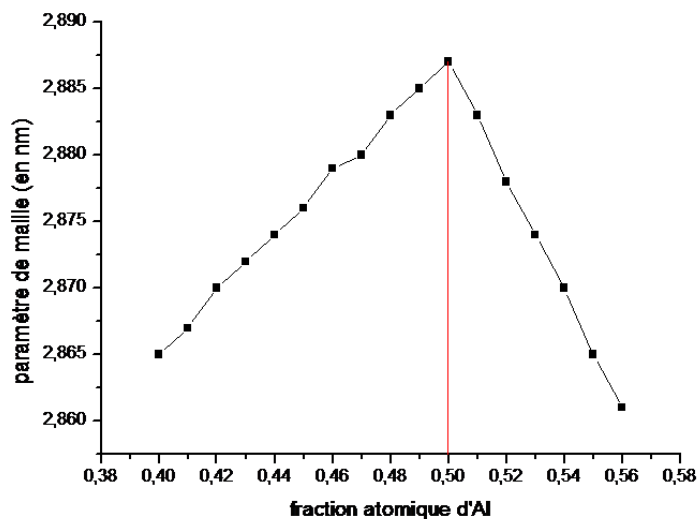


FIG. 1.4: Evolution du paramètre de maille de NiAl avec la fraction atomique d'aluminium.

Le comportement du paramètre de maille avec la composition est directement lié aux types de défauts observés dans NiAl lors d'un écart à la stœchiométrie 50-50. Lorsque NiAl est sous-stœchiométrique en Al, des atomes de Ni se substituent aux atomes d'Al manquants sur le sous-réseau de l'Al (Figure 1.5(b)). Lorsque NiAl est sur-stœchiométrique en Al, les atomes d'Al supplémentaires ne se substituent pas à des atomes de Ni sur le sous-réseau du Ni; il y a formation de lacunes de Ni sur le sous-réseau du Ni (Figure 1.5(c)). On parle alors d'ordre soustractif.

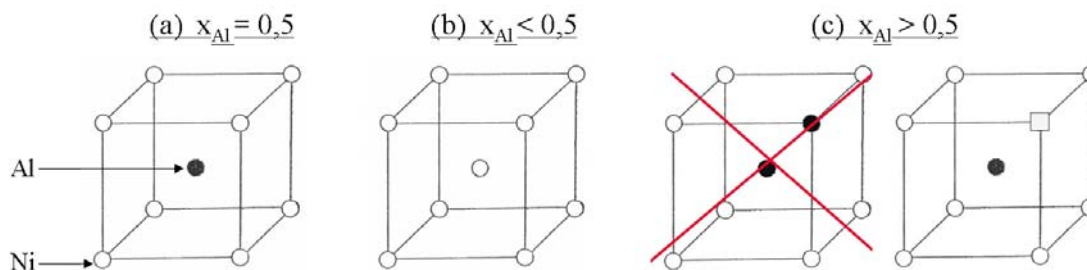


FIG. 1.5: Défauts ponctuels observés dans NiAl lors d'un écart à la stœchiométrie 50-50.

De nombreuses études, tant théoriques [23–26] qu'expérimentales [27, 28], ont été consacrées à la transition ordre-désordre dans NiAl. Les énergies de formation de la-

cunes de Ni et d'Al dans NiAl font l'objet d'une controverse dans la littérature à l'heure actuelle : il y a une nette contradiction entre les valeurs calculées théoriquement [23–25] et les valeurs mesurées expérimentalement [29, 30]. Les différentes valeurs des énergies de formation d'une lacune de Ni et d'une lacune d'Al dans NiAl relevées dans la littérature sont récapitulées dans le Tableau 1.5.

	Etudes théoriques (calculs <i>ab initio</i> )	Etudes expérimentales
Energie de formation d'une lacune de Ni dans NiAl	0,93 eV [23] 0,74 eV [24] 0,70, 0,66, 0,62 eV [25]	1,5 eV [29] 0,64 eV [30]
Energie de formation d'une lacune d'Al dans NiAl	2,14 eV [23] 1,97 eV [24] 2,69, 2,20, 1,91 eV [25]	

**TAB. 1.5:** Energies de formation d'une lacune de Ni et d'une lacune d'Al dans NiAl.

Même si toutes ces études ne donnent pas des résultats cohérents, on peut toutefois noter que, d'une manière générale, l'énergie de formation d'une lacune de Ni dans NiAl est bien inférieure à l'énergie de formation d'une lacune d'Al dans NiAl ; ceci est cohérent avec l'ordre soustractif observé lors d'un écart à la stoechiométrie.

### 1.2.4 Diffusion dans les alliages Al-Ni

Dans le cas où une couche compacte d'alliage commence à se former à l'interface Al/Ni, c'est la diffusion dans cette couche qui permet sa croissance. Des considérations basées sur la thermodynamique nous permettent de déterminer quel composé est susceptible de se former mais ne nous apportent pas de renseignements sur les mécanismes conduisant à ce composé final. Il est difficile de prédire l'évolution du système même si on peut trouver dans la littérature des prévisions plus ou moins générales sur la formation de phases et leur évolution pour des systèmes bimétalliques [31, 32]. Pour comprendre cette évolution, il est en effet indispensable de connaître les mécanismes élémentaires de diffusion et les différentes énergies d'activation associées à ces mécanismes. Dans la grande majorité des métaux, les processus de diffusion font intervenir des lacunes du solide [33]. Cependant, la diffusion dans les intermétalliques de type L1<sub>2</sub> et B2 est complexe. Nous détaillerons dans un premier paragraphe la diffusion dans L1<sub>2</sub>-Ni<sub>3</sub>Al et dans un second paragraphe la diffusion dans B2-NiAl.

### 1.2.4.1 Diffusion dans $L1_2$ - $Ni_3Al$

Dans le composé  $L1_2$ - $Ni_3Al$ , les atomes de Ni occupent le sous-réseau  $\alpha$  et sont entourés de 12 atomes plus proches voisins, à savoir 8 atomes de Ni (du sous-réseau  $\alpha$ ) et 4 atomes d'Al (du sous-réseau  $\beta$ ). Les atomes d'Al occupent le sous-réseau  $\beta$  et sont entourés, en plus proches voisins, de 12 atomes de Ni (du sous-réseau  $\alpha$ ). En partant de l'hypothèse de sauts sur des sites plus proches voisins, un atome de Ni peut diffuser, soit sur le sous-réseau  $\alpha$  sans désordonner la structure, soit "sauter" sur le sous-réseau  $\beta$  et dans ce cas l'ordre local est modifié. Un atome d'Al ne peut diffuser que sur le sous-réseau  $\alpha$ , ce qui entraîne inévitablement un désordre local. Il semble donc raisonnable de penser que le coefficient de diffusion de Ni dans  $Ni_3Al$  est beaucoup plus grand que le coefficient de diffusion d'Al dans  $Ni_3Al$ . Cependant, plusieurs études ont abouti à des résultats contradictoires : Larikov et al [34] ont conclu que les coefficients de diffusion de Ni et d'Al dans  $Ni_3Al$  étaient similaires. Yasuda et al [35] ont suggéré que le coefficient de diffusion d'Al dans  $Ni_3Al$  était entre 5 et 13 fois plus grand que le coefficient de diffusion de Ni dans  $Ni_3Al$  entre 1173 K et 1273 K. Hoshino et al [36] ont montré que le coefficient de diffusion de Ni dans  $Ni_3Al$  ne dépend pas de la concentration en aluminium pour des températures supérieures à 1300 K. En dessous de cette température, le coefficient de diffusion de Ni passe par un minimum pour la composition stœchiométrique ; ces observations sont en parfait accord avec des travaux précédents [37, 38].

Le modèle proposé dans la littérature [37, 39] pour expliquer la diffusion dans les alliages bimétalliques de type  $L1_2$  est basé sur des cycles à 6 sauts (Figure 1.6). Au cours de la première moitié du cycle, l'ordre local est "détruit", ce qui a comme conséquence d'augmenter l'énergie du système. Les trois derniers sauts permettent de rétablir l'ordre local ; le système retrouve alors son énergie initiale. Au cours de ce cycle, la diffusion des atomes se fait donc globalement sans augmentation du désordre.

Belova et al [40] ont analysé en détails ce modèle de cycles à 6 sauts ; ils ont calculé les différentes fréquences de sauts impliqués dans le cycle afin d'estimer les coefficients de diffusion de Ni et d'Al dans  $Ni_3Al$ . Il s'avère que la fréquence de saut d'un atome de Ni entre deux sites plus proches voisins de son propre sous-réseau (par simple échange) est au moins trois fois supérieure à la fréquence de saut d'un atome d'Al pour passer de son propre sous-réseau au sous-réseau du Ni. Ceci permet donc de conclure à présent sans ambiguïté que le coefficient de diffusion de Ni dans  $Ni_3Al$  est plus grand que le coefficient de diffusion d'Al dans  $Ni_3Al$ . Finalement Badura-Gergen [20] ont proposé une valeur de 3,2 eV comme énergie d'activation pour la diffusion de Ni dans  $Ni_3Al$  et une valeur de 3,8 eV comme énergie d'activation pour la diffusion d'Al dans  $Ni_3Al$ .

Enfin, Watanabe et al [41] se sont intéressés au phénomène d'interdiffusion se produisant à l'interface Ni/ $Ni_3Al$ . Ils ont démontré que le coefficient d'interdiffusion était plus grand que le coefficient de diffusion de Ni dans  $Ni_3Al$  et ont proposé une valeur de 2,9 eV comme énergie d'activation pour l'interdiffusion. Ceci signifie que la diffusion

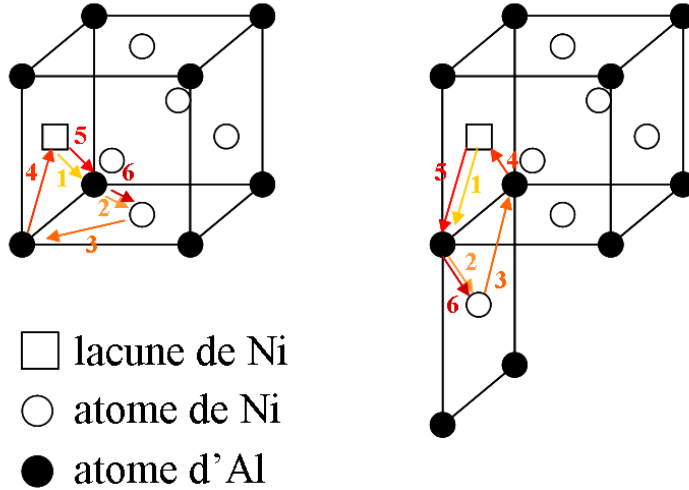


FIG. 1.6: Modèle de cycles à 6 sauts dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [37].

d'Al contribue aussi de manière significative à la croissance de la couche.

#### 1.2.4.2 Diffusion dans B2-NiAl

Le modèle de cycles à 6 sauts (Figure 1.7) proposés initialement par Huntington [39] pour expliquer la diffusion dans les intermétalliques de type B2 ne suffit pas pour décrire les mécanismes de diffusion dans NiAl. En effet, Divinski et al [42] ont démontré que les cycles à 6 sauts ne contribuent qu'à environ 30 % de la diffusion pour des températures inférieures à 1100 K et pour la composition stœchiométrique. Il s'avère que les mécanismes proposés pour décrire la diffusion dans NiAl sont complexes et multiples du fait de la nature asymétrique des défauts ponctuels observés dans NiAl lors d'un écart à la stœchiométrie 50-50 [43].

L'énergie d'activation pour la diffusion de Ni dans B2-NiAl varie entre 2,2 et 3,0 eV [44]. En ce qui concerne l'interdiffusion dans B2-NiAl, les différentes études effectuées [45, 46] concluent toutes que l'énergie d'activation pour l'interdiffusion est maximale au voisinage de la stœchiométrie 50-50 et minimale pour les concentrations limites ( $x_{\text{Ni}} = 0,60$  et  $0,45$ ). En revanche, les auteurs ont trouvé des valeurs très différentes : entre 1,6 eV et 3,1 eV pour Paul et al [45] et entre 1,7 eV et 2,5 eV pour Wei et al [46].

Enfin, la Figure 1.8 présente, vers 1200 K, la variation du coefficient de diffusion dans NiAl avec la fraction atomique d'Al [46]. Nous pouvons constater que le coefficient de diffusion dans NiAl est minimal pour  $x_{\text{Al}} = 0,48$  et qu'il diminue de trois ordres de grandeur entre  $x_{\text{Al}} = 0,53$  et  $x_{\text{Al}} = 0,48$ .

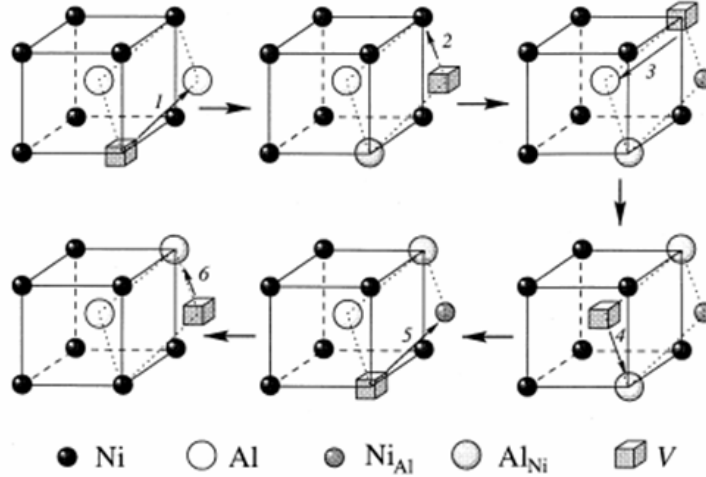


FIG. 1.7: Modèle de cycles à 6 sauts dans NiAl [42].

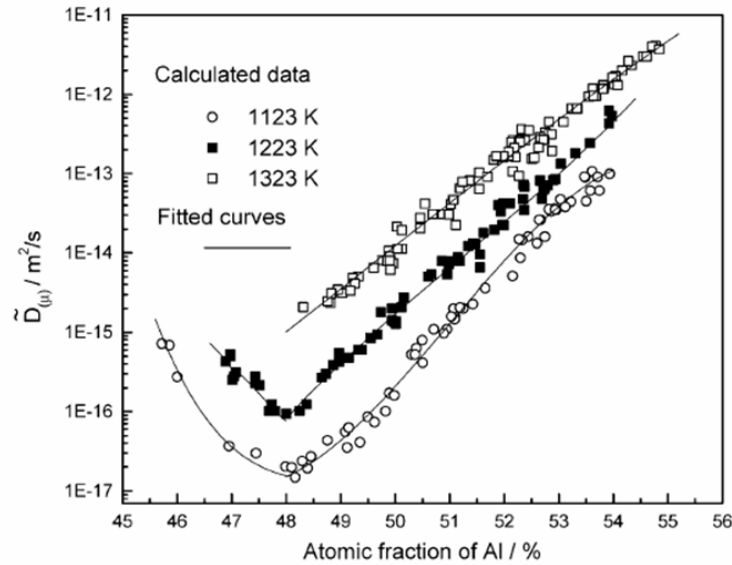


FIG. 1.8: Variation du coefficient de diffusion dans NiAl avec la fraction atomique d'Al pour différentes températures [46].

### 1.3 Travaux antérieurs sur la formation de couches minces d'alliages Al-Ni

De nombreux travaux, essentiellement expérimentaux, concernant le système Al-Ni ont déjà été publiés à ce jour. La plupart de ces travaux sont consacrés à la formation et à l'étude d'alliages à partir de bicouches ou de multicouches Al/Ni déposées sur

un autre substrat. Seules quelques études se sont intéressées à un dépôt de nickel sur un monocristal d'aluminium ou à un dépôt d'aluminium sur un monocristal de nickel. Nous ne citerons ici que les travaux les plus proches de notre étude [47–51].

Dans les références [47–49], des couches ultraminces d'Al (épaisseur inférieure à  $10^{16}$  Al/cm<sup>2</sup> soit  $\approx 1,7$  nm) ont été déposées à température ambiante (RT) sur un substrat de Ni(100). Les deux principales conclusions sont, d'une part, qu'aucune formation d'alliage n'est observée à cette température et d'autre part, que le dépôt d'Al mouille le substrat de Ni. Cette dernière observation était prévisible du fait que l'énergie de surface de l'aluminium est deux fois plus faible que celle du Ni. Cependant, ce résultat est en total désaccord avec le mode de croissance Volmer-Weber rapporté dans la référence [50] pour un dépôt d'Al sur Ni(110). Dans cet article, les images de microscopie par effet tunnel (STM) mettent en évidence la présence d'îlots d'aluminium atteignant jusqu'à 3 nm de hauteur. L'évolution des signaux obtenus en spectroscopie d'électrons Auger (AES) avec la température de recuit [47, 49] et l'analyse des diagrammes de diffraction d'électrons lents (LEED) obtenus [47–49] permettent de conclure à la formation du composé Ni<sub>3</sub>Al ordonné après un recuit à haute température. Cependant la température de formation de Ni<sub>3</sub>Al ordonné diffère suivant les articles : d'après les travaux de Lu [47] et O'Connor [48] une couche ultramince de Ni<sub>3</sub>Al(100) ordonnée et épitaxiée se forme dès 820 K. Quant à Wehner et al [49], ils concluent à la formation progressive d'un alliage désordonné entre 700 et 1000 K dont la composition évolue continûment avec la température de recuit. Un recuit à 1150 K conduit alors à la formation d'une couche de Ni<sub>3</sub>Al(100) ordonnée et épitaxiée sur le substrat. Au-delà de cette température, la couche alliée se dissout, l'Al diffusant dans le volume du substrat.

Une autre controverse concernant la nature de l'alliage obtenu (alliage de surface ou de "volume") apparaît à la lecture des travaux précédents. Ces trois études [47–49] concluent toutes à la formation d'un premier plan mixte ordonné constitué de 50 % d'Al et de 50 % de Ni (chaque atome d'Al a quatre atomes de Ni en plus proches voisins et réciproquement) et d'un deuxième plan pur Ni. L'alliage formé peut donc correspondre soit à un alliage purement de surface (limité au premier plan du cristal de Ni(100), le reste de l'Al ayant diffusé dans le volume du Ni), soit aux deux premiers plans (100) d'un alliage de volume Ni<sub>3</sub>Al. Pour conclure quant à la nature de l'alliage, il est nécessaire d'avoir accès à la composition du troisième plan. Si ce plan est constitué de 50 % d'Al et de 50 % de Ni, alors il s'agit d'un alliage de "volume" ; en revanche si ce plan est pur Ni, c'est un alliage de surface qui est observé. Lu et al [47] s'appuient sur l'analyse des spectres LEED I(V) obtenus pour conclure à la formation d'une couche tridimensionnelle de Ni<sub>3</sub>Al(100) épitaxiée sur le substrat de Ni(100). En revanche, l'analyse par diffusion d'ions de faible énergie (LEIS) et de moyenne énergie (MEIS) présentée dans la référence [48] révèle que la concentration en Al du troisième plan est voisine de 10 %. Ceci semble donc indiquer que seul un alliage de surface se forme, le reste de l'Al déposé ayant diffusé dans le volume.

Une seule étude s'est intéressée à des couches beaucoup plus épaisses d'aluminium

(de l'ordre de  $10^{18}$ Al/cm<sup>2</sup>) déposées à température ambiante sur un monocristal de Ni(100) [51]. La cinétique de formation de couches minces d'alliage a été étudiée par une méthode quantitative de spectrométrie de masse basée sur l'ionisation thermique des produits de pulvérisation. Les principaux résultats de cette étude sont d'une part que la formation d'alliage se déroule vers 500 K, soit à une température beaucoup plus basse que la température observée pour des dépôts plus minces d'Al [47–49]. D'autre part, la cinétique de réaction est complexe : les profils de composition en profondeur obtenus présentent plusieurs plateaux qui peuvent être reliés pour la plupart à des composés définis du diagramme de phase du système Al-Ni : Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>0,60</sub>Al<sub>0,40</sub> et Ni<sub>0,44</sub>Al<sub>0,56</sub> (compositions très voisines des bornes du domaine d'existence de la phase NiAl), Ni<sub>0,40</sub>Al<sub>0,60</sub> et Ni<sub>0,35</sub>Al<sub>0,65</sub> (compositions très voisines des bornes du domaine d'existence de la phase Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>) et NiAl<sub>3</sub>. Il faut toutefois noter qu'aucune analyse structurale des composés obtenus n'a été effectuée dans le cadre de cette étude.

Il apparaît donc que plusieurs questions restent posées à la lecture de ces travaux. Pour des couches très minces on observe toujours la formation de Ni<sub>3</sub>Al, tandis que pour des couches plus épaisses il y a superposition de différents alliages. Une étude systématique en fonction de l'épaisseur du dépôt d'Al devrait permettre d'analyser cette différence de comportement. Il y a aussi de sérieuses différences entre les auteurs concernant la température de formation des alliages. En ce qui concerne les dépôts très minces, il y a également une incertitude sur la nature du composé formé : s'agit-il d'un alliage de "volume" ou d'un alliage de surface où l'excédent d'Al aurait diffusé dans le volume du substrat ? Enfin, est-il possible de déterminer les processus élémentaires et la cinétique de formation de couches minces d'alliage Ni-Al ? Nous allons tâcher de fournir des éléments de réponse à ces différentes questions au cours de notre étude. Nous avons choisi de travailler avec une surface de Ni orientée (111) car, dans Ni<sub>3</sub>Al, tous les plans (111) sont équivalents et contiennent 25 % d'Al et 75 % de Ni soit la stœchiométrie nominale de l'alliage. Ceci diffère des études correspondant aux orientations (100) et (110) du substrat de Ni. Nous avons étudié systématiquement la formation de couches minces d'alliage Al-Ni, après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111), en fonction de la quantité d'Al déposée, de la température de dépôt, de la température de recuit et du temps de recuit. L'utilisation in situ de techniques complémentaires d'analyse de surface (spectroscopie d'électrons Auger – AES et diffraction d'électrons lents - LEED) et de volume (rétrodiffusion Rutherford - RBS, canalisation d'ions, profilage par réactions nucléaires résonantes – NRP) nous a permis de déterminer la composition absolue et la structure, aussi bien en surface qu'en volume, de la couche alliée formée, comme nous le verrons dans le Chapitre 4.





## Chapitre 2

# Etat des connaissances sur les oxydes d'Al, de Ni et de leurs alliages

Un grand nombre d'études expérimentales ont été consacrées, antérieurement à notre travail, aux oxydes massifs d'aluminium et de nickel, ainsi qu'aux couches minces d'oxyde obtenues par oxydation de monocristaux massifs d'alliages Al-Ni. Nous rappelons dans ce chapitre quelques unes des nombreuses données acquises au cours de ces études. Dans la suite de ce mémoire, ces données serviront de références pour la comparaison de nos résultats expérimentaux concernant l'oxydation des couches minces d'alliages Al-Ni obtenues après dépôt d'Al sur Ni(111) (voir Chapitre 5).

La première partie de ce chapitre traite des oxydes massifs de Ni et d'Al, à savoir NiO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Un intérêt particulier est accordé à l'oxyde d'aluminium, puisqu'il s'avère que les couches minces obtenues par oxydation d'alliages Al-Ni sont des oxydes binaires contenant exclusivement des atomes d'Al et d'O. Par la suite, ces couches minces, dont la composition est proche d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, seront nommées couches d'"alumine". Cette oxydation très sélective est à relier aux différences importantes entre les électro-négativités de l'Al et du Ni et entre les enthalpies de formation de leurs oxydes.

De multiples structures de volume et de surface existent pour l'oxyde d'aluminium. Nous détaillerons surtout le cas de l'alumine  $\alpha$  (corindon), dont la structure a servi de référence pour l'étude comparative de nos résultats expérimentaux. C'est la phase la plus simple de l'alumine : tous les atomes d'Al sont en sites octaédriques. C'est également la phase obtenue après les recuits aux températures les plus élevées.

Nous présenterons également les résultats obtenus par oxydation de diverses faces de monocristaux massifs de Ni<sub>3</sub>Al et NiAl. Les auteurs de ces différents travaux s'accordent sur le fait que toutes ces couches minces d'"alumine" comprennent deux plans compacts d'oxygène. Toutefois, une grande diversité de structures cristallographiques est observée. Plusieurs équipes ont entrepris la lourde et délicate tâche d'interpréter ces diverses structures. Ces études sont d'un intérêt majeur, aussi bien d'un point de vue fondamental que pour le dépôt d'agrégats métalliques éventuellement auto-organisés

(catalyse, magnétisme).

Enfin est présentée la seule étude, à notre connaissance, dont les auteurs ont eu une démarche similaire à la nôtre, en s'intéressant à l'oxydation d'une couche mince d'alliage Al-Ni formée après dépôt d'Al sur Ni(100).

## 2.1 Quelques données sur les oxydes d'aluminium et de nickel

### 2.1.1 Quelques données sur NiO

Les principales caractéristiques de l'oxyde de nickel NiO sont résumées dans le Tableau 2.1.

Numéro atomique moyen	18
Masse atomique moyenne	27,35 g
Masse volumique	6,72 g/cm <sup>3</sup>
Constante diélectrique	11,9
Gap	4 eV
Température de fusion	2363 K
Enthalpie de formation à 298 K	-240 kJ/mole d'atomes
Système cristallin	cubique (type rock salt)
Paramètre de maille	$a_{NiO} = 4,177 \text{ \AA}$

**TAB. 2.1: Quelques données sur NiO.**

NiO cristallise dans une structure cubique de type NaCl (rock salt). Le sous-réseau de l'oxygène et le sous-réseau du nickel sont tous les deux *cfc* (cubique faces centrées) comme on peut le voir sur la Figure 2.1. Le plan (100) est un plan mixte, composé de 50 % de Ni et de 50 % d'O. La face (100) est non-polaire, donc stable. Les plans (111) sont alternativement, pur Ni, pur O. La face (111) est une face polaire donc instable.

La formation de couches minces de NiO(111) sur des monocristaux massifs de Ni(100) [52] et de Ni(111) [53–56] a fait l'objet de plusieurs études. Les paramètres de maille de NiO (rock salt,  $a_{NiO}=4,187 \text{ \AA}$ ) et de Ni (*cfc*,  $a_{Ni}=3,524 \text{ \AA}$ ) diffèrent de 18 %, ce qui interdit une simple épitaxie contrainte. Notons par ailleurs que l'oxydation des monocristaux de Ni a nécessairement lieu à une température inférieure à 550 K car au-delà l'oxygène se dissout irréversiblement dans le volume du Ni. En ce qui concerne l'oxydation d'un substrat monocristallin de Ni(100) (oxydation à 225 K avec  $P(O_2) = 8 \times 10^{-8}$  torr (160 L) suivie d'un recuit à 425 K), la couche de NiO(111),

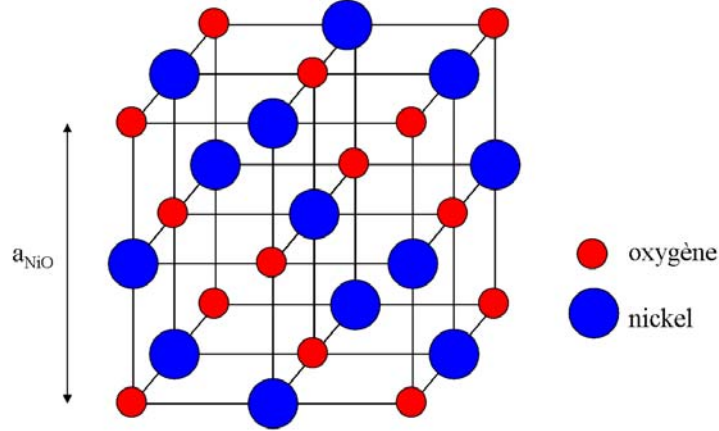


FIG. 2.1: Représentation cristallographique du composé NiO.

d'épaisseur  $(8,4 \pm 1,2)$  Å soit  $(3,5 \pm 0,5)$  biplans (111) Ni-O (la distance entre deux plans successifs (111), l'un pur Ni l'autre pur O, est égale à  $1,206$  Å) ne présente pas de reconstruction de surface et est terminée par un plan d'oxygène [52]. La distance entre les deux premiers plans de la surface est contrainte de 15 % par rapport aux distances interplanaires du reste de la couche de NiO. Les paramètres de maille du "volume" de la couche sont contractés de 2,6 % par rapport aux paramètres de maille de NiO(111) massif. En revanche, les couches de NiO(111), d'épaisseur  $(8,4 \pm 1,2)$  Å, obtenues par oxydation d'un monocristal de Ni(111) (oxydation à 570 K (1000 L) suivie d'un recuit à 650 K), peuvent présenter une structure  $p(2 \times 2)$  en LEED, attribuée à une reconstruction octopolaire impliquant plusieurs plans successifs de la couche [53, 54]. La reconstruction de surface observée pour les couches minces de NiO(111)/Ni(111) disparaît en présence de molécules d'eau [53]. Cet effet est attribué à la présence « stabilisante » de groupes hydroxyles adsorbés sur la surface qui permettent une compensation exacte des charges. Enfin, Kitakatsu et al [55, 56] ont montré que la structure de surface des couches minces de NiO obtenues par l'oxydation à 300 K ( $P(O_2) = 5 \times 10^{-8}$  mbar, 25 L) d'un monocristal de Ni(111) dépend à la fois de la température du recuit ultérieur (comprise entre 550 et 700 K) et de l'exposition aux molécules d'eau. Nous ne présentons que la structure la plus simple, obtenue après oxydation à 300 K suivie d'un recuit à 550 K en l'absence de molécules d'eau, sur la Figure 2.2. Nous pouvons observer sur ce diagramme LEED les taches fines associées au substrat de Ni(111) ainsi que des taches plus larges et diffuses d'une structure  $(1 \times 1)$ . Cette structure est attribuée à un plan (111) de NiO. La relation d'épitaxie de cette couche avec le substrat de Ni(111) est donc :  $NiO(111) \parallel Ni(111)$  et  $NiO[0\bar{1}1] \parallel Ni[0\bar{1}1]$ .

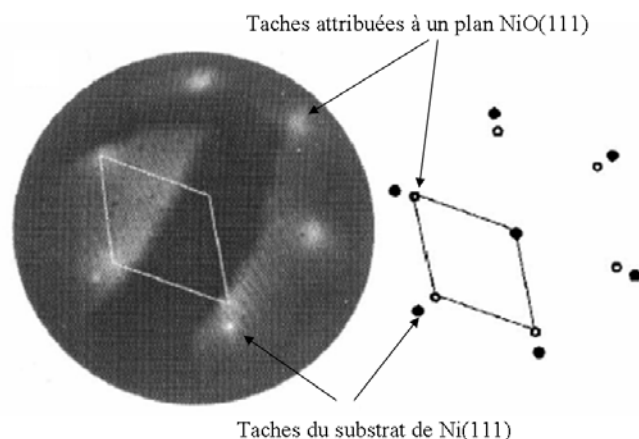


FIG. 2.2: Diagramme LEED ( $E=97$  eV) et sa représentation schématique : NiO(111)/Ni(111) obtenu après oxydation à 300 K ( $P(O_2)=5 \times 10^{-8}$  mbar, 25 L) suivie d'un recuit à 550 K en l'absence de molécules d'eau [56].

### 2.1.2 Quelques données sur $Al_2O_3$

Les principales caractéristiques de l'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  sont résumées dans le Tableau 2.2.

numéro atomique moyen	10
Masse atomique moyenne	20,40 g
Masse volumique	3,97 g/cm <sup>3</sup>
Constante diélectrique	9
Gap	8 eV
Température de fusion	2323 K
Enthalpie de formation à 298 K	-1676 kJ/mole d'atomes

TAB. 2.2: Quelques données sur l'alumine.

Bien que le nickel et l'aluminium soient tous les deux susceptibles de s'oxyder, l'important écart entre les enthalpies de formation de NiO (-240 kJ/mole d'atomes) et  $Al_2O_3$  (-1676 kJ/mole d'atomes) conduit à la formation exclusive de l'alumine lors de l'oxydation d'un alliage ordonné Ni-Al, comme nous le verrons dans la Section 2.2 de ce chapitre. Nous rappelons que les électronégativités selon Pauling de l'oxygène, du nickel et de l'aluminium sont respectivement  $x_O=3,44$ ,  $x_{Ni}=1,91$  et  $x_{Al}=1,61$ .

L'alumine se présente sous plusieurs formes dont les caractéristiques structurales sont rassemblées dans le Tableau 2.3.

Forme	Système cristallin	Paramètres de maille	Réseau anionique	Sites cationiques occupés
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorphe	-	-	agrégat	tétraédriques
$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	a = 9,71 Å c = 17,86 Å	hcp	tétraédriques (50 %) et octaédriques (50 %)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cubique	a = 7,911 Å	cfc	tétraédriques (75 %) et octaédriques (25 %)
$\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tétragonal	a = 7,96 Å c = 11,71 Å	cfc	tétraédriques et octaédriques
$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	monoclinique	a = 5,64 Å b = 2,92 Å c = 1,17 Å $\beta = 104^\circ$	cfc	tétraédriques et octaédriques
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	a = 4,759 Å c = 12,991 Å	hcp	octaédriques

**TAB. 2.3: Propriétés cristallographiques des différentes formes d'alumine.**

Dans tous les cas le sous-réseau oxygène (anionique) est constitué d'empilements de plans compacts (à symétrie triangulaire) d'atomes d'O. Si l'empilement de ces plans d'O est du type A-B-A-B, le sous-réseau oxygène est du type hexagonal compact (hcp), les plans compacts d'O étant alors des plans (0001) : c'est le cas des alumines  $\alpha$  et  $\kappa$ . Si l'empilement de ces plans d'O est du type A-B-C-A-B-C, le sous-réseau oxygène est du type cubique faces centrées (cfc), les plans compacts d'O étant alors des plans (111) : c'est le cas des alumines  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\theta$ .

Dans ces différentes alumines les atomes d'aluminium occupent des sites cationiques qui peuvent être soit "octaédriques", les Al étant alors au centre d'un octaèdre distordu formé par les six atomes d'O plus proches voisins, soit "tétraédriques", les Al étant alors au centre d'un tétraèdre distordu formé par les quatre atomes d'O plus proches voisins. Les proportions des atomes d'Al qui occupent des sites respectivement octaédriques et tétraédriques varient d'un type d'alumine à l'autre.

D'un point de vue thermodynamique, l'état le plus stable de l'alumine correspond à sa phase  $\alpha$  mais l'alumine se forme généralement d'abord dans sa phase  $\gamma$  ou  $\theta$  pour ensuite, par transitions successives, se transformer en phase stable  $\alpha$ . La séquence de succession est la suivante : alumine amorphe  $\rightarrow \gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow \delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow \theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\rightarrow \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les transitions entre les différentes alumines sont activées thermiquement.

### 2.1.3 Structures de volume et de surface de l'alumine $\alpha$ massive (corindon)

Nous détaillons un peu plus dans cette section le cas de l'alumine  $\alpha$  (corindon), dont la structure peut servir de référence pour comparer nos résultats expérimentaux. Si nous prenons cette structure comme référence, c'est surtout parce que c'est la phase la plus simple de l'alumine puisque tous les atomes d'Al occupent des sites octaédriques. C'est également la phase stable obtenue après les recuits aux températures les plus élevées.

Rappelons encore une fois qu'il ne saurait être question ici de mentionner les très nombreuses études, aussi bien expérimentales que théoriques, qui ont été consacrées à l'alumine  $\alpha$ , aussi bien en volume qu'en surface, ainsi qu'aux couches minces d'alumine formées par oxydation de monocristaux d'Al.

#### 2.1.3.1 Structure de volume de l'alumine $\alpha$ massive

Le corindon est de symétrie rhomboédrique avec 15 atomes dans la maille unitaire primitive. Comme pour tous les systèmes rhomboédriques, il est possible de déterminer une maille hexagonale plus simple à représenter mais contenant plus d'atomes (ici 30 atomes). Les paramètres de cette maille sont :  $a = 4,759 \text{ \AA}$  et  $c = 12,991 \text{ \AA}$  (Tableau 2.3). La Figure 2.3 montre approximativement la position des atomes d'Al et d'O dans cette maille hexagonale. La surface perpendiculaire à la plus grande direction de la maille ( $c$ ) est notée (0001). La maille est composée de 18 plans (0001), soit pur Al soit pur O, qui s'empilent suivant la séquence : un plan d'oxygène puis deux plans d'aluminium.

La distance entre deux plans compacts (0001) d'oxygène successifs (empilement entre plans d'O du type A-B-A-B) est égale à  $c/6 = 2,165 \text{ \AA}$ . La distance entre atomes d'oxygène plus proches voisins dans un plan compact étant égale à  $2,748 \text{ \AA}$ , la densité surfacique des atomes d'oxygène dans un tel plan vaut  $1,53 \times 10^{15} \text{ O/cm}^2$ . Les plans (0001) d'Al sont "groupés" par deux, la distance entre les deux plans d'Al du même "biplan" étant égale seulement à  $0,485 \text{ \AA}$ . La densité surfacique des atomes d'Al dans un tel plan est exactement le tiers de celle des atomes d'O et vaut donc  $0,51 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$  (soit  $1,02 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$  par "biplan"). La stœchiométrie globale au sein d'une série de trois plans (0001) successifs (un plan d'oxygène et deux plans d'aluminium) est donc bien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La distance entre atomes d'aluminium plus proches voisins appartenant à un même "biplan" est égale à environ  $2,790 \text{ \AA}$ .

Chaque atome d'Al est lié à six atomes d'O plus proches voisins, formant un octaèdre distordu alors que chaque atome d'O est lié à 4 atomes d'Al plus proches voisins, formant un tétraèdre distordu. Il y a donc deux valeurs pour les longueurs des liaisons

entre atomes d'Al et d'O plus proches voisins : la moitié des liaisons Al-O a une longueur égale à 1,86 Å ; l'autre moitié une longueur égale à 1,96 Å.

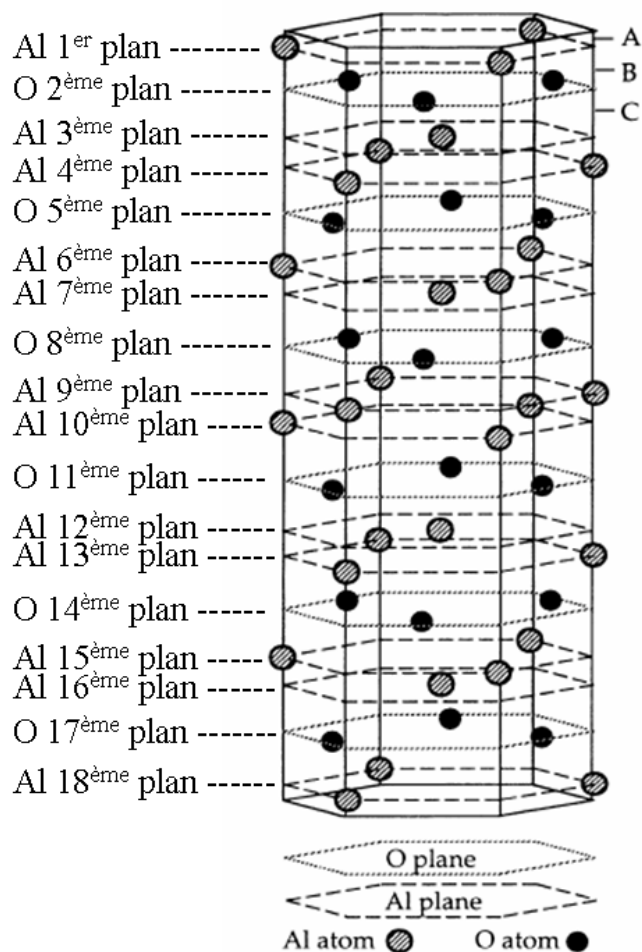


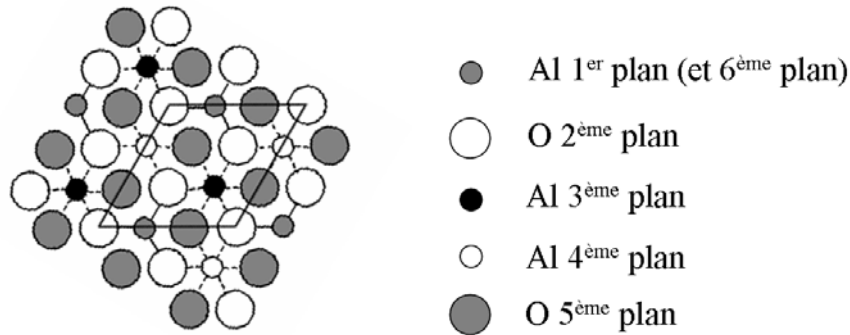
FIG. 2.3: Structure de volume de l'alumine  $\alpha$  d'après la référence [57]. Les lignes continues délimitent la maille hexagonale. Les lignes hexagonales pointillées représentent les plans compacts d'oxygène, empilés suivant une séquence A-B-A-B, la distance entre deux plans d'oxygène successifs étant de 2,165 Å. Les traits discontinus représentent les plans d'aluminium; ces plans sont groupés par deux, la distance entre deux plans d'Al d'un même "biplan" étant de 0,485 Å.

### 2.1.3.2 Structures de la surface (0001) de l'alumine $\alpha$ massive

Si on essaie d'imaginer sa structure de surface d'après sa structure de volume, il existe trois terminaisons possibles pour la surface (0001) de l'alumine  $\alpha$ . On peut les visualiser d'après la Figure 2.3, en coupant la maille de volume par des plans (0001)



passant par les points notés A, B et C sur cette figure. On obtient alors respectivement une terminaison par un plan d'Al (séquence Al/O/Al/...), une terminaison par un plan d'O (séquence O/Al/Al/...) ou une terminaison par un "biplan" d'Al (séquence Al/Al/O/...). En fait, on peut facilement se persuader (voir ref. [57]) que seule la terminaison par un plan d'Al est "autocompensée", c'est-à-dire à la fois chimiquement stable et non polaire (sans moment dipolaire électrique moyen perpendiculairement à la surface). Nous présentons sur la Figure 2.4 la schématisation d'une telle surface (0001) d'alumine  $\alpha$  massive, terminée par un plan d'Al, non reconstruite, avec sa maille élémentaire.



**FIG. 2.4:** Représentation schématique de la surface non reconstruite (structure  $(1 \times 1)$ ) de l'alumine  $\alpha$  massive terminée par un plan d'Al (coupure en A sur la Figure 2.3), d'après la référence [58]. La ligne continue délimite la maille élémentaire de surface de paramètre 4,759 Å.

En fait, plusieurs études expérimentales [59, 60] de la surface (0001) de l'alumine  $\alpha$  massive ont montré que, lors d'un recuit à haute température sous ultravide, plusieurs reconstructions de surface apparaissaient successivement lorsque la température de recuit augmente :  $(1 \times 1)$ , puis  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , puis  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ , puis  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$  et enfin  $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R\pm 9^\circ$ . Les diagrammes LEED correspondants sont schématisés sur la Figure 2.5.

Il a effectivement été démontré que la surface non-reconstruite (structure  $(1 \times 1)$ ) est terminée par un plan d'Al pur [61]. De fortes relaxations sont observées expérimentalement : une contraction de 51 % de la première distance interplanarie, suivie de relaxations plus faibles mais non négligeables (+16 %, -29 % et +20 % pour les trois distances interplanaires suivantes). Ces résultats sont en accord avec les prédictions théoriques. La structure des reconstructions intermédiaires n'est pas encore complètement résolue. Enfin, la reconstruction finale  $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R\pm 9^\circ$  a été complètement élucidée par diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) [62]. Cette surface est terminée par deux plans d'Al dont la structure est très voisine de celle de plans métalliques d'Al (111). Les auteurs de cette étude ont suggéré que cette surface, reconstruite rotationnellement (réseau hexagonal de parois de domaines) était obtenue après

évaporation des deux plans d'O les plus proches de la surface (plans 2 et 5 sur les Figures 2.3 et 2.4). L'alumine  $\alpha$  (0001) présentant cette reconstruction  $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R\pm 9^\circ$  serait donc en fait terminée par cinq plans successifs d'Al.

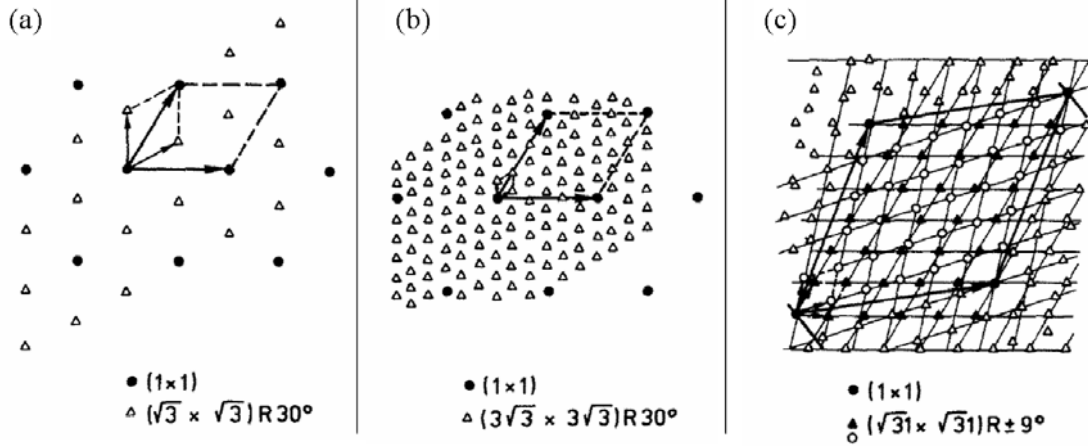


FIG. 2.5: Représentation schématique des diagrammes LEED de la surface d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) obtenus [59] après divers recuits à haute température, mettant en évidence plusieurs reconstructions différentes (la surface  $(1 \times 1)$  est obtenue après recuit à 1273 K). (a) après recuit à 1473 K : surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  (paramètre de maille : 8,243 Å) ; (b) après recuit à 1573 K : surstructure  $(3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3})R30^\circ$  (paramètre de maille : 24,728 Å), (c) après recuit à 1673 K : surstructure  $(\sqrt{31} \times \sqrt{31})R\pm 9^\circ$  (paramètre de maille : 26,497 Å). Pour indication, le paramètre de maille de la surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  (non représentée ici) est égale à 16,486 Å.

## 2.2 Travaux antérieurs sur l'oxydation de $\text{Ni}_3\text{Al}$ et de $\text{NiAl}$

Il n'est pas possible d'obtenir une couche ultramince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  cristalline et épitaxiée en oxydant un monocristal d'Al car sa faible température de fusion (933 K) interdit un tel recuit [63]. En revanche, des études récentes [64] ont démontré qu'il est possible d'obtenir de telles couches en oxydant un monocristal d'alliage ordonné ( $\text{Ni}_3\text{Al}$  ou  $\text{NiAl}$ ). Cette couche se structure lors d'un recuit à haute température (entre 1000 et 1200 K) permis par la température de fusion élevée de ces alliages. Ces films cristallins formés sur un substrat métallique sont suffisamment minces pour être étudiés par des techniques faisant appel à des particules chargées, comme par exemple : la microscopie à effet tunnel, les techniques d'analyse par faisceaux d'ions... De plus, ces films ultraminces d'alumine sont très utilisés en catalyse comme support-modèle pour l'épitaxie d'agrégats métalliques. Ils peuvent également être utilisés pour des applications en ma-

gnétisme comme barrière isolante de jonctions tunnel magnétiques.

Nous présentons dans les paragraphes suivants les résultats obtenus pour l'oxydation des trois orientations majeures ((110), (100) et (111)) des monocristaux massifs de NiAl et Ni<sub>3</sub>Al. Est également présentée la seule étude dont les auteurs ont eu une démarche similaire à la nôtre, en s'intéressant à l'oxydation d'une couche mince d'alliage Al-Ni formée après dépôt d'Al sur Ni(100).

## 2.2.1 Oxydation d'un monocristal de NiAl

### 2.2.1.1 Oxydation d'un monocristal de NiAl(110)

L'oxydation de la surface NiAl(110) a été étudiée par diffraction d'électrons lents (LEED), spectroscopie d'électrons Auger (AES), spectroscopie photoélectronique X (XPS), spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS), spectroscopie photoélectronique UV à résolution angulaire (ARUPS) [65] et microscopie à effet tunnel (STM) [66]. Le diagramme LEED obtenu après oxydation à 550 K (exposition 1200 L) suivie d'un recuit à 1200 K est présenté sur la Figure 2.6. La maille associée au film d'oxyde ( $a = 10,55 \text{ \AA}$ ,  $b = 17,88 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 88,7^\circ$ ) est beaucoup plus grande que la maille du substrat ( $a = 2,887 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,083 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ). La maille associée au film d'oxyde est tournée d'environ  $24^\circ$  par rapport à la maille du substrat. Ainsi, la maille associée au film d'oxyde est commensurable avec la maille du substrat suivant la direction  $[1\bar{1}0]$  du substrat et incommensurable suivant la direction  $[001]$  du substrat. Les images STM obtenues dans les mêmes conditions de préparation [66] sont en accord avec le diagramme LEED.

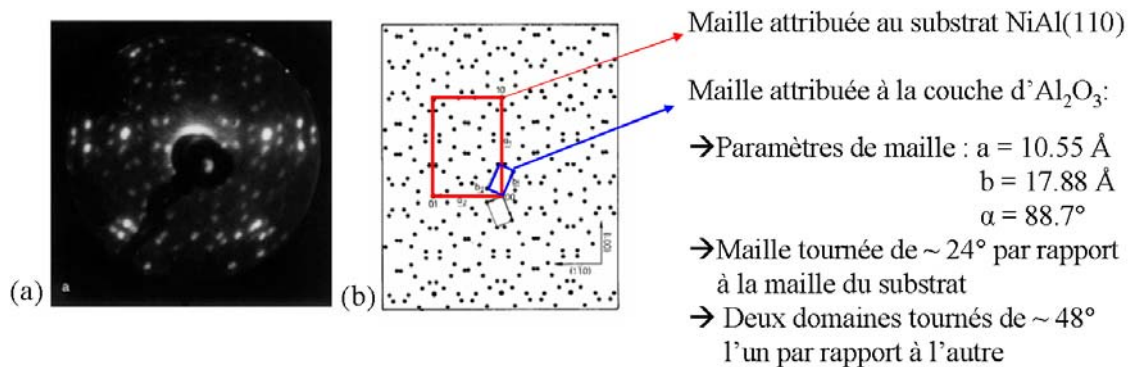


FIG. 2.6: (a) Diagramme LEED de la surface NiAl(110) après oxydation à 550 K (exposition : 1200 L d'O<sub>2</sub>) suivie d'un recuit à 1200 K ; (b) Diagramme LEED simulé [65].

Jacobs et al [67] ont mis en évidence l'absence de nickel dans la couche d'oxyde par des mesures de spectroscopie de diffusion d'ions (ISS). L'analyse des données ARUPS

démontre que les ions oxygène forment une structure quasi-hexagonale [65]. L'épaisseur du film d'oxyde est estimée à environ 5 Å d'après l'analyse des résultats AES, XPS et ARUPS [65], ce qui correspond à environ deux plans compacts d'oxygène dans  $\alpha$  ou  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La couche d'oxyde est terminée par un plan oxygène ; la séquence de couches est donc O/Al/O/Al/NiAl(110). Cette hypothèse est compatible avec les résultats XPS et ARUPS. L'analyse des spectres EEL montre que la structure du film d'oxyde obtenu est proche de la structure de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [65].

Libuda et al [66] ont également mis en évidence par STM et LEED à profil de taches (SPA-LEED) la présence de plusieurs défauts linéaires de cette couche d'oxyde à savoir : des marches, des parois d'antiphase entre deux domaines de même orientation (A-A et B-B) et des parois séparant deux domaines différents (A-B). Kulawik et al [68] ont étudié ces différents défauts à l'échelle atomique par STM à basse température. Les images STM obtenues révèlent que ces deux types de parois d'antiphase proviennent de l'insertion d'une rangée d'atomes d'oxygène [68]. Cette insertion se produit suivant deux des trois directions denses des plans compacts d'oxygène. Suivant la direction d'insertion, on obtient soit une paroi droite, soit une paroi en zigzag.

L'analyse du diagramme LEED obtenu ne permet pas, du fait de sa complexité, de proposer directement un modèle pour la structure atomique du film ultramince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et sa relation d'épitaxie avec le substrat. Une analyse détaillée par diffraction des rayons X de surface (SXRD) a permis de proposer un premier modèle pour la structure atomique du film d'oxyde (Figure 2.7) [69]. Les cations Al<sup>3+</sup> (en rouge sur la Figure 2.7) occupent soit des sites tétraédriques, soit des sites octaédriques avec la même probabilité d'occupation. A l'interface Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110), les ions aluminium (en orange sur la Figure 2.7) forment des paires de rangées le long de la direction **b** ([001]) du substrat. La couche d'oxyde est terminée par un plan oxygène (en bleu clair sur la Figure 2.7). On constate une forte distorsion du réseau hexagonal d'oxygène, aussi bien en surface (en bleu clair sur la Figure 2.7) qu'à l'interface (en bleu foncé et jaune sur la Figure 2.7). Du fait de la forte distorsion du sous-réseau oxygène, les ions aluminium vont subir également des déplacements significatifs et vont occuper des sites tétraédriques ou octaédriques distordus. La distance entre les deux plans d'oxygène est égale à 2,18 Å, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues pour les différentes phases de l'alumine (2,17 Å pour  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,24 Å pour  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2,28 Å pour  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les ions oxygène apparaissant en jaune sur la Figure 2.7 jouent un rôle fondamental puisqu'ils permettent de relier la couche d'oxyde et le substrat. Ces ions sont situés sur des rangées parallèles à la direction [001] du substrat ; ces rangées sont séparées de 2,04 Å, ce qui correspond à la distance entre deux rangées [001] de NiAl. Ce modèle structural est voisin de la structure de volume de la phase  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prédite récemment par des calculs *ab initio* [70].

Cependant, cette structure présente deux liaisons dont la longueur est trop petite (Al–Al : 2,08 Å ; Al–O : 1,51 Å) et s'avère être instable d'après des calculs *ab initio*. Kresse et al [71] ont alors combiné les informations atomistiques données par le STM

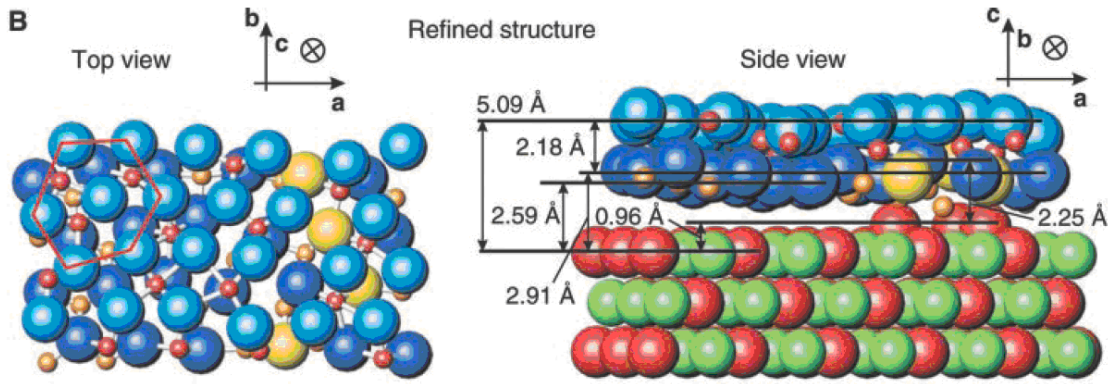


FIG. 2.7: Modèle proposé pour la structure atomique du film d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et pour la structure de l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$  [69].

avec des calculs *ab initio* (DFT) afin de proposer un nouveau modèle structural pour la couche d'oxyde. Le modèle le plus stable issu des calculs théoriques et reproduisant parfaitement les images STM est présenté sur la Figure 2.8.

