



ÉTUDE ET ÉLABORATION DE REVÊTEMENTS MULTICOUCHES POUR L'OPTIQUE EXTRÊME UV DANS LA GAMME SPECTRALE 30-50 NM

Julien Gautier

► To cite this version:

Julien Gautier. ÉTUDE ET ÉLABORATION DE REVÊTEMENTS MULTICOUCHES POUR L'OPTIQUE EXTRÊME UV DANS LA GAMME SPECTRALE 30-50 NM. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. Français. NNT: . tel-00011659

HAL Id: tel-00011659

<https://pastel.hal.science/tel-00011659>

Submitted on 21 Feb 2006

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.

N° d'ordre : 8011

INSTITUT D'OPTIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE

LABORATOIRE CHARLES FABRY

UNIVERSITÉ PARIS XI
U.F.R SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THÈSE

présentée pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

Par

Julien GAUTIER

Sujet :

**ÉTUDE ET ÉLABORATION DE REVÊTEMENTS MULTICOUCHES
POUR L'OPTIQUE EXTRÊME UV
DANS LA GAMME SPECTRALE 30-50 NM**

Soutenue le 7 Octobre 2005 devant la Commission d'examen :

M. Jean AUBERT
M. Claude AMRA
M. Juan Ignacio LARRUQUERT
M. Bertrand CARRE
M. Claude MONTCALM
M. Pierre CHAVEL
M. Franck DELMOTTE

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Membre invité

à Elodie et Théo,

Ce manuscrit synthétise le travail réalisé sur le développement des miroirs interférentiels multicouches effectué au laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique de 2002 à 2005. Je voudrais tout d'abord exprimer ma reconnaissance au directeur du laboratoire, Pierre Chavel pour m'avoir accueilli, d'avoir accepté de diriger cette thèse et d'avoir su être toujours présent et disponible.

Je suis reconnaissant à Jean Aubert d'avoir accepté de présider le jury de cette soutenance de thèse. Je désire remercier Bertrand Carré et Claude Montcalm de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et particulièrement Claude Amra et Juan Ignacio Larruquert d'avoir été les rapporteurs.

Toute ma gratitude va à Franck Delmotte, de m'avoir proposé ce sujet, encadré et soutenu durant cette thèse, de m'avoir transmis avec bonne humeur et pédagogie ses savoir-faire aussi bien sur les techniques de dépôt que sur les caractérisations des couches minces ainsi que d'avoir partagé avec moi de nombreuses heures d'expériences.

J'adresse mes sincères remerciements à Marie Françoise Ravet pour l'intégration dans son équipe, pour m'avoir toujours donné les moyens nécessaires permettant de mener à bien mes travaux et d'avoir suivi ce travail avec beaucoup d'attention.

J'aimerais remercier Françoise Bridou pour les nombreuses heures passées à l'ajustement des courbes de réflectivité en X rasants, pour nos échanges sur les multicouches et pour les moments de détente pendant les repas.

Je désire remercier tous les membres de l'équipe, en particulier Arnaud Jérôme pour avoir partagé mon bureau et mes trajets. Je remercie Françoise Varnière et Bruno Pardo pour la mise à jour des GRX et pour les nombreuses discussions que nous avons eues, ainsi que Buntha EA Kim et Aurelie Hardouin.

Je remercie Marc Roulliay pour avoir partagé les problèmes de mise en route et d'étalonnage de la machine de pulvérisation cathodique ainsi que les pizzas italiennes.

Je souhaite remercier Xueyan Song et Marie Bougnet ainsi que les membres de l'IAS pour les mesures de réflectivité effectuées.

Je tiens à exprimer le plaisir que j'ai eu de travailler avec Angelo Giglia et Stefano Nannarone de l'équipe de la ligne BEAR à Trieste pour leur disponibilité et leur assistance technique y compris nocturnes.

Les micro-analyses nucléaires n'auraient pas pu voir le jour sans les compétences de Ian Vickridge et de Emrick Briand du groupe Physique des Solides de l'université paris VI.

Un grand merci à Jean-Michel André, Philippe Jonnard et hélène Maury pour leur collaboration et les mesures EXES.

Je ne remercierai jamais assez tout le personnel de l'Institut d'Optique avec qui j'ai eu un grand plaisir de travailler dans une ambiance chaleureuse et conviviale.

Finalement, je voudrais remercier ma famille, mes amis et particulièrement Elodie de m'avoir soutenu.

Etude et élaboration de revêtements multicouches pour l'optique extrême UV dans la gamme spectrale 30-50 nm

Chapitre I : Miroirs multicouches pour l'optique XUV	11
1. Principe des miroirs interférentiels multicouches	15
1.1. Approche théorique	16
1.2. Interfaces imparfaites	18
1.3. Représentation graphique : Spirale de Yamamoto	20
2. Méthodes de dépôts des multicouches pour le domaine XUV	23
2.1. Pulvérisation cathodique	23
2.2. Evaporation	24
2.3. Pulvérisation par faisceau d'ions	24
2.4. Ablation laser	24
3. Applications	25
3.1. Lithographie EUV	25
3.2. Etude des plasmas denses	25
3.3. Imagerie solaire	26
4. Miroirs multicouches dans la gamme de $\lambda=30$ nm à $\lambda=50$ nm	27
Chapitre II : Système de dépôt	33
1. Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	33
1.1. Principe de la pulvérisation cathodique DC	33
1.2. Principe de la pulvérisation cathodique RF	34
1.3. Effet magnétron	35
2. Description de la machine de dépôt MP800S	36
2.1. L'enceinte	36
2.2. Système de pompage	38
2.3. Contrôle des flux de gaz et de la pression	39
2.4. Sas de transfert	39
2.5. Principe du dépôt	40

3.	Simulation des trajectoires des échantillons au cours d'un passage sur une cible.....	41
3.1.	Uniformité azimutale.....	41
3.2.	Influence du pas d'échantillonnage.....	45
3.3.	Uniformité radiale	46
3.4.	Amélioration de l'uniformité radiale.....	49
4.	Etalonnage des dépôts	52
Chapitre III : Caractérisations		55
1.	Description des méthodes utilisées	55
1.1.	Réflectométrie des rayons X rasants.....	55
1.2.	Détermination des contraintes par interférométrie de Fizeau	65
1.3.	Micro analyse nucléaire	67
1.4.	Lignes de lumière Bear et SA 62	72
2.	Etude des matériaux en couches minces	80
2.1.	Scandium.....	80
2.2.	Le molybdène.....	82
2.3.	Silicium	83
2.4.	Carbure de bore	86
3.	Influence des paramètres de dépôts.....	87
3.1.	Contraintes mécaniques.....	87
3.2.	Composition des couches minces.....	88
4.	Conclusion.....	90
Chapitre IV : Amélioration de la réflectivité autour de 30 nm		95
1.	Etat de l'art.....	95
2.	Multicouches périodiques à trois matériaux.....	101
2.1.	Choix des matériaux.....	101
2.2.	Optimisation de la réflectivité	101
2.3.	Effet du nombre de périodes de l'empilement.	107
2.4.	Spirale de Yamamoto	109
2.5.	Optimisation de la dernière couche	110
2.6.	Effet d'une erreur d'épaisseur	111
2.7.	Résumé	115
3.	Résultats expérimentaux	116
3.1.	Multicouches à trois matériaux	116
3.2.	Optimisation de la réflectivité expérimentale	122
4.	Conclusion.....	127

Chapitre V : Performances des multicouches Sc/Si dans la gamme 40 nm-50 nm.	135
--	-----

1. Introduction	135
2. Dépôts et caractérisation des multicouches Scandium/Silicium	137
2.1. Dépôts : études préliminaires	137
2.2. Caractérisations	139
2.3. Performances en fonction de la longueur d'onde.....	145
2.4. Influence des différents paramètres de la multicouche	150
2.5. Stabilité temporelle	157
3. Etude de la stabilité thermique de la multicouche Sc/Si	158
3.1. Recuit rapide (RTA).....	158
3.2. Recuit au four classique	162
4. Amélioration de la stabilité des multicouches Sc/Si	164
4.1. Etude de la nature des matériaux barrière	165
4.2. Etude en fonction de l'épaisseur de la couche barrière.....	170
5. Multicouches à trois matériaux	179
6. Conclusion.....	182

Chapitre VI : Multicouches spécifiques et applications.....	189
---	-----

1. Multicouches à bande passante étroite et application à la sélection d'harmoniques.	189
1.1. Intérêt des multicouches à matériaux légers.	190
1.2. Réalisations expérimentales	193
1.3. Interféromètre XUV.	200
1.4. Conclusions et applications à la sélection d'autres harmoniques	204
2. Multicouches à large bande spectrale et applications aux sources attosecondes	207
2.1. Etat de l'art	207
2.2. Superposition de deux multicouches périodiques	208
2.3. Optimisation de la bande passante	211
2.4. Conclusions et applications aux sources attosecondes.....	216
3. Multicouches à deux canaux et application à l'imagerie solaire.....	217
3.1. Optimisation en simulation	218
3.2. Réalisation.....	221
3.3. Conclusions	222

Introduction

La région de longueurs d'onde XUV, comprise entre le rayonnement X dur et le rayonnement ultraviolet, offre de grandes possibilités scientifiques et technologiques. Ces courtes longueurs d'onde, typiquement comprises entre 3 nm et 60 nm, permettent par exemple le diagnostic de plasmas denses ou la gravure de motifs nanométriques en photolithographie. Cette région est caractérisée par les forts coefficients d'absorption des matériaux qui atténuent la lumière sur quelques micromètres. Ceci ne permet pas l'utilisation des lentilles de réfraction pour focaliser le faisceau et amène à réaliser des systèmes optiques en réflexion.

Une première possibilité est d'utiliser des miroirs en incidence rasante. En effet dans la région XUV, la partie réelle de l'indice ($n=1-\delta$) est légèrement inférieure à 1, ce qui autorise une réflexion totale entre une interface et le vide mais seulement pour les angles de rasance très petits, inférieurs à l'angle critique ($\theta_c=\sqrt{2\delta}$). En considérant que δ est de l'ordre 10^{-4} à $\lambda=13$ nm, nous pouvons constater que les angles rasants permettant une réflexion totale sont inférieurs à quelques degrés.

Une réflexion à des angles plus grands allant jusqu'à l'incidence normale permet d'augmenter l'ouverture numérique, l'angle solide de collection et de réduire les aberrations. D'une manière générale, la réflectivité en incidence normale à une interface séparant deux milieux est très faible en raison de la faible différence d'indice entre les deux milieux (appelée par la suite contraste d'indice). Le principe des miroirs interférentiels multicouches est d'additionner en phase les réflexions successives obtenues dans un milieu stratifié périodique, à la manière des réflexions de Bragg dans les cristaux naturels. Ces miroirs sont généralement composés d'un empilement périodique de deux matériaux en couches minces ayant un fort contraste d'indice à la longueur d'onde d'utilisation. Le matériau le plus absorbant dit « de fort indice » joue le rôle des plans atomiques dans les cristaux et le matériau le moins absorbant dit « de bas indice » ou espaceur celui du vide entre les plans atomiques. La relation entre la longueur d'onde réfléchie λ et la période d de la structure a été étudiée pour des cristaux naturels dès 1912 par W.H et W.L. Bragg avec leur équation devenue célèbre : $m\lambda = 2 N d \sin(\theta)$ où N est l'indice moyen, θ l'angle rasant et m l'ordre du pic de Bragg. Un choix judicieux des couples de matériaux permet de créer des structures « sur mesure » équivalentes aux cristaux mais avec des périodes adaptées au domaine XUV (périodes comprises entre 1,5 nm et 30 nm).

Le concept d'utiliser les miroirs interférentiels multicouches pour réfléchir la lumière XUV en incidence normale fut proposé par E. Spiller [1] et par A.V. Vinogradov [2] au milieu des années soixante dix. Depuis, les miroirs multicouches ont connu un développement grandissant. Ce développement est en grande partie dû à l'amélioration des techniques de dépôts des couches minces; on peut aussi dire aujourd'hui que l'intérêt des multicouches est en grande partie motivé par le développement des applications utilisant le rayonnement XUV qui nécessitent des miroirs à fort pouvoir réflecteur. La réflectivité maximale de 69% est atteinte vers la longueur d'onde de 13,4 nm avec la multicouche constituée du couple Mo/Si. Cette multicouche est largement utilisée notamment pour la lithographie EUV et permet d'avoir des réflectivités importantes dans la région de longueurs d'onde comprise entre 12,4 nm (seuil L du silicium) et 30 nm.

Cependant la réflectivité des multicouches de Mo/Si décroît quand la longueur d'onde augmente. A $\lambda=30$ nm la réflectivité théorique en incidence normale de cette multicouche est de 32 % et seulement de 22 % à $\lambda=40$ nm. Pourtant pour la gamme spectrale comprise entre 30 et 50 nm, le développement des optiques avec de forts pouvoirs réflecteurs présente un intérêt tout particulier lié d'une part aux progrès des nouvelles sources XUV (génération d'harmoniques, laser à plasma, laser X, Laser à Electrons Libre (LEL)) et d'autre part aux diagnostics des plasmas chauds (observation solaire, interaction laser-matière).

Le présent travail porte sur l'étude et l'amélioration des miroirs interférentiels multicouches dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 30 nm et 50 nm. Le chapitre I est consacré à un rappel du principe des miroirs multicouches et à une description de leurs principales applications. Les méthodes de dépôts les plus utilisées pour réaliser les multicouches ainsi qu'un état de l'art des multicouches dans la gamme de longueurs d'onde 20 nm à 40 nm sont aussi développés.

La première étape de ce travail a été la mise en œuvre et l'optimisation des différents paramètres de dépôt d'une nouvelle machine de pulvérisation cathodique magnétron (installée en novembre 2002) permettant la réalisation des miroirs multicouches. Le chapitre II présente la technique de dépôt que nous avons utilisée pour réaliser les miroirs multicouches. Après une description du bâti, nous nous sommes intéressés à la simulation de la trajectoire d'un échantillon au cours d'un dépôt. Cette simulation a pour but de définir les vitesses limites des mouvements du porte-échantillon et aussi d'améliorer l'uniformité en épaisseur du dépôt pour la réalisation d'optiques de grands diamètres (de l'ordre de 100 mm).

Le chapitre III est consacré aux moyens de caractérisation des couches minces et des multicouches. Il comporte une description des différentes techniques utilisées ainsi qu'une étude sur les propriétés des couches minces qui constitueront par la suite les empilements multicouches.

Dans le chapitre IV, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'augmenter la réflectivité des miroirs multicouches autour de $\lambda=30$ nm. En effet, une étude bibliographique montre que la réflectivité maximale mesurée est de l'ordre de 25% à cette longueur d'onde pour les multicouches périodiques B_4C/Si . Dans ce but une étude théorique et un programme d'optimisation ont été réalisés pour modifier la structure de la multicouche pour des matériaux donnés. Nous présenterons également une étude expérimentale et une comparaison entre la simulation et l'expérience de ces structures optimisées.

Le chapitre V est consacré à l'étude des multicouches dans la gamme des longueurs d'onde comprises entre 40 nm et 50 nm, très peu étudiées jusqu'alors. Dans un premier temps nous décrirons les propriétés optiques en fonction de différents paramètres. Dans un deuxième temps, une étude des stabilités temporelle et thermique de ces multicouches sera exposée. Une étude sur l'ajout de couches barrières dans le but d'améliorer la stabilité thermique sera décrite.

Enfin, dans le chapitre VI, le développement de multicouches particulières sera présenté. Ces multicouches permettent de répondre au développement de nouvelles applications telles que l'étude de plasmas denses à l'aide de sources à générations d'harmoniques, la réflexion d'impulsions attosecondes et l'imagerie solaire. Pour ces applications trois types d'études seront développés. La première étude consistera dans la conception et la réalisation d'empilements à faible bande passante pour la fabrication d'un interféromètre XUV à $\lambda=32$ nm, puis dans la possibilité d'utiliser les multicouches Sc/Si développées dans le chapitre V pour étendre l'interféromètre XUV à d'autres longueurs d'onde. Dans la deuxième étude, des multicouches à large bande passante utilisant les multicouches à trois matériaux présentées dans le chapitre IV seront développées. Dans la troisième étude, la faisabilité d'un empilement permettant la sélection de deux raies caractéristiques de l'émission solaire sera étudiée. Cette étude s'appuie également sur les multicouches à trois matériaux. Nous donnerons enfin une conclusion à l'ensemble de ce travail ainsi que les perspectives.

References :

- [1] E. Spiller « Reflective multilayer coatings for the far UV region » Appl. Opt. 15 (1976)
- [2] A.V. Vinogradov and B.Y Zeldovich “X-ray and far UV multilayer mirrors : principles and possibilities” App. Opt. **16** (1977)

Chapitre I : Miroirs multicouches pour l'optique XUV

Dans ce premier chapitre, nous présenterons les concepts de base des miroirs interférentiels multicouches. Dans le premier paragraphe nous développerons le principe des miroirs multicouches ainsi que le mode de calcul de la réflectivité. Les deuxièmes et troisièmes paragraphes de ce chapitre seront consacrés à une brève présentation des méthodes de dépôt permettant la réalisation des miroirs multicouches et à une description des principales applications. Dans la dernière partie, un état de l'art des multicouches dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 30 nm et 50 nm faisant l'objet du présent travail sera présenté.

1. Principe des miroirs interférentiels multicouches

Un miroir interférentiel multicouche est généralement constitué d'un empilement périodique de deux matériaux (figure 1). Le principe des miroirs multicouches est d'additionner en phase les réflexions successives obtenues aux interfaces d'un milieu stratifié périodique, à la manière des réflexions de Bragg dans les cristaux naturels. Ceci est réalisé quand l'épaisseur (d) de la période de l'empilement satisfait la loi de Bragg corrigée :

$$2d \sin(\theta_0) \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta_0}} = m\lambda, \text{ avec } \delta \ll 1, k \ll 1 \quad (1.0)$$

où m est un entier représentant l'ordre de Bragg, $\tilde{N}$ l'indice complexe moyen de l'empilement et θ_0 l'angle de rasance.

$\tilde{N} = 1 - \delta + i k$ où k est le coefficient d'absorption et $(1 - \delta)$ la partie réelle de l'indice.

D'après l'équation de Bragg, nous pouvons constater que le miroir multicouche de période d est un élément dispersif : chaque longueur d'onde pour chaque ordre de Bragg est réfléchi à un angle particulier. Cependant, en raison de l'absorption, une longueur d'onde est réfléchi pour une plage angulaire $\Delta\theta$. Une multicouche peut être caractérisée par sa réflectivité et sa résolution angulaire $\Delta\theta/\theta$ ou si nous regardons à angle fixe par sa résolution spectrale $\Delta\lambda/\lambda$.



Figure 1 : Schéma d'un empilement multicouche. a_j, b_j sont les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie sur la $j^{\text{ème}}$ interface.

1.1. Approche théorique

Un modèle simple consiste à considérer une multicouche comme la succession de plans décrits par leurs coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission.

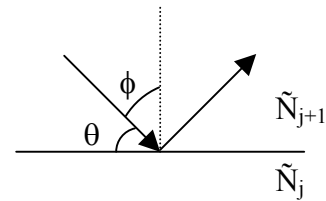
Les coefficients de réflexion ($f_{j+1,j}$) et de transmission ($t_{j+1,j}$) en amplitude à une interface séparant les milieux $j+1$ et j et pour les deux polarisations sont définis sur la figure 2.

$$f_{j+1,j}^s = \frac{\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_{j+1}) - \tilde{N}_j \cos(\phi_j)}{\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_{j+1}) + \tilde{N}_j \cos(\phi_j)} \quad (1.1) \quad \text{Polarisation S}$$

$$f_{j+1,j}^p = \frac{\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_j) - \tilde{N}_j \cos(\phi_{j+1})}{\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_j) + \tilde{N}_j \cos(\phi_{j+1})} \quad (1.2) \quad \text{Polarisation P}$$

$$t_{j+1,j}^s = \frac{2\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_{j+1})}{\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_{j+1}) + \tilde{N}_j \cos(\phi_j)} \quad (1.3) \quad \text{Polarisation S}$$

$$t_{j+1,j}^p = \frac{2\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_j)}{\tilde{N}_{j+1} \cos(\phi_j) + \tilde{N}_j \cos(\phi_{j+1})} \quad (1.4) \quad \text{Polarisation P}$$



ϕ est appelé angle d'incidence et θ angle de rasance.

$\tilde{N}_{j+1}$ est l'indice complexe du milieu $j+1$: $\tilde{N}_{j+1} = n_{j+1} + i k_{j+1} = (1 - \delta_{j+1}) + i k_{j+1}$

Figure 2 : Coefficients de réflexion et de transmission entre deux milieux d'indices $\tilde{N}_{j+1}$ et $\tilde{N}_j$

Ces plans sont la frontière entre les deux matériaux. Entre chaque couple d'interface, les matériaux sont supposés homogènes. Le calcul de la réflectivité peut s'effectuer par une méthode récursive [1][2] en déterminant l'amplitude des champs électriques associés à l'onde incidente et réfléchi à chaque interface. Pour chaque interface on obtient un système de deux équations qui couplent l'onde incidente et l'onde réfléchi :

$$b_2 = a_2 f_{2,1} + b_1 e^{i\varphi_1} t_{1,2} \quad (1.5)$$

$$b_1 = a_1 f_{0,1} + b_0 e^{i\varphi_0} t_{0,1} \quad (1.6)$$

$$a_1 = a_2 t_{2,1} e^{i\varphi_1} + b_1 e^{i2\varphi_1} f_{1,2} \quad (1.7)$$

$$a_0 = a_1 t_{1,0} e^{i\varphi_0} + b_0 e^{i2\varphi_0} f_{0,1} \quad (1.8)$$

Où φ_j représente le retard de phase produit par la propagation de l'onde à travers la $j^{\text{ème}}$ couche :

$$\varphi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \tilde{N}_j e_j \cos(\phi_j) \quad (1.9)$$

où e_j est l'épaisseur de couche j

L'angle d'incidence ϕ_j est obtenu par la loi de Snell-Descartes :

$$\cos(\phi_j) = \sqrt{1 - \left(\frac{\tilde{N}_0}{\tilde{N}_j} \right)^2 \sin^2(\phi_0)} \quad (1.10)$$

$\tilde{N}_0$ et ϕ_0 sont respectivement l'indice et l'angle d'incidence sur la première couche

Pour une couche simple (deux interfaces) éclairée par le haut (i.e. $b_0=0$) l'amplitude réfléchi (b_2/a_2) peut s'écrire :

$$r_{2,1} = \frac{b_2}{a_2} = f_{2,1} + \frac{f_{0,1} t_{2,1} t_{1,2} e^{2i\varphi_1}}{1 + f_{1,2} f_{0,1} e^{2i\varphi_1}} \quad (1.11)$$

Nous remarquons que :

$$r_{1,2}^2 + t_{1,2}t_{2,1} = 1 \quad (1.12)$$

L'équation 1.12 peut alors s'écrire :

$$r_{2,1} = \frac{f_{2,1} + f_{1,0} e^{2i\varphi}}{1 + f_{2,1} f_{1,0} e^{2i\varphi}} \quad (1.13)$$

L'amplitude réfléchie (r_j) à l'interface entre le milieu $j+1$ et le milieu j , incluant toutes les contributions résultant des réflexions multiples, peut être obtenue par récurrence :

$$r_{j+1,j} = \frac{f_{j+1,j} + r_{j,j-1} e^{2i\varphi_j}}{1 + f_{j+1,j} r_{j,j-1} e^{2i\varphi_j}}, \quad \text{avec } j=1, \dots, L \text{ et } L \text{ le nombre de couche.} \quad (1.14)$$

La réflectivité de la multicouche est alors donnée par :

$$R = r_L r_L^* \quad (1.15)$$

où $*$ est le complexe conjugué.

Les réflectivités théoriques présentées dans ce travail ont été calculées à l'aide de l'équation 1.14 en utilisant soit un logiciel développé par D. Windt (IMD) [3], soit un programme que nous avons développé sous Matlab.

1.2. Interfaces imparfaites

Le calcul de la réflectivité présenté précédemment n'est valable que dans le cas où les interfaces entre les matériaux sont considérées comme parfaites c'est à dire avec une variation d'indice discontinue. Les interfaces réelles ont une épaisseur finie due à la taille des atomes, à de l'interdiffusion entre les matériaux ou à de la rugosité, la variation d'indice est alors continue. La contribution des différentes épaisseurs de l'interface additionne les amplitudes avec des phases différentes, réduisant ainsi la réflectivité. Pour traiter ce problème, il faut donc tenir compte à la fois des irrégularités de surface et des inhomogénéités de composition chimique.

Une manière de tenir compte de ces imperfections est de décomposer les interfaces en couches fines dans lesquelles l'indice est considéré comme constant. Cependant ce modèle nécessite un grand nombre de couches et augmente considérablement le temps de calcul. L. Nevot et al. ont proposé un autre modèle [4]. Pour une interface entre deux milieux homogènes, où la répartition de la hauteur est distribuée aléatoirement (figure 3), la variation d'indice en profondeur (z) peut être représentée par une fonction erreur :

$$\tilde{N}(z) = \tilde{N}_1 + (\tilde{N}_2 - \tilde{N}_1) \text{Erf}(z, \sigma) \quad (1.16)$$

$$\text{avec } \text{Erf}(z, \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-\frac{\xi^2}{2\sigma^2}} d\xi \quad (1.17)$$

La rugosité de surface σ est alors définie comme l'écart type de la distribution gaussienne.

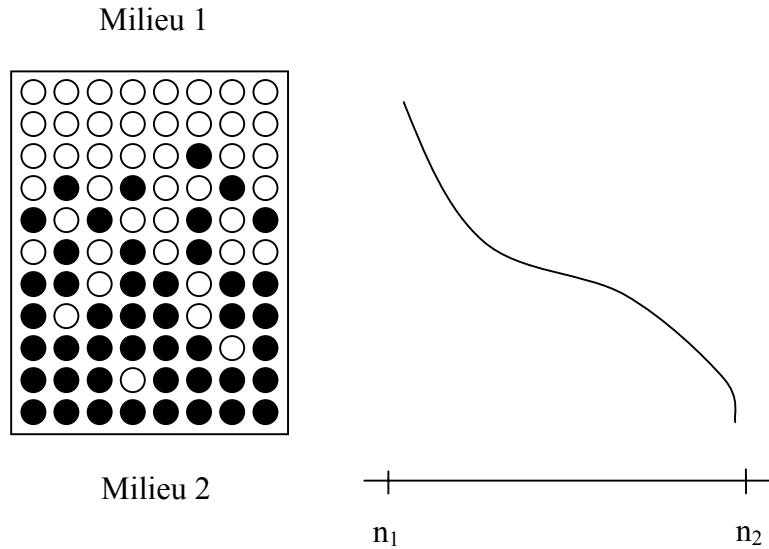


Figure 3 : Schéma d'une interface imparfaite

Ils ont démontré que l'effet de cette variation d'indice était équivalent à multiplier la réflectivité théorique d'une interface (r_j) par un facteur correctif exponentiel [5] :

$$r = r_j e^{-\frac{4\pi\sigma \text{Re}(\tilde{N}_j \cos\phi_j)}{\lambda}} \quad (1.18)$$

Ce facteur se simplifie quand $\delta \ll 1$ en :

$$r = r_j e^{-\frac{4\pi\sigma \sin(\theta_0)}{\lambda}} \quad (1.19)$$

Nous pouvons remarquer que ce facteur est alors équivalent au modèle de Debye-Waller, généralement utilisé pour traiter l'agitation thermique dans les cristaux. Ce modèle permet de réduire les temps de calcul et peut être généralisé à tout type de profil (linéaire, exponentiel).

1.3. Représentation graphique : Spirale de Yamamoto

Masaki Yamamoto et al. ont proposé une représentation graphique de la réflectivité [6]. Cette représentation permet de visualiser dans un plan complexe le comportement de l'amplitude de la réflectivité quand l'épaisseur de la multicouche augmente. Par exemple la figure 4 est une représentation de l'amplitude réfléchie (r) à $\lambda=32$ nm sous une incidence normale pour une multicouche Mo/Si de 4 périodes calculées à partir de l'équation 1.14. Les coefficients de Fresnel de SiO_2 , de Mo et de Si, par rapport au vide ($f_{j,v}$), sont représentés par des triangles. Les croix et les ronds représentent les changements de matériaux c'est à dire l'amplitude réfléchie à l'interface Mo sur Si et Si sur Mo. Dans ce repère, en un point de la courbe, la norme du vecteur reliant l'origine à ce point, représente la réflectivité (R) pour une épaisseur donnée.

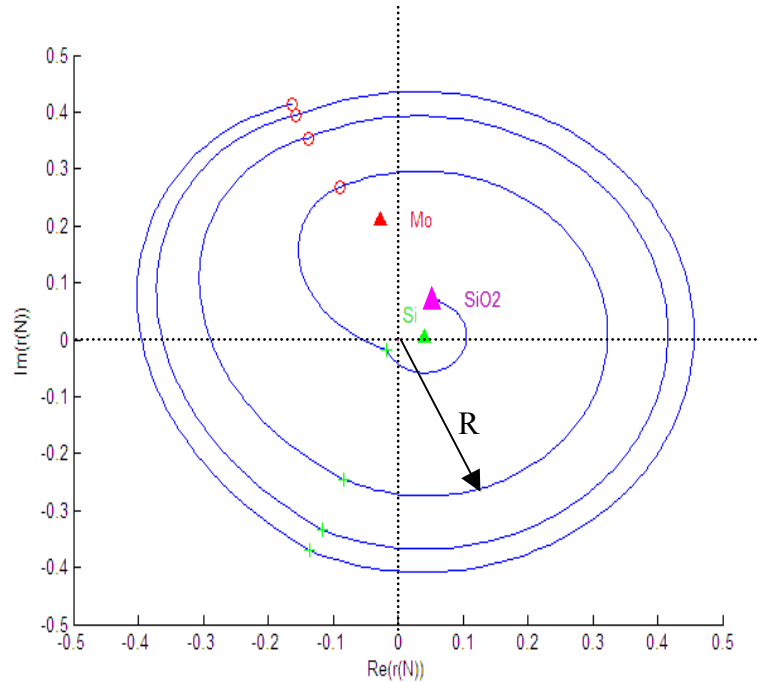


Figure 4 : Spirale de Yamamoto pour une multicouche Mo/Si de quatre périodes. Les triangles représentent les coefficients de Fresnel des matériaux ($\lambda=32$ nm et $\phi=0$).

Nous pouvons constater que quand l'épaisseur d'un matériau augmente, la réflectivité semble « tourner » autour du coefficient de Fresnel de ce matériau par rapport au vide.

Cette constatation peut se vérifier par le calcul, moyennant certaines approximations [6]. Nous reprenons ci-dessous les principales étapes de cette démonstration.

