



HAL
open science

Fabrication par ablation laser et caractérisation de couches minces de matériaux utilisables pour la fabrication de multicouches pour les optiques x-uv .

Philippee Macquart

► **To cite this version:**

Philippee Macquart. Fabrication par ablation laser et caractérisation de couches minces de matériaux utilisables pour la fabrication de multicouches pour les optiques x-uv .. Optique [physics.optics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1990. Français. NNT: . pastel-00714192

HAL Id: pastel-00714192

<https://pastel.hal.science/pastel-00714192>

Submitted on 3 Jul 2012

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

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

**THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS XI
CENTRE D'ORSAY**

SPECIALITE:

OPTIQUE ET PHOTONIQUE

PRESENTEE PAR

MACQUART Philippe

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR EN SCIENCES

**SUJET DE LA THESE: FABRICATION PAR ABLATION LASER ET
CARACTERISATION DE COUCHES MINCES DE MATERIAUX
UTILISABLES POUR LA FABRICATION DE
MULTICOUCHES POUR LES OPTIQUES X-UV**

SOUTENUE LE 11 JUILLET 1990

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

M. C. IMBERT PRESIDENT

M. R. BENATTAR EXAMINATEUR

M. J.P. CHAUVINEAU

M. D. GIVORD

M. A. MALHERBE

MACQUART Philippe

TITRE : Fabrication par ablation laser et caractérisation de couches minces de matériaux utilisables pour la fabrication de multicouches pour les optiques X-UV.

RESUME

Par évaporation sous vide avec un laser pulsé, on se propose de fabriquer des couches minces de matériaux variés et des multicouches utilisables pour la réalisation de miroirs à rayons X-UV; les paramètres déterminants pour la réflectivité des empilements que nous essayons d'améliorer sont: la pureté, l'homogénéité d'épaisseur, la compacité et la planéité des interfaces des différentes couches obtenues.

Nous avons mis en place un dispositif qui utilise un laser Nd-YAG pulsé ayant une densité de puissance au niveau de la cible supérieure à 100 millions de Watt par centimètre carré. Un déplacement dans deux directions orthogonales assure un balayage uniforme du faisceau sur la cible. L'épaisseur des couches est contrôlée pendant le dépôt par une micro-balance à quartz. L'ensemble est géré par un microordinateur permettant le pilotage automatique de la fabrication de couches simples et multicouches.

Pour la plupart des matériaux étudiés, les couches minces fabriquées ont la densité du matériau massif. La rugosité aux interfaces (C sur W par exemple) est souvent meilleure que celle obtenue dans le cas d'une évaporation thermique classique. Il reste à résoudre les problèmes d'homogénéité d'épaisseur que nous avons mis en évidence. Les projections de gouttelettes de matériau durant l'évaporation posent un problème, particulièrement aigu dans le cas du silicium, où la surface des couches présente des aspérités sous forme de gouttelettes solidifiées.

Mots clés: évaporation laser, couches minces, multicouches, réflexion X rasants, rugosité.

"LA CONNAISSANCE AUGMENTE LE MYSTERE"

Bernardo BERTOLUCCI

Monsieur le Professeur IMBERT m'a accueilli à l'Institut d'Optique, et m'a fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse; je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie très vivement Monsieur CHAUVINEAU qui a dirigé ces travaux avec toute sa disponibilité et l'aide bienveillante et efficace qu'on lui connaît.

Je souhaite exprimer aussi ma reconnaissance à Messieurs BENATTAR, GIVORD, MALHERBE qui m'ont fait l'honneur d'être membres du jury.

Je tiens à dire combien j'ai pu apprécier la collaboration amicale et efficace du personnel des laboratoires de Messieurs CHAUVINEAU et MARIOGE. J'ai beaucoup appris de Madame VALIERGUE à qui j'envoie des remerciements particuliers. Merci à C. MARLIERE, mon voisin de bureau qui a pu me supporter durant cette période d'étude. Madame GALTIER a tiré patiemment toutes les épreuves photographiques de cette thèse, je la remercie. J'ai bénéficié des connaissances et du travail de F. BRIDOU, B. PARDO en ce qui concerne les études par réflexion de rayons X rasants et de J. CORNO pour la mise au point du programme de conduite de l'expérience. Je les remercie tous très chaleureusement.

Enfin je tiens à exprimer mes remerciements aux ateliers de dessin et de mécanique pour la construction de l'expérience et à Madame DELMOTTE qui a reproduit cette thèse.

SOMMAIRE

I) INTRODUCTION

- Situation du sujet
- Généralités sur l'interaction laser-matière

II) CONCEPTION ET MONTAGE DU DISPOSITIF.

- a) Enceinte à vide
- b) Choix et montage du laser Nd-YAG
- c) Réalisation du système optique de transport du faisceau
- d) Fabrication du miroir de renvoi
- e) Réalisation d'un porte-cibles translatable
- f) Contrôle des épaisseurs par une micro-balance à quartz

III) MISE AU POINT DU DISPOSITIF

- a) Protection du miroir de renvoi contre les dépôts
- b) Détermination de la densité de puissance moyenne au niveau de la cible
- c) Balayage de la cible par le faisceau lumineux
- d) Automatisation des expériences

IV) FABRICATION DES COUCHES.

- a) Techniques expérimentales.
 - Nature et nettoyage du substrat.
 - Pression résiduelle et température pendant l'expérience.

b) Etude de la vitesse de dépôt en fonction de la densité de puissance.

- Expérience.
- Résultats.
- Influence de la lame protectrice du miroir sur la vitesse d'évaporation.
- Dissymétrie de la courbe de la vitesse de dépôt.

V) CARACTERISATION DES COUCHES.

V-1) Méthodes

a) Réflectométrie de rayons X rasants.

- Principe de la mesure
- Dispositif expérimental
- Analyse des résultats
 - * Densité
 - * Mesure de l'épaisseur
 - * Détermination de la rugosité

b) Diffractomètre à rayons X

- Principe de la mesure
- Analyse des résultats

c) Microscopie électronique en transmission

- Analyse des résultats

V-2) RESULTATS

1) Variation de l'épaisseur de la couche déposée en fonction de la position sur le substrat.

a) Calcul

- Cas d'une évaporation isotrope

α) Source ponctuelle

β) Source plane de petites dimensions.

b) Mesures

α) Distribution d'épaisseur d'une couche de tungstène:

* Dans le plan perpendiculaire au plan d'incidence

* Dans le plan d'incidence

β) Distribution d'épaisseur d'une couche d'or

2) Structure des couches

a) Compacité

b) Structure cristallographique

c) Rugosité de surface et d'interface

c-1) Mesure de la rugosité superficielle sur des couches de W, Ni, Rh, C

c-2) Rugosité des interfaces dans les multicouches

c-3) Influence du dépôt de tungstène sur la rugosité apparente du substrat

VI) Cas particulier du silicium.

- a) Analyse de la "bicouche" W/Si par réflectométrie de rayons X rasants.
- b) Etude de l'accrochage du silicium sur le tungstène.
 - b-1) Dispositif expérimental
 - b-2) Principe de la spectrométrie AUGER
 - b-3) Analyse quantitative en spectroscopie AUGER

 - b-4) Etude expérimentale comparative du dépôt de silicium sur des sous-couches de carbone et de tungstène.

VII) CONCLUSION

I) INTRODUCTION

- Situation du sujet

Les couches minces et multicouches de matériaux variés (métaux et diélectriques) sont à la base de très nombreux dispositifs de la technologie moderne, notamment en optique, en optoélectronique... La qualité des couches, facteur décisif pour les performances de ces dispositifs (filtres, circuits intégrés, superréseaux...), est largement déterminée par les conditions de fabrication.

L'objectif de l'expérience proposée est d'essayer d'améliorer les paramètres suivants : pureté, homogénéité, compacité et adhérence des couches simples, uniformité d'épaisseur et qualité des interfaces dans les empilements de couches ultra-minces; en résumé: améliorer les qualités spécifiques des couches minces destinées soit à des études fondamentales sur la physique des couches minces : effet de dimensionnalité sur la structure et les propriétés électriques, magnétiques, optiques..., soit à des applications pratiques des traitements de surface et dépôts divers pour la microélectronique (circuits, dispositifs intégrés) ou l'optique : filtres, réflecteurs, monochromateurs-réflecteurs à rayons X-UV.

Parmi les différentes techniques de croissance de matériaux, la fabrication de films minces fait appel à de nombreuses méthodes expérimentales. On peut citer les procédés d'évaporation thermique classiques: chauffage d'un creuset par effet joule, évaporation par canon à électrons et épitaxie par jet moléculaire (MBE); ou d'autres non thermiques comme le bombardement ionique qui fait appel au transfert d'énergie et de moment cinétique entre particules lors de collisions entre les ions d'un gaz et les atomes d'une cible. L'obtention de films minces par ablation laser ne peut s'intégrer totalement dans l'une ou l'autre de ces techniques; ce procédé d'évaporation peut être assimilé suivant les caractéristiques du laser à un processus thermique ou non thermique, voire même à une combinaison des deux.

L'utilisation d'une radiation laser comme source d'énergie pour vaporiser des matériaux dans le but de fabriquer des

couches minces a été rapportée pour la première fois par Smith et Turner [8] en 1965 avec un laser à rubis; d'autres expérimentateurs ont suivi en utilisant des lasers différents. Une étude systématique commença réellement dans les années 1970 pour aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes d'interaction laser-matière et de leurs conséquences sur la qualité des films obtenus. L'évaporation laser est par exemple largement utilisée aujourd'hui pour la fabrication de films minces supraconducteurs à haute T_c .

Notre laboratoire s'est spécialisé depuis de nombreuses années dans la fabrication et la caractérisation de couches minces et ultra-minces (de l'ordre de quelques nm) aboutissant ainsi à la fabrication de multicouches qui trouvent des applications nombreuses notamment pour la réalisation d'optiques susceptibles d'être utilisées dans les domaines des rayons X mous et dans l'UV.

Que ce soit pour les astrophysiciens intéressés par l'émission de rayons X par les étoiles (en particulier pour déterminer la période de rotation et la masse), ou pour l'exploitation des nouvelles sources de rayonnement (générateurs synchrotrons, plasmas créés par laser..), la demande d'optiques appropriées devient grandissante soit pour l'étude de la source elle-même, soit pour l'utilisation du rayonnement.

Les systèmes optiques à combinaisons de miroirs travaillant en incidence quasi-normale semblent accessibles aux rayons X mous compte-tenu de l'état actuel des techniques de surfacage et de traitements optiques. Ils permettent d'obtenir des aberrations plus faibles comparées à celles des systèmes optiques travaillant en incidence rasante qui ont été utilisés jusqu'à présent.

Dans le cas où l'incidence est inférieure à l'angle critique de réflexion quasi totale, le pouvoir réflecteur des miroirs doit être augmenté par le dépôt de multicouches périodiques. En effet, l'indice de tous les matériaux est proche de 1 dans le domaine X-UV. En conséquence, la réflectivité d'un diop-
tre est très faible en incidence normale; elle décroît comme λ^4 lorsque la longueur d'onde diminue. Cependant, des calculs confirmés par des résultats expérimentaux obtenus ces der-

nières années ont montré que des empilements de couches minces alternées de deux matériaux convenablement choisis permettaient d'augmenter considérablement le pouvoir réflecteur d'un miroir pour une longueur d'onde et une incidence déterminées par les caractéristiques des multicouches. On peut théoriquement obtenir des réflectivités comprises entre 0,4 et 0,8 en incidence normale pour des longueurs d'onde allant de 0,6 à 12,4 nm.

Ces calculs concernent des empilements possédant une structure idéale. Or l'épaisseur des couches est une fraction de la longueur d'onde d'utilisation, c'est à dire qu'en général elle n'est pas grande devant les distances inter-atomiques moyennes dans un solide. On conçoit donc très bien qu'à cette échelle, la forme des surfaces et des interfaces puisse s'écarter du modèle plan parfait, en considérant par exemple qu'un bon poli optique correspond à une valeur quadratique moyenne de l'amplitude des déformations de 0,5 nm. De plus, lors du processus de fabrication des couches minces, les matériaux subissent une évaporation et une condensation en présence d'une atmosphère résiduelle dont certaines composantes - oxygène, vapeur d'eau - risquent de modifier la nature du dépôt, donc son indice optique.

La pureté des matériaux déposés et la structure des couches sont donc des facteurs déterminants pour la réflectivité des empilements.

De plus il a été démontré [23] que l'énergie cinétique des particules évaporées jouait un rôle important dans la qualité des couches minces obtenues. En effet, il est montré dans cet article que la mobilité des particules incidentes croît avec leur énergie cinétique ce qui a pour effet de réduire la rugosité de surface et la porosité des couches fabriquées.

L'évaporation sous vide par faisceau laser pulsé permet d'obtenir des faisceaux de particules dont les caractéristiques physiques (énergie et composition) sont différentes de celles des faisceaux obtenus par évaporation thermique classique. Cette technique paraît être intéressante pour atteindre l'objectif fixé. En effet dans le cas d'un laser pulsé les densités de puissance sur la cible sont de l'ordre de 10^{+6} à 10^{+9} W/cm² (régime plasma). Compte-tenu des spécificités de l'ablation laser,

espérons améliorer la qualité des couches minces obtenues en augmentant la compacité des couches et en diminuant la rugosité aux interfaces.

Techniques expérimentales

Des densités de puissance inférieures à 10^{+6} W/cm² obtenues avec des lasers en mode continu produisent le même effet que les évaporations thermiques classiques (canon à électrons / creuset) [1],[2].

Une différence importante avec les autres techniques d'évaporation classiques tient au fait que la plus grande partie du dispositif d'évaporation se trouve à l'extérieur de l'enceinte de travail. Cela minimise le nombre d'objets à l'intérieur du bâti ultra-vide qui peuvent être réduits à une cible et à un substrat.

Le tableau suivant résume les différents types de lasers utilisés actuellement pour l'évaporation sous vide.

type de laser	longueur d'onde (μm)	spécifications
CO ₂ (TEA)	10,6	haute densité d'énergie par impulsion
CO ₂ (CW)	10,6	puissance continue de 100 W max.
Nd-YAG Q switched	1,06	pulsé (10 ns) énergie moyenne
Nd-YAG (CW)	1,06	puissance moyenne de 100 W en continu
Excimer Xe, Kr, Ar	(ultra-violet)	pulsé énergie moyenne

En ce qui concerne notre étude, nous nous sommes attachés à préparer des couches (voire des multicouches) métalliques dans le but de fabriquer des miroirs à rayons X. Les matériaux étudiés sont les suivants: CARBONE, NICKEL, SILICIUM, RHODIUM, TUNGSTENE. Le tableau ci-dessous résume les publications antérieures sur la fabrication de couches minces de ces différents métaux par ablation laser.

matériau évaporé	type de laser utilisé	fabrication de films minces
CARBONE	CO ₂ (cw)	oui
	CO ₂ (TEA)	non
NICKEL	Nd verre relaxé	oui [11]
RHODIUM		
SILICIUM	CO ₂ TEA PULSE	oui
	KrF excimer pulsé	oui
	Nd YAG pulsé	oui
	Rubis, pulsé	non
	CO ₂ (cw)	oui
TUNGSTENE	Rubis, pulsé	oui [10]
	Nd verre pulsé	oui [9]

Les conditions de fabrication de ces films minces

Dans tous les cas précédents, le bâti d'évaporation de couches minces par laser utilise, dans le principe, le même montage. Schématiquement on a :

- une cloche à vide ou à ultra-vide dans laquelle se trouve le matériau à évaporer et le substrat sur lequel on recueille le film mince.

- un laser, placé à l'extérieur de l'enceinte, qui envoie le faisceau lumineux dans la cloche à vide au travers d'un hublot transparent pour la longueur d'onde de la radiation émise.

- on réalise généralement un balayage du faisceau sur la cible, par déplacement du faisceau ou de la cible, ou par une combinaison des deux, de façon à obtenir une érosion uniforme d'une surface grande par rapport à la surface éclairée à chaque impulsion du laser afin d'éviter la formation de cratères préjudiciables à l'uniformité du dépôt.

Dans certains cas, la cible et le faisceau laser sont tous les deux immobiles. Une seule impulsion laser (soit de quelques ns à quelques ms) évapore suffisamment de matériau pour la fabrication d'une couche mince de très faible épaisseur [9] [10].

Caractérisation des couches minces obtenues

Nous savons très peu de choses sur les caractéristiques intrinsèques des couches minces de tungstène obtenues par évaporation laser. En effet, la littérature nous donne seulement une approche qualitative [9],[10]. On sait simplement par ces deux publications qu'il est possible d'obtenir des films dont la composition paraît être celle du matériau massif. Les méthodes de caractérisation utilisées sont essentiellement la microscopie électronique en transmission et la diffraction d'électrons.

Desserre et Eloy [11] , quelques années plus tard, constatent l'évaporation congruente d'une cible métallique (Ni_3Mn), la caractérisation des films obtenus se faisant par fluorescence X ou microscopie électronique. Quant au rhodium,

nous n'avons pas relevé de publication caractérisant des couches minces de rhodium obtenues par ablation laser.

Les couches de carbone fabriquées sont caractérisées par diffraction d'électrons et microscopie électronique à balayage [13]; De récents articles [33] montrent que, dans certaines conditions de fabrication (densités de puissance élevées), les couches de carbone fabriquées présentent des liaisons de type "diamant". La caractérisation de telles structures se fait par effet Raman.

Parmi les différents métaux étudiés, le silicium a donné lieu au plus grand nombre de publications: l'application des couches minces de silicium à l'électronique n'est pas étrangère à cet état de fait. On insiste sur la possibilité d'obtention de taux d'évaporation élevés (de l'ordre de 10 $\mu\text{m/s}$) [14], et surtout sur la distribution des vitesses d'éjection des différents ions dérivés du silicium [16]. Il faut noter que dans la plupart des cas, les expérimentateurs ont été soumis au problème de projection de gouttelettes venant altérer la qualité des couches minces obtenues par évaporation laser.

- Généralités sur l'interaction laser-matière

Le but de ce paragraphe n'est pas l'étude détaillée de l'interaction laser-matière donc la description qui va suivre s'appuie principalement sur les travaux de Herziger, Krokhin, et Desserre et Eloy [11], [28], [31]. L'objet de ces travaux est d'établir des modèles mathématiques décrivant l'interaction laser-matière.

Cette description des phénomènes physiques se produisant lors de l'interaction laser-matière est tout à fait qualitative, et pour une étude plus approfondie on peut renvoyer le lecteur aux références [28],[29],[30],[31].

La radiation laser est focalisée sur la cible comme le montre la figure I-1. Dans notre cas la durée de l'interaction est de quelques ns par impulsion de quelques centaines de mJ sur une surface de 3 ou 4 mm² au niveau de la cible, ce qui correspond à des densités de puissance, notées I , comprises entre 10^7 et quelques 10^9 W/cm².

On conçoit que les traitements classiques de propagation de la chaleur dans un solide ne puissent pas s'appliquer pour de telles densités de puissance qui induisent dans la cible des taux d'échauffement et de refroidissement de l'ordre de 10^8 à 10^{14} °C/s.

Pour comprendre les différentes étapes de l'interaction, on définit une densité de puissance critique I_c au delà de laquelle il y a formation du régime plasma. Tant que la densité de puissance de la radiation incidente ne dépasse pas cette valeur critique, le traitement analytique basé sur l'équation de propagation de la chaleur en trois dimensions peut être appliqué avec des paramètres dépendant de la température et du matériau considérés (conductivité, diffusivité, chaleur spécifique...). L'absorption A , pour une longueur d'onde donnée, est une constante optique caractéristique de la cible. Ce coefficient A , voisin de 0 pour les faibles densités de puissance, pour les matériaux et la longueur d'onde de la radiation considérés ici, croît brusquement, pour une valeur de densité de puissance donnée, en atteignant très vite une valeur très proche de 1. La courbe de va-

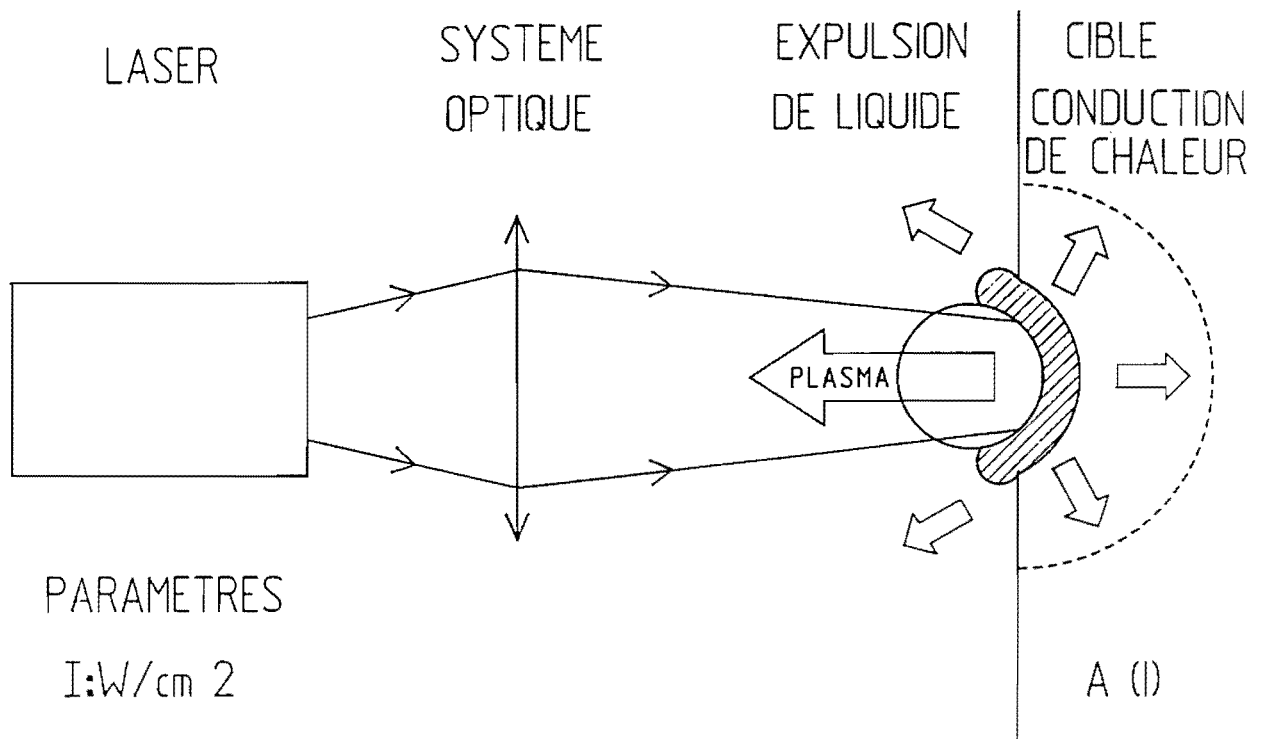


FIGURE I-1
Schéma du processus d'ablation laser

riation de A en fonction de la densité de puissance (pour le cuivre) représentée en figure I-2 a été vérifiée par Herziger [28] pour beaucoup de matériaux et la forme de cette courbe semble indépendante de la longueur d'onde. Cette absorption soudaine à la surface du matériau éclairé se trouve immédiatement suivie par la création d'un plasma.

Processus de formation du plasma laser

A la surface d'un métal, la formation du plasma débute grâce aux électrons libres qui existent au seuil d'évaporation c'est à dire quand la densité de puissance atteint la valeur critique I_C . Les quelques électrons situés dans le volume d'interaction, sont accélérés par Bremsstrahlung inverse par la radiation incidente, jusqu'à ce que leur énergie cinétique soit suffisante pour ioniser la vapeur métallique. C'est alors que la densité électronique croît exponentiellement. L'ionisation est le phénomène dominant et le processus d'avalanche d'ionisation commence (breakdown) avec pour résultat une diminution de la densité de vapeur du matériau laissant place au plasma. Le temps de montée et la valeur maximale de la densité d'électrons dépendent à la fois de la densité de puissance du laser et des différents mécanismes de pertes mis en jeu.

Les solutions de diverses équations du formalisme donné par Krokhin [31] traduisant l'interaction laser-matière montrent que pour des densités de puissance supérieures à 10^6W/cm^2 , l'énergie des électrons croît jusqu'à une valeur critique en un intervalle de temps inférieur à 10^{-8} s.

En résumé, on peut distinguer trois phases:

a) $I_V < I < I_C$

I_V : intensité seuil de vaporisation

I_C : intensité seuil de la création du plasma

Le matériau de la cible vaporisée forme un jet de vapeur omnidirectionnel donc émis aussi vers la radiation inci-

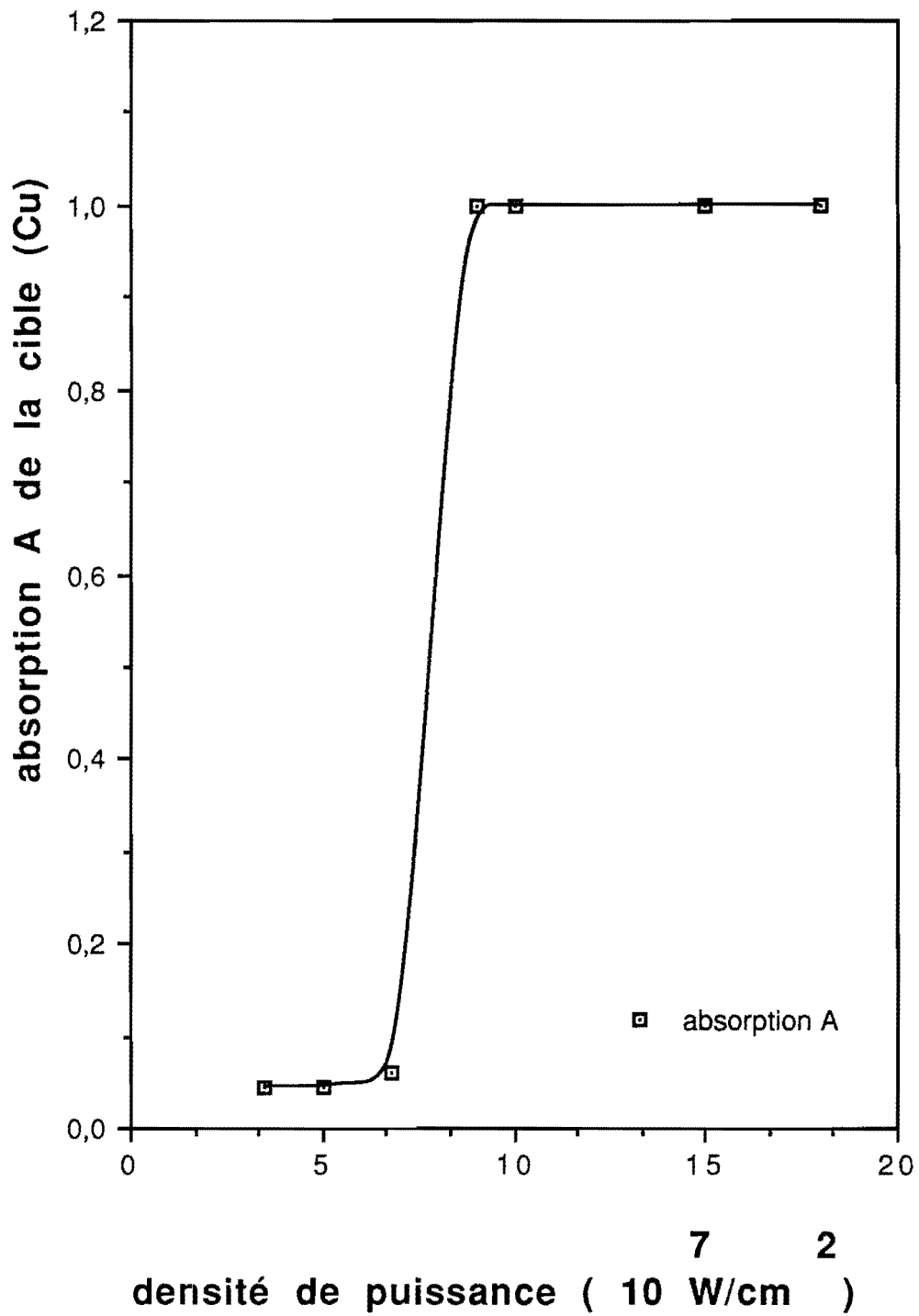


Fig I-2 : COEFFICIENT D'ABSORPTION EN FONCTION DE LA DENSITE DE PUISSANCE SUR LA CIBLE

dente. Le plasma est faiblement ionisé et encore transparent à la radiation incidente

$$b) I_b < I < I_d$$

I_d : intensité seuil de détonation

La radiation laser est partiellement absorbée par la vapeur du matériau.

$$c) I > I_d$$

La radiation laser est absorbée par le plasma en expansion. Il y a création d'une onde de choc générée par l'expansion du plasma. L'onde de choc se déplace vers la radiation incidente avec une vitesse supersonique. Comme l'absorption est élevée, la cible est complètement masquée par le plasma et l'évaporation de matériau ne peut continuer que si le plasma laisse passer une quantité d'énergie suffisante pour permettre l'ablation de la surface de la cible; ainsi le processus d'évaporation est contrôlé par le nuage de plasma plutôt que par les propriétés mêmes du laser. En outre, le plasma constitue une lentille qui change la géométrie du faisceau laser.

A de telles densités de puissance, tous les matériaux passent dans un état d'absorption totale (même les diélectriques). Les pressions locales dans le plasma sont de l'ordre de 10^{11} Pa [28]. La pression qui règne au dessus de la surface fondue de la cible a pour effet de projeter les gouttelettes de matériau fondu. Les gouttes se déposent un peu partout dans l'enceinte de travail. Herziger [28] insiste sur le fait que l'ablation créée par un laser multimode exclut toute suppression de ces gouttelettes nuisibles pour la qualité des films minces fabriqués, à cause de la répartition d'énergie non uniforme de la tache laser au niveau de la surface de la cible; il y a, par endroit, sur la surface attaquée des points plus "chauds" qui modifient très localement les conditions d'évaporation, et favorisent l'apparition de gouttelettes. Ce qui montre que pour avoir des conditions re-

productibles, il faudrait pouvoir maîtriser tous les paramètres du laser et de la cible qui influent sur les propriétés du plasma, et en premier lieu disposer d'un faisceau laser dans lequel la répartition d'énergie est la plus uniforme possible. Il faut dire que là n'était pas le but de notre étude, et nous avons subi la plupart des conséquences néfastes citées précédemment.

En régime plasma, on doit s'attendre à ce que la nature des particules émises et leur énergie soient très différentes d'une évaporation thermique classique: présence de gouttelettes plus ou moins grosses, particules chargées (ions multi chargés), d'où l'idée que les couches obtenues puissent être différentes de celles qu'on obtient en évaporation classique [14], [17], [20] [21].

II) CONCEPTION ET MONTAGE DU DISPOSITIF

a) Enceinte à vide

L'ensemble du bâti d'évaporation (photo II-1) est du type ultra-vide; le pompage primaire est assuré par une pompe à membrane associée à des pompes à zéolites; une pompe cryogénique équipée d'une vanne tiroir assure le pompage secondaire et permet d'atteindre rapidement (2 heures) un vide de l'ordre de 10^{-8} hPa, pression à laquelle nous avons généralement travaillé. La pression limite pouvant être atteinte avec étuvage est de l'ordre de 10^{-11} hPa; nous avons pensé que cette différence de pression n'aurait pas une influence déterminante sur les paramètres des couches fabriquées tels que l'épaisseur et la rugosité.

Une micro-fuite réglable a été montée sur l'enceinte à vide permettant d'établir dans la cloche des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-4} hPa pour l'évaporation d'oxydes (ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2).

Dans un premier temps le pompage secondaire de l'enceinte était assuré par une pompe ionique qui présentait l'avantage de ne pas produire de vibrations, mais n'acceptait pas les trop fortes pressions partielles d'oxygène à la différence d'une pompe cryogénique dont nous avons équipé le bâti dans un deuxième temps. On donne ci-dessous un tableau II-1 comparant les vitesses de pompage (en l/s) des deux types de pompes pour les principaux gaz.

	EAU	AIR	HYDROGENE	ARGON
pompe ionique	400	O ₂ : 240 N ₂ : 400	800	4
pompe cryogénique	4000	1500	2500	1200

TABLEAU II-1



PHOTO II-1:

Vue d'ensemble du bâti d'évaporation

b) Choix et montage du laser Nd-YAG

Essais préliminaires

Deux modèles avaient été présélectionnés d'après leurs caractéristiques nominales en vue de l'achat d'un laser Nd-YAG. Celui-ci devait posséder des caractéristiques assez précises compte tenu des essais préliminaires avec un laser de ce type qui nous avaient permis de déterminer les paramètres importants pour l'évaporation de métaux et d'oxydes par ablation laser.

On avait constaté notamment qu'il pouvait se produire un retour vers le laser d'une partie de l'énergie du faisceau réfléchi sur la cible. Ce retour de lumière ne doit pas perturber le bon fonctionnement du laser.

Des essais d'évaporation ont été effectués grâce à un dispositif simplifié chez les deux constructeurs sélectionnés; les résultats se sont avérés satisfaisants et notre choix s'est porté finalement sur le modèle 502 DNS de la firme française BMI.

Les caractéristiques du laser sont les suivantes:

- longueur d'onde d'émission	: 1,06 μm
- largeur de raie	: 0,7 cm^{-1}
- fréquence de tir	: 30 Hz
- durée de l'impulsion	: 12 à 15 ns
- énergie maximale par coup	: 820 mJ
- diamètre du faisceau en sortie	: 7 mm
- densité d'énergie en sortie	: $1,8 \cdot 10^{+8} \text{W/cm}^2$
- divergence du faisceau	: < 5 mrd
- stabilité en énergie	: 2 %
- mode de propagation	: à profil plat

- un petit laser He-Ne installé dans la boîte du laser YAG sert à l'alignement du faisceau.

Afin de minimiser les pertes, le laser a été installé près du hublot d'entrée de la cloche, le faisceau laser étant voisin de l'axe du hublot. Le laser a été posé sur un socle de dural réglable en hauteur pour l'alignement du faisceau.

c) Réalisation du système optique de transport du faisceau

Le système optique qui transporte le faisceau du laser vers l'enceinte d'évaporation doit satisfaire à plusieurs conditions:

1) assurer une étendue maximum du faisceau au niveau du hublot d'entrée et du miroir de renvoi afin d'éviter les problèmes de destruction due à la forte densité d'énergie.

2) obtenir une densité d'énergie au niveau de la lame protectrice suffisamment élevée pour permettre la réévaporation du matériau dans la zone traversée par le faisceau.

3) permettre de faire varier la densité d'énergie au niveau de la cible entre $5 \cdot 10^8 \text{W/cm}^2$ à $4,5 \cdot 10^9 \text{W/cm}^2$ environ ce qui correspond à une variation dans le rapport 1 à 10 de la surface irradiée sur la cible.

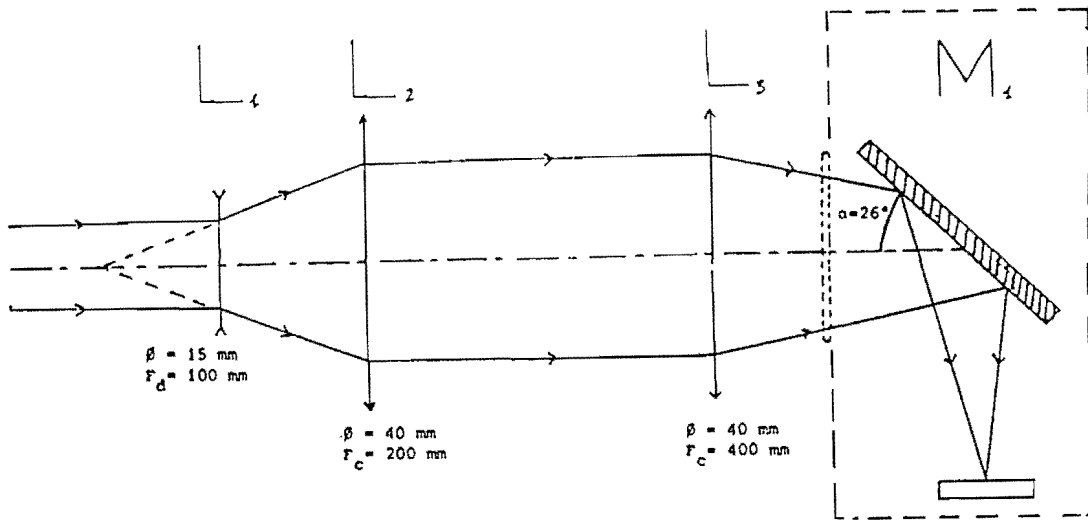
La prise en compte de ces différents paramètres nous a conduit dans un premier temps à construire une combinaison optique formée d'un expasseur de faisceau ayant pour but d'agrandir le diamètre du faisceau afin d'éviter la trop grande concentration d'énergie au niveau du hublot et du miroir. La dernière lentille L3 (fig II-1) se déplaçait le long de son axe optique, permettant ainsi de faire varier la densité d'énergie au niveau de la cible. Nous nous sommes aperçus lors de certaines expériences, notamment dans le cas de l'évaporation de tungstène qui nécessite une densité d'énergie élevée, que la concentration d'énergie au niveau de la lame protectrice du miroir était telle qu'elle altérait la transmission de cette lame qui présentait ensuite une forte diffusion ce qui entraînait des fluctuations de la densité d'énergie sur la cible pendant la durée de l'expérience.