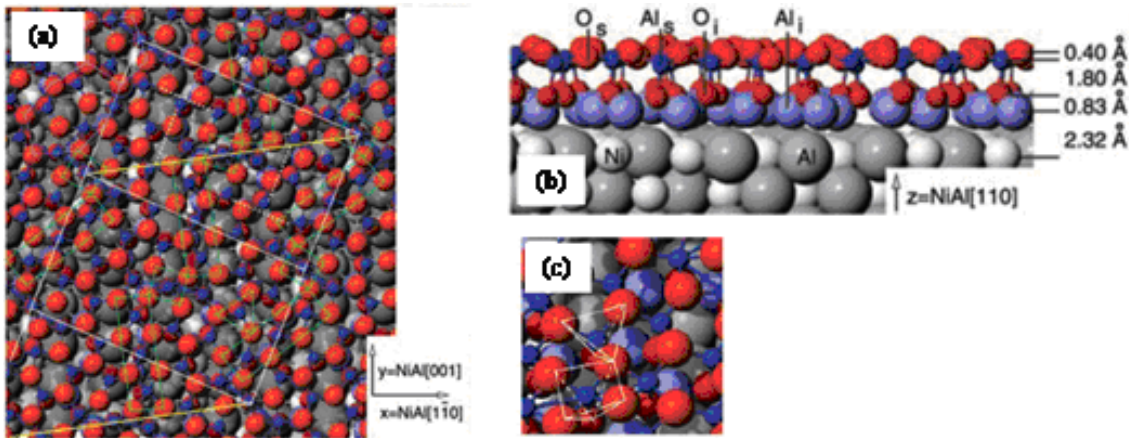


FIG. 2.8: Modèle proposé pour la structure atomique du film d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à partir des calculs de DFT et des images STM [71]. (a) vue de dessus; (b) vue de côté; (c) détail de la structure.

Les positions des atomes d'oxygène ( $\text{O}_s$ ) et d'aluminium ( $\text{Al}_s$ ) de la surface ont été déterminées sans ambiguïté tout comme les positions des atomes d'oxygène de l'interface ( $\text{O}_i$ ); ceux-ci sont situés sous les atomes d'aluminium  $\text{Al}_s$  (Figure 2.8(b)). Ainsi, dans la structure finale, tous les atomes  $\text{Al}_s$  occupent soit des sites tétraédriques, soit des sites pyramidaux (Figure 2.8(c)). Ces sites pyramidaux sont en fait des sites octaédriques tronqués. On constate un arrangement local (hexagonal et carré) des atomes d'oxygène  $\text{O}_s$  (traits verts sur la Figure 2.8(a)) mais aucun ordre à grande distance.

Les atomes d'aluminium de l'interface ( $\text{Al}_i$ ) s'arrangent selon des paires de pentagone-heptagone (traits bleus sur la Figure 2.8(a)). Cet arrangement particulier s'explique par un ordre chimique à courte distance, les atomes d'aluminium préférant avoir des atomes de nickel en plus proches voisins. Ces paires de pentagone-heptagone, qui sont en fait des défauts des structures en nid d'abeille, peuvent être considérées ici comme un arrangement ordonné de défauts permettant de diminuer l'énergie d'interface. Ainsi, cette structure est très différente de la structure de volume de l'alumine  $\alpha$ , et de celle des alumines  $\kappa$  et  $\gamma$ . Finalement, il faut noter que la stœchiométrie globale du film n'est pas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mais  $\text{Al}_{10}\text{O}_{13}$  (plus précisément  $\text{Al}_6\text{O}_7$  (surface) /  $\text{Al}_4\text{O}_6$  (interface)). Cette stœchiométrie inhabituelle serait due au fait que les atomes d'aluminium de l'interface sont fortement liés aux atomes du substrat et ne "donnent" que deux électrons (au lieu de trois) à la couche d'oxyde.

Suite à cette étude, Schmid et al [72] ont cherché à proposer un modèle pour les parois d'antiphase observées sur les images STM [66,68] en combinant des mesures STM et des calculs de DFT. La structure des parois d'antiphase a ainsi pu être déterminée sans ambiguïté.

### 2.2.1.2 Oxydation d'un monocristal de NiAl(100)

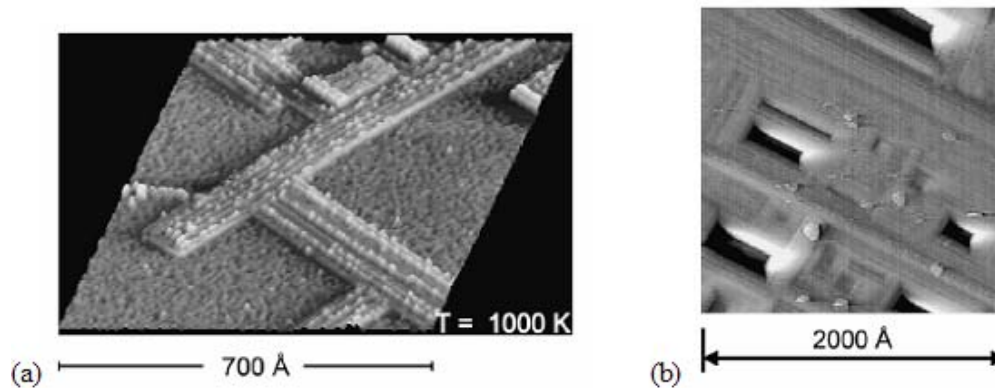
Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, la terminaison du plan de surface (100) de NiAl dépend des conditions de préparation de la surface [16, 18] :

- pour un recuit à  $T < 500$  K : le diagramme LEED révèle la présence d'une structure  $p(1 \times 1)$  attribuée à une surface terminée Al présentant de nombreux défauts.
- pour un recuit à  $T \approx 800$  K : le diagramme LEED révèle la présence d'une structure  $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45$  attribuée à une surface terminée Al avec des rangées manquantes.
- pour un recuit à  $T > 1400$  K suivi d'un retour rapide à 300 K : le diagramme LEED révèle la présence d'une structure  $p(1 \times 1)$  attribuée à une surface terminée Ni.

Blum et al [73, 74] ont étudié la croissance de films ultraminces ordonnés d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur NiAl(100) par SPA-LEED, spectroscopie de diffusion d'ions (NICISS) et STM. Ils ont observé que les couches ultraminces épitaxiées d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  finalement obtenues ne dépendent pas de la terminaison du plan de surface ou de la reconstruction initiale du substrat. Dans un premier temps, la surface NiAl(100)- $c(\sqrt{2} \times 3\sqrt{2})R45^\circ$  est oxydée à température ambiante. La structure cristallographique de la surface de NiAl a complètement disparu, ce qui laisse penser que l'oxygène est fortement lié aux atomes du substrat. L'adsorption d'oxygène s'accompagne d'une ségrégation de l'aluminium vers la surface. Cette surface est très stable : les atomes d'oxygène adsorbés et les atomes d'aluminium ségrégés sont quasiment immobiles à température ambiante. Les caractéristiques structurales (longueurs des liaisons) et le nombre de coordination des atomes d'aluminium et d'oxygène adsorbés permettent alors de conclure à la formation de

clusters d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe.

Après un recuit à 1000 K, l'analyse de l'image STM obtenue (Figure 2.9(a)) montre la formation d'îlots d'oxyde le long des directions  $[100]$  et  $[010]$  de la surface  $\text{NiAl}(100)$  avec deux domaines de tailles équivalentes orientés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. Après 20 cycles de 10 L (chaque cycle étant suivi d'un recuit à 1000 K), l'analyse de l'image STM obtenue (Figure 2.9(b)) révèle la présence d'une assemblée compacte d'îlots ordonnés formant une surface ordonnée quasi bidimensionnelle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**FIG. 2.9:** Image STM de la surface de  $\text{NiAl}(100)$  (a) après une exposition de 1 L d' $\text{O}_2$  à température ambiante suivie d'un recuit à 1000 K. Courant tunnel  $I_T = 2$  nA ; Tension seuil :  $U_B = -1,24$  V. (b) après 20 cycles de 10 L d'exposition à l'oxygène suivie d'un recuit à 1000 K. Courant tunnel  $I_T = 23$  nA ; Tension seuil :  $U_B = -2,45$  V [74].

Finalement, Frémy et al [75] ont étudié les premières étapes d'oxydation de la surface  $\text{NiAl}(001)$  à 1025 K (et  $10^{-7}$  mbar) par STM et spectroscopie à effet tunnel (STS). Les images STM obtenues dans le cadre de cette étude sont similaires aux images STM obtenues par Blum [74] pour l'oxydation de  $\text{NiAl}(100)$  à 300 K suivie d'un recuit à 1000 K. Des mesures locales de STS ont mis en évidence le comportement isolant de la couche d'oxyde formé ; le gap mesuré est compris entre  $\approx 7$  eV (pour les îlots d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorphe) et  $\approx 8$  eV (pour les domaines ordonnés d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

La croissance de films ultraminces ordonnés d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur  $\text{NiAl}(100)$  a également été étudiée par AES, EELS à haute résolution (HREELS) et LEED [76]. Dans ce cas, la surface  $\text{NiAl}(100)-(1 \times 1)$  terminée Ni est oxydée à température ambiante puis recuite à haute température ( $300 \text{ K} < T < 1500 \text{ K}$ ). L'analyse des spectres EEL et des diagrammes de LEED obtenus montre l'apparition de différentes phases d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  suivant la température de recuit. Les résultats expérimentaux obtenus ainsi que les différentes phases proposées sont résumés dans le Tableau 2.4.

Température de recuit	HREELS	Diagramme LEED	Phase obtenue
300 K - 700 K	605 cm <sup>-1</sup> et 900 cm <sup>-1</sup>	diffus	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorphe
700 K - 1200 K	410 cm <sup>-1</sup> , 605 cm <sup>-1</sup> et 900 cm <sup>-1</sup>	diffus	de type $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1200 K - 1350 K	420 cm <sup>-1</sup> , 603 cm <sup>-1</sup> 720 cm <sup>-1</sup> et 900 cm <sup>-1</sup>	(2×1) avec deux domaines	$\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1350 K - 1500 K	638 cm <sup>-1</sup> et 913 cm <sup>-1</sup>	traînées le long des directions [100] et [010] du substrat	de type $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

**TAB. 2.4:** Récapitulatif des résultats expérimentaux (HREELS et LEED) obtenus et phases proposées [76].

Le diagramme LEED obtenu après un recuit compris entre 1200 et 1350 K est compatible avec les précédentes images STM précédentes (Figure 2.9(a)). Les paramètres de maille de  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> permettent de bien expliquer le diagramme LEED (2 × 1). Le désaccord de paramètre de maille est de 2,5% dans une direction ( $a(\theta\text{-Al}_2\text{O}_3) = 5,64 \text{ \AA}$ ;  $2a(\text{NiAl}) = 5,78 \text{ \AA}$ ) et de 1% dans l'autre direction ( $b(\theta\text{-Al}_2\text{O}_3) = 2,91 \text{ \AA}$ ;  $b(\text{NiAl}) = 2,89 \text{ \AA}$ ). Ainsi, le plan (100) du sous-réseau cfc de l'oxygène est parallèle au plan (100) du substrat avec la direction [110] du sous-réseau oxygène parallèle à l'axe [100] de NiAl (ou [010] de NiAl pour le second domaine). Cette épitaxie est conforme à la relation de Bain entre les structures cfc et cc :

$$(001)_{\text{sous-réseau oxygène}} \parallel (001)_{\text{NiAl}}$$

$$[110]_{\text{sous-réseau oxygène}} \parallel [001]_{\text{NiAl}} \quad (\text{ou } [010]_{\text{NiAl}})$$

Les premières images STM avec une résolution atomique de la couche d'oxyde ont été récemment obtenues par Frémy et al [75]. Elles mettent en évidence un réseau carré d'atomes d'oxygène de paramètre de maille égal à 3 Å. Les directions principales du réseau d'atomes d'oxygène sont parallèles aux directions [100] et [010] du substrat.

Une analyse par SXRD [77] a également confirmé la formation d'une couche mince  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, après oxydation de la surface de NiAl(100) à 1220 K.

### 2.2.1.3 Oxydation d'un monocristal de NiAl(111)

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, la terminaison du plan de surface (111) de NiAl dépend des conditions de préparation de la surface [19]. Si la surface est par-



faitement propre (aucune contamination d'oxygène), elle est constituée de terrasses qui sont des plans pur Ni séparés par des doubles marches atomiques (hauteur = 1,7 Å). En revanche, s'il y a contamination d'oxygène, la surface contient à la fois du Ni et de l'Al.

L'oxydation de NiAl(111) a été étudiée dans la gamme de température comprise entre 300 et 1500 K par HREELS, AES et LEED [78]. L'adsorption d'oxygène à 300 K conduit à la formation d'un film mince d'alumine amorphe. Les auteurs ont également mis en évidence qu'un recuit entre 900 et 1100 K induit une transition de phase, de l'alumine amorphe à une phase ordonnée de l'alumine. L'analyse des spectres EELS et des diagrammes LEED obtenus leur permet de conclure que la phase obtenue est  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Après un recuit à une température comprise entre 1100 K et 1200 K, une deuxième transition de phase est observée : de la phase  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à une phase du type  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dans ce cas, l'analyse des diagrammes LEED obtenus a permis de mettre en évidence le facettage de la surface de NiAl(111). Les auteurs suggèrent que la surface est constituée par des facettes (111) et des facettes (110), les îlots d'oxyde étant localisés sur ces dernières. Finalement, un recuit à 1500 K conduit à la disparition des îlots d'alumine.

## 2.2.2 Oxydation d'un monocristal de Ni<sub>3</sub>Al

### 2.2.2.1 Oxydation d'un monocristal de Ni<sub>3</sub>Al(110)

Les premiers stades de l'oxydation (faibles expositions à l'O<sub>2</sub>) de la surface Ni<sub>3</sub>Al(110) à 970 K ont été étudiés par AES, LEED et STM par Cotterill et al [79]. L'adsorption d'oxygène à 970 K conduit à deux reconstructions ordonnées différentes suivant la préparation de la surface. Lorsque le substrat est recuit à 1170 K (après un cycle de pulvérisation) avant d'être oxydé à 970 K, la reconstruction observée est Ni<sub>3</sub>Al(110)- $c(2 \times 2)$ -O. Lorsque le substrat est recuit à 970 K (après un cycle de pulvérisation) avant d'être oxydé à 970 K, la reconstruction observée est incommensurable. Le diagramme LEED obtenu (Figure 2.10) consiste en une maille hexagonale de paramètre de maille égal à 2,9 Å et une maille rectangulaire dont le paramètre de maille est égal à 2,9 Å suivant la direction [110] et à 10,2 Å suivant la direction [001]. La maille rectangulaire est attribuée à une forme distordue de la phase  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tandis que la maille hexagonale est attribuée à une monocouche d'oxygène chimisorbé sur un plan de type Al(111) ségrégué à l'interface  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>3</sub>Al(110) [80].

L'analyse des images STM associées à cette reconstruction incommensurable (Figure 2.11) révèle que la surface est recouverte par des bandes orientées le long de la direction [110] du substrat. La distance entre les bandes est variable, entre zéro (saturation de la surface) et 1000 Å. Chaque bande est elle-même constituée de rangées parallèles à la direction [110] du substrat ; la distance entre chaque rangée est égale

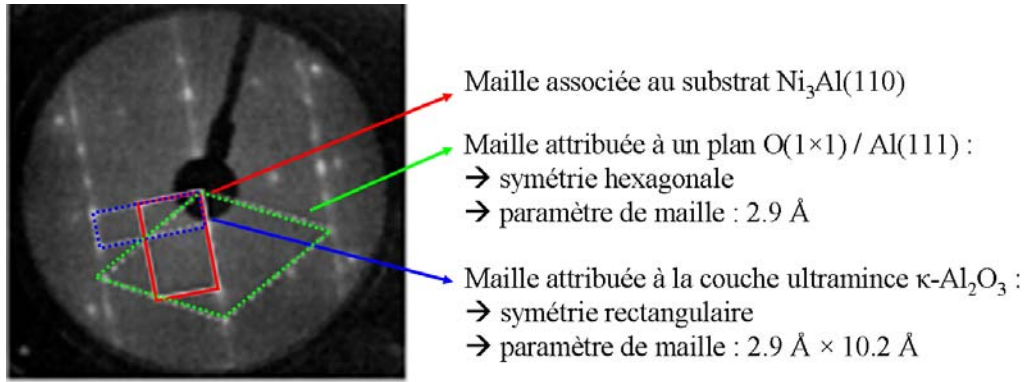


FIG. 2.10: Diagramme LEED ( $E = 72 \text{ eV}$ ) de la surface  $\text{Ni}_3\text{Al}(110)$  après recuit à  $970 \text{ K}$  suivi d'une oxydation à  $970 \text{ K}$  (exposition :  $8 \text{ L d'O}_2$ ) [79].

à  $(10,5 \pm 1,2) \text{ \AA}$ . La largeur d'une bande est variable, entre  $30$  et  $150 \text{ \AA}$ ; la largeur moyenne d'une bande est de  $90 \text{ \AA}$  soit  $8$  à  $10$  rangées.

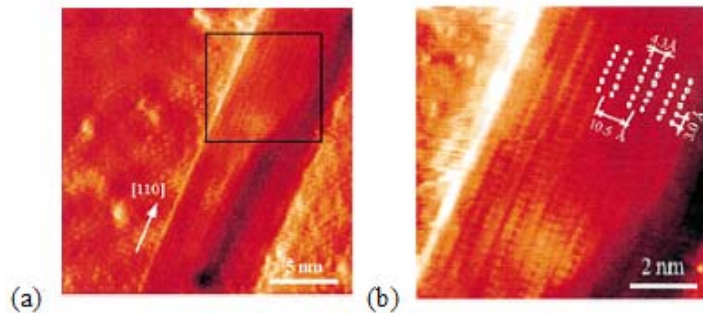


FIG. 2.11: Images STM (enregistrées à  $300 \text{ K}$ ) d'un film ultramince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  formé sur  $\text{Ni}_3\text{Al}(110)$  après recuit à  $970 \text{ K}$  suivi d'une oxydation à  $970 \text{ K}$  (exposition :  $8 \text{ L d'O}_2$ ). (a) taille de l'image  $(20 \times 20) \text{ nm}^2$ ; (b) taille de l'image  $(8,5 \times 8,5) \text{ nm}^2$  [79].

### 2.2.2.2 Oxydation d'un monocristal de $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$

Bardi et al [81] ont étudié l'oxydation de la surface  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  par XPS, LEED et diffusion d'ions de basse énergie (LEIS). Ils ont démontré qu'une oxydation à basse pression ( $P(\text{O}_2) = 4 \times 10^{-7} \text{ torr}$ ) à des températures de l'ordre de  $900 \text{ K}$  conduit à la formation d'un film ordonné d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'épaisseur voisine de  $5 \text{ \AA}$  soit deux bicouches O/Al. Le diagramme LEED obtenu (Figure 2.12) révèle la présence de deux domaines de symétrie hexagonale tournés de  $90^\circ$  et de paramètre de maille égal à  $3 \text{ \AA}$ . Les spots supplémentaires sont attribués à deux domaines de symétrie hexagonale tournés de  $90^\circ$  et de paramètre de maille égal à  $17,5 \text{ \AA}$  [82]. Cette structure complexe est attribuée à

une forme distordue de la phase  $\gamma'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec le plan (111) parallèle au plan de surface du substrat.

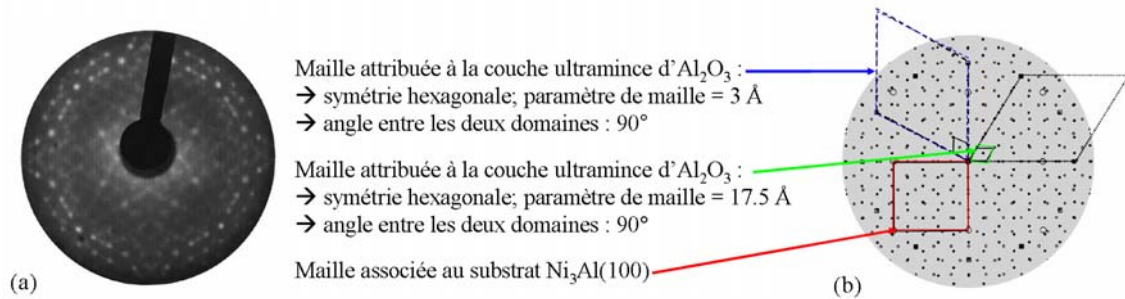


FIG. 2.12: (a) Diagramme LEED ( $E = 70$  eV) de la surface  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  après oxydation à 1100 K (exposition : 2000 L d' $\text{O}_2$ ); (b) Diagramme LEED simulé [82].

Kurnosikov et al [83] ont récemment montré par des mesures STM à basse température que la structure de surface de la couche d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est plus complexe que celle proposée précédemment : elle présente des reconstructions différentes suivant la température d'oxydation. Une oxydation à 800 K de la surface de  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  conduit à de simples lignes de dislocations pouvant être décrites comme des reconstructions  $(5 \times 1)$  (Figure 2.13(a)), tandis qu'une oxydation à 1000 K conduit à une distorsion quasi-périodique bidimensionnelle de la couche d'alumine formant ainsi des motifs nanométriques composés de blocs rhombiques (Figure 2.13(b)).

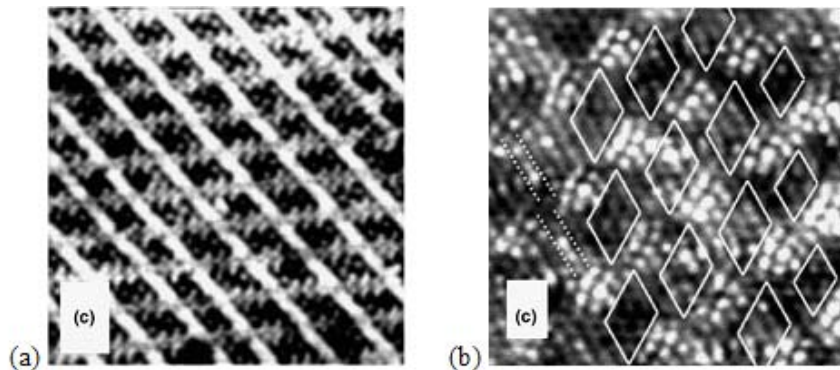


FIG. 2.13: Images STM : (a) surface  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  après oxydation à 800 K ; courant tunnel  $I_T = 100$  pA ; tension seuil  $U_B = 3,55$  V ; taille de l'image :  $(50 \times 50)$  nm<sup>2</sup>. (b) surface  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  après oxydation à 1000 K ; courant tunnel  $I_T = 50$  pA ; tension seuil  $U_B = 3,4$  V ; taille de l'image :  $(20 \times 20)$  nm<sup>2</sup> [83].

### 2.2.2.3 Oxydation d'un monocristal de Ni<sub>3</sub>Al(111)

De manière similaire aux travaux réalisés sur la face (100) du monocristal de Ni<sub>3</sub>Al, Bardi et al [81] ont étudié l'oxydation de la surface Ni<sub>3</sub>Al(111) par XPS, LEED et LEIS. Ils ont démontré qu'une oxydation à basse pression ( $P(O_2) = 4 \times 10^{-7}$  torr) à des températures de l'ordre de 900 K conduit à la formation d'un film ordonné d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'épaisseur voisine de 5 Å incluant deux plans compacts d'oxygène. Le diagramme LEED obtenu (Figure 2.14) révèle la présence de deux domaines de symétrie hexagonale (paramètre de maille  $\approx 2,9$  Å) tournés de 24,5° et 37,5° par rapport à l'orientation du substrat. Cette structure est attribuée à une forme distordue de la phase  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec le plan (111) parallèle au plan de surface du substrat. Par la suite, ce résultat a été confirmé par HREELS [84].

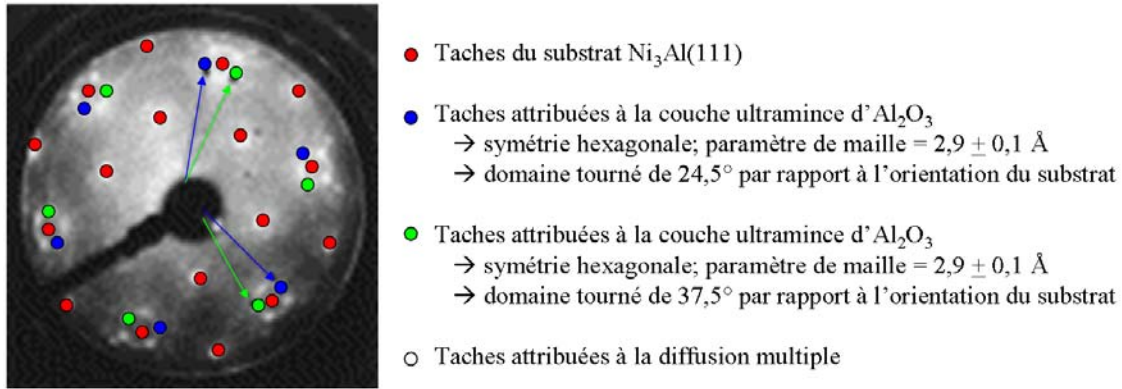
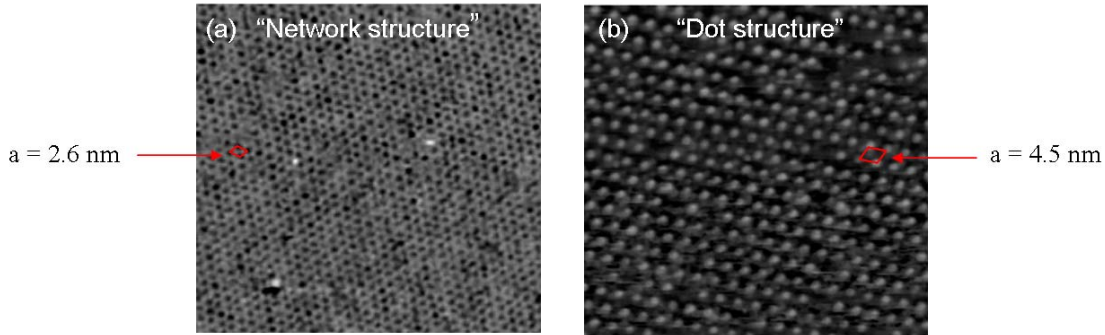


FIG. 2.14: Diagramme LEED ( $E = 60$  eV) d'un film ultramince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formé sur Ni<sub>3</sub>Al(111) après recuit à 1100 K pendant 15-20 minutes [85].

Becker et al [84] ont également mis en évidence la présence d'un mode vibrationnel caractéristique de la chimisorption de l'oxygène sur la surface d'Al(111), qu'ils ont attribué à une couche d'Al métallique à l'interface  $\gamma'$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni<sub>3</sub>Al(111). Ce modèle a également été proposé par Addepalli et al [85].

Des études plus récentes [85–90] se sont intéressées à l'oxydation de la surface Ni<sub>3</sub>Al(111) par STM à basse température. Les images STM obtenues après oxydation à 1000 K (Figure 2.15) montrent deux superstructures différentes à l'échelle nanométrique suivant la valeur de la tension seuil. Pour des tensions seuil supérieures à 3,0 V, une structure hexagonale avec un paramètre de maille égal à 2,6 nm est observée; cette superstructure est appelée structure "network" (Figure 2.15(a)). Pour des tensions seuil voisines de 2,3 V, les images STM révèlent une structure hexagonale avec un paramètre de maille égal à 4,5 nm; cette superstructure est appelée structure "dot" (Figure 2.15(b)). La relation entre ces deux superstructures est  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ . Les

films d'alumine ainsi obtenus sont très homogènes et presque sans défauts.



**FIG. 2.15:** Images STM (enregistrées à 300 K) d'un film ultramince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  formé sur  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  après oxydation à 1000 K ( $P(\text{O}_2)=1,5\times 10^{-8}$  torr, exposition = 40 L) [90]. Taille des images :  $(104\times 104)$  nm<sup>2</sup> ; courant tunnel  $I_T = 0,1$  nA ; tension seuil : (a)  $U_B = 3,2$  V, (b)  $U_B = 2,3$  V.

La relation structurale entre le film mince d'alumine et le substrat de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  a été mise en évidence par SPA-LEED [91]. Contrairement aux études expérimentales précédentes reposant uniquement sur des mesures STM, il a été trouvé (grâce à la meilleure résolution expérimentale du SPA-LEED) que seule la structure dite "dot" est la véritable superstructure du film d'alumine et que la maille de coïncidence entre le film d'alumine et le substrat est commensurable et correspond à la maille  $(\sqrt{67} \times \sqrt{67})R47,784^\circ$ . Ces résultats ont été confirmés très récemment par Hamm [92] par AFM. Les auteurs ont également démontré que le film d'alumine est terminé par un réseau hexagonal « tordu » d'ions oxygène avec un paramètre moyen égal à 0,293 nm, tourné de  $30^\circ$  par rapport au réseau du substrat. Cette conclusion est en accord avec des observations précédentes concernant l'inertie chimique de cette surface vis-à-vis d'un certain nombre de gaz.

### 2.2.3 Oxydation d'une couche mince de $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{Ni}$

Une seule étude concerne l'oxydation d'une couche mince de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  formée sur un monocristal de Ni [49]. Dans un premier temps, Wehner et al ont étudié la formation de couches minces d'alliage Al-Ni après dépôt à température ambiante d'aluminium sur un substrat de Ni(100). L'évolution des spectres AES avec la température de recuit et l'analyse des diagrammes LEED obtenus leur permettent de conclure à la formation progressive d'un alliage désordonné entre 700 et 1000 K dont la composition évolue continûment avec la température de recuit. Un recuit à 1150 K conduit alors à la formation d'une couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  ordonnée et épitaxiée sur le substrat. Au-delà de cette température, la couche alliée se dissout, l'Al diffusant dans le volume du substrat.

Suite à cette étude préliminaire, Wehner et al ont montré que l'oxydation à température ambiante d'une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  formée sur  $\text{Ni}(100)$  conduit, à saturation, à la formation d'une couche ultramince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (épaisseur estimée 11 Å). Une analyse par EELS a montré que le film d'oxyde d'aluminium obtenu juste après oxydation à 300 K ne consiste pas en une phase amorphe mais plutôt en un mélange de différentes phases d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le système  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_3\text{Al}(100)/\text{Ni}(100)$  est finalement recuit à 1200 K. L'analyse des spectres EELS a montré que le film d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtenu après recuit à 1200 K est ordonné et que la phase obtenue peut être du type  $\gamma$ ,  $\gamma'$  ou  $\theta$ . L'analyse des diagrammes LEED obtenus (Figure 2.16) après recuit à 1200 K révèle une structure en anneau. Cette structure est attribuée à deux domaines de structure hexagonale (paramètre de maille  $\approx 2,87$  Å) tournés de  $90^\circ$  l'un par rapport à l'autre. L'analyse des spectres EEL et des diagrammes LEED obtenus suggère finalement aux auteurs que la phase formée est  $\gamma'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et que l'oxyde croît avec le plan (111) parallèle au plan (100) du substrat de Ni. L'épaisseur finale du film d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est estimée à 8 Å.

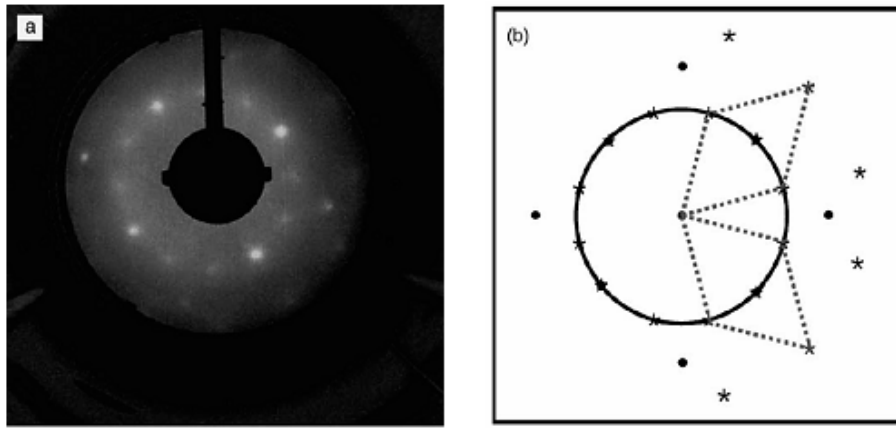


FIG. 2.16: (a) Diagramme LEED ( $E = 122$  eV) d'un film ultramince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  après recuit à 1200 K ; (b) Représentation schématique. • : taches attribuées au substrat de  $\text{Ni}(100)$  ; \* : taches attribuées à l'oxyde [49].

## 2.2.4 Résumé sur les films ultraminces d'oxydes formés sur des monocristaux de $\text{NiAl}$ ou $\text{Ni}_3\text{Al}$

Nous pouvons donc conclure de ces nombreuses études, essentiellement expérimentales, que l'oxydation d'un monocristal ordonné de  $\text{NiAl}$  ou de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , faite vers 1000 K ou suivie d'un recuit vers cette température, conduit à la formation d'une couche ultramince ordonnée d'un oxyde d'aluminium de stœchiométrie voisine d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et ce quelle que soit l'orientation de la surface considérée. Le plan de terminaison est, dans tous les cas, un plan d'oxygène, contrairement à ce qu'on observe à la surface (0001) de l'alumine  $\alpha$  massive. Ce film d'oxyde a une épaisseur d'environ 5 Å, ce qui correspond

à deux plans compacts d'oxygène dans l'alumine massive  $\alpha$  ou  $\gamma$ .

Ces films d'alumine ont donc une épaisseur faible devant le paramètre de maille dans la direction perpendiculaire aux plans compacts d'oxygène dans les différentes phases volumiques de l'alumine (2 plans d'O à comparer à 6 dans l'alumine  $\alpha$  massive). On s'attend donc à des différences significatives entre la structure cristallographique de ces films ultraminces d'oxyde et celles des différentes phases de l'alumine massive.

C'est effectivement ce qui est observé expérimentalement, par des techniques de diffraction ou de microscopies en champ proche. La structure de ces films d'oxyde varie suivant la nature du cristal et de la face oxydée et donc de celles de l'alliage et de l'interface métal-oxyde considérés. L'analyse des différents diagrammes LEED obtenus ne permet généralement pas, du fait de leur complexité, de proposer un modèle précis (sites cationiques occupés, distorsions, lacunes, interface..) pour la structure atomique du film ultramine d'alumine. Certains modèles font intervenir une couche d'Al métallique à l'interface alumine / monocristal de NiAl ou Ni<sub>3</sub>Al. A notre connaissance, seules deux études théoriques couplées à des mesures expérimentales se sont attachées à déterminer un modèle précis pour la structure atomique du film d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur NiAl(110) [69, 71]. Ce modèle reproduit parfaitement les images STM obtenues à l'échelle atomique. Il faut toutefois noter que la stœchiométrie globale du film n'est pas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais Al<sub>10</sub>O<sub>13</sub> et présente donc une légère sur-stœchiométrie en aluminium.

# Chapitre 3

## Méthodes et moyens expérimentaux

### 3.1 Méthodes expérimentales

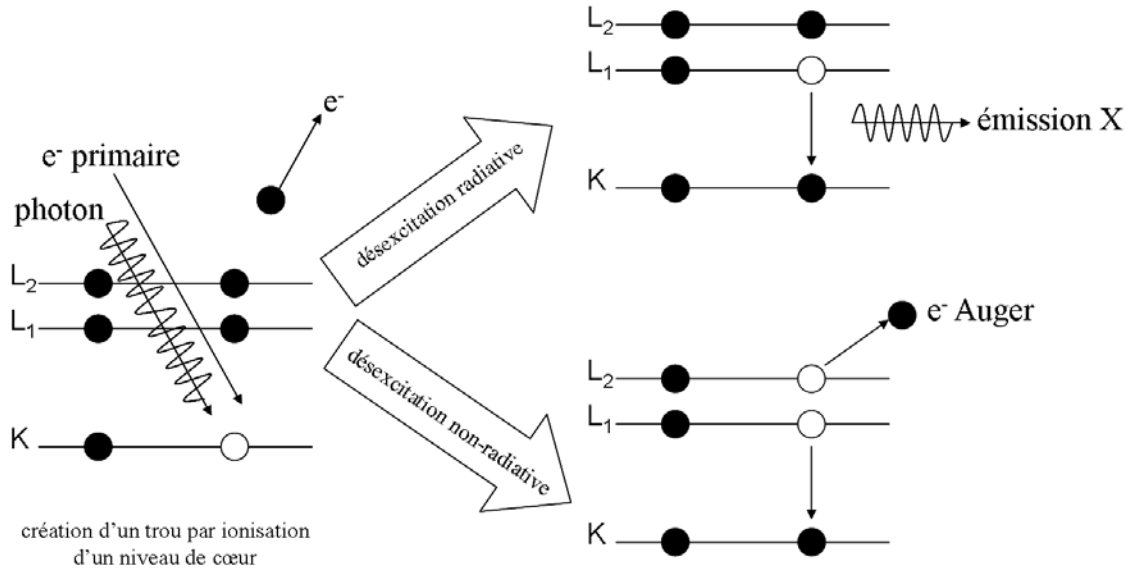
Pour notre étude, nous avons fait appel à plusieurs techniques d'analyse pour obtenir des informations complémentaires (composition, structure) sur la surface et la région superficielle étudiées. Deux techniques sont particulièrement dédiées à l'étude de surfaces : la spectroscopie d'électrons Auger (AES) et la diffraction des électrons lents (LEED). En effet, les électrons de basse énergie qui sont analysés dans ces techniques interagissent fortement avec les atomes de la cible et leur libre parcours moyen dans la matière varie typiquement de 5 Å (minimum obtenu pour 50 eV) à 20 Å (obtenu vers 2000 eV). On peut donc utiliser ces électrons pour déterminer la structure et la composition des tous premiers plans de surface. Nous avons combiné ces deux techniques d'analyse de surface à deux techniques utilisant des ions légers rapides. Il s'agit de la rétrodiffusion Rutherford (RBS), qui est une technique donnant accès aux profils de composition dans les premiers micromètres de l'échantillon à analyser, et de la canalisation d'ions, technique particulièrement adaptée à l'étude de surfaces et de films minces et permettant d'obtenir des informations sur la structure cristallographique de la surface et sur les déplacements statiques (relaxations) et dynamiques (vibrations) des atomes. Nous avons également utilisé deux techniques d'analyse par réactions nucléaires pour doser respectivement l'oxygène (analyse par réaction nucléaire - NRA) et l'aluminium (profilage par réaction nucléaire résonante - NRP).

#### 3.1.1 Spectroscopie des électrons Auger (AES)

Lorsqu'un électron a été éjecté d'un niveau de cœur sous l'effet, soit de la photoionisation, soit de l'interaction avec un faisceau d'électrons primaires, l'atome ionisé est dans un état excité. Cet atome peut alors se désexciter suivant deux processus concurrentiels : l'émission de rayons X (transition radiative) et l'émission d'électrons Auger (transition non radiative). Ces deux processus sont schématisés sur la Figure 3.1. On peut montrer que pour des éléments de faible numéro atomique, la transition Auger est



le processus de désexcitation prédominant. Le cortège électronique de l'atome ionisé se réarrange de telle sorte que le trou initial est comblé par un électron provenant d'un niveau énergétique supérieur. L'énergie perdue par cet électron est transférée à un autre électron de la même couche ou d'une couche différente. Ce troisième électron, appelé électron Auger, est alors éjecté dans le vide avec une énergie cinétique bien définie, caractéristique de l'atome où le processus s'est produit.



**FIG. 3.1:** Modes de désexcitation radiatif et non radiatif d'une lacune électronique de cœur.

Considérons une transition WXY dans un atome de numéro atomique  $Z$  où les niveaux W, X et Y sont respectivement caractérisés par les énergies  $-E_W(Z)$ ,  $-E_X(Z)$  et  $-E_Y(Z)$  par rapport au niveau du vide. L'énergie cinétique  $E_{WXY}(Z)$  de l'électron Auger est donnée par :

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z) - \Delta E(XY)$$

Le terme correctif  $\Delta E(XY)$  est petit ; il dépend des modifications dans les énergies de liaison qui sont en relation avec l'éjection de l'électron Auger. Le calcul de ce terme correctif est difficile car il dépend de la vitesse de réarrangement des électrons. Mais il existe toutefois une formule empirique raisonnable basée sur la valeur moyenne des énergies de liaison  $E_X$  et  $E_Y$  pour les atomes de numéros atomiques  $Z$  et  $Z+1$  :

$$\Delta E(XY) = \frac{1}{2} (E_X(Z+1) - E_X(Z) + E_Y(Z+1) - E_Y(Z))$$

L'énergie cinétique de l'électron Auger ne dépend pas de l'énergie de l'électron incident. Elle dépend uniquement des écarts entre niveaux d'énergie ; elle est donc bien caractéristique de l'atome qui a émis l'électron Auger. Cependant, cela suppose que

l'électron Auger n'interagisse pas avec la matière avant d'être détecté. L'énergie des électrons Auger étant comprise entre 50 et 2000 eV, ces électrons proviennent d'une profondeur de l'ordre du libre parcours moyen de ces électrons dans la matière (entre 5 Å et 20 Å) soit quelques plans atomiques.

La nomenclature des transitions Auger fait intervenir les différents niveaux électroniques mis en jeu lors de la désexcitation. Par exemple, une transition  $KL_1L_2$  (ou plus simplement KLL) signifie que le trou initial est produit dans la couche K, qu'un électron de la couche L (niveau  $L_1$ ) a comblé cette lacune et a transféré une partie de son énergie à un autre électron de la couche L (niveau  $L_2$ ), qui a alors été éjecté dans le vide (Figure 3.1). Si le trou initial est comblé par un électron de la même couche, la transition est alors appelée transition de Coster-Kronig. Enfin, quand l'effet Auger se produit dans un atome appartenant à un solide, l'énergie des électrons Auger peut dépendre de la structure électronique de celui-ci ; la désexcitation peut par exemple se produire via un électron de la bande de valence (V), qui transfère une partie de son énergie à un autre électron de la bande de valence, situé à une autre énergie dans celle-ci.

Dans notre étude expérimentale, nous avons utilisé pour le nickel la transition MVV à 61 eV et pour l'aluminium la transition LVV à 68 eV. Pour ces énergies, la profondeur d'échappement de l'électron Auger est de l'ordre de 5 Å (Figure 3.2). La spectroscopie des électrons Auger est donc une méthode d'identification des éléments présents dans un solide, au voisinage immédiat de sa surface. Par ailleurs le signal Auger est aussi caractéristique de l'environnement chimique de l'atome mis en jeu, mais la résolution des analyseurs utilisés en AES limite parfois l'information sur l'environnement chimique de l'atome. Néanmoins, la forme et le déplacement des pics Auger, surtout quand les niveaux de valence participent au processus, peuvent révéler des effets de structure ou d'environnement. Ainsi, l'AES s'applique parfaitement aux études d'adsorption/désorption, de réactions superficielles, de nucléation et de croissance, de ségrégation. Dans les expériences de laboratoire (notamment dans notre cas), la vérification de la propreté d'une surface s'effectue communément par AES. C'est une méthode assez sensible car les contaminants de surface peuvent être détectés à des teneurs de l'ordre de la centième de monocouche.

Les informations obtenues par l'AES sont plus facilement interprétables en termes quantitatifs lorsque cette technique est employée conjointement avec une autre méthode de moins bonne sélectivité en profondeur mais qui donne des informations globales absolues (ici il s'agit de la rétrodiffusion Rutherford - RBS). D'autre part, dans des études de dépôts superficiels (ce qui est notre cas), à quantité déposée donnée, l'amplitude du signal AES, dépend de la morphologie du dépôt. En effet, la profondeur d'échappement des électrons Auger étant faible, le signal AES correspondant à l'espèce déposée sera beaucoup plus élevé si cette dernière mouille le substrat (mode de croissance de type "Frank-Van der Merwe") que si elle se rassemble en îlots en occupant une fraction négligeable de la surface (mode de croissance de type "Volmer-Weber"). Le couplage de l'AES à une technique de dosage absolu comme le RBS, qui ne dépend pas du mode

de croissance, permet alors de préciser ce dernier. Envisageons finalement le cas d'un dépôt d'Al sur un substrat de Ni, ce qui correspond à notre situation expérimentale. Il peut y avoir confusion entre le spectre Auger obtenu pour un dépôt d'Al en îlots laissant apparaître une fraction plus ou moins importante du substrat et le spectre Auger obtenu pour une couche continue d'alliage Al-Ni plus ou moins riche en Ni. Il est possible de différencier ces deux situations par RBS comme nous le verrons par la suite.

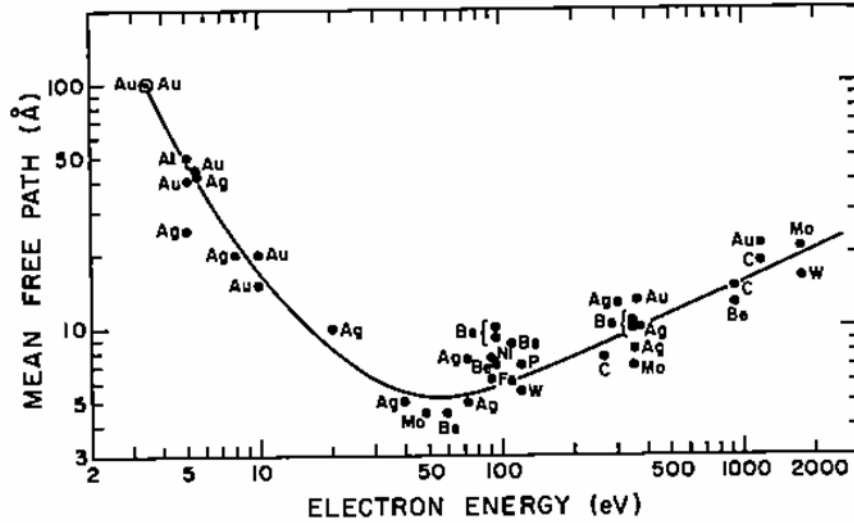


FIG. 3.2: Courbe universelle du libre parcours moyen des électrons [93].

### 3.1.2 Diffraction des électrons lents (LEED)

En diffraction des électrons lents, on utilise les interférences générées par la diffraction des électrons rétrodiffusés élastiquement (donc pratiquement avec leur énergie incidente) par les atomes de la surface à étudier. Il faut donc utiliser des électrons dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques dans un solide. Pratiquement, la gamme d'énergie de ces électrons s'étend de 10 à 1000 eV, ce qui correspond, d'après la relation de De Broglie  $\lambda(\text{Å}) = \sqrt{150,4/E(eV)}$ , à des longueurs d'onde comprises entre 3,9 et 0,39 Å. Le libre parcours moyen de ces électrons étant de quelques Å (voir Figure 3.2), la diffraction d'électrons lents (comme la spectroscopie Auger) ne s'intéresse qu'aux premières couches atomiques, donc à la surface du solide.

Lorsque l'on envoie un faisceau d'électrons lents perpendiculairement à une rangée d'atomes, des interférences constructives se produisent à des angles  $\theta$  bien définis déterminés par la relation :

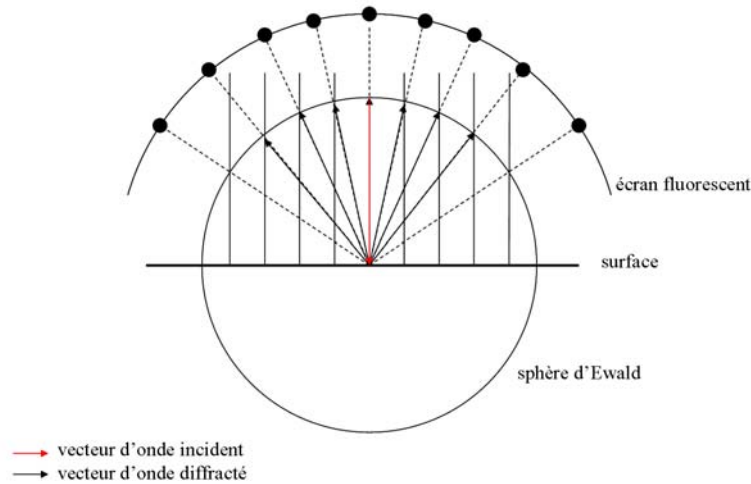
$$n\lambda = a \sin \theta$$

où  $n$  est un nombre entier,  $\lambda$  la longueur d'onde des électrons primaires et  $a$  la distance interatomique. L'angle de diffraction  $\theta$  est compté par rapport à la normale à la surface. Considérons à présent le cas d'un arrangement périodique à deux dimensions caractérisé par les distances interatomiques  $a$  et  $b$ . Dans ce cas, pour que des interférences constructives se produisent, il faut que les deux relations suivantes soient vérifiées simultanément :

$$n_a \lambda = a \sin \theta_a$$

$$n_b \lambda = b \sin \theta_b$$

Les conditions de diffraction ci-dessus peuvent être retrouvées en déterminant l'intersection de la sphère d'Ewald avec un faisceau de droites (Figure 3.3). Cette intersection est un ensemble de points qui, si on dispose d'un écran fluorescent, apparaîtra sous la forme de taches de diffraction. Ces taches sont indexées par les nombres entiers ( $n_a$ ,  $n_b$ ) intervenant dans les conditions de diffraction.



**FIG. 3.3: Formation du diagramme de diffraction en LEED.**

L'analyse de la position des spots sur le diagramme de diffraction permet de déterminer la symétrie et la taille de la maille élémentaire du réseau de surface du cristal ou de la couche d'atomes éventuellement adsorbés sur cette surface. Cependant, nous n'avons aucune information sur les positions des atomes dans cette maille à partir d'une analyse qualitative du cliché de diffraction. De telles informations ne peuvent être obtenues que grâce à une analyse quantitative des intensités de chaque spot à différentes tensions (études  $I(V)$ ), ce qui est impossible avec notre optique d'analyse actuelle.

### 3.1.3 Méthodes d'analyse par faisceau d'ions

Nous décrirons dans cette sous-section les principales caractéristiques des méthodes d'analyse par faisceau d'ions que nous avons utilisées au cours de notre étude. Des informations plus détaillées sur ces méthodes pourront être trouvées dans les références [94–98].

#### 3.1.3.1 Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Le principe de la rétrodiffusion Rutherford (détaillé dans la référence [94]) consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau d'ions légers (typiquement des ions  $H^+$  ou des ions  $He^+$ ) monocinétique et parallèle, d'énergie cinétique pouvant être choisie entre une centaine de keV et quelques MeV, et à mesurer le nombre et l'énergie des ions rétrodiffusés dans une direction donnée. L'énergie à laquelle un ion rétrodiffusé est détecté dans cette direction est caractéristique de l'atome sur lequel il a diffusé, car elle dépend de la masse de cet atome. Elle est également caractéristique de la profondeur à laquelle est situé cet atome. Celle-ci peut être connue grâce à la perte d'énergie par unité de longueur (appelée pouvoir d'arrêt) des ions dans la matière, qui est tabulée [99]. Une analyse RBS permet donc d'identifier les différents types d'atomes présents dans un échantillon ainsi que leurs profils de concentration en fonction de la profondeur, jusqu'à typiquement quelques  $\mu m$ , qui est l'ordre de grandeur du parcours des ions utilisés. Ces ions subissent des interactions élastiques avec les atomes de la cible mais induisent aussi des processus inélastiques (excitation, ionisation) lors d'interactions avec les électrons de la cible. On peut cependant montrer que les déflexions des ions sont dues essentiellement aux interactions élastiques. En ce qui concerne le ralentissement des ions dans la matière, les processus dominants dépendent de la vitesse initiale de l'ion, qui est comparée à la vitesse moyenne des électrons de la cible. A haute vitesse, ce qui correspond à notre situation expérimentale, ce sont les nombreux processus inélastiques qui gouvernent le ralentissement. La rétrodiffusion élastique d'un ion est un événement rare. Le paramètre d'impact pour de telles collisions est en effet très petit, bien inférieur aux dimensions atomiques. On peut donc, dans une première approximation, négliger l'écrantage des électrons de la cible dans le processus de collisions et décrire l'interaction ion incident – atome cible par un potentiel coulombien.

Dans le cadre de la mécanique classique, on peut facilement obtenir une relation entre l'angle de déflexion  $\theta_{CM}$  dans le référentiel du centre de masse et le paramètre d'impact  $p$  :

$$\tan\left(\frac{\theta_{CM}}{2}\right) = \frac{b}{2p}$$

où  $b$  est la distance minimale d'approche dans un choc frontal :

$$b = \frac{2Z_1Z_2e^2}{\mu v^2}$$

et  $e^2 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0}$  avec  $q$  la charge de l'électron,  $\mu$  la masse réduite des partenaires de collision et  $v$  la vitesse de l'ion.

Ainsi, dans le cas d'un choc  ${}^4\text{He}^+$  1 MeV sur Ni, la distance minimale d'approche est de l'ordre de  $8 \times 10^{-4}$  Å. Cette dernière est beaucoup plus faible que le rayon d'écrantage du potentiel coulombien qui est de l'ordre du dixième d'angströms, ce qui justifie l'utilisation de ce potentiel pour décrire l'interaction ion incident – atome cible.

La rétrodiffusion étant un événement binaire élastique, pour calculer l'énergie de l'ion rétrodiffusé  $E_1$ , il suffit d'écrire la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique de l'ensemble des deux partenaires de collision.  $E_1$  est proportionnelle à l'énergie  $E_0$  de l'ion incident ; le facteur de proportionnalité  $K$  dépend des masses de l'ion incident  $M_1$  et de l'atome cible  $M_2$ , ainsi que de l'angle de déflexion  $\theta$  dans le référentiel du laboratoire :

$$E_1 = K(M_1, M_2, \theta) \times E_0$$

$$K = \left[ \frac{\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2$$

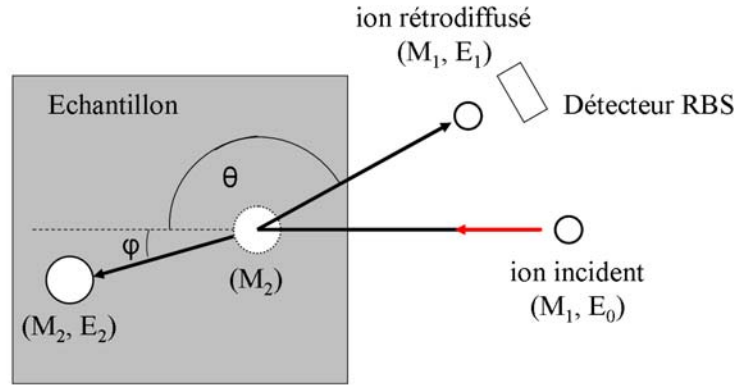


FIG. 3.4: Géométrie de la rétrodiffusion élastique dans le référentiel du laboratoire

Bien entendu, il ne peut y avoir rétrodiffusion que si  $M_2 > M_1$ .  $K$  est une fonction croissante de  $M_2$ . Si l'on détecte à un angle donné un ion rétrodiffusé dont l'énergie incidente et la masse sont connues, la mesure de  $E_1$  permet d'identifier  $M_2$ . Une analyse en énergie des ions rétrodiffusés par une cible solide permet donc de déterminer les composants de cette cible. La résolution en masse dépend de la résolution en énergie du système d'analyse.

Dans l'approximation d'un potentiel coulombien, la section efficace différentielle de collision est donnée par la formule de Rutherford :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)} \right)^2$$

Un spectre RBS caractéristique d'un substrat épais homogène monoatomique consiste en un plateau s'arrêtant à une limite supérieure d'énergie donnée par les formules précédentes. Quand le substrat est épais et polyatomique, le spectre RBS est le résultat de la superposition de plusieurs plateaux correspondant aux différents éléments et dont les fronts de montée varient en fonction de la masse de ces éléments. Pour une couche mince monoatomique déposée sur un substrat (Figure 3.5(a) et (b)), la partie caractéristique de cette couche sur le spectre RBS sera un pic de largeur dépendant de l'épaisseur de celle-ci. Pour un nombre donné d'ions incidents, l'intégrale du pic, qui représente en fait le nombre d'ions détectés après avoir été rétrodiffusés après un choc avec un atome de la couche mince, est directement proportionnelle à la quantité absolue de matière dans cette couche (exprimée en atomes/cm<sup>2</sup>), via la section efficace de rétrodiffusion. On peut ainsi mesurer, pour un élément lourd, des quantités de l'ordre de 10<sup>-2</sup> monocouches avec une précision de 2 à 3 %. En théorie, la seule connaissance de la section efficace de rétrodiffusion et de l'angle solide de détection suffit à déterminer de façon absolue la quantité de matière du dépôt. En pratique, on utilise la comparaison avec un échantillon de référence pour s'affranchir des imprécisions dues à la détermination de l'angle solide. Dans notre cas, l'échantillon de référence est une couche de Bi implantée dans un cristal de Si comprenant 5,63 × 10<sup>15</sup> atomes de Bi/cm<sup>2</sup> (Figure 3.5(a)). Pour une couche mince uniforme de densité connue, le dosage permet d'obtenir l'épaisseur de cette couche ; pour un dépôt inférieur à une monocouche ou pour des impuretés, il fournit la concentration d'atomes à la surface. Dans le cas de dépôt avec plusieurs types d'atomes, on peut de façon similaire accéder à la quantité totale de matière déposée et surtout, à la composition chimique du dépôt.