La première étape revient à écrire l'équation (1.14) avec les coefficients de réflexion en amplitude faisant référence au vide ($r_{v,j}$) (et non pas référence aux milieux de chaque coté de l'interface ($r_{j+1,j}$)).

Pour cela considérons un empilement se terminant par la couche j (figure 5), l'amplitude réfléchie $r_{v,j}$ est obtenue en remplaçant $f_{j+1,j}$ par $f_{v,j}$ dans l'équation (1.14) :

$$r_{v,j} = \frac{a_v}{b_v} = \frac{f_{v,j} + r_{j,j-1} e^{-2i\varphi_j}}{1 + f_{v,j} \times r_{j,j-1} e^{-2i\varphi_j}} \quad (1.20)$$

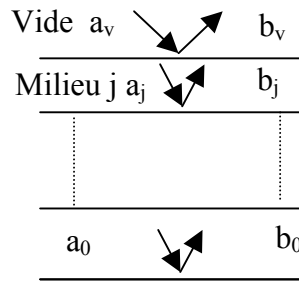


Figure 5 : Empilement se terminant par une couche j

Si dans l'équation 1.20 l'épaisseur de la j^{eme} couche tend vers zéro ($e_j \rightarrow 0$) alors la j^{eme} couche devient la $j-1^{\text{eme}}$ couche , $r_{v,j} \rightarrow r_{j,j-1}$ et $\varphi_j \rightarrow 0$. Ce qui conduit à la relation :

$$r_{j,j-1} = \frac{f_{v,j} + r_{j,j-1}}{1 + f_{v,j} r_{j,j-1}} \quad (1.21)$$

$$\text{soit : } r_{j,j-1} = \frac{r_{v,j} - f_{v,j}}{1 - f_{v,j} r_{v,j-1}} \quad (1.22)$$

En remplaçant cette équation dans l'équation 1.20, nous obtenons l'amplitude réfléchie par la j^{eme} couche dans le vide :

$$r_{v,j} = \frac{f_{v,j}(1 - f_{v,j}r_{v,j-1}) + (r_{v,j-1} - f_{v,j})e^{-2i\phi_j}}{1 - f_{v,j}r_{v,j-1} + f_{v,j}(r_{v,j-1} - f_{v,j})e^{-2i\phi_j}} \quad (1.23)$$

avec les coefficients de Fresnel à l'interface entre le milieu j et le vide :

$$f_{v,j}^S = \frac{(\cos(\phi_L) - N_j \cos(\phi_j))}{\cos(\phi_j) + N_j \cos(\phi_j)} \quad (1.24) \text{ Polarisation S}$$

$$f_{v,j}^P = \frac{(N_j \cos(\phi_L) - \cos(\phi_j))}{N_j \cos(\phi_L) + \cos(\phi_j)} \quad (1.25) \text{ Polarisation P}$$

Dans l'équation 1.23, nous pouvons négliger les termes du 2^{eme} ordre de type $f \times f$ et $r \times f$ car f et r sont petits devant 1. Nous obtenons alors :

$$r_{v,j} - f_{v,j} = (r_{v,j-1} - f_{v,j})e^{-2i\phi_j} \quad (1.26)$$

A l'aide de cette formule, nous pouvons interpréter la représentation graphique de l'amplitude : dans le plan complexe, le vecteur $(r_{v,j} - f_{v,j})$ peut être calculé par une rotation du vecteur $(r_{v,j-1} - f_{v,j})$ (figure 6). La réflectivité à la j^{eme} interface peut donc être calculée par rotation autour du coefficient de Fresnel $f_{v,j}$ à partir de la réflectivité à l'interface $j-1$. Les trajectoires sont des portions de spirale, elles seraient des portions de cercle si les matériaux n'étaient pas absorbants (ϕ_j est alors réel). Nous pouvons d'ailleurs remarquer que la trajectoire quand nous nous trouvons dans le deuxième milieu (molybdène) se referme plus vite en raison du plus fort coefficient d'absorption du molybdène comparé au silicium à cette longueur d'onde.

Graphiquement, nous pouvons constater qu'au départ (i.e. quand l'épaisseur de la première couche est nulle) la réflectivité est égale au coefficient de Fresnel du substrat (SiO_2). Quand l'épaisseur de la première couche augmente (du silicium dans notre cas), l'amplitude (r) tourne autour du coefficient de Fresnel du silicium. Quand nous changeons de matériaux, l'amplitude tourne autour de l'autre matériau (molybdène). Quand l'épaisseur augmente cette spirale tend vers une trajectoire maximale. On atteint alors la réflectivité maximale.

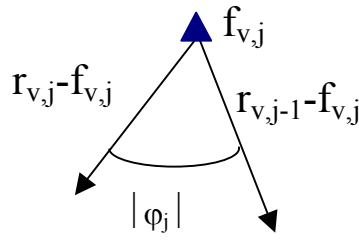


Figure 6 : Rotation de la réflectivité

2. Méthodes de dépôts des multicouches pour le domaine XUV

La fabrication des miroirs interférentiels multicouches demande des techniques avancées pour permettre de réaliser des empilements périodiques de couches peu rugueuses et d'épaisseurs très minces (de l'ordre du nm) avec une bonne précision ($<0.1\text{nm}$). Pour cela différentes méthodes sont utilisées. Le mode d'élaboration choisi dépend des critères de qualité spécifique recherchés tels que la reproductibilité, l'uniformité, les faibles contraintes mécaniques, le faible taux de défauts, la dureté des couches ou le faible coût et la facilité d'utilisation de la technique de dépôt. Dans cette partie nous décrivons brièvement les principales méthodes utilisées pour la fabrication des multicouches.

2.1. Pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est une des techniques les plus utilisées pour la fabrication des empilements multicouches XUV car elle permet la réalisation de dépôts reproductibles et facilement mis en œuvre [7][8]. La pulvérisation du matériau s'effectue à l'aide d'un plasma créé par l'application d'une différence de potentiel entre la cathode où se trouve le matériau à déposer et l'anode où se trouve le substrat à traiter.

Cette technique utilisée pour la fabrication des multicouches au cours de cette thèse sera décrite en détails au chapitre II.

2.2. Evaporation

Cette technique consiste à évaporer les matériaux à déposer par effet joule ou par bombardement électronique. Un jeu de caches permet de déposer alternativement les matériaux par condensation sur le substrat. L'inconvénient principal de cette technique réside dans le fait que les particules évaporées ont une énergie faible ($E \approx 0.1 \text{ eV}$), les matériaux déposés sont alors peu denses. Pour résoudre ce problème une assistance ionique en cours de dépôt ou à la fin de chaque couche peut être réalisée [9]. E.Louis et al. ont mesuré une réflectivité de 69,5% à $\lambda = 13.4 \text{ nm}$ en incidence quasi-normale pour une multicouche Mo/Si déposée par cette méthode [9].

2.3. Pulvérisation par faisceau d'ions

La pulvérisation des cibles de matériaux à déposer s'effectue à l'aide d'un canon à ions équipé d'un filament de tungstène ou une cathode creuse. Les matériaux sont déposés alternativement sur le substrat en exposant successivement les cibles au faisceau d'ions. Le LCFIO possède un bâti (IBS) de ce type où sont réalisés principalement les dépôts pour les projets spatiaux (Solar TERrestrial RELations Observatory (STEREO) [10] / Sun Watcher with APS detectors and image Processing (SWAP)). La lithographie EUV utilise aussi cette technique pour la réalisation de masques car elle permet de travailler à plus basse pression réduisant ainsi les défauts dans les dépôts [11].

2.4. Ablation laser

L'ablation laser consiste à vaporiser, sous vide ou en présence d'un gaz neutre, une cible d'un matériau donné à l'aide d'un faisceau laser impulsif nano-, pico- ou femtoseconde, de très forte intensité (10^8 à 10^{15} W/cm^2). Le plasma laser est généré perpendiculairement à la surface de la cible sous la forme d'un panache lumineux. St. Braun et al. ont déposé par cette méthode des multicouche Mo/Si ayant des réflectivités supérieures à 60% à $\lambda = 13,3 \text{ nm}$ [12].

3. Applications

Le développement des miroirs multicouches est fortement lié au développement des nouvelles sources XUV et de leurs applications. Ces optiques trouvent leurs applications dans des domaines très variés comme les lasers X, la physique des plasma ou les utilisations du rayonnement synchrotron. Quelques applications seront décrites dans cette partie comme la lithographie EUV à $\lambda=13,4$ nm, l'étude des plasmas denses et l'imagerie solaire.

3.1. Lithographie EUV

La réalisation de microprocesseurs plus puissants et plus compacts, demande une réduction de la taille des transistors. La photolithographie est un procédé permettant de transférer un motif à une surface par projection à travers un système optique. La résolution étant limitée par le critère de Rayleigh, il est donc nécessaire de réduire la longueur d'onde pour pouvoir créer des motifs de plus en plus petits. Jusqu'à présent les technologies développées utilisent les longueurs d'onde de 248 nm et de 193 nm, ce qui permet d'obtenir des motifs de 65 nm. Des motifs de tailles inférieures ont pu être réalisés par des techniques d'immersion. Cependant pour la fabrication d'objets inférieurs à 45 nm, la lithographie EUV semble aujourd'hui nécessaire. La longueur d'onde de 13,4 nm a été sélectionnée notamment parce que l'on dispose de miroirs multicouches Mo/Si très performants à cette longueur d'onde. A cette longueur d'onde, la multicouche Mo/Si du fait de la proximité du seuil d'absorption du silicium présente une réflectivité théorique de 74%. Une réflectivité élevée est très importante car les montages optiques présentent jusqu'à dix réflexions sur des optiques multicouches [13]. Un gain de réflectivité sur chaque optique, même faible, est un enjeu majeur pour garantir le rendement de l'insolation EUV. Expérimentalement, la réflectivité obtenue est de l'ordre de 69% à $\lambda=13,4$ nm en incidence quasi-normale pour une multicouche Mo/Si.

3.2. Etude des plasmas denses

Les plasmas denses sont générés dans les étoiles ou à des échelles plus petites par la focalisation d'un laser intense sur une cible. L'interférométrie utilisant des lasers visibles est une technique très utilisée pour l'étude des plasmas. Cependant l'absorption et la réfraction du faisceau laser sonde limitent la mesure de la densité électronique et des gradients de densité des plasmas que l'on peut étudier avec les longueurs d'onde visibles. L'utilisation du

rayonnement EUV permet d'étudier des plasmas de densités électroniques plus élevées. L'étude des plasmas XUV a un intérêt pour la recherche en physique en raison des nombreux phénomènes mis en jeu. De plus il y a des intérêts technologiques et industriels dus au développement d'applications telles que la fusion par laser (par exemple le Laser MégaJoule 1,8 MJ en 240 faisceaux) [16], les lasers X et XUV.

Des interféromètres XUV par division d'amplitude ont été réalisés mais demandent des lame-séparatrices de très bonne qualité [17]. Les qualités optiques (planéité, coefficients de réflexion et transmission) sont en voie d'amélioration pour répondre aux spécifications des interféromètres. Ces lames séparatrices sont constituées d'une membrane en nitrure de silicium. Des dépôts de multicouches (Mo/Si) ont été réalisés sur chaque face de cette membrane pour optimiser le produit de la réflectivité par la transmission ($R \cdot T$) ($T=15\%$ et $R=20\%$ à $\lambda=13\text{nm}$). Ces lames ont été utilisées pour réaliser un interféromètre Michelson fonctionnant avec une source laser X ($\lambda=13,9\text{nm}$)[18]. Des interféromètres par division de front d'onde, par exemple un bi-miroir de Fresnel en incidence rasante, ont été aussi développés[19]. Un type d'interféromètre à bi-prisme utilisant une source à générations d'harmoniques sera présenté dans le chapitre VI .

3.3. Imagerie solaire

Le soleil est un plasma de température de plusieurs millions de degrés. Son spectre XUV est composé de plusieurs raies d'émissions correspondant à des états d'ionisation et par conséquent à des températures de plasma déterminées. Les observations solaires ont pour objectif une meilleure compréhension des relations Soleil-Terre en étudiant les mécanismes de dissipation d'énergie dans les couches externes du Soleil, les processus de chauffage de la couronne et d'accélération du vent solaire ainsi que le transfert de l'énergie vers l'espace [20][21]. Pour cela des images quasi-monochromatiques du soleil peuvent être obtenues à l'aide de télescopes de type Ritchey-Chretien ou Cassegrain. L'étude des flux émis pour chaque raie dans des régions spécifiques du soleil permet d'élaborer des modèles du plasma solaire suivant le niveau d'activité du soleil. La sélection d'une raie d'émission correspondant à un état d'ionisation spécifique peut être réalisée par des miroirs multicouches en incidence normale de faible bande passante déposés sur les éléments des télescopes. Ces instruments ont été utilisés dans plusieurs missions notamment SOHO/EIT (1995) (Solar and Heliospheric Observatory/Extreme ultraviolet Imaging Telescope) et TRACE (1997) (Transition Region

and Coronal Explorer) et seront utilisés dans les prochaines missions telles que STEREO (2006), SDO (2008) (Solar Dynamics Observatory) ou plus lointaines (Solar Orbiter (2012)). Le Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique (LCFIO) est impliqué dans la réalisation d'optiques multicouches pour l'imagerie solaire (SOHO, STEREO, Swap). Par exemple, dans le cadre de la mission STEREO, des multicouches Mo/Si ont été étudiées et réalisées pour sélectionner quatre longueurs d'onde ($\lambda=17,1$ nm, $\lambda=19,5$ nm, $\lambda=28,4$ nm et $\lambda=30,4$ nm) correspondant aux raies d'émission des états d'ionisation du Fe IX/X, Fe XII/XXIV, Fe XV et He II [10] respectivement. Pour la sélection de la raie $\lambda=28,4$ nm, une optimisation spécifique a permis d'améliorer la réjection de la raie brillante $\lambda=30,4$ nm. Des études ont montré la bonne stabilité temporelle et thermique de ces multicouches [22]. Dans le cadre de TRACE, des multicouches Mo₂C/Si permettant la sélection des raies $\lambda=17,3$ nm, 19,5 nm et 28,4 nm, ont été développées au Lawrence Livermore National Laboratory [23].

Un des objectifs de cette thèse est d'étudier la possibilité de réaliser des traitements pour imageurs destinés aux longueurs d'onde dans la gamme $\lambda=30$ nm à $\lambda=50$ nm. Initialement l'étude sur les multicouches de Sc/Si était destinée à la réalisation de l'imageur MAGRITTE du projet SDO pour la sélection de la raie Ne VII à $\lambda=46,5$ nm. Suite à un changement du «principal investigator» par la NASA, la conception de l'imageur a été modifiée et la sélection de la raie Ne VII n'a pas été maintenue. Cependant les multicouches de Sc/Si seront proposées pour des missions futures.

4. Miroirs multicouches dans la gamme de $\lambda=30$ nm à $\lambda=50$ nm

Le choix des matériaux composant les multicouches est dicté par la région spectrale d'intérêt et dépend de plusieurs considérations comme la nécessité d'avoir de forts pouvoirs réflecteurs, des bandes passantes étroites ou une bonne stabilité thermique. Il est souvent intéressant d'utiliser un matériau à une longueur d'onde légèrement supérieure à celle de son seuil d'absorption. En pratique le choix de la combinaison des matériaux est limité en raison des difficultés liées à leurs conditions de pulvérisation et à la thermodynamique qui conditionnera la qualité de l'empilement (interdiffusion, réactivité entre les matériaux...)[24]. Pour les longueurs d'onde supérieures à 12,4 nm (seuil L du silicium), le silicium est très peu absorbant. Combiné avec le molybdène, il forme des multicouches Mo/Si qui permettent d'atteindre, comme nous l'avons déjà vu, des réflectivités élevées à $\lambda=13,4$ nm mais qui diminuent quand la longueur d'onde augmente.

Au LCFIO une réflectivité de 23% à $\lambda=30,4$ nm en incidence quasi-normale a été mesurée pour ce couple [10]. D.Windt et al ont mesuré une réflectivité de 15,5% à $\lambda=32,9$ nm avec une bande passante optimisée de 1,5 nm pour une multicouche Mo/Si [25].

Combiné avec d'autres matériaux que le molybdène il offre la possibilité d'améliorer les performances des multicouches. Associé par exemple avec le bore qui est moins absorbant que le molybdène, il forme des multicouches B/Si qui permettent le développement de miroirs réflecteurs avec des bandes passantes étroites pour la gamme de longueurs d'onde comprises entre 20 et 40 nm [26]. Dans la région $\lambda=25$ nm à $\lambda=35$ nm le développement de multicouches à bandes passantes étroites est très actif pour les futures missions d'imagerie solaire. D. Windt et al. ont développé différentes multicouches : Si/Mo₂C, Si/B₄C, Si/C et Si/SiC [25]. Ils ont mesuré la plus grande réflectivité pour la multicouche B₄C/Si, cependant, malgré la bonne stabilité thermique de ce système ils ont remarqué des décollements de ces multicouches dix mois après leur fabrication. D'après leur étude le système Si/SiC semble le plus prometteur. Cependant une réflectivité de 16,7 % à $\lambda=32,8$ nm a été mesurée. Du point de vue de la stabilité thermique, toutes ces multicouches, excepté la multicouche B₄C/Si, répondent au cahier des charges pour les missions spatiales ($T<100^{\circ}\text{C}$).

Le silicium a été aussi combiné à des matériaux plus « exotiques ». I.V. Kozhenikov et al. ont développé des systèmes Os/Si pour le diagnostic des sources à laser X [27]. Ils ont mesuré des réflectivités de 20% à $\lambda=38$ nm. Pour le projet Medium Explore (MIDEX), D.D. Allred et al. ont développé une nouvelle famille de multicouches utilisant de l'uranium [28]. Le but de ces miroirs multicouches est de sélectionner la raie $\lambda=30,4$ nm et de rejeter la raie $\lambda=58,4$ nm (He-II). La réflectivité à $\lambda=30,4$ nm a été augmentée de 2% par rapport à Mo/Si mais la réjection de $\lambda=58,4$ nm n'a pas été aussi grande que celle espérée par la théorie en raison de l'oxydation de la couche d'uranium.

Pour les longueurs d'onde supérieures à $\lambda=40$ nm, Y. Uspenskii et al. [29] et N. Kaiser et al. [7] ont développé des multicouches à base de scandium. Ces multicouches (Sc/Si) feront l'objet du chapitre VI.

Récemment, le silicium a été remplacé dans certaines multicouches. En effet, l'aluminium et le magnésium possèdent de faibles coefficients d'absorption après leurs seuils respectifs ($\lambda=27$ nm pour l'aluminium et $\lambda=25$ nm pour le magnésium). L'aluminium et le magnésium donnent lieu à des difficultés expérimentales élevées car ils sont très réactifs, notamment avec l'oxygène qui possède un fort coefficient d'absorption. H. Takenaka et al. ont utilisé le magnésium pour de nouvelles multicouches (SiC/Mg) [30]. Ils ont mesuré une réflectivité

élevée de 40% à $\lambda=30$ nm. T.Ejima et al. ont aussi proposé des structures de type SiC/Mg [31]. Leurs structures sont composées d'une multicouche optimisée pour $\lambda=30,4$ nm dont l'épaisseur de la dernière couche en SiC est optimisée pour obtenir une réflexion de surface non négligeable à $\lambda=58,4$ nm. Ils ont obtenu des réflectivités de 20% à $\lambda=30,4$ nm et 25 % à $\lambda=58,4$ nm. Ces multicouches ont pour but la réflexion de lignes d'émission solaire He-I ($\lambda=30,4$ nm) et He-II ($\lambda=58,4$ nm). Par ailleurs, J. Larruquet et al. ont développé et étudié des multicouches à base d'aluminium pour augmenter la réflectivité à $\lambda=53,6$ nm [32]. Ils ont mesuré une réflectivité de 28% à cette longueur d'onde.

Références du chapitre I :

- [1] E. Spiller, Soft X-Ray Optics SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1994)
- [2] C. Montcalm « Système de dépôt-rélectomètre UHV pour l'étude des miroirs multicouches XUV à incidence normale pour les longueurs d'onde inférieure à 12 nm » thèse de l'institut national de la recherche scientifique (1995)
- [3] IMD software developed by David Windt : <http://cletus.phys.columbia.edu/~win>
- [4] L. Nevot et al. « Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry » Rev. Phys. Appl. **23**, 1675-1686 (1988)
- [5] P. Croce et al. Rev. Phys. Appl. **15** 761-779 (1980)
- [6] M. Yamamoto et al. « Layer-by-layer design method for soft-x-ray multilayers » Appl. Opt. **31**, 1622-1630 (1992)
- [7] N. Kaiser et al. "EUV and soft X-ray multilayer optics" Proc. SPIE **5250**, 109-118 (2003).
- [8] C. Montcalm et al. « Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography », Proc. SPIE **3331**, 42-51 (1998)
- [9] E. Louis et al. « Progress in Mo/Si multilayer coating technology for EUVL optics » Proc. SPIE **3997**, 406-411 (1999)
- [10] M.F Ravet et al. « Ion beam deposited Mo/Si multilayers for EUV Imaging applications in Astrophysics » Proc. SPIE **5250**, 99-108 (2003)
- [11] P.A Kearney et al.« Mask blanks for extreme ultraviolet lithography : ion beam sputter deposition of low defect density Mo/Si multilayer » J.Vac. Sc. Tech. B **15**, 2452-2454 (1997)
- [12] St. Braun et al. « High-precision nm-Coating for EUV and X-ray optical Applications » Proc. NanoFair (2002)
- [13] C. Montcalm et al. « Atomic-precision multilayer coating of the first set of optics for an extreme-ultraviolet lithography prototype system » Appl. Opt. **41**, 3262-3269 (2002)
- [14] P. Troussel « Quelque diagnostics X pour les expériences d'interaction laser-matière » Ann. Phys. Fr **27**, 1-144 (2002)
- [15] F. Delmotte et al. « X-Ray-ultraviolet beam splitters for the michelson interferometer » Appl. Opt. **41**, 5905-5912 (2002)
- [16] R. F. Smith et al. « Longitudinal coherence measurements of a transient collisional x-ray laser » Opt .Lett **28**, 2261-2263 (2003)
- [17] F.Albert et al. « Interferograms obtained with a X-ray laser by means of a wavefront division interferometer » Opt. Com. **142**, 184-188 (1997)

- [18] F. Delmotte et al. « X-ray-ultraviolet beam splitters for Michelson interferometer » *Appl. Opt.* **41**, 5905-5972 (2002)
- [19] J. Svatos et al. "Soft –X-ray interferometer for measuring the refractive index of materials" *Opt. Lett.* **18**, 1367-1369 (1993)
- [20] J.P Delaboudiniere et al. « Solar Corona synoptic observation from SOHO with an extreme-Ultraviolet imaging telescope » *Solar Physics* **162** (1996)
- [21] L. Golub et al. « high resolution coronal imaging with multilayers » *Adv. Space Res.* **29**, 1999-2008 (2002)
- [22] F. Delmotte et al. « Dépôt et calibration de multicouches pour l'optique XUV dans la gamme 10-30 nm » *J. Phys IV* **108**, 255-258 (2003)
- [23] B.N. Handy et al. « The transition region and coronal explorer » *Solar Physic* **187**, 229-260 (1999).
- [24] J.M André et al. « X-ray multilayer optics : a review », *Recent Res Devel Optics* **2** (2002)
- [25] D.L. Windt et al. « Experimental comparison of extreme-ultraviolet multilayers for solar physics » *Appl. Opt.* **43**, 1835-1848 (2004).
- [26] M.F. Ravet et al. « B/Si multilayers for soft x-ray and extreme ultraviolet optics » *J. App. Phys* **89**, 1145-1150 (2001)
- [27] I.V. Kozhevnikov et al. « Synthetis and measurement of Os-Si multilayer mirrors optimized for the wavelength 380 Å » *Opt. Com.* **125**, 13-17 (1996)
- [28] D.D Allred et al. « Dual function EUV multilayer mirrors for the IMAGE mission » *Proc SPIE* **3767**, 280-287 (1999)
- [29] Y.A. Uspenskii et al. « High-Reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35-50 nm » *Opt. Lett.* **23**, 771-773 (1998)
- [30] H. Takenaka et al. « Soft-X-ray reflectivity and heat resistance of SiC/Mg multilayer » *J. Elec. Spec. Rel Phe* (2005).
- [31] T.Ejima et al. « Two-color reflection multilayer for He-I and He-II resonance Lines for Microscopic Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy using Schwarzschild objective » *Jpn. J. Appl. Phys* **40**, 653-657 (2001)
- [32] J.I. Larruquert et al. « Al/Ir multilayers for high reflectance in the extreme ultraviolet longward of 50 nm » *Proc. SPIE* **4139**, 102-109 (2000).

Chapitre II : Système de dépôt

Dans ce chapitre le système de dépôt à l'aide duquel les multicouches ont été déposées est présenté. Après une brève description du principe de la pulvérisation cathodique magnétron, la machine de pulvérisation cathodique MP800 est décrite. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des trajectoires d'un échantillon au cours du dépôt. Cette étude permet de définir les vitesses limites de rotation. L'application d'un programme de simulation de la trajectoire à la réalisation d'un dépôt uniforme en épaisseur sur un diamètre de 100 mm est aussi développée. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étalonnage des couches minces.

1. Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur la pulvérisation d'une cible solide à partir d'un plasma généré dans un gaz à basse pression. Suivant la nature de la cible, deux types de pulvérisation cathodique sont disponibles : la pulvérisation cathodique en courant continu (DC) et la pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF).

1.1. Principe de la pulvérisation cathodique DC

Le matériau déposé appelé matériau cible est disposé dans l'enceinte de dépôt sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur. Cette cible est fixée sur l'électrode (cathode) que l'on porte à une tension négative. Le substrat sur lequel on désire réaliser le dépôt est généralement placé sur l'anode qui est reliée le plus souvent à la masse (figure 1 a). Quand la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte est comprise entre 1 mTorr et 1 Torr, la différence de potentiel appliquée entraîne l'ionisation du gaz (généralement de l'argon) par collisions des électrons accélérés par le champ électrique avec les atomes neutres et un courant apparaît entre les deux électrodes (b). Le plasma ainsi créé est électriquement neutre. Les électrons sont attirés par l'anode et les ions positifs par la cathode. Sous l'impact de ces ions la cible se pulvérise (c et d). Ceci a deux effets : d'une part, les atomes de la cible sont pulvérisés et éjectés vers le substrat, d'autre part, l'impact entraîne l'émission d'un petit nombre d'électrons dit primaires. Ces électrons, fortement accélérés, entrent en collision avec les atomes du gaz, ce qui entraîne, d'une part, une émission d'électrons secondaires et un

phénomène d'avalanche a lieu qui augmente les densités ioniques et électroniques du plasma ainsi que le courant. D'autre part cette collision forme de nouveaux ions nécessaires au maintien du plasma. Cette pulvérisation ne fonctionne que pour des matériaux conducteurs.

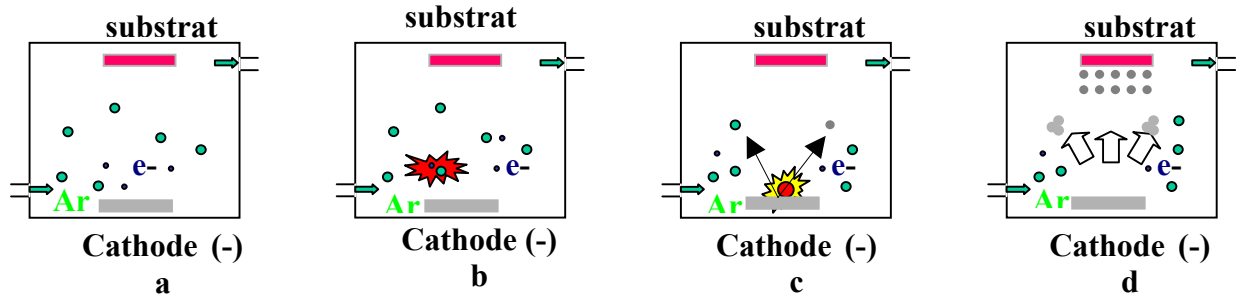


Figure 1 : Principe de la pulvérisation cathodique.

1.2. Principe de la pulvérisation cathodique RF

Les méthodes utilisant une tension continue sont limitées dans le cas de matériaux isolants. En effet, il se forme rapidement à la surface de la cible une zone de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Pour pallier ce problème, il est nécessaire d'utiliser une tension radio-fréquence (13,56 MHz). A l'application de la tension haute fréquence, un grand nombre d'électrons apparaît à la cathode au cours de la première alternance positive alors que pendant la seconde alternance, seul un faible nombre d'ions apparaît. Ceci est dû à la différence de masse et donc de mobilité entre les électrons et les ions, les électrons étant beaucoup plus mobiles. On assiste donc à une accumulation de charges électroniques à la cathode. Les courants électroniques et ioniques vont pouvoir se compenser grâce à l'apparition d'une tension continue et négative V_0 à la cathode dite tension d'autopolarisation. C'est elle qui permet l'accélération des ions pour provoquer la pulvérisation de la cible.

Afin d'assurer une transmission efficace de la puissance RF au plasma, des boîtes d'adaptation d'impédance sont installées après la cathode (AI sur la figure 2). En effet, du point de vue électronique, le plasma, la cathode et la cible se comportent comme un circuit d'impédance complexe. L'impédance de sortie du générateur est de 50Ω . Il faut donc adapter l'impédance du montage pour éviter une perte de puissance due à la réflexion d'une partie de l'onde à l'entrée de la charge (cathode).

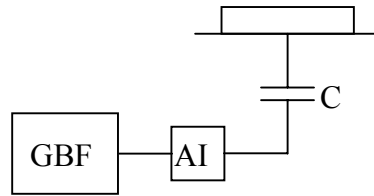


Figure 2 : Schéma d'une cathode Radio Fréquence

1.3. Effet magnétron

On peut équiper une cible d'un magnétron, il s'agit d'aimants situés sous la cible qui produisent un champ magnétique parallèle au plan de la cible, ce qui incurve la trajectoire des électrons. Ils restent ainsi confinés dans une zone proche de la cible qui sera le siège d'une ionisation privilégiée du gaz et le bombardement aura donc lieu suivant les lignes de champs (cf figure 3).

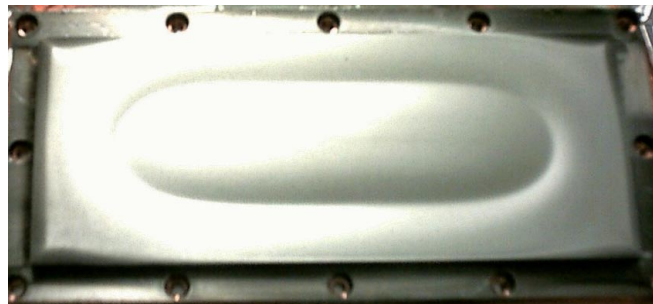


Figure 3 : Cible de molybdène

Cet effet magnétron a deux intérêts principaux : il permet d'augmenter la densité ionique aux alentours de la cible, ce qui permet de réduire la pression de travail, de réduire ainsi les risques de contamination et d'augmenter aussi la vitesse de dépôt.