Ceci nous a amené à concevoir un autre système optique constitué seulement d'une lentille divergente (toujours pour élargir le diamètre du faisceau dans un rapport 2) et d'une lentille convergente (cf fig II-2, photo II-2). La plage de variation de la densité d'énergie est plus importante, et répond à la condition (3), ce qui était souhaitable pour l'évaporation d'oxydes, mais cette fois la densité d'énergie n'est plus suffisante



PHOTO II-2

Systeme optique de transport du faisceau



..... hublot
 ----- enceinte à vide

Figure II-1

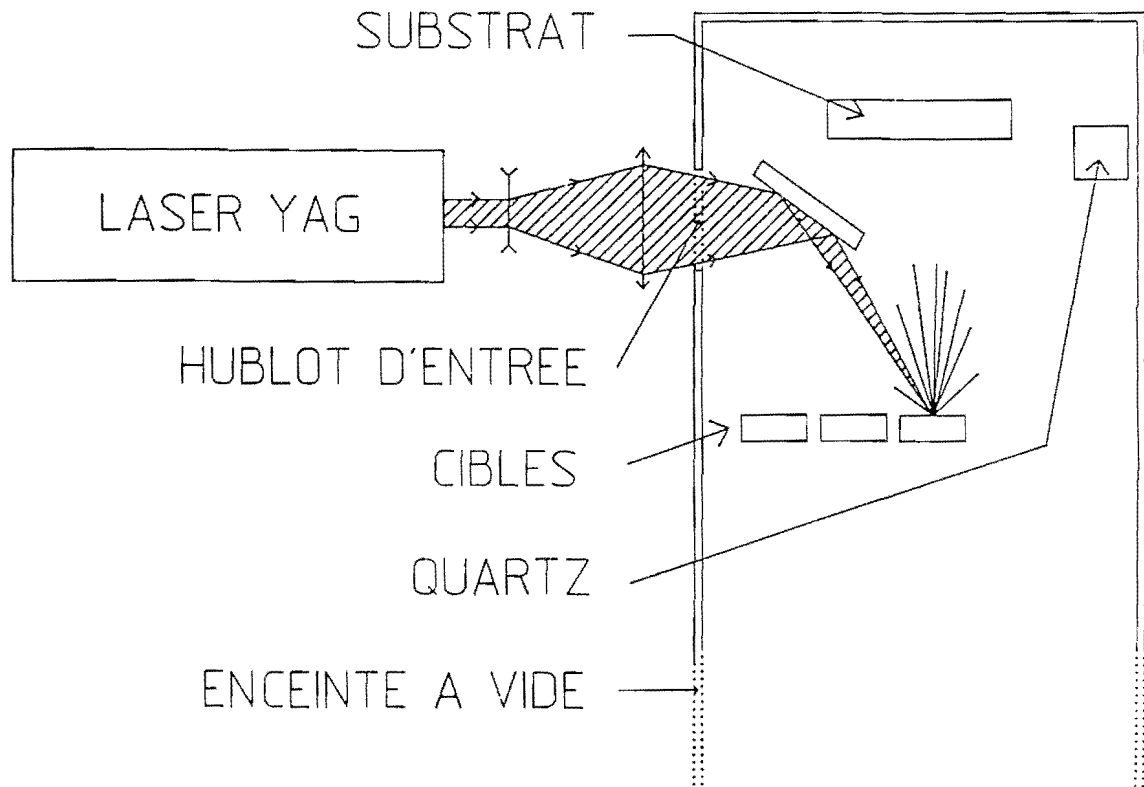


Figure II-2

pour réévaporer le matériau sur la lame protectrice.

Pour satisfaire de nouveau la condition (2) nous avons adopté la solution suivante: déplacer à intervalles de temps réguliers la lame protectrice dans son plan, devant un cache, pour garantir une bonne transparence de la lame de verre malgré le dépôt. On observe ainsi une diminution de la vitesse d'évaporation n'excédant pas 20 % à la fin de chaque intervalle. La course de la translation est de 50 mm ce qui, compte tenu des dimensions du faisceau au niveau de la lame (environ 15 mm), permet d'effectuer quatre déplacements au cours d'une même expérience. A chaque expérience on change la lame qui est un rectangle de 50*35 mm découpé dans du verre de type "float glass" (verre à vitre) de 3 mm d'épaisseur.

d) Fabrication du miroir de renvoi

Le faisceau après son entrée dans la cloche au travers d'un hublot transparent est dévié vers la cible par un miroir plan de 60 mm de diamètre. Plusieurs matériaux ont été testés pour la réalisation de ce miroir dont les deux principales caractéristiques doivent être les suivantes: avoir un coefficient de réflexion élevé et une bonne tenue au flux laser. Le tableau II-2 ci-dessous donne le coefficient de réflexion à 1.06 μm pour les trois matériaux testés [5],[6].

	Cuivre	Or	Inox
matériau massif poli	90.1 %		# 65 %
matériau déposé par évaporation	98.1 %	98.2 %	

TABLEAU II-2
COEFFICIENT DE REFLEXION POUR 1.06 μm (incidence normale)

Nous avons déposé de l'or en couches minces d'épaisseur voisine de $0.06 \mu\text{m}$ sur des disques de verre de 60 mm de diamètre. La tenue au flux laser d'un tel miroir n'est pas bonne: de petits plasmas sont apparus rapidement sur la surface éclairée par le faisceau laser aboutissant à la destruction de la couche d'or. Il semble que les points d'attaque observés correspondent à des défauts macroscopiques de la couche (piqûres, poussières...)

Un miroir d'acier inox poli a été fabriqué malgré son plus faible taux de réflexion, pour deux raisons: la facilité d'obtenir un bon poli et le faible coût du matériau; la destruction du poli de la surface fût quasi immédiate (de l'ordre de quelques secondes). Il faut sans doute attribuer ce résultat à l'absorption importante du rayonnement à $1,06 \mu\text{m}$ par l'acier inox.

Par contre le cuivre massif poli en dépit de son coefficient de réflexion sensiblement inférieur à 1 s'est révélé assez résistant. Cette dernière solution fût donc adoptée. Le cuivre poli a de plus l'avantage d'être peu onéreux et facilement renouvelable même si des précautions particulières sont à prendre lors du choix du matériau brut. En effet le cuivre provenant de plaques laminées présente des difficultés de polissage et les miroirs fabriqués ont eu une courte durée de vie. Notre choix s'est porté finalement sur des cylindres de cuivre dans lesquels sont découpés les miroirs à polir. Le miroir est donc un cylindre de 60 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur. Une bonne dissipation de l'énergie absorbée en surface vers la masse de cuivre pourrait être une explication de la bonne tenue au flux laser d'un tel miroir.

Le cuivre poli s'oxyde très facilement lors des remises à l'air entre deux manipulations; cette couche d'oxyde augmente l'absorption de la radiation laser incidente, ce qui limite la durée de vie du miroir qui reste quand même de plusieurs dizaines d'heures et permet ainsi la réalisation de plusieurs expériences dans des conditions identiques pour ce qui concerne la densité d'énergie au niveau de la cible.

e) Réalisation d'un porte-cibles translatable

Ce porte-cible a été conçu pour recevoir jusqu'à trois cibles rectangulaires de dimensions maximum 20*22*6 (mm) ou une cible ronde d'un diamètre de 50 mm. Si cela s'avérait nécessaire il a été prévu un refroidissement des cibles par un réfrigérant circulant dans un circuit interne au porte-cible; en fait au cours de nos expériences nous nous sommes aperçus que l'échauffement moyen de la cible n'était pas suffisant pour nécessiter la circulation d'un réfrigérant dans le porte-cible (tout au plus la température de la cible atteint 60° C). Toutes les pièces du porte-cible sont en acier inoxydable. Cet ensemble situé à l'intérieur de la cloche est relié au moteur pas à pas extérieur par un soufflet métallique qui permet un déplacement maximum du porte-cibles de 75 mm. cf fig II-3

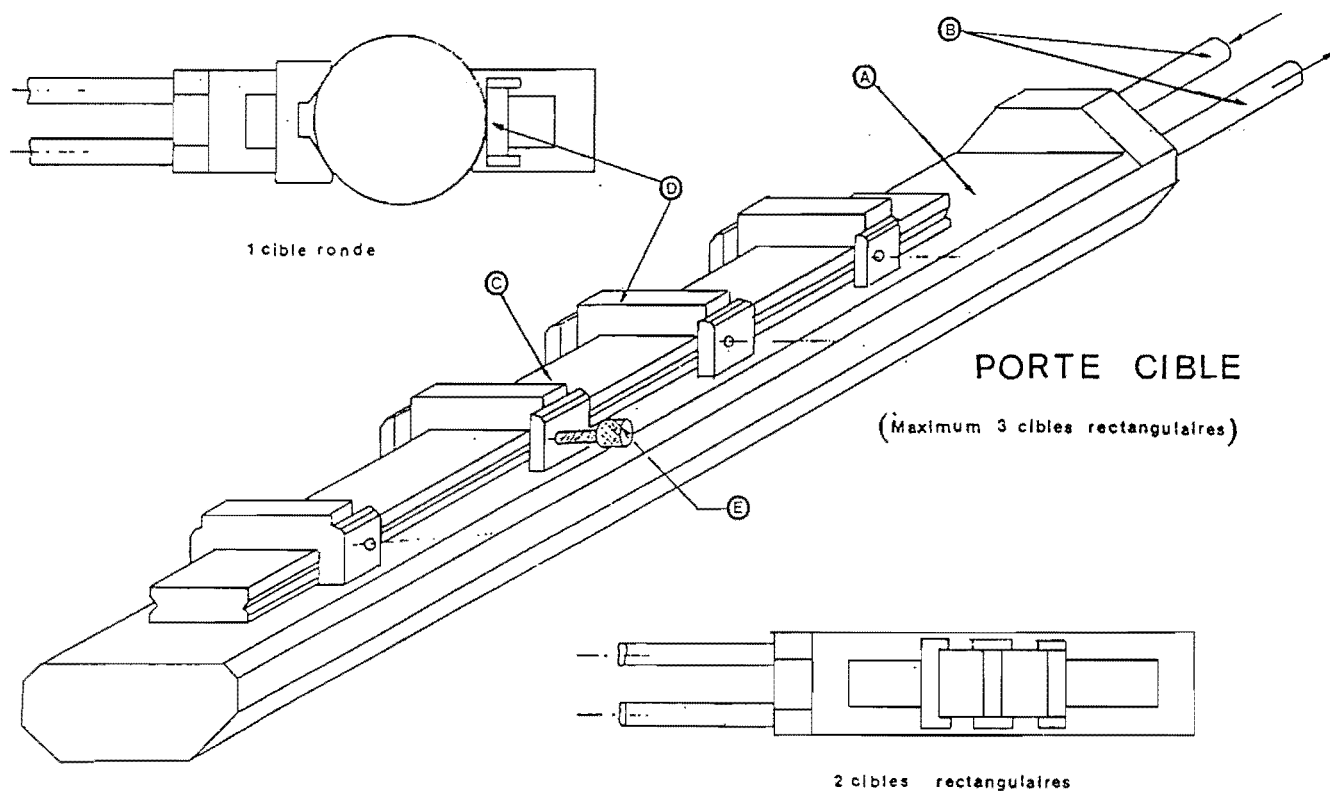


Figure II-3

f) Contrôle des épaisseurs par une micro-balance à quartz

Pour mesurer la vitesse de dépôt et l'épaisseur des couches déposées pendant les évaporations, on utilise une micro-balance à quartz oscillant. Elle est constituée d'un boîtier refroidi sous ultra-vide supportant le cristal de quartz, d'un oscillateur construit au laboratoire, et d'un fréquencemètre du commerce.

Cette balance est étalonnée en mesurant les épaisseurs des couches déposées sur les substrats, par interférométrie de rayons X rasants après chaque évaporation.

III) MISE AU POINT DU DISPOSITIF

a) Protection du miroir contre les dépôts

Sans dispositif particulier, le miroir de cuivre est exposé à l'évaporation. Nous avons constaté qu'il se dégradait du fait de la condensation des matériaux partiellement absorbant sur sa surface; de ce fait la densité d'énergie absorbée au niveau du miroir devient suffisante pour créer un plasma qui détruit rapidement le miroir.

La mise en place d'une lame de verre à faces parallèles entre le miroir et la cible semble résoudre le problème, à condition que la densité d'énergie lumineuse au niveau de la surface de la lame en regard de la cible soit suffisante pour permettre la réévaporation du matériau déposé sans entraîner la dégradation du poli de la surface. Cette condition a pu être réalisée en variant la position de la lame par rapport à la cible afin de déterminer la distance optimale.

b) Détermination de la densité de puissance moyenne au niveau de la cible

Dans le but d'automatiser les expériences, nous avons déterminé la densité d'énergie au niveau de la cible et trouvé une fonction donnant cette densité d'énergie en fonction d'un paramètre externe facilement contrôlable (par exemple la distance lentille(L3)-hublot).

Réalisation:

On remplace la cible par une couche mince d'aluminium d'environ $0.06 \mu\text{m}$ déposée sur un substrat de verre. Chaque tir provoque un trou dans la couche qui est pulvérisée localement. Les dimensions des trous sont liées à celles de la zone irradiée par le faisceau laser. En faisant des tirs pour plusieurs positions de la lentille L3, on peut déterminer de proche en proche le diamètre minimal de l'impact. A ce diamètre correspond une

distance lentille-hublot facilement mesurable. La loi qui relie la densité d'énergie à la défocalisation n'est pas une fonction simple comme on pourrait s'y attendre en théorie; les inhomogénéités de la répartition de la densité d'énergie à l'intérieur de la tache laser en sont la cause principale. Ceci nous a conduit à effectuer plusieurs séries de tirs couvrant tout le domaine de variation de la distance lentille-hublot.

La mesure de la densité d'énergie moyenne suppose la connaissance de l'énergie par tir et de la surface affectée par ce tir.

a) Un calorimètre permet d'effectuer les mesures de l'énergie moyenne par tir; La puissance du laser impose l'emploi d'une densité optique connue sur le trajet du faisceau pour protéger le calorimètre. Nous avons ainsi pu vérifier les données du constructeur quant à la reproductibilité en énergie des impulsions qui est de l'ordre de 1 % à 280 mJ/tir.

b) La surface irradiée est déterminée comme suit: Les impacts des différents tirs sur la couche d'aluminium sont photographiés avec un grandissement approprié et connu. Chaque image d'impact est découpée le plus précisément possible; la masse du cliché obtenu est directement proportionnelle à la surface de la zone affectée par l'ablation laser. On a pu ainsi déterminer pratiquement la loi de variation de la densité d'énergie en fonction d'une distance réglable à volonté. Trois polynômes de lissages partageant la plage de variation en trois intervalles ont été nécessaires pour reproduire le plus fidèlement possible sous forme analytique cette loi empirique (cf figure III-1). Il faut signaler que le laser est assez sensible aux variations de température; les effets se manifestent par des variations de la répartition d'énergie dans la tache, bien que l'énergie par impulsion reste quasiment identique (à 2 % près) pour des écarts de température de 10° C au maximum.

On peut voir sur la photo III-1 l'aspect des différents tirs sur une couche d'aluminium déposée sur du "float glass". On peut constater que l'aspect des impacts dépend de la densité d'é-

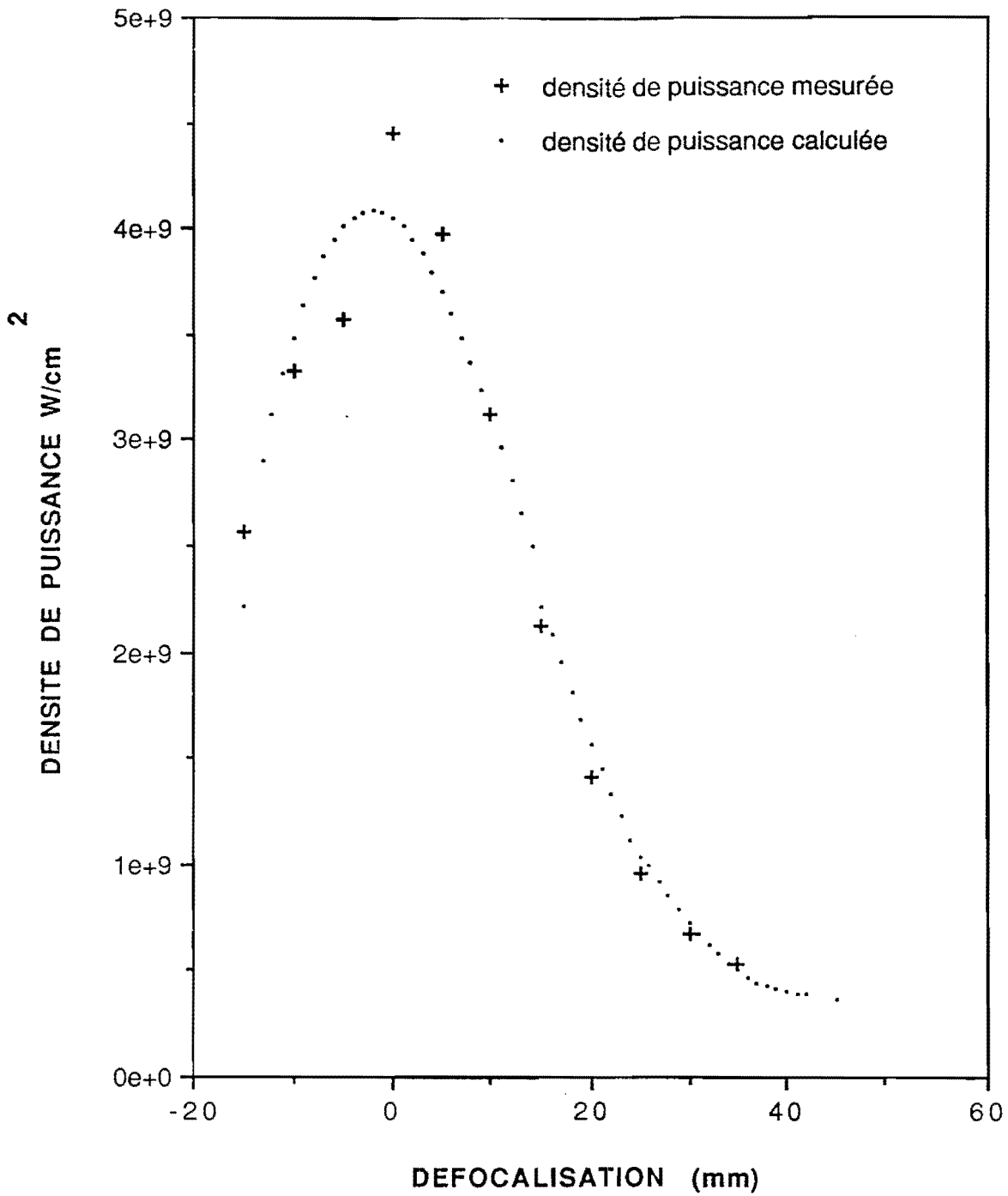


Fig III-1: MESURE ET CALCUL DE LA DENSITE DE PUISSANCE EN FONCTION DE LA DEFOCALISATION



PHOTO III-1: 25 mm représentent 1 mm
Aspect des tirs sur une couche d'aluminium



PHOTO III-2: 1 cm représente 40 μ m
Aspect du bord

nergie moyenne.

Pour les valeurs les plus élevées, on observe un cratère autour duquel la couche d'aluminium est partiellement arrachée et repoussée vers l'extérieur (cf photo III-2).

Le tableau III-1 donne les valeurs extrêmes de la densité d'énergie disponible au niveau de la cible, comparées aux valeurs calculées en utilisant les caractéristiques optiques du montage et du faisceau laser.

énergie par tir laser 280 mJ	densité de puissance minimum disponible	densité de puissance maximum disponible
valeur expérimentale	$0,4 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$	$4,5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$
valeur calculée	$0,388 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$	$4,06 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$

TABLEAU III-1

PLAGE DE VARIATION DE LA DENSITE D'ENERGIE MOYENNE SUR LA CIBLE

L'écart entre les densités de puissance mesurée et calculée n'excède pas 7 % à l'intérieur de la plage de variation possible.

La figure III-1 fait apparaître la variation de la densité de puissance mesurée en fonction de la défocalisation.

c) Balayage de la cible par le faisceau lumineux

Le balayage X,Y de la cible était assuré dans un premier temps par le déplacement simultané du miroir de renvoi M1 selon un axe parallèle au faisceau laser incident, et par une translation perpendiculaire du porte-cible. L'expérience a montré que la défocalisation induite (variation du chemin optique) par le déplacement du miroir avait trop d'influence sur la vitesse d'évaporation pour prétendre fabriquer des couches minces dans des conditions reproductibles.

Aussi, nous avons adopté une autre solution : le balayage dans une direction reste assuré par le déplacement du porte-cible (vitesse de 0.2 mm/s) entraîné par un moteur pas à pas situé à l'extérieur de la cloche. Le déplacement dans la direction perpendiculaire provient de l'oscillation de la dernière lentille dans son plan:

- un générateur de tension suivi d'un amplificateur envoie un signal triangulaire à un oscillateur électro-mécanique, sur lequel est fixée la lentille convergente qui oscille ainsi dans son plan en assurant au niveau de la cible une vitesse de balayage constante.

- les vitesses de balayage utilisées pour les expériences sont telles que les impacts de deux tirs consécutifs se chevauchent partiellement au niveau de la cible. Pour un diamètre de tache de 1 mm, les tirs successifs sont espacés de 0,5 mm le long de l'axe Y, et de 1/15 de mm selon l'axe X.

- La zone érodée sur la cible a la forme d'un rectangle d'environ 10*7,5 mm² (photo III-1).

Le tableau III-2 résume les différentes possibilités du système.

	vitesse minimum	vitesse maximum	vitesse de travail
AXE X	0,15 mm/s	0,8 mm/s	0,2 mm/s
AXE Y	0,15 mm/s	120 mm/s	15 mm/s

TABLEAU III-2

VITESSE DE BALAYAGE SELON LES DEUX DIRECTIONS PERPENDICULAIRES

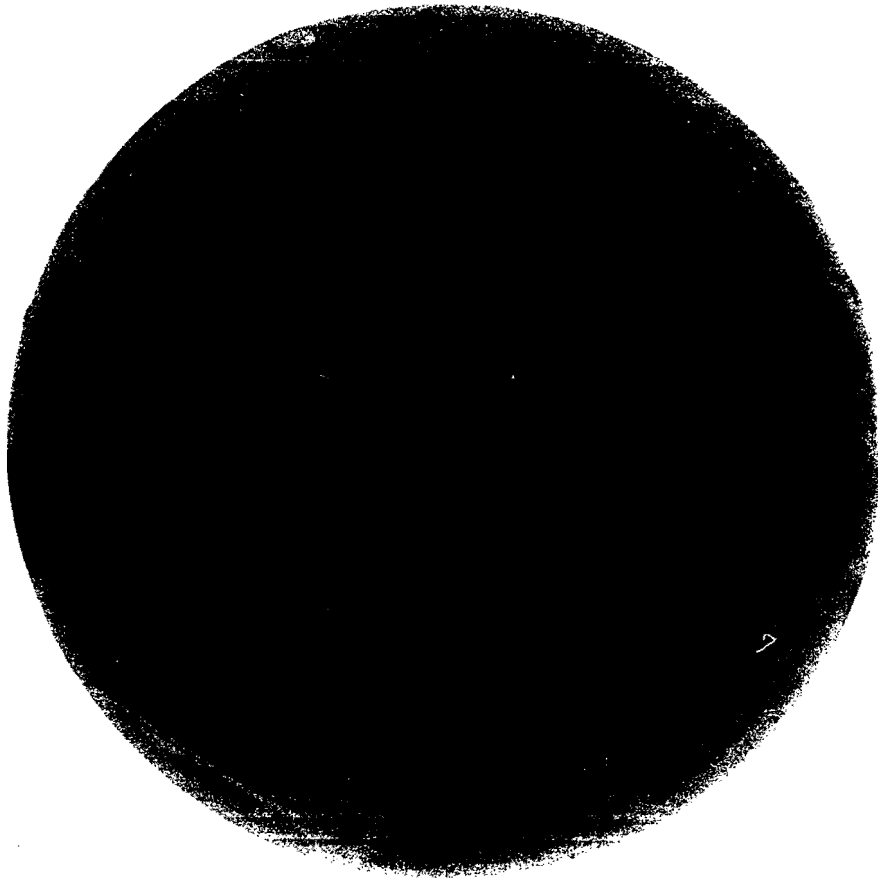


PHOTO III-1

Différentes zones érodées sur une cible de ZrO_2

d) Automatisation des expériences

Cette automatisation a été étudiée et réalisée grâce au soutien actif de Dr. J. CORNO. La partie mécanique de l'expérience a été conçue dans le but d'une automatisation complète, en particulier pour permettre le balayage uniforme de la cible et le passage répété d'une cible à l'autre dans le cas de la fabrication de multicouches.

L'ensemble de l'expérience est piloté par un calculateur de type HP 310 série 9000. Le système d'entrée-sortie est géré par un bus IEEE 488 sur lequel est connecté un disque dur de 10 Mo et un lecteur de disque souple de 1,2 Mo type HP 9153, une imprimante type HP 2225 et une interface destinée à piloter trois moteurs pas à pas. Cette interface (type MODULYNX) comporte une carte qui reçoit les ordres émis par l'ordinateur, et à l'aide d'une carte multiplexeur, commande trois cartes indexeurs qui permettent par l'intermédiaire de trois cartes de puissance de piloter les moteurs.

Deux moteurs pas à pas commandent d'une part le déplacement du porte-cibles et d'autre part le déplacement d'une lentille le long de son axe optique afin de régler la densité de puissance au niveau des cibles. L'origine des translations est obtenue à l'aide de capteurs optoélectroniques. Des butées électromécaniques de fin de course assurent la sécurité des mouvements. La gestion des capteurs et des butées est effectuée par le calculateur à l'aide d'une interface RS 232. Avant chaque expérience, on détermine le zéro mécanique des translations à partir duquel sont repérées les cotes de chacune des trois cibles numérotées. Les données mécaniques ainsi mises en mémoire permettent de disposer d'une grande souplesse d'utilisation. L'opérateur indique la séquence d'évaporation (nombre de couches pour un matériau déterminé pour trois matériaux possibles à évaporer). Le contrôle de l'épaisseur de la couche pendant le dépôt se fait par une micro-balance à quartz. Celle-ci est reliée à un fréquencemètre connecté au calculateur par l'intermédiaire du bus IEEE 488. Le calculateur déclenche une mesure de fréquence toutes les secondes jusqu'à ce que la variation prédéterminée soit atteinte. On passe alors automatiquement au matériau suivant selon

la séquence pré-établie.

Le calculateur permet également, par l'intermédiaire de l'interface RS 232, l'ouverture et la fermeture d'un obturateur électromécanique situé dans la tête laser permettant d'une part les changements de cibles sans endommager le porte-cible et d'autre part de fixer la durée d'ablation de chaque cible.

Enfin, le calculateur permet l'édition d'un "cahier de laboratoire" (figure III-3) qui rend compte de tous les paramètres de fabrication de la couche obtenue lors d'un cycle d'évaporation. La figure III-2 représente le schéma synoptique du dispositif.

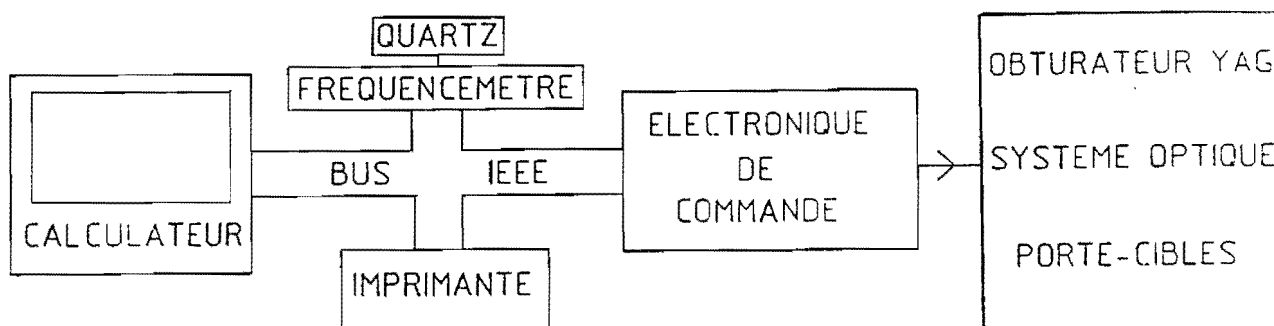


Figure III-2
Schéma synoptique

Titre de l'expérience: MULTI W/C
 Référence de l'échantillon: W/C SUR Si
 Nombre de cibles: 2
 Nature du matériau dans la cible n° 1: C
 Pente Angstrom/Hertz pour le matériau de la cible n° 1: 6
 Nature du matériau dans la cible n° 2: W
 Pente Angstrom/Hertz pour le matériau de la cible n° 2: .75
 Epaisseur de la couche pour le matériau de la cible n° 1 (Angstrom): 120
 Epaisseur de la couche pour le matériau de la cible n° 2 (Angstrom): 60
 Sequence d'évaporation : 300111210300
 Nombre de couches pour le matériau de la cible n° 3 (): 00
 Nombre de couches pour le matériau de la cible n° 1 (C): 11
 Nombre de couches pour le matériau de la cible n° 2 (W): 10
 Nombre de couches pour le matériau de la cible n° 3 (): 00
 Energie laser à l'oscillateur: 10
 Energie laser à l'ampli: 0
 Valeur du diviseur de fréquence: 1
 Fréquence sur le rack laser (Hertz) : 30
 Distance cible-échantillon (mm) : 195
 Pression de l'enceinte (mbar) : 1.E-7
 focale de la lentille vibrante L3 (mm) : 200
 focale de la lentille L1 (mm) : -100
 Vitesse haute (pas) du translateur V6 : 400
 Vitesse basse (pas) du translateur V6 : 200
 Accélération (pas) du translateur V6 : 400
 Pression partielle d'oxygène (mbar): 0
 Amplitude en mm du balayage en X pour le matériau de la cible n°1 : 8
 Amplitude en mm du balayage en Y pour le matériau de la cible n°1 : 8
 Amplitude en mm du balayage en X pour le matériau de la cible n°2 : 8
 Amplitude en mm du balayage en Y pour le matériau de la cible n°2 : 8
 Position du quartz: REPERE ROUGE
 Distance lentille-hublot donnant la tache de moindre diffusion lors de la pré-ma
 nip (mm) : 97
 Epaisseur en mm du matériau n°1 : 5
 Distance hublot-lentille donnant la focalisation sur le matériau de la cible n°
 1 (mm) : 99
 Distance lentille-hublot pour le matériau de la cible n°1 : 115
 Déplacement relatif du moteur commandant la défocalisation pour le matériau de
 la cible n°1 : -5
 Epaisseur en mm du matériau n°2 : 6
 Distance hublot-lentille donnant la focalisation sur le matériau de la cible n°
 2 (mm) : 100
 Distance lentille-hublot pour le matériau de la cible n°2 : 105
 Déplacement relatif du moteur commandant la défocalisation pour le matériau de
 la cible n°2 : 5
 Sequence d'évaporation : 1212121212121212121

Matériau	N°che	Epaiss	Freq_dep	Freq_arr	Delta_F	Delta_tps
1 C	1	120	4382078	4382036	42	410
2 W	1	60	4382036	4381955	81	493
1 C	2	120	4381955	4381934	21	82
2 W	2	60	4381934	4381847	87	658
1 C	3	120	4381847	4381825	22	83
2 W	3	60	4381825	4381745	80	493
1 C	4	120	4381745	4381723	22	82
2 W	4	60	4381723	4381642	81	493
1 C	5	120	4381643	4381621	22	82
2 W	5	60	4381621	4381541	80	575
1 C	6	120	4381541	4381519	22	82
2 W	6	60	4381519	4381438	81	575
1 C	7	120	4381438	4381417	21	83
2 W	7	60	4381416	4381335	81	492
1 C	8	120	4381335	4381314	21	82
2 W	8	60	4381314	4381233	81	573
1 C	9	120	4381233	4381211	22	82
2 W	9	60	4381211	4381130	81	574
1 C	10	120	4381130	4381108	22	83
2 W	10	60	4381108	4381028	80	656
1 C	11	120	4381028	4381006	22	82

FIGURE III-3
 "Cahier de laboratoire"

IV) FABRICATION DES COUCHES.

a) Techniques expérimentales

- Nature et nettoyage du substrat

Comme nous l'avons déjà signalé dans une première partie, les substrats utilisés sont des échantillons de verre "float glass" ou de silice polie (ce sont des parallélépipèdes rectangles de 50 * 20 * 3 (mm) ou 50 * 10 * 3 (mm).). Le "float glass", de par son procédé de fabrication (flottage du verre en fusion sur bain d'étain liquide), présente une faible rugosité superficielle (0.4 nm) sur la face qui n'est pas en contact avec l'étain.

Dans une première série d'expériences, nous utilisons essentiellement les échantillons de verre "float glass". Ensuite nous avons utilisé des substrats de silice polie. En effet les simulations des résultats expérimentaux obtenus par réflectivité de rayons X rasants sur le substrat nu de verre "float glass" montrent qu'une mince couche superficielle de nature différente de celle du substrat massif existe. L'utilisation de substrats de silice qui ne semblent pas présenter ce genre de couche de passage rend plus simple le dépouillement des résultats expérimentaux pour évaluer les rugosités des interfaces et les indices des couches déposées.

Le nettoyage des substrats est une étape déterminante pour la qualité des couches minces.

La procédure de nettoyage que nous avons adoptée est la suivante:

On frotte la surface de l'échantillon avec un coton imprégné d'un mélange de RBS dilué à 5 % (savon liquide) et de carbonate de calcium précipité pur (le RBS dissout les graisses, alors que le CaCO_3 exerce une action mécanique).

On rince à l'eau désionisée après un bref passage dans une solution acidulée pour éliminer les traces de CaCO_3 .

On sèche l'échantillon par centrifugation sur une tourne-
nette.

La mise sous vide de l'échantillon intervient immédiatement après la dernière opération. On peut cependant noter qu'à une pression résiduelle de 10^{-6} hPa, si on considère que tous les atomes venant frapper la surface de l'échantillon se condensent, il se forme une couche monoatomique en 1 seconde !. Il est donc très probable que la surface nettoyée soit recouverte d'une couche adsorbée qui n'est que partiellement éliminée pendant le séjour sous bon vide.

- Pression résiduelle et température pendant l'expérience

La pression à laquelle nous travaillons est de l'ordre de 10^{-8} hPa. Le système de pompage nous permet de descendre jusqu'à 10^{-11} hPa. Nous sommes sûrs que la pression en cours d'expérience reste constamment égale à 10^{-8} hPa, à la différence des évaporations thermiques où le dégazage dû aux creusets ou aux canons à électrons peut entraîner une augmentation de la pression résiduelle pouvant atteindre un facteur 100 pendant la durée de l'évaporation, en particulier pour les matériaux réfractaires (C,W).

