HAL
open science

Multicouches tungstène-silicium pour les optiques RX à 0,154 nm : Etude de la structure interfaciale et mise en forme.

Vladimir Vidal

To cite this version:

Vladimir Vidal. Multicouches tungstène-silicium pour les optiques RX à 0,154 nm : Etude de la structure interfaciale et mise en forme.. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2009. Français. NNT : . tel-00566902

HAL Id: tel-00566902

https://theses.hal.science/tel-00566902

Submitted on 17 Feb 2011

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.

UNIVERSITE PAUL CEZANNE AIX-MARSEILLE III

Multicouches tungstène-silicium pour les optiques RX à 0,154 nm
Etude de la structure interfaciale et mise en forme

THESE
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL CEZANNE
Faculté des sciences et techniques

Discipline : Matériaux et Nanosciences

Présentée et soutenue publiquement par :

Vladimir Vidal

Le 13 octobre 2009

Le Directeur de thèse : Prof. Olivier THOMAS

Ecole Doctorale : Physique et science de la matière

MEMBRES DU JURY

Fred BIJKERK	rapporteur	Professeur, Univ. de Twente, Enschede (Pays-Bas)
Eric ZIEGLER	rapporteur	Physicien, ESRF, Grenoble
Bernard CHENEVIER	examinateur	Directeur de recherche CNRS, LMGP, Grenoble
Henry PILLIERE	examinateur	Directeur Technique, INEL, Arthenay
Patrice GERGAUD	examinateur	Ingénieur Chercheur, CEA LETI, Grenoble
Olivier THOMAS	Directeur de thèse	Professeur, Univ. Paul Cézanne, Marseille

Année 2009

Remerciements

Je tiens à remercier en tout premier lieu le directeur de IM2NP monsieur Rachid Bouchakour pour m'avoir accueilli au sein de l'institut.
Je tiens également à remercier Olivier Thomas qui a dirigé ce travail de thèse. Tout au long de ces années, il a su orienter mes recherches et trouver les bons mots pour me remotiver. Je le remercie pour sa disponibilité malgré son emploi du temps très chargé.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse Fred Bijkerk et Eric Ziegler pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit et l'intérêt et l'attention qu'ils ont portés à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Bernard Chenevier, Patrice Gergaud qui a également participé très activement au début de ce travail et Henry Pillière qui a co-encadré cette thèse dans le cadre d'une bourse CIFRE en collaboration avec la société INEL.

Je tiens évidemment à remercier la société INEL pour le financement qui a permis ces travaux et pour la totale liberté qu'elle m'a accordée.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du laboratoire IM2NP et plus particulièrement dans l'équipe « Contraintes mécaniques dans des objets de petites dimensions », j'en remercie ici tous les membres. Je pense particulièrement à Marc Gailhanou pour sa sympathie, son humour et surtout pour sa contribution dans ma compréhension de certains aspects de la physique. Il a toujours été là quand j'avais des difficultés qu'elles fussent théoriques ou expérimentales.

J'ai eu un grand plaisir à partager le bureau avec Guillaume Radtke. Merci pour toutes ces discussions que nous avons eu autour d'un café. Je tiens à dire un grand merci à mes amis Toufik Ouled Khachroum et Chérif Benoudia avec qui j'ai pu partager mes incertitudes et mes doutes.

Je remercie aussi tout mes amis et ma famille qui m'ont soutenu de diverses manières dans cette aventure. En premier lieu je remercie ma mère Colette et mon père Bernard Vidal qui a su me mettre le pied à l'étrier. Je remercie pour leur présence, leur gentillesse et leur soutien Ménad et Virginie Lamini, Johan et Véronique Borrelli, Jean-Baptiste Gimié et Stéphanie Morant, Bonnie Gimié et Virginie Garel, Opa Joseph pour sa sagesse et Oma Ginny pour ces grands talents culinaires, Vincent Amado et Nadège Duval, Stéphane Hallegatte, mon frère adoré Cyril et toute sa famille. Un merci plus particulier à ceux qui ont pris le temps de me relire. J'adresse une tendre pensée à mes neveux et nièces : Camille, Maëlys, Lysie, Loulie, Lya et Lenzo et aussi a Romain.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien et l'aide de ma famille. Aussi, je suis immensément reconnaissant pour le soutien moral, la patience et les mille attentions dont à fait preuve ma compagne Isabelle Gimié. Je remercie également mes enfants Calianne et Jolan pour leur patience, leur gentillesse et tout le bonheur qu'ils m'ont apporté et m'apportent encore.

Table des matières

Introduction.....1

Chapitre I :

Généralités 4

I.1. Généralités sur le rayonnement X.....5

1.1. Source de laboratoire 5

1.2. Indice complexe de réfraction. 5

1.3. La réflexion totale.....6

I.2. Les miroirs interférentiels 7

2.1. Réflexion de Bragg 7

2.2. Miroirs multicouches 8

2.3. La réflectivité spéculaire : Méthode matricielle 9

I.3. Caractéristiques des multicouches.....11

3.1. Influence des matériaux : le couple tungstène silicium. 12

3.2. Le nombre de couches. 13

3.3. Le paramètre de division γ.....14

3.4. Rugosités et imperfections.....16

I.4. Technique de fabrication des échantillons 18

4.1. Description du dispositif de pulvérisation 18

4.2. Technique de dépôt.....20

4.2.1. Le mode statique. 20

4.2.2. Le mode dynamique. 22

4.3. Epaisseur des couches.....22

4.3.1. Vitesses de dépôt et épaisseur.....22

4.3.2. Paramètre de division γ 23

I.5. Caractérisation des multicouches 25

5.1. Réflectomètre à incidence rasante 25

5.2. Microscope à force atomique.....27

I.6. Conclusion 28

Chapitre II :

Synthèse de multicouches W/Si et analyse de la structure 32

II.1. Synthèse de multicouches W/Si 32

1.1. Présentation du système W/Si 32

1.2. Protocole expérimental 34

1.2.1. Echantillons réalisés 35

1.2.2. Croissance de la couche de W 37

1.2.3. Croissance des bicouches W/Si 38

II.2. Etude de la structure cristalline des multicouches W/Si par diffraction ... 40

2.1. Principes généraux de la diffraction 41

2.1.1. Diffraction des rayons X 41

2.1.2. Elargissement des raies de diffraction 42

2.1.3. Description du diffractomètre 44

2.2. Spectres θ/ 2θ à ψ = 0 en fonction de l'épaisseur déposée. 44

2.3. Evolution des spectres de diffraction en fonction de ψ 47

2.3.1. Diffraction aux grands angles en fonction de ψ 47

2.3.2. Evolution de l'intensité des pics en fonction de ψ 49

2.4. Analyse de la largeur de raie 54

2.4.1. Multicouche à forte quantité de W. 54

2.4.2. Evolution de la largeur de raie en fonction de ψ 55

2.4.3. Domaines diffractants dans les multicouches W/Si 57

II.3. Conclusion : 59

Chapitre III :

Analyse des interfaces 62

III.1. Principes de l'expérience 64

1.1. Principes 64

1.1.1. Création de l'onde stationnaire.....64

1.1.2. Multicouche et guide d'onde 64

1.2. Seuil d'absorption et Fluorescence 65

1.2.1. Seuil d'absorption.....65

1.2.2. Fluorescence primaire.....65

1.3. La ligne KMC-2 de Bessy 66

1.3.1. Dispositif expérimental.....67

1.3.2. Choix du détecteur.....68

III.2. Glancing-incidence X-ray Analysis (GIXA) 69

2.1. Calcul du spectre de fluorescence.....69

2.1.1. Calcul dynamique du spectre de fluorescence.....70

2.1.2. Spectres de fluorescence simulés.....71

2.1.3. Sensibilité de la fluorescence à la structure interfaciale.....76

2.2. Mesures expérimentales de GIXA et simulations 80

2.2.1. Interfaces enterrées dans le guide d'onde.....80

2.2.2. Limites du modèle à deux couches.....82

2.2.3. Interfaces enterrées dans les multicouches W/Si.....84

2.2.4. Discussion.....87

III.3. SWEXAFS 88

3.1. Principes de l'expérience de SWEXAFS 88

3.1.1. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS).....89

3.1.2. Standing Wave EXAFS (SWEXAFS).....91

3.2. Couches de W dans les systèmes W/Si.....*92*

3.2.1. Couches de W dans le guide d'onde.....93

3.2.2. Couches de W dans les multicouches 94

3.3. Discussion.....98

III.4. Conclusion.....98

Chapitre IV :

Applications aux optiques pour les RX 102

IV.1. Introduction : optiques et source de laboratoire 103

1.1. Les Optiques multicouches 103

1.2. Courbures des optiques. 104

1.3. Les revêtements multicouches 104

IV.2. Cahier des charges 105

2.1. Configuration optique géométrique 105

2.1.1. La source de RX 106

2.1.2. Forme des optiques 108

2.2. Calcul du flux de RX 110

2.3. Caractéristique de l'optique 111

IV.3. Mise en forme de l'optique 111

3.1. Caractéristique de l'optique souhaitée 111

3.2. Mesure de courbure 115

3.2.1. Déflection d'un faisceau laser 115

3.2.2. Interférométrie de Michelson 116

3.3. Contrôle de la courbure par la contrainte résiduelle 117

3.3.1. Formule de Stoney 117

3.3.2. Origines des contraintes 119

3.3.3. Mesure de la courbure en fonction de la période 120

3.3.4. Mesure de la déformation dans la couche de W. 122

3.4. Discussion 124

IV.4. Réalisation du gradient pour l'optique 125

4.1. Réflectivité et Période pour les multicouches W/Si 125

4.2. Réalisation du gradient d'épaisseur 127

4.2.1. Méthode de réalisation du gradient d'épaisseur 127

4.2.2. Réalisation de la multicouche avec gradient 129

4.2.3. Réflectivité de l'optique réalisée 130

4.3. Conclusion 131

IV.5. Autre Application : Super miroir 132

5.1. Utilisation de l'optique 133

5.2. Optimisation des épaisseurs de l'empilement 133

5.3. Réalisation et mesures 135

IV.6. Conclusion 135

Conclusion 136

Références 140

Introduction

Depuis plusieurs années les optiques multicouches deviennent incontournables dans le domaine de l'optique pour le rayonnement X. Les multicouches constituées d'un empilement périodique alternant un élément lourd et un élément léger permettent de réfléchir le rayonnement X.
L'utilisation d'un gradient latéral de la période de la multicouche et d'une courbure du substrat permet de réaliser des optiques qui focalisent – ou collimatent – de manière efficace le rayonnement issu d'une source de rayons X. Ainsi, les optiques pour les rayons X à base de multicouches permettent d'augmenter considérablement les potentialités de caractérisation par rayons X des laboratoires. Ces applications ont connu ces dernières années des développements spectaculaires.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration CIFRE entre L'IM2NP et la société INEL, située à Arthenay, qui conçoit et développe des diffractomètres à rayons X.
L'objectif initial de ce travail était la mise en œuvre d'optiques focalisantes à base de multicouches tungstène-silicium pour la longueur d'onde 0,154 nm qui correspond à la raie Kα du cuivre. Les optiques fonctionnant à un angle d'incidence supérieure à 1,5 degré permettent d'augmenter le flux utile délivré par l'optique. L'augmentation de l'angle d'incidence oblige de réduire la période des multicouches tout en continuant à adapter la courbure de l'optique et le gradiant de période à l'utilisation souhaitée. Pour les multicouches à faible période, il est nécessaire de maitriser la structure des matériaux déposés sous forme de films minces (variation des indices optiques), la structure interfaciale et le profil d'indice lors du passage d'un matériau à l'autre dans la multicouche (interface). Aussi, une partie importante de ce travail de thèse a porté sur la caractérisation fine des interfaces dans les multicouches que nous avons élaborées par pulvérisation cathodique.

Ce manuscrit de thèse est construit de la façon suivante. Le chapitre I rappelle brièvement la physique de la réflexion du rayonnement X par les multicouches et présente les techniques de caractérisation et d'élaboration utilisées dans ce travail. Le chapitre II présente les échantillons élaborés au cours de la thèse ainsi que la caractérisation des couches de tungstène par diffraction X aux grands angles. Le chapitre III concerne l'étude de la structure aux interfaces évaluée par fluorescence X excitée par onde stationnaire au seuil L_{III} du tungstène. Ces mesures effectuées en utilisant le rayonnement synchrotron de l'anneau BESSY ont permis de caractériser la couche de mélange aux interfaces. Le chapitre IV porte sur la mise en forme des multicouches en vue d'une application particulière, laquelle a nécessité des simulations numériques pour définir un gradient latéral de la période des multicouches. Plusieurs méthodes de mise en forme ont par ailleurs été évaluées.

Chapitre I :
Généralités

I.1. Généralité sur le rayonnement X 5
1.1. Source de laboratoire 5
1.2. Indice complexe de réfraction. 5
1.3. La réflexion totale. 6
I.2. Les miroirs interférentiels 7
2.1. Réflexion de Bragg 7
2.2. Miroirs multicouches 8
2.3. La réflectivité spéculaire : méthode matricielle 9
I.3. Caractéristiques des multicouches 11
3.1. Influence des matériaux : le couple tungstène silicium. 12
3.2. Le nombre de couches. 13
3.3. Le paramètre de division γ. 14
3.4. Rugosités et imperfections 16
I.4. Technique de fabrication des échantillons 18
4.1. Description du dispositif de pulvérisation 18
4.2. Technique de dépôt 20
4.2.1. Le mode statique. 20
4.2.2. Le mode dynamique. 22
4.3. Epaisseur des couches. 22
4.3.1. Vitesses de dépôt et épaisseur 22
4.3.2. Paramètre de division γ 23
I.5. Caractérisation des multicouches 25
5.1. Réflectomètre à incidence rasante 25
5.2. Microscope à force atomique 27
I.6. Conclusion 28

Chapitre I : Généralités

Les optiques multicouches permettent de réfléchir des ondes électromagnétiques d'énergies allant de quelques keV à plusieurs dizaines de keV. Ces ondes interagissent avec la matière. Cette interaction est à l'origine de tous les phénomènes liés à l'optique géométrique et ondulatoire.

Une onde incidente sur une interface entre deux milieux peut être réfléchie, réfractée et/ou absorbée, la réflexion, la réfraction et l'absorption étant trois phénomènes intimement liés. La lumière se propage en ligne droite dans un milieu homogène et isotrope et elle est déviée lors du passage d'un dioptre. Il y a alors à la fois réfraction et réflexion : une partie de la lumière est réfléchie à la surface du dioptre et l'autre partie est réfractée lors de son passage dans l'autre milieu. Le changement de direction au niveau du dioptre est décrit par les lois de Snell-Descartes qui fondent l'optique géométrique. Les interactions entre l'onde électromagnétique et la matière sont régies par les équations de Maxwell. Ces équations sont la base de l'optique ondulatoire. Enfin, les équations de propagation des ondes et l'équation de Helmholtz décrivent leurs propagations dans ces différents milieux. L'énergie de l'onde incidente et la nature des matériaux mis en jeu sont déterminantes dans tous ces phénomènes. Une grandeur macroscopique, l'indice complexe de réfraction permet de décrire les propriétés des matériaux.

Pour des énergies correspondant à la lumière visible, l'indice de réfraction est supérieur à 1. Ainsi, la réfraction permet d'obtenir des optiques pouvant travailler en transmission (dioptre, lentille…). Pour des énergies correspondant au rayonnement X, la plupart des matériaux ont des indices de réfraction inférieurs et très proches de l'unité qui les rendent très peu réfringents. Il est alors difficile d'utiliser des optiques réfractives (comme pour la lumière visible). Une des solutions est de réaliser des multicouches pour le rayonnement X, augmentant ainsi le taux de réflectivité et permettant alors de réaliser des optiques dédiées fonctionnant pour la plupart en réflexion.

Nous présenterons dans ce chapitre les processus d'interaction entre le rayonnement et la matière dans le domaine des rayons X ainsi que les propriétés des miroirs interférentiels. Le calcul de l'intensité réfléchie par un système multicouche et les caractéristiques principales des multicouches seront présentés. Enfin, nous décrirons brièvement les moyens de synthèse et de caractérisation que nous avons utilisés dans ce travail.

I.1. Généralités sur le rayonnement X

Découverts en 1895 par Röntgen, les rayons X sont des ondes électromagnétiques. Leur longueur d'onde est beaucoup plus courte que celle de la lumière visible. Le domaine de leur longueur d'onde s'étend typiquement de 0.01 nm à 10 nm.
La longueur d'onde des rayons X étant 50 à 50000 fois plus courte que celle de la lumière visible, le photon X possède une énergie bien plus grande que son équivalent dans le domaine visible. De ce fait, l'interaction des rayons X avec la matière a des propriétés particulières. L'énergie du photon X est comparable à l'énergie de liaison des couches électroniques les plus profondes.

1.1. Source de laboratoire

Pour produire les rayons X, il est nécessaire d'utiliser un générateur à rayons X. La plupart des générateurs de rayons X de laboratoire fonctionnent selon le principe suivant : Une haute tension électrique (de l'ordre de 40kV) est établie entre un filament chauffé (40mA) et une électrode. Il se produit alors un courant d'électrons de la cathode vers l'anode cible.
Les électrons sont freinés par les atomes de la cible, ce qui provoque un rayonnement continu de freinage (Bremsstrahlung) dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Il peut y avoir également éjection d'un électron de cœur et émission X par photoémission radiative. Le spectre d'émission est donc une superposition du Bremsstrahlung et des raies caractéristiques du matériau cible.
On utilise typiquement des cibles de cuivre (parfois de molybdène, cobalt ou manganèse). En effet, les caractéristiques thermiques du cuivre permettent une bonne évacuation de la chaleur dégagée par le processus. De plus, la longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ du cuivre (1,5406 Å soit 8,0477 keV) offre un bon compromis entre la gamme angulaire d'observation du phénomène de diffraction et la gamme de distances interréticulaires observables.

1.2. Indice complexe de réfraction.

Les rayons X se propagent dans un milieu quelconque avec une vitesse extrêmement voisine de celle de la lumière dans le vide. Ils ne subissent pratiquement aucune déviation due à la réfraction. Pour rendre compte de l'interaction photon-matière, la théorie électromagnétique introduit un paramètre macroscopique : l'indice de réfraction. Pour les fréquences élevées, l'indice de réfraction est très voisin de 1 par valeurs inférieures. Il s'exprime en fonction du facteur de diffusion atomique, et s'écrit sous la forme suivante pour un élément simple [Gui64].

$$n = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N\left[f_1(E) + i f_2(E)\right] \qquad (I.1)$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron, N le nombre d'atomes par unité de volume, λ la longueur d'onde, E l'énergie du rayonnement et f_1 et f_2 les parties réelles et imaginaires du facteur de diffusion atomique.

Dans le cas d'un corps composé de plusieurs matériaux, il vient :

$$n = 1 - \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} \sum_i N_i\left[f_{1i}(E) + i f_{2i}(E)\right] \qquad (I.2)$$

Le premier facteur f_1 correspond au nombre d'électrons participant à la déviation de l'onde électromagnétique. Le deuxième facteur f_2 traduit l'ensemble des processus d'atténuation dans le milieu. A partir d'une compilation de données publiées par de nombreux auteurs, Henke et al. [Hen82] ont établi une base de données expérimentales et théoriques de f_1 et f_2, pour une gamme d'énergie allant de 30 eV à 10000 eV. Nous nous sommes référés à cette table, périodiquement réactualisée.

La relation (I.2) s'écrit plus généralement sous la forme :

$$n = 1 - \delta + i\beta \qquad (I.3)$$

où δ est le décrément à l'unité de l'indice de réfraction et β le coefficient d'extinction.

Pour une longueur d'onde de 0,154 nm soit une énergie de 8,04 keV, on remarque qu'il n'existe pas de matériaux simples fortement réfringents pour cette énergie.

D'autre part, il y a absorption du rayonnement. On définit le coefficient d'absorption linéaire κ par la relation $\kappa = 4\pi\beta/\lambda$. L'intensité de l'onde électromagnétique I à une distance z de la surface du dioptre décroît exponentiellement et est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\kappa z) \qquad (I.4)$$

où I_0 est l'intensité incidente.

1.3. La réflexion totale.

Lorsqu'une onde plane, se propageant dans un milieu d'indice n_1, rencontre l'interface avec un milieu d'indice n_2 inférieur à n_1, un phénomène de réflexion totale apparaît lorsque l'angle devient suffisamment rasant. La réflexion totale a été pendant longtemps le seul moyen de réfléchir le rayonnement X.
L'angle de réflexion totale limite θ_c en dessous duquel il y a réflexion totale vient directement des lois de Snell-Descartes :

$$\cos(\theta_c) = n \qquad (I.5)$$

avec $\beta << \delta$, et où θ_c est le complémentaire de l'angle d'incidence classiquement utilisé par les opticiens. L'angle critique dépend du matériau et est directement relié à l'indice de réfraction et au coefficient d'extinction :

$$\theta_c = \sqrt{2\left(\delta^2 + \beta^2\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad (I.6)$$

Pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre l'angle limite de réflexion totale n'excède pas quelques dixièmes de degré. Par exemple, l'angle limite de réflexion totale pour le tungstène α-W ayant une densité de 19.3 est de θ_c= 0,553 degrés (molybdène : 0,434°; chrome : 0,373° ; silicium : 0,223°).
Lorsque l'angle d'incidence devient supérieur à θ_c, l'onde pénètre dans le milieu et l'énergie réfléchie devient très faible [Bru54].
En réalité, l'absorption ne permet pas une réflexion parfaitement totale. De plus, l'utilisation d'optiques pour les rayons X en incidence quasi-rasante comporte d'autres inconvénients majeurs, comme les phénomènes d'aberrations et une faible ouverture angulaire.

La très faible réfringence et l'absorption font qu'il est difficile de réaliser des optiques conventionnelles de types lentilles ou miroirs en incidence non rasante. Pour réfléchir le rayonnement X, il est donc intéressant d'utiliser la réflexion de Bragg.

I.2. Les miroirs interférentiels

2.1. Réflexion de Bragg

Les cristaux naturels sont de très bons candidats pour réfléchir les rayons X de grande énergie (supérieure au keV). En effet, leur structure est composée de plans atomiques espacés de quelques Å. Ceux-ci fonctionnent comme des réflecteurs extrêmement minces et périodiquement espacés. Chacun de ces plans va réfléchir un peu d'intensité lumineuse qui, additionnées en phase, va permettre de réfléchir efficacement les rayons X. L'accord de phase est assuré par la loi de Bragg classique :

$$2d\sin(\theta_b) = m\lambda \qquad (I.7)$$

où θ_b correspond à l'angle d'incidence ou angle de Bragg, d la distance interréticulaire, m l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde.

La réflexion par les cristaux parfaits est fortement sélective. Si l'on ne considère que la réflexion au premier ordre, pour une distance interréticulaire d fixée, un faisceau incident monochromatique est réfléchi avec une sélectivité angulaire (définie plus bas) très grande. D'autre part, dans le cas d'un faisceau polychromatique, la largeur spectrale qui sera réfléchie

pour un angle donné θ, s'obtient à partir de la valeur de la bande passante du pic de Bragg soit sa largeur à mi-hauteur :

$$\Delta E = \frac{E\Delta\theta}{\tan(\theta)} \qquad (I.8)$$

où E correspond à l'énergie du rayonnement incident.

Nous définissons alors la sélectivité comme $S_E = \frac{E}{\Delta E}$ pour la sélectivité en énergie.

Plus le nombre de plans diffractants devient important, plus la bande passante sera fine (supposant le cristal parfait et dans la limite d'absorption). A ce titre, les cristaux composés d'un grand nombre de plans atomiques offrent un bon pouvoir de résolution ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$).
En outre, la période du cristal conditionne la réflexion d'une onde d'énergie donnée. Comme les distances entre les plans atomiques n'excédent pas guère le nanomètre, l'utilisation des cristaux se limite au domaine des X durs, d'énergie supérieure au keV (soit des longueurs d'onde inférieures à 1,24 nm).
D'autre part, les cristaux ont une distance interréticulaire fixe ce qui limite leur utilisation optique. Bien qu'il soit possible de les courber mécaniquement pour obtenir des optiques convergentes, leur utilisation en reste limitée.

2.2. Miroirs multicouches

Pour combler le manque qui existe entre les cristaux et les optiques pour le rayonnement visible, il est important de pouvoir réaliser des optiques de périodes quelconques, capables de réfléchir n'importe quel rayonnement X. La possibilité de réaliser des miroirs multicouches dans lesquels on peut ajuster la période a récemment permis d'augmenter les possibilités optiques dans le domaine des rayons X. Celles-ci étaient auparavant limitées d'une part par les cristaux naturels disponibles et d'autre part par la faible efficacité dans les X des méthodes utilisées avec le rayonnement visible.

L'empilement périodique d'un grand nombre de couches permet d'ajouter le peu de réflectivité de chacune des interfaces et d'accroître l'efficacité de l'ensemble de la structure.
L'addition en phase des intensités réfléchies devient possible lorsque la période de l'empilement est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde à réfléchir.
E. Spiller a montré en 1972 qu'il était possible de fabriquer des miroirs interférentiels pour le domaine X-UV [Spi72]. Ces miroirs sont composés d'un empilement de couches alternant un matériau lourd (absorbant) et un matériau léger (transparent). Plus l'écart des indices entre les deux éléments est élevé, plus important est le contraste d'indice à chaque interface, et meilleure sera la réflectivité totale résultante.
Ces miroirs, appelés miroirs multicouches, peuvent être utilisés pour une gamme énergétique allant de quelques keV à plusieurs dizaines de keV.

La loi de Bragg (eq.I.7) décrivant la diffraction pour les cristaux parfaits est incomplète pour tenir compte de l'absorption par les couches et des phénomènes de dispersion. Dans les multicouches les distances interfaciales *d* sont grandes et donc les angles d'incidence utilisés sont généralement faibles et l'influence de la réfraction n'est plus négligeable. On doit alors intégrer la réfraction des matériaux utilisés [Dup90]. Un calcul au premier ordre, en négligeant l'absorption devant la réfraction, donne :

$$2d\sin(\theta_b)\sqrt{1-\frac{2\bar{\delta}}{\sin^2(\theta_b)}} = m\lambda \qquad (I.9)$$

avec $\bar{\delta} = \gamma\delta_h + (1-\gamma)\delta_l$ où γ est le paramètre de division c'est-à-dire le rapport de l'épaisseur du matériau lourd (t_{lourd}) sur la période ($t_{lourd} + t_{léger}$) : $\gamma = t_{lourd} / (t_{lourd} + t_{léger})$ et δ_h et δ_l sont respectivement les décréments de réfraction des matériaux lourds et légers.

On notera que la loi de Bragg corrigée s'appuie sur les conditions de phase permettant d'obtenir une interférence constructive, mais ne donne aucun renseignement sur l'intensité réfléchie par la structure.

2.3. La réflectivité spéculaire : Méthode matricielle

Le calcul de la réflectivité d'un empilement multicouche peut s'effectuer à l'aide de plusieurs méthodes : la théorie cinématique qui néglige les diffusions multiples ; la méthode de Darwin et Prins [Jam65] basée sur le modèle dynamique et adaptée aux multicouches idéales ; et aussi, les méthodes itératives ou matricielles [Lee81, Par54] qui sont basées sur la résolution de l'équation de propagation d'une onde électromagnétique. Elles nécessitent des calculs récurrents. Elles permettent de simuler n'importe quel type de structure multicouche, tout en tenant compte de l'absorption et de la dispersion.
Nous rappelons ici brièvement la méthode matricielle. D'un point de vue pratique, elle permet de concevoir des programmes informatiques simples et rapides d'exécution. Elle permet de prendre en compte les rugosités interfaciales et les variations de période [Vid84].
Pour un rayonnement X (de 1 à 20 keV), les épaisseurs de période sont voisines de 3 nm (eq.I.9). L'empilement est alors utilisé en incidence quasi-rasante dans un intervalle angulaire allant de θ =0,4 à 8 degrés (eq.I.9). Pour ces conditions de réflexion en incidence quasi-rasante, nous nous limiterons au cas particulier de polarisation rectiligne transverse électrique (noté TE). L'unique composante du champ électrique E, est perpendiculaire au plan d'incidence et donc parallèle au plan des couches.

Considérons la $j^{éme}$ interface d'un empilement composé de *N* couches d'indices d'optiques différents (fig. I.1).

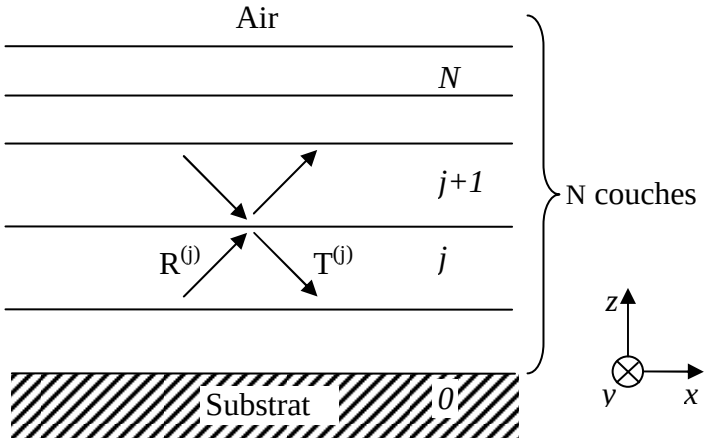

Figure I.1 : Représentation schématique des ondes entrantes et sortantes à la $j^{éme}$ interface d'une multicouche.

Les champs électriques totaux, dans les milieux *j* et *j+1* sont les superpositions d'une onde plane transmise et d'une onde plane réfléchie, satisfaisant l'équation de Helmholtz :

$$\Delta E(x,z) + k^2 n^2 E(x,z) = 0 \qquad (I.10)$$

où $k = 2\pi/\lambda$ est le module du vecteur d'onde dans le vide et *n* l'indice optique du milieu avec $n = \sqrt{\varepsilon}$ ou ε correspond à la permittivité relative.

Le champ électrique pour la $j^{ème}$ couche, solution de cette équation de Helmholtz, peut s'écrire sous la forme :

$$E^{(j)}(x,z) = \left[T^{(j)} \exp(-ik_z^{(j)} z) + R^{(j)} \exp(ik_z^{(j)} z)\right] \exp(ik_x^{(j)} x) \qquad (I.11)$$

où k_x est la coordonnée de $\vec{k}$ suivant *x* et est définie comme suit $k_x^{(j)} = k^{(0)} \cos\theta$, k_z est la coordonnée de $\vec{k}$ suivant *z* et peut s'écrire $k_z^{(j)} = \sqrt{k^{(j)2} - k_x^{(j)2}} = \sqrt{k^{(0)2} n^{(j)2} - k_x^{(0)2}}$, et avec $T^{(j)}$, $T^{(j+1)}$, $R^{(j)}$ et $R^{(j+1)}$ les amplitudes respectives des ondes transmises et réfléchies dans les milieux *j* et *j+1*.

La continuité du champ électrique et de sa dérivée première à la traversée du dioptre j/j+1 donne :

$$\begin{bmatrix} T^{(j+1)} \\ R^{(j+1)} \end{bmatrix} = m^{(j)} \begin{bmatrix} T^{(j)} \\ R^{(j)} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} m_{11}^{(j)} & m_{12}^{(j)} \\ m_{21}^{(j)} & m_{22}^{(j)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T^{(j)} \\ R^{(j)} \end{bmatrix} \qquad (I.12)$$

en posant $a_1 = 1 + k_z^{(j)} / k_z^{(j+1)}$ et $a_2 = 1 - k_z^{(j)} / k_z^{(j+1)}$ et :

$$\begin{aligned} m_{11}^{(j)} &= a_1 \exp\left[-i(k_z^{(j)} - k_z^{(j+1)}) z^{(j)}\right] \\ m_{12}^{(j)} &= a_2 \exp\left[i(k_z^{(j)} + k_z^{(j+1)}) z^{(j)}\right] \\ m_{21}^{(j)} &= a_2 \exp\left[-i(k_z^{(j)} + k_z^{(j+1)}) z^{(j)}\right] \\ m_{22}^{(j)} &= a_1 \exp\left[i(k_z^{(j)} - k_z^{(j+1)}) z^{(j)}\right] \end{aligned} \qquad (I.13)$$

Cette relation tient compte de la réflexion et de la transmission du champ à l'interface *j*, ainsi que du déphasage à la traversée de la couche *j*.

En polarisation $H_{//}$ (le champ magnétique est parallèle à la direction *Oy*), la continuité du champ magnétique à l'interface est obtenue en remplaçant $\frac{k_z^{(j)}}{k_z^{(j+1)}}$ par $\frac{k_z^{(j)}}{k_z^{(j+1)}} \cdot \frac{\left(n^{(j+1)}\right)^2}{\left(n^{(j)}\right)^2}$ dans l'équation .I.13.

Pour *N* couches, la matrice caractéristique totale est égale au produit de toutes les matrices $m^{(j)}$. Le champ dans le vide est relié à celui dans le substrat par la relation :

$$\begin{bmatrix} T^{(N)} \\ R^{(N)} \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} T^{(0)} \\ R^{(0)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} T^{(0)} \\ R^{(0)} \end{bmatrix} \qquad (I.14)$$

avec *M* la matrice caractéristique de l'empilement. $T^{(N)}$ correspond à l'amplitude de l'onde incidente et $R^{(N)}$ à l'amplitude de l'onde réfléchie par le système. $T^{(0)}$ correspond à l'amplitude de l'onde transmise dans le substrat et $R^{(0)}$ à l'amplitude de l'onde réfléchie dans le substrat.

En imposant des conditions aux limites telles que l'amplitude de l'onde réfléchie dans le substrat $R^{(0)}$ soit nulle et que l'amplitude de l'onde incidente dans le vide $T^{(N)}$ est égale à 1, on peut revenir à la valeur du champ électrique transverse dans l'empilement en remplaçant les valeurs des amplitudes $R^{(j)}$ et $T^{(j)}$ dans la solution de l'équation de Helmholtz (eq.I.11).

On définit alors le coefficient de réflexion $\Re$ de l'empilement par :

$$\Re = \left| \frac{R^{(N)}}{T^{(N)}} \right|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \qquad (I.15)$$

On obtient de la même manière le coefficient de transmission $\Im$: $\Im = \left| \frac{T^{(0)}}{T^{(N)}} \right|^2 = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2$

I.3. Caractéristiques des multicouches

La qualité d'un miroir multicouche et donc son taux de réflectivité dépend d'un certain nombre de paramètres. Il est nécessaire de connaître l'influence de chacun afin d'obtenir une réflexion optimale.

3.1. Influence des matériaux : le couple tungstène silicium.

Le couple de matériaux qui maximise l'intensité réfléchie dépend du domaine d'énergie utilisé et de l'incidence visée. Pour une réflectivité élevée, nous devons avoir une absorption faible et une forte réflectivité pour chacune des interfaces de cette multicouche. Les critères pour le choix du couple de matériaux ont été donnés par Spiller [Spi88]. Il est d'abord nécessaire de choisir un matériau léger faiblement absorbant puis un matériau lourd présentant un fort contraste d'indice avec le matériau léger. Pour des matériaux lourds d'indices similaires, il faut utiliser le matériau de moindre absorption. Les principaux éléments utilisés sont, compte tenu du domaine d'énergie et des indices optiques (Fig. I.2) : le silicium et le carbone comme matériaux de bas indice et le tungstène et le molybdène comme matériaux de haut indice.

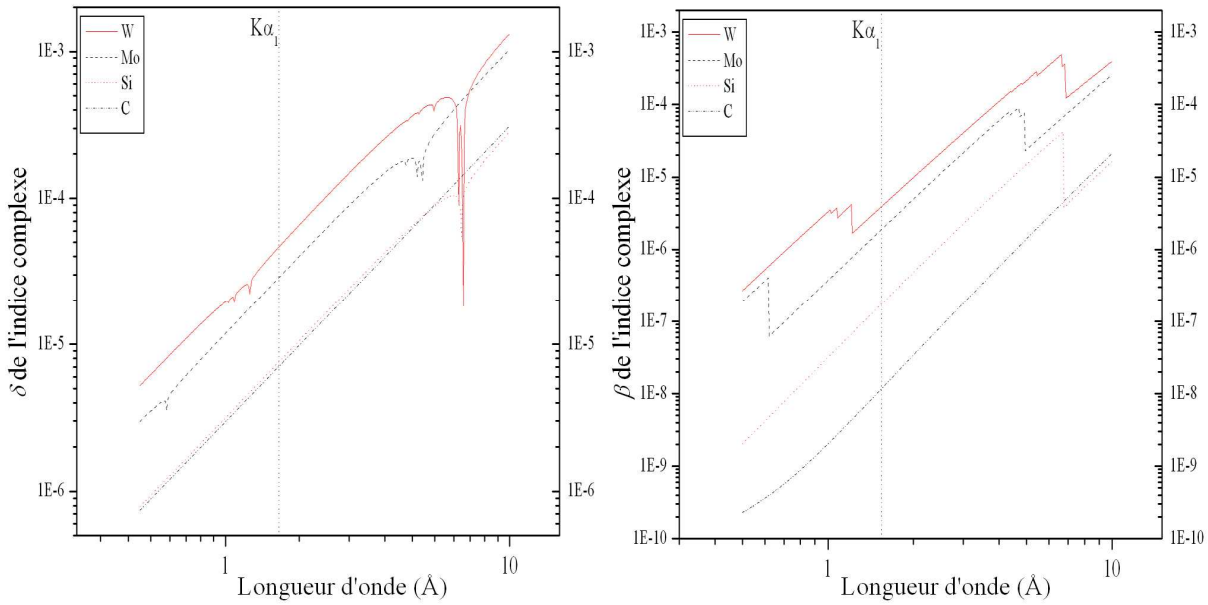

Figure I.2 : δ et β de l'indice optique complexe du tungstène, du molybdène, du silicium et du carbone dans le domaine du rayonnement X.

Le choix est cependant limité pour des raisons technologiques de fabrication et d'adhérence des couches entre elles. Par exemple, le carbone présente certains inconvénients techniques en pulvérisation cathodique (pollution de l'enceinte, problème d'adhésion de couche…). Yamamoto présente une méthode [Yam92] basée sur le calcul de la réflectivité qui permet d'optimiser les épaisseurs des matériaux en fonction de leur indice de réfraction. Cette méthode donne une représentation graphique dans le plan complexe des amplitudes réfléchies en fonction des épaisseurs des matériaux et de leurs indices optiques complexes et permet de choisir le meilleur couple pour une longueur d'onde donnée. La méthode de Yamamoto indique que le couple tungstène/silicium est le meilleur choix pour des longueurs d'onde de l'ordre de 0,154 nm.

3.2. Le nombre de couches.

Le nombre de couches d'un empilement conditionne fortement la réflectivité. Théoriquement, plus grand est le nombre de paires participant à la réflexion, plus l'intensité totale sera élevée et meilleure sera la résolution (inverse de la sélectivité). Toutefois, l'absorption par chaque bicouche d'une partie de l'intensité limite rapidement le nombre de périodes pour l'optimisation de la réflectivité. D'autre part, la rugosité et la nature des interfaces vont réduire et limiter la sélectivité de l'empilement.

Pour obtenir une réflectivité optimale, le nombre de couches doit être tel que l'épaisseur totale de la multicouche soit de l'ordre de la profondeur de pénétration du faisceau. Or l'absorption est dépendante de l'énergie incidente, du rapport des épaisseurs des matériaux en présence et de la nature de ceux-ci. Le nombre de couches optimal va donc être dépendant de ces paramètres.

Par exemple, pour une multicouche constituée d'un empilement W/Si d'une période de 3,6 nm avec une épaisseur de W de 1,4 nm et de 2,2 nm de Si en l'absence de rugosité, le taux de réflectivité est présenté en figure I.3. On voit apparaître un plateau qui correspond à la valeur seuil du nombre de bicouches N_{max} au delà duquel l'augmentation du nombre de périodes n'induit plus d'augmentation de la réflectivité.

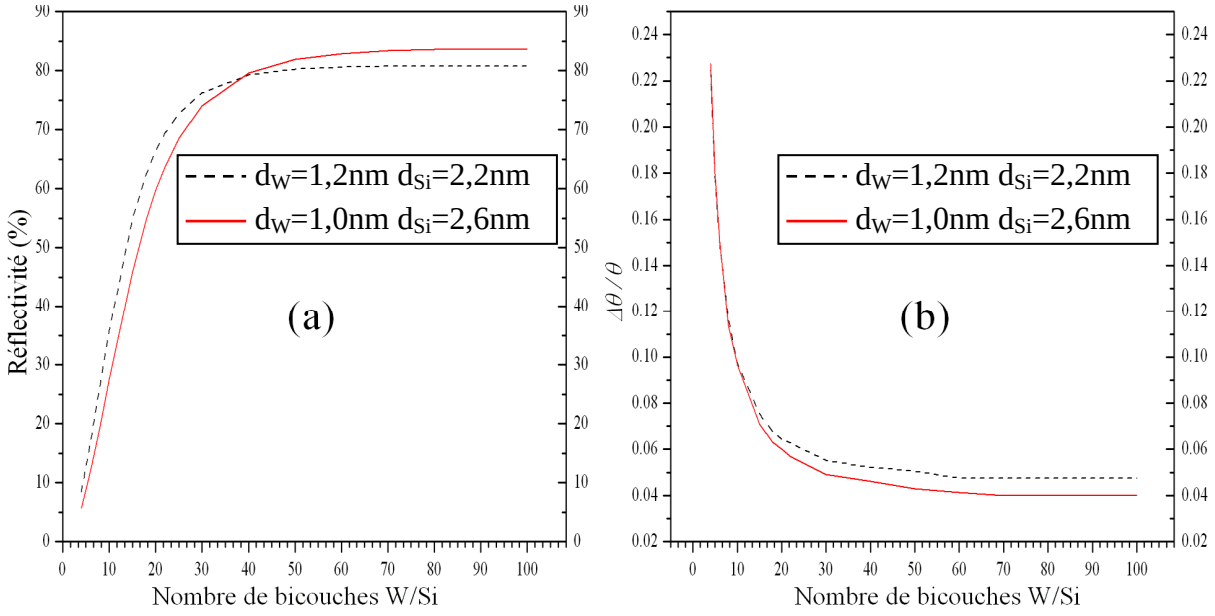

Figure I.3 : Simulation de l'influence du nombre de couches sur la réflectivité et la résolution du premier ordre de Bragg : (a) Intensité du premier ordre en fonction du nombre de paires et (b) Evolution de la résolution en fonction du nombre de paires pour une longueur d'onde correspondant au rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre et deux multicouches de même période (3,6 nm)mais de γ différent (0,39 : rouge continue et 0,28 : noir pointillé).

La figure I.3 montre l'évolution de la résolution correspondant au premier ordre de Bragg c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur du pic en fonction du nombre de couches. Pour une multicouche parfaite où l'on considère uniquement l'absorption, la résolution est directement liée au nombre de couches. La résolution d'une multicouche varie en 1/N. Cette résolution est limitée par l'absorption. En effet, l'absorption limite le nombre de couches qui participe à la réflexion et donc la résolution est, elle aussi, limitée par ce nombre de couches.
D'autre part, le nombre de couches peut avoir une incidence sur la rugosité. En effet, la rugosité peut se propager d'une couche à la suivante [Put02].
La densité optique des couches déposées peut dépendre des conditions de dépôt. L'indice optique de la couche n'est pas nécessairement celui du matériau massif. La couche déposée peut être moins dense ce qui affecte l'absorption de l'empilement. Le nombre maximum de couches doit donc être adapté à cette variation de densité optique : une augmentation du nombre de couches est nécessaire pour compenser une réduction de la densité optique.

3.3. Le paramètre de division γ.

Le paramètre de division γ est le rapport entre l'épaisseur du matériau lourd et la période de la bicouche ($\gamma=d_h/(d_h+d_l)$ où d_h et d_l sont respectivement l'épaisseur des matériaux lourds et légers).
Une équation simplifiée, établie par Vinogradov & al. [Vin77] donne la valeur optimale de γ pour une incidence normale :

$$\tan(\pi\gamma) = \pi\left(\gamma - \frac{\beta_h}{\beta_h - \beta_l}\right) \qquad (I.16)$$

avec β_h et β_l les coefficients d'absorption respectifs de l'élément lourd et léger.

La figure I.4 montre l'évolution du champ électrique en fonction de l'angle d'incidence dans un empilement multicouche W/Si pour une longueur d'onde correspondant au rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre.
Le paramètre de division permet d'optimiser la position relative des différents éléments de l'empilement en fonction de la position des nœuds et des ventres de l'onde stationnaire (Fig. I.4). Si, dans les conditions de Bragg, le ventre de l'onde se situe dans le matériau léger alors l'absorption est réduite, ce qui permet d'augmenter le nombre de couches et donc la réflectivité.

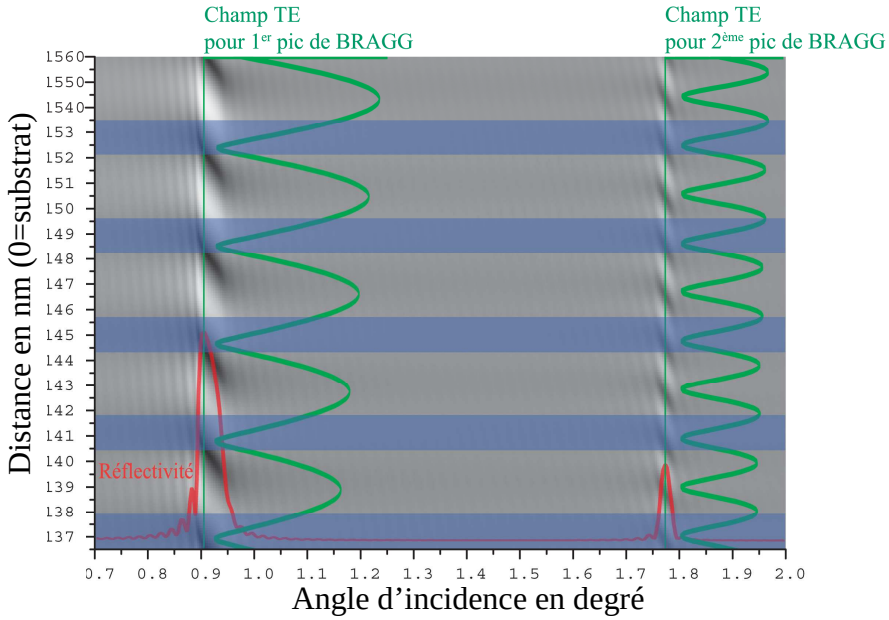

Figure I.4 : Onde stationnaire créée dans une structure multicouche W/Si en fonction de l'angle d'incidence. L'amplitude du champ TE dans les 5 couches supérieures d'un empilement de période 4,1 nm avec un γ de 0,3 est représentée en niveau de gris (maximum : blanc ; minimum : noir). La réflectivité est présentée en rouge en surimpression, L'amplitude du champ pour les 1er et 2ème ordres de Bragg (en vert) est fonction de la profondeur. Les zones plus sombres correspondent aux couches de W (1,6nm).

La figure I.5 présente l'évolution de la réflectivité en fonction de γ pour une multicouche ayant une période constante de 3,6nm et 50 bicouches. Dans le cas où le nombre maximum de couches participant à la réflexion n'est pas atteint, le rapport γ optimal est fonction du nombre total de paires. Pour un γ inférieur à 0,3 l'épaisseur de la couche de W est faible et le taux de réflectivité n'est pas optimum pour le nombre de bicouches. Pour un gamma compris entre 0,3 et 0,4, les nœuds et les ventres de l'onde stationnaire dans la multicouche sont positionnés de manière à minimiser l'absorption (Fig. I.4): on obtient une réflectivité optimisée. Pour des γ supérieurs à 0,4, l'augmentation de l'épaisseur de la couche de W et le mauvais positionnement de l'onde stationnaire entrainent une augmentation de l'absorption et une diminution de la réflectivité.

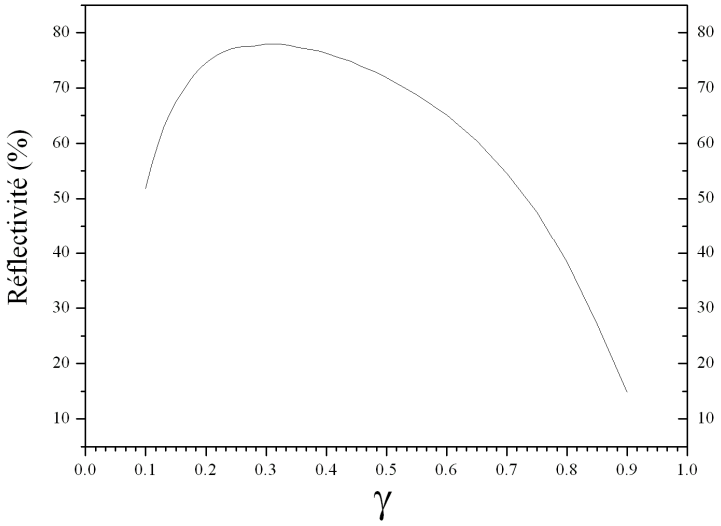

Figure I.5 : Simulation de l'évolution du pourcentage réfléchi par le 1er ordre de Bragg pour un faisceau incident correspondant au rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre en fonction du rapport γ pour une multicouche W/Si ayant une période constante de 3,6 nm avec 50 bicouches.

Pour réduire l'absorption et augmenter la réflectivité, il est donc possible de réduire l'épaisseur du matériau lourd tout en augmentant le nombre de bicouches. Cependant, dans le cas du tungstène, l'épaisseur ne peut être inférieure à 5 nm par bicouche pour des raisons que nous exposerons en chapitre II.

3.4. Rugosités et imperfections

Les multicouches étaient considérées jusqu'à présent comme des multicouches idéales c'est-à-dire des couches empilées les unes sur les autres avec des périodes constantes et présentant des interfaces abruptes. En pratique, ce modèle doit être corrigé et il est nécessaire d'ajouter des paramètres comme la variation d'épaisseur de période, la présence de couches interfaciales, la rugosité aux interfaces, etc.

Rugosité

La rugosité caractérise l'écart à une interface parfaitement plane.
Pour un dioptre plan parfait sans aucune rugosité, la réflexion et la transmission (et l'absorption) sont les seuls phénomènes présents. L'apparition de rugosité à l'interface diffuse la lumière et va réduire la réflectivité dans la direction spéculaire, une partie de l'intensité étant diffusée en dehors de cette direction.

Si l'on considère le cas habituel d'une distribution gaussienne de la hauteur des rugosités, le coefficient d'atténuation en intensité résultant est [Bec87] :

$$DW = \exp\left(-\left(\frac{4\pi\sin(\theta)}{\lambda}\right)^2 \sigma^2\right) \qquad (I.17)$$

où θ, λ, σ^2 sont respectivement l'angle d'incidence, la longueur d'onde et la hauteur quadratique moyenne ($\sigma = \sqrt{\langle \Delta z^2 \rangle}$) avec Δz la fluctuation de la hauteur par rapport à la valeur moyenne.

Le coefficient DW est appelé facteur de Debye Waller. La figure I.6 représente l'influence de DW, sur le premier pic de Bragg d'une multicouche W/Si.