Il permet aussi de réduire le bombardement électronique du substrat, les électrons étant confinés près de la cible. Cet effet permet d'une part d'éviter un échauffement du substrat et d'autre part de réduire la contamination des films en limitant les processus d'oxydation assistés par flux électronique en présence d'oxygène résiduel éventuel.

2. Description de la machine de dépôt MP800S

Le système de dépôt est représenté sur la photographie 4. La machine MP800S, a été fabriquée par la société Plassys à l'appui d'un cahier des charges établi au laboratoire. Cette machine a été conçue spécialement pour élaborer des multicouches de faible épaisseur. Elle est composée d'une enceinte de dépôt, d'un système de pompage, d'un sas de transfert, d'un ordinateur de commande et d'une baie électronique. Ce système de dépôt a été implanté en salle blanche (Classe 1000) du LCFIO dans le cadre de Praxo (Pôle d'optiques des Rayons X d'Orsay) en novembre 2002. La première partie de mon travail de thèse a été de démarrer et d'optimiser cette nouvelle machine.

2.1. L'enceinte



Figure 4 : Photographie du système de dépôt MP800 S

L'enceinte de dépôt est un cylindre de 800 mm de diamètre qui possède quatre cathodes pouvant accueillir des cibles rectangulaires de $200 \times 80 \text{ mm}^2$ (figure 5). Les distances des cathodes au substrat peuvent être réglées de 5 cm à 10 cm indépendamment les unes des autres. Deux cathodes sont alimentées par des générateurs PFG-RF de Hüttinger en radio-fréquence (13.56MHz). Les générateurs peuvent délivrer une puissance de 300 W pour l'une et de 1000 W pour l'autre. Les points de fonctionnement usuellement utilisés sont de 80 W ou 150 W pour les cathodes RF, ce qui correspond à une puissance de $0,5 \text{ W/cm}^2$ et $0,93 \text{ W/cm}^2$ respectivement. Deux boîtes d'adaptation d'impédance permettent de régler l'impédance du circuit automatiquement.

Les deux autres cathodes sont alimentées par des générateurs en courant continu (DC) pouvant délivrer un courant de 1 A. Un courant de 0,2 A est généralement utilisé soit $1,25 \text{ mA/cm}^2$.

Chaque emplacement des cibles est compartimenté par des caches pour confiner le plasma et éviter la contamination inter cible.

Chacune des quatre cibles est équipée d'un magnétron.

Un piège à azote liquide est placé au fond de l'enceinte afin d'améliorer le vide résiduel lorsque ceci s'avère nécessaire.

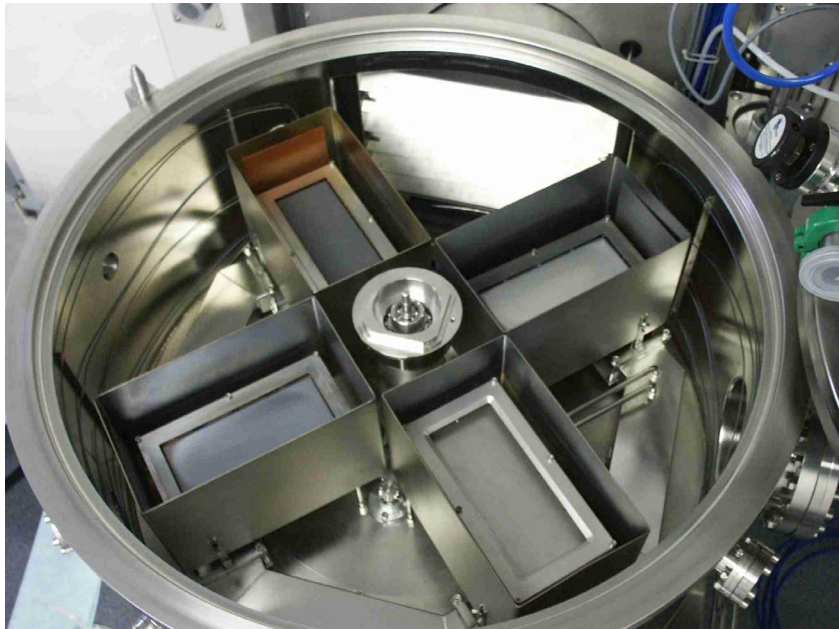


Figure 5 : Photographie des cibles

2.2. Système de pompage

Le système de pompage ne comporte aucun élément utilisant de l'huile. Il s'agit d'une caractéristique indispensable pour éviter la contamination de l'enceinte par des hydrocarbures.

Pompe cryogénique

Le système de pompage principal est une pompe cryogénique Cryo-Torr 10 de CTI-Cryogenenics. Le principe d'un tel système est de piéger les molécules dans un matériau absorbant maintenu à basse température (11K). Cette température est obtenue par détente d'hélium.

En conditions normales la vitesse de pompage est de 9000 l/s pour la vapeur d'eau, 3000 l/s pour l'air, 5000 l/s pour l'hydrogène et 2500 l/s pour l'argon.

Ce système permet d'obtenir un vide résiduel inférieur à 10^{-8} Torr.

La pompe cryogénique est séparée de l'enceinte par une vanne tiroir motorisée. Ceci permet d'isoler le système de pompage quand l'enceinte est ouverte. Cette vanne tiroir est aussi utilisée en cours de dépôt pour réguler automatiquement la pression de travail.

Pompage Primaire

La pompe cryogénique n'étant utilisable que pour une pression inférieure à 10^{-2} Torr un pompage primaire est nécessaire. Celui-ci est réalisé à l'aide d'une pompe mécanique à membrane Drystar QDP80 de vitesse de pompage de 80 m³/h.

Pompage du Sas

Une pompe primaire à membrane KNF et une pompe turbomoléculaire permettent d'atteindre un vide inférieur à 10^{-6} Torr dans le sas en moins de trente minutes.

2.3. Contrôle des flux de gaz et de la pression

Mesure de pression

Une jauge « full range PBR 260 » de Pfeiffer permet de mesurer le vide dans l'enceinte, elle est constituée d'une jauge à ionisation à cathode chaude de type Bayer Alpert permettant de mesurer les pressions comprises entre $3,75 \cdot 10^{-10}$ Torr et $3,75 \cdot 10^{-4}$ Torr et d'une jauge type Pirani pour les pressions comprises entre $3,75 \cdot 10^{-4}$ et 75 Torr.

Une autre jauge « full range PKR 251 » permet de mesurer la pression dans le sas.

Une jauge type Pirani est utilisée pour mesurer la pression dans le système cryogénique.

Une jauge capacitive type Baratron qui est asservie à l'ouverture de la vanne tiroir de l'enceinte, est utilisée pour contrôler la pression au cours du dépôt. Cette jauge permet de mesurer des pressions comprises entre 0 et 100 mtorr.

Contrôle des flux de gaz

Trois types de gaz sont disponibles (Ar, N₂, O₂), l'argon est généralement le plus utilisé. Les deux autres gaz sont utilisés pour réaliser des dépôts réactifs. Les débits de ces gaz sont régulés par des débitmètres massiques de Kinetics, ils peuvent varier de 0 à 300 sccm pour l'argon et de 0 à 50 sccm pour l'azote et l'oxygène. Rappelons que 1 sccm (standard cm³/min) représente $4,46 \cdot 10^{-5}$ mol/min pour un gaz parfait.

2.4. Sas de transfert

Il permet d'insérer des échantillons de diamètre inférieur à 125 mm dans l'enceinte sans la remettre à l'air. Ceci permet d'éviter la remise à l'air de l'enceinte et réduit ainsi considérablement le temps d'attente entre chaque dépôt.

2.5. Principe du dépôt

Les cibles sont fixes. Le porte échantillon est animé d'un mouvement circulaire (rotation planétaire) dont l'axe de rotation est situé sur l'axe vertical de l'enceinte. La vitesse de passage du porte échantillon sur la cible détermine l'épaisseur déposée pour une puissance, une pression et une distance cible-porte échantillon données. Le porte échantillon tourne aussi sur lui même : il s'agit de la rotation satellitaire.

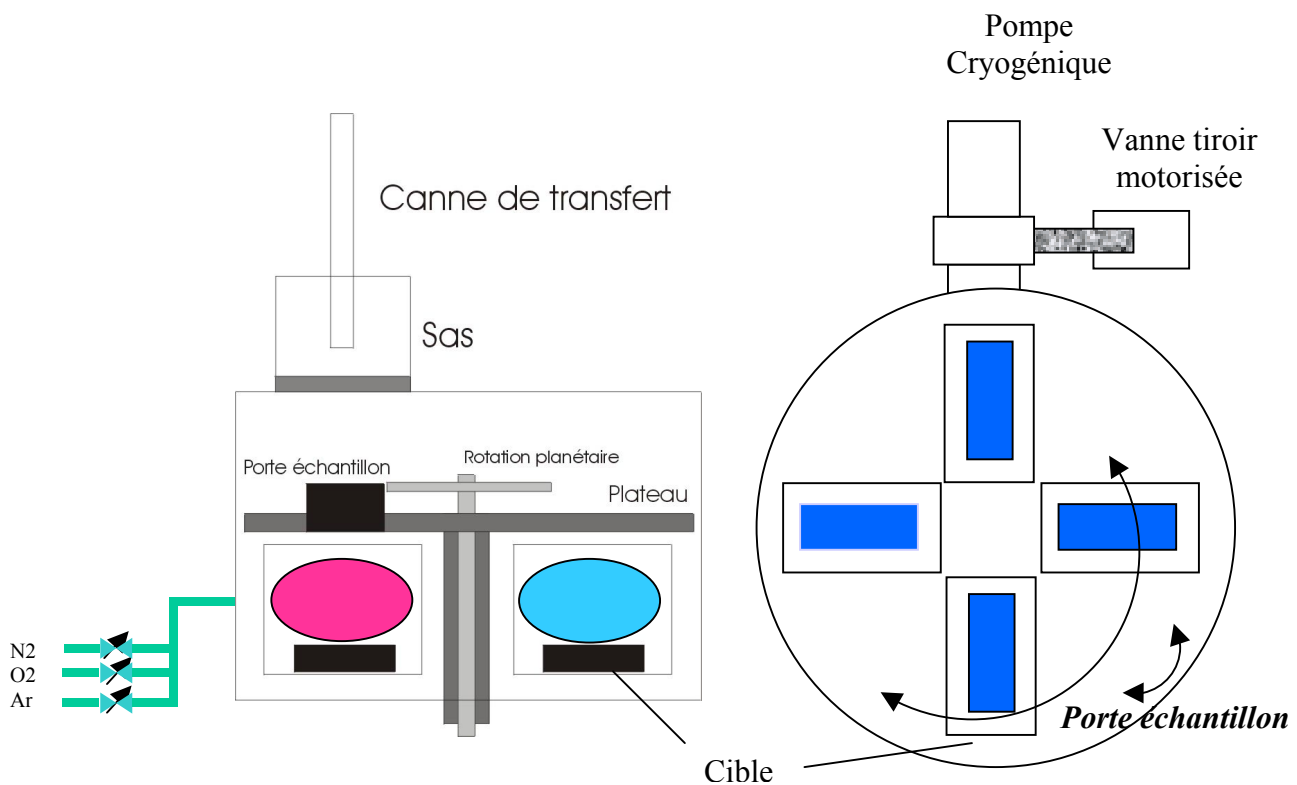


Figure 6 : Schéma de principe du bâti de pulvérisation.

Le débit de gaz est fixé. La position de la vanne tiroir est asservie par la consigne de pression de la jauge Baratron. La gamme de pression utilisée est comprise entre 0,5 mTorr et 10 mTorr. Pour un débit de 50 sccm d'Argon et une consigne de pression de 2 mTorr la vanne tiroir est à moitié ouverte ce qui permet un meilleur asservissement.

3. Simulation des trajectoires des échantillons au cours d'un passage sur une cible

La trajectoire d'un point M du porte échantillon au cours d'un passage sur une cible est un mouvement assez complexe. Il résulte de la combinaison de deux mouvements circulaires : le mouvement du plateau et le mouvement de rotation propre de l'échantillon. La compréhension du mouvement de ce point au cours d'un passage sur la cible est nécessaire pour définir les limites des vitesses des deux mouvements pour avoir une bonne uniformité azimutale et radiale. Un point M du porte échantillon est repéré par son rayon (r_e) et sa phase ϕ (figure 8). On appelle uniformité radiale une uniformité suivant le rayon (r_e). L'uniformité azimutale est définie comme l'uniformité en fonction de ϕ à rayon r_e fixe. Le but de cette partie est de montrer par la simulation des trajectoires, l'influence des différents paramètres du dépôt sur ces uniformités. Pour les simulations, la couche est supposée être déposée en un seul passage au dessus de la cible. En pratique deux ou trois passages sont nécessaires pour déposer l'épaisseur souhaitée.

3.1. Uniformité azimutale

Le plateau a un mouvement circulaire dont le centre est aussi le centre de l'enceinte avec une vitesse angulaire V_p . L'échantillon a un mouvement circulaire autour du centre du porte échantillon avec une vitesse angulaire V_e . La trajectoire a été simulée sous Matlab (Figure 7). Cette simulation prend en compte la vitesse des deux mouvements circulaires, la distance de l'échantillon au centre du porte échantillon (r_e) et la phase de celui-ci c'est à dire de sa position sur le rayon (ϕ).

La trajectoire circulaire (x_p, y_p) en pointillés sur la figure est la trajectoire d'un point se situant au centre du porte-échantillon. Les trajectoires (x_e, y_e) avec des « boucles » sont les trajectoires de deux points M situés à 20 mm du centre déphasés de 180° . L'épaisseur en un point étant proportionnelle au temps passé dans la boîte, on constate que le nombre de boucles dans la boîte est un paramètre important : Si ce nombre diffère pour deux points, le dépôt sera non uniforme. Une non uniformité azimutale est présente si ce nombre diffère pour deux points situés sur un même rayon, par exemple la courbe foncée présente 4 boucles dans la boîte tandis que la courbe claire n'en présente que 3. L'échantillon en foncé sera donc plus épais que l'échantillon en clair diamétralement opposé.

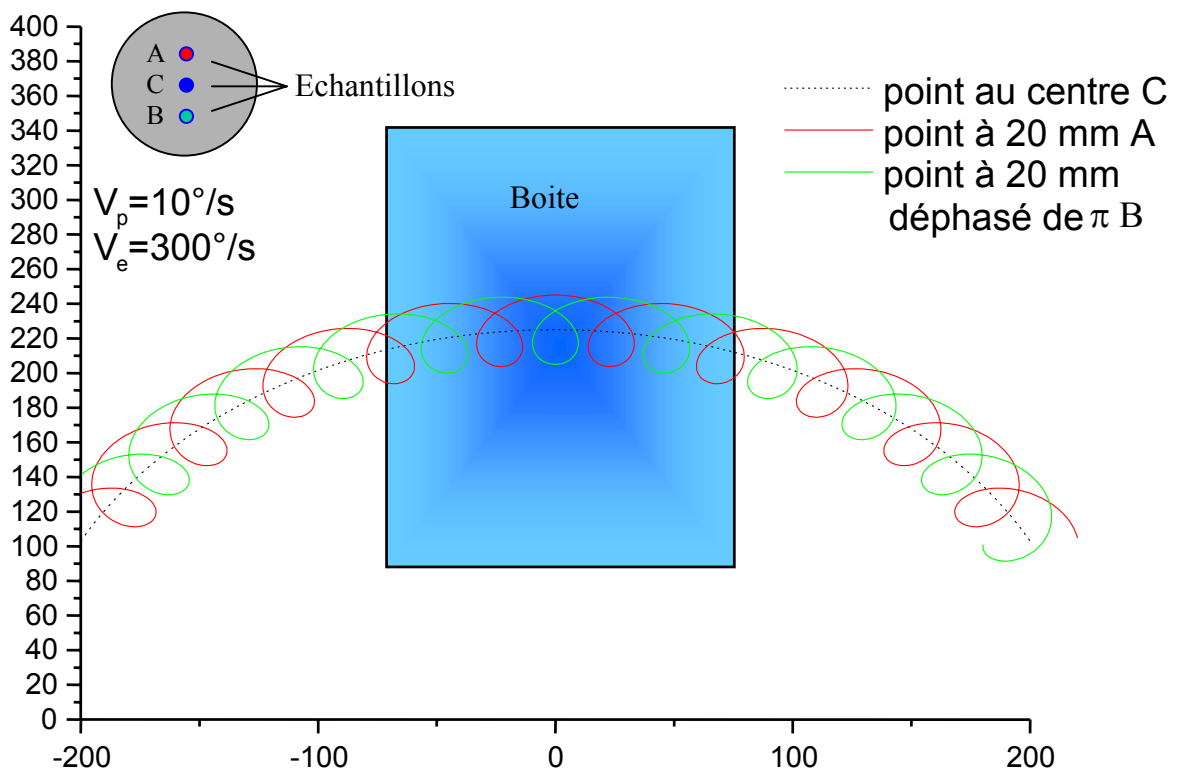


Figure 7 : Trajectoires simulées au cours d'un passage sur la cible pour trois points M

$x_p = x_c - r_p \times \cos(v_p \times (k_1/a) \times \pi/180)$
 $y_p = y_c - r_p \times \sin(v_p \times (k_1/a) \times \pi/180)$
 $x_e = x_p - r_e \times \sin(v_e \times (k_1/a) \times 2 \times \pi/60 + v_p \times (k_1/a) \times \pi/180 + \phi)$
 $y_e = y_p + r_e \times \cos(v_e \times (k_1/a) \times 2 \times \pi/60 + v_p \times (k_1/a) \times \pi/180 + \phi)$
 (x_p, y_p) = coordonnées du centre du plateau
 (x_e, y_e) = coordonnées du point M
 r_p = rayon du plateau (mm)
 v_p = vitesse du plateau (°/s)
 v_e = vitesse d'un point M (°/s)
 ϕ = phase du point M (rad)
 r_e = distance du point M au centre du porte échantillon (mm)
 k_1 = variable de boucle
 a = fréquence d'échantillonnage (Hz)

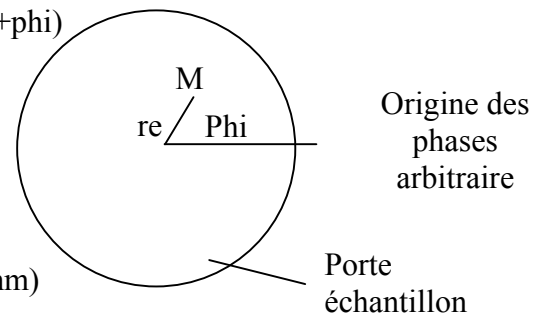


Figure 8 : Représentation d'un point M sur le porte échantillon

L'épaisseur relative déposée en chaque point du porte échantillon est obtenue en intégrant le temps de passage dans la boîte. Sur la figure 9 est représentée la variation relative d'épaisseur par rapport au centre (i.e. $\frac{e(M) - e(0)}{e(0)}$ où $e(M)$ est l'épaisseur au point M et $e(0)$ l'épaisseur au centre du porte-échantillon) pour des point situés sur un même rayon (r_e) de 20 mm en fonction de la phase. La vitesse du point M est de $300^\circ/\text{s}$.

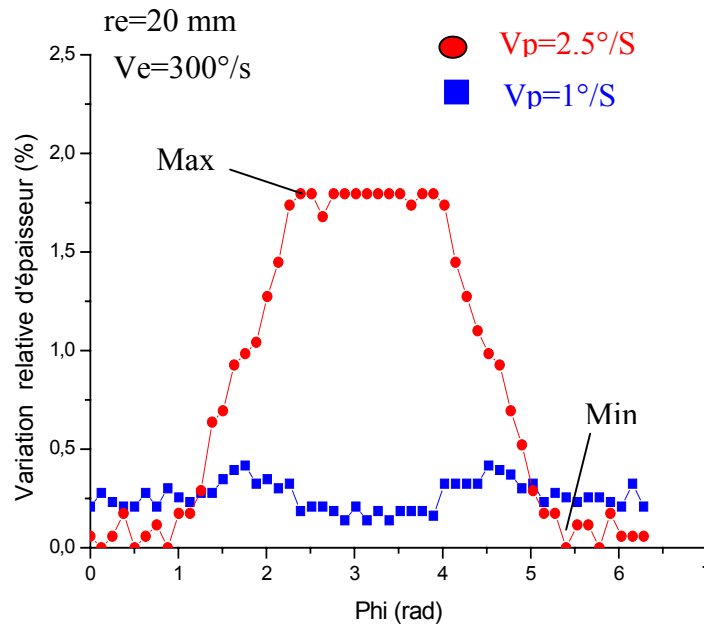


Figure 9 : Variation relative de l'épaisseur en fonction de la phase

On constate que suivant la vitesse de rotation du plateau (V_p), la variation d'épaisseur en fonction de la phase pour un même rayon, peut devenir importante (supérieure à 1%). En fait c'est le rapport V_p/V_e qui est le paramètre important. Pour que la variation d'épaisseur reste inférieure à 1% ce rapport doit rester très petit, inférieur à 0.006. La vitesse du porte échantillon (V_e) étant limitée pour des raisons mécaniques à $300^\circ/\text{s}$, la vitesse du plateau ne doit pas dépasser $2^\circ/\text{s}$ pour avoir une uniformité azimutale inférieure à 1% sur un diamètre de 100 mm.

Sur la figure 10 est représentée la variation maximale d'épaisseur sur un cercle en fonction du rayon pour deux vitesses différentes : Nous avons calculé pour chaque valeur du rayon la valeur maximale et minimale (max et min sur figure 9) de la variation d'épaisseur par rapport au centre en fonction de la phase. On constate que cette variation relative d'épaisseur est dépendante du rayon d'observation. Elle devient moins importante pour des rayons plus grands, pour $V_p=2,5^\circ/\text{s}$.

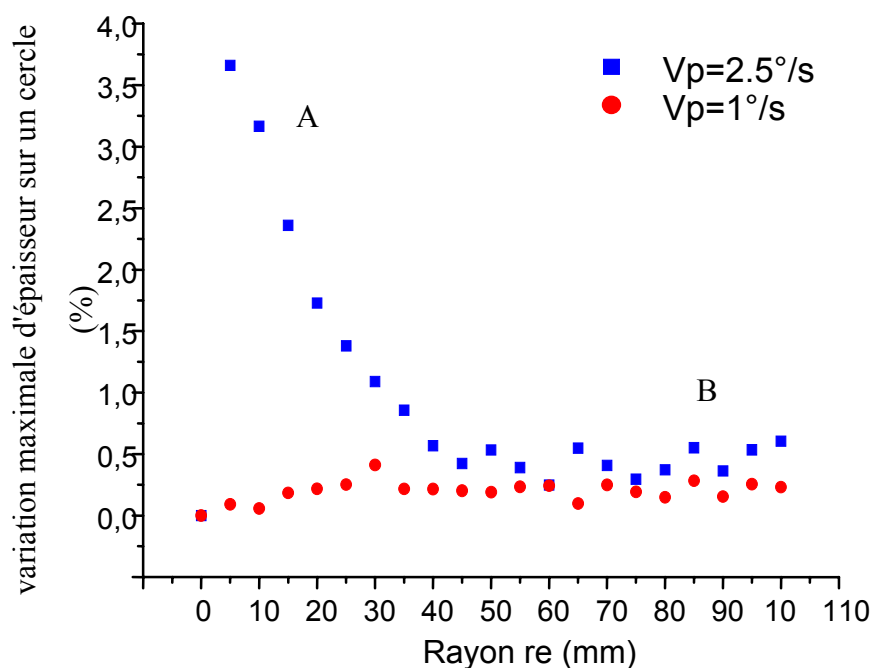


Figure 10 : Variation maximale d'épaisseur sur un cercle en fonction du rayon re

Ceci peut se comprendre sur les figure 11 et 12. En effet si on regarde les trajectoires pour deux rayons différents (10 mm figure10 (point A) ; 80 mm figure 10 (point B)) avec une vitesse $V_p=2.5^\circ/s$ et $V_e=300^\circ/s$, on constate que plus le rayon est grand plus le nombre de 'boucles' à prendre en compte est important ce qui a pour effet de moyennner les écarts sur la phase phi. C'est pourquoi l'uniformité azimutale s'améliore avec le rayon observé.

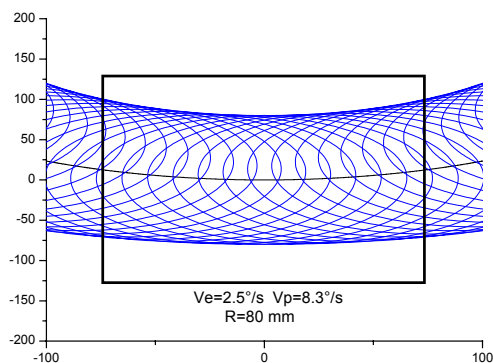


Figure 11 : Trajectoire d'un point M situé sur rayon re= 80 mm.

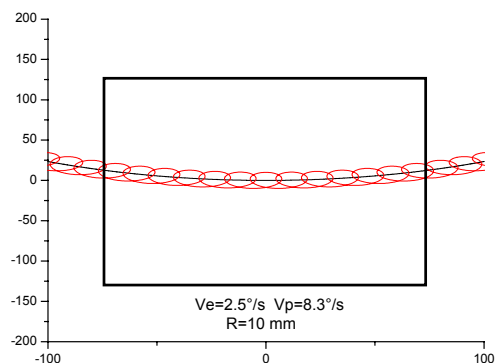


Figure 12 : Trajectoire d'un point M situé sur rayon re= 10 mm.

3.2. Influence du pas d'échantillonnage

Les simulations ont été réalisées avec une fréquence d'échantillonnage (a) de 100 Hz c'est à dire un pas d'échantillonnage ($1/a$) de 10 ms. Pour vérifier la validité des simulations effectuées, des simulations avec différentes fréquences d'échantillonnage sont montrées sur la figure 13 pour un rayon r_e de 20 mm et une vitesse du point M de $2,5^\circ/s$. Quand la fréquence d'échantillonnage est faible ($a=10\text{Hz}$), un bruit important apparaît. En effet dans ce cas, le temps d'échantillonnage est du même ordre de grandeur que le temps passé sur la boîte par un point M. Sur la figure 14 est représentée la variation maximale d'épaisseur sur un cercle, c'est à dire pour une variation de phase de 2π en fonction de la fréquence d'échantillonnage. Une fréquence d'échantillonnage de 100 Hz est suffisante : on obtient un écart inférieur à 0,1% par rapport à une fréquence de 200.

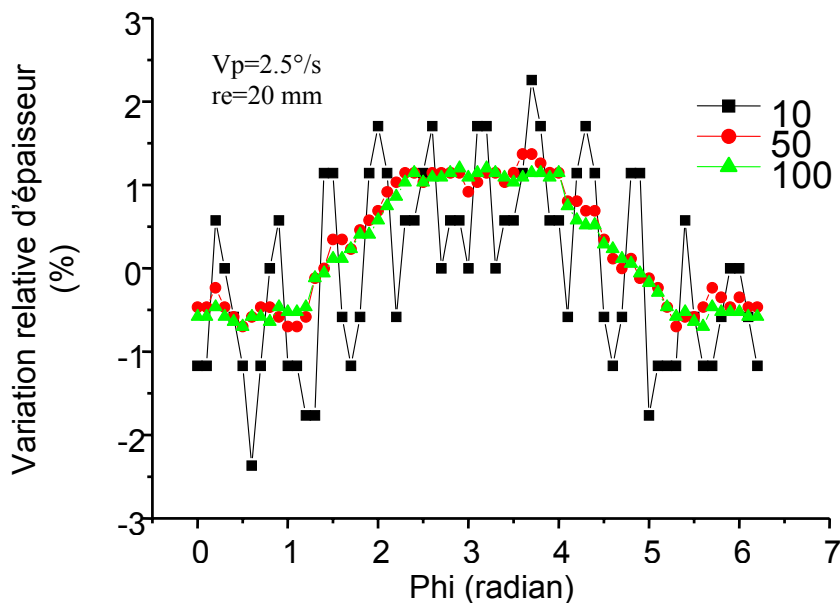


Figure 13 : Variation d'épaisseur en fonction de la phase pour différentes fréquences d'échantillonnage.

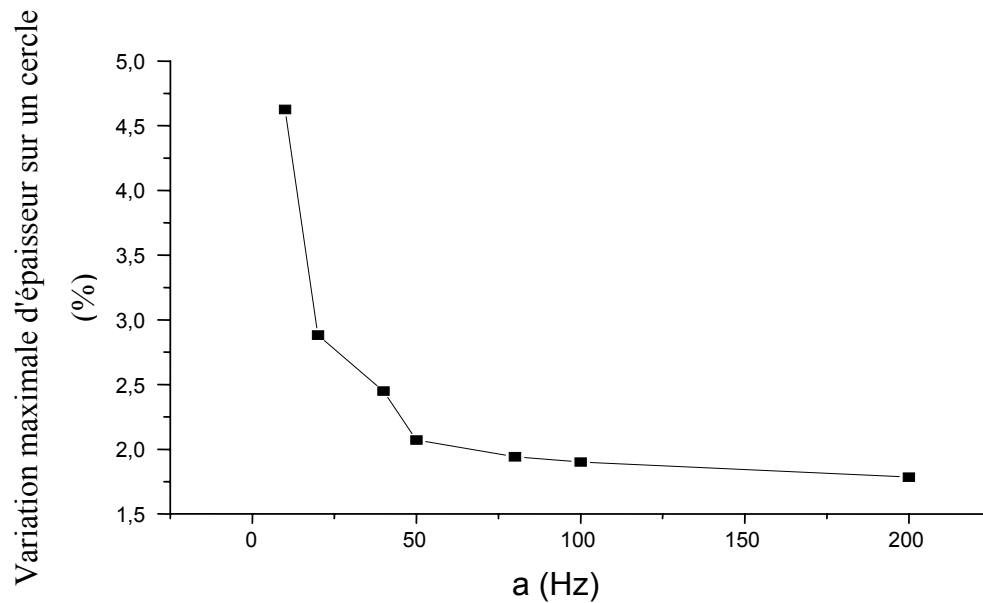


Figure 14 : Variation maximale d'épaisseur sur un cercle en fonction de la fréquence d'échantillonnage

3.3. Uniformité radiale

La nature même de la trajectoire ne permet pas d'avoir une bonne uniformité radiale. En effet, en simulation, on constate sur la figure 15, une non uniformité de 7,5% sur un rayon de 100 mm. L'épaisseur est moindre pour le point situé au centre que pour le point situé à un rayon de 100 mm.