Revenons au cas simple d'un dépôt mince monoatomique sur un substrat, qui donne lieu à un pic situé à une énergie caractéristique des atomes du dépôt. Si les atomes du dépôt sont plus lourds que ceux du substrat (Figure 3.5(a)), ce pic est situé à plus haute énergie que la partie caractéristique du substrat. A l'inverse (Figure 3.5(b)), quand les atomes du dépôt sont plus légers, le pic est superposé à un fond important dû à la contribution du substrat ; cette situation est défavorable car la précision sur la mesure est beaucoup plus faible. Par ailleurs la section efficace est d'autant plus grande que le numéro atomique de l'atome est élevé. Pour toutes ces raisons, la méthode RBS est plutôt utilisée pour le dosage de dépôts lourds sur des substrats légers. Néanmoins, on peut, comme dans le cas que nous avons étudié, être amené à doser un élément léger (Al) sur un substrat plus lourd (Ni). Pour obtenir, dans ce cas plutôt défavorable, une meilleure précision sur le nombre d'atomes déposés, nous avons utilisé conjointement deux effets qui abaissent notablement le fond dû au substrat sous le pic et permettent donc une mesure plus précise de l'intégrale de ce pic. Nous avons adopté tout d'abord

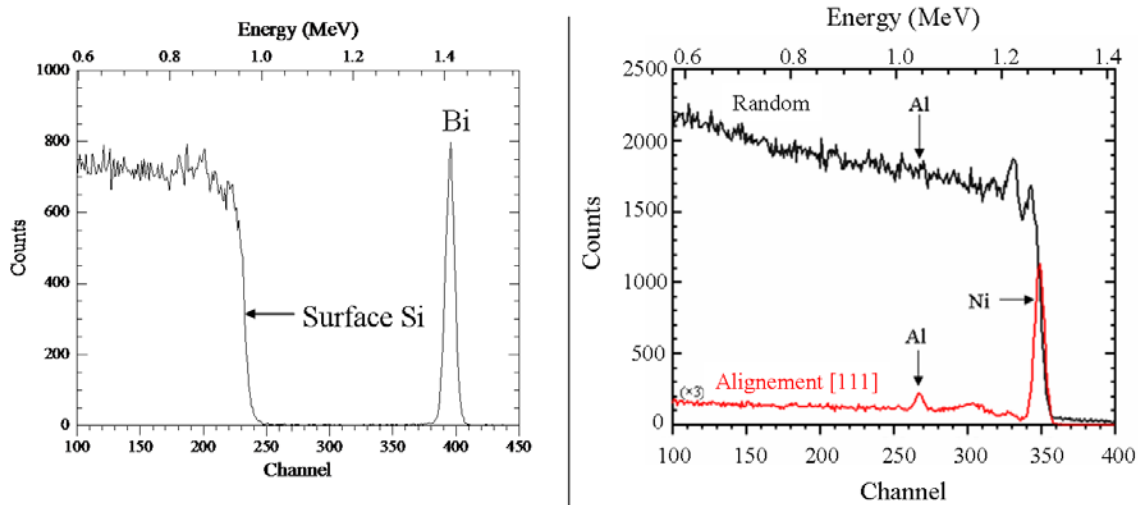


FIG. 3.5: (a) Spectre RBS ( ${}^4\text{He}^+$  1,5 MeV,  $\theta = 122,7^\circ$ ) : Bi/Si contenant  $5,63 \cdot 10^{15}$  Bi/cm $^2$  ; (b) Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  1,5 MeV,  $\theta = 101,8^\circ$ ) : 2 MC Al/Ni(111).

une géométrie de détection très rasante (le plus souvent à  $\theta \approx 101,8^\circ$  soit à  $10^\circ$  du plan de la surface). Ceci permet, en augmentant le parcours en sortie des ions, de diminuer notablement la contribution du substrat. De plus, nous avons aligné l'axe [111] ou [110] du cristal de Ni avec le faisceau incident, ce qui correspond à une géométrie de canalisation. Comme l'explique le paragraphe suivant, cette configuration permet de réduire significativement la contribution du substrat par rapport au spectre de rétrodiffusion en géométrie hors canalisation. Cette géométrie permet de plus, et c'est son intérêt essentiel, de déterminer les sites cristallins occupés par les différents atomes d'un cristal, en surface ou en volume, et de préciser la distribution des déplacements atomiques par rapport à ces sites.

La résolution en énergie de cette technique d'analyse dépend de la nature des détecteurs utilisés. Il s'agit, dans notre cas, de détecteurs semiconducteurs à barrière de surface. Leur résolution est de l'ordre d'une dizaine de keV pour des particules d'énergie incidente de l'ordre du MeV. Ceci correspond, via la conversion entre l'échelle d'énergie et l'échelle de profondeur, à une résolution en profondeur de 100 Å.

### 3.1.3.2 Canalisation d'ions

La canalisation (dont le principe est détaillé dans la référence [95]) permet notamment de faire du RBS dans les monocristaux une véritable technique d'analyse de surface car, dans cette géométrie, le taux de rétrodiffusion sur les atomes des tous premiers plans atomiques est supérieur d'environ deux ordres de grandeur à celui qui correspond à des atomes du volume. L'étude du rendement de rétrodiffusion au voisinage de la surface fournit simultanément des informations sur la composition et la



structure de la zone superficielle.

Comme nous l'avons mentionné à la fin du paragraphe précédent, on peut également réaliser des études structurales en volume en utilisant la technique de canalisation. Dans le cas d'un échantillon amorphe ou polycristallin, ou bien pour un cristal orienté de façon quelconque par rapport à la direction du faisceau incident (géométrie *random*), les interactions successives ion/atome sont décorréélées. A l'inverse, dans un monocristal dont un axe ou un plan de bas indices est orienté suivant la direction du faisceau (géométrie de canalisation), les ions subissent, lorsqu'ils passent au voisinage de l'axe ou du plan, une série de collisions corrélées avec les atomes de cet axe ou de ce plan. On dit alors que les ions sont canalisés (canalisation axiale ou planaire). Le résultat est une forte diminution de la densité d'ions au voisinage immédiat du cœur des atomes et, en conséquence, une extinction de la probabilité d'interaction à petit paramètre d'impact par rapport aux noyaux. La Figure 3.6 permet de comparer les spectres RBS obtenus pour un monocristal de Ni(111) pour deux géométries différentes : (a) avec le faisceau incident dans une direction aléatoire et (b) avec le faisceau incident suivant l'axe [111] du substrat. Dans ce dernier cas, le spectre comprend un pic à haute énergie, appelé pic surface, caractéristique des ions rétrodiffusés après un choc au voisinage de la surface, suivi d'un fond continu caractéristique du volume, mais avec un rendement beaucoup plus faible que celui obtenu en direction aléatoire. Une indication de la qualité cristalline est le taux de rétrodiffusion minimal,  $\chi_{min}$ , rapport entre l'amplitude du spectre aligné et l'amplitude du spectre *random* juste derrière le pic surface. Dans un cristal parfait,  $\chi_{min}$  dépend essentiellement de la direction de canalisation et de la température du cristal. Ici, pour la direction [111] à  $T = 300$  K,  $\chi_{min}$  est égal à 5,2 %. On peut également localiser le site occupé par une impureté dans un cristal en mesurant le taux de rétrodiffusion sur cette impureté selon différentes directions cristallographiques. On détermine ainsi selon quelles directions cette impureté est "masquée" par des atomes du substrat. Le pic surface, quant à lui, nous apporte des informations sur la structure et l'ordre de la subsurface comme nous le verrons par la suite.

La Figure 3.7 représente de façon schématique la trajectoire d'ions incidents parallèles à un axe d'un cristal. Sur les atomes de surface, le flux est uniforme. Du fait de leurs interactions avec les premiers atomes, les ions sont défléchis et le flux n'est plus uniforme sur les atomes suivants. En particulier, il existe un cône d'ombre derrière un atome de surface dans lequel le flux est nul. Dans le modèle du potentiel coulombien, le rayon de ce cône d'ombre sur le deuxième atome de la rangée cristallographique est donné par :

$$R_c = 2\sqrt{\frac{Z_1 Z_2 e^2 d}{E}}$$

où  $d$  est la distance interatomique dans la direction de canalisation et  $E$  l'énergie cinétique de l'ion incident.

Pour des ions légers de quelques centaines de keV,  $R_c$  est de l'ordre de 0,1 Å. On peut montrer que les ions qui passent à la distance  $R_c$  du deuxième atome de la rangée

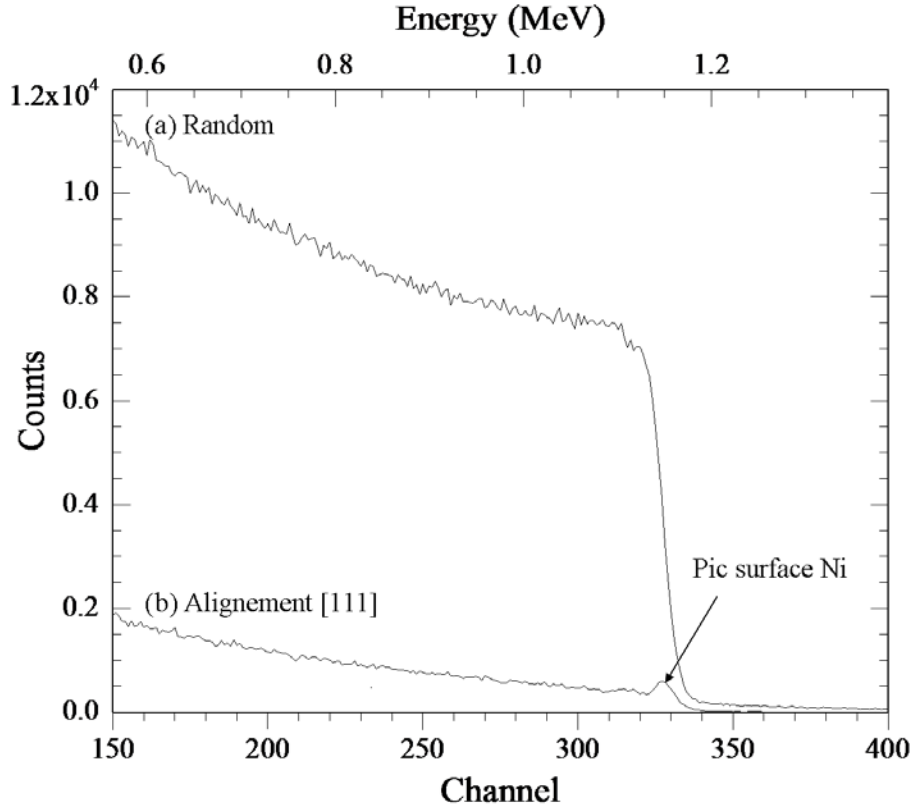
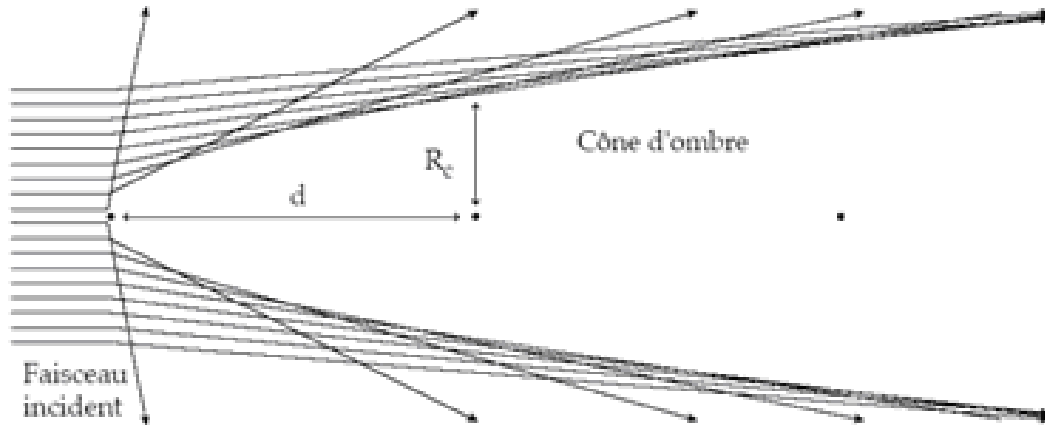


FIG. 3.6: Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  1,5 MeV,  $\theta = 165^\circ$ ,  $T_{\text{cristal}} = 300$  K) : Ni(111). (a) en géométrie *random* ; (b) en géométrie canalisée suivant l'axe [111] du cristal.

ont subi une collision de paramètre d'impact  $R_c/2$  avec l'atome de surface. Ce paramètre d'impact est donc de l'ordre de grandeur du rayon caractéristique de l'écrantage électronique. On doit alors utiliser des potentiels écrantés de type Thomas-Fermi pour déterminer plus précisément le rayon du cône d'ombre.

Le flux d'ions incident sur le premier atome de la rangée est uniforme, et les petits paramètres d'impact correspondant à un événement de rétrodiffusion sont donc accessibles, avec la même probabilité, quelle que soit la direction du faisceau incident. Hors canalisation, ce flux reste uniforme à toute profondeur. Par contre, en géométrie de canalisation, l'existence du cône d'ombre diminue fortement la probabilité de rétrodiffusion au fur et à mesure que l'ion pénètre dans le cristal. La rétrodiffusion n'est possible que sur un atome qui ne se trouve pas dans une zone où le flux est nul, c'est-à-dire dans le cône d'ombre créé par les atomes précédents. Dans un cristal parfaitement ordonné, s'il n'y avait pas de vibrations thermiques, le rendement serait nul sur les atomes autres que ceux de surface. Comme nous l'avons signalé, pour des ions  ${}^4\text{He}^+$  d'énergie cinétique égale à 500 keV sur du Ni aligné selon l'axe [111], le rayon du cône d'ombre à l'aplomb du deuxième atome d'une rangée est environ égal à 0,1 Å, ce qui est typiquement l'ordre de grandeur de l'amplitude des vibrations thermiques



**FIG. 3.7:** Canalisation selon un axe cristallographique : cône d'ombre derrière l'atome de surface. Le rayon du cône d'ombre est en fait beaucoup plus petit, avec nos conditions expérimentales, qu'il n'apparaît sur la figure.

dans un solide ou de la relaxation des distances interatomiques au voisinage de surfaces (déplacement cohérent des atomes de leur sites nominaux en volume). Ces deux types de déplacements rendent possible des événements de rétrodiffusion. Des mesures de rendements de rétrodiffusion en canalisation permettent donc d'accéder à la mesure de ces déplacements.

Pour des études structurales en canalisation, on peut utiliser non seulement cet effet d'ombre "aller" (simple alignement), obtenu en alignant un axe cristallographique avec la direction du faisceau incident, mais aussi un effet d'ombre "retour" (blocage), obtenu en alignant la direction de détection avec un axe cristallographique. On peut également combiner ces deux effets : on parle alors de double alignement. Cette technique, que nous avons utilisée, est décrite plus en détails dans le Chapitre 4. Grâce à ces effets de canalisation, on peut donc obtenir des informations spécifiques sur la surface des cristaux. Ces informations concernent la structure cristallographique des surfaces, ainsi que les déplacements statiques (défauts, relaxations de surface) et dynamiques (vibrations thermiques) des atomes. Envisageons enfin le cas d'une couche mince formée sur un monocristal. En étudiant le rendement de rétrodiffusion dans cette couche pour différentes orientations, on peut déterminer sa structure cristallographique, sa relation d'épitaxie avec le substrat, sa qualité cristalline, la présence éventuelle de contraintes liées à la présence du substrat et les déformations associées, la formation de défauts d'interface ...

### 3.1.3.3 Analyse par réactions nucléaires

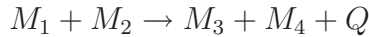
#### 3.1.3.3.1 Analyse par réaction nucléaire (NRA)

Les réactions nucléaires se produisent lorsque les ions incidents s'approchent suffisamment près du noyau de la cible pour que la force attractive nucléaire prédomine devant la force de répulsion coulombienne. L'environnement électronique des noyaux n'a aucune influence : une réaction nucléaire n'implique donc que les noyaux. Une réaction nucléaire peut être décrite de la façon suivante : une particule incidente  $a(M_1, Z_1)$  interagit avec une cible  $X(M_2, Z_2)$ , produisant une particule légère rapide  $b(M_3, Z_3)$  qui pourra être détectée, et un noyau résiduel  $Y(M_4, Z_4)$  :



ou, suivant une notation plus conventionnelle :  $X(a,b)Y$ .

La masse n'est pas conservée dans les réactions nucléaires :



où  $Q$  est l'énergie de désintégration nucléaire associée à la réaction.  $Q$  est donné par l'équation  $Q = (M_1 + M_2 - M_3 - M_4)c^2$  et peut être négatif (réaction endothermique) ou positif (réaction exothermique).

L'analyse par réactions nucléaires est parfaitement adaptée pour doser des éléments légers comme le carbone ou l'oxygène. Par exemple, la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$  permet de déterminer la concentration en  $^{16}\text{O}$  d'un échantillon. Nous pouvons observer, sur le spectre NRA correspondant à une couche mince de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  déposée sur un substrat de Si (Figure 3.8(a)), deux pics attribuables à des protons de haute énergie. Le premier correspond au premier état excité du noyau résiduel  $^{17}\text{O}$  et est noté  $p_1$  ; le second correspond à l'état fondamental du noyau résiduel et est noté  $p_0$ . La réaction correspondant au pic  $p_1$  est la plus utilisée pour l'analyse de  $^{16}\text{O}$  du fait de sa section efficace plus importante. Cette réaction présente en effet un plateau entre 800 et 900 keV (Figure 3.8(b)). En se plaçant à  $E_d \approx 850$  keV, on peut analyser l'oxygène présent dans un échantillon jusqu'à des centaines de nanomètres. L'intégrale de ce pic permet de déterminer la quantité absolue d'oxygène présent dans l'échantillon analysé par comparaison avec le spectre enregistré sur une référence pour NRA contenant une quantité connue d'atomes d'oxygène. On peut également observer un troisième pic à haute énergie sur le spectre de la Figure 3.8(a) ; celui-ci correspond à la réaction nucléaire  $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ . L'intégrale de ce pic nous permet d'évaluer la quantité de carbone présent dans l'échantillon analysé.

#### 3.1.3.3.2 Analyse par réaction nucléaire résonante (NRP)

La section efficace de certaines réactions nucléaires présente un voire plusieurs pics

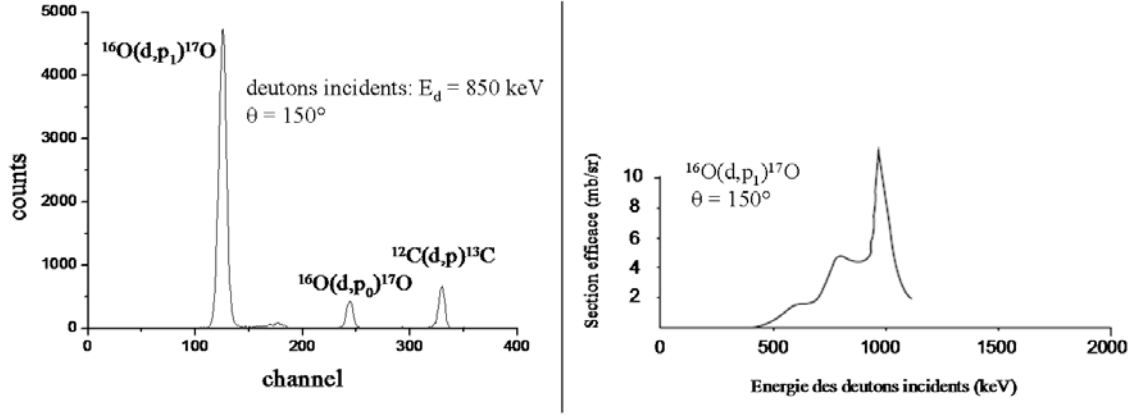


FIG. 3.8: (a) Spectre NRA ( $E_d = 850 \text{ keV}$ ,  $\theta = 150^\circ$ ) :  $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$  contenant  $970 \times 10^{15} \text{ O/cm}^2$ . (b) Section efficace de la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$  [100].

étroits correspondant à des résonances. Par exemple, comme le montre la Figure 3.9, la réaction nucléaire  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  présente une résonance étroite à  $E_R = 992 \text{ keV}$  [101]. Les protons incidents perdent de l'énergie quand ils pénètrent dans l'échantillon et le taux de  $\gamma$  émis est proportionnel à la concentration en aluminium à la profondeur où la résonance est atteinte. La relation entre la profondeur  $x$  et l'énergie  $E_0$  des protons incidents est donnée par :

$$E_0 = E_R + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{in} x$$

où  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{in}$  est le pouvoir d'arrêt des particules incidentes (d'environ  $5 \text{ eV/\AA}$  pour des protons de  $1 \text{ MeV}$ ).

Lorsque  $E_0 = E_R$ , les  $\gamma$  émis proviennent de réactions induites par les noyaux d'aluminium présents en surface. Si  $E_0 > E_R$ , le taux de réactions en surface est très faible ; les  $\gamma$  émis proviennent de réactions induites par les noyaux d'aluminium présents à une profondeur  $x$ , correspondant à une perte d'énergie ( $E_0 - E_R$ ).

Comme la résonance est étroite ( $\Gamma_R = 105 \text{ eV}$ ) et que l'énergie du faisceau incident est bien définie, à  $\Delta E \approx 100 \text{ eV}$  près ( $\Delta E/E = 10^{-4}$ ), une telle méthode permet de déterminer le profil de concentration en Al avec la profondeur avec une très bonne résolution en profondeur (environ  $2 \text{ nm}$  dans la région de l'extrême surface). La calibration de la quantité totale d'aluminium est obtenue en comparant l'intégrale de la courbe d'excitation obtenue avec le taux de la réaction obtenue sur une cible d'Al massif, placée également dans le bâti expérimental, comme nous le verrons dans le chapitre suivant. Comme la réaction nucléaire est sélective et ne concerne que les atomes d'Al, il n'y a pas de contribution du substrat massif de Ni (contrairement au cas de la rétrodiffusion) et on obtient avec la même sensibilité des informations en et hors canalisation.

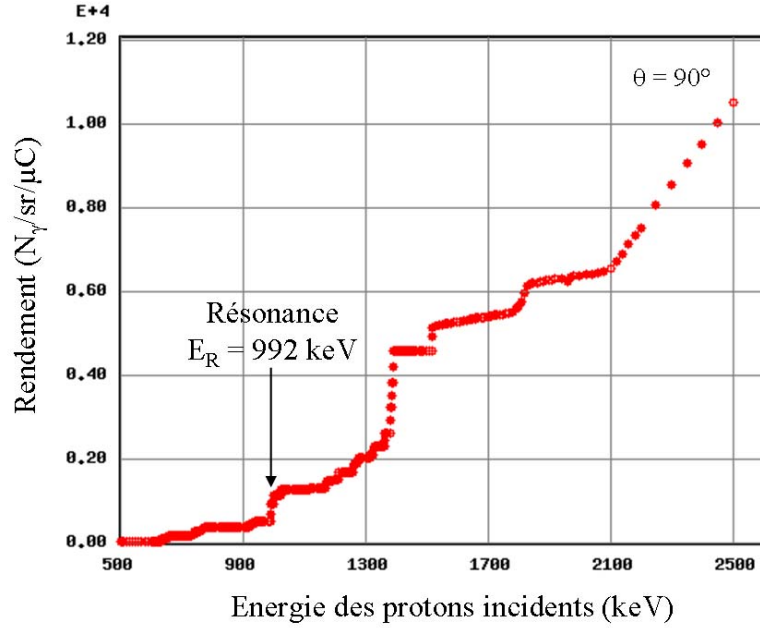


FIG. 3.9: Section efficace de la réaction nucléaire  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ .

## 3.2 Appareillage utilisé

La plupart des expériences ont été réalisées dans une chambre goniométrique à ultravide (pression de base :  $10^{-11}$  torr) connectée, via une ligne de pompage différentiel (sous  $10^{-8}$  torr), à une extension (sous  $10^{-6}$  torr) d'un accélérateur Van de Graaff 2,5 MV. Le vide dans l'enceinte est assuré par une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe primaire, une pompe ionique, un piège d'azote liquide et un sublimateur de titane.

En plus du système de pompage, le bâti expérimental est équipé [102] :

- d'un goniomètre à 5 mouvements indépendants : une translation horizontale, une translation quasi-virticale et trois mouvements de rotation avec trois axes perpendiculaires entre eux. Grâce à ces trois rotations, l'échantillon peut passer successivement de la configuration LEED-AES, à la configuration de dépôt et enfin à la configuration RBS/canalisation en face du faisceau d'ions provenant de l'accélérateur. La précision angulaire obtenue pour les trois mouvements de rotation est d'environ  $3'$ . Les translations permettent d'analyser l'échantillon en divers points (le faisceau a un diamètre d'environ 1 mm). Elles permettent également d'escamoter l'échantillon pour réaliser une calibration sur un étalon.

- d'un système d'évaporation avec 2 creusets et des caches (diaphragmes). On utilise ici un creuset en tungstène entouré par un fil métallique (résistance d'environ  $1\ \Omega$ )

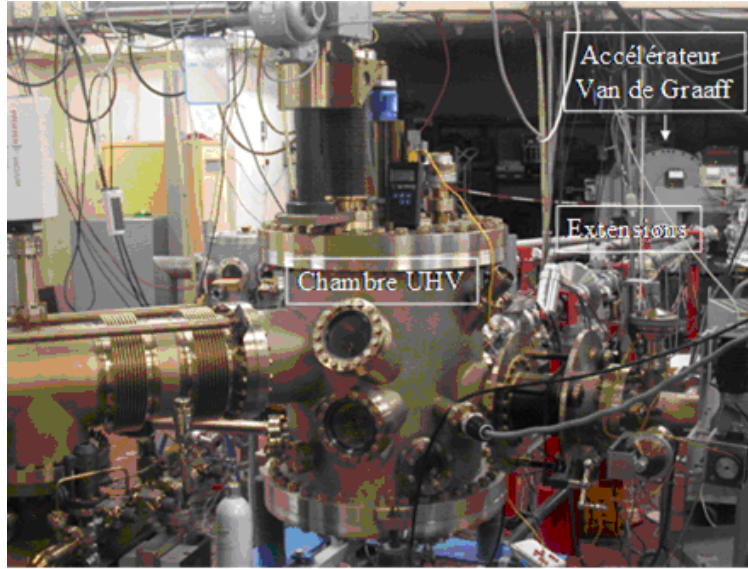


FIG. 3.10: Photographie de la chambre ultra-vide.

qui peut être chauffé par un courant ajustable jusqu'à 8 A. Plus de détails sur ce système d'évaporation sont donnés dans la référence [103]. Ce creuset peut être chauffé soit radiativement par le fil métallique, soit aussi par bombardement d'électrons par l'intermédiaire d'une tension de polarisation ajustable (jusqu'à 1000 V). Une cheminée qui surmonte l'évaporateur définit la direction d'évaporation sélectionnée et l'angle solide d'émission. La distance cible/creuset est suffisamment grande (20 cm) pour qu'on obtienne un dépôt uniforme à condition d'avoir bien positionné le cristal. Un obturateur commandé manuellement et placé au dessus du creuset permet de démarrer et de cesser l'évaporation à tout instant, ce qui permet de contrôler la durée de chaque dépôt. Enfin un cache positionné tout près du cristal permet de définir la géométrie du dépôt effectué. Pour cette étude, le creuset est rempli d'aluminium et le cache utilisé est percé d'un trou d' 1 cm de diamètre, permettant un dépôt d'Al sur toute la surface du cristal de Ni.

- d'un système de chauffage et refroidissement du cristal. Il est possible, par l'intermédiaire d'un four situé dans le porte-échantillon, de chauffer le cristal jusqu'à 800°C par effet Joule (courant parcourant un filament et pouvant atteindre jusqu'à 10 A) et par bombardement d'électrons (tension de polarisation ajustable jusqu'à 500 V) mais aussi de le refroidir jusqu'à -150°C par l'intermédiaire d'une tresse métallique en contact avec une circulation d'azote liquide.

- d'un thermocouple (inséré dans un trou fait dans la tranche du cristal) afin de mesurer à tout instant la température du cristal.

- de deux lignes indépendantes d'introduction de gaz : l'une pour l'argon et l'autre

pour l'oxygène.

- d'un spectromètre de masse afin de contrôler les gaz résiduels.
- d'un système comprenant un canon à électrons et une optique 4 grilles pour la spectroscopie des électrons Auger et la diffraction des électrons lents.
- d'un canon à ions (140 - 600 V) utilisé lors de la procédure de nettoyage du cristal (pulvérisation par des ions argon).
- de quatre détecteurs semiconducteurs à barrière de surface. Deux sont fixes : l'un pour la détection des ions rétrodiffusés (RBS), à  $165^\circ$  du faisceau incident ; l'autre pour la détection des particules issues de réactions nucléaires (NRA), à  $150^\circ$  du faisceau incident, avec une feuille d'Al de  $10\ \mu\text{m}$  d'épaisseur destinée à arrêter les ions rétrodiffusés. Deux autres sont mobiles (angle de détection ajustable entre  $80^\circ$  et  $170^\circ$ ). Nous avons utilisé ces deux détecteurs pour les expériences de RBS/canalisation : le moins collimaté (angle solide d'environ 5 mstrad) pour les expériences de RBS/simple alignement et l'autre, plus collimaté (angle solide d'environ 0,1 mstrad), pour les expériences de double alignement [111]/[110].
- d'un cristal de germanate de bismuth (BGO) couplé à un photomultiplicateur placé dans un puits pour les expériences de NRP. La surface du puits est placée à environ 5 cm de l'échantillon.
- d'une référence RBS : il s'agit d'un échantillon de Bi implanté dans un substrat de Si contenant  $5,63 \times 10^{15}$  atomes de Bi/cm<sup>2</sup> ; la quantité de Bi implantée est connue avec une précision de 2 %.
- d'une référence pour la réaction nucléaire résonante  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  : il s'agit d'un échantillon d'aluminium massif.
- d'une référence pour la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}^*$  : il s'agit, sur un substrat de Si, d'une couche mince de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposée contenant  $970 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup> (déterminé par coulométrie lors de l'oxydation anodique du tantale).
- d'un cristal de Ni(111). Sa description ainsi que sa préparation sont présentées dans la Section 4.1 du Chapitre 4.

Quelques expériences préliminaires ont également été récemment effectuées, en étroite collaboration avec Geoffroy Prévot (INSP-Paris), dans un bâti à ultravide comprenant actuellement deux chambres connectées entre elles via des cannes de transfert. La première chambre est consacrée à la préparation et à l'analyse des échantillons par diffraction d'électrons lents à profil de taches (SPA-LEED) et spectroscopie des électrons Auger (AES). La deuxième chambre permet d'imager la surface de l'échantillon



à l'échelle (sub)nanométrique, par microscopie à effet tunnel (STM) à température ambiante.

## Chapitre 4

# Résultats obtenus sur la formation de couches minces d'alliages Al-Ni sur Ni(111)

Comme nous l'avons indiqué dans le Chapitre 1, la lecture des quelques travaux concernant la formation de couches minces d'alliage Al-Ni après dépôt d'aluminium sur un monocristal de Ni(100) [47–49, 51] ou (110) [50] soulève plusieurs questions. Il semble acquis que pour des dépôts de l'ordre de 1 à 2 MC, il y a formation d'un composé ordonné  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , mais même dans ce cas les auteurs diffèrent tant sur la température de formation de l'alliage que sur la température de mise en ordre. Ils diffèrent aussi sur la nature, bi- ou tridimensionnelle, du composé formé (alliage de volume ou alliage de surface où l'excédent d'Al aurait diffusé dans le volume du substrat). Pour des dépôts plus épais les auteurs de la référence [51] ont observé que la couche alliée consistait en un empilement de sous-couches correspondant à divers composés définis du diagramme de phase, séparées par des fronts raisonnablement plans. Cette couche alliée se forme à des températures notablement plus faibles que celles observées par les autres auteurs et la cinétique est complexe.

Nous avons donc tenté d'éclaircir ces apparentes contradictions en effectuant une étude systématique de la formation d'alliage, en essayant de mettre en évidence l'influence de différents paramètres : quantité d'Al déposée, température de dépôt, température et temps de recuit. Nous voulions aussi tenter d'obtenir des informations sur les processus élémentaires et la cinétique de formation de ces couches minces d'alliage. Nous avons choisi d'effectuer des dépôts d'Al sur un monocristal de Ni(111). Ce choix nous a été dicté par le fait que les plans (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  sont tous mixtes et identiques, ce qui n'est pas le cas pour les orientations (100) ou (110) qui présentent une séquence alternée de plans Ni et NiAl (voir Chapitre 1). Cette situation nous semblait la mieux adaptée pour discriminer entre la formation d'un alliage de surface ou de "volume". L'utilisation *in situ* de techniques complémentaires d'analyse de surface (spectroscopie d'électrons Auger et diffraction d'électrons lents) et de volume (rétrodiffusion Rutherford, canalisation d'ions, profilage par réactions nucléaires résonantes) nous a permis

de déterminer la composition absolue ainsi que la structure en surface et en volume de la couche alliée formée. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une transition dans la croissance au-delà d'une épaisseur critique : pour des dépôts d'Al inférieurs à 4,5 monocouches (soit  $8,5 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> déterminé précisément par RBS), nous avons conclu à la formation d'une couche ultramince tridimensionnelle de Ni<sub>3</sub>Al (111) en épitaxie avec le substrat. Au-delà de cette épaisseur critique, nous avons observé la formation d'une couche mince ordonnée et relaxée de NiAl(110) sur une couche interfaciale épitaxiée de Ni<sub>3</sub>Al d'épaisseur constante, comprenant  $8,5 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>.

## 4.1 La surface de Ni(111)

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'étude du monocristal de Ni(111) sans dépôt. Cette étude était nécessaire afin de bien caractériser, notamment au niveau structural, la surface du substrat avant d'y effectuer un dépôt d'aluminium.

Le monocristal de Ni(111) utilisé pour toutes les expériences effectuées dans le bâti RBS/canalisation/NRA-NRP (Chapitre 3, Section 3.2) est un disque de 11 mm de diamètre préparé à partir d'un barreau [111] crû lentement par la méthode de Czochralsky<sup>1</sup>. Le monocristal a été orienté par diffraction des rayons X avec une précision de l'ordre de 2 mrad selon la direction (111), puis coupé par électroérosion en une pastille de 3 mm d'épaisseur. Ont également été faits par électro-érosion, dans la surface latérale du monocristal, des fentes pour sa fixation, par des pattes de molybdène, ainsi qu'un trou cylindrique de 1 mm de diamètre et 4 mm de profondeur, pour l'insertion d'un thermocouple de type Chromel-Alumel mesurant de façon fiable (à quelques degrés près) la température du cristal. Celui-ci a ensuite été poli mécaniquement puis électrochimiquement avant d'être introduit dans la chambre à ultravide.

La surface propre du monocristal de Ni est préparée par décapage ionique suivi d'un recuit à haute température. Cette procédure de nettoyage permet d'éliminer aussi bien d'éventuelles impuretés (carbone, oxygène, soufre) provenant du vide résiduel ou du volume du cristal (ségrégation en surface lors d'un recuit à haute température) ou des résidus d'un précédent dépôt. Le décapage de la surface est effectué, à température ambiante, par bombardement d'ions Ar<sup>+</sup> d'énergie cinétique 600 eV, avec une densité de courant d'environ  $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , pendant une durée allant de 15 minutes à plusieurs heures selon l'épaisseur du dépôt à enlever. Le cristal est ensuite "flashé" à 900 K afin de réorganiser la zone superficielle endommagée par le bombardement ionique. Cette procédure de nettoyage est répétée jusqu'à obtention d'une surface propre et bien ordonnée.

La propreté de la surface (absence d'impuretés ou d'aluminium) est vérifiée par AES

---

<sup>1</sup>Fournisseur : Surface Preparation Laboratory, Zaandam, Pays-Bas.

comme nous le verrons dans le paragraphe suivant. L'ordre cristallin de la surface est vérifié dans un premier temps par LEED (Sous-Section 4.1.2), puis par des expériences de canalisation (Sous-Section 4.1.3).

#### 4.1.1 Analyse par AES de Ni(111)

Le spectre AES obtenu après la procédure de nettoyage décrite ci-dessus est présentée sur la Figure 4.1.

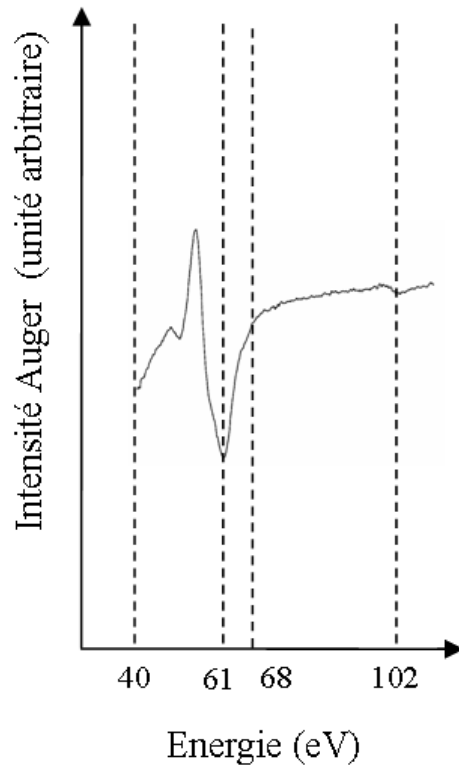


FIG. 4.1: Spectre AES caractéristique de la surface Ni(111).

Ce spectre présente deux pics caractéristiques du Ni : le premier à 61 eV et le deuxième à 102 eV. Ces deux pics correspondent à deux transitions MVV.

#### 4.1.2 Analyse par LEED de Ni(111)

Le diagramme LEED obtenu après la procédure de nettoyage décrite ci-dessus est présenté sur la Figure 4.2.

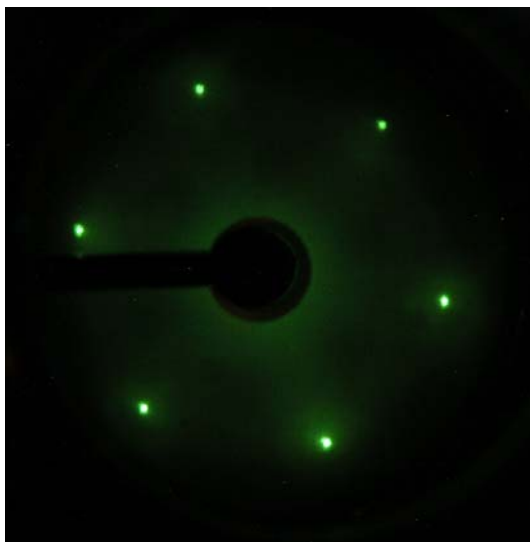


FIG. 4.2: Diagramme LEED ( $E=111$  eV) caractéristique de la surface Ni(111).

Le diagramme LEED révèle la présence d'une structure  $p(1\times 1)$  caractéristique de la surface (111) du cristal de Ni. On constate donc que la surface de Ni(111) n'est pas reconstruite. On peut également noter la finesse des taches et l'extinction complète de certaines taches à des énergies bien définies. Ces observations nous renseignent respectivement sur la qualité de l'ordre en surface (plus les taches sont fines, mieux la surface est ordonnée) et sur la propreté du monocristal.

### 4.1.3 Analyse par RBS-canalisation de Ni(111)

#### 4.1.3.1 Spectres RBS en simple alignement [111] ou [110]

Comme nous l'avons mentionné au Chapitre 3, la canalisation d'ions permet avant tout de réaliser des études structurales. Nous avons donc, dans un premier temps, vérifié par RBS-canalisation la qualité cristalline du monocristal de Ni(111). L'orientation du monocristal est constante sur toute sa surface à 1,5 mrad près. La Figure 4.3 permet de comparer les spectres RBS obtenus pour le monocristal de Ni(111) pour deux géométries différentes : (a) avec le faisceau incident dans une direction aléatoire (*random*) et (b) avec le faisceau incident suivant l'axe [111] du substrat. Ce deuxième spectre comprend un pic à haute énergie, appelé pic surface, suivi d'un fond continu caractéristique du volume, mais avec un rendement beaucoup plus faible que celui obtenu en direction aléatoire.

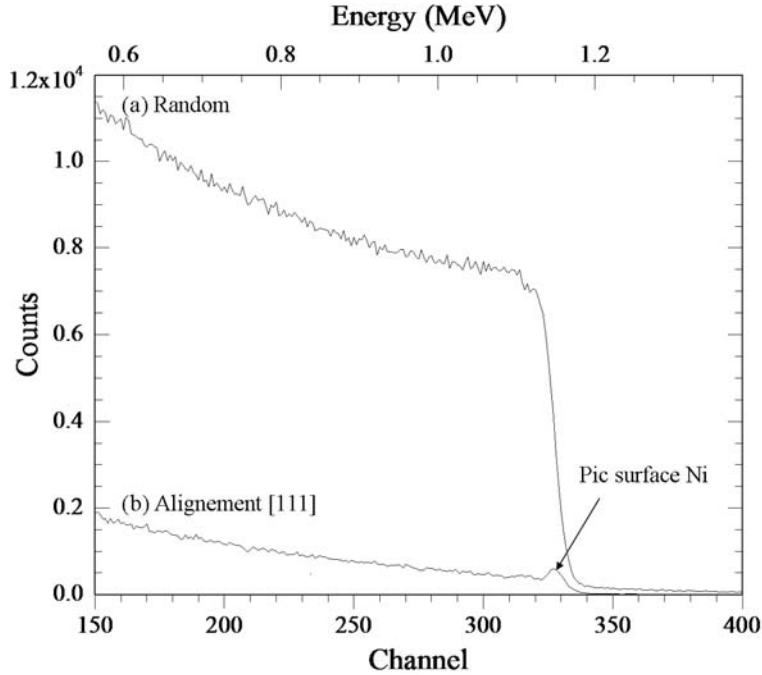


FIG. 4.3: Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  1,5 MeV,  $\theta = 165^\circ$ , T=300 K) sur Ni(111) : (a) en géométrie *random* ; (b) en canalisation, avec alignement suivant l'axe [111] du cristal.

Nous avons aussi souligné dans le Chapitre 3 qu'une indication de la qualité cristalline est le taux de rétrodiffusion minimal,  $\chi_{min}$ , rapport entre l'amplitude du spectre aligné et l'amplitude du spectre *random*, juste derrière le pic surface. Considérons un axe cristallographique le long duquel la distance interatomique est  $d$ . Si  $N$  est le nombre d'atomes par unité de volume du cristal, la densité surfacique des axes est  $Nd$ . On peut donc associer à une rangée individuelle un disque de rayon  $r_0$  défini par :  $\pi r_0^2 = 1/(Nd)$ . Un faisceau d'ions parallèle à l'axe "arrose" uniformément la surface du cristal. Seuls pourront être rétrodiffusés les ions pénétrant à une distance des rangées inférieure à l'amplitude quadratique moyenne ( $\rho$ ) des vibrations thermiques des atomes du cristal perpendiculairement à la rangée. Pour un cristal parfait, on a :  $\chi_{min} = \rho^2/r_0^2 = Nd\pi\rho^2$ .  $\chi_{min}$  dépend donc de la direction de canalisation et de la température du cristal. Bien sûr, si le cristal présente des défauts,  $\chi_{min}$  devient supérieur à cette valeur théorique. Ici, pour la direction dense [110] à T = 130 K, nous avons mesuré une valeur de  $\chi_{min}$  égale à 0,7 %. Cette très petite valeur, voisine de l'estimation théorique, indique une très faible densité de défauts dans le cristal de Ni. Pour la direction [111], qui est beaucoup moins dense ( $d_{[111]} = \sqrt{6} \times d_{[110]}$ ), et à T = 300 K, la valeur mesurée de  $\chi_{min}$  est égale à 5,2 %.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, le pic surface apparaissant sur le spectre RBS en canalisation (Figure 4.3(b)) correspond à des ions rétrodiffusés après un choc sur les atomes des tous premiers plans de surface et fournit donc des informations sur l'ordre de cette zone superficielle. On peut montrer que, dans un cristal sans défauts,

l'intégrale de ce pic est une fonction universelle et croissante du rapport  $\rho/R_M$ , où  $R_M$  est le rayon du cône d'ombre à l'aplomb du deuxième atome de la rangée [104]. Cette fonction peut être obtenue par des simulations de Monte Carlo qui décrivent la trajectoire des ions en considérant la série des collisions binaires qu'ils subissent avec les atomes successifs des rangées atomiques. Il est commode de se normaliser au rendement hors canalisation (*random*) qui correspond à un flux d'ions uniforme; notons alors  $y_i$  le rendement en canalisation sur le  $i^{\text{eme}}$  atome de la rangée (ce sont ces rendements qui sont obtenus par simulation). On aura évidemment  $y_1 = 1$  (le flux est uniforme à l'entrée du cristal) et, à cause du développement de l'ombre créée par les atomes successifs d'une rangée, les valeurs de  $y_i$  décroissent avec  $i$  et tendent rapidement vers zéro. L'intégrale du pic surface correspond à la contribution de  $n = \sum y_i$  "atomes par rangée", c'est-à-dire à  $n \times Nd$  atomes par  $\text{cm}^2$ .  $n$  dépend de la température via  $\rho$ , de l'énergie du faisceau, du numéro atomique des ions incidents et des atomes cible, et de la distance interatomique  $d$  via  $R_M$  (voir le Chapitre 3) [105]. Dans notre cas, nous avons trouvé que l'intégrale du pic surface à 300 K, pour des ions d'une énergie incidente de 1,5 MeV, est égale à  $12,65 \times 10^{15}$  atomes de Ni/ $\text{cm}^2$  pour la direction [111], soit 2,27 atomes de Ni par rangée [111] (Figure 4.3(b)), et à  $8,46 \times 10^{15}$  atomes de Ni/ $\text{cm}^2$  pour la direction [110], soit 3,71 atomes de Ni par rangée [110]. Ces valeurs étant en parfait accord avec les prédictions théoriques, nous pouvons en conclure que la surface du monocristal de Ni est très bien ordonnée. En effet, tout désordre entraînerait une diminution de l'effet d'ombrage et donc une augmentation de l'intégrale du pic surface.

#### 4.1.3.2 Spectres RBS en double alignement [111]/[110]

Les expériences de canalisation en simple alignement décrites dans le paragraphe précédent renseignent essentiellement sur les déplacements relatifs des atomes des premiers plans perpendiculairement à la direction [111] (donc parallèlement au plan de surface). Pour obtenir des informations sur les déplacements relatifs de ces atomes parallèlement à la direction [111], notamment la distance moyenne entre les plans de surface qui peut différer de la distance interplanaire de volume du fait de relaxations de surface, nous avons choisi d'utiliser de façon simultanée la canalisation et le blocage dans des expériences de double alignement dont la géométrie est représentée sur la Figure 4.4.

S'il y a relaxation de surface, les atomes des premiers plans de surface ne sont plus alignés selon la direction [110] à  $35,3^\circ$  de la direction [111]. Cependant, par symétrie, leur direction moyenne d'alignement déviara de [110] en restant dans le plan  $(1\bar{1}0)$ . En conséquence, le principe de l'expérience de double alignement [111]/[110] consiste, dans un premier temps, à aligner le plan  $(1\bar{1}0)$  avec le plan faisceau-détecteur puis à faire varier l'angle de détection au voisinage de la direction [110] dans le plan  $(1\bar{1}0)$ . On enregistre simultanément lors de ce balayage angulaire la variation, en fonction de l'angle de détection, du rendement correspondant aux événements de rétrodiffusion dans le volume du cristal et sur les premiers plans de surface (intégrale du pic surface).

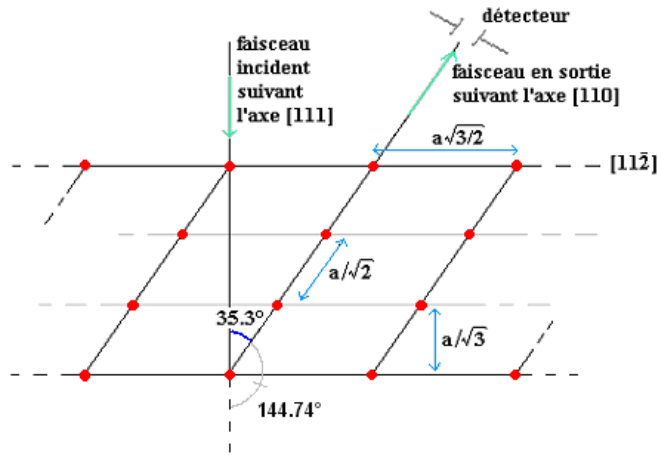


FIG. 4.4: Géométrie de double alignement [111]/[110] sur Ni(111). La figure est dessinée dans le plan  $(\bar{1}10)$ , normal à la surface.

Le rendement en volume présente nécessairement un minimum selon la direction [110]. S'il y a relaxation de surface, le rendement de surface présentera un minimum pour une position angulaire décalée. Nous présentons ci-dessous les résultats expérimentaux obtenus pour le Ni(111) en double alignement à température ambiante.

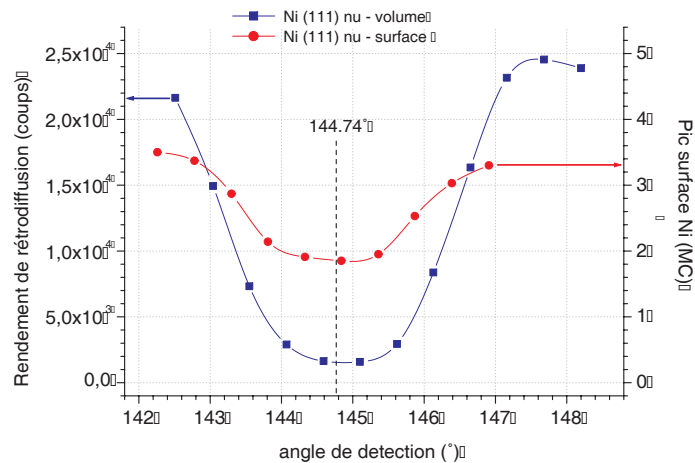


FIG. 4.5: Balayage angulaire, à  $T=300$  K, de la direction de détection au voisinage de [110] dans le plan  $(\bar{1}10)$ . Le faisceau incident ( $^4\text{He}^+$  à 500 keV) est aligné selon [111]. ■ Rendement de rétrodiffusion associé au volume du monocristal de Ni(111) nu ; ● Rendement de rétrodiffusion associé à la surface du monocristal de Ni(111)nu.

On constate sur la Figure 4.5 qu'il n'y a pas de décalage du minimum de la courbe



correspondant au rendement de surface : on peut donc conclure que la relaxation de surface est ici négligeable. Ce résultat n'est pas très surprenant car le plan (111) du Ni est très dense. Il est de plus en accord avec des résultats déjà obtenu sur Ni(111) par MEIS [108].

Le balayage angulaire présenté à la Figure 4.5 permet d'introduire la notion d'"angle critique", noté  $\Psi_c$ , souvent assimilé à la mi-largeur à mi-hauteur de la courbe correspondant au rendement de volume. La détermination théorique de  $\Psi_c$  est présentée dans l'Annexe A. On voit ici que dans nos conditions expérimentales,  $\Psi_c$  est de l'ordre de  $1^\circ$ . La valeur de  $\Psi_c$ , dont on peut avoir une estimation théorique assez simple, est caractéristique de l'amplitude du domaine angulaire où s'exerce l'effet de canalisation.

## 4.2 Les dépôts d'Al sur Ni(111) à 130 K

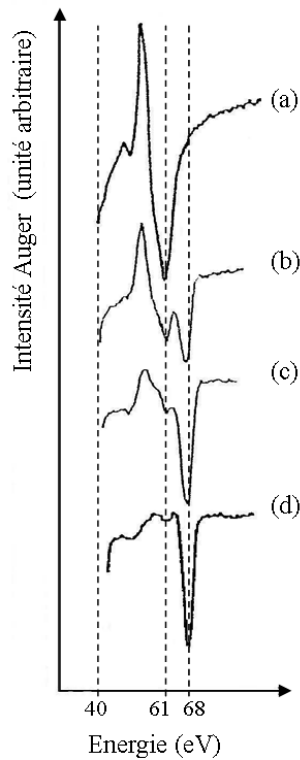
Afin de suivre les toutes premières étapes de la formation d'alliage Al-Ni, les dépôts d'Al ont été effectués à basse température, aux environs de 130 K, ceci permettant de bloquer la diffusion de volume. Les dépôts ont été systématiquement caractérisés, à 130 K, par AES, LEED et RBS-canalisation. La quantité d'Al déposé, déterminée précisément par RBS comme nous le verrons par la suite, varie entre  $1,6 \times 10^{15}$  et  $200 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>. Dans l'ensemble de ce manuscrit les quantités d'Al seront fréquemment exprimées en monocouches (MC), 1 MC correspondant, par convention, à un plan (111) de Ni soit  $1,86 \times 10^{15}$  Ni/cm<sup>2</sup>. Ainsi, les dépôts analysés dans le cadre de notre étude varient entre 0,9 et 108 MC.

### 4.2.1 Analyse par AES des dépôts d'Al

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre 3, la spectroscopie des électrons Auger est une technique d'analyse sensible mais difficilement quantitative. En particulier, à quantité d'Al déposé donnée, l'amplitude du signal AES dépend de la morphologie du dépôt. La profondeur d'échappement des électrons Auger étant faible, le signal AES correspondant à l'aluminium sera beaucoup plus élevé si le dépôt mouille le substrat de Ni que si le dépôt se rassemble en îlots occupant une fraction négligeable de la surface du substrat. Il est donc indispensable de faire appel à une technique de dosage permettant de déterminer la quantité absolue d'Al déposée quel que soit le mode de croissance : il s'agit dans notre cas de la rétrodiffusion Rutherford. Nous reviendrons plus en détails, dans la Sous-Section 4.2.3, sur le principe de détermination de la quantité d'Al déposée.

Les spectres AES présentés sur la Figure 4.6 montrent, à la température de dépôt (130 K), l'évolution des pics Auger à basse énergie du Ni et de l'Al, avec la quantité

d'Al déposée déterminée précisément par RBS. Le pic Auger à 61 eV correspond à la transition MVV du Ni; le pic Auger à 68 eV correspond à la transition LVV de l'Al. Nous pouvons constater que lorsque la quantité d'Al déposée est égale à 2 MC, le pic Ni a quasiment disparu. Ceci montre que l'Al mouille et recouvre le substrat à 130 K. Cette observation était prévisible du fait que l'énergie de surface de l'aluminium ( $\gamma_{Al} = 1,14 \text{ J/m}^2$ ) est deux fois plus faible que celle du Ni ( $\gamma_{Ni} = 2,24 \text{ J/m}^2$ ) [1]. Il fallait cependant que deux conditions supplémentaires soient réalisées : d'abord que l'énergie d'interface ne soit pas trop importante, ensuite que la mobilité de surface à 130 K soit suffisante pour permettre la réalisation du mouillage. L'évolution des spectres AES avec la quantité d'Al déposée met donc en évidence un mode de croissance de type quasi-couche par couche à 130 K. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs concernant un dépôt d'Al sur Ni(100) à température ambiante [47–49], mais diffère du mode de croissance Volmer-Weber observé pour un dépôt d'Al sur Ni(110) à température ambiante [50].



**FIG. 4.6:** Spectres AES enregistrés à 130 K présentant l'évolution du pic Ni (61 eV) et du pic Al (68 eV) avec la quantité d'Al (mesurée par RBS) déposée sur Ni(111). (a) Ni nu; (b) 1 MC Al; (c) 2 MC Al; (d) 3 MC Al.