Un porte-échantillon chauffant qui permet d'atteindre des températures allant de l'ambiante à 350°C a été prévu pour la réalisation de couches minces d'oxydes où la température du substrat pendant le dépôt joue un rôle important et influe notablement sur l'oxydation des couches déposées; mais toutes les expériences réalisées dans le cadre de l'étude des métaux, du carbone et du silicium ont été réalisées sur des substrats à la température ambiante.

b) Etude de la vitesse de dépôt en fonction de la densité de puissance.

La vitesse d'évaporation a été mesurée pour chacun des matériaux retenus (W, Rh, C, Ni) à l'exception du silicium qui sera étudié à part dans le paragraphe appelé "cas particulier du Si". Les figures suivantes présentent les résultats des vitesses d'évaporation obtenues en faisant varier la densité de puissance au niveau de la cible. Nous avons joint à cette étude les résultats de la mesure de la vitesse d'évaporation d'un oxyde (ZrO_2) faite avec le même dispositif expérimental.

Expérience

Les mesures de vitesse d'évaporation ont été faites dans la même direction par rapport à la cible pour tous les matériaux cités précédemment. La microbalance à quartz, positionnée pour la circonstance, le plus près possible de la normale à la cible, nous renseigne sur la quantité de matériau évaporé dans une direction voisine de celle définie par la cible et le substrat. Le quartz est à 30 cm de la cible. Néanmoins, compte-tenu de l'inhomogénéité de l'indicatrice d'évaporation liée à la nature du matériau et à l'état de surface de la cible, ils ne donnent qu'une information qualitative sur l'évolution de la vitesse de dépôt avec la densité de puissance.

La variation connue de la densité de puissance au niveau de la cible est obtenue en modifiant la position de la dernière lentille le long de son axe.

Résultats

- Toutes les courbes tracées (figures IV-1 à IV-5) pour les quatre éléments (W, Rh, Ni, C) et l'oxyde (ZrO_2) font apparaître un maximum de la vitesse d'évaporation pour une certaine valeur de la densité de puissance.

- la position de ce maximum change avec le matériau. On constate par exemple que le maximum de vitesse est atteint pour des densités de puissance élevées pour des matériaux comme le

rhodium ou le tungstène, alors que l'on observe le contraire pour le carbone ou l'oxyde de zirconium.

- On remarque aussi que la forme de la courbe dépend à la fois du matériau et de la densité de puissance. On constate un maximum beaucoup plus aigu, donc plus critique, pour les matériaux ayant leur maximum de vitesse d'évaporation pour des faibles densités de puissance.

Nous avons tenté de trouver une relation empirique liant la vitesse d'évaporation aux paramètres physiques suivants: chaleur de sublimation, conductivité thermique, diffusivité et chaleur spécifique à pression constante. Aucune relation simple n'a pu être mise en évidence, ce qui semble prouver, une fois de plus, le caractère particulièrement complexe de l'évaporation laser. On doit également noter que nous avons mesuré la vitesse de dépôt (nm/s) dans une direction donnée, sur un substrat à distance fixée, et non la vitesse d'évaporation totale à partir de la cible.

Les résultats sont résumés dans le tableau IV-1 qui nous renseigne sur les différentes valeurs de vitesses maximum de dépôt espérées en un endroit bien précis dans la cloche, car il faut garder à l'esprit que ces valeurs sont sujettes à des variations non négligeables qui dépendent de la forme de l'indicateur d'évaporation du matériau considéré.

Ces taux sont à comparer à ceux qui ont été publiés pour les matériaux considérés évaporés par ablation laser.

Par exemple pour le carbone [13] on obtient 0,001 nm/s alors que des évaporations de tungstène ont été réalisées avec des taux d'évaporation de l'ordre de $0,7 \cdot 10^5$ nm/s [9] avec une distance cible-échantillon de 195mm (c'est à dire la même que dans notre expérience). Des taux similaires d'évaporation ont été obtenus pour l'ablation de Si [15],[16]. Il y a donc, apparemment, de très grandes disparités dans les résultats, mais dans le cas présent, les informations publiées sont malheureusement insuffisantes pour autoriser une comparaison valable avec nos résultats. On peut penser par exemple que la valeur élevée de vitesse de dépôt publiée pour le tungstène correspond à une vitesse instantanée pendant la durée d'une impulsion et non pas calculée sur la totalité du temps écoulé.

matériaux	vitesse de dépôt maximum nm/s	vitesse de dépôt en nm/s à densité de puissance constante 3.10^7 W/cm ²
W	0,02	0,02
Rh	0,01	0,01
C	0,38	0,042
Ni	0,016	0,01
ZrO ₂	0,2	0,037

TABLEAU IV-I

Pour le tungstène évaporé par canon à électrons on obtient au laboratoire des vitesses d'évaporation de l'ordre de 2,5 nm/s (même distance cible échantillon) et 0,8 nm/s pour le silicium. Si on évalue le "rendement" en prenant en compte la puissance dissipée au niveau de la cible, on obtient les résultats suivants:

	rendement évaporation thermique	rendement évaporation laser
TUNGSTENE	$1,66.10^{-3}$ nm/J	3.10^{-3} nm/J
CARBONE	$6 .10^{-4}$ nm/J	6.10^{-2} nm/J

Les différentes valeurs publiées de la vitesse d'évaporation par ablation laser sont difficilement comparables entre elles, car le type de laser utilisé n'est pas le même; d'autre part, la distance cible-échantillon varie de 1 à plusieurs cm, ce

qui rend d'autant plus compliquées les comparaisons si l'on considère que le profil d'évaporation dépend du laser utilisé. Si nous considérons que notre laser tire à une cadence de 30 Hz des impulsions de 15 ns, la durée d'interaction avec la cible est de l'ordre de 450 ns par seconde de temps écoulé (en fait, des mesures faites avec une photodiode montrent que la durée réelle du processus d'évaporation peut être 7 fois plus grande que la durée de l'impulsion), rapporté à l'épaisseur déposée nous atteignons des taux d'évaporation de l'ordre de 4.10^5 nm/s (6.10^4 si l'on tient compte de la durée réelle de l'interaction) pour un échantillon placé à une distance de 195 mm de la cible. Cette différence dans les conditions physiques de croissance des couches par rapport aux évaporations thermiques classiques doit certainement contribuer aux différences de structure observées.

Influence de la lame protectrice du miroir sur la vitesse d'évaporation

Cette lame de verre à faces parallèles de dimensions 90*50 (mm) est fixée sur un passage à translation d'une course de 80 mm. Elle est située entre la cible et le miroir afin de protéger ce dernier contre la condensation des différents matériaux évaporés. La lame se déplace derrière un masque en acier inoxydable percé d'un trou ayant la forme de la section du faisceau au niveau de la lame protectrice (environ 15 mm de diamètre). On peut donc effectuer 5 translations de 15 mm au cours d'une même expérience afin de reproduire les conditions initiales de l'évaporation.

Quand nous constatons une baisse relative de la vitesse d'évaporation de 25 % due à la pollution de la lame protectrice, une translation de 15 mm permet de rétablir la valeur initiale de la vitesse en exposant une zone de la lame protectrice encore vierge de tout dépôt.

Il est très difficile d'estimer les conséquences de l'irrégularité de la vitesse d'évaporation sur la qualité des couches minces déposées. On peut signaler toutefois que la variation relative de vitesse dépend des matériaux évaporés; la vitesse de dépôt du carbone et du tungstène est très sensible à la

transmission de la lame protectrice; les vitesses de dépôt des oxydes le sont moins car dans ce cas la densité de puissance du faisceau laser au niveau de la lame de protection est suffisante pour éviter la condensation des matériaux.

On peut envisager une commande de la translation de la lame protectrice permettant de la déplacer à vitesse constante devant la cache en acier inoxydable tout au long de l'expérience; cette solution présente l'avantage de rendre la vitesse d'évaporation constante en présentant une lame de verre dont la transmission ne varie pas pendant la durée de l'expérience.

Dissymétrie de la courbe de vitesse de dépôt

Dans le cas du tungstène et du rhodium, nous avons fait varier la densité de puissance au niveau de la cible en déplaçant la dernière lentille le long de son axe, symétriquement par rapport à la position qui donne la densité de puissance la plus élevée (position "zéro"). Le déplacement dans le sens + correspond à la situation où le point focal se situe virtuellement derrière la cible, et le sens - correspond au cas où la focalisation se fait réellement avant la cible (notés W+,W- et Rh+,Rh- sur les figures IV-1 et IV-2).

Nous constatons que pour des densités de puissance théoriquement égales, obtenues de part et d'autre de la position "zéro", la vitesse d'évaporation des matériaux considérés est loin d'être équivalente. On peut tenter d'expliquer qualitativement les raisons de cette dissymétrie. Nous avons déjà évoqué plus haut l'éventualité d'une perturbation dans la propagation du faisceau lumineux par le plasma créé sur la cible. Or ce plasma n'est pas spatialement homogène, notamment pour ce qui concerne la densité des particules et leur température qui vont en décroissant du centre vers la périphérie. En conséquence, la perturbation dans la propagation du faisceau dépend de son étendue au niveau du plasma; on conçoit qu'elle est la plus importante et plus précisément que la fraction d'énergie absorbée ou réfléchi par le plasma est la plus grande lorsque le faisceau est concentré dans la région centrale du plasma, donc lorsqu'il est focalisé en avant de la cible. En conséquence, la vitesse d'évaporation

est plus faible dans cette configuration (schéma IV-1 (1)) que dans celle qui correspond théoriquement à une densité de puissance équivalente mais avec la focalisation en arrière de la cible (schéma IV-1 (2)).

Pour les autres matériaux, nous n'avons pas pu mettre en évidence ce genre de phénomène pour la raison suivante: le maximum de vitesse d'évaporation a lieu pour des densités de puissance beaucoup plus faible que dans le cas du tungstène et du rhodium, de ce fait la différence de vitesse d'évaporation de part et d'autre de la position "zéro" n'est pas suffisamment significative pour mettre en évidence le genre de phénomène décrit pour le tungstène et le rhodium.

Au départ de l'étude, nous nous attachions à produire des densités de puissances les plus élevées possibles au niveau de la cible en espérant ainsi augmenter la vitesse d'évaporation. Ceci s'est révélé être une erreur: comme le montrent les différentes figures de IV-1 à IV-5, il n'existe pas de cas où il y a coïncidence entre la vitesse d'évaporation maximum et la densité de puissance maximum. Il faut attribuer ce résultat à la présence du plasma qui modifie considérablement le flux réel d'énergie lumineuse sur la cible. Le régime d'évaporation est alors régi principalement par les propriétés du plasma, les propriétés du faisceau laser n'ayant plus une importance significative. Sans entrer dans les détails, nous rappelons que la description précise de tels processus fait l'objet de recherches très actives en Physique des Plasmas [].

On constate sur les différentes courbes IV-1 à IV-5 que pour certains matériaux, la densité de puissance donnant la vitesse maximum est très critique: c'est le cas notamment du carbone et de l'oxyde de zirconium. Nous n'avons pas trouvé de relation simple entre la densité de puissance donnant la vitesse d'évaporation maximum et les paramètres physiques de chaque matériau (température de sublimation, chaleur de vaporisation..)

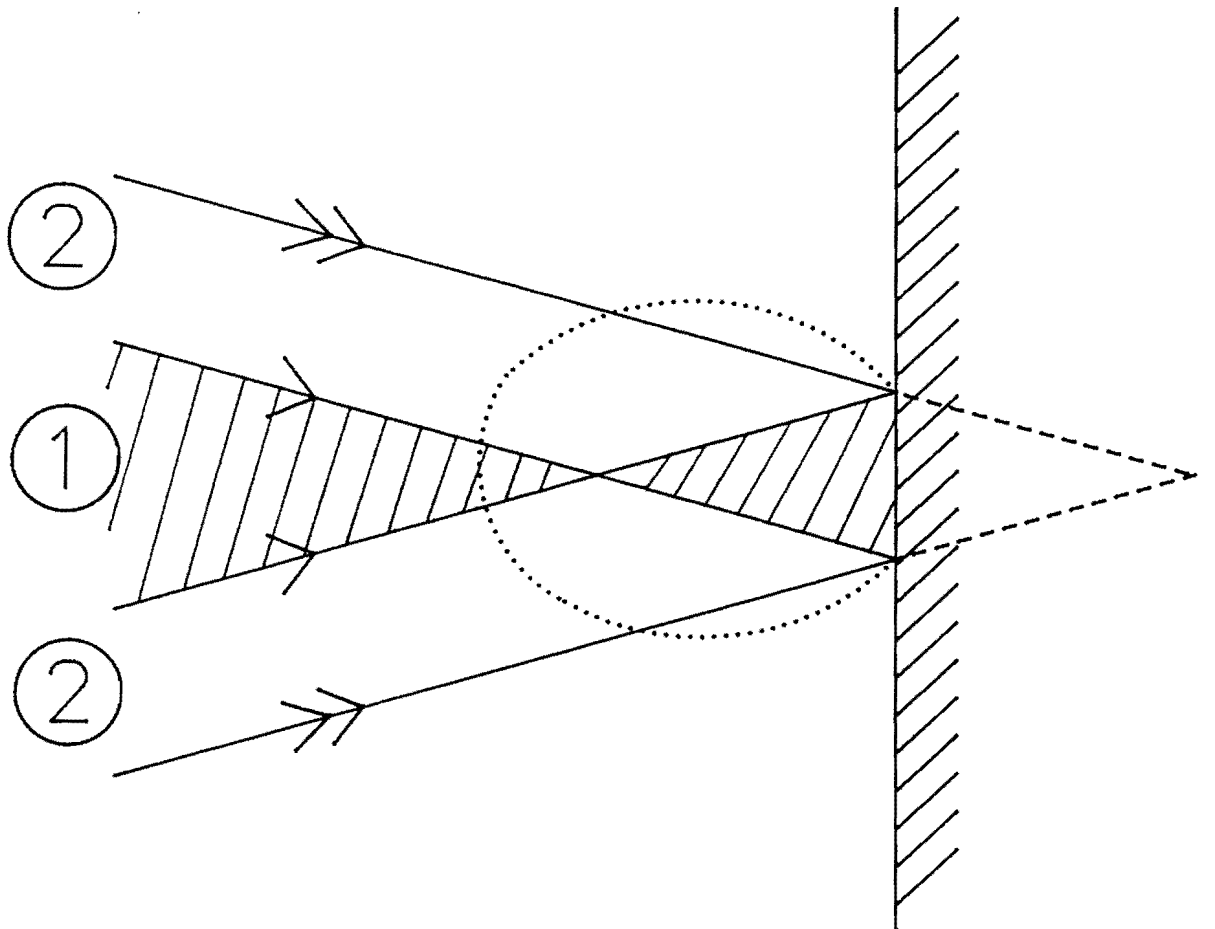


Schéma IV-1

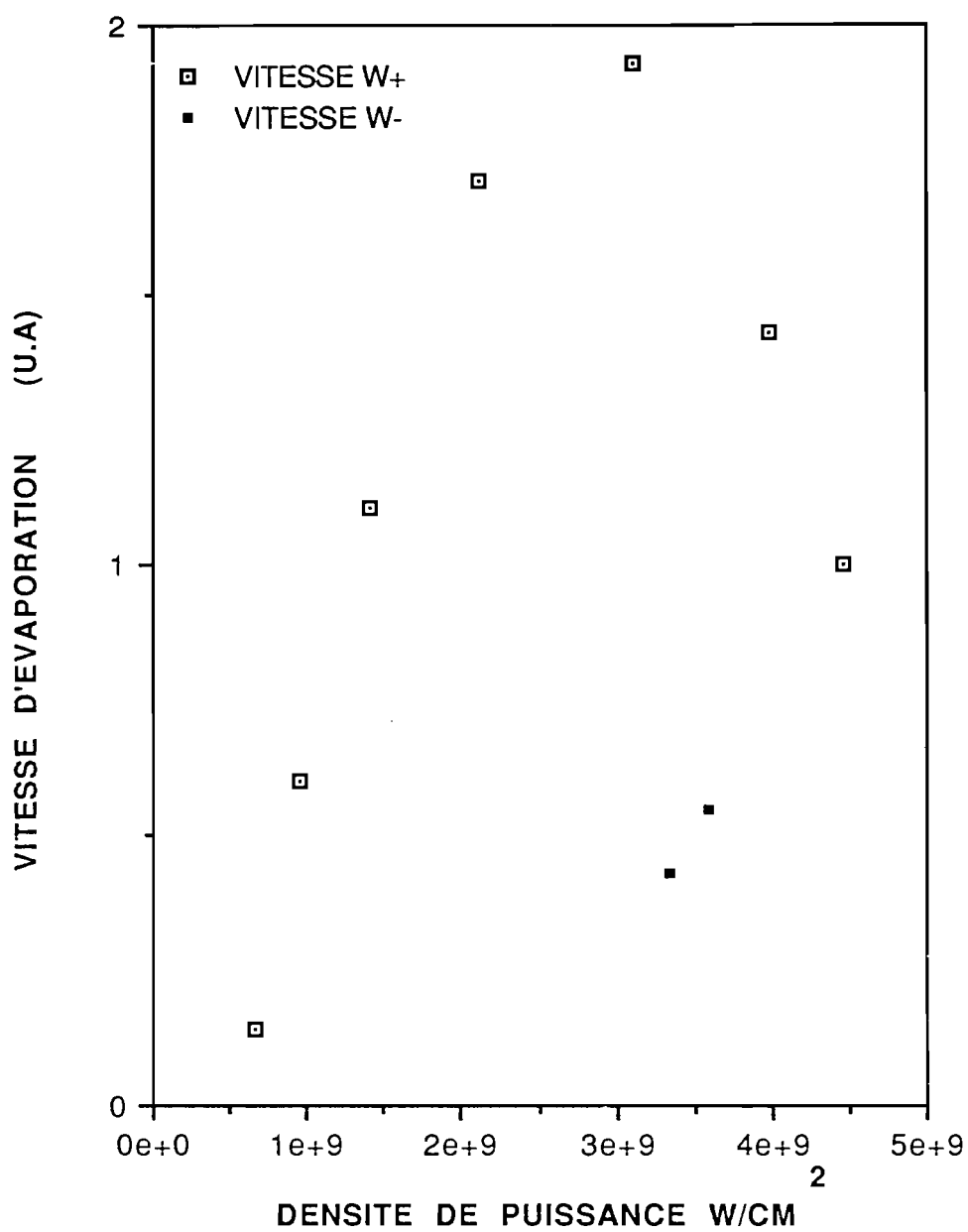


Fig IV-1 : VITESSE D'EVAPORATION DU TUNGSTENE EN FONCTION DE LA DENSITE DE PUISSANCE

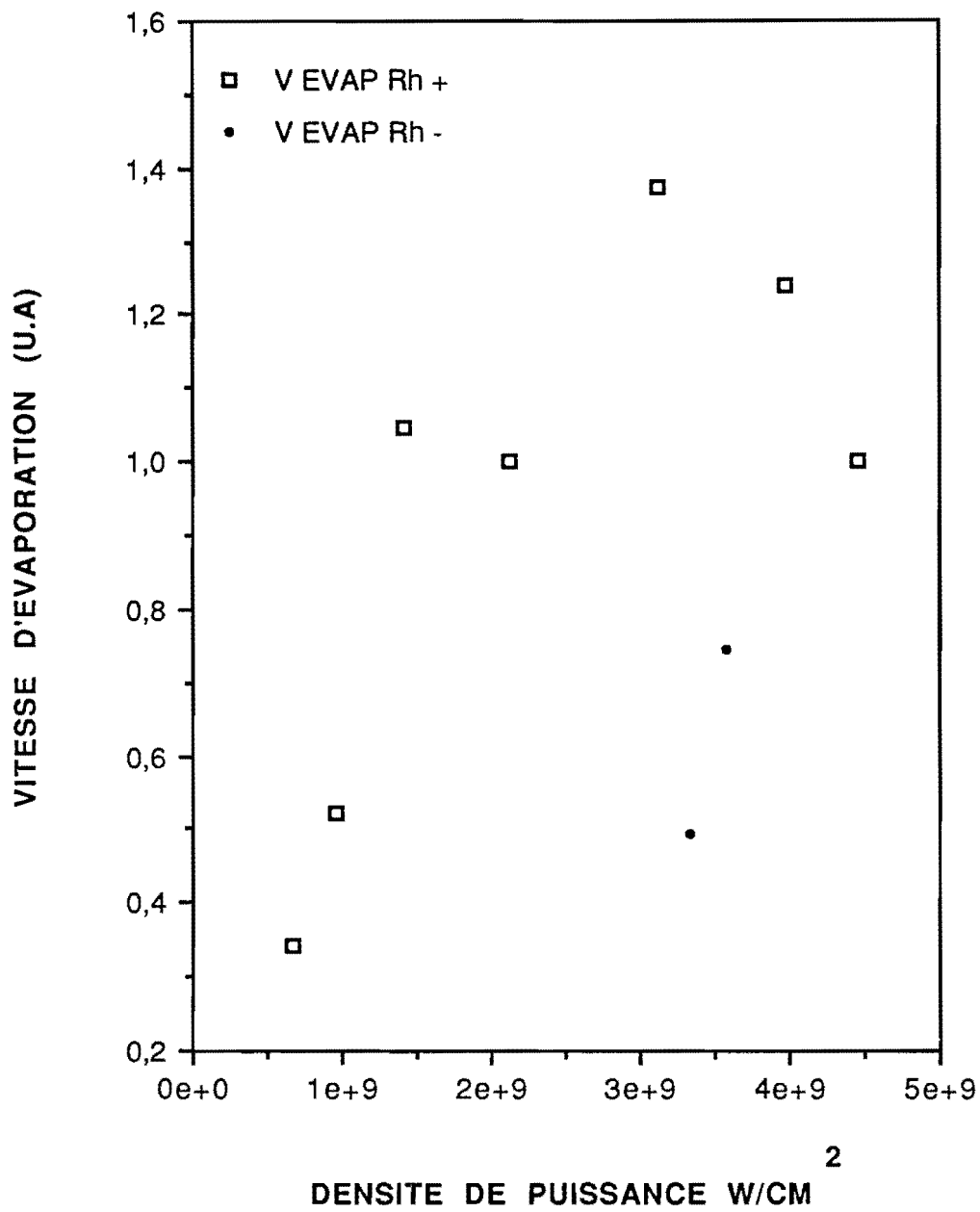


Fig IV-2 : VITESSE D'EVAPORATION DU RHODIUM EN FONCTION DE LA DENSITE DE PUISSANCE

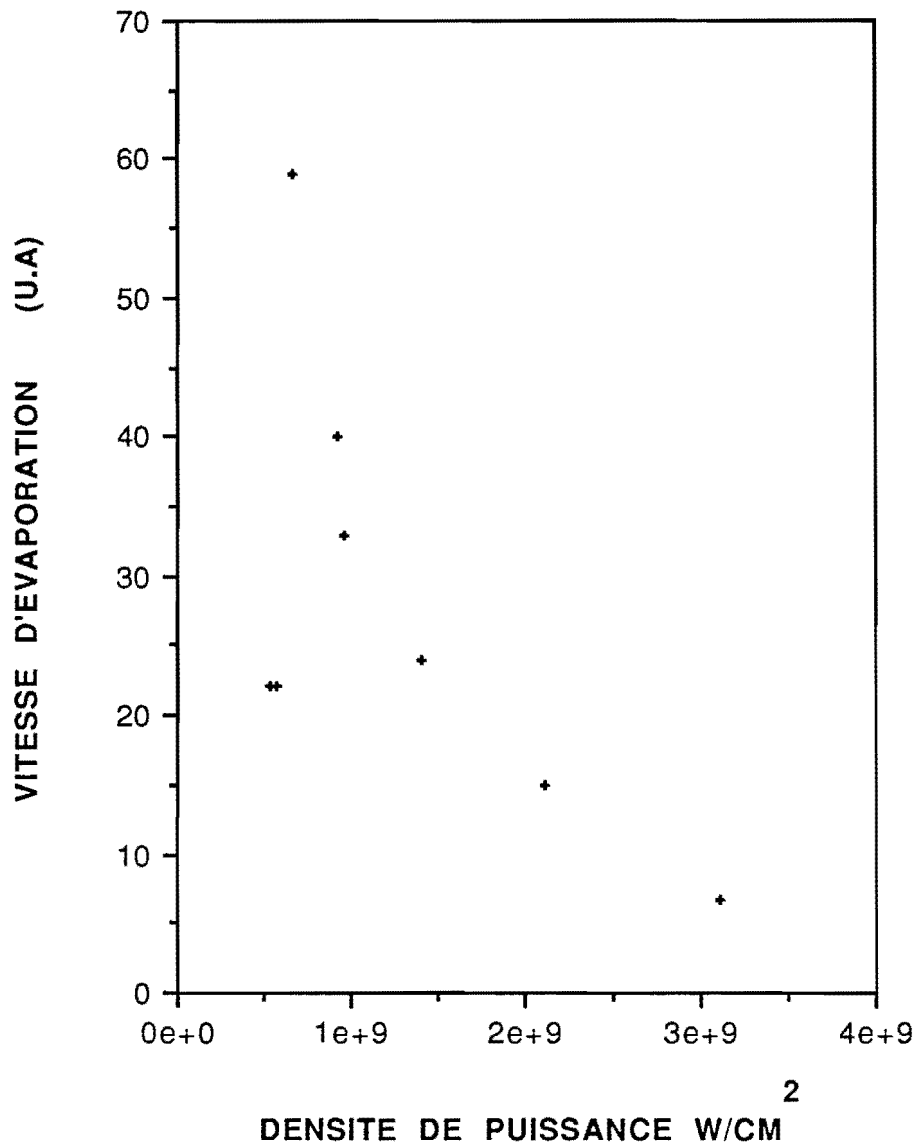


Fig IV-3 : VITESSE D'EVAPORATION DU CARBONE EN FONCTION DE LA DENSITE DE PUISSANCE

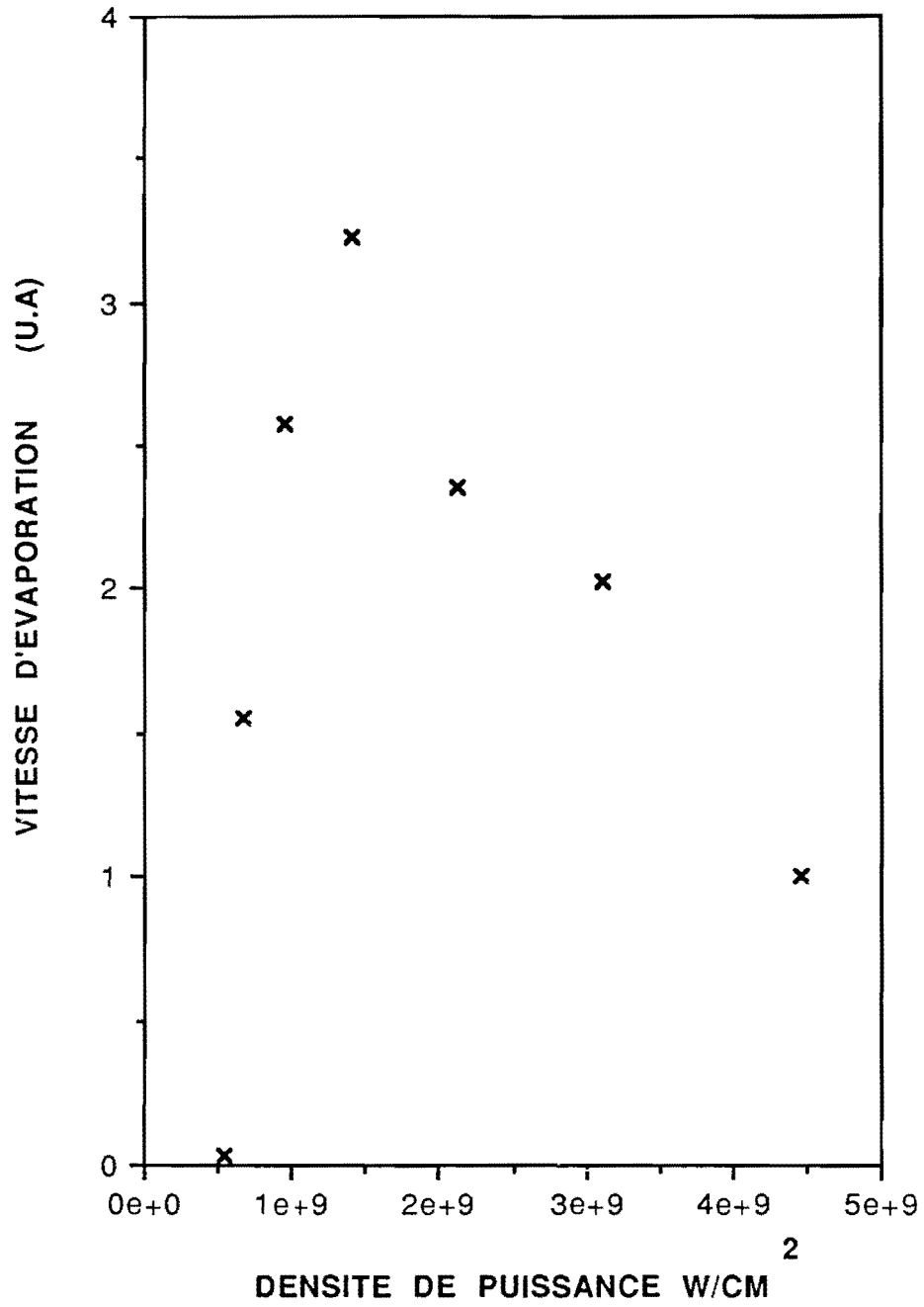


Fig IV-4 : VITESSE D'EVAPORATION DU NICKEL EN FONCTION DE LA DENSITE DE PUISSANCE

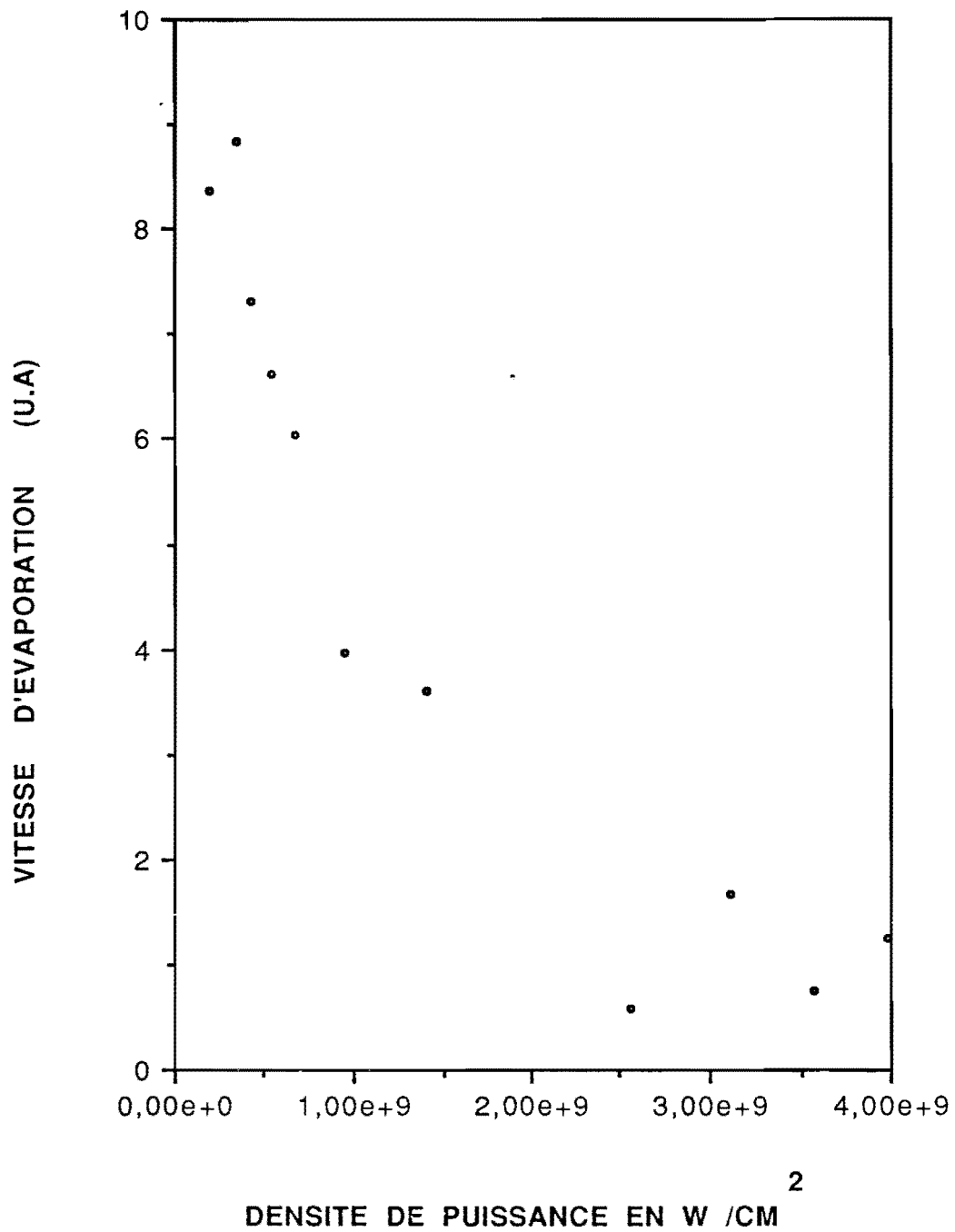


Fig IV-5 : VITESSE D'EVAPORATION DU ZrO₂ EN FONCTION DE LA DENSITE DE PUISSANCE

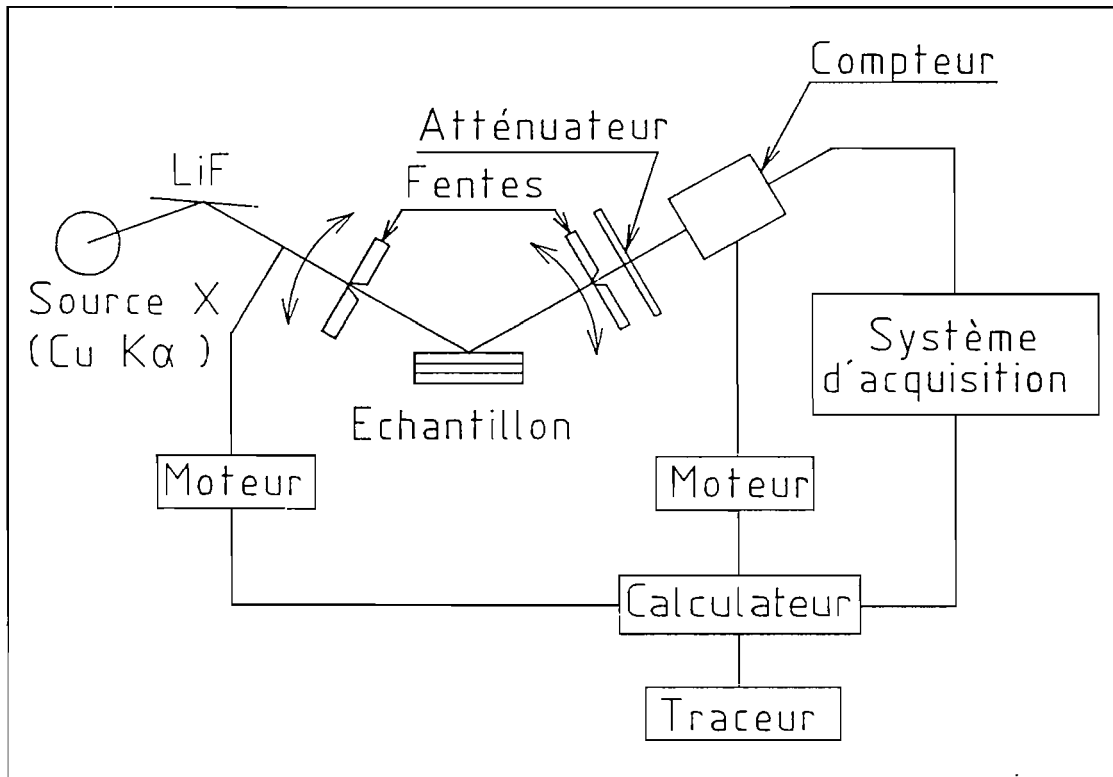


Figure V_1: Schéma synoptique du goniomètre à rayons X rasants

V) CARACTERISATION DES COUCHES ET MULTICOUCHES APRES LA FABRICATION

V-1) Méthodes

Nous avons utilisé la réflexion de rayons X rasants, mise en oeuvre à l'Institut d'Optique depuis de nombreuses années, et qui a été conçue pour la caractérisation des surfaces, des couches et des multicouches. Cette méthode interférentielle a l'avantage d'être non destructrice et très précise; elle permet de déterminer l'épaisseur, la rugosité des interfaces, l'absorption et la densité des couches évaporées sur des substrats plans [3]. Cette technique et l'exploitation des résultats ont été développées et adaptées à la caractérisation des surfaces, des couches et des multicouches par G. DEVANT [34] P. CROCE, J. CORNO, B. PARDO, L. NEVOT et F. BRIDOU.

a) Réflectométrie de rayons X rasants

Les échantillons sont contrôlés en réflexion spéculaire rasante à la longueur d'onde de 0,154 nm sur un goniomètre de précision.