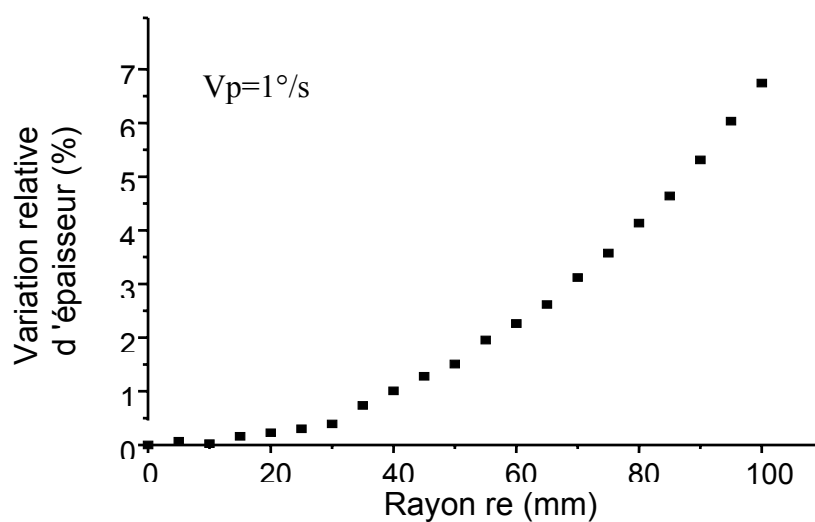


Figure 15 : Variation simulée d'épaisseur en fonction du rayon

De plus, la présence d'un magnétron favorisant la pulvérisation sur un anneau de la cible induit une répartition du rendement de pulvérisation non uniforme dans la boîte de confinement. Expérimentalement nous avons mesuré à l'aide du réflectomètre à rayons X (voir chapitre III) une couche de molybdène d'environ 20 nm d'épaisseur sur un substrat de float glass de 110 mm. On obtient une non uniformité de 5% sur un diamètre de 100 mm (voir figure 16). Les paramètres de dépôt sont ceux utilisés pour la simulation (i.e. $V_p=1^\circ/s$ et $V_e=8,3^\circ/s$). On remarque sur cette courbe que le centre étant plus épais que les bords, le profil d'épaisseur est inversé par rapport à la simulation. Ceci est dû au profil d'émission du plasma.

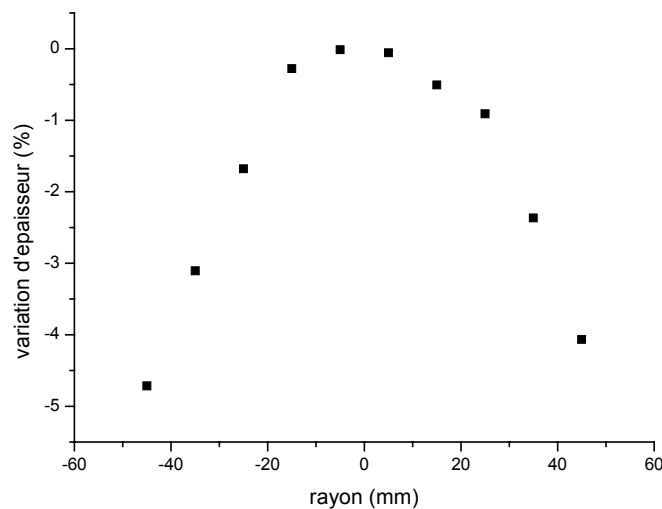


Figure 16 : Courbe expérimentale de la variation d'épaisseur en fonction du rayon de l'échantillon de molybdène de 20 nm d'épaisseur.

Le profil d'émission du plasma a été étudié en réalisant un dépôt en pose fixe sur la cible de molybdène. L'épaisseur de la couche a été mesurée suivant deux directions (cf figure 17). En supposant que la variation d'épaisseur puisse être interpolée par un polygone du deuxième degré, on a pu remonter à la répartition 2D de l'épaisseur. Cette mesure a servi à pondérer dans le programme de simulation, chaque point de la boîte par un coefficient de la forme $(1-k_x \cdot x^2)(1-k_y \cdot y^2)$. Le calcul de la variation d'épaisseur en prenant en compte cette non uniformité du plasma est représenté figure 18 avec les points expérimentaux. Pour ces calculs, les deux coefficients sont égaux ($k_x=k_y$). Cette simulation a été réalisée pour trois valeurs de ce paramètre. La prise en compte de la distribution spatiale du plasma permet d'obtenir en simulation les mêmes comportements qu'expérimentalement : L'épaisseur au centre est plus grande. Avec un profil de plasma de paramètre $k_x=k_y=4,510^{-5} \text{ mm}^{-2}$, il y a un bon accord entre la simulation et l'expérience.

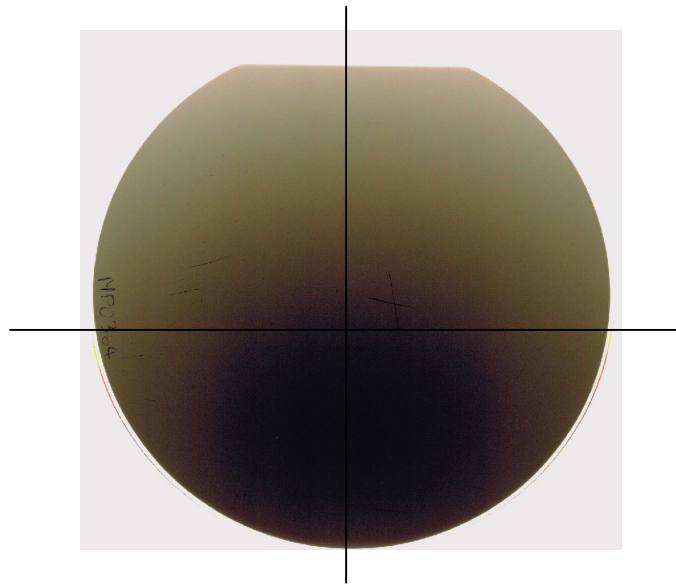


Figure 17 : Transmission optique d'un échantillon de Molybdène déposé en pose fixe sur une plaque de verre de diamètre 100 mm. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées par réflectométrie en X rasants suivant les deux directions.

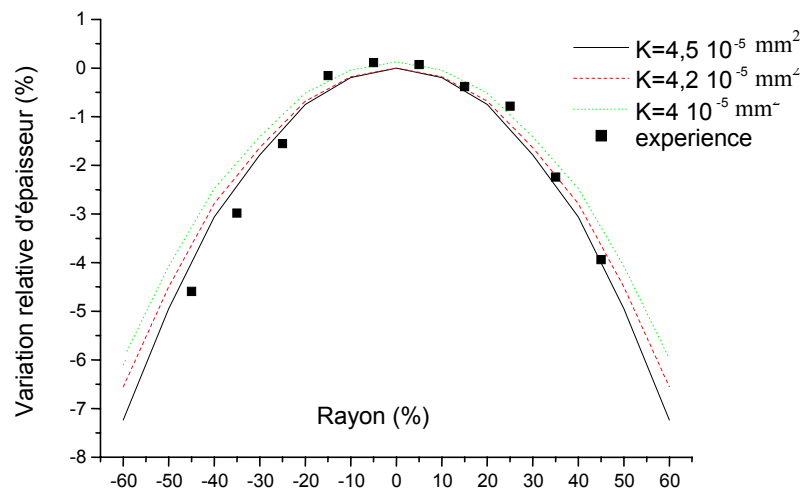


Figure 18 : Simulation de la variation d'épaisseur en fonction du rayon en tenant compte de la non uniformité du plasma

3.4. Amélioration de l'uniformité radiale

Pour améliorer l'uniformité radiale plusieurs méthodes sont possibles. Une première méthode est de positionner un masque au dessus des cibles pour compenser la non uniformité du plasma. Mais même avec un plasma uniforme, une non uniformité demeure, due à la nature même de la trajectoire. Une autre idée consiste à faire varier la vitesse de rotation du plateau au cours d'un passage au dessus de la cible [1]. Comme expérimentalement les bords de l'échantillon sont moins épais que le centre, la vitesse (V_1) doit être plus faible quand l'échantillon se trouve au bord de la boîte (vitesse d'approche) que quand il est entièrement au dessus de la cible (V_2). Le changement de vitesse a lieu quand le centre entre dans la boîte, soit un angle de 20° par rapport au centre de la boîte. Des simulations ont permis de montrer que des variations de vitesse permettent d'inverser le profil d'uniformité. Sur la figure 19 est représenté le profil d'épaisseur en fonction du rayon avec un coefficient correctif du plasma de $4 \cdot 10^{-5}$. Plusieurs pourcentages de variation de vitesse sont représentés. Ils représentent $(V_1 - V_2)/V_1$, ainsi une correction de 50 % correspond à une vitesse $V_1 = 1^\circ/\text{s}$, une vitesse $V_2 = 0.5^\circ/\text{s}$. On constate qu'une vitesse V_1 de 30 % plus faible que la vitesse V_2 permet d'inverser le profil d'épaisseur.

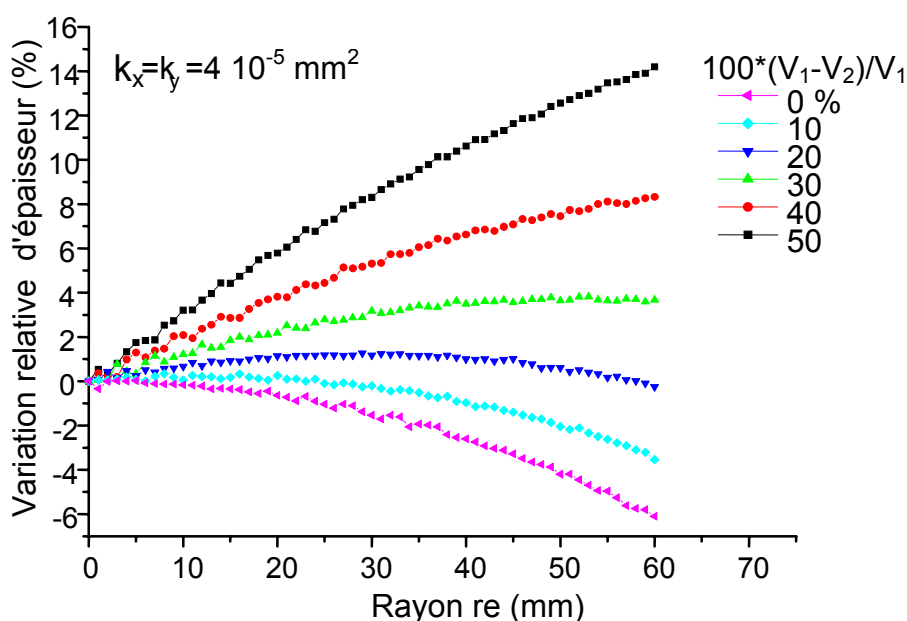


Figure 19 : Variation simulée de l'épaisseur en fonction du rayon pour différents pourcentages de changement de vitesse .

Expérimentalement nous avons obtenu les courbes représentées sur la figure 20. Elles ont été obtenues sur une multicouche Mo/Si de 20 périodes, le changement de vitesse a eu lieu à 20° par rapport au centre de la boîte. Sur cette figure les variations d'épaisseur par rapport au centre, d'un échantillon en fonction du rayon pour différents rapports des vitesses ($100 \cdot (V_1 - V_2) / V_1$) sont représentées. On constate expérimentalement que pour un rapport supérieur à 20 % on arrive à inverser le profil d'uniformité.

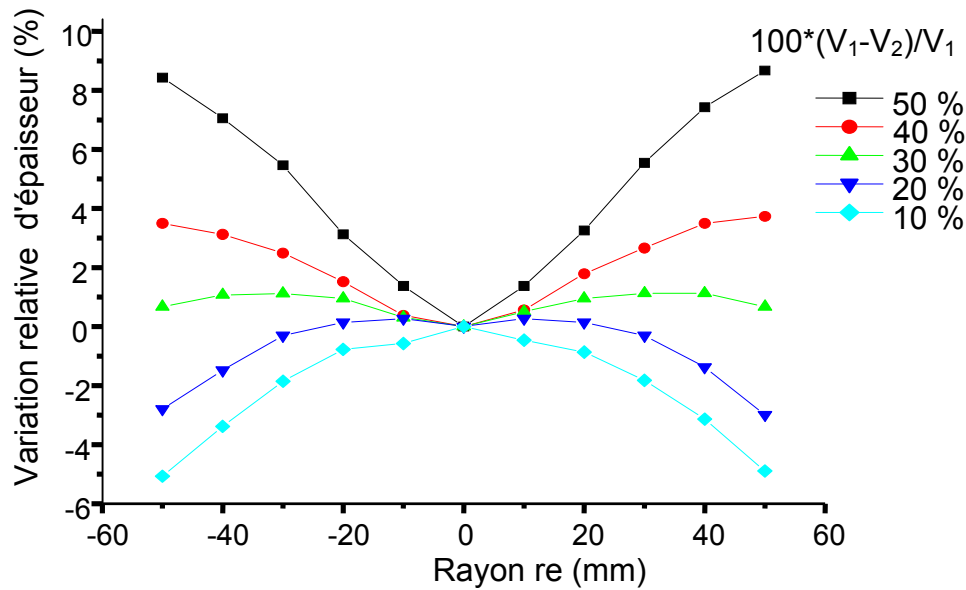


Figure 20 : Variation expérimentale d'épaisseur en fonction du rayon pour différents pourcentages de changement de vitesse.

La figure 21 représente la simulation de la variation d'épaisseur par rapport au centre en fonction du rayon pour deux points de changement de vitesse différents. Le plateau change de vitesse quand le centre passe sur le bord de la boîte (points sur la figure) ou quand le centre est à 20 mm du bord de la boîte. On remarque qu'une translation du point de changement de vitesse entraîne une translation de la courbe. La pente de la courbe reste sensiblement la même.

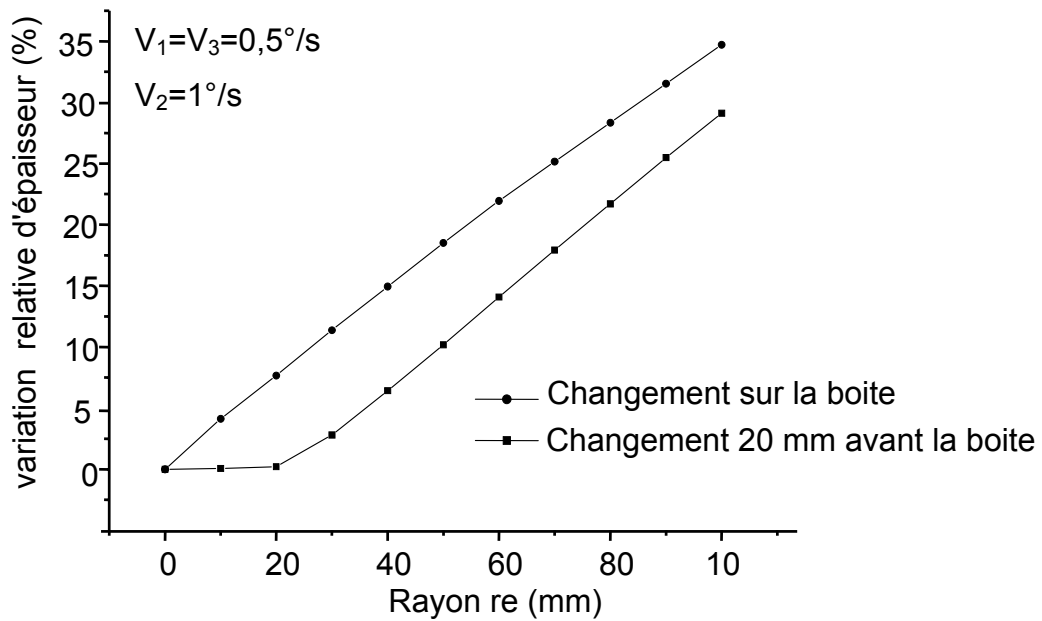


Figure 21: Effet du lieu du changement de vitesse

Ainsi pour réaliser un dépôt uniforme sur un diamètre 100 mm il faut prendre en compte les courbes expérimentales les plus plates en effectuant par exemple 3 changements de vitesse:

- De 0 à 20 mm on suit la courbe 20% de correction (triangles vers le bas).
- De 20 à 40 mm on suit la courbe 30% de correction (triangles) .
- Puis on suit la courbe 40% de correction (ronds).

La courbe simulée à partir des points mesurés de la figure 20 et les points expérimentaux sont présentés sur la figure 22. On constate une uniformité de 1.5% sur un diamètre de 80 mm. Cette technique permet donc d'améliorer l'uniformité du dépôt, elle peut aussi permettre la réalisation d'un profil d'épaisseur spécifique.

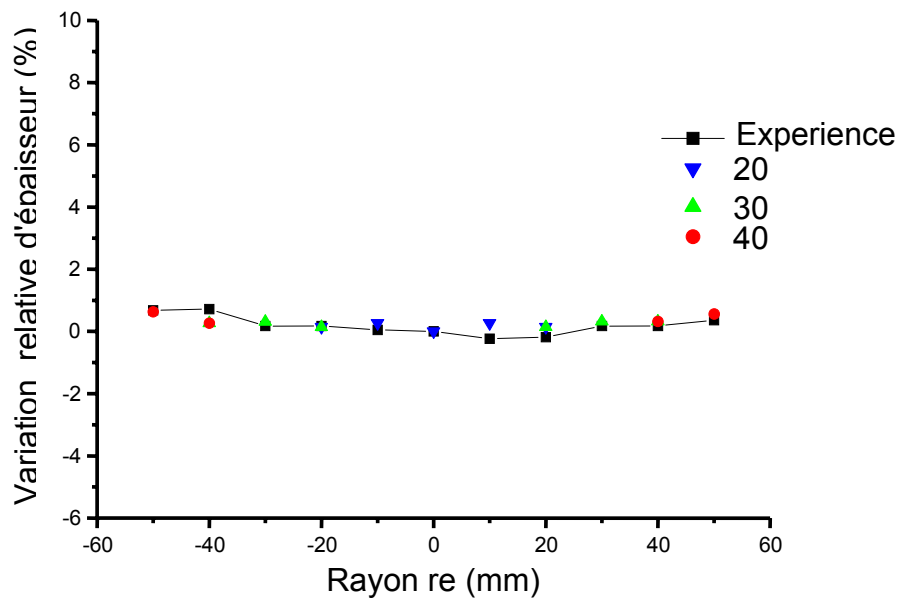


Figure 22 : Uniformité d'un dépôt avec trois changements de vitesse

4. Etalonnage des dépôts

L'épaisseur de la couche est contrôlée, comme nous l'avons vu, par la vitesse de passage du porte échantillon (V_p) au dessus de la cible. L'étalonnage s'effectue en déposant plusieurs échantillons à différentes vitesses de passage. Les épaisseurs sont mesurées au réflectomètre en X rasants (chapitre III). Les épaisseurs minimales mesurables sont de l'ordre 15 nm tandis que les épaisseurs déposées en multicouches sont de l'ordre de 1,5 nm. Les couches d'étalonnage s'effectuent en plusieurs passages sur la cible à des vitesses pouvant être utilisées pour déposer les couches en multicouches.

La courbe d'étalonnage est obtenue en traçant l'épaisseur par passage en fonction de l'inverse de la vitesse. En effet l'épaisseur déposée est proportionnelle au temps passé au dessus de la cible donc à l'inverse de la vitesse de passage.

Dans le tableau 1 sont représentées les différentes régressions linéaires obtenues pour les matériaux utilisés et pour des paramètres de dépôts usuels; on constate que le carbure de bore se pulvérise sept fois moins vite que les autres matériaux. Ceci est du au rendement de pulvérisation beaucoup plus faible de ce matériau.

La pression en cours de dépôt est de 2 mTorr et la distance cathode-échantillon de 10 cm. Ces étalonnages doivent être souvent réactualisés à cause des dérives des différents paramètres comme par exemple l'usure des cibles ou la dérive de la jauge de pression. Pour des pressions, des distances cible-échantillon ou des puissances différentes, de nouveaux étalonnages sont nécessaires.

Matériaux	Si	Si	Mo	Mo	B4C	Sc	SiN
Puissance/Ampère	150 W	80 W	62W/ 0,19 A	26W/ 0,09 A	150 W	62W/ 0.2 A	150 W
Epaisseur (nm)/ passage	3,57/V + 0,303	1,55/V - 0,0531	5,19/V +0,019	2,31/V+ 0,005	0,59/V - 0,5447	5,94/V- 3,8625	1,45/V+0,1
Vitesse de pulvérisation (nm/s)	0,18	0,07	0,26	0,11	0,03	0,29	0,07

Tableau 1 : Etalonnage épaisseur/vitesse pour les différentes cibles.

Référence de chapitre I :

[1] C. Montcalm et al. « Multilayer reflective coatings for extreme-ultraviolet lithography » Proc. SPIE **3331**, 42-50 (1998)

Liste des figures du chapitre II :

Figure 1 : Principe de la pulvérisation cathodique.....	34
Figure 2 : Schéma d'une cathode Radio Fréquence	35
Figure 3 : Cible de molybdène.....	35
Figure 4 : Photographie du système de dépôt MP800 S	36
Figure 5 : Photographie des cibles	37
Figure 6 : Schéma de principe du bâti de pulvérisation.	40
Figure 7 : Trajectoires simulées au cours d'un passage sur la cible pour trois points M.....	42
Figure 8 : Représentation d'un point M sur le porte échantillon	42
Figure 9 : Variation relative de l'épaisseur en fonction de la phase.....	43
Figure 10 : Variation maximale d'épaisseur sur un cercle en fonction du rayon r_e	44
Figure 11 : Trajectoire d'un point M situé sur rayon $r_e = 80$ mm.	44
Figure 12 : Trajectoire d'un point M situé sur rayon $r_e = 10$ mm.	44
Figure 13 : Variation d'épaisseur en fonction de la phase pour différentes fréquences d'échantillonnage.....	45
Figure 14 : Variation maximale d'épaisseur sur un cercle en fonction de la fréquence d'échantillonnage	46
Figure 15 : Variation simulée d'épaisseur en fonction du rayon.....	46
Figure 16 : Courbe expérimentale de la variation d'épaisseur en fonction du rayon de l'échantillon de molybdène de 20 nm d'épaisseur.	47
Figure 17 : Transmission optique d'un échantillon de Molybdène déposé en pose fixe sur une plaque de verre de diamètre 100 mm. Les mesures d'épaisseur ont été effectuées par réflectométrie en X rasants suivant les deux directions.	48
Figure 18 : Simulation de la variation d'épaisseur en fonction du rayon en tenant compte de la non uniformité du plasma	48
Figure 19 : Variation simulée de l'épaisseur en fonction du rayon pour différents pourcentages de changement de vitesse	49
Figure 20 : Variation expérimentale d'épaisseur en fonction du rayon pour différents pourcentages de changement de vitesse.	50
Figure 21 : Effet du lieu du changement de vitesse.....	51
Figure 22 : Uniformité d'un dépôt avec trois changements de vitesse	52

Chapitre III : Caractérisations

La compréhension des systèmes multicouches nécessite l'étude physico-chimique et structurale des couches simples composant l'empilement. Ce chapitre est consacré à la caractérisation des couches minces et des systèmes multicouches. Les différents moyens de caractérisation optique (réflectomètre, interféromètre de Fizeau) et physico-chimique (analyses par spectroscopie de particules rétrodiffusées, par réaction nucléaire) utilisés pour caractériser les couches seront décrits dans la première partie. Dans la deuxième partie, nous développerons l'étude des caractéristiques des différentes couches utilisées dans cette thèse et leurs variations suivant les paramètres de dépôts.

1. Description des méthodes utilisées

1.1. Réflectométrie des rayons X rasants.

La réflectométrie en X rasants permet de caractériser les miroirs multicouches ainsi que les couches minces. La période de l'empilement peut être calculée facilement à partir des courbes de réflectivité mais d'autres informations sur l'échantillon peuvent aussi être obtenues. Cependant, la mesure de la réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation des miroirs interférentiels multicouches reste la caractérisation indispensable pour déterminer les performances optiques des multicouches.

1.1.1 Description

Le LCFIO possède deux réflectromètres en X rasants (GRX1, GRX2) [1]. La source est une anticathode de cuivre (de foyer linéaire 0.1×10 mm) alimentée par un générateur haute tension délivrant une tension de 40 kV et une intensité de 25 mA. Le détecteur est un compteur proportionnel à gaz (Argon/méthane) équipé d'une roue de filtres permettant de rester dans la région linéaire du compteur et d'avoir une dynamique de 6 ordres de grandeur.

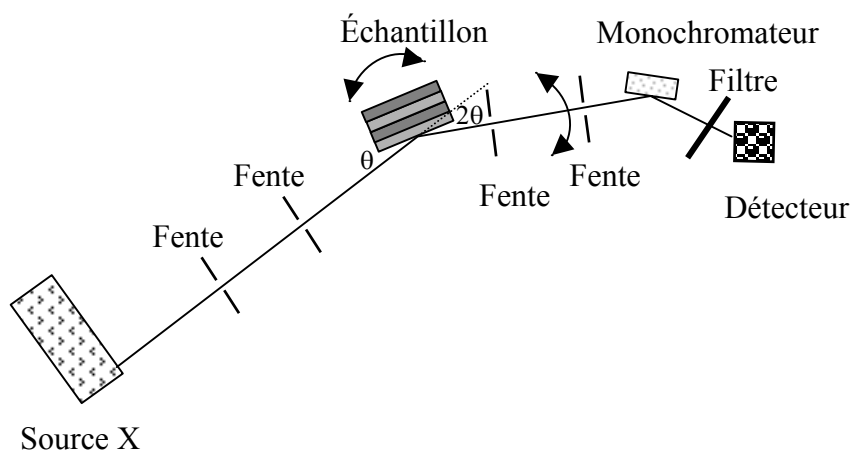


Figure 1 : Schéma de principe du réflectomètre GRX1 en X rasants

L'échantillon est maintenu par aspiration sur le porte-échantillon. L'alignement de la surface de l'échantillon avec le faisceau est réalisé par le bord d'un couteau ou par une lunette auto-collimatrice pré-réglée. La largeur de la fente d'entrée est de 40 μm . Pendant l'analyse, la surface éclairée varie comme $1/\sin(\theta)$. Autour de l'angle critique, la surface éclairée est de l'ordre de 1 cm^2 . La figure 1 représente le schéma de principe du réflectomètre GRX1. L'échantillon et le détecteur sont mobiles. Leurs axes de rotation sont confondus. Le mouvement de l'échantillon et du détecteur sont couplés en $\theta/2\theta$. Un ordinateur de contrôle permet d'acquérir les courbes de réflectivité donnant l'intensité mesurée en fonction de l'angle du détecteur (2θ). La résolution angulaire est de 4 secondes d'arcs (0.0011°). L'exploration angulaire est de $\theta=0^\circ$ à $4,2^\circ$. Le monochromateur en carbone graphite placé devant le détecteur permet de sélectionner la raie K_α du spectre émis ($\lambda=0,154 \text{ nm}$). Pour le réflectomètre GRX2, l'exploration angulaire est de $\theta=0$ à 3.3° . Le monochromateur avant en LiF (220) de GRX2 et un jeu de fentes permettent la sélection de la raie $K\alpha_1$ du cuivre. Les deux réflectomètres ont été utilisés au cours de cette thèse. Nous avons vérifié qu'ils donnent des résultats similaires. Ainsi par la suite, il ne sera plus mentionné quel réflectomètre a été utilisé pour la mesure.

1.1.2 Analyse d'une courbe de réflectivité

La figure 2 montre une courbe de réflectivité expérimentale typique obtenue pour une multicouche Mo/Si. Aux angles inférieurs à l'angle critique (θ_c), on observe un plateau de réflectivité dû à la réflexion totale. On observe ensuite une série de pics principaux (pics de Bragg) qui sont séparés de N-2 pics secondaires (N étant le nombre de périodes de l'empilement). Ces pics secondaires ou franges de Kiessig correspondent à la réflexion associée à l'épaisseur totale de l'empilement.

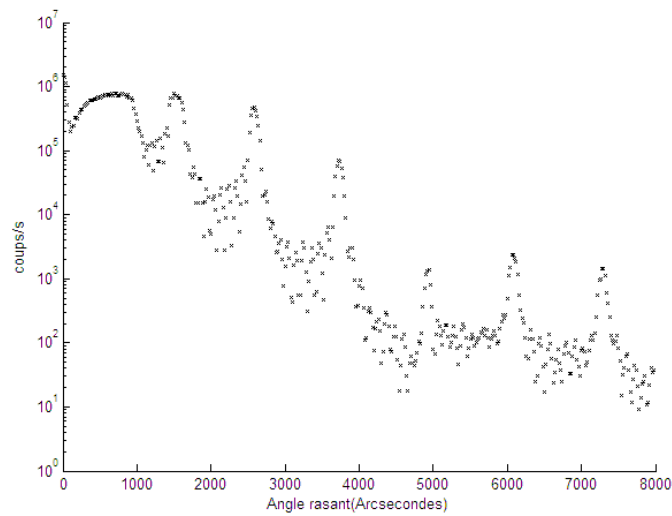


Figure 2 : Courbe de réflectivité en X rasants d'une multicouche Mo/Si

L'interprétation d'un spectre de réflectométrie en X rasants s'effectue en plusieurs temps. Dans un premier temps, une analyse qualitative des courbes peut être réalisée. L'allure des courbes peut nous renseigner sur différents paramètres de la couche. Pour une multicouche à deux matériaux, un ordre de grandeur du rapport des deux matériaux peut être déterminé. En effet, si on considère que l'amplitude réfléchi par chaque interface est faible la réflectivité d'un empilement à deux matériaux s'écrit [2] :

$$R = 4R_{12} \sin^2(k\pi\gamma)$$

où R_{12} est la réflectivité pour une période et γ est le rapport d'un matériau à la période totale. Les pics d'ordre k tel que $k=n/\gamma$ (avec n entier) seront éteints. Par exemple si $\gamma=0,5$ les ordres pairs seront éteints.

Une deuxième information peut être aussi déduite graphiquement : l'intensité des pics de Bragg est fortement liée au contraste d'indice entre les deux matériaux mais aussi à la rugosité des interfaces. Une décroissance rapide de la réflectivité peut être le signe d'une forte rugosité aux interfaces. En effet, avec l'approximation de Debye et Waller (voir chapitre 1) l'intensité (R) obtenue avec une rugosité σ est liée à l'intensité sans rugosité (R_0) par la relation :

$$R = R_0 e^{-\left(\frac{4\pi k \sigma}{\lambda}\right)^2}$$

Par exemple, la figure 3 représente les courbes simulées de réflectométrie en X rasants d'une multicouche Mo/Si de 20 périodes pour différentes rugosités d'interface. La période (d_0) est de 8 nm. Nous constatons une diminution de l'intensité des pics de Bragg et une diminution de l'enveloppe de la courbe quand la rugosité augmente. Cette rugosité nous renseigne sur la qualité des interfaces de l'empilement.