## 4.2.2 Analyse par LEED des dépôts d'Al

L'analyse des diagrammes LEED obtenus juste après dépôt d'Al à 130 K montre que, pour des dépôts de faible épaisseur, les taches caractéristiques du substrat (Figure 4.7(a)) n'apparaissent qu'à haute énergie. Plus le dépôt est épais, plus les taches du substrat apparaissent à haute énergie. Par exemple, pour un dépôt de 3 MC d'Al, les taches du Ni n'apparaissent qu'à partir de 250 eV. Au-delà de 5 MC, les taches du substrat ont complètement disparu des diagrammes LEED. Cette observation est donc cohérente avec le mode de croissance de type quasi-couche par couche mis en évidence par AES.

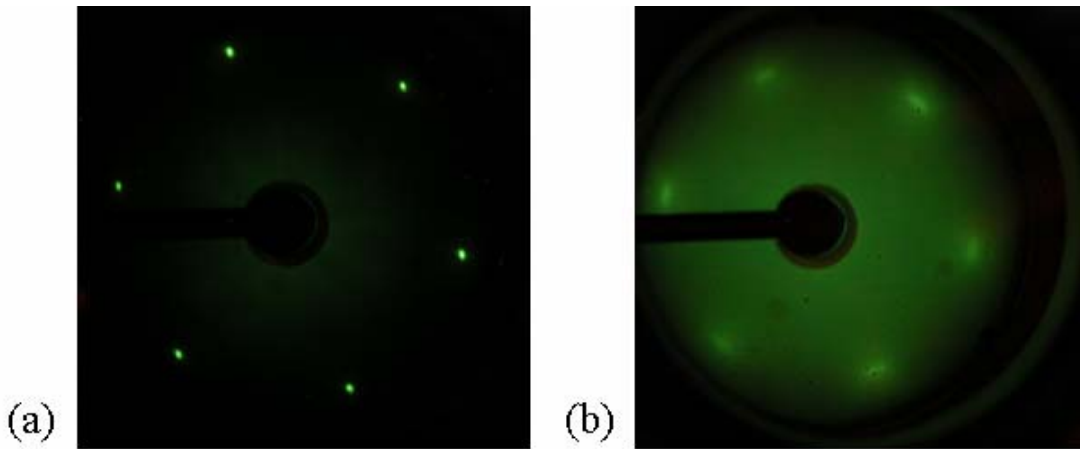


FIG. 4.7: Diagrammes LEED ( $E = 82$  eV) : (a) de la surface Ni(111) avant dépôt (enregistré à 300 K); (b) de 3 MC Al/Ni(111) juste après dépôt à 130 K (enregistré à 130 K).

Dans le même temps, le diagramme LEED obtenu pour un dépôt de 3 MC d'Al (Figure 4.7(b)) révèle la présence, dès les basses énergies, d'une structure de même symétrie que celle du substrat de Ni(111) (Figure 4.7(a)). Ces taches diffuses sont attribuées à une couche cristalline d'Al faiblement ordonnée. La mobilité des atomes d'Al pendant le dépôt à 130 K est donc suffisante pour permettre une légère mise en ordre de la couche. Le paramètre de maille associé à la couche d'Al est contracté, dans le plan (111), d'environ 5 % par rapport au paramètre de maille de l'aluminium massif et est 10 % plus grand que celui du Ni.

## 4.2.3 Analyse par RBS-canalisation des dépôts d'Al

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la quantité absolue d'Al déposé a été systématiquement déterminée par RBS à la température de dépôt (130 K). Doser

un élément léger comme l'aluminium sur un substrat lourd comme le nickel est un cas défavorable en RBS. En effet, le pic Al étant situé à une énergie plus basse que le front de montée caractéristique de la surface du Ni, il est superposé à un fond important dû à la contribution du substrat comme nous pouvons le voir sur le spectre *random* de la Figure 4.8. Afin d'obtenir une mesure plus précise de l'intégrale de ce pic, et donc de la quantité d'Al déposé, nous avons utilisé conjointement deux effets pour abaisser notablement le fond dû au substrat sous le pic. Nous avons adopté tout d'abord une géométrie de détection très rasante (le plus souvent à  $\theta \approx 101,8^\circ$  soit à  $12^\circ$  du plan de la surface). Ceci permet, en augmentant le parcours en sortie des ions, et donc en étalant en énergie la contribution au spectre d'une tranche de substrat d'épaisseur donnée, de diminuer notablement la contribution du substrat sous le pic d'Al. Dans le même temps, le rendement de rétrodiffusion sur la couche mince d'Al est significativement plus grande que si l'angle de rétrodiffusion  $\theta$  était plus proche de  $180^\circ$  (section efficace en  $1/\sin^4(\theta/2)$ ). Nous avons également utilisé une géométrie de canalisation en alignant l'axe [111] ou [110] du cristal de Ni avec le faisceau incident, ce qui diminue de plus d'un ordre de grandeur le rendement de rétrodiffusion sur le substrat ( $\chi_{min} = 5\%$ ). Ainsi, comme nous pouvons le voir sur le spectre aligné [111] de la Figure 4.8, le pic Al est clairement visible et son intégrale est facile à mesurer avec une bonne précision ( $\approx 3\%$ ), même pour des dépôts de l'ordre de la monocouche.

Il s'avère que l'intégrale du pic surface Ni après dépôt d'Al est légèrement supérieure à celle obtenue pour le Ni(111) nu enregistré dans les mêmes conditions expérimentales ( ${}^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 101,8^\circ$ , alignement [111]) et à la même température ( $T = 130\text{ K}$ ) :  $11,60 \times 10^{15}\text{ Ni/cm}^2$  après dépôt de 2 MC Al au lieu de  $8,76 \times 10^{15}\text{ Ni/cm}^2$  pour le Ni(111) nu. Même s'il n'y a pas formation d'alliage à la température de dépôt, l'augmentation de  $2,84 \times 10^{15}\text{ Ni/cm}^2$  (soit environ 1,5 MC) du pic surface après dépôt d'Al met en évidence des déplacements des atomes de Ni de leurs sites habituels (de quelques  $10^{-2}\text{ \AA}$ ). Ces déplacements sont dus à des contraintes au niveau de l'interface Al-Ni induites par la couche d'Al déposée dont le paramètre de maille diffère de près de 10 % de celui du Ni comme nous l'avons mis en évidence par LEED. Du fait de ces déplacements, l'effet d'ombrage des atomes de Ni en géométrie de canalisation est donc moins important et par conséquent l'intégrale du pic surface Ni augmente.

L'analyse des diagrammes LEED obtenus juste après dépôt à 130 K montre que les dépôts d'Al sont des couches cristallines faiblement ordonnées avec la même orientation que le substrat. En fait, les taches observées sur le diagramme LEED sont très diffuses. La mosaïcité de la couche d'Al est donc élevée et les effets de canalisation attendus dans cette couche sont négligeables. On peut donc probablement mesurer la quantité d'Al déposée par RBS en géométrie de canalisation, sans que cette géométrie n'affecte les résultats. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué des mesures suivant deux axes du cristal de Ni, l'axe [111] et l'axe [110], et pour deux énergies du faisceau incident, 0,5 MeV et 1,5 MeV. Nous avons effectivement trouvé, dans tous les cas, la même quantité d'Al.

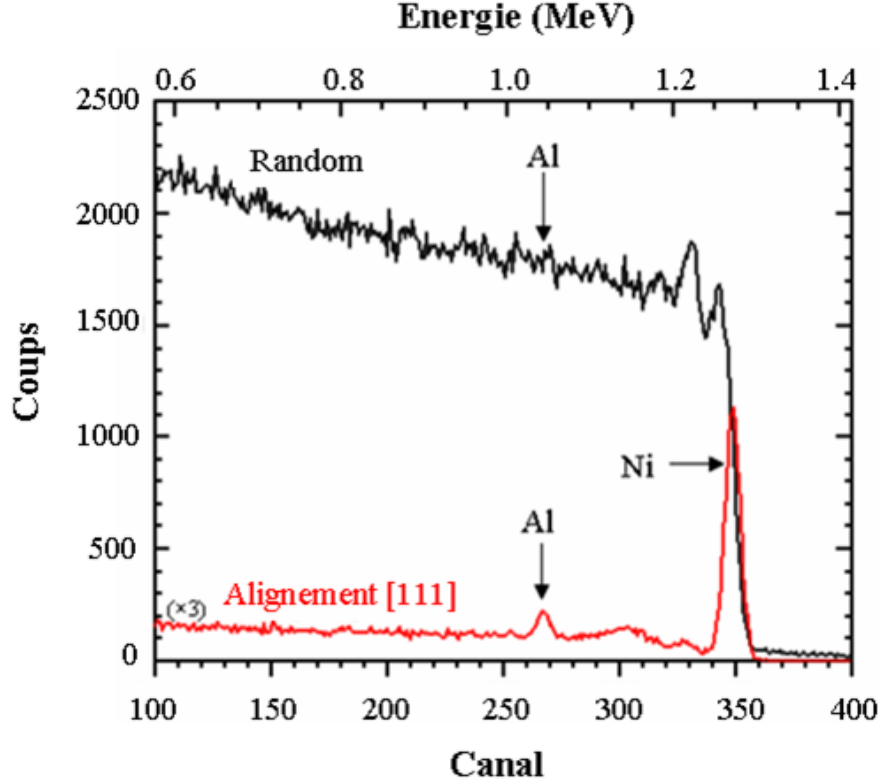


FIG. 4.8: Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 94,9^\circ$ ,  $T = 130$  K) : 2 MC Al/Ni(111).

#### 4.2.4 Analyse par NRP des dépôts d'Al

Nous avons également enregistré des courbes d'excitation en balayant l'énergie du faisceau de protons incidents au voisinage de la résonance de la réaction  ${}^{27}\text{Al}(p,\gamma){}^{28}\text{Si}$  à  $E_p = 992$  keV. Les protons incidents perdent de l'énergie quand ils pénètrent dans l'échantillon et le taux de  $\gamma$  émis est proportionnel à la concentration en aluminium à la profondeur où la résonance est atteinte. La réaction nucléaire est spécifique de l'Al et donc, dans ces mesures, il n'y a pas de fond créé par les atomes de Ni. On peut donc relever les courbes d'excitation avec la même précision en et hors canalisation. C'est ce que nous avons fait et, dans les deux cas, nous avons mesuré la même quantité d'Al. Par ailleurs, celle-ci est égale à la quantité d'Al déterminée par RBS, ce qui confirme l'absence d'effets de canalisation dans le dépôt lorsqu'il est effectué à basse température. En NRP, la calibration de la quantité totale d'aluminium est réalisée en comparant l'intégrale de la courbe d'excitation avec le taux de la réaction obtenue sur une cible d'Al massif. Comme la résonance est étroite ( $\Gamma_R = 105$  eV) et que l'énergie du faisceau incident est bien définie ( $\Delta E/E = 10^{-4}$ ), une telle méthode permet de déterminer le profil de concentration en Al avec une très bonne résolution en profondeur (environ 2 nm dans la région de l'extrême surface).

Une courbe d'excitation type obtenue juste après dépôt d'Al à 130 K est présentée sur la Figure 4.9. La simulation de cette courbe d'excitation, obtenue en utilisant le programme "SPACES" [109], est également présentée sur cette figure. La quantité d'Al déposée est ici égale à 3 MC.

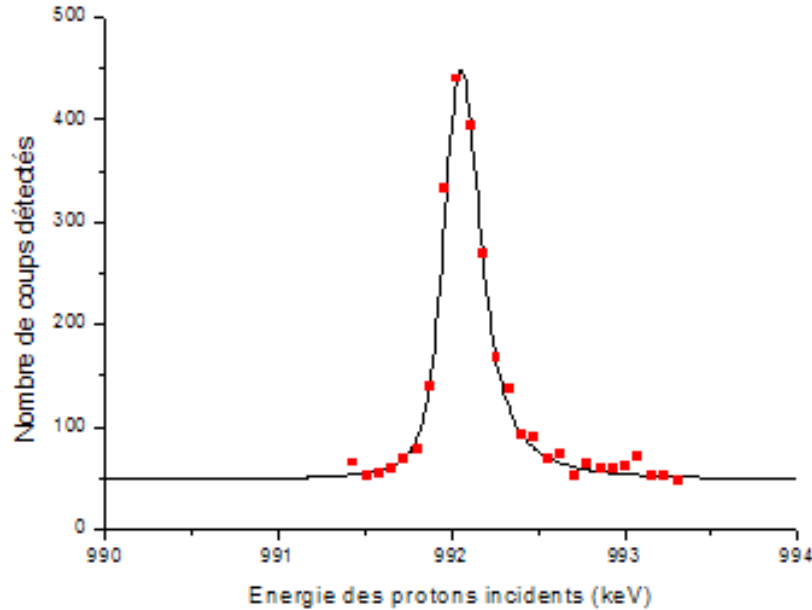


FIG. 4.9: Courbe d'excitation de la résonance  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  à  $E_P = 992$  keV, enregistrée à  $T = 130$  K pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) en géométrie *random*. ■ : mesures; trait continu : simulation.

### 4.3 Après recuit à 750 K d'un dépôt d'Al sur Ni(111) : formation de couches d'alliage ordonnées métastables

Nous avons constaté que la formation de couches alliées débute dès 250 K. Ces couches alliées évoluent avec la température de recuit jusque vers 700 K, température où nous avons constaté que pour toutes les épaisseurs de dépôt étudiées, on atteignait des états métastables qui n'évoluaient plus jusqu'au-dessus de 800 K. Ce sont ces états métastables que nous décrivons dans cette section en présentant les résultats observés après des recuits vers 750 K. La nature des couches formées dépend de la quantité d'Al déposé. Nous reviendrons dans la Section 4.6 sur la cinétique conduisant à la

formation des états métastables en analysant le résultat de recuits effectués à plus basse température.

### 4.3.1 Mise en évidence d'une transition de croissance

Après un recuit à 750 K, nous avons observé la formation d'une couche alliée stable présentant un ordre cristallin à grande distance. Nous pouvons observer sur la Figure 4.10 que les digrammes LEED enregistrés après ces recuits montrent l'existence de structures en surface, différentes de celle correspondant au substrat nu Ni(111). Le recuit a donc conduit à la formation de films continus, ordonnés en surface, recouvrant le substrat. Les spectres AES également montrés sur la Figure 4.10 présentent deux pics, l'un caractéristique de l'Al et l'autre du Ni. La surface des films continus formés correspond donc à des alliages ordonnés Al-Ni.

Nous avons également pu mettre en évidence une transition dans la croissance de part et d'autre d'une épaisseur critique égale à 4,5 monocouches. Nous pouvons en effet constater sur la Figure 4.10 que la composition de la surface observée par AES et la structure de la surface observée en LEED dépendent de la quantité d'Al déposée : la région superficielle de la couche alliée est plus riche en Ni pour un dépôt d'Al de moins de 4,5 MC et la structure de surface est complètement différente suivant que le dépôt d'Al est de moins ou de plus de 4,5 MC.

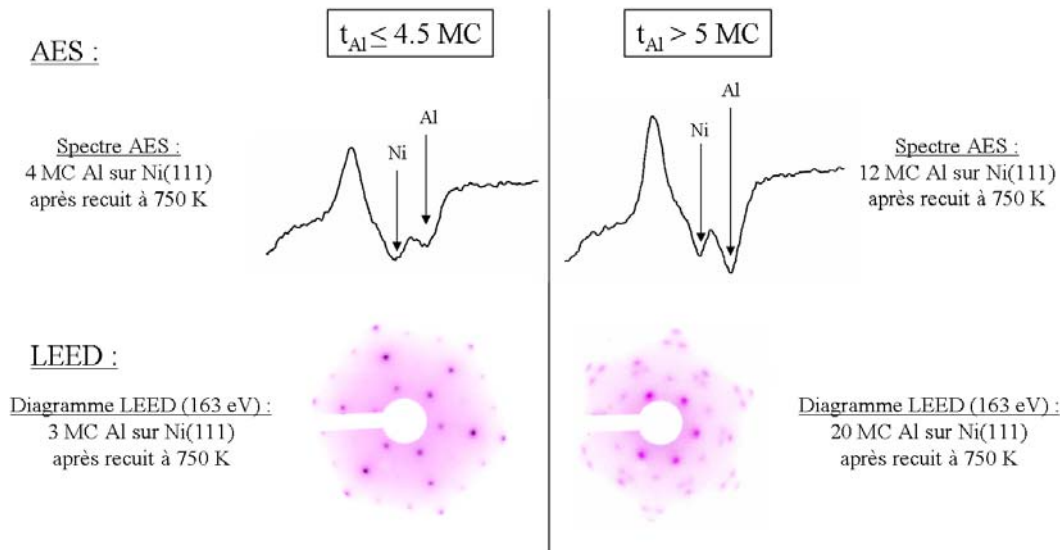


FIG. 4.10: Mise en évidence par AES et LEED d'une transition dans la croissance de part et d'autre d'une épaisseur critique égale à 4,5 monocouches.

Nous décrivons dans la partie suivante les résultats obtenus par AES, LEED, RBS-canalisation et NRP obtenus pour des dépôts d'Al inférieurs à 4,5 MC. Nous montrerons qu'un recuit à 750 K conduit à la formation d'une couche ultramince tridimensionnelle de Ni<sub>3</sub>Al(111) en épitaxie avec le substrat. Puis, dans la Sous-Section 4.3.3, nous présenterons les résultats obtenus par AES, LEED, RBS-canalisation et NRP pour des dépôts d'Al de plus de 4,5 MC. Nous montrerons notamment qu'un recuit à 750 K conduit à la formation d'une couche mince ordonnée et relaxée de NiAl(110) sur une couche interfaciale épitaxiée de Ni<sub>3</sub>Al d'épaisseur constante.

## 4.3.2 Formation de Ni<sub>3</sub>Al pour des dépôts d'Al de moins de 4,5 MC

### 4.3.2.1 Analyse de la composition et de la structure de la surface

Le spectre AES obtenu pour un dépôt de 4 MC d'Al/Ni(111) après recuit à 750 K est présenté sur la Figure 4.10. Il présente deux pics mal séparés, l'un à 61 eV, caractéristique du Ni et l'autre, à 68 eV, caractéristique de l'Al.

Le diagramme LEED obtenu pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K est présenté sur la Figure 4.11(b) ; à titre d'indication le diagramme LEED obtenu, à la même énergie, pour le substrat nu est présenté sur la Figure 4.11(a). Le diagramme LEED révèle l'apparition d'une structure p(2×2).

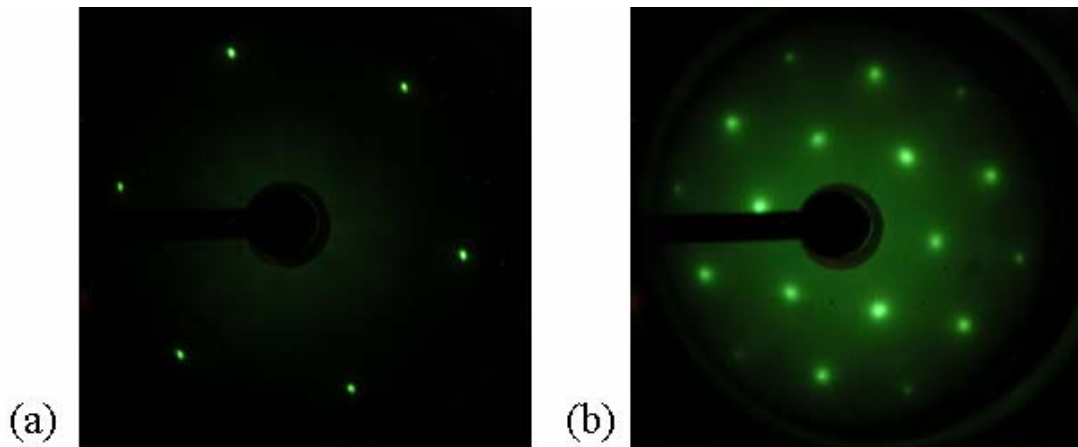
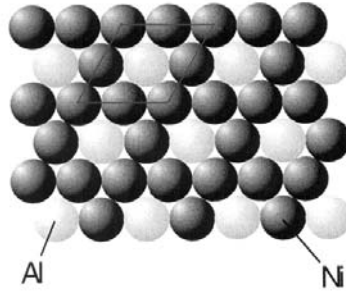


FIG. 4.11: Diagrammes LEED ( $E=82$  eV) : (a) Ni(111) nu ; (b) dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K.

Comme Ni et Ni<sub>3</sub>Al ont le même type de structure cristallographique (cfc) et quasiment le même paramètre de maille ( $a_{Ni_3Al} = 1,01 a_{Ni}$ ), cette structure est caracté-



téristique d'une surface de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  ordonnée cristallographiquement et chimiquement. Une représentation schématique d'un plan (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  est présentée sur la Figure 4.12. Rappelons que dans  $\text{L1}_2\text{-Ni}_3\text{Al}$ , tous les plans (111) sont équivalents et contiennent 25 % d'Al et 75 % de Ni, soit la stœchiométrie nominale de l'alliage (voir Chapitre 1).



**FIG. 4.12: Structure d'un plan (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ordonné chimiquement.**

Donc, pour des dépôts très minces sur  $\text{Ni}(111)$ , nos observations vont totalement dans le sens de celles publiées précédemment [47, 48] pour un dépôt d'Al sur  $\text{Ni}(100)$ . Notons cependant que l'alliage que nous avons obtenu a atteint son meilleur degré de structuration à 750 K, c'est-à-dire à une température inférieure à celle (820 K) à laquelle un début de structuration est observé sur  $\text{Ni}(100)$  [47, 48]. Nous verrons plus loin dans ce chapitre que dans notre cas la formation de l'alliage commence dès 250 K et la structuration de cet alliage dès 570 K.

#### 4.3.2.2 Analyse de la composition et de la structure du volume

Nous avons constaté, à la lecture des travaux précédents [47, 48], qu'il existe une controverse concernant la nature de l'alliage obtenu sur  $\text{Ni}(100)$  (alliage de surface ou de "volume"). Ces études concluent toutes à la formation d'un premier plan mixte ordonné constitué de 50 % d'Al et de 50 % de Ni et d'un deuxième plan pur Ni. L'alliage formé peut donc correspondre soit à un alliage purement de surface, l'excédent d'Al ayant diffusé dans le volume du substrat, soit aux deux premiers plans (100) d'un alliage de volume  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Pour conclure sur la nature de l'alliage, il est nécessaire d'avoir accès à la composition du troisième plan. Si ce plan est constitué de 50 % d'Al et de 50 % de Ni, alors il s'agit d'un alliage de volume ; en revanche si ce plan est pur Ni, c'est un alliage de surface qui est observé. Lu et al [47] s'appuient sur l'analyse des spectres LEED I(V) obtenus pour conclure à la formation d'une couche tridimensionnelle de  $\text{Ni}_3\text{Al}(100)$  épitaxiée sur le substrat de  $\text{Ni}(100)$ . En revanche, l'analyse par diffusion d'ions de faible énergie et de moyenne énergie présentée dans la référence [48] révèle

que la concentration en Al du troisième plan est voisine de 10 %. Ceci semble donc indiquer que seul un alliage de surface se forme, le reste de l'Al déposé ayant diffusé dans le volume.

Nous avons cherché à lever cette controverse en déterminant le profil de concentration en profondeur de l'Al par des expériences d'analyse par faisceau d'ions. Dans ce but, il est nécessaire de procéder à des mesures en géométrie *random*. En effet, si l'alliage formé est un alliage de surface, le reste de l'Al déposé a diffusé dans le volume du substrat. Ces atomes d'Al occupent donc des sites substitutionnels dans la matrice de Ni. Le rendement de rétrodiffusion en canalisation associé à ces sites étant très faible, il n'est pas possible d'obtenir un profil de diffusion en géométrie de canalisation. D'autre part, nous avons vu précédemment qu'il n'est pas possible, pour les dépôts les plus minces, d'effectuer des mesures RBS en géométrie *random* car le pic Al est difficilement observable, celui-ci étant superposé au fond important dû au substrat. Nous avons donc effectué des mesures NRP en géométrie *random*. La courbe d'excitation obtenue pour un dépôt de 3 MC Al après un recuit de 15 minutes à 750 K est présentée sur la Figure 4.13. Cette courbe est étroite et ne présente pas *a priori* de queue de diffusion. Elle est parfaitement simulée lorsque l'on considère une couche uniforme de composition Ni<sub>3</sub>Al contenant tout l'Al déposé. Ceci nous permet donc de conclure à la formation d'une couche tridimensionnelle de Ni<sub>3</sub>Al après recuit à 750 K.

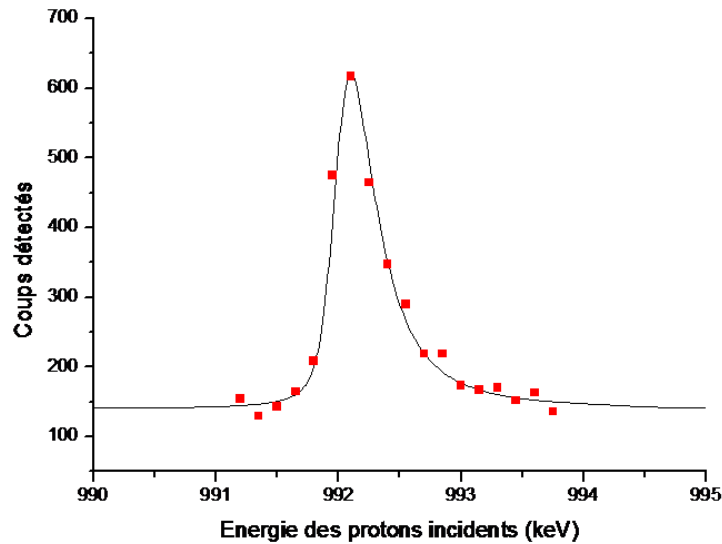


FIG. 4.13: Courbe d'excitation de la résonance  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  à  $E_P = 992$  keV, enregistrée en géométrie *random* à  $T = 300$  K pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K pendant 15 minutes. ■ : mesures ; trait continu : simulation.

Nous avons cherché à obtenir des informations quantitatives sur la composition et la qualité cristalline de la couche alliée formée en analysant soigneusement les spectres

RBS obtenus en géométrie de canalisation. Nous avons déjà indiqué que l'on observe un début de formation d'alliage dès 250 K. On verra plus loin dans le chapitre, dans la Sous-Section 4.6.1.2, que la composition de cet alliage, qui ne présente pas d'ordre cristallographique décelable jusqu'à 570 K, s'enrichit en Ni avec la température de recuit. Cette évolution est mise en évidence par une augmentation continue du pic de Ni sur la partie haute énergie des spectres en canalisation enregistrés à température ambiante après chaque recuit. Cette augmentation correspond en effet à la contribution des événements de rétrodiffusion sur les atomes de Ni participant à l'alliage, non ordonné cristallographiquement, qui se forme. L'alliage "métastable" qui est formé vers 750 K présente, lui, un ordre cristallographique, que les diagrammes LEED mettent bien en évidence dans la région superficielle. La présence de cet ordre dans le volume affecte évidemment les spectres de RBS en canalisation dans la région correspondant aux événements de rétrodiffusion sur les atomes de Ni et de Al présents dans l'alliage. On attend donc des effets dans la région correspondant au pic Al et dans celle correspondant au pic Ni, à haute énergie. Nous présentons sur la Figure 4.14 deux spectres RBS canalisés suivant la direction [110] du cristal de Ni, pour un dépôt de 3 MC recuit successivement à 300 K (courbe noire), et 750 K (courbe rouge). Comme mentionné précédemment, l'intégrale du pic Ni obtenu sur un tel spectre est notablement plus importante que celle correspondant au Ni(111) nu ou juste après dépôt d'Al à basse température, ce qui signe la formation d'un alliage "de volume". Cependant nous pouvons constater que les intégrales du pic surface Ni et du pic Al sont plus faibles après un recuit à 750 K qu'après un recuit à 300 K. Ceci met en évidence des effets d'ombrage dans la couche alliée suivant la direction [110] du substrat de Ni : un recuit à 750 K entraîne donc une meilleure structuration volumique de la couche. Le même constat peut être fait suivant la direction [111] du substrat de Ni, mais l'effet d'ombrage semble moins marqué.

Les hypothèses suivantes ont été avancées afin d'analyser finement les intégrales du pic Al et du pic surface Ni :

- la couche alliée formée a la stoechiométrie  $Ni_xAl$ ;
- la couche alliée formée est en épitaxie avec le substrat. Par conséquent, les atomes du substrat situés à l'interface alliage/Ni(111) sont cachés par les atomes de la couche alliée ; ces atomes ne participent pas à la formation du pic surface Ni ;
- le pic Ni et le pic Al ont chacun deux composantes, qui ne peuvent pas être séparées du fait de la résolution en énergie insuffisante de nos expériences RBS. La première contribution correspond aux événements de rétrodiffusion provenant de l'extrême surface de l'alliage ; nous appelons respectivement  $PS_{Ni}^{Ni_xAl}$  et  $PS_{Al}^{Ni_xAl}$  ces contributions au pic Ni et au pic Al. La deuxième contribution correspond aux événements de rétrodiffusion provenant du "volume" de la couche alliée (donc derrière la région à l'origine du pic surface). Appelons  $\chi$  le rendement de rétrodiffusion en canalisation dans cette

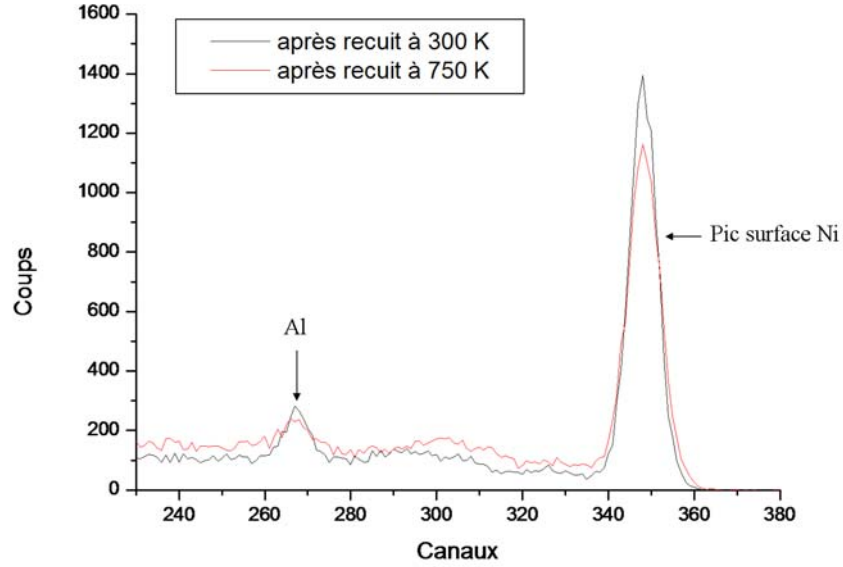


FIG. 4.14: Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 101,8^\circ$ ,  $T = 300$  K) en géométrie de canalisation suivant l'axe [110] du cristal de Ni pour un dépôt de 3 MC Al. Trait noir : après recuit à 300 K ; trait rouge : après recuit à 750 K.

région.  $\chi$  est normalisé au rendement de rétrodiffusion *random* et nous renseigne sur la qualité cristalline de la couche alliée : plus  $\chi$  est petit, meilleure est la qualité cristalline (pour un axe cristallographique donné, une énergie des ions incidents donnée et une température donnée). Nous supposons également que le rendement de rétrodiffusion en canalisation pour les atomes d'Al est égal au rendement de rétrodiffusion en canalisation pour les atomes de Ni :  $\chi_{Al} = \chi_{Ni}$ .

Comme nous l'avons déjà indiqué, les valeurs théoriques des quantités de Ni et d'Al correspondant aux pics surface dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , notées respectivement  $PS_{Ni}^{Ni_3Al}$  et  $PS_{Al}^{Ni_3Al}$ , peuvent être déterminées grâce à des simulations Monte Carlo. Nous avons exprimé les valeurs des quantités de Ni et d'Al donnant lieu aux pics surface dans  $\text{Ni}_x\text{Al}$ , (notées respectivement  $PS_{Ni}^{Ni_xAl}$  et  $PS_{Al}^{Ni_xAl}$ ) à partir des valeurs obtenues pour  $PS_{Ni}^{Ni_3Al}$  et  $PS_{Al}^{Ni_3Al}$  :

$$\begin{aligned} PS_{Al}^{Ni_xAl} &= PS_{Al}^{Ni_3Al} \times \frac{4}{1+x} \\ PS_{Ni}^{Ni_xAl} &= PS_{Ni}^{Ni_3Al} \times \frac{4x}{3(1+x)} \end{aligned} \quad (4.1)$$

Lorsque l'écart à la stœchiométrie (noté  $\epsilon \equiv x - 3$ ) est relativement faible, un développement limité au premier ordre permet d'écrire ces corrections sous la forme de

relations linéaires :

$$\begin{aligned} PS_{Al}^{Ni_xAl} &\approx PS_{Al}^{Ni_3Al} \left(1 - \frac{\epsilon}{4}\right) \\ PS_{Ni}^{Ni_xAl} &\approx PS_{Ni}^{Ni_3Al} \left(1 + \frac{\epsilon}{12}\right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

Appelons  $t$  la quantité d'Al dans la couche alliée  $Ni_xAl$ .  $t$  est systématiquement déterminé par des mesures RBS juste après dépôt à 130 K (donc avant toute formation d'alliage – voir Sous-Section 4.2.3). La quantité de Ni dans la couche alliée  $Ni_xAl$  est égale à  $xt$ .

Nous appelons respectivement  $M_{Ni}$ , la quantité de Ni correspondant à l'intégrale du pic Ni mesurée sur les spectres RBS canalisés et  $M_{Al}$ , la quantité d'Al correspondant à l'intégrale du pic Al mesurée sur les spectres RBS canalisés.  $M_{Ni}$  et  $M_{Al}$  doivent vérifier les deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} M_{Al} &= PS_{Al}^{Ni_xAl} + \chi \left( \frac{t}{\cos \theta} - PS_{Al}^{Ni_xAl} \right) \\ M_{Ni} &= PS_{Ni}^{Ni_xAl} + \chi \left( \frac{xt}{\cos \theta} - PS_{Ni}^{Ni_xAl} \right) \end{aligned} \quad (4.3)$$

où  $\theta$  correspond à l'angle entre la direction cristallographique de canalisation et la normale à la surface du substrat. Pour des expériences de canalisation suivant l'axe [111] du Ni,  $\theta$  est égal à  $0^\circ$  ; pour des expériences de canalisation suivant l'axe [110] du Ni,  $\theta$  est égal à  $35,3^\circ$ .

A partir des équations 4.2 et 4.3, nous pouvons donc calculer la stœchiométrie moyenne  $x$  et le rendement en canalisation  $\chi$  de la couche alliée formée après un recuit à 750 K, lequel est caractéristique de sa qualité cristalline. Comme il y a des incertitudes expérimentales non négligeables, en particulier sur la détermination de l'intégrale du pic Al ( $M_{Al}$ ), nous avons effectué, pour le même dépôt, des expériences de canalisation suivant deux axes du Ni, l'axe [111] et l'axe [110], pour deux énergies du faisceau incident, 0,5 MeV et 1,5 MeV, et pour deux angles de détection,  $94,9^\circ$  et  $101,8^\circ$ . Les valeurs de  $x$  et de  $\chi$  obtenues pour la série d'expériences effectuées sur un dépôt de 3 MC Al recuit à 750 K sont reportées dans le Tableau 4.1.

La valeur moyenne trouvée pour  $x$  est  $x = 3,5 \pm 0,4$  ; cette valeur est voisine de la stœchiométrie  $Ni_3Al$ . En ce qui concerne la qualité cristalline de la couche alliée, nos résultats mettent en évidence une mosaïcité de la couche alliée. Cette mosaïcité affecte d'autant plus la valeur de  $\chi$  que l'angle critique  $\Psi_c$  est faible, c'est-à-dire que l'axe cristallographique est peu dense et que l'énergie du faisceau est élevée (voir équation A.3 dans l'annexe A). C'est bien ce que l'on constate dans le Tableau 4.1 :  $\chi$  est plus élevé le long de [111] que le long de [110] ; il est aussi plus élevé à 1,5 MeV qu'à 500 keV.

Température de recuit	Direction de canalisation	Energie des ions incidents	Angle de détection			
			$\theta_{lab} = 94,9^\circ$		$\theta_{lab} = 101,8^\circ$	
			x	$\chi$	x	$\chi$
750 K	[111]	500 keV	3,11	0,55	3,79	0,44
		1,5 MeV	-	-	4,22	0,82
	[110]	500 keV	3,40	0,27	3,58	0,22
		1,5 MeV	3,46	0,56	3,11	0,57

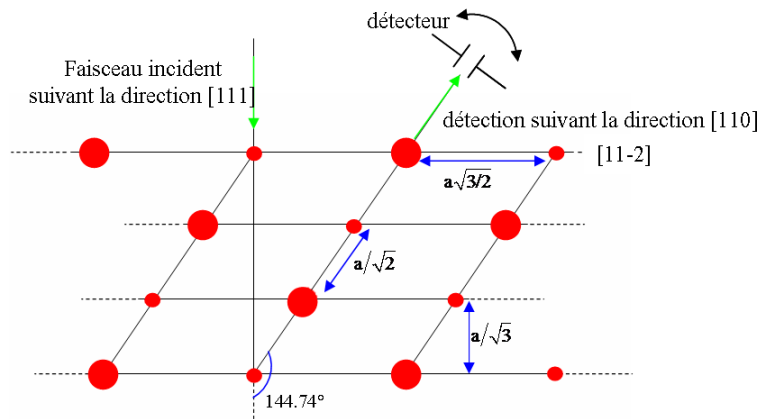
**TAB. 4.1: Stœchiométries moyennes ( $x$  dans  $Ni_xAl$ ) et rendements de rétrodiffusion en canalisation ( $\chi$ ) suivant les axes [111] et [110] obtenus pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K.**

En tout état de cause, toutes les valeurs mesurées de  $\chi$  sont très supérieures à celle que l'on observerait sur une couche sans défaut. Elles permettent de conclure à une mosaïcité de la couche comprise entre  $0,5^\circ$  et  $1^\circ$ .

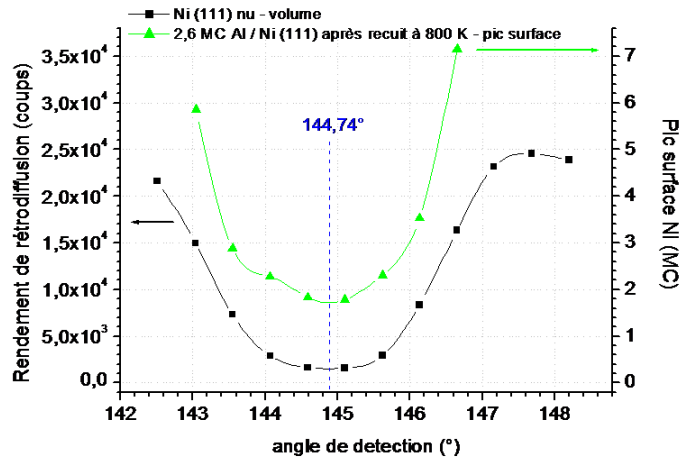
#### 4.3.2.3 Etude des déformations de la couche alliée

Nous avons finalement estimé les déformations associées aux contraintes dans la couche alliée en effectuant des expériences RBS à la fois en géométrie de double alignement [111]/[110] et en géométrie de simple alignement suivant la direction [110]. Si la couche de  $Ni_3Al$  est contrainte par le substrat de Ni(111), les axes [111] de la couche et du substrat restent évidemment confondus, mais les directions [110] diffèrent. Cependant, par symétrie, les plans  $(\bar{1}\bar{1}0)$  restent confondus. Le principe de la mesure de la déformation par balayage angulaire de la direction de détection, dans le plan  $(\bar{1}\bar{1}0)$ , au voisinage d'une position de double alignement [111]/[110] (Figure 4.15(a)) est donc le même que celui décrit dans la Sous-Section 4.1.3.2 pour l'étude de la relaxation de surface sur le substrat nu. On enregistre simultanément les rendements de rétrodiffusion correspondant au volume du substrat et au Ni dans la couche alliée (pic à haute énergie dans le spectre de rétrodiffusion de la Figure 4.14 par exemple). Nous présentons sur la Figure 4.15(b) les résultats expérimentaux obtenus, à température ambiante, pour un dépôt de 2,6 MC après recuit à 800 K. L'expérience a été effectuée avec un faisceau incident d' $^4He^+$  de 500 keV. Les minima de la courbe noire associée au rendement de volume Ni et de la courbe verte associée au rendement dans  $Ni_3Al$  coïncident : nous ne mettons donc pas en évidence de déformation de la couche de  $Ni_3Al$  dans cette expérience. Il faut cependant noter, étant donnée la très faible différence de paramètre de maille entre l'alliage et le substrat, qu'on s'attend à des déformations très légères, engendrant un déplacement de la position du minimum de quelques milliradians. La largeur des balayages angulaires obtenus est de l'ordre de 2 à  $3^\circ$ , ce qui rend délicate la mesure d'un tel déplacement. Nous avons donc repris la mesure avec un faisceau d'énergie plus élevée ( $^4He^+$  de 1,5 MeV) pour réduire la largeur des courbes de balayage angulaire. Dans cette expérience, illustrée par la Figure 4.16, nous avons aussi

choisi une configuration de simple alignement : nous avons fait varier l'angle d'incidence du faisceau au voisinage de la direction  $[110]$  dans le plan  $(1\bar{1}0)$ . La direction de détection est quelconque, et n'a donc pas besoin d'être extrêmement bien définie comme dans l'expérience de double alignement. On peut donc utiliser un détecteur peu collimaté et les statistiques sont bien meilleures. Dans ces conditions, nous avons été en mesure de mettre en évidence un écart de 2 mrad entre les minima de rendement associés à la rétrodiffusion dans le substrat et dans la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . C'est bien l'ordre de grandeur du déplacement attendu dans le cas d'une couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  contrainte. Le déplacement va dans le sens attendu : les distances interatomiques sont contractées dans le plan de surface  $(111)$  et dilatées perpendiculairement à ce plan.



(a)



(b)

FIG. 4.15: (a) Géométrie de double alignement  $[111]/[110]$  sur  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ . (b) Balayages angulaires de la direction de détection dans le plan  $(1\bar{1}0)$ , au voisinage de la géométrie de double alignement  $[111]/[110]$  ( $^4\text{He}^+$  à 500 keV). ■ : rendement de rétrodiffusion associé au volume du monocristal de  $\text{Ni}(111)$ ; ▲ : rendement de rétrodiffusion associé à la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  obtenue à partir d'un dépôt de 2,6 MC d' $\text{Al}/\text{Ni}(111)$  après recuit à 800 K. Les mesures sont faites à 300 K.

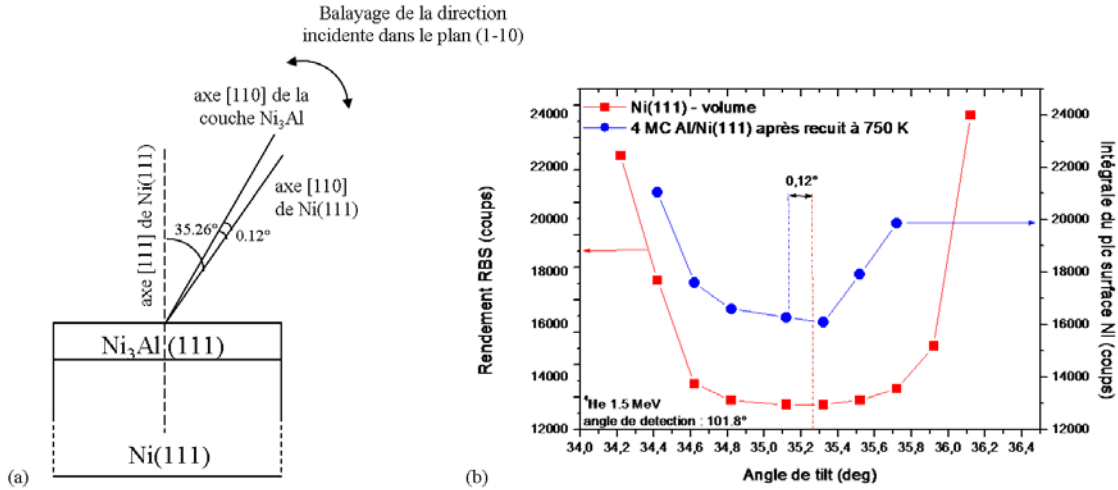


FIG. 4.16: Balayage angulaire de la direction du faisceau incident ( $^4\text{He}^+$  de 1,5 MeV) au voisinage de l'axe [110], dans le plan  $(\bar{1}0)$  en géométrie de simple alignement. (a) Illustration de la géométrie de l'expérience. (b) Balayages enregistrés à  $T = 300$  K pour la rétrodiffusion dans le volume du substrat Ni(111) (■) et pour la rétrodiffusion dans la couche de Ni<sub>3</sub>Al formée à partir d'un dépôt de 4 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (●). L'angle de tilt est mesuré par rapport à la direction [111] du cristal de Ni : pour un angle de tilt égal à 35,3°, l'axe [110] du cristal de Ni est aligné avec le faisceau incident.

Pour résumer cette étude sur les dépôts ultraminces après obtention d'un "état métastable", nous avons montré que, pour un dépôt d'Al inférieur à 4,5 MC, un recuit à 750 K conduit à la formation d'une couche ordonnée et épitaxiée de Ni<sub>3</sub>Al(111) sur le substrat de Ni(111). Nous avons également démontré que la structure  $p(2 \times 2)$  observée sur les diagrammes LEED n'est pas due à un alliage de surface mais à une couche tridimensionnelle ordonnée de Ni<sub>3</sub>Al. Pour un dépôt de 4,5 MC, l'épaisseur de la couche de Ni<sub>3</sub>Al formée est donc égale à 18 plans (111) soit 3,7 nm. Enfin, les expériences de canalisation nous ont permis de confirmer que la stœchiométrie de la couche alliée formée était bien Ni<sub>3</sub>Al et nous ont permis d'évaluer la mosaïcité à environ 1°. La formation d'un tel alliage a déjà été observée sur Ni(100) [47–49] mais à des températures bien supérieures : la structuration de l'alliage commence vers 570 K pour Ni(111) et vers 820 K pour Ni(100).

### 4.3.3 Formation de NiAl sur une couche interfaciale de Ni<sub>3</sub>Al pour des dépôts d'Al de plus de 4,5 MC

Nous décrirons dans la sous-section suivante les résultats obtenus en AES, LEED, RBS-canalisation et NRP pour des dépôts d'Al de plus de 4,5 MC (compris entre 5 et 108 MC).



### 4.3.3.1 Analyse de la composition et de la structure de la surface

Le spectre AES obtenu sur un dépôt de 12 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K est présenté sur la Figure 4.17(c). A titre indicatif sont également représentés les spectres AES obtenus sur le substrat nu (Figure 4.17(a)) et sur un dépôt de 12 MC Al / Ni(111) à 130 K (Figure 4.17(b)). En comparant ce spectre au spectre caractéristique de la surface de Ni<sub>3</sub>Al (Figure 4.17(d)), nous pouvons constater que la région superficielle de la couche alliée est moins riche en Ni pour un dépôt d'Al supérieur à 4,5 MC. Comme nous l'avons mentionné précédemment, une détermination précise de la stœchiométrie de la surface par AES est délicate du fait de la proximité en énergie des pics AES du Ni et de l'Al. Nous pouvons cependant conclure, qualitativement, à des proportions à peu près égales de Ni et d'Al dans les premiers plans de surface.

Le diagramme LEED obtenu pour un dépôt de 20 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K est présenté sur la Figure 4.18(c). A titre indicatif, le diagramme LEED obtenu à la même énergie pour le substrat nu est présenté sur la Figure 4.18(a). Comme nous pouvons le constater, ce diagramme LEED est très différent de celui obtenu après recuit à la même température pour un dépôt de 3 MC (Figure 4.18(b)). La structure observée peut être interprétée comme la superposition de 3 mailles rectangulaires identiques (Figure 4.18(d)), chaque maille étant attribuée à la surface (110) de l'alliage B2-NiAl prédit par le diagramme de phase du système bimétallique Al-Ni (Figure 1.1). La relation d'épitaxie est donc NiAl(110) // Ni(111) et NiAl[001] // Ni[1 $\bar{1}$ 0], avec 3 variants à 120° les uns des autres dans le plan de surface. Cette relation d'épitaxie sera commentée plus en détail par la suite.

Comme tous les plans (110) de B2-NiAl sont équivalents et contiennent 50 % d'Al et 50 % de Ni, les résultats obtenus pour la composition (par AES) et la structure (par LEED) de la surface de la couche alliée sont cohérents entre eux. De plus, ces résultats sont invariables pour toutes les épaisseurs de dépôt d'Al au-delà de 4,5 MC.

### 4.3.3.2 Analyse de la composition du volume de la couche alliée

Comme sur les dépôts plus minces, nous avons cherché à obtenir des informations quantitatives sur la composition volumique et la qualité cristalline de la couche alliée formée en effectuant des expériences de RBS-canalisation. Nous présenterons à la Sous-Section 4.3.3.2.1 la procédure de dépouillement des spectres ainsi que les conclusions obtenues sur la composition et la structure cristallographique des couches alliées formées. Ces conclusions sont essentiellement basées sur les résultats obtenus pour des dépôts de 5 à 20 MC. La Sous-Section 4.3.3.2.2 est consacrée à l'analyse du dépôt le plus épais (108 MC). Ce dépôt est suffisamment épais pour que l'on puisse déduire, de l'analyse des spectres RBS *random*, les profils de concentration en profondeur du Ni et de l'Al. Les conclusions obtenues pour le profil de composition de la couche alliée formée seront présentées dans cette deuxième sous-section.

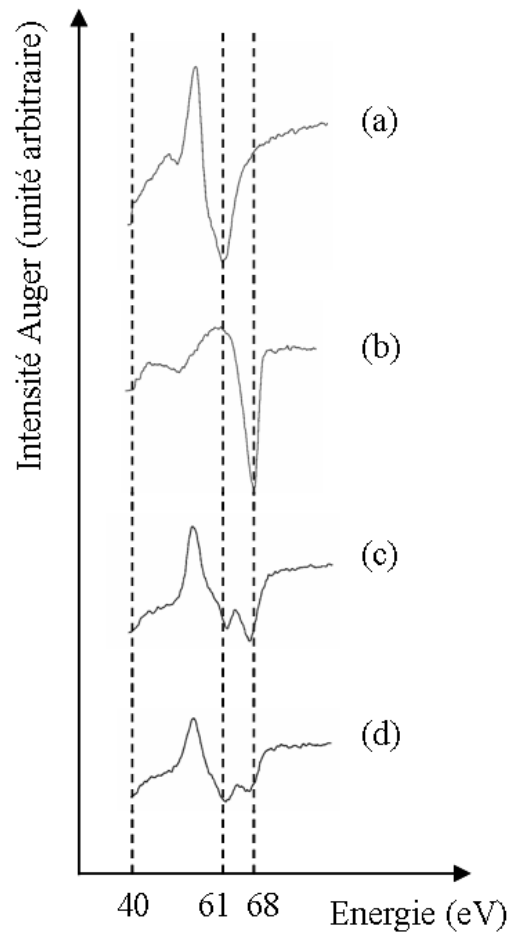


FIG. 4.17: Spectres AES : (a) du Ni(111) nu; (b) de 12 MC Al/Ni(111) après dépôt à 130 K; (c) de 12 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique de NiAl); (d) de 4 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique de Ni<sub>3</sub>Al).

#### 4.3.3.2.1 Mise en évidence et caractérisation de la couche interfaciale Ni<sub>3</sub>Al

Nous présentons sur les Figures 4.19 et 4.20 quatre spectres RBS canalisés respectivement suivant la direction [111] et la direction [110] du cristal de Ni, pour un dépôt de 20 MC, juste après dépôt à 130 K (spectres (a) enregistrés à 130 K) et après 15 minutes de recuit à 750 K (spectres (b) enregistrés à 300 K). En comparant les spectres (a) et (b), nous pouvons constater que l'intégrale du pic surface Ni a fortement augmenté après le recuit à 750 K. Ce constat peut être fait pour les deux directions de canalisation mais l'effet est plus marqué pour l'axe [110] (Figure 4.20). Cette augmentation est supérieure, de plus d'un ordre de grandeur, à la variation de l'intégrale du pic surface du substrat entre les deux températures d'enregistrement des spectres (130 et

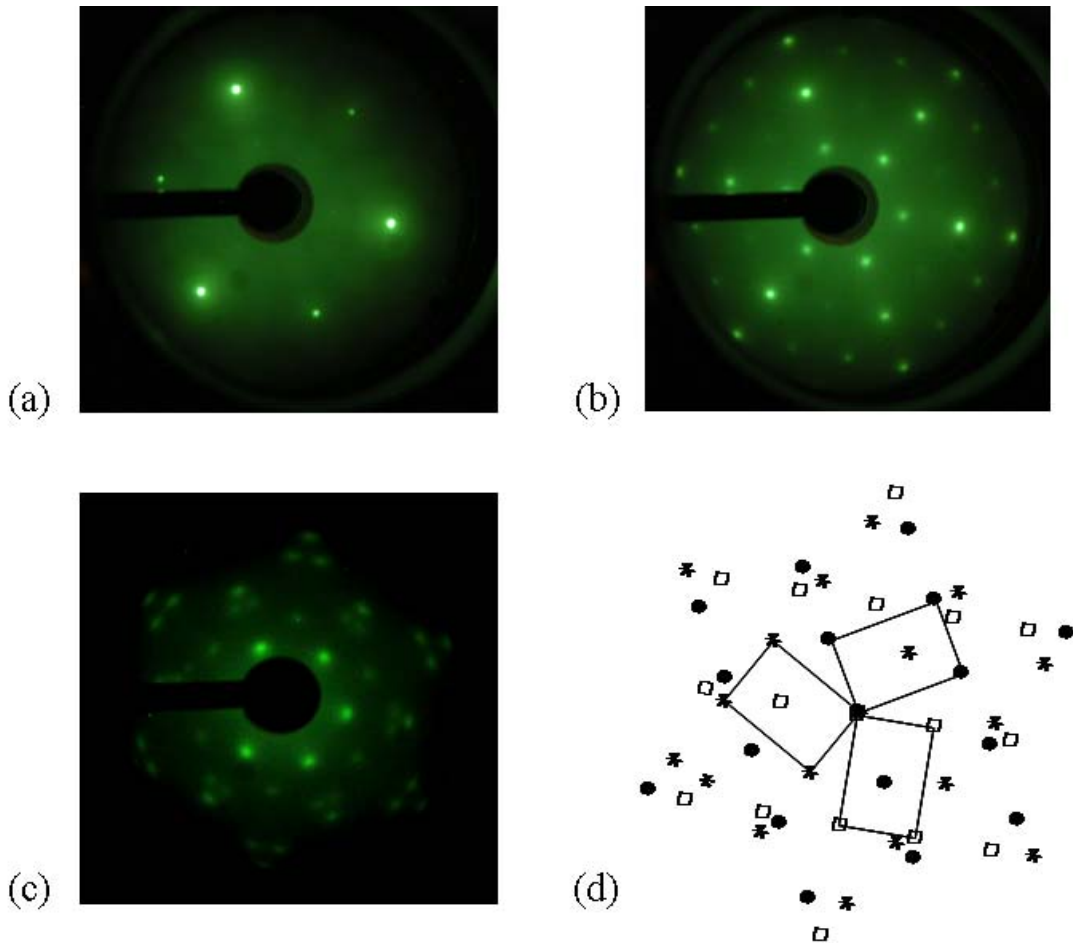


FIG. 4.18: Diagrammes LEED ( $E = 163$  eV) : (a) du Ni(111); (b) de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique d'un plan de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ); (c) de 20 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique d'un plan de  $\text{NiAl}(110)$ ). (d) Schématisation du diagramme (c) mettant en évidence les 3 variants à  $120^\circ$  et leur maille rectangulaire respective.