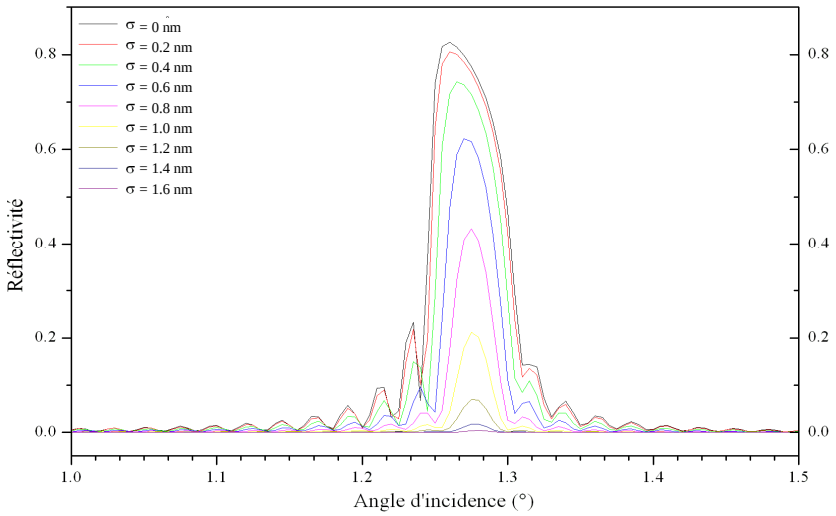

Figure I.6 : Simulation de l'évolution de la réflectivité du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre pour le 1er ordre de Bragg en fonction de la rugosité interfaciale (identique pour toutes les interfaces) dans une multicouche W/Si de 3,6 nm de période et avec un γ de 0,3.

Il est clair que le contrôle de la rugosité est un passage obligé pour optimiser la réflectivité des empilements.

Couches de passages et interfaces.

D'autres imperfections liées aux interfaces peuvent apparaître. En effet, lors du dépôt de deux matériaux, il apparaît une couche de passage entre ces matériaux. Selon la nature de cette couche, on peut voir une forte réduction de la réflectivité. Ces couches de passage sont donc d'une grande importance dans la qualité d'un miroir multicouche. L'étude plus approfondie des couches de passage aux interfaces sera présentée dans le chapitre III.

Fluctuation de l'épaisseur des couches.

La période, qui définit l'angle de réflexion de la multicouche pour une longueur d'onde donnée n'est jamais parfaitement répétée dans une structure réelle. La fluctuation des épaisseurs entraîne une réduction de la réflectivité et de la sélectivité [Bru86]. On observe alors l'apparition de pics supplémentaires autour du pic de Bragg.

Rugosité du Substrat.

Bien que le substrat n'intervienne pas directement dans le processus de réflexion, le substrat a une incidence majeure sur les multicouches. Un substrat fortement rugueux va induire des interfaces rugueuses et donc une chute de la réflectivité.
Les substrats généralement utilisés sont des plaquettes de silicium orienté (100) et présentant une rugosité RMS (Root Mean Square) inférieure à 0,3 nm. Ces plaquettes présentent inévitablement un oxyde natif en surface qui a peu d'incidence sur les multicouches (supposant le nombre de couches déposées suffisant).

I.4. Technique de fabrication des échantillons

4.1. Description du dispositif de pulvérisation

Le dépôt des multicouches est effectué par pulvérisation. Le dispositif expérimental de dépôt est un magnétron radio fréquence (RF).
La pulvérisation magnétron RF permet de déposer un matériau cible isolant, semi-conducteur ou conducteur sur un substrat.
La pulvérisation de la cible s'effectue à l'aide d'un plasma d'argon. Lorsque la pression dans l'enceinte atteint un vide de l'ordre 10^{-8} Torr (élimination des impuretés), on introduit le gaz d'argon. Ce gaz d'argon va être excité et un plasma d'ions argon positifs est créé à une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-3} Torr. Les ions de ce plasma sont accélérés vers la cible et vont arracher des atomes qui vont physisorber sur le substrat.
Le plasma est entretenu par une tension appliquée entre la cible, ou cathode, et le porte substrat relié à la masse. Ce plasma est confiné près de la cathode à l'aide d'un jeu d'aimants. Ce confinement va permettre, d'une part, d'augmenter la densité du plasma en surface de la cible et donc d'optimiser le rendement de pulvérisation et, d'autre part, d'éviter un éparpillement du plasma dans l'espace interélectrode pouvant induire une prépulvérisation des films déposés.

Lors du dépôt d'un matériau isolant ou semi-conducteur par pulvérisation cathodique, il peut apparaître un effet d'écrantage pouvant annihiler le processus de dépôt. En effet, la nature isolante de ces cibles induit une accumulation de charges positives apportées par les ions Ar^+

à la surface de la cathode. Cet écran de charge ainsi créé empêche l'impact des ions sur la surface [Bes85]. Le processus d'arrachage des atomes de la cible n'a pas lieu et le dépôt est alors stoppé.

Le magnétron RF permet d'éviter ce phénomène en utilisant une tension alternative pour entretenir le plasma. Cette tension alternative à la fréquence de 13,56 MHz permet l'évacuation des charges positives à chaque demi-alternance négative. Un couplage capacitif permet de créer une tension dite d'auto-polarisation qui permet d'accélérer les ions. Les ions ayant une mobilité plus faible que les électrons, la décharge de la cathode reste possible.

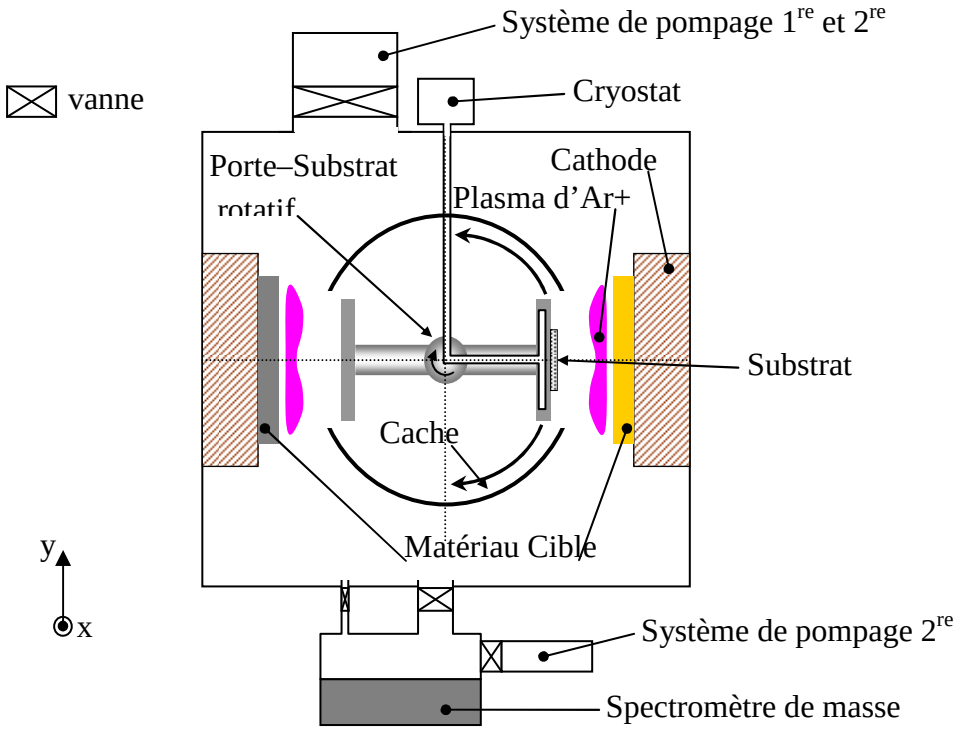

Figure I.7 : Schéma de l'enceinte de pulvérisation cathodique RF.

Le dispositif de pulvérisation cathodique par magnétron RF utilisé dans ce travail (Fig.I.7) est constitué de deux cathodes rectangulaires de matériau à déposer reliées à deux générateurs RF indépendants. Le porte-substrat rotatif est relié à la masse et possède un système cryogénique permettant de le maintenir à une température donnée comprise entre 3 et 70 degrés Celsius. Un cache permet de délimiter la zone de dépôt et d'éviter tout dépôt intempestif. Une arrivée de gaz associée à un débitmètre permet de contrôler la pression résiduelle d'argon dans l'enceinte durant le dépôt.

Après introduction du gaz d'argon, l'application de la tension permet de créer le plasma. La jauge de pression et le débitmètre fixent la pression résiduelle d'argon.

Avant le dépôt, une phase de prépulvérisation est effectuée afin d'éliminer oxydes et impuretés pouvant apparaître sur les cibles lors de l'introduction des échantillons. Durant cette phase l'échantillon est protégé par le cache et ne subit aucun dépôt.
Un moteur pas à pas va ensuite entraîner la rotation du porte-substrat et positionner l'échantillon en face de la cible. Les atomes arrachés de la cible se déposent alors sur le substrat.

Les paramètres principaux du dépôt par magnétron RF sont la pression résiduelle d'argon, la puissance délivrée par les générateurs RF qui dépend du matériau de la cathode, la température de dépôt et bien sûr le temps d'exposition du substrat devant la cathode. Tous ces paramètres vont avoir une incidence majeure sur les épaisseurs mais aussi sur la structure, la contrainte et la nature des couches déposées.

4.2. Technique de dépôt

Le dépôt se fait donc en positionnant le porte substrat en face de la cathode. Deux modes de dépôt sont possibles : le mode statique où l'échantillon vient se placer devant la cible et y reste un temps donné ; le mode dynamique où le porte-substrat passe devant la cible à une vitesse constante pour un dépôt uniforme ou à vitesse variable pour un dépôt à gradient latéral d'épaisseur.
Un programme que nous avons développé sous Labview permet de gérer le moteur pas à pas d'entraînement du porte-substrat et du cache. Ce programme est d'une grande flexibilité et permet tous les types de dépôts possibles par magnétron RF.

4.2.1. Le mode statique.

Les épaisseurs de matériau déposées sont directement liées au flux Φ d'atomes arrachés à la surface de la cible. Ce flux varie en fonction des conditions de dépôt et est fonction du type de matériau déposé.
Pour le mode statique, on peut écrire que l'épaisseur déposée est de la forme : $d = \Phi.t + \Delta$ avec t le temps d'exposition et Δ le décalage d'épaisseur par rapport à un temps d'exposition nul. L'épaisseur critique d_c de couche qui est fonction de l'élément déposé correspond à la valeur à partir de laquelle l'épaisseur déposée est proportionnelle au temps d'exposition. Cette épaisseur critique est déposée au bout d'un temps Δt appelé temps de collage ou temps de retard (Fig.I.8).

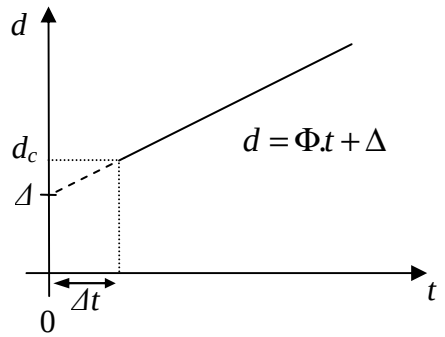

Figure I.8 : Représentation schématique de l'épaisseur déposée en fonction du temps d'exposition. d_c correspond à l'épaisseur critique, Δ au décalage d'épaisseur, Δt au temps de collage et Φ au flux d'atomes arrachés.

Le dépôt statique présente quelques inconvénients majeurs. D'une part, l'épaisseur du film déposé n'est pas homogène sur la surface du substrat (Fig. I.9). C'est la conséquence de l'inhomogénéité du champ magnétique de confinement de la cible. D'autre part, et bien qu'il y ait des caches de protection, il peut y avoir dépôt intempestif lors des phases de positionnement de l'échantillon en face de la cathode.

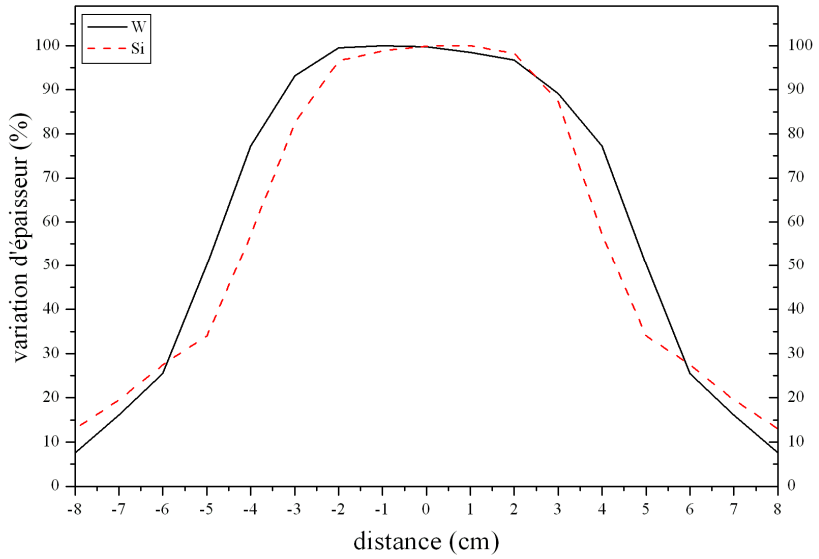

Figure I.9 : Variation des épaisseurs de Tungstène et de Silicium selon y par rapport au centre du porte échantillon. Mesures effectuées sur une couche pulvérisée en mode statique par réflectivité en incidence rasante.

4.2.2. Le mode dynamique.

Dans le mode dynamique le porte-substrat est en mouvement. Il passe à vitesse donnée alternativement devant chacune des cathodes. Le dépôt peut s'effectuer en un ou en plusieurs passages devant la cathode appelés itérations de dépôt. Les paramètres de vitesse de passage et les amplitudes de ces passages sont modulables et peuvent être asymétriques afin d'effectuer un dépôt avec gradient latéral d'épaisseur.
Les épaisseurs déposées sont alors proportionnelles à l'inverse de la vitesse de passage pour des vitesses inférieures aux vitesses correspondant à l'inverse du temps de collage.
Le dépôt en mode dynamique permet une excellente homogénéité de l'épaisseur du film déposé selon l'axe perpendiculaire à l'axe de rotation (axe *y* : figure I.7). La pulvérisation du matériau cible se fait préférentiellement au niveau de l'anneau de plasma confiné qui présente une bonne uniformité selon l'axe *x* (parallèle à l'axe de rotation : figure I.7) sur la partie centrale de la cathode. L'homogénéité suivant l'axe de rotation est supérieure à 99% pour des échantillons centrés et de dimensions inférieures à 5 cm.

4.3. Epaisseur des couches

4.3.1. Vitesses de dépôt et épaisseur

Les vitesses de dépôt sont directement reliées au flux qui atteint le substrat. Le dépôt s'effectue en mode dynamique pour les questions d'homogénéité sus citées. Pour faire varier les épaisseurs de film, on fait donc varier les temps d'exposition c'est-à-dire les vitesses de rotation du porte-substrat ou vitesse de passage.
L'étalonnage du processus de dépôt passe par la réalisation de trois multicouches. Elles permettent de déterminer les épaisseurs déposées en fonction des vitesses de rotation du porte-substrat.
Pour des temps d'exposition supérieurs aux temps de collage, l'évolution des épaisseurs dépend linéairement de l'inverse des vitesses de passage.
La relation entre vitesse de rotation et épaisseur déposée peut être calculée à posteriori à l'aide des multicouches étalons. La mesure des périodes de ces échantillons s'effectue à l'aide du réflectomètre présenté dans le paragraphe suivant. En connaissant les matériaux en présence et donc leurs indices optiques et en utilisant la formule de Bragg généralisée (eq.I.9), on peut déterminer avec précision la valeur de la période de la multicouche. Une méthode simple présentée à l'aide du tableau I.1 permet de prédire les périodes en fonction des vitesses de passage.

Multicouche	Vitesse de passage W	Vitesse de passage Si	Période mesurée
Etalon 1	V^{W}_{1}	V^{Si}_{1}	P_{11}
Etalon 2	V^{W}_{1}	V^{Si}_{2}	P_{12}
Etalon 3	V^{W}_{2}	V^{Si}_{2}	P_{22}

Tableau I.1 : Etalonnage des épaisseurs de dépôt. V^W et V^{Si} sont les vitesses respectives de passage devant la cible de tungstène et de silicium et P les périodes.

La valeur de la période *P* peut s'écrire comme suit :

$$P = \left(\Phi_{Si} \cdot \frac{1}{V^{Si}} + \Delta_{Si} \right) + \left(\Phi_{W} \cdot \frac{1}{V^{W}} + \Delta_{W} \right) \qquad (I.18)$$

avec Φ_{Si} et Φ_W les flux respectivement associés à la cathode silicium et à celle de tungstène, et Δ_{Si} et Δ_W les décalages d'épaisseur pour le silicium et pour le tungstène.

On a maintenant un système de trois équations à quatre inconnues : $\Phi_{Si}, \Delta_{Si}, \Phi_W, \Delta_W$.

Les vitesses de dépôt et la somme des épaisseurs critiques se déduisent directement :

$$\begin{aligned}
\Phi_{Si} &= (P_{11} - P_{12}) \Big/ \left(\frac{1}{V^{Si}_{1}} - \frac{1}{V^{Si}_{2}} \right) \\
\Phi_{W} &= (P_{11} - P_{22}) \Big/ \left(\frac{1}{V^{W}_{1}} - \frac{1}{V^{W}_{2}} \right) \qquad (I.19) \\
\Delta_{Si} + \Delta_{W} &= P_{11} - \left[(P_{11} - P_{12}) \Big/ \left(\frac{1}{V^{Si}_{1}} - \frac{1}{V^{Si}_{2}} \right) \right] \cdot \frac{1}{V^{Si}_{1}} - \left[(P_{11} - P_{22}) \Big/ \left(\frac{1}{V^{W}_{1}} - \frac{1}{V^{W}_{2}} \right) \right] \cdot \frac{1}{V^{W}_{1}}
\end{aligned}$$

Il est impossible de déterminer de manière indépendante le décalage des épaisseurs pour le silicium et pour le tungstène avec cette méthode.

4.3.2. Paramètre de division γ

Il n'est donc pas possible de déterminer à priori l'épaisseur d'un matériau à partir de la seule connaissance de sa vitesse de dépôt. Pour déterminer les épaisseurs critiques et donc les temps de retard, il est nécessaire de connaître l'épaisseur des matériaux, sans passer par les vitesses de dépôt.
Pour ce faire, deux méthodes à posteriori sont principalement utilisées.

Premièrement, le rapport γ peut-être déterminé à partir de la position de l'angle critique θ_c (eq.I.6). L'angle critique correspond à l'angle pour lequel la pente de la courbe de réflectivité après réflexion totale est la plus élevée (point d'inflexion). Pour une multicouche, cet angle vaut :

$$\theta_c = \sqrt{2\tilde{\delta}} \qquad (I.20)$$

où $\tilde{\delta}$ est le décrément moyen de réfraction de l'empilement défini comme suit :

$$\tilde{\delta} = \frac{d_h\delta_h + d_l\delta_l}{d} \qquad (I.21)$$

δ_h et δ_l sont connus, on en déduit donc avec (eq.I.20) et (eq.I.21) :

$$\gamma = \frac{\frac{\theta_c^2}{2} - \delta_h}{\delta_h - \delta_l} \qquad (I.22)$$

Cette méthode est peu précise et ne peut être appliquée qu'avec des éléments purs et des interfaces abruptes. De plus, elle est fortement influencée par la présence de couches parasites de surface (oxydes natifs, mauvais nettoyages) et par la courbure du substrat [Bri94].

Il est aussi possible de comparer les intensités relatives des pics de Bragg. En effectuant un étalonnage avec des valeurs spécifiques de vitesse de rotation du porte-substrat, on peut obtenir une extinction totale d'un ou plusieurs pics dans le diagramme de réflectivité. Ces extinctions des pics de Bragg apparaissent pour des valeurs précises du paramètre de division. On peut ainsi obtenir la valeur du ratio γ. Mais cette méthode a ses limites. En effet, pour l'extinction d'un pic, il peut y avoir plusieurs valeurs de γ possibles. Il est alors nécessaire d'utiliser cette méthode en complément de celle de l'angle critique.
Par exemple, si le 3éme pic disparaît, deux valeurs de γ sont envisageables : γ = 2/3 et γ =1/3. Pour lever l'ambiguïté, il suffit alors de se référer à l'angle θ_c. Cet angle est alors très différent pour ces deux solutions.

Toutefois, s'il est possible, lorsqu'il y a disparition d'un pic, de trouver la valeur de γ, il est difficile en revanche, de conclure lorsque la disparition de ce pic n'est que partielle. La présence de rugosités ou de défauts dans la multicouche peut être à l'origine de cette diminution des intensités réfléchies par les pics de Bragg. En effet, la présence de rugosités différentes sur les différents interfaces rompt la symétrie de la multicouche. Cette rupture de symétrie peut induire une extinction partielle d'un pic du spectre de réflectivité [Sav92].

I.5. Caractérisation des multicouches

Les deux techniques de caractérisation présentées ci-dessous sont utilisées de manière systématique sur tous les échantillons de cette thèse. Elles permettent d'obtenir des informations sur les périodes, les épaisseurs des matériaux et la rugosité dans les multicouches et de caractériser la qualité d'un substrat en terme de rugosité et de planéité à haute fréquence spatiale. Elles permettent donc de valider la qualité du matériel multicouche étudié.

5.1. Réflectomètre à incidence rasante

Les empilements multicouches W/Si réalisés ont été caractérisés à l'aide d'un réflectomètre de laboratoire. Le montage présenté en figure I.10 se compose de quatre éléments principaux : la source de rayons X, le monochromateur, le goniomètre, le porte-échantillon et son environnement, et enfin le détecteur.

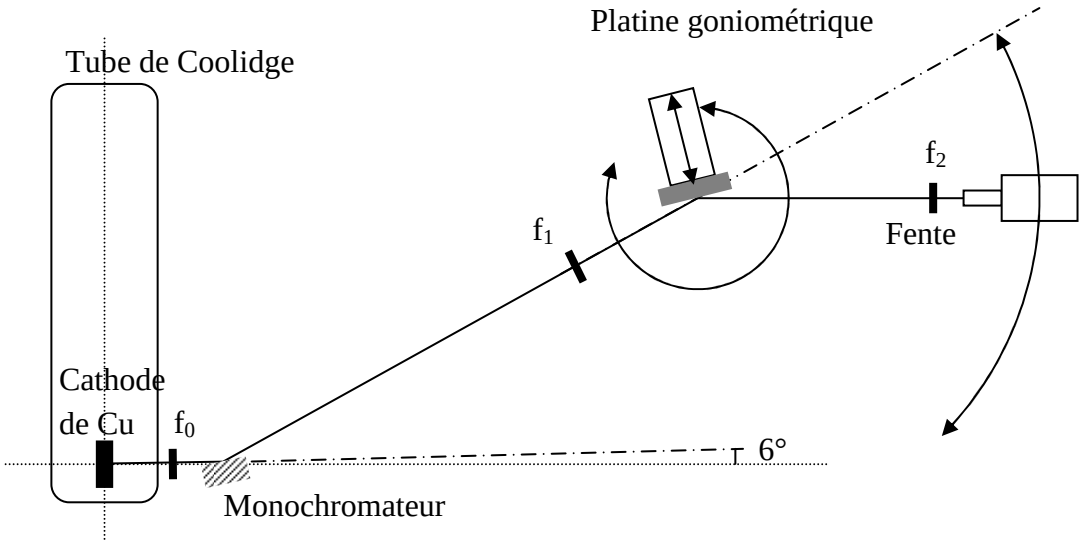

Figure I.10 : Schéma du réflectomètre à rayons X.

La source de rayons X est constituée d'un tube scellé à anticathode de cuivre (Siemens FFCU4KE) présentant un foyer rectangulaire de dimensions réelles : 8 x 0.4 mm^2. Le tube, qui peut supporter une puissance maximale de 1500W est alimenté par un générateur Siemens (Kristalloflex 760). La haute tension et le courant d'émission délivrés par le générateur sont pilotés par ordinateur.

L'angle d'émission du faisceau X est de 6° par rapport à la surface de l'anticathode, ce qui permet d'obtenir 2 formes de foyer apparent différentes, suivant la fenêtre de sortie choisie :

d'une part, un foyer "linéaire" (line focus) : 8mm x 40µm et d'autre part un foyer "carré" (point focus) : 0.8mm x 0.4mm qui est utilisé dans ce dispositif.
Cette source présente une stabilité temporelle en intensité supérieure à 95%. Il est cependant nécessaire d'attendre que l'anticathode de cuivre soit à sa température de travail. Pour une acquisition de l'ordre de trois heures, on observe une dérive en intensité inférieure à 3%.
Pour obtenir des enregistrements avec une bonne précision, le faisceau de rayons X, en amont de l'échantillon à analyser, doit être suffisamment monochromatique, avoir une faible divergence, et une petite taille de faisceau. Ces trois paramètres sont optimisés à l'aide d'un cristal monochromateur entre la source et l'échantillon. C'est un cristal de Germanium taillé selon les plans (111) et l'angle de taille est de 6 degrés par rapport à ces plans (Fig.I.11). Cet angle de taille augmente l'angle d'incidence sur le cristal, réduit l'angle en sortie du cristal et permet d'obtenir une taille de faisceau plus petite avec une meilleure brillance. Ce monochromateur et la fente d'entrée f_1 vont permettre de sélectionner uniquement la longueur d'onde correspondant au *Kα1* du cuivre en filtrant le reste du spectre d'émission et le rayonnement dû au Bremsstrahlung.

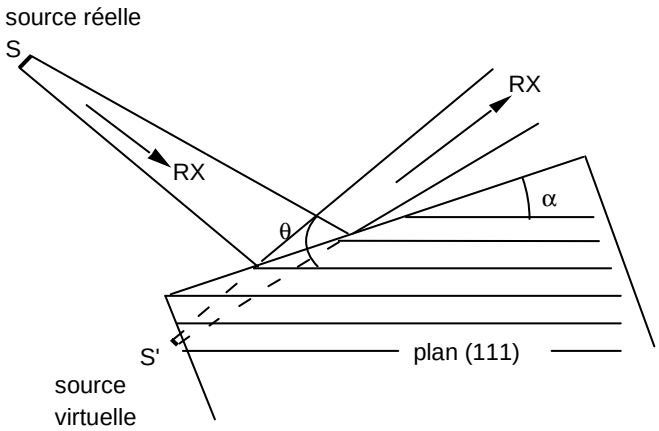

Figure I.11 : Représentation schématique d'un faisceau de Rayons X réfléchi par un cristal de coupe asymétrique α.

La divergence du faisceau est alors de 0,02 degré pour une fente de sortie f_0 de 80µm placée en aval du cristal.
La platine goniométrique comporte deux plateaux tournants, l'un pour l'échantillon, l'autre pour le bras porte-détecteur et un plateau de translation (Fig.I.10) permettant l'alignement de l'échantillon sur l'axe optique du réflectomètre. La précision des rotations est de 1/2000 de degré soit 9 microradians et celle de la translation est de 2,5µm.
La détection des photons X réfléchis est assurée par un compteur à scintillation (SCSCS-2 de Radicon LTD) porté par un bras rotatif de la platine goniométrique.

5.2. Microscope à force atomique

Les multicouches effectuées ont été systématiquement caractérisées par AFM. Ces mesures AFM ont permis de mesurer la rugosité des substrats et la rugosité en surface des multicouches afin d'éliminer toute malfaçon (Fig.I.13).

La microscopie à force atomique, inventée en 1986 par Binnig et al. [Bin82], est une technique de microscopie à champ proche, basée sur l'interaction entre une pointe-sonde et la surface d'un échantillon. Sa mise au point a suivi celle du microscope à effet tunnel (STM) et ses performances relatives à l'imagerie de la topographie des surfaces sont très similaires à celles de ce dernier. Toutefois, il est capable de faire des images des surfaces isolantes, ce qui constitue un très gros avantage par rapport au STM.
Ce microscope permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie des surfaces avec une très haute résolution spatiale.
Le principe consiste à amener, soit au contact de la surface à étudier, soit à une distance de quelques Angströms, une pointe dont l'extrémité a un rayon de courbure de quelques nanomètres, et à lui faire balayer ligne par ligne cette surface en évitant de la déformer. Cette pointe généralement en nitrure de silicium, se situe à l'extrémité d'une micro-poutre flexible, le cantilever.

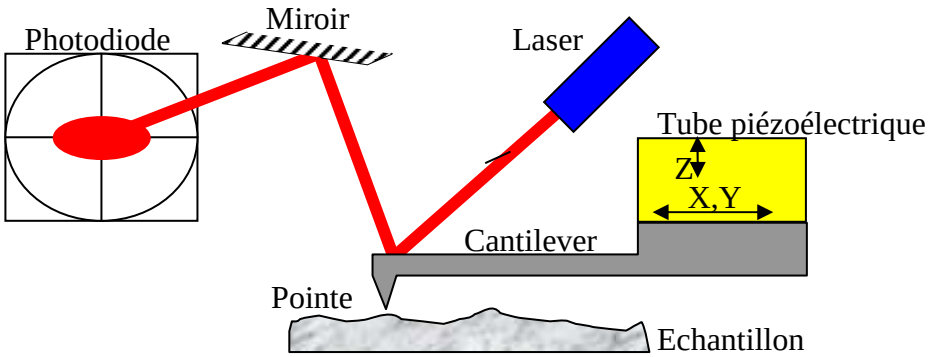

Figure I.12 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

La déflexion du cantilever est enregistrée grâce à une méthode optique : un faisceau laser est envoyé sur la surface supérieure du cantilever, après réflexion sur celle-ci, il est dirigé par l'intermédiaire d'un miroir sur un photo détecteur à 4 cadrans (Fig. I.12).
Le cantilever est fixé à un cylindre piézo-électrique (Fig. I.12) permettant de contrôler son déplacement suivant les trois axes avec une résolution inférieure à l'Angström.

La déflexion du cantilever est maintenue constante à l'aide d'une boucle d'asservissement en agissant sur le déplacement vertical de la pointe. La tension appliquée au piézoélectrique de déplacement selon z est linéairement dépendante du déplacement selon z. Cette tension est mesurée pendant que la pointe est déplacée à proximité de l'échantillon dans les deux directions de l'espace x et y. On obtient une image de la topographie de l'échantillon.

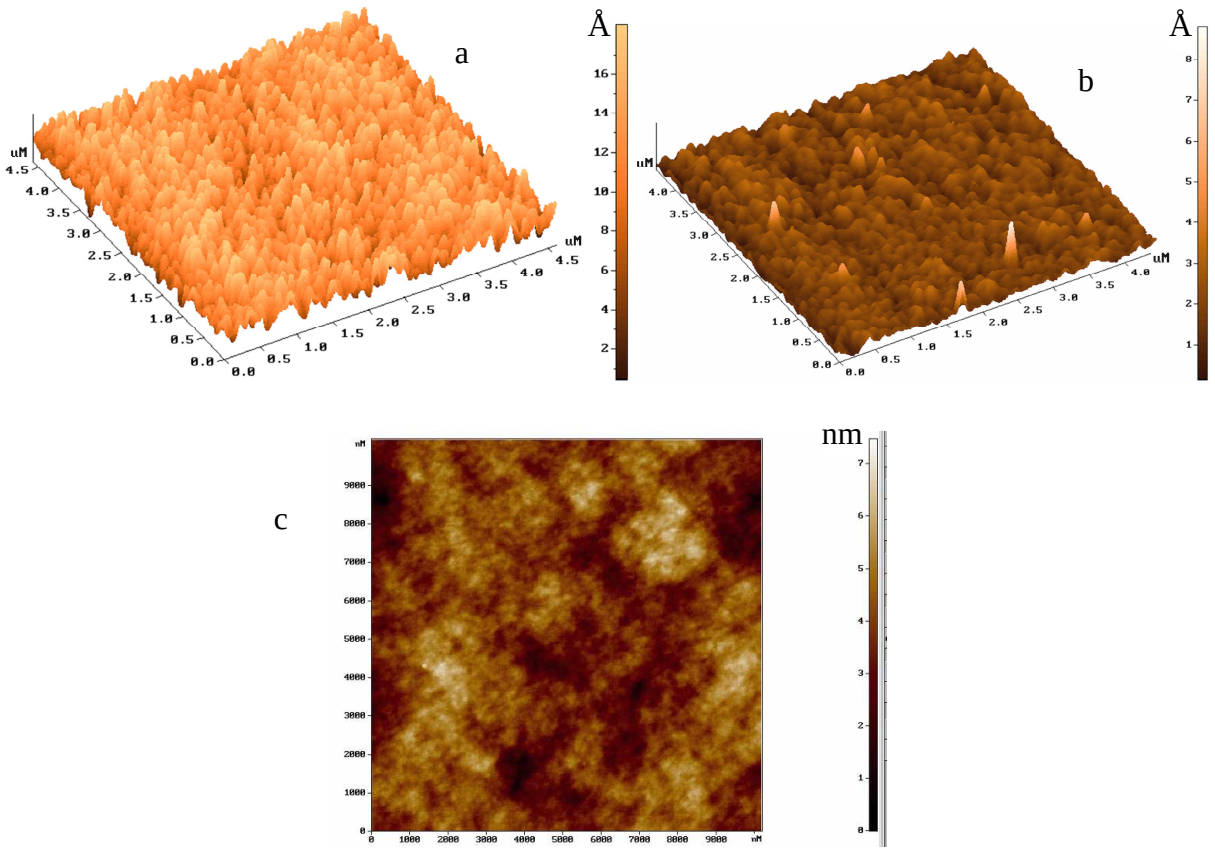

Figure I.13 : Mesures AFM de topographie sur deux échantillons : a) substrat de silicium avant le dépôt présentant une rugosité acceptable RMS de l'ordre de 0,3 nm ; b) multicouche W/Si avec une période de 6,9 nm avec un γ de 0,4 déposée sur le substrat présenté en a ayant une rugosité RMS de l'ordre de 0,1 nm ; c) substrat de silicium présentant des rugosités élevées de l'ordre de 1 nm RMS avec une distance maximum de pic à pic de 7 nm, ce substrat a été écarté de l'étude.

I.6. Conclusion

L'optique des rayons X doit considérer le fait que les indices optiques sont inférieurs et proches de 1. L'utilisation d'optiques interférentielles fonctionnant en réflexion permet de contourner en partie ce problème. Ces optiques doivent être recouvertes d'un revêtement

multicouche permettant une bonne réflectivité et rendant possible des configurations optiques plus flexibles que celles utilisant des cristaux.
Le calcul matriciel permet de calculer l'amplitude réfléchie par ces systèmes multicouches à plusieurs matériaux possédant des indices optiques différents. Ce calcul matriciel permet de tenir compte de l'ensemble des paramètres influençant la réflectivité comme le couple de matériaux utilisés, le nombre de couche, le paramètre γ, la rugosité du substrat et la rugosité des interfaces.
La réalisation de ces multicouches s'effectue grâce un appareil de pulvérisation cathodique RF qui permet d'effectuer des périodes régulières avec une précision élevée. La caractérisation systématique des substrats et des échantillons par AFM et par réflectométrie permet un bon contrôle des conditions de dépôt et de la qualité des multicouches.
La réflectivité de ces systèmes est conditionnée par la nature des couches et la qualité des interfaces. Aussi nous allons nous intéresser maintenant à la structure des couches de matériaux dense puis à la nature des interfaces dans ces systèmes multicouches.

Chapitre II :
Synthèse de multicouches tungstène silicium et analyse de la structure

II.1. Synthèse de multicouches W/Si 32

1.1. Présentation du système W/Si 32

1.2. Protocole expérimental 34

1.2.1. Echantillons réalisés 35

1.2.2. Croissance de la couche de W 37

1.2.3. Croissance des bicouches W/Si 38

II.2. Etude de la structure cristalline des Multicouches W/Si par diffraction... 40

2.1. Principes généraux de la diffraction 41

2.1.1. Diffraction des rayons X 41

2.1.2. Elargissement des raies de diffraction 42

2.1.3. Description du diffractomètre 44

2.2. Spectres θ/ 2θ à ψ = 0 en fonction de l'épaisseur déposée. 44

2.3. Evolution des spectres de diffraction en fonction de ψ 47

2.3.1. Diffraction aux grands angles en fonction de ψ 47

2.3.2. Evolution de l'intensité des pics en fonction de ψ 49

2.4. Analyse de la largeur de raie 54

2.4.1. Multicouche à forte quantité de W. 54

2.4.2. Evolution de la largeur de raie en fonction de ψ 55

2.4.3. Domaines diffractants dans les multicouches W/Si 57

II.3. Conclusion : 59

Chapitre II : Synthèse de multicouches W/Si et analyse de la structure

II.1. Synthèse de multicouches W/Si

1.1. Présentation du système W/Si

Les systèmes optiques multicouches ont été activement étudiés ces dernières dizaines d'années. La bibliographie concernant les systèmes multicouches dédiés aux optiques pour le rayonnement extrême ultraviolet (EUV) a fortement été alimentée par l'intérêt que lui portent les industries de la microélectronique. En effet, le développement d'optiques performantes dans le domaine de l'EUV du type Molybdène Silicium permettra la mise au point d'une nouvelle génération de photolithographie permettant ainsi de réduire les tailles des microcircuits [Fai05, Cha03]. Le système Tungstène Silicium n'a pas connu la même explosion bibliographique. Cependant, les systèmes Mo/Si et W/Si présentent des caractéristiques très similaires et les diagrammes de phase présentent des similitudes remarquables (Fig. II.1).

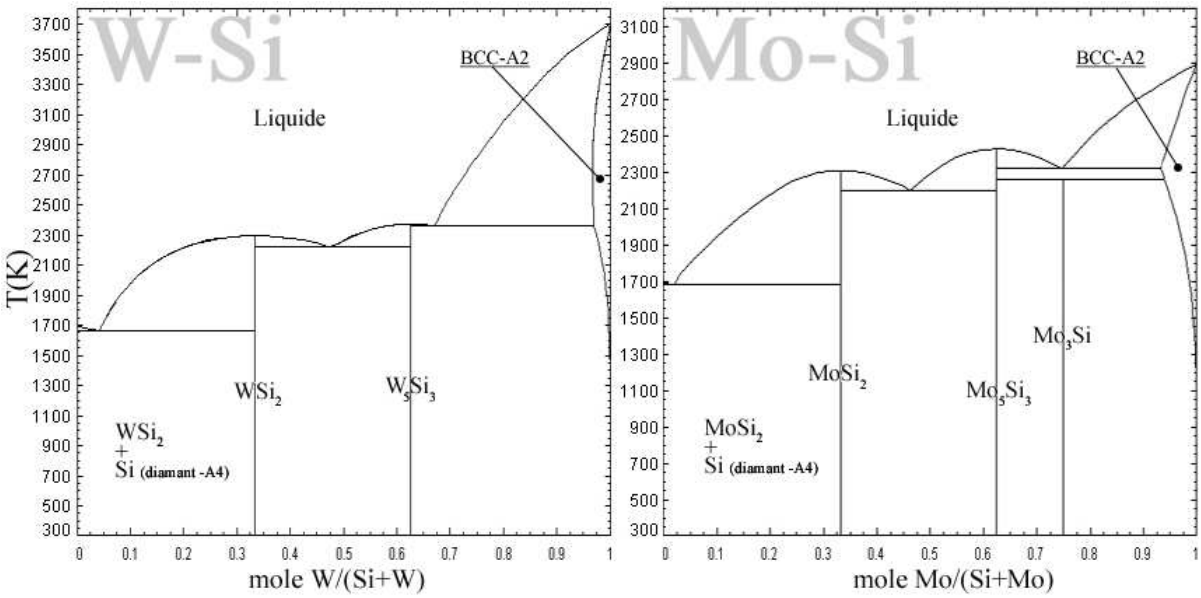

Figure II.1 : Diagrammes de phase de W/Si (a) et de Mo/Si (b) [FSL].

Le taux de réflectivité des systèmes multicouches est conditionné par les caractéristiques structurales et interfaciales de l'ensemble de l'empilement. Un des paramètres majeurs ayant une influence sur le taux de réflectivité des systèmes multicouches est la structure des couches déposées [Yak95, Mel06]. Un autre est la qualité des interfaces [Bha03, Bha04, Bar81, Dup90, And02]. Des études par microscopie électronique à transmission (TEM) [Pet87, Vid89, Hol89] ont permis de montrer qu'il y a apparition d'intercouches ou couches de passage entre les couches du matériau lourd et celles du matériau léger pour le système W/Si [Bru93] et Mo/Si [Ste91, Cha03]. La recherche s'est concentrée sur l'étude de la formation des interfaces, de l'optimisation et du lissage des rugosités aux interfaces [Jer98, Ish02, Sal96]. L'étude de l'évolution des multicouches sous différentes conditions, comme des rampes de température ou de l'implantation ionique, montre une modification des caractéristiques interfaciales et structurales des échantillons W/Si [Kes06, Kes05, Voo98, Jer97, Pui91, Dup91, He90, Mar90] et Mo/Si [Ste90, Hol89, Fei01, Fai05]. Le recuit ou l'implantation amène généralement une réduction des périodes des multicouches qui s'explique par une densification des couches [Fai05, Kor91]. En effet, il a été observé un défaut de densité du molybdène pouvant aller jusqu'à un rapport de 0.6 de la valeur de la densité du matériau massif dans le cas de dépôts par magnétron et suivant les conditions de dépôt.

De manière générale, pour des dépôts par pulvérisation cathodique magnétron, et quelle que soit la nature du matériau lourd, la couche de silicium est amorphe [Jer93, Ish02, And02].

Les couches de matériaux lourds présentent des caractéristiques plus complexes. La littérature présente une dépendance de l'état de cristallisation du matériau lourd en fonction des paramètres de dépôt mais aussi de l'épaisseur des couches de Mo [Abd02, Ish02, Baj01]. Le molybdène présente une transition de l'état amorphe vers l'état polycristallin sans orientation préférentielle [And02] lorsqu'on augmente l'épaisseur des couches. L'épaisseur minimale de cristallisation variant de 2-3 nm [Sch94] ou de l'ordre de 1nm [Abd02] est alors fonction des conditions de dépôt. Pour des couches W d'épaisseurs supérieures à 1.5nm, il y a généralement formation du α-tungstène polycristallin de type cubique centré A2 [Rad04, Win00, Rut89]. En dessous d'une épaisseur de 8 Å, les couches de tungstène sont présentées comme discontinues [Hou86, Vid89]. D'autre part, plusieurs équipes ont montré que, pour des couches fines déposées par pulvérisation magnétron et sous certaines conditions de dépôt, il peut y avoir formation de β-tungstène de type A15 [Rad04, Win00, Aba06, Kar05].

De nombreuses équipes ont mis en évidence la présence d'une couche de siliciure de passage dont la structure et l'épaisseur dépendent des paramètres de dépôt et de l'état de cristallisation de la couche de matériau dense [Fre01]. Pour des tailles de cristallites de molybdène assez grandes, il y a une dissymétrie des interfaces [Lar06, Mod03] et ce indépendamment de la technique de dépôts. La couche de passage de l'interface Mo-sur-Si est plus épaisse que celle Si-sur-Mo. Le système W/Si montre le même type de dissymétrie [Kes04, Bha04] mais la dépendance en fonction de la taille des cristallites n'a pas été mise en évidence. La taille de grains dans les matériaux affecte les processus de mélange interfacial et conditionne la nature des couches de passage. Dans tous les cas plusieurs composés sont à même de se former selon les conditions de dépôt : Mo_5Si_3 et $MoSi_2$ pour les systèmes Mo/Si [Sla91, Abd02, Ned07] et W_5Si_3 et WSi_2 pour le W/Si [Kes06]. Ces différents siliciures peuvent cependant être présents

sous des formes variées. La phase WSi_2 (et $MoSi_2$) présente deux organisations observées du type tétra ou hexagonal [Lee04, Kaw99]. La phase W_5Si_3 a également été observée sous ces deux formes hexa et tétragonal [Lee04].

Les grains cristallisés de la couche du matériau dense introduisent une rugosité des interfaces qui dépend de la taille et de la forme des cristallites [Czi99, Lar06]. L'ensemble de la littérature présente la croissance de la couche lourde comme une croissance colonnaire [Kru06, Ish02, Cha03] où la rugosité interfaciale ne dépend que du diamètre des colonnes des grains. La largeur de ces colonnes dépend de la nature des matériaux, de la présence d'impuretés et de l'épaisseur de la couche pour des épaisseurs supérieures à 20 nm. En revanche, la largeur des colonnes dépend uniquement de l'épaisseur des couches pour des épaisseurs inférieures à 20 nm [Abd02, Ish02]. La largeur de la colonne est alors limitée à trois fois l'épaisseur de la couche polycristallisée et semble en accord avec les simulations de Frost et al. sur la limitation de la taille des grains [Fro90]. Pour des couches très fines, la taille et la forme des cristallites de tungstène sont mal connues.

La nature et l'épaisseur des couches interfaciales ou couches de passage ne sont pas encore clairement établies. La difficulté de caractériser réside essentiellement dans l'excessive minceur de ces couches (épaisseur inférieure au nanomètre).

1.2. Protocole expérimental

Pour étudier la structure des couches et la structure des interfaces dans les multicouches W/Si nous avons synthétisé une série d'échantillons. Afin de mettre en évidence la contribution des interfaces, on diminue progressivement la quantité de tungstène déposée pour des quantités de silicium déposées constantes. Pour l'ensemble des échantillons, on fixe le temps d'exposition (cf. §I-5.3) du substrat devant la cible de silicium. La quantité de silicium déposée est alors constante et l'épaisseur de la couche de silicium doit être constante ! En même temps, on réduit progressivement les temps d'exposition devant la cathode de tungstène. L'épaisseur de la couche de tungstène diminue. L'influence des couches interfaciales devient ainsi plus importante par rapport à l'épaisseur totale de la multicouche.

1.2.1. Echantillons réalisés

(a) Température de dépôt : 3°C

Numéro d'échantillon	Période (nm)	Tungstène Epaisseur (nm)	Tungstène Vitesse (pas.s^{-1})	Silicium Epaisseur (nm)	Silicium Vitesse (pas.s^{-1})
Maa133	5,01	0,53	12000	4,48	900
Maa136	4,34	0,73	5000	3,61	900
Maa166	4,21	0,78	4500	3,43	900
Maa122	4,23	0,84	4000	3,30	900
Maa167	4,15	0,86	3700	3,29	900
Maa128	4,15	0,90	3500	3,25	900
Maa168	4,20	0,95	3200	3,25	900
Maa118	4,29	0,99	3000	3,30	900
Maa170	4,35	1,05	2800	3,30	900
Maa120	4,42	1,12	2500	3,30	900
Maa126	4,90	1,60	1500	3,30	900
Maa116	5,52	2,22	1000	3,30	900
Maa131	9,09	5,79	400	3,30	900

Tableau II.1.a: Caractéristiques des dépôts pour les échantillons déposés à 3°C classés par ordre décroissant des vitesses de passage de dépôt.

(b) Température de dépôt: 50°C

Numéro d'échantillon	Période (nm)	Tungstène Epaisseur (nm)	Tungstène Vitesse (pas.s^{-1})	Silicium Epaisseur (nm)	Silicium Vitesse (pas.s^{-1})
Maa171	5,10	0,32	12000	4,78	900
Maa172	4,50	0,46	6200	4,04	900
Maa173	4,35	0,59	4500	3,76	900
Maa123	4,24	0,65	4000	3,59	900
Maa125	4,18	0,71	3500	3,47	900
Maa174	4,09	0,75	3200	3,34	900
Maa119	4,06	0,79	3000	3,27	900
Maa121	4,22	0,95	2500	3,27	900
Maa127	4,70	1,43	1500	3,27	900
Maa117	5,59	2,32	1000	3,27	900

Tableau II.1.b: Caractéristiques des dépôts pour les échantillons déposés à 50°C classés par ordre décroissant des vitesses de passage de dépôt.

Un ensemble de multicouches avec 50 bicouches a été déposé sur des plaquettes de silicium orientées (100) de 180µm d'épaisseur. L'ensemble des paramètres de dépôt reste constant. On fait varier la vitesse de passage pour le dépôt du tungstène de 400 à 12000 pas[(1)] par secondes. La vitesse de dépôt de silicium reste constante à 900 pas par secondes. Deux séries ont été déposées : l'une à 3°C, l'autre à 50°C permettant de déterminer l'influence de la température sur le dépôt. Le tableau 1(a) présente les caractéristiques des dépôts à 3°C et le tableau 1(b) celles à 50°C.

Les périodes présentées dans le tableau II.1 sont déterminées par réflectivité des rayons X en incidence rasante (Fig.II.2). La précision sur la valeur de période est très élevée et de l'ordre de 0,02 nm. En revanche, la valeur des épaisseurs des différents matériaux est déterminée à l'aide de la valeur de l'angle critique et avec un modèle structural à deux couches. La détermination de la période s'effectue à l'aide d'un modèle qui comprend cinquante bicouches composées d'une couche de silicium pur avec l'indice optique correspondant au Si cristallin et d'une couche de W pur avec l'indice optique correspondant à celui de l'alpha tungstène massif [CXR]. Les figures II.2 montrent à titre d'exemple, pour 2 échantillons la comparaison expérience-simulation qui permet de déterminer l'épaisseur.

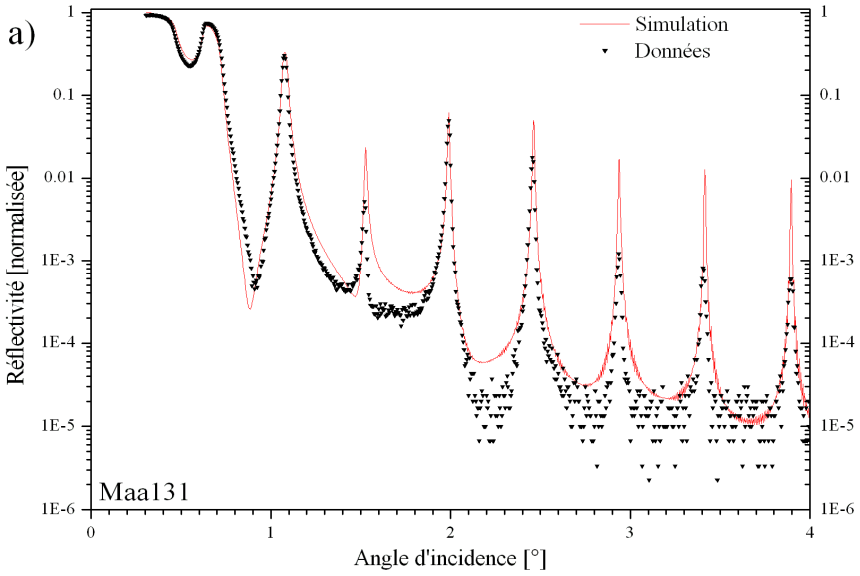

Figure II.2 a: Mesure de réflectivité en incidence rasante sur une multicouche W/Si (Maa131) avec une période de 9,09 nm répétée 50 fois et un γ de 0,7. La courbe continue représente la simulation d'une multicouche avec un modèle à 2 couches et la courbe pointillée représente les données recueillies à l'aide du réflectomètre à incidence rasante.

[1] Cette vitesse est exprimée en pas du moteur pas-à-pas de contrôle de la rotation du porte échantillon. Elle correspond à un paramètre du dépôt et est reliée à un temps d'exposition devant la cathode.