- Principe de la mesure

On envoie sur l'échantillon étudié un faisceau monochromatique et pratiquement parallèle de rayons X ($\lambda = 0,154$ nm) sous une incidence rasante. On mesure les variations de l'intensité réfléchie spéculairement ($\theta_1 = \theta_2$) par l'échantillon en fonction de l'angle d'attaque θ .

Pour ces longueurs d'onde, la partie réelle de l'indice de réfraction $n = 1 - \delta + i\beta$ est inférieure à 1; quand l'angle d'attaque est suffisamment petit, le faisceau incident est presque complètement réfléchi par la surface de la couche. Quand θ augmente et dépasse l'angle critique θ_c , que l'on appelle angle limite de réflexion totale, $\theta_c = (2\delta)^{1/2}$ correspond en toute rigueur à l'angle limite de réflexion totale seulement si $\beta = 0$.

Lorsque $|\beta| \ll \delta \ll 1$, on observe cependant une brusque

variation du pouvoir réflecteur au voisinage de $\theta_c \approx (2\delta)^{1/2}$. Une partie du faisceau incident pénètre dans l'échantillon. Dans la cas d'une couche mince, les faisceaux réfléchis par les deux interfaces parallèles interfèrent et on observe des oscillations de l'intensité détectée en fonction de θ . La position des extréma est directement liée aux épaisseurs et aux indices des matériaux par la relation :

$$2 d \sqrt{(\sin^2 \theta_k - \sin^2 \theta_c)} = k\lambda$$

$$\theta_c = (2 \delta)^{1/2}$$

$$n = 1 - \delta + i \beta$$

k représente l'ordre d'interférence et est un nombre entier si la couche est moins dense que le substrat et est demi entier pour une couche simple plus dense que le substrat.

Dans le cas d'une couche homogène, les franges d'interférences sont appelées franges de KIESSIG [7]. La mesure de la position des extréma et de l'angle critique fournit l'épaisseur et l'indice (δ) du matériau pour la longueur d'onde de 0,154 nm (cf figure V-2).

Pour une multicouche périodique, les interférences à ondes multiples permettent d'observer les pics de BRAGG, dont la position fournit la période moyenne. La limite de réflexion totale détermine l'indice moyen de l'empilement. Entre les pics principaux, N-2 pics secondaires apparaissent dans le cas d'une multicouche comportant N bicouches élémentaires (figure V-3).

- Dispositif expérimental

Le schéma synoptique de l'installation est donné par la figure V-1. La source de rayons X est un tube à anticathode de cuivre alimenté sous 40 kV et 10 mA. Le tube est refroidi par une circulation d'eau régulée en débit et en température. Un monochromateur de quartz plan permet de sélectionner les raies $K\alpha_{1,2}$ du cuivre. Le montage comporte trois fentes F_1, F_2, F_3 de 2 cm de

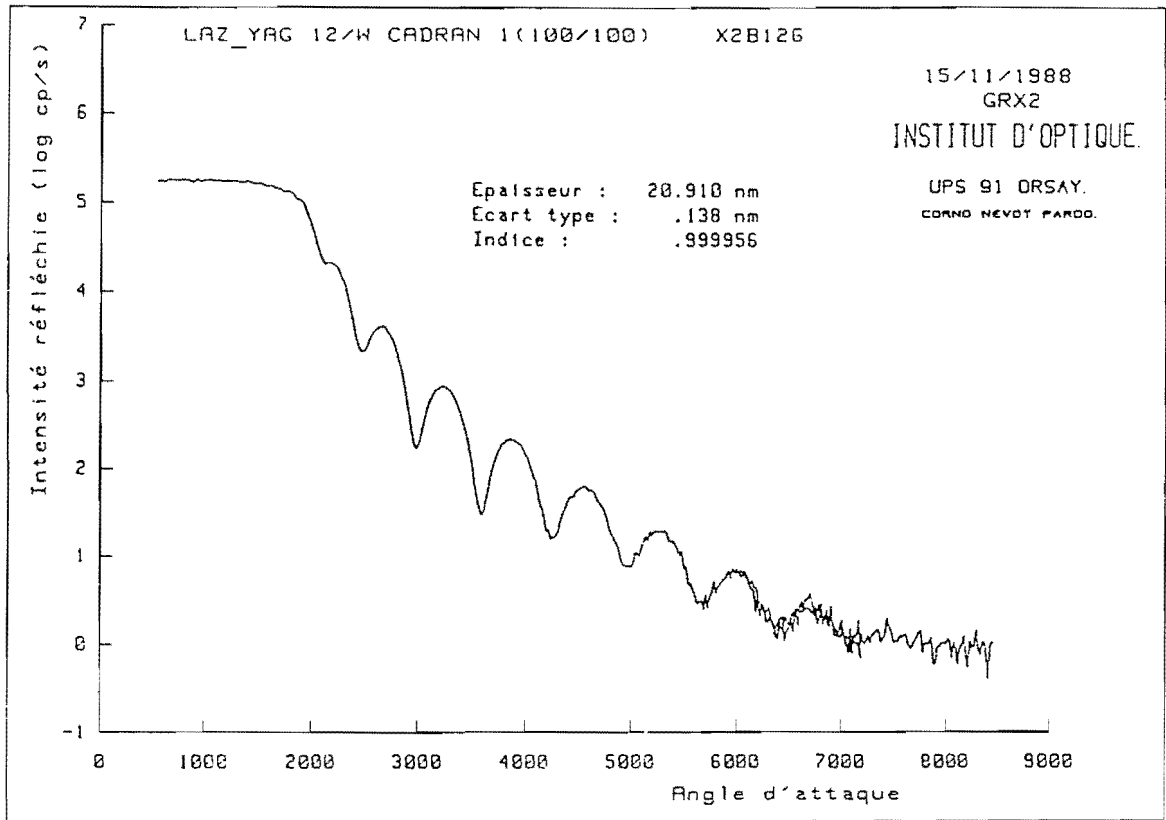


FIGURE V-2: Courbe de réflectivité d'une monocouche de W

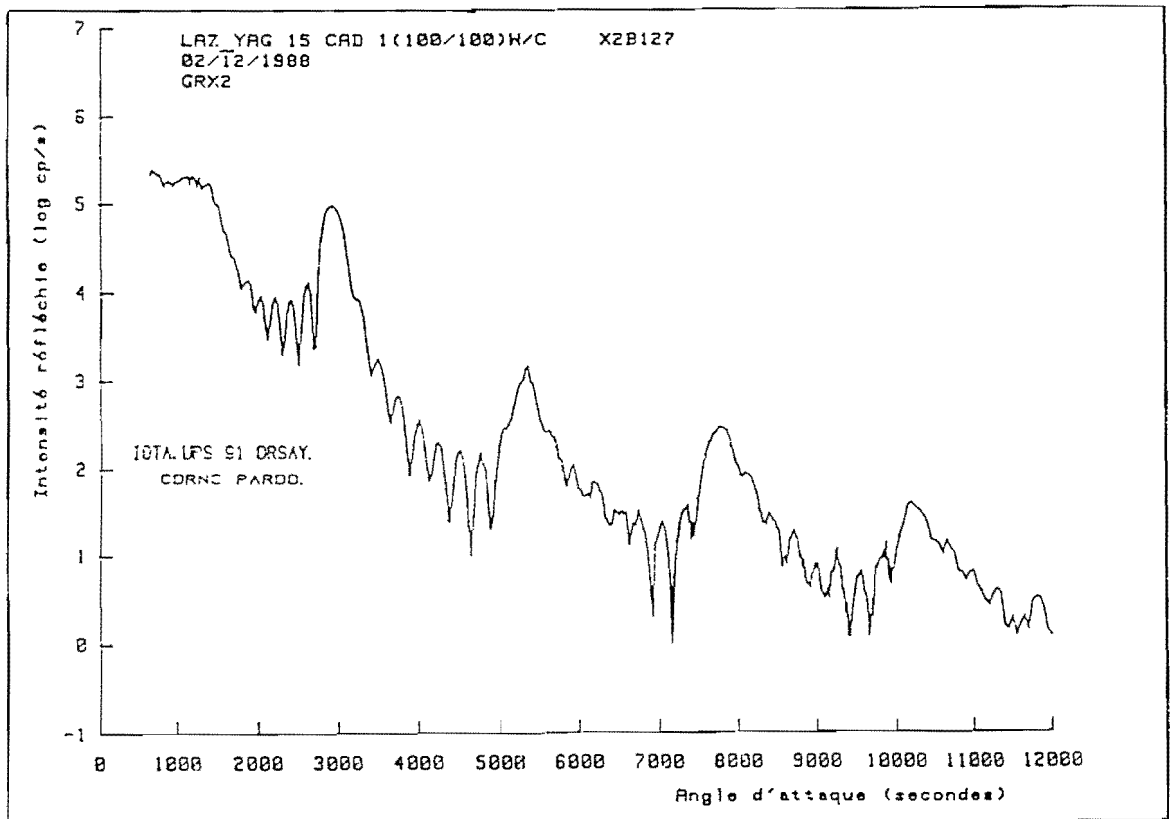


FIGURE V-3: Courbe de réflectivité d'une multicouche W/C

hauteur et de quelques dizaines de microns d'ouverture, qui permettent de limiter le faisceau utile. La fente F_1 disposée à une vingtaine de centimètres du monochromateur sert à isoler la raie $K_{\alpha 1}$ en supprimant la raie $K_{\alpha 2}$. On obtient ainsi un faisceau monochromatique ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) de très faible divergence; la largeur de F_3 détermine la résolution de l'appareil. La fente F_2 sert à limiter la diffusion parasite vers le compteur.

Sur ce goniomètre l'échantillon est fixe, il est maintenu sur la platine porte-substrat par dépression. Etant éclairé sous incidence fortement rasante, il doit avoir une très bonne planéité et une aire de quelques cm^2 pour recueillir tout le faisceau au voisinage de la réflexion totale.

La source et le détecteur sont déplacés grâce à des moteurs pas à pas asservis par ordinateur. Cet appareil permet une exploration angulaire de 0 à 4° , un pas moteur correspondant à un angle de $0,25$ seconde d'arc.

Le détecteur est un compteur proportionnel qui utilise un mélange d'argon et de méthane ayant un bon rendement pour la longueur d'onde de travail du goniomètre. Devant la fenêtre d'entrée du compteur on dispose d'un barillet d'écrans absorbants qui permettent de limiter à 1000 le nombre de coups par seconde détectés pour travailler dans le domaine linéaire de la courbe de réponse du détecteur.

L'acquisition des données se fait par un micro-ordinateur de type HP 85 qui gère l'ensemble des appareils de commande et de comptage.

- Analyse des résultats

Un dépouillement approfondi des courbes expérimentales doit prendre en compte de nombreux paramètres: l'indice lié à la densité électronique du matériau, l'épaisseur et la rugosité de chaque couche.

- La position des pics fournit la valeur moyenne de l'épaisseur dans le cas d'une couche simple et la valeur moyenne de la période dans le cas d'une multicouche.

- La limite de réflexion totale donne l'indice moyen de la couche; dans le cas d'une multicouche, si les indices des maté-

riaux sont connus, on peut en déduire le rapport d'épaisseur des deux couches élémentaires qui constituent la période de l'empilement.

- L'amplitude des oscillations dépend des indices des matériaux et des rugosités interfaciales.

- La décroissance de la valeur moyenne est fonction des rugosités.

- Le contraste des pics dépend de la régularité des strates.

- Densité

L'indice de l'air étant égal à 1, on observera donc une zone de réflexion quasi totale sous incidence rasante, jusqu'à un angle critique θ_c . δ étant relié à la densité électronique du matériau par une relation connue, la mesure de l'angle critique permet de déterminer la densité et par conséquent de la comparer à celle du matériau massif afin d'évaluer la compacité de la couche mince si sa composition est connue (ordre de grandeur de θ_c : de $0,15$ à $0,5^\circ$)

- Mesure de l'épaisseur

Au-delà de la zone de réflexion quasi totale, la variation avec l'angle d'attaque de la différence de marche entre les faisceaux réfléchis par chacune des deux interfaces d'une couche mince, entraîne des oscillations de l'intensité réfléchie (franges de Kiessig). La largeur angulaire de ces franges est liée à l'épaisseur de la couche et à son indice. L'analyse de ces courbes $R(\theta)$ permet donc d'évaluer ces deux paramètres. Pour des angles d'attaque assez grands par rapport à l'angle critique, l'influence de l'indice devient négligeable. Avec de "bonnes" couches homogènes dont les surfaces sont bien planes, il est possible de déterminer l'épaisseur avec une incertitude inférieure à 1 pourcent.

- Détermination de la rugosité

L'amplitude de l'onde réfléchie pour un angle d'attaque

fixé, dépend de l'état de surface de la couche. Elle est donnée par les relations de Fresnel pour une interface idéalement plane; la rugosité des interfaces réelles a pour effet de diminuer l'amplitude, et par conséquent l'intensité réfléchie. La modélisation de ce phénomène montre que pour les rayons X qui interagissent peu avec la matière, la réflectivité d'une surface est surtout sensible à la hauteur des déformations par rapport au plan moyen. On caractérise cette hauteur par la racine σ du carré moyen $[z^2]$ de la hauteur $z(x,y)$ des déformations.

Pour extraire le paramètre σ de la mesure de réflectivité en fonction de l'angle θ il n'existe pas d'autre méthode que celle qui consiste à établir des modèles de la couche, puis à comparer leur réflectivité calculée au résultat expérimental, jusqu'à obtenir un accord satisfaisant.

La longueur d'onde utilisée pour la caractérisation (0,154 nm) étant très petite, cette méthode est extrêmement sensible à la rugosité des surfaces. On peut évaluer des rugosités jusqu'à un maximum de 4 nm en valeur quadratique dans le cas d'un dioptre simple mais pas dans le cas d'un empilement, les franges d'interférences étant complètement détruites.

Quelques minutes suffisent pour obtenir les valeurs moyennes de la période et de l'indice d'une couche ou d'une multicouche à partir de la courbe expérimentale. Récemment un programme d'ajustement automatique des différents paramètres a été mis au point dans le laboratoire [4]. On obtient l'épaisseur et l'indice de chaque couche, ainsi que la rugosité des interfaces.

b) Diffractomètre à rayons X

Cette technique permet de déterminer la structure cristallographique des couches lorsqu'elles sont cristallisées, ce qui est souvent le cas avec les métaux. Le montage utilisé est du type Bragg-Brentano comme le montre la figure V-4.

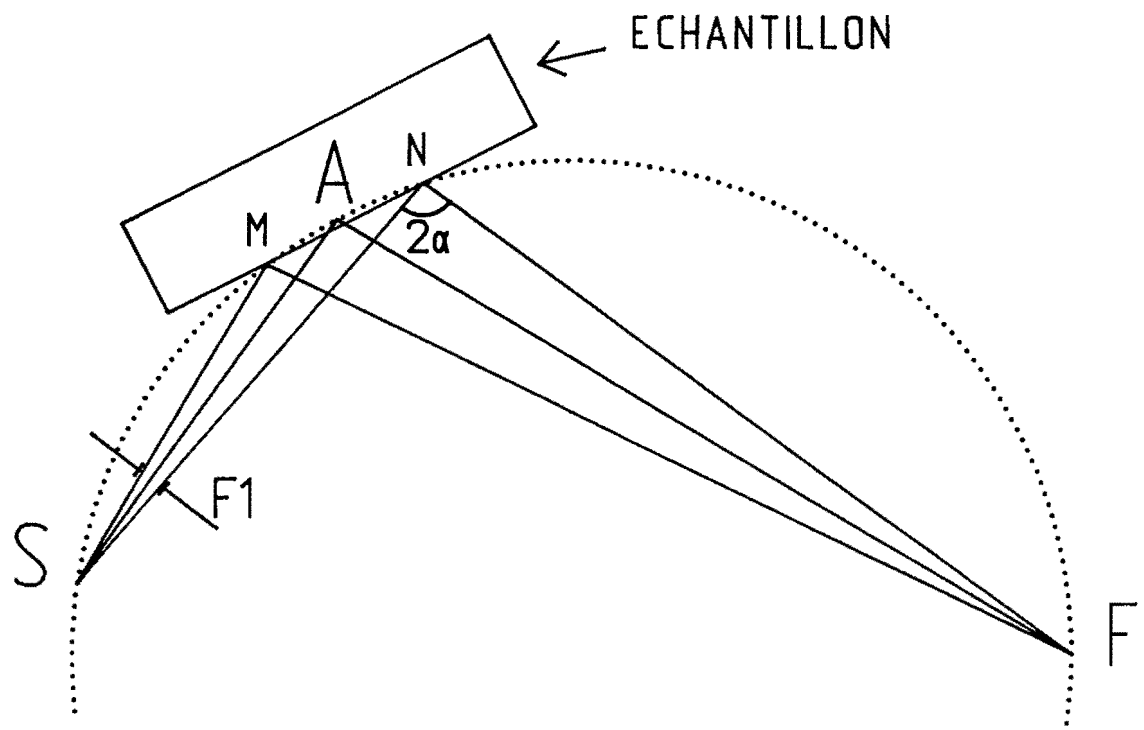


Figure V-4 : Schéma du diffractomètre
du type BRAGG-BRENTANO

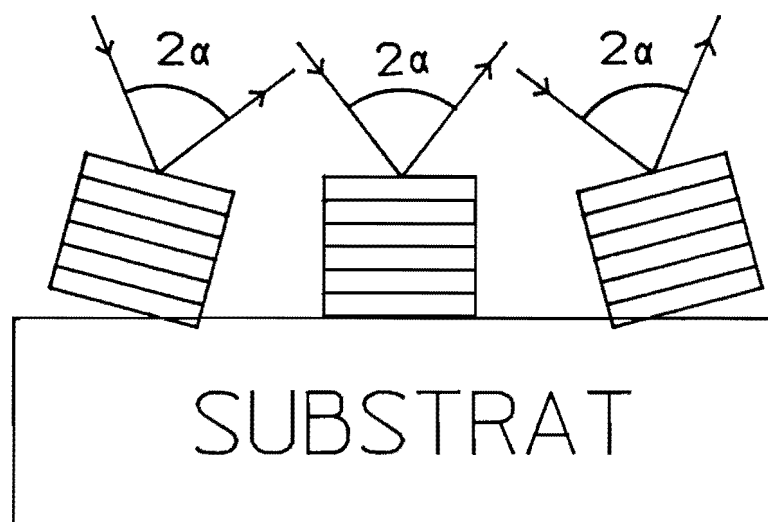


Figure V-5

Principe de la mesure

Ce montage repose sur la propriété géométrique du "segment capable". En effet soit un arc de cercle passant par deux points S et F; de chaque point de cet arc de cercle le segment SF est vu sous un angle constant 2α .

Dans la plupart des cas, le point source S émet un faisceau divergent tombant sur la surface courbe MN; chaque point M, N de la surface diffracte un rayon sous un angle constant 2α , et tous les rayons diffractés par la surface convergent en un point unique F. Si le faisceau source n'est pas trop divergent, on peut assimiler la portion de cercle au plan tangent qui représente l'échantillon à étudier.

Il arrive assez souvent que les couches métalliques présentent une texture telle que les réseaux de plans réticulaires généralement les plus denses sont des plans parallèles ou presque au plan de l'échantillon (figure V-5). L'utilisation d'un faisceau divergent et d'une source étroite (tube à foyer fin) permet de mettre simultanément en position de diffraction une plus grande quantité de cristaux qu'avec un faisceau parallèle, sans affecter la résolution angulaire grâce au montage focalisant. On peut ainsi augmenter l'intensité diffractée, ou diminuer le temps d'analyse ce qui est intéressant pour l'étude des échantillons contenant une très faible quantité de matière (quelques dizaines de microgrammes par cm^2)

Le foyer du tube est linéaire ($0,4 * 12$ mm) et disposé verticalement dans la direction perpendiculaire au plan de la figure V-4. La divergence horizontale est fixée par une fente F1, tandis que la divergence verticale est réduite par des fentes de Soller. La hauteur de la surface éclairée sur l'échantillon est donc comparable à la hauteur du foyer. La largeur apparente de la source est réduite à $40 \mu\text{m}$ en utilisant un angle d'émission rasant de l'ordre de $0,1$ rad. On enregistre l'intensité réfléchie par l'échantillon dans la direction spéculaire en fonction de l'angle θ . La source est fixe, l'échantillon tourne d'un angle θ et le bras support du détecteur (compteur proportionnel) d'un angle 2θ .

A partir de la position des pics, on peut ainsi déterminer par la formule de Bragg les distances réticulaires des différents plans du cristal et le caractériser:

$$2 d \cdot \sin \theta = k \cdot \lambda$$

d : distance séparant deux plans diffractants consécutifs.

λ : longueur d'onde (0,154 nm)

Au spectre continu émis par l'anticathode, se superpose un spectre de raies dont les longueurs d'onde, indépendantes des conditions de fonctionnement du tube, ne dépendent que de la nature de l'anticathode. Ce sont des raies caractéristiques des atomes constituant l'anticathode.

Le tableau ci dessous nous donne les longueurs d'onde caractéristiques (en nm) de l'anticathode de cuivre utilisée dans notre montage.

$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$
0,1544	0,1540	0,1392

Nous savons que la raie $K\alpha$ est accompagnée d'une raie $K\beta$, d'intensité notable (environ 15 % de $K\alpha$): En l'absence de monochromateur les phénomènes de diffraction dus à $K\beta$ s'ajoutent à ceux provenant de $K\alpha$ et peuvent donner des raies parasites sur les diagrammes. Il faut donc choisir un filtre qui absorbe beaucoup $K\beta$ sans trop diminuer $K\alpha$. Le nickel est le matériau le plus approprié. En effet, pour une épaisseur de 21 μm , il a un coefficient de transmission de 40 % pour la raie $K\alpha$ tout en atténuant d'un facteur 100 l'intensité de la raie $K\beta$.

Le logiciel qui gère la conduite du diffractomètre (acquisition des données et exploitation des résultats), permet ensuite d'effectuer la soustraction, par calcul, de l'intensité due

à la raie $K\alpha_2$. Le spectre obtenu correspond donc à la seule longueur d'onde $K\alpha_1$ de 0,15405 nm.

Résultats

Les courbes $I(\theta)$ enregistrées au diffractomètre donnent la position et l'intensité des différentes raies présentes dans les couches lorsqu'elles sont cristallisées. Comme les cristaux qui participent à la diffraction sont généralement de petite taille, les raies obtenues pour les couches minces apparaissent sous la forme de pics plus ou moins élargis. La largeur des raies de diffraction est déterminée par plusieurs paramètres dont certains sont liés à l'instrument de mesure et d'autres à la structure de l'échantillon. On constate que les raies données par les couches minces sont systématiquement plus larges que celles des cibles des matériaux massifs enregistrées avec le même montage. On en déduit que cet élargissement provient essentiellement des caractéristiques propres à l'échantillon et notamment:

1) de la taille moyenne, L , des cristallites, qui selon la formule de Scherrer est lié à la largeur intégrée

$$B = \int \frac{I(\theta)}{I_{\max}} \cdot d(\theta)$$

par la relation

$$L = \frac{\lambda}{B \cos\theta}$$

Si cette cause d'élargissement était la seule présente, la taille moyenne L serait de l'ordre de 10 nm dans la couche de tungstène.

2) de la dispersion des tensions élastiques qui existent dans la couche. On observe en effet pour le tungstène par exemple que les raies données par la couche sont légèrement déplacées vers les angles plus faibles par rapport à celles de la cible, qui sont très voisins des valeurs extraites des tables de cris-

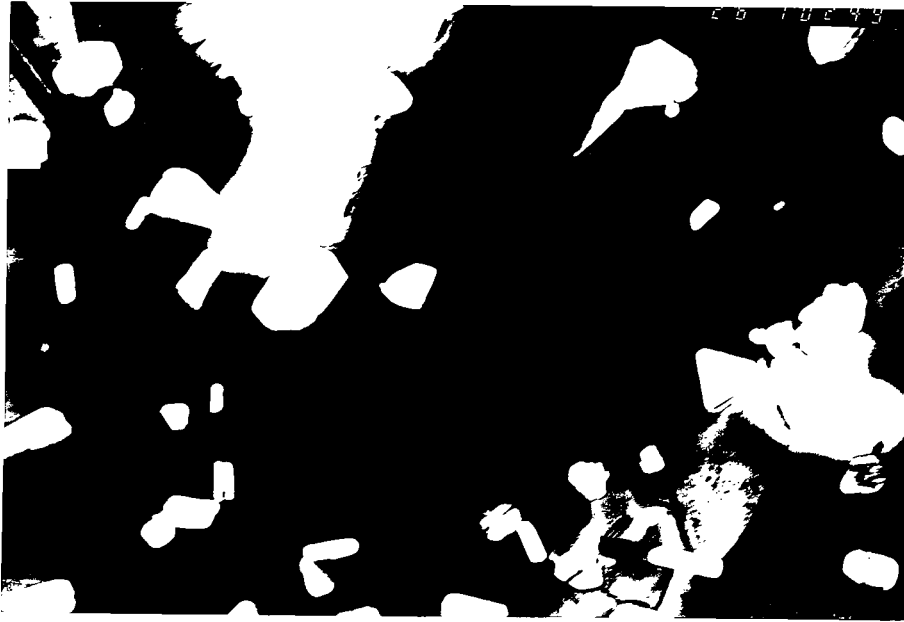


PHOTO V-1

Image en fond clair d'une zone or+silicium

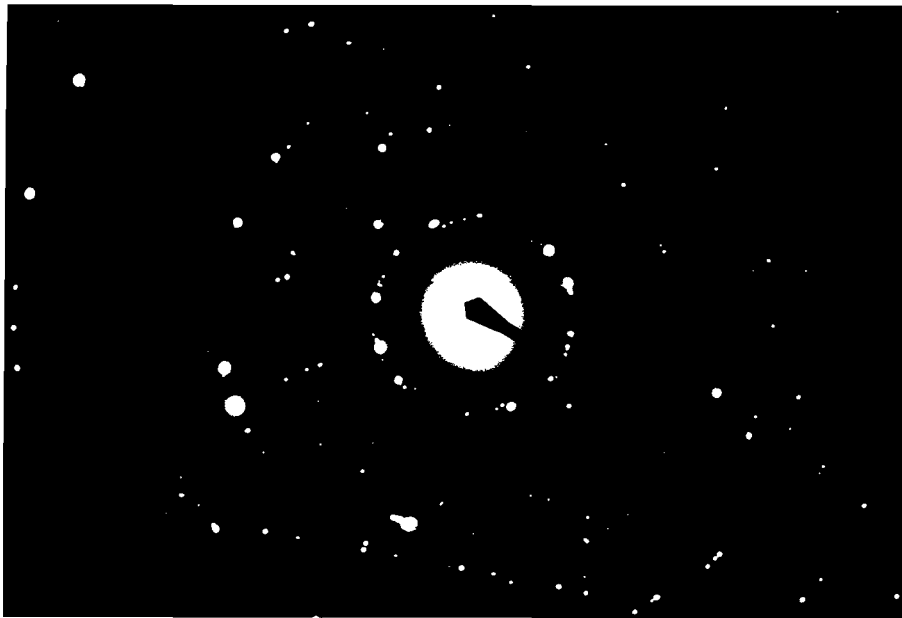


PHOTO V-2

Diagramme de diffraction correspondant

tes: or seul, or + silicium, silicium seul.

Les défauts d'accrochage constatés dans le cas de l'évaporation de silicium sur une couche de tungstène n'ont pas été constatés ici.

L'étude en microscopie électronique porte essentiellement sur la zone or+silicium. La photo V-1 représente l'image de la couche obtenue. Seules les parties claires sur la photo peuvent être exploitées pour faire un diagramme de diffraction que nous présentons en photo V-2.

Nous constatons que ce diagramme n'est pas facilement interprétable. On observe la présence de polycristaux de natures différentes; il a fallu chercher d'autres zones où les différents composés sont identifiables (photo V-3).

Même si ce cliché paraît moins confus, il n'est pas caractéristique d'un monocristal de silicium car seuls 4 des 6 taches les plus intenses (en partant du centre du cliché) sont caractéristiques d'un monocristal de silicium (110). De plus, on distingue immédiatement derrière les deux taches les plus intenses parmi les 6, deux autres taches provenant des plans 111 de l'or.

On observe également sur cette même photo les multiples des raies identifiées précédemment, avec, en plus d'autres taches non indexées de même qu'un anneau provenant d'un matériau amorphe qui entoure les six taches centrales.

Nous avons tenté d'interpréter ces diagrammes en utilisant les résultats de GREEN et BAUER [37] qui ont étudié la formation de siliciures d'or dans une couche d'or déposée sur un substrat de silicium en fonction de la température. Différents siliciures d'or ont été mis en évidence, leur nature dépend de la température de recuit de la couche d'or. Nous avons essayé de trouver des siliciures d'or dans la bicouche fabriquée; l'identification précise s'est avérée impossible car nous sommes en présence de plusieurs types de composés, ce qui montre que localement, par exemple à l'endroit de l'impact de la gouttelette de silicium, la couche subit une élévation de température non uniforme autour du point d'impact qui provoque la formation de divers siliciures d'or. On conçoit assez bien ce phénomène en regardant la photo V-4 prise au microscope optique qui montre la



PHOTO V-3
Diagramme de diffraction

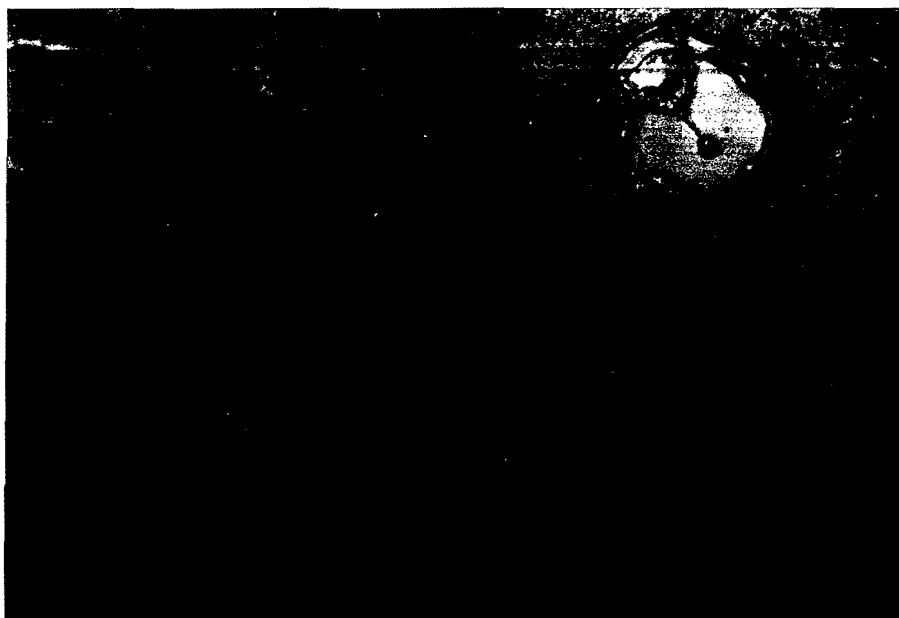


PHOTO V-4: 6 mm représentent 10 μ m
Aspect des gouttelettes de silicium sur la couche d'or

zone d'impact de trois projections de goutte de silicium qui au moment du choc avaient une énergie cinétique ou une température telle que la couche d'or a disparu à l'endroit des cratères pour former une petite gouttelette composée d'un mélange de différents siliciures d'or, que l'on retrouve certainement dans les différentes auréoles concentriques.

Nous voulions par cette expérience, montrer les éventuelles difficultés d'accrochage du silicium sur un matériau semblable tel que l'or, similaire au tungstène par sa densité. Nous constatons finalement la forte réactivité du silicium évaporé par ablation laser avec l'or sans observer de défaut d'accrochage. La photo V-4 montre l'aspect de la couche d'or recouverte de silicium au microscope interférentiel; on y distingue très nettement les différentes gouttelettes de silicium projetées depuis la cible sur la couche d'or, entourées d'auréoles concentriques: les alliages observés par microscopie électronique pourraient aussi provenir de la migration de silicium à partir des gouttelettes condensées. On comprend ainsi pourquoi il est difficile, au microscope électronique, de procéder à l'identification des différents siliciures d'or.

conclusion

La microscopie électronique ne fait malheureusement que souligner le caractère inhomogène et par conséquent peu exploitable de l'évaporation du silicium par ablation laser.

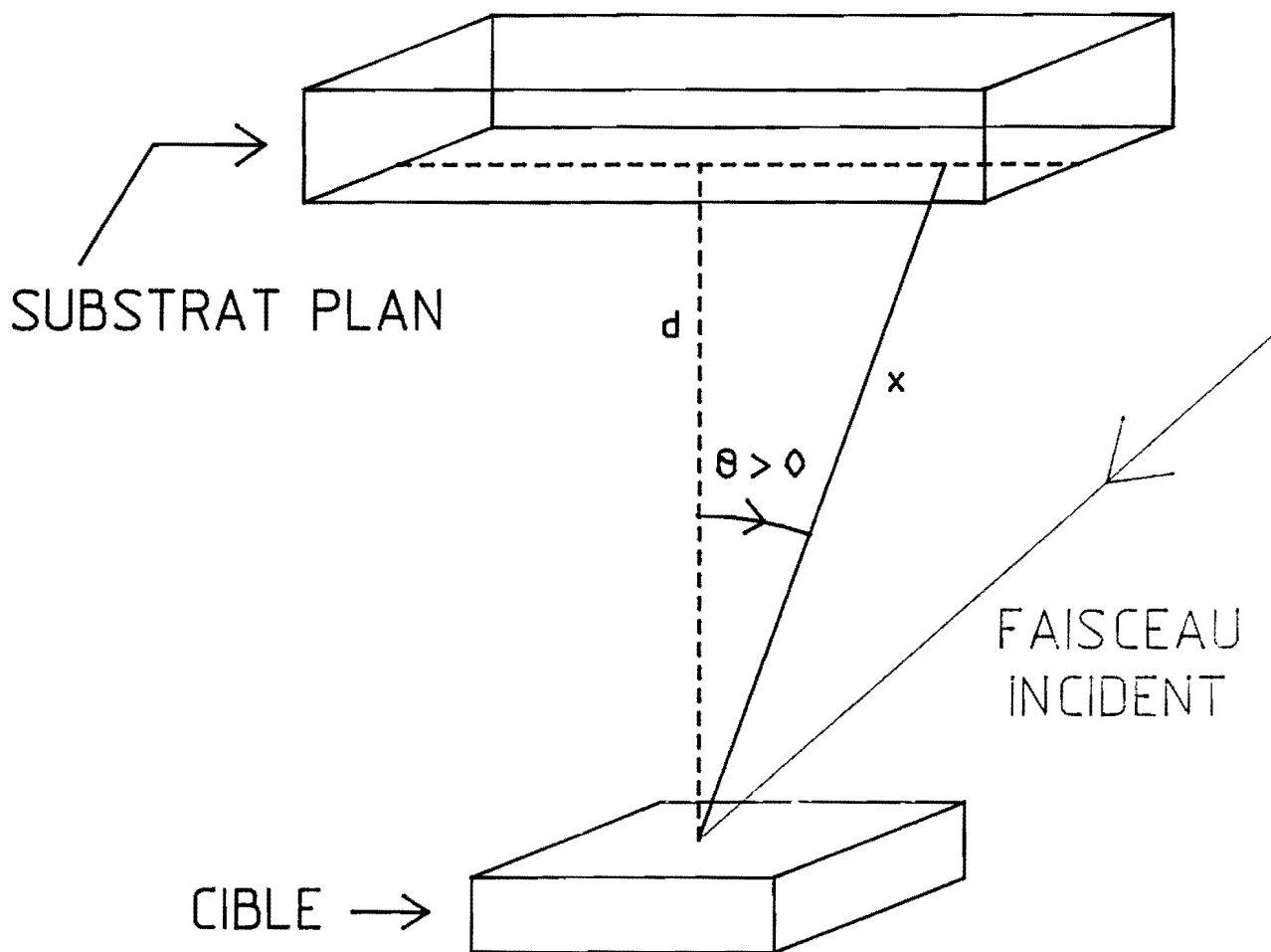


FIGURE V-6

V-2) Résultats

1) Variation de l'épaisseur de la couche déposée en fonction de la position sur le substrat

a) Calcul

- Cas d'une évaporation isotrope.

α) source ponctuelle

Dans le cas d'une évaporation isotrope à partir d'une source ponctuelle le matériau est émis dans tout le demi-espace situé au-dessus de la cible. Les atomes ou molécules issus de la cible se répartissent uniformément sur une demi-sphère centrée au point d'émission. Un substrat plan ne reçoit pas la même densité de particules sur toute sa surface (fig V-6).

Considérons une source et un substrat disposés comme l'indique la figure V-6:

Dans l'angle solide $d\Omega$ on évapore une quantité de matière de masse m par unité de temps[25]

$$dm = m * d\Omega/4\pi$$

$$dm = (m/4\pi) * (dS \cos \theta / x^2)$$

En remplaçant x par $d / \cos \theta$ on obtient :

$$(m/4\pi) * (dS \cos^3 \theta / d^2) = \mu e dS$$

$$\text{ainsi } e = (m/4\pi\mu d^2) * (\cos^3 \theta)$$

Au centre de l'échantillon ($\theta = 0^\circ$) on a $e = e_0$ d'où la variation d'épaisseur du centre vers les bords de l'échantillon:

$$e = e_0 \cos^3 \theta$$

B) source plane de petites dimensions

On peut aussi envisager pour le calcul une source plane de petites dimensions:

Dans ce cas la répartition de matériau évaporé est donnée par la loi de Knudsen [25] [26]

$$dm = m * \cos \theta * d\Omega/\pi$$

et on obtient par un calcul similaire une variation du centre de l'échantillon vers le bord:

$$e = e_0 \cos^4 \theta$$

b) Mesures:

α) Distribution d'épaisseur d'une couche de tungstène

* Dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence

Nous avons fixé près du quartz un échantillon de verre (borosilicate) dans le but de mesurer le plus précisément possible la quantité de matière arrivant sur le quartz par rapport à l'épaisseur effectivement déposée. Cet échantillon peut être aussi utilisé pour déterminer la répartition d'épaisseur de la couche le long d'un rayon perpendiculaire au plan d'incidence. Par réflectométrie X rasants nous avons fait une mesure de l'épaisseur tous les 5 mm ce qui permet de suivre la variation du centre vers le bord; Dans le tableau V-1 (auquel correspond la figure V -7) nous avons fait figurer aussi les résultats que l'on devrait obtenir lors d'une évaporation isotrope c'est à dire quand $e(\theta) = e_0 \cos^3 \theta$ (θ angle mesuré par rapport à l'axe de la cloche) dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence.

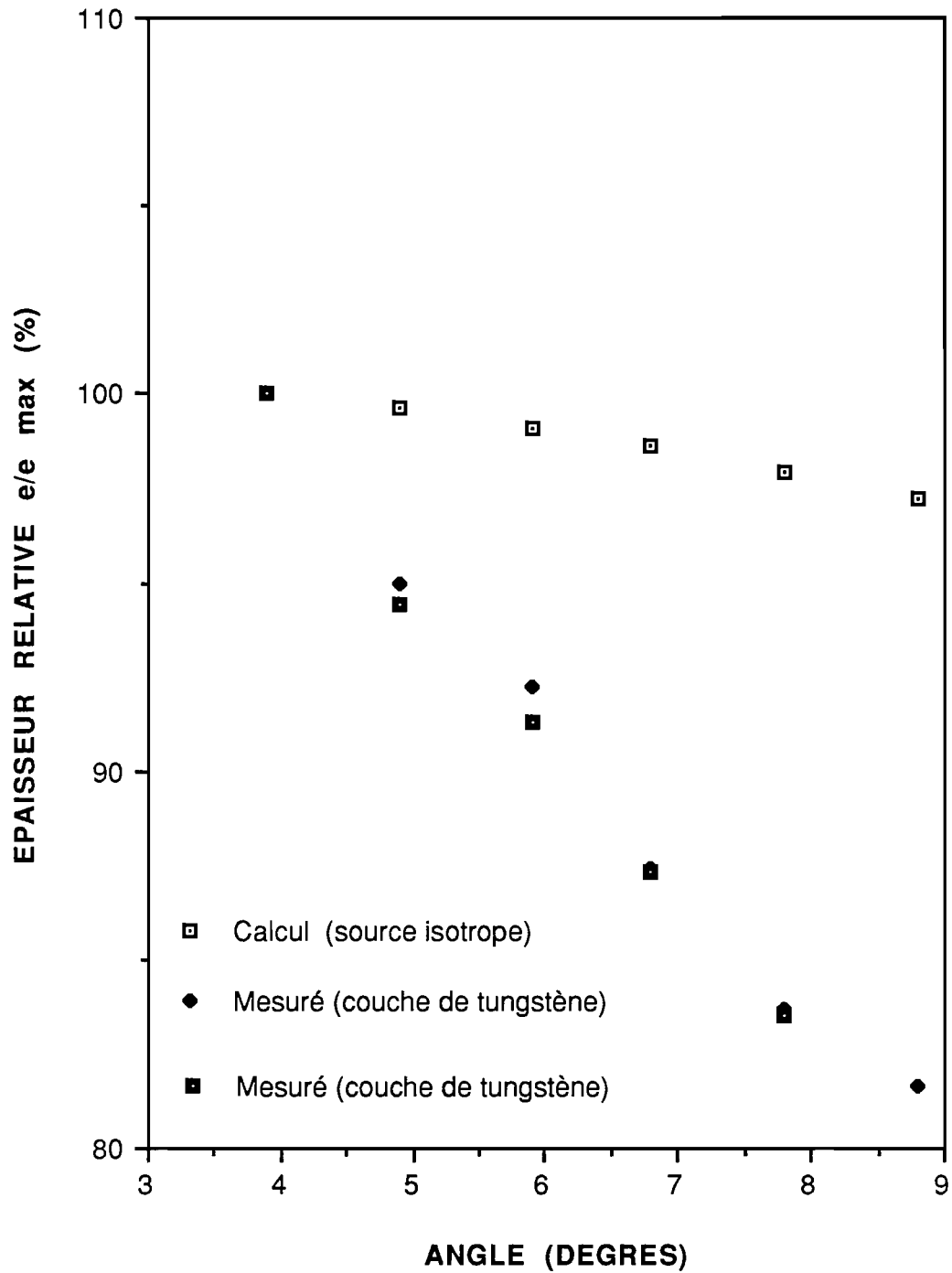


Fig V-7: REPARTITION DE L'ÉPAISSEUR DE TUNGSTÈNE EN FONCTION DE L'ANGLE D'ÉMISSION

θ en degrés	- 3,9	- 4,9	- 5,9	- 6,8	- 7,8	- 8,8
épaisseur relative théorique en %	100	99,6	99,1	98,6	97,9	97,2
épaisseur relative mesurée en %	100	95	92,2	87,4	83,7	81,6

TABLEAU V-1

Les différentes valeurs non entières prises par l'angle θ ne sont dûes qu'à des contraintes géométriques du montage.

Nous avons évalué l'épaisseur par deux méthodes:

1) une analyse systématique des courbes d'interférométrie de rayons X rasants nous a permis grâce au programme d'exploitation des résultats de déterminer l'épaisseur pour chaque valeur de l'angle θ .

2) Nous avons calculé l'épaisseur en pointant le k-ième minimum des franges de Kiessig (k entier > 1) et en effectuant la correction d'indice en repérant la valeur de l'angle limite de réflexion totale θ_c . La valeur de l'épaisseur est donnée par:

$$e = (k \cdot \lambda) / (\sin^2 \theta_k - \sin^2 \theta_c)^{1/2}$$

Sur la figure V-7 nous avons porté les deux séries de points représentant les épaisseurs relatives mesurées par les deux méthodes en fonction de l'angle θ mesuré dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence. On remarque un petit écart entre les deux courbes que l'on peut attribuer à la différence de procédure pour la détermination de l'épaisseur par les deux méthodes: en effet le programme de dépouillement automatique des courbes de réflectivité en rayons X prend en considération tout le domaine angulaire exploré et par conséquent la surface utilisée pour la mesure varie avec l'angle d'incidence, contrairement à la deuxième méthode qui utilise la mesure de réflectivité sous un angle pratiquement fixe.

En fait l'écart entre les deux méthodes est très faible, et lorsque le gradient d'épaisseur est approximativement linéaire dans la partie de l'échantillon éclairée par le faisceau de rayons X, on peut considérer qu'elles donnent avec une bonne précision la valeur de l'épaisseur moyenne de la couche.

C'est pour cette raison que dans la suite de ce travail les épaisseurs seront déterminées grâce au programme automatique en limitant toutefois la largeur du faisceau au niveau de l'échantillon pour les petits angles en choisissant des fentes d'entrée et de sortie suffisamment petites sur le goniomètre à rayons X.

Cette première série de mesures d'épaisseur locale d'une couche de tungstène montre que l'émission de particules par ablation laser est fortement anisotrope car l'épaisseur relative varie beaucoup plus que ne le prévoit le modèle simple de source ponctuelle isotrope. Nous avons tenté de déterminer le paramètre n dans une loi de variation du genre $e = e_0 \cos^n \theta$; nous trouvons $n \approx 17!$

* Dans le plan d'incidence

Dans une seconde expérience nous avons cherché à déterminer la direction du maximum d'émission à partir de la source, en utilisant un substrat rectangulaire centré sur l'axe de la cloche cylindrique, confondu avec la normale au centre de la cible. De la même manière que précédemment on détermine l'épaisseur obtenue en différents points régulièrement espacés sur le substrat, dans le plan d'incidence du faisceau lumineux. Les résultats sont résumés dans le tableau V-2 ci-dessous auquel correspond la figure V-8 qui représente la répartition d'épaisseur relative de tungstène en fonction de l'angle d'émission mesuré dans le plan d'incidence.

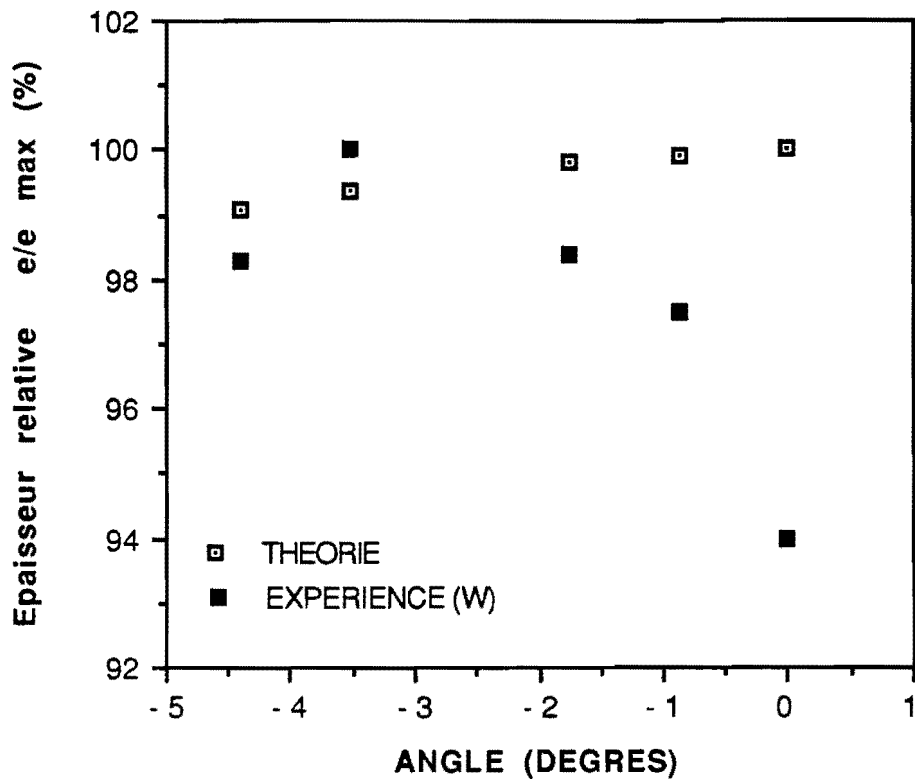


Fig V-8 : REPARTITION D'ÉPAISSEUR DE TUNGSTÈNE. POURCENTAGE EN FONCTION DE L'ANGLE D'ÉMISSION

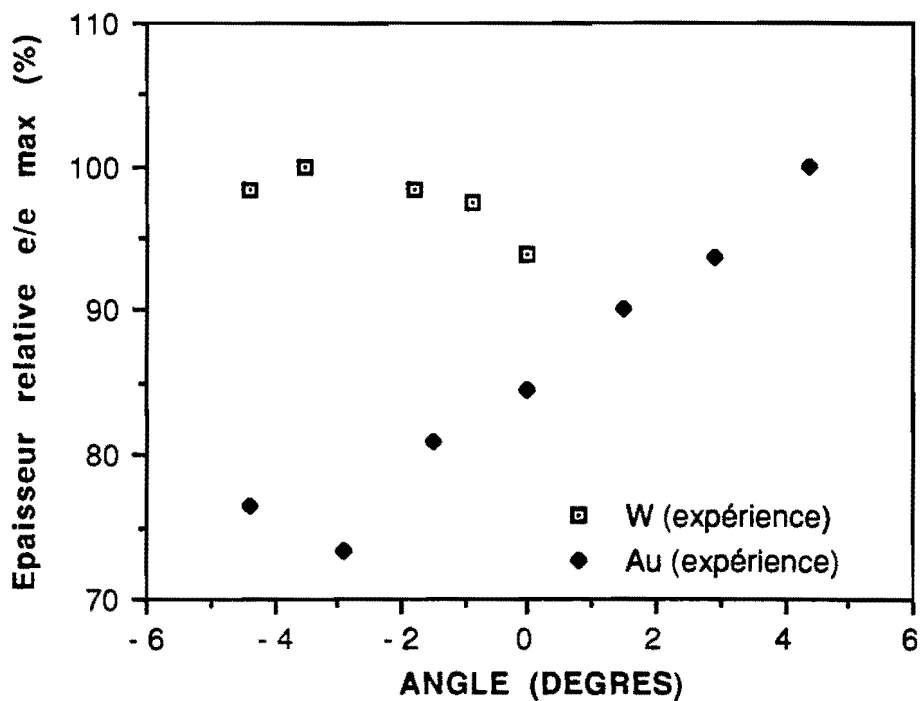


Fig V-9 : REPARTITION D'ÉPAISSEUR DE TUNGSTÈNE ET D'OR MESURÉE EN FONCTION DE L'ANGLE D'ÉMISSION

θ en degrés	0	-0,88	-1,76	-3,52	-4,39
épaisseur théorique en %	100	99,9	99,8	99,4	99,1
épaisseur pratique en %	94	97,5	98,4	100	98,3

TABLEAU V-2

On observe (fig V-8) que le maximum de l'indicatrice d'évaporation n'est pas confondu avec l'axe vertical perpendiculaire à la cible, mais qu'il est décalé d'environ $3,5^\circ$ dans le plan d'incidence.

On peut donc dégager deux résultats importants:

1) Le gradient d'épaisseur de la couche fabriquée est important à la fois dans le plan d'incidence (tableau V-1) de la radiation laser et dans un plan perpendiculaire (tableau V-2) : la valeur moyenne des résultats obtenus est d'environ 0,5 % par mm.

2) La direction du maximum d'émission est décalée dans le plan d'incidence par rapport à l'axe perpendiculaire à la cible.

B) Distribution d'épaisseur d'une couche d'or

Nous avons répété le même type d'expérience avec d'autres matériaux :

Les résultats suivants (cf tableau V-3) ont été obtenus avec l'or dans le plan d'incidence de la radiation laser; la géométrie du montage et les différents paramètres de l'évaporation: densité de puissance au niveau de la cible, distance cible-échantillon, vitesse de balayage,.. sont les mêmes que dans le cas de l'évaporation de tungstène.

θ (deg)	+4,4	+2,9	+1,5	0	-1,5	-2,9	-4,4
e (en %)	100	93,6	90	84,6	81	73,3	76,4

TABLEAU V-3

On remarque que le maximum de l'indicatrice d'évaporation de l'or n'est pas situé dans la même direction que dans le cas du tungstène (fig V-9). Toutes choses égales par ailleurs, la différence de propriétés physiques (conductibilité thermique, température de fusion, etc ...) induit donc un comportement variable de l'ablation laser en fonction du matériau. On constate d'ailleurs une évolution de l'aspect des cibles érodées par le faisceau laser en fonction de la durée de l'érosion; leur surface évolue vers un état stationnaire plus ou moins rugueux selon les matériaux. Il est probable que le profil de surface influence également la distribution spatiale de l'émission de particules.

2) STRUCTURE

a) Compacité

Nous rappelons que l'évaluation de la compacité des couches fabriquées par ablation laser n'est pas directe. En effet, la simulation des courbes de réflexion en rayons X rasants [4] donne l'indice ou plus exactement les parties réelle et imaginaire de l'indice pour la longueur d'onde d'étude (0,154 nm).

Dans le domaine des courtes longueurs d'onde, l'indice tend vers 1 par valeurs inférieures lorsque la longueur d'onde diminue. L'expression de l'indice pour un corps pur est la suivante [32]:

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

qui devient en négligeant l'absorption lorsque $|\beta| \ll |\alpha| \ll 1$

$$n \approx 1 - \delta = 1 - (e^2 \cdot N \cdot Z \cdot \rho \cdot \lambda^2) / (2\pi m c^2 \cdot M)$$

avec

e et m : charge et masse de l'électron
N : nombre d'Avogadro
Z : nombre d'électrons par atome
M : masse molaire
 ρ : densité du matériau
 λ : longueur d'onde

Si l'on exprime λ en nm, on aboutit finalement à l'expression suivante de la densité en fonction de δ :

$$\rho = \delta \cdot M / Z \cdot 2,72 \cdot 10^{-4} \cdot \lambda^2$$

Dans le tableau V-4 suivant, nous donnons l'indice et la densité trouvés par simulation [4] pour les couches simples des matériaux étudiés, comparés aux valeurs d'indice et de densité théoriques. Il faut préciser que pour les simulations, nous

avons fixé la valeur de l'absorption β à celle qui est donnée par les tables, autrement dit nous avons considéré que l'absorption est constante pour un matériau donné même si celui-ci n'a pas tout à fait en couche mince la densité du matériau massif, ceci par souci de simplification pour les simulations dont les résultats sont très peu sensibles aux variations de l'absorption:

MATERIAU	δ (théorique)	ρ (théorique)	δ (mesuré)	ρ (mesuré)
TUNGSTENE	$4,57 \cdot 10^{-5}$	19,3	$4,57 \cdot 10^{-5}$	19,3
NICKEL	$2,4 \cdot 10^{-5}$	8,9	$2,2 \cdot 10^{-5}$	8,16
RHODIUM	$3,5 \cdot 10^{-5}$	12,4	$3,4 \cdot 10^{-5}$	12,08
CARBONE	$6,6 \cdot 10^{-6}$	2,25	$6,5 \cdot 10^{-6}$	2,21

TABLEAU V-4

Nous constatons que dans la majorité des cas, à l'exception du silicium auquel nous avons consacré une étude particulière, la densité des couches minces fabriquées est très proche, voire égale à celle du matériau massif. Ceci constitue un résultat important lié au processus même de l'ablation laser car par les procédés d'évaporation thermique on obtient assez souvent des couches de densité inférieure à celle du matériau massif, notamment avec les éléments réfractaires. Il est vraisemblable que cette différence soit liée à l'énergie cinétique des particules évaporées.

Müller [38] présente un modèle à deux dimensions qui simule la condensation aléatoire d'atomes de gaz rare sur un substrat à 0°K. Il a étudié la densité des couches obtenues en fonction de l'énergie cinétique des atomes incidents. Les interactions entre les atomes sont représentées par un potentiel de Lennard-Jones. On constate une augmentation de la mobilité des atomes incidents avec leur énergie cinétique et en conséquence, une augmentation de la compacité des couches obtenues (figures V - 10,11,12). L'énergie cinétique des atomes incidents est exprimée en fonction du paramètre E_{CO} qui représente l'énergie de cohé-

sion entre deux atomes. Sur la figure V-10, la majorité des atomes qui se condensent ont une mobilité égale au paramètre de maille a_0 du réseau, autrement dit, après l'impact, les atomes se déplacent d'une distance moyenne a_0 , ce qui signifie que chaque atome se fixe dans le creux formé par ses voisins immédiats sur la surface. Avec une plus grande énergie cinétique (figure V-12), la mobilité moyenne des atomes après l'impact est plus grande ($2 a_0$) et on observe une augmentation de la compacité.

Si l'on applique ce modèle au cas des métaux, l'énergie des particules évaporées par des méthodes thermiques est typiquement de l'ordre de 0,2 eV, ce qui représente $0,023 E_{CO W}$ ($E_{CO W}$: énergie de cohésion du tungstène), donc la compacité des couches de tungstène obtenues par évaporation thermique est inférieure à la densité du matériau massif à cause du manque de mobilité des atomes. Les résultats obtenus pour une évaporation thermique de tungstène donnent effectivement une densité en couche mince de l'ordre de 16,8 ce qui représente un défaut de compacité voisin de 15 % par rapport au matériau massif, car dans le cas d'une évaporation thermique classique, les atomes condensés manquent de mobilité à la surface à cause de leur faible énergie cinétique. Or, si on considère une énergie cinétique de 2 eV ($0,25 E_{CO W}$), [14], [17], [20], [21] pour des particules émises par ablation laser, on observe bien un accroissement de la compacité des couches qui ne peut provenir que de ce gain d'énergie cinétique.

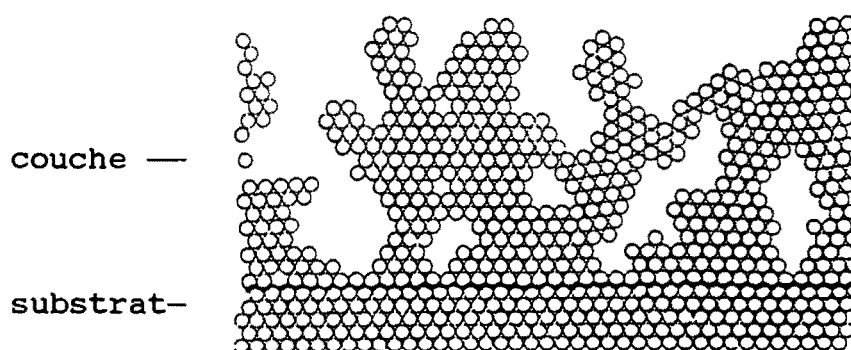


Figure V-10: Condensation aléatoire de 550 atomes arrivant séquentiellement. Energie des atomes incidents $0,006 E_{CO}$.

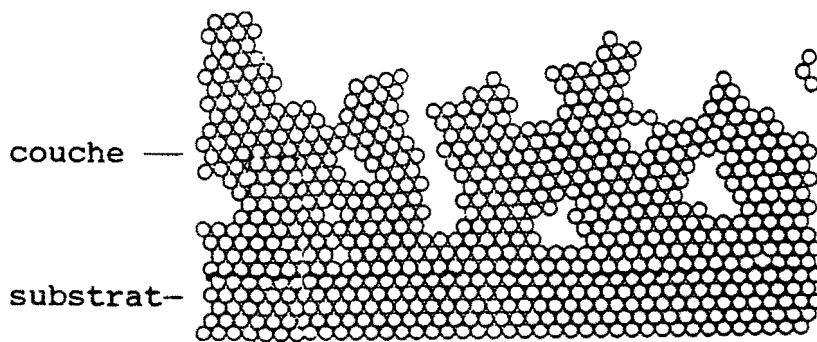


Figure V-11: Condensation aléatoire de 550 atomes arrivant séquentiellement. Energie des atomes incidents $0,04E_{CO}$.

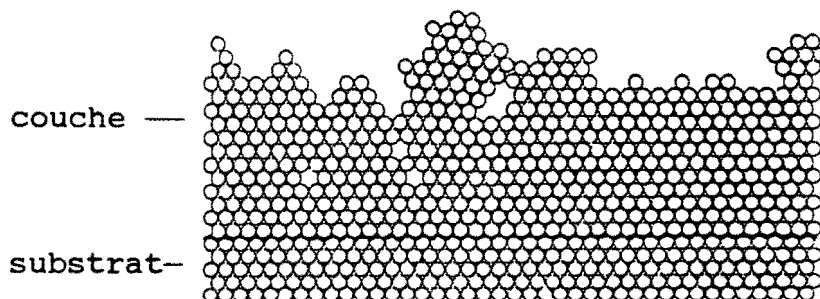


Figure V-12: Condensation aléatoire de 550 atomes arrivant séquentiellement. Energie des atomes incidents $0,2E_{CO}$.

On observe que l'indice mesuré pour les couches de nickel est assez différent de l'indice théorique du matériau massif. En fait à notre connaissance, aucune mesure - y compris dans le matériau massif lui même - n'a permis de confirmer la valeur théorique publiée dans les tables. On peut penser que la proximité des seuils d'absorption K du nickel et du cuivre que nous utilisons comme anticathode pour l'émission des rayons X n'est pas étrangère à ce résultat.

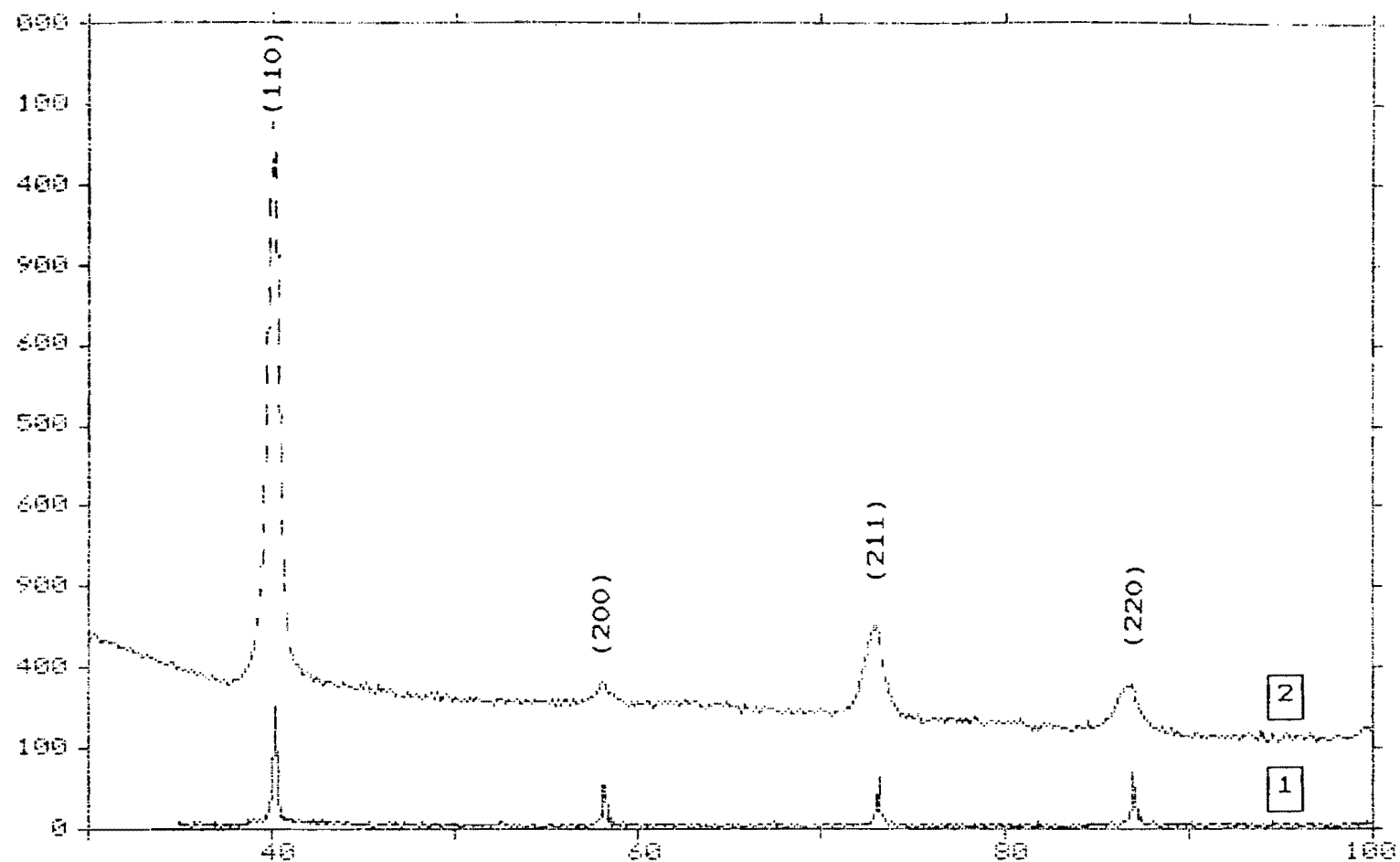
b) Structure cristallographique

Nous avons caractérisé par diffraction X les métaux suivants: W, Ni, Rh. Le silicium fait l'objet d'une étude particulière. Nous avons pu étudier au microscope électronique les couches de carbone fabriquées, car, à partir d'une certaine épaisseur, le carbone déposé sur le substrat de verre "float glass" se détache naturellement en petits morceaux sous l'effet des tensions élastiques (compression). Ces couches ne sont pas cristallisées. De récents travaux [33] font apparaître des liaisons de type "diamant" par diffusion Raman dans des couches de carbone fabriquées par ablation laser, les auteurs vont jusqu'à parler de "diamant amorphe" pour ces nouveaux matériaux.

Pour chaque matériau étudié, nous présentons sur un même graphique les courbes de l'enregistrement de l'intensité des raies en fonction de l'angle 2α , pour la cible et pour une couche de tungstène fabriquée par ablation laser (figure V-13). Dans le cas du nickel (figure V-14) et du rhodium (figure V-15), nous avons ajouté une courbe de diffraction d'une couche de chacun de ces matériaux fabriquée par des méthodes thermiques. Nous avons indexé sur les courbes les différentes raies qui correspondent aux différents plans réticulaires h,k,l pour chaque matériau.

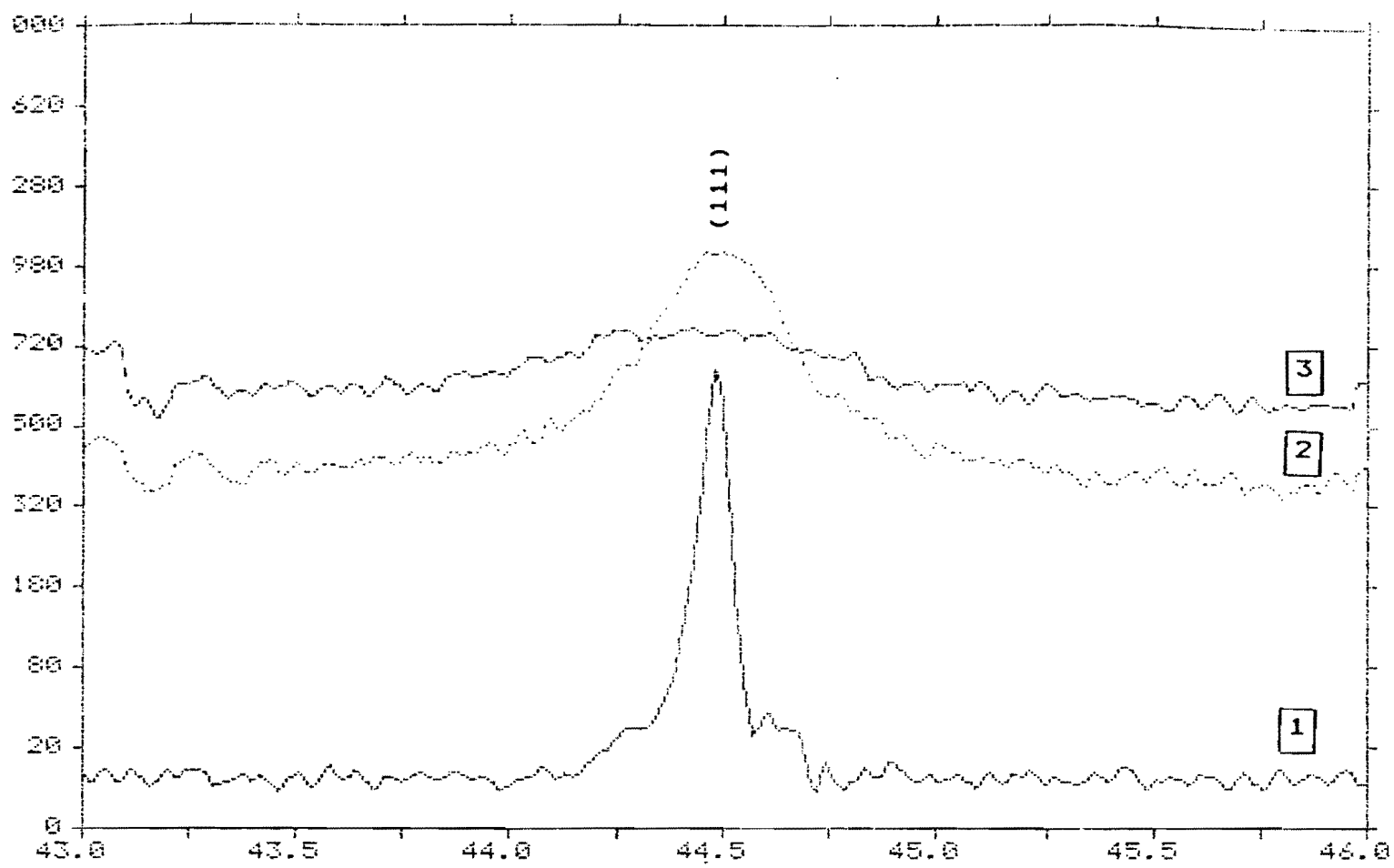
Pour le tungstène, (figure V-13) on observe que la couche est polycristalline, et que la structure est identique à celle du matériau massif: W_α . On note cependant un léger décalage des pics vers les petits angles, qui provient vraisemblablement de l'existence de contraintes dans la couche qui augmentent le paramètre de maille par rapport au matériau massif.

En comparant les intensités relatives (tableau V-5) des raies diffractées de la couche à celles de la cible, on s'aperçoit que la raie 110 est nettement plus intense par rapport aux autres raies dans la couche que dans la cible. On peut donc dire qu'il existe pour le tungstène déposé en couche mince par évaporation laser, une orientation privilégiée, donc un début de texture dans la couche.



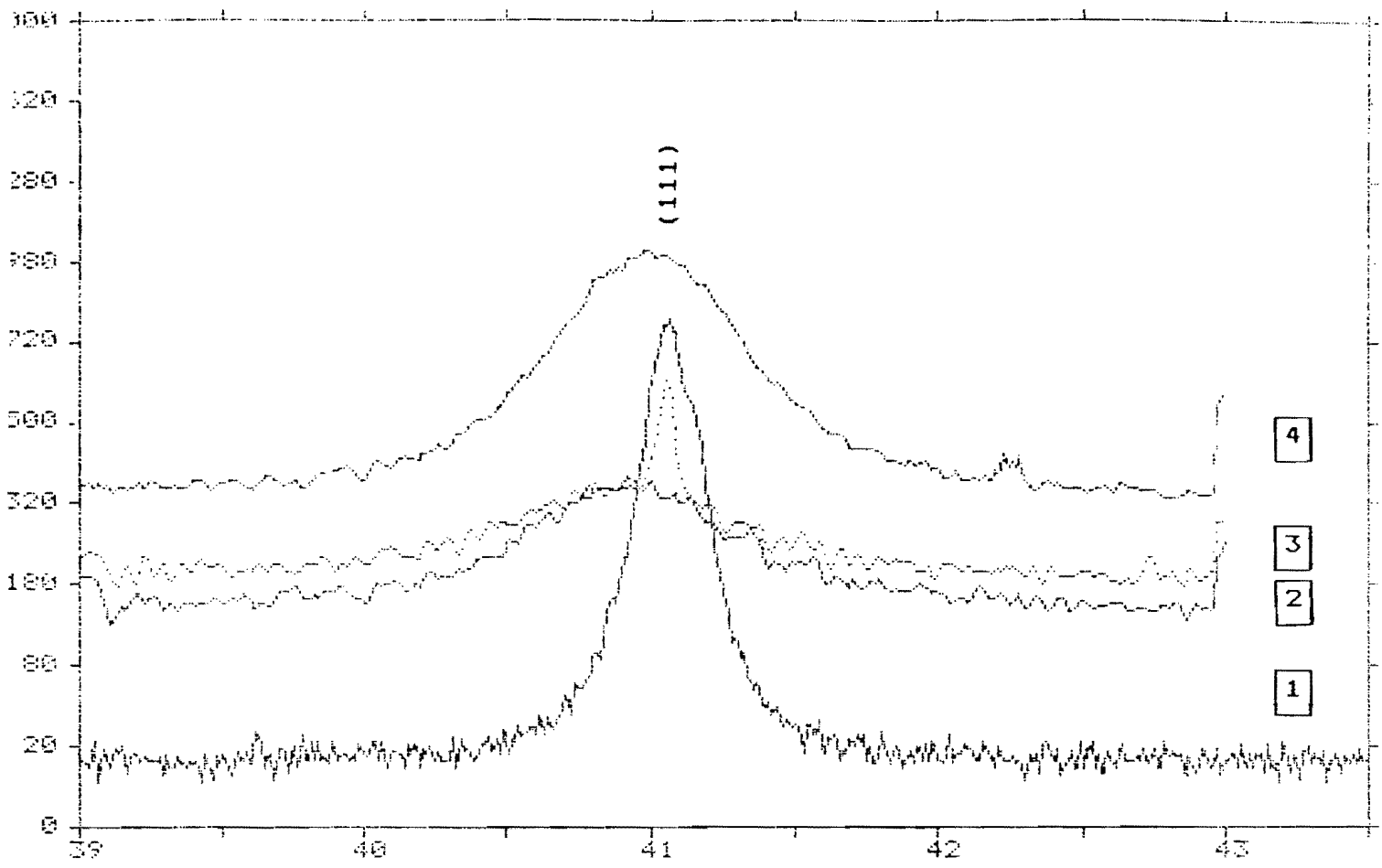
- 1 TUNGSTENE MASSIF
- 2 COUCHE DE TUNGSTENE OBTENUE PAR EVAPORATION LASER

FIGURE V-13



- 1** NICKEL MASSIF
- 2** COUCHE DE NICKEL OBTENUE PAR EVAPORATION THERMIQUE
- 3** COUCHE DE NICKEL OBTENUE PAR EVAPORATION LASER

FIGURE V-14



- 1 RHODIUM MASSIF
- 2 COUCHE DE RHODIUM OBTENUE PAR EVAPORATION THERMIQUE
- 3 4 COUCHES DE RHODIUM OBTENUES PAR EVAPORATION LASER

FIGURE V-15

h,k,l	2 θ (W α) calcul	2 θ (cible) (mesure)	I/I max %	2 θ (couche) (mesure)	I/I max %
1 1 0	40,25	40,24	100	40,085	100
2 0 0	58,23	58,225	15,39	58,15	1,3
2 1 1	73,16	73,16	14,11	72,97	5,68
2 2 0	86,97	86,97	17,63	86,85	2,64

TABLEAU V-5

Pour le nickel et le rhodium, on observe des pics qui sont élargis par rapport à ceux du matériau massif. Les couches sont mal cristallisées et assez semblables aux couches des mêmes métaux obtenues par évaporation thermique. L'accroissement d'énergie cinétique due à l'ablation laser par rapport à l'évaporation thermique ne modifie pas notablement la structure cristalline même si cela augmente la compacité. Ce résultat peut provenir de différentes causes:

a) La structure cristalline (nature, taille et orientation des cristaux) dépend en grande partie de la mobilité en volume des atomes condensés, qui dépend elle-même de la température de la couche. Dans le cas présent, cette température est voisine de 20° C, qu'il s'agisse de dépôts thermiques ou par ablation laser.

b) Malgré l'accroissement de mobilité superficielle qui devrait favoriser un réarrangement des atomes condensés, il pourrait exister dans le faisceau de particules émis par ablation laser une proportion non négligeable de particules dont l'énergie cinétique est suffisante pour leur permettre de s'implanter à l'intérieur de la couche, ce qui provoque au contraire une désorganisation de la structure cristalline. Nous avons effectivement constaté que cette implantation se produisait lors du dépôt de tungstène sur une couche de carbone.

On remarque toujours un léger décalage des raies vers

les petits angles, qui comme dans le cas du tungstène, provient certainement de tensions élastiques qui ont tendance à augmenter le paramètre de maille. Tous calculs faits, on obtient une densité moyenne des couches de 0,98 par rapport à la cible pour les deux matériaux considérés ici. Ces résultats sont confirmés dans le paragraphe intitulé "compacité".

Le pic étroit qui se superpose à la raie 111 (figure V-15 courbe 3) étalée d'une couche de rhodium est certainement dû à une projection de matière durant l'évaporation, et la masse de cette gouttelette solidifiée n'est pas négligeable comparée à la masse totale de la couche dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nm. D'ailleurs, on constate que la position de ce pic n'est pas décalée vers les petits angles contrairement aux raies données par les couches de rhodium fabriquées par évaporation la ser.

c) Rugosité de surface et d'interface

c-1) Mesure de la rugosité superficielle sur des couches de W, Ni, Rh, C.

Nous avons réalisé des couches simples des matériaux énumérés ci-dessus afin de trouver par simulation des courbes de réflectivité en rayons X rasants les différentes rugosités de surface des couches fabriquées. Les résultats sont présentés dans le tableau V-6 suivant:

MATERIAU	rugosité du substrat en nm	rugosité superficielle en nm
TUNGSTENE épais:21 nm	0,7	1,2
NICKEL épais:15 nm	0,6	0,8
RHODIUM épais:26 nm	0,7	0,7
CARBONE épais:72 nm	0,4	0,65

TABLEAU V-6

On constate que la différence des rugosités superficielles du substrat nu et de la couche déposée n'est pas très significative sauf pour le tungstène pour lequel on observe un accroissement plus important de la rugosité. En fait, il faut préciser que la mesure est faite après la mise à l'air des couches, donc qu'il existe une couche superficielle d'oxyde qui peut modifier la rugosité initiale de la surface métallique. Nous étudions dans le paragraphe suivant la rugosité superficielle des interfaces W/C et C/W et nous montrons que la rugosité de la couche de tungstène recouverte de carbone est sensiblement plus faible que celle du substrat. Nous pouvons donc dire que la rugosité superficielle du tungstène à l'interface couche-air est essentiellement due à la formation d'oxyde WO_3 à la surface de la couche.

c-2) Rugosité des interfaces dans les multicouches.

La rugosité de la surface et des interfaces est un paramètre déterminant pour la réflectivité des empilements de couches minces obtenues, en vue de leurs applications pour les optiques à rayons X-UV. En conséquence nous nous proposons d'étudier en détail deux multicouches W/C et Ni/C que nous avons réalisées par évaporation laser. Ces deux multicouches sont formées respectivement de 10 et 12 périodes d'environ 3 nm de métal lourd (respectivement W et Ni), et 3 nm de l'élément léger (C).

Il faut préciser que la dernière couche de carbone ne s'oxyde pas au contact de l'air à la différence d'une couche de tungstène qui voit sa composition évoluer au cours du temps par la formation d'oxyde WO_3 par exemple; c'est pour cette raison que nous terminons la fabrication des multicouches par une couche de carbone qui joue un rôle protecteur.

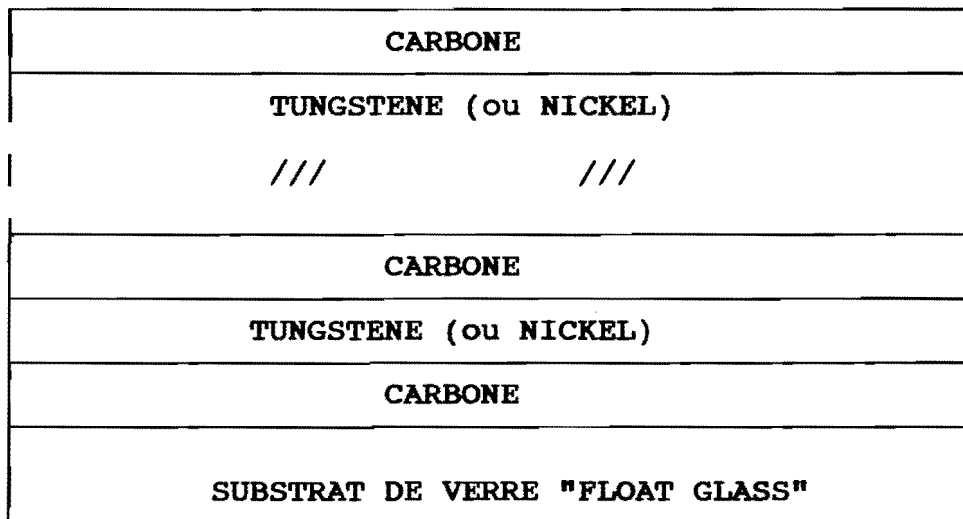


Schéma de la multicouche réalisée

Expérience

Le pilotage de l'expérience par le calculateur à partir de la mesure de la fréquence de la balance à quartz rend aisée la fabrication de multicouches constituées alternativement de deux matériaux lourd et léger. Les vitesses d'évaporation du carbone et du tungstène sont respectivement de 0,025 nm/s et 0,014 nm/s

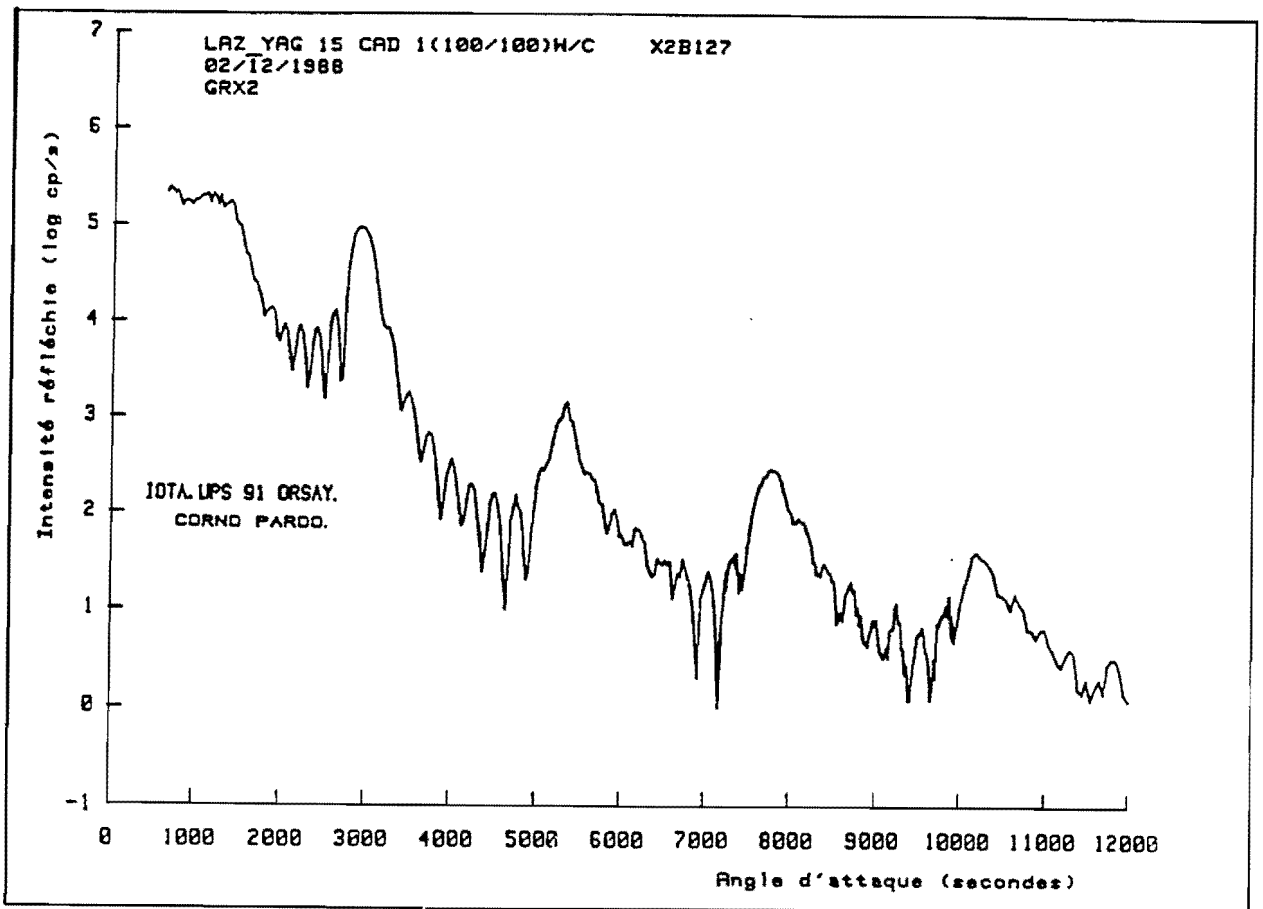


FIGURE V-16: Courbe de réflectivité d'une multicouche W/C

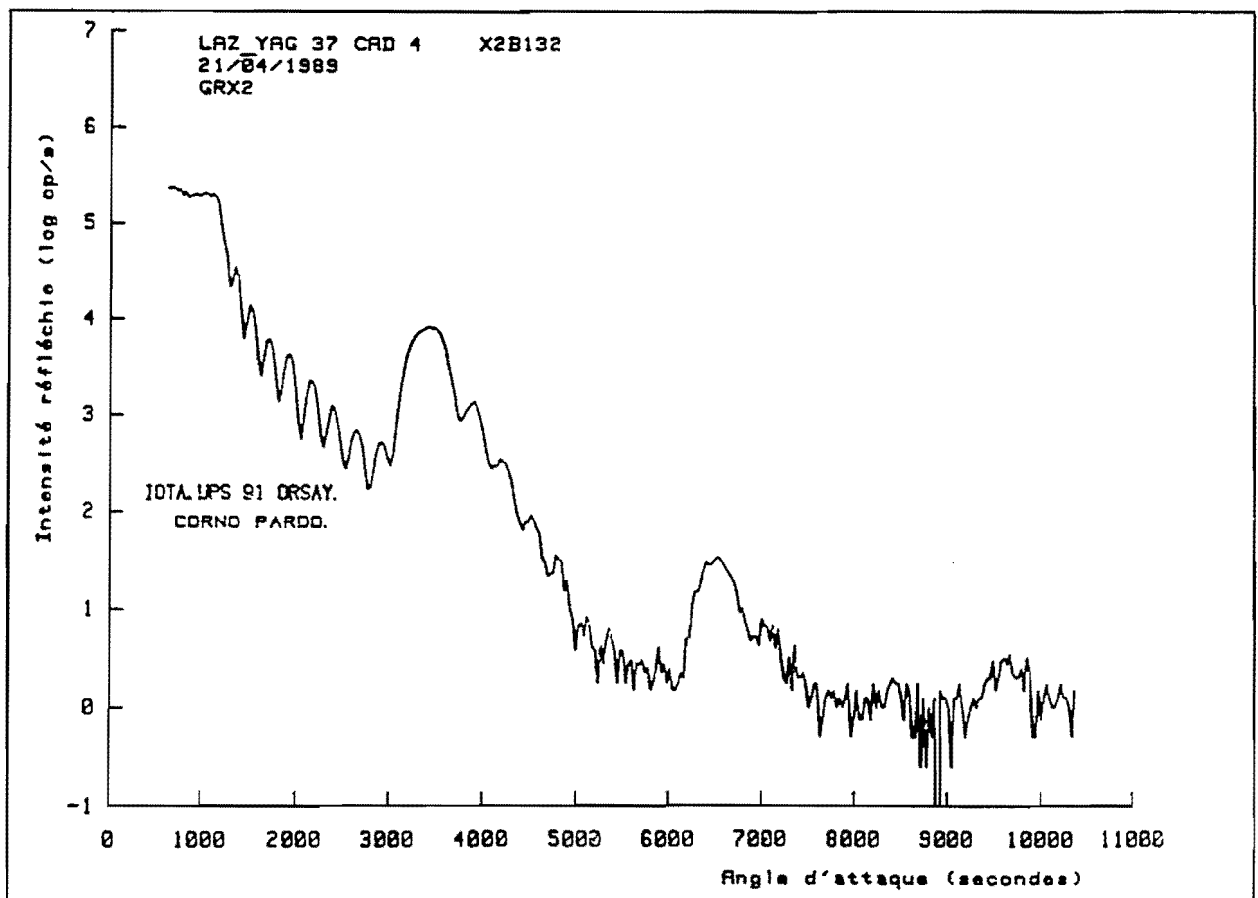


FIGURE V-17: Courbe de réflectivité d'une multicouche Ni/C

et par conséquent le temps de réalisation de la multicouche est d'environ une heure.

Les courbes de réflectivité de rayons X rasants des deux multicouches W/C et Ni/C sont représentées sur les figures V-16 et V-17. La simulation des résultats expérimentaux de tels empilements a été effectuée à l'aide du logiciel de calcul mis au point au laboratoire par Françoise BRIDOU et Bruno PARDO [4]. On peut faire varier 4 paramètres par couche qui sont: l'épaisseur, l'indice du matériau considéré, la rugosité superficielle et l'absorption. Cette dernière est en général fixée à la valeur donnée dans les tables pour chaque matériau, car les variations de ce paramètre ont une très faible influence sur les résultats.

Si nous voulons réduire le temps de calcul, nous sommes amenés à faire quelques hypothèses qui permettent de diminuer le nombre de paramètres donc de simplifier l'exploration automatique effectuée par le programme.

Lors d'un premier essai de dépouillement automatique, nous avons supposé qu'il se produisait une augmentation de la rugosité des interfaces avec l'épaisseur au cours de l'empilement des couches alternées de tungstène et de carbone. On fait l'hypothèse que la rugosité croît comme la racine carrée de l'épaisseur; cette situation se rencontre effectivement lors de la fabrication de multicouches par des méthodes d'évaporation thermiques classiques [23]. La courbe résultant de cette première simulation ne correspondait pas du tout à la courbe expérimentale, montrant ainsi que notre hypothèse sur la variation de la rugosité n'était pas bonne.

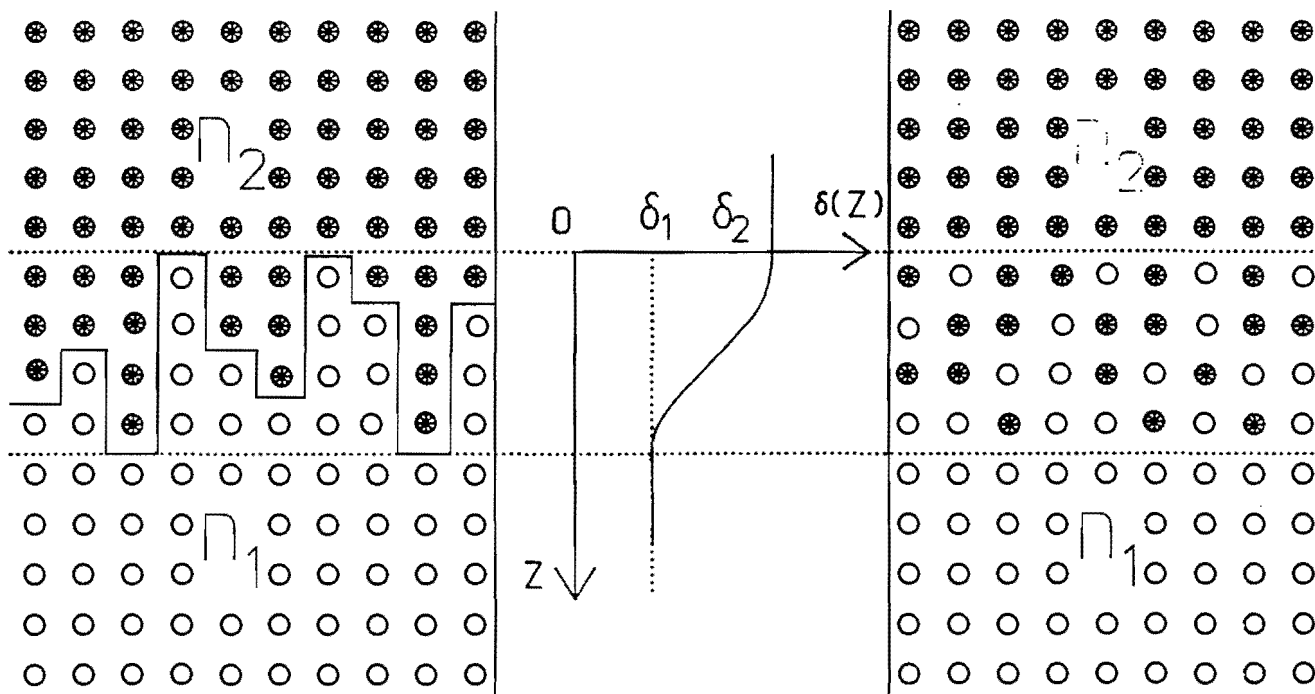
Afin d'obtenir des valeurs plus représentatives de la réalité, nous avons donc étudié un empilement plus simple constitué d'un substrat de silice recouvert d'une première couche de carbone puis d'une couche de tungstène et de carbone sur une moitié seulement (figure V-18).

Les deux couches de carbone n°1 et n°2 ont été fabriquées pour être de même épaisseur, tous les paramètres de l'évaporation restant les mêmes pour les deux couches. Cette condition nous permet de réduire le nombre de paramètres lors des simulations.

On constate que la rugosité σ_1 de la surface supérieure du premier dépôt de carbone est de 0,5 nm dans la zone A (interface carbone-air) et de 1,2 nm dans la zone B (interface carbone-tungstène). Cette différence pourrait provenir de l'existence d'une zone de transition entre le carbone et le tungstène, qui produit le même effet qu'une rugosité d'interface en réflectométrie de rayons X rasants [35], l'interface rugueuse pouvant être assimilée à une couche de passage entre le milieu 1 et 2 (figure V-19), où l'indice varie suivant la fonction erreur entre les valeurs n_1 et n_2 . Cette similitude est liée au fait qu'en première approximation, l'amplitude diffusée par un atome ne dépend pas de sa position dans le plan parallèle aux surfaces, compte tenu de la faiblesse de l'interaction entre les rayons X et la matière. Comme cette zone n'apparaît pas à l'interface suivante (carbone-tungstène) on peut supposer qu'elle se forme sous l'effet de l'implantation dans le carbone de particules de tungstène énergétiques (atomes ou ions) au moment du dépôt. Nous avons calculé que des atomes de tungstène ayant une énergie cinétique de 100 eV pénètrent dans un substrat de carbone sur une profondeur moyenne de 0,75 nm [39]. Ceci confirmerait la pénétration réelle des atomes de tungstène dans le substrat de carbone d'autant que la valeur de la rugosité de l'interface est du même ordre de grandeur.

En revanche, la surface supérieure de la couche de tungstène recouverte de carbone présente une faible rugosité (0,3 nm); ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle l'excès d'énergie cinétique des particules qui se condensent peut permettre une diminution de la rugosité de surface [23] par réarrangement des atomes condensés, car des couches semblables faites par évaporation thermique ont une rugosité plus grande (env 1 nm). De plus, on constate que l'énergie cinétique des particules de carbone arrivant sur la couche de tungstène n'est pas suffisante pour que celles-ci s'y implantent, étant donné la faible rugosité de l'interface W/C.

La faible rugosité de surface d'une couche de tungstène a été confirmée lors du dépouillement de la courbe de réflectivité d'une couche simple de tungstène déposée sur "float glass", enregistrée immédiatement après sa fabrication afin de réduire l'épaisseur de la couche d'oxyde superficielle. On trouve



: Profil d'indice à l'interface W/C

FIGURE V-19

$\sigma_0 \# 1$ nm pour le support et $\sigma_1 \# 0,5$ pour la surface du matériau nu.

A la lumière de ces résultats, nous avons repris le dépouillement des courbes de réflectivité des multicouches W/C en supposant que les phénomènes observés dans la couche "sandwich" C/W/C se reproduisent dans l'empilement multicouche. Nous supposons maintenant que la rugosité des interfaces ne se détériore pas au cours de l'empilement, mais par contre nous introduisons une dissymétrie entre les interfaces C/W et W/C.

Nous avons donc tracé (figure V-20) la courbe théorique que nous pourrions obtenir en réflectivité de rayons X rasants d'une multicouche W/C de 10 périodes ayant les paramètres (rugo-

sité et épaisseur) que nous avons déterminés à partir de l'étude de la "tricouche". C'est à dire:

	rugosité superficielle	épaisseur
substrat de silice	0,7 nm	infinie
couche de tungstène	0,3 nm	≈ 30 nm
couche de carbone	1,2 nm	≈ 30 nm

TABLEAU V-8

La figure V-21 donne une comparaison entre la courbe expérimentale et la courbe de réflectivité d'une multicouche calculée avec les paramètres de la tricouche (tableau V-8).

On constate un bon accord sur la position des pics de Bragg des courbes théoriques et expérimentales. Par contre, il subsiste un écart significatif sur les intensités. L'élargissement des pics de la courbe expérimentale laisse supposer qu'il existe une dispersion d'épaisseur dans l'empilement des couches.

Une étude plus approfondie nous a permis de mettre en évidence une légère dispersion d'épaisseur entre les couches successives.

On peut penser pour des raisons d'ordre expérimental (probablement une évolution de la surface des cibles de carbone qui modifie le profil de l'indicatrice d'émission du matériau évaporé) que la dispersion d'épaisseur n'est pas complètement aléatoire, mais évolue d'une façon monotone au cours du dépôt. Afin de réduire la durée des simulations, nous avons supposé que la variation d'épaisseur suivait en première approximation une loi linéaire en fonction du nombre de couches déposées. Nous supposons que l'épaisseur de la couche varie continuellement de 3,31 nm à 2,74 nm. L'ablation laser du tungstène ne provoquant pas de modifications notables de la surface de la cible, nous avons considéré que l'épaisseur de la couche de tungstène restait cons-

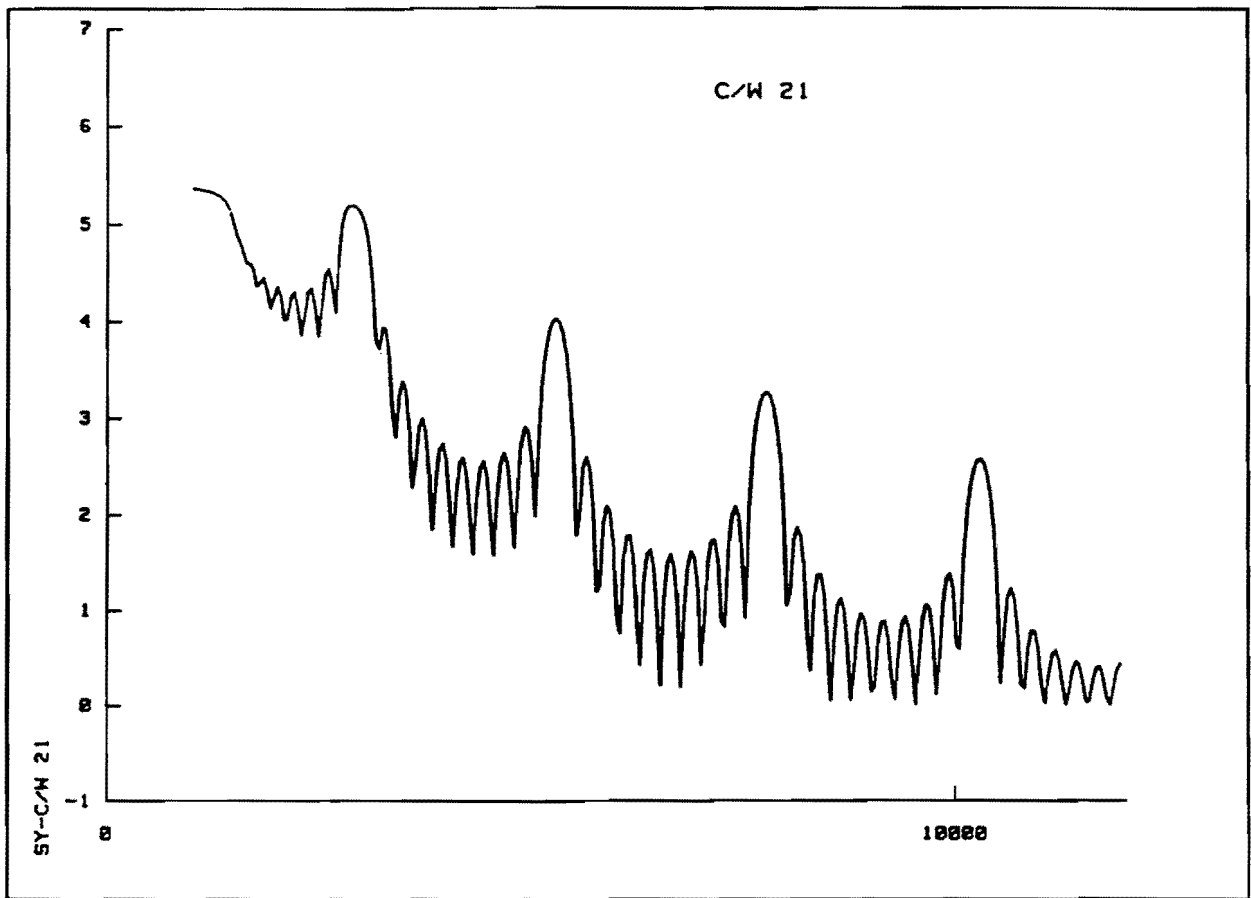


FIGURE V-20: Courbe de réflectivité théorique

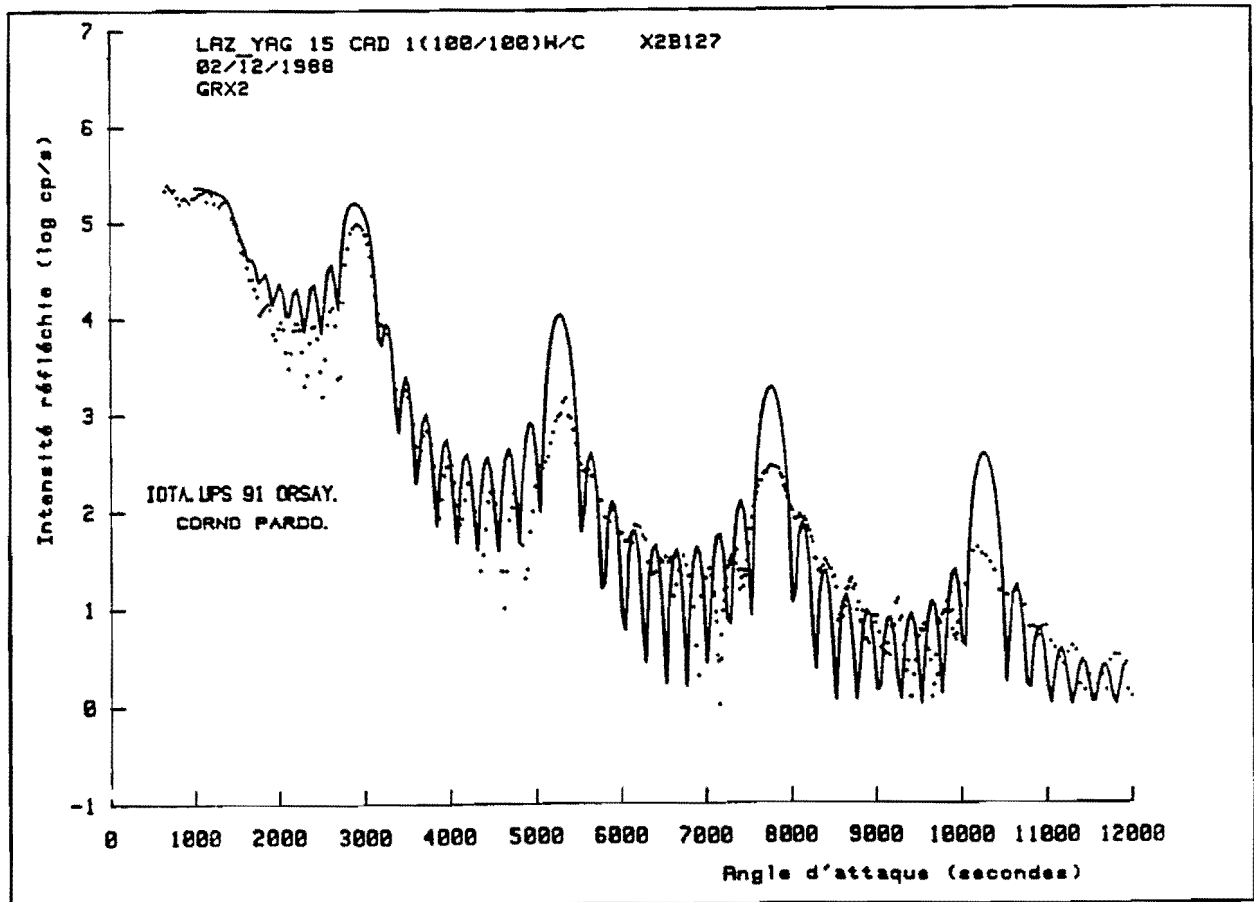


FIGURE V-21: Comparaison théorie-expérience

tante au cours du dépôt.

Nous présentons dans le tableau V-9 suivant les différentes valeurs trouvées par le programme de simulation pour les rugosités et les indices des différentes couches dans la multicouche W/C. (Les valeurs des épaisseurs (D) et des rugosités (S) sont exprimées en Å).

On constate:

- une dérive d'épaisseur des couches de carbone qui est certainement due à la modification de l'indicatrice d'émission du carbone. D'ailleurs il faut souligner l'aspect très "rugueux" de la cible de carbone après érosion.

- la dissymétrie entre la faible rugosité du tungstène à l'interface C/W et la rugosité plus élevée (voisine de 1 nm) à l'autre interface W/C que nous supposons due à l'implantation de particules énergétiques de tungstène dans le carbone.

- un faible accroissement de la rugosité des deux interfaces considérées en fonction de l'épaisseur totale

C/W 21 b

Layer N°	D	S	1-N	K
0		7.50	7.700E-06	1.300E-07
1	33.80	9.80	6.390E-06	1.000E-08
2	30.68	3.50	4.260E-05	4.000E-06
3	33.08	9.86	6.390E-06	1.000E-08
4	30.68	3.59	4.260E-05	4.000E-06
5	32.36	9.94	6.390E-06	1.000E-08
6	30.68	3.70	4.260E-05	4.000E-06
7	31.65	10.00	6.390E-06	1.000E-08
8	30.68	3.76	4.260E-05	4.000E-06
9	30.94	10.10	6.390E-06	1.000E-08
10	30.68	3.85	4.260E-05	4.000E-06
11	30.22	10.18	6.390E-06	1.000E-08
12	30.68	3.94	4.260E-05	4.000E-06
13	29.51	10.26	6.390E-06	1.000E-08
14	30.68	4.03	4.260E-05	4.000E-06
15	28.79	10.34	6.390E-06	1.000E-08
16	30.68	4.12	4.260E-05	4.000E-06
17	28.08	10.42	6.390E-06	1.000E-08
18	30.68	4.20	4.260E-05	4.000E-06
19	27.36	10.51	6.390E-06	1.000E-08
20	30.68	4.29	4.260E-05	4.000E-06
21	10.00	10.59	6.390E-06	1.000E-08

TABLEAU V-9

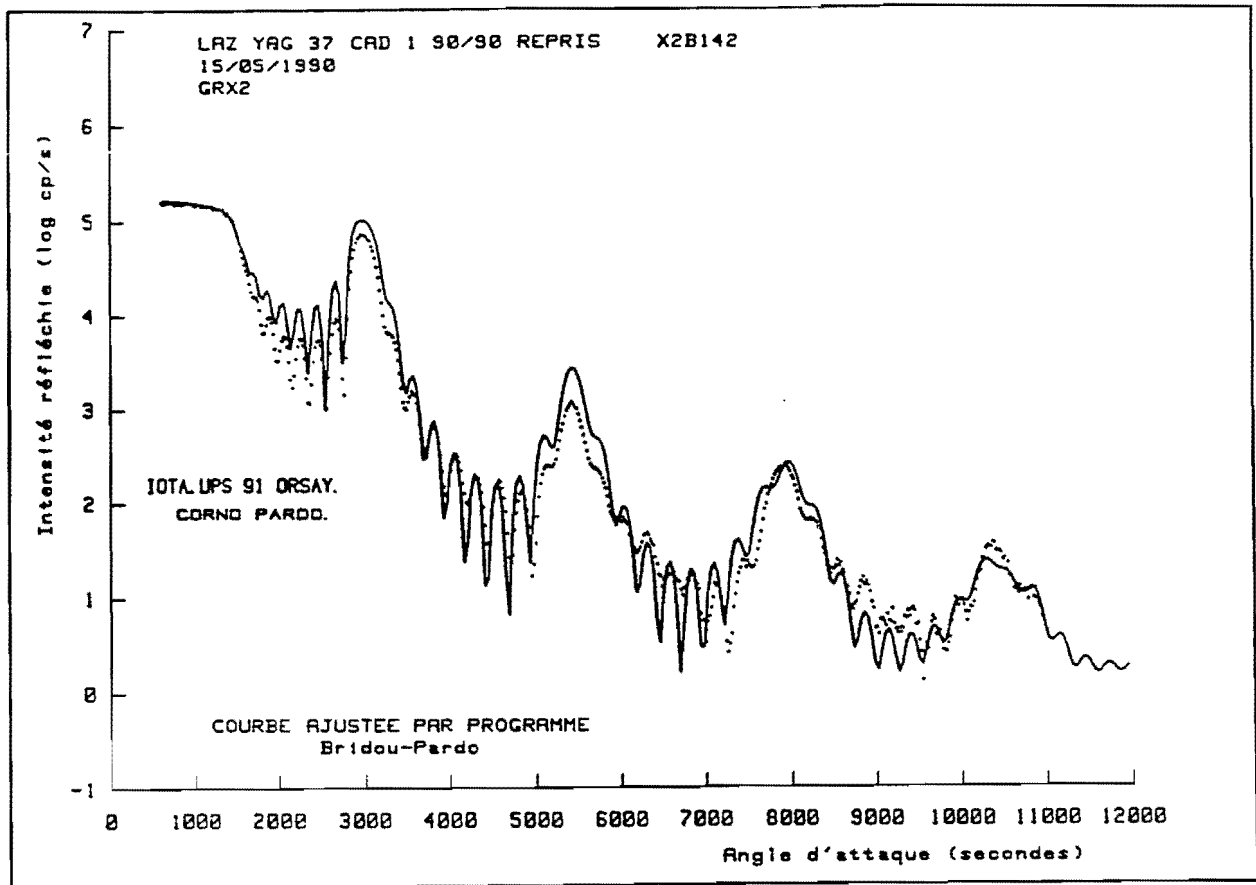


FIGURE V-22

Nous observons (figure V-22) que l'accord entre les courbes théorique et expérimentale est maintenant bien meilleur que notre première simulation.

Les écarts qui subsistent entre les deux courbes sont probablement à mettre au compte d'une petite dispersion des paramètres, et notamment des épaisseurs de chaque couches, autour des valeurs utilisées dans le modèle.

Le tableau V-10 présente les résultats obtenus dans la simulation de la courbe de réflectivité de la multicouche Ni/C.

Nous constatons, encore une fois, que la rugosité moyenne des couches de carbone est supérieure à la rugosité des couches de nickel et à la rugosité d'une couche simple de carbone. On peut donc supposer qu'il se produit une implantation d'atomes de nickel dans la couche de carbone, comme dans le cas de la multicouche W/C. La moyenne des rugosités des deux interfaces est comparable à la moyenne des rugosités des interfaces de la multicouches W/C, néanmoins la réflectivité de la multicouche W/C

sera meilleure car dans ce cas l'une des interfaces a une rugosité très faible (0,35 nm)

	rugosité superficielle	δ simulation	δ théorique
substrat de silice	0,75 nm	$7,7 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
couche de nickel	0,6 nm	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
couche de carbone	0,6 à 0,9 nm	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-6}$

TABLEAU V-10

Numéro de courbe	rugosité de la couche de: (nm)	épaisseur de la couche de: (nm)
1	substrat : 0 carbone : 0 tungstène : 0	3,1 3,1
2	substrat : 0,75 carbone : 1,25 tungstène : 0,27	3,1 3,1
3	substrat : 0,75 carbone: de 0,98 à 1,06 tungstène: de 0,35 à 0,43	de 3,38 à 3,07 de 3,04 à 2,73

TABLEAU V-11

Nous avons tracé figure V-23 les courbes donnant le coefficient de réflexion calculé en fonction de l'angle de rasance pour une longueur d'onde d'utilisation de 4,47 nm. La courbe 1 représente la réflectivité d'un empilement idéal. La courbe 2 correspond à un empilement périodique avec les rugosités d'interfaces de la multicouche réelle, et la courbe 3 donne la réflecti-

tivité de l'empilement W/C étudié ci-dessus (tous les paramètres des courbes sont résumés dans la tableau V-11 suivant). On observe que les deux types de défauts de la multicouche réelle ont des conséquences différentes :

- la rugosité des interfaces entraîne une baisse significative du pouvoir réflecteur, sans modifier la position du pic tandis que la dérive d'épaisseur déplace le pic sans affecter notablement sa hauteur. On constate même un léger accroissement de la réflectivité maximale qui vient de ce que les épaisseurs moyennes des deux matériaux dans l'empilement réel sont plus proches des valeurs optimales que dans l'empilement théorique, où ces épaisseurs ont été supposées égales conformément à ce qui était prévu par le programme de fabrication.

$L_0 = 4.47 \text{ nm}$; 10 Périodes W-C

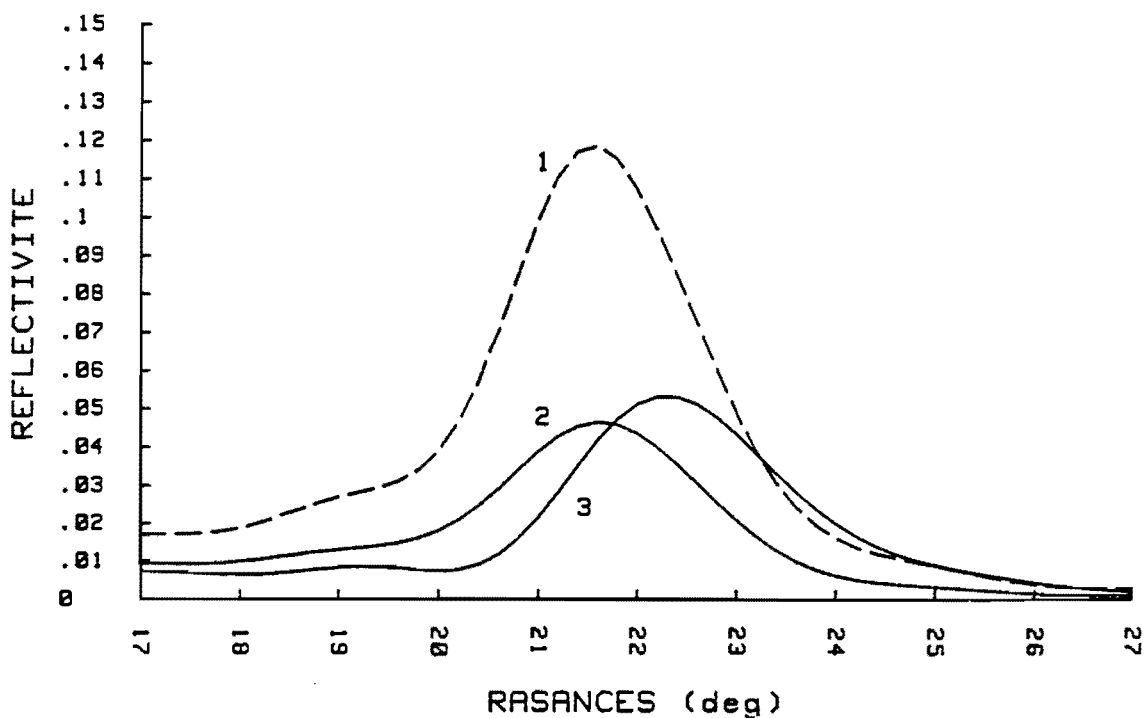


FIGURE V-23

c-3) Influence du dépôt de tungstène sur la rugosité apparente du substrat

Dans cette expérience, nous avons utilisé trois substrats de natures différentes (silice, borosilicate et verre "float glass") que nous avons caractérisés par réflectométrie de rayons X rasants avant dépôt.

Montés côte à côte sur le porte échantillon, ces trois substrats ont été recouverts simultanément d'une couche de tungstène d'environ 25 nm.

Chaque échantillon, recouvert d'une couche de tungstène, a ensuite été caractérisé en réflectométrie de rayons X rasants, qui, on le rappelle, donne accès principalement à l'épaisseur, à l'indice et à la rugosité de la couche. Notamment, une caractérisation de chaque couche en plusieurs points espacés de 5 mm nous a permis de quantifier le gradient d'épaisseur et ainsi de mieux connaître la forme de l'indicatrice d'évaporation du tungstène dont les caractéristiques sont présentées dans le paragraphe "variation de l'épaisseur déposée..".

La simulation des courbes de réflectivité en X rasants nous permet aussi de caractériser les rugosités des différentes interfaces et il nous a paru intéressant de connaître la rugosité de l'interface substrat-couche après dépôt de tungstène, afin de les comparer aux rugosités superficielles des substrats nus préalablement caractérisés.

Le tableau V-12 suivant présente les résultats obtenus.

NATURE DU SUBSTRAT	rugosité du substrat nu (nm)	rugosité du substrat recouvert d'une couche de tungstène (nm)
BOROSILICATE	de 1,25 à 1,35	≈ 1,25
FLOAT GLASS	de 0,7 à 0,9	≈ 0,9
SILICE	de 1,1 à 1,2	≈ 1,1

TABLEAU V-12

Nous constatons que le dépôt d'une couche de tungstène ne modifie pas la rugosité de l'interface substrat-couche, et ceci indépendamment de la nature du substrat contrairement à ce que nous avons observé lorsque le tungstène était déposé sur une couche de carbone. Les résultats présentés dans le tableau ci dessus sont en réalité une moyenne des rugosités trouvées par simulation de différentes courbes de réflectométrie en rayons X rasants d'un même échantillon, ce qui explique les signes \approx .

D'autre part, la rugosité de l'interface tungstène-air est toujours inférieure à la rugosité du substrat, ceci quelque soit la nature de celui-ci malgré la présence de la couche superficielle d'oxyde WO_3 . Ce résultat qualitatif montre à nouveau que la rugosité de la couche de tungstène est faible en surface, contrairement à ce qui se produit lors du dépôt par évaporation thermique qui donne des couches dont la rugosité superficielle est toujours plus élevée que celle du substrat, et augmente avec l'épaisseur.

VI) Cas particulier du silicium

Il nous a été impossible d'obtenir des couches de silicium de bonne qualité par ablation laser. Quelles que soient les conditions d'évaporation, le résultat est toujours décevant car on obtient systématiquement des dépôts qui présentent une surface rugueuse sur laquelle on peut observer à l'oeil nu de multiples projections de silicium sous forme de gouttelettes solidifiées (photo VI-1).



PHOTO VI-1: 1 cm représente 80 μm

Par ailleurs nous avons constaté que le silicium évaporé par laser ne se fixait pas sur certains matériaux:

- dans tous les cas où une évaporation de silicium succède à une évaporation de tungstène, on constate que la fréquence de la microbalance à quartz ne diminue pas et aurait même plutôt tendance à augmenter légèrement ce qui correspond à une diminution de la masse du cristal piézo électrique.

- on dépose du silicium sur un disque de verre type "float glass" dont une moitié a été recouverte au préalable d'une couche de tungstène. On constate après l'évaporation que la partie initialement nue du substrat est bien recouverte de silicium,

alors que sur l'autre moitié recouverte au préalable de tungstène on observe bien les habituelles gouttelettes de silicium qui ont arraché localement la sous-couche métallique (photo VI-2), mais aucune couche uniforme de silicium ne semble s'être formée entre ces projections.

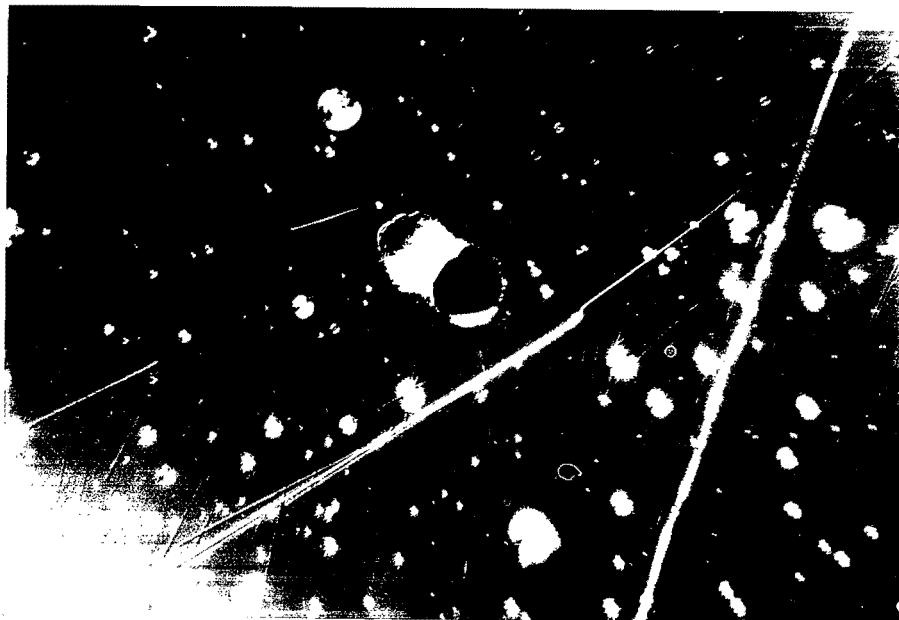


PHOTO VI-2: 1 cm représente 35 μm
Gouttelettes de silicium sur tungstène

a) Analyse de la "bicouche" W/Si par réflectométrie de rayons X rasants:

La courbe de réflectivité en rayons X rasants en fonction de l'angle d'attaque, obtenue à partir la "bicouche" W/Si fabriquée par ablation laser est représentée sur la figure VI-1. Sur cette même figure, nous avons représenté la courbe théorique calculée pour une bicouche W/Si idéale dont les épaisseurs des couches de W et de Si sont égales aux épaisseurs nominales de la couche réelle, d'après les étalonnages de vitesse d'évaporation. On constate une très grande différence d'aspect entre ces deux courbes, ce qui montre que la bicouche réelle ne correspond pas au modèle. Par ailleurs une bicouche Si (25 nm) sur W (8 nm) a été fabriquée selon les procédés thermiques classiques (évaporation des matériaux par un canon à électrons) par Madame VALIERGUE selon le schéma suivant.

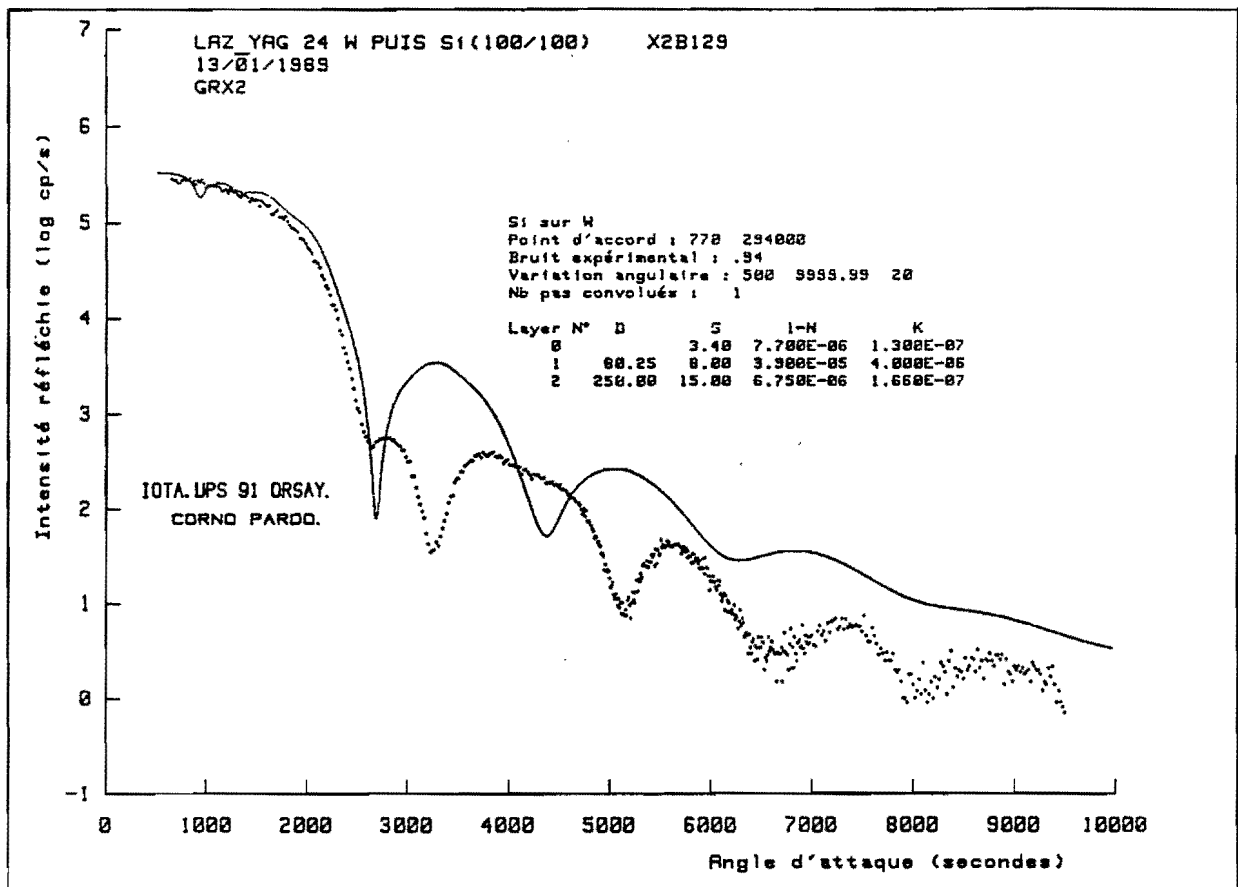


FIGURE VI-1: Bicouche obtenue par ablation laser

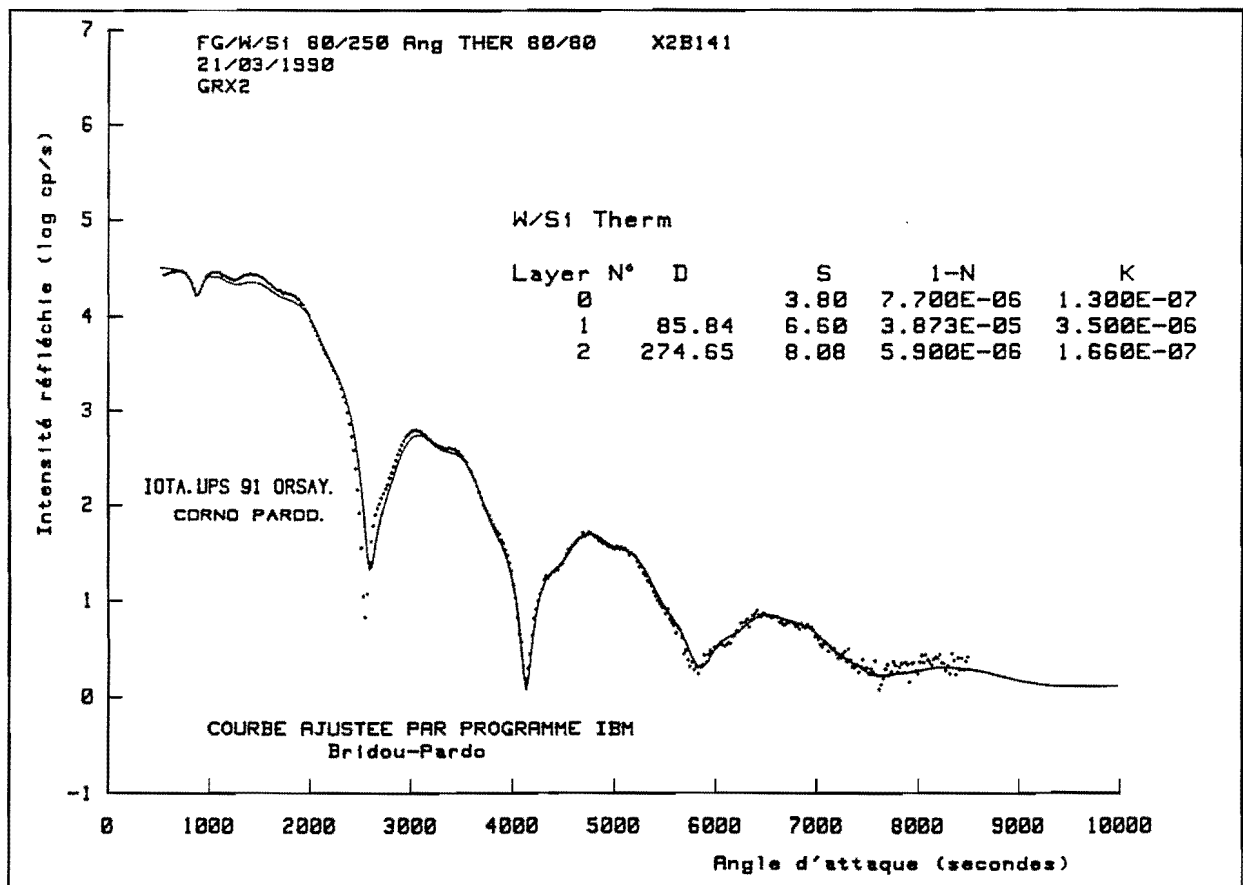


FIGURE VI-2: Bicouche thermique

COUCHE DE SILICIUM (250 nm)
COUCHE DE TUNGSTENE (80 nm)
SUBSTRAT DE FLOAT GLASS

La simulation des résultats obtenus en réflectométrie de rayons X rasants (fig VI-2) nous donne les paramètres suivants:

nature de la couche	épaisseur	rugosité	indice réel
substrat de float glass	--	0,38 nm	$0,77 \cdot 10^{-5}$
couche de tungstène	85,8 nm	0,66 nm	$0,38 \cdot 10^{-4}$
couche de silicium	274,6 nm	0,81 nm	$0,59 \cdot 10^{-5}$

Ces résultats sont très voisin des valeurs nominales, mis à part les indices toujours un peu plus faibles par évaporation thermique comparés à la valeur théorique. Cet écart provient vraisemblablement d'un défaut de compacité des couches.

Dans le cas de l'évaporation laser, nous constatons un défaut très important de silicium sur le tungstène, environ 10 fois moins que prévu. Ce comportement singulier provient vraisemblablement du rebond des particules élémentaires (atomes ou ions) évaporés par l'ablation laser dû à la grande énergie cinétique.

Il faut noter que nous avons observé ce phénomène à la fois sur des couches de tungstène qui avaient été au contact de l'air, donc oxydées en surface et sur des couches métalliques déposées juste avant l'évaporation de silicium, au cours d'une même expérience.

b) Etude de l'accrochage du silicium sur le tungstène

b-1) Dispositif expérimental

Le comportement singulier observé lors du dépôt de silicium évaporé par ablation laser sur une sous-couche de tungstène pourrait être dû à la valeur de l'énergie cinétique des particules émises, qui doit être bien supérieure à celles des atomes évaporés thermiquement à partir d'un creuset chauffé.

Pour étayer cette hypothèse, nous avons mis à profit la possibilité qui nous a été donnée d'utiliser le dispositif de M^r.BOUCHIER à l'I.E.F (Institut d'Electronique Fondamentale), dans lequel on peut fabriquer des couches minces par pulvérisation ionique, et contrôler leur mécanisme de croissance par spectrométrie Auger

L'énergie cinétique des particules pulvérisées grâce aux ions argon de 1 keV est de l'ordre de quelques eV. Des simulations [19] ont permis de calculer la distribution d'énergie des particules évaporées en fonction de l'énergie des ions incidents. On constate que la distribution en énergie des atomes évaporés varie très peu en fonction de l'énergie des ions Ar⁺ incidents [19], [20].

Pour de faibles énergies des ions incidents (Ar⁺), c'est à dire moins de 10 keV, l'énergie la plus probable pour les particules éjectées est $U_s/2$ où U_s représente l'énergie de liaison de surface et est le plus souvent assimilé à la chaleur de sublimation (dans le cas du Silicium $U_s = 7,8$ eV). On peut aussi avoir un ordre de grandeur de l'énergie moyenne des particules qui est de $\langle E \rangle \approx 15$ eV pour le silicium d'après le modèle de Sigmund [19].

Ces énergies sont à comparer avec celles obtenues dans le cas d'une évaporation laser. Plusieurs publications décrivent des expériences permettant de réaliser de telles mesures: [14], [17], [20], [21]. Les résultats obtenus couvrent un large domaine de vitesses qui s'étend de 10^3 m/s à 10^5 m/s (de 0,06 à 600 eV pour les matériaux les plus légers dans notre étude) et tendent bien à prouver que la vitesse des particules évaporées dépend des paramètres de l'expérience; il faudrait notamment bien identifier

les espèces émises et mesurer leurs vitesses respectives.

En pulvérisation ionique, la loi régissant la distribution décroissante du nombre de particules émises pour les valeurs élevées de E est en E^{-2} ; ainsi, on peut estimer que le pourcentage d'atomes de silicium évaporés avec une énergie correspondant à une vitesse moyenne de $1,5 \cdot 10^4$ m/s (qui correspond à la vitesse des atomes de silicium évaporés par ablation laser)[14] est de 0,1 % [19].

Il est vrai que cette proportion peut paraître très faible, mais comme le fait remarquer Françoise Meyer [19]: " L'énergie moyenne des particules pulvérisées ne donne qu'une indication et il faut garder en mémoire que les effets causés par dix particules de 10 eV ne seront pas les mêmes que ceux induits par 9 particules de 1 eV et une particule de 91 eV et pourtant dans les deux cas l'énergie moyenne est de 10 eV ";

b-2) Principe de la spectrométrie AUGER

L'émission Auger met en jeu deux électrons dans un atome initialement une fois ionisé dont la lacune est située dans une couche interne. Le trou est comblé par un électron d'une couche moins profonde afin de minimiser l'énergie globale de l'atome. L'énergie perdue par cet électron descendant sur un niveau plus bas peut être émise sous la forme d'un photon ou transmise à un autre électron (électron Auger), qui quitte l'atome si l'énergie est suffisante. Dans le cas de l'éjection, l'électron émis a une énergie cinétique égale à la différence d'énergie entre l'atome simplement ionisé et excité et doublement ionisé mais désexcité. C'est cet électron qui est détecté; son énergie dépendant de la structure interne de l'atome, sa mesure va permettre une identification de la nature de l'atome émetteur, grâce à des tables dans lesquelles les principales raies de tous les éléments sont répertoriées [7].

L'ionisation initiale est généralement réalisée par bombardement électronique du matériau à analyser. L'énergie des électrons Auger émis est comprise entre quelques eV et quelques keV; dans ces conditions, leur libre parcours dans la matière ne dépasse pas quelques nm pour les plus énergétiques, donc les

électrons qui sortent de l'échantillon sans perte d'énergie ne proviennent que des toutes premières couches atomiques: c'est donc une méthode d'analyse de la surface des matériaux qui peut être utilisée pour étudier les mécanismes de formation des dépôts.

Par exemple la figure VI-3 montre l'évolution de l'intensité des raies du silicium et du tungstène lors du dépôt de silicium sur un substrat de tungstène. Avant dépôt (courbe 1) seules les deux raies du substrat de tungstène existent à 172 et 180 eV. Au cours du dépôt de silicium (courbe 2) l'amplitude des deux raies du tungstène (172 et 180 eV) diminue alors que la raie du silicium apparaît. La courbe 3 nous montre la quasi disparition des deux raies du tungstène, ainsi que la raie de silicium à son amplitude maximum. De cette manière par la mesure des intensités des raies de tungstène, on peut suivre l'évolution de la croissance de la couche de silicium.

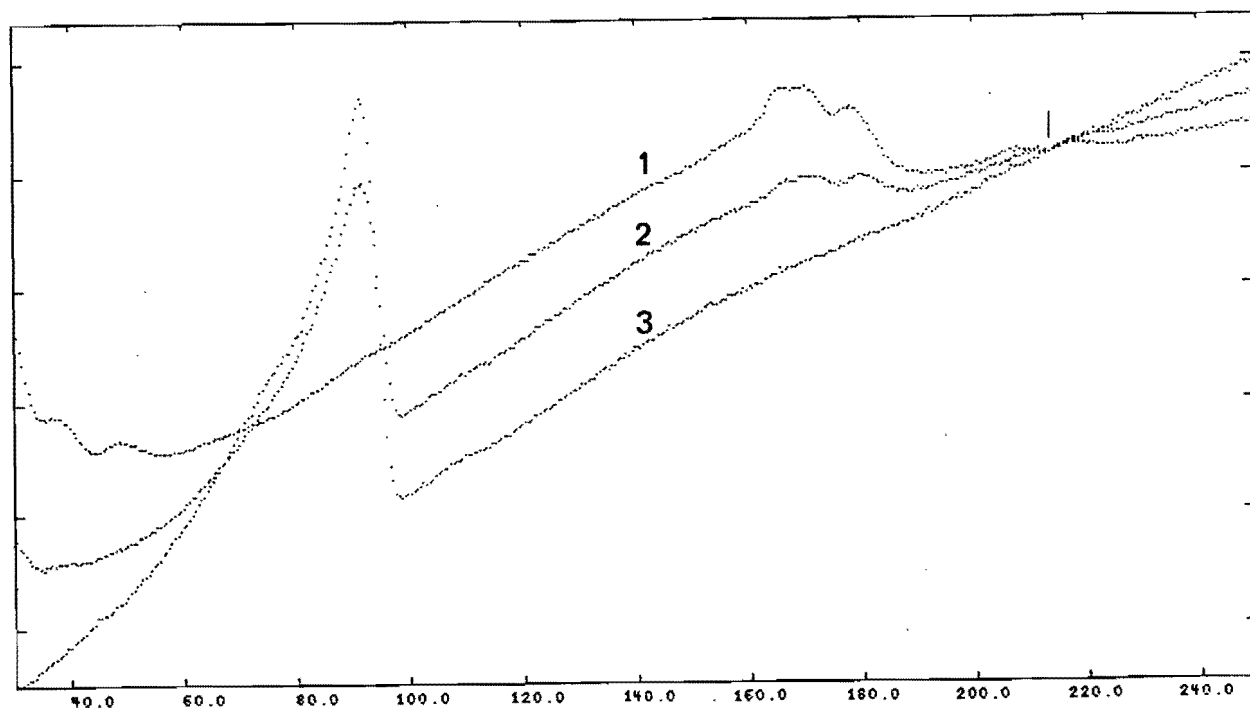


FIGURE VI-3

Evolution de la raie du silicium sur substrat de tungstène

b-3) Analyse quantitative en spectroscopie Auger

Le montage utilisé permet d'analyser la surface des couches pendant le dépôt.

En faisant des enregistrements du spectre Auger avant et pendant la pulvérisation on identifie tous les atomes qui arrivent sur le substrat; comme le montre la figure VI-3 on peut suivre l'évolution de l'intensité des raies provenant du substrat et de la couche. Ainsi sur cette figure l'amplitude de la raie du substrat (tungstène) diminue pendant que la raie du silicium croît.

On montre [18] que l'évolution de l'intensité $I_S (n)$ due au substrat est donné par la relation:

$$I_S (n) = (1-\theta)I_S (0) + \theta I_S (0) \exp [(-d_0/\theta D_S)*n]$$

n : nombre de couches atomiques ($n=1$ correspond à une monocouche recouvrant complètement le substrat sur une épaisseur d_0).

D_0 : profondeur d'échappement calculée pour l'énergie E_S des électrons Auger correspondants.

θ : taux de couverture (% de surface du substrat couverte): $0 \leq \theta < 1$

$I_S(n)$: intensité du signal provenant du substrat recouvert.

$I_S(0)$: intensité du signal provenant du substrat nu.

On peut tracer $I_S(n)/I_S(0)$ en fonction de n dans le cas où la croissance de la couche n'est pas une croissance en îlots, n , on obtient une droite de pente $-k$ en ordonnée logarithmique. La relation est très sensible à la valeur de θ et l'observation d'une droite est donc caractéristique d'une croissance de type couche par couche (figure VI-4).

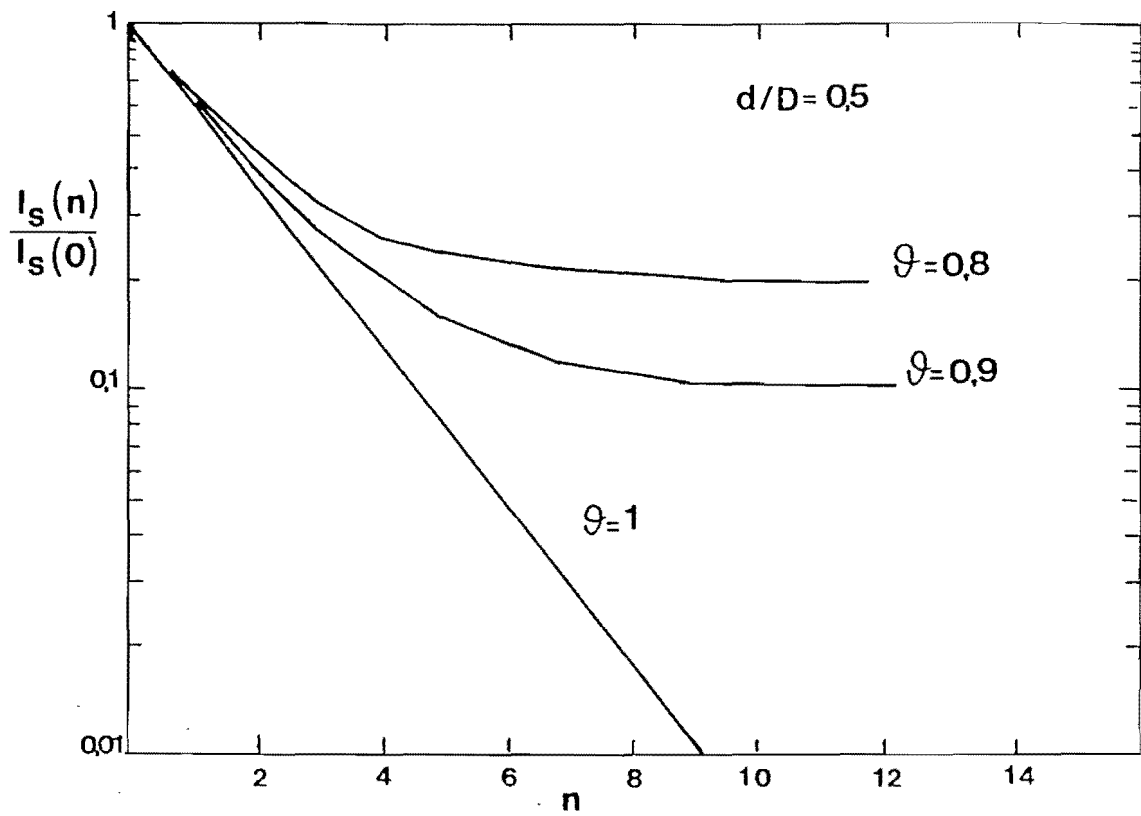


FIGURE VI-4
 Représentation logarithmique du rapport $I_s(n)/I_s(0)$ en fonction
 du nombre de dépôts élémentaires n , pour trois valeurs de θ

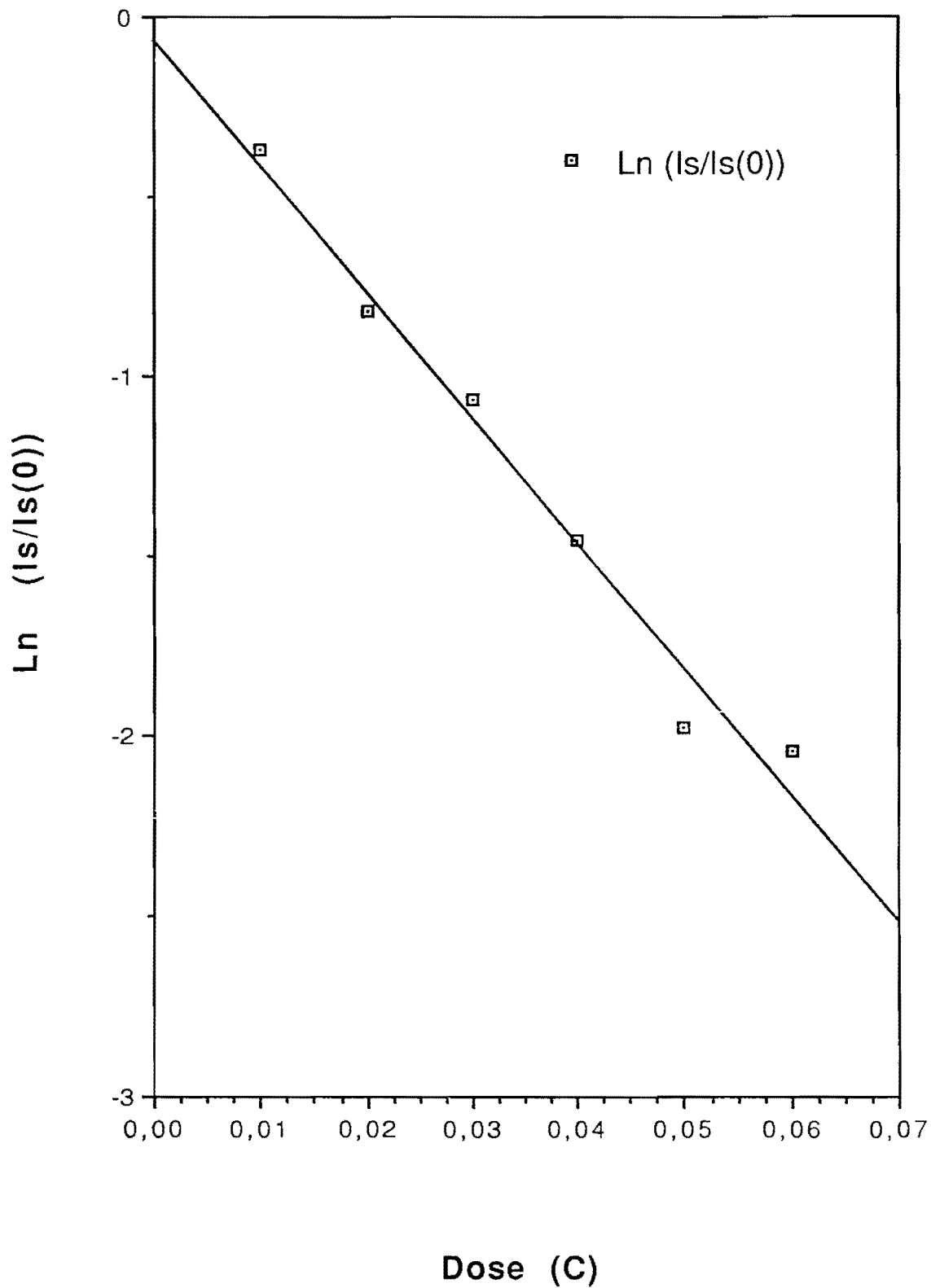


Figure VI-5: SIGNAL DU SUBSTRAT DE CARBONE EN FONCTION DU DEPOT DE SILICIUM

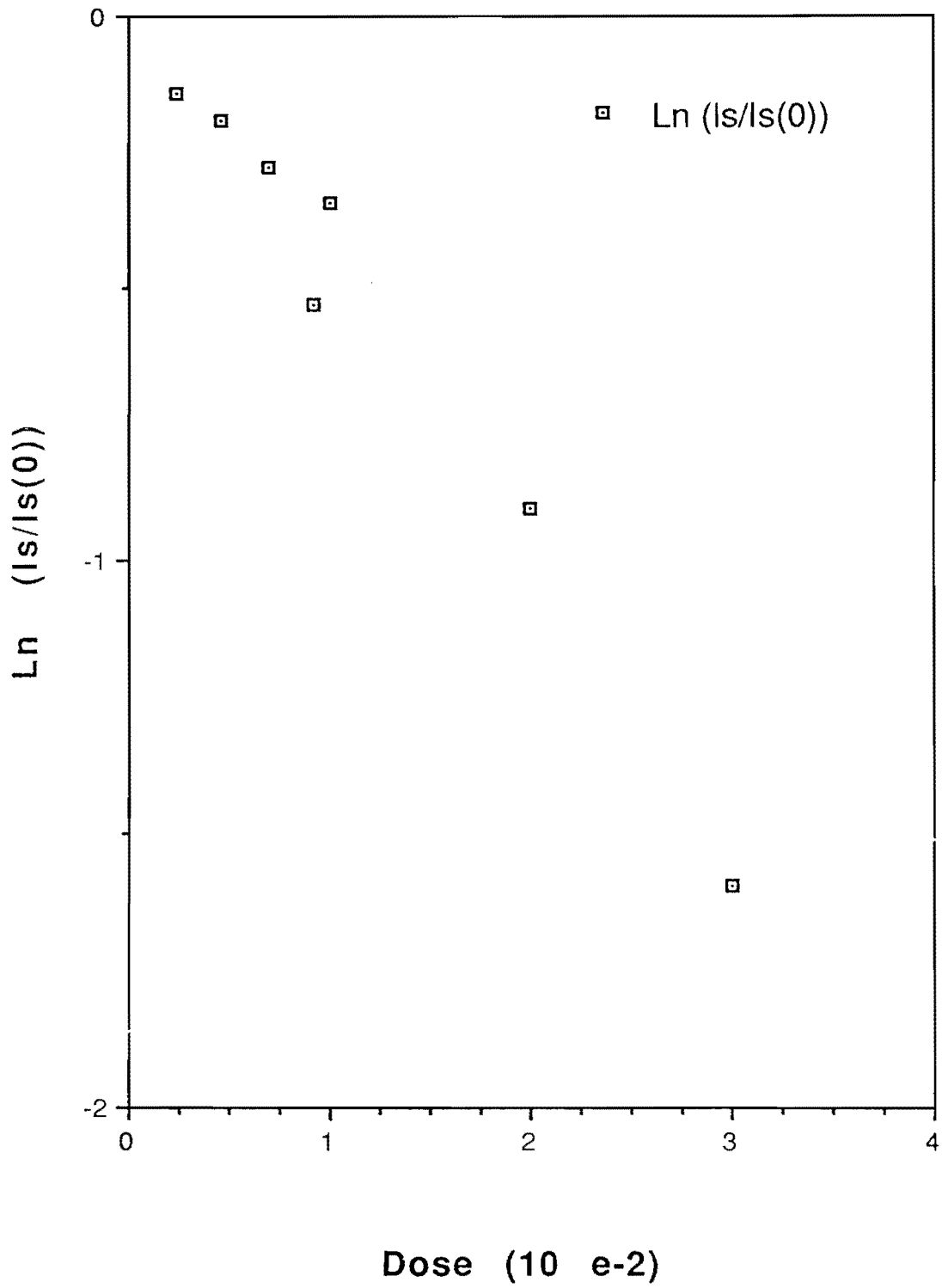


Figure VI-6: SIGNAL DU SUBSTRAT DE W EN FONCTION DU DEPOT DE SILICIUM

b-4) étude expérimentale comparative du dépôt de silicium sur des sous couches de carbone et de tungstène.

On a représenté sur les figures VI-5 et VI-6 le logarithme de l'intensité relative d'une raie du substrat (respectivement du carbone et du tungstène) en fonction de la dose d'ions envoyés vers la cible de silicium. On obtient sensiblement une droite passant par l'origine ($I_s = I_s(0)$) dans la cas du carbone ce qui tend à prouver que la vitesse de condensation du silicium reste constante pendant toute la durée du dépôt.

Par contre, sur la sous couche de tungstène les points expérimentaux ne sont plus alignés sur une seule droite, mais sur deux segments dont le premier a une pente plus faible en valeur absolue que le second ce qui peut correspondre à une vitesse de condensation plus faible au début de la croissance de la couche de silicium lorsqu'elle ne recouvre pas totalement le substrat de tungstène. On doit cependant noter qu'un mode de croissance en îlots tridimensionnels de silicium sur le tungstène pourrait également expliquer le non alignement des points expérimentaux au début de la croissance du dépôt. Cependant, dans cette hypothèse, en l'absence de réévaporation partielle des atomes de silicium condensés sur la surface, le deuxième segment qui correspond à la croissance d'une couche homogène devrait couper l'axe des ordonnées au point $I(s)=I(s)(0)$, comme dans le cas du dépôt de silicium sur carbone. Or l'intersection du prolongement de ce segment avec l'axe des ordonnées se situe nettement au dessus du point $I_s(0)$, ce qui tendrait à confirmer l'hypothèse d'un défaut d'accommodation des atomes de silicium sur la substrat de tungstène, qui correspondrait à un taux de réévaporation voisin de 30 % d'après la position du point d'intersection défini ci-dessus. On peut aussi évoquer un effet chimique réactif qui aurait pour effet de déplacer les atomes de silicium incidents sous les atomes de tungstène du substrat, il faut dire que cet effet n'a jamais été constaté lors du dépôt de silicium sur du tungstène par des procédés thermiques classiques.

On doit cependant observer que ce défaut de collage n'intervient que pendant la formation de la première couche ato-

mique de silicium sur le tungstène, et n'affecte donc que très peu la croissance d'une couche épaisse de silicium. On peut donc conclure que les mécanismes microscopiques responsables du défaut de croissance des couches préparées par ablation laser sont certainement assez différents de ceux qui interviennent dans l'expérience présente. On pourrait supposer par exemple qu'il existe dans les particules émises par ablation laser une proportion plus grande que dans la pulvérisation ionique, d'espèces possédant une énergie suffisante (quelques dizaine d'eV) pour provoquer une pulvérisation partielle du dépôt de silicium: cependant ce mécanisme serait indépendant de la nature du substrat, ce qui n'est pas le cas puisqu'il a été possible de faire croître une couche de silicium sur la partie de verre non recouverte de tungstène.

En l'absence d'informations quantitatives détaillées sur la nature et l'énergie des particules de silicium émises, il ne nous est donc pas possible de proposer une explication convaincante des phénomènes observés sauf un effet de rétrodiffusion qui n'existe , pour le silicium ni sur carbone, ni sur SiO_2 .

En dehors du problème du coefficient d'accommodation des atomes de silicium sur le tungstène, il faut noter que la présence constante de gouttelettes solidifiées dans les couches obtenues par ablation laser constitue un handicap sérieux pour une exploitation de la méthode.

VII) CONCLUSION

Le but de cette étude était d'évaluer les avantages et les inconvénients du procédé de fabrication de couches minces par ablation laser par rapport aux techniques classiques d'évaporation thermique. Les matériaux étudiés ont été choisis en fonction de leur aptitude à servir pour la fabrication de multicouches réfléchissantes pour le rayonnement X-UV.

Une part importante de notre travail a consisté à mettre en place le dispositif d'évaporation qui utilise un laser pulsé dont le faisceau est focalisé à l'intérieur d'une enceinte de type ultra-vide. Les déplacements mécaniques nécessaires pour le balayage des cibles par le faisceau laser et pour le réglage de la densité de puissance sur la cible ont été conçus et réalisés de façon à pouvoir être pilotés par un ordinateur qui reçoit également les informations sur la vitesse de dépôt et la masse déposée grâce à une microbalance à quartz oscillant. Cette conception permet une gestion automatique très souple du système, notamment pour la fabrication d'empilements de couches de plusieurs matériaux, tels que les multicouches pour les optiques à miroirs en X-UV.

Nous avons étudié l'uniformité d'épaisseur des couches simples déposées sur des substrats de verre convenablement disposés à l'intérieur du bâti ultra-vide, c'est à dire dans le plan d'incidence de la radiation laser et dans un plan perpendiculaire. Par réflectométrie de rayons X rasants, nous avons fait une mesure d'épaisseur en différents points espacés de 5 mm.

Les résultats obtenus mettent en évidence un très fort gradient d'épaisseur pour tous les matériaux dans les deux plans considérés. La variation d'épaisseur du centre vers les bords pour le tungstène est décrite par la loi empirique $e = e_0 \cos^{+17}\theta$. La distribution spatiale des espèces évaporées dépend à la fois du matériau, de l'état de surface de la cible et de son évolution en cours d'évaporation; On pourrait peut-être, s'affranchir des problèmes liés à l'évolution de l'état de surface de la cible en s'attachant à reproduire à chaque tir un état de surface local identique au précédent. Il faut peut-être éviter le recouvrement de deux tirs successifs qui produisent, locale-

ment, un matériau dans plusieurs états physiques (mélange de liquide et solide) et où l'état de surface de la cible est très perturbé. Il semblerait qu'une équipe canadienne de l'université du Québec parvienne à obtenir une meilleure homogénéité de la répartition d'épaisseur avec un laser identique en attaquant la cible non pas d'une façon continue comme nous le faisons, mais par une succession de tirs au même endroit sur la cible provoquant des cratères juxtaposés sur toute la surface de la cible, le balayage est assuré pas à pas et, à chaque succession de tir, l'état initial de la cible est identique au précédent. Comparativement à nos paramètres d'expérience, la variation relative d'épaisseur sur les échantillons obtenus ne dépasserait pas 15 % .

Compte-tenu du profil relativement plat de la répartition d'énergie dans le faisceau du laser choisi, nous nous attendions à une répartition uniforme de la puissance à l'intérieur de la tache. En fait nous observons que - surtout lorsque le faisceau est défocalisé sur la cible - :

- d'une part, l'éclairement de la cible n'est pas uniforme: il existe des "points chauds".

- d'autre part, cette inhomogénéité varie au cours du temps, notamment à cause des variations de températures dans la pièce, même si l'énergie délivrée par le laser reste sensiblement constante.

Les effets de tels points chauds sont multiples:

- on ne maîtrise pas la densité locale de puissance au niveau de la cible (cf "généralités sur l'interaction laser-matière") et à la non uniformité d'éclairement s'ajoute probablement celle des propriétés du plasma créée.

- au niveau des "points chauds" où se forment les plasmas plus denses, l'ablation de la cible ne se fait pas avec la même vitesse, ce qui contribue certainement à la dégradation de l'état de surface des cibles de certains matériaux, notamment lorsqu'on s'éloigne des conditions de focalisation optimales. En effet, un état de surface lisse et peu perturbé comme celui du tungstène conduit à des conditions d'évaporation plus reproducti-

bles comparées à l'ablation d'une cible de silicium dont l'état de surface se détruit rapidement pour laisser place à la création de cratères irréguliers (photo C-1).

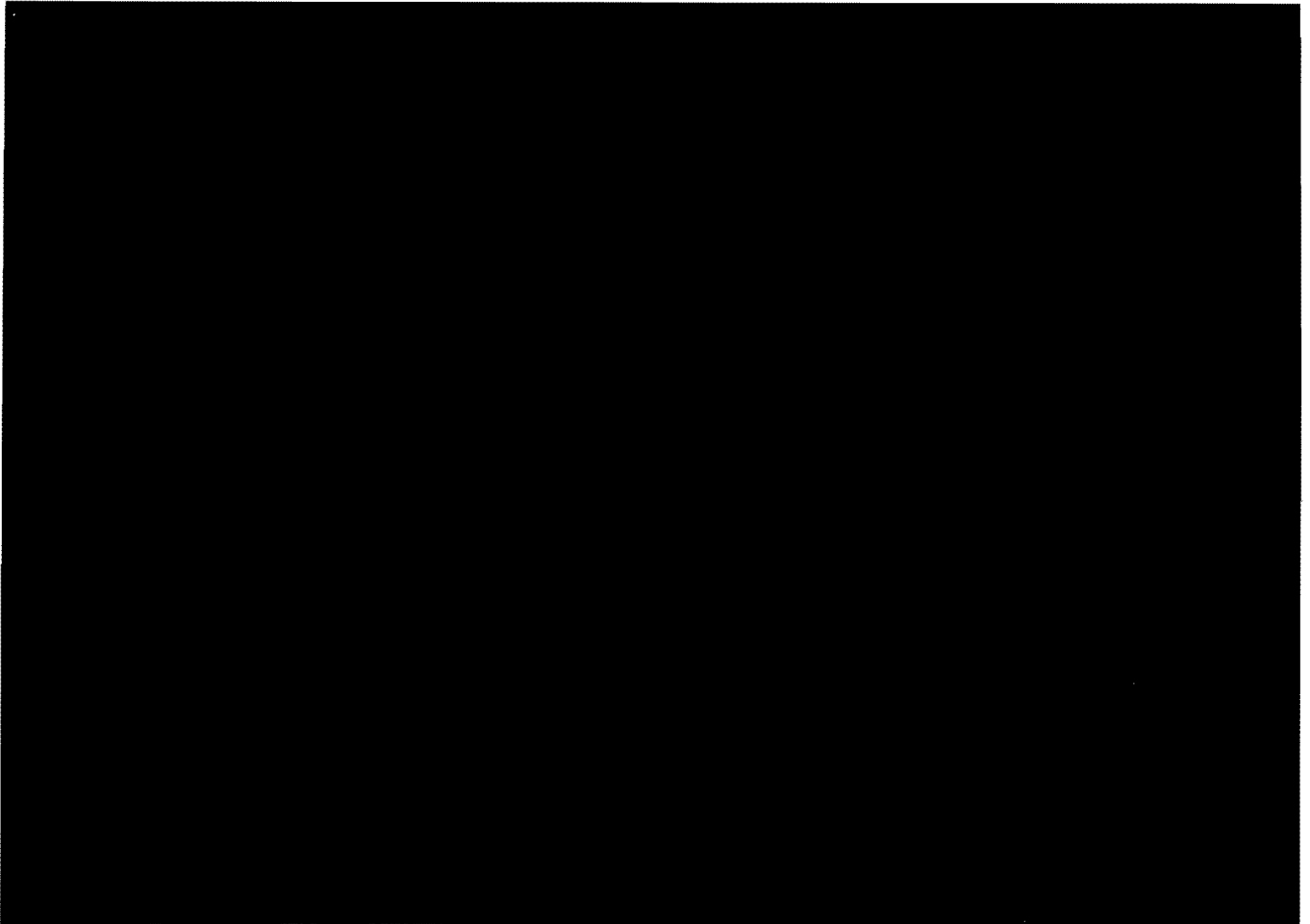


PHOTO C-1

Aspect d'une cible de silicium

Dans le cas de l'ablation du carbone, la surface attaquée se creuse mais reste lisse au cours de l'évaporation. Nous observons parfois des projections qui n'ont pas de conséquence sur la qualité des dépôts obtenus; par contre, nous avons observé une évolution de la répartition d'épaisseur des couches obtenues. Tout ceci semble montrer combien l'état de surface de la cible est important pour la réalisation de couches minces de bonne qualité. Il semble exister une corrélation entre l'état de surface de la cible et la densité de puissance donnant la vitesse d'éva-

poration maximum. En effet pour le carbone et le silicium la densité de puissance qui permet d'obtenir les vitesses d'évaporation les plus élevées est faible comparée à celle que nécessite l'ablation de tungstène ou de rhodium, donc la tache laser au niveau de la cible de carbone ou de silicium est plus étalée, donnant ainsi une importance relative plus grande à la présence des "points chauds" qui induisent des inhomogénéités dans l'attaque de la cible (creusement des cibles, formation de cratères dans le cas du carbone). L'influence des disparités de la répartition d'énergie dans la tache laser se fait nettement moins sentir lorsque le faisceau est très focalisé comme c'est le cas pour l'ablation de tungstène et de rhodium où la reproductibilité des caractéristiques des dépôts est bonne.

Le tableau suivant résume ces observations:

	REPRODUCTIBILITE DU DEPOT	MATERIAUX CONCERNES
cible lisse très peu creusée au cours de l'attaque	OUI projections: non	W, Rh, Ni
cible lisse mais creusée au cours de l'attaque	NON projections: non	C
cible creusée avec formation de cratères	NON projections: oui	Si

Les projections de gouttelettes posent un problème majeur en ablation laser, particulièrement aigu dans le cas du silicium. Au cours de l'évaporation d'autres matériaux nous constatons effectivement la présence de projections incandescentes, mais qui n'altèrent pas de façon significative la qualité du dépôt. Toutes les équipes travaillant sur l'ablation de matériaux dans le but de fabriquer des couches sont confrontées à ce problème. Une équipe de Grenoble (J.P Rebouillat et D.Givord), a réussi à fabriquer des filtres de vitesses pour empêcher les pro-

jections d'atteindre la surface du substrat. Il semble que le choix d'une longueur d'onde plus courte (visible ou UV) permette de réduire la production de gouttelettes; cependant, à notre connaissance, il ne semble pas que l'on soit parvenu à supprimer totalement leur émission, et les solutions envisagées sont plutôt destinées à empêcher les projections de parvenir au niveau du substrat.

Nous avons mesuré les vitesses d'ablation des différents matériaux. Ces mesures ont été faites en utilisant une microbalance à quartz oscillant placée le plus près possible du substrat, ce qui nous renseigne donc sur la vitesse de dépôt pour une distance et une direction donnée, par rapport à la cible.

Nous constatons que contrairement à ce que nous supposions lors de la mise au point de l'expérience, les densités de puissances plus élevées au niveau de la cible ne produisent pas les vitesses de dépôt les plus grandes. Aucune loi de variation simple n'a pu être mise en évidence pour rendre compte de la vitesse de dépôt en fonction de paramètres physiques (densité de puissance, chaleur spécifique...).

Les vitesses de dépôt maximum varient de 0,01 nm/s pour le tungstène à 0,38 nm/s pour le carbone; on constate que pour ce dernier la densité de puissance a une influence très grande sur la vitesse d'évaporation obtenue.

Nous avons fabriqué des couches simples de chaque matériau dans des conditions d'évaporation différentes, notamment en faisant varier la densité de puissance au niveau de la cible.

L'analyse des courbes de réflectivité de rayons X ra-sants nous a permis de mesurer la densité des couches minces fabriquées.

Nous constatons que les couches simples préparées par ablation laser ont sensiblement la même densité que le matériau massif. Nous attribuons ce résultat principalement à la grande énergie cinétique de certaines des particules évaporées, par rapport aux valeurs moyennes de l'énergie cinétique des particules obtenues par évaporation thermique.

Par contre, nous observons que dans les multicouches tungstène/carbone que nous avons fabriquées par ablation laser,

la densité des couches ultra-minces obtenues par simulation des courbes de réflectivité en X rasants est légèrement inférieure à celle des matériaux massifs. Il faut cependant noter que la simulation de la réflectivité de tels empilements est beaucoup plus complexe que celle des couches minces, compte-tenu du nombre élevé de paramètres, et par conséquent l'incertitude sur les résultats est plus grande. Par ailleurs, ces multicouches ont été faites dans une installation ultra-vide non étuvée, contrairement aux couches simples. La présence d'une atmosphère résiduelle très riche en vapeur d'eau pourrait entraîner une oxydation partielle du tungstène qui aurait pour effet de diminuer la densité électronique moyenne de la couche.

Compte tenu des applications potentielles des multicouches pour la fabrication de miroirs à rayons X mous, nous avons cherché à déterminer la rugosité des interfaces des différentes couches fabriquées, car ce paramètre a une grande influence sur la réflectivité des empilements pour les courtes longueurs d'onde.

Le programme de simulation automatique des courbes de réflectivité de rayons X rasants permet en principe d'évaluer les différentes rugosités des interfaces, cependant il est difficile de l'appliquer à l'analyse d'un empilement réel complexe, dans lequel il peut exister une dispersion importante des différents paramètres (épaisseur, rugosité). Nous avons donc procédé par étapes en caractérisant tout d'abord un empilement relativement simple constitué des mêmes matériaux que la multicouche. Ceci a permis d'obtenir des valeurs réalistes des rugosités aux différents types d'interfaces et notamment : tungstène/carbone et carbone/tungstène.

Nous constatons tout d'abord que la rugosité des couches simples fabriquées par ablation laser est plus faible que la rugosité des couches de même nature obtenues par évaporation thermique classique pour lesquelles la rugosité tend à augmenter comme la racine carrée de l'épaisseur. Dans le cas de l'ablation laser, la rugosité de l'interface est indépendante de l'épaisseur de la couche déposée et ne dépend pas non plus de la rugosité du substrat.

Comme pour la différence observée dans la compacité des

couches, ce résultat est à mettre au crédit de l'accroissement d'énergie cinétique des particules, qui permet un réarrangement local par diffusion superficielle des particules condensées. Conformément au modèle théorique, ce réarrangement conduit à un lissage de la surface : les particules qui diffusent ayant une plus grande probabilité de se fixer définitivement dans un creux plutôt que sur une bosse de la surface.

L'étude des empilements "sandwich" C/W/C nous a permis de mettre en évidence une forte dissymétrie de la rugosité de part et d'autre de la couche de tungstène; la rugosité étant beaucoup plus forte à l'interface tungstène/carbone qu'à l'interface supérieure carbone/tungstène. Comme par ailleurs la rugosité initiale de la couche de carbone avant dépôt de tungstène est très faible, nous en concluons que le dépôt de tungstène par ablation laser entraîne la formation d'une couche de passage à variation progressive d'indice, probablement sous l'effet de l'implantation d'atomes de tungstène ayant une énergie cinétique élevée (≈ 100 eV).

En utilisant les résultats de cette étude d'une "structure sandwich", nous avons pu simuler avec succès la courbe de réflectivité d'une multicouche, mettant en évidence une bonne reproductibilité des rugosités d'interfaces dans l'empilement, contrairement à ce qui est observé dans les multicouches fabriquées par évaporation thermique classique dans lesquelles la rugosité augmente avec l'épaisseur totale. Par contre, nous observons une légère dérive de l'épaisseur des couches élémentaires, contrôlées par la balance à quartz. Nous attribuons ceci à une variation de l'indicatrice d'émission des particules à partir de la cible de carbone, en fonction de la profondeur érodée par ablation laser.

En conclusion, l'utilisation de l'ablation laser pour la fabrication de multicouches pour miroirs à rayons X peut être une méthode intéressante car elle donne des empilements de faible rugosité, par rapport à l'évaporation thermique, mais elle nécessite la mise au point de procédés techniques permettant, d'une part, l'élimination des gouttelettes et, d'autre part, la stabilisation de l'indicatrice d'émission des particules évaporées.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SANKUR (H.) and HALL (R.). Thin-film deposition by laser-assisted evaporation; Applied Optics; 1985, v.24, n°20.

[2] CHEUNG (J.T.) and SANKUR (H.). Growth of thin films by laser-induced evaporation; CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences; 1988, v 15, issue 1, p 63, 109 et ses références.

[3] NEVOT (L.), PARDO (B.) et CORNO (J.). Analyse des matériaux stratifiés par réflectométrie X; Analisis, 1988; v.16, n°7, p.381-388

[4] BRIDOU (F.), PARDO (B.) à paraître dans la Nouvelle Revue d'Optique

[5] HANDBOOK of CHEMISTRY AND PHYSICS Fortieth edition 1958-1959, Published by Chemical Rubber Publishing CO. Cleveland, Ohio, p 2948.

[6] American Institute of Physics Handbook. Second Edition; McGraw-Hill Book Company, p.6-109, p.6-112, p.6-119.

[7] DECANINI (D.), thèse de troisième cycle. Université de PARIS VI, Décembre 1985.

[8] SMITH (H.M) and TURNER (A.F). Vacuum deposited thin films using a ruby laser. Applied Optics 1965; Vol 4, n° 1, page 147.

[9] SCHWARZ (H) and TOURTELLOTTE (H.A). Vacuum deposition by high energy laser with emphasis on barium titanate films. Journal of Vacuum Science and Technology; Vol 6, n°3, page 373.

[10] SAMSON (J.A.R), PADUR (J.P) and SHARMA (A). Reflectance and relative transmittance of laser deposited iridium in the vacuum ultraviolet. Journal Optical Soc. Am 1967; Vol 57,

page 966.

[11] **DESSERRE (J) et ELOY (J.F)**. Interaction d'un faisceau de lumière cohérente pulsée avec une cible complexe: application à l'élaboration de composés en couches minces. Thin Solid Films 1975; vol 29, pages 29-41.

[12] **ZAVITSANOS (P.D), BREWER (L.E) and SAUER (W.E)**. Evaporation processes by laser beams. Proc. Nat. Electron Conference 1968; Vol 24, page 864.

[13] **FUJIMORI (S), KASAI (T), and INAMURA (T)**. Carbon films formation by laser evaporation and ion beam sputtering. Thin Solid Films 1982; Vol 92, page 71.

[14] **HANABUSA (M), MORYAMA (S), KIKUCHI (H)**. Laser induced deposition of silicon films. Thin Solid Films 1983; Vol 107, page 227.

[15] **HANABUSA (M), SUZUKI (M), and NISHIGAKI (S)**. Dynamics of laser-induced vaporization for ultrafast deposition of amorphous silicon films. Applied Physic Letters 1981; Vol 38, page 385.

[16] **LUBBEN (D), BARNETT (S.A), SUZUKI (K), GORBATKIN (S), and GREEN (J.E)**. Laser-induced plasmas for primary ion deposition of epitaxial Ge and Si films. Journal of Vacuum Science and Technology 1985; Vol B3, page 968.

[17] **SANKUR (H)**. Laser evaporation studies. Annual report n°2 for the period 01/09/85 though 30/08/86; contract n°f49620-84-C-0091.

[18] **BOUCHIER (D)**. Obtention et caractérisation de couches minces supraconductrice et diélectriques déposées par pulvérisation ionique simple ou réactive. Thèse, UPS ORSAY 29 mai 1985.

[19] MEYER (F). Elaboration de couches minces métalliques sur semiconducteur par méthodes ioniques: caractérisation des films et de leurs interfaces. Thèse UPS XI ORSAY, 10 Novembre 1989.

[20] GIRAULT (C), DAMIANI (D), AUBRETON (J), and CATHERINOT (A). Time-resolved spectroscopic study of the KrF laser-induced plasma plume created above an YBaCuO superconducting target; Applied Physic Letters 1989; Vol 55, page 182.

[21] SANKUR (H), NELSON (J.G), PRITT (A.T) and GUNNING (W.J). Plasma luminescence generated in laser evaporation of dielectrics; Journal Vacuum Science and Technology 1987; Vol 5, n°1 page 15.

[22] BEVOLO (A.J), SCHMIDT (F.R), SHANKS (H.R), and CAMPISI (G). Polycrystalline silicon on tungstene substrate. Journal Vacuum Science and Technology 1979; Vol 16, n°1, page 13.

[23] CHAUVINEAU (J.P). Soft X-ray reflectometry applied to the evaluation of surface roughness variation during the deposition of thin films; Revue de Physique Appliquée, Octobre 1988; (23) page 1645.

[24] SHANG-LIN WENG. Formation of WSi₂ at the Si-W(110) interface. Physical Review 15 Feb 1984. Vol 29, n°4, page 2363.

[25] HOLLAND (L). Vacuum deposition of thin films. Chapman & Hall Ltd 37 Essex street W.C.2; 1958, page 142,146.

[26] KNUDSEN (M); The kinetic theory of gases. Methuen & Co. Ltd (London 1934), page 26.

[27] HOUDY (Ph). La pulvérisation diode RF, l'ellipsométrie cinétique in situ, la réflectivité d'X rasants. Habilitation à diriger des recherches. Laboratoires d'électronique PHILIPS; 1989.

[28] HERZIGER (G). Basic Element of Laser Processing. Institut für Angewandte Physik, D-6100 Darmstadt, Federal Republic of Germany.

[29] BLOEMBERGEN (N). Laser-Solid Interactions. Division of Applied Sciences, Harvard University Cambridge, MA 02138 1979 American Institute of Physics.

[30] NEWSTEIN (M) and SOLIMENE (N). Laser Metal Interaction in Vacuum, IEEE 1981.

[31] KROKHIN (O). Generation of High Temperature Vapors and Plasmas by Laser Radiation. Laser Handbook, North Holland Publication Co. 1972, page 1371, 1407.

[32] GUINIER (A). Théorie et Technique de la Radiocristallographie. Dunod, Paris 1956.

[33] DAVANLOO (F), JUENGERMAN (E.M), JANDER (D.R), LEE (T.J), and COLLINS (C.B). Amorphous diamond films produced by a laser plasma source. Journal of Applied Physics; 67 (4), 15 February 1990, page 2081.

[34] DEVANT (G). Thèse : Métallurgie des couches minces d'or. Faculté des sciences de l'Université de PARIS, centre d'ORSAY.

[35] NEVOT (L), CROCE (P). Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates. Revue de Physique Appliquée; 15 Mars 1980, page 761,779.

[36] KITTEL (C). Physique de l'état solide. 5^{ième} édition, Dunod Université.

[37] GREEN (A.K) and BAUER (E). Formation, structure, and orientation of gold silicide on gold surface. Journal of Ap-

plied Physics, Vol 47, n°4, April 1976, page 1284.

[38] MULLER (K.H). Role of incident kinetic energy of adatoms in thin films growth. Surface Science Letters 184, 1987, page 375.

[39] MAZZOLDI (P), ARNOLD (G.W). Ions beams modifications of insulators. Elsevier 1987.

[40] MACQUART (Ph), CORNO (J), MAHE (C). Fabrication de couches minces par évaporation sous vide avec un laser pulsé. J.Optics (PARIS), 1990, vol 21, n°1.

MACQUART Philippe

TITRE : Fabrication par ablation laser et caractérisation des couches minces de matériaux utilisables pour la fabrication de multicouches pour les optiques X-UV.

RESUME

Par évaporation sous vide avec un laser pulsé, on propose de fabriquer des couches minces de matériaux variés et des multicouches utilisables pour la réalisation de miroirs à rayons X-UV; les paramètres déterminants pour la réflectivité des empilements que nous essayons d'améliorer sont: la pureté, l'homogénéité d'épaisseur, la compacité et la planéité des interfaces des différentes couches obtenues.

Nous avons mis en place un dispositif qui utilise un laser Nd-YAG pulsé ayant une densité de puissance au niveau de la cible supérieure à 100 millions de Watt par centimètre carré. Un déplacement dans deux directions orthogonales assure un balayage uniforme du faisceau sur la cible. L'épaisseur des couches est contrôlée pendant le dépôt par une micro-balance à quartz. L'ensemble est géré par un microordinateur permettant le pilotage automatique de la fabrication de couches simples et multicouches.

Pour la plupart des matériaux étudiés, les couches minces fabriquées ont la densité du matériau massif. La rugosité aux interfaces (C sur W par exemple) est souvent meilleure que celle obtenue dans le cas d'une évaporation thermique classique. Il reste à résoudre les problèmes d'homogénéité d'épaisseur que nous avons mis en évidence. Les projections de gouttelettes de matériau durant l'évaporation posent un problème, particulièrement aigu dans le cas du silicium, où la surface des couches présente des aspérités sous forme de gouttelettes solidifiées.

Mots clés: évaporation laser, couches minces, multicouches, réflexion X rasants, rugosité.