300 K). Elle ne peut qu'être attribuée à la contribution d'atomes de Ni impliqués dans la formation d'une couche alliée. Nous pouvons également constater que l'intégrale du pic Al diminue légèrement après un recuit à 750 K, cet effet étant plus marqué pour l'axe [111] (Figure 4.19). Cette diminution pourrait être attribuée *a priori* à une perte d'aluminium, soit par évaporation, soit par diffusion dans le volume du substrat. En fait, il n'en est rien : nous avons vérifié, par des mesures de RBS en géométrie *random* (pour les dépôts les plus épais) et/ou par des expériences de NRP, que la quantité d'Al présente après un recuit à 750 K est égale à la quantité d'Al déposée à froid. La diminution de l'intégrale du pic Al en géométrie de canalisation est donc due à un ordre structural apparaissant dans la couche alliée. Nous constatons que les effets d'ombrage associés à cet ordre sont plus marqués suivant la direction [111] du cristal de Ni que selon la direction [110].

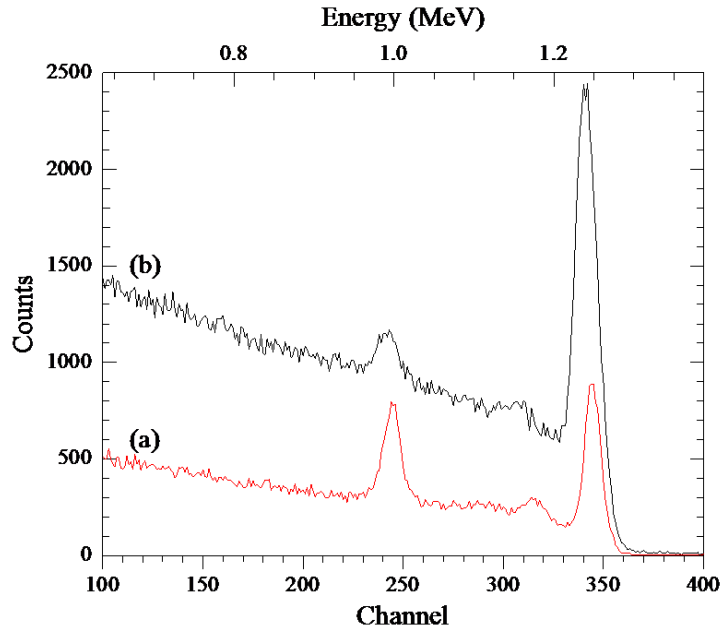


FIG. 4.19: Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 111^\circ$ ), le faisceau étant aligné avec la direction [111] du cristal de Ni(111), pour un dépôt de 20 MC : (a) juste après dépôt à 130 K (spectre enregistré à 130 K) ; (b) après 15 minutes de recuit à 750 K (spectre enregistré à 300 K).

Une estimation grossière de la composition moyenne de la couche alliée  $\text{Ni}_x\text{Al}_{1-x}$  peut être obtenue en calculant, après recuit à 750 K, le rapport entre le nombre d'atomes de Ni participant à la couche alliée et la quantité d'Al déposé. Le nombre d'atomes de Ni participant à la couche alliée est obtenu en soustrayant à l'intégrale du pic Ni dans la partie haute énergie des spectres enregistrés après recuit à 750 K, l'intégrale du pic surface Ni obtenue pour le Ni nu dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons constaté que la concentration atomique  $x$  de Ni dans la couche alliée formée après recuit 750 K diminue continûment avec la quantité d'Al déposée de  $x \approx 0,75$  (pour un dépôt de 5 MC) jusqu'à  $x \approx 0,50$  (pour un dépôt de 108 MC). Ce passage progressif de la stœchiométrie  $\text{Ni}_3\text{Al}$  à la stœchiométrie  $\text{NiAl}$  lorsque la quantité d'Al déposé augmente suggère que la couche alliée consiste en une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  à l'interface, sur le substrat de Ni, surmontée d'une couche de  $\text{NiAl}$  dont la surface a été caractérisée par AES (Figure 4.17(c)) et LEED (Figure 4.18(c)), et dont l'épaisseur augmente avec celle du dépôt d'Al.

Si l'on suppose que la structure volumique de la couche de  $\text{NiAl}$  est identique à la structure surfacique observée en LEED, c'est-à-dire  $\text{NiAl}(110) // \text{Ni}(111)$  et  $\text{NiAl}[001] // \text{Ni}[1\bar{1}0]$ , on s'attend à observer suivant la direction [111] du cristal de Ni des effets de canalisation, à la fois dans la couche de  $\text{NiAl}$  ( $\text{NiAl}[110] // \text{Ni}[111]$ ) et dans la couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . En revanche, on s'attend à observer, suivant la direction [110]

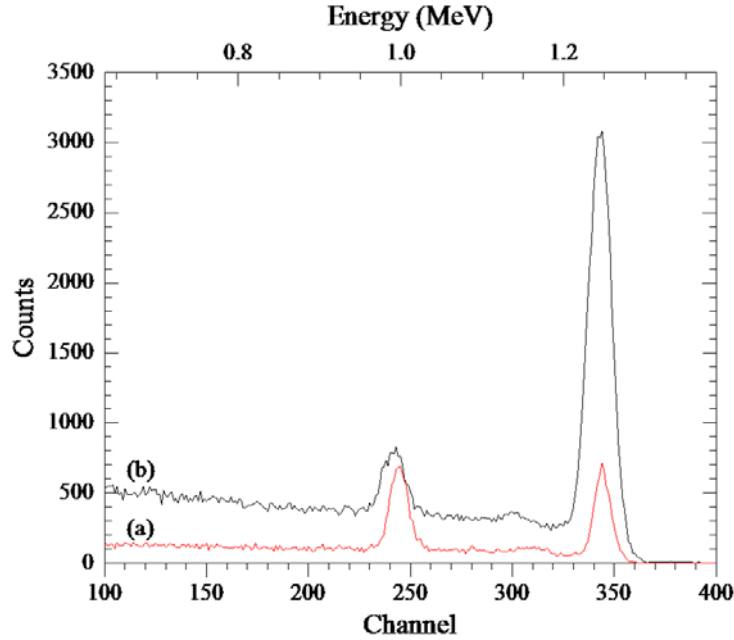


FIG. 4.20: Spectres RBS ( $^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 111^\circ$ ) canalisés suivant la direction [110] du cristal de Ni(111) pour un dépôt de 20 MC : (a) juste après dépôt à 130 K (spectre enregistré à 130 K) ; (b) après 15 minutes de recuit à 750 K (spectre enregistré à 300 K).

du cristal de Ni, uniquement des effets de canalisation dans la couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  car cette direction ne correspond à aucun axe cristallographique majeur dans NiAl. Cette hypothèse est donc compatible avec notre observation expérimentale qui met en évidence une diminution de l'intégrale du pic Al plus importante suivant l'axe [111] que suivant l'axe [110] du substrat de Ni, à la suite du recuit à 750 K et de la formation de l'alliage.

Nous avons cherché à obtenir des informations quantitatives cohérentes sur la composition et la structure de la couche alliée formée en analysant soigneusement les spectres RBS obtenus en géométrie de canalisation suivant la direction [110] du cristal de Ni. Les hypothèses suivantes ont été avancées afin d'analyser l'influence des différentes composantes contribuant aux intégrales des pics Al et Ni visibles sur les spectres :

- la couche alliée formée est composée d'une couche de NiAl sur une couche interfaciale de composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ;
- la couche de NiAl est cristalline mais aucun effet de canalisation ne peut être observé dans cette couche suivant la direction [110] du substrat de Ni au vu de la relation d'épitaxie déterminée en LEED ;
- la couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  est en épitaxie avec le substrat. Des effets de canalisation peuvent donc être observés dans cette couche suivant la direction [110] du

Ni. De plus, les atomes du substrat situés à l'interface Ni<sub>3</sub>Al/Ni sont cachés par les atomes de la couche de Ni<sub>3</sub>Al : ces atomes ne participent pas à la formation du pic Ni ;

– le pic Ni et le pic Al ont chacun trois composantes, qui ne peuvent pas être séparées du fait de la résolution en énergie insuffisante de nos expériences RBS. La première contribution provient de la couche de NiAl. Les deux autres contributions sont dues à la couche de Ni<sub>3</sub>Al : l'une correspond aux événements de rétrodiffusion provenant des tous premiers plans de la couche de Ni<sub>3</sub>Al (pic surface de Ni<sub>3</sub>Al) ; l'autre correspond aux événements de rétrodiffusion provenant du "volume" de la couche de Ni<sub>3</sub>Al. Appelons  $\chi_{[110]}^{Ni_3Al}$  le rendement de rétrodiffusion en canalisation dans la couche interfaciale de Ni<sub>3</sub>Al, qui nous renseigne sur la qualité cristalline de cette fraction de la couche alliée. Nous supposons que le rendement de rétrodiffusion en canalisation dans cette couche est le même pour les atomes d'Al et pour les atomes de Ni :  $\chi_{Al} = \chi_{Ni}$ .

Appelons  $t_{Al}$  la quantité d'Al déposé déterminée systématiquement par des mesures RBS juste après dépôt à 130 K (voir Sous-Section 4.2.3),  $t_{Al}^{NiAl}$  la quantité d'Al impliquée dans la couche de NiAl et  $t_{Al}^{Ni_3Al}$  la quantité d'Al impliquée dans la couche de Ni<sub>3</sub>Al.  $t_{Al}$  vérifie l'équation suivante :

$$t_{Al} = t_{Al}^{NiAl} + t_{Al}^{Ni_3Al} \quad (4.4)$$

Appelons respectivement  $M_{Ni}$  et  $M_{Al}$  les quantités de Ni et de Al correspondant à l'intégrale des pics Ni et Al mesurée sur les spectres RBS canalisés.  $M_{Ni}$  et  $M_{Al}$  doivent vérifier les deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} M_{Al} &= \frac{t_{Al}^{NiAl}}{\cos \theta} + PS_{Al}^{Ni_3Al} + \chi_{[110]}^{Ni_3Al} \left( \frac{t_{Al}^{Ni_3Al}}{\cos \theta} - PS_{Al}^{Ni_3Al} \right) \\ M_{Ni} &= \frac{t_{Al}^{NiAl}}{\cos \theta} + PS_{Ni}^{Ni_3Al} + \chi_{[110]}^{Ni_3Al} \left( \frac{3t_{Al}^{Ni_3Al}}{\cos \theta} - PS_{Ni}^{Ni_3Al} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

où  $\theta$  correspond à l'angle entre la direction cristallographique de canalisation et la normale à la surface du substrat. Pour des expériences de canalisation suivant l'axe [110] du Ni,  $\theta$  est égal à 35,3°.

Les valeurs théoriques des quantités de Ni et d'Al correspondant aux pics surface dans Ni<sub>3</sub>Al, notées respectivement  $PS_{Ni}^{Ni_3Al}$  et  $PS_{Al}^{Ni_3Al}$ , sont déterminées grâce à des simulations Monte Carlo basées sur l'approximation de Thomas-Fermi pour décrire le potentiel d'interaction ion incident – atomes du cristal [104].

Nous pouvons donc déduire des équations 4.4 et 4.5 la quantité d'Al impliquée dans la couche de NiAl ( $t_{Al}^{NiAl}$ ), la quantité d'Al impliquée dans la couche de Ni<sub>3</sub>Al ( $t_{Al}^{Ni_3Al}$ ) ainsi que le rendement de rétrodiffusion en canalisation ( $\chi_{[110]}^{Ni_3Al}$ ) dans la couche interfaciale de Ni<sub>3</sub>Al. Les valeurs de  $t_{Al}^{NiAl}$ ,  $t_{Al}^{Ni_3Al}$  et de  $\chi_{[110]}^{Ni_3Al}$  obtenues pour différents

dépôts après recuit aux environs de 750 K sont présentées dans le Tableau 4.2. Nous avons également indiqué pour chaque dépôt la valeur de la fraction atomique moyenne de Ni :

$$\overline{x_{Ni}} = \left( \frac{3t_{Al}^{Ni_3Al} + t_{Al}^{NiAl}}{4t_{Al}^{Ni_3Al} + 2t_{Al}^{NiAl}} \right) \quad (4.6)$$

Afin de tester le degré de confiance que l'on peut accorder à nos résultats, nous avons effectué des expériences de canalisation pour deux énergies du faisceau incident (0,5 MeV et 1,5 MeV) et pour deux angles de détection (94,9° et 101,8°).

T	$t_{Al}^{Al}$ ( $10^{15}$ Al/cm $^2$ )	$t_{Al}^{Ni_3Al}$ ( $10^{15}$ Al/cm $^2$ )	$t_{Al}^{NiAl}$ ( $10^{15}$ Al/cm $^2$ )	$\overline{x_{Ni}}$	$\chi_{[110]}^{Ni_3Al}$
750 K *	10,6	5,9	4,7	0,68	0,58
720 K $\diamond$	10,8	8,3	2,5	0,72	0,75
720 K	10,8	7,8	3,0	0,71	0,81
790 K	13,6	8,3	5,3	0,69	0,75
750 K	15,0	8,1	6,9	0,68	0,86
740 K	26,2	8,7	17,5	0,63	0,74
750 K	32,5	12,5	20,0	0,64	0,80

**TAB. 4.2:** Caractérisation, par canalisation suivant la direction [110] du cristal de Ni, de l'état final atteint après recuit à la température T, voisine de 750 K, pour différentes quantités d'Al déposé ( $t_{Al}$ ). L'énergie E du faisceau incident est égale à 1,5 MeV sauf pour \* où elle est égale à 500 keV. L'angle de détection  $\theta$  est égal à 101,8° sauf pour  $\diamond$  où il est égal à 94,9°.

La valeur moyenne trouvée pour  $t_{Al}^{Ni_3Al}$  est  $t_{Al}^{Ni_3Al} = (8,5 \pm 1,8) \times 10^{15}$  Al/cm $^2$  ; la couche interfaciale de Ni $_3$ Al a donc une épaisseur moyenne de  $(3,8 \pm 0,8)$  nm. Il est intéressant de noter que cette valeur moyenne est très voisine de  $8 \times 10^{15}$  Al/cm $^2$ , valeur maximale pour laquelle nous avons conclu précédemment à la formation d'une couche ultramince tridimensionnelle de Ni $_3$ Al épitaxiée sur le substrat de Ni après un recuit à 750 K (voir Sous-Section 4.3.2.2).

En ce qui concerne la qualité cristalline de la couche alliée, on constate que les valeurs de  $\chi_{[110]}^{Ni_3Al}$  sont élevées. Elles sont d'ailleurs plus élevées pour un faisceau de 1,5 MeV que pour un faisceau de 500 keV, ce qui est caractéristique d'une structure mosaïque de la couche. Les valeurs de  $\chi_{[110]}^{Ni_3Al}$  sont également plus élevées que dans les couches de Ni $_3$ Al non recouvertes formées à partir de dépôts ultra minces (voir Tableau 4.1). La qualité cristalline des couches de Ni $_3$ Al correspondant aux dépôts plus épais est donc moindre, et la mosaïcité probablement plus forte, plus voisine de 1° que de 0,5°. Nous avons conclu précédemment que la couche de Ni $_3$ Al non recouverte était contrainte. La détérioration observée pour les couches recouvertes peut être due à la formation de défauts induite par un relâchement des contraintes.

Pour résumer, nous avons mis en évidence la formation d'une couche mince de NiAl, sur une couche interfaciale épitaxiée de Ni<sub>3</sub>Al d'épaisseur constante (3,8 nm soit 18 plans (111)), quelle que soit la quantité d'Al déposé au-delà de la valeur critique de 4,5 MC.

#### 4.3.3.2 Détermination de la composition NiAl

Cette sous-section est consacrée à l'analyse du dépôt le plus épais d'Al à savoir 108 MC (soit  $201 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>) après 15 minutes de recuit à 730 K. Dans ce cas, le pic (ou plutôt le plateau) Al apparaissant sur les spectres RBS est large et son intégrale est facile à mesurer aussi bien en géométrie de canalisation qu'en géométrie *random*. De plus, l'épaisseur du dépôt d'Al et l'épaisseur de la couche alliée formée après recuit à 730 K sont bien supérieures à 10 nm, la résolution en profondeur typique des expériences de RBS. Par conséquent il est possible d'obtenir, à partir de l'analyse des spectres RBS *random*, les profils de concentration en profondeur du Ni et de l'Al dans la couche alliée.

Nous présentons sur la Figure 4.21 les spectres RBS obtenus à 300 K pour ce dépôt de 108 MC, juste après dépôt à 300 K (spectre (a)) et après 15 minutes de recuit à 730 K (spectres (b) et (c)). Les spectres (a) et (b) ont été enregistrés en géométrie de canalisation suivant la direction [111] du cristal de Ni et le spectre (c) a été enregistré en géométrie *random*. Nous pouvons tout d'abord constater que le front de montée du Ni apparaît à une énergie bien supérieure après recuit à 730 K (spectres (b) et (c)) qu'après dépôt d'Al (spectre (a)). Ceci met en évidence la présence d'atomes de Ni jusqu'à l'extrême surface de la couche alliée après recuit à 730 K, alors que, juste après dépôt, le substrat de Ni est recouvert par une couche épaisse d'Al (d'environ 33 nm). Nous pouvons également observer sur le spectre *random* (spectre (c)) l'apparition d'un plateau entre le front de montée du Ni et le fond caractéristique dû à la contribution du substrat. Ce plateau signe la formation d'une couche alliée épaisse de concentration en Ni quasi-constante. De plus, nous pouvons remarquer que le pic Al s'est élargi après le recuit à 730 K. Cet élargissement est dû à la formation d'une couche alliée plus épaisse que le dépôt initial d'Al. Enfin, nous pouvons constater qu'un "pic" supplémentaire apparaît sur le spectre RBS aligné [111] (spectre (b)) mais pas sur le spectre *random* correspondant. Ce "pic" correspond aux atomes de Ni situés à l'interface couche alliée / substrat. Il peut être attribué à des défauts cristallins dans la couche alliée. Il s'agit probablement de dislocations interfaciales induites par un relâchement des contraintes élastiques.

Nous présentons sur la Figure 4.22 le spectre RBS canalisé suivant la direction [110] du cristal de Ni obtenu pour le dépôt de 108 MC après 15 minutes de recuit à 730 K. Nous pouvons constater un excellent accord entre le spectre expérimental (●) et le spectre simulé (—). Le spectre simulé a été obtenu à l'aide du programme RUMP [110], avec les hypothèses suivantes. La quantité d'Al considérée dans cette simulation est égale à  $201 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>, soit exactement la quantité d'Al déposé à 300 K.



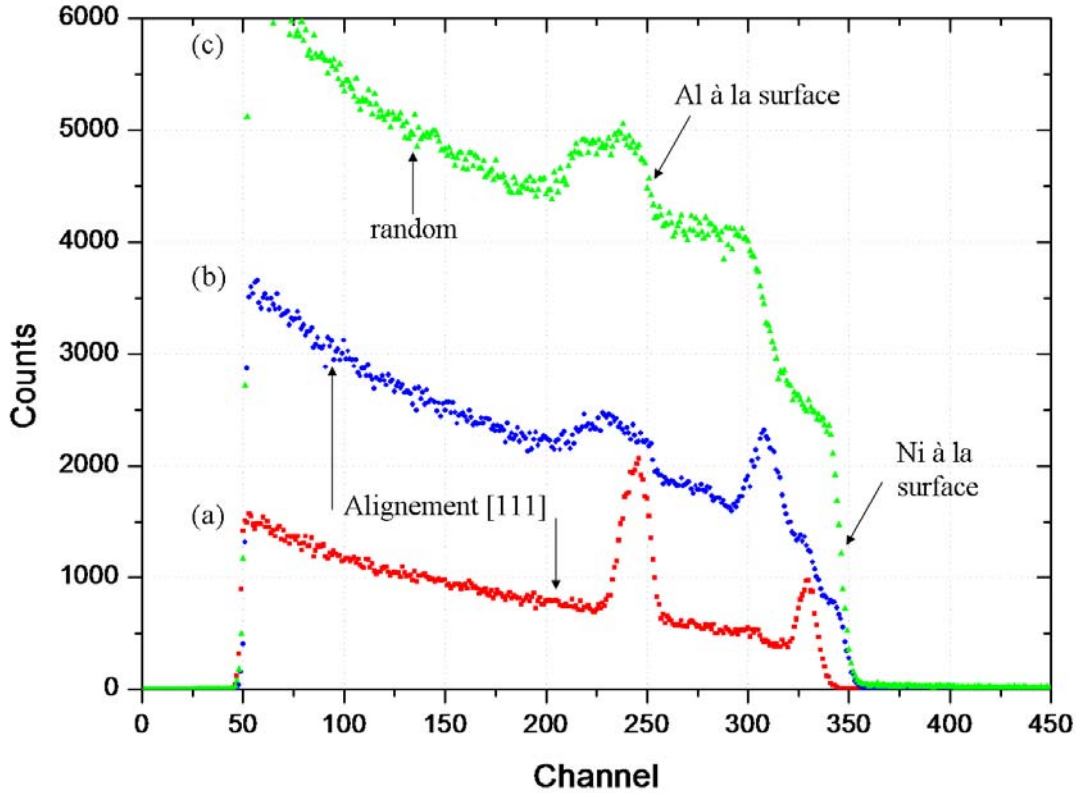


FIG. 4.21: Spectres RBS enregistrés à 300 K pour un dépôt de 108 MC ( ${}^4\text{He}^+$  de 1,5 MeV,  $\theta = 111^\circ$ ) : (a) après dépôt à 300 K – faisceau incident aligné avec l’axe [111] du Ni; (b) après 15 minutes de recuit à 730 K – faisceau incident aligné avec l’axe [111] du Ni; (c) après 15 minutes de recuit à 730 K – géométrie *random*.

La couche alliée simulée (ligne pointillée) consiste en trois couches continues de compositions distinctes et bien déterminées. La composition de la couche située à l’interface substrat/alliage est  $\text{Ni}_{0,75}\text{Al}_{0,25}$  et contient  $8,5 \times 10^{15} \text{Al}/\text{cm}^2$  (soit 4 % de la quantité totale d’Al déposé). Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus dans le paragraphe précédent. Comme nous l’avons montré précédemment, cette couche est la seule à être affectée par des effets de canalisation suivant la direction [110] du Ni. La qualité du spectre simulé s’améliore de manière significative si l’on considère un rendement de rétrodiffusion en canalisation  $\chi_{[110]}^{\text{Ni}_3\text{Al}} = 0,70$  dans cette couche. La composition de la deuxième couche (en contact avec la couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ), est  $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$  et contient 42 % de la quantité totale d’Al déposé. La composition de la troisième et dernière couche (vers la surface) est  $\text{Ni}_{0,46}\text{Al}_{0,54}$  et contient 54 % de la quantité totale d’Al déposé. La fraction atomique d’Al de cette dernière couche est voisine de la limite supérieure d’existence de B2-NiAl (entre  $\text{Ni}_{0,45}\text{Al}_{0,55}$  et  $\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ ) prédite par le diagramme de phase du système Al-Ni (voir Figure 1.1, p. 4).

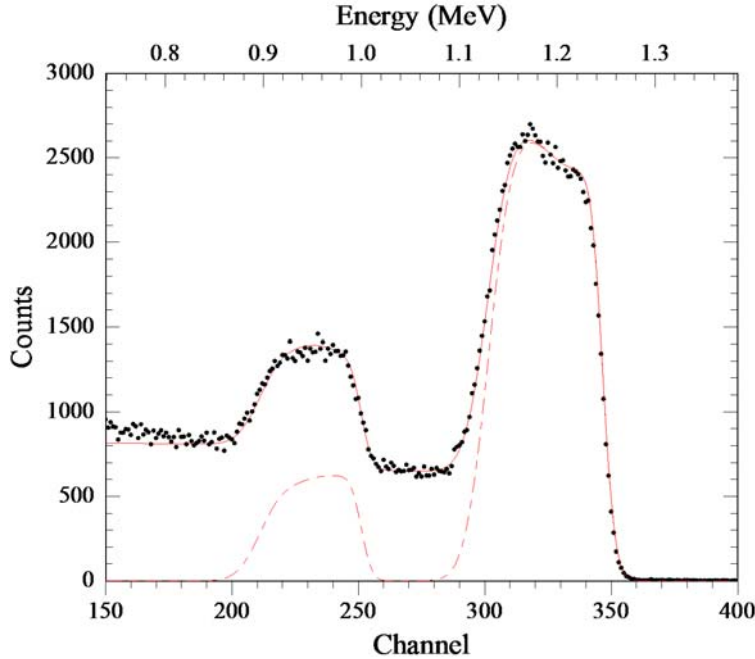


FIG. 4.22: Spectre RBS enregistré à 300 K pour un dépôt de 108 MC après 15 minutes de recuit à 730 K ( ${}^4\text{He}^+$  de 1,5 MeV,  $\theta = 111^\circ$ ), le faisceau incident étant aligné avec l'axe [110] du Ni. (●) : spectre expérimental ; (—) : spectre simulé ; (- - -) : contribution de la couche alliée au spectre simulé.

Afin de confirmer les résultats obtenus par RBS-canalisation, nous avons déterminé, pour le même dépôt, le profil de concentration en profondeur de l'Al par NRP. Nous présentons sur la Figure 4.23 la courbe d'excitation obtenue après recuit à 730 K (■) et deux courbes simulées par le programme SPACES [109], où la quantité d'Al est prise égale à celle mesurée expérimentalement par RBS, après dépôt, soit  $201 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ . La première courbe simulée (a) correspond à la couche d'Al juste après dépôt à 300 K (avant toute formation d'alliage Al-Ni) ; la deuxième courbe (b) correspond à la couche d'Al après recuit à 730 K. La courbe d'excitation simulée après recuit à 730 K, nettement plus large que la courbe simulée (a), correspond exactement au profil d'Al déterminé précédemment par RBS-canalisation (Figure 4.22). L'accord entre la courbe expérimentale et la courbe simulée est satisfaisant mais nous pouvons constater que la courbe simulée sous-estime très légèrement la concentration d'Al pour les grandes profondeurs. Ceci peut indiquer qu'une très faible fraction de la quantité d'Al déposé a diffusé dans le volume du substrat. Ces atomes d'Al occuperaient alors des sites substitutionnels dans la matrice de Ni et seraient masqués dans des mesures de RBS en canalisation.

L'analyse du dépôt de 108 MC permet donc d'aboutir à des conclusions cohérentes avec les résultats présentés précédemment pour des dépôts d'Al compris entre 5 et 20 MC. Ainsi, quelle que soit la quantité d'Al déposée au-delà de l'épaisseur critique de 4,5 MC, la couche alliée obtenue après recuit à 750 K est composée d'une couche

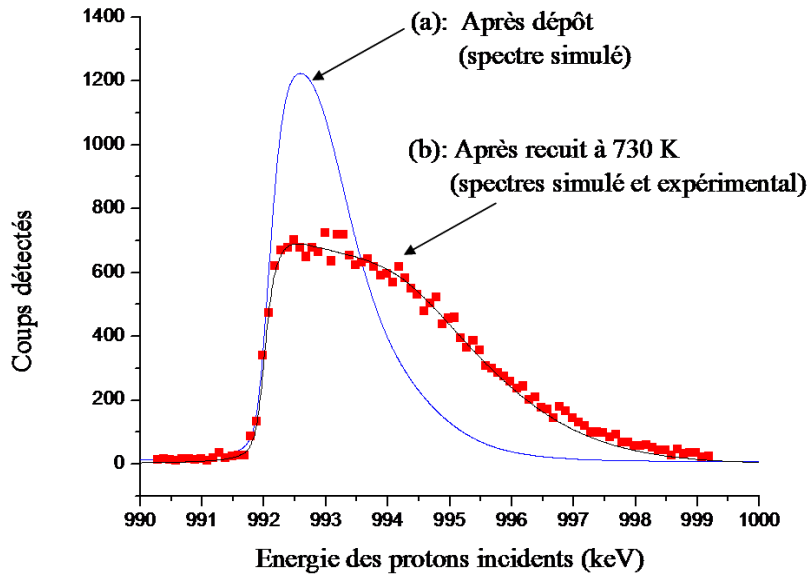


FIG. 4.23: Courbes d'excitation de la résonance  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  à  $E_P = 992$  keV, enregistrées à  $T = 300$  K pour un dépôt de 108 MC Al/Ni(111) en géométrie *random* : (a) après dépôt à 300 K (trait bleu : simulation); (b) après recuit à 730 K pendant 15 minutes (■ : mesures; trait noir : simulation).

interfaciale épitaxiée de composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et d'épaisseur constante (3,8 nm) et d'une couche de composition très voisine de NiAl et dont l'épaisseur dépend de l'épaisseur du dépôt initial.

#### 4.3.3.3 Analyse de la structure cristallographique en volume de la couche de NiAl

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à la structure cristallographique de la couche de NiAl et plus particulièrement au paramètre de maille de cette couche et à sa relation d'épitaxie avec le substrat.

##### 4.3.3.3.1 Analyse par RBS-canalisation

Nous avons admis précédemment (voir Sous-Section 4.3.3.2.1) que la structure volumique de la couche de NiAl est identique à la structure surfacique analysée en LEED (voir Sous-Section 4.3.3.1). La relation d'épitaxie déterminée par l'analyse des diagrammes LEED serait donc également valable pour le volume de la couche de NiAl.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons effectué l'expérience de canalisation suivante : nous avons cherché, dans le plan  $(\bar{1}10)$  du substrat de Ni, l'axe  $[100]$  de NiAl à  $45^\circ$  de la normale à la surface. Cet axe ne correspond à aucune direction dans le cristal de Ni(111) (voir Figure 4.24). Nous avons effectivement trouvé cet axe à exactement  $45^\circ$  de la normale à la surface. Ceci prouve que le volume de la couche de NiAl présente bien la même relation d'épitaxie par rapport au substrat que celle qui avait été déterminée par LEED sur la surface de la couche. La détermination précise de la direction  $[100]$  de cette couche démontre aussi qu'elle est totalement relaxée.

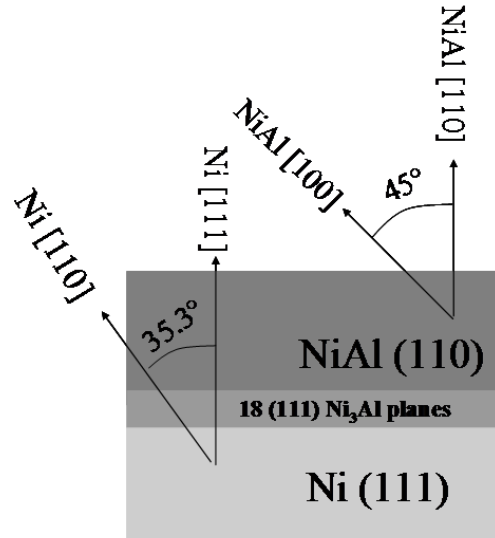


FIG. 4.24: Représentation schématique de la superposition, sur le substrat de Ni(111), des deux couches constituant la couche alliée : la couche interfaciale épitaxiée de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  et un des trois variants de la couche de NiAl(110) (NiAl  $[001]$ //Ni $[-110]$ ). Le plan de la figure est parallèle au plan  $(-110)$  du substrat de Ni(111) (et donc au plan  $(-110)$  de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ) et coïncide avec le plan  $(001)$  de la couche de NiAl(110).

#### 4.3.3.3.2 Analyse par diffraction des rayons X

Nous avons effectué sur la couche alliée épaisse, correspondant au dépôt initial de 108 MC d'Al, quelques expériences de diffraction des rayons X *ex situ*, en collaboration avec Jean-Michel Desvignes (LCFIO-Orsay). Ces expériences ont été réalisées afin, d'une part, de confirmer les résultats obtenus par canalisation sur la structure cristallographique de la couche de NiAl, et d'autre part, d'obtenir des informations supplémentaires sur le paramètre de maille de la couche. En effet, le paramètre de maille de B2-NiAl dépend de la fraction atomique d'Al (ou du Ni) dans le large domaine d'existence de la phase NiAl ordonnée, entre  $\text{Ni}_{0,45}\text{Al}_{0,55}$  et  $\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ . Par conséquent, le

paramètre de maille de B2-NiAl dépend de la fraction atomique d'Al (ou du Ni). Nous avons indiqué au Chapitre 1 que l'intervalle de variation du paramètre de maille est compris entre 2,861 Å et 2,887 Å, le maximum étant obtenu pour la stœchiométrie idéale Ni<sub>0,50</sub>Al<sub>0,50</sub>.

Le montage utilisé est un diffractomètre 4 cercles équipé d'un berceau d'Euler sur lequel est placé l'échantillon. Le berceau d'Euler est caractérisé par trois angles de rotation indépendants,  $\varphi$ ,  $\Psi$  et  $\Omega$  (ou  $\theta$ ), définis sur la Figure 4.25. La raie utilisée pour nos mesures est la raie  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406$  Å). Soit  $\theta$  l'angle que fait le faisceau incident avec la surface de l'échantillon à analyser. L'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté est égal à  $2\theta$ . Dans notre montage expérimental, le tube de rayons X est fixe. Nous avons enregistré trois types de spectres :

- spectres  $\theta$ - $2\theta$  : Les déplacements du goniomètre et du détecteur sont couplés. Lorsque le plan de surface de l'échantillon forme un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, le détecteur se trouve à un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident.
- spectres  $\Omega$  : on réalise un balayage autour d'un pic de diffraction. Les déplacements du goniomètre et du détecteur sont découplés : le détecteur est fixe ( $2\theta$  fixé), seul l'échantillon bouge (donc seul l'angle d'incidence varie).
- spectres  $\varphi$  : les angles que forment le faisceau incident et le faisceau détecté avec le plan de surface de l'échantillon sont égaux et fixes. Seul l'angle azimutal  $\varphi$  varie de 0 à 360°.

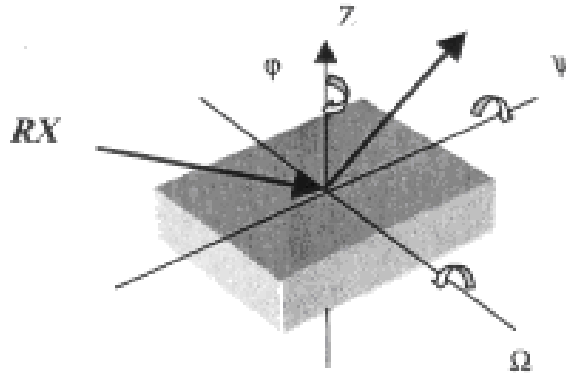


FIG. 4.25: Angles de rotation du berceau d'Euler.

Nous avons tout d'abord vérifié les caractéristiques cristallographiques (paramètre de maille et mosaïcité) du substrat de Ni(111). Le spectre  $\theta$ - $2\theta$  (Figure 4.26) sur les plans (222) du Ni ( $\Psi = 0^\circ$ ) présente un pic intense pour  $2\theta = 98,45^\circ$  ce qui correspond à un paramètre de maille égal à 3,524 Å, soit la valeur théorique attendue. La largeur du pic obtenu sur le spectre  $\Omega$  ( $\Psi = 0^\circ$  et  $2\theta = 98,45^\circ$ ) nous renseigne sur la mosaïcité du monocristal de Ni ; celle-ci est de l'ordre de 1 mrad ce qui est parfaitement cohérent avec la valeur obtenue par les expériences de canalisation effectuées antérieurement.

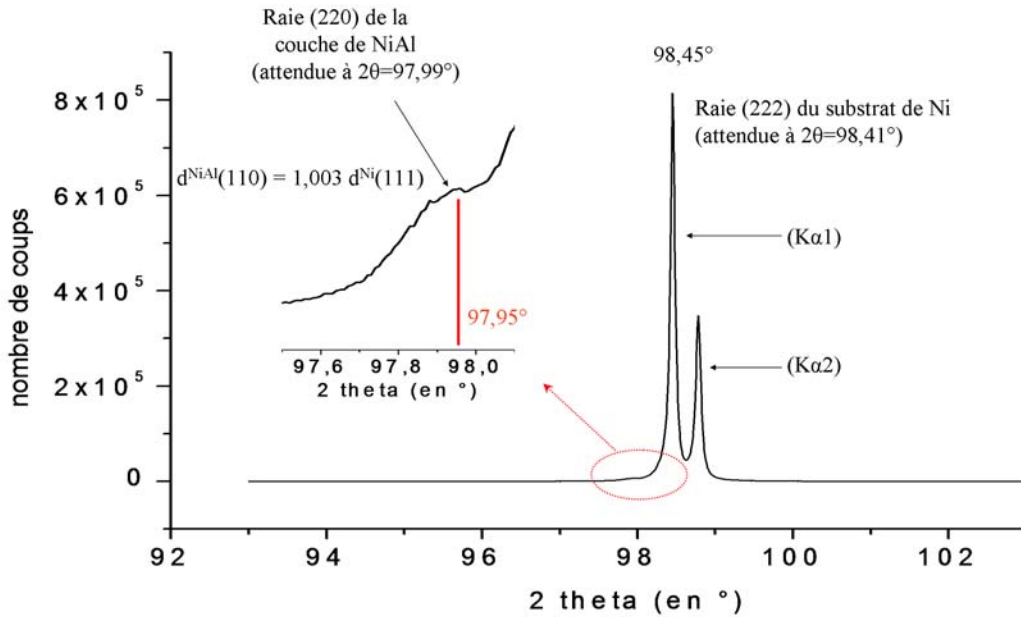


FIG. 4.26: Spectre  $\theta$ - $2\theta$  obtenu, *ex situ*, pour le dépôt de 108 MC Al/Ni(111) après recuit à 730 K pendant 15 minutes.

Nous avons ensuite étudié la diffraction par trois types de plans de NiAl : les plans (100) ( $\Psi = 45^\circ$ ), les plans (211) ( $\Psi = 30^\circ$ ) et les plans (110) ( $\Psi = 0^\circ$ ). Les spectres  $\theta$ - $2\theta$  obtenus pour les plans (100) et (211) présentent un pic de faible intensité. Pour ces deux spectres, nous avons trouvé que le paramètre de maille de la couche de NiAl est égal à 2,876 Å. Nous présentons sur la Figure 4.27 un spectre  $\varphi$  où est reportée l'intensité diffractée par les plans (100) de NiAl en fonction de l'angle azimutal  $\varphi$ . Six pics, séparés de  $60^\circ$  les uns des autres, apparaissent sur ce spectre. Ceci confirme l'existence des trois variants, à  $120^\circ$  les uns des autres, dans le plan de surface de NiAl. Ces six pics ayant à peu près la même amplitude, nous pouvons conclure qu'aucun variant ne prédomine. Le spectre  $\theta$ - $2\theta$  obtenu pour les plans (110) de NiAl est présenté en insert sur la Figure 4.26. Nous pouvons constater l'apparition d'une "bosse" dans la queue du pic intense attribué à la diffraction par les plans (222) du substrat de Ni. Cette bosse est attribuée à la diffraction par les plans (110) de NiAl. Nous avons essayé d'isoler ce pic par une procédure de simple soustraction de fond. Nous avons alors trouvé que le paramètre de maille de la couche de NiAl est égal à 2,889 Å ; cette valeur diffère de moins de 0,5 % de la valeur précédemment obtenue par l'analyse des spectres  $\theta$ - $2\theta$  pour les plans (100) et (211) de NiAl. Nous pouvons également constater que ces deux valeurs sont comprises dans l'intervalle prédit pour le paramètre de maille de la phase B2-NiAl.

Nous avons montré précédemment que les expériences de RBS et de NRP en géométrie *random* nous avaient permis de déterminer la composition exacte de la couche alliée de NiAl, ainsi que les profils de concentration en profondeur du Ni et de l'Al.

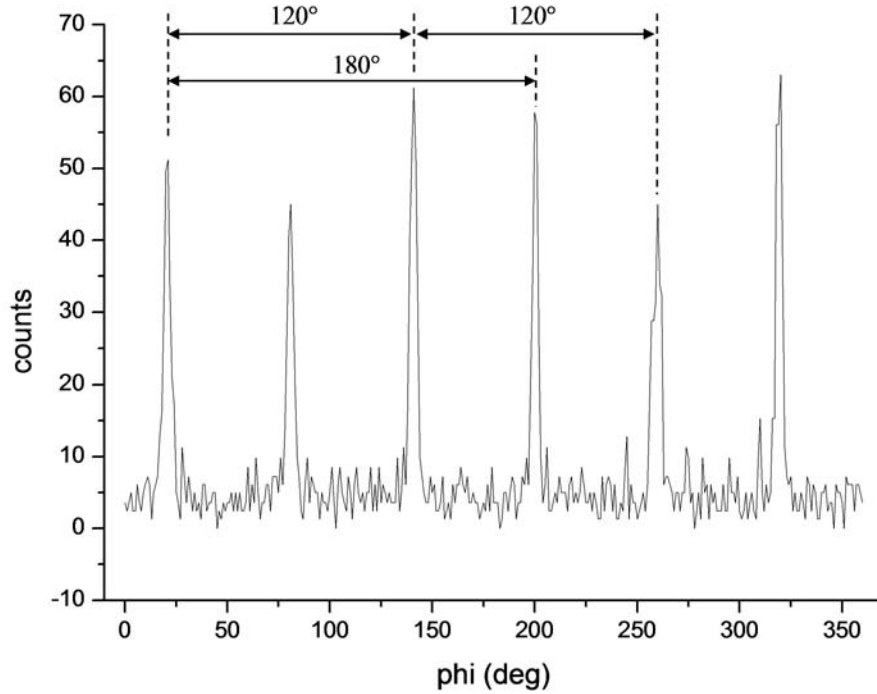


FIG. 4.27: Spectre  $\phi$  ( $\Psi = 45^\circ$ ) obtenu, *ex situ*, pour le dépôt de 108 MC Al/Ni(111) après recuit à 730 K pendant 15 minutes.

Cette couche est en fait constituée de deux sous-couches : la première de composition  $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$  (en contact avec la couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) et la deuxième de composition  $\text{Ni}_{0,46}\text{Al}_{0,54}$ . Nous nous attendons donc à observer une éventuelle distribution du paramètre de maille de la couche de NiAl sur les spectres de diffraction X. Cependant, il existe des incertitudes expérimentales non négligeables sur la position et la largeur du pic de diffraction attribué au plan (110) de NiAl qui est superposé au pic de diffraction très intense attribué au plan (222) du substrat. De plus, les pics de diffraction obtenus sur les spectres  $\theta$ - $2\theta$  sont très larges (FWHM d'environ  $1^\circ$ ). Il existe plusieurs causes, outre la distribution du paramètre de maille, pour expliquer l'élargissement d'une raie de diffraction : une "mauvaise" résolution expérimentale (nous avons dû augmenter l'angle solide de détection afin d'obtenir un taux de comptage suffisant pour que les spectres soient exploitables), une mosaïcité importante de la couche, des effets de taille des grains cristallins constituant la couche. Au vu de cette multiplicité de facteurs sur lesquels il y a des incertitudes, il nous a semblé irréaliste de tenter de déterminer une éventuelle distribution du paramètre de maille dans la couche de NiAl par ces expériences de diffraction.

L'analyse par diffraction des rayons X nous a donc permis de confirmer la relation d'épitaxie (NiAl (110) // Ni (111) et NiAl [100] // Ni [110]), ainsi que l'existence de 3 variants par rotation de  $120^\circ$  dans le plan de surface. Elle confirme également que cette couche est relaxée.

#### 4.3.3.4 Discussion sur la relation d'épitaxie

Nous allons commenter plus en détails, dans cette sous-section, la relation d'épitaxie trouvée :  $\text{NiAl}(110)//\text{Ni}_3\text{Al}(111)//\text{Ni}(111)$  avec  $\text{NiAl}[001]//\text{Ni}_3\text{Al}[\bar{1}10]//\text{Ni}[\bar{1}10]$ . Une représentation tridimensionnelle des structures volumiques de Ni,  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et NiAl est proposée sur la Figure 4.28(a). Le plan (110) de NiAl (seul un des trois variants est représenté) est parallèle au plan (111) de Ni et au plan (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  conformément à la relation d'épitaxie. Nous pouvons constater que les plans (110) de NiAl et les plans (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  sont "mixtes" (voir Chapitre 1), c'est-à-dire qu'ils contiennent conjointement des atomes de Ni et des atomes d'Al. Nous avons représenté sur la Figure 4.28(b) le plan (110) de NiAl (seul un des trois variants est représenté) superposé au plan (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  avec l'axe [001] de NiAl parallèle à l'axe  $[\bar{1}10]$  de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Nous avons représenté en trait continu sur cette figure une "maille rectangulaire commune" au plan (110) de NiAl et au plan (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  : cette maille "commune" est constituée, de 4 atomes de Ni (aux coins) et d'un atome d'Al (au centre). Sur cette figure, où les mailles associées aux plans NiAl (110) et  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (111) sont représentées à l'échelle, nous pouvons constater visuellement que la densité surfacique d'Al est environ deux fois plus élevée dans un plan NiAl (110) que dans un plan  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (111) : ceci vient évidemment du fait que dans NiAl(110) toutes les mailles rectangulaires sont du type "maille commune" alors que dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$ (111) une "maille rectangulaire" sur deux (en pointillé sur cette figure) ne comprend que des atomes de Ni. La densité surfacique totale (Al+Ni) ne diffère, elle, que d'environ 7 % (plus faible dans NiAl (110) que dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$ (111)). Ceci correspond à d'importants désaccords de "distances caractéristiques" parallèlement au plan d'interface : suivant la direction [001] de NiAl la distance entre atomes de Ni est 15 % plus grande dans NiAl que dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et, suivant la direction  $[\bar{1}10]$  de NiAl, cette distance est 7 % plus faible dans NiAl que dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . En fait, il s'avère que le plus faible désaccord de "distance caractéristique" est observé dans la direction perpendiculaire au plan d'interface : la distance entre les plans (110) de NiAl est égale à 2,041 Å, tandis que la distance entre les plans (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  est égale à 2,056 Å, soit un désaccord de 0,7 %. Ainsi, malgré les similitudes (plans mixtes, densités totales voisines, "mailles rectangulaires" voisines) des plans NiAl(110) et  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (111), l'interface présente de forts désaccords de distances caractéristiques et de densités surfaciques d'atomes d'Al. Cette interface est donc probablement très différente de ce qui est représenté sur la Figure 4.28(b) : elle doit notamment comprendre des défauts (incluant des lacunes d'Al dans NiAl) afin de relaxer les contraintes et d'éviter des distances irréalistes entre atomes d'Al.



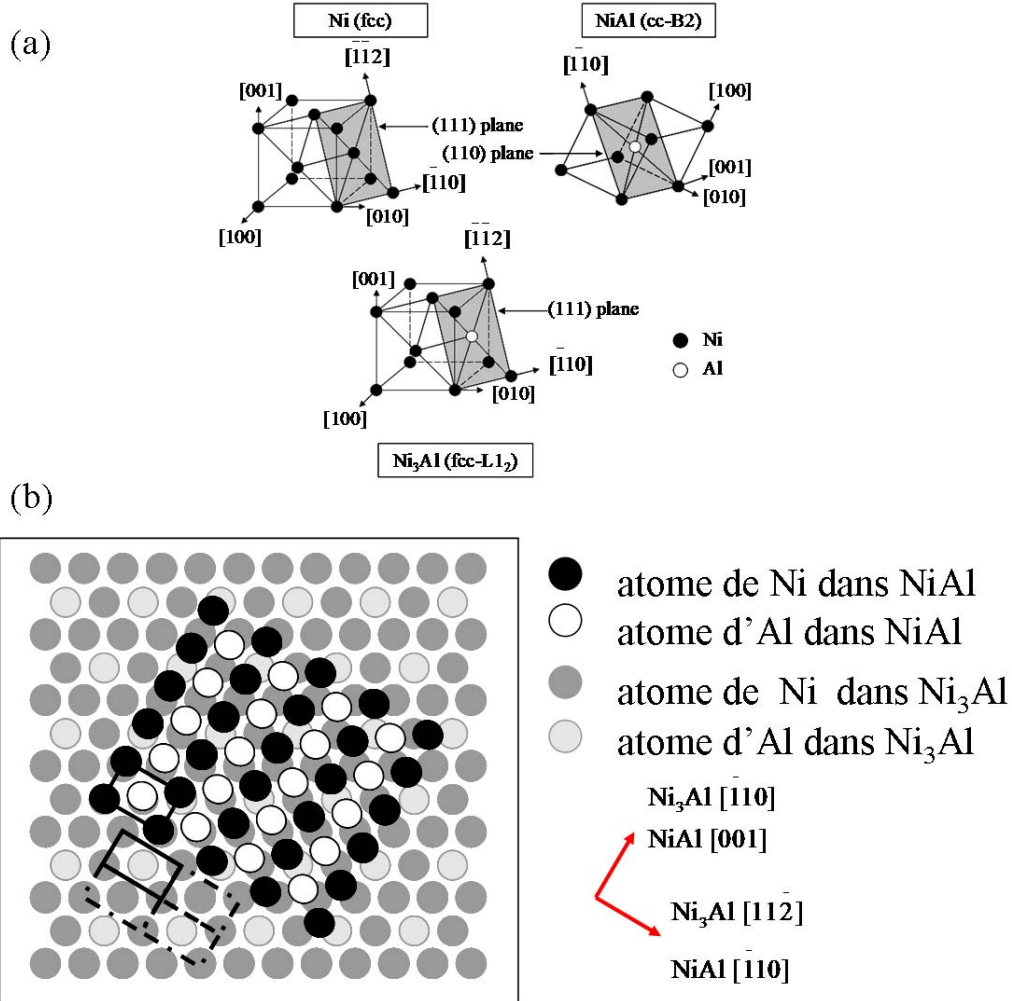


FIG. 4.28: Représentations schématiques de la relation d'épitaxie NiAl(110)//Ni<sub>3</sub>Al(111)//Ni(111) (seul un des trois variants de la couche de NiAl(110) est représenté à savoir NiAl[001]//Ni<sub>3</sub>Al[ $\bar{1}10$ ]//Ni[ $\bar{1}10$ ]) : (a) représentations tridimensionnelles; (b) modèle bidimensionnel, dans le plan parallèle à la surface de Ni(111), montrant l'orientation relative et la dimension d'un plan de NiAl(110) sur un plan de Ni<sub>3</sub>Al(111). Taille de la "maille rectangulaire" associée au plan de NiAl(110) : (2,887 Å × 4,083 Å). Taille de la "maille rectangulaire" associée au plan de Ni<sub>3</sub>Al(111) : (2,518 Å × 4,362 Å).

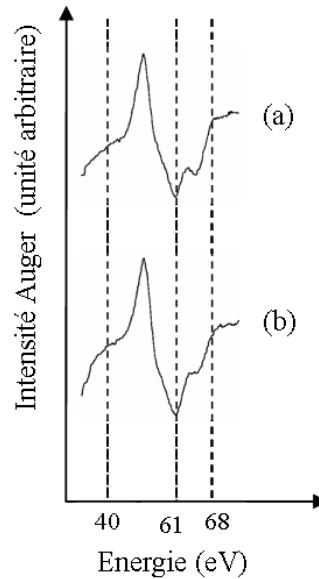
#### 4.4 Après recuit au-delà de 800 K d'un dépôt d'Al sur Ni(111)

Des dépôts d'Al ont finalement été recuits à 850 K pendant une quinzaine de minutes. Des changements significatifs, aussi bien sur les spectres AES que sur les diagrammes LEED et sur les résultats d'analyse par faisceau d'ions, permettent de mettre

en évidence une dissolution partielle, dans le volume du Ni, de l'aluminium contenu dans la couche alliée.

#### 4.4.1 Analyse par AES-LEED

Nous pouvons constater sur les spectres AES de la Figure 4.29 qu'après un recuit à 850 K l'amplitude du pic Ni à 61 eV augmente fortement, tandis que le pic Al diminue fortement (voire disparaît pour les couches alliées les plus minces).

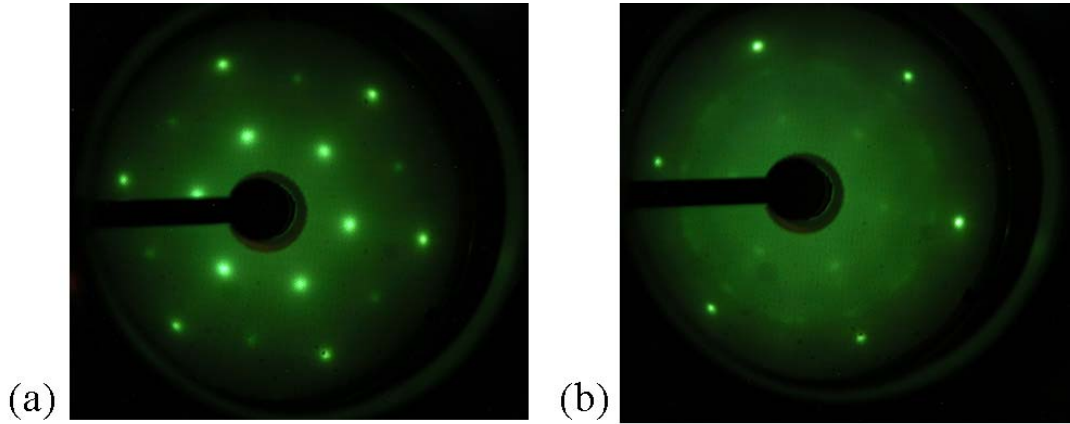


**FIG. 4.29:** Spectres Auger d'un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) : (a) après recuit à 750 K ; (b) après recuit à 850 K.

En ce qui concerne les diagrammes LEED obtenus, nous constatons qu'après un recuit à 850 K (Figure 4.30(b)), les taches de diffraction caractéristiques de la structure  $p(2 \times 2)$  correspondant à la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  (Figure 4.30(a)) ont quasiment disparu. Nous voyons également apparaître les taches fines et intenses caractéristiques du substrat de Ni. Le comportement observé en LEED est le même quelle que soit la quantité d'Al déposé.

#### 4.4.2 Analyse par RBS-canalisation

Nous présentons sur la Figure 4.31 trois spectres RBS canalisés suivant la direction [110] du cristal de Ni, pour un dépôt de 3 MC recuit successivement à 300 K (courbe



**FIG. 4.30:** Diagrammes LEED ( $E=98$  eV) : (a) dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K ; (b) dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 850 K.

noire), 750 K (courbe rouge) et 850 K (courbe verte). Nous pouvons constater que les intégrales du pic surface Ni et du pic Al diminuent fortement après un recuit à 850 K. Ceci met donc en évidence des effets d'ombrage importants suivant la direction [110] du Ni dans la couche alliée qui confirment l'analyse des spectres AES et des diagrammes LEED : il y a dissolution partielle de l'Al dans le volume du Ni. Les effets d'ombrage importants sur l'Al observés après le recuit à 850 K montrent que soit l'aluminium dissous a pénétré profondément dans le substrat de Ni, soit il est toujours dans une zone de subsurface, en site substitutionnel dans le Ni.

Nous avons utilisé la même procédure de dépouillement que dans la Sous-Section 4.3.2.2 pour évaluer la stœchiométrie moyenne ( $x$ ) et le rendement de rétrodiffusion en canalisation ( $\chi$ ) de la couche alliée après un recuit à 850 K. Certes, l'utilisation de cette procédure de dépouillement est discutable ici car, comme nous l'avons vu précédemment, elle est adaptée au cas d'une couche mince de composition uniforme. Néanmoins, elle nous donne des indications sur les effets majeurs du recuit à 850 K. Les résultats obtenus pour un dépôt de 3 MC sont regroupés dans le Tableau 4.3. La composition moyenne de la couche alliée est plus riche en Ni après un recuit à 850 K qu'à 750 K, avec une stœchiométrie moyenne voisine de  $\text{Ni}_5\text{Al}$ . Nous pouvons également constater que le rendement de rétrodiffusion en canalisation  $\chi$  a beaucoup diminué après le recuit à 850 K : il est de l'ordre de 16 %. Cette faible valeur de  $\chi$  démontre bien qu'une fraction importante d'atomes d'Al occupent, après recuit à 850 K, des sites substitutionnels dans la matrice de Ni. L'ensemble de ces observations signe clairement la dissolution de la couche alliée, l'Al diffusant dans le volume du Ni.