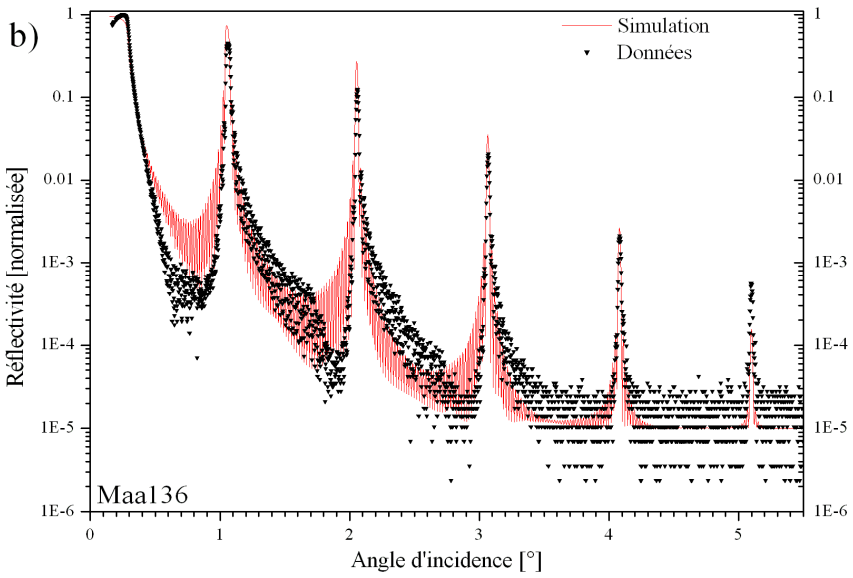

Figure II.2 b : Mesure de réflectivité en incidence rasante sur une multicouche W/Si (Maa136) avec une période de 43,4 Å répétée 50 fois et un γ de 0,15. La courbe continue représente la simulation d'une multicouche avec un modèle à 2 couches et la courbe pointillée représente les données recueillies à l'aide du réflectomètre à incidence rasante.

1.2.2. Croissance de la couche de W

La figure II.3 présente l'épaisseur de W, déterminée par réflectivité des rayons X, en fonction de l'inverse de la vitesse de passage. Pour les deux températures, les points suivent une droite quasi parfaite qui ne passe pas par l'origine. Les épaisseurs déposées à 3°C sont plus grandes que les épaisseurs déposées à 50°C.

La régression linéaire (droite continue Fig.II.3) se comprend bien dans la mesure où la quantité de matière déposée est proportionnelle au temps d'exposition (t_e) du porte-substrat devant la cible. En revanche, cette droite devrait passer par zéro pour $t_e = 0$. En effet, pour un temps d'exposition nul, il ne devrait pas y avoir de matière déposée. La période à $t_e=0$ n'est pas nulle et dépend de la température de dépôt. Il y a donc une quantité de W qui ne contribue pas à la croissance de la couche de W massif (cf. 1.2.3). Elle contribue donc uniquement à la croissance d'une couche de passage.

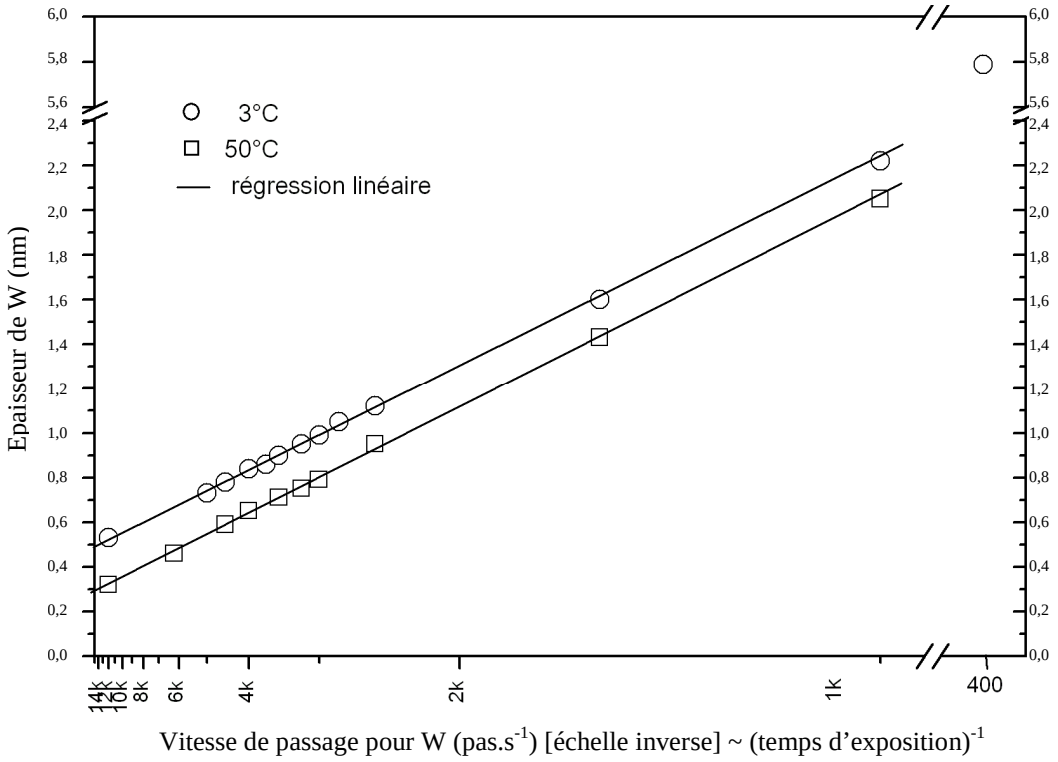

Figure II.3: Epaisseur de Tungstène estimée par réflectivité des rayons X pour les échantillons ayant des vitesses de dépôt allant de 1000 à 12000 pas par seconde pour les dépôts à 3°C (cercle) et allant de 1000 à 3000 pas par seconde pour les dépôts à 50°C (carré).

1.2.3. Croissance des bicouches W/Si

La figure II.4 montre l'évolution de la période en fonction de l'inverse des vitesses. On observe que pour les temps d'exposition élevés de tungstène déposé à 3°C ou 50°C, la période dépend linéairement du temps. On observe un minimum sur la courbe d'évolution des périodes pour des vitesses de passage de l'ordre de 4000 pas par seconde pour les dépôts à 3°C et à 3000 pas par seconde pour les dépôts à 50°C. Lorsque le temps d'exposition atteint cette valeur critique de temps d'exposition, la tendance s'inverse (*temps critique d'exposition*). On observe alors une augmentation des périodes déposées alors que les temps d'exposition diminuent.

Cette inversion de tendance peut s'expliquer par la présence d'une couche de passage et/ou couche de mélange. La présence de cette couche modifierait la nature de la couche sur laquelle est déposée la couche suivante. Il y a alors une modification des conditions de dépôt et une augmentation du rendement. Cette couche de mélange n'est plus une couche pure de tungstène et possède un indice optique différent de celui du tungstène. Or pour déterminer les épaisseurs des couches par réflectométrie, nous utilisons les indices du tungstène dans un modèle à deux couches par période. Aussi, on introduit la notion d'*épaisseur équivalente de W* comme

l'épaisseur optiquement équivalente à une couche de tungstène pur sans couche de passage et considérant cette couche comme constituée uniquement d'α-tungstène massif. Durant le temps de collage (défini en I.5.1), la quantité de tungstène apportée lors du dépôt ne participe pas forcement à la formation d'une couche de tungstène massif. Mais on peut considérer cette couche équivalente à une couche de α-W pur. On peut maintenant définir *l'épaisseur critique équivalente de W* comme *l'épaisseur équivalente de W* correspondant déposée pendant le *temps critique d'exposition*.

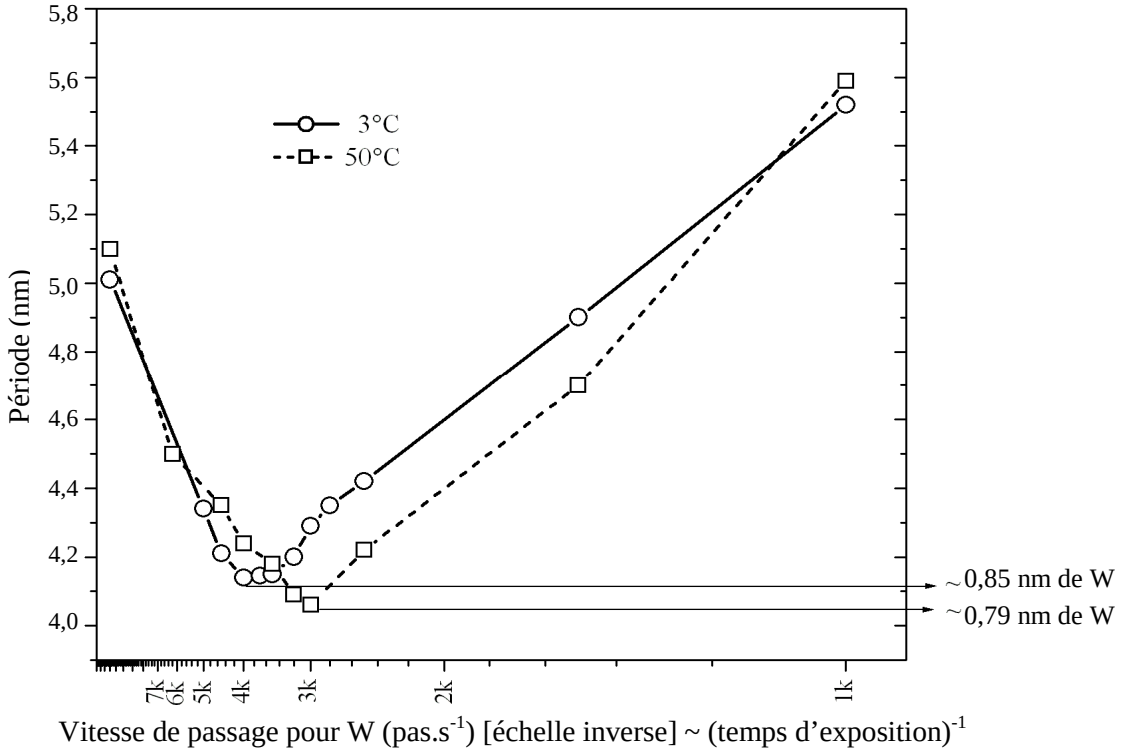

Figure II.4 : Evolution de la période des multicouches W/Si en fonction de l'inverse de la vitesse de dépôt pour les dépôts à 3°C (cercle + ligne continue) et à 50°C (carré + ligne pointillée).

On remarque que la température de dépôt a une influence sur la valeur de l'épaisseur critique équivalente de W. Elle a donc aussi une incidence sur le temps de collage. On peut déterminer l'épaisseur critique équivalente à l'aide de la figure II.3 en considérant les valeurs d'épaisseur de W correspondant au temps d'exposition critique observé sur la figure II.4.

Le temps d'exposition (inverse de la vitesse de dépôt) est plus grand pour l'épaisseur critique équivalente à 50°C que pour celle à 3°C. Le temps de collage pour les dépôts à 3°C serait donc plus faible que le temps de collage pour des dépôts à 50°C.

L'épaisseur totale déposée est plus grande à 3°C qu'à 50°C. De la même manière, l'*épaisseur critique équivalente* pour un dépôt à 3°C est plus grande que pour les dépôts à 50°C (de l'ordre de 0,85 nm tandis qu'elle est de l'ordre de 0,79 nm pour un dépôt à 50°C) (Fig.II.4). La couche

de mélange qui se forme avant l'apparition de la couche de W pur serait donc optiquement plus épaisse pour les dépôts à 3° que pour les dépôts à 50°C.

P. Ruterana et al. [Rut89], montrent que les couches de tungstène déposées par magnétron RF dans des conditions similaires aux nôtres (pression résiduelle d'argon et tension d'autopolarisation) présentent une forte chute de réflectivité pour des épaisseurs inférieures à 0,8 nm qu'ils interprètent comme le résultat d'une discontinuité des couches de W. Nous remarquons bien un changement de comportement de dépôt pour des épaisseurs de couches inférieures à 0,8 nm.

Pour des quantités déposées inférieures à la quantité critique c'est-à-dire pour des épaisseurs inférieures ou égale à l'épaisseur critique équivalente, on peut supposer que la quantité de W déposée contribue uniquement à la construction de la couche interfaciale. Cette couche n'est plus du W pur et il devient difficile d'évaluer son épaisseur avec les mesures de réflectivité des rayons X via l'angle critique.

Nous distinguerons par la suite trois types différents de multicouches (Fig.II.4). Le premier type est celui où la l'épaisseur de la couche de W pur linéairement est dépendant du temps d'exposition. Ce mode correspond aux multicouches que l'on dit à « forte quantité de W ». Puis deux autres types : un type correspondant aux points de valeurs minimales des courbes présentées en figure II.4. Il correspond aux multicouches dites à « quantité intermédiaire de W » ; le troisième type voit apparaître une augmentation de la période alors que la quantité de W déposée décroit et correspond aux multicouches dites à « faible quantité de W ».
En résumé, les mesures d'épaisseurs en fonction de la vitesse de dépôt semblent indiquer un changement de structure entre les multicouches à différentes quantité de W et semblent indiquer aussi la présence d'une couche de mélange aux interfaces.
Un des principaux objectifs de ce travail de thèse a consisté à élucider cette évolution structurale et la nature de la couche de passage dans les systèmes multicouches W/Si.

II.2. Etude de la structure cristalline des multicouches W/Si par diffraction

Nous présenterons ici les mesures de diffraction aux grands angles effectuées sur les multicouches W/Si. Elles nous permettent de mettre en évidence les différentes phases en présence dans les couches de tungstène ainsi que l'orientation et la taille des grains.

2.1. Principes généraux de la diffraction

L'idée d'utiliser la diffraction des rayons X pour identifier une phase fût développée au début du XXe siècle de manière indépendante par A. Hull [Hul19] en 1919 d'une part, et par P. Debye et P. Scherrer d'autre part [Ewa62].

2.1.1. Diffraction des rayons X

Une poudre formée d'une phase cristalline donnée et éclairée par un faisceau de rayons X va toujours faire apparaitre des pics de diffraction dans les mêmes directions, avec des intensités relatives constantes. Ce diagramme de diffraction forme ainsi une véritable signature de la phase cristalline. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasé). L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet de distinguer les différentes formes de cristallisation d'un même composé.
La diffraction des rayons X peut apporter des informations sur les phases présentes, la texture et l'état de la contrainte de ces phases.
Le vecteur de diffusion $\vec{q}$ est un concept fondamental en diffraction et il est défini comme la différence entre le vecteur d'onde diffracté $\vec{k}$ et le vecteur d'onde incident $\vec{k}_0$ ($k = k_0$)

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad \textit{et donc} \quad |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta \qquad \textit{(II.1)}$$

avec λ la longueur d'onde, et 2θ l'angle que forme le vecteur $\vec{k}$ avec $\vec{k}_0$.

Pour un ensemble de plans cristallins parallèles séparés par une distance interréticulaire *d*, l'intensité diffractée sera maximale en condition de Bragg c'est-à-dire lorsque le vecteur de diffusion $\vec{q}$ est perpendiculaire à ces plans avec une amplitude de $2\pi/d$.

Le tableau II.2 suivant répertorie l'ensemble des distances interréticulaires et des positions des pics en 2θ déterminés à l'aide de la formule de Bragg pour une longueur d'onde correspondante au rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre pour les différentes phases W-Si.

H k l	dÅ	2θ	Int.
α-W			
1 1 0	2.238	40.25	100
2 0 0	1.582	58.25	15
2 1 1	1.292	73.16	23
β-W			
2 0 0	2.52	35.6	
2 1 0	2.25	40.04	
2 1 1	2.06	43.9	
WSi_2 (tétragonal)			
0 0 2	3.91	22.72	50
1 0 1	2.97	30.05	100
1 1 0	2.27	39.66	70
1 0 3	2.02	44.81	85
1 1 2	1.962	46.21	50
2 0 0	1.604	57.38	25
2 0 2	1.485	62.47	20

H k l	dÅ	2θ	Int.
W_5Si_3 (tétragonal)			
1 1 0	6.80	13.01	8
2 0 0	4.82	18.39	4
2 2 0	3.399	26.19	16
2 1 1	3.252	27.40	60
3 1 0	3.039	29.36	50
0 0 2	2.478	36.22	30
4 0 0	2.401	37.42	25
3 2 1	2.348	38.3	80
3 3 0	2.265	39.76	10
2 0 2	2.208	40.83	30
4 2 0	2.147	42.05	50
4 1 1	2.109	42.84	100
2 2 2	2.006	45.16	60

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif des distances interréticulaires et des angles de Bragg calculés pour une longueur d'onde correspondant au $K\alpha_1$ du Cu pour l'α-tungstène, β-tungstène, WSi2 et W5Si3 tétragonal (fiches JCPDS).

2.1.2. Elargissement des raies de diffraction

Les raies de diffraction ont une certaine largeur qui se caractérise soit par leur largeur à mi-hauteur (en anglais : *full width at half maximum*, FWHM) soit par leur largeur intégrale. On définit la FWHM comme la largeur du pic à la moitié de sa hauteur nette (distance entre le sommet du pic et la ligne de base). La largeur intégrale correspond à l'aire entre la courbe du pic et la ligne de base divisée par sa hauteur nette.

La largeur des pics de diffraction peut avoir plusieurs origines. Elle peut être due à la largeur expérimentale qui correspond en quelque sorte à la résolution angulaire de l'instrument, ainsi qu'aux caractéristiques des échantillons. La position du pic de diffraction est déterminée par les distances interréticulaires. Toutes distributions de ces distances introduisent un élargissement

induit par la superposition de plusieurs pics de position angulaire légèrement différente. Elles sont communément appelées microdéformations. Enfin, l'élargissement peut également résulter de la taille des domaines diffractant.
Lorsque les microdéformations sont faibles et la largeur instrumentale est petite, l'élargissement des raies est dominé par l'effet de taille.

Pour un cristal de dimension fini, l'intensité diffractée est proportionnelle à la fonction de Laue telle que :

$$I \propto \frac{\sin^2(N_c q d_c/2)}{\sin^2(q d_c/2)} = \frac{\sin^2(Lq/2)}{\sin^2(qL/2N_c)} \qquad (II.2)$$

avec N_c le nombre de plans, d_c la distance interréticulaire, q le vecteur de diffusion et $L = N_c d_c$ la taille de la cristallite.

On voit donc apparaître des franges d'épaisseur ou de Laue qui présentent des maxima pour des valeurs dépendantes de la dimension L du cristal. La largeur du pic est, elle aussi, fonction de la taille L du domaine diffractant.
L'intégrale de la fonction de Laue normée $\Delta_\int$ est :

$$\Delta_\int x = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{1}{a^2}\left(\frac{\sin(ax)}{\sin(x)}\right)^2 dx = \frac{2\pi}{a} \qquad (II.3)$$

avec a une constante.

On a donc pour le vecteur de diffusion une largeur intégrale $\Delta_\int q = 4\pi/L$ qui est fonction de la taille du domaine en utilisant les changement de variable pour revenir à l'équation II.2. Avec la définition du vecteur de diffusion on a $\Delta_\int q = 4\pi\cos(\theta)\Delta_\int\theta/\lambda$. La largeur intégrale en angle $\Delta_\int\theta$ est donc fonction de la taille du domaine et de la position angulaire des pics. On obtient alor la formule de Scherrer (ou relation de Laue Scherrer) [Sch18] utilisée en diffraction des poudres. La formule de Scherrer s'écrit :

$$L = \frac{\lambda}{\Delta_\int\theta\cos(\theta)} = \frac{\lambda k}{\Delta_{FWHM}\theta\cos(\theta)} \qquad (II.4)$$

où λ est la longueur d'onde de l'onde incidente, θ est la position du pic de diffraction. Il est nécessaire de corriger la largeur $\Delta_{FWHM}\theta$ par un facteur k où k prend la valeur 0,89 correspondant au rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale du pic de la fonction de Laue (eq.II.2).

Dans le cas d'une distribution de tailles. L reflète la valeur des moyennes des « hauteurs de colonnes atomiques ».

2.1.3. Description du diffractomètre

L'ensemble des mesures de diffraction a été effectué sur un diffractomètre de laboratoire. Ce diffractomètre est équipé d'un goniomètre 4 cercles possédant 7 degrés de liberté (4 cercles + 3 translations) (Fig.II.5). On définit l'angle ω comme l'angle d'incidence c'est-à-dire l'angle que fait le rayon incident avec la surface (complémentaire de l'angle d'incidence classiquement utilisé par les opticiens). L'angle Ψ correspond à l'angle que fait la normale à l'échantillon avec le plan ω-2θ. Lorsqu'on effectue des spectres de diffraction en condition symétrique, ω est égal à la moitié de 2θ : on parle alors de spectre θ-2θ
Le tube à rayon-X utilisé est un tube à anticathode de cuivre émettant un faisceau polychromatique avec un angle de sortie de 0.6 degré. L'optique de sortie est une optique hybride constituée d'une optique multicouche à double rayon de courbure et d'un cristal de germanium. Elle permet d'obtenir un faisceau monochromatique ayant une divergence de l'ordre de 7 millidegrés. La distance entre la source et l'échantillon est de 100 mm. Le détecteur est un détecteur proportionnel avec une simple fente verticale placée à 100 mm.

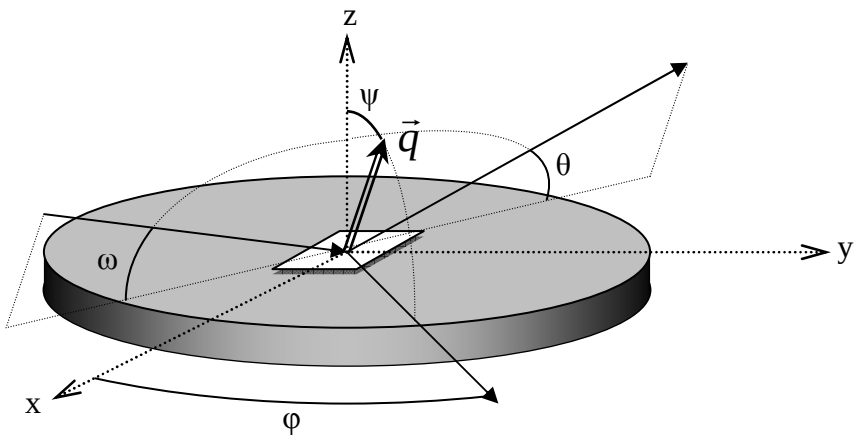

Figure II.5 : Schéma de la platine goniométrique avec le système de référence pour la diffraction. $\vec{q}$ est le vecteur de diffusion.

2.2. Spectres θ/ 2θ à ψ = 0 en fonction de l'épaisseur déposée.

Les figures II.6 montrent les diagrammes de diffraction en θ-2θ pour un angle ψ nul (c'est-à-dire un vecteur de diffusion q normal à la surface de l'échantillon) et pour différentes multicouches ayant des quantités différentes de W déposées et pour les deux températures de dépôt.

Pour l'ensemble des spectres de diffraction présentés en figure II.6, on observe un pic de diffraction à $2\theta = 40{,}2$ qui correspondrait à la diffraction des plans (110) de l'α-tungstène. Le

pic de diffraction correspondant à une forte quantité de W déposée est étroit et présente des franges de Laue (que nous discuterons en II.2.4.1). Les spectres de diffraction pour les multicouches ayant des quantités faibles de tungstène (Fig.II.6.c,d,e,f et Fig.II.6.h,i) présentent aussi un pic pour un angle de l'ordre de *40°*. Ces pics sont larges et il est difficile de déterminer leur position exacte. Les pics provenant des fortes quantités de W déposées sont plus étroits que les pics provenant des faibles quantités de W déposées. Les pics correspondant aux épaisseurs de l'ordre du nanomètre de la couche de W (Fig.II.6.b : Maa116 et Fig.II.6.g : Maa117) sont très large et présentent une dissymétrie. Cette dissymétrie peut être due à la superposition de plusieurs pics provenant des phases de β-tungstène et de α-tungstène.

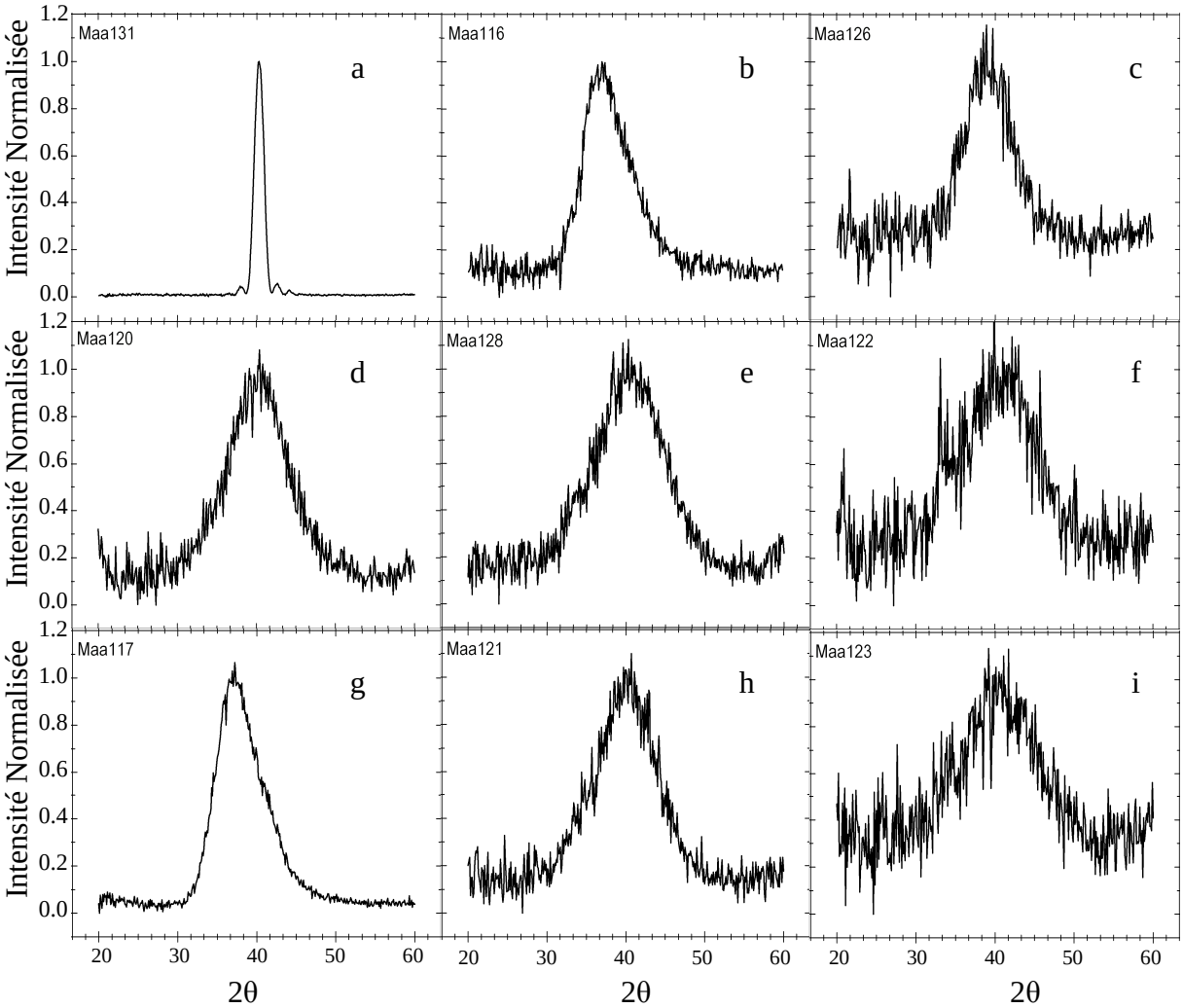

Figure II.6 : Spectres de diffraction θ/2θ (et ψ=0) pour différentes épaisseur de la couche de W. De a) à f) les spectres de diffraction pour des multicouches W/Si déposées à 3°C avec des épaisseurs équivalentes de W décroissantes de 5,79 , 2,22 , 1,60 , 1,12 , 0,90 et 0,84 nm. Et de g) à i) les spectres de diffraction pour des multicouches W/Si déposées à 50°C avec des épaisseurs équivalentes de W décroissantes de 2,32 , 0,95 et 0,65 nm.

La figure II.7 présente le spectre de diffraction de la multicouche (Maa131) avec une forte quantité de W déposée à 3°C pour un ψ de 65°. On observe le pic du α-tungstène (110) à *40,02*°, un second pic à *58,2*° qui correspond aux plans (210) du α-tungstène et un troisième pic à *73,16*° qui correspond aux plans (211) du α-tungstène. Les intensités de ces pics sont en bon accord avec les intensités des pics de diffraction d'une poudre. L'observation de ces trois pics confirme la présence de α-W non texturé dans les couches épaisses de W déposées par magnétron RF.

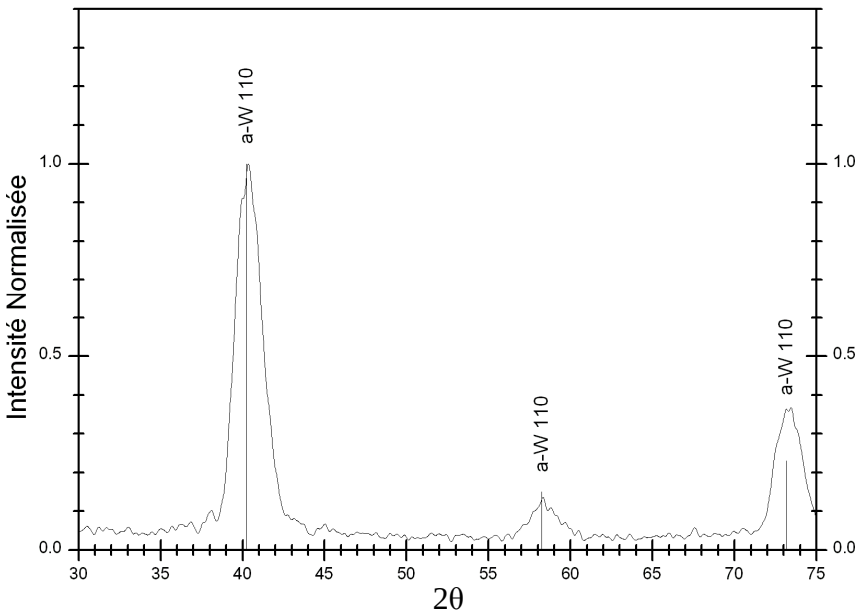

Figure II.7 : Spectre de diffraction θ-2θ (et ψ=65°) pour la multicouche avec une forte quantité de W correspondant à une épaisseur équivalente de W de 57,9Å.

Les multicouches à forte quantité de W sont donc constituées d'une phase majoritaire de α-tungstène. La dissymétrie des pics des multicouches avec une couche de tungstène de l'ordre du nanomètre pourrait être due à la présence de plusieurs phases dans la couche de W. Plusieurs équipes ont montré que pour des couches déposées par magnétron et sous certaines conditions de dépôt, il y a formation de β-W [Aba06, Kar05]. De plus, la couche de W devient suffisamment fine pour que la contribution de la diffraction d'une couche de passage soit notable. D'autre part, la largeur des pics (Fig.II.6.c, d, e, f, h et i) nous interdit de discriminer une phase particulière. La couche de métal semble donc être polyphasée avec possiblement du β-W (210) et/ou un siliciure de tungstène qui correspondrait à du WSi_2 (110) ou du W_5Si_3 (321).

Pour des couches fines, d'épaisseurs inférieures au nanomètre, le pic ne présente pas de dissymétrie notable. Aussi, et bien que là aussi la largeur des pics nous interdise toute discrimination de phase, il semble que la phase présente soit un siliciure de tungstène (WSi_2 (110) ou du W_5Si_3 (321)).

2.3. Evolution des spectres de diffraction en fonction de ψ

L'évolution des spectres de diffraction *θ-2θ* en fonction de l'angle *ψ* permet de caractériser la texture cristallographique mais aussi la variation de la taille des domaines diffractants en fonction de leur inclinaison.

2.3.1. Diffraction aux grands angles en fonction de ψ

Les figures II.8 et II.9 montrent les spectres *θ-2θ* de différents échantillons en fonction de ψ. Différentes informations peuvent être extraites de ces figures : l'évolution de l'intensité des pics, l'évolution la position des raies et l'évolution de la largeur des raies en fonction de ψ. On observe trois types de comportement de ces évolutions : pour des couches épaisses de W, pour des couches fines de W et un comportement atypique pour des quantités intermédiaires de W. Pour ces trois comportements, on observe la présence du pic de diffraction pour l'ensemble des *ψ* .

Pour les fortes quantités de tungstène déposées (Fig.II.8-a : Maa131), le pic reste bien marqué. On observe une évolution de l'intensité du pic et de sa largeur à mi-hauteur. On observe également une augmentation de l'intensité avec l'augmentation de *ψ*. Seul le pic à ψ = 85° présente une baisse de la réflectivité. La position des pics varie en fonction de ψ : nous traiterons cet aspect dans le chapitre suivant. La largeur à mi-hauteur des pics devient plus étroite lorsque les ψ augmentent.

Pour les quantités plus faibles (Fig.II.8 c(Maa120), d(Maa122) et II.9 b(Maa121), c(Maa123)), le pic reste présent et on observe la même tendance : une augmentation de l'intensité pour une augmentation de ψ (sauf à ψ = 85°) et un affinement de la largeur du pic.

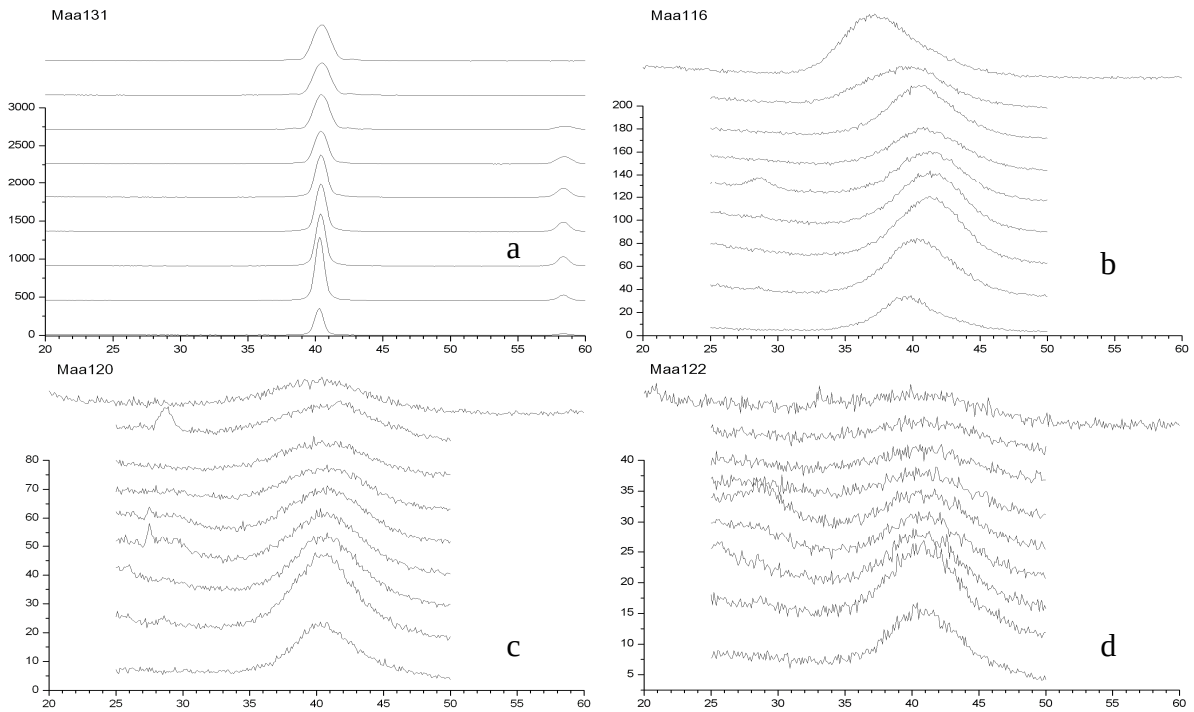

Figure II.8 : Spectres de diffraction θ-2θ avec différents ψ (du haut vers le bas : 0°,15°,30°,45°,55°,60°,65°,75° et 85°) pour des multicouches déposées à 3°C avec différentes quantités de tungstène : a) forte quantité de W (Maa131), b) quantité intermédiaire de W (Maa116), c) et d) faible quantité de W (Maa120 et Maa122).

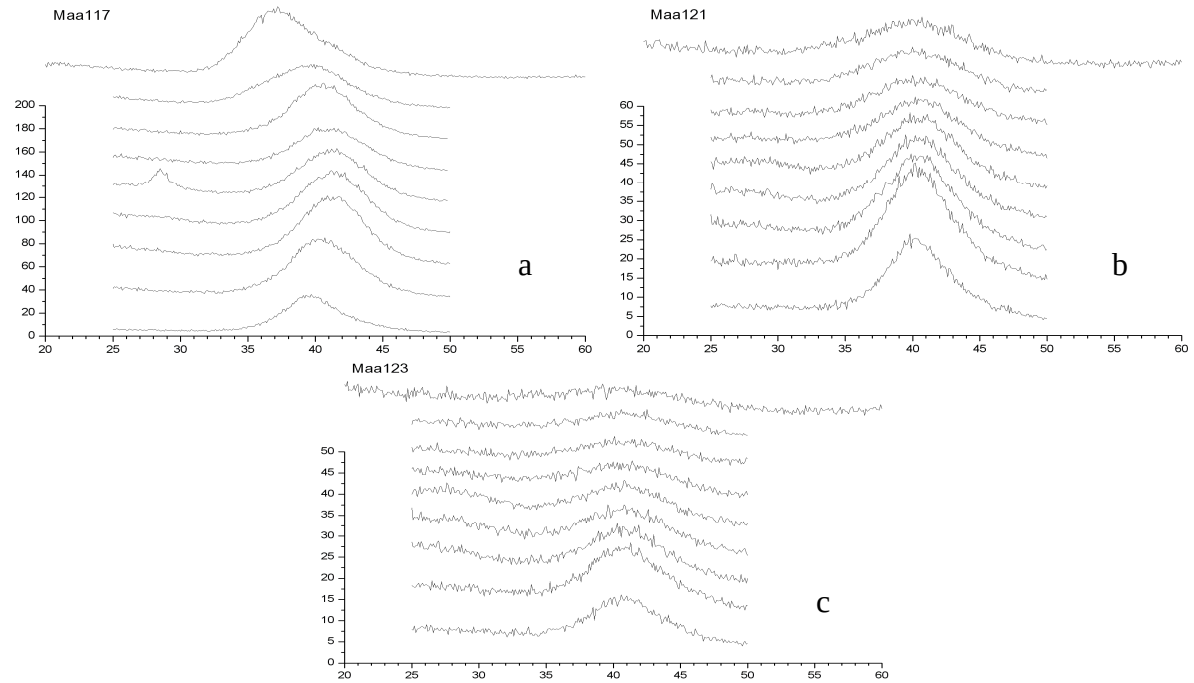

Figure II.9 : Spectres de diffraction θ-2θ avec différents ψ (du haut vers le bas : 0°,15°,30°,45°,55°,60°,65°,75° et 85°) pour des multicouches déposées à 50°C avec différentes quantités de tungstène : a) quantité intermédiaire de W (Maa117), b) et c) faible quantité de W (Maa121 et Maa123).

Pour les multicouches ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre (Fig.II.8-b (Maa116), Fig.II.9-a (Maa117)), on observe une dissymétrie et un décalage de la position vers *37°* des pics pour ψ =0. Lorsque les *ψ* augmentent, la variation de la position de ce pic et de l'ordre de *3°* et la position des pics est de l'ordre de *40,5°*. On observe aussi la disparition de la dissymétrie pour des ψ différents de zéro. Cette dissymétrie réapparait pour des grands ψ mais elle est moins marquée.
La variation angulaire de la position du pic de diffraction (pour la multicouche Maa116 et Maa117 : Fig.II.8-b et Fig.II.9-a) est trop forte pour être due à un décalage induit par la présence de contrainte dans la couche de W. Ce décalage et cette dissymétrie pourraient être dus à la présence de *β*-W dans la couche de tungstène (raie (200) à *35,6°* du β-tungstène : Tab.II.2). La couche serait alors polyphasée avec du *β*-W et du *α*-W. Dans cette hypothèse, la disparition du pic β-W (200) à *ψ = 15* implique une forte texture du β-W avec une orientation des plans (200) parallèles à la surface. Nous avons cherché, sans succès, à mettre en évidence un autres pics du *β*-tungstène. Les plans (211) inclinés de *35,26°* par rapport au plan (200) (structure A15 du *β*-W) produisant une raie à *2θ = 43,9°* n'ont fait apparaître aucun pics. La structure aurait dû faire apparaître le pic correspondant. Cependant les domaines de *β*-W ne sont pas forcément orientés de la même manière dans le plan de la couche. Aussi l'intensité du pic est distribuée dans toutes les directions (à un *ψ* constant de *35,26°*) et l'intensité du pic pour une orientation donnée devient alors très faible et peut être difficilement détectable. Le décalage du pic vers les *39°* pour des *ψ* de *85°* peut être dû aux plans (020 ou 002) du *β*-W qui, en supposant la présence d'une texture, serait orienté perpendiculairement à la surface. La dissymétrie moins importante de ce pic à *ψ = 85°* en comparaison au pic à *ψ=0* pourrait être due à la distribution aléatoire de l'orientation de domaine diffractant dans le plan de la couche de W.

Pour les autres multicouches (Fig.II.8 et II.9), la présence du pic quelques soient les valeurs de *ψ* et quelques soient les échantillons, montre que les couches de tungstène ne présentent pas de texture particulière. Les spectres présentent une évolution de l'intensité et de la largeur de raie en fonction de *ψ*. L'augmentation de l'intensité des pics avec l'augmentation de *ψ* pourrait être due à l'augmentation du volume diffractant.

2.3.2. Evolution de l'intensité des pics en fonction de *ψ*

Les intensités des raies de diffraction pour l'ensemble des échantillons évoluent en fonction de ψ. La figure II.10 présente l'évolution de l'intensité maximale des raies pour une multicouche avec une forte quantité de W déposée. On observe une augmentation de l'intensité. Pour des angles *ψ* inférieures à *45* degrés, on observe une faible variation de l'intensité. Pour des angles supérieurs à *45°*, l'augmentation est plus forte jusqu'à *75°* puis on observe une forte décroissance de l'intensité pour des angles supérieurs à *75°*.

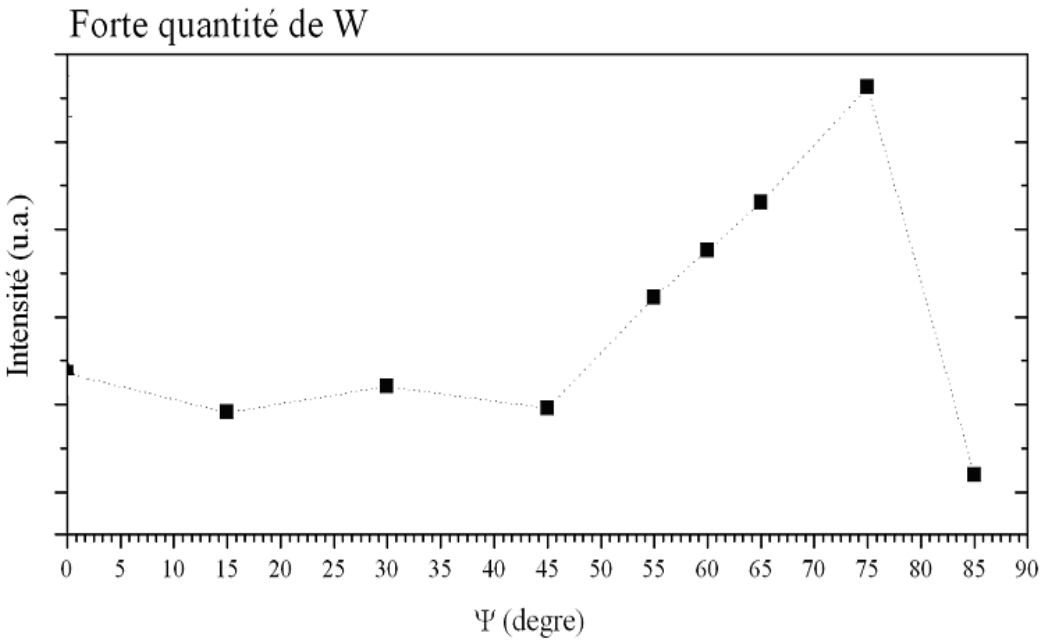

Figure II.10 : Evolution de l'intensité maximale des raies de diffraction 110 du α-tungstène pour une multicouche W/Si avec une forte quantité de W déposée (Maa131).

L'évolution des intensités peut être due à d'autres phénomènes que la présence de texture. L'évolution de l'éclairement et/ou du volume diffractant en fonction des conditions d'incidence peut introduire cette évolution avec l'augmentation de ψ. Nous allons donc prendre en considération ces deux phénomènes.

Eclairement des échantillons

Pour s'affranchir des phénomènes d'éclairement nous allons calculer l'évolution de l'éclairement en fonction de l'angle d'incidence.
L'optique utilisée pour les spectres de diffraction est une optique hybride permettant d'obtenir un faisceau incident ayant une divergence de l'ordre de 7 millidegrés. La taille des échantillons est de 1 cm² et le porte échantillon est placé à une distance de 100 mm de la source. Une simple fente est placée devant le détecteur à 100 mm du porte échantillon. Le calcul présenté ici ne prend en considération que les conditions géométriques du diffractomètre et la taille de l'échantillon.

La figure II.11 montre l'évolution de l'intensité reçue par l'échantillon en fonction de θ et de ψ pour un échantillon ayant une surface de 1 cm². On remarque que, pour des incidences rasantes c'est-à-dire pour des valeurs de ψ élevées supérieures à 60 degrés, la position en 2θ du faisceau diffracté influence l'intensité de ce même pic. Pour un pic à 40 degrés l'intensité diffractée va donc diminuer fortement lorsque les ψ seront supérieurs à 75°.
Un autre phénomène à prendre en considération est le volume diffractant qui évolue fortement lorsque les angles d'incidence sont grands.

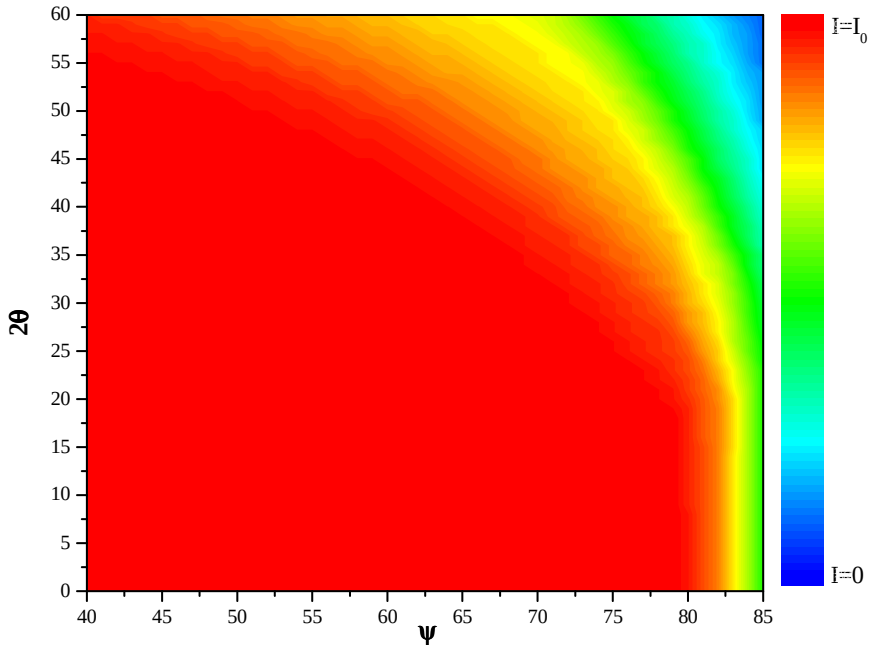

Figure II.11 : Aire éclairée en fonction de ω et ψ pour un échantillon de 1 cm² avec un faisceau incident de divergence 7.10^{-3}°.

Epaisseur traversée et volume diffractant

La relation permettant d'estimer le volume diffractant est issue de considération purement géométrique. L'épaisseur traversée par le faisceau est fonction de l'angle que fait le faisceau avec la normale à la surface.

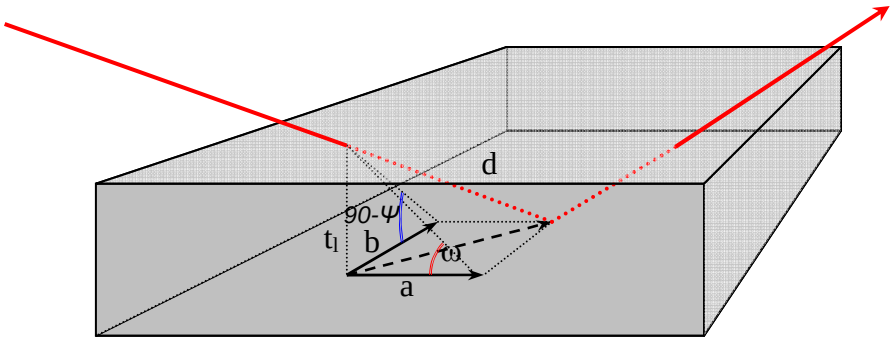

Figure II.12 : Représentation des épaisseurs traversée par le faisceau d dans une couche d'épaisseur t_l. Le faisceau a un angle d'incidence ω avec une inclinaison de ψ. a et b correspondent aux projection de d sur une base orthonormée.

On peut donc écrire l'épaisseur *d* traversée par le faisceau comme suit :

$$d = t_l \sqrt{1 + \tan^2(\psi) + \frac{1}{\tan^2(\omega)}} \qquad (II.5)$$

avec t_l, ψ, et ω définies par la figure II.12.

Le volume diffractant est proportionnel à l'épaisseur traversée. L'intensité va donc dépendre linéairement de l'épaisseur traversée.

Discussion

La figure II.13 présente l'intensité non-corrigée (carré) et corrigée (triangle) d'une multicouche ayant une forte quantité, une quantité intermédiaire et une faible quantité de tungstène déposée. L'intensité corrigée correspond à l'intensité maximum mesurée que l'on pondère avec l'intensité correspondant à l'aire éclairée (Fig.II.11) et à la variation du volume diffractant (eq.II.4).

La forte augmentation puis la chute brutale de l'intensité non normalisée sont respectivement due à l'augmentation du volume diffractant pour des angles compris entre *45°* et *75°* et à la diminution du flux reçu par l'échantillon pour des angles supérieurs à *75°*. En effet, les simulations d'insolation (Fig.II.11) montrent que, pour des angles 2θ de l'ordre de *40°*, on observe une chute de l'intensité pour des angles ψ supérieurs à *75°*. L'ensemble des échantillons présentent une variation de l'intensité qui semble due aux phénomènes d'éclairement et de variation de volume de diffraction. Les intensités corrigées en tenant compte de ces deux phénomènes montrent une variation négligeable de l'intensité des pics de diffraction ce qui indique une orientation aléatoire des cristallites.