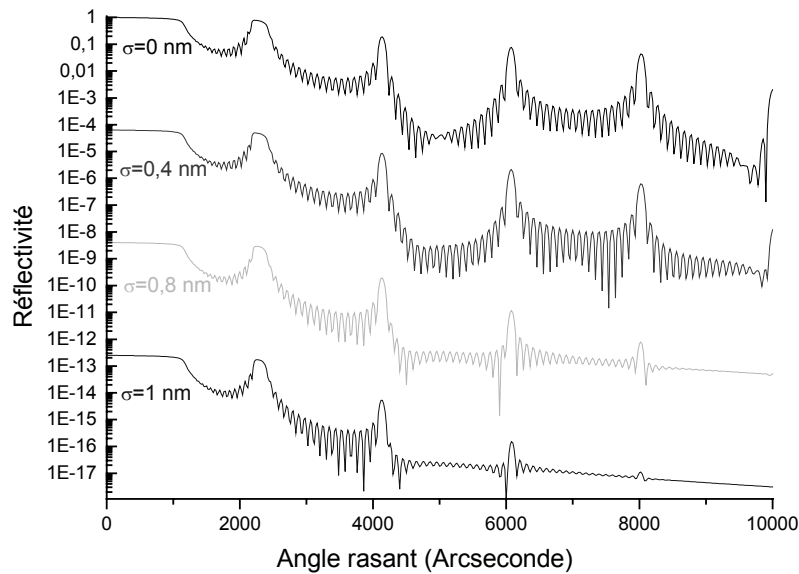


Figure 3 : Courbes de réflectométrie simulées en X rasants d'une multicouche Mo/Si de 20 périodes en fonction de la rugosité (σ) à chaque interface. Les courbes ont été décalées en ordonnée pour plus de visibilité.

La réflectivité des multicouches est également affectée par des erreurs d'épaisseurs qui peuvent être dues à la variation des paramètres de dépôt pendant la fabrication de l'empilement. Cette variation d'épaisseur peut être observée de trois manières sur les courbes de réflectivité en X rasants. Cette variation d'épaisseur peut être aléatoire. Par exemple, la vitesse de passage de l'échantillon au cours des dépôts peut varier de manière aléatoire. Dans ce cas, l'intensité des pics de Bragg du spectre diminue et les pics s'élargissent. Par exemple, sur la figure 4 sont représentées les courbes en réflectométrie avec une variation aléatoire ($d=d_0\pm v$), variant de 0 à 0,15 nm. La variation d'épaisseur dans l'empilement peut être continue. C'est le cas, par exemple, lors d'une dérive lente des paramètres de dépôt tels que la température ou la pression. Ceci peut se produire surtout pour les dépôts très longs (plusieurs heures). Dans ce cas, la variation d'épaisseurs peut être simulée par un gradient. Quatre spectres avec une variation linéaire d'épaisseur de pentes g différentes ($d=d_0+g*i$ où i est le numéro de période) sont représentés sur la figure 5. On constate qu'une variation aléatoire dégrade plus vite la réflectivité qu'une variation continue d'épaisseur.

Enfin, la variation d'épaisseur peut être brutale, la pression ou la puissance appliquée sur les cibles peut passer d'une valeur à une autre. L'empilement est alors composé de deux empilements périodiques de périodes différentes. Ceci se traduit par un dédoublement des pics de Bragg.

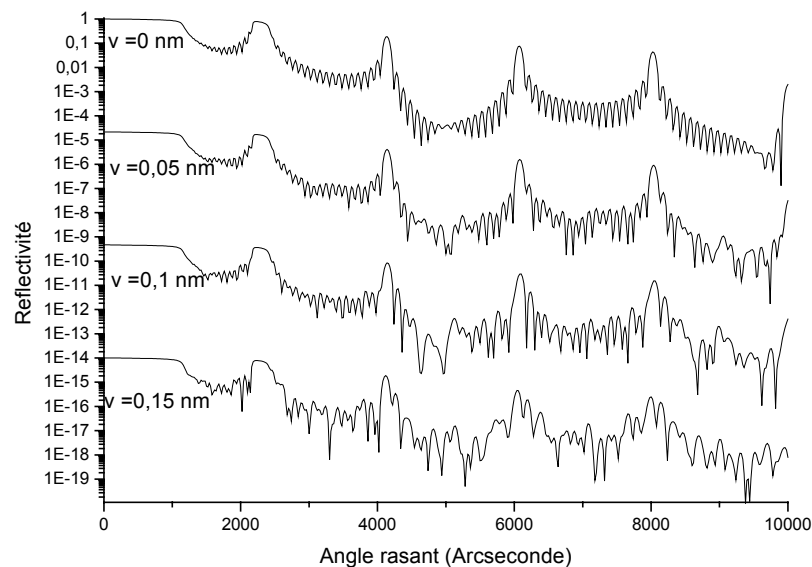


Figure 4 : Simulation des courbes de réflectivité d'une multicouche Mo/Si avec une variation d'épaisseur aléatoire (v)

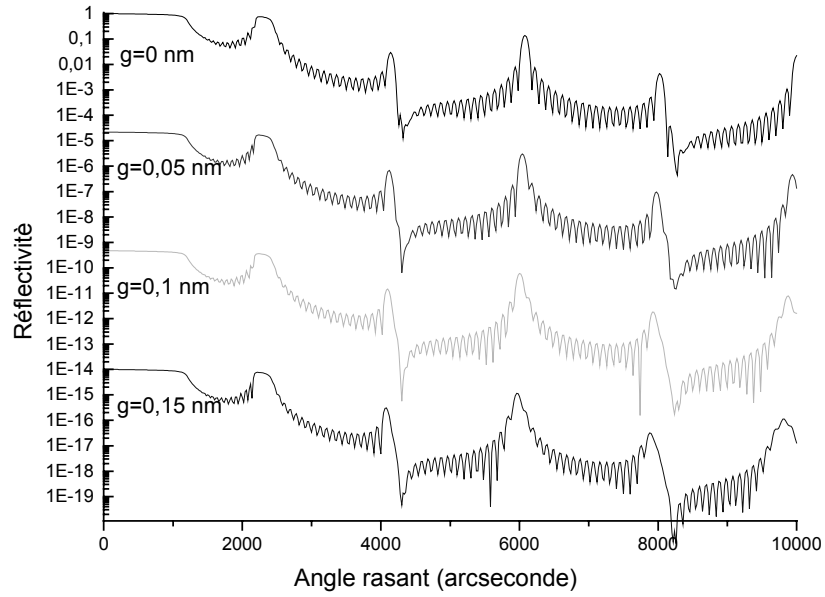


Figure 5 : Courbes de réflectométrie simulées de réflectométrie en X rasants avec une variation continue d'épaisseurs. L'épaisseur varie linéairement (de pente g) dans l'empilement.

Comme nous venons de le voir, l'intensité et les largeurs des pics de Bragg sont de bons indicateurs de la qualité de l'échantillon, mais ceci ne garantit pas une bonne réflectivité aux longueurs d'onde d'utilisation. En effet, les matériaux sont en général peu absorbants à $\lambda=0,154$ nm, la réflectivité à cette longueur d'onde est peu affectée par les imperfections aux interfaces ainsi que par les impuretés présentes dans les couches. De plus les indices des matériaux varient fortement entre $\lambda=0,154$ nm et les longueurs d'onde d'utilisation. Une mesure sur rayonnement synchrotron à la longueur d'onde d'utilisation est alors essentielle.

Dans un deuxième temps, une analyse quantitative des courbes peut être réalisée. La période moyenne de l'empilement peut être déduite de la position des différents pics de Bragg à l'aide de la loi de Bragg corrigée pour les petits angles avec $\delta \ll 1$ et $k \ll \delta$:

$$m\lambda = 2d \sin(\theta_m) \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2(\theta_m)}}$$

où m est l'ordre du pic de Bragg, d la période,

θ_m l'angle rasant du pic de Bragg d'ordre m et $\tilde{N}=1-\delta+i*k$

L'absorption peut être totalement négligée dans ce cas. Deux méthodes peuvent être utilisées pour calculer l'épaisseur et l'angle critique de l'empilement.

- Méthode 1 : Variation de θ_c

Dans cette méthode l'épaisseur e_m est calculée pour chaque pic d'ordre m :

$$e_m = \frac{m}{\frac{2}{\lambda} \sqrt{\cos(\theta_c)^2 - \cos(\theta_m)^2}}$$

La valeur de l'angle critique θ_c est ajustée pour minimiser l'écart-type entre les épaisseurs ainsi calculées. L'épaisseur de l'empilement est la moyenne des différentes épaisseurs calculées. Pour cette méthode, l'ordre du pic doit être connu (un programme effectue le calcul pour 6 ordres différents et sélectionne le meilleur écart-type).

- Méthode 2 : Equation linéaire

En élevant au carré la formule de Bragg modifiée on obtient :

$$\sin(\theta)^2 = \frac{m^2 \times \lambda^2}{4e^2} + \sin(\theta_c)^2$$

En ajustant la droite $\sin^2(\theta_m)$ en fonction de m^2 on obtient l'épaisseur et l'angle critique

$$e = \frac{\lambda}{2\sqrt{a}}$$

$$\theta_c = \sqrt{\arcsin(b)}$$

Avec a la pente de la droite et b l'ordonnée à l'origine.

Suivant la méthode utilisée, les périodes calculées mais surtout les angles critiques peuvent être différents. Par exemple, dans le tableau 1 sont représentés les différents périodes et angles critiques calculés pour une multicouche théorique Sc/Si de 15 périodes. La période théorique

est de 25,00 nm et le rapport cyclique 0,51. L'angle critique mesuré sur la courbe est de 837 secondes. Les résultats dépendent du nombre de pics de Bragg pointés et de l'ordre de ces pics. Par exemple, dans la première ligne les pics d'ordre 2 à 15 ont été pointés. Les épaisseurs calculées sont dépendantes de la méthode utilisée et du nombre de pics pointés. Un écart maximum de 0.25 nm est observé pour la méthode 2. Avec cette méthode l'angle critique calculé est plus sensible aux nombres et à l'ordre de pics pointés. Une erreur importante apparaît quand les pics pointés sont d'ordres élevés.

	Méthode 1		Méthode 2	
pics pointés	angle critique(arcsec)	Période (nm)	angle critique(arcsec)	Période (nm)
de 2 à 15	804	25.04	848	25.06
de 2 à 5	804	25.04	836	25.18
de 11 à 15	1244	25.20	1329	25.25

Tableau 1 : Période et angle critique calculés avec deux méthodes différentes. Trois pointés différents ont été réalisés.

Pour les deux méthodes utilisées, l'ordre des pics doit être connu. Ceci n'est pas toujours le cas (surtout dans le cas de couches simples). La détermination de l'ordre initial (m_0) peut être déterminée en développant l'expression :

$$\sin^2(\theta_m) = (\lambda/2e)^2 \cdot (m+m_0)^2 + 2\delta$$

Où ($m+m_0$) est l'ordre associé à l'extremum positionné en (θ_m)

Soit :

$$\sin^2(\theta_m) = (\lambda/2e)^2 \cdot m^2 + 2(\lambda/2e)^2 \cdot m_0 \cdot m + 2\delta + (\lambda/2e)^2 \cdot m_0^2$$

On calcule une régression polynomiale d'ordre deux de la fonction $\sin^2(\theta_m) = f(m)$. Les différents coefficients du polynôme permettent de calculer l'épaisseur, l'ordre initial (m_0) et l'angle critique moyen de l'empilement. Cependant cette régression ne permet pas de calculer avec précision l'épaisseur ni l'angle critique car l'ordre initial trouvé n'est pas nécessairement entier. Dans la pratique, on choisit l'ordre entier le plus proche.

Dans un troisième temps, l'échantillon peut être caractérisé en ajustant la courbe expérimentale à la courbe théorique par une méthode essai-erreur [3]. Cet ajustement permet de déterminer en plus de la période, l'épaisseur et l'indice à $\lambda=0,154$ nm de chaque couche ainsi que les rugosités interfaciales. Un exemple est donné sur la figure 6 pour une multicouche B₄C/Mo/Si de 15 périodes. Les différents paramètres ajustés sont présentés dans le tableau 2.

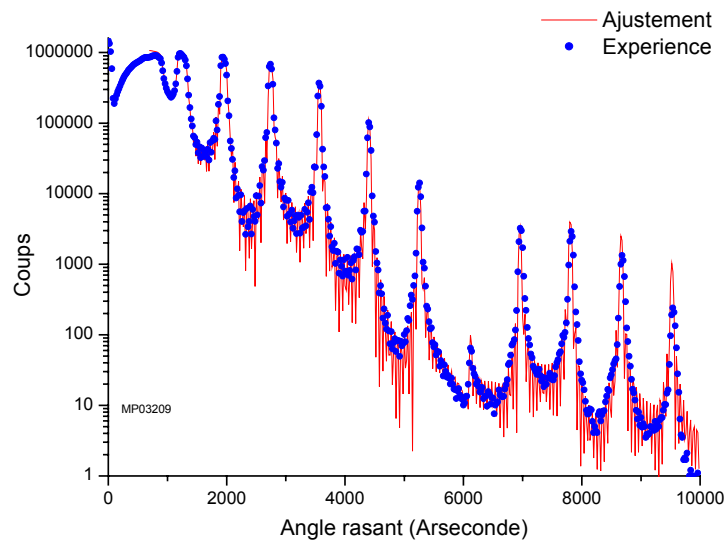


Figure 6 : Spectre de réflectivité en X rasants pour une multicouche B₄C/Mo/Si. La courbe théorique a été simulée à partir des paramètres du tableau 2

couche	épaisseur (nm)	rugosité (nm)	indice δ ($\times 10^{-6}$)	absorption k ($\times 10^{-6}$)
substrat	∞	0.38	7.7	0.13
1 - Si	11.2	0.52	7.28	0.13
2 - Mo	26.7	0.41	25.95	1.7
3 – B ₄ C	44.9	0.58	6.7	0.15

Tableau 2 : Paramètres de l'empilement obtenus par ajustement à la courbe expérimentale.

Cependant pour utiliser cette méthode d'ajustement, un modèle approximatif de l'empilement doit être connu ainsi que l'ordre de grandeur des épaisseurs et de la rugosité pour pouvoir fixer les conditions initiales dans le programme d'ajustement. De plus, le plateau expérimental de réflexion totale n'est pas bien défini du fait des effets géométriques aux très petits angles, la normalisation de la courbe par rapport au plateau est délicate. La détermination des indices des couches est très dépendante de cette normalisation et par conséquent est très sensible à l'alignement de l'échantillon sur le réflectomètre.

La mesure de certaines couches sur des substrats usuels (Si ou verre) est difficile. C'est le cas pour les couches en silicium et en carbure de bore. Ceci est dû au faible contraste d'indice entre les couches déposées et le substrat à $\lambda=0,154$ nm. Pour mesurer ces couches, on utilise des substrats en germanium ou en arseniure de gallium et non des substrats en silicium ou en verre. La figure 7 montre la mesure au réflectomètre en X rasants d'une couche de silicium sur un substrat soit de silicium soit de germanium. La figure 8 montre la mesure au réflectomètre en X rasants d'une couche de carbure de bore déposée soit sur silicium soit sur de l'arseniure de gallium (GaAs). Sur ces figures, on constate que les franges sont plus contrastées pour un substrat de GaAs ou de germanium (Ge). Sur la figure 7, on remarque aussi la présence de deux angles critiques, l'angle critique du substrat étant plus grand que l'angle critique de la couche.

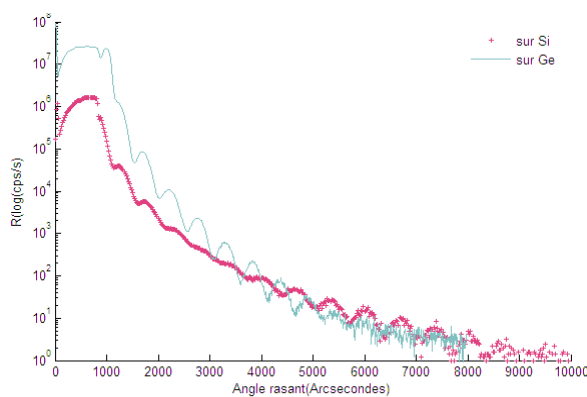


Figure 7 : Réflectométrie en X rasant d'une couche de silicium sur un substrat de silicium ou de germanium

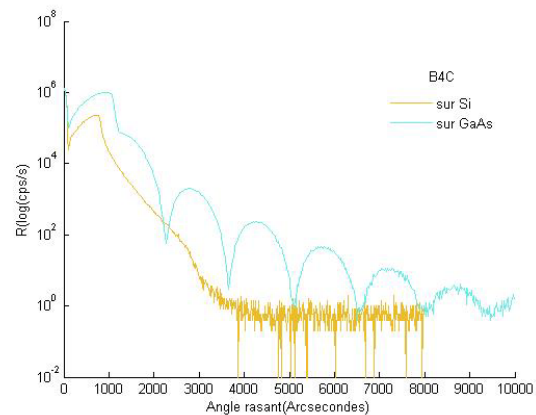


Figure 8 : Réflectométrie en X rasant d'une couche de carbure de bore sur un substrat de silicium ou d'arséniure de gallium

1.2. Détermination des contraintes par interférométrie de Fizeau

Les contraintes dans les couches minces peuvent restreindre l'utilisation de ces couches dans les systèmes optiques. En effet, des contraintes trop intenses peuvent entraîner des fissurations ou un décollement des couches. De plus une couche fortement contrainte peut déformer les pièces optiques, ces dernières ne respectant alors plus les spécifications de planéité requises pour leurs applications.

Au cours du dépôt et de l'utilisation de la couche, le substrat contrarie la déformation de la couche. Il se crée alors un système de forces internes permettant d'atteindre l'équilibre mécanique. Expérimentalement, on mesure les déformations subies par le substrat. A partir des équations de la mécanique des milieux continus et sous certaines hypothèses, la mesure de ces déformations permet de remonter à la valeur de la contrainte.

Plusieurs techniques sont possibles pour mesurer ces déformations (mécanique, optique, magnétique). Nous avons choisi de les mesurer à l'aide d'un interféromètre de Fizeau par la méthode de la mesure du rayon de courbure. Cette technique présente deux avantages : elle est facilement mise en œuvre et possède une bonne sensibilité (la flèche est déterminée à ± 200 nm), mais la valeur de la contrainte n'est qu'une valeur moyenne qui peut varier localement et dépend de la validité des approximations faites pour calculer la contrainte à partir de la mesure des rayons de courbures :

- Les matériaux satisfont à la mécanique des milieux continus
- Les propriétés élastiques des matériaux sont isotropes
- Les modules d'Young de la couche et du substrat sont du même ordre de grandeur
- L'épaisseur de la couche est petite devant l'épaisseur du substrat.
- L'adhérence couche-substrat est parfaite.

Sous ces hypothèses, la relation reliant la contrainte à la mesure des rayons de courbures a été établie par Stoney [4] :

$$\sigma = \frac{E_s}{1 - \nu_s} \frac{h_1 - h_0}{3R^2} \frac{e_s^2}{e_c}$$

Où E_s et ν_s sont respectivement le module d'Young (Pa) et le coefficient de Poisson du substrat.

e_s et e_c sont respectivement l'épaisseur du substrat et de la couche

R est le rayon du substrat (m)

h_0 et h_1 sont les flèches (m) avant et après le dépôt

Par convention le signe + est attribué à une contrainte extensive et le signe – à une contrainte compressive. Une contrainte compressive produit une déformation convexe des substrats.

La flèche est reliée, dans notre dispositif expérimental, aux nombres d’anneaux de Newton créés par interférences entre les rayons se réfléchissant sur l’échantillon et sur une lame optique de référence.

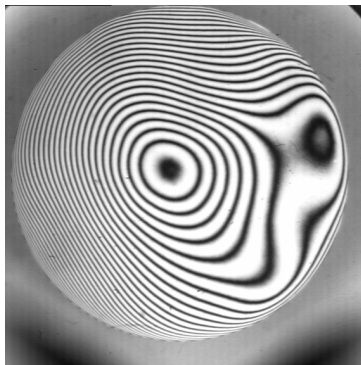
$$h = k \frac{\lambda}{2}$$

Où k est le nombre d’anneaux sur le rayon R

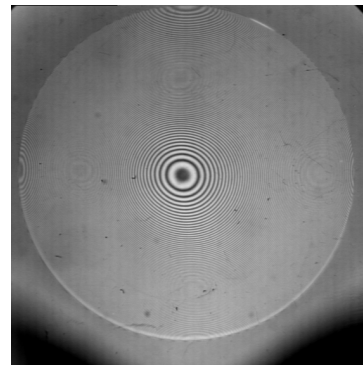
λ est la longueur d’onde de la lumière utilisée (536 nm)

La figure 9 illustre les figures d’interférences obtenues lors de la mesure de la déformation d’un substrat de silicium avant dépôt et après dépôt d’une couche de carbure de bore. L’épaisseur du substrat est de $e_s=260 \mu\text{m}$ et l’épaisseur de la couche de $e_c=40 \text{ nm}$.

Les mesures ont été effectuées sur des substrats de silicium polis double face de 2 pouces de diamètre. Ceci permet de mesurer la déformation sur les deux faces et d’avoir un ordre de grandeur de la précision de la mesure.



(a)



(b)

Figure 9 : Anneaux de Newton sur un substrat de silicium seul (a) et après dépôt d’une couche de carbure de bore (b)

1.3. Micro analyse nucléaire

Nous présentons dans cette partie, les méthodes de micro-analyse nucléaire utilisées pour caractériser les matériaux en couches minces. Nous présenterons dans un premier temps l'analyse par rétrodiffusion coulombienne (RBS) qui nous a permis de déterminer la densité des couches en silicium, molybdène et scandium ainsi que la présence d'impuretés dans ces couches. Dans un deuxième temps, l'analyse nucléaire (NRA), à l'aide de laquelle nous avons mesuré la composition des couches de carbure de bore sera présentée.

1.3.1 Analyse rétrodiffusion

1.3.1.1 Principe

La méthode d'analyse par spectroscopie de particules rétrodiffusées ou RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) repose sur la diffusion élastique de l'ion incident due à l'interaction coulombienne (électrostatique) entre le noyau du projectile et celui de l'atome-cible (figure 10). Il y a alors conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement du système projectile-cible considéré comme isolé. Nous pouvons par cette méthode doser précisément des éléments lourds sur une matrice d'éléments légers.

Pour un angle de diffusion donné θ_{lab} , l'énergie des ions diffusés (E_1) est caractéristique de la masse du noyau-cible au travers d'un paramètre appelé le facteur cinématique K :

$$K = E_1/E_0 = [(M_B^2 - M_A^2 \sin^2 \theta_{lab})^{1/2} + M_A \cos \theta_{lab}]^2 / [M_A + M_B]^2$$

Où E_0 est l'énergie de la particule (A) incidente de masse M_A

E_1 est l'énergie de la particule A rétrodiffusée

B est la particule de masse M_B à analyser

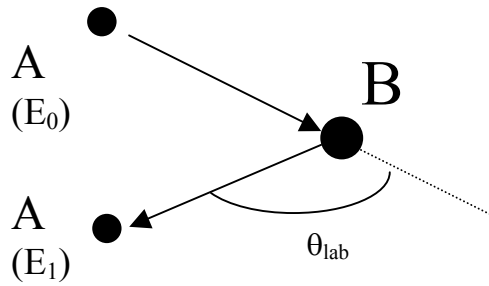


Figure 10 : Schéma de principe de l'analyse RBS

Les particules perdent aussi de l'énergie lors de la traversée de l'échantillon (à l'aller et au retour). Cette quantité d'énergie perdue dépend essentiellement du pouvoir d'arrêt et de l'épaisseur des matériaux traversés. Le nombre de particules rétrodiffusées dépend donc de la densité du matériau, de sa section efficace de rétrodiffusion ($d\sigma/d\Omega$) qui dépend de la taille du noyau et de la profondeur où se trouve l'élément :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \frac{Z^2}{E_0^2}$$

où Z est le nombre atomique de l'élément.

1.3.1.2 Instrumentation

Les analyses RBS présentées dans cette thèse ont été réalisées au sein du groupe de physique des solides de l'université Paris VI.

Les particules (A) diffusées sont des ions $^4\text{He}^+$ issus d'un accélérateur de particules de type Van Der Graaff avec une énergie de 2 MeV (E_0). Les particules B sont les atomes constituant le films minces à étudier. L'angle de détection (θ_{lab}) est de 165° . Dans le tableau 3 sont listées les énergies des particules rétrodiffusées pour plusieurs matériaux dans ces conditions expérimentales.

	Si	Ar	Sc	Ag	Cr	Fe	Cu	Mo	Ta	Bi
M (g.mol ⁻¹)	28	40	45	47	52	56	63	96	181	209
E (KeV)	1136	1348	1409	1430	1477	1510	1561	1698	18833	1855

Tableau 3 : Energie des particules $^4\text{He}^+$ rétrodiffusées pour différents matériaux. L'énergie incidente est de 2 MeV.

La détermination du nombre d'atomes.cm⁻² de l'espèce (i.e le nombre d'atomes global par unité de surface) étudiée est obtenue à partir de l'intégrale de comptage Y (figure 11) du pic dans le spectre en énergie par la formule suivante :

$$Y = \frac{d\sigma}{d\Omega} \times Q \times Nb \times \Delta\Omega$$

où $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ est la section efficace de diffusion élastique de Rutherford,

Q le nombre de particules incidentes, Ω l'angle solide défini par le détecteur

Nb le nombre d'atomes.cm⁻² de l'espèce.

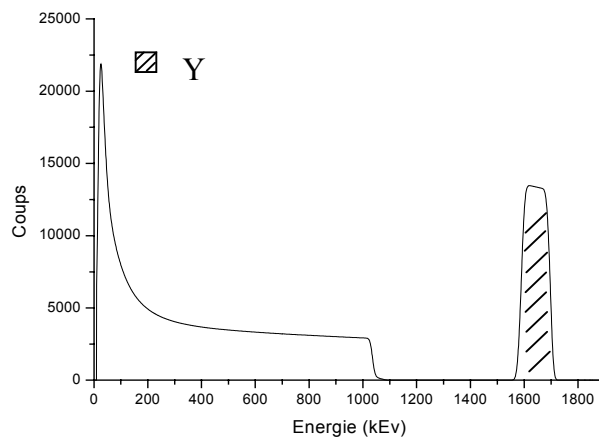


Figure 11 : Spectre simulé d'un échantillon de Molybdène de 60 nm d'épaisseur. L'énergie des He4⁺ incidents est de 2000 keV

Pour réaliser la mesure du nombre d'atomes de l'élément analysé (Nb), il est donc nécessaire de connaître avec grande précision la section efficace et l'angle solide. En pratique, nous utilisons un échantillon de référence de Bismuth implanté dans du silicium. La quantité d'atomes (Nb) de numéro atomique Z analysés est déterminée par comparaison des intégrales de comptage :

$$Nb = \frac{Z_{Bismuth}^2 \times Y_M \times Nb_{bismuth}}{Z^2 \times Y_{bismuth}}$$

Où Y est l'intégrale de comptage de l'atome de numéro atomique Z

Nb_{bismuth} est la quantité de bismuth (en nombres d'atomes cm⁻²).

Y_{bismuth} est l'intégrale de comptage de l'échantillon de référence.

L'erreur statistique caractérisée par l'écart type sur l'intégrale de comptage Y_M est de $\sigma_Y = 1/\sqrt{Y}$. Cette erreur peut être minimisée par un taux de comptage important. Cependant la précision absolue du nombre d'atomes.cm⁻² de l'échantillon de référence est de $\pm 2 \%$ ce qui engendre une indétermination du même ordre de grandeur sur le nombre d'atome.cm⁻² de l'élément analysé.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de couches minces de silicium, de molybdène et de scandium. L'objectif est de déterminer la densité de ces matériaux déposés, ainsi que la présence éventuelle d'impuretés dans les échantillons.

L'épaisseur (e_f) de la couche simple d'un échantillon donné étant déterminée par réflectométrie en X rasants à $\lambda=0,154\text{nm}$, nous pouvons déterminer la densité (d en g.cm⁻³) du matériau par la relation :

$$\rho = \frac{Nb_{\text{atomes}} \times M}{e_f \times N}$$

Où M est la masse molaire de l'élément et N est la constante d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

L'incertitude sur la détermination de la densité (σ_ρ) est due à l'erreur sur la détermination du nombre d'atomes.cm⁻² de l'élément et de l'incertitude sur la détermination de l'épaisseur de la couche :

$$\sigma_\rho = \sqrt{\sigma_{Y_M}^2 + \sigma_{Y_{\text{ref}}}^2 + \sigma_{Nb_{\text{ref}}}^2 + \sigma_{e_f}^2}$$

où σ_{Y_M} est l'erreur statistique sur l'intégrale de comptage de l'élément M .

$\sigma_{Y_{\text{ref}}}$ est l'erreur statistique sur l'intégrale de comptage de l'élément de référence.

$\sigma_{Nb_{\text{ref}}}$ est l'erreur sur le nombre d'atomes de la référence.

σ_{e_f} est l'erreur sur la détermination de l'épaisseur.

L'incertitude principale est due à l'incertitude sur la mesure de l'épaisseur qui est de l'ordre de 1% et de l'incertitude sur le nombre d'atome de l'échantillon de référence. En effet, généralement l'intégrale de comptage est de l'ordre de 40000 ($\sigma_{Y_M} = 0,5\%$), l'incertitude de la densité est estimée à $\pm 2,2 \%$.

1.3.2 Analyse par réaction nucléaire

1.3.2.1 Principe

Le dosage du bore et du carbone est délicat par RBS, car ils sont plus légers que le substrat de silicium. La détermination de la densité et la stœchiométrie des couches de carbure de bore ont été réalisées par analyse nucléaire (Nuclear Reaction Analysis). Cette technique consiste à détecter les particules induites par la réaction nucléaire qui a lieu lors du bombardement de l'échantillon par des ions légers (typiquement H^+ et d^+) d'énergie appropriée. L'énergie est choisie de manière à se trouver sur un plateau de section efficace de l'élément à doser. La section efficace pourra ainsi être considérée comme constante sur toute la profondeur de l'empilement.

La mesure de la quantité de bore dans les échantillons a été réalisée à l'aide d'un faisceau de protons d'énergie 730 keV issus de l'accélérateur de type Van de Graaff.

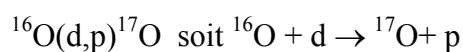
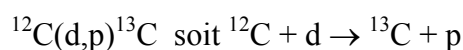
Un échantillon de Bore de concentration connu à $\pm 3\%$ sert de référence. La réaction utilisée lors du dosage du bore est :



Ne disposant pas d'échantillon de référence fiable pour le dosage du carbone, nous avons utilisé comme référence un échantillon témoin d'oxyde de tantale de concentration en oxygène connue à $\pm 3\%$. Pour déterminer la quantité de carbone présent dans nos échantillons nous utilisons le rapport des sections efficaces entre le carbone et l'oxygène mesurées par V. Quillet et al. [5]. Ce rapport vaut :

$$\frac{\left(\frac{d\sigma_c}{d\Omega}\right)_{968\text{keV}}}{\left(\frac{d\sigma_o}{d\Omega}\right)_{857\text{KeV}}} = 5,56 \pm 5\%$$

Les réactions utilisées sont alors :



Le nombre d'atome. cm^{-2} de carbone est donc déterminé à $\pm 6\%$

1.4. Lignes de lumière Bear et SA 62

La réflectométrie XUV est la caractérisation indispensable des miroirs multicouches. Elle permet de caractériser les multicouches à la longueur d'onde d'utilisation et sous des angles d'incidence proches des angles sous lesquels seront utilisés les miroirs dans les différentes applications. En effet, les performances d'un miroir multicouche sont liées aux épaisseurs des différentes couches, à la qualité des interfaces mais surtout aux indices des matériaux à la longueur d'onde d'utilisation. Plusieurs sources XUV peuvent être employées pour effectuer ces mesures. Dans cette thèse toutes les mesures de réflectivité ont été réalisées sur rayonnement synchrotron sur deux lignes différentes : la ligne BEAR du rayonnement synchrotron d'ELETTRA (Trieste, Italie) et la ligne SA62 du rayonnement synchrotron SUPERACO/IAS du LURE (Orsay, France). Le spectre émis par ce rayonnement est continu sur une large gamme de longueurs d'onde (des ondes millimétriques au rayon X) avec un flux intense.

1.4.1 La ligne BEAR

1.4.1.1 Description

La ligne BEAR (Bending magnet for Emission, Absorption and Reflectivity) est située sur le port 8.1 de l'aimant de courbure du synchrotron Elettra (Trieste, Italie) [6][7]. Ce synchrotron de troisième génération a une énergie de 2 GeV pour un courant de 300 mA. Sa brillance est de l'ordre de 10^{19} photons/s/mm²/mrad²/0.1%bw. La ligne Bear a été dessinée pour couvrir un spectre de 0,8 nm à 240 nm (5 eV à 1600 eV).

Trois monochromateurs sont utilisés. Un des monochromateurs (NIM, 1200 l/mm) travaille en incidence normale et couvre les longueurs d'onde de 27 nm à 240 nm (de 5 eV à 45 eV). C'est ce monochromateur que nous avons utilisé principalement au cours de nos mesures. Le flux obtenu après ce monochromateur est de 10^{10} photons par seconde à 610 Å avec une résolution de $\Delta\lambda/\lambda = (5000)^{-1}$.

Les deux autres monochromateurs (G1200 1200 l/mm et G1800 1800 l/mm) travaillent en incidence rasante et couvrent les longueurs d'onde de 0,77 nm à 31 nm (40 eV à 1600 eV). La mesure du flux en fonction de l'énergie est montrée sur la figure 12. Ces mesures ont été réalisées avec un courant de 200 mA et une fente verticale de 50 µm [8].

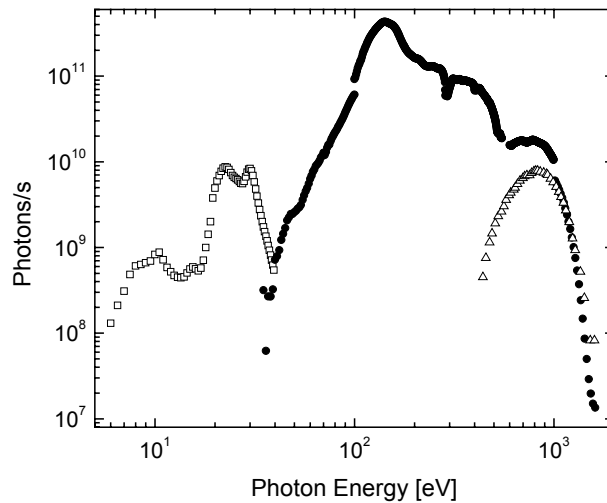


Figure 12 : Flux mesuré en fonction de l'énergie avec les trois monochromateurs

Le flux incident est mesuré par une photodiode en silicium reliée à un picoampèremètre.

Une grille en tungstène permet d'acquérir en continu le flux incident après le monochromateur. Cette mesure permet de s'affranchir de la diminution du flux du faisceau synchrotron et du décalage du faisceau par rapport aux fentes d'entrées entre la mesure du faisceau direct et la mesure du faisceau réfléchi.

Des filtres en Silicium et/ou en Aluminium ($0,4\mu\text{m}$ et $0,2\mu\text{m}$) peuvent être intercalés pour atténuer la contribution des harmoniques élevées des monochromateurs en incidence rasante pour des longueurs d'onde supérieures à 12 nm.

La ligne est terminée par deux chambres : l'une pour la préparation des échantillons, l'autre pour la mesure. Un système de sas avec des cannes de transfert permet d'introduire l'échantillon et de passer d'une chambre à l'autre.

La chambre de mesure

La figure 13 représente les mouvements possibles de rotation et de translation pour le support de l'échantillon (Manipulator) et des détecteurs [8] (Analyser). Les plages de mesure et les résolutions des différentes rotations possibles sont définies dans le tableau 4.

La sélection à l'aide d'une fente de la partie centrale du faisceau permet d'obtenir une polarisation rectiligne. La figure 14 représente le calcul de la polarisation de la ligne en fonction de l'énergie pour différentes tailles fentes. Toutes les mesures effectuées pendant cette thèse ont été réalisées avec une fente de polarisation de 2 mm.

La chambre peut tourner entièrement autour de l'axe optique. Ceci permet de changer de polarisation par simple rotation de la chambre.

Cette polarisation a été estimée à 80 % à $\lambda=32$ nm à l'aide d'une multicouche B_4C/Si et une mesure de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour les deux positions de la chambre d'analyse.

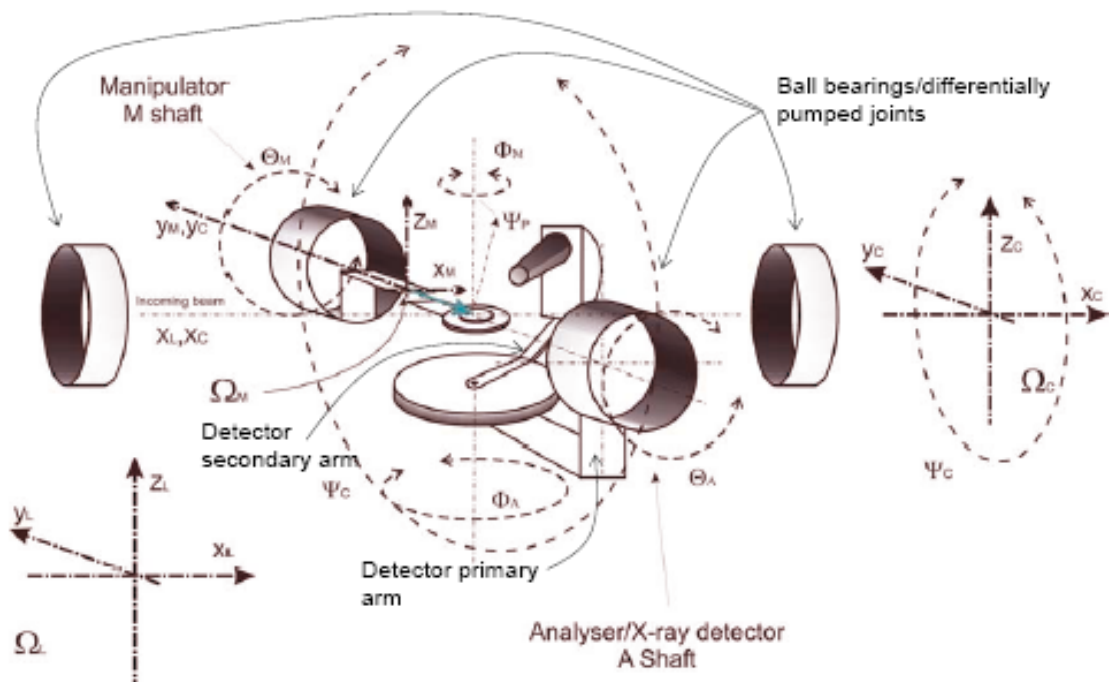


Figure 13 : Schéma de la chambre de mesure de la ligne BEAR

	Plage	Résolution
Rotation analyseur Θ_A	360°	0.001°
Rotation analyseur Φ_A	220°	0.01°
Rotation de la chambre Ψ_c	100°	0.1°
Rotation manipulateur Θ_m	360°	0.001°
Translation : X_m, Y_m, Z_m	15 mm	1 μm
Rotation azimuthal manipulateur Φ_m	200°	0.01°
Précession manipulateur Ψ_p	3°	0.01°

Tableau 4 : Plages et résolutions des différents mouvements du goniomètre de la chambre de mesure de la ligne BEAR.

Le schéma des différents mouvements est représenté sur la figure 13

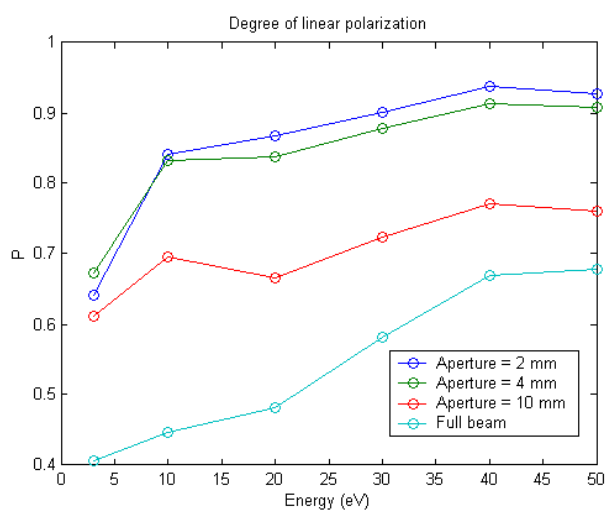


Figure 14 : Degrés de polarisation rectiligne de la ligne Bear en fonction de l'énergie pour différentes tailles de fentes.

Procédure d'alignement

L'alignement s'effectue en plusieurs étapes :

Dans un premier temps l'échantillon est escamoté, le détecteur est alors aligné sur le faisceau direct (balayage de Θ_A et de Φ_A). Ce dernier ne possède pas de fente mais le faisceau incident est de petite taille (1 mm). Nous faisons tourner le détecteur pour déterminer la position de ses bords, la position d'alignement est au centre, ceci définit l'origine des deux mouvements (Θ_A et de Φ_A).

Dans un deuxième temps, l'échantillon est positionné dans le faisceau en lumière blanche (à l'ordre zéro du monochromateur). Le réglage de la hauteur d'échantillon (Z_M) est effectué. Il a pour but de positionner l'échantillon au centre du faisceau. L'échantillon est alors sur l'axe optique. S'il y a un défaut d'alignement, le spot en lumière blanche n'éclaire pas le même endroit de l'échantillon lors d'une rotation de l'échantillon (Θ_M). Un réglage plus précis est effectué en lumière XUV. L'échantillon est incliné de 15° par rapport à la normale et on vérifie le réglage de Θ_M (30°). Une deuxième vérification est effectuée à un angle plus grand. Si l'angle optimal Θ_M ne correspond pas à $2 \times \Theta_A$ l'échantillon est repositionné dans le faisceau. Cette procédure par essai-erreur permet d'aligner l'échantillon sur l'axe de rotation. L'inclinaison (tilt) de l'échantillon est réglée à l'aide d'une source laser extérieure. L'échantillon est éclairé et nous effectuons une rotation de Ψ_P . S'il y a un tilt, le faisceau réfléchi décrit alors une ellipse. Le tilt (Φ_M) est réglé pour n'obtenir qu'un point lors de la rotation en Ψ_P . Ce réglage est très important pour les mesures en balayage couplé θ - 2θ .

Pour les mesures en réflectivité en fonction de la longueur d'onde à incidence fixe, le tilt (Φ_M) sur l'échantillon peut être compensé par un tilt sur le détecteur ($\Phi_A = 2\Phi_M$). Pour l'angle Θ_M choisi, l'angle Θ_A réel doit tenir compte du tilt par la relation :

$$\tan(\Theta_{A\text{réel}}) = \sqrt{\tan(\phi_A)^2 + \tan(2\Theta_M)^2}$$

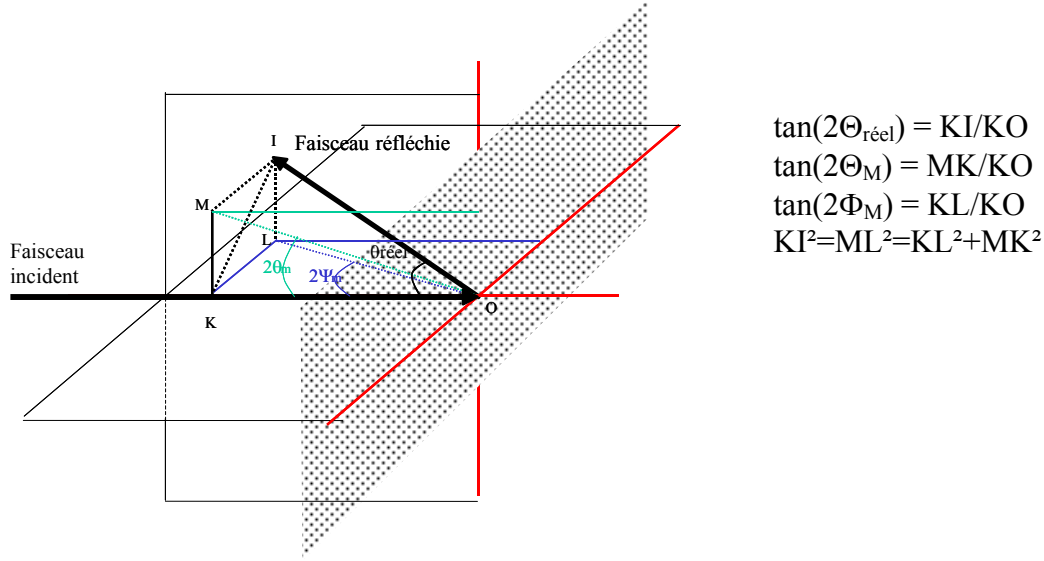


Figure 15 : Relation entre l'angle réel sous lequel s'effectue la mesure, le tilt (Φ_A) et l'angle du détecteur(Θ_M).

Après cet alignement, l'incertitude sur l'angle absolu est estimée à $0,2^\circ$. Cette incertitude est principalement due au pas des mesures lors de l'alignement et pourrait être améliorée en diminuant le pas lors du réglage mais aussi en positionnant une fente devant la photodiode.

1.4.1.2 Mesure de la réflectivité

La mesure de la réflectivité s'effectue en mesurant d'abord le courant correspondant au faisceau incident (I_{d1}) et le courant sur la grille (I_{d2}). Puis l'échantillon est placé dans le faisceau et nous enregistrons le faisceau réfléchi (I_{r1}) ainsi que le courant sur la grille (I_{r2}). La réflectivité absolue est calculée comme le rapport des deux courants du faisceau direct et réfléchi normalisés au courant de grille.

$$R = \frac{\frac{I_{r1} - I_{rb1}}{I_{r2} - I_{rb2}}}{\frac{I_{d1} - I_{db1}}{I_{d2} - I_{db2}}}$$

où I_{r1} est le courant sur la diode de mesure correspondant au faisceau réfléchi.

I_{r2} est le courant sur la grille correspondant au faisceau réfléchi.

I_b est le bruit de fond moyen sur chaque instrument dépendant du calibre de l'instrument lors de la mesure.

I_{d1} est le courant sur la diode de mesure correspondant au faisceau direct.

I_{d2} est le courant sur la grille correspondant au faisceau direct.

Si le signal sur la grille devient trop faible ($I_2 < 10^{-14}$ A), le bruit devient trop important, la réflectivité est calculée en normalisant les courants des photodiodes (I_1) par le courant machine (ring courant).

La mesure de la réflectivité peut s'effectuer à angle constant ou à longueur d'onde constante. Sur la figure 16 sont représentés les différents courants sur la photodiode de mesure et de la grille en fonction de la longueur d'onde pour le faisceau direct et le faisceau réfléchi pour une multicouche Sc/Si de 15 périodes.

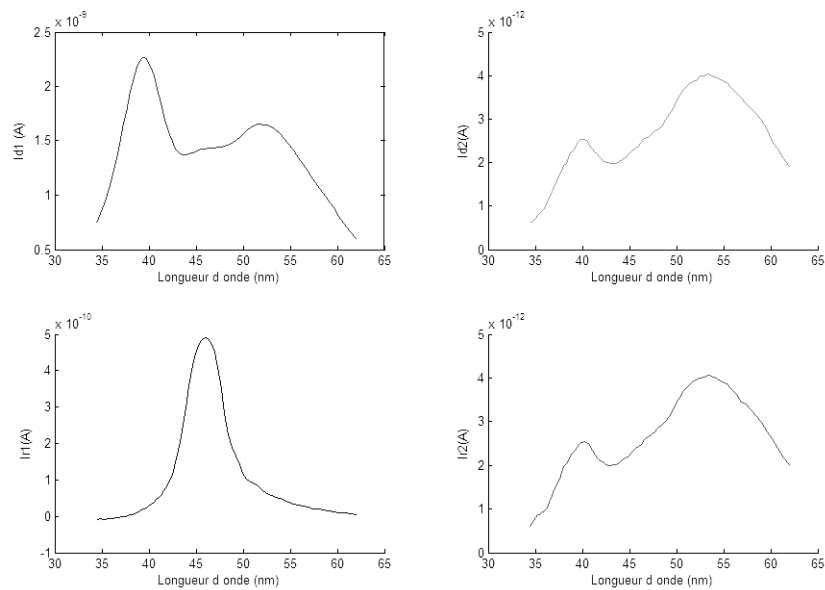


Figure 16 : Mesures des courants sur la photodiode I_1 (à gauche) et sur la grille (I_2) pour le faisceau direct (en haut) et le faisceau réfléchi (en bas).

La répétitivité de la réflectivité au cours d'une série de mesures est estimée à ± 2 %. En effet sur la figure 18, nous avons tracé la mesure du faisceau direct normé au courant de grille (i_{d1}/i_{d2}) au cours d'une série de mesures. Nous pouvons constater une différence de ± 2 % sur la valeur du rapport I_1/I_2 .

A plus long terme, la reproductibilité de la mesure de la réflectivité a été estimée à ± 5 %.

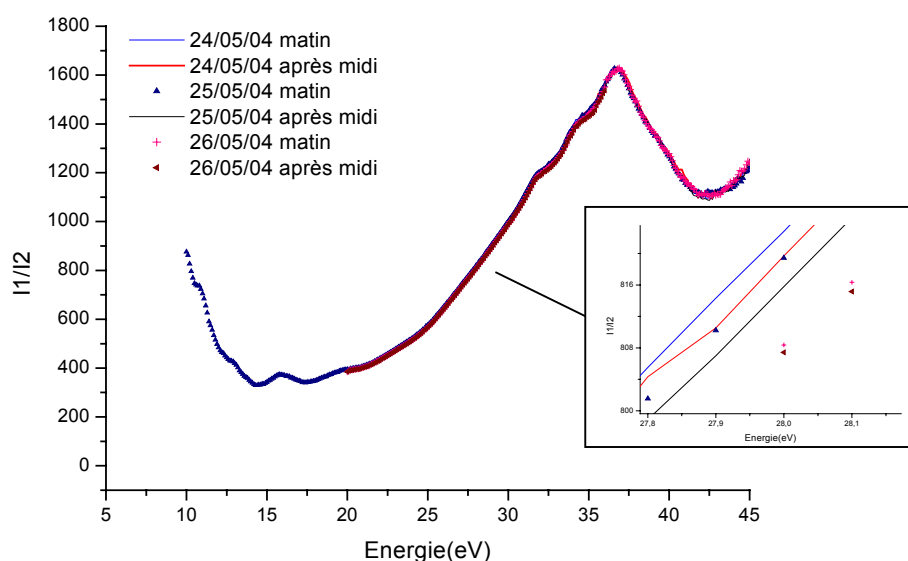


Figure 17 : Evolution du faisceau direct normé (I_1/I_2) de la ligne BEAR au cours d'une série de mesures.

1.4.2 La ligne SA 62

La ligne SA 62 était la ligne de lumière dédiée à L'institut d'Astrophysique Spatial et située sur l'anneau de stockage Super-Aco du Lure. Celui-ci a été arrêté en décembre 2003. Ce synchrotron de deuxième génération a une énergie de 0,8 GeV pour un courant de 200 mA. Sa brillance est de l'ordre de 10^{16} photons/s/mm²/mrad²/0.1%bw. La ligne SA 62 possède un monochromateur composé de trois réseaux travaillant sous incidence rasante permettant de couvrir une gamme de longueurs d'onde de 10 nm à 300 nm. Des filtres en aluminium ou en magnésium sont utilisés pour rejeter les harmoniques. Cette ligne est équipée d'un réflectomètre terminé par un cuve sphérique de diamètre 500 mm. Les mesures de réflectivité en fonction de la longueur d'onde sont effectuées sous une incidence fixe de 10° par rapport à la normale.

Une reproductibilité de la mesure de la réflectivité à long terme de $\pm 10\%$ a été estimée sur cette ligne.

2. Etude des matériaux en couches minces

Dans cette partie nous présenterons les principaux résultats obtenus lors de l'analyse des matériaux en couches minces.

2.1. Scandium

Dans nos conditions de dépôt (i.e une pression de 2mTorr, une distance cathode cible de 10 cm et un intensité appliquée sur la cible de 0,2 A en mode DC), nous avons déterminé une contrainte en compression de -470 Mpa sur une couche d'épaisseur de 34 nm sur un substrat de silicium (100) de $260\mu\text{m}$.

Des couches de scandium de quatre épaisseurs différentes ont été caractérisées par RBS. Les couches de scandium sont protégées de l'oxydation par une couche de 3 nm de silicium.

Sur le spectre d'une couche de scandium déposée sur un substrat de silicium (figure 18) nous pouvons constater plusieurs pics : le plus grand correspond au pic du scandium. Les deux autres correspondent à des impuretés présentes dans la couche : il s'agit du fer et du tantale. Ces impuretés sont présentes dans la cible et se retrouvent dans les échantillons. L'épaule à gauche du pic dû au scandium est sans doute dû à la présence d'argon dans la couche ($E_{\text{Ar}}=1348$ keV).

La figure 19 représente le nombre d'atomes par unité de surface du scandium en fonction de l'épaisseur. La quantité d'atomes varie linéairement avec l'épaisseur. La densité est constante dans cette plage d'épaisseur (10 nm à 60 nm). Le film est donc homogène en profondeur.

Une densité de $2,8 \pm 0,1$ g.cm⁻³ pour le scandium a été mesurée. Cette densité est voisine de la densité théorique qui est 2,9 g.cm⁻³ pour le scandium massif.

Une quantité moyenne de 430 ± 60 ppm de tantale a été mesurée. La quantité de fer est plus importante mais le nombre de coups total est plus faible (car $Z_{\text{Fe}} < Z_{\text{Ta}}$ voir 1.3.1.2) ce qui ne permet pas une bonne détermination. Nous pouvons cependant estimer que cette quantité de fer est inférieure à 1000 ppm.

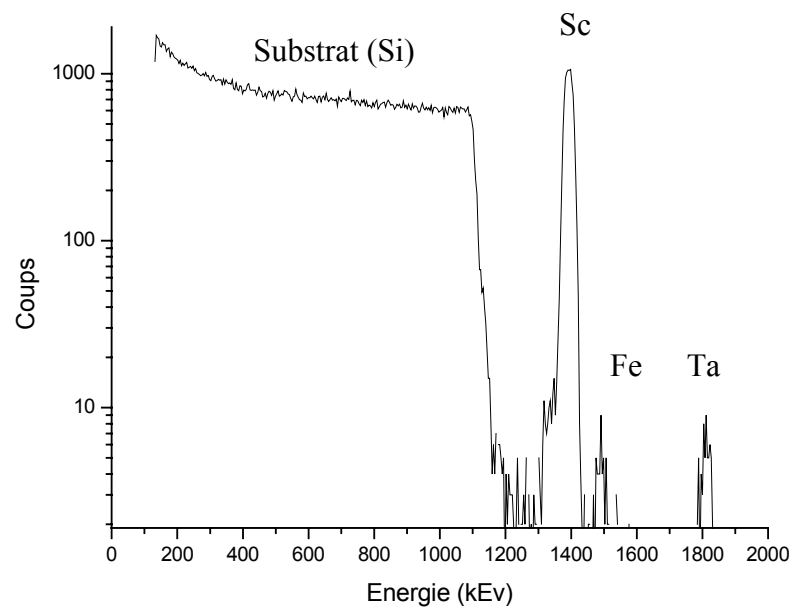


Figure 18 : Spectre RBS d'un échantillon de silicium

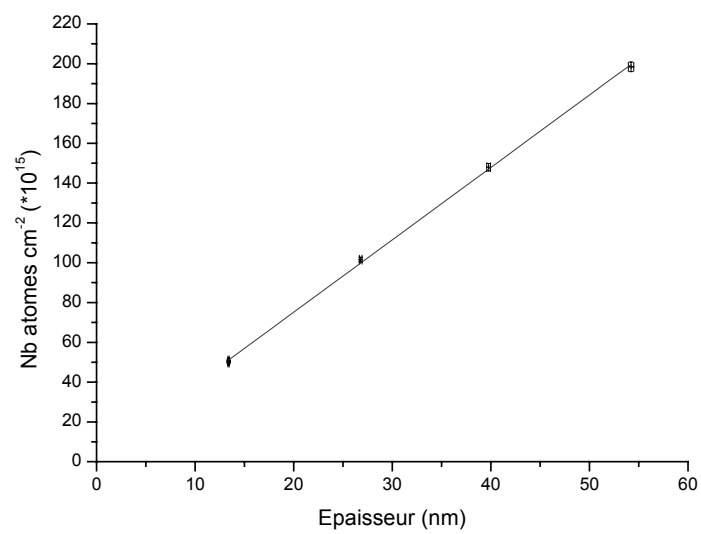


Figure 19 : Nombre d'atomes de scandium en fonction de l'épaisseur

2.2. Le molybdène

Dans nos conditions de dépôt (i.e une pression de 2mTorr, une distance cathode cible de 10 cm et un intensité appliquée sur la cible de 0,19 A en mode DC) une contrainte en compression de -300 MPa a été déterminée pour une couche d'épaisseur 22 nm sur un substrat de silicium (100) de $260\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur.

Le spectre expérimental d'un échantillon de molybdène de 100 nm d'épaisseur sur un substrat de silicium est représenté sur la figure 20. Nous pouvons constater que les couches de molybdène ne présentent pas d'impureté de numéro atomique supérieur à celui du substrat ($Z_{\text{Si}}=14$).

La figure 21 représente la quantité d'atomes pour du molybdène en fonction de l'épaisseur. La quantité d'atomes varie linéairement avec l'épaisseur. La densité est constante dans cette plage d'épaisseur (de 100 nm à 160 nm).

Une densité moyenne de $10,1 \pm 0,8\text{ g.cm}^{-3}$ pour le molybdène a été mesurée. Cette densité est voisine de la densité théorique de $10,2\text{ g.cm}^{-3}$ pour le molybdène cristallin massif.

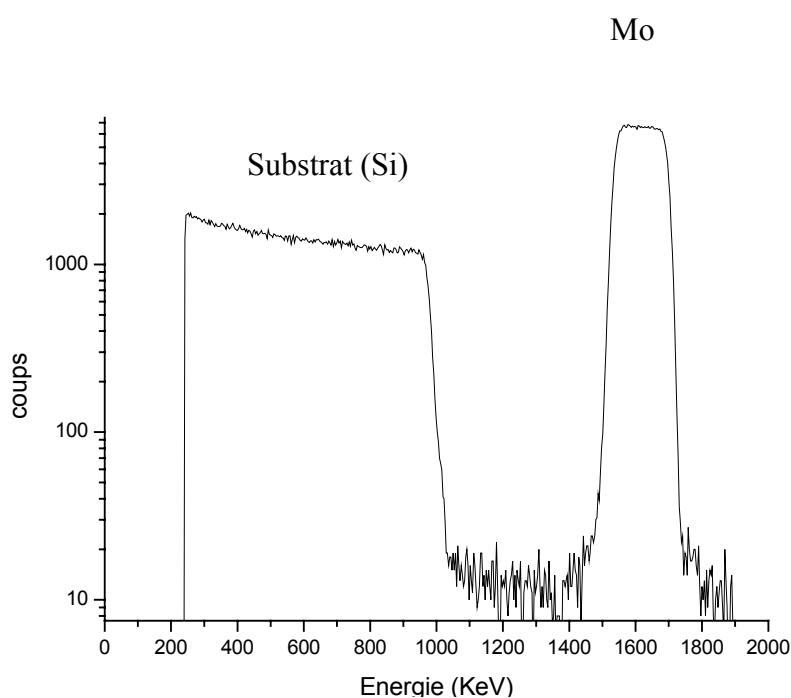


Figure 20 : Spectre RBS d'un échantillon de molybdène

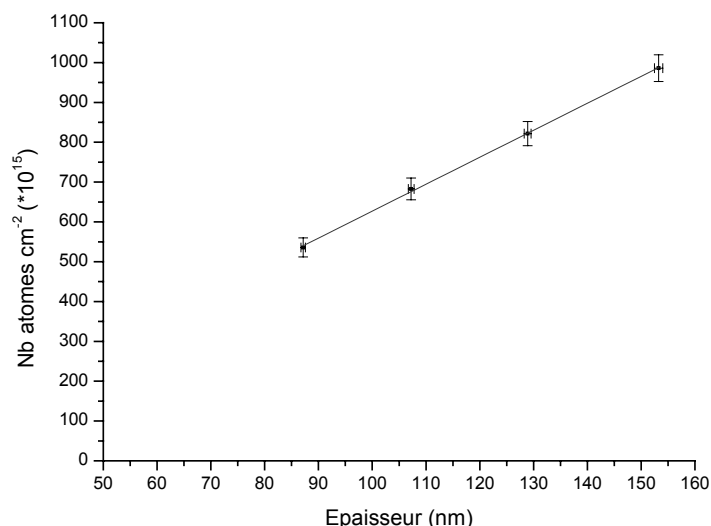


Figure 21 : Nombre d'atomes de molybdène en fonction de l'épaisseur de la couche de molybdène

2.3. Silicium

Dans nos conditions de dépôt (i.e une pression de 2mTorr, une distance cathode cible de 10 cm et une puissance appliquée sur la cible de 150 W en mode RF) une contrainte en compression de -420 MPa a été déterminée pour une épaisseur de 22 nm sur un substrat de silicium (100) de 260µm.