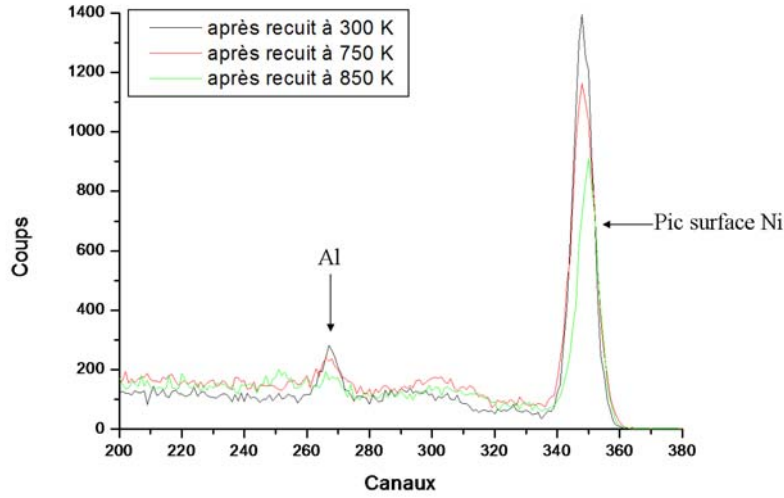


FIG. 4.31: Spectres RBS ( $\theta = 101,8^\circ$ ) enregistrés à 300 K sur un dépôt de 3 MC Al. Le faisceau incident ( $^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV) est parallèle à l'axe [110] du cristal de Ni. Trait noir : après recuit 300 K ; trait rouge : après recuit à 750 K ; trait vert : après recuit à 850 K.

Température de recuit	Direction de canalisation	Energie des ions incidents	Angle de détection $\theta_{lab} = 94,9^\circ$		Angle de détection $\theta_{lab} = 101,8^\circ$	
			$x$	$\chi$	$x$	$\chi$
750 K	[111]	500 keV	3,11	0,55	3,79	0,44
		1,5 MeV	-	-	4,22	0,82
	[110]	500 keV	3,40	0,27	3,58	0,22
		1,5 MeV	3,46	0,56	3,11	0,57
850 K	[111]	500 keV	5,60	0,19	5,67	0,18
	[110]	500 keV	3,95	0,14	3,37	0,13

TAB. 4.3: Stœchiométries moyennes ( $x$ ) et rendements de rétrodiffusion en canalisation ( $\chi$ ) obtenus pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après des recuits, soit à 750 K, soit à 850 K.

#### 4.4.3 Analyse par NRP

Nous avons également effectué des mesures par NRP sur ce même dépôt de 3 MC afin de confirmer les résultats obtenus en RBS-canalisation. Comme nous pouvons le voir sur les courbes d'excitation de la Figure 4.32 enregistrées en géométrie *random* pour un dépôt de 3 MC, la distribution d'aluminium s'élargit après un recuit à 850 K

(spectre (b)). La simulation de cette courbe d'excitation indique qu'environ la moitié de l'Al est restée dans une couche superficielle de quelques angströms d'épaisseur et de composition voisine de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Le reste de l'Al est dissous dans une zone de subsurface du substrat sur environ 4 nm, la composition moyenne de cette couche étant  $\text{Ni}_9\text{Al}$ . La stoechiométrie globale de la couche alliée (moyenne entre la couche superficielle de composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et la couche de composition  $\text{Ni}_9\text{Al}$ ) est donc voisine de  $\text{Ni}_5\text{Al}$ . Cette valeur est en assez bon accord avec la valeur obtenue précédemment par l'analyse des spectres RBS.

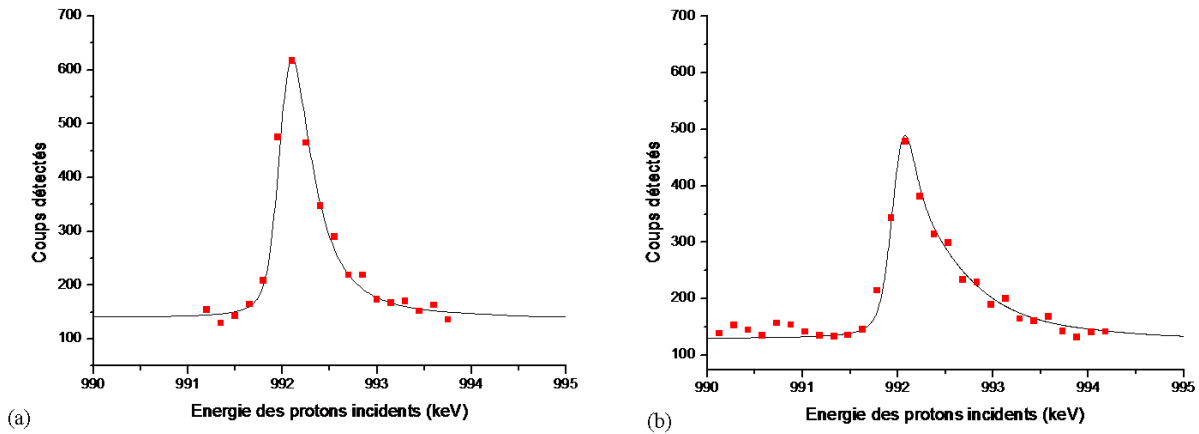


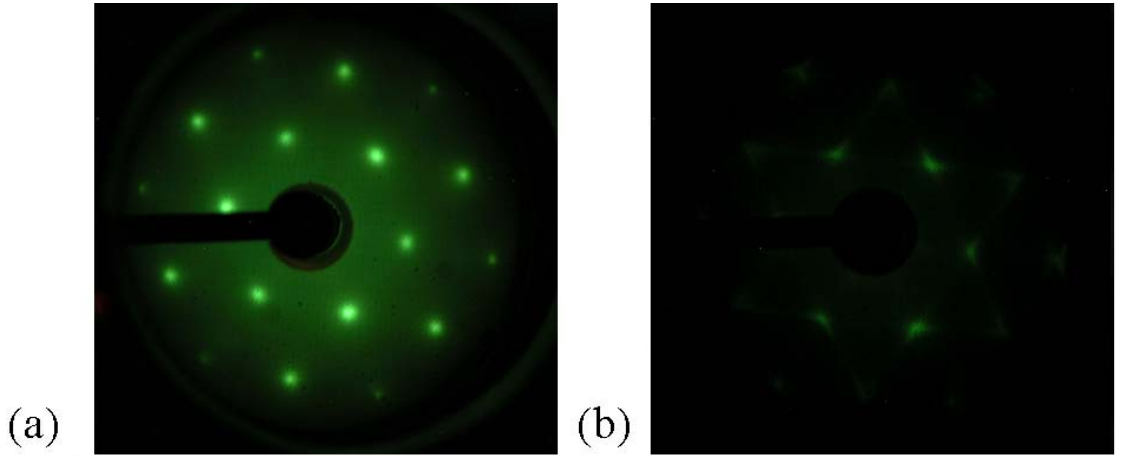
FIG. 4.32: Courbes d'excitation de la résonance  $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$  à  $E_P = 992$  keV, enregistrées en géométrie *random* à  $T = 300$  K pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit : (a) à 750 K pendant 15 minutes; (b) à 850 K pendant 15 minutes. (■) : mesures; (—) : simulation.

## 4.5 Dépôt d'Al sur Ni(111) à 750 K

Nous avons montré dans la Section 4.3 qu'un recuit à environ 750 K, pendant des temps de l'ordre d'une quinzaine de minutes, d'un dépôt d'Al de moins de 4,5 MC effectué à 130 K conduisait à la formation d'une couche ultramince épitaxiée de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Nous avons essayé de former cette même couche en déposant cette fois l'aluminium à une température de 750 K.

Le spectre AES obtenu après dépôt à 750 K de 3 MC d'aluminium est identique au spectre AES obtenu après recuit à 750 K d'un dépôt à basse température de 3 MC d'aluminium. La même constatation peut être faite pour un dépôt de 4 MC. La composition de l'extrême surface de la couche alliée est donc inchangée. En revanche, le diagramme LEED obtenu après dépôt à 750 K de 3 MC (Figure 4.33(b)) est assez différent de celui

obtenu après recuit à 750 K d'un dépôt à basse température de 3 MC (Figure 4.33(a)). Les mêmes constatations peuvent être faites pour un dépôt de 4 MC. Nous pouvons observer, en plus de la structure  $p(2 \times 2)$  caractéristique d'un plan (111) de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , des lignes continues suivant les trois directions équivalentes  $[1\bar{1}0]$ . Cette structure démontre que la morphologie de la couche alliée diffère suivant la procédure de préparation. Dans le cas d'une couche ultramince d'Al déposée à 130 K puis recuite à 750 K, la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  obtenue est continue. Dans le cas d'une couche ultramince d'Al déposée à 750 K, la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  obtenue, qui couvre l'ensemble de la surface, semble être constituée, dans notre interprétation actuelle du diagramme LEED présenté sur la Figure 4.33(b), de grains allongés suivant la direction  $[11\bar{2}]$  et de petite taille suivant la direction  $[1\bar{1}0]$  du plan de surface. Une telle conclusion demanderait à être confirmée par des expériences complémentaires, par exemple en microscopie à champ proche.



**FIG. 4.33:** Diagrammes LEED ( $E = 82 \text{ eV}$ ) : (a) 3 MC Al/Ni(111) déposées à 130 K puis recuites à 750 K ; (b) 3 MC Al/Ni(111) directement déposées à 750 K.

Des mesures RBS en canalisation suivant les directions  $[111]$  et  $[110]$  du cristal de Ni ont également été effectuées afin d'obtenir des informations sur la qualité cristalline de la couche. Il s'avère que les rendements de rétrodiffusion en canalisation  $\chi$  sont beaucoup plus grands que ceux obtenus pour un dépôt ultramince recuit vers 750 K (voir Tableau 4.1). Pour des ions incidents d'énergie égale à 500 keV,  $\chi$  est égal à 0,53 pour la direction  $[110]$  (au lieu de 0,25) et à 0,61 pour la direction  $[111]$  (au lieu de 0,50). Pour des ions incidents d'énergie égale à 1,5 MeV, aucun effet de canalisation n'est observé dans la couche quelle que soit la direction de canalisation. Ceci met donc en évidence une mosaïcité nettement plus grande de la couche obtenue pour un dépôt à haute température.

## 4.6 Cinétique de croissance et mécanismes de diffusion

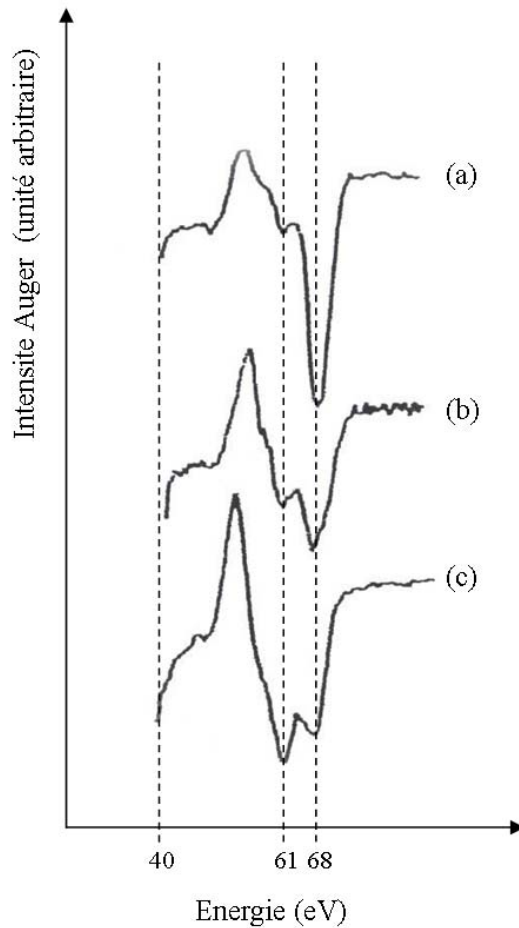
Comme nous l'avons déjà indiqué incidemment dans des sections précédentes de ce chapitre, quelle que soit l'épaisseur du dépôt d'Al effectué à 130 K, on constate que le processus de formation d'alliage commence dès 250 K, et que la structuration de l'alliage débute vers 570 K. Nous décrirons d'abord dans cette section les résultats observés sur les couches ultraminces en dessous de 570 K, et nous détaillerons ensuite le comportement des dépôts plus épais, essentiellement au-dessus de 500 K. Ici, une remarque s'impose : les processus que nous étudions dépendent *a priori* de la température et du temps ; même si dans la détermination d'une fréquence de saut la dépendance en température correspond à un terme exponentiel, il peut donc paraître abusif de décrire l'état de notre système en mentionnant simplement la température de recuit, sans référence systématique à la durée de ce recuit (lorsque aucune durée n'est mentionnée il s'agit en général d'un temps de l'ordre d'une quinzaine de minutes). Il se trouve que dans le cas que nous étudions cette ellipse est presque légitime : nous verrons qu'il y a un ralentissement spectaculaire des cinétiques d'évolution de la composition des alliages en formation au fur et à mesure de l'évolution de cette composition. Dans ces conditions, à une température donnée, on atteint rapidement une composition moyenne caractéristique, qui évolue ensuite très lentement. Nous analyserons ce comportement temporel, essentiellement dans la deuxième sous-section qui est consacrée aux dépôts épais, et nous tenterons d'en analyser les raisons.

### 4.6.1 Après recuit à moins de 570 K de dépôts d'Al de moins de 4,5 MC

Les dépôts d'aluminium ultraminces ont été progressivement recuits entre 250 et 570 K et caractérisés par AES, LEED et RBS-canalisation pour différentes températures de recuit.

#### 4.6.1.1 Analyse par AES et LEED

Les spectres obtenus en AES présentés sur la Figure 4.34 montrent l'évolution des pics Auger du Ni et de l'Al avec la température de recuit, pour un dépôt de 2 MC. Aucune modification notable n'est observée sur les spectres AES jusqu'à environ 250 K. Au-delà de cette température, nous pouvons constater que l'amplitude du pic Ni à 61 eV augmente progressivement tandis que l'amplitude du pic Al à 68 eV diminue progressivement avec la température de recuit.



**FIG. 4.34:** Spectres Auger présentant l'évolution du pic Ni (61 eV) et du pic Al (68 eV) avec la température de recuit pour un dépôt de 2 MC Al/Ni(111). (a) après dépôt à 130 K ; (b) après recuit à 300 K ; (c) après recuit à 570 K.

Nous pourrions interpréter cette évolution des pics Auger avec la température de deux manières différentes : soit l'extrême surface du dépôt d'Al s'enrichit progressivement en Ni ; soit le film d'Al ne mouille plus le substrat et occupe, sous forme d'îlots, une fraction négligeable de la surface du Ni. En fait, l'analyse des diagrammes LEED obtenus nous permet de valider la première hypothèse. En effet, les taches observées sur le diagramme LEED obtenu juste après dépôt à 130 K (Figure 4.7(b)), et que nous avons attribuées au dépôt d'Al faiblement ordonné, ont disparu après un recuit compris entre 250 et 570 K. Dans le même temps, les taches caractéristiques du substrat (Figure 4.7(a)) observées juste après dépôt à 130 K à haute énergie (au-delà de 250 eV) pour des dépôts de faible épaisseur ( $< 4,5$  MC) ont également disparu. Ces deux observations nous permettent de conclure qu'il y a toujours un film continu sur la surface du substrat, et que ce film s'épaissit. Ceci démontre bien que les spectres



Auger observés sont dus à un enrichissement progressif en Ni de la couche d'Al déposée et par conséquent la formation progressive d'un alliage Al-Ni. L'absence de taches de diffraction que nous pourrions attribuer à cette couche alliée nous permet finalement de conclure à l'absence, après des recuits à des températures inférieures à 570 K, d'un ordre à grande distance dans cette couche.

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.34, les pics AES du Ni et de l'Al sont très proches en énergie : une analyse quantitative en terme de profils de concentration dans l'extrême surface est donc délicate, d'autant plus que la formation d'alliage peut induire une modification de la structure électronique et donc un déplacement en énergie de ces pics sur le spectre Auger résultant. Ce déplacement est difficilement évaluable sur la Figure 4.34 du fait de la résolution insuffisante de notre système d'analyse. Nous avons donc cherché à obtenir des informations quantitatives sur la formation de l'alliage par des techniques d'analyse par faisceau d'ions.

#### 4.6.1.2 Analyse par RBS-canalisation

Nous savons, par l'analyse des diagrammes LEED obtenus après divers recuits compris entre 250 et 570 K, que la couche alliée Al-Ni ne présente pas, dans ce cas, d'ordre cristallin à grande distance. Par conséquent, les atomes de Ni participant à la couche alliée ne sont pas affectés par des effets d'ombrage en géométrie de canalisation. L'intégrale du pic surface Ni va donc augmenter par rapport à l'intégrale obtenue juste après dépôt d'Al à 130 K. Cette intégrale a maintenant deux composantes : la première correspond à la contribution des atomes des premiers plans du substrat et peut être calculée par simulation Monte Carlo ou mesurée sur le substrat nu, dans les mêmes conditions expérimentales et notamment à la même température (nous avons réalisé ces mesures, en fonction de la température, suivant les axes [111] et [110] du substrat de Ni du substrat de Ni) ; la seconde est la contribution des atomes de Ni impliqués dans la constitution de l'alliage. Les spectres RBS de la Figure 4.35 enregistrés à température ambiante après différents recuits correspondent à un dépôt de 2 MC. Nous avons déterminé le nombre d'atomes de Ni participant à la couche alliée en mesurant l'augmentation de l'intégrale du pic surface induite par les recuits. Nous avons effectué des expériences de canalisation suivant les axes [111] et [110] du substrat de Ni, et pour deux énergies du faisceau incident, 0,5 MeV et 1,5 MeV. Nous avons trouvé, dans tous les cas, des résultats en bon accord mutuel. Nous présentons dans le Tableau 4.4 les résultats obtenus après dépouillement des spectres RBS de la Figure 4.35. Nous définissons la stœchiométrie moyenne de la couche alliée comme le rapport entre le nombre d'atomes de Ni participant à la couche alliée et la quantité d'Al déposé.

Nous pouvons constater que la stœchiométrie moyenne de la couche alliée augmente avec la température de recuit. Les résultats RBS confirment donc de manière quantitative l'enrichissement en Ni avec la température de recuit observé par AES. Nous reviendrons plus en détails dans les paragraphes suivants sur la cinétique de croissance

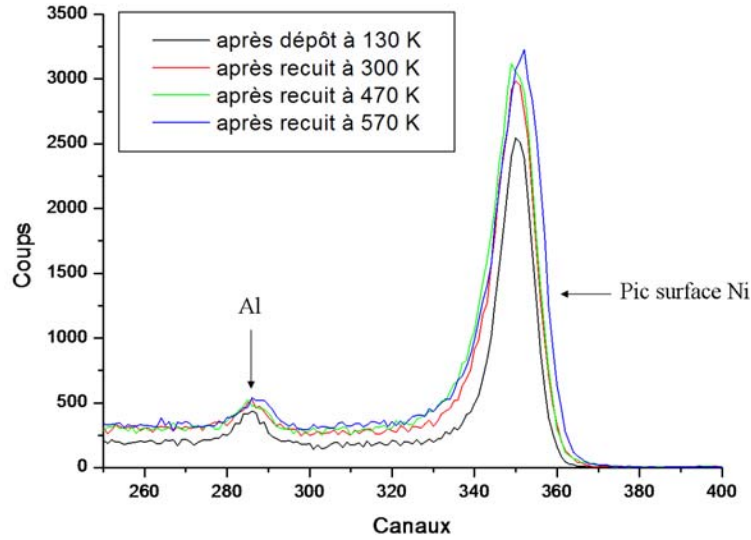


FIG. 4.35: Spectres RBS ( $^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 94,9^\circ$ ) en géométrie de canalisation, le faisceau incident étant aligné suivant l'axe [111] du cristal de Ni, pour un dépôt de 2 MC d'Al. Trait noir : juste après dépôt à 130 K (spectre enregistré à 130 K) ; trait rouge : après recuit à 300 K (spectre enregistré à 300 K) ; Trait vert : après recuit à 470 K (spectre enregistré à 300 K) ; trait bleu : après recuit à 570 K (spectre enregistré à 300 K).

Température de recuit	Nombre d'atomes de Ni participant à la couche alliée	Stoechiométrie moyenne de la couche alliée
300 K	$4,75 \times 10^{15} \text{ Ni/cm}^2$	$\text{Ni}_{1,28}\text{Al}$
470 K	$5,61 \times 10^{15} \text{ Ni/cm}^2$	$\text{Ni}_{1,52}\text{Al}$
570 K	$5,90 \times 10^{15} \text{ Ni/cm}^2$	$\text{Ni}_{1,60}\text{Al}$

TAB. 4.4: Détermination du nombre d'atomes de Ni/cm<sup>2</sup> participant à la couche alliée et de la stoechiométrie moyenne de cette couche alliée après divers recuits compris entre 250 et 570 K pour un dépôt de 2 MC d'Al/Ni(111).

et les mécanismes de diffusion impliqués dans la formation d'alliage. Au vu des résultats obtenus par AES, LEED et RBS-canalisation, nous pouvons conclure qu'un recuit entre 250 K et 570 K conduit à la formation progressive d'un alliage désordonné. Ce résultat est en accord avec les observations Auger publiées précédemment [49] pour un dépôt d'Al sur Ni(100), à la différence notable près que, dans notre cas, nous détectons le début du processus de formation d'alliage dès 250 K, au lieu de 700 K.

Il est frappant de constater que même dans le cas de ces dépôts ultraminesces, la composition de l'alliage évolue sur une très large gamme de température. Comme nous l'avons déjà dit, on peut associer à une température donnée une composition moyenne atteinte très rapidement et qu'on ne peut plus faire évoluer de façon significative qu'en augmentant la température de recuit. Ce comportement semble indiquer que les pro-

cessus de diffusion associés à la formation de l'alliage sont caractérisés par des énergies d'activation qui augmentent notablement avec l'enrichissement en Ni. En supposant une fréquence d'essai de l'ordre de  $10^{13} \text{ s}^{-1}$ , l'apparition de Ni à la surface du film ultramince dès 250 K permet de supputer une énergie d'activation extrêmement basse, de l'ordre de 0,7 eV pour le début du processus d'alliage. Le fait que la composition évolue encore à 570 K conduit à évaluer des énergies d'activation de l'ordre de 1,6 eV. Nous sommes clairement devant un phénomène compliqué. Le fait que l'on observe, par AES, du Ni en surface alors que la composition moyenne du film est très loin de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  semble démontrer que la constitution de cette phase ne procède pas par l'avancée d'un front. Nous sommes donc probablement en présence d'un mécanisme de croissance hétérogène, où la diffusion aux joints de grain du film d'Al peut, dans un premier temps, jouer un rôle essentiel. Il est intéressant de noter, dans le même ordre d'idée, que pour des températures de l'ordre de 570 K on commence à observer sur les diagrammes LEED des traces de présence de la phase ordonnée  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , alors que la composition moyenne du film n'a pas encore atteint cette stoechiométrie. Le film formé est donc vraisemblablement hétérogène latéralement.

## 4.6.2 Cinétique de croissance pour des dépôts d'Al de plus de 4,5 MC – Mécanismes de diffusion

### 4.6.2.1 Résultats sur la cinétique de formation d'alliage

Dans cette sous-section, nous analysons la cinétique de formation d'alliage pour des dépôts d'Al plus épais que 4,5 MC. Nous savons que dans le cas de ces dépôts l'aboutissement est la formation d'une couche de NiAl au-dessus d'une couche interfaciale ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  d'épaisseur fixe. Les dépôts étant plus épais que dans la sous-section précédente, nous avons été en mesure de suivre le comportement cinétique avec plus de détails, et en particulier d'étudier le comportement en temps à température donnée.

Dans ce but, nous avons effectué plusieurs recuits isothermes, à différentes températures et pour différentes quantités d'Al déposé. Nous présentons dans le Tableau 4.5 la composition moyenne de l'alliage  $\text{Ni}_{\overline{x_{\text{Ni}}}}\text{Al}_{1-\overline{x_{\text{Ni}}}}$  formé sur des dépôts de différentes épaisseurs  $t_{\text{Al}}$ , pour différentes températures T et, à chaque température, pour deux temps de recuit :  $t_{\text{min}}$ , temps de recuit avant la première analyse, et  $t_{\text{max}}$ , temps de recuit avant la dernière analyse. Ces compositions moyennes ont été extraites de mesures par RBS-canalisation. Dans le même temps, nous avons systématiquement étudié par AES et LEED la composition et la structure de l'extrême surface.

Pour les dépôts les plus épais ( $t_{\text{Al}} > 60 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ ), la résolution en profondeur des expériences de RBS est suffisante pour que l'on puisse extraire d'un spectre enregistré en géométrie *random* les profils de concentration en profondeur de l'Al et du Ni.

Ces profils sont déduits de la simulation des spectres expérimentaux par le programme RUMP. La valeur de  $\overline{x_{Ni}}$  est simplement la moyenne de la concentration de Ni sur le profil. Pour les dépôts plus minces, la résolution expérimentale est insuffisante, et  $\overline{x_{Ni}}$  ne peut pas être obtenu par la procédure que nous venons de décrire. Nous l'avons donc évalué plus indirectement, par dépouillement de spectres en canalisation selon l'axe [110] du substrat. Nous savons qu'il n'y a pas d'effet de canalisation selon cet axe dans la couche de type NiAl. Par contre, de tels effets existent dans la mince couche d'interface de type Ni<sub>3</sub>Al lorsqu'elle se structure. Cette évolution rend délicate l'évaluation de  $\overline{x_{Ni}}$ . Tant que la couche d'interface n'est pas structurée, on obtient simplement le nombre d'atomes de Ni participant à la couche alliée en soustrayant, à l'intégrale du pic surface Ni obtenue après recuit, l'intégrale du pic surface Ni obtenue pour le Ni nu dans les mêmes conditions expérimentales. Lorsque la température et le temps sont suffisants pour conduire à la structuration de la couche d'interface, on accède à  $\overline{x_{Ni}}$  en utilisant une procédure analogue à celle décrite dans la Sous-Section 4.3.3.2.1, en utilisant les équations 4.4 et 4.5.

T	$t_{Al}$ ( $10^{15}$ Al/cm <sup>2</sup> )	$t_{min}$	$t_{max}$	$\overline{x_{Ni}}(t_{min})$	$\overline{x_{Ni}}(t_{max})$
490 K	31,2	0,18 h	18 h	0,27	0,42
546 K	30,5	0,1 h	1,6 h	0,44	0,55
548 K	70,6	0,5 h	23 h	0,36	0,45
603 K	201	0,25 h	26 h	0,38	0,48
693 K	26,2	0,08 h	0,25 h	0,58	0,59

**TAB. 4.5: Recuits isothermes à différentes températures (T) pour différentes quantités d'Al déposé ( $t_{Al}$ ), toutes supérieures à la quantité "critique" ( $8,5 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>). On note  $\overline{x_{Ni}}(t_{min})$  la fraction atomique de Ni dans la couche alliée pour la durée minimale de recuit et  $\overline{x_{Ni}}(t_{max})$  la fraction atomique de Ni dans la couche alliée pour la durée maximale de recuit.**

En ce qui concerne le dépôt le plus épais de notre étude ( $201 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> soit 108 MC), il a subi un recuit isotherme à 603 K (durées du recuit comprises entre 15 minutes et 26 heures) avant d'être finalement recuit pendant 15 minutes à 730 K. L'état métastable "final", après recuit à 730 K, a été analysé et discuté précédemment. Nous nous intéressons à présent à la cinétique de croissance à 603 K de ce dépôt. La simulation par RUMP des spectres RBS *random* et canalisés suivant la direction [110] du cristal de Ni nous a permis de déterminer la composition et les profils de concentration du Ni et de l'Al de la couche alliée en formation, après chaque recuit intermédiaire. Cette couche est composée :

- d'une couche interfaciale de composition Ni<sub>3</sub>Al. Cette couche est ordonnée et présente des effets de canalisation suivant la direction [110] ; le rendement de rétrodiffusion en canalisation  $\chi_{[110]}^{Ni_3Al}$  dans cette couche est égal à 0,70. L'épaisseur de cette couche ne varie pas, quelle que soit la durée du traitement thermique : elle contient  $8,5 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>

soit 4 % de la quantité totale d'Al déposé. Cette couche est identique à celle obtenue après le recuit final à 730 K.

– d'une couche de composition  $\text{Ni}_{x_{\text{Ni}}^{\text{int}}}\text{Al}_{1-x_{\text{Ni}}^{\text{int}}}$  en contact avec la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . On note  $p_{\text{Al}}^{\text{int}}$  le pourcentage d'Al impliqué dans cette couche.

– d'une couche de composition  $\text{Ni}_{x_{\text{Ni}}^{\text{surf}}}\text{Al}_{1-x_{\text{Ni}}^{\text{surf}}}$ . On note  $p_{\text{Al}}^{\text{surf}}$  le pourcentage d'Al impliqué dans cette couche.

Les valeurs obtenues pour  $x_{\text{Ni}}^{\text{int}}$ ,  $p_{\text{Al}}^{\text{int}}$ ,  $x_{\text{Ni}}^{\text{surf}}$  et  $p_{\text{Al}}^{\text{surf}}$  sont présentées dans le Tableau 4.6 pour chaque recuit intermédiaire à 603 K. A titre indicatif, les résultats obtenus pour l'état final (c'est-à-dire après 15 minutes de recuit à 730 K) sont également indiqués. Nous pouvons constater que les fractions atomiques de Ni dans les deux premières couches,  $x_{\text{Ni}}^{\text{int}}$  et  $x_{\text{Ni}}^{\text{surf}}$ , évoluent lentement avec la température et que les valeurs obtenues après 26 heures de recuit isotherme à 603 K sont très proches des valeurs obtenues après le recuit final à 730 K. Nous indiquons dans la dernière colonne du Tableau 4.6 le rendement de rétrodiffusion en canalisation ( $\chi_{[111]}$ ) de la couche alliée suivant la direction [111] du cristal de Ni. Rappelons que lorsque l'alliage se structure, cette direction est aussi celle de l'axe [111] du  $\text{Ni}_3\text{Al}$  d'interface et de l'axe [110] de la partie NiAl de l'alliage.  $\chi_{[111]}$  a été obtenu en comparant l'intégrale des pics Ni dans cette direction et dans la direction [110] du substrat, selon laquelle il n'y a pas d'effet de canalisation dans NiAl. Nous constatons, au vu des valeurs obtenues pour  $\chi_{[111]}$ , une structuration progressive du volume de la couche alliée au cours du temps.

L'extrême surface de la couche alliée a été analysée en AES et en LEED, après chaque recuit intermédiaire. Nous avons constaté que des atomes de Ni n'apparaissent dans la région surfacique de la couche alliée qu'après 4 heures de recuit à 603 K. C'est après ce même temps de recuit que nous observons l'apparition du diagramme LEED caractéristique de NiAl(110). Il faut noter que les taches observées sur ce diagramme sont floues, signe d'une mauvaise structuration de la couche. Le spectre AES et le diagramme LEED obtenus après 26 heures de recuit sont semblables à ceux obtenus pour le recuit final à 730 K.

Nous présentons dans le Tableau 4.7 les résultats obtenus pour la cinétique de croissance à 548 K du dépôt de  $70,6 \times 10^{15} \text{Al}/\text{cm}^2$ . La composition et les profils de concentration en profondeur du Ni et de l'Al de la couche alliée en formation ont été déterminés, en simulant par RUMP, les spectres RBS *random* et canalisés [110]. Pour obtenir un bon accord entre le spectre expérimental et le spectre simulé, nous avons dû considérer l'existence de 2 voire 3 couches successives. On note  $x_{\text{Ni}}$  la fraction atomique de Ni et  $p_{\text{Al}}$  le pourcentage d'Al impliqué dans chaque couche. En partant du substrat pour aller vers la surface, nous rencontrons successivement une couche enrichie en Ni notée "*Ni-rich*", une couche notée "*int*" et une couche notée "*surf*". Comparons les résultats obtenus au bout de 30 minutes de recuit à 548 K pour le dépôt de  $70,6 \times 10^{15} \text{Al}/\text{cm}^2$  (Tableau 4.7) et au bout de 15 minutes de recuit à 603 K pour

t	$p_{Al}^{int}$	$x_{Ni}^{int}$	$p_{Al}^{surf}$	$x_{Ni}^{surf}$	$\overline{x_{Ni}}$	$\chi_{[111]}$
0,25 h	23 %	0,47	73 %	0,27	0,38	$\approx 1$
1 h	20 %	0,49	76 %	0,32	0,40	$\approx 0,70$
4 h	25 %	0,49	71 %	0,40	0,45	$\approx 0,40$
26 h	42 %	0,49	54 %	0,44	0,48	$\approx 0,40$
état "final"	42 %	0,50	54 %	0,46	0,50	$\approx 0,35$

TAB. 4.6: Cinétique de croissance observée à 603 K pour le dépôt de  $201 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$  (108 MC). A titre indicatif, les résultats obtenus pour l'état final (après 15 minutes de recuit à 730 K) sont également présentés. On note  $x_{Ni}^{int}$  la fraction atomique de Ni et  $p_{Al}^{int}$  le pourcentage d'Al impliqué dans la couche en contact avec la couche interfaciale de composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (non reportée dans ce tableau, comprenant toujours  $8,5 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$ ),  $x_{Ni}^{surf}$  la fraction atomique de Ni et  $p_{Al}^{surf}$  le pourcentage d'Al impliqué dans la couche surfacique (voir texte). La fraction atomique de Ni  $\overline{x_{Ni}}$  (moyennée sur les trois couches) et le rendement de rétrodiffusion en canalisation  $\chi_{[111]}$  sont également indiqués.

un dépôt de  $201 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$  (Tableau 4.6). Nous pouvons constater qu'à cause d'une température de recuit plus basse, la couche située à l'interface avec le substrat de Ni n'a pas atteint la composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  pour le dépôt le plus mince, bien que la quantité d'Al impliqué dans cette couche (environ  $12 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$ ) soit très voisine de celle obtenue pour le dépôt de 108 MC. Après 2,5 heures de recuit à 548 K, la fraction atomique de la couche située à l'interface avec le substrat de Ni augmente ( $x_{Ni}^{Ni-rich} = 0,64$ ) tandis que la fraction de Ni dans le reste de la couche reste constante ( $x_{Ni}^{surf} = 0,34$ ). Enfin, après 23 heures de recuit à cette température, la couche interfaciale a atteint la composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  tandis que la composition du reste de la couche est uniforme et égale à  $x_{Ni}^{surf} = 0,38$ . Ainsi, nous pouvons observer, dès les premières minutes du recuit, la présence de deux types de couches. La composition de la couche située à l'interface avec le substrat tend progressivement vers  $\text{Ni}_3\text{Al}$  tandis que la composition de la deuxième couche tend progressivement vers NiAl lorsque la durée de recuit augmente. La couche interfaciale atteint sa composition "finale"  $\text{Ni}_3\text{Al}$  bien avant que la composition du reste de la couche n'atteigne NiAl. Ce comportement est particulièrement mis en évidence pour le dépôt le plus épais (voir Tableau 4.6). La surface de la couche alliée obtenue après 0,25 heures de recuit à 603 K ( $\text{Ni}_{0,38}\text{Al}_{0,62}$ ) ne présente aucun ordre à grande distance au vu des diagrammes LEED obtenus. De même, aucun effet de canalisation dans cette couche n'a pu être observé suivant la direction [111] du cristal. A ce stade du recuit, la couche alliée obtenue est donc très mal structurée. Sa composition moyenne n'est pas située dans l'intervalle d'existence de la phase ordonnée B2-NiAl prévu par le diagramme de phase du système Al-Ni ( $\text{Ni}_{0,45}\text{Al}_{0,55}$  et  $\text{Ni}_{0,60}\text{Al}_{0,40}$ ). La couche peut cependant être hétérogène, et on ne peut pas exclure la formation de grains de type NiAl à orientations multiples.

t	$p_{Al}^{Ni-rich}$	$x_{Ni}^{Ni-rich}$	$p_{Al}^{int}$	$x_{Ni}^{int}$	$p_{Al}^{surf}$	$x_{Ni}^{surf}$	$\overline{x_{Ni}}$
0,5 h	17 %	0,55	71 %	0,31	12 %	0,17	0,36
2,5 h	9 %	0,64			91 %	0,34	0,39
23 h	9 %	0,75			91 %	0,38	0,45

**TAB. 4.7:** Cinétique de croissance observée à 548 K pour le dépôt de  $70,6 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$ . On note  $x_{Ni}$  la fraction atomique de Ni et  $p_{Al}$  le pourcentage d'Al impliqué dans chaque couche (voir texte). La fraction atomique de Ni  $\overline{x_{Ni}}$  (moyennée sur les deux ou trois couches) est également calculée.

#### 4.6.2.2 Discussion des résultats de cette cinétique – Mécanismes de diffusion

Nous allons à présent commenter plus en détails les résultats obtenus sur la cinétique de formation des couches alliées présentés précédemment.

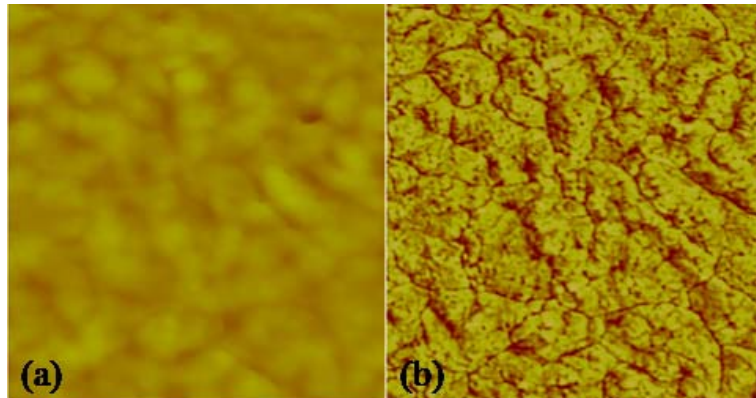
L'allure des spectres RBS *random* (non présentés ici) met en évidence un profil de concentration en Ni uniforme pour la couche alliée en formation : il n'y a donc pas de front de diffusion plan. De plus, nous avons également pu observer en LEED, pour des étapes intermédiaires de la formation d'alliage, la présence en surface de NiAl ordonné. Or l'analyse des spectres AES et RBS indique, à ces stades, une concentration moyenne de Ni plus faible que celles correspondant au domaine d'existence de cette phase, que ce soit en surface ou en volume. Ceci indique que la concentration en Ni n'est pas uniforme à une profondeur donnée. Tout ceci suggère donc que le processus de croissance est hétérogène.

Ainsi il n'est pas étonnant que la cinétique que nous observons se démarque notablement des résultats théoriques obtenus par Gallis et al [112] pour les cinétiques de formation et de dissolution d'alliages minces de surface dans un cas très voisin. Il s'agit du système Pd/Cu(111), ces deux métaux étant cfc et le diagramme de phase de ce système ne comportant comme phases ordonnées que  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  ( $L1_2$ ) et  $\text{CuPd}$  ( $B2$ ). Ces auteurs ont décrit précisément la séquence spatio-temporelle d'apparition des diverses phases ordonnées : formation rapide d'alliages d'interface, puis formation plus lente d'alliages de surface et enfin dissolution de l'alliage de surface. Néanmoins, certaines des approximations utilisées dans cette modélisation (réseau rigide, diffusion par simple échange et donc en l'absence de lacunes...) apparaissent clairement insuffisantes pour décrire la cinétique que nous observons pour la formation d'alliage après dépôt d'Al sur Ni(111).

Il semble que, dans notre cas, le processus de croissance implique, dans un premier temps, une diffusion rapide des atomes de Ni dans la couche d'Al. On peut supposer que la couche d'Al déposé étant polycristalline, elle permet une diffusion rapide des atomes de Ni aux joints de grains de l'Al. Cette hypothèse est cohérente avec les résul-

tats expérimentaux puisque nous avons mis en évidence, sur les spectres RBS *random* obtenus pour le dépôt de 108 MC, la présence d'atomes de Ni au voisinage immédiat de la surface, certes en très faible quantité, dès 15 minutes de recuit à 603 K. La diffusion de traces de Ni dans un cristal d'Al (énergie d'activation égale à 1,5 eV) est beaucoup plus facile que la diffusion de traces d'Al dans un cristal de Ni (énergie d'activation égale à 2,7 eV). On peut donc supposer que le début du processus est la diffusion de Ni dans le film d'Al déposé. Comme la solubilité de Ni dans Al est très faible (0,01 % à 773 K), lorsque la fraction atomique de Ni augmente, on s'attend à former des composés définis coexistant avec des "phases" Al qui s'enrichissent progressivement en Ni par diffusion. La diffusion rapide du Ni aux joints de grains de l'Al conduit à la formation progressive de la phase NiAl à partir de la périphérie des grains. Lorsque la composition de la couche alliée atteint  $\text{Ni}_{0,45}\text{Al}_{0,55}$ , soit la limite "pauvre en Ni" de l'intervalle d'existence de la phase ordonnée B2-NiAl prévu par le diagramme de phase, le film tend à s'homogénéiser et à se structurer. La cinétique de croissance ralentit alors fortement. Le fort ralentissement de la cinétique de croissance peut aussi être lié à l'importante variation des coefficients d'interdiffusion avec la concentration en Al dans le domaine d'existence de NiAl ordonné, avec un minimum marqué pour la stœchiométrie idéale  $\text{Ni}_{0,50}\text{Al}_{0,50}$  [46].

Nous présentons sur la Figure 4.36 les images AFM obtenues, *ex situ* à la pression atmosphérique, pour le dépôt le plus épais après 15 minutes de recuit à 730 K. La rugosité mesurée sur la Figure 4.36(a) est caractérisée par un écart-type de 5 nm, soit environ 10 % de l'épaisseur totale de la couche alliée formée. Les lignes qui apparaissent sur la Figure 4.36(b) ont été attribuées aux joints séparant les grains constituant la couche. La taille latérale de ces grains est d'environ 100 nm, mais il est fort probable que ces grains sont plus petits pendant la phase de croissance.

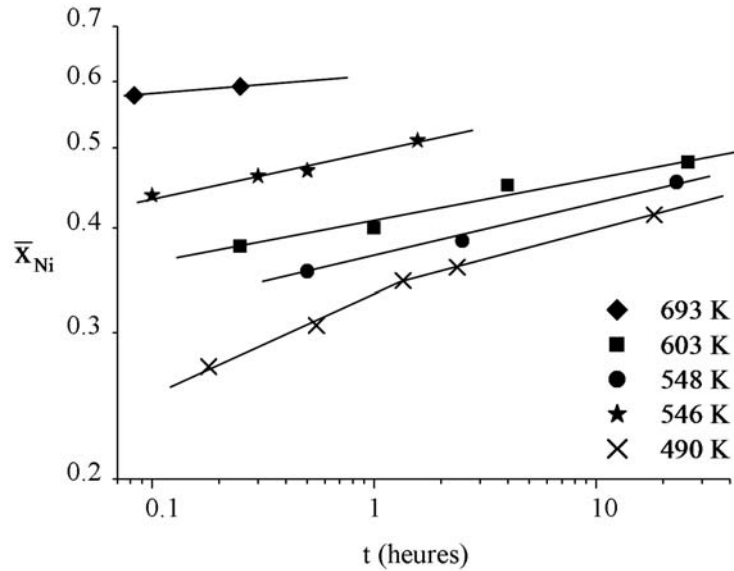


**FIG. 4.36:** Images AFM (*ex situ*) obtenues pour le dépôt de 108 MC après 15 minutes de recuit à 730 K : (a) contraste topographique ; (b) contraste de phase. Taille des images :  $(1,57 \times 1,57) \mu\text{m}^2$ .

Nous avons représenté sur la Figure 4.37 les valeurs de  $\overline{x_{Ni}}$  reportées dans le Ta-



bleau 4.5 en fonction de la durée  $t$  de recuit pour différents recuits isothermes. Des valeurs de  $\overline{x_{Ni}}$  obtenues pour des durées de recuit comprises entre  $t_{min}$  et  $t_{max}$  (ne figurant pas dans les tableaux) sont également reportées sur cette figure (recuits à 490 et 546 K). La représentation logarithmique de la durée de recuit choisie sur la figure s'imposait. Nous pouvons constater que  $\overline{x_{Ni}}$  obéit à une loi du type  $\overline{x_{Ni}} \propto t^n$  où  $n$  semble dépendre de la valeur moyenne de  $\overline{x_{Ni}}$ . Nous avons représenté sur la Figure 4.38 la puissance  $n$  en fonction de la valeur moyenne de  $\overline{x_{Ni}}$  obtenue pour chaque dépôt. La valeur de  $n$  diminue lorsque la valeur moyenne de  $\overline{x_{Ni}}$  augmente. Donc plus la composition de la couche alliée est proche de  $Ni_{0,50}Al_{0,50}$ , plus la puissance  $n$  est petite et par conséquent plus la cinétique de formation de la phase NiAl sur l'ensemble du film ralentit. Ce comportement semble en accord qualitatif avec le mode de croissance hétérogène que nous avons proposé.



**FIG. 4.37:** Evolution de la fraction atomique de Ni ( $\overline{x_{Ni}}$ ) dans la couche alliée en formation avec la durée de recuit ( $t$ ) pour des recuits isothermes à différentes températures. Les dépôts concernés sont ceux du Tableau 4.5.

Nous avons finalement évalué une "énergie d'activation" associée à la formation de la couche de NiAl en comparant les durées de recuit nécessaires, à 490 K et à 546 K, pour obtenir la même valeur de la fraction atomique de Ni ( $\overline{x_{Ni}} = 0,45$ ) pour la même quantité d'Al déposé (Tableau 4.5). Nous avons trouvé une énergie d'activation égale à  $E_a = (2,5 \pm 0,2)$  eV. Il ne faut probablement pas attribuer une trop grande signification à cette valeur : étant donnée l'évolution complexe de la cinétique, nous aurions probablement trouvé une valeur différente si nous avions comparé les temps nécessaires pour atteindre un état final de stœchiométrie moyenne différente de  $\overline{x_{Ni}} = 0,45$ . Il peut cependant être intéressant de comparer la valeur de  $E_a$  que nous avons trouvée aux différentes énergies d'activation pouvant être impliquées dans

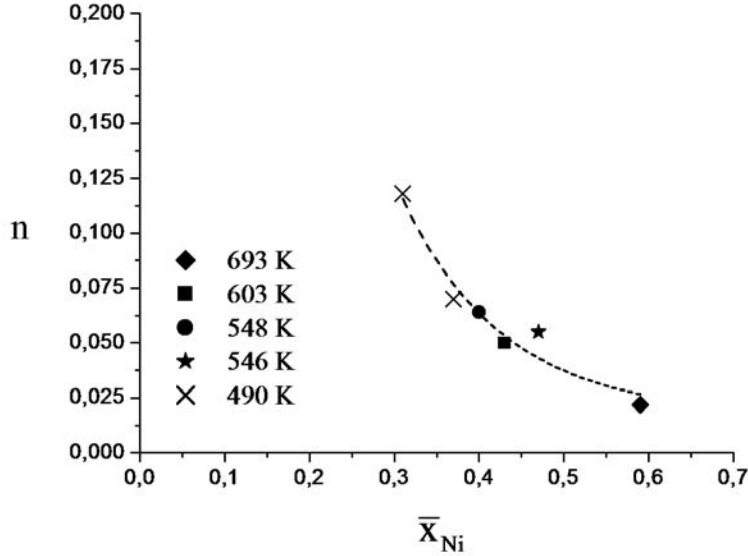


FIG. 4.38: Evolution de la puissance  $n$  avec la fraction atomique moyenne de Ni  $\bar{x}_{Ni}$  dans la couche alliée en formation.

le processus de formation d'alliage. Nous avons trouvé dans la littérature que l'énergie d'activation pour l'interdiffusion dans  $L1_2$ - $Ni_3Al$  est égale à 2,9 eV [41] et que l'énergie d'activation pour la diffusion de Ni dans  $L1_2$ - $Ni_3Al$  est égale à 3,2 eV [20]. L'énergie d'activation pour la diffusion de Ni dans  $B2$ - $NiAl$  varie entre 2,2 et 3,0 eV [44]. En ce qui concerne l'interdiffusion dans  $B2$ - $NiAl$ , il s'avère que l'énergie d'activation pour l'interdiffusion est maximale vers  $x_{Ni} = 0,50$  et minimale pour les concentrations limites ( $x_{Ni} = 0,60$  et  $x_{Ni} = 0,45$ ). Cependant les valeurs relevées dans la littérature sont très différentes : entre 1,6 eV et 3,1 eV [45] et entre 1,7 eV et 2,5 eV [46]. Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre 1, le fait que le coefficient de diffusion de Ni dans  $NiAl$  dépende fortement de la fraction atomique de Ni est directement lié aux types de défauts observés dans  $NiAl$  lors d'un écart à la stœchiométrie idéale : lorsque  $NiAl$  est sous-stœchiométrique en Al, des atomes de Ni se substituent aux atomes d'Al manquants sur le sous-réseau de l'Al alors que, lorsque  $NiAl$  est sur-stœchiométrique en Al, il y a formation de lacunes de Ni sur le sous-réseau du Ni. Cette asymétrie dans la nature des défauts est à l'origine de la complexité et de la multiplicité des mécanismes de diffusion observés dans  $NiAl$  [43].

Nous avons enfin cherché à savoir si la composition et la structure de la couche alliée obtenue après un recuit vers 750 K dépendaient du chemin "cinétique". Plus précisément, nous avons voulu tester l'influence d'une couche ultramince ordonnée de  $Ni_3Al$  préformée à la surface du substrat sur la croissance ultérieure de l'alliage. La première étape de l'expérience a consisté à déposer, à 130 K,  $7,3 \times 10^{15} Al/cm^2$  sur le substrat de  $Ni(111)$ , puis ce dépôt a été recuit à 750 K pendant 15 minutes. La quantité d'Al déposé étant inférieure à la quantité critique ( $4,5 MC$  soit  $8,5 \times 10^{15} Al/cm^2$ ), le recuit à

750 K a conduit, conformément aux résultats présentés dans ce chapitre, à la formation d'une couche ultramince tridimensionnelle de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  épitaxiée sur le substrat de Ni. Nous avons ensuite déposé à 130 K, sur cette couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $7,7 \times 10^{15} \text{Al}/\text{cm}^2$ . Ce second dépôt a ensuite été progressivement recuit aux températures suivantes : 300 K, 373 K, 473 K, 573 K et 750 K (durée de chaque recuit : 15 minutes). L'analyse des spectres RBS canalisés [110] obtenus après chaque recuit a mis en évidence le fait que la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (formée lors de la première étape) jusqu'à 573 K reste d'épaisseur et de stœchiométrie constantes et agit comme une barrière de diffusion jusqu'à 573 K ; c'est-à-dire que l'enrichissement en Ni de la couche supérieure est négligeable. La couche préformée de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (épitaxiée avec le substrat) reste bien structurée jusqu'à 473 K. Au-delà de 573 K, la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ne bloque plus la diffusion du Ni vers la couche supérieure. Les atomes de Ni impliqués dans la formation de la nouvelle couche d'alliage peuvent avoir diffusé à partir du substrat (probablement avec échange à la traversée de la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Ils peuvent aussi être fournis autrement par la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . Cette dernière pourrait se "défaire" à son interface avec le film d'Al en cours d'alliage et se "constituer" au même rythme à l'interface avec le substrat de Ni, de manière à conserver une épaisseur quasi-constante. Après le recuit à 750 K, l'état "métastable" usuel est atteint, avec une couche interfaciale bien structurée de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  comprenant environ  $8,5 \times 10^{15} \text{Al}/\text{cm}^2$ , la composition de la couche supérieure est très voisine de  $\text{Ni}_{0,50} \text{Al}_{0,50}$  et le diagramme LEED obtenu est identique à celui obtenu précédemment pour des dépôts d'épaisseur supérieure à 4,5 MC après un recuit vers 750 K. Cette expérience a donc permis de mettre en évidence le fait que l'état "final" de la couche alliée formée est le même quel que soit le chemin cinétique suivi : la préexistence d'une couche ultra mince épitaxiée de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ne favorise pas la croissance de cette dernière phase sur des épaisseurs plus grandes. La légère dégradation de la qualité cristalline de la couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , constatée lors de la formation de la couche de NiAl, pourrait être attribuée à la formation de lacunes de Ni dans le sous-réseau Ni de la phase  $\text{L}_{12}\text{-Ni}_3\text{Al}$  (énergie d'activation associée égale à 1,8 eV [20]), qui favoriserait, à plus haute température, la diffusion du Ni vers la couche supérieure et donc la formation de la couche NiAl.

## 4.7 Résumé des principaux résultats sur la formation d'alliage Al-Ni

Nous avons étudié, dans le cadre de ce travail, la formation de couches minces et ultraminces d'alliage Al-Ni, après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111), en fonction de la quantité d'Al déposée, de la température de dépôt, de la température de recuit et du temps de recuit. L'utilisation de nombreuses techniques complémentaires, soit *in situ* dans la chambre UHV (RBS, canalisation d'ions, NRP, AES et LEED), soit *ex situ* (AFM et XRD), nous a permis de préciser la morphologie, la composition ainsi que la structure, en surface et en volume, de la couche alliée formée. Une transition dans la croissance a ainsi pu être mise en évidence de part et d'autre d'une certaine

épaisseur critique : pour des dépôts d'Al inférieurs à 4,5 MC (correspondant à une quantité de  $8,5 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> déterminée précisément par RBS), un recuit entre 570 K et 750 K conduit à la formation d'une couche tridimensionnelle de Ni<sub>3</sub>Al ordonnée, épitaxiée et contrainte, la qualité de l'épitaxie augmentant avec la température. Au-delà de 800 K, cette couche alliée se dissout, l'Al diffusant dans le volume du substrat de Ni. En revanche, si l'épaisseur du dépôt d'Al excède cette épaisseur critique de 4,5 MC, un recuit vers 750 K conduit à la formation, sur une couche épitaxiée de Ni<sub>3</sub>Al d'épaisseur constante (3,8 nm soit 18 plans (111)), d'une couche ordonnée de NiAl. Il est intéressant de noter que cette couche interfaciale de Ni<sub>3</sub>Al a l'épaisseur limite de la couche alliée obtenue pour des dépôts ultraminces d'Al. La couche de NiAl est relaxée et sa relation d'épitaxie avec le substrat est NiAl(110)//Ni<sub>3</sub>Al(111)//Ni(111) et NiAl[001]//Ni<sub>3</sub>Al[1 $\bar{1}$ 0]//Ni[1 $\bar{1}$ 0], avec 3 variants à 120° les uns des autres. La formation de cette couche ordonnée a été observée jusqu'à des épaisseurs d'environ 50 nm. L'orientation et la qualité cristalline de cette couche ont été confirmées, *ex situ*, par des mesures de XRD, pour le dépôt d'Al le plus épais. Nous avons également pu mettre en évidence que les mécanismes de diffusion impliqués dans la formation de ces couches d'alliage sont complexes, étroitement liés à la formation des phases et difficiles à déterminer expérimentalement. Cependant les résultats expérimentaux obtenus nous suggèrent un processus de croissance hétérogène impliquant une diffusion rapide du Ni aux joints de grains de l'Al, suivi par une transformation plus lente des grains d'Al en grains de NiAl. Ceci explique le fort ralentissement de l'enrichissement en Ni de la couche d'Al lorsque la stœchiométrie moyenne de la couche alliée est proche de Ni<sub>0,50</sub>Al<sub>0,50</sub>. Ce fort ralentissement est peut-être aussi partiellement dû à l'importante variation des coefficients d'interdiffusion avec la concentration en Al dans le domaine d'existence de NiAl ordonné, avec un minimum marqué pour la stœchiométrie correspondant à l'ordre chimique parfait.



## Chapitre 5

# Résultats obtenus sur l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni sur Ni(111)

Une grande partie de l'intérêt technologique des alliages Al-Ni, en particulier Ni<sub>3</sub>Al et NiAl, vient de leur résistance à la corrosion à haute température. Cette propriété est due à la formation à la surface de ces alliages de couches protectrices d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui agissent comme une barrière de diffusion et inhibent toute oxydation ultérieure. D'un point de vue plus fondamental, dans le domaine des études des surfaces, interfaces et couches minces, il est extrêmement intéressant de pouvoir obtenir une couche ultramince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cristalline et épitaxiée en oxydant un monocristal d'alliage ordonné de Ni<sub>3</sub>Al ou de NiAl [64]. La structuration de ces oxydes est obtenue lors d'un recuit à haute température (voisine de 1000 K), rendu possible par la température de fusion élevée de ces alliages. Ces films cristallins formés sur un substrat métallique sont suffisamment minces pour éviter toute accumulation de charges; par conséquent, ils peuvent être étudiés par des techniques faisant appel à des particules chargées comme, par exemple, la microscopie à effet tunnel, les techniques d'analyse par faisceaux d'électrons ou d'ions... De plus, ces films ultraminces d'alumine sont très utilisés en catalyse comme support-modèle pour l'épitaxie d'agrégats métalliques. On peut également envisager de les utiliser pour des applications en magnétisme comme barrière isolante de jonctions tunnel magnétiques. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, la formation de couches ultraminces épitaxiées d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur différentes faces de monocristaux massifs de Ni<sub>3</sub>Al et NiAl a été largement étudiée ces dernières années. Il s'avère que la structure cristallographique de ces films cristallins d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est différente suivant la face considérée du substrat et diffère également des diverses structures observables pour l'alumine de volume (voir Chapitre 2).