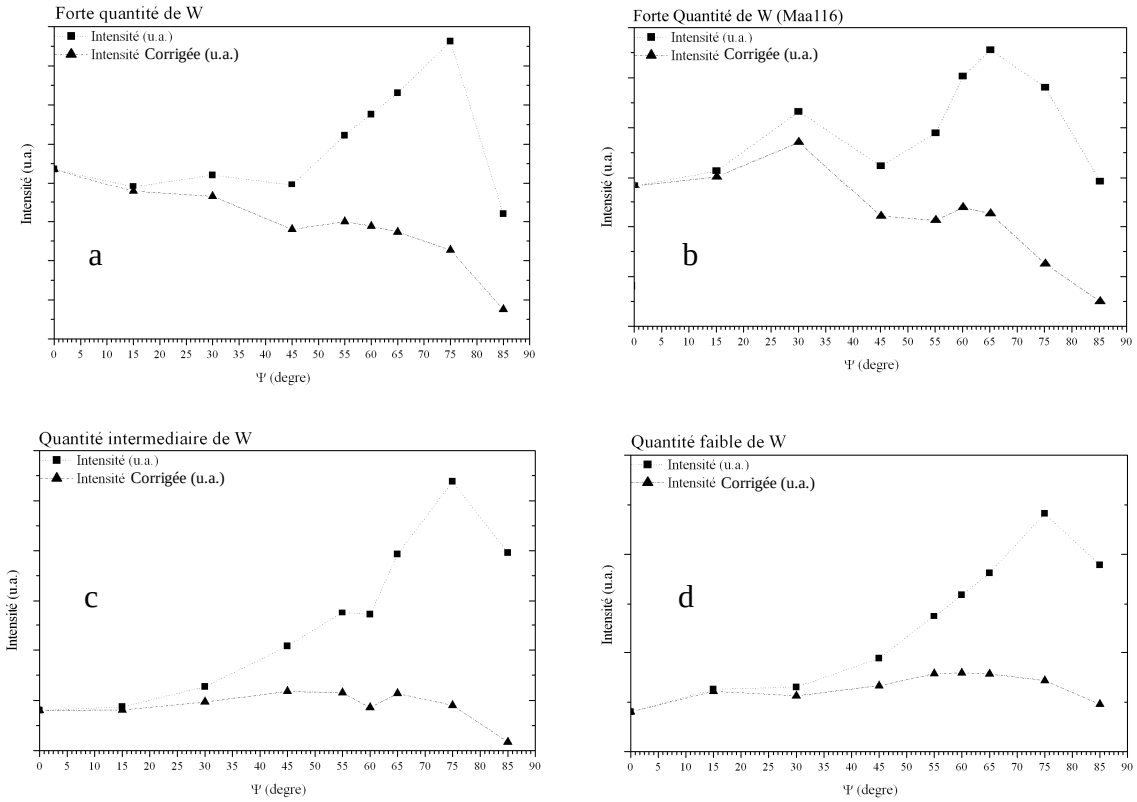

Figure II.13 : Variation de l'intensité diffractée par le pic (110) du W en fonction de ψ pour une multicouche ayant une forte quantité de tungstène (épaisseur de l'ordre de 5nm : Maa131), ayant une quantité intermédiaire de W (épaisseur de l'ordre du nanomètre : Maa128), une faible quantité de tungstène (épaisseur inférieure au nanomètre : Maa123) avant correction de l'intensité (carré) et après correction (triangle). Ψ correspond à l'angle que fait la normale à la surface de l'échantillon avec le plan d'incidence.

Les multicouches ayant une épaisseur de tungstène supérieure à 1 nm présentent une phase de α-tungstène prépondérante qui participe majoritairement au signal. L'intensité corrigée montre une variation négligeable (les effets dus au volume diffractant et à l'éclairement de l'échantillon n'apparaissent plus). La phase de α-tungstène ne présente donc pas d'orientation préférentielle de ces plans (110). Pour les quantités de tungstène de l'ordre de 1,5 nm (Maa116), les variations de l'intensité sont négligeables. Bien que la position des pics varie (Fig.II.8.b), les phases en présence ne semblent pas texturées. Pour les phases en présence dans les multicouches avec des quantités plus faibles, la tendance est identique et ne semblent donc pas texturée.

Dans l'ensemble des multicouches W/Si déposées par magnétron RF dans nos conditions d'utilisation, le α-W ne présente donc pas de texture particulière.

2.4. Analyse de la largeur de raie

La largeur de raie permet d'obtenir des informations sur la taille des domaines diffractant du tungstène dans la mesure où il n'existe pas d'autre source d'élargissement.

2.4.1. Multicouche à forte quantité de W.

La présence de défauts dans la multicouche, comme la variation de la période, de l'épaisseur de la couche de W, la présence de rugosité etc., et la largeur instrumentale introduit un élargissement des pics de diffraction [Cle87, Ben08].
Les pics de diffraction pour des échantillons multicouches à forte quantité de W déposée présentent des franges (Fig.II.14). Ces franges apparaissent de chaque coté du pic principal et sont caractéristiques d'une fonction de Laue (cf. 2.1.2).

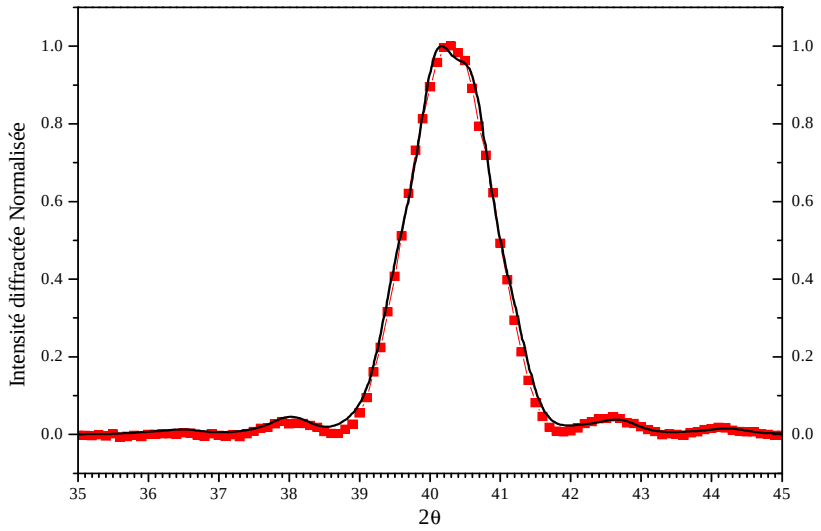

Figure II.14 : Spectre de diffraction du pic 110 du tungstène pour une multicouche ayant une forte quantité de W déposée (soit 57,9Å de W pour une période de 90,9Å répétée 50 fois). Les points rouges correspondent aux données expérimentales. La courbe noire continue est une simulation de la diffraction du pic avec une période de 91Å et 26 plans de W avec une distance interréticulaire de 2,237Å soit une couche de W de 58,1Å d'épaisseur.

La figure II.14 montre les données expérimentales (en rouge) obtenues sur un échantillon ayant une forte quantité de W soit une couche d'environ 5 nm. La courbe noire continue est la courbe simulée (eq.II.4) pour une multicouche composée de 50 périodes W/Si de 91 Å avec une couche de W possédant 26 plans (110) espacés de 2,237 Å (Tab.II.2) soit une épaisseur totale de 58,1 Å. Les mesures effectuées par réflectivité des rayons X donnent une valeur de période de 90.9Å et une épaisseur de W de 57,9Å. L'excellent accord entre ces deux valeurs montre que le grain de W occupe toute l'épaisseur des couches et ce de façon homogène sur l'ensemble de l'échantillon.

Pour les échantillons avec des épaisseurs plus fines de tungstène, on n'observe plus de frange de Laue a cause de l'affaiblissement de l'intensité. Cependant on observe un élargissement des raies avec la diminution des épaisseurs de W. Cette élargissement de la raie de diffraction ((110) de l'α-tungstène) pour les échantillons ayant une faible quantité de W déposée est en accord avec l'élargissement du à l'épaisseur des couches de W.

2.4.2. Evolution de la largeur de raie en fonction de ψ

Pour des incidences en ψ nulle, le vecteur de diffusion est normal à la couche de W. Lorsque ψ est différent de zéro, le vecteur de diffusion n'est plus perpendiculaire à la surface et la largeur de raie est liée à la taille de cristallite le long du vecteur de diffusion.

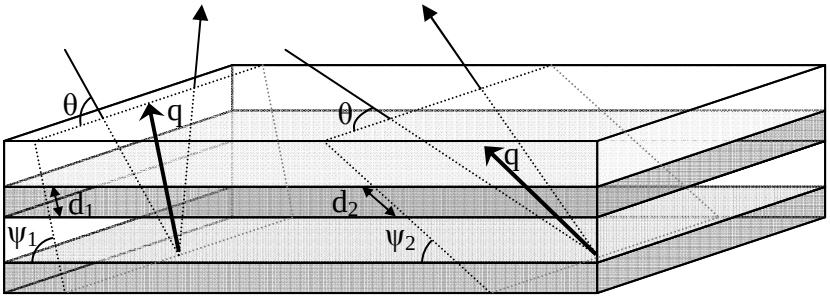

Figure II.15 : Schéma de principe de l'évolution de l'épaisseur diffractante (ou épaisseur perçue) pour différent ψ à θ constant. d_1 et d_2 sont les épaisseurs perçues respectivement pour ψ_1 et ψ_2 et avec q le vecteur de diffusion.

Aussi, il suffit simplement de considérer l'évolution de l'épaisseur suivant $\vec{q}$ en fonction de ψ tel que :

$$d_q = \frac{d_{couche}}{\cos(\Psi)} \qquad (II.6)$$

où d_q est l'épaisseur suivant $\vec{q}$ et d_{couche} l'épaisseur de la couche (Fig.II.15) déduite des mesures de réflectivité.

Simulation de l'influence de la forme des cristallites

La dépendance de la taille des cristallites en fonction de l'angle ψ nous donne une information sur la taille et la forme des cristallites dans les couches de tungstène.

Selon la forme des cristallites, la largeur du pic à mi-hauteur du pic de diffraction ne suit pas la même dépendance angulaire. Une simulation de la largeur suivant $\vec{q}$ en fonction de l'angle et de la forme des cristallites est présentée en figure II.16. L'évolution de la largeur d_q est fonction de la forme de la cristallite et de son rapport d'aspect r_a que l'on définit comme le rapport entre sa hauteur et sa largeur.

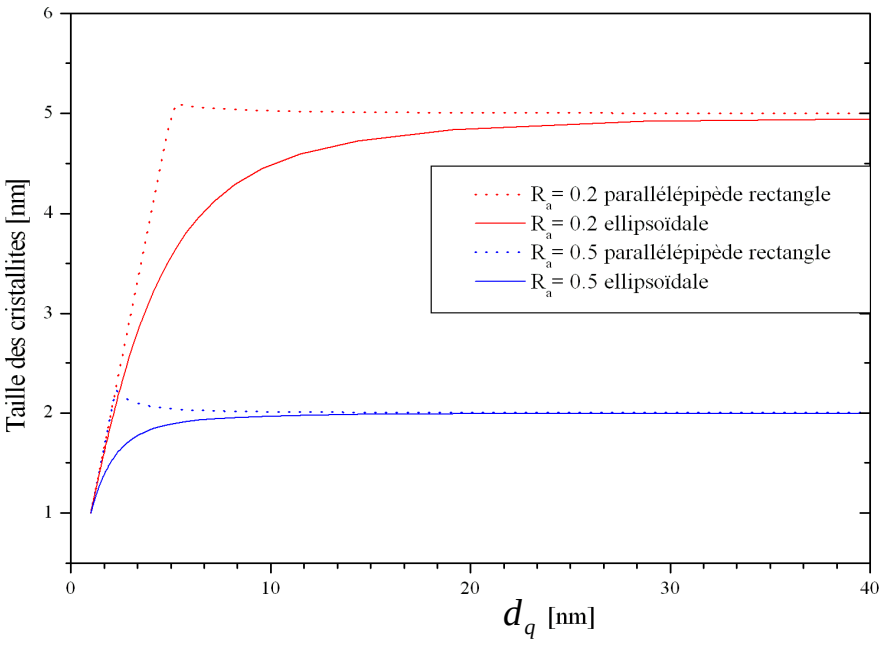

Figure II.16 : Simulation de l'influence de la forme des cristallites en fonction de l'épaisseur suivant $\vec{q}$ d_q pour deux types de forme de cristallites : courbe en continue une cristallite de forme ellipsoïdale et en pointillée en forme de parallélépipèdes rectangles pour deux cristallites ayant des rapports d'aspect différents : en rouge r_a = hauteur/largeur = 0.2, en bleu r_a = 0.5.

2.4.3. Domaines diffractants dans les multicouches W/Si

Les figures II.17 et II.18 présentent l'évolution de la taille des cristallites calculée à l'aide de la formule de Scherrer (eq.II.4) en fonction de l'épaisseur d_q dans la couche de tungstène (eq.II.6).

La figure II.17 montre l'évolution de la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur traversée pour multicouche ayant une forte quantité de tungstène déposée. Les couches de W de cette multicouche possèdent une phase α-tungstène majoritaire et ne présentent pas d'orientation préférentielle (cf. § ci-dessus). L'excellent rapport signal sur bruit et la largeur des raies de diffraction nous permet de déterminer précisément la taille de cristallites.

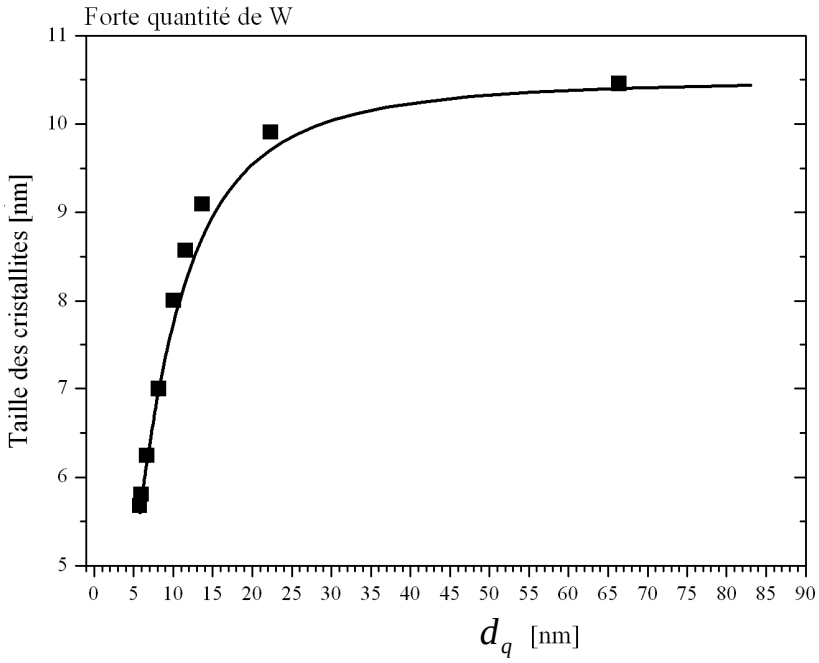

Figure II.17 : Taille des cristallites calculée avec la formule de Scherrer (carré) en fonction de l'épaisseur suivant $\vec{q}$ pour une multicouche ayant une forte quantité de tungstène (épaisseur de l'ordre de 5nm). Simulation de l'influence de forme des cristallites (ligne continue) pour une cristallite de forme ellipsoïdale avec une hauteur de 5,7nm et une largeur de 10,5nm soit un rapport d'aspect de 0,54 en fonction de l'épaisseur d_q.

La taille des cristallites présentée en figure II.17 montre des valeurs égales ou inférieures à la l'épaisseur mesurée par réflectivité des rayons X quel que soit l'angle ψ d'incidence. Par exemple, à $\psi = 0$, la taille des cristallites est de 5,7 nm alors que l'épaisseur mesurée avec la réflectivité des rayons X est de 5,8 nm (cf. 2.4.1). Les tailles sont donc en très bon accord.

L'ensemble des mesures effectuées suit parfaitement la simulation pour une cristallite de forme ellipsoïdale de hauteur 5,7 nm et de largeur 10,5nm soit un rapport d'aspect r_a de 0,54. Les domaines diffractants présentent une dimension plus importante dans la direction parallèle au plan de la multicouche.

Les figures II.18.a et II.18.b présentent respectivement la taille des cristallites en fonction de l'épaisseur suivant $\vec{q}$ dans la couche de métal pour des épaisseurs de l'ordre du nanomètre et des épaisseurs inférieures au nanomètre.
Bien que le rapport signal sur bruit soit moins bon, on observe une tendance comparable à celle observée pour les fortes quantités de tungstène déposée. Dans les deux cas la formule de Scherrer appliquée au pic de diffraction du W donne une taille selon *z* des cristallites du même ordre de grandeur (légèrement inférieure) que l'épaisseur mesurée par réflectivité des rayons X.

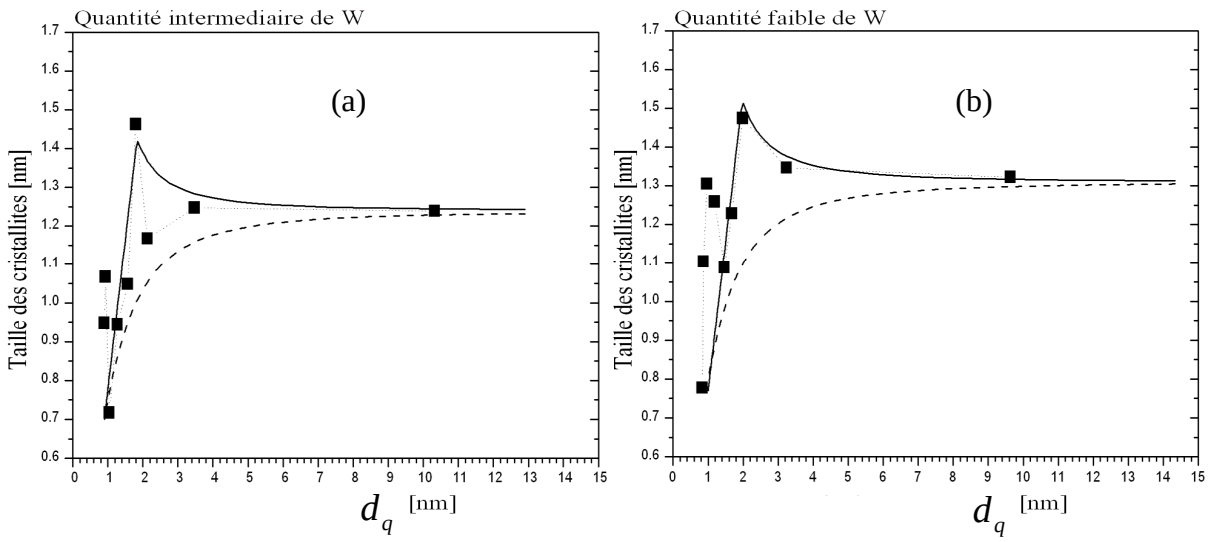

Figure II.18 : Taille des cristallites calculée avec la formule de Scherrer (carré) en fonction de l'épaisseur suivant $\vec{q}$ pour une multicouche ayant une quantité intermédiaire de tungstène (a) et pour une multicouche ayant une faible quantité de tungstène (b). Simulation de l'influence de forme des cristallites pour des cristallites de forme parallélépipèdes rectangles (ligne continue) et de forme ellipsoïdale (en tiret) avec un rapport d'aspect de 0,64 pour la quantité intermédiaire et avec un rapport d'aspect de 0,59 pour la faible quantité.

De la même manière que pour les multicouches à forte quantité de W, on peut conclure à une dimension des cristallites plus grande dans le plan de la multicouche que perpendiculairement où la taille des domaines est inférieure à l'épaisseur des couches de W. La forme des cristallites

semble être proche d'un parallélépipède rectangle fin limité en *z* par l'épaisseur de la couche de W et étalé dans le plan de la couche avec un rapport d'aspect de l'ordre de 0,6.
Les cristallites ont donc une forme ellipsoïdale pour des épaisseurs supérieures au nanomètre. Lorsque l'épaisseur diminue, les cristallites semblent s'écraser et perdre leur forme ellipsoïdale pour tendre vers une forme plus proche du parallélépipède rectangle (Fig.II.18). Ces cristallites ont une taille de l'ordre de l'épaisseur de la couche de W dans la direction normale à la multicouche, et étalée dans le plan et présentent un rapport d'aspect toujours supérieur à 0,5.

II.3. Conclusion :

L'ensemble de ces mesures de diffraction nous ont permis de montrer les différentes phases cristallines en présence dans les systèmes multicouches W/Si. L'apparition des différentes phases possibles dans ces systèmes est dépendante de l'épaisseur des couches de tungstène. Nous pouvons distinguer trois types de multicouches ayant des caractéristiques différentes : des multicouches à forte quantité de tungstène correspondant à des couches de tungstène d'épaisseur supérieure au nanomètre, des couches avec une quantité intermédiaire correspondant à des couches ayant une épaisseur de l'ordre du nanomètre et enfin des couches à faible quantité ayant une épaisseur inférieure au nanomètre. Les couches épaisses de tungstène présentent une phase majoritaire de α-tungstène. Pour les couches avec une quantité de tungstène plus faible de l'ordre de 1,5 nm les phases présentes sont plus difficilement identifiables. Ces multicouches sont polyphasées avec certainement du β-tungstène et d'autres phases comme le α-tungstène et/ou des siliciures (WSi_2 et W_5Si_3). Pour des couches plus fines, la phase β-tungstène semble avoir disparu et seules restent une ou des phases siliciurées (WSi_2 et/ou W_5Si_3)
L'évolution des spectres de diffraction en fonction de l'angle ψ a permis de montrer que l'ensemble des multicouches ne présente pas d'orientation préférentielle du α-W.
L'étude de la largeur des raies de diffraction apporte des informations sur la forme des domaines diffractants dans les couches de W. L'observation de franges de Laue pour des multicouches à forte quantité de W déposée, montre que l'ensemble des domaines difractants ont des dimensions identiques dans toute la multicouche et par conséquent montre l'homogénéité de l'épaisseur des couches de W et le très bon contrôle de l'épaisseur d'une couche sur l'autre. L'étude de la largeur des raies en fonction de ψ montre que les domaines diffractants ont une forme étalée dans le plan de la multicouche.
Le faible volume diffractant dû à la finesse des couches introduit un fort élargissement des pics diffractés et rend difficile la discrimination d'une phase en particulier. Des mesures au synchrotron ont été effectuées pour caractériser les interfaces. Ces mesures permettent d'estimer les concentrations des différents matériaux en présence en fonction de la profondeur et donnent donc une information supplémentaire sur la nature des interfaces.

Chapitre III :
Analyse des interfaces

III.1. Principes de l'expérience 64
1.1. Principes 64
1.1.1. Création de l'onde stationnaire 64
1.1.2. Multicouche et guide d'onde 64
1.2. Seuil d'absorption et Fluorescence 65
1.2.1. Seuil d'absorption 65
1.2.2. Fluorescence primaire 65
1.3. La ligne KMC-2 de Bessy 66
1.3.1. Dispositif expérimental 67
1.3.1. Choix du détecteur 68
III.2. Glancing-incidence X-ray Analysis (GIXA) 69
2.1. Calcul du spectre de fluorescence 69
2.1.1. Calcul dynamique du spectre de fluorescence 70
2.1.2. Spectres de fluorescence simulés 71
2.1.3. Sensibilité de la fluorescence à la structure interfaciale 76
2.2. Mesures expérimentales de GIXA et simulations 80
2.2.1. Interfaces enterrées dans le guide d'onde 80
2.2.2. Limites du modèle à deux couches 82
2.2.3. Interfaces enterrées dans les multicouches W/Si 84
2.2.4. Discussion 87
III.3. SWEXAFS 88
3.1. Principes de l'expérience de SWEXAFS 88
3.1.1. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 89
3.1.2. Standing Wave EXAFS (SWEXAFS) 91
3.2. Couches de W dans les systèmes W/Si 92
3.2.1. Couches de W dans le guide d'onde 93
3.2.2. Couches de W dans les multicouches 94
3.3. Discussion 98
III.4. Conclusion 98

Chapitre III : Analyse des interfaces

Les interfaces ont une très grande influence sur la réflectivité de la multicouche (cf. chap.I). Plusieurs défauts d'interfaces peuvent apparaître. D'une part, une couche de passage peut apparaître entre les deux matériaux de la multicouche [kes04]. Cette couche de passage introduit une densité intermédiaire entre celle de l'élément lourd et celle de l'élément léger. Le saut d'indice devient alors moins brutal et il y a donc une perte de réflectivité. D'autre part, la rugosité interfaciale peut de la même manière réduire la réflectivité (Fig. III.1). Pour des incidences rasantes et lors de mesures spéculaires de réflectivité des rayons X, il est impossible de différencier une couche de passage d'une rugosité interfaciale [Nev80]
Le figure III.1 présente la réduction de la réflectivité due à la réduction du saut d'indice entre les matériaux lourd et le léger causée par une couche de passage. Lorsque la couche de passage devient moins dense, le saut d'indice est atténué et la réflectivité diminue.

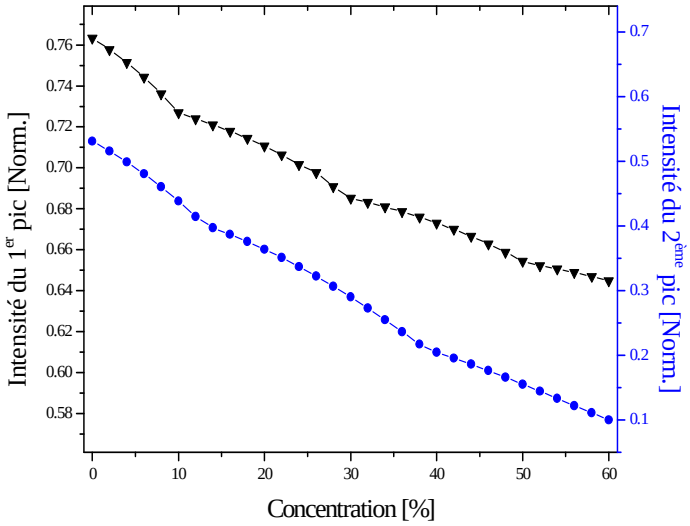

Figure III.1 : Variation de l'intensité (normalisée par rapport à l'intensité incidente) du 1er (noir) et du 2ème (bleu) pics de Bragg en fonction de la densité des couches de passage de 0,8 nm exprimée en concentration de W dans une matrice de Si pour une multicouche de période 4,1 nm avec une couche de W pur de 1 nm et deux couches de passage de part et d'autre de la couche de W.

On présente dans ce chapitre une étude des interfaces dans des multicouches W/Si utilisées comme réflecteurs de rayons X. Ces couches ont une épaisseur de l'ordre de quelques angströms (Tab.II.1) et il est difficile de les caractériser uniquement avec une mesure de

réflectivité rasante spéculaire. Bien que ces mesures de réflectivité spéculaire soient sensibles aux caractéristiques des couches de passage (Fig.III.1), il est impossible de déterminer la nature et l'épaisseur précise des couches de passage. Les mesures de réflectivité spéculaire ne permettent pas de faire la différence entre une couche de passage et une rugosité à l'interface (Fig.III.2). Nous avons donc utilisé une méthode de caractérisation de ces couches de passage suffisamment sensible pour estimer la nature de ces couches et leur épaisseur.

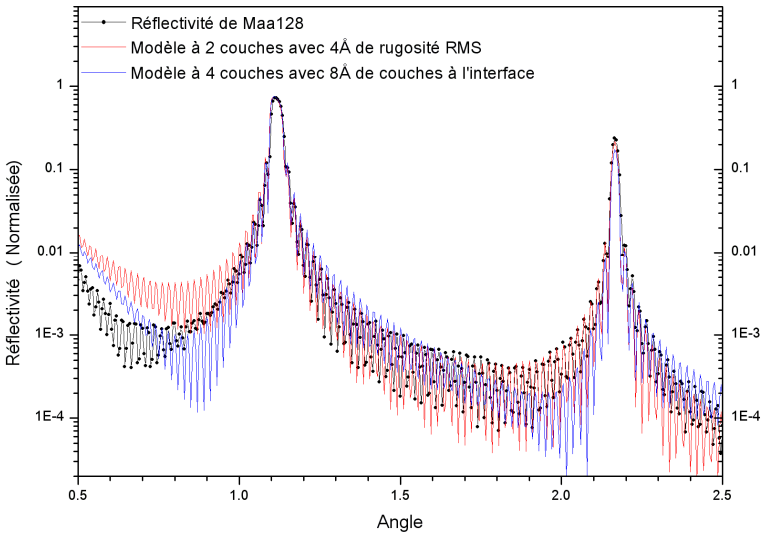

Figure III.2 : Spectre de réflectivité de la multicouche Maa128. Les points noirs représentent les données expérimentales recueillies, la courbe rouge correspond à la simulation du spectre de réflectivité d'une multicouche avec un modèle à deux couches (W/Si) et une rugosité RMS de 0,4 nm pour chacune des interfaces et la courbe bleue correspond à la simulation d'une multicouche à quatre couches ($W/W_xSi_y/Si/W_xSi_y$) avec des couches de passage aux interfaces de 0,8 nm avec une concentration de 30% de W dans le Si.

La méthode que nous avons utilisée consiste à analyser le spectre de fluorescence émis par la multicouche en fonction de l'angle d'incidence. Cette technique appelée « glancing-incidence X-ray Analysis » (GIXA) a été développée par De Boer [Hoo94]. Elle permet d'avoir une grande sensibilité chimique lorsque les ventres de l'onde stationnaire se trouvent positionnés au niveau des interfaces. Dans un deuxième temps, nous présenterons des résultats de « Standing wave EXAFS » (SWEXAFS), obtenus dans les mêmes conditions [Gup03], et qui permettent d'obtenir une information sur l'ordre local.
Grace à ces mesures, nous avons pu mettre en évidence la nature des différentes couches de passage dans nos multicouches synthétisées par dépôt magnétron RF.

III.1. Principes de l'expérience

Les expériences que nous allons présenter permettent d'acquérir les spectres de fluorescence et/ou de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon multicouche.

1.1. Principes

1.1.1. Création de l'onde stationnaire

Lorsqu'on éclaire un système multicouche (soit une multicouche, soit un guide d'onde), il y a création d'une onde stationnaire dans le système : l'onde électromagnétique incidente est réfléchie et transmise par chacune des interfaces et la superposition de ces ondes transmises et réfléchies va créer une onde stationnaire. Cette onde stationnaire est constituée de différents modes ayant différentes distributions spatiales de leurs ventres et de leurs nœuds dans la profondeur de l'empilement. Ces différents modes vont être excités préférentiellement selon l'angle et l'énergie du faisceau incident. La forme de l'onde stationnaire va donc être dépendante de la structure de l'empilement d'une part, et des conditions d'incidence, d'autre part [Boe95]. Les nœuds et les ventres de cette onde peuvent donc se déplacer perpendiculairement aux interfaces en fonction de l'angle d'incidence et de l'énergie du faisceau. Comme l'intensité de la fluorescence dépend de l'amplitude de l'onde (cf. 1.1.2 et 1.1.3), le spectre de fluorescence en fonction de l'angle peut être utilisé pour une étude des matériaux en profondeur, pour des interfaces enterrées.

1.1.2. Multicouche et guide d'onde

Pour une multicouche ou un guide d'onde, le spectre d'émission de fluorescence est donc conditionné par l'angle et l'énergie d'incidence et la structure de l'empilement (c'est-à-dire la position des interfaces et des couches dans le dispositif)
Si l'angle d'incidence augmente, l'angle critique est dépassé et la profondeur de pénétration de la lumière augmente. En principe, il est possible d'obtenir le spectre de fluorescence des éléments en fonction de la profondeur. Mais en pratique il existe un saut trop important dans la profondeur de pénétration. Pour qu'il y ait une dépendance angulaire du spectre de fluorescence (différente de celle due au passage de l'angle critique), la présence d'une onde stationnaire est donc indispensable. L'empilement doit donc forcément être soit une multicouche, soit un guide d'onde.

1.2. Seuil d'absorption et Fluorescence

1.2.1. Seuil d'absorption

Lorsqu'on éclaire un élément avec un faisceau lumineux d'énergie supérieure à celle de son seuil d'absorption (Fig.III.3), ce matériau réémet de la lumière : c'est la fluorescence. L'intensité de cette fluorescence et la valeur du seuil sont directement liées à la nature du matériau insolé et à l'intensité et l'énergie du faisceau incident [Bec05].

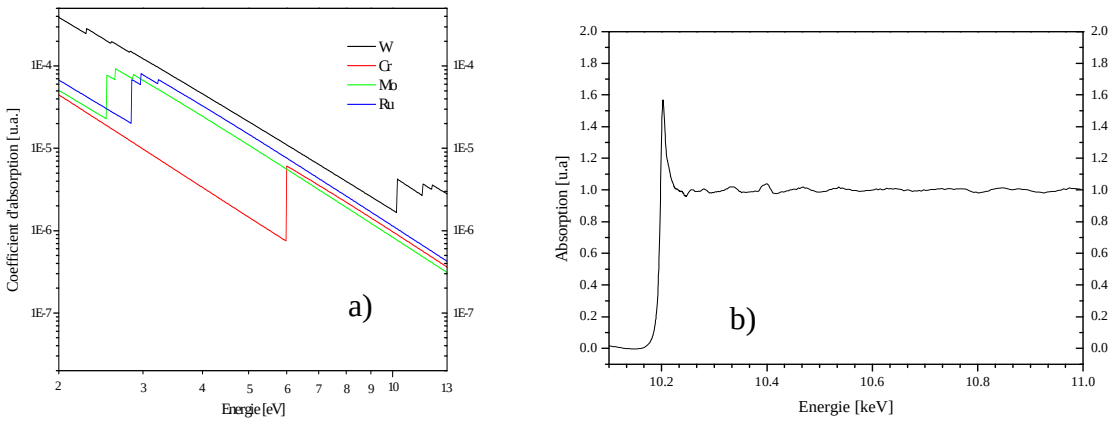

Figure III.3 : Absorption en fonction de l'énergie. a) absorption pour différents matériaux [CXR]. b) seuil d'absorption L_{III} du W à 10,207 keV : mesure effectuée sur la ligne KMC-2 du BESSY.

1.2.2. Fluorescence primaire

La fluorescence est un phénomène directement issu de l'interaction lumière-matière.
Lorsque l'on éclaire de la matière avec des rayons X avec une énergie supérieure à celle d'ionisation des électrons de cœur, un électron de cœur peut être éjecté par effet photoélectrique (Fig.III.4). L'atome, dans un état excité, se désexcite par une transition électronique. Cette transition provoque l'émission d'un photon X.
Soit ce photon sort de l'atome et c'est la fluorescence X. Soit il est recapturé par l'atome même et provoque l'éjection d'un électron périphérique, c'est l'émission Auger.

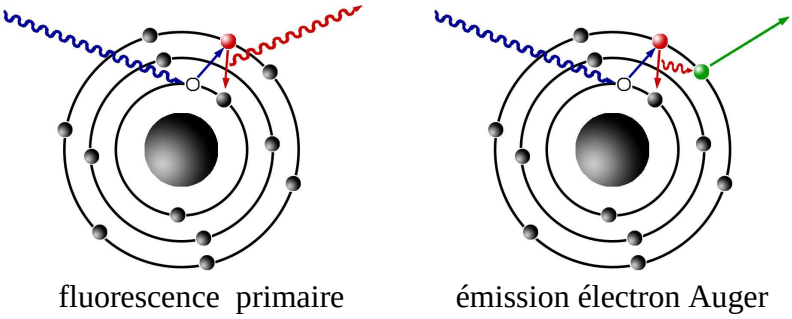

Figure III.4 : Schéma de principe de l'émission du photon-X et de l'électron Auger

On considère ici uniquement la fluorescence primaire c'est-à-dire uniquement les émissions issues de la première excitation.
L'intensité de l'émission de fluorescence est fonction de l'intensité incidente c'est-à-dire de l'amplitude du champ au carré [Alb01]. Il est donc nécessaire de calculer le champ en chaque point du système étudié (cf. § III.2.1.1).

1.3. La ligne KMC-2 de Bessy

Les mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur la ligne KMC-2 du « Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung GmbH » (BESSY II). BESSY II (photographie ci-contre) est le synchrotron berlinois de 3ème génération avec un faisceau d'électron d'énergie 1,7 GeV. Il fournit un rayonnement d'énergie allant de l'électronvolt au millier de kilo électronvolts [BES].

Photo aérienne du Synchrotron BESSY II

La ligne KMC-2 (Fig. III.5) permet de travailler avec un faisceau d'énergie allant de 4keV à 15keV. Cette ligne possède un monochromateur à double cristal qui permet de sélectionner les énergies désirées avec une résolution énergétique E/ΔE de 5000. Les cristaux sont des Silicium Germanium orientés (111) avec un débattement angulaire allant de 2,16° à 70°. Le faisceau incident a une divergence angulaire de 0,1 milliradian. L'intensité du faisceau est stabilisée à 0,3% par un système de boucle de rétroaction (MOSTAB) agissant sur le monochromateur. Le système de détection est constitué de trois chambres à ionisation, un détecteur par scintillation, d'une photodiode Si-PIN pour la détection de la fluorescence et d'un détecteur dispersif en énergie (Röntec X-flash) [Erk00].

Cette ligne est équipée d'un système de microfocalisation par un microcapillaire permettant d'effectuer des cartographies de fluorescence (EXAFS, XANES…) ou de diffraction avec une résolution spatiale inférieure à 5µm.
Un goniomètre 6 axes positionne l'échantillon avec l'aide de deux détecteurs à fils croisés ayant une résolution spatiale de 150 µm.

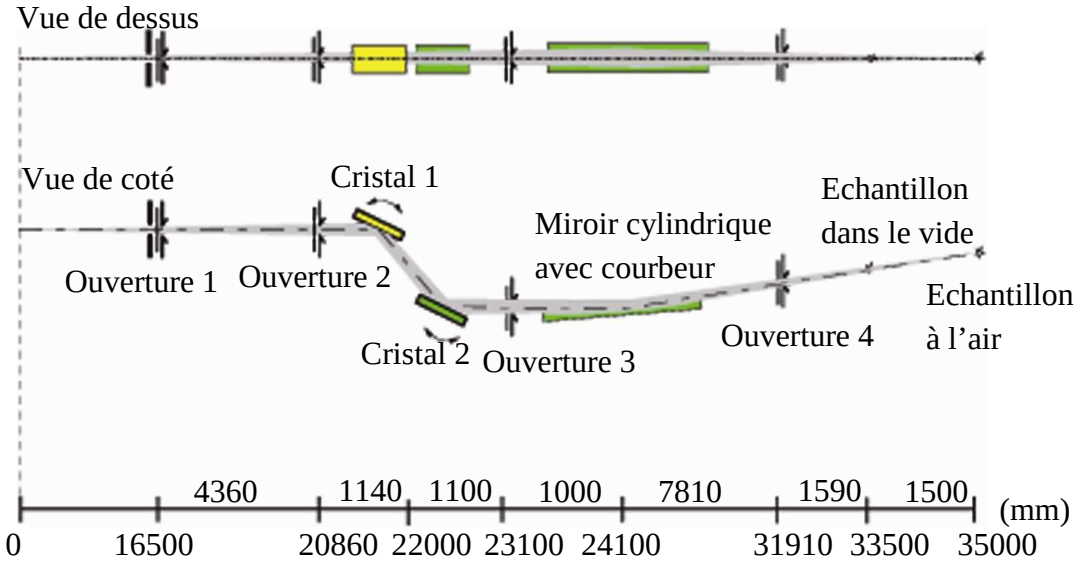

Figure III.5 : Schéma optique de ligne KMC-2 du Berliner Elektronen-speicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H. (BESSY II).

1.3.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué d'un goniomètre 6 axes (θ et 2θ) et de deux translations pour aligner les échantillons. Le détecteur de fluorescence est placé à la perpendiculaire de l'échantillon et le détecteur de rayons X placé sur le bras 2θ (Fig.III.6).

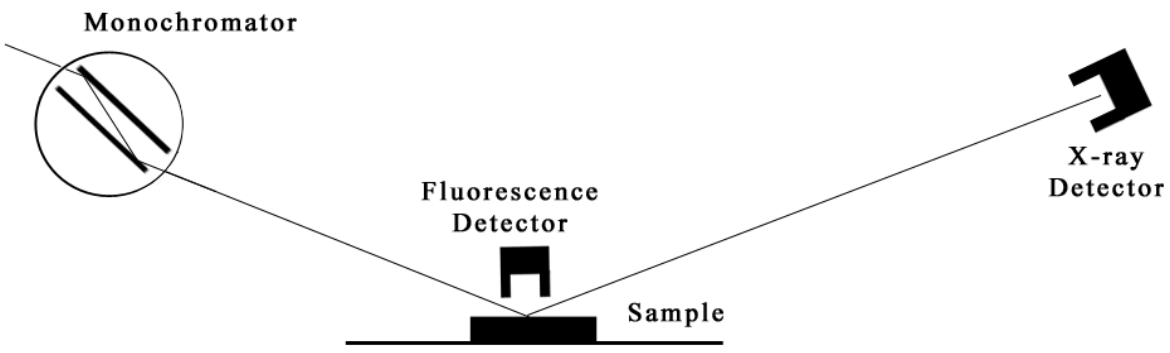

Figure III.6 : Schéma de principe de l'expérience de GIXA.

1.3.2. Choix du détecteur

On utilise la fluorescence du tungstène. L'énergie d'ionisation du tungstène est de 10,207 keV pour la couche L_{III} ($2p_{2/3}$).
Nous avons choisi d'utiliser le détecteur par scintillation après comparaison du signal de fluorescence acquis par le détecteur dispersif en énergie (Röntec X-flash) (Fig.III.7) et du détecteur par scintillation. Le détecteur dispersif en énergie permet de récolter la fluorescence émise en fonction de l'énergie alors que le second récolte le signal de l'ensemble du spectre sans discrimination. En revanche ce dernier permet d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit.

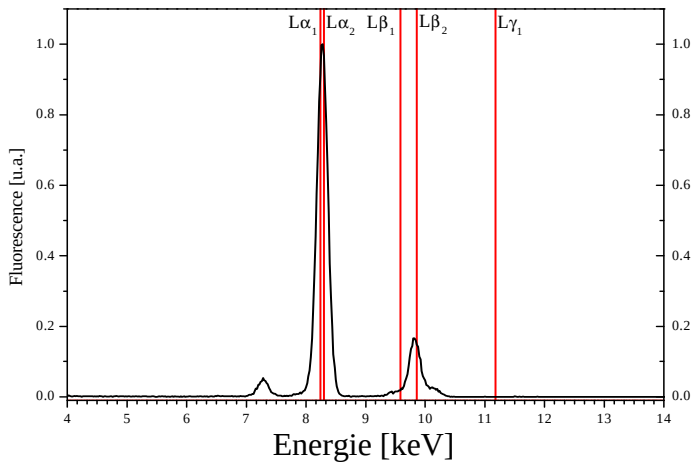

Figure III.7 : Spectre d'émission de fluorescence de l'échantillon obtenu avec le détecteur dispersif en énergie (Röntec X-flash) (en noir). Les lignes verticales rouges marquent les énergies d'émission L de fluorescence de W.

Etant donné que les seuils d'absorption du silicium sont à 1839 eV, 149,7 99,8 et 99,2 respectivement pour K, L_I, L_{II} et L_{III} [Bea67, Car78], la variation de la fluorescence due à la présence de silicium dans le système ne subit aucun saut pour les énergies du faisceau incident utilisé. D'autre part, la contribution du silicium dans le signal de fluorescence est négligeable en regard de la contribution de celle du tungstène (Fig. III.8 et [CXR]). Aussi, nous avons privilégié la qualité de l'acquisition sans, pour autant, altérer la validité des mesures et donc utilisé le détecteur par scintillation.

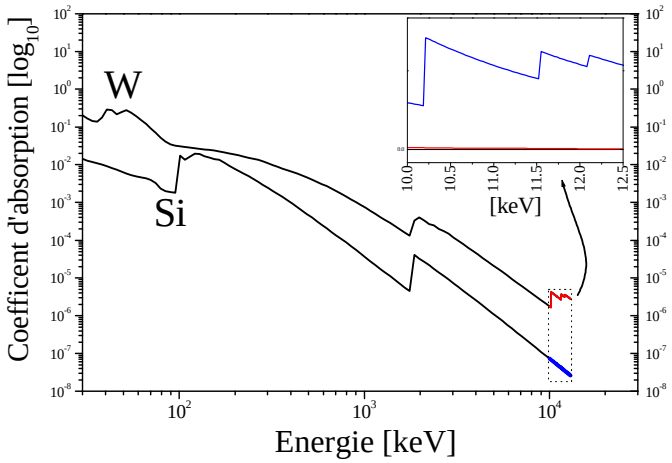

Figure III.8 : Coefficient d'absorption du W et du Si pour une gamme énergétique allant de 30eV à 15 keV [CXR].

III.2. Glancing-incidence X-ray Analysis (GIXA)

Les mesures de GIXA sont des mesures permettant d'obtenir des informations structurales sur des matériaux multicouches en acquérant les spectres de fluorescence dépendant de l'angle d'incidence.

2.1. Calcul du spectre de fluorescence

Pour le calcul de la fluorescence, plusieurs approches sont possibles. Une approche développée par De Boer [Boe91], permet d'obtenir le spectre d'émission de fluorescence provenant d'une couche en connaissant uniquement l'amplitude du champ électrique aux interfaces. Pour obtenir le spectre de fluorescence total de l'empilement, il suffit donc de sommer l'ensemble de ces intensités en tenant compte de l'absorption. Il est aussi possible de calculer la valeur du champ dans chacune des couches en utilisant une méthode purement dynamique.

2.1.1. Calcul dynamique du spectre de fluorescence

Nous avons choisi de présenter ici une approche purement dynamique [Nev80, Vid84]. Cette méthode présente l'avantage de calculer les amplitudes du champ électrique dans chacune des couches de l'empilement et permet une reconstruction du champ électrique en tout point de cet empilement. Elle permet aussi de prendre en compte des modèles structuraux complexes à plusieurs couches.
Le calcul de l'amplitude du champ dans tout l'empilement est basé sur le calcul matriciel présenté dans le chapitre I (§I.3). On utilise ici un modèle structural de la période à quatre couches (Fig. III.9).

On obtient les amplitudes des ondes transmises $T^{(j)}$ et réfléchies $R^{(j)}$ dans chacune des couches du modèle. Les rugosités interfaciales sont introduites à l'aide du cœfficient d'atténuation *DW* (cf. I.4.4).

On peut reconstruire le champ $E^{(j)}$ dans la $j^{ième}$ couche en utilisant la solution de l'équation d'Helmholtz :

$$E^{(j)}(x,z) = \left(T^{(j)}\exp(-ik_z^{(j)}z) + R^{(j)}\exp(ik_z^{(j)}z)\right)\exp(ik_x^{(j)}x) \qquad (III.1)$$

avec, *k* le vecteur d'onde. On obtient ainsi la valeur du champ pour chacun des points de chaque couche.

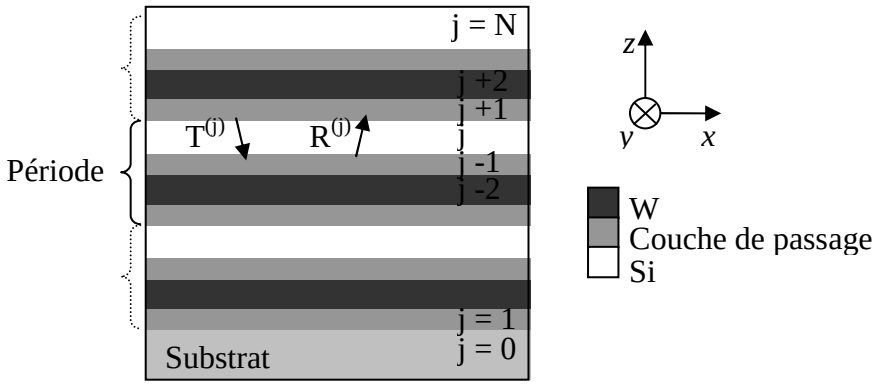

Figure III.9 : Schéma du modèle à quatre couches pour le calcul matriciel du champ électrique dans la multicouche. $T^{(j)}$ et $R^{(j)}$ sont respectivement l'amplitude de l'onde transmise et l'amplitude de l'onde réfléchie dans la couche j

L'indice des couches de passage est calculé en prenant une combinaison linéaire des indices des couches du matériau lourd et du matériau léger pondérés de leur concentration.

$$n_{passage} = n_l c_l + n_h (1 - c_l) \qquad (III.2)$$

où $n_{passage}$, n_h et n_l sont respectivement les indices optiques complexes de la couche de passage, de la couche de matériau léger et de la couche de matériau lourd, et c_l la concentration de matériau lourd dans le léger avec c_l compris entre 0 et 1.

On peut définir l'intensité de fluorescence *If(z)* provenant de chacun des points de l'empilement à une distance *z* de la surface comme suit :

$$If(z) = C_j \tau_\lambda J_\lambda \omega_j g_j \left\| E^{(j)}(z) \right\| \qquad (III.3)$$

où C_j est la concentration massique dans la couche *j* de l'élément qui fluoresce, τ_λ et J_λ sont respectivement le cœfficient d'absorption et le facteur de saut d'absorption, ω_j et g_j sont respectivement le rendement de fluorescence et le ratio relatif d'émission.

Ce signal de fluorescence est mesuré par un capteur situé à la verticale de l'échantillon. La fluorescence traverse donc la partie située au dessus du point qui fluoresce. Il est donc nécessaire d'intégrer l'absorption des couches supérieures de l'échantillon dans la simulation. Aussi, on calcule pour chacun des points l'influence de l'absorption sur l'intensité de la fluorescence. L'atténuation de l'intensité de fluorescence *If(z)* est estimée par le calcul de l'absorption due à une couche de mélange ayant les mêmes proportions de W et Si que l'ensemble de la multicouche et de l'épaisseur considérée.

$$If_a(z) = If(z) e^{-im\left(\frac{4\pi}{\lambda} \cdot \frac{n_{p1} d_1 + n_h d_h + n_{p2} d_2 + n_l d_l}{d_1 + d_h + d_2 + d_l} \cdot z\right)} \qquad (III.4)$$

avec n_{p1} et n_{p2} sont respectivement les indices optiques de la couche de passage W-sur-Si de Si-sur-W, d_1 et d_2 leurs épaisseurs respectives. n_l, n_h, d_h et d_l sont définis pour l'équation III.2.

Le signal de fluorescence correspond à la somme de l'ensemble de ces sources de fluorescence :

$$I = \int_{D_{tot}} If_a(z) dz \qquad (III.5)$$

où D_{tot} correspond à toute la profondeur du système multicouche.

2.1.2. Spectres de fluorescence simulés

Pour illustrer l'intérêt des mesures de GIXA, nous allons présenter quelques exemples de spectres d'émission de fluorescence et de réflectivité pour différents dispositifs. Dans tous ces

exemples, le faisceau incident a une énergie de 10,5keV et permet d'exciter la fluorescence L_{III} du W. Pour une meilleure compréhension de l'évolution de l'onde stationnaire en fonction de l'angle d'incidence dans les systèmes multicouches, on commencera par présenter les simulations pour un guide d'onde constitué d'une seule couche de W dans un spacer de silicium avec des couches de passage, puis pour des systèmes multicouches périodiques avec un modèle structural à quatre couches par période.

Guide d'onde à 10,5 keV

Nous présenterons les simulations pour des guides d'ondes possédant une couche de W dans un spacer de silicium avec une couche de passage de part et d'autre de la couche de W. L'onde est confinée dans ce guide à l'aide de deux couches d'or (bottom et top layer) représentées par le schéma de la figure III.10.

Figure III.10 : Schéma du guide d'onde utilisé pour les simulations : modèle à 5 couches avec la couche de tungstène, deux couches de passage, le spacer de silicium et les deux couches réfléchissantes pour confiner le champ.

La figure III.11 montre l'évolution du champ dans la profondeur de deux guides d'onde ayant des spacers de silicium d'épaisseurs différentes en fonction de l'angle d'incidence pour une énergie du faisceau incident de 10,5 keV. Ces deux cartographies du champ ont donc pour abscisse l'angle d'incidence du faisceau X et pour ordonnée la profondeur en ångström dans le guide d'onde. L'ordonnée 0 correspond à position de l'interface entre le spacer de silicium et une couche d'or (correspondant à la bottom layer). La figure III.11.a montre une cartographie de l'intensité du champ simulé pour un guide d'onde avec un spacer supérieur fin tel que : Au(2nm) / Si(9,5nm) / couche de passage (0,5nm) / W(2nm) /couche de passage (0,5nm) / Si(29,5nm) / Au(substrat) et la figure III.11.b montre une cartographie de l'intensité du champ pour un guide d'onde avec un spacer supérieur épais tel que : Au(2nm) / Si(29,5nm) / couche de passage (0,5nm) / W(2nm) / couche de passage (0,5nm) / Si(9,5nm) / Au(substrat). Les simulations ont été effectuées avec des rugosités nulles aux interfaces.

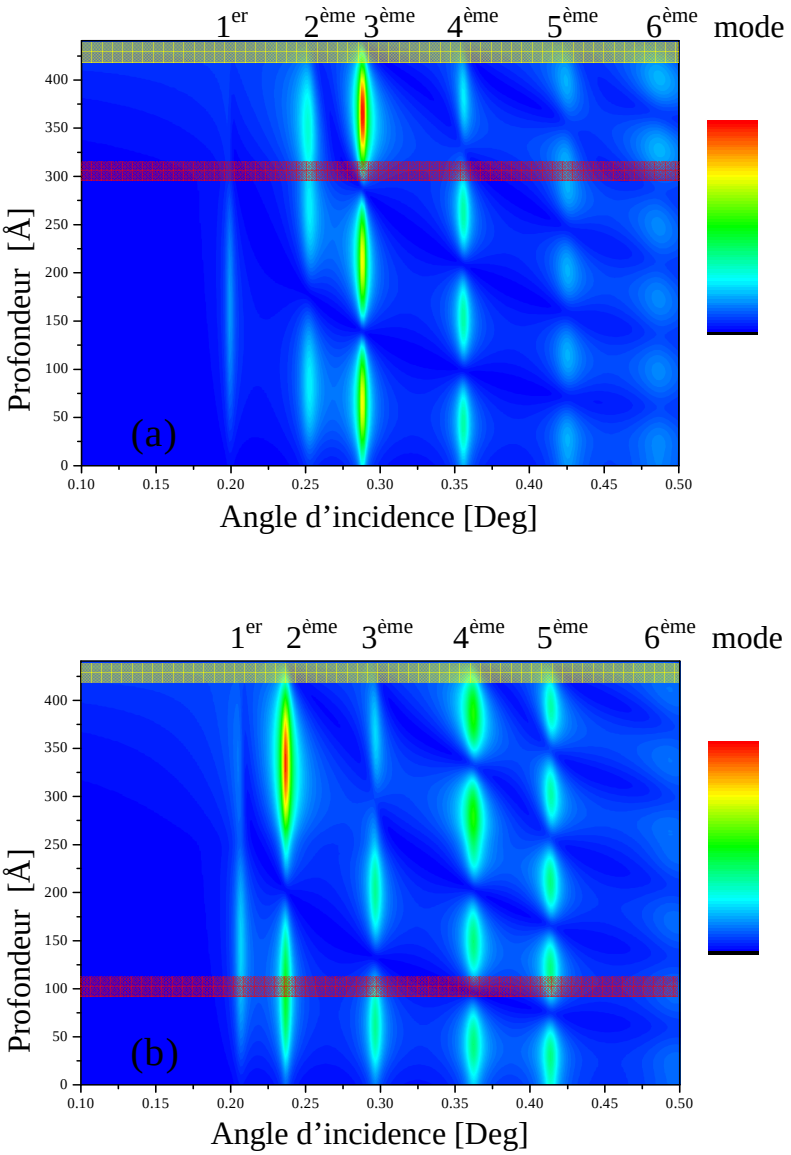

Figure III.11 : Cartographie simulée de l'intensité du champ. (a) correspond à un guide d'onde Au(2nm)/Si(9,5nm)/X(0,5nm)/W(2nm)/X(0,5nm)/Si(29,5nm)/ Au(substrat) et (b) à un guide d'onde Au(2nm)/Si(2,95nm)/X(0,5nm)/W(2nm)/ X(0,5Å)/Si(9,5n)/Au(substrat) ou X est une couche de mélange de Si contenant 30% de W. La profondeur = 0 correspond à la surface de la bottom layer. La surimpression rouge correspond à la couche de W et la jaune à la top layer.

On observe une modification de la position et de l'intensité des ventres de l'onde stationnaire en fonction de l'angle d'incidence pour les deux structures de guide. On remarque que les angles d'excitation pour un même mode varient d'une structure à l'autre. Pour les deux structures, l'augmentation de l'angle d'incidence va faire évoluer l'onde stationnaire d'un mode vers le suivant et entrainer un déplacement du maximum d'intensité dans la profondeur du guide.

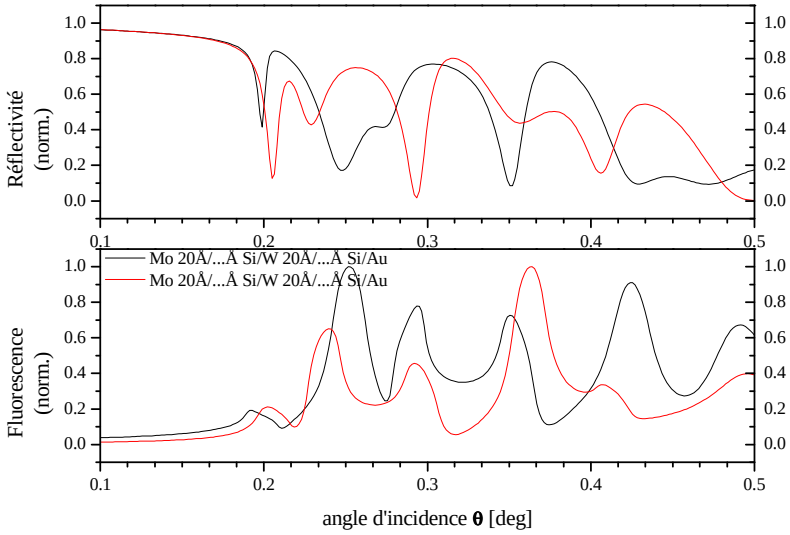

Figure III.12 : Spectres de fluorescence et de réflectivité simulés pour les deux guides d'onde (rouge : Au(20Å)/Si(95Å)/X(5Å)/W(20Å)/X(5Å)/Si(295Å)/Au et noir : Au(20Å)/Si(295Å)/X(5Å)/W(20Å)/X(5Å)/Si(95Å)/Au).

Lorsqu'un ventre de l'onde stationnaire se trouve sur la couche de W, les atomes de W sont excités et vont émettre un rayonnement de fluorescence. Les spectres de fluorescence et de réflectivité simulés sont présentés en figure III.12.

L'apparition d'un pic dans le spectre de fluorescence est due à la présence d'un mode ayant ses ventres sur la couche de W. Par exemple, le pic de fluorescence à 0,25° pour le guide avec un spacer supérieur épais et à 0,235° pour le guide avec un spacer supérieur fin correspond à la fluorescence du deuxième mode de l'onde stationnaire. La différence entre les positions et les intensités vient de la forme de l'onde stationnaire et de l'angle d'excitation du mode. En revanche, une baisse de la fluorescence est due à la transition entre deux modes de cette onde et/ou le positionnement du ventre sur une couche de Si.

Multicouche W/Si à 10,5 keV

De la même manière qu'avec le guide d'onde, on présente ici les simulations pour une multicouche W/Si avec un modèle structural à quatre couches : une couche de tungstène pur et une couche de silicium pur séparées par deux couches de mélange W-Si identiques ayant une concentration donnée en pourcentage de W dans Si. Cette multicouche est constituée de 40 périodes de 50Å avec la composition suivante : Substrat Si(100) 180µm / 40 x (W-Si(50%) 0,8nm/W 1nm/ W-Si(50%) 0,8nm / Si 2,4nm) /Air.

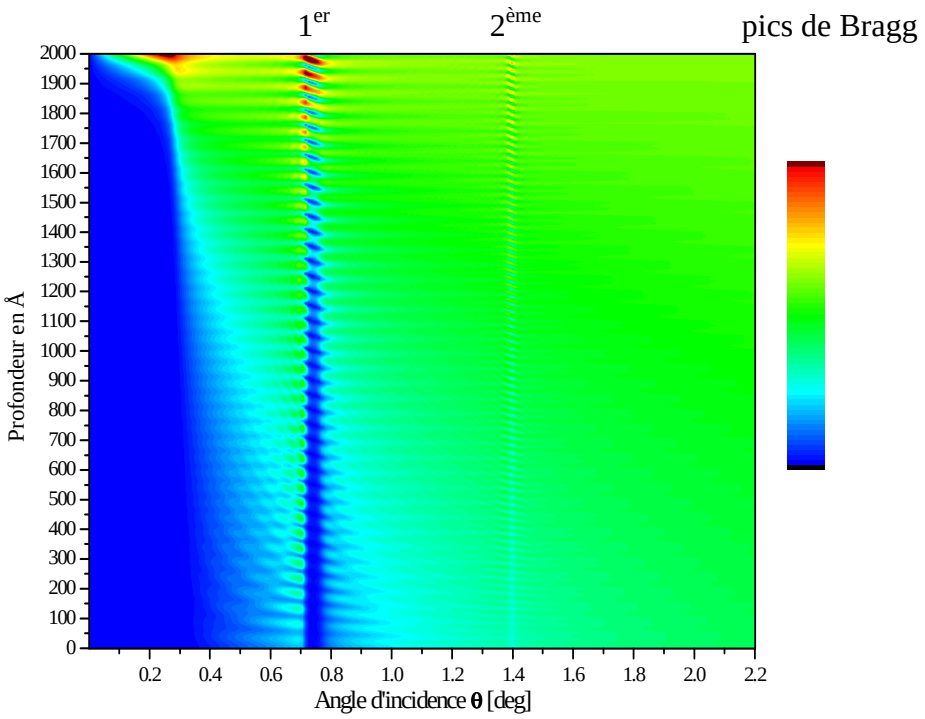

Figure III.13 : Cartographie simulée de l'intensité du champ dans une multicouche W/Si avec 40 périodes de 5 nm. On utilise un modèle où chaque période est composée comme suit : W-Si(50%) de 0,8nm /W de 1nm/ W-Si(50%) de 0,8nm/ Si de 2,4nm.

Pour des angles d'incidence faible (inférieurs à l'angle critique) l'onde pénètre peu dans le système multicouche (Fig. III.13). Lorsque l'angle d'incidence augmente et que l'angle critique est dépassé, la profondeur de pénétration de la lumière augmente. La forme de l'onde stationnaire dans la multicouche varie fortement à proximité des pics de Bragg. Lors du passage du premier ordre de Bragg, le ventre de l'onde stationnaire va passer d'un coté à l'autre de la bicouche. Pour le deuxième ordre de Bragg, on voit apparaitre deux ventres dans la période de la multicouche. La position de ces ventres va fortement variée au voisinage de l'angle de Bragg pour le deuxième ordre.

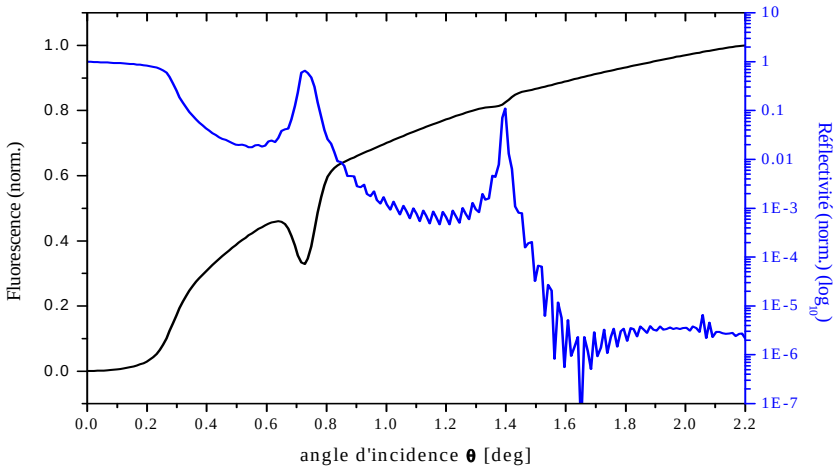

Figure III.14 : Spectres de fluorescence et de réflectivité simulées pour la multicouche : Substrat/40(W-Si(50%) 0,8nm/W 1nm/W-Si(50%) 0,8nm/Si 2,4nm) (noir : réflectivité et bleu :fluorescence).

On remarque que, en dessous de l'angle critique, la fluorescence est quasi nulle. Lorsque l'angle critique est dépassé, l'intensité de la fluorescence augmente avec l'angle d'incidence. En effet, la distance de pénétration augmente avec l'angle. Il y a alors plus de couches de tungstène qui contribuent à l'émission de fluorescence. Comme le montre la figure III.14, l'intensité de la fluorescence sur les pics de Bragg est modulée de manière particulière. Dans les conditions de Bragg, les interférences deviennent constructives et favorisent alors la réflexion du faisceau incident. La profondeur de pénétration devient plus faible. Cette faible pénétration de l'onde incidente induit une baisse de l'émission de fluorescence que l'on observe pour le premier ordre de Bragg vers 0,75°. Pour le deuxième ordre, la présence de deux ventres pour l'onde stationnaire permet à au moins l'un des deux ventres de rester sur la couche de W. La décroissance de la fluorescence est alors moins marquée.

2.1.3. Sensibilité de la fluorescence à la structure interfaciale

Nous allons présenter ici plusieurs simulations qui vont permettre de montrer la sensibilité de cette technique : GIXA permet de déterminer l'épaisseur des couches, des couches de passage et les valeurs de concentration du matériau excité.

Multicouches

Différentes simulations pour une multicouche en utilisant un modèle de structure à quatre couches sont présentées en figure III.15. Les spectres de réflectivité et de fluorescence ont été calculés pour une multicouche ayant une période constante. La constance de cette période donne une position des pics de Bragg fixe et facilite donc la comparaison.

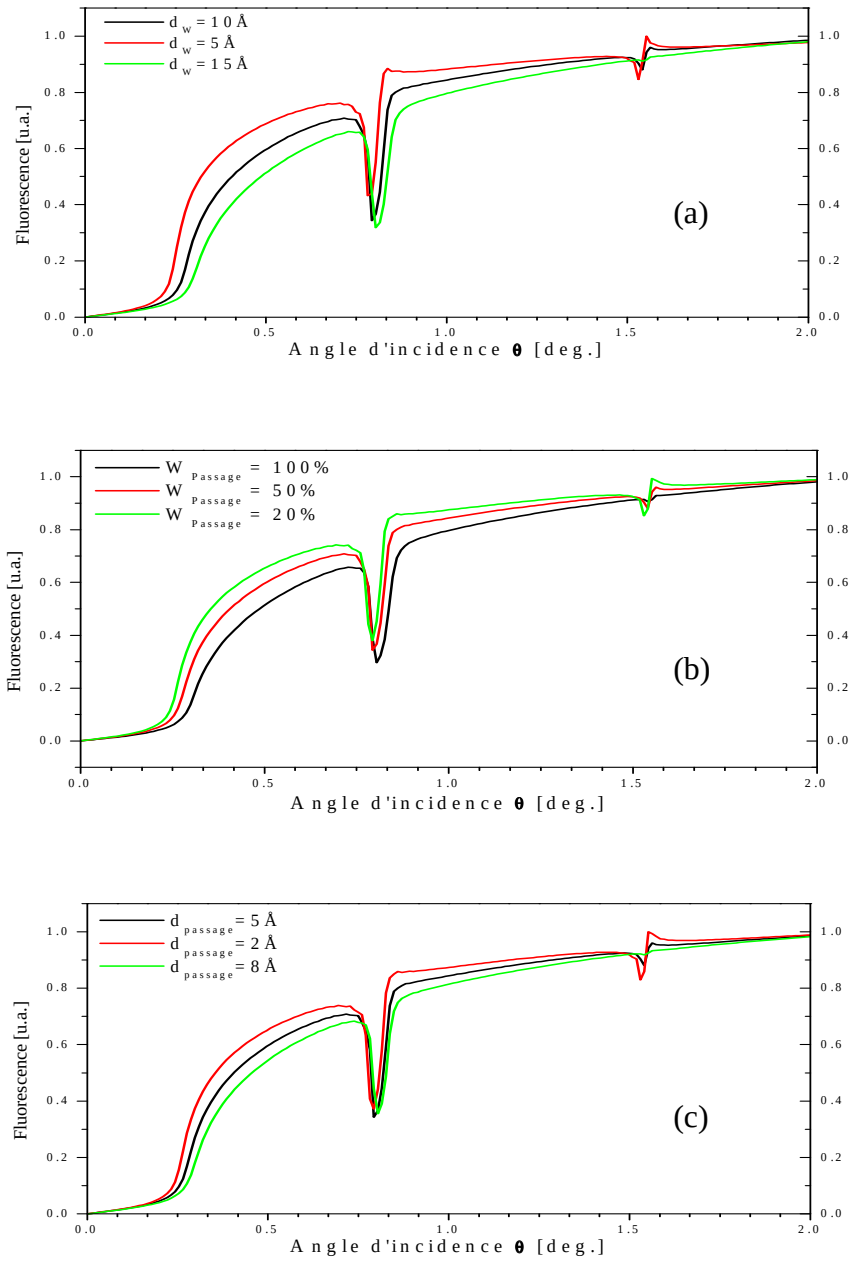

Figure III.15 : Simulation des spectres de fluorescence pour différentes multicouches ayant la même période. (a) variation de γ dans la multicouche ((Si(5,5 - d_W nm)/X(0,5 nm)/W(d_W nm)/X(0,5 nm) avec d_W=1nm (noir), 0,5 nm (rouge) et 1,5 nm (vert)). (b) variation de la concentration de W dans les couches de passage pour une multicouche (Si(2,5)/X(0,5)/W(1)/X(0,5) avec des concentrations de 100% (noir), 50% (rouge) et 20% (vert) de W dans le Si. (c) variation de l'épaisseur des couches de passage ($d_{passage}$ = 0,5 nm (noir), 0,2 nm (rouge) et 0,8 nm (vert)) en compensant avec l'épaisseur de W pur pour garder une période constante.

Ces simulations permettent de montrer qu'une variation des paramètres comme la concentration, l'épaisseur des couches ou de la couche interfaciale est sensible. Une variation inférieure à 5 Å de la couche de tungstène ou de la couche de passage entraîne un décalage du pic de fluorescence qui permet de différencier les différentes structures (Fig.III.15 a et c). De la même manière une variation de la composition de la couche de passage d'une épaisseur très faible (5Å) introduit un décalage notable de la position des pics et de l'intensité de fluorescence (Fig.III.15.b). Cette variation permet de distinguer des empilements ayant la même structure avec des variations de concentration de l'ordre de 10% sur des couches très fines.

Guide d'onde

Nous présenterons ici la simulation des spectres de fluorescence pour des guides d'onde avec un modèle structural à 5 couches. Ici, c'est la position de la couche de tungstène et des couches de passage dans le spacer de silicium qui conditionne les spectres. Nous présenterons donc des spectres de fluorescence pour des variations de position de la couche de W dans le spacer de silicium et des épaisseurs des couches de passage.

La figure III.16.a montre les spectres de fluorescence pour deux guides d'onde ayant une différence d'épaisseur de spacer de 1 nm : la couche de W est « déplacée » de 1 nm. Les variations de la position pour les premiers ordres permettent de discriminer ces deux structures cependant la variation des amplitudes est relativement faible. La figure III.16.b montre les spectres de fluorescence pour trois guides d'onde avec les structures suivantes : Au(2nm)/Si(23,7nm)/Passage(xnm)/W(2,3nm)/Passage(X nm)/Si(13,7nm)/Au(substrat) ou X vaut 0, 1 et 2 nm avec une concentration de 30% de Si dans du W pour la couche de passage. On remarque que, bien que les amplitudes présentent une variation notable, la position des pics reste quasiment identique.

Ces simulations montrent une variation moins marquée que pour les simulations sur les multicouches. Les mesures sur les guides d'onde sont donc moins sensibles aux variations d'épaisseur, de concentration et du rapport de matériau lourd par rapport au matériau léger. En effet, pour les multicouches l'onde stationnaire est plus confinée que pour le guide d'onde. La multiplication des interfaces et les valeurs de période plus faibles entraînent une résolution spatiale plus forte due au confinement plus important des ventres et des nœuds de l'onde stationnaire. Ce confinement permet d'augmenter la sensibilité pour les concentrations et les épaisseurs.

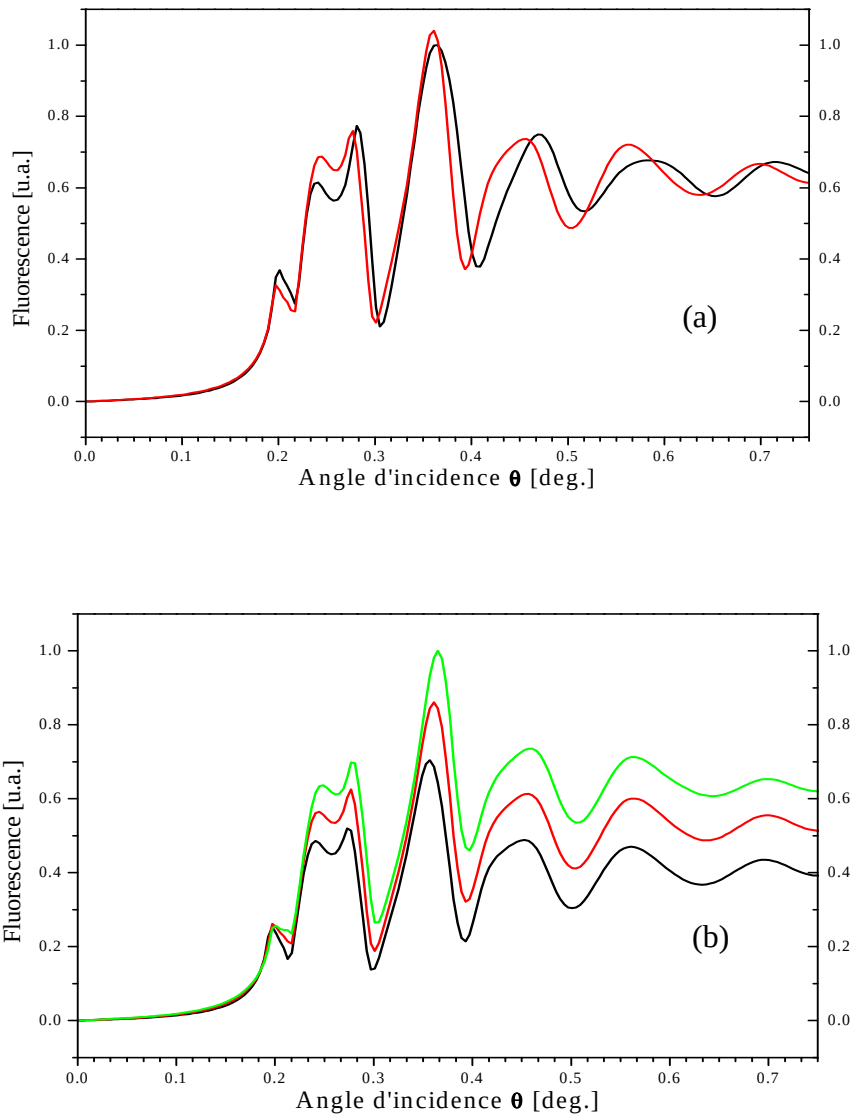

Figure III.16 : Simulations des spectres de fluorescence pour des guides ayant des structures différentes (a) variation de la position de la couche de W et des couches de passage dans le spacer. (Au(2nm)/Si(22,7nm)/X(0 ,8nm)/W(2,3nm)/ X(0,8nm)/Si(14,7nm)/Au(substrat): noir et Au(2nm)/Si(23,7nm)/X(0,8nm)/ W(2,3nm)/X(0,8nm)/Si(13,7nm)/ Au(substrat): rouge. (b) variation de l'épaisseur des couches de passage (Au(2nm)/Si(23,7nm)/X(x nm)/W(2,3nm)/X(x nm) /Si(13,7nm)/Au(substrat): x=0 (noir), x=1 (rouge), x=2 (vert))

2.2. Mesures expérimentales de GIXA et simulations

Nous allons présenter les résultats sur un guide d'onde. Cette structure plus simple que la structure d'une multicouche permettra de valider le modèle utilisé pour les simulations. On présentera par la suite les résultats pour quatre échantillons caractéristiques de l'ensemble de la série d'échantillons présentée au paragraphe II.1 (tableau II.1).

2.2.1. Interfaces enterrées dans le guide d'onde

Le guide d'onde à été préparé par pulvérisation magnétron RF. Le substrat a été fabriqué à BESSY. C'est un substrat de silicium sur lequel a été déposée une couche de 20 nanomètres d'or. Pour cette épaisseur d'or, l'ensemble de l'intensité du faisceau incident qui parvient sur cette couche est réfléchie et contribue à la création de l'onde stationnaire.
Nous avons déposé une couche de silicium d'une épaisseur approximative de 13 nm. Puis, nous avons déposé une couche de tungstène avec une vitesse de dépôt de 1100 pas par seconde correspondant à une épaisseur de couche de l'ordre de 2 nm. Puis une couche de silicium d'environ 23 nm. Et, enfin, une couche de molybdène de l'ordre de 2 nanomètres.
Le choix du molybdène à été motivé, d'une part, par ses propriétés optiques qui lui permettent d'être une très bonne « top layer » dans un guide d'onde. D'autre part, il présente des seuils d'absorption très différents de celui du tungstène. Le spectre de fluorescence du tungstène ne sera donc pas pollué par l'émission de molybdène. Enfin, le molybdène est un matériau souvent utilisé et bien connu par l'équipe de recherche [Mel06].

Les figures III.17 et III.18 présentent les données expérimentales et les simulations des spectres de réflectivité et de fluorescence. On remarque que pour des angles d'incidence faible (inférieure à *0,18*°), on observe un signal de fluorescence quasi nul qui correspond au plateau de réflectivité totale du spectre de réflectivité : en réflexion totale l'onde stationnaire ne pénètre pas dans le système. Pour les minimums de réflectivité, on observe des maximums pour le spectre de fluorescence. Les maximums du spectre de fluorescence correspondent à l'excitation d'un mode donné de l'onde stationnaire. Lorsqu'un mode est excité l'absorption dans la couche de W devient plus forte et le signal de fluorescence devient plus grand. En même temps, lorsque l'absorption est plus grande la réflectivité devient plus faible.
D'autre part on observe un très bon accord entre la simulation et les valeurs expérimentales.

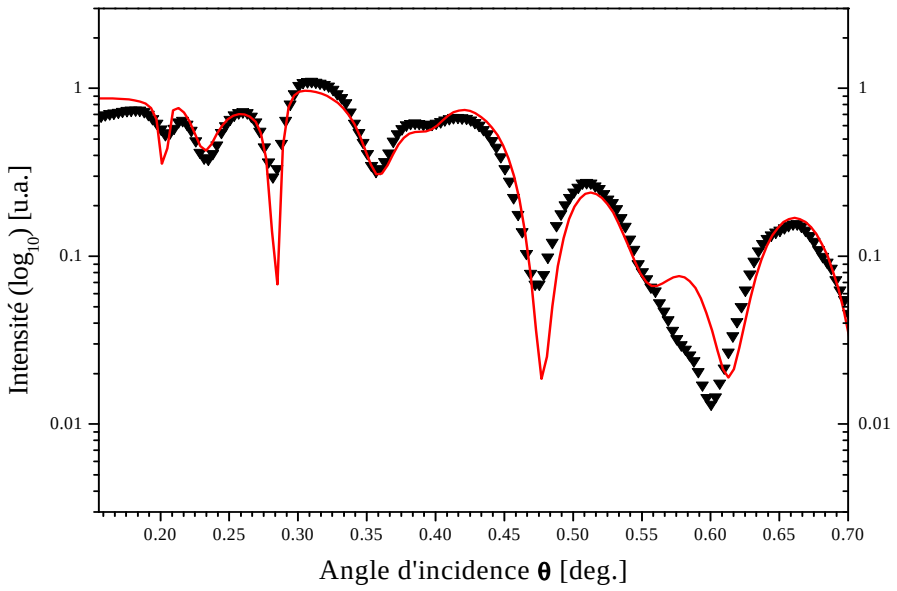

Figure III.17 : Spectres de réflectivité mesurée (triangle noir) et simulée (ligne continue rouge) pour le guide d'onde avec un modèle structural à 5 couches : Mo : 2nm /Si : 14,3nm /W(30%)Si : 0,8nm /W : 1,6nm /W(30%)Si :0,8nm /Si : 23,5nm / (Bottom layer : Au : 20 nm).

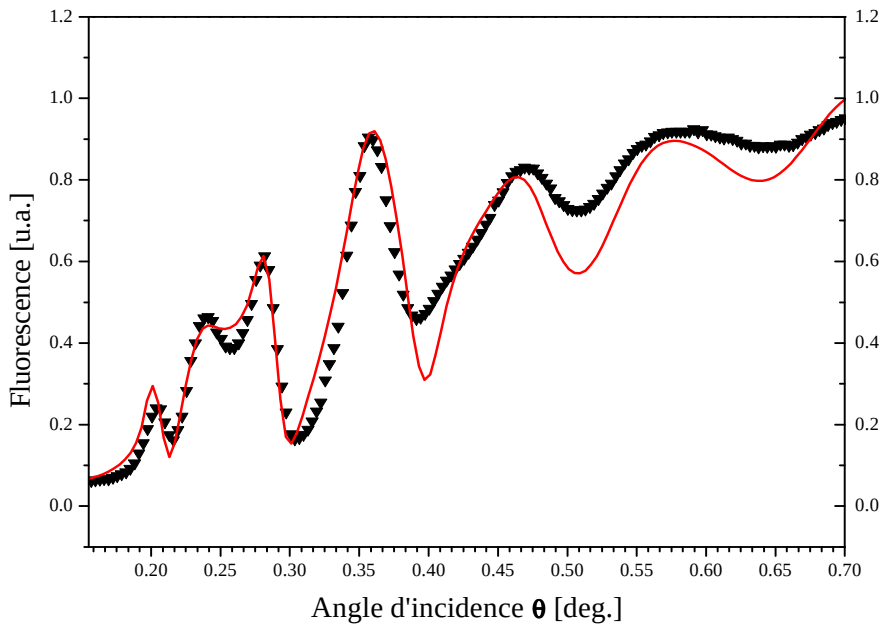

Figure III.18 : Spectres de fluorescence mesurée (triangle noir) et simulée (ligne continue rouge) pour le guide d'onde avec un modèle structural à 5 couches : Mo : 2nm /Si : 14,3nm /W(30%)Si :0,8nm /W : 1,6nm /W(30%)Si : 0,8nm /Si : 23,5nm / (Bottom layer : Au : 20nm).

Le modèle structural correspondant à la simulation des figures III.17 et 18 et permettant le meilleur accord avec l'ensemble des données expérimentales est détaillé dans le tableau III.1.

Couche	Description	Epaisseur (Å)
Top layer	Mo	20
Spacer de Si	Si pur	143
Couche de passage	30 % de W dans Si	8
Couche de Tungstène	W pur	16
Couche de passage	30 % de W dans Si	8
Spacer de Si	Si pur	235
Bottom layer	Au	200

Tableau III.1 : Modèle structural correspondant à la simulation pour le guide d'onde.

2.2.2. Limites du modèle à deux couches

Les mesures de réflectivité montrent un bon accord entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques (Fig.II.2). Ces dernières correspondent aux simulations de la réflectivité utilisant un modèle à deux couches c'est-à-dire sans couche interfaciale. Cependant il est difficile de différencier (avec la réflectivité en spéculaire) une couche de passage d'une présence de rugosité à l'interface entre les couches W et Si (Fig.III.2). L'étude de la sensibilité des mesures de GIXA montre qu'il serait possible de mettre en évidence la présence d'une couche passage dans les systèmes multicouches W/Si.

La figure III.19 présente les simulations pour un modèle structural à 4 couches et un modèle structural à 2 couches en comparaison avec les données expérimentales pour une multicouche avec une faible quantité de W (Maa128).
On observe une variation de la position du minimum correspondant au premier pic de Bragg. Le décalage du pic est plus important pour le modèle à 2 couches que pour le modèle à 4 couches. La fluorescence correspondant au second pic de Bragg présente une atténuation plus marquée pour le modèle à 4 couches que pour le modèle à 2 couches. Ce dernier, avec des rugosités aux interfaces entre le W et le Si, donne des pics de fluorescence moins marqués que pour le modèle à 2 couches sans rugosités interfaciales. La présence de rugosité dans le modèle à 2 couches ne suffit pas à expliquer les variations de la position des pics de fluorescence sur le 1er ordre de Bragg, ni l'atténuation de l'intensité des pics de fluorescence correspondant au 2ème ordre de Bragg. Le modèle à 4 couches pour la simulation des spectres de fluorescence présente un meilleur accord avec les données expérimentales que le modèle à 2 couches.

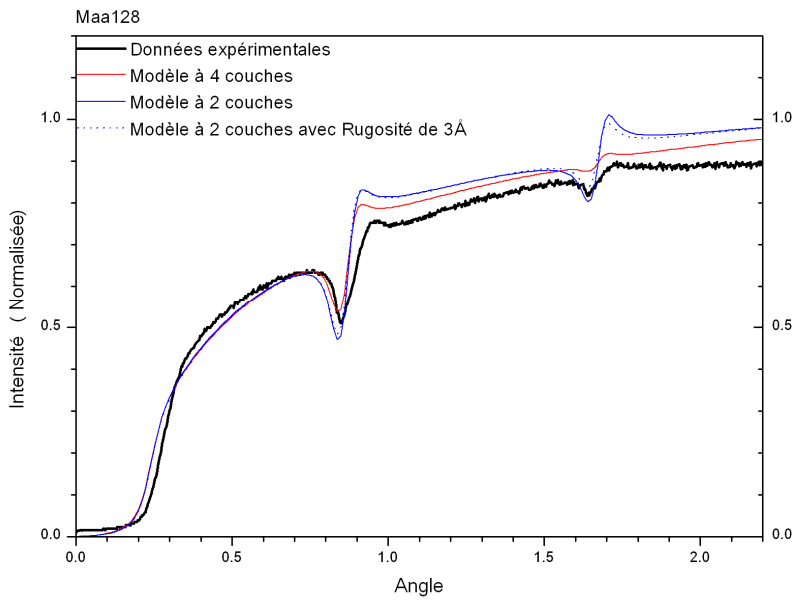

Figure III.19 : Spectres de fluorescence pour une multicouche avec une épaisseur de la couche de W pur de quelques dixièmes de nanomètre. La courbe noire montre les données expérimentales recueillies, la courbe rouge montre les simulations du spectre de fluorescence avec un modèle à quatre couches, les courbes bleues montrent les simulations du spectre de fluorescence avec un modèle à 2 couches sans rugosité (continue) et avec une rugosité RMS de 0,3nm (pointillée).

De plus, le chapitre II montre que les couches d'épaisseur de l'ordre de 1,5 nm semblent être polyphasées. La présence de plusieurs phases est en accord avec l'hypothèse d'un modèle à plusieurs couches où chaque couche pourrait correspondre à une phase. Enfin, la courbe d'évolution de la période en fonction des vitesses de passage pour le dépôt des couches de tungstène (Fig.II.4) montre un changement de comportement lorsque les quantités déposées diminuent. En effet, les multicouches à faible quantité de tungstène présentent une augmentation de la période alors que la quantité de W déposée diminue. Cette évolution s'expliquerait par un changement des conditions de dépôt : un changement de nature de la couche sur laquelle est déposée la couche de Si. On explique cette diminution inattendue par la présence d'une couche interfaciale (dont les caractéristiques évoluent lorsque la quantité de tungstène diminue) et nécessite donc d'utiliser un modèle à 4 couches.

Les simulations présentent un grand nombre de degrés de liberté : l'épaisseur de chacune des couches, la concentration de ces couches et leur rugosité interfaciale. Pour un modèle à quatre couches cela représente 10 paramètres indépendants. Afin de limiter ces degrés de liberté nous prenons en considération des paramètres de dépôt et des données provenant des mesures de réflectivité des rayons X.

La méthode permettant de déterminer le modèle structural optimum avec un bon accord entre les courbes simulées de fluorescence et de réflectivité, et les données expérimentales utilise l'ensemble des données qui sont notre disposition : les conditions de dépôt comme la vitesse

de passage du porte substrat pour chacun des matériaux, l'angle critique, les courbes de réflectivité et les courbes de fluorescence. Les spectres de fluorescence ou de réflectivité ne présentent pas forcement le meilleur accord pour chacune des courbes prises individuellement. Ils ont en revanche le meilleur accord pour l'ensemble des courbes (fluorescence et réflectivité) tenant compte des vitesses de dépôt. L'ensemble des simulations a été mené dans un souci de cohésion sur la totalité des échantillons. Les vitesses de dépôts donnent les temps d'exposition devant la cible et permettent d'estimer les quantités relatives déposées pour les différents échantillons. Par exemple, pour des multicouches à forte quantité de tungstène, nous considérons des quantités de Si constantes et donc les épaisseurs de Si constantes. De la même manière, une multicouche déposée avec un temps d'exposition plus long aura une quantité de tungstène déposée plus grande soit en concentration soit en épaisseur de couche. L'angle critique que nous observons à l'aide des mesures de réflectivité des rayons X nous donne un ordre de grandeur du ratio entre la quantité de matériaux lourd et léger. Pour réduire les degrés de liberté, nous prenons dans l'ensemble de nos simulations à 4 couches des rugosités nulles aux interfaces. Toutes ces observations nous permettent de converger vers une simulation du modèle structural assurant le meilleur accord avec l'ensemble des données expérimentales.

2.2.3. Interfaces enterrées dans les multicouches W/Si

Les mesures ont été effectuées sur la série d'échantillons présentée dans le tableau 1.
Seuls quatre échantillons seront discutés et présentés ici. Les trois premiers présentés ici ont été déposés à une température de 3 degrés Celsius. Le premier échantillon (Fig. III.20.a et III.21.a) a été déposé avec une vitesse de passage de 1000 pas par seconde ce qui correspond à de fortes quantités de W déposées (Tab.II.1.a). Le suivant (Fig. III.20.b et III.21.b) avec une vitesse de passage pour le dépôt de W de 3500 pas par seconde (Tab.II.1.a) correspond au changement de régime c'est à dire au minimum de la courbe des dépôts (Fig.II.4) soit une multicouche à quantité intermédiaire de W. Le dernier présenté pour une température de 3 degré Celsius (figure III.20.c et III.21.c) correspond à la partie remontante de la courbe de dépôts (Fig.II.4) avec une vitesse de passage pour le dépôt de W de 5000 pas par seconde (Tab.II.1.a) soit une multicouche à faible quantité de W. Enfin, nous présenterons un échantillon déposé à 50 degrés Celsius (Tab.II.1.b) et ayant une vitesse de dépôt de 3500 pas par seconde (figure III.20.d et III.21.d) et permettra la comparaison avec la multicouche équivalente déposée à 3°C.

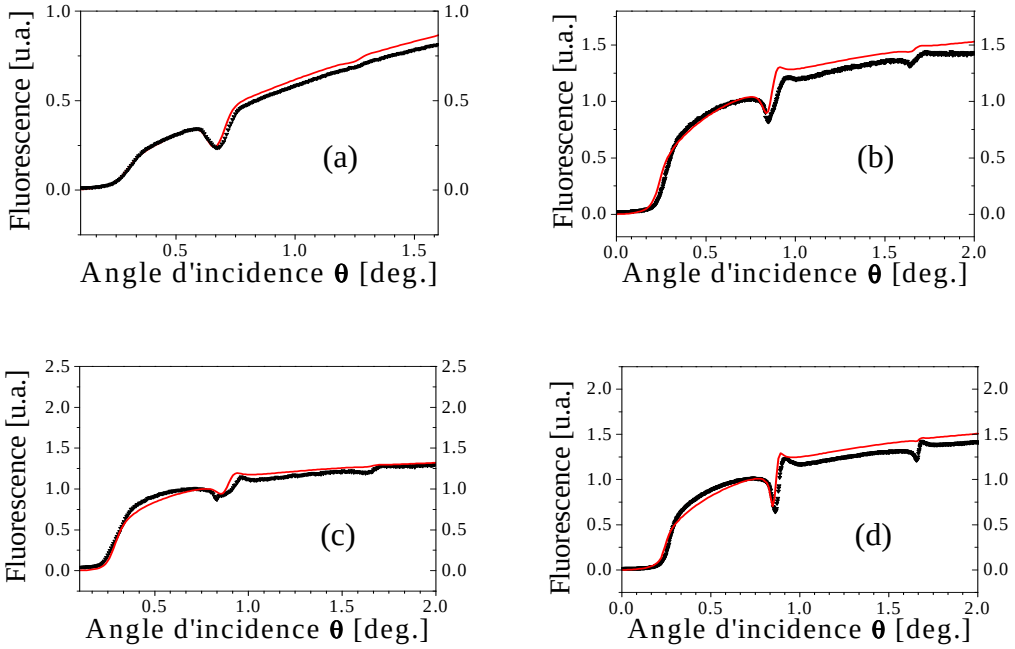

Figure III.20 : Spectres de fluorescence simulée (noir) et mesurée (rouge) pour 4 multicouches W/Si. Multicouches déposées à 3°C avec une forte quantité (Maa116 : a), une quantité intermédiaire (Maa128 : b) et une faible quantité (Maa136 : c) de W déposée, une quantité intermédiaire (Maa125 : d) à 50°C.

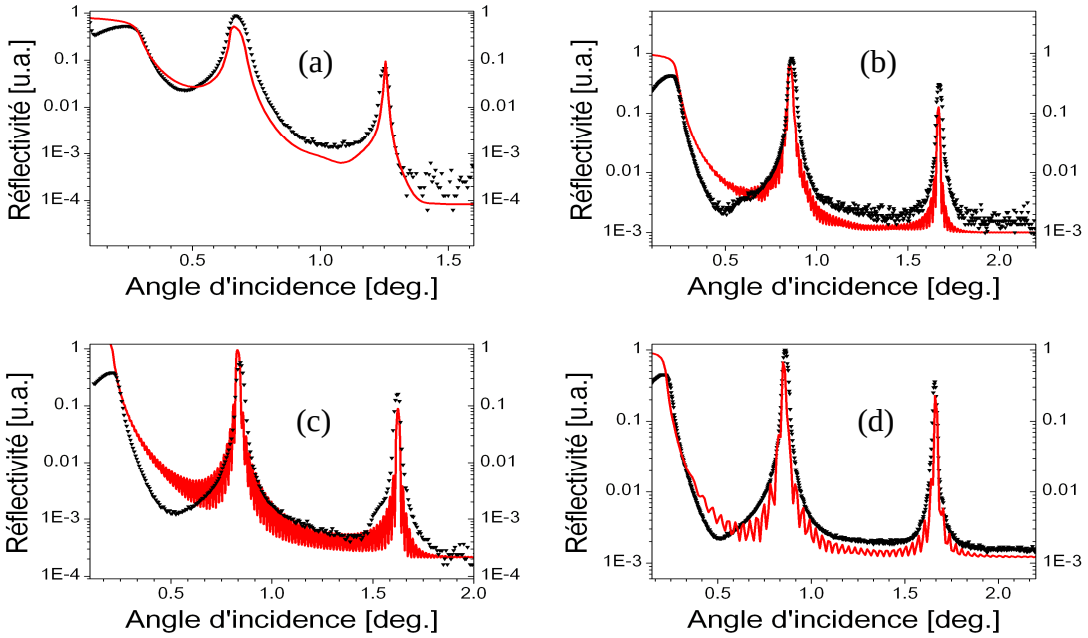

Figure III.21 : Spectres de réflectivité simulée (noir) et mesurée (rouge) pour 4 multicouches W/Si. Multicouches déposées à 3°C avec une forte quantité (Maa116 : a), une quantité intermédiaire (Maa128 : b) et une faible quantité (Maa136 : c) de W déposée, une quantité intermédiaire (Maa125 : d) à 50°C.

Pour l'ensemble des multicouches présentées, on observe pour des angles d'incidence faible (inférieure *0,2°*) un signal de fluorescence quasi nul qui correspond au plateau de réflectivité totale. En réflexion totale, l'onde stationnaire ne pénètre pas dans le système. Lorsque l'onde pénètre dans les multicouches, le signal de fluorescence augmente et la réflectivité diminue. Pour des angles d'incidence correspondant aux pics de Bragg (spectre de réflectivité), le spectre de fluorescence présente une forte variation de l'intensité de fluorescence. En condition de Bragg, la fluorescence est minimum lorsque les ventres de l'onde stationnaire se trouve dans la couche de silicium et devient maximum lorsque le ventre de l'onde stationnaire se trouve dans la couche de tungstène. Ces variations d'intensité sont caractéristiques de la structure de la multicouche.

Les modèles structuraux utilisés donnés dans le tableau III.2 permettent d'obtenir des simulations de spectres de réflectivité et de fluorescence en bon accord avec les valeurs expérimentales recueillies.

Multi-couches	Vitesse de passage	Couche (nm)					
		Si	mélange		W	mélange	
Maa116	1000	2,2	0,8	30 %	1,8	0,8	30 %
Guide	1100	-	0,8	30 %	1,6	0,8	30 %
Maa128	3500	2,2	0,8	30 %	0,3	0,8	30 %
Maa136	5000	2,7	0,8	30 %	-	0,8	30 %
Maa125	3500	2,4	0,8	50 %	-	0,8	50 %

Tableau III.2 : Modèles structuraux correspondant à la simulation pour les différentes multicouches et le guide d'onde.

Nous présentons aussi dans le tableau III.2 l'épaisseur de la couche de W et des interfaces ainsi que leur concentration pour le guide d'onde. Ces valeurs de modèle structural du guide d'onde sont en accord avec les résultats obtenus pour les multicouches au regard des vitesses de passage.

On remarque que, pour les dépôts à 3°C, l'épaisseur de la couche de W pur diminue lorsque la vitesse de passage augmente et que l'épaisseur et la composition de la couche de mélange aux interfaces reste constante. On remarque en revanche qu'une modification de la température entraîne une variation de la composition de la couche de passage.

2.2.4. Discussion

Pour les fortes quantités de W déposées, c'est-à-dire pour une quantité de tungstène déposée supérieure à la quantité critique de tungstène (Fig.II.4), un modèle de type « couche morte » d'épaisseur constante de 8 Å et de composition constante de 30% de W aux interfaces permet donc de décrire correctement nos résultats expérimentaux. Contrairement à Kessel & al. [Kes04] nous ne détectons pas d'asymétrie entre les deux interfaces. Une élévation très faible (30°C) de la température de dépôt semble modifier de façon non négligeable la composition de la couche de passage. La modification de la composition peut expliquer la différence entre l'épaisseur critique de 0,85 nm de W déposée à 3°C et celle de 0,79 nm déposée à 50°C.

Pour des quantités intermédiaires de W déposées, c'est-à-dire pour des quantités de tungstène de l'ordre de la quantité critique de W, la couche de W devient très fine et/ou inexistante alors que les couches interfaciales restent constantes. S'il n'y a plus de couche de W pur, nous sommes alors en présence d'une couche de mélange qui correspond uniquement à la réunion des deux couches de passage. La concentration en W dans Si de cette couche est donc égale à la concentration des couches de passage pour des multicouches ayant une forte quantité de W déposé. Les multicouches alors formées sont des multicouches présentant l'avantage de ne plus avoir de couches interfaciales et donc ne présentent plus de gradient d'indice aux interfaces. Elles ont cependant un contraste d'indice plus faible entre le matériau léger (Si) et le matériau lourd (W+Si). Cette perte de contraste explique la perte de réflectivité des multicouches ayant une période très fine [Vid91]. L'absence de couche interfaciale permet d'augmenter la sélectivité [Nev80] et permettra, en tenant compte des concentrations et des rugosités interfaciales, de comprendre et d'optimiser les « ultrathin multilayers » ([Rut89], [Vid89], [Mar90].

Pour des quantités faibles de W déposées, on observe une augmentation de la période pour les multicouches déposées aux deux températures.
On observe cette augmentation de la période alors que la quantité totale de matière apportée devient plus faible ! Cette contradiction ne peut pas s'expliquer par une augmentation de l'épaisseur de la couche de W mélangé à Si. En effet, d'une part, les mesures présentées ci-dessus et les mesures de réflectivité des rayons X montrent une constance de l'épaisseur de la couche de mélange même si l'on réduit la quantité de W déposée. D'autre part, la réduction de la quantité de W déposée implique forcément une réduction de la concentration dans cette couche de mélange. La densité des couches déposées dans ces conditions diminue à mesure que la quantité de W apportée devient faible. Cette augmentation de période serait la conséquence d'un accroissement de l'épaisseur de la couche de Si induit par une modification des conditions de dépôt de cette couche.
Quelle que soit la quantité de W déposée, le W se dépose toujours sur une couche identique de Si car la couche de Si est suffisamment épaisse. Les conditions de dépôt de la couche de W restent alors constantes. En revanche, la modification de la couche de mélange sur laquelle est déposée la couche suivante de Si présente une réduction de sa concentration. Les conditions

de dépôt de la couche de Si changent donc en fonction de la quantité de W dans la couche précédente. Or, la vitesse de dépôt dépend aussi de la nature du substrat (quantité de matière rétrodiffusée plus faible, modification de la quantité critique déposée …).

A mesure que la quantité de W décroit, l'épaisseur de la couche de W pur diminue avec des couches de passage constantes. Puis lorsque la couche de W pur disparaît, la couche de mélange (W+Si) maintient une épaisseur constante mais baisse sa concentration en W. Cela impliquerait un changement des conditions de dépôt de la couche de Si qui croîtrait plus vite. Il y aurait alors augmentation de la période.

La combinaison de l'étude du spectre de réflectivité et du spectre de fluorescence en fonction de l'angle d'incidence et de l'énergie est une méthode puissante et non destructive pour la caractérisation des interfaces dans les multicouches W/Si. Cette méthode que nous avons mise en place permet d'obtenir des informations fines sur l'épaisseur et la composition des interfaces enterrées.
En revanche elle ne nous fournit pas d'information sur l'environnement atomique aux interfaces. Dans le but d'obtenir des informations sur les environnements locaux aux interfaces, nous nous proposons d'effectuer des mesures complémentaires en utilisant une autre méthode de caractérisation : le Standing Wave Extended X-Ray Absorption Fine Structure

III.3. SWEXAFS

La ligne KMC2 de BESSY est une ligne dédiée aux mesures EXAFS. Ces expériences sont effectuées sur la même ligne que celle utilisée pour l'expérience de GIXA. On exploite ici la bonne résolution énergétique et angulaire de la ligne.

3.1. Principes de l'expérience de SWEXAFS

Les mesures de SWEXAFS présentées ici sont des mesures spécifiques qui utilisent les avantages des mesures EXAFS combinés à la présence de l'onde stationnaire angulairement dépendante créée dans le système. Ces mesures permettent d'obtenir un spectre EXAFS résolu en profondeur dans l'empilement

3.1.1. Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

L'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une méthode d'analyse spectroscopique utilisant le rayonnement synchrotron. Elle apporte des informations sur l'ordre local [Kon88].

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X dont on fait varier l'énergie. L'absorption est mesurée en fonction de l'énergie du rayonnement incident. Pour une certaine valeur de l'énergie, on observe un saut d'absorption correspondant au seuil d'ionisation de l'élément étudié. La région du XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) correspond à la structure fine du spectre d'absorption proche du seuil et est caractéristique de l'état électronique de l'élément. S'étendant à plusieurs dizaines, voire à des centaines d'électrons Volt après le seuil, des oscillations sont observées, correspondant à la région de l'EXAFS (Fig. III.22).

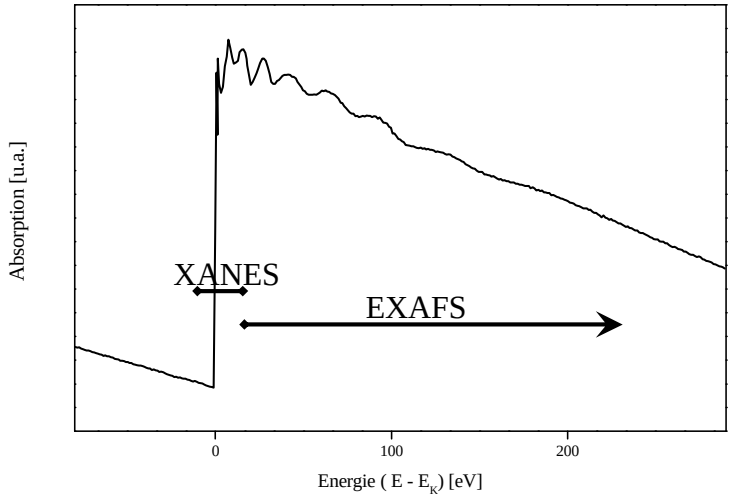

Figure III.22 : Exemple de spectre de fluorescence avec l'indication des gammes énergétiques pour le XANES et l'EXAFS

Ces oscillations proviennent de la dualité onde-particule : le photoélectron sortant de l'atome excité peut être vu comme une onde sphérique qui rencontre les atomes environnants et s'y réfléchit. On obtient ainsi des ondes réfléchies qui créent des phénomènes d'interférences constructives ou destructives avec l'onde incidente, et qui vont faire varier la quantité résultante de photoélectrons (Fig. III.23).

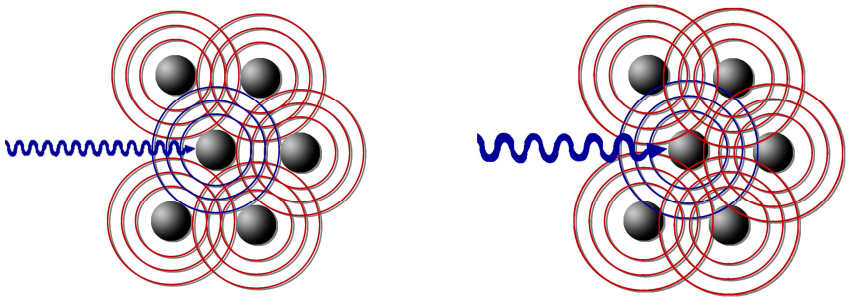

Figure III.23 : Origine schématique des oscillations EXAFS dues aux interférences constructives ou destructives des ondes électronique émises et rétrodiffusées.

Les variations de l'absorption dépendent donc de la nature des atomes voisins de l'atome excité, de leur distance et de leur nombre. Avec l'EXAFS, on a ainsi accès à des informations concernant les distances de liaison et les nombres de coordination.

L'extraction de ces quantités nécessite un traitement mathématique préalable du signal EXAFS mesuré. Il est nécessaire de soustraire le spectre d'absorption de l'élément isolé pour obtenir le spectre d'absorption $\chi(E)$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \qquad (III.7)$$

où $\mu(E)$ est le coefficient d'absorption mesuré (Fig.III.24(rouge)), $\mu_0(E)$ le spectre d'absorption de l'élément isolé (Fig.III.24(noir)) et $\Delta\mu_0(E)$ correspond au saut d'absorption entre les niveaux avant et après le seuil.

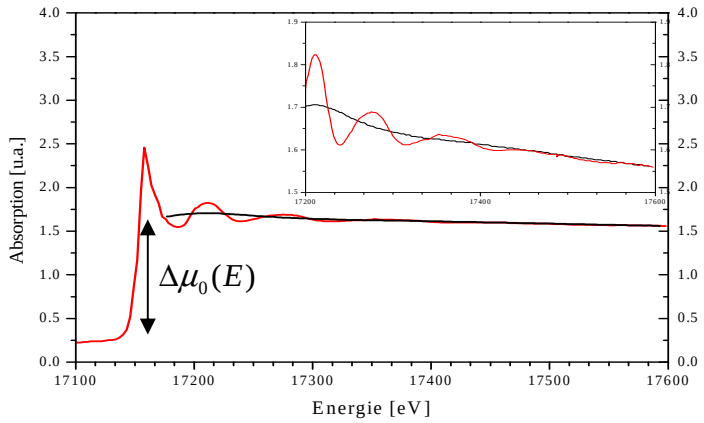

Figure III.24 : Spectre d'absorption (rouge) et la ligne de base à soustraire (noir) correspondant au spectre d'absorption de l'élément isolé

L'absorption peut s'écrire comme suit :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin\left(2kR_j + \delta_j(k)\right) \qquad (III.8)$$

où k est la norme du vecteur d'onde du photoélectron, $f(k)$ le facteur de diffusion, $\delta_j(k)$ correspond au changement de phase induit par la diffusion, N le nombre de coordination (nombre de voisins), R la distance entre l'atome absorbeur et ses voisins, σ^2 le désordre par rapport à la distance R (écart quadratique) et j correspond aux atomes autour de l'atome absorbeur.

On applique au signal EXAFS une transformée de Fourier qui fait apparaitre les différentes contributions des atomes environnant l'atome absorbeur. Il est classiquement nécessaire d'effectuer une transformée de Fourier inverse pour reconstruire le spectre de fluorescence et déterminer de manière précise le voisinage de l'atome absorbant [Ste95]. Nous nous limiterons ici à une étude comparative des spectres EXAFS.

3.1.2. Standing Wave EXAFS (SWEXAFS)

Le SWEXAFS (Standing Wave Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est une méthode expérimentale dérivée de l'EXAFS. Elle permet de combiner l'analyse EXAFS avec les propriétés de l'onde stationnaire créée dans le système multicouche. Comme pour le GIXA, cette méthode nécessite la présence d'une onde stationnaire c'est-à-dire que les échantillons devront être soit une multicouche soit un guide d'onde.

Le but est de travailler avec une distribution spatiale de l'onde stationnaire constante. Les ventres doivent rester dans une position fixe. Le spectre EXAFS est alors issu de cette distribution : les zones où l'intensité est maximale vont contribuer majoritairement au spectre EXAFS. On peut donc en principe avoir un spectre provenant d'une zone précise de l'empilement.

La forme de l'onde stationnaire est fonction de l'angle d'incidence et de l'énergie d'incidence autrement dit du vecteur de diffraction q (eq. II.1). Il faut donc maintenir q constant. Pour ce faire, il est nécessaire d'asservir l'angle d'incidence en fonction de l'énergie d'incidence en utilisant :

$$\theta = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2} Cste\right) \qquad (III.9)$$

avec *Cste* une constante correspondant au vecteur de diffraction fixé.

La forme de l'onde stationnaire reste alors constante. Cette méthode fonctionne donc comme une sonde EXAFS qui peut analyser des couches enterrées. La taille de cette sonde dépend de la largeur des ventres de l'onde stationnaire mais est aussi limitée par le libre parcours moyen de l'électron dans la matière. Ce libre parcours moyen dépend de l'énergie de l'électron. Dans

notre cas, l'énergie de l'électron est de l'ordre de quelques centaines d'électron volt et le libre parcours moyen de l'ordre de 8 Å. Notre sonde ne pourra donc pas être mieux résolue que 8Å.

3.2. Couches de W dans les systèmes W/Si

Les mesures présentées ci-dessous n'ont pas pour but de présenter une étude complète et quantitative des spectres SWEXAFS. Nous nous attacherons donc ici à une étude comparative des différents spectres. Nous en déduirons des informations d'ordre général sur l'homogénéité des couches.

Les premières mesures ont été effectuées sur du tungstène massif afin de calibrer et de valider les mesures de SWEXAFS. Ces mesures ont été effectuées sur un substrat de tungstène massif avec une méthode classique de mesure EXAFS. Le spectre d'absorption (Fig. III.25.a) montre une valeur de seuil d'absorption L_{III} du tungstène en accord avec la littérature.

Après soustraction de l'absorption de base (Fig. III.25.b) et traitement par la transformée de Fourier (éq. III.7), on observe le spectre caractéristique du tungstène (Fig. III.25.c) avec les pics caractéristiques des atomes premiers voisins et des seconds voisins [Hau91].

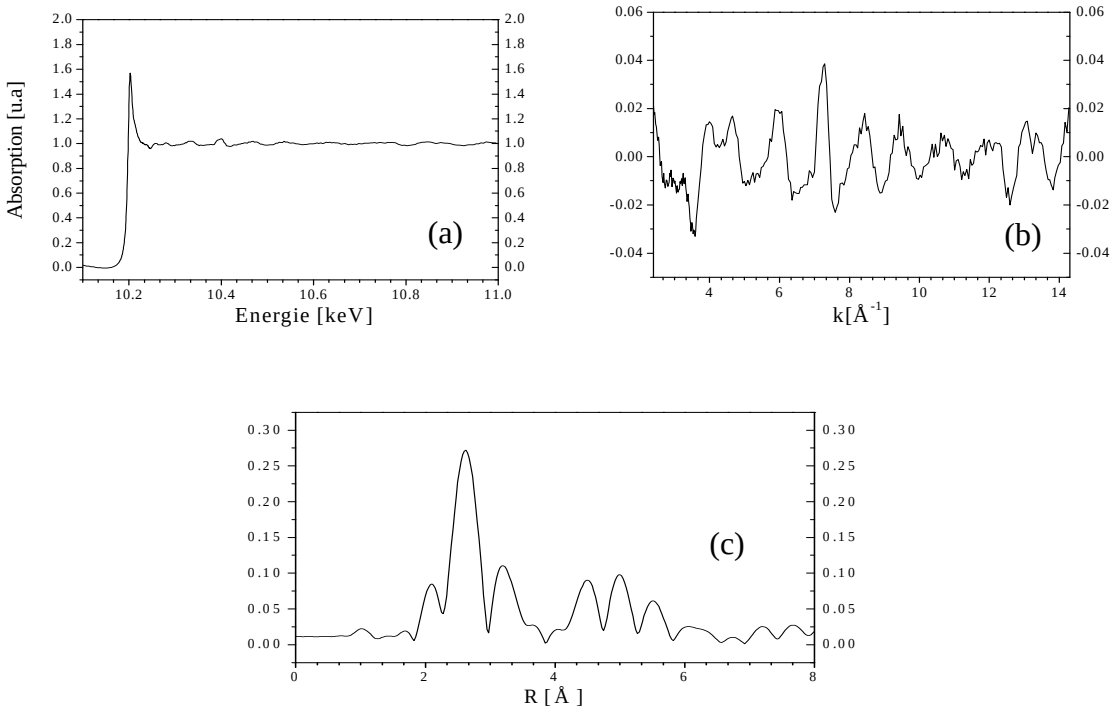

Figure III.25 : Spectre d'absorption du tungstène massif (a). Soustraction de l'absorption de base (b) et Transformée de Fourier du spectre sans l'absorption de base(c).

3.2.1. Couches de W dans le guide d'onde

Nous allons présenter dans un premier temps les résultats obtenus sur le guide d'onde. L'onde stationnaire dans ce guide d'onde dépend de l'angle et de l'énergie d'incidence. Le calcul du champ permet d'obtenir la forme de cette onde dans le système (Fig. III.26). Comme nous l'avons vu précédemment, cette distribution du champ va rester constante pour toute la gamme d'énergie nécessaire à l'acquisition du spectre SWEXAFS.

Les mesures SWEXAFS sont effectuées à différents vecteurs de diffraction (Fig.III.26). Pour chaque vecteur, on a un spectre EXAFS qui provient de l'émission due à la forme du champ dans le système.

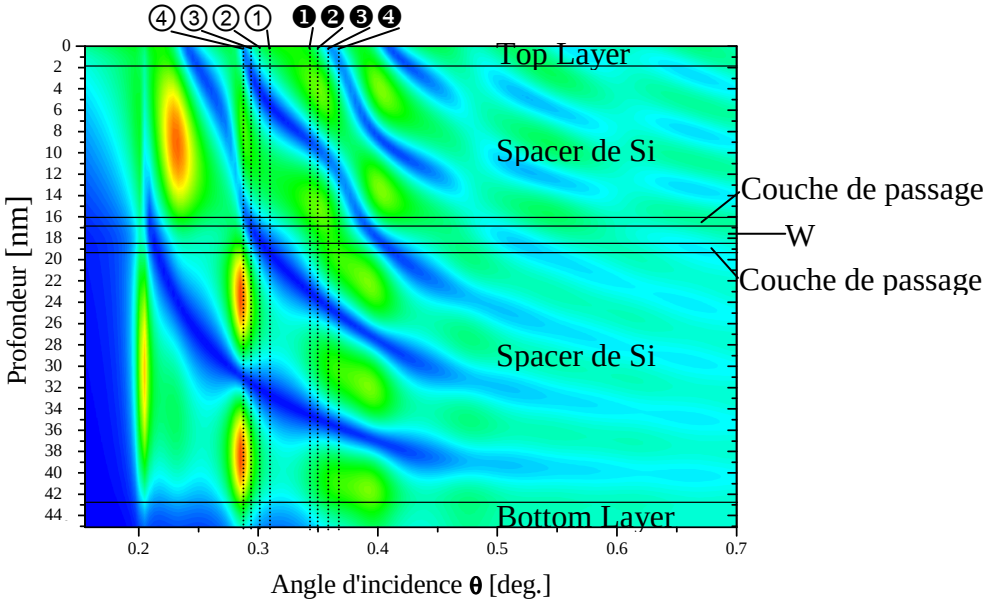

Figure III.26 : Champ simulé pour le guide d'onde à 10500 eV. Les lignes pointillées verticales représentent les valeurs de q pour lesquelles ont été effectuées des mesures de SWEXFAS. Les lignes pointillées verticales correspondent à des q constant conformément à l'équation III.9 ce qui assure une configuration stable du champ dans la multicouche.

Le même traitement a été effectué pour chacun des spectres afin de pouvoir les comparer. Les conditions d'acquisition sont identiques puisque effectuées sur le même échantillon avec les mêmes conditions d'alignement, de gamme énergétique, etc.… . Nous obtenons ainsi les transformées de Fourier présentées en figure III.27.

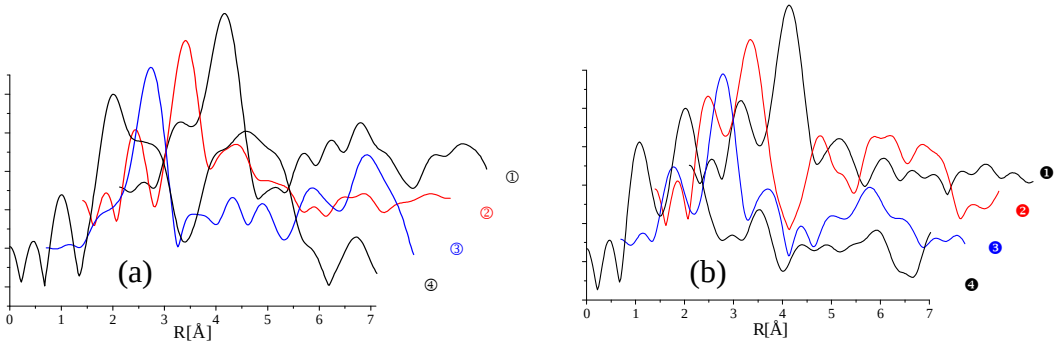

Figure III.27 : Transformées de Fourier des spectres SWEXAFS pour les différents q correspondant au 3ème mode (a) et au 4ème mode (b) (cf. Fig.III.26).

On observe une grande différence dans l'ensemble des spectres de SWEXAFS traduisant l'inhomogénéité de la couche de W déposée. Ceci est en accord avec la présence d'une couche de passage.

3.2.2. Couches de W dans les multicouches

Nous présenterons ici deux résultats de mesure SWEXAFS sur deux échantillons différents. Le premier échantillon ayant une quantité faible de W déposée. Le second a une forte quantité de W déposée et a donc une couche de cœur.
Pour connaître d'où provient l'émission du spectre EXAFS il est nécessaire d'effectuer le calcul du champ dans l'ensemble de la multicouche (figure III.28 et III.31).

La figure III.28 présente l'intensité du champ calculée dans une bicouche d'une multicouche W/Si ayant une période de 42 Å et comportant 50 périodes correspondant à une multicouche à forte quantité de W déposée.

La position du maximum de l'intensité du champ dans la bicouche varie en fonction de l'angle d'incidence. Les lignes verticales de la figure III.28 correspondent aux valeurs du vecteur de diffusion pour lesquelles ont été effectuées les mesures de SWEXAFS. On remarque que, pour ces différentes valeurs du vecteur de diffusion (①,②,③,④,⑤,⑥ Fig.III.28), le maximum est positionné différemment dans la profondeur de la bicouche. Par exemple, le vecteur de diffusion correspondant à ② présente un maximum de l'intensité du champ au milieu de la couche de Si. En revanche, le vecteur de diffusion marqué ③présente un maximum de l'intensité du champ au milieu de la couche de W.

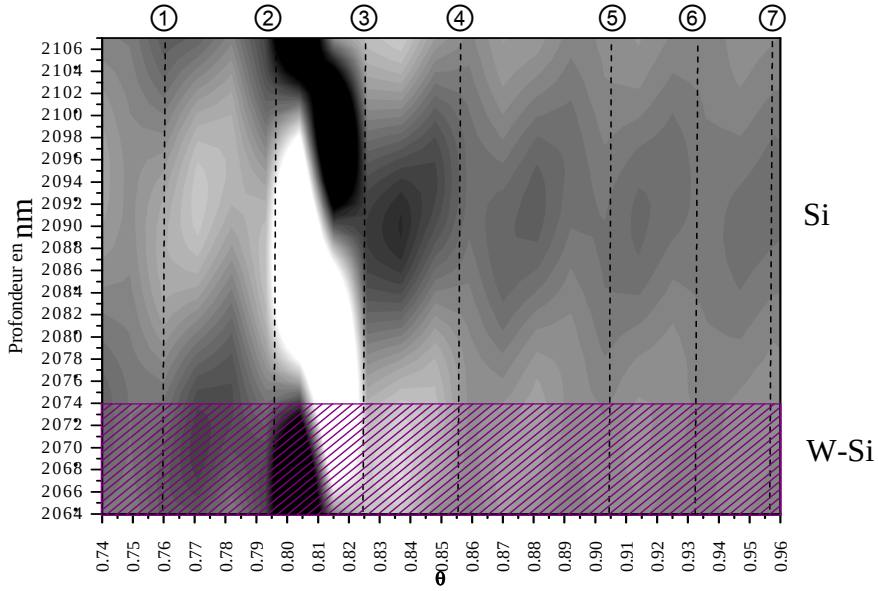

Figure III.28 : Champ simulé pour une bicouche de la multicouche avec une faible quantité de W déposée pour le 1er ordre de Bragg à 10500 eV. Cette bicouche ne possède plus de couche de cœur de W. Les lignes pointillées verticales représentent les valeurs de q pour lesquelles ont été effectuées des mesures de SWEXFAS.

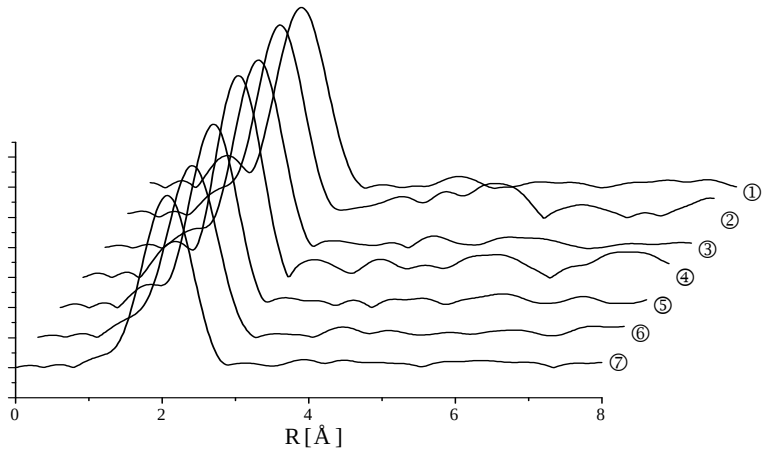

Figure III.29 : Transformées de Fourier des spectres SWEXAFS correspondant aux q mesurés pour la multicouche à quantité intermédiaire de W (Fig.III.28).

De la même manière que pour le guide d'onde, on s'attache à effectuer le même traitement pour chacun des spectres. Les conditions d'acquisition identiques permettent de comparer les transformées de Fourier présentées en figure III.29.

Les spectres provenant des différentes zones de la bicouche sont quasiment superposables (Fig.III.29). On peut conclure que la couche est homogène. D'autre part, le spectre observé est très proche d'un spectre de siliciure de tungstène WSi_2 [Miy88] (Fig.III.30). La couche étudiée pourrait donc être une couche homogène de siliciure de tungstène WSi_2.

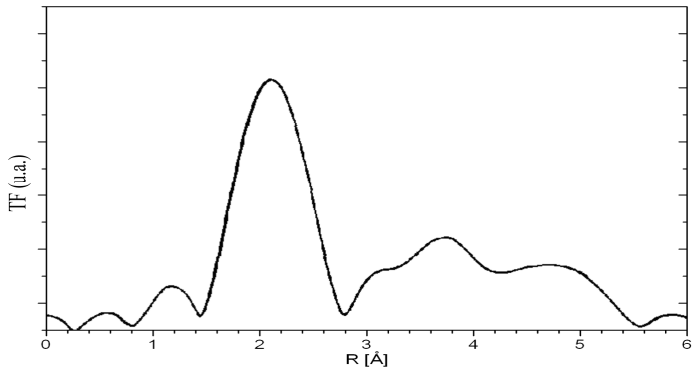

Figure III.30 : Transformée de Fourier des oscillations EXAFS du W L_{III} du WSi2 [Miy88]

La figure III.31 présente l'intensité du champ calculée dans deux bicouches d'une multicouche W/Si ayant une période de 54 Å et comportant 50 périodes dans une multicouche à forte quantité de W déposée.

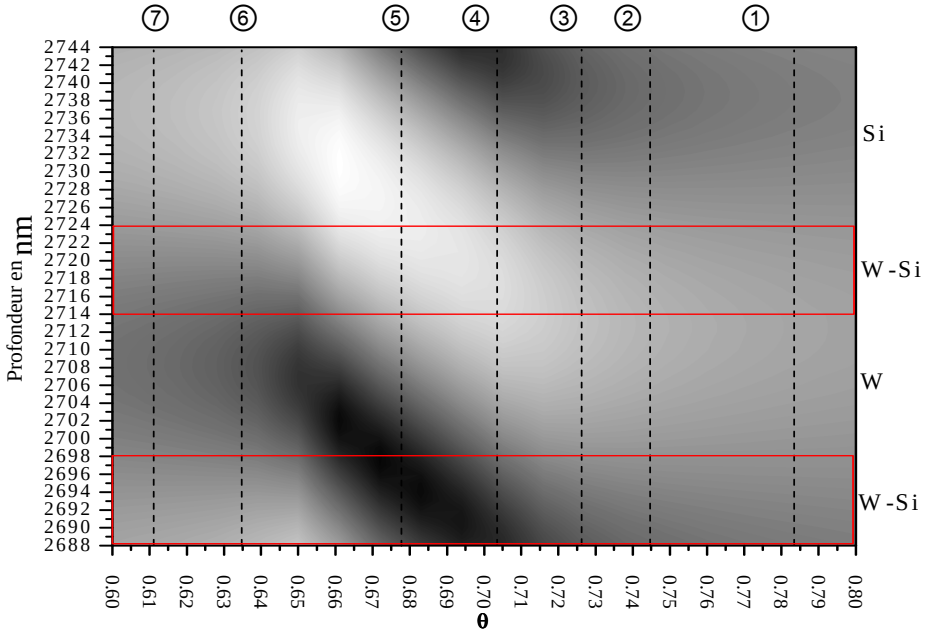

Figure III.31 : Champ simulé pour deux bicouches de la multicouche avec une forte quantité de W déposée pour le 1er ordre de Bragg. Les lignes pointillées verticales représentent les valeurs de q pour lesquelles ont été effectué des mesures de SWEXFAS.

De la même manière que précédemment, les lignes verticales de la figure III.31 correspondent aux valeurs du vecteur de diffusion pour lesquelles ont été effectuées les mesures de SWEXAFS. On remarque aussi que, pour les différentes valeurs du vecteur de diffusion (①,②…Fig.III.31), le maximum est positionné différemment dans la profondeur de la bicouche.

Après traitement des spectres nous obtenons un ensemble de TF (Fig.III.32). On observe une grande différence entre les spectres. Cette différence montre que l'ordre atomique local est très variable selon la profondeur dans la bicouche.

Pour un vecteur de diffusion correspondant au spectre indicé ③ de la figure III.31 le champ est maximum dans la couche de W. Cependant, le spectre ③ ne vient pas uniquement de la couche de W : il y a aussi une contribution des couches interfaciales. Aussi, le spectre EXAFS n'est pas identique au spectre du W massif (Fig.III.25.c). Les autres spectres sont de la même manière une superposition de spectres provenant de différentes zones de l'échantillon. Le dépôt d'une forte quantité de W entraine la formation de couches déposées fortement inhomogènes. Cette inhomogénéité est en accord avec la présence d'une couche de passage ayant un ordre local différent de la couche de W de cœur.

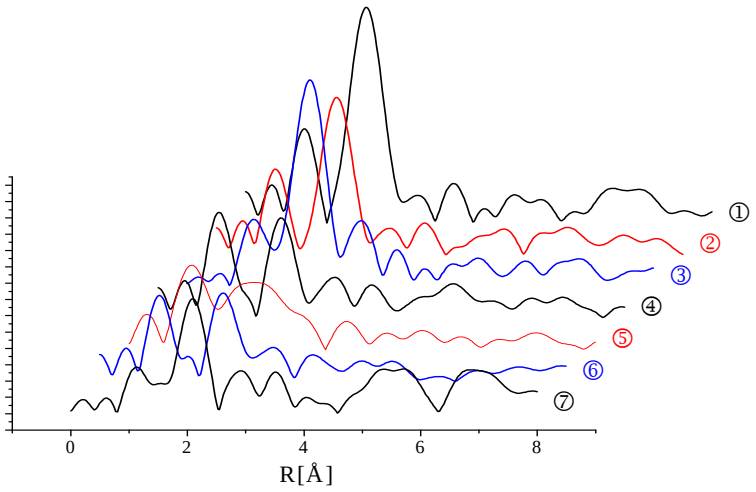

Figure III.32 : Transformées de Fourier des spectres SWEXAFS correspondant aux q mesurés pour la multicouche à forte quantité de W (Fig.III.31).

3.3. Discussion

Ces mesures et la nature du traitement que nous lui avons apporté permettent de conclure sur l'homogénéité des couches dans les systèmes multicouches W/Si. Ces mesures sont en complet accord avec les mesures de GIXA présentées dans le paragraphe précédent. Les couches ultra fines où la couche de cœur de W pur a disparu sont homogènes. La comparaison de nos spectres EXAFS avec ceux de la littérature semble indiquer un environnement de type WSi_2 dans nos couches. En revanche, les couches où la couche de cœur est encore présente, montrent une inhomogénéité qui valide la présence d'une couche de passage. Les spectres SWEXAFS laisse penser qu'il reste du tungstène pur [Hau91].

Il serait intéressant d'effectuer un traitement plus précis de ces spectres de SWEXAFS. D'une part, une déconvolution des spectres SWEXAFS et des amplitudes du champ permettraient d'obtenir la résolution verticale initialement souhaitée. Et d'autre part, une fois cette étape effectuée, procéder au traitement complet des spectres en utilisant une reconstruction puis une simulation de l'ensemble des spectres. On obtiendrait alors une information sur le voisinage des atomes enterrés dans l'empilement.

III.4. Conclusion

Nous avons mis en évidence la nature et l'épaisseur des couches de passage pour des multicouches à forte quantité de W. Ces dernières présentent une couche de cœur de W pur avec des interfaces symétriques composées de mélange Si + W avec une concentration et une épaisseur constante.
Pour les multicouches à quantité intermédiaire de W de déposée, la couche de cœur de W semble avoir disparue et seule subsiste une couche de mélange Si + W avec une concentration équivalente aux couches de passage. Ces couches de passage présentent une homogénéité et une épaisseur stable qui semble correspondre à la réunion des deux couches interfaciales.
Pour les faibles quantités de W déposées, les couches matériaux lourd ne sont plus du W pur. Elles sont un mélange W + Si avec une concentration décroissante de W mais d'épaisseur constante et de composition homogène.

En conclusion, l'étude concomitante des spectres de réflectivité, de fluorescence et SWEXAFS en fonction de l'angle et de l'énergie d'incidence est une méthode non destructive puissante pour la caractérisation des couches enterrées dans des systèmes multicouches. Elle permet d'obtenir des informations sur les épaisseurs, les concentrations et l'homogénéité des couches étudiées.
Cette méthode nous a permis de mettre en place un modèle structural en fonction de la quantité de tungstène déposée (Fig. III.33).

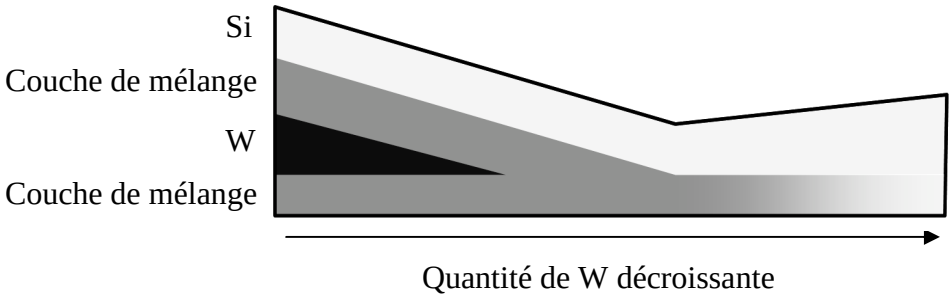

Figure III.33 : Schéma du modèle structural d'une période dans une multicouche W/Si en fonction de la quantité de W déposée.

Chapitre IV :
Applications aux optiques pour les rayons X

IV.1. Introduction : optiques et source de laboratoire 103
1.1. Les Optiques multicouches 103
1.2. Courbures des optiques. 104
1.3. Les revêtements multicouches 104
IV.2. Cahier des charges 105
2.1. Configuration optique géométrique 105
2.1.1. La source de RX 106
2.1.2. Forme des optiques 108
2.2. Calcul du flux de RX 110
2.3. Caractéristique de l'optique 111
IV.3. Mise en forme de l'optique 111
3.1. Caractéristique de l'optique souhaitée 111
3.2. Mesure de courbure 115
3.2.1. Déflection d'un faisceau laser 115
3.2.2. Interférométrie de Michelson 116
3.3. Contrôle de la courbure par la contrainte résiduelle 117
3.3.1. Formule de Stoney 117
3.3.2. Origines des contraintes 119
3.3.3. Mesure de la courbure en fonction de la période 120
3.3.4. Mesure de la déformation dans la couche de W. 122
3.4. Discussion 124
IV.4. Réalisation du gradient pour l'optique 125
4.1. Réflectivité et Période pour les multicouches W/Si 125
4.2. Réalisation du gradient d'épaisseur 127
4.2.1. Méthode de réalisation du gradient d'épaisseur 127
4.2.2. Réalisation de la multicouche avec gradient 129
4.2.3. Réflectivité de l'optique réalisée 130
4.3. Conclusion 131
IV.5. Autre Application : Super miroir 132
5.1. Utilisation de l'optique 133
5.2. Optimisation des épaisseurs de l'empilement 133
5.3. Réalisation et mesures 135
IV.6. Conclusion 135

Chapitre IV : Applications aux optiques pour les RX

De nos jours, la plupart des laboratoires de matériaux et un nombre croissant d'entreprises sont équipés d'instruments de caractérisation utilisant le rayonnent X (RX). Ils permettent pour la plupart, une caractérisation non destructive des échantillons étudiés et de déterminer la nature, la composition, la structure, le champ de contraintes, etc. de matériaux ou/et de faire du contrôle de qualité. L'utilisation d'optiques multicouches dans ces appareils permet d'augmenter considérablement l'intensité utile arrivant sur l'échantillon.

Nous nous limiterons dans ce travail à présenter les miroirs multicouches optimisés pour les sources de laboratoire émettant à la longueur d'onde caractéristique de la raie $K\alpha_1$ du cuivre.

La qualité de ces optiques RX est déterminée par leur forme et la qualité de leur revêtement multicouche. Les caractéristiques des multicouches ont été étudiées dans les chapitres précédents. La forme est déterminée par le mode d'utilisation de l'optique et dépend de la forme de la source, de la forme du faisceau sortant de la source de RX et de la forme du faisceau désirée adaptée aux études à mener.

La forme des optiques introduit une incidence variable du faisceau de RX en chaque point de la surface de l'optique multicouche. Aussi, il est nécessaire d'adapter le revêtement multicouche de l'optique aux conditions d'incidence induites par la forme de l'optique. Inversement, le dépôt d'une multicouche sur une surface peut amener une modification des caractéristiques de cette surface qu'il faudra prendre en compte dans la forme avant dépôt des optiques. En effet, le dépôt de multicouche sur un substrat entraîne l'apparition de contraintes mécaniques qui peuvent induire une déformation de l'optique. Cette déformation peut avoir une incidence néfaste sur la qualité des optiques multicouches mais peut aussi être utilisée comme outil de mise en forme de l'optique.

Le but de ce travail est de mettre en évidence les contraintes techniques multiples induites par l'utilisation d'optiques multicouches et d'essayer de concilier les contraintes liées aux caractéristiques des multicouches et celles liées à la forme des optiques. Nous présenterons donc la géométrie des systèmes optiques étudiés et les contraintes liées à l'utilisation souhaitée pour ces optiques. Puis nous présenterons les différentes solutions et leur mise en œuvre pour des multicouches permettant de réfléchir les RX d'une source de laboratoire de type tube scellé à anode en cuivre.

IV.1. Introduction : optiques et source de laboratoire

Nous présenterons ici les caractéristiques à prendre en compte pour l'optimisation des optiques pour les rayons X.

1.1. Les Optiques multicouches

Les optiques permettent d'ajuster le faisceau sortant d'un tube à RX (la source) aux caractéristiques spectrales et géométriques désirées.
Quatre grandes familles de multicouches peuvent être déposées : multicouches périodiques et apériodiques avec ou sans gradient latéral d'épaisseur.
L'ensemble de ces systèmes nécessite un processus de mise en forme de l'optique sur laquelle va être synthétisé le revêtement multicouche. Les systèmes qu'il est possible de fabriquer sont divers.
L'optique de Fabry-Perot est un système optique qui permet de filtrer une longueur d'onde donnée et de laisser passer le spectre énergétique nécessaire. Ce système est en général constitué d'une membrane transparente sur laquelle est déposée une multicouche périodique contenant un nombre de périodes réduit pour permettre la transmission et une période adaptée à la sélection énergétique désirée.
L'optique de Bragg-Fresnel utilise généralement une multicouche périodique. On grave un réseau dans cette multicouche pour qu'il y ait diffraction. La diffraction (Fresnel) combinée à la réflectivité de la multicouche (Bragg) permet d'obtenir des optiques convergentes en se plaçant sur un ordre de diffraction du réseau [Mic05].
Le miroir dit de "Göbel" est un dispositif nécessitant une multicouche à gradient latéral de période. La période doit être adaptée à l'incidence du faisceau RX pour tenir compte de la courbure de l'optqiue et de la divergence du faisceau incident afin que la relation de Bragg soit toujours vérifiée. Ces optiques permettent une focalisation unidirectionnelle. Elles sont de forme toroïdale et possèdent donc deux courbures perpendiculaires distinctes. Pour une focalisation bidirectionnelle, il nécessaire de monter perpendiculairement et en série deux miroirs de ce type.
L'optique super-miroir utilise une multicouche apériodique, c'est-à-dire où la période varie en fonction de la profondeur de l'empilement. Contrairement à une multicouche périodique qui monochromatise le faisceau réfléchi, le gradient de période en profondeur de la multicouche permet de transférer une bande spectrale large. (équation I.8). Le gain en largeur spectrale par rapport au cas périodique est réduit par une perte notable du taux de réflectivité de ces revêtements. Comme pour l'optique visible on est alors en mesure d'ajuster les gammes angulaires et spectrales. Il est cependant souhaitable d'avoir un taux de réflectivité qui soit constant sur la gamme énergétique et/ou angulaire : le profil de l'apériodicité de l'empilement doit alors être optimisé (cf. IV.5.2).

Nous allons essayer de couvrir l'ensemble des grands principes de la réflexion par des optiques multicouches (ou optiques diffractives) à travers deux exemples d'application. Nous nous limiterons à l'étude d'une optique à gradient latéral de période et d'une optique à multicouche apériodique.

1.2. Courbures des optiques.

La mise en forme des optiques est une étape importante de la fabrication d'optiques de qualité. Cette mise en forme pour des applications réflectives se limite à la création d'une courbure de la surface réfléchissante de l'optique. Deux méthodes sont utilisées pour mettre en forme ces optiques : le polissage et la courbure mécanique.
Le polissage permet d'avoir des formes diverses (plan, sphère, asphérique, cylindre), très précises et avec des rugosités de surface faibles et maitrisées. De nos jours certains industriels peuvent fournir des optiques ayant une erreur de forme inférieure au nanomètre avec des rugosités de surface de l'ordre de l'Ångström. Le dépôt de multicouches sur une surface courbe peut amener de nombreux problèmes techniques, particulièrement s'il faut réaliser un gradient latéral.
Un autre moyen de mettre en forme les optiques est de leur appliquer une contrainte mécanique. Les substrats sont alors montés sur des courbeurs qui en fonction des besoins vont appliquer la courbure nécessaire. La courbure devient adaptative et l'accord entre gradient du dépôt multicouche et courbure devient plus facile. Cependant, les formes sont limitées par le courbeur et la nature du substrat utilisé.
La mise en forme pourrait être effectuée à l'aide des contraintes mécaniques de la multicouche. En adaptant, l'épaisseur du substrat en fonction de la courbure voulue il serait possible d'obtenir les courbures souhaitées (cf. IV.3.4). Cette courbure sera sphérique pour une contrainte uniforme dans le plan de la multicouche (cf. IV.3.3). De nombreux aspects sont cependant à étudier, comme l'épaisseur nécessaire des substrats, la stabilité temporelle et thermique, la forme induite par une contrainte anisotrope, …

1.3. Les revêtements multicouches

Le revêtement multicouche permet de réfléchir les rayons X. Il doit absolument être adapté à la forme et à l'utilisation du système optique. Les périodes doivent être adaptées à l'angle local d'incidence du faisceau sur l'optique pour que la relation de Bragg soit toujours respectée.
Les applications d'optiques utilisant des multicouches périodiques sont limitées par la loi de Bragg. Les incidences doivent être constantes sur l'ensemble de la surface pour réfléchir un faisceau d'énergie donnée. Ces optiques sont donc généralement des optiques planes fonctionnant pour des faisceaux parallèles. Ces optiques ont vocation à remplacer les cristaux pour des longueurs d'onde qui ne permettent pas une bonne réflexion par les cristaux.

Un des avantages majeurs des multicouches par rapport aux cristaux est de pourvoir adapter la période de l'empilement à l'incidence souhaitée. Pour des optiques courbes et/ou pour un faisceau incident divergent, l'angle d'incidence dépend de l'inclinaison du miroir, de sa courbure et de sa taille (Fig.IV.1). Il est alors nécessaire que le gradient latéral de la période soit parfaitement adapté et corrélé à l'angle d'incidence en fonction de la courbure souhaitée en respectant la loi de Bragg corrigée.
Une autre possibilité pour s'adapter à la loi de Bragg est de créer un revêtement permettant de réfléchir un plus grand spectre énergétique et (donc) une plus grande gamme angulaire : le super miroir.

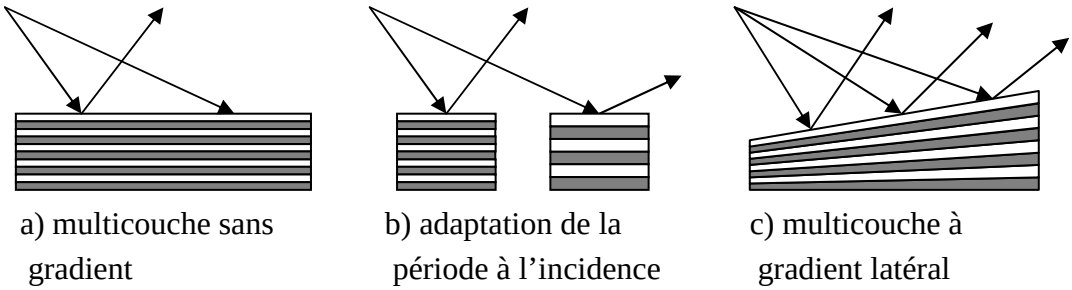

Figure IV.1 : Schéma de l'adaptation de la période à la variation de l'angle d'incidence d'un faisceau monochromatique divergent. a) une multicouche à période constante ne réfléchit qu'un seul angle d'incidence pour une énergie donnée, b) la période doit être adaptée à l'angle d'incidence (eq.Bragg), c) un gradient adapté permet de réfléchir l'ensemble du faisceau en adaptant la période à l'angle d'incidence sur toute la surface de l'optique

IV.2. Cahier des charges

L'optique que nous présenterons est de type miroir de Göbel avec un rayon de courbure unidirectionnel et un dépôt multicouche à gradient latéral de période adaptée.

2.1. Configuration optique géométrique

Cette optique doit permettre de focaliser ou de paralléliser un faisceau RX ayant une longueur d'onde correspondante à la raie Kα du cuivre. Placé à 100 mm de la source du tube à RX, elle doit donner un faisceau convergent à 250 mm de l'optique ou bien un faisceau parallèle (Fig.IV.2).

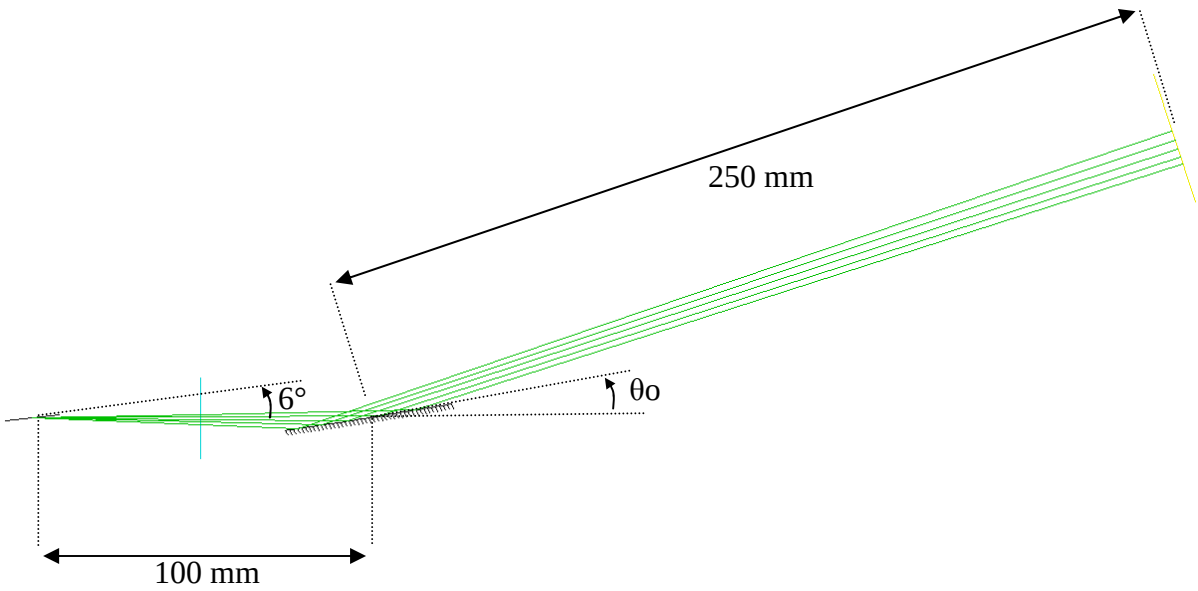

Figure IV.2 : Schéma optique de la configuration du système étudié.

2.1.1. La source de RX

La configuration optique doit aussi tenir compte de la forme de la source de RX. Le principe de fonctionnement des sources de RX de laboratoire est présenté en paragraphe I.1.1. Nous allons présenter ici les informations relatives à la géométrie du faisceau émergent du tube à RX.

Un tube à RX classique de type tube scellé possède deux configurations distinctes. Ces deux configurations présentent des formes de source de RX différentes. La forme de la source correspond à la surface de l'anticathode frappée par les électrons et peut être considérée comme une source étendue de dimension *0,4* mm par *8* mm. En variant l'angle sous lequel l'optique voit la source il est possible de faire varier la taille de source dite "apparente".

Chaque configuration correspond à la source étendue de l'anticathode vue avec un angle de take-off différent (Fig. IV.3). La configuration en foyer linéaire est une configuration où la source sur l'anticathode est vue selon la perpendiculaire à sa longueur et est donc d'une taille de l'ordre de 0.04 par 8 mm pour un angle de take-off de 6 degré. La deuxième configuration en foyer ponctuel, avec une fenêtre de sortie dans l'axe de la source sur l'anticathode, correspond à une source étendue de 0.4 par 0.8 mm avec un angle de take-off de 6 degré.

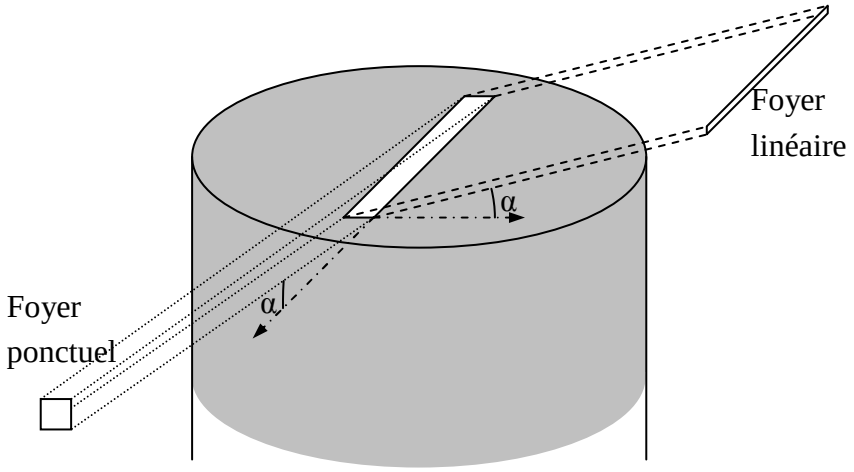

Figure IV.3 : Schéma des différentes configurations de la source de tube à RX amenant les deux types de foyer en fonction de la fenêtre choisie.

Ces deux configurations présentent des faisceaux émergents fortement divergents, une distribution spectrale constituée de pics d'émission fins superposés à un fond continu et possédant une distribution d'intensité dépendant de l'angle de take-off α (Fig. IV.4) [Wil99].

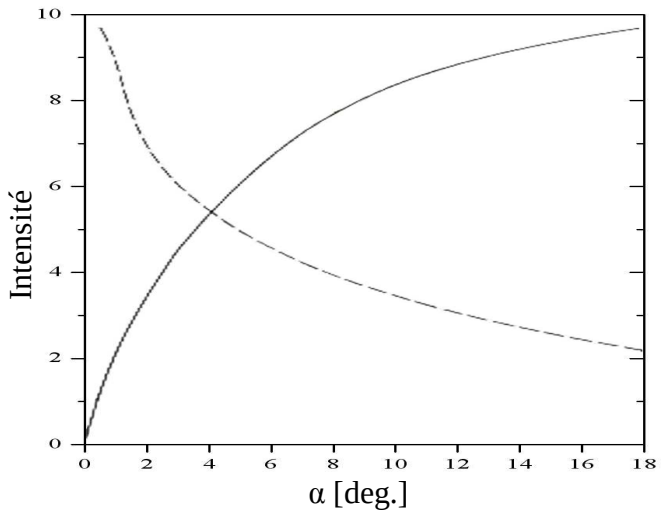

Figure IV.4 : Émission en fonction de l'angle de take-off. La courbe continue représente l'intensité I de la source mesurée en fonction de l'angle de take-off avec une fente en sortie du tube de dimension fixe. La courbe en pointillé représente la brillance B de la source en fonction de l'angle de take-off α calculée avec B=I/sin(α) [Wil99].

On définit la brillance comme la quantité de lumière qui est émise par une unité de surface dans une direction donnée. Une configuration standard des tubes scellés à RX est de prendre un angle de take-off de 6° correspondant à un bon compromis entre l'intensité de la source et

la brillance *B* qui est ici directement calculée avec $B = I/\sin\alpha$ (Fig.IV.4). En effet, pour des angles supérieurs à 6° on gagne en intensité mais la brillance diminue fortement. Or pour des configurations où il est nécessaire de réduire les tailles de faisceau (avec des fentes par exemple) l'intensité en serait fortement diminuée.

2.1.2. Forme des optiques

Les optiques RX ont dans la plupart des cas une courbure qui permet de modifier la taille et la divergence du faisceau. Cette courbure est différente en fonction des applications souhaitées. Nous allons présenter ici les calculs concernant une optique permettant d'obtenir un faisceau parallèle puis une autre permettant d'obtenir un faisceau convergent.

Miroir parabolique et faisceau parallèle

Une source ponctuelle placée au foyer d'un miroir parabolique génère un faisceau parallèle (Fig.IV.5).

L'équation de la parabole est $ay^2 = x$ soit $y = \sqrt{x/a}$. Une source ponctuelle divergente placée au foyer *F(1/4a,0)* donne un faisceau parallèle de largeur $\Delta y = \left(\sqrt{x_1} - \sqrt{x_2}\right)/\sqrt{a}$. Pour une parabole, la distance entre un point quelconque de la parabole et sa génératrice (la droite $x = -F$) et la distance entre ce même point et son foyer (la source de RX) sont égales. Aussi la largeur du faisceau dépend de la position de l'optique et de sa taille. Pour des optiques RX les angles d'incidence sont faibles. La largeur du faisceau est donc de l'ordre de $\Delta y \approx L_o/\left(2\sqrt{D_o a}\right)$ avec L_o la largeur de l'optique et D_o la distance entre la source et le centre de l'optique.

Une optique placée à une distance D_o de la source doit avoir un angle d'incidence en son centre qui est de $\theta_o = \arctan\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{D_o} = \arctan\left(\frac{1}{2\sqrt{D_o a}}\right)$. De la même manière pour un angle d'incidence donné θ_o et une distance donnée D_o on obtient la forme que doit avoir l'optique :

$$y = \frac{\sqrt{x}}{2\sqrt{D_o}\,\tan(\theta_o)}$$

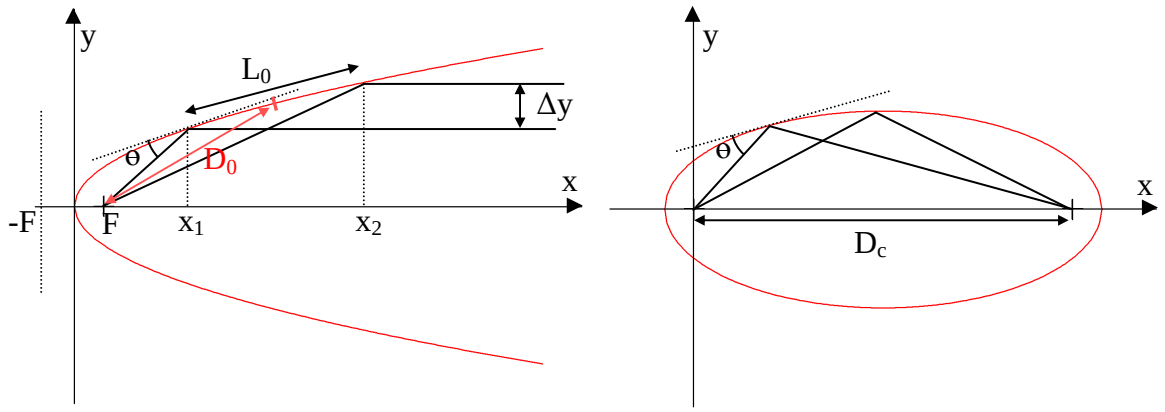

Figure IV.5 : Schéma du miroir parabolique et du miroir elliptique avec leurs tracés de rayon. La source est placée au foyer F de la parabole et au foyer de l'ellipse.

Miroir elliptique et faisceau convergent

Avec une source ponctuelle, pour obtenir un faisceau convergent le miroir doit avoir une forme elliptique. La source placée en un foyer de l'ellipse donne un faisceau convergent en un point situé à une distance D_c et correspondant à l'autre foyer de l'ellipse (Fig.IV.5).

L'équation de l'ellipse est de la forme $\frac{y^2}{a^2}+\frac{(x-D_c/2)^2}{b^2}=1$. Une source placée au foyer de l'ellipse en $F_s(0,0)$ donne un faisceau qui converge en $F_s(D_c,0)$ avec $D_c=2\sqrt{b^2-a^2}$.

Une optique placée à une distance D_o de la source donne un point de convergence du faisceau situé à D_i du centre de l'optique tel que $D_i+D_o=2b$. L'angle d'incidence sur l'optique de forme elliptique est $\theta=\alpha-\beta=\arctan\left(\frac{y}{x}\right)-\arctan\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)$ ou α est l'angle entre le rayon émergeant de la source et l'axe de l'ellipse et β l'angle entre la tangente et l'axe de l'ellipse.

Pour des optiques RX les angles d'incidence sont faibles, aussi, pour une distance source-optique D_o, une distance entre l'optique et le point de focalisation D_i et pour un angle d'incidence θ_o au centre de l'optique, la forme du miroir doit être telle que $y=a\sqrt{1-\left(\frac{2x}{D_i+D_o}\right)^2}$ avec a de l'ordre de $a\approx D_o\tan(\theta_o)$.

2.2. Calcul du flux de RX

Le rôle principal du miroir est de collecter un maximum de flux et de le restituer en sortie avec le minimum de pertes possible

En supposant que la source de RX soit assimilable à une source étendue de surface S_{source} ayant une brillance B constante sur la surface de la source, il est possible de calculer le flux de RX que reçoit une optique placée à une distance D de la source. Pour simplifier, nous allons considérer une optique plane de surface S_o.

Le flux lumineux Φ atteignant l'optique est tel que [Bru54]:

$$\Phi = \int_{S_s}\int_{S_o} B dU = B \int_{S_s}\int_{S_o} dU \qquad IV.1$$

où B est la brillance (ou luminance), dU l'étendue du faisceau [Bru54] et S_s et S_o respectivement la surface de la source étendue et la surface de l'optique. Ces surfaces sont généralement limitées par des diaphragmes.

On définit l'étendue du faisceau dU comme :

$$dU = \frac{ds_s ds_o \sin\alpha \sin\theta}{r^2} \qquad IV.2$$

où ds_s et ds_o sont des surfaces élémentaires respectivement de la source et de l'optique, α l'angle de take-off, θ l'angle d'incidence sur l'optique (Fig.IV.6) et r la distance entre l'optique et la source.

En supposant que les variations angulaires sont faibles et que r est grand devant les tailles de la source et de l'optique on obtient :

$$\Phi = B \frac{S_s S_o \sin\alpha \sin\theta}{r^2} \qquad IV.3$$

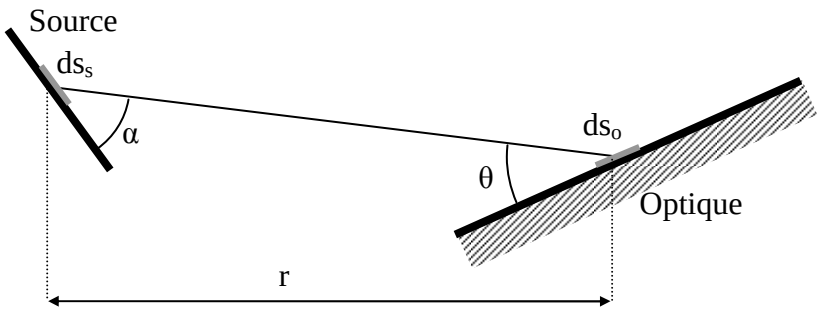

Figure IV.6 : Schéma de l'éclairement de l'optique S_o avec un angle d'incidence θ par une source étendue S_s avec un angle de take-off α et à une distance r de l'optique.

En ne tenant pas compte de la réflectivité de l'optique, l'augmentation du flux reçu par l'optique et donc du flux utile implique une augmentation de l'angle d'incidence θ sur l'optique et/ou une augmentation de la taille de l'optique S_o sachant que l'angle de take-off et la taille de la source sont fixes. Il est alors nécessaire de choisir une bon compromis entre l'angle d'incidence et/ou la surface de l'optique et un bon taux de réflectivité du revêtement.

2.3. Caractéristique de l'optique

Le but de toutes les optiques X est de transformer le faisceau (taille, divergence) tout en conservant au maximum l'intensité restituée en sortie. Nous désirons donc produire une optique multicouche qui permettrait de récolter au mieux le flux et donc de réfléchir au mieux l'intensité totale.
Nous choisissons d'utiliser une approche qui consiste à augmenter l'angle d'incidence afin d'augmenter le flux. Outre l'augmentation du flux, l'augmentation de l'angle d'incidence permet de réduire les aberrations optiques dues aux incidences rasantes et permet d'aligner l'optique plus facilement. Nous allons donc nous limiter à l'étude d'une optique du type Göbel avec une courbure uniaxiale et avec des angles d'incidence au centre de l'optique supérieures à 1,5° (angle d'incidence couramment utilisé). Le gain en flux augmente en sinus de l'angle d'incidence (éq.IV.3). Une augmentation de 1,5 à 2,5 degrés d'angle d'incidence permet une augmentation de l'ordre de 1,7 sur le flux émis par l'optique.
L'optique que nous allons étudier mesure 5cm de longueur et 1cm de largeur et doit posséder un angle d'incidence en son centre supérieure à 1,5 degré et une courbure adaptée que nous calculerons.

IV.3. Mise en forme de l'optique

La forme de l'optique doit être calculée pour que le faisceau obtienne la forme désirée. Il est cependant nécessaire de connaître la déformation que pourrait induire le dépôt d'une multicouche sur le substrat. Nous allons donc calculer la courbure adaptée aux différentes configurations angulaires et pour chacune des courbures, le profil des épaisseurs qu'il sera nécessaire de déposer. Puis nous étudierons la contrainte mécanique induite par la multicouche et son influence sur la forme des optiques.

3.1. Caractéristique de l'optique souhaitée

Afin de définir la forme la plus adaptée à des angles d'incidence supérieure à 1,5 degré, il est nécessaire d'effectuer des simulations qui permettront de définir les courbures optimales.

Nous utilisons un logiciel dit de tracé de rayons pour étudier les différentes configurations optiques des systèmes étudiés. Le programme OSLO [Osl] permet d'effectuer le tracé des rayons optiques et d'optimiser de nombreux paramètres comme les courbures, les ouvertures, les distances entre les différents éléments optiques. Le programme calcule le trajet de tous les rayons venant de la source, passant dans l'ouverture définie et se réfléchissant sur l'ensemble des optiques mises en place dans la simulation. Il permet ainsi de connaître l'importance de la courbure, la taille de l'optique et leur influence sur la forme de l'image créée par le système optique étudié.

En raison de l'apparition d'une courbure sphérique due aux contraintes induites par la multicouche, et du fait que la sphère est une bonne approximation de la parabole pour des rayons de courbure très grand, nous faisons le choix de présenter deux simulations effectuées sous OSLO pour une optique de 50 mm de diamètre placée à 100 mm de la source et ayant une courbure sphérique. La source est considérée ici comme une source étendue de 8 mm par 0.4 mm dans la configuration correspondant au foyer linéaire (Fig.IV.3) incliné par rapport à l'axe optique de 6°.

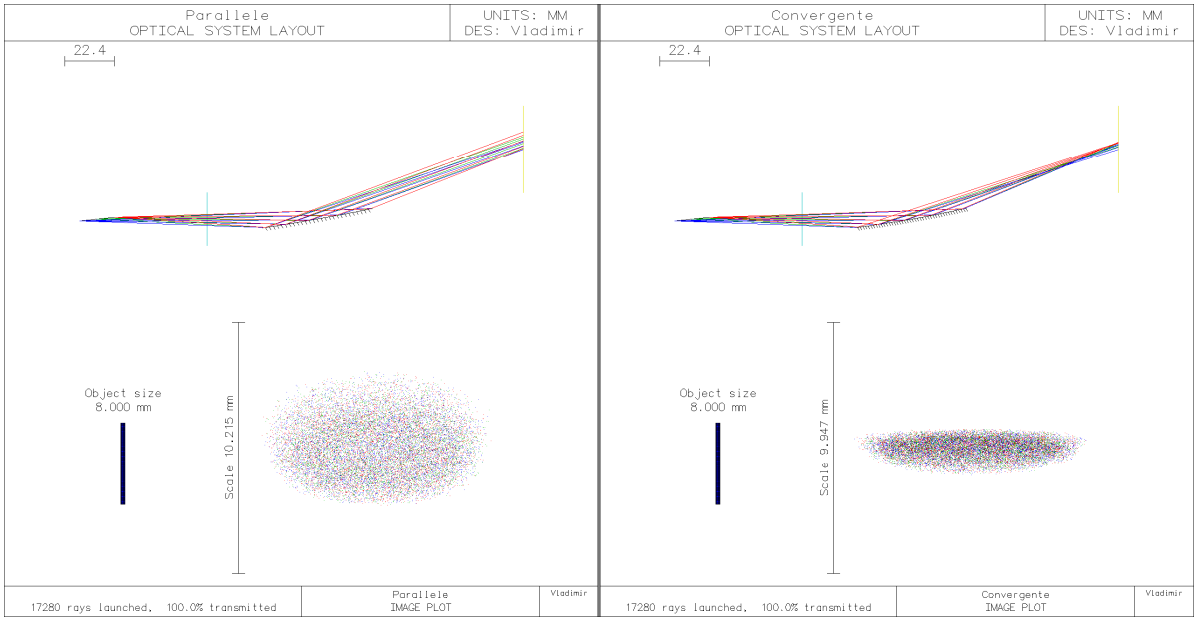

Figure IV.7 : Simulations sous OSLO d'une optique permettant de faire converger le faisceau (droite) et d'une optique permettant de paralléliser le faisceau (gauche). Les tracés de rayons sont présentés en haut et les images que donne une source de 8 mm par 0,4 mm (en bas à gauche) sont présentées en bas à droite.

Dans les deux exemples de simulation en figure IV.7 les optiques sont des miroirs à courbure sphérique inclinés de 20° par rapport à l'axe optique. La simulation de droite présente une optique avec un rayon de courbure de 1120 mm permettant d'obtenir un faisceau quasi

parallèle et la simulation de gauche une optique avec un rayon de courbure de 501 mm permettant d'obtenir une convergence du faisceau sur un écran placé à 100 mm de l'optique.

Le programme de simulation OSLO permet d'obtenir le tracé de rayons et la forme de l'image de la source pour les configurations optiques décrites ci-dessus. Ce programme de simulation va nous permettre de calculer les rayons de courbure optimum pour faire converger ou pour paralléliser le faisceau de RX.

Courbure de l'optique

La courbure pour mettre en forme le faisceau est fonction de l'angle d'incidence au centre de l'optique θ_o. Les simulations sous Oslo permettent de calculer le rayon de courbure optimal pour les différents angles d'incidence. Le tableau IV.1 montre l'évolution du rayon de courbure optimal en fonction des incidences θ_o allant de 1,5° à 2,5° pour un faisceau parallèle et pour un faisceau convergent.

Angle (deg.) d'incidence central θ_o	Rayon de courbure (mm)	
	Parallèle	Convergent
1.5	7700	5200
1.6	6900	5000
1.7	6650	4800
1.8	6320	4580
1.9	6200	4315
2.0	5820	4085
2.1	5630	3880
2.2	5330	3640
2.3	5000	3480
2.4	4970	3340
2.5	4840	3200

Tableau IV.1: Données de simulation OSLO pour les rayons de courbure en fonction de l'angle θ_o et la nature de faisceau demandé.

Les différents rayons de courbure avec des angles d'incidence centraux permettent de calculer l'angle d'incidence en chaque point du miroir.

La figure IV.8 présente la variation des angles d'incidence le long du miroir réflecteur pour un faisceau parallèle (a) et un faisceau convergent (b) pour les différents rayons de courbure.

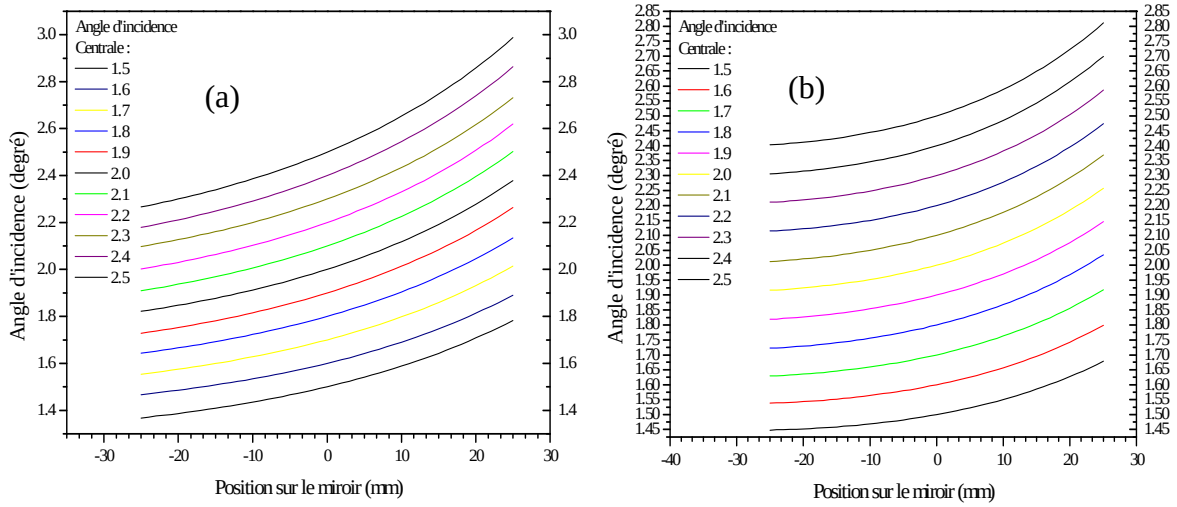

Figure IV.8: Variation de l'angle d'incidence pour des rayons de courbure sphérique allant de 1,5° à 2,5° d'angle d'incidence au centre de l'optique pour un faisceau parallèle (a) et convergent (b) et pour différents rayons de courbure correspondants aux angles d'incidence centrale.

Il est indispensable de faire varier la période de la multicouche en fonction de ces angles d'attaque pour que la loi de Bragg soit toujours vérifiée. Les valeurs d'incidence en chaque point de l'optique permettent de déterminer la valeur du gradient à effectuer sur l'échantillon (Fig.IV.9).

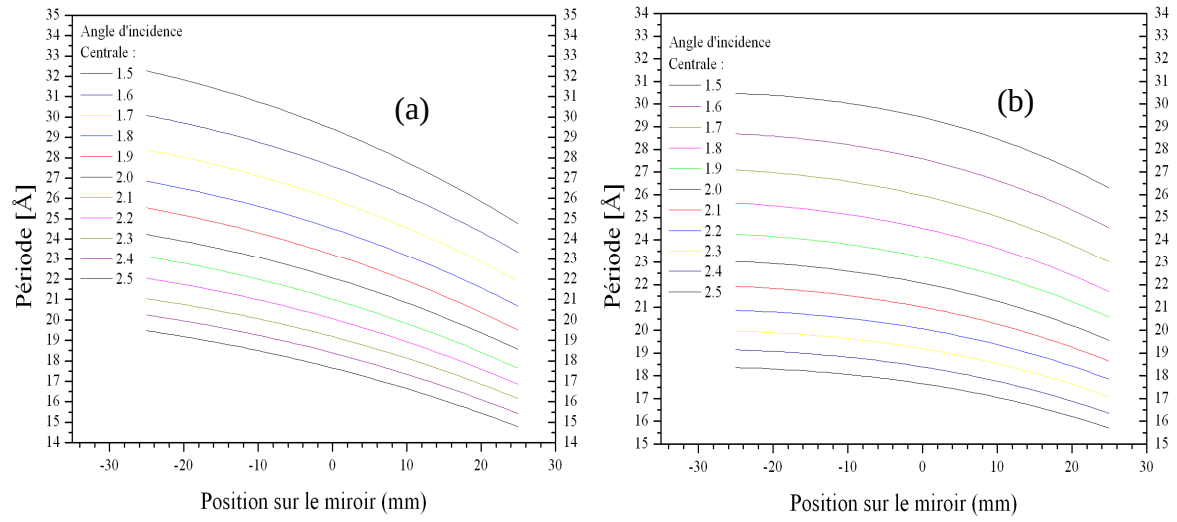

Figure IV.9 : Variation de la période de la multicouche pour un faisceau parallèle (a) et convergent (b) utilisant le 1er ordre de Bragg en fonction de la position sur le miroir et pour les différents angles d'incidence centraux.

3.2. Mesure de courbure

Nous connaissons maintenant les courbures et les gradients de période à appliquer aux optiques. Il est alors nécessaire de connaitre la déformation induit par de tels revêtements.
De nombreux dispositifs de mesure de la déformation d'un substrat peuvent être utilisés comme le talistep, la mesure de courbure par capacité, etc. Nous présenterons ici les dispositifs que nous avons à notre disposition : mesure de courbure par déflection d'un faisceau laser et mesure de courbure par interférométrie.

3.2.1. Déflection d'un faisceau laser

On mesure la courbure à l'aide de la déflection d'un faisceau laser après réflexion sur l'échantillon (Fig.IV.10).
Un ensemble de faisceaux laser parallèles est envoyé sur l'échantillon. La courbure de l'échantillon dévie le faisceau. Cette déviation permet de caractériser la courbure de l'échantillon. La position des faisceaux sur le détecteur donne alors la courbure du substrat.
Deux méthodes sont envisageables pour créer un ensemble de faisceaux parallèles. La première méthode place un miroir pivotant motorisé dans le plan focal d'une lentille qui envoie successivement un ensemble de rayons sortant parallèles de la lentille (Fig.IV.10). La deuxième méthode consiste à placer une lame semi réfléchissante en sortie du laser. Cette lame va diviser par réflexion partielle multiple le faisceau laser en une multitude de faisceaux parallèles.
Un détecteur enregistre la position des faisceaux en fonction de la position du faisceau incident et permet d'en déduire la courbure de l'échantillon. Il est possible de placer une lentille avant le détecteur positionné sur le plan focal. La variation de la position du point focal dans le plan focal permet de déterminer le rayon de courbure du substrat.

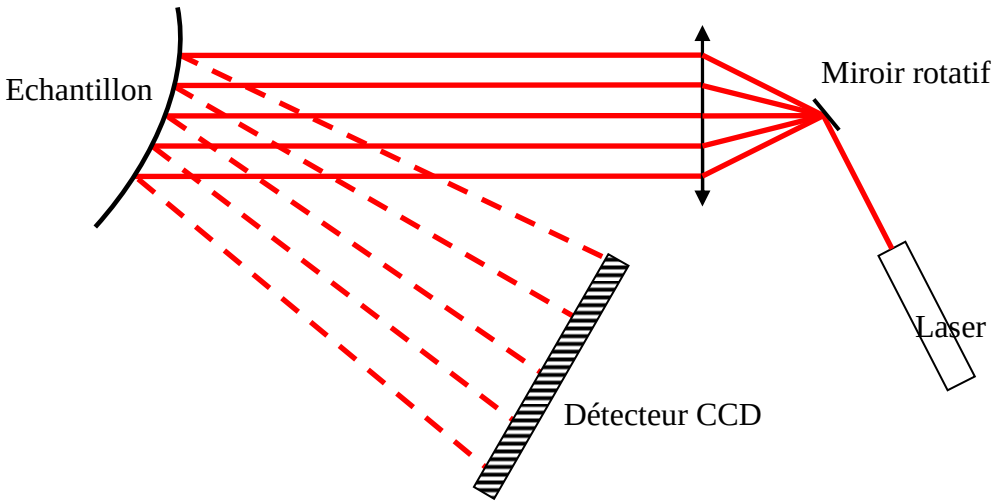

Figure IV.10 : Schéma de principe de la détection de la courbure via la déflection d'un faisceau laser.

3.2.2. Interférométrie de Michelson

Un interféromètre de Michelson a été développé au sein de l'IM2NP pour la détection de la courbure. Le schéma de fonctionnement est présenté en figure IV.11. C'est un interféromètre de Michelson classique qui fonctionne comme un mesureur de front d'onde. Il est constitué d'un laser, d'un expanseur de faisceau, d'un cube diviseur permettant de créer les deux fronts d'onde distincts interférents, d'un miroir de référence, d'un support d'échantillon et d'un écran associé à une camera CCD. Un miroir de renvoi permet de positionner l'échantillon en position horizontale afin de ne pas introduire de contraintes induites par la fixation.

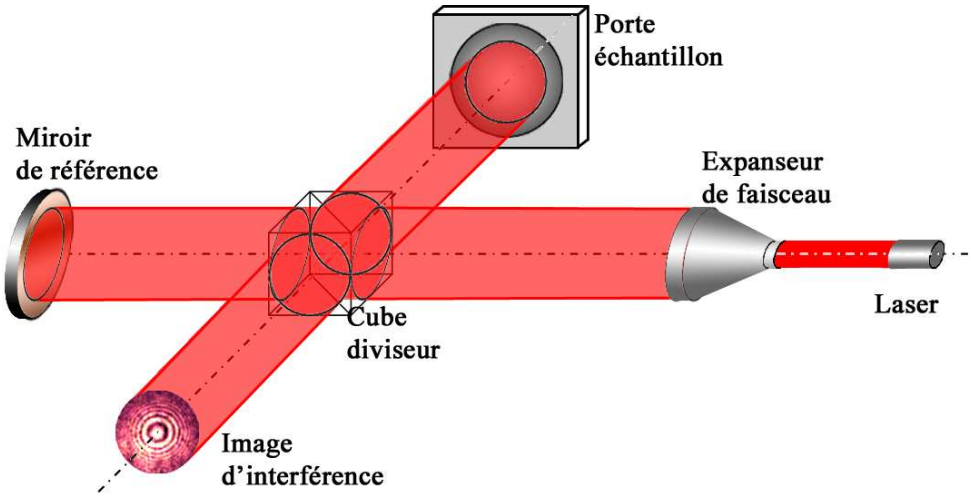

Figure IV.11 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson.

Le traitement de la figure d'interférence permet d'obtenir la courbure dans les deux dimensions du plan de l'échantillon en une seule mesure. Cependant, le logiciel de traitement de ces figures ne permet actuellement pas de traiter les figures d'interférence provenant de miroirs non sphériques. La figure IV.12 montre l'image de l'interférence d'une onde plane issue du faisceau laser et d'une onde sphérique issue du faisceau laser réfléchi par l'échantillon (miroir sphérique). On peut déduire la forme des optiques multicouches en mesurant les distances interfranges.

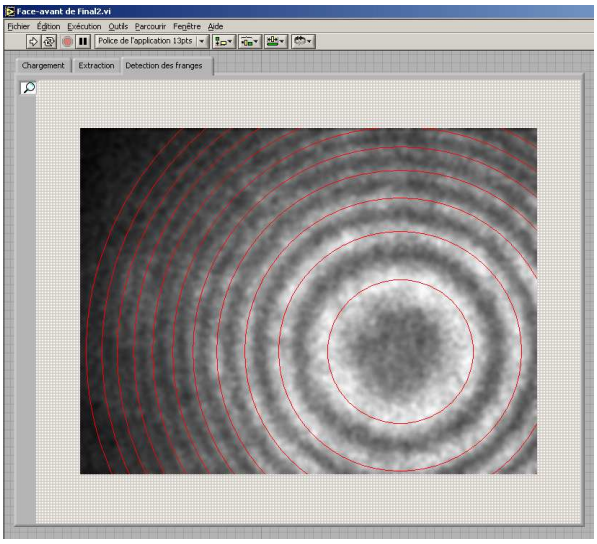

Figure IV.12 : Figure d'interférence d'un miroir sphérique. Programme d'acquisition et de détection des franges d'interférence de l'interféromètre de Michelson. Les cercles rouges correspondent aux franges détectées.

Un programme d'acquisition a été développé sous Labview. Ce programme permet de capturer les images de diffraction et de détecter les franges d'interférence et de mesurer les distances interfranges (Fig.IV.12). La distance interfrange permet de revenir à la courbure. Ce programme est uniquement capable de détecter des franges d'interférence circulaire et donc de donner uniquement les valeurs de courbure sphérique.

3.3. Contrôle de la courbure par la contrainte résiduelle

Il est nécessaire de connaître la contrainte globale induit par la multicouche afin de prédire la déformation due à la présence de cette contrainte. Dans ce but, nous allons présenter la formule de Stoney qui permet de calculer l'effet de la contrainte et la déformation du substrat. Puis nous présenterons les mesures de contrainte sur les systèmes multicouches. Enfin, nous déterminerons la courbure induite par la contrainte et les substrats qu'il serait nécessaire d'utiliser.

3.3.1. Formule de Stoney

La contrainte dans les films déposés sur un substrat induit une déformation qui, sous certaines conditions est sphérique. La courbure d'une lame induite par la présence de contraintes en surface est un phénomène bien connu [G. Stoney 1909].

Pour un système film/substrat et étant donnée une déflection du substrat faible devant son épaisseur d_s, une contrainte isotrope σ_f dans le film d'épaisseur d_f induit une courbure sphérique du substrat $1/R$:

$$\sigma_f = \frac{Y_s}{6}\frac{d_s^2}{d_f R} \qquad IV.4$$

où Y_s correspond au module biaxial du substrat.

Dans le régime de flexion forte, il convient d'introduire le paramètre de contrainte *A* défini par Finot et al. :

$$A = \sigma_f . d_f . \frac{D^2}{d_s^3} \qquad IV.5$$

où *D* est le diamètre du substrat.

Il existe trois régimes distincts de courbure. On définit A_c comme la valeur du paramètre de contrainte au delà duquel la courbure n'est plus axisymétrique. Lorsque A/A_c est inférieur à 0.2, la formule de Stoney peut s'appliquer. Pour une contrainte plus grande c'est à dire une déformation plus grande en regard de l'épaisseur du substrat, la formulation de Stoney ne s'applique plus. Lorsque A/A_c est compris entre 1 et 0.2. La déformation reste axisymétrique mais elle n'est plus sphérique. Elle présente une courbure non homogène qui est plus importante en bordure d'échantillon. La relation entre la force en surface et la courbure devient non-linéaire. Pour des forces encore plus grandes et A/A_c supérieur à 1 la courbure n'est plus axisymétrique : elle devient cylindrique (Fig.IV.13) pour les grandes valeurs de A. Par exemple, pour le silicium le paramètre de contrainte critique A_c est de 680 GPa [Fin97].

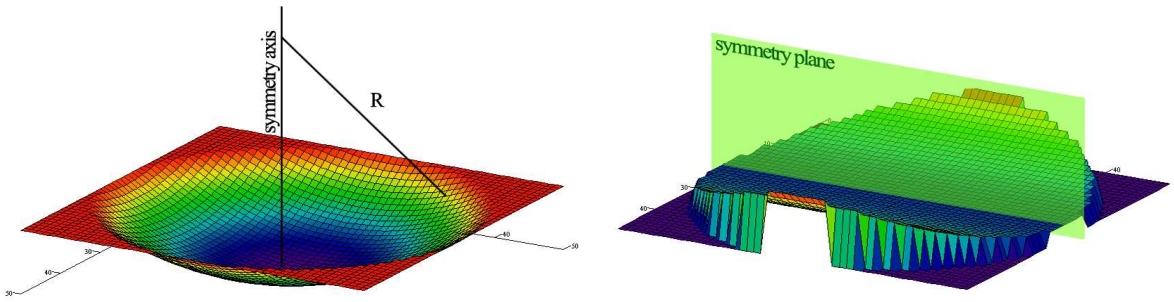

Figure IV.13 : Représentation de différents modes de courbure : A/Ac<0.2 courbure correspondant à la formule de Stoney (eq.IV.11) (a) et pour A/Ac>1 courbure cylindrique (b).

3.3.2. Origines des contraintes

Les contraintes résiduelles, inévitablement présentes dans les revêtements multicouches, peuvent provoquer la décohésion des films et induisent toujours une déformation du substrat. Il est donc nécessaire de les contrôler. D'autre part, on peut envisager d'utiliser la contrainte pour contrôler la courbure de l'optique.

L'apparition des contraintes est très dépendante de la technique de dépôt utilisée. L'apparition de contrainte dans une couche déposée peut avoir de multiples origines. Une des causes est thermique. Cette contrainte résulte de la différence de dilatation thermique $\Delta\alpha$ entre les deux matériaux et s'écrit :

$$\sigma_t = Y_f \cdot \Delta\alpha \cdot (T_d - T_m) \qquad IV.6$$

où T_d et T_m sont respectivement les températures de dépôt et de mesure et Y_f est le module biaxial de la couche :

$$Y_f = E_f / (1 - \nu_f) \qquad IV.7$$

avec E_f le module de Young, ν_f le cœfficient de Poisson.

Le dépôt par le magnétron RF induit un échauffement du substrat. Les couches sont alors déposées à une température dépendante des conditions de dépôt. Afin de maîtriser l'apparition de contraintes induites thermiquement, un système de régulation en température du substrat est utilisé.

La contrainte dans les couches déposées par magnétron est directement liée à l'énergie des atomes arrivant sur le substrat. Pour des énergies faibles, les couches sont moins denses. En effet, en présence de pores, il apparaît une contrainte en tension qui provient des forces atomiques. Par contre, pour des énergies plus grandes les couches sont plus denses et les contraintes sont généralement en compression. La nature de la contrainte est donc fonction de l'énergie des atomes venant de la cible et passe progressivement d'une contrainte en tension vers une contrainte en compression pour des énergies croissantes. Pour une pression résiduelle d'argon élevée, on aura une énergie cinétique communiquée faible et pour une pression d'argon faible une énergie cinétique élevée [Win95]. Selon la nature des matériaux déposés, les pressions de changement de nature des contraintes vont être différentes (Fig.IV.14).

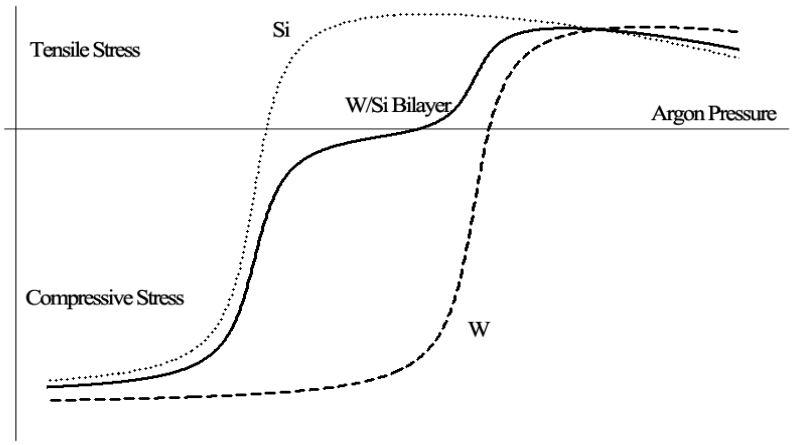

Figure IV.14 : Diagramme de la variation de la contrainte en fonction de la pression d'argon pour une couche unique de W (tiret), pour une couche unique de Si (pointillé) et pour la contrainte moyenne dans une bicouche W/Si (continu) [Win99].

La contrainte totale dans une multicouche résulte de la contrainte de chacune des couches qui constituent la multicouche et de la contrainte interfaciale qui peut apparaître dans le système. Dans le cas d'une multicouche périodique constituée alternativement de deux matériaux *h* et *l* avec des épaisseurs respective d_h et d_l, la contrainte totale biaxiale σ_{total} est telle que :

$$\sigma_{total} = (d_h\sigma_h + d_l\sigma_l)/(d_h + d_l) + 2f/(d_h + d_l) \qquad IV.8$$

où *f* est la contrainte interfaciale.
Nous supposons ici que les différentes couches sont isotropes dans le plan et que les interfaces entre les différentes couches sont abruptes.

3.3.3. Mesure de la courbure en fonction de la période

On présente ici les mesures de courbures pour des multicouches avec différentes quantités de tungstène déposé. Les mesures de courbure on été effectuées avec l'interféromètre de Michelson. Les contraintes sont calculées avec la formule de Stoney (eq.IV.4) et avec le module biaxial du silicium (001) de 180 GPa [Bra73]. La figure IV.15 présente l'évolution de la contrainte dans les multicouches en fonction des vitesses de dépôt pour les différentes températures de dépôt. On représente aussi l'évolution des épaisseurs en fonction des vitesses de dépôt. Cette superposition permet de voir l'évolution des contraintes avec les différentes quantités de tungstène déposées.

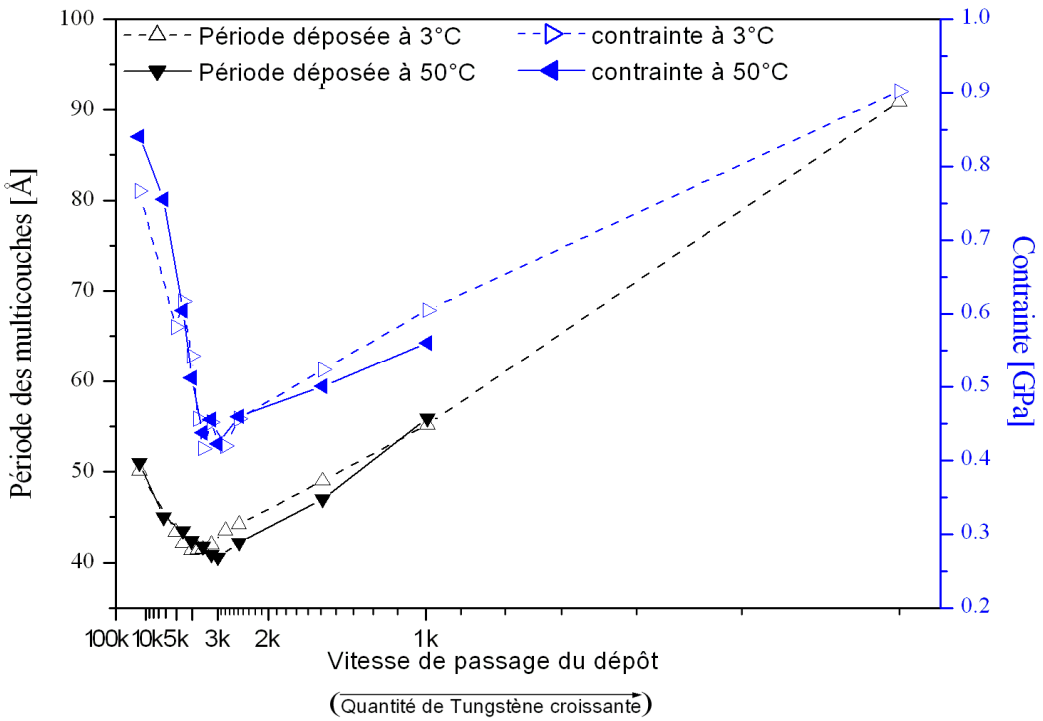

Figure IV.15 : Mesure de la courbure des multicouches par interférométrie pour l'ensemble des multicouches présentées dans le chapitre précédent et déposées sur un substrat de silicium de 180µm d'épaisseur.

Pour les fortes quantités de tungstène déposées, la contrainte totale augmente avec l'épaisseur de tungstène. Pour des quantités intermédiaires, on observe un changement abrupt de la contrainte. Pour des faibles quantités de tungstène on observe une forte chute de la contrainte avec l'augmentation de la quantité de tungstène.

En considérant l'équation IV.8 et les valeurs des épaisseurs de la multicouche à forte quantité de tungstène, on peut revenir à la contrainte globale σ_{Si} dans le silicium et les couches interfaciales.

$$\sigma_{Si} = \frac{(d_W + d_{Si})\sigma_{total} - d_W \sigma_W - 2f}{d_{Si}} \qquad IV.9$$

avec d_W et d_{Si} les épaisseurs de tungstène et de silicium et des couches interfaciales, σ_W la contrainte dans le tungstène et σ_{total} la contrainte totale dans la multicouche et f la contrainte interfaciale (on considère la contrainte interfaciale aux deux interfaces identiques).

Il est alors nécessaire de connaître la contrainte dans la couche de W pour pouvoir obtenir la contrainte dans la couche de Si (ou inversement) et les contraintes interfaciales.

3.3.4. Mesure de la déformation dans la couche de W.

Pour la mesure des déformations induites par la contrainte dans les systèmes multicouches nous avons aussi utilisé la technique de mesure des déformations par la diffraction des RX qui permet d'obtenir la contrainte d'une seule phase mais nécessite des pics de diffractions nets et bien marqués. Nous présenterons dans premier temps la technique expérimentale puis les mesures effectuées sur une multicouche W/Si.

Méthode des sinus² ψ

Cette méthode permet d'obtenir par diffraction le champ des déformations et donc de calculer la contrainte dans le film. Elle consiste à effectuer des mesures de diffraction en faisant varier ψ et de mesurer le décalage d'une ou plusieurs raies de diffraction. En décomposant la déformation en une composante normale à la multicouche $\varepsilon_{\perp}$ et une composante dans le plan de la multicouche $\varepsilon_{//}$, la déformation peut être écrite comme :

$$\varepsilon_{\Psi} = \varepsilon_{//}\sin^2(\psi) + \varepsilon_{\perp}\cos^2(\psi) = (\varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp})\sin^2(\psi) + \varepsilon_{\perp} \qquad IV.10$$

Nous supposerons ici que les couches sont soumises à un champ de contraintes isotrope dans le plan de la multicouche et que l'équilibre mécanique à la surface impose que la contrainte perpendiculaire soit nulle.

La contrainte est proportionnelle à la déformation telle que :

$$\sigma = \frac{E_f}{1-\nu_f}\varepsilon_{//} \Rightarrow \varepsilon_{//} = \frac{1-\nu_f}{E_f}\sigma \qquad IV.11$$

De plus, la déformation dans le plan est liée à la déformation normale par la relation :

$$\frac{\varepsilon_{\perp}}{\varepsilon_{//}} = -\frac{2\nu_f}{1-\nu_f} \Rightarrow \varepsilon_{\perp} = -\frac{2\nu_f}{1-\nu_f}\varepsilon_{//} \Rightarrow \varepsilon_{\perp} = -\frac{2\nu_f}{E_f}\sigma \qquad IV.12$$

où E_f et ν_f sont le module de Young et le coefficient de Poisson de la couche.

En utilisant l'équation IV.11 et IV.12 dans l'équation IV.10 on peut écrire que la déformation est une fonction linéaire des sinus² ψ avec une pente proportionnelle à la contrainte σ :

$$\varepsilon_{\Psi} = \frac{1+\nu_f}{E_f}\sin^2(\psi) - \frac{2\nu_f}{E_f} \qquad IV.13$$

On peut alors définir le paramètre de maille libre de contrainte d_0 qui correspond à la distance interréticulaire d_{ψ} en l'absence de déformation :

$$\varepsilon_{\Psi} = \frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} \qquad IV.\ 14$$

La déformation devient nulle lorsque $\sin^2(\psi_0) = \frac{2\nu_f}{1+\nu_f}$. On a alors $d_0 = d_{\psi_0}$ pour $\sin^2(\psi_0) = 0{,}444$ soit $\psi_0 \approx 42°$ (avec $2\nu_f / 1+\nu_f = 0{,}8$ soit $\nu_f = 0{,}28$).

On peut ainsi remonter à la contrainte isotrope dans la couche et au paramètre de maille libre de toute contrainte.

Mesure par diffraction des RX

L'échantillon présentant des pics bien marqués correspond à une multicouche ayant une forte quantité de tungstène. L'ensemble des mesures a été effectué pour des pics symétriques du tungstène correspondant au plan d'indice hkl 110. Ces pics présentent une variation de leur position angulaire en fonction des incidences ψ. Sur l'ensemble des autres échantillons c'est-à-dire les échantillons avec une faible quantité et une quantité intermédiaire de tungstène déposée, les pics de diffraction ne sont pas suffisamment bien définis pour permettre l'utilisation de la méthode des sinus² psi.

Les spectres de diffraction proviennent d'une multicouche constituée d'une couche de silicium de 22 Å, d'une couche de tungstène de 54 Å et d'une couche interfaciale entre la couche de W et de Si de 8 Å de siliciure de tungstène WSi_2, ce motif étant répété 50 fois.

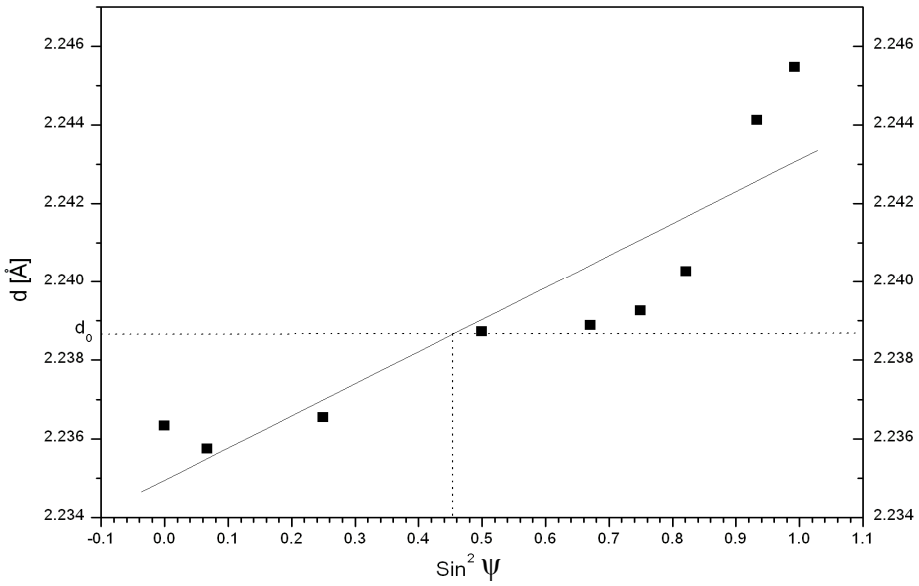

Figure IV.16 : Méthode des sinus carré ψ pour une multicouche à forte quantité de tungstène avec un modèle structural calculé tel que (Si 22Å / WSi2 8Å/ W 54Å/ WSi2 8Å)50 fois. Les points représentent les mesures du centre du pic de diffraction pour les différents ψ et la droite la régression linéaire d'équation : $y = 8{,}18.10^{-3}\,x + 2{,}235$ *avec un coefficient de corrélation de 0,895.*

La méthode des sinus permet d'obtenir le champ de déformation d'une seule phase, ici le α-tungstène. Les mesures en figure IV.16 présentent une tendance qui peut être approchée par une droite d'équation : $y = 8{,}18.10^{-3}\ x + 2{,}235$ avec un coefficient de corrélation de *0,896*. A l'aide de l'équation IV.13 on peut extraire la contrainte et le paramètre libre de contrainte. Le paramètre libre de contrainte est de d_0 = 2,239Å ce qui correspond à la distance interréticulaire des plans 110 (2,238Å :Tab.II.2). La pente permet d'obtenir la contrainte dans le W qui est de l'ordre de 3GPa. Cette phase présente une forte contrainte en tension en accord avec la littérature pour nos conditions dépôts.

3.4. Discussion

La contrainte totale dans la multicouche varie de 0,4 à 0,9 GPa (Fig.IV.15). Pour des fortes quantités de W, elle est de 0,9 GPa. En supposant que les contraintes interfaciales pour ce type de système sont de l'ordre de 1 Nm^{-1}, pour une période de 9 nm on a donc une contrainte de 220 MPa. A l'aide de l'équation IV.13 on peut obtenir la contrainte dans le Si. σ_{Si} serait de l'ordre de -2,9 GPa pour une multicouche ayant une période de 9,1 nm et une épaisseur de W de 5,4nm. Ces valeurs de contraintes permettent donc d'expliquer la décroissance de la contrainte pour les fortes quantités de W.
Ce calcul repose sur les constantes élastiques des matériaux massifs. Cependant, Villain et al. [Vil04] ont montré que le module de Young et le coefficient de Poisson peuvent varier fortement lorsque les films deviennent fins. De la même manière, Vink et al. [Vin93] ont mis en évidence une variation du module de Young et du coefficient de Poisson lorsque les films ont des épaisseurs inférieures à 30 nm. Le module de Young décroît avec l'épaisseur du film tandis que le coefficient de Poisson croît. Le module de Young peut être 70% plus petit pour une épaisseur d'environ 2 nm alors que la décroissance est de quelques pourcents pour une épaisseur de l'ordre de 6nm en comparaison du module pour le massif. De la même manière le coefficient de Poisson peut être supérieur de plus de 20% par rapport au massif pour des épaisseurs de 2 nm. Le calcul par la méthode de sinus devient donc difficile à utiliser pour des films d'épaisseurs faibles et ne permet pas de prédire précisément la contrainte du métal et donc la courbure qu'elle induirait pour une multicouche avec nos épaisseurs de W.

Nous cherchons à savoir si la contrainte totale dans les systèmes multicouches permettrait d'obtenir un rayon exploitable pour l'optique des RX : dans notre cas un rayon de courbure allant de 3,2m pour une optique convergente avec une incidence au centre de 2,5° à 7,7m pour une optique permettant d'obtenir un faisceau parallèle et fonctionnant sous un angle d'incidence au centre de 1,5°. La formule de Stoney (eq.IV.4) permet de donner le rayon de courbure d'un substrat en fonction de son épaisseur et de la contrainte du film déposé. La contrainte totale dans la multicouche est de l'ordre du GPa.

Pour courber le substrat aux rayons de courbure souhaité, il est nécessaire d'avoir un substrat ayant une épaisseur permettant de vérifier la formule de Stoney telle que :

$$d_s = \sqrt{\frac{6}{Y_s}\sigma_f d_f R} \qquad IV.15$$

Pour obtenir un rayon de courbure allant de 3 m à 8 m, pour une contrainte de 1 GPa et pour des périodes allant de 1,5nm à 3,5nm (Fig.IV.9) répétées 50 fois, le substrat doit avoir une épaisseur comprise entre 90µm et 210µm.
Pour une optique de 6cm, le paramètre de contrainte A de la multicouche (eq.IV.5) et le paramètre de contrainte critique du substrat A_c (cf.3.3.1) permettent de donner la gamme d'épaisseur du substrat pour lesquelles la formule de Stoney s'applique. Pour des périodes de 1,5 nm, l'épaisseur du substrat doit être supérieure à 125µm et pour 3,5nm de période supérieure à 165µm. La formule de Stoney peut donc être vérifiée en utilisant des substrats avec une épaisseur adéquate.

La forme de l'optique est un problème incontournable dans la qualité des optiques RX et nous avons montré qu'il est possible d'utiliser la contrainte pour courber le substrat. Cependant nous sommes à la limite de validité de la formule de Stoney et la contrainte varie avec les périodes : il devient alors difficile de prédire précisément l'épaisseur de substrat nécessaire pour obtenir la courbure souhaitée. D'autre part, l'utilisation de la contrainte comme outil de courbure nécessite de connaître le comportement de la contrainte dans le temps en condition d'utilisation et la nature de la déformation induit par un gradient de période. Nous allons donc nous intéresser essentiellement à la qualité du dépôt multicouche en termes de précision de dépôt des périodes et des propriétés de réflexion des revêtements multicouches. Aussi, le dépôt sera effectué sur un substrat plan de 1mm d'épaisseur pour que les effets de courbure dus à la contrainte deviennent négligeables.

IV.4. Réalisation du gradient pour l'optique

Le dépôt est réalisé sur un substrat plan qu'il faudra mettre en forme. Nous présenterons d'abord l'étude de la réflectivité des multicouches en fonction de la période. Ceci nous permettra de faire le choix d'un profil de dépôt qui sera adapté à la courbure souhaitée. Nous présenterons dans un deuxième temps, la réalisation de la multicouche à gradient latéral de période sur le substrat plan.

4.1. Réflectivité et Période pour les multicouches W/Si

La nature des couches varie fortement en fonction des quantités de tungstène déposées (cf. §III). Cette variation induit une évolution de la réflectivité qui dépend de la période de la

multicouche : la figure IV.17 présente le taux de réflectivité du 1er pic de Bragg mesuré sur le réflectomètre présenté dans le chapitre I pour un ensemble de périodes. Pour l'ensemble de ces mesures le ratio γ de 0.4 est conservé et seule la période varie.