Pour étudier le silicium en RBS on intercale entre la couche de silicium et le substrat une couche épaisse (d'épaisseur 100 nm) de molybdène (figure 22). Le pic dû au substrat est ainsi décalé vers les basses énergies à cause de la perte d'énergie subie lors de la traversée de la couche de molybdène. Les ions $^4\text{He}^+$ rétrodiffusés par le silicium en surface ne subissent pas cette perte d'énergie. Les pics dus au silicium dans le substrat et au silicium dans la couche mince sont ainsi séparés.

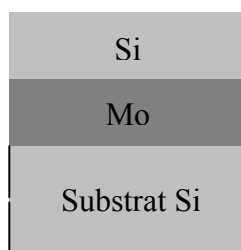


Figure 22 : Schéma de l'empilement pour l'étude des couches de silicium en RBS

La mesure de l'épaisseur de silicium s'effectue en réflectométrie en X rasants. La courbe de réflectométrie ainsi que la courbe ajustée sont représentées sur la figure 23. Nous pouvons constater sur ces courbes la présence de deux angles critiques l'un correspondant au molybdène et l'autre au silicium. Cette courbe présente aussi deux modulations : l'oscillation la plus étroite permet de mesurer l'épaisseur du molybdène et la plus large l'épaisseur du silicium.

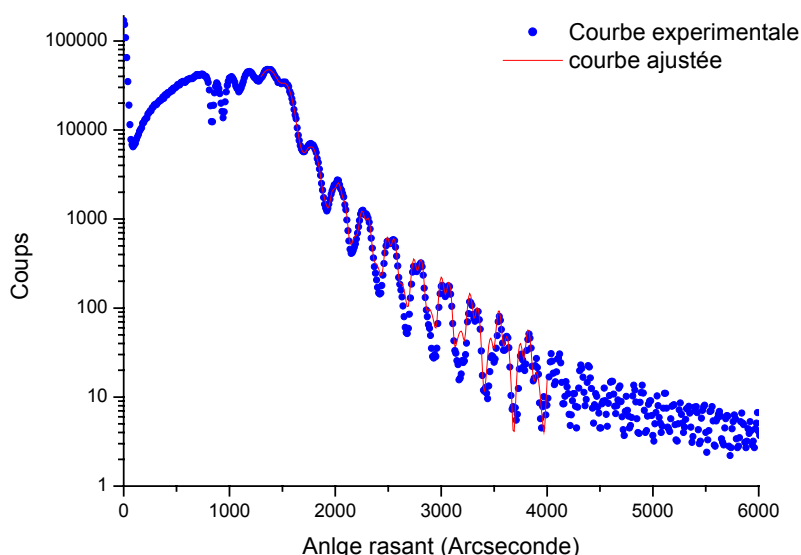


Figure 23 : Courbes expérimentale et ajustée pour l'empilement composé d'une couche de molybdène (152 nm) et d'une couche de silicium (60 nm).

Plusieurs épaisseurs de silicium ont été mesurées par RBS. Une couche de 100 nm de molybdène a été intercalée entre le substrat et la couche de silicium. La figure 24 représente le spectre en fonction de l'énergie pour un échantillon de silicium d'épaisseur 51 nm. Nous pouvons constater la présence d'Argon dans la couche.

La figure 25 représente la quantité d'atomes de silicium et d'argon en fonction de l'épaisseur de la couche. Les quantités d'atomes de silicium et d'argon varient linéairement avec l'épaisseur. La densité est constante dans cette plage d'épaisseur (80 nm à 130 nm). Le film est donc homogène en profondeur. L'argon est réparti de façon homogène dans la couche.

Pour le silicium, une densité moyenne de $2,1 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$, ainsi qu'une proportion moyenne de 4 % d'argon ont été mesurées. Cette densité est proche de la densité théorique du silicium amorphe ($2,18 \text{ g.cm}^{-3}$)

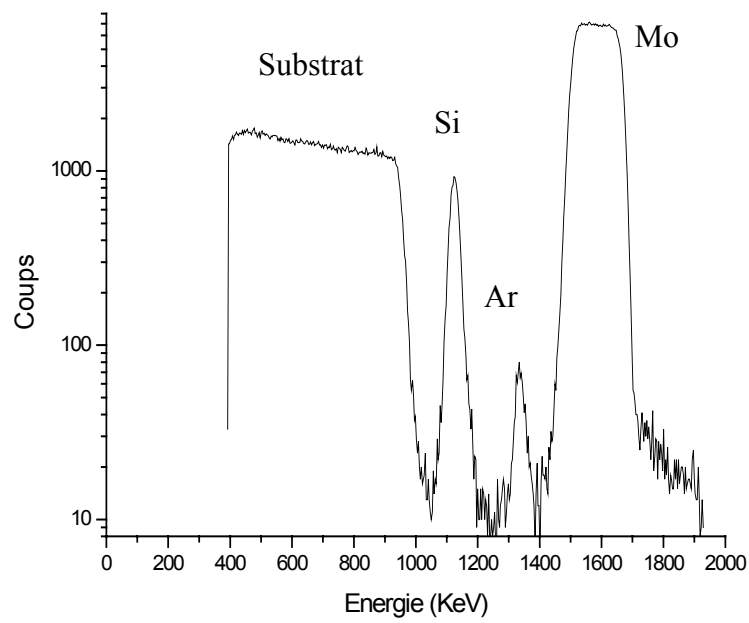


Figure 24 : Spectre RBS d'un échantillon de silicium. Une couche de molybdène a été intercalée entre le silicium et le substrat.

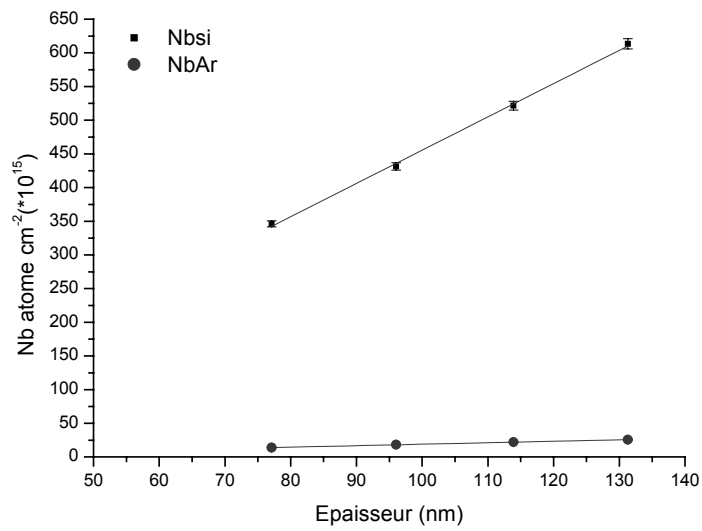


Figure 257 : Nombre d'atomes.cm⁻² de silicium et d'argon en fonction de l'épaisseur de la couche

2.4. Carbure de bore

La contrainte déterminée pour la couche en carbure de bore d'épaisseur 25nm dans nos conditions de dépôt (i.e. une pression de 2mTorr, une distance cathode cible de 10 cm et une puissance appliquée sur la cible de 150 W en mode RF) est très élevée, de l'ordre de -4 GPa. Cette forte contrainte est sans doute responsable du décollement de nombreux dépôts sur des substrats en Float Glass (SiO₂) d'épaisseur 3 cm.

Des analyses RBS ont montré une présence d'argon de l'ordre de 3% dans les couches.

Nous avons analysé par RNA des couches de carbure de bore de trois épaisseurs différentes. Sur la figure 26 est représenté le nombre d'atomes.cm⁻² de bore et de carbone en fonction de l'épaisseur. Une densité moyenne de 2,0±0,2 g.cm⁻³ a été mesurée, ce qui est beaucoup plus faible que la densité théorique de 2,52 g.cm⁻³. La stœchiométrie mesurée est de 2 ±0,2. Cependant, si on prend en compte une couche de pollution de surface de 6.10¹⁵ atomes.cm⁻² de carbone (valeur mesurée sur un substrat nu de silicium), les résultats précédents sont modifiés et nous obtenons une densité de 1,8 ±0,2 g.cm⁻³ et une stœchiométrie de 2,9±0,2. Il nous semble plus réaliste de prendre en compte cette pollution en surface. Elle n'est certainement pas la même d'un échantillon à un autre et peut expliquer la dispersion des points de la mesure du nombre d'atomes de carbone par unité de surface.

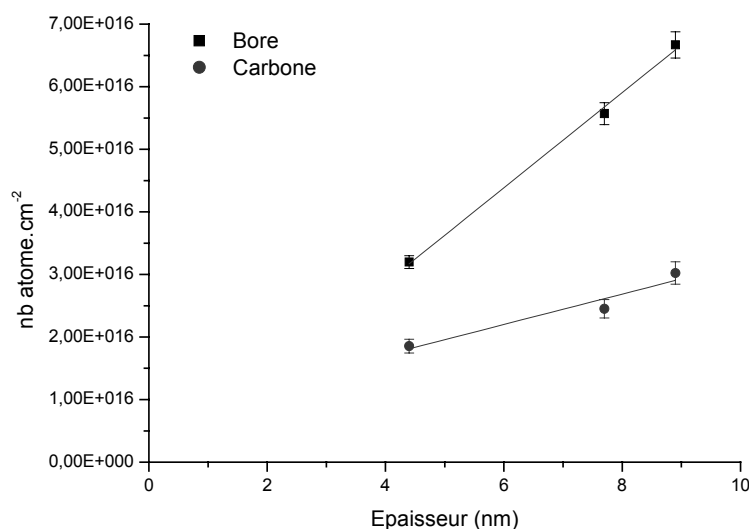


Figure 26 : Nombre d'atomes.cm⁻² de carbone et de bore dans des échantillons de carbure de bore en fonction de l'épaisseur.

3. Influence des paramètres de dépôts

Nous avons constaté une contrainte importante dans les couches de carbure de bore. Elle est sans doute responsable du décollement de nombreux dépôts sur des substrats en Float Glass (SiO_2) d'épaisseur 3 cm. Par ailleurs, la densité et la stœchiométrie des couches de carbure de bore sont éloignées des valeurs théoriques, ce qui peut modifier considérablement l'indice des couches en carbure de bore. La présence d'argon dans les couches de silicium peut aussi détériorer les propriétés optiques de la couche.

Dans ce paragraphe nous avons voulu savoir si les conditions de dépôt avaient une influence sur les caractéristiques mesurées des couches minces. Nous avons donc étudié l'influence de la pression et de la puissance appliquée sur la cible sur la contrainte des couches de carbure de bore. Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôts sur les caractéristiques des couches de silicium et de carbure de bore.

3.1. Contraintes mécaniques

Dans le tableau 5 sont listées les contraintes déduites des déformations mesurées sur les deux faces du substrat en silicium en fonction de la pression et de la puissance appliquée sur la cible. Nous pouvons constater que les variations de 150 W à 80 W pour la puissance de la cible et une variation de pression de 1 mTorr à 5 mTorr modifient peu la contrainte. Il semble même que dans les conditions initiales (2mTorr 150W), la contrainte soit minimale.

Puissance cible	pression	Contrainte face déposée	Contrainte face opposée
150 W	2 mTorr	$-3,8 \cdot 10^9 \text{ Pa}$	$-4,3 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
150W	1 mTorr	$-5,4 \cdot 10^9 \text{ Pa}$	$-5,0 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
150 W	5 mTorr	$-4,4 \cdot 10^9 \text{ Pa}$	$-4,6 \cdot 10^9 \text{ Pa}$
80 W	2 mTorr	$-4,1 \cdot 10^9 \text{ Pa}$	$-4,1 \cdot 10^9 \text{ Pa}$

Tableau 5 : Contraintes d'une couche de carbure de bore (d'épaisseur 40 nm) en fonction de la pression et de la puissance de la cible

3.2. Composition des couches minces

3.2.1 Couches minces de silicium

Une étude par RBS de la quantité d'argon en fonction de la puissance appliquée à la cible de silicium et de la pression d'argon dans l'enceinte a été réalisée. Les résultats sont présentés dans la figure 27. Nous pouvons constater que la quantité d'argon est légèrement diminuée pour une pression de 1 mTorr et une puissance de 80 W. La proportion d'argon est alors de 3,5% au lieu de 4% dans les conditions standards de dépôt. Cette diminution de la quantité d'argon ne permet pas d'améliorer significativement la réflectivité des multicouches à base de silicium (voir par exemple le chapitre V 1.2.3).

Nous avons aussi constaté que la densité de la couche n'est pas affectée par les variations de ces deux paramètres de dépôt.

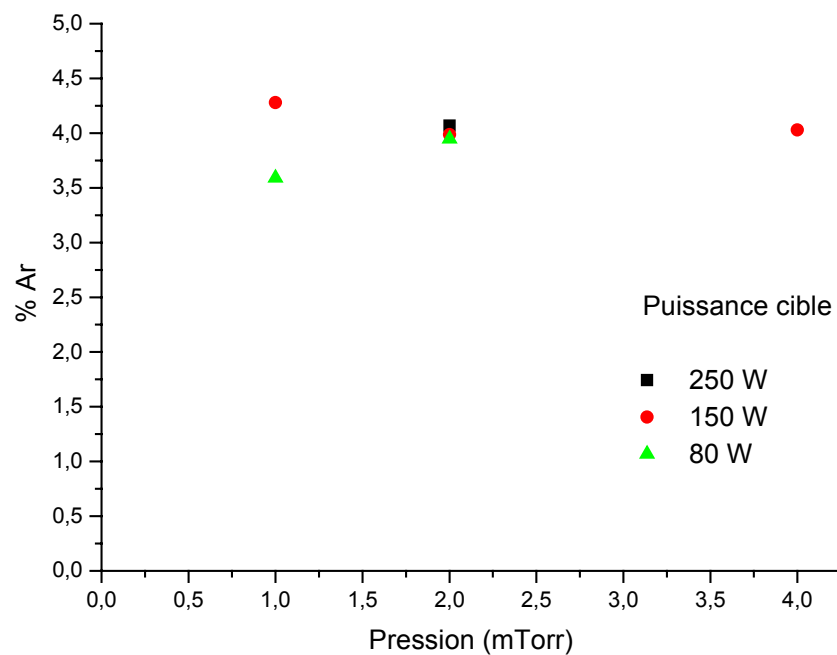


Figure 27 : Pourcentage d'argon dans le silicium en fonction de la pression pour différentes puissances appliquées à la cible de silicium.

3.2.2 Couches minces de carbure de bore

Nous avons étudié l'influence de deux paramètres de dépôt (pression et distance cathode-échantillon) sur la densité et la stœchiométrie des couches de carbure de bore. La figure 28 représente le nombre d'atomes par cm^3 de carbone et de bore en fonction de la pression pour différentes distances cible-échantillon. Une couche de pollution de surface de 6.10^{15} atomes. cm^{-2} de carbone a été soustraite du nombre d'atomes de carbone mesuré. Une variation de pression de 1 mTorr à 4 mTorr ne modifie pas significativement la densité et la stœchiométrie de la couche. Il en est de même pour une variation de la distance cible-échantillon de 6 cm à 10 cm.

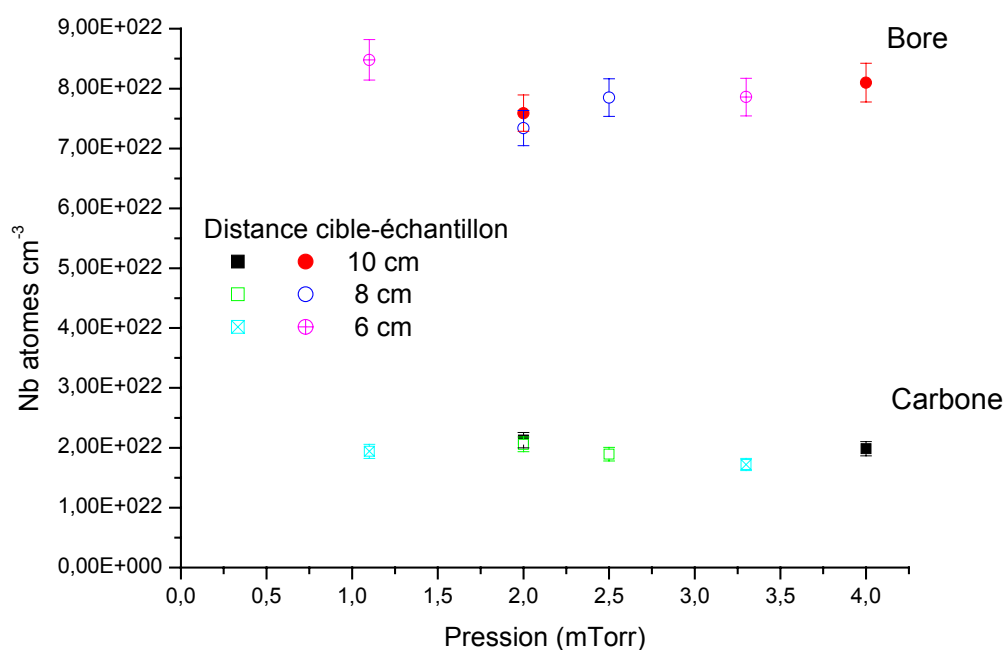


Figure 28 : Nombre d'atomes de bore en fonction de la pression pour différentes distances cathode-échantillon

4. Conclusion

Dans cette partie, les différentes méthodes de caractérisations des couches minces et des multicouches ont été présentées.

Nous nous sommes aussi intéressés aux compositions et aux contraintes des couches minces déposées. Le tableau 6 résume les mesures effectuées pour les paramètres de dépôts utilisés. La contrainte des couches de carbure de bore est beaucoup plus élevée que pour les autres matériaux. Les densités des couches de silicium, molybdène et scandium sont proches des densités théoriques. Les couches de carbure de bore sont peu denses.

Nous avons constaté que la variation des paramètres de dépôts ne modifie pas significativement les propriétés mesurées.

	Scandium	Molybdène	Silicium	Carbure de Bore
Contrainte	-470 MPa	-300 MPa	-420 MPa	-4050 MPa
Densité	2,8 g.cm ⁻³	10,1 g.cm ⁻³	2,1 g.cm ⁻³	1,8 g.cm ⁻³
Remarques	Fer (430 ppm) Tantale(<1000ppm)	Pas d'impuretés détectées	4% d'argon	Stoechiométrie : 2,9 Ar 3%

Tableau 6 : Bilan des mesures des couches minces

Liste des figures du chapitre III :

Figure 1 : Schéma de principe du réflectomètre GRX1 en X rasants	56
Figure 2 : Courbe de réflectivité en X rasants d'une multicouche Mo/Si.....	57
Figure 3 : Courbes de réflectométrie simulées en X rasants d'une multicouche Mo/Si de 20 périodes en fonction de la rugosité (σ) à chaque interface. Les courbes ont été décalées en ordonnée pour plus de visibilité.....	58
Figure 4 : Simulation des courbes de réflectivité d'une multicouche Mo/Si avec une variation d'épaisseur aléatoire (ν).....	59
Figure 5 : Courbes de réflectométrie simulées de réflectométrie en X rasants avec une variation continue d'épaisseurs. L'épaisseur varie linéairement (de pente g) dans l'empilement.	60
Figure 6 : Spectre de réflectivité en X rasants pour une multicouche B ₄ C/Mo/Si. La courbe théorique a été simulée à partir des paramètres du tableau 2	63
Figure 7 : Réflectométrie en X rasant d'une couche de silicium sur un substrat de silicium ou de germanium	64
Figure 8 : Réflectométrie en X rasant d'une couche de carbure de bore sur un substrat de silicium ou d'arséniure de galium	64
Figure 9 : Anneaux de Newton sur un substrat de silicium seul (a) et après dépôt d'une couche de carbure de bore (b).....	66
Figure 10 : Schéma de principe de l'analyse RBS.....	68
Figure 11 : Spectre simulé d'un échantillon de Molybdène de 60 nm d'épaisseur. L'énergie des He ⁴⁺ incidents est de 2000 keV.....	69
Figure 12 : Flux mesuré en fonction de l'énergie avec les trois monochromateurs	73
Figure 13 : Schéma de la chambre de mesure de la ligne BEAR	74
Figure 14 : Degrés de polarisation rectiligne de la ligne Bear en fonction de l'énergie pour différentes tailles de fentes.	75
Figure 15 : Relation entre l'angle réel sous lequel s'effectue la mesure, le tilt (Φ_A) et l'angle du détecteur(Θ_M).....	77
Figure 16 : Mesures des courants sur la photodiode I ₁ (a gauche) et sur la grille (I ₂) pour le faisceau direct (en haut) et le faisceau réfléchi (en bas).....	78
Figure 17 : Evolution du faisceau direct normé (I ₁ /I ₂) de la ligne BEAR au cours d'une série de mesures.	79
Figure 18 : Spectre RBS d'un échantillon de silicium	81
Figure 19 : Nombre d'atomes de scandium en fonction de l'épaisseur.....	81
Figure 20 : Spectre RBS d'un échantillon de molybdène	82
Figure 21 : Nombre d'atomes de molybdène en fonction de l'épaisseur de la couche de molybdène.....	83
Figure 22 : Schéma de l'empilement pour l'étude des couches de silicium en RBS.....	83
Figure 23 : Courbes expérimentale et ajustée pour l'empilement composé d'une couche de molybdène (152 nm) et d'une couche de silicium (60 nm).	84
Figure 24 : Spectre RBS d'un échantillon de silicium. Une couche de molybdène a été intercalée entre le silicium et le substrat.	85
Figure 25 : Nombre d'atomes.cm ⁻² de silicium et d'argon en fonction de l'épaisseur de la couche.....	85
Figure 26 : Nombre d'atomes.cm ⁻² de carbone et de bore dans des échantillons de carbure de bore en fonction de l'épaisseur.	86

<i>Figure 27 : Pourcentage d'argon dans le silicium en fonction de la pression pour différentes puissances appliquées à la cible de silicium.</i>	<i>88</i>
<i>Figure 28 : Nombre d'atomes de bore en fonction de la pression pour différentes distances cathode-échantillon</i>	<i>89</i>

Références du chapitre III :

- [1] L. Nevot et al. « Characterization of X-UV multilayers by grazing incidence X-ray reflectometry » *Phys Appl* **23** 1675-1686 (1988).
- [2] E.Spiller, *Soft X-Ray Optics* (SPIE, Bellingham, Wash 1994).
- [3] F.Bridou et al. « Automatic characterization of layers stacks from reflectivity measurement. Application to the study of the validity conditions of the grazing X-rays reflectometry » *J. Opt. (Paris)*, **21** 183-191 (1990)
- [4] G.G. Stoney, *Proc. R. Soc. London Ser.*, **A82** (1909)
- [5] V. Quillet et al. « Absolute cross section measurement for H and D elastic recoil using 1 to 2.5 MeV ^4He ions, and for $^{12}\text{C}(\text{d,p})^{13}\text{C}$ and $^{16}\text{O}(\text{d,p})^{17}\text{O}$ nuclear reactions » *Nucl. Inst Meth Phys Res. B* **83**, 47-61 (1993)
- [6] S. Nannarone et al. « The BEAR Beamline at Elettra », *AIP Conference Proceedings* **708**, 450-453 (2004)
- [7] F. Borgatti et al. « The new BEAR beamline : a short presentation » *elettra news* **47** (2003), [http://www.elettra.triestre.it/science/eletranews/volume 47/en117.html](http://www.elettra.triestre.it/science/eletranews/volume%2047/en117.html).
- [8] L.Pasquali et al. « The UHV Experimentale Chamber For Optical Measurements (Reflectivity and absorption) and Angle Resolved Photoemission of the Bear Beamline at ELETTRA » *AIP Conference Proceedings* **705**, 1142-1145 (2004)

Chapitre IV : Amélioration de la réflectivité autour de 30 nm

1. Etat de l'art

La première utilité des miroirs multicouches est d'augmenter la réflectivité dans les régions de longueurs d'onde et d'angle d'incidence où la réflectivité des simples couches est faible. Dans les régions de longueurs d'onde où il existe des matériaux non absorbants, la multicouche constituée d'un empilement périodique de deux matériaux d'épaisseur égale au quart de la longueur d'onde est la meilleure solution pour avoir la réflectivité maximale. Dans ce cas, les ondes réfléchies à chaque interface s'additionnent en phase. Cependant dans le domaine XUV les matériaux sont tous absorbants. L'absorption a pour effet d'atténuer l'onde incidente réduisant ainsi la réflectivité.

Par la suite, nous appellerons multicouche standard une multicouche constituée d'un empilement périodique de deux matériaux. La première idée pour augmenter la réflectivité est de réduire l'épaisseur du matériau le plus absorbant et d'augmenter l'épaisseur du moins absorbant [1]. Ainsi l'onde pénètre plus profondément dans l'empilement. Cette profondeur de pénétration est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption moyen de l'empilement. Un nombre plus important de périodes contribue à la réflectivité ce qui augmente celle-ci. Cependant, la diminution de l'épaisseur de l'absorbant réduit l'efficacité de chaque période. En effet, quand l'épaisseur de l'absorbant tend vers zéro, la réflectivité d'une monocouche tend aussi vers zéro car il existe alors un déphasage de 180° entre les ondes réfléchies à la surface et les ondes réfléchies sur le fond. Les ondes ne sont plus toutes réfléchies en phase. On définit le rapport cyclique (noté γ) comme le rapport de l'épaisseur du matériau le plus absorbant à l'épaisseur d'une période.

La figure 1 représente le rapport cyclique optimum en fonction du nombre de périodes de l'empilement pour une multicouche B_4C/Si . Pour un nombre de périodes donné ce rapport a été optimisé pour obtenir la réflectivité optimale à $\lambda=32$ nm. Le rapport cyclique diminue quand le nombre de couches augmente. Pour un nombre de couches donné, le rapport cyclique optimum est obtenu par un compromis entre l'augmentation de la réflectivité par réduction de l'absorption (diminution du rapport cyclique) et diminution de la réflectivité par la diminution de l'efficacité de la période (déphasage moins adapté).

A partir d'un certain nombre de couches le rapport cyclique reste constant. Ce plateau est atteint quand l'épaisseur de l'empilement est grande devant l'épaisseur de pénétration de l'onde. Le rapport cyclique optimum pour un nombre de périodes infini (c'est à dire pour une épaisseur totale très grande devant l'épaisseur de pénétration de l'onde), peut être déterminé par l'équation 1 de Vinogradoff et Zeldovich [2]. Le rapport cyclique obtenu pour 40 périodes sur la figure 1 est en accord avec l'équation 1.

$$\tan(\pi\gamma) = \pi \left(\gamma + \frac{n_2 k_2}{m k_1 - n_2 k_2} \right) \quad \text{Équation 1}$$

où (n_1, k_1) sont les parties réelle et imaginaire de l'indice du matériau le plus absorbant, (n_2, k_2) les parties réelle et imaginaire du matériau le moins absorbant et γ le rapport cyclique.

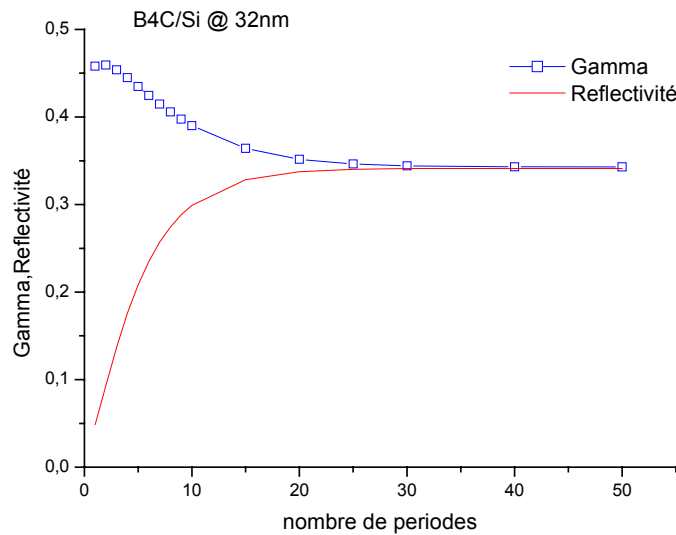


Figure 1 : Réflectivité et rapport cyclique en fonction du nombre de périodes pour une multicouche B₄C/Si à $\lambda = 32$ nm

Sur la figure 2 sont représentées la réflectivité et l'absorption d'une bicouche en fonction du nombre de périodes de l'empilement. La réflectivité et l'absorption sont calculées pour le rapport cyclique (γ) optimum trouvé sur la figure précédente. On constate que l'efficacité de la bicouche diminue quand on augmente le nombre de périodes car les ondes ne sont plus toutes réfléchies en phase.

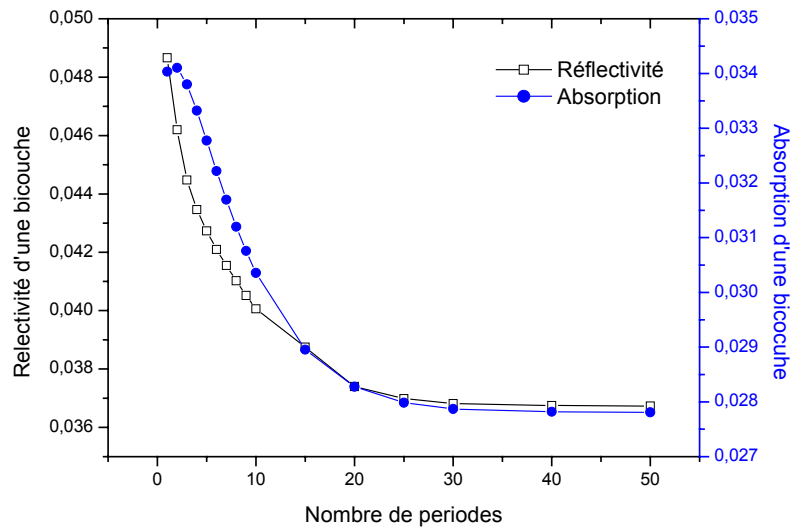


Figure 2 : Réflectivité et absorption d'une bicouche de B_4C/Si à $\lambda=32$ nm en fonction du nombre de périodes.

Cette courbe suggère aussi que l'empilement optimum pour une multicouche n'est pas périodique mais quasi-périodique. Dans l'empilement optimum, l'épaisseur du matériau absorbant diminue quand on se rapproche de la surface [3].

M. Yamamoto a proposé une méthode graphique pour représenter l'évolution de la réflectivité en fonction des épaisseurs des couches (chapitre I). Il a défini en 1989 des règles permettant d'optimiser la réflectivité [4]. Quand le nombre de couches augmente la réflectivité atteint une spirale limite. Pour pouvoir atteindre la spirale limite la plus grande possible et donc la réflectivité la plus élevée, les épaisseurs de chaque matériau doivent être optimisées pour que le changement d'un matériau à l'autre s'effectue sans rupture de pente. Il obtient ainsi une structure quasi-périodique où chaque épaisseur a été optimisée.

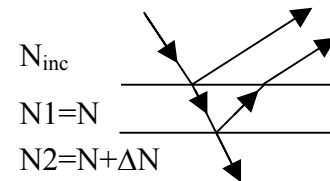
En 2000 Singh et Braat [5] ont poursuivi cette idée de multicouches quasi-périodiques en incorporant d'autres matériaux, dits espaceurs, dans l'empilement. L'ajout d'un troisième ou d'un quatrième matériau plus absorbant (Ru, Rh, Pd) dans un empilement standard (Mo/Si) permet un gain relatif en simulation de 3 % pour la réflectivité pour des longueurs d'onde voisines de 13 nm. Le profil d'épaisseur optimisé montre que l'épaisseur du troisième (quatrième) matériau reste très faible près de la surface et augmente en se rapprochant du substrat.

Boher, Hennet et Houdy ont montré en 1990, par des simulations et expérimentalement, que l'ajout d'un troisième matériau dans un empilement périodique permet d'augmenter la réflectivité pour des longueurs d'ondes entre 1,3 nm et 6,8 nm [6]. Ils ont défini des critères permettant d'optimiser la réflectivité pour un espaceur donné à une longueur d'onde :

- Les deux autres matériaux ont des performances (réflectivité, stabilité, réactivité) équivalentes vis-à-vis de l'espaceur dans des multicouches « standard ». C'est à dire que la réflectivité de la multicouche utilisant un des matériaux absorbant avec l'espaceur, a une réflectivité similaire à celle d'une multicouche utilisant l'autre matériau.
- Un des matériaux est plus absorbant et l'autre à un fort contraste d'indice avec l'espaceur.
- Dans une période, le matériau le plus absorbant est déposé sur l'espaceur.

Pour les longueurs d'onde supérieures à 50 nm, J. Larruquert [7][8] a développé une théorie permettant d'optimiser la réflectivité pour des multicouches quasi-périodiques comprenant plus de deux matériaux. La réflectivité d'une bicouche dans le cas particulier où la variation d'indice entre couches est faible ($|\Delta N| \ll |N|$ i.e. $|\Delta n|$ et $|\Delta k| \ll |N|$) peut se mettre sous la forme :

$$R = R_{inc,1} - \frac{4}{|N_{inc} + 4|^4} \operatorname{Re} \left[\frac{Z}{N} \Delta N \exp \left(\frac{4\pi i N x}{\lambda} \right) \right] \quad \text{Équation 2}$$



où $Z = N_{inc} \times N \times (N_{inc}^{*2} - N^{*2})$ et $N = n + i k$

N_{inc} , $N1$, $N2$ sont respectivement les indices du milieu incident, du milieu 1 et du milieu 2. x est l'épaisseur de la couche du milieu 1. N_{inc}^* et N^* sont les complexes conjugués de N_{inc} et N .

La dérivée première de la réflectivité pour une bicouche permet d'obtenir les épaisseurs de l'optimum :

$$\begin{aligned} \tan(\phi_{\max 1}) &= -\frac{\Delta n_1 A + \Delta k_1 B}{\Delta n_1 B - \Delta k_1 A} \\ \tan(\phi_{\max 2}) &= \frac{\Delta n_2 \Delta k_1 + \Delta k_2 \Delta n_1}{\Delta n_1 \Delta n_2 - \Delta k_1 \Delta k_2} \end{aligned} \quad \text{avec} \quad \begin{aligned} A &= (n_{\text{inc}}^2 + k_{\text{inc}}^2 + n^2 + k^2) \times (n_{\text{inc}} \times k - k_{\text{inc}} \times n) \\ B &= (n_{\text{inc}}^2 + k_{\text{inc}}^2 + n^2 + k^2) \times (n_{\text{inc}} \times n + k_{\text{inc}} \times k) \\ \Delta N_1 &= N_2 - N_1 \\ \phi_{\max 1} &= 4\pi n_{\text{max}1} / \lambda \\ x_{\max 1} &= \text{épaisseur d'une couche du milieu 1 permettant la réflectivité optimale} \end{aligned}$$

En effectuant le même calcul pour une tricouche, Larruquert montre que la réflectivité obtenue est supérieure à la réflectivité d'une bicouche.

Pour que l'optimum de la réflectivité soit un maximum, la dérivée seconde doit être négative. Cette condition donne une règle de sélection dans le choix des matériaux :

$$\Delta n \times A + \Delta k \times B > 0$$

Cette règle de sélection peut être exprimée plus simplement de manière graphique [9]. Les indices de chacun des matériaux sont représentés dans un plan complexe. La condition est satisfaite quand nous tournons en allant du matériau i au matériau $i+1$ dans le sens des aiguilles d'une montre. Pour obtenir une augmentation de la réflectivité importante, le polygone ainsi formé doit être le plus grand possible.

Cette théorie n'est valable que pour des longueurs d'onde où les matériaux sont très absorbants. Néanmoins, J. Larruquert a donné quelques exemples de multicouches quasi-périodiques à plus de deux matériaux pour les longueurs d'onde 30,4 nm et 50 nm. Ces multicouches présentent en simulation des réflectivités supérieures à celles des multicouches standards.

L'objectif de notre travail décrit dans ce chapitre est d'étudier la possibilité d'augmenter la réflectivité des multicouches par rapport aux multicouches standards. Nous avons choisi d'étudier des empilements **périodiques** constitués de **trois matériaux**.

Ce choix a été motivé par deux aspects :

- L'empilement quasi-périodique présente deux difficultés majeures pour la réalisation des optiques. La première est la nécessité d'étalonner l'épaisseur de chacune des couches en tenant compte de l'interdiffusion. La deuxième est le manque de moyen de caractérisation simple de ces multicouches. En effet, le spectre de réflectométrie en X rasants à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche quasi-périodique est difficilement ajustable à l'aide d'une courbe théorique ce qui ne permet pas une détermination précise des épaisseurs des couches composant l'empilement. De plus, l'augmentation de la réflectivité avec un empilement quasi-périodique par rapport à une multicouche standard nous semble faible par rapport à ces difficultés de réalisation.

- Nous avons choisi d'étudier un empilement constitué de trois matériaux car l'augmentation de la réflectivité est importante lors de l'ajout d'un troisième matériau et elle est bien moins importante lors de l'ajout d'un quatrième matériau [5][9].

2. Multicouches périodiques à trois matériaux

2.1. Choix des matériaux

Pour sélectionner les matériaux nous nous sommes basés sur l'état de l'art des multicouches déjà étudiées dans la gamme 20-40 nm. Cette sélection prend en compte la réflectivité et la stabilité des différents matériaux.

Nous avons sélectionné quatre matériaux (Si, Mo, B_4C , Si_3N_4) pour produire des multicouches à plus de deux matériaux. Ce choix de matériaux vérifie les deux premières conditions de Boher [6]. En effet, le carbure de bore, le molybdène ou le nitrure de silicium présentent des performances expérimentales comparables en multicouches binaires avec le silicium comme espaceur. Ces trois matériaux ont aussi un fort contraste d'indice avec le silicium.

2.2. Optimisation de la réflectivité

Avec les quatre matériaux sélectionnés, on peut former quatre triplets notés (B_4C ; Mo; Si), (B_4C ; Si_3N_4 ; Si), (Si_3N_4 ; Mo; Si) et (B_4C ; Mo; Si_3N_4). Pour chaque triplet, l'ordre et la nature du dernier matériau ont été étudiés : il y a donc six structures possibles par triplet. Par exemple pour le triplet (B_4C ; Mo; Si), on peut réaliser six multicouches B_4C /Mo/Si, B_4C /Si/Mo, Si/ B_4C /Mo, Si/Mo/ B_4C , Mo/Si/ B_4C et Mo/ B_4C /Si. Sur la figure 3 est représentée la multicouche B_4C /Mo/Si. La première couche déposée sur le substrat est le silicium. L'empilement se termine par une couche de carbure de bore.

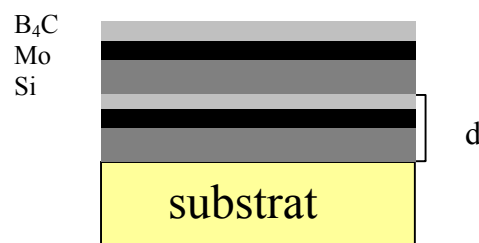


Figure 3 : Schéma de l'empilement B_4C /Mo/Si

Pour chacune des 24 combinaisons, l'épaisseur des trois matériaux a été optimisée pour avoir la réflectivité maximale à la longueur d'onde désirée. Nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à la longueur d'onde de 32 nm. L'optimisation s'effectue sous un programme écrit sous Matlab. La réflectivité est calculée par la méthode itérative (chapitre 1). Les indices des matériaux sont obtenus à partir du site du CXRO [10][11][12][13]. Une représentation graphique de ces indices est donnée figure 4 à une longueur d'onde de 32 nm.

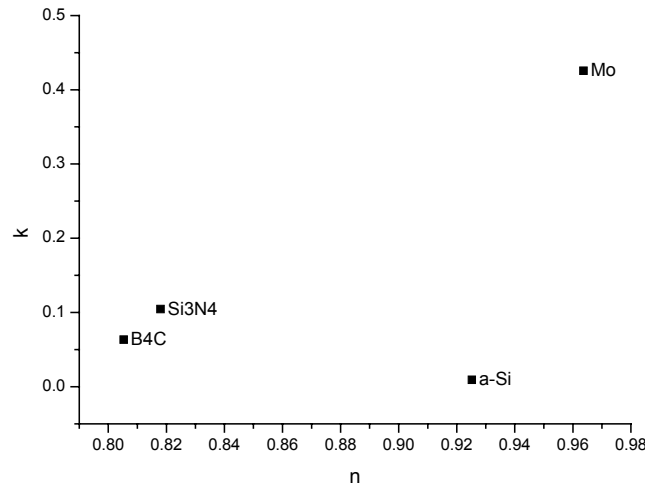


Figure 4 : Indice à 32 nm ($\tilde{N}=n+ik$)

Chaque multicouche est composée d'un empilement périodique de quarante périodes. Dans ce cas, l'épaisseur de pénétration de l'onde est petite devant l'épaisseur de l'empilement. La réflectivité n'est pas limitée par le nombre de périodes. Dans un premier temps, les interfaces entre les matériaux sont considérées comme parfaites c'est à dire qu'on suppose qu'il n'y a pas de rugosité ni de formation d'un composé mixte aux interfaces. La méthode d'optimisation se fait avec la fonction « fmincon » de Matlab. Le programme permet d'optimiser la réflectivité pour des multicouches périodiques composées de deux, trois, ou quatre matériaux. La polarisation et l'angle d'incidence peuvent être choisis librement. Dans un premier temps, les optimisations ont été réalisées sous incidence normale. L'épaisseur de chaque couche est contrainte à rester inférieure à la moitié de la longueur d'onde. De l'ordre de vingt itérations sont nécessaires pour converger vers une solution. Ceci nécessite cent vingt calculs de la fonction calculant la réflectivité (avec un Pentium 2Ghz ce calcul prend 30s). La figure 5 montre la réflectivité obtenue pour chaque itération.

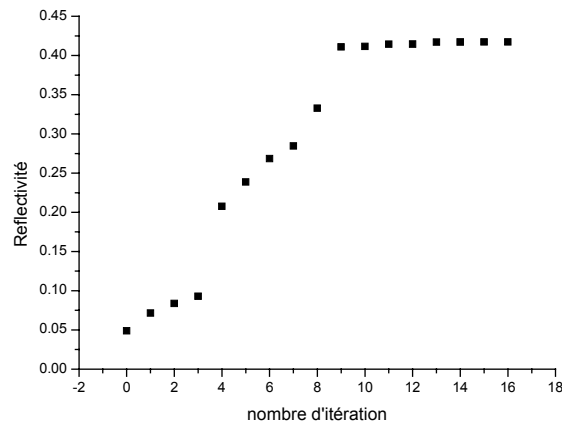


Figure 5 : Réflectivité obtenue en fonction du nombre d'itérations

Cette méthode pouvant donner comme solution des minimums locaux, le programme effectue une variation des conditions initiales et sélectionne la réflectivité maximale. Les valeurs initiales des trois épaisseurs sont identiques. Les trois épaisseurs varient de zéro à la moitié de la longueur d'onde d'optimisation. La réflectivité optimale en fonction de l'épaisseur initiale des trois matériaux est représentée sur la figure 6.

Nous avons vérifié notre programme d'optimisation en calculant la réflectivité pour toutes les épaisseurs possibles des trois matériaux. L'optimum de ce calcul donne les mêmes épaisseurs et la même réflectivité que le programme développé.

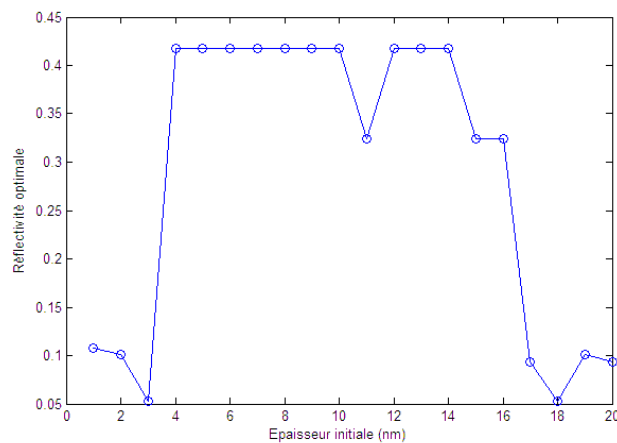


Figure 6: Réflectivité optimale obtenue en fonction des valeurs initiales de l'épaisseur des matériaux.

Sur le tableau 1 sont représentées les épaisseurs optimisées des matériaux pour obtenir la réflectivité maximum pour le triplet (B_4C ; Mo; Si) à la longueur d'onde 32 nm. Les six multicouches, correspondant aux six possibilités pour le triplet (B_4C ; Mo; Si), sont rangées dans deux colonnes. Dans la colonne de gauche, l'addition du troisième matériau augmente la réflectivité : c'est l'ordre optimal. Dans la colonne de droite, l'addition n'augmente pas la réflectivité et l'optimisation donne une épaisseur nulle pour l'un des matériaux. A chaque ligne du tableau correspond une couche qui termine l'empilement. Par exemple, la première ligne correspond à l'optimisation de la multicouche se terminant par une couche de carbure de bore. Nous pouvons voir que la dernière couche qui donne la meilleure réflectivité est le carbure de bore puis le molybdène et ensuite le silicium. Nous pouvons aussi constater que pour chaque couche finale, l'ajout d'un troisième matériau dans le « bon ordre » induit une augmentation importante de la réflectivité. Pour les multicouches standards le maximum de réflectivité est obtenu pour la multicouche B_4C/Si . Une réflectivité de 34,1% est obtenue.

Ordre optimal			Ordre non optimal		
Structure	Epaisseur (nm)	R (%)	Structure	Epaisseur (nm)	R (%)
$B_4C/Mo/Si$	4,1/2,2/11,3	42,0	$B_4C/Si/Mo$	6,1/11,6/0	34,1
Mo/Si/ B_4C	2,4/11,6/3,6	37,0	Mo/B_4C/Si	3,2/0/14,2	30,5
Si/ B_4C/Mo	11,5/3,8/2,3	34,3	Si/Mo/B_4C	11,7/0/5,9	26,7

Tableau 1 : Réflectivité à $\lambda=32$ nm et l'épaisseur des couches pour le triplet (B_4C ; Mo; Si)

L'ajout du molybdène entre le carbure de bore et le silicium permet d'augmenter la réflectivité jusqu'à 42% à $\lambda=32$ nm. Alors que l'ajout du molybdène entre le silicium et le carbure de bore ne provoque pas d'augmentation. On constate donc que l'ordre de l'ajout du troisième matériau a une grande importance. Ceci est illustré sur la figure 7. Sur cette figure est représentée en ligne continue la réflectivité d'un multicouche B_4C/Si standard et en ligne pointillée la réflectivité de la multicouche à trois matériaux optimisée ($B_4C/Mo/Si$). Les points représentent la même multicouche à trois matériaux mais dans l'ordre inverse ($Si/Mo/B_4C$). Une augmentation relative de 23 % est observée lors de l'ajout dans le « bon ordre » et une chute de 63 % quand l'ajout a lieu dans la « mauvais ordre ».

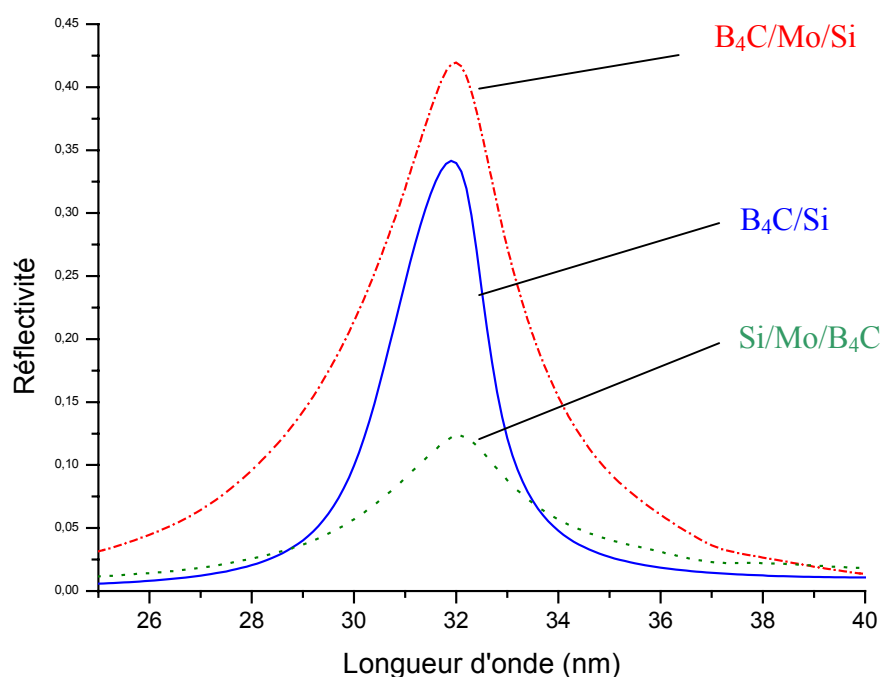


Figure 7 : Réflectivités calculées de la multicouche standard optimisée B₄C/Si (ligne continue), de la multicouche optimisée à trois matériaux B₄C/Mo/Si (segments) et de la multicouche non optimisée faite du même empilement mais dans l'ordre inverse Si /Mo/B₄C (points).

Dans la première colonne du tableau 2 est représenté le meilleur résultat pour chacun des triplets et l'augmentation relative de la réflectivité par rapport à une multicouche standard. Dans la deuxième colonne le meilleur résultat pour une multicouche standard est montré. On constate pour chaque triplet que l'ajout d'un troisième matériau augmente la réflectivité. Cette augmentation est en relation avec le contraste d'indice entre le troisième matériau et les matériaux de la multicouche standard (figure 4). En effet, pour la multicouche standard B₄C/Si, l'ajout du molybdène qui a un fort contraste d'indice avec le B₄C et Si, augmente la réflectivité de 23% (en relatif). Tandis que l'ajout de Si₃N₄, qui possède un faible contraste d'indice avec le B₄C, l'augmentation n'est que de 2,3%. Pour la multicouche Mo/Si l'ajout de B₄C (fort contraste d'indice) augmente la réflectivité de 37,6% tandis que l'ajout de Si₃N₄ n'entraîne qu'une augmentation de 18%.

Nous pouvons constater que pour les trois premières multicouches présentées dans le tableau 2, la règle de sélection présentée par Larruquert et le critère de Boher sont satisfaits. Cependant, pour le dernier triplet (B₄C; Mo; Si₃N₄), la structure optimale B₄C/Mo/Si₃N₄ ne satisfait pas ces deux règles. Ceci tend à montrer que ces règles ne sont pas valides pour des longueurs d'onde autour de 30 nm. Ceci n'est pas trop surprenant. En effet, le critère de Boher ne découle que d'une étude en simulation particulière et n'est pas vérifié par des calculs théoriques. Tandis que la démonstration de Larruquert n'est valide que pour des longueurs d'onde supérieures à 50 nm où les matériaux sont très absorbants.

Dans le tableau 3, l'optimisation des épaisseurs et les réflectivités obtenues pour les vingt quatre possibilités sont listées. En gras est représenté l'empilement optimal pour chaque triplet. Dans la première colonne, les matériaux sont dans l'ordre défini par Larruquert, tandis que dans deuxième colonne l'ordre est inversé. On constate que quels que soient le triplet et la couche qui termine l'empilement, l'ajout d'un troisième matériau augmente la réflectivité.

Multicouches à trois matériaux				Multicouches Standard		
Structure	Epaisseurs (nm)	R (%)	Augmentation relative	Structure	Epaisseurs (nm)	R (%)
B ₄ C/Mo/Si	4,1/2,2/11,3	42,0	23,0	B ₄ C/Si	6,1/11,6	34,1
Si ₃ N ₄ /Mo/Si	2,7/2,5/12,3	36,2	18,4	Mo/Si	3,2/14,2	30,5
B ₄ C/ Si ₃ N ₄ /Si	4,4/1,8/11,5	34,9	2,3	B ₄ C/Si	6,1/11,6	34,1
B ₄ C/Mo/ Si ₃ N ₄	5,9/6,2/6,6	16,1	28,8	B ₄ C/Mo	7,0/8,9	12,5

Tableau 2 : Réflectivité à $\lambda=32$ nm et les épaisseurs optimales des couches.

matériaux (bon ordre)	R	matériaux (mauvais ordre)	R
B4C(11,31)/Mo(2,24)/Si(4,07)	41,97	B4C(6,09)/Si(11,6)/Mo(0)	34,13
Si(11,47)/B4C(3,77)/Mo(2,33)	34,31	Si(11,7)/Mo(0)/B4C(5,93)	26,68
Mo(2,41)/Si(11,56)/B4C(3,62)	36,97	Mo(3,20)/B4C(0)/Si(14,16)	30,52
Si3N4(2,65)/Mo(2,50)/Si(12,32)	36,15	Mo(3,17)/Si3N4(0)/Si(14,16)	30,52
Si(12,51)/Si3N4(2,32)/Mo(2,59)	30,1	Si3N4(0)/Si(14,11)/Mo(3,20)	26,45
Mo(2,69)/Si(12,61)/Si3N4(2,15)	33,28	Si(14,11)/Mo(3,20)/Si3N4(0)	26,45
B4C(4,43)/Si3N4(1,83)/Si(11,47)	34,91	B4C(6,09)/Si(11,66)/Si3N4(0)	34,13
Si3N4(3,42)/Si(11,55)/B4C(2,77)	29,97	Si3N4(0)/B4C(6,09)/Si(11,66)	34,13
Si(11,55)/B4C(4,21)/Si3N4(1,92)	27,44	Si(11,77)/Si3N4(0)/B4C(5,93)	26,68
Si3N4(3,62)/Mo(5,92)/B4C(10,03)	15,31	B4C(5,87)/Mo(6,22)/Si3N4(6,64)	16,06
B4C(6,98)/Si3N4(0)/Mo(8,89)	12,47	Si3N4(0)/B4C(6,98)/Mo(8,89)	12,47
Mo(6,52)/B4C(0,19)/Si3N4(13,01)	12,01	Mo(6,52)/Si3N4(0,19)/B4C(13,01)	12,01

Tableau 3 : Réflectivités à $\lambda = 32$ nm et épaisseurs optimales pour les 24 combinaisons possibles

2.3. Effet du nombre de périodes de l'empilement.

Dans le paragraphe précédent, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des multicouches constituées de 40 périodes. L'épaisseur totale de l'empilement est alors très grande devant l'épaisseur de pénétration de l'onde. Un certain nombre de périodes ne participe pas à la réflectivité. Le nombre de périodes peut alors être réduit. La réduction du nombre de périodes a plusieurs intérêts. Elle permet de réduire le temps de dépôt nécessaire à la fabrication des multicouches, réduisant ainsi les risques de dérive des différents paramètres du dépôt. La réduction du nombre de périodes permet de réduire aussi le risque de décollement dû à la contrainte totale de la multicouche. Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'influence du nombre de périodes sur la réflectivité de la multicouche.

L'optimisation de la réflectivité en fonction du nombre de périodes est donnée figure 8 pour la multicouche à trois matériaux $B_4C/Mo/Si$ et pour la multicouche standard B_4C/Si . Pour un nombre de périodes donné, les épaisseurs des trois matériaux ont été optimisées pour obtenir la réflectivité maximale à $\lambda=32$ nm. Sur le graphique du bas sont représentées les épaisseurs optimisées en fonction du nombre de périodes. Sur le graphique du haut est représentée la réflectivité optimale obtenue avec ces épaisseurs optimisées ainsi que la réflectivité optimale pour une multicouche standard B_4C/Si .

Nous pouvons constater sur cette figure que le nombre de périodes nécessaires pour obtenir 99% de la réflectivité maximale est moins important dans le cas de la multicouche à trois matériaux ($N=14$) que dans le cas de la multicouche standard ($N=22$); le nombre de couches (directement relié au nombre d'interfaces) pour atteindre 99% de la réflectivité maximale est approximativement le même dans les deux cas : 42 couches pour la multicouche à trois matériaux et 44 pour la multicouche standard. Cependant l'épaisseur totale est moins importante dans le cas de la multicouche à trois matériaux. L'absorption totale est donc moins importante et la réflectivité plus grande. En effet le grand avantage des multicouches à plus de deux matériaux est que cette structure permet d'introduire plus d'interfaces dans une épaisseur plus petite, ce qui permet plus de contribution à la réflectivité pour le même taux d'absorption.

Sur le graphique représentant les épaisseurs optimisées en fonction du nombre de périodes, on constate que, quand le nombre de couches augmente, les épaisseurs optimales des matériaux absorbants diminuent. C'est le même effet que celui décrit dans la première partie de ce chapitre (voir 3.1).

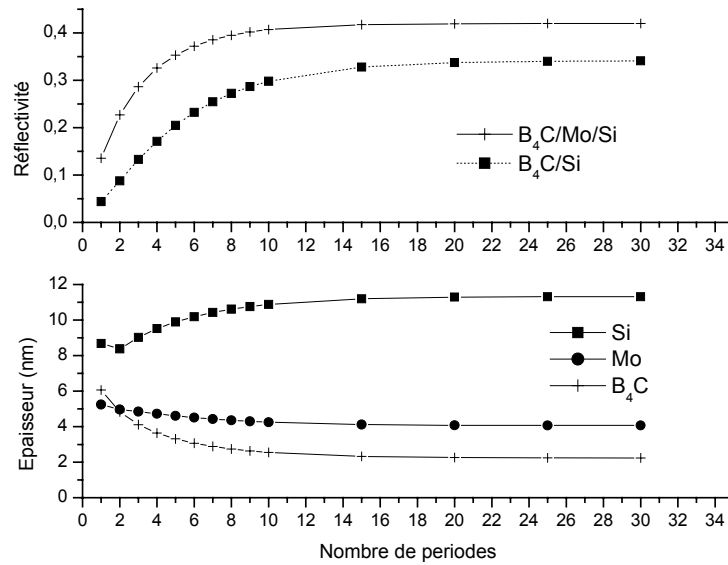


Figure 8 : En haut : réflectivité de la multicouche standard en B_4C/Si (carrés) et de la multicouche à trois matériaux en $B_4C/Mo/Si$ (croix). En bas : épaisseurs optimisées de la multicouche à trois matériaux.

2.4. Spirale de Yamamoto

Comme nous l'avons vu au chapitre I, la réflectivité peut être visualisée à l'aide de la représentation de Yamamoto. Sur la figure 9 est représentée la spirale de Yamamoto pour la multicouche périodique $B_4C/Mo/Si$ avec les épaisseurs optimales trouvées dans le paragraphe précédent, les points représentant les changements de matériaux. Pour les premières périodes, le changement de matériau s'effectue avec des ruptures de pente, mais à partir de la troisième période, il n'y a plus de rupture de pente. La réflectivité croît alors et atteint son cercle limite. La rupture de pentes est due à la non optimisation des épaisseurs pour chaque période. Une optimisation de chaque couche de la multicouche à trois matériaux aurait permis un gain en réflectivité faible (de l'ordre de 0,5%) et aurait compliqué la réalisation et surtout la caractérisation de cette multicouche. Sur la figure 10 est représentée la même multicouche mais dans l'ordre inverse ($Si/Mo/B_4C$) avec les mêmes épaisseurs que précédemment (noter que les échelles en abscisse et en ordonnée ont été modifiées par rapport à la figure 9 pour une meilleure visibilité). On constate que la spirale se recoupe et qu'ainsi le cercle tangent est beaucoup plus petit. La réflectivité est alors beaucoup moins grande.

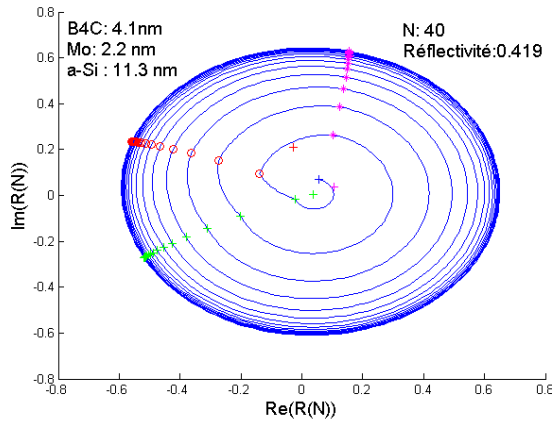


Figure 9 : Spirale de Yamamoto pour la multicouche B₄C/Mo/Si

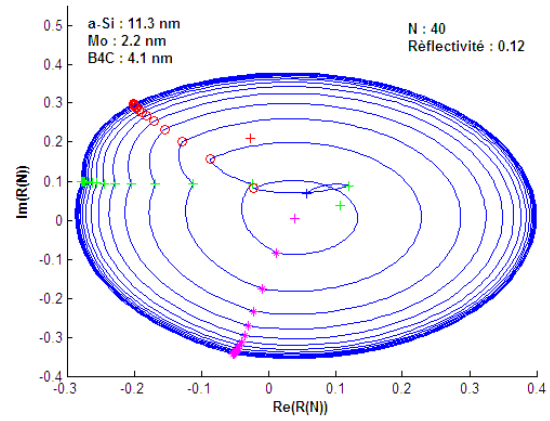


Figure 10 : Spirale de Yamamoto pour la multicouche Si/Mo/ B₄C

2.5. Optimisation de la dernière couche

La dernière couche de l'empilement joue un rôle important dans l'augmentation de la réflectivité comme nous l'avons vu dans le tableau 1. Pour le triplet (B₄C; Mo; Si