Nous nous sommes intéressés à l'oxydation de couches alliées formées après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111). Les éventuelles possibilités offertes par l'oxydation de ces couches étaient d'ailleurs une importante motivation pour l'étude détaillée de la formation de couches minces d'alliages Al-Ni décrite dans le Chapitre 4 de ce mémoire.

Il apparaîtra clairement dans ce chapitre que les résultats obtenus lors de l'étude de la formation de couches minces d'alliage ont été extrêmement utiles, ne serait-ce que d'un point de vue pratique, pour déterminer un protocole expérimental d'obtention de couches d'oxyde d'aluminium. La nature et la relation d'épitaxie avec le substrat des alliages formés à partir de dépôts d'Al sur Ni(111) diffèrent suivant que l'épaisseur du dépôt d'Al était inférieure ou supérieure à une épaisseur critique de 4,5 MC. Il nous semble intéressant de tirer parti de cette propriété pour explorer au moins deux voies différentes, suivant la quantité d'Al déposé, pour l'oxydation d'alliages minces Al-Ni. La première consiste à oxyder une couche de Ni<sub>3</sub>Al(111) formée sur Ni(111) à partir d'un dépôt ultramince d'Al, de moins de 4,5 MC ; la deuxième consiste à oxyder une couche mince de NiAl(110) formée à partir d'un dépôt d'Al de plus de 4,5 MC, sachant qu'à l'interface entre cet alliage et le substrat de Ni(111) il existe une couche ultramince de Ni<sub>3</sub>Al(111) d'épaisseur 3,8 nm.

Nous décrivons dans ce chapitre les protocoles d'oxydation, les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent ainsi qu'une première interprétation (non exhaustive). Nous avons pour le moment exploré trois voies différentes (correspondant respectivement aux Sections 5.1, 5.2 et 5.3) de préparation des couches mixtes Al-Ni à oxyder et une seule procédure d'oxydation-recuit. Nous décrivons dans la Section 5.4 nos tentatives pour "épaissir" une couche d'oxyde d'aluminium épitaxiée. Nos principaux moyens expérimentaux d'investigation pour l'étude de la formation d'oxyde ont été l'AES, le LEED et l'analyse par faisceau d'ions (RBS-canalisation et NRA). Ce sont donc les mêmes que ceux que nous avons utilisés pour l'étude de la formation d'alliages Al-Ni. Cependant, beaucoup plus encore que dans le cas de la formation d'alliage, il est clair que les premiers résultats présentés ici sur les oxydes d'aluminium formés à la surface d'un monocristal de Ni(111) restent à préciser par d'autres techniques expérimentales.

## 5.1 Oxydation de couches ultraminces de Ni<sub>3</sub>Al(111) formées sur Ni(111)

Dans un premier temps, nous avons étudié l'oxydation des couches ultraminces épitaxiées de Ni<sub>3</sub>Al(111) formées sur Ni(111). Ce cas devait être le plus simple car l'analyse des diagrammes LEED (Chapitre 4) montre que la structure de surface de Ni<sub>3</sub>Al(111)/Ni(111) est monodomaine alors que la structure de surface de NiAl(110)/Ni(111) présente trois variants à 120° les uns des autres dans le plan de surface.

### 5.1.1 Protocole d'oxydation des couches de Ni<sub>3</sub>Al(111) formées sur Ni(111)

La préparation des couches alliées, leur oxydation et le recuit après oxydation ainsi que l'analyse des couches formées, sont effectués *in situ* dans la chambre à ultravide ( $P \sim 10^{-11}$  torr) décrite dans le Chapitre 3.

Conformément aux résultats présentés dans le Chapitre 4, les couches ultraminces de Ni<sub>3</sub>Al(111) épitaxiées sur Ni(111) ont été obtenues après dépôt de 4,5 MC d'Al ( $8,5 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>) suivi d'un recuit à 750 K pendant environ 20 minutes. L'état de la surface a été systématiquement vérifié par AES et LEED juste avant l'oxydation.

Le protocole d'oxydation mis en oeuvre pour cette étude est le suivant : les couches de Ni<sub>3</sub>Al(111)/Ni(111) ont été oxydées à température ambiante sous une pression d'oxygène égale à  $10^{-6}$  torr (exposition de 1000 L soit pendant 17 minutes à cette pression) puis recuites à 1000 K pendant environ 15 minutes. Le découplage de l'étape d'oxydation et de l'étape de recuit à haute température nous a permis de suivre, à chacune des étapes, l'évolution de la composition et de la structure de surface ainsi que des quantités globales d'atomes de nickel, d'aluminium et d'oxygène contenues dans ces couches. Les résultats obtenus par les différentes techniques d'analyse dont nous disposons sont présentés dans les paragraphes suivants.

### 5.1.2 Composition de surface de la couche d'oxyde : analyse par AES à différents stades de préparation

La composition de la surface a été déterminée par AES. Les spectres AES présentés sur la Figure 5.1 montrent l'évolution des pics Auger à basse énergie aux différentes étapes de la procédure de préparation. Comme nous pouvons le voir sur le spectre (c) obtenu après oxydation à 300 K suivie d'un recuit à 1000 K, le pic à 68 eV, caractéristique de l'Al dans son état métallique, a disparu. En revanche, un pic est apparu vers 40 eV, qui pourrait être caractéristique de Al<sup>3+</sup> et donc signer l'oxydation de l'aluminium. Les spectres AES obtenus avant et après recuit à 1000 K ne présentent pas de différence significative.



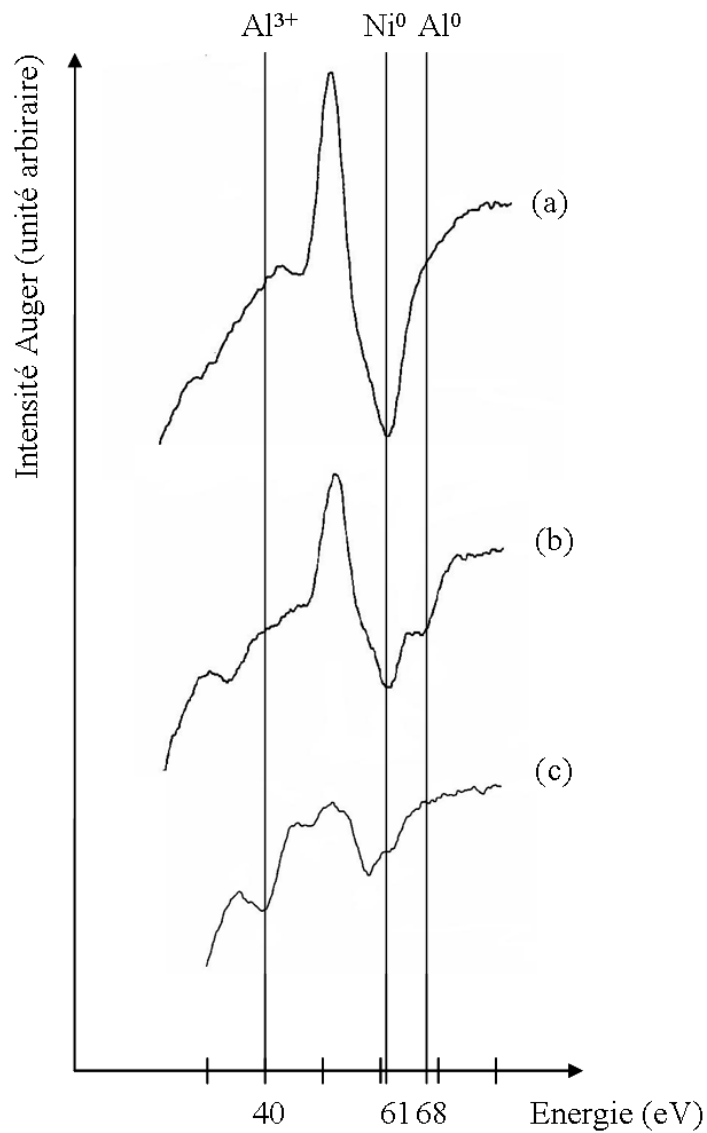


FIG. 5.1: Spectres AES obtenus : (a) pour le Ni(111) nu ; (b) pour une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  formée sur Ni(111) (à partir d'un dépôt de 2 MC d'Al à 130 K suivi d'un recuit à 750 K pendant 15 minutes) ; (c) après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$  torr, exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K pendant 15 minutes.

### 5.1.3 Composition globale et épaisseur de la couche d'oxyde : analyse par faisceau d'ions à différents stades de préparation

#### 5.1.3.1 Analyse par RBS de la quantité d'Al dans les couches d'alliage et d'oxyde

Les spectres RBS présentés sur la Figure 5.2 ont été enregistrés en géométrie de canalisation suivant la direction [110] du cristal de Ni(111) pour une couche ultramince de Ni<sub>3</sub>Al(111) formée sur Ni(111) (spectre rouge) et pour une couche d'oxyde d'aluminium obtenue après oxydation à 300 K suivie d'un recuit à 1000 K (spectre bleu). On constate sur le second spectre l'apparition d'un petit pic attribuable à de l'oxygène dans la zone superficielle et une diminution du pic correspondant à l'Al. Le spectre de RBS que nous avons enregistré immédiatement après l'étape d'oxydation à 300K mais avant le recuit (nous ne montrons pas ce spectre sur la Figure 5.2) présentait déjà un pic d'oxygène d'amplitude analogue, ce qui semble montrer que l'oxygène fixé lors de l'étape d'oxydation reste dans la région superficielle de l'échantillon après le recuit. Nous avons également observé que le pic aluminium n'évolue pas durant l'étape d'oxydation, et donc que sa diminution est consécutive à l'étape de recuit. La mesure de l'intégrale du pic Al sur le spectre bleu permet de déterminer la quantité d'Al restant dans la zone superficielle après recuit ( $2,3 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>). Il est par contre difficile d'estimer avec précision la quantité d'oxygène fixé à partir de l'intégrale du pic correspondant, car ce pic ne se détache que faiblement du fond créé par les événements de rétrodiffusion sur les atomes de Ni. La raison de ce mauvais contraste est double : d'une part la quantité d'oxygène fixé est faible et, d'autre part, la section efficace de rétrodiffusion sur cet élément très léger est également faible. C'est pourquoi nous avons choisi de déterminer plus précisément la quantité d'oxygène impliquée dans la couche d'oxyde par NRA.

#### 5.1.3.2 Analyse par NRA de la quantité d'O dans la couche d'oxyde

La quantité d'oxygène présente dans la couche d'oxyde a été déterminée par NRA, en utilisant la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ . Comme nous l'avons montré dans le Chapitre 3, l'intégrale du pic p<sub>1</sub> correspondant au premier état excité du noyau résiduel  $^{17}\text{O}$  permet de déterminer la quantité absolue d'oxygène présent dans l'échantillon analysé (Figure 5.3(b),  $3,3 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>) par comparaison avec le spectre enregistré sur une référence (couche mince de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> déposée sur un substrat de Si) contenant une quantité connue d'atomes d'oxygène (Figure 5.3(a),  $970 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>). Le troisième pic que nous pouvons observer à haute énergie sur ces spectres correspond à la réaction nucléaire  $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$ . L'intégrale de ce pic nous permet d'évaluer la quantité de carbone présent dans l'échantillon analysé : après oxydation à 300 K suivie d'un recuit à 1000 K, la quantité de carbone est égale à environ  $2,5 \times 10^{13}$  C/cm<sup>2</sup>. Cette analyse révèle donc une

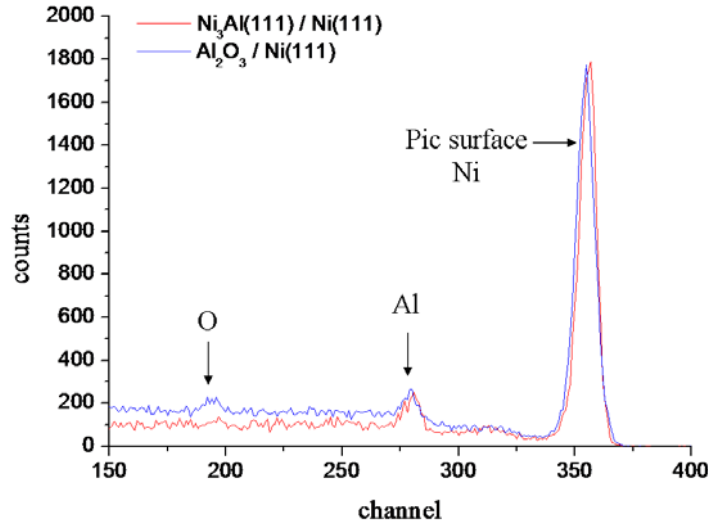


FIG. 5.2: Spectres RBS ( $^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 94,9^\circ$ ) enregistrés à température ambiante en géométrie de canalisation suivant la direction [110] du cristal de Ni(111). Spectre rouge : pour une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  formée sur Ni(111); spectre bleu : après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$  torr, exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K de la couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ . La couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  contient  $3,3 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>; la couche d'oxyde d'aluminium contient  $2,3 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>.

très faible contamination en carbone de la couche d'oxyde formée durant la procédure de préparation.

### 5.1.3.3 Résultats sur la composition globale et l'épaisseur de la couche d'oxyde

Les quantités globales d'atomes d'Al et d'O présentes dans la zone de surface et subsurface ont été mesurées par RBS et NRA à chaque étape de la procédure de préparation, à savoir : après le nettoyage du cristal de Ni(111), après la formation d'une couche ultramince épitaxiée de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ , après oxydation à température ambiante, parfois après recuit à des températures intermédiaires et enfin après recuit à 1000 K. Nous avons ainsi pu vérifier l'absence d'oxygène avant l'étape d'oxydation. Ainsi, la quantité absolue d'oxygène déterminée par NRA provient uniquement de l'étape d'oxydation.

Après l'oxydation à température ambiante suivie d'un recuit à 1000 K d'une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  formée sur Ni(111), la quantité d'Al (déduite de l'analyse des spectres RBS) est égale à  $(2,3 \pm 0,3) \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> et la quantité d'O (déduite de l'analyse des spectres NRA) est égale à  $(3,3 \pm 0,3) \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>. Dans la couche mince d'oxyde, les fractions atomiques globales d'Al et d'O sont donc respectivement

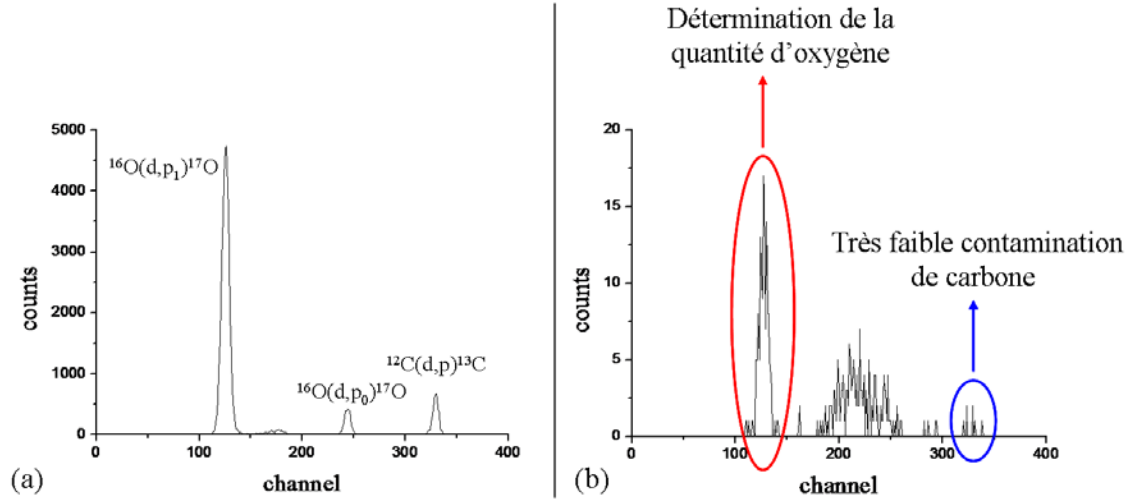


FIG. 5.3: Spectres NRA (produits de la réaction nucléaire  $^{16}\text{O}(\text{d,p})^{17}\text{O}$ ) ( $E_d = 850$  keV,  $\theta = 150^\circ$ ) : (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si (référence NRA) contenant  $970 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup> ; (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni(111) contenant  $3,3 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>.

égales à  $x_{\text{Al}} = (0,41 \pm 0,05)$  et  $x_{\text{O}} = (0,59 \pm 0,05)$ . La stœchiométrie moyenne du film d'oxyde est donc très voisine d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x_{\text{Al}} = 0,4$ ). Cependant on peut remarquer une légère surstœchiométrie en Al, par rapport à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Celle-ci va dans le sens des résultats théoriques présentés dans le Chapitre 2 : une fraction atomique  $x_{\text{Al}} = 0,43$  a été déterminée pour une couche mince d'oxyde d'aluminium formée sur monocristal massif de NiAl(110) [71]. Le fait que la stœchiométrie que nous trouvons soit, à très peu de chose près, celle de l'alumine confirme bien que tout l'aluminium non lié à de l'oxygène a diffusé dans le volume du substrat lors du recuit à 1000 K, ce qui est cohérent avec les résultats reportés dans le Chapitre 4 à propos de la dissolution des couches d'alliage au dessus de 800 K. Dans nos expériences, l'alumine formée est donc directement au contact de la surface de Ni(111).

On peut comparer la quantité absolue d'oxygène mesurée dans cette couche d'oxyde ( $(3,3 \pm 0,3) \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>) à celle correspondant à un plan compact d'oxygène (voir Chapitre 2) dans l'alumine  $\alpha$  massive ( $1,53 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>), elle-même peu différente de celle d'un plan compact d'oxygène dans l'alumine  $\gamma$  massive ( $1,48 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>). On constate que la quantité d'oxygène que nous mesurons dans la couche d'oxyde est très voisine de celle correspondant à deux plans compacts d'oxygène dans l'alumine  $\alpha$  (ou  $\gamma$ ) massive. La différence d'environ 10 % entre la quantité d'oxygène mesurée et celle correspondant à deux plans n'est pas significative, compte tenu de nos incertitudes expérimentales. La quantité d'oxygène que nous mesurons est tout à fait cohérente avec les résultats des travaux antérieurs concernant l'oxydation des diverses surfaces de monocristaux massifs de Ni<sub>3</sub>Al et NiAl [64]. Ces travaux concluaient tous à une couche mince d'oxyde comprenant deux plans compacts d'oxygène (et donc d'environ 5 Å d'épaisseur). Cependant, à notre connaissance, nous sommes les premiers à four-

nir une détermination quantitative (bien qu'entachée d'une assez grande incertitude expérimentale) de la quantité absolue d'oxygène présente dans la couche ultramince d'oxyde d'aluminium.

Nous avons par ailleurs vérifié, en effectuant des oxydations à plus haute température (750 K), que la quantité d'oxygène présente dans la couche d'oxyde ne dépendait pas de la température d'oxydation. Celle-ci ne peut toutefois pas dépasser 800 K car, comme nous l'avons montré au Chapitre 4, un recuit au-delà de cette température conduit à la dissolution de la couche alliée, l'aluminium diffusant dans le volume de Ni. Nous avons également démontré que la quantité d'oxygène ne dépendait ni de la température de recuit, ni de la quantité d'Al impliqué dans la couche de Ni<sub>3</sub>Al (c'est-à-dire de l'épaisseur du dépôt d'Al initial) tant que celle-ci est supérieure à environ  $2,5 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>, quantité nécessaire pour former la couche finale d'oxyde d'aluminium.

Enfin, en comparant les spectres RBS obtenus après formation de la couche ultramince de Ni<sub>3</sub>Al(111) sur Ni(111) (spectre rouge de la Figure 5.2) et après formation de la couche ultramince d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sur Ni(111) (spectre bleu de la Figure 5.2), nous pouvons constater que l'intégrale du pic surface Ni est très similaire : ceci démontre qu'une quantité négligeable de Ni est impliquée dans la couche d'oxyde et que la présence du film d'alumine entraîne une très faible désorganisation de la surface de Ni.

Compte tenu du fait que la couche d'oxyde s'avère être composée uniquement d'atomes d'Al et d'O avec une stoechiométrie très voisine de celle d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et par souci de concision, nous nommerons "alumine" un tel oxyde dans la suite du chapitre.

#### 5.1.4 Structure de la couche d'alumine : analyse par LEED

Le diagramme LEED obtenu après recuit à 1000 K est présenté sur la Figure 5.4. Tout d'abord, nous n'observons plus les taches caractéristiques de la structure p(2×2) qui sont associées à un plan ordonné cristallographiquement et chimiquement de Ni<sub>3</sub>Al(111) (Figure 4.11, p. 71). En revanche, nous observons l'apparition de nombreuses taches fines, attribuables à une surstructure de grande maille, parmi lesquelles figurent dès les basses énergies les taches fines caractéristiques du substrat de Ni(111). Ce diagramme LEED met en évidence une couche d'oxyde bien structurée et épitaxiée sur le substrat de Ni(111), en cohérence avec les mesures RBS. De plus, l'analyse du diagramme LEED présenté sur la Figure 5.4(b) révèle que la structure attribuée à la couche d'oxyde est  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ . La taille de la maille élémentaire de cette structure (côté de longueur 21,581 Å) et son orientation par rapport au substrat de Ni(111) sont représentées sur la Figure 5.4(c).

Cette structure ne correspond exactement à aucune des surstructures précédemment observées à la surface de l'alumine  $\alpha$  massive ou pour des couches minces d'alumine

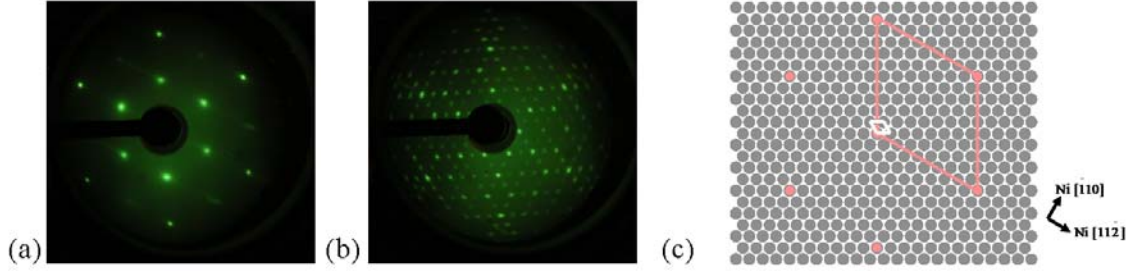


FIG. 5.4: Diagrammes LEED ( $E = 98 \text{ eV}$ ) : (a) d'une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)/\text{Ni}(111)$  (formée à partir d'un dépôt de 2 MC d'Al) ; (b) après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ torr}$ , exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K de la couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  : obtention d'une couche ultramince d'alumine épitaxiée sur  $\text{Ni}(111)$ . (c) Représentation de la maille associée au film d'oxyde (en rouge) sur un plan (111) de Ni. La maille associée au substrat de  $\text{Ni}(111)$  est représentée en trait blanc ; la relation entre la maille du substrat et la maille associée au film mince d'oxyde d'aluminium est  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ .

formées sur une face quelconque d'un monocristal massif d'alliage ordonné Al-Ni (voir Chapitre 2). En particulier, on peut noter qu'elle diffère de celle obtenue à la surface de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  [85]. Ceci peut paraître surprenant car les structures des plans (111), respectivement dans  $\text{Ni}_3\text{Al}$  et dans Ni, ne diffèrent (si on exclut l'ordre chimique) que de 1 % en paramètre de maille (voir Chapitre 1). On peut alors penser que les différences constatées entre la structure que nous observons et celle correspondant à l'oxyde mince formé sur  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  massif sont à relier à un ordre différent des atomes d'Al, notamment dans la région interfaciale entre l'oxyde et le substrat. En effet, comme nous l'avons déjà souligné, dans notre cas l'oxyde est directement au contact d'un substrat de  $\text{Ni}(111)$  et il ne subsiste donc dans la région de surface et subsurface que les atomes d'aluminium liés (fortement) à des atomes d'oxygène. Ce n'est évidemment pas le cas sur un cristal massif d'alliage, le volume du cristal étant une source infinie d'atomes d'Al et, dans ce cas, la structure observée est probablement le résultat d'un "compromis" différent entre les diverses liaisons impliquant les trois types d'atomes en présence.

## 5.2 Oxydation de couches minces de $\text{NiAl}(110)$ formées sur $\text{Ni}(111)$

Nous sommes ensuite intéressés à l'oxydation des couches minces de  $\text{NiAl}(110)$  formées sur  $\text{Ni}(111)$ , avec une couche interfaciale de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  d'épaisseur 3,8 nm. Rappelons que cette couche alliée correspond à l'état "métastable" final obtenu lorsqu'on effectue, sur du  $\text{Ni}(111)$ , un dépôt de plus de 4,5 MC d'Al ( $8,5 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ ) et qu'on le recuit ensuite environ 20 minutes à 750 K (voir Chapitre 4). Ici aussi l'état

de la surface a été vérifié par AES et LEED juste avant l'oxydation.

On s'attend dans ce cas à une couche d'oxyde de structure plus complexe que celle obtenue en oxydant Ni<sub>3</sub>Al(111)/Ni(111), qui est monodomaine (voir Section 5.1), dans la mesure où NiAl(110)/Ni(111) présente trois variants à 120° les uns des autres dans le plan de surface.

Comme pour les couches ultraminces de Ni<sub>3</sub>Al(111), les couches minces de NiAl(110) ont été oxydées à température ambiante ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$  torr, exposition 1000 L) puis recuites à 1000 K pendant environ 15 minutes.

### 5.2.1 Composition et épaisseur de la couche d'oxyde : analyses par AES, RBS et NRA

Le spectre AES obtenu est quasiment identique à celui obtenu après oxydation et recuit d'une couche ultramince de Ni<sub>3</sub>Al(111) (voir Figure 5.1(c)). De plus, l'analyse des spectres RBS et NRA met en évidence des résultats similaires en ce qui concerne la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi formée. En effet, après le stade du recuit à 1000 K, la quantité d'Al restant dans la zone superficielle (déduite de l'analyse des spectres RBS) est égale à  $(2,5 \pm 0,3) \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> et la quantité d'O (déduite de l'analyse des spectres NRA) est égale à  $(2,6 \pm 0,4) \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>. Dans la couche mince d'oxyde, les fractions atomiques globales d'Al et d'O sont donc respectivement égales à  $x_{Al} = 0,49 \pm 0,07$  et  $x_O = 0,51 \pm 0,07$ . La tendance à un excès d'Al par rapport à la stoechiométrie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc sensiblement plus marquée que dans le cas de l'oxydation de la couche de Ni<sub>3</sub>Al(111) sur Ni(111) (voir la Sous-Section 5.1.3.3). Néanmoins, à cause de statistiques de comptage moins bonnes dans le dosage de l'oxygène par NRA, les incertitudes sont ici plus grandes. De nouveau, la quantité absolue d'oxygène mesurée dans la couche d'oxyde  $(2,6 \pm 0,4) \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup> est compatible, compte tenu de nos incertitudes, avec celle ( $\sim 3,0 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>) correspondant à deux plans compacts d'oxygène dans l'alumine  $\alpha$  (ou  $\gamma$ ) massive.

Contrairement au cas décrit dans la Section 5.1, dans le cas d'une couche mince de NiAl(110) sur Ni(111), nous constatons ici que l'étape de recuit modifie significativement les effets de canalisation dans la région d'interface cristal/oxyde. Cet effet est observable sur la Figure 5.5 où, derrière le pic surface, nous observons un "pic" supplémentaire qui signe la présence d'un désordre important (jusqu'à plusieurs nanomètres de la surface), induit par la formation de la couche d'alumine. L'effet est très marqué suivant la direction [111] du cristal de Ni (Figure 5.5) et beaucoup moins suivant la direction [110] du cristal de Ni (Figure 5.6), ce qui semble indiquer une anisotropie des défauts cristallins induits. Une interprétation plus fine de ce résultat, obtenu très récemment, reste à faire.

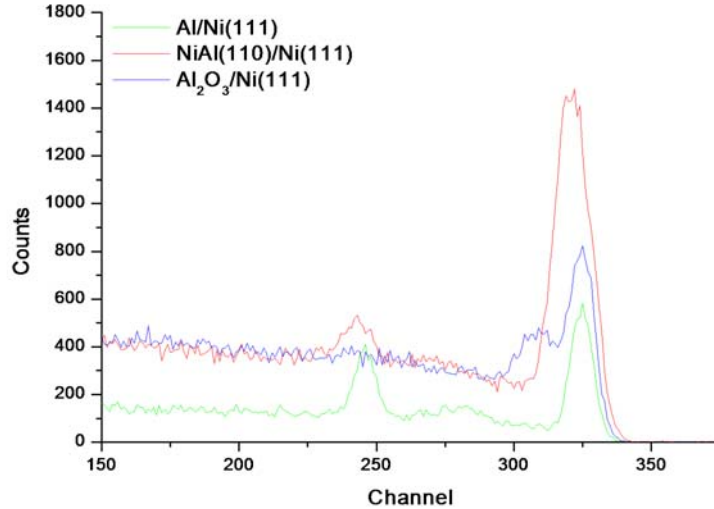


FIG. 5.5: Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 101,8^\circ$ ) enregistrés à température ambiante en géométrie de canalisation suivant la direction [111] du cristal de Ni(111). Spectre vert : pour un dépôt de 13,40 MC Al sur Ni(111); spectre rouge : pour une couche ultramince de NiAl(110) formée sur Ni(111); spectre bleu : après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$  torr, exposition 1000 L) suivie d'un recuit à haute température de la couche ultramince de NiAl(110).

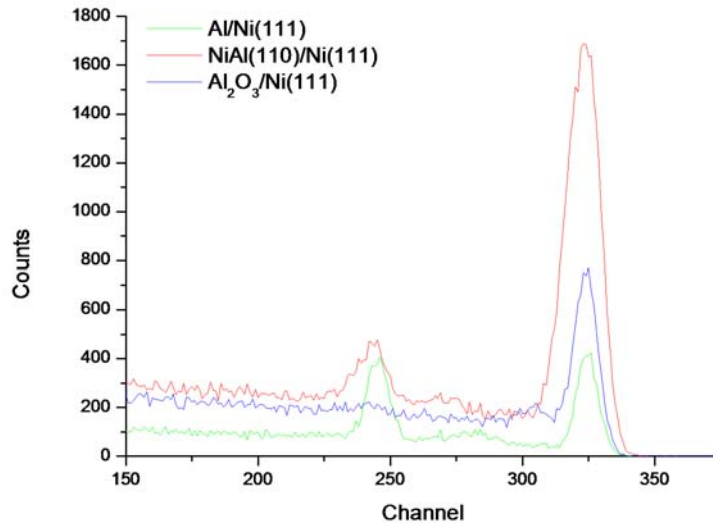


FIG. 5.6: Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$  à 1,5 MeV,  $\theta = 101,8^\circ$ ) enregistrés à température ambiante en géométrie de canalisation suivant la direction [110] du cristal de Ni(111). Spectre vert : pour un dépôt de 13,40 MC Al sur Ni(111); spectre rouge : pour une couche ultramince de NiAl(110) formée sur Ni(111); spectre bleu : après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$  torr, exposition 1000 L) suivie d'un recuit à haute température de la couche ultramince de NiAl(110). La couche de NiAl contient  $24,9 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>.



## 5.2.2 Structure de la couche d'alumine : analyse par LEED

Le diagramme LEED obtenu (Figure 5.7) est très différent de celui obtenu pour l'oxydation et recuit à 1000 K d'une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  (Figure 5.4). Comme précédemment, nous voyons apparaître dès les basses énergies les taches fines caractéristiques du substrat de  $\text{Ni}(111)$ . La surstructure associée à la couche d'oxyde obtenue est encore à l'étude à l'heure actuelle. Cependant ce diagramme LEED est assez similaire à celui obtenu, dans les mêmes conditions de préparation, pour les couches d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  formées sur un monocristal de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  [85].

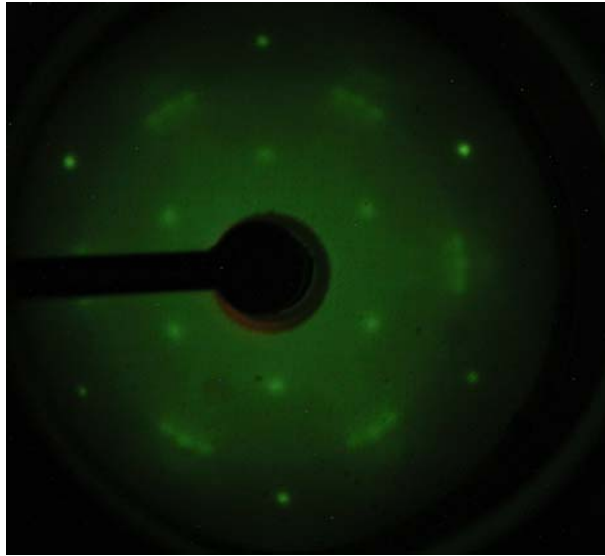


FIG. 5.7: Diagramme LEED ( $E = 98 \text{ eV}$ ) d'une couche ultramince d'alumine sur  $\text{Ni}(111)$ . Cette couche a été obtenue après oxydation à température ambiante ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ torr}$ , exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K d'une couche ultramince de  $\text{NiAl}(110)$  formée sur  $\text{Ni}(111)$  à partir d'un dépôt de 13,4 MC d'Al.

## 5.3 Oxydation de couches minces d'Al déposées sur $\text{Ni}(111)$

Nous avons également cherché à savoir si la formation préalable d'une couche alliée ordonnée, que ce soit  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  ou  $\text{NiAl}(110)$ , était une étape indispensable pour obtenir une couche ultramince épitaxiée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  sur  $\text{Ni}(111)$ . Pour ce faire, une couche mince de 7,5 MC d'Al déposée (à 130 K) sur le substrat de  $\text{Ni}(111)$  a été oxydée sous une pression partielle d'oxygène égale à  $10^{-6} \text{ torr}$  (exposition = 1000 L) puis recuite à 1000 K pendant 15 minutes.

Dans ce cas, l'oxydation n'a pas été faite à 300 K mais à une température inférieure (environ 250 K) de façon à minimiser l'interdiffusion et la formation d'alliage Al-Ni (voir Chapitre 4) afin de parvenir à oxyder une zone de surface composée d'Al pur.

Dans cette procédure, nous avons, comme toujours, analysé par AES et LEED l'état de la surface juste avant son oxydation, et nous avons effectivement constaté qu'il s'agissait d'Al pur, mal structuré.

### 5.3.1 Composition et épaisseur de la couche d'oxyde : analyses par AES, RBS et NRA

Le spectre AES obtenu est de nouveau très similaire à ceux obtenus après oxydation et recuit d'une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  ou d'une couche mince de  $\text{NiAl}(110)$  (voir Figure 5.1(c)).

Les résultats concernant la composition et l'épaisseur de la couche d'oxyde ainsi formée sont également similaires à ceux décrits dans les sections précédentes. En effet, après l'étape de recuit à 1000 K, la quantité d'Al (déduite de l'analyse des spectres RBS) est égale à  $(2,5 \pm 0,3) \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> et la quantité d'O (déduite de l'analyse des spectres NRA) est égale à  $(3,0 \pm 0,3) \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>. Dans la couche mince d'oxyde les fractions atomiques globales d'Al et d'O sont donc respectivement égales à  $x_{\text{Al}} = 0,45 \pm 0,05$  et  $x_{\text{O}} = 0,55 \pm 0,05$ . De nouveau, on peut remarquer que ces stœchiométries sont compatibles avec celle d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec ici aussi une tendance à la surstœchiométrie en Al.

La quantité absolue d'oxygène mesurée dans cette couche d'oxyde  $(3,0 \pm 0,3) \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup> correspond ici parfaitement à deux plans compacts d'oxygène dans l'alumine  $\alpha$  (ou  $\gamma$ ) massive.

Enfin, l'analyse du pic de surface Ni sur les spectres RBS en canalisation montre que le nombre d'atomes de Ni déplacés de leur site cristallographique à l'interface cristal/oxyde, suite à la formation de la couche d'oxyde, est inférieur à  $1 \times 10^{15}$  Ni/cm<sup>2</sup>. La désorganisation de la surface de Ni induite par la présence de la couche d'oxyde est donc très faible.

### 5.3.2 Structure de la couche d'alumine : analyse par LEED

Le diagramme LEED obtenu (Figure 5.8) est très différent de celui obtenu pour l'oxydation d'une couche ultramince de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  (Figure 5.4) mais semble assez similaire à celui obtenu pour l'oxydation d'une couche mince de  $\text{NiAl}(110)$  (Figure 5.7).

Comme précédemment, nous voyons apparaître dès les basses énergies les taches fines caractéristiques du substrat de Ni(111). La surstructure associée à la couche d'oxyde obtenue avec cette nouvelle procédure de préparation est encore à l'étude à l'heure actuelle.

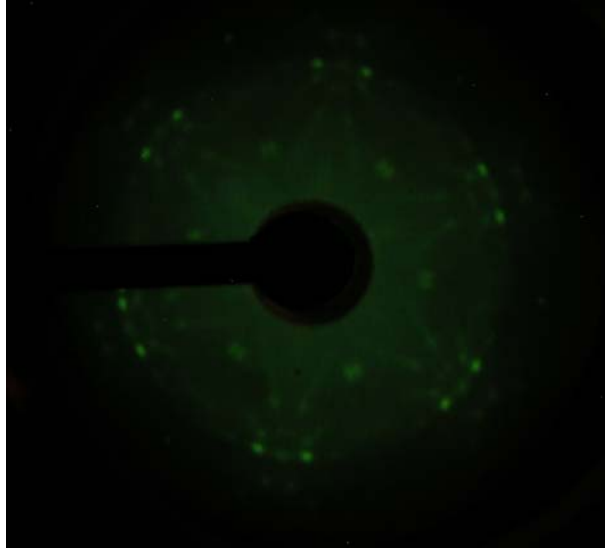


FIG. 5.8: Diagramme LEED ( $E = 98$  eV) d'une couche ultramince d'alumine sur Ni(111). Cette couche a été obtenue après oxydation vers 250 K ( $P(O_2) = 10^{-6}$  torr, exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K de 7,5 MC d'Al déposé sur Ni(111).

## 5.4 Tentatives d'épaississement de la couche d'alumine épitaxiée sur Ni(111)

A plusieurs reprises, nous avons tenté d'accroître l'épaisseur des couches d'oxyde épitaxiées qui nous semblaient les mieux structurées, c'est-à-dire celles obtenues par oxydation et recuit de couches ultraminces de  $Ni_3Al(111)$  sur Ni(111) (décrites en Section 5.1).

L'objectif était d'accroître l'épaisseur de ces couches tout en préservant leur qualité cristalline et leur planéité (qui reste à vérifier par des analyses en STM ou AFM). Cela permettrait notamment, d'un point de vue fondamental, d'analyser l'influence de l'épaisseur de ces couches sur leur structure électronique et leurs propriétés physiques. D'un point de vue technologique, on peut envisager d'éventuelles applications des couches ultraminces épitaxiées d'alumine en magnétisme, comme barrières isolantes

de jonctions tunnel magnétiques. Or, avec les modes préparatoires décrits précédemment dans ce chapitre, l'épaisseur de la couche cristalline d'alumine est toujours d'environ 5 Å. Cette épaisseur semble insuffisante pour que la couche d'oxyde soit une barrière isolante efficace. Pour aller au-delà de cette épaisseur, nous avons réitéré la procédure décrite en Section 5.1, en redéposant (à 300 K)  $1,4 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> sur une couche ultramince épitaxiée d'alumine, comprenant déjà  $2,3 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>. L'analyse du diagramme LEED obtenu juste après le second dépôt d'Al (non présenté ici) met en évidence une déstructuration de la couche d'alumine par l'Al redéposé. Une fois ce second dépôt effectué, nous avons à nouveau procédé aux phases d'oxydation à 300 K puis de recuit à 1000 K. L'analyse des spectres RBS et NRA montre que la couche d'oxyde finalement obtenue comprend  $(3,3 \pm 0,2) \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> et  $(4,8 \pm 0,2) \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>, ce qui correspond à des fractions atomiques  $x_{Al} = 0,41 \pm 0,03$  et  $x_O = 0,59 \pm 0,03$  et à une quantité d'oxygène correspondant maintenant typiquement à trois plans compacts d'oxygène ( $4,5 \times 10^{15}$  O/cm<sup>2</sup>) dans l'alumine  $\alpha$  ou  $\gamma$  massives.

Cette procédure a donc effectivement permis d'obtenir un oxyde avec une stœchiométrie très voisine de celle de l'alumine et globalement plus épais ( $\sim 7,5$  Å) qu'avant le second dépôt. Cependant, l'analyse du diagramme LEED obtenu après le recuit (non présenté ici) montre que la couche d'oxyde est mal structurée et probablement hétérogène en épaisseur. Il est clair que, pour aboutir à des conclusions plus précises, des études complémentaires en microscopie à champ proche seraient nécessaires.

Cette voie de redépôt sur couche préformée nous paraît intéressante à explorer, notamment en essayant de déposer, lors du second dépôt, une quantité d'Al de l'ordre de  $3 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup>. On peut ainsi espérer doubler l'épaisseur de la couche d'alumine en formant un nouveau "bi-plan" d'oxygène sur celui déjà formé après un seul dépôt. On peut alors espérer obtenir une couche aussi bien structurée qu'avant le second dépôt.

Nous avons également tenté d'oxyder à plus haute température (750 K) une couche d'Al pur (6 MC) redéposée sur une couche préformée d'alumine épitaxiée. Nous avons constaté qu'il se produit, lors de cette mise en température, une interdiffusion de Ni et Al à travers la couche ultramince d'alumine. Cette dernière s'avère donc ne pas être une barrière de diffusion efficace. Cette interdiffusion a conduit à la formation d'une couche de NiAl(110) sur le substrat de Ni(111), ce qui est cohérent avec nos résultats sur la formation d'alliage décrits au Chapitre 4. Nous avons ainsi retrouvé la situation déjà présentée à la Section 5.2.

## 5.5 Résumé – discussion des résultats obtenus sur les couches ultraminces d'alumine formées sur Ni(111)

Nous avons présenté dans ce chapitre des couches ultraminces d'oxyde formées sur Ni(111). Elles ont été obtenues à partir de couches bimétalliques Al-Ni de différentes compositions et de différents états structuraux, formées en partant d'un dépôt d'Al sur Ni(111) toujours suivi de la même procédure d'oxydation (vers 300 K, exposition de 1000 L d'O<sub>2</sub>) et d'une étape de recuit d'une quinzaine de minutes à 1000 K.

Il s'avère que ces couches d'oxyde ont comme propriétés communes d'être binaires (aucune présence d'atome de Ni n'a pu y être décelée), d'avoir une stœchiométrie très voisine de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et une épaisseur correspondant à deux plans compacts d'oxygène dans l'alumine  $\alpha$  (ou  $\gamma$ ) massive, c'est-à-dire environ 5 Å. Néanmoins, il est possible qu'il existe dans ces couches, par rapport à Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, une surstœchiométrie en Al, la fraction atomique d'Al dans la couche pouvant être comprise entre  $x_{Al} = 0,4$  et  $x_{Al} = 0,5$ . Ces propriétés semblent d'ailleurs être communes à l'ensemble des couches d'oxydes obtenues, par d'autres auteurs, en oxydant diverses faces de monocristaux massifs de Ni<sub>3</sub>Al ou NiAl.

Par contre, il apparaît clairement que le détail du protocole de formation et structuration des couches bimétalliques avant oxydation influe sur la structure de la couche d'alumine formée sur Ni(111). Les trois voies que nous avons explorées pour l'instant ont conduit à des couches structurées différemment, ces structures étant peut-être reliées à des stœchiométries légèrement différentes (avec dans tous les cas  $0,4 < x_{Al} < 0,5$ ). La couche qui semble la mieux structurée (voir Figure 5.4) est celle obtenue en oxydant une couche ultramince de Ni<sub>3</sub>Al(111) sur Ni(111) à partir d'un dépôt d'Al, de moins de 4,5 MC. L'analyse du diagramme LEED a révélé dans ce cas une surstructure relativement simple, à savoir  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ , qui n'avait jusqu'à présent été mentionnée dans aucune publication consacrée à l'oxydation de systèmes Al-Ni.

Nous constatons, sans pour l'instant pouvoir l'expliquer, le fait que la structure de ces couches d'alumine, pourtant toujours au contact direct du substrat de Ni(111), dépend de l'état de la couche alliée avant oxydation, et ce malgré le recuit ultérieur à 1000 K. Il est difficile d'interpréter cet état de fait qui résulte d'un processus complexe, le recuit à 1000 K conduisant simultanément à la structuration de l'alumine et à la dissolution de la partie non oxydée de la couche sur laquelle elle s'est d'abord formée.

En ce qui concerne nos tentatives d'"épaississement" de la couche d'alumine, elle n'ont pour l'instant pas abouti, mais une piste est présentée dans la Section 5.4.

Enfin comme cela a déjà été dit, les résultats présentés dans ce chapitre appellent certainement des expériences complémentaires par d'autres méthodes d'analyse (STM, AFM, SPA-LEED, XPS, GIXD...), permettant d'aboutir à des interprétations plus fines

en ce qui concerne la morphologie (planéité, facettage...) et la structure des couches d'alumine sur Ni(111).



# Chapitre 6

## Conclusion générale

La première partie de ce travail était consacrée à l'étude de la formation de couches minces et ultraminces d'alliage Al-Ni, après dépôt d'Al sur un monocristal de Ni(111). Les résultats majeurs obtenus concernent aussi bien la nature et la structure des alliages formés dans l'état "métastable" avant dissolution, que leur cinétique de formation.

Une transition dans la croissance a été mise en évidence pour une épaisseur critique du dépôt d'aluminium égale à 4,5 MC. Le composé ordonné Ni<sub>3</sub>Al, qui se forme en deçà de cette épaisseur, a la même structure et quasiment le même paramètre de maille que le substrat de Ni : il croît donc naturellement en épitaxie contrainte sur ce dernier. Il peut paraître curieux que la croissance de la couche de Ni<sub>3</sub>Al s'interrompe lorsque cette couche atteint une épaisseur de 3,8 nm, incluant alors tous les atomes du dépôt critique d'Al. S'en suit alors la croissance de NiAl, de structure et de paramètre de maille très différents de Ni<sub>3</sub>Al. La relation d'épitaxie de ce composé avec la couche de Ni<sub>3</sub>Al sous-jacente est donc naturellement complexe, avec notamment trois variants à 120° les uns des autres. Cette transition de croissance peut trouver son origine dans un éventuel relâchement des contraintes dans la couche de Ni<sub>3</sub>Al. Toutefois, nous envisagerons ci-dessous une autre explication qui nous paraît plus plausible.

En ce qui concerne la cinétique de formation, l'évolution en fonction du temps de recuit (à T = 603 K) des profils de concentration obtenus pour le dépôt "épais" de  $201 \times 10^{15}$  Al/cm<sup>2</sup> (voir Tableau 4.6 du Chapitre 4) nous a permis de mettre en évidence une croissance hétérogène, sans avancée de front plan. Du Ni est observé très rapidement jusqu'à la surface de la couche : nous avons attribué cet effet à de la diffusion intergranulaire. Puis la composition moyenne en Ni augmente lentement, probablement *via* de la diffusion intragranulaire. Nous avons également constaté un très fort ralentissement de la cinétique lorsque la concentration moyenne en Ni dans la couche en croissance augmente. Ce comportement a été attribué à l'hétérogénéité du processus de croissance.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction de ce mémoire, nous avons systématiquement étudié l'influence des différents paramètres jouant sur la formation des



couches minces d'alliage, à savoir : l'épaisseur et la température du dépôt, la température et le temps de recuit. Pour caractériser les couches en formation, nous avons mis en œuvre plusieurs techniques d'analyse, soit *in situ* dans la chambre à ultravide (RBS, canalisation d'ions, NRP, AES et LEED), soit *ex situ* (AFM et XRD). L'utilisation de ces techniques complémentaires nous a permis de déterminer la composition et la structure, à la fois en surface et en volume, de la couche alliée formée. Nos travaux sont donc beaucoup plus systématiques que ceux déjà présentés dans la littérature sur le sujet. Il y a des similitudes avec certains résultats observés antérieurement mais également des différences troublantes. Tout d'abord, la formation d'une couche ordonnée et épitaxiée de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  a déjà été observée pour des dépôts ultraminces d'Al (épaisseur de l'ordre d'un nanomètre) sur un monocristal de  $\text{Ni}(100)$  [47–49]. Notons que les techniques d'analyse de "volume" que nous avons utilisées ont permis de démontrer qu'il s'agit bien d'une couche tridimensionnelle et non d'un alliage de surface. Suivant la face considérée, nous constatons des différences importantes en ce qui concerne les températures de début de formation, de structuration et de dissolution de la couche alliée. Nos mesures montrent que ces températures sont beaucoup plus basses pour des alliages formés sur la face (111) que pour ceux formés sur la face (100) [47–49]. Néanmoins, pour des dépôts d'Al plus épais effectués sur la face (100) [51], l'alliage se forme à des températures beaucoup plus proches de celles que nous mesurons sur la face (111).

Il nous semble possible que ces contradictions apparentes aient la même origine que la transition dans la croissance que nous avons observée. La formation d'une couche alliée nécessite le transport d'atomes de Ni et/ou d'Al. Admettons qu'en présence d'un excès de Ni, par exemple au contact du substrat, la formation de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  soit favorisée et se produise donc en début de croissance. Admettons de plus que ce composé constitue une barrière particulièrement efficace au transport de l'Al. Lorsque la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  devient compacte et tend à se structurer, le seul transport possible devient celui du Ni qui, après traversée de la couche, se trouve dans un environnement riche en Al dans lequel la formation de  $\text{NiAl}$  serait favorisée. Ceci pourrait donc expliquer la transition de croissance : l'épaisseur maximale de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  serait celle pour laquelle cette couche deviendrait compacte. Cette hypothèse peut également expliquer les différences observées dans les températures de formation par les différents auteurs. Supposons que la couche de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  devienne compacte à une épaisseur plus faible sur la face (100) de Ni. Ceci ralentirait sa croissance ce qui nécessiterait alors des températures plus élevées reportées dans les références [47–49]. Dans le cas de la référence [51], les auteurs ont volontairement perturbé, par érosion ionique, la surface (100) du substrat de Ni avant le dépôt d'Al. Dans ces conditions, le film de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  qui se forme est très probablement granulaire, permettant un transport intergranulaire de l'Al qui peut se produire à des températures plus basses que celles relevées par [47–49]. Ce transport de l'Al dans un environnement riche en Ni permettrait également une croissance de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  sur des épaisseurs bien plus importantes que celles que nous avons observées ; c'est bien ce que constatent ces auteurs. Il reste cependant une différence que nous ne parvenons pas à expliquer : contrairement à nous, les auteurs de la référence [51] observent une croissance par avancée de fronts plans.

Tous les résultats que nous venons de discuter ont été obtenus pour un dépôt d'Al sur un monocristal de Ni. Il est intéressant de signaler que dans le cas de bicouches polycristallines Ni-Al [113, 114], les auteurs ont observé, à l'interface, la croissance de  $\text{NiAl}_3$ , avec une cinétique classique en  $t^{1/2}$ . Ce composé et cette cinétique simple n'ont jamais pu être observés sur des substrats monocristallins de Ni. Ce résultat confirme qu'aussi bien la nature des produits formés que les processus conduisant à leur formation dépendent fortement de la nature cristalline et de la morphologie du système avant réaction.

La deuxième partie de ce travail de thèse porte sur l'oxydation de ces couches alliées épitaxiées sur Ni(111). Elle constitue la première étape de l'étude des couches d'alumine ainsi obtenues, en vue, notamment, de leur utilisation comme support d'agrégats métalliques. Nous avons ainsi réussi à former des couches ultraminces d'alumine épitaxiées sur la surface de Ni(111). Ces couches ont été obtenues à partir de différents états initiaux, tous résultant d'un dépôt d'Al sur Ni(111), après oxydation au voisinage de la température ambiante suivie d'un recuit à haute température (1000 K). Trois protocoles expérimentaux ont été utilisés : les couches minces formées sur le substrat de Ni étaient, avant oxydation, soit du  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  épitaxié, soit une surcouche de  $\text{NiAl}(110)$  (tridomaine), soit un simple dépôt d'Al mal cristallisé.

Des mesures par RBS et NRA ont permis de déterminer les quantités absolues d'aluminium et d'oxygène participant à la couche d'oxyde. Dans tous les cas, la stœchiométrie de cette couche est voisine de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , avec une légère surstœchiométrie en Al. La quantité d'O mesurée correspond, quant à elle, à celle de deux plans compacts d'oxygène dans l'alumine  $\alpha$  (ou  $\gamma$ ) massive. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour l'oxydation de monocristaux de  $\text{Ni}_3\text{Al}$  ou de  $\text{NiAl}$  [64]. De plus, nous avons montré que la quantité d'oxygène incorporé ne dépend ni de la température d'oxydation (comprise entre 300 et 750 K), ni de la température du recuit ultérieur, ni de la quantité d'Al participant à la couche alliée. Lors du recuit à haute température, tous les atomes d'aluminium non liés à ceux d'oxygène quittent la région superficielle par diffusion dans le volume du cristal de Ni. Ce comportement était attendu puisque nous avons observé, dans la première partie de nos travaux, une dissolution des couches alliées dans Ni au-dessus de 800 K.

Le recuit à haute température conduit par ailleurs à une épitaxie de la couche d'alumine sur le substrat de Ni. La structure de la surface, analysée uniquement par LEED, diffère suivant la nature de la couche oxydée. Elle est également différente de celles obtenues par d'autres auteurs pour un film ultramine d'alumine formé sur un monocristal de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  ou sur un monocristal de  $\text{NiAl}(110)$  après une oxydation et un recuit similaires. On obtient notamment une couche d'alumine épitaxiée de structure assez simple mais originale en oxydant une couche ultramine de  $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$  sur Ni(111), à savoir :  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ . L'étonnante diversité des structures cristallographiques des couches d'alumine que nous avons obtenues est probablement due au fait

que, lors du recuit à haute température, se produisent simultanément la cristallisation de l'oxyde et la dissolution de l'alliage non oxydé.

Motivés par l'intérêt fondamental de l'influence de l'épaisseur d'un oxyde cristallin sur ses propriétés physiques et par un éventuel intérêt pour l'utilisation de ces oxydes comme barrières isolantes dans des jonctions tunnel magnétiques, nous avons fait quelques tentatives d'"épaississement" des couches d'alumine précédemment formées. Nous avons montré qu'il était possible, en redéposant puis en réoxydant de l'Al sur la couche d'alumine épitaxiée, d'obtenir des couches d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  plus épaisses mais peu structurées. Nous pensons à présent explorer plus en avant le protocole en "deux dépôts" explicité dans la Section 5.4 (Chapitre 5) afin d'obtenir des couches d'alumine plus épaisses et bien structurées.

Enfin, même si les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions nous ont permis d'aboutir à des conclusions claires sur la stœchiométrie et l'épaisseur moyenne de ces couches d'oxyde, il est évident que des expériences complémentaires, aussi bien en microscopies à champ proche qu'en utilisant les diverses possibilités offertes par le rayonnement synchrotron, seront nécessaires pour mieux déterminer la morphologie et la structure de ces couches d'alumine épitaxiées sur Ni(111).