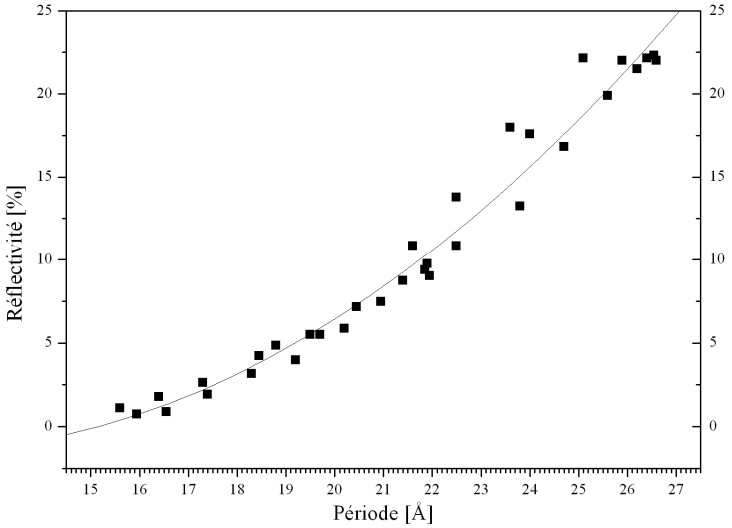

Figure IV.17 : Réflectivité du 1er pic de Bragg en pourcentage du pic de réflexion totale pour différentes périodes d'une multicouche ayant un ratio γ de 0,4.

On observe une forte décroissance de la réflectivité avec la décroissance de la période. Cette décroissance suit une régression exponentielle. La décroissance de la réflectivité avec la décroissance de la période est due à la baisse du contraste d'indice entre le matériau lourd et le matériau léger (cf. §II et §III).
Lorsque la période devient faible, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il y a une modification de la couche de W qui entraine cette perte de réflectivité. Cette réduction de contraste et cette perte de réflectivité réduisent le flux utile.

Le flux émis par l'optique c'est-à-dire le flux utile pour l'utilisateur est le flux que produit l'optique. Il est directement lié au flux reçu par l'optique et à la réflectivité du revêtement réfléchissant. Le flux utile s'écrit alors :

$$\Phi = R_{multicouche} B \frac{S_s S_o \sin\alpha \sin\theta}{r^2} \qquad IV.16$$

ou $R_{multicouche}$ est le taux de réflectivité de la multicouche en chaque point de l'optique et avec les définitions de l'équation IV.3 .

La réflectivité des multicouches en fonction des périodes nous permet de choisir un profil et donc une courbure pour l'optique que nous souhaitons réaliser. Notre choix se porte sur un profil qui présente un taux de réflectivité supérieure à 3% ce qui nous permet d'obtenir une optique pouvant travailler avec une incidence de 2,1 degrés au centre de l'optique. Avec cette

incidence il est alors nécessaire d'effectuer un profil présenté en figure IV.8-a pour obtenir un faisceau convergent. Il sera par la suite nécessaire d'appliquer une courbure avec un rayon de 3,88m.

4.2. Réalisation du gradient d'épaisseur

La difficulté de la réalisation, d'un tel miroir réside dans la précision du gradient de période. Nous avons fait le choix de prendre un angle d'incidence maximum tout en conservant une réflectivité suffisante. Pour un angle d'incidence central de 2,1 degrés les périodes correspondantes sont inférieures à 19 Å pour la plupart. En plus des considérations optiques (réflectivité, angle d'incidence) pour des périodes moins épaisses, la forte variation de la période comme on l'observe pour des quantités faibles de tungstène déposées (Fig.II.4) rend le contrôle de la période très difficile. La nécessité d'avoir un bon contrôle sur les épaisseurs ne permet pas de déposer des périodes inférieures à 18 Å.

4.2.1. Méthode de réalisation du gradient d'épaisseur

La technique de déposition par magnétron RF permet d'obtenir une très bonne homogénéité du dépôt (discuté en chapitre I) en mode dynamique et dans le sens de rotation du porte substrat. Cependant, perpendiculairement au sens de dépôt, l'épaisseur des couches n'est pas homogène sur toute la hauteur du substrat et présente un gradient naturel dû à l'inhomogénéité de l'émission de la cathode cible (cf. §I). Le profil de période qu'on désire obtenir doit tenir compte de ce gradient. Une des techniques permettant de réaliser des gradients est de mettre un cache de forme donnée entre la cathode et le substrat afin de modifier la géométrie de l'émission et donc de changer le gradient. L'utilisation du mode dynamique permet de conserver l'homogénéité de l'épaisseur du dépôt dans le sens de rotation du porte substrat.

Nous avons mis en place un outil qualitatif permettant de déterminer les formes possibles des caches que nous devons utiliser. Cet outil de simulation du flux de pulvérisation réalisé sous Labview utilise un profil d'émission de la cathode présenté par J.J. Bessot [Bes85]. Ce programme de simulation fonctionne comme un logiciel de tracé de rayons. Il permet d'estimer la forme d'un dépôt en mode dynamique (avec ou sans rotation du porte substrat sur lui-même) et permet de définir qualitativement l'efficacité d'un cache.
La figure IV.18 montre l'influence de deux caches différents sur les dépôts. Le premier cache (Fig.IV.18-a) permet d'obtenir une meilleure homogénéité dans la direction perpendiculaire. Le second cache (Fig.IV.18-b) permet de conserver le gradient naturel dû à l'émission de la cathode.

La partie gauche de l'encadré des profils donne une estimation des épaisseurs relatives pour le mode dynamique sans rotation du porte substrat (mode dynamique sans spin) et la partie de

droite pour le mode dynamique avec rotation substrat autour de son centre (mode dynamique avec spin). Les profils en mode dynamique sans spin présentent une inhomogénéité dans le sens perpendiculaire au sens de passage du substrat devant la cible. En revanche, le mode de dépôt qui, en plus du passage devant la cible, fait tourner le porte substrat sur lui-même donne des profils beaucoup plus plats. Sur l'appareil de pulvérisation RF que nous avons utilisé il n'est pas possible de faire tourner le porte substrat sur lui-même. Cependant, un second bâti permettant d'effectuer des dépôts dans ce mode avec spin était utilisé dans l'équipe. Ce programme permet d'estimer le profil du dépôt dans ce mode. Nous nous intéresserons ici uniquement au profil de dépôt en mode dynamique sans spin.

a)

b)

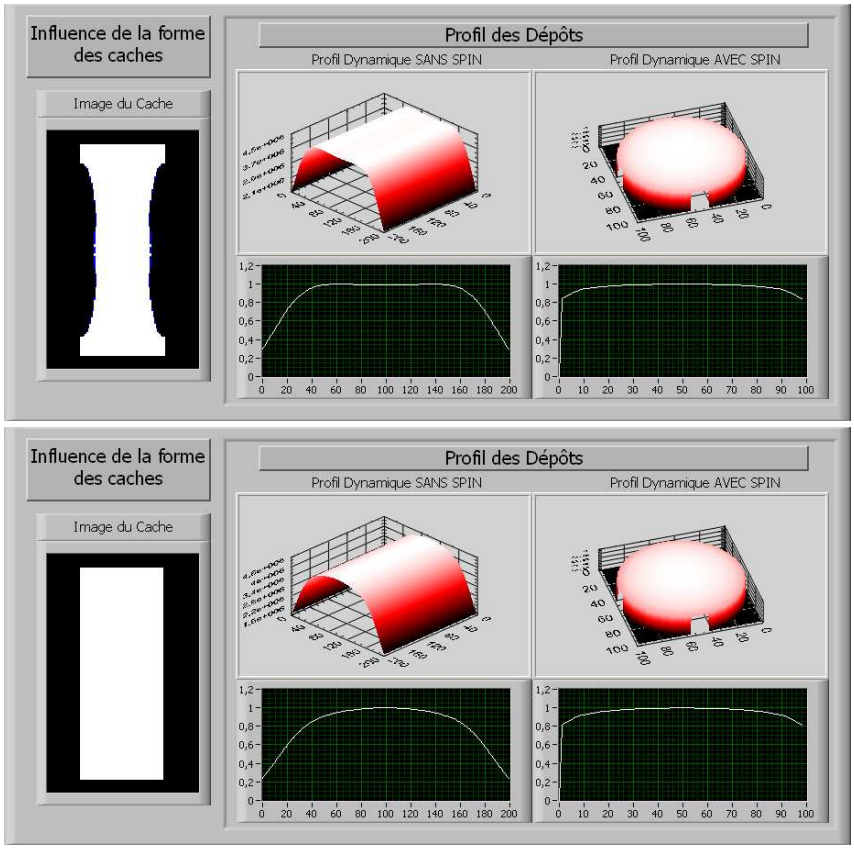

Figure IV.18 : Programme de simulation de la forme du dépôt en fonction de la forme des caches. L'encadré de gauche correspond au dessin du cache qui permet de calculer les profils de dépôt (présentés dans l'encadré de droite). Ce profil donne une représentation en 3D de la forme du dépôt (courbe de surface) et les épaisseurs normalisées au centre du substrat (courbe blanche) pour deux types de mode de dépôts.

Le premier cache (Fig.IV.18.a) permet d'obtenir une variation faible de l'épaisseur déposée sur une grande partie du centre du porte substrat. En revanche les bords du porte substrat présentent une forte chute de l'épaisseur déposée. Le second cache (Fig.IV.18.b) permet

d'obtenir un dépôt qui présente un gradient d'épaisseur sur l'ensemble du porte substrat avec cependant une petite zone au centre du porte-substrat qui est homogène. Ce cache permet de conserver le gradient naturel dû à la forme de l'émission de la cathode.
Le second cache permet d'obtenir un gradient qui correspondrait au profil d'épaisseur souhaité pour une optique fonctionnant à un angle d'incidence au centre de 2,1 degrés. Trois dépôts avec un cache de forme rectangulaire ayant une ouverture de 15 cm par 8 cm permettent l'étalonnage de ce cache. Cet étalonnage permet de déterminer les vitesses de passage qu'il est nécessaire d'utiliser lors du dépôt du gradient et de déterminer la position par rapport au centre du porte substrat pour obtenir le profil d'épaisseur souhaité.

4.2.2. Réalisation de la multicouche avec gradient

Nous avons donc déposé une multicouche à gradient d'épaisseur pour un angle d'incidence au centre de l'optique de 2,1 degrés sur un substrat plan de 1 cm par 6 cm avec le gradient dans la longueur de l'échantillon.
La figure IV.19 présente les épaisseurs déposées pour une multicouche permettant de réfléchir et de faire converger un faisceau RX avec une incidence centrale de 2,1 degrés et le gradient d'épaisseur théorique nécessaire.

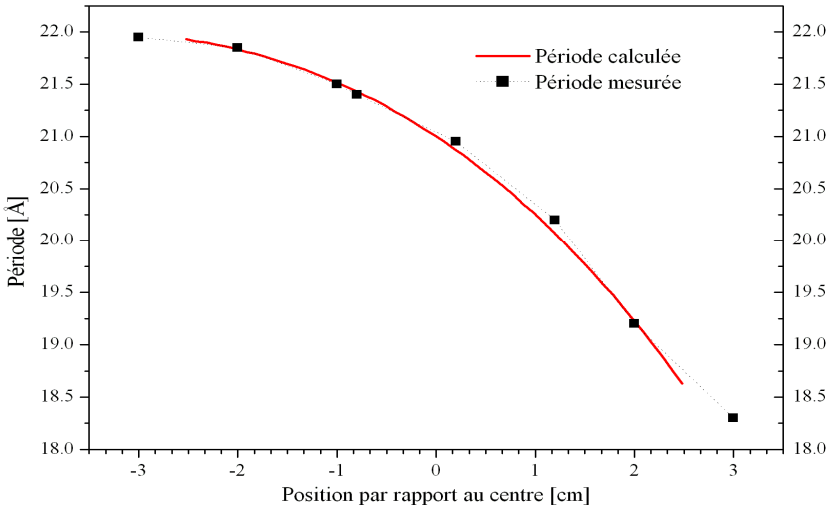

Figure IV.19 : Périodes déposées par magnétron RF mesurées par réflectométrie (carré noir) et périodes calculées (continue) par rapport au centre de l'optique fonctionnant avec un angle d'incidence centrale de 2,1 degrés (qui aurait un rayon de courbure de 3,88 m).

Les mesures de réflectométrie permettant de déterminer la période en différents points de l'optique ont été effectuées perpendiculairement au gradient de telle sorte que la surface éclairée soit de période constante. La faible ouverture verticale du faisceau et l'homogénéité

de la période dans le sens perpendiculaire au gradient nous permet d'obtenir la période du dépôt en un point de l'échantillon.

Le dépôt par magnétron RF nous a permis de réaliser le gradient souhaité avec une très bonne précision. On observe un écart maximum de la période à la valeur théorique de seulement 0,2 Å. L'optique ainsi réalisée présente un taux de réflectivité qu'il est nécessaire de caractériser.

4.2.3. Réflectivité de l'optique réalisée

La réflectivité de l'optique varie en fonction de la période de la multicouche et donc de la position du faisceau sur l'optique multicouche. Les mesures de réflectivité permettent de déterminer la réflectivité de chaque point de l'optique en fonction de la position sur l'optique (Fig.IV.20).

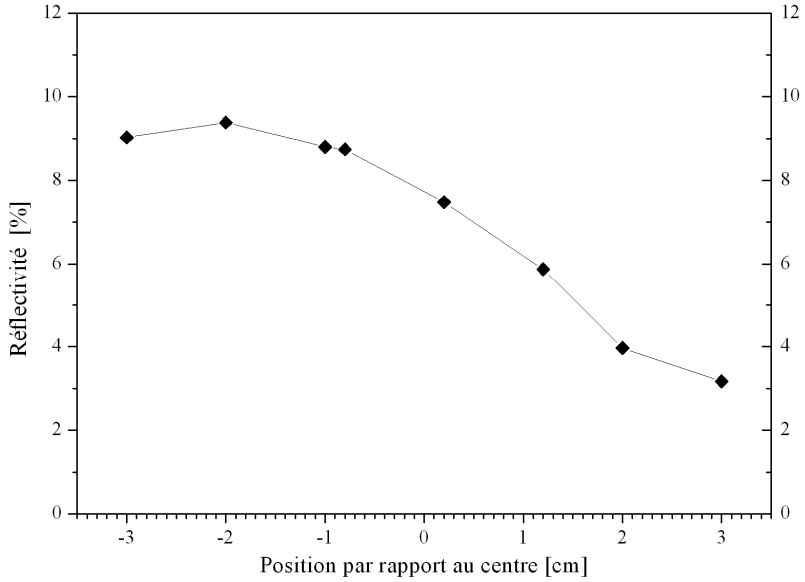

Figure IV.20 : Pourcentage de réflectivité de l'optique multicouche en fonction de la position du faisceau sur la surface. Le revêtement multicouche de l'optique est calculé pour un rayon de courbure de 3,88 m et un angle d'incidence au centre de 2,1 degrés.

Il est alors possible de comparer le flux total utile de l'optique ainsi réalisé (eq.IV.16) avec le flux d'une optique fonctionnent à angle d'incidence inférieure à 1,5°. En utilisant la courbe de la réflectivité en fonction des périodes (Fig.IV.17), la réduction du flux utile de différentes optiques par rapport au flux d'une optique fonctionnant à 1,5° d'incidence centrale décroît fortement avec la période (Fig.IV.21). Pour une incidence de 2,1° (correspondant à un rayon de courbure de 3,88 m) le flux est près de 3 fois plus faible que pour une incidence de 1,5° avec un rayon de courbure de 5,2 m. Pour une optique fonctionnant avec un angle d'incidence

de 2,5°, on perd un facteur 10. L'augmentation du flux induit par l'augmentation de l'angle d'incidence ne permet pas de compenser la réduction de la réflectivité due à la perte de contraste.

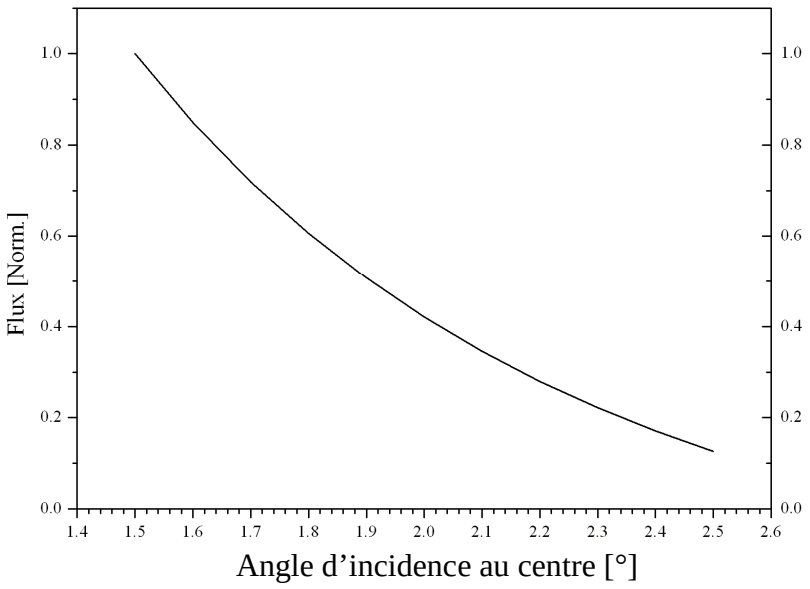

Figure IV.21 : Evolution du flux utile pour des optiques multicouches en fonction de l'angle central d'incidence.

La maximisation du flux utile pour l'utilisateur de telles optiques ne passe donc pas uniquement par l'augmentation de l'angle d'incidence. Cependant des angles d'incidence plus grands facilitent l'alignement des optiques et réduisent les aberrations optiques dues aux conditions d'utilisation en incidence très rasante.

4.3. Conclusion

Nous avons donc pu effectuer un dépôt adapté à une optique qui fonctionnerait avec un angle d'incidence plus grand que 1,5°. Les outils que nous avons mis en place nous ont permis de réaliser le profil de dépôt souhaité avec une bonne précision. Avec ces périodes faibles, le profil présente un faible taux de réflectivité qui autorise néanmoins l'utilisation d'une telle optique. La perte de réflectivité est, en partie compensée par l'augmentation de l'angle d'incidence et donc l'augmentation du flux. Bien que l'on ait une perte de flux, l'augmentation de l'angle d'incidence permet de réduire les problèmes liés à l'utilisation en incidence rasante de ces optiques.

Le revêtement de l'optique présente donc les bonnes caractéristiques permettant de mettre au point cette optique. Il serait maintenant nécessaire de courber cette optique avec la courbure désiré (3,88m). Pour courber ce substrat, nous avons fait usiner un courbeur (Fig.IV.22) qui

permet d'appliquer une force sur l'extrémité de l'optique et de la fléchir alors que l'autre extrémité est maintenue fixe.

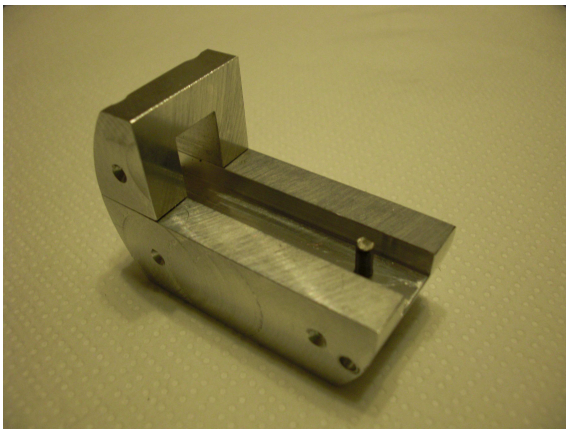

Figure IV.22 : Photographie du courbeur mécanique pouvant être intégré sur goniomètre et permettant le test de l'optique

Un tel dispositif induit une courbure de la lame qui peut être définie en tout point z de sa longueur. Le rayon de courbure R est défini par :

$$R = \frac{\ell^3}{3\delta(\ell - z)} \qquad IV.17$$

avec ℓ la longueur entre le point de maintien et le point de flexion et δ la flèche imposée au substrat. La courbure ne sera plus sphérique mais parabolique de la forme $y = \left(-3\delta/\ell^3\right) + \left(6\delta/\ell^2\right)z^2$.

Le courbeur est placé dans un platine goniométrique en sortie d'un tube scellé. On obtient la forme de l'image du foyer du tube sur un écran fluorescent acquise à l'aide d'une caméra. Les paramètres qu'il est possible de faire varier sont : l'angle de l'optique, la position de l'optique par rapport au foyer (c'est-à-dire l'angle d'incidence et l'angle de « take-off ») et la flèche appliquer au substrat à l'aide du courbeur.
Des études préliminaires montrant la faisabilité du contrôle de la formation de l'image de l'optique ont été réalisée.

IV.5. Autre Application : Super miroir

Les super miroirs ou optiques à multicouche apériodique sont des optiques fréquemment utilisées lorsqu'il est nécessaire de réfléchir un faisceau polychromatique et/ou divergent. L'optique super miroir est particulièrement bien adaptée pour la réalisation d'instruments

optiques nécessitant l'acquisition d'un large spectre énergétique comme le microscope Plasma Imageur X.

5.1. Utilisation de l'optique

Le CEA DAM a mis en place une étude pour la construction d'un microscope fonctionnant dans le domaine de longueur d'onde des RX. Des super miroirs ont été étudiés pour intégrer une optique travaillant à des incidences rasantes de 0,6° et pour une fenêtre énergétique allant de 5 keV à 10 keV. Cette optique devrait être intégrée à un microscope à RX haute résolution appelé Plasma Imageur X pour les Expériences Laser Mégajoule (PIXEL). Ce prototype sera utilisé pour obtenir des images résolues spatialement et en temps d'un plasma chaud et dense produit durant les expériences de fusion confinée (« inertial confinement fusion » ICF) pour le futur Laser Megajoule.
L'optique de PIXEL est composée de trois miroirs multicouches apériodiques coplanaires toroïdaux d'une dimension de l'ordre de 100mm par 10 mm et avec une épaisseur de 30mm. Sur chacun de ces miroirs est déposé une multicouche apériodique. Les épaisseurs de la multicouche de l'empilement du super miroir doivent être optimisées pour maximiser l'intensité intégrée dans une plage énergétique donnée.

5.2. Optimisation des épaisseurs de l'empilement

Nous avons développé un programme d'optimisation des épaisseurs des couches du revêtement multicouche de ce super miroir. Ce programme, développé sous MathCAD, est basé sur le principe de résolution de la réflectivité par le calcul matriciel présenté dans le chapitre 1. Ce programme teste l'influence de la variation d'épaisseur d'une couche *n* sur le spectre de réflectivité en fonction de l'énergie incidente. Si cette variation minimise l'écart au profil désiré c'est-à-dire si la fonction de mérite est plus grande, le changement est conservé. Ce programme fonctionne avec une boucle récursive qui permet de tester l'influence de toute les couches et qui n'est stoppé que lorsque il y a convergence c'est-à-dire lorsque, quelle que soit la variation d'épaisseur dans l'empilement, la fonction de mérite diminue.

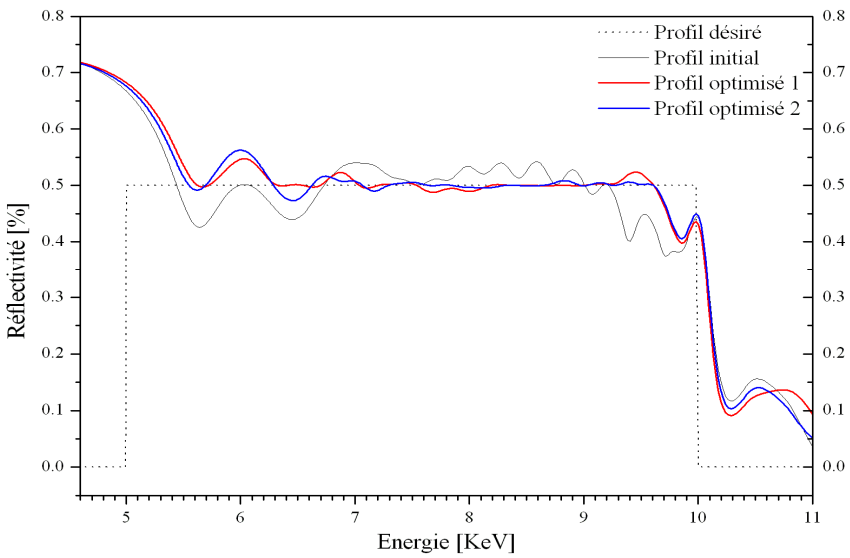

Figure IV.23 : Réflectivité calculée pour trois empilements d'épaisseurs différentes pour un angle d'incidence de 0,6°. La courbe en pointillé représente le profil de réflectivité parfait désiré, la courbe continue noire le profil de réflectivité correspondant à la solution avant optimisation, la courbe rouge le profil de réflectivité correspondant à la solution optimisée et la courbe bleue le profil optimisé avec contrainte sur l'épaisseur minimale.

Nous présentons ici trois courbes de réflectivité qui correspondent aux calculs de la réflectivité de trois empilements apériodiques différents (Fig.IV.23). Le but est de trouver la meilleure succession d'épaisseurs permettant de réfléchir les RX dans les conditions d'utilisation citées ci-dessus et avec un taux de réflectivité de 50%. La solution non optimisée présente un taux de réflectivité de l'ordre de 50% mais présente des variations. Deux zones énergétiques où la réflectivité est inférieure aux 50% souhaités. Ces variations sont dommageables pour l'application de l'optique. Le profil de réflectivité ayant les caractéristiques les plus adéquates correspond à la courbe rouge. Le profil est supérieur à 50% et quasiment constant jusqu'9,6 keV où la réflectivité baisse mais reste supérieure à 40%. Cependant, certaines des épaisseurs correspondant à ce profil de réflectivité sont inférieures à 8 Å ce qui, au regard des résultats présentés dans le chapitre précédent, entraîne une perte de densité des couches de tungstène. Cette modification de la nature des couches de tungstène entraîne une perte de réflectivité qui rend cette solution irréalisable. Le profil bleu présente l'avantage d'avoir toutes les épaisseurs supérieures au nanomètre (11 Å) et n'entrainera donc pas (ou peu) de perte de contraste. D'autre part, et bien que le profil de réflectivité correspondant présente une zone énergétique allant de 6,3 à 6,6 keV avec une réflectivité inférieure à 50% mais supérieure à 47%, ce profil permet d'obtenir une réflectivité plus stable que le profil correspondant à la solution initiale. L'empilement du profil bleu (profil optimisé 2) offre le meilleur compromis entre condition d'utilisation et contraintes techniques liées au dépôt.

5.3. Réalisation et mesures

La réalisation de ce miroir a été effectué en collaboration avec la société WinLight et le CEA DAM dans le cadre de la thèse de Toufik Ouled-Khachroum. De nombreux problèmes techniques ont été résolus en termes d'homogénéité du dépôt, des contraintes dues à l'épaisseur du substrat, etc. La société WinLight a poli le substrat pour le mettre en forme. Plusieurs miroirs de contrôle ont été réalisés par T. Ouled-Khachroum sur lesquelles des mesures à énergie constante et en incidence variable ont été effectuées au sein du laboratoire. D'autres mesures effectuées sur un super miroir de contrôle sans courbure à Bessy pour la gamme d'énergie désirée a permis de valider le profil des épaisseurs. L'ensemble des résultats, les mesures et le détail de la réalisation seront présentés dans la thèse de T.Ouled-Khachroum.

IV.6. Conclusion

L'utilisation d'optiques X nécessite d'adapter l'optique à l'utilisation désiré. Il est alors nécessaire de connaître parfaitement la configuration géométrique de tout le système optique. Chaque configuration amène différentes solutions comme les miroirs multicouches à gradient latéral ou les super miroirs… Ces optiques doivent avoir une courbure qui permet de mettre en forme le faisceau et un revêtement multicouche qui permet de réfléchir une longueur d'onde ou une gamme de longueur d'onde. Ces deux aspects doivent être parfaitement adaptés à l'utilisation souhaitée. La multicouche déposée sur l'optique est généralement contrainte. Cette contrainte peut introduire une déformation de l'optique.

Nous avons présenté la configuration optique que nous désirons utiliser : une source de laboratoire émettant à 1,54 Å, une optique convergente à 100 mm de la source et donnant une image à 250 mm de l'optique. La courbure de l'optique doit avoir une courbure de 3,8 m. Le gradient de période allant de 18 Å à 22 Å permet de fonctionner à un angle d'incidence de 2,1 degré.

Nous avons déterminé la contrainte dans les films multicouches. Celle-ci permet d'obtenir le rayon de courbure souhaité en utilisant des épaisseurs de substrat de l'ordre de la centaine de micromètres. La finesse de ces substrats rends difficile l'utilisation de la contrainte pour courber les optiques.

L'augmentation de l'angle d'incidence permet d'augmenter le flux et donc la réflectivité de l'optique. La réalisation d'une optique à gradient latéral d'épaisseur a permit de montrer que, bien que le flux reçu par l'optique soit plus grand, la perte de réflectivité due aux faibles épaisseurs des couches réduit le flux utile. Enfin, la mise en place d'outils basés sur le calcul matriciel de la réflectivité permet de répondre plus précisément aux attentes des utilisateurs d'optique : le calcul des épaisseurs des couches pour un super-miroir permettant de réfléchir une gamme énergétique avec une faible variation du taux de réflectivité.

Conclusion

Ce travail de thèse a porté sur la mise en œuvre et l'optimisation d'optiques focalisantes à base de multicouches tungstène-silicium pour la longueur d'onde correspondant à la raie Kα du cuivre.

Pour mener cette étude, nous avons réalisé un ensemble de multicouches avec et sans gradient d'épaisseur par pulvérisation cathodique. La réduction des épaisseurs des couches de tungstène permet d'augmenter la contribution des interfaces dans les mesures effectuées. Les périodes vont d'une dizaine de nanomètre à 1,5 nanomètre avec des épaisseurs de tungstène allant de 6 nm à des épaisseurs inférieures au nanomètre. Nous avons fait le choix d'utiliser des méthodes de mesures non destructives telles que la réflectométrie, la diffraction des rayons X, des mesures de fluorescence excitée par ondes stationnaires et d'EXAFS en condition stationnaire constante.

Nous avons caractérisé la structure du tungstène dans les multicouches tungstène-silicium en fonction de l'épaisseur des couches de tungstène. L'étude des spectres de diffraction a montré la présence de α-tungstène non texturé pour des multicouches ayant des épaisseurs de tungstène supérieures à 2 nanomètres. Pour des épaisseurs de l'ordre de 1,5 nanomètre, les couches semblent être polyphasées avec du α-tungstène non texturé et/ou un siliciure de tungstène, ainsi que du β-tungstène texturé. Les multicouches avec une quantité faible de tungstène déposée semblent contenir une phase non texturée de siliciure.
L'étude de l'élargissement des raies de diffraction a permis de montrer une très bonne homogénéité des épaisseurs des couches de tungstène dans les multicouches, et de décrire la forme des domaines cristallins comme un ellipsoïde plat d'épaisseur de l'ordre de l'épaisseur de la couche et étendu dans le plan des couches.

Cette étude a également permis de montrer la présence d'une couche de mélange W-Si (correspondant à la phase WSi_2) aux interfaces dans nos multicouches. Ces couches interfaciales sont symétriques avec des épaisseurs constantes (8Å) quelle que soit l'épaisseur de tungstène. L'étude concomitante des spectres de réflectivité, de fluorescence et de SWEXAFS a permis de définir un modèle structural pour les multicouches W/Si dépendant de la quantité de tungstène déposée : une couche de composition proche de WSi_2 et d'épaisseur de l'ordre de 8Å est présente aux deux interfaces. Lorsque la quantité de tungstène déposée est très faible (≤ 1nm) seule la couche de mélange subsiste. La multicouche ne contient alors plus de tungstène pur. La diminution du contraste d'indice qui en résulte conduit à la réduction de la réflectivité de la multicouche.

Enfin, la mise en forme de l'optique a été étudiée : nous avons évalué la contrainte résiduelle comme outil de mise en forme. Le courbure de l'optique par la contrainte résiduelle semble

possible mais est difficile à mettre en œuvre. En effet, ces solutions impliquent l'utilisation de substrats minces (une centaine de µm) hautement déformables. La courbure de ces dispositifs serait donc très sensible à toute variation thermique. Les premiers essais de mise en forme à l'aide d'un courbeur mécanique semblent prometteurs. Il reste à évaluer la forme du point de focalisation plus en détail.

Ce travail a donc montré la faisabilité des optiques multicouches avec un gradient de période allant de 1,8 nm à 2,2 nm et pouvant fonctionner avec des angles d'incidence élevés de l'ordre de 2 degrés avec une longueur d'onde de 0,154 nm. La limitation de la réduction des périodes à cause de la perte de réflectivité est causée par la présence d'une couche de mélange, comme on a pu le caractériser à partir de mesures non destructives.

Dans le futur, des études devraient être menées sur la dépendance de la forme de l'image de la source obtenue avec ces optiques en fonction des courbures appliquées aux substrats et en fonction des gradients de période. D'autre part, l'utilisation de la contrainte comme unique outil de courbure de l'optique, bien que difficile, rendrait alors nécessaire d'étudier la tenue dans le temps en condition d'utilisation.
Enfin, l'optimisation de telles optiques implique la réduction de l'épaisseur de la couche de passage : il serait intéressant d'évaluer des stratégies expérimentales afin de minimiser l'épaisseur de cette couche (par exemple en jouant sur la température de dépôt, ou bien sur l'énergie des espèces …).

Références

[Alb01] J. Albani, Absorption et fluorescence : principes et applications, Edt Tech & Doc, Paris (2001)

[Aba06] G. Abadias, S. Dub, R. Shmegera, Surf. & Coat. Techno., 200(22-23), p6538-6543 (2006)

[Abd02] S. Abdali, L. Gerward, A.E. Yakshin, E. Louis, F. Bijkerk, Mat. Res. Bulletin, 37(2), p279-289 (2002)

[And02] S.S. Andreev, S.V. Gaponov, S.A. Gused, M.N. Haidl, E.B. Kluenkov, K.A. Prokhorov, N.I. Polushkin, E.N. Sadova, N.N. Salashchenko, L.A. Suslov, S.Yu. Zuev, Thin Solid Films, 415(1-2), p123-132 (2002)

[Bad93] K.F. Badawi, C. Kalhoum, J. Grilhé, J. Phys III, 3(6), p1183-1188, (1993)

[Baj01] S. Bajt, D.G. Stearns, P.A. Kearney, J. Appl. Phys., 90(2), p1017-1025 (2001)

[Bar81] T.W. Barbee, Cont. Proc. on Low Energy X-Ray Diagnostics, p131 (1981).

[Bea67] J.A. Bearden, A. F. Burr, Rev. Mod. Phys. 39 (1), p125-142 (1967).

[Bec87] P. Beckman, A. Spizzichino, The scattering of electronic waves from rough surfaces, Pergamon, New York (1987)

[Bec05] B. Beckhoff & al., Handbook of Practical X-Ray Fluorescence analysis, Springer, Berlin, (2005)

[Ben08] M-C. Benoudia, Thèse, Université Paul Cézanne, (2009) (http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00429887/en/)

[Bes85] J.J. Bessot, Dépots par pulvérisation cathodique, Techniques de l'ingénieur, M1657 (85)

[BES] http://www.bessy.de/

[Bha03] D. Bhattacharyya, A.K. Poswal, M. Senthilkumar, P.V. Satyam, A.K. Balamurugan, A.K. Tyagi, N.C. Das, Appl. Surf. Sci. 214(1-4), p259-271 (2003)

[Bha04] D. Bhattacharyya, A.K. Poswal, G.K. Dey, N.C. Das, Vacuum, 76(1), p31-36 (2004)

[Bin82] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49(1), p57-61 (1982)

[Boe91] D.K.G. de Boer, Phys. Rev. B, 44(2), p498-511 (1991)

[Boe95] D.K.G. de Boer, A.J.G. Leenaers, W.W. Vandenhoogenhof, X-Ray Spect., 24(3), p91-102 (1995)

[Bra73] W.A. Brantley, J. Appl. Phys., 44(1), p534 (1973)

[Bri94] F. Bridou, J. Physique III, 4(9), p1513-1522 (1994)

[Bru54] G. Bruhat, Cours de physique générale : Optique, (9 ed) Masson et Cie, Paris (1965)

[Bru86] M.P. Bruijn, P. Chakraborty, H.W. Van Essen, J. Verhoeven, M.J. Van Des Wiel, S.P.I.E. : Opt. Eng., 25(8), p916-921 (1986)

[Bru93] M. Brunel, S. Enzo, M. Jergel, S. Luby, E. Majkova, J. Mater. Res., 8(10), p2600-2607 (1993)

[Car76] M. Cardona, L. Ley Eds., Photoemission in Solids I: General Principles, Springer-Verlag, Berlin, (1978)

[Cha03] T. Chasse, H. Neumann, B. Ocker, M. Scherer, W. Frank, F. Frost, D. Hirsch, A. Schindler, G. Wagner, M. Lorenz, G. Otto, M. Zeuner, B. Rauschenbach, Vacuum, 71(3), p407-415 (2003)

[Cle87] B.M. Clemens, J.G. Gay, Phys. Rev. B, 35(17), p9337-9340 (1987)

[CXR] Center for X-ray Optics : http://www-cxro.lbl.gov/

[Czi99] Z. Czigany, G. Radnoczi, Thin Solid Films, 347(1-2), p133-145 (1999)

[Dol96] J. Dolbow, M. Gosz, Mechanics of Materials, 23(4), p311-321, (1996)

[Dup90] V. Dupuis, M.F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch and B. Vidal. J. Appl. Phys. 68(7), p3348-3355 (1990)

[Dup91] V. Dupuis, M.F. Ravet, C. Tete, M. Piecuch and B. Vidal. Appl. Surf. Sci. 46(1-4), p398-405 (1990)

[Erk00] A. Erko, I. Packe, C. Hellwig, M. Fieber-Erdmann, O. Pawlizki, M. Veldkamp, W. Gudat, AIP Conf. Proc. 521, p415-418 (2000)

[Ewa62] P.P. Ewald, Fifty Years of X-Ray Diffraction, Glasgow (Scotland) IUCr (1962) (http://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction)

[Fai05] H. Faïk-Etienne, Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2005) (http://toulouse-theses.enseeiht.fr/notice/view/oai%253AGenericEPrints%253A45/doc/0)

[Fei01] T. Feigl, H. Lauth, S Yulin, N. Kaiser, Microelec. Eng., 57-58, p3-8 (2001)

[Fin97] M. Finot, I.A. Blech, S. Suresh, H. Fujimoto, J.Appl.Phys.,81(8), p3457-3464 (1997)

[FSL] données extraites de FSlite – FactSage light metal alloy databases (http://www.factsage.cn/)

[Fre01] J.M. Freitag, B.N. Clemens, J. Appl. Phys., 89(2), p1101-1107 (2001)

[Fro90] H.J. Frost, C.V. Thompson, D.T. Walton, Acta Met. et Mat., 38(8), p1455-1462 (1990)

[Gui64] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris (1964)

[Gup03] A. Gupta, C. Meneghini, A. Saraiya, G. Principi D.K. Avasthi, Nucl. Instr. & Meth. In Phys. Res. B, 212, p558-464 (2003)

[Hau91] T. Haubold, W. Kraus, H.Glaiter, Phil. Mag. Letters, 63 (4), p245-247 (1991)

[He90] X-C. He, H-S. Shen, Z-Q. Wu, J. Appl. Phys., 67(7), p3481-3484, (1990)

[Hen82] B.L. Henke, P. Lee, T.J. Tanaka, R.L. Shimabukuro, B.K. Fujikawa, Atomic Data and Nuclear Data Tables, 27(1), 1-144 (1982)

[Hen93] B.L. Henke, E.M. Gullikson, J.C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tab., 54 (2), p181-342 (1993).

[Hoo94] W.W. v.d. Hoognehof, D.K.G de Boer, Surf. & Interfac. Analysis, 22, p572-575 (1994)

[Hol89] K. Holloway, K.B. Do, R. Sinclair, J. Appl. Phys, 65(2), p474-480 (1989)

[Hou86] P. Houdy, V. Bodart, C. Hily, P. Ruterana, L. Nevot, M. Arbaoui, N. Alehayne, R. Barchewitz, Proc. SPIE, 733, p389 (1986)

[Hul19] A. W. Hull, J. Am. Chem. Soc. 41, p1168-1195 (1919)

[Ish02] M. Ishino, O. Yoda, Y. Haishi, F. Arimoto, M. Takeda, S. Watanabe, S. Ohnuki, H. Abe, Jpn. J. Appl. Phys., 41(5A), p3052-3056 (2002)

[Jam65] R.W. James, The optical principles of diffraction of X Rays, Cornell Univ. Press, New York (1965)

[Jer93] M. Jergel, E. Majkova, S. Luby, J. Phys. IV, 3(C8), p337-340 (1993)

[Jer97] M. Jergel, V. Holy, E. Majkova, S. Luby, R. Senderak, J. Appl. Cryst. ,30(2), p642-646 (1997)

[Jer98] M. Jergel, V. Holy, E. Majkova, S. Luby, R. Senderak, H.J. Stock, D. Menke, U. Kleineberg, U. Heinzmann, Physica B, 253(1-2), p28-39 (1998)

[Kar05] T. Karabacak, P-I. Wang, G-C. Wang, T-M. Lu, Thin Solid Films, 493(1-2), p293-296 (2005)

[Kes04] M.J.H. Kessels, J. Verhoeven, A. E. Yakshin, F. D. Tichelaar, F. Bijkerk, Nucl. Inst. & Meth. Phys.Res. B, 222(3-4), p484-490 (2004)

[Kes05] M.J.H. Kessels, J. Verhoeven, F.D. Tichelaar and F. Bijkerk, Surf. Sci., 582(1-3), p227-234 (2005)

[Kes06] M.J.H. Kessels, J. Verhoeven, F.D. Tichelaar and F. Bijkerk, Surf. Sci., 600(6), p1405-1408 (2006)

[Kaw99] H. Kawanowa, Y. Gotoh, J. Cryst. Growth, 197(1-2), p163-168 (1999)

[Kor91] J.B. Kortright, St. Joksch, E. Ziegler, J. Appl. Phys., 69(1), p168-174 (1991)

[Kon88] D.C. Koningsberger, R. Prins, X-ray Absorption, Principles, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, John Wiley & Sons, New York, , ISBN 0-471-87547-3 (1988)

[Kru06] R.W.E. van de Kruijs, E. Zoethout, A.E. Yakshin, I. Nedelcu, E. Louis, H. Enkisch, G. Sipos, S. Muellender,F. Bijkerk, Thin Solid Films , 515(2), p430-433 (2006)

[Lar06] C. Largeron, E. Quesnel, J. Thibault, Phil. Mag. 86(19), p2865-2879 (2006)

[Lee81] P. Lee, Opt. Com. 37(3), p159-142 (1981)

[Lee04] K-H. Lee, J-K. Yoon, J-K. Lee, J-M. Doh, K-T. Hong, W-T. Yoon, Surf. & Coat. Techno., 187(2-3), p146-153 (2004)

[Mar90] J. Marfaing, W Marine, B. Vidal, M. Toulemonde, M.H. Ali, J.P. Stoquert, Appl. Phys. Lett., 57 (17), p1739-1741 (1990)

[Mar90] J. Marfaing, W. Marine, B. Vidal, M. Toulemonde, M.H. Ali, J.P. Stoquert, Appl. Surf. Sci., 46(1-4), p422-426 (1990)

[Mel06] E. Meltchakov, V. Vidal, H. Faïk, M-J. Casanove, B. Vidal, J. Phys.: Condens. Matter, 18(13), p3355-3365 (2006)

[Mic05] A.G. Michette, S.J. Pfauntsch, A. Erko, A. Firsov, A. Svintsov, Optics Communications, 245(1-6), p249-253 (2005)

[Miy98] H. Miyatake, T. Nishioka, H. Ito, H. Koyama, S. Kawazu, Appl. Surf. Sci., 33-34, p160-166 (1988)

[Mod03] M.H. Modi, G.S. Lodha, M. Nayak, A.K. Sinha, R.V. Nandedkar, Physica B, 325(1-4), p272-280 (2003)

[Ned07] I. Nedelcu, R.W.E. van de Kruijs, A.E. Yakshin, F. Bijkerk, Phys. Rev. B, 76(24), 245404 (2007)

[Nev80] L Nevot, P. Croce, Rev. Phys. Appl., 15(3), p761-779 (1980)

[Osl] www.sinopt.com

[Par54] L.G. Parrat, Phys. Rev. 95(2), p359-369 (1954)

[Pet87] A.K. Petfordlong, M.B. Stearns, C.H. Chang, S.R. Nutt, D.G. Stearns, N.M. Ceglio, A.M. Hawryluk, J. Appl. Phys., 61(4), p1422-1428 (1987)

[Pui91] E.J. Puik, M.J. van der Wiel, H. Zeijlemaker, J. Verhoeven, Appl. Surf. Sc., 47(3), p251-260 (1991)

[Put02] M. Putero-Vuaroqueaux, H. Faïk, B. Vidal, J. Phys. : Condens. Matter 14(39), p8955-8968 (2002)

[Rut89] P. Ruterana, J-P. Chevalier, P. Houdy, J. Appl. Phys. 65(10), p3907-3913 (1989)

[Rad04] N. Radic, A. Tonejc, J. Ivkov, P. Dubcek, S. Bernstorff, Z. Medunic, Surf. & Coat. Tech., 180-181, p66-70 (2004)

[Sch94] R. Schlatmann, C. Lu, J. Verhoeven, E.J. Puik, M.J. van der Wiel, Appl. Surf. Sc., 78(2), p147-157 (1994)

[Sal96] T. Salditt, D. Lott, T.H. Metzger, J. Peisl, G. Vignaud, J.F. Legrand, G. Grübel, P. Hoghoi, O. Schärpf, Physica B, 221(1-4), p13-17 (1996)

[Sav92] D.E. Savage, N. Schimke, Y.H. Phang, M.G. Lagally, J. Appl. Phys., 71(7), p3283-3293 (1992)

[Sla91] J.M. Slaughter, A. Shapiro, P.A. Kearney, C.M. Falco, Phys. Rev. B, 44(8), p3854-3863 (1991)

[Spi72] E. Spiller, Appl. Phys. Lett. 20(9), p365-367 (1972)

[Spi88] E. Spiller, P. Dhez and C. Weisbuch Eds, “Multilayer optics for soft X-rays” in Physics, Fabrication, and Applications of Multilayered Structures, Plenum, New York (1988)

[Ste91] D.G. Stearns, R.S. Rosen, S.P. Vernon, J. Vac. Sc. & Tech. A, 9(5), p2662-2669 (1991)

[Ste90] D.G. Stearns, M.B. Stearns, Y. Cheng, J.H. Stith, N.M. Ceglio, J. Appl. Phys 67(5), p2415-2427 (1990)

[Ste95] E.A Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yacoby, D. Haskel, Physica B. 117, p117-120 (1995)

[Voo98] H.J. Voorma, E. Louis, N.B. Koster, F. Bijkerk, J. Appl. Phys., 83(9) p4700-4708 (1998)

[Vil04] P. Villain, P. Beauchamp, K.F. Badawi, P. Goudeau, P.O. Renault, Scripta Mat., 50(9), p1247-1251, (2004)

[Vin77] A.V. Vinogradov, B.Y. Zeldovich, Appl. Opt. 16(1), p98-93 (1977)

[Vin93] T.J. Vink, W. Walrave, J.L.C. Daams, G. Dirks, M.A.J. Somers, K.J.A. van den Aker, J. Appl. Phys. 74(2), p 988-995 (1993)

[Vid78] B.A. Vidal, J. Marfaing, P. Dhez, SPIE Proc., V1019, Thin Films Techn. III, p 148-153(1978)

[Vid84] B. Vidal, P. Vincent, Appl. Opt. 23(11), p1794-1801 (1984)

[Vid89] B. Vidal, J. Marfaing, J. Appl. Phys., 65(9), p3453-3458 (1989)

[Vid91] B. Vidal, J. Marfaing, Optic. Engin., 30 (5), p636-640 (1991)

[Wil99] A.J.C. Wilson, E. Prince, International tables for crystallography C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London (1999)

[Win95] D.L. Windt, W.L.Brown, C.A. Volkert, W.K. Waskiewicz, J. Appl. Phys., 78(4), p2423-2430 (1995)

[Win99] D.L. Windt, J. Vac. Scie. & Tech. B, 17(4), p1385-1389 (1999)

[Win00] D.L. Windt, J. Vac. Sci. Technol. A, 18(3), p980-991 (2000)

[Yak95] A.E. Yakshin, I.I. Khodos, I.M. Zhelezniak, A.I. Erko, Opt. Com., 118(1-2), p133-142 (1995)

[Yam92] M. Yamamoto, T. Namioka, Appl. Optics, 31(10), p1622-1630 (1992)

Titre: Multicouches tungstène-silicium pour les optiques RX à 0,154 nm : Etude de la structure interfaciale et mise en forme.

Résumé :
Ce travail de thèse porte sur la mise en œuvre d'optiques focalisantes à base de multicouches tungstène-silicium réalisées par pulvérisation cathodique RF pour la longueur d'onde 0,154 nm qui correspond à la raie Kα du cuivre. Ce travail a montré la faisabilité de telles optiques avec un gradient de période allant de 1,8 nm à 2,2 nm et pouvant fonctionner avec des angles d'incidence élevés de l'ordre de 2 degrés.
L'étude des spectres de réflectivité, de diffraction et, de fluorescence et de structure fine d'absorption excitées par onde stationnaire (GIXA : glancing-incidence X-ray Analysis et SWEXAFS : Standing Wave Extended X-Ray Absorption Fine Structure) a permis de caractériser la structure des couches et de la structure interfaciale des systèmes W/Si et de définir un modèle structural pour les multicouches dépendant de la quantité de tungstène déposée. Ce modèle permet d'expliquer la perte de réflectivité des multicouches à faible épaisseur par la présence d'une couche de mélange aux interfaces.
Nous avons également étudié la mise en forme de ces optiques adaptées à une source de laboratoire et permettant d'obtenir un faisceau convergent. L'utilisation de la contrainte résiduelle comme outil de mise en forme a été étudiée comme alternative à une courbure mécanique.

Mots clefs :
MULTICOUCHES - TUNGSTENE – SILICIUM – OPTIQUES RX – REFLECTIVITE - FLUORESCENCE – INTERFACES

Title : Tungsten-silicon multilayers for X-Ray optics at 0.154 nm: Evaluation of interfacial structure and methods for shaping the substrate.

Abstract :
This thesis focuses on the implementation of X-ray focusing optics based on tungsten-silicon multilayer produced by RF sputtering for the wavelength 0.154 nm corresponding to the Kα line of copper. This work has demonstrated the feasibility of such optics with a gradient in period ranging from 1.8 nm to 2.2 nm and operating with high angles of incidence of about 2 degrees.
Reflectivity, diffraction, fluorescence, and absorption fine structure excited by standing waves (GIXA: glancing-incidence X-ray analysis and SWEXAFS: Standing Wave Extended X-Ray Absorption Fine Structure) have been used to caracterize the layers structure and the interfacial structure in the W/Si system. A structural model for multilayers depending on the tungsten quatity deposited has been developed. This model can explain the loss of reflectivity of thin multilayers by the presence of chimically diffuse interfaces.
We have also studied methods for shaping the optics adapted to a laboratory source and yielding a convergent beam. The use of the residual stress as a tool for shaping has been studied as an alternative method to mechanical bending.

Keywords :
MULTILAYERS – TUNGSTEN – SILICON – X-RAY OPTICS – REFLECTIVITY – FLUORESCENCE – INTERFACES