# Annexe A

## Détermination théorique de l'angle critique de canalisation

La valeur de l'angle critique de canalisation  $\Psi_c$ , caractéristique de l'amplitude du domaine angulaire où s'exerce l'effet de canalisation, peut être déterminée théoriquement en considérant qu'au premier ordre la trajectoire des ions canalisés est gouvernée par un *potentiel de corde* continu créé par les rangées cristallines. Ce potentiel est obtenu par intégration le long d'une rangée du potentiel interatomique caractérisant les collisions binaires ion-atome, c'est-à-dire d'un potentiel coulombien écranté de type Thomas-Fermi :

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \Phi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{A.1})$$

$Z_1$  et  $Z_2$  sont respectivement les numéros atomiques de l'ion incident et de l'atome cible, avec  $e^2 = q_e^2 / (4\pi\epsilon_0) = 14,4 \text{ eV}\text{\AA}$ , où  $q_e$  est la charge de l'électron et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $r$  est la distance à la rangée et  $\Phi$  une fonction d'écran caractérisée par un rayon d'écrantage  $a$ .

Une bonne approximation du potentiel de corde a été proposée par Lindhard [111] :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{d} \ln\left(1 + \frac{3a^2}{r^2}\right) \quad (\text{A.2})$$

Ce potentiel décroît rapidement lorsque  $r$  croît et une bonne approximation de  $\Psi_c$  est obtenue en écrivant qu'il s'agit de l'angle permettant à un ion entrant dans le cristal dans une région de faible potentiel ( $r \gg a$ ) de se rapprocher des rangées à une distance de l'ordre de  $\rho$ , et donc de pouvoir être rétrodiffusé par des atomes du cristal. On trouve alors :

$$\Psi_c = \sqrt{\frac{2Z_1 Z_2 e^2}{Ed}} \quad (\text{A.3})$$

Si un cristal présente une mosaïcité de l'ordre de  $\Psi_c$ , les effets de canalisation seront très atténués, et on mesurera des valeurs du taux de rétrodiffusion minimal

$\chi_{min}$  très supérieures à celles correspondant à un cristal parfait. Les faibles valeurs de  $\chi_{min}$  mentionnées en Section 4.1.3.1, ainsi que leur dépendance vis-à-vis de l'énergie du faisceau incident, nous ont permis de conclure à une mosaïcité du cristal de Ni(111) que nous avons utilisé inférieure à  $0,1^\circ$ .

# Acronymes

- AES** : *Auger Electron Spectroscopy* – Spectroscopie des électrons Auger
- AFM** : *Atomic Force Microscopy* – Microscopie à force atomique
- ARUPS** : *Angular Resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* – Spectroscopie photoélectronique UV à résolution angulaire
- EELS** : *Electron Energy Loss Spectroscopy* – Spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons
- GIXD** : *Grazing Incidence X-ray Diffraction* – Diffraction des rayons X en incidence rasante
- HREELS** : *High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy* – Spectroscopie des pertes d'énergie d'électrons à haute résolution
- ISS** : *Ion Scattering Spectroscopy* – Spectroscopie de diffusion d'ions
- LEED** : *Low Energy Electron Diffraction* – Diffraction d'électrons lents
- LEIS** : *Low Energy Ion Scattering* – Diffusion d'ions de basse énergie
- MEIS** : *Medium Energy Ion Scattering* – Diffusion d'ions de moyenne énergie
- NICISS** : *180°-Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy* –
- NRA** : *Nuclear Reaction Analysis* – Analyse par réaction nucléaire
- NRP** : *Nuclear Resonance Profiling* – Profilage par réaction nucléaire résonante
- RBS** : *Rutherford Backscattering Spectrometry* – Spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford
- SPA-LEED** : *Spot Profile Analysis Low Energy Electron Diffraction* – Diffraction d'électrons lents à profil de taches
- STM** : *Scanning Tunneling Microscopy* – Microscopie à effet tunnel
- STS** : *Scanning Tunneling Spectroscopy* – Spectroscopie à effet tunnel
- SXRD** : *Surface X-ray Diffraction* – Diffraction des rayons X de surface
- UPS** : *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* – Spectroscopie photoélectronique UV
- XPS** : *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* – Spectroscopie photoélectronique X
- XRD** : *X-ray Diffraction* – Diffraction des rayons X



# Publications relatives à ce travail

*"Growth of Ni-Al alloys on Ni(111) : I) Formation of epitaxial Ni<sub>3</sub>Al from ultra-thin Al deposits"*

S. Le Pévédic, D. Schmaus, C. Cohen, Surface Science 600 (2006) 565–576.

*"Growth of Ni-Al alloys on Ni(111) : II) Formation of NiAl over a given Ni<sub>3</sub>Al interfacial layer"*

S. Le Pévédic, D. Schmaus, C. Cohen, Surface Science 601 (2007) 395–410.





# Références

- [1] W.R. Tyson, W.A. Miller, "*Surface free energies of solid metals : Estimation from liquid surface tension measurements*", Surf. Sci. 62 (1977) 267.
- [2] M. Hansen, K. Anderko, "*Constitution of Binary Alloys*", second ed., Genium, New York, 1985, p. 119.
- [3] A.J. Bradley, A. Taylor, "*An X-Ray Analysis of the Nickel-Aluminium System*", Proc. Roy. Soc. (London) A159 (1937) 56.
- [4] A.J. Bradley, A. Taylor, "*The crystal structures of  $Al_3Ni$  and  $Al_3Ni_2$* ", Phil. Mag. 23 (1937) 1049.
- [5] F.Z. Chrifi-Alaoui, M. Nassik, K. Mahdouk, J.C. Gachon, "*Enthalpies of formation of the Al-Ni intermetallic compounds*", J. of Alloys and Compounds 364 (2004) 121.
- [6] K. Rzyman, Z. Moser, R.E Watson, M. Weinert, "*Enthalpies of formation of  $Ni_3Al$  : experiment versus theory*", J. Phase Equilib. 17 (1996) 173.
- [7] K. Rzyman, Z. Moser, R.E Watson, M. Weinert, "*Enthalpies of formation of AlNi : experiment versus theory*", J. Phase Equilib. 19 (1998) 106.
- [8] L. Kauffman, H. Nesor, "*Calculation of superalloy phase diagrams*", Metall. Trans. 5 (1974) 1623.
- [9] Y. Wang, Z.-K. Liu, L.-Q. Chen, "*Thermodynamic properties of Al, Ni, NiAl and  $Ni_3Al$  from first-principles calculations*", Acta Materialia 52 (2004) 2665.
- [10] C. Colinet, A. Bessoud, A. Pasturel, "*A tight-binding analysis of cohesive properties of the Ni-Al system*", J. Phys. Condens. Matter 1 (1989) 5837.
- [11] P.D. Desai, "*Thermodynamic properties of selected binary aluminum alloy systems*", J. Phys. Chem. Ref. Data 16 (1987) 109.
- [12] A. Pasturel, M. Colinet, A.T Paxton, M. van Schilfrarde, "*First-principles determination of the Ni-Al phase diagram*", J. Phys. Condens. Matter 4 (1992) 945.
- [13] P. Nash, O. Kleppa, "*Composition dependence of the enthalpies of formation of NiAl*", J. Alloys Comp. 321 (2001) 228.
- [14] J. Wang, H.J. Engell, "*Investigation of the thermodynamic properties of Ni-Al intermetallic compounds by an EMF method*", Steel Res. 63 (1992) 320.
- [15] D. Sondericker, F. Jona, P.M. Marcus, "*Atomic structure of alloy surfaces. II.  $Ni_3Al(111)$* ", Phys. Rev. B 34 (1986) 6770.
- [16] D.R. Mullins, S.H. Overbury, "*The structure and composition of the NiAl(110) and NiAl(100) surfaces*", Surf. Sci. 199 (1988) 141.
- [17] H.L. Davis, J.R. Noonan, "*Rippled relaxation in the (110) surface of the ordered metallic alloy NiAl*", Phys. Rev. Lett. 54 (1985) 566.
- [18] R.P. Blum, D. Ahlbehrendt, H. Niehus, "*Preparation-dependent surface composition and structure of NiAl(001) : SPA-LEED and NICISS study*", Surf. Sci. 366 (1996) 107.

- [19] H. Niehus, W. Raunau, K. Besocke, R. Spitzl, G. Comsa, "Surface structure of NiAl(111) determined by ion scattering and scanning tunneling microscopy", Surf. Sci. Lett. 225 (1990) 8.
- [20] K. Badura-Gergen, H.E. Schaefer, "Thermal formation of atomic vacancies in Ni<sub>3</sub>Al", Phys. Rev. B 56 (1997) 3032.
- [21] A. Taylor and N.J. Doyle, "Further studies on the nickel-aluminium system. I.  $\beta$ -NiAl and  $\delta$ -Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> phase fields", J. Appl. Crystallogr. 5 (1972) 201.
- [22] M.J. Cooper, "An investigation of the ordering of the phases CoAl and NiAl", Philos. Mag. 8 (1963) 805.
- [23] C.L. Fu, Y.-Y. Ye, M.H. Yoo, K.M. Ho, "Equilibrium point defects in intermetallics with the B2 structure : NiAl and FeAl", Phys. Rev B 48 (1993) 6712.
- [24] B. Meyer, M. Fähnle, "Atomic defects in the ordered compound B2-NiAl : A combination of ab initio electron theory and statistical mechanics", Phys. Rev B 59 (1999) 6072.
- [25] P.A. Korzhavyi, A.V. Ruban, A.Y. Lozovoi, Yu.Kh. Velikov, I.A. Abrikosov, B. Johansson, "Constitutional and thermal point defects in B2 NiAl", Phys. Rev B 61 (2000) 6003.
- [26] A. Alavi, A.Y. Lozovoi, M.W. Finnis, "Pressure-Induced Isostructural Phase Transition in Al-Rich NiAl Alloys", Phys. Rev Lett. 83 (1999) 979.
- [27] X. Ren, K. Otsuka, M. Kogachi, "Do "constitutional vacancies" in intermetallic compounds exist ?", Scr. Mater. 41 (1999) 907.
- [28] X. Ren, K. Otsuka, "A unified model for point-defect formation in B2 intermetallic compounds", Phil. Mag. A 80 (2000) 467.
- [29] H.-E. Schaefer, K. Frenner, R. Würschrum, "Time-Differential Length Change Measurements for Thermal Defect Investigations : Intermetallic B2-FeAl and B2-NiAl Compounds, a Case Study", Phys. Rev Lett. 82 (1999) 948.
- [30] K.F. McCarty, J.A. Nobel, N.C. Bartelt, "Vacancies in solids and the stability of surface morphology", Nature 412 (2001) 622.
- [31] R. Pretorius, R. de Reus, A.M. Vredenberg et F.W. Saris, "Use of the effective heat of formation rule for predicting phase formation sequence in Al-Ni systems", Mater. Lett. 9 (1990) 494.
- [32] R. Pretorius, A.M. Vredenberg, F.M. Saris, "Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule", J. Appl. Phys. 70 (1991) 3636.
- [33] Y. Adda, J. Philibert, "La diffusion dans les solides – Tome 1", Bibliothèque des sciences et techniques nucléaires – Presses universitaires de France, 1966.
- [34] L.N. Larikov, V.V. Geichenko, V.M. Falchenko, "Diffusion processes in ordered alloys", traduit par NBS et NSF, New Dehli, Inde, Amerind. Publ. Co, 1975, p 118.
- [35] H. Yasuda, H. Nakajima, M. Koiwa, "Diffusion in L1<sub>2</sub>-type intermetallic compounds", Defect Diffusion Forum 95-98 (1993) 823.
- [36] K. Hoshino, S.J. Rothman, R.S. Averback, "Tracer diffusion in pure and boron-doped Ni<sub>3</sub>Al", Acta Metall. 36 (1988) 1271.
- [37] G.F. Hancock, "Diffusion of nickel in alloys based on the intermetallic compound Ni<sub>3</sub>Al", Physica Status Solidi (a) 7 (1971) 535.
- [38] M.B. Bronfin, G.S. Bulatov, I.A. Drugova, Fiz. Metal. Metalloved 40 (1975) 363.
- [39] H.B. Huntington, N.C. Miller, V. Nerses, "Self-diffusion in 50-50 Gold-Cadmium", Acta Metall. 9 (1961) 749.
- [40] I.V. Belova, G.E. Murch, "A theory of diffusion in the L1<sub>2</sub> structure II : tracer and chemical diffusion", J. Phys. Chem. Solids 58 (1997) 311.
- [41] M. Watanabe, Z. Horita, T. Sano, M. Nemoto, "Electron Microscopy study of Ni/Ni<sub>3</sub>Al diffusion-couple interface – II : diffusivity measurement", Acta Metall. Mater. 42 (1994) 3389.

- [42] S. Divinski, Chr. Herzig, "On the six-jump cycle mechanism of self-diffusion in NiAl", *Intermetallics* 8 (2000) 1357.
- [43] Y. Mishin, A.Y. Lozovoi, A. Alavi, "Evaluation of diffusion mechanisms in NiAl by embedded-atom and first-principles calculations", *Phys. Rev. B* 67 (2003) 014201.
- [44] S. Frank, S.V. Divinski, U. Södervall, Chr. Herzig, "Ni tracer diffusion I the B2-compound NiAl : influence of temperature and composition", *Acta Materialia* 49 (2001) 1399.
- [45] A. Paul, A.A. Kodentsov, F.J.J. van Loo, "On diffusion in the  $\beta$ -NiAl phase", *J. Alloy Compd.* 403 (2005) 147.
- [46] H. Wei, X. Sun, Q. Zheng, H. Guan, Z. Hu, "Estimation of the interdiffusivity of the NiAl phase in Ni-Al binary system", *Acta Materialia* 52 (2004) 2645.
- [47] S.H. Lu, D. Tian, Z.Q. Wang, Y.S. Li, F. Jona, P.M. Marcus, "Epitaxial ordered-alloy formation through surface reactions : Al on Ni(001)", *Solid State Commun.* 67 (1988) 325.
- [48] D.J. O'Connor, M. Draeger, A.M. Molenbroek, Y.G. Shen, "Formation of Ni(100)-Al surface alloy", *Surf. Sci.* 357-358 (1996) 202.
- [49] A. Wehner, Y. Jelizova, R. Franchy, "Growth and oxidation of a Ni<sub>3</sub>Al alloy on Ni(100)", *Surf. Sci.* 531 (2003) 287.
- [50] P. Hahn, M.F. Bertino, J.P. Toennies, M. Ritter, W. Weiss, "Structure and reaction properties of thin Al films deposited on Ni(110)", *Surf. Sci.* 412-413 (1998) 82.
- [51] R.J. Tarento, G. Blaise, "Studies of the first steps of thin film interdiffusion in the Al-Ni system", *Acta Metall.* 37 (1989) 2305.
- [52] O.L. Warren, P.A. Thiel, "Structural determination of a NiO(111) film on Ni(100) by dynamical low-energy electron-diffraction analysis", *J. Chem. Phys.* 100 (1994) 659.
- [53] F. Rohr, K. Wirth, J. Libuda, D. Cappus, M. Bäumer, H.-J. Freund, "Hydroxyl driven reconstruction of the polar NiO(111) surface ", *Surf. Sci.* 315 (1994) L977.
- [54] D. Cappus, C. Xu, D. Ehrlich, B. Dillmann, C.A. Jr Ventrice, K. Al-Shamery, H. Kuhlbeck, H.-J. Freund, "Hydroxyl groups on oxide surfaces : NiO(100), NiO(111) and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)", *Chem. Phys.* 177 (1993) 533.
- [55] N. Kitakatsu, V. Maurice, C. Hinnen, P. Marcus, "Surface hydroxylation and local structure of NiO thin films formed on Ni(111)", *Surf. Sci.* 407 (1998) 36.
- [56] N. Kitakatsu, V. Maurice, P. Marcus, "Local decomposition of NiO ultra-thin films formed on Ni(111)", *Surf. Sci.* 411 (1998) 215.
- [57] T.J. Godin, J.P. LaFemina, "Atomic and electronic structure of the corundum ( $\alpha$ -alumina) (0001) surface", *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7691.
- [58] C. Noguera, "Polar oxide surfaces", *J. Phys. Condens. Matter* 12 (2000) R367.
- [59] M. Gautier, L. Pham Van, M.J. Guittet, J.P. Duraud, "Modifications of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surfaces induced by thermal treatments or ion bombardment", *Surf. Sci.* 250 (1991) 71.
- [60] M. Gautier, G. Renaud, L. Pham Van, B. Villette, M. Pollak, N. Thromat, F. Jolet, J.P. Duraud, " $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surfaces : atomic and electronic structure", *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 323.
- [61] P. Guenard, G. Renaud, A. Barbier, M. Gautier-Soyer, "Determination of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) surface relaxation and termination by measurements of Crystal Truncation Rods", *Surf. Rev. Lett.* 5 (1998) 321.
- [62] G. Renaud, B. Villette, I. Vilfan, A. Bourret, "Atomic structure of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) ( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R $\pm 9^\circ$  reconstruction", *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994) 1825.
- [63] J.E. Crowell, F.G. Chen, J.T. Yates Jr, "Surface sensitive spectroscopic study of the interaction of oxygen with Al(111) – Low temperature chemisorption and oxidation", *Surf. Sci.* 165 (1986) 37.

- [64] R. Franchy, "Growth of thin, crystalline oxide, nitride and oxinitride films on metal and metal alloy surfaces", Surf. Sci. Reports 38 (2000) 195-294.
- [65] R.M. Jaeger, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, M. Wuttig, W. Hoffmann, R. Franchy, H. Ibach, "Formation of a well-ordered aluminium oxide overlayer by oxidation of NiAl(110)", Surf. Sci. 259 (1991) 235.
- [66] J. Libuda, F. Winkelmann, M. Bäumer, H.-J. Freund, Th . Bertrams, H. Neddermeyer, K. Müller, "Structure and defects of an ordered alumina film on NiAl(110)", Surf. Sci. 318 (1994) 61.
- [67] J.-P. Jacobs, S. Reijne, R.J.M. Elfrink, S.N. Mikhailov, H.H. Brongersma, M. Wuttig, "Quantification of the composition of alloy and oxide surfaces using low-energy ion scattering", J. Vac. Sci. Technol. A 12 (1994) 2308.
- [68] M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, H.-J. Freund, "Atomic structure of antiphase domain boundaries of a thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on NiAl(110)", Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 256101.
- [69] A. Stierle, F. Renner, R. Streitel, H. Dosch, W. Drube, B.C. Cowie, "X-Ray diffraction study of the ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer on NiAl(110)", Science 303 (2004) 1652.
- [70] Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B.I. Lundqvist, S. Rupp, U. Rolander, "Theoretical structure determination of a complex material :  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Am. Ceram. Soc. 82 (1999) 1365.
- [71] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shihkin, L. Köhler, P. Varga, "Structure of the ultrathin aluminum oxide film on NiAl(110)", Science 308 (2005) 1440.
- [72] M. Schmid, M. Shihkin, G. Kresse, E. Napetschnig, P. Varga, M. Kulawik, N. Nilius, H.-P. Rust, H.-J. Freund, "Oxygen-deficient line defects in an ultrathin aluminum oxide film", Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 046101.
- [73] R.-P. Blum, D. Ahlbehrendt, H. Niehus, "Growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stripes in NiAl(001)", Surf. Sci. 396 (1998) 176
- [74] R.-P. Blum, H. Niehus, "Initial growth of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on NiAl(001)", Appl. Phys. A 66 (1998) S529.
- [75] N. Frémy, V. Maurice, P. Marcus, "Initial stages of growth of alumina on NiAl(001) at 1025 K", J. Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 669.
- [76] P.Gassmann, R. Franchy, H. Ibach, "Investigations on phase transitions within thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on NiAl(001) – HREELS on aluminium oxide films", Surf. Sci. 319 (1994) 95.
- [77] A. Stierle, V. Formoso, F. Comin, R. Franchy, "Surface X-Ray diffraction on the initial oxidation of NiAl(100)", Surf. Sci 467 (2000) 85.
- [78] R. Franchy, J. Masuch, P. Gassmann, "The oxidation of the NiAl(111) surface", Appl. Surf. Sci. 93 (1996) 317.
- [79] G.F. Cotterill, H. Niehus, D.J. O'Connor, "A STM study of the initial stages of oxidation of Ni<sub>3</sub>Al(110)", Surf. Rev. Lett. 3 (1996) 1355.
- [80] F. Qin, N.P. Magato, J.A. Kelber, D.R. Jennison, "Theory and experiments on the structure of  $\gamma$ Alumina films grown on Ni<sub>3</sub>Al", J. Mol. Catal A 228 (2005) 83.
- [81] U. Bardi, A. Atrei, G. Rovida, "Initial stages of oxidation of the Ni<sub>3</sub>Al alloy : structure and composition of the aluminium oxide overlayer studied by XPS, LEIS and LEED", Surf. Sci. 286 (1992) 87.
- [82] V. Podgursky, I. Costina, R. Franchy, "Ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown on Ni<sub>3</sub>Al(100)", Appl. Surf. Sci. 206 (2003) 29.
- [83] O. Kurnosikov, C.F.J. Flipse, H.J.M Swagten, B. Koopmans, W.J.M. de Jonge, "Superstructures on thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grown on Ni<sub>3</sub>Al(001)", Surf. Sci. 600 (2006) 4975.
- [84] C. Becker, J. Kandler, H. Raaf, R. Linke, T. Pesler, M. Dräger, M. Tanemura, K. Wandelt, "Oxygen adsorption and oxide formation on Ni<sub>3</sub>Al(111)", J. Vac. Sci. Technol. A 16(3) (1998) 1000.

- [85] S.G. Addepalli, B. Ekstrom, N. P. Magtoto, J.-S. Lin, J.A. Kelber, "*STM atomic-scale characterization of the  $\gamma'$ - $Al_2O_3$  film on  $Ni_3Al(111)$* ", Surf. Sci. 442 (1999) 385.
- [86] A. Rosenhahn, J. Schneider, J. Kandler, C. Becker, K. Wandelt, "*Interaction of oxygen with  $Ni_3Al(111)$  at 300 K and 1000 K*", Surf. Sci. 433-435 (1999) 705.
- [87] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, K. Wandelt, "*The formation of  $Al_2O_3$ -layers on  $Ni_3Al(111)$* ", Appl. Surf. Sci. 142 (1999) 169.
- [88] A. Rosenhahn, J. Schneider, C. Becker, K. Wandelt, "*Oxidation of a  $Ni_3Al(111)$  at 600, 800, and 1050 K investigated by scanning tunneling microscopy*", J. Vac. Sci. Technol. A 18(4) (2000) 1923.
- [89] T. Maroutian, S. Degen, C. Becker, K. Wandelt, R. Berndt, "*Superstructures and coincidences of a thin oxide film on a metallic substrate : a STM study*", Phys. Rev. B 68 (2003) 155414.
- [90] S. Degen, C. Becker, K. Wandelt, "*Thin alumina films on  $Ni_3Al(111)$  : a template for nanostructured Pd cluster growth*", Faraday Discuss. 125 (2004) 343.
- [91] S. Degen, A. Krupski, M. Kralj, A. Langner, C. Becker, M. Sokolowski, K. Wandelt, "*Determination of the coincidence lattice of an ultrathin  $Al_2O_3$  film on  $Ni_3Al(111)$* ", Surf. Sci. 576 (2005) L57.
- [92] G. Hamm, C. Barth, C. Becker, C. R. Henry, "*The surface structure of an ultrathin alumina film on  $Ni_3Al(111)$  : a dynamic scanning force microscopy study*", Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 126106.
- [93] G. Somerjai, "*Chemistry in two dimensions : Surfaces*", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1981.
- [94] W.K. Chu, J.W. Mayer and M.A. Nicolet, "*Backscattering Spectrometry*", Academic Press, New York, 1978.
- [95] L.C. Feldman, J.W. Mayer and S.T. Picraux, "*Material Analysis by Ion Channeling*", Academic Press, New York, 1982.
- [96] L.C. Feldman and J.W. Mayer, "*Fundamentals of surface and thin film analysis*", Elsevier Science, New York, 1986.
- [97] J.R. Tesmer, M. Natasi (Eds), "*Handbook of modern ion beam materials analysis*", Materials Research Society, Pittsburgh, 1995.
- [98] D. Schmaus, I.C. Vickridge, "*Analytical Methods for Corrosion Science and Engineering*", edited by P. Marcus and F. Mansfeld (CRC, Taylor Francis group), Boca Raton, London, New York, Singapore, 2006.
- [99] J.F. Ziegler, *Stopping powers and ranges of ions in all elements. Vol.3 : Hydrogen ; Vol.4 : Helium ; Vol. 5 and 6 : Heavy ions.*, Pergamon Press, New York.
- [100] <http://www.mfa.kfki.hu/sigmabase/>
- [101] G. Amsel, E. d'Artemare, E. Girard, "*A simple, digitally controlled, automatic, hysteresis free, high precision energy scanning system for Van de Graaff type accelerators. I. Principle, results and applications*", Nucl. Instrum. Methods Res. 205 (1983) 5.
- [102] J.C. Bouillard, C. Cohen, J.L. Domange, A.V. Drigo, A. L'Hoir, J. Moulin, M. Sotto, "*Atomic displacements on stepped (16,1,1) copper structures : A channeling study*", Phys. Rev. B 30 (1984) 2470.
- [103] B. Bellamy, C. Colomer, "*A UHV compatible and miniaturized evaporator used as a controlled source of high melting point metal vapor*", J. Vac. Sci. Technol A 2 (1984) 1604.
- [104] J.H. Barrett, "*Monte Carlo channeling calculations*", Phys. Rev. B 3 (1971) 1527.
- [105] I. Stensgaard, L. C. Feldman, P.J. Silverman, "*Calculation of the backscattering-channeling surface peak*", Surf. Sci. 77 (1978) 513.

- [106] J.F. Van der Veen, *"Ion beam crystallography of surfaces and interfaces"*, Surf. Sci. Rep. 5 (1985) 199.
- [107] C. Cohen, A. L'Hoir, J. Moulin, D. Schmaus, M. Sotto, J. L. Domange, J.C. Bouillard, *"Study of atomic relaxations on clean and oxygen covered (100), (410) and (510) copper surfaces by channeling"*, Surf. Sci. 339 (1995) 41.
- [108] E.P. Gusev, H.C. Lu, E. Garfunkel, T. Gustafsson, *"Thermal behavior of the clean Ni(111) surface"*, Surf. Rev. Lett. 3 (1996) 1349.
- [109] I.C. Vickridge, G. Amsel, *"SPACES : A PC implementation of the stochastic theory of energy loss for narrow-resonance depth profiling"*, Nucl. Instrum. Methods B 45 (1990) 6.
- [110] L.R. Doolittle, *"A semi-automatic algorithm for Rutherford backscattering analysis"*, Nucl. Instr. Meth. B 15 (1986) 227.
- [111] J. Lindhard, *"Influence of crystal lattice on motion of energetic charged particles"*, Kgl. Danske Videnskab Selskab, Mat.-Fys. Medd. 34, n°14 (1965).
- [112] C. Gallis, *"Couplage entre ordre de volume et ségrégation de surface : des surfaces d'alliage aux alliages de surface"*, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie – Paris VI, 1997.
- [113] E.G. Colgan, J.W. Mayer, *"Diffusion markers in Al/metal thin-film reactions"*, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B 17 (1986) 242.
- [114] E. Ma, M.-A. Nicolet, M. Nathan, *"NiAl<sub>3</sub> formation in Al/Ni thin film bilayers with and without contamination "*, J. Appl. Phys. 65 (1989) 2703.

# Table des figures

1.1	Diagramme de phase du système Al-Ni [2]. . . . .	4
1.2	Structure cristallographique du composé Ni <sub>3</sub> Al. . . . .	6
1.3	Structure cristallographique du composé NiAl. . . . .	7
1.4	Evolution du paramètre de maille de NiAl avec la fraction atomique d'aluminium. . . . .	9
1.5	Défauts ponctuels observés dans NiAl lors d'un écart à la stœchiométrie 50-50. . . . .	9
1.6	Modèle de cycles à 6 sauts dans Ni <sub>3</sub> Al [37]. . . . .	12
1.7	Modèle de cycles à 6 sauts dans NiAl [42]. . . . .	13
1.8	Variation du coefficient de diffusion dans NiAl avec la fraction atomique d'Al pour différentes températures [46]. . . . .	13
2.1	Représentation cristallographique du composé NiO. . . . .	19
2.2	Diagramme LEED (E=97 eV) et sa représentation schématique : NiO(111)/Ni(111) obtenu après oxydation à 300 K (P(O <sub>2</sub> )=5×10 <sup>-8</sup> mbar, 25 L) suivie d'un recuit à 550 K en l'absence de molécules d'eau [56]. . . . .	20
2.3	Structure de volume de l'alumine α d'après la référence [57]. Les lignes continues délimitent la maille hexagonale. Les lignes hexagonales pointillées représentent les plans compacts d'oxygène, empilés suivant une séquence A-B-A-B, la distance entre deux plans d'oxygène successifs étant de 2,165 Å. Les traits discontinus représentent les plans d'aluminium ; ces plans sont groupés par deux, la distance entre deux plans d'Al d'un même "biplan" étant de 0,485 Å. . . . .	23
2.4	Représentation schématique de la surface non reconstruite (structure (1×1)) de l'alumine α massive terminée par un plan d'Al (coupure en A sur la Figure 2.3), d'après la référence [58]. La ligne continue délimite la maille élémentaire de surface de paramètre 4,759 Å. . . . .	24



2.5	Représentation schématique des diagrammes LEED de la surface d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001) obtenus [59] après divers recuits à haute température, mettant en évidence plusieurs reconstructions différentes (la surface (1×1) est obtenue après recuit à 1273 K). (a) après recuit à 1473 K : surstructure ( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30° (paramètre de maille : 8,243 Å); (b) après recuit à 1573 K : surstructure ( $3\sqrt{3} \times 3\sqrt{3}$ )R30° (paramètre de maille : 24,728 Å), (c) après recuit à 1673 K : surstructure ( $\sqrt{31} \times \sqrt{31}$ )R±9° (paramètre de maille : 26,497 Å). Pour indication, le paramètre de maille de la surstructure ( $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ )R30° (non représentée ici) est égale à 16,486 Å. . . . .	25
2.6	(a) Diagramme LEED de la surface NiAl(110) après oxydation à 550 K (exposition : 1200 L d'O <sub>2</sub> ) suivie d'un recuit à 1200 K; (b) Diagramme LEED simulé [65]. . . . .	26
2.7	Modèle proposé pour la structure atomique du film d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et pour la structure de l'interface Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110) [69]. . . . .	28
2.8	Modèle proposé pour la structure atomique du film d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> à partir des calculs de DFT et des images STM [71]. (a) vue de dessus; (b) vue de côté; (c) détail de la structure. . . . .	28
2.9	Image STM de la surface de NiAl(100) (a) après une exposition de 1 L d'O <sub>2</sub> à température ambiante suivie d'un recuit à 1000 K. Courant tunnel I <sub>T</sub> = 2 nA; Tension seuil : U <sub>B</sub> = -1,24 V. (b) après 20 cycles de 10 L d'exposition à l'oxygène suivie d'un recuit à 1000 K. Courant tunnel I <sub>T</sub> = 23 nA; Tension seuil : U <sub>B</sub> = -2,45 V [74]. . . . .	30
2.10	Diagramme LEED (E = 72 eV) de la surface Ni <sub>3</sub> Al(110) après recuit à 970 K suivi d'une oxydation à 970 K (exposition : 8 L d'O <sub>2</sub> ) [79]. . . . .	33
2.11	Images STM (enregistrées à 300 K) d'un film ultramince d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formé sur Ni <sub>3</sub> Al(110) après recuit à 970 K suivi d'une oxydation à 970 K (exposition : 8 L d'O <sub>2</sub> ). (a) taille de l'image (20×20) nm <sup>2</sup> ; (b) taille de l'image (8,5×8,5) nm <sup>2</sup> [79]. . . . .	33
2.12	(a) Diagramme LEED (E = 70 eV) de la surface Ni <sub>3</sub> Al(100) après oxydation à 1100 K (exposition : 2000 L d'O <sub>2</sub> ); (b) Diagramme LEED simulé [82]. . . . .	34
2.13	Images STM : (a) surface Ni <sub>3</sub> Al(100) après oxydation à 800 K; courant tunnel I <sub>T</sub> = 100 pA; tension seuil U <sub>B</sub> = 3,55 V; taille de l'image : (50×50) nm <sup>2</sup> . (b) surface Ni <sub>3</sub> Al(100) après oxydation à 1000 K; courant tunnel I <sub>T</sub> = 50 pA; tension seuil U <sub>B</sub> = 3,4 V; taille de l'image : (20×20) nm <sup>2</sup> [83]. . . . .	34
2.14	Diagramme LEED (E = 60 eV) d'un film ultramince d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formé sur Ni <sub>3</sub> Al(111) après recuit à 1100 K pendant 15-20 minutes [85]. . . . .	35
2.15	Images STM (enregistrées à 300 K) d'un film ultramince d'Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formé sur Ni <sub>3</sub> Al(111) après oxydation à 1000 K (P(O <sub>2</sub> )=1,5×10 <sup>-8</sup> torr, exposition = 40 L) [90]. Taille des images : (104×104) nm <sup>2</sup> ; courant tunnel I <sub>T</sub> = 0,1 nA; tension seuil : (a) U <sub>B</sub> = 3,2 V, (b) U <sub>B</sub> = 2,3 V. . . . .	36

2.16	(a) Diagramme LEED ( $E = 122$ eV) d'un film ultramince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ après recuit à 1200 K; (b) Représentation schématique. ● : taches attribuées au substrat de Ni(100); * : taches attribuées à l'oxyde [49]. . . . .	37
3.1	Modes de désexcitation radiatif et non radiatif d'une lacune électronique de cœur. . . . .	40
3.2	Courbe universelle du libre parcours moyen des électrons [93]. . . . .	42
3.3	Formation du diagramme de diffraction en LEED. . . . .	43
3.4	Géométrie de la rétrodiffusion élastique dans le référentiel du laboratoire	45
3.5	(a) Spectre RBS ( ${}^4\text{He}^+$ 1,5 MeV, $\theta = 122,7^\circ$ ) : Bi/Si contenant $5,63 \cdot 10^{15}$ Bi/cm <sup>2</sup> ; (b) Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$ 1,5 MeV, $\theta = 101,8^\circ$ ) : 2 MC Al/Ni(111).	47
3.6	Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$ 1,5 MeV, $\theta = 165^\circ$ , $T_{\text{cristal}} = 300$ K) : Ni(111). (a) en géométrie <i>random</i> ; (b) en géométrie canalisée suivant l'axe [111] du cristal. . . . .	49
3.7	Canalisation selon un axe cristallographique : cône d'ombre derrière l'atome de surface. Le rayon du cône d'ombre est en fait beaucoup plus petit, avec nos conditions expérimentales, qu'il n'apparaît sur la figure.	50
3.8	(a) Spectre NRA ( $E_d = 850$ keV, $\theta = 150^\circ$ ) : $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ contenant $970 \cdot 10^{15}$ O/cm <sup>2</sup> . (b) Section efficace de la réaction nucléaire ${}^{16}\text{O}(d,p_1){}^{17}\text{O}$ [100]. . . . .	52
3.9	Section efficace de la réaction nucléaire ${}^{27}\text{Al}(p,\gamma){}^{28}\text{Si}$ . . . . .	53
3.10	Photographie de la chambre ultra-vide. . . . .	54
4.1	Spectre AES caractéristique de la surface Ni(111). . . . .	59
4.2	Diagramme LEED ( $E=111$ eV) caractéristique de la surface Ni(111). . .	60
4.3	Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$ 1,5 MeV, $\theta = 165^\circ$ , $T=300$ K) sur Ni(111) : (a) en géométrie <i>random</i> ; (b) en canalisation, avec alignement suivant l'axe [111] du cristal. . . . .	61
4.4	Géométrie de double alignement [111]/[110] sur Ni(111). La figure est dessinée dans le plan $(\bar{1}10)$ , normal à la surface. . . . .	63
4.5	Balayage angulaire, à $T=300$ K, de la direction de détection au voisinage de [110] dans le plan $(1\bar{1}0)$ . Le faisceau incident ( ${}^4\text{He}^+$ à 500 keV) est aligné selon [111]. ■ Rendement de rétrodiffusion associé au volume du monocristal de Ni(111) nu; ● Rendement de rétrodiffusion associé à la surface du monocristal de Ni(111)nu. . . . .	63
4.6	Spectres AES enregistrés à 130 K présentant l'évolution du pic Ni (61 eV) et du pic Al (68 eV) avec la quantité d'Al (mesurée par RBS) déposée sur Ni(111). (a) Ni nu; (b) 1 MC Al; (c) 2 MC Al; (d) 3 MC Al. . . .	65
4.7	Diagrammes LEED ( $E = 82$ eV) : (a) de la surface Ni(111) avant dépôt (enregistré à 300 K); (b) de 3 MC Al/Ni(111) juste après dépôt à 130 K (enregistré à 130 K). . . . .	66
4.8	Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 94,9^\circ$ , $T = 130$ K) : 2 MC Al/Ni(111).	68
4.9	Courbe d'excitation de la résonance ${}^{27}\text{Al}(p,\gamma){}^{28}\text{Si}$ à $E_P = 992$ keV, enregistrée à $T = 130$ K pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) en géométrie <i>random</i> . ■ : mesures; trait continu : simulation. . . . .	69

4.10	Mise en évidence par AES et LEED d'une transition dans la croissance de part et d'autre d'une épaisseur critique égale à 4,5 monocouches. . .	70
4.11	Diagrammes LEED ( $E=82$ eV) : (a) Ni(111) nu; (b) dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K. . . . .	71
4.12	Structure d'un plan (111) de $Ni_3Al$ ordonné chimiquement. . . . .	72
4.13	Courbe d'excitation de la résonance $^{27}Al(p,\gamma)^{28}Si$ à $E_P = 992$ keV, enregistrée en géométrie <i>random</i> à $T = 300$ K pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K pendant 15 minutes. ■ : mesures; trait continu : simulation. . . . .	73
4.14	Spectres RBS ( $^4He^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 101,8^\circ$ , $T = 300$ K) en géométrie de canalisation suivant l'axe [110] du cristal de Ni pour un dépôt de 3 MC Al. Trait noir : après recuit à 300 K; trait rouge : après recuit à 750 K. . . . .	75
4.15	(a) Géométrie de double alignement [111]/[110] sur $Ni_3Al(111)$ . (b) Balayages angulaires de la direction de détection dans le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ , au voisinage de la géométrie de double alignement [111]/[110] ( $^4He^+$ à 500 keV). ■ : rendement de rétrodiffusion associé au volume du monocristal de Ni(111); ▲ : rendement de rétrodiffusion associé à la couche de $Ni_3Al$ obtenue à partir d'un dépôt de 2,6 MC d'Al/Ni(111) après recuit à 800 K. Les mesures sont faites à 300 K. . . . .	78
4.16	Balayage angulaire de la direction du faisceau incident ( $^4He^+$ de 1,5 MeV) au voisinage de l'axe [110], dans le plan $(\bar{1}\bar{1}0)$ en géométrie de simple alignement. (a) Illustration de la géométrie de l'expérience. (b) Balayages enregistrés à $T = 300$ K pour la rétrodiffusion dans le volume du substrat Ni(111) (■) et pour la rétrodiffusion dans la couche de $Ni_3Al$ formée à partir d'un dépôt de 4 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (●). L'angle de tilt est mesuré par rapport à la direction [111] du cristal de Ni : pour un angle de tilt égal à $35,3^\circ$ , l'axe [110] du cristal de Ni est aligné avec le faisceau incident. . . . .	79
4.17	Spectres AES : (a) du Ni(111) nu; (b) de 12 MC Al/Ni(111) après dépôt à 130 K; (c) de 12 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique de NiAl); (d) de 4 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique de $Ni_3Al$ ). . . . .	81
4.18	Diagrammes LEED ( $E = 163$ eV) : (a) du Ni(111); (b) de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique d'un plan de $Ni_3Al(111)$ ); (c) de 20 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K (caractéristique d'un plan de NiAl(110)). (d) Schématisation du diagramme (c) mettant en évidence les 3 variants à $120^\circ$ et leur maille rectangulaire respective. . . . .	82
4.19	Spectres RBS ( $^4He^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 111^\circ$ ), le faisceau étant aligné avec la direction [111] du cristal de Ni(111), pour un dépôt de 20 MC : (a) juste après dépôt à 130 K (spectre enregistré à 130 K); (b) après 15 minutes de recuit à 750 K (spectre enregistré à 300 K). . . . .	83

4.20	Spectres RBS ( ${}^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 111^\circ$ ) canalisés suivant la direction [110] du cristal de Ni(111) pour un dépôt de 20 MC : (a) juste après dépôt à 130 K (spectre enregistré à 130 K); (b) après 15 minutes de recuit à 750 K (spectre enregistré à 300 K). . . . .	84
4.21	Spectres RBS enregistrés à 300 K pour un dépôt de 108 MC ( ${}^4\text{He}^+$ de 1,5 MeV, $\theta = 111^\circ$ ) : (a) après dépôt à 300 K – faisceau incident aligné avec l’axe [111] du Ni; (b) après 15 minutes de recuit à 730 K – faisceau incident aligné avec l’axe [111] du Ni; (c) après 15 minutes de recuit à 730 K – géométrie <i>random</i> . . . . .	88
4.22	Spectre RBS enregistré à 300 K pour un dépôt de 108 MC après 15 minutes de recuit à 730 K ( ${}^4\text{He}^+$ de 1,5 MeV, $\theta = 111^\circ$ ), le faisceau incident étant aligné avec l’axe [110] du Ni. (●) : spectre expérimental; (—) : spectre simulé; (- - -) : contribution de la couche alliée au spectre simulé.	89
4.23	Courbes d’excitation de la résonance ${}^{27}\text{Al}(p,\gamma){}^{28}\text{Si}$ à $E_p = 992$ keV, enregistrées à $T = 300$ K pour un dépôt de 108 MC Al/Ni(111) en géométrie <i>random</i> : (a) après dépôt à 300 K (trait bleu : simulation); (b) après recuit à 730 K pendant 15 minutes (■ : mesures; trait noir : simulation). . . . .	90
4.24	Représentation schématique de la superposition, sur le substrat de Ni(111), des deux couches constituant la couche alliée : la couche interfaciale épitaxiée de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ et un des trois variants de la couche de NiAl(110) (NiAl [001]//Ni[-110]). Le plan de la figure est parallèle au plan (-110) du substrat de Ni(111) (et donc au plan (-110) de la couche de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ ) et coïncide avec le plan (001) de la couche de NiAl(110). . . . .	91
4.25	Angles de rotation du berceau d’Euler. . . . .	92
4.26	Spectre $\theta$ - $2\theta$ obtenu, <i>ex situ</i> , pour le dépôt de 108 MC Al/Ni(111) après recuit à 730 K pendant 15 minutes. . . . .	93
4.27	Spectre $\phi$ ( $\Psi = 45^\circ$ ) obtenu, <i>ex situ</i> , pour le dépôt de 108 MC Al/Ni(111) après recuit à 730 K pendant 15 minutes. . . . .	94
4.28	Représentations schématiques de la relation d’épitaxie NiAl(110)// $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ //Ni(111) (seul un des trois variants de la couche de NiAl(110) est représenté à savoir NiAl[001]// $\text{Ni}_3\text{Al}[-110]$ //Ni[-110]) : (a) représentations tridimensionnelles; (b) modèle bidimensionnel, dans le plan parallèle à la surface de Ni(111), montrant l’orientation relative et la dimension d’un plan de NiAl(110) sur un plan de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ . Taille de la "maille rectangulaire" associée au plan de NiAl(110) : (2,887 Å × 4,083 Å). Taille de la "maille rectangulaire" associée au plan de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ : (2,518 Å × 4,362 Å). . . . .	96
4.29	Spectres Auger d’un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) : (a) après recuit à 750 K; (b) après recuit à 850 K. . . . .	97
4.30	Diagrammes LEED ( $E=98$ eV) : (a) dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K; (b) dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 850 K. . . . .	98

4.31	Spectres RBS ( $\theta = 101,8^\circ$ ) enregistrés à 300 K sur un dépôt de 3 MC Al. Le faisceau incident ( $^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV) est parallèle à l'axe [110] du cristal de Ni. Trait noir : après recuit 300 K ; trait rouge : après recuit à 750 K ; trait vert : après recuit à 850 K. . . . .	99
4.32	Courbes d'excitation de la résonance $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ à $E_P = 992$ keV, enregistrées en géométrie <i>random</i> à $T = 300$ K pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit : (a) à 750 K pendant 15 minutes ; (b) à 850 K pendant 15 minutes. (■) : mesures ; (—) : simulation. . . . .	100
4.33	Diagrammes LEED ( $E = 82$ eV) : (a) 3 MC Al/Ni(111) déposées à 130 K puis recuites à 750 K ; (b) 3 MC Al/Ni(111) directement déposées à 750 K.	101
4.34	Spectres Auger présentant l'évolution du pic Ni (61 eV) et du pic Al (68 eV) avec la température de recuit pour un dépôt de 2 MC Al/Ni(111). (a) après dépôt à 130 K ; (b) après recuit à 300 K ; (c) après recuit à 570 K. . . . .	103
4.35	Spectres RBS ( $^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 94,9^\circ$ ) en géométrie de canalisation, le faisceau incident étant aligné suivant l'axe [111] du cristal de Ni, pour un dépôt de 2 MC d'Al. Trait noir : juste après dépôt à 130 K (spectre enregistré à 130 K) ; trait rouge : après recuit à 300 K (spectre enregistré à 300 K) ; Trait vert : après recuit à 470 K (spectre enregistré à 300 K) ; trait bleu : après recuit à 570 K (spectre enregistré à 300 K). . . . .	105
4.36	Images AFM ( <i>ex situ</i> ) obtenues pour le dépôt de 108 MC après 15 minutes de recuit à 730 K : (a) contraste topographique ; (b) contraste de phase. Taille des images : $(1,57 \times 1,57) \mu\text{m}^2$ . . . . .	111
4.37	Evolution de la fraction atomique de Ni ( $\overline{x_{Ni}}$ ) dans la couche alliée en formation avec la durée de recuit (t) pour des recuits isothermes à différentes températures. Les dépôts concernés sont ceux du Tableau 4.5. . . . .	112
4.38	Evolution de la puissance $n$ avec la fraction atomique moyenne de Ni $\overline{x_{Ni}}$ dans la couche alliée en formation. . . . .	113
5.1	Spectres AES obtenus : (a) pour le Ni(111) nu ; (b) pour une couche ultramince de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ formée sur Ni(111) (à partir d'un dépôt de 2 MC d'Al à 130 K suivi d'un recuit à 750 K pendant 15 minutes) ; (c) après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$ torr, exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K pendant 15 minutes. . . . .	120
5.2	Spectres RBS ( $^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 94,9^\circ$ ) enregistrés à température ambiante en géométrie de canalisation suivant la direction [110] du cristal de Ni(111). Spectre rouge : pour une couche ultramince de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ formée sur Ni(111) ; spectre bleu : après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6}$ torr, exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K de la couche ultramince de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ . La couche de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ contient $3,3 \times 10^{15}$ Al/cm <sup>2</sup> ; la couche d'oxyde d'aluminium contient $2,3 \times 10^{15}$ Al/cm <sup>2</sup> . . . . .	122
5.3	Spectres NRA (produits de la réaction nucléaire $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ ) ( $E_d = 850$ keV, $\theta = 150^\circ$ ) : (a) $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Si}$ (référence NRA) contenant $970 \times 10^{15}$ O/cm <sup>2</sup> ; (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}(111)$ contenant $3,3 \times 10^{15}$ O/cm <sup>2</sup> . . . . .	123

5.4	Diagrammes LEED ( $E = 98 \text{ eV}$ ) : (a) d'une couche ultramince de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)/\text{Ni}(111)$ (formée à partir d'un dépôt de 2 MC d'Al) ; (b) après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ torr}$ , exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K de la couche ultramince de $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ : obtention d'une couche ultramince d'alumine épitaxiée sur $\text{Ni}(111)$ . (c) Représentation de la maille associée au film d'oxyde (en rouge) sur un plan (111) de Ni. La maille associée au substrat de $\text{Ni}(111)$ est représentée en trait blanc ; la relation entre la maille du substrat et la maille associée au film mince d'oxyde d'aluminium est $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$ . . . . .	125
5.5	Spectres RBS ( $^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 101,8^\circ$ ) enregistrés à température ambiante en géométrie de canalisation suivant la direction [111] du cristal de $\text{Ni}(111)$ . Spectre vert : pour un dépôt de 13,40 MC Al sur $\text{Ni}(111)$ ; spectre rouge : pour une couche ultramince de $\text{NiAl}(110)$ formée sur $\text{Ni}(111)$ ; spectre bleu : après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ torr}$ , exposition 1000 L) suivie d'un recuit à haute température de la couche ultramince de $\text{NiAl}(110)$ . . . . .	127
5.6	Spectres RBS ( $^4\text{He}^+$ à 1,5 MeV, $\theta = 101,8^\circ$ ) enregistrés à température ambiante en géométrie de canalisation suivant la direction [110] du cristal de $\text{Ni}(111)$ . Spectre vert : pour un dépôt de 13,40 MC Al sur $\text{Ni}(111)$ ; spectre rouge : pour une couche ultramince de $\text{NiAl}(110)$ formée sur $\text{Ni}(111)$ ; spectre bleu : après oxydation à 300 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ torr}$ , exposition 1000 L) suivie d'un recuit à haute température de la couche ultramince de $\text{NiAl}(110)$ . La couche de $\text{NiAl}$ contient $24,9 \times 10^{15} \text{ Al/cm}^2$ . . . . .	127
5.7	Diagramme LEED ( $E = 98 \text{ eV}$ ) d'une couche ultramince d'alumine sur $\text{Ni}(111)$ . Cette couche a été obtenue après oxydation à température ambiante ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ torr}$ , exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K d'une couche ultramince de $\text{NiAl}(110)$ formée sur $\text{Ni}(111)$ à partir d'un dépôt de 13,4 MC d'Al. . . . .	128
5.8	Diagramme LEED ( $E = 98 \text{ eV}$ ) d'une couche ultramince d'alumine sur $\text{Ni}(111)$ . Cette couche a été obtenue après oxydation vers 250 K ( $P(\text{O}_2) = 10^{-6} \text{ torr}$ , exposition 1000 L) suivie d'un recuit à 1000 K de 7,5 MC d'Al déposé sur $\text{Ni}(111)$ . . . . .	130



# Liste des tableaux

1.1	Quelques caractéristiques de Ni et Al. . . . .	2
1.2	Propriétés cristallographiques des alliages ordonnés Al-Ni. . . . .	3
1.3	Propriétés thermodynamiques des alliages ordonnés Al-Ni. . . . .	5
1.4	Caractéristiques de divers plans de bas indices de Ni <sub>3</sub> Al et NiAl. . . . .	8
1.5	Energies de formation d'une lacune de Ni et d'une lacune d'Al dans NiAl. 10	
2.1	Quelques données sur NiO. . . . .	18
2.2	Quelques données sur l'alumine. . . . .	20
2.3	Propriétés cristallographiques des différentes formes d'alumine. . . . .	21
2.4	Récapitulatif des résultats expérimentaux (HREELS et LEED) obtenus et phases proposées [76]. . . . .	31
4.1	Stœchiométries moyennes ( $x$ dans Ni <sub><math>x</math></sub> Al) et rendements de rétrodiffusion en canalisation ( $\chi$ ) suivant les axes [111] et [110] obtenus pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après recuit à 750 K. . . . .	77
4.2	Caractérisation, par canalisation suivant la direction [110] du cristal de Ni, de l'état final atteint après recuit à la température T, voisine de 750 K, pour différentes quantités d'Al déposé ( $t^{Al}$ ). L'énergie E du faisceau incident est égale à 1,5 MeV sauf pour * où elle est égale à 500 keV. L'angle de détection $\theta$ est égal à 101,8° sauf pour $\diamond$ où il est égal à 94,9°. 86	
4.3	Stœchiométries moyennes ( $x$ ) et rendements de rétrodiffusion en canalisation ( $\chi$ ) obtenus pour un dépôt de 3 MC Al/Ni(111) après des recuits, soit à 750 K, soit à 850 K. . . . .	99
4.4	Détermination du nombre d'atomes de Ni/cm <sup>2</sup> participant à la couche alliée et de la stœchiométrie moyenne de cette couche alliée après divers recuits compris entre 250 et 570 K pour un dépôt de 2 MC d'Al/Ni(111). 105	
4.5	Recuits isothermes à différentes températures (T) pour différentes quantités d'Al déposé ( $t_{Al}$ ), toutes supérieures à la quantité "critique" ( $8,5 \times 10^{15}$ Al/cm <sup>2</sup> ). On note $\overline{x_{Ni}}(t_{min})$ la fraction atomique de Ni dans la couche alliée pour la durée minimale de recuit et $\overline{x_{Ni}}(t_{max})$ la fraction atomique de Ni dans la couche alliée pour la durée maximale de recuit. . . . .	107



- 4.6 Cinétique de croissance observée à 603 K pour le dépôt de  $201 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$  (108 MC). A titre indicatif, les résultats obtenus pour l'état final (après 15 minutes de recuit à 730 K) sont également présentés. On note  $x_{Ni}^{int}$  la fraction atomique de Ni et  $p_{Al}^{int}$  le pourcentage d'Al impliqué dans la couche en contact avec la couche interfaciale de composition  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (non reportée dans ce tableau, comprenant toujours  $8,5 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$ ),  $x_{Ni}^{surf}$  la fraction atomique de Ni et  $p_{Al}^{surf}$  le pourcentage d'Al impliqué dans la couche surfacique (voir texte). La fraction atomique de Ni  $\overline{x_{Ni}}$  (moyennée sur les trois couches) et le rendement de rétrodiffusion en canalisation  $\chi_{[111]}$  sont également indiqués. . . . . 109
- 4.7 Cinétique de croissance observée à 548 K pour le dépôt de  $70,6 \times 10^{15} \text{Al/cm}^2$ . On note  $x_{Ni}$  la fraction atomique de Ni et  $p_{Al}$  le pourcentage d'Al impliqué dans chaque couche (voir texte). La fraction atomique de Ni  $\overline{x_{Ni}}$  (moyennée sur les deux ou trois couches) est également calculée. . . . . 110

## Résumé

Cette étude porte sur la formation et l'oxydation de couches minces d'alliages Al-Ni après dépôt d'Al, à 130 K, sur un monocristal de Ni(111), sous UHV. Leur composition, leur structure, en surface et en volume, et leur relation d'épitaxie ont été déterminées *in situ* par analyse par faisceau d'ions, diffraction d'électrons lents et spectroscopie Auger, en fonction de la quantité d'Al déposée et de la température de recuit. La formation d'une couche ordonnée et épitaxiée de Ni<sub>3</sub>Al(111) est suivie, au-delà d'une épaisseur critique d'Al de 3,8 nm, par celle d'une couche ordonnée et relaxée de NiAl(110). La cinétique de formation de ces couches alliées est complexe et correspond probablement à une croissance hétérogène. En oxydant à 300 K puis en recuisant à 1000 K ces alliages minces on obtient une couche ultramince (épaisse d'environ 5 Å) d'oxyde d'aluminium épitaxiée sur Ni(111), de stoechiométrie voisine d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Mots-clés :** Alliages Aluminium-Nickel, oxyde d'aluminium, couches ultraminces, croissance épitaxiée, diffusion, analyse par faisceau d'ions.

## Abstract

This work concerns the formation and the oxidation of thin Al-Ni alloyed layers after an Al deposit on a Ni(111) single crystal under UHV conditions. The surface and bulk composition, the structure and the epitaxial relationship of the alloyed layers have been determined *in situ* by ion beam analysis, low energy electron diffraction and Auger electron spectroscopy, as a function of deposited Al amount and the annealing temperature. The formation of an ordered epitaxial layer of Ni<sub>3</sub>Al(111) is followed, above a critical thickness of Al (4.5 MC), by the formation of an ordered and relaxed layer of NiAl(110). The kinetics of formation of these thin alloyed layers involves complex mechanisms of diffusion and corresponds probably to a heterogeneous growth. The oxidation at 300 K followed by an annealing at 1000 K of these alloyed layers leads to the formation of a ultrathin (about 5 Å) epitaxial aluminum oxide film on Ni(111), with a stoichiometry near to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Keywords :** Aluminum-Nickel alloys, aluminum oxide, ultrathin layers, epitaxial growth, diffusion, ion beam analysis.

Institut des NanoSciences de Paris

Université Pierre et Marie Curie – Paris 6, Université Denis Diderot – Paris 7

CNRS UMR 7588

Campus Boucicaut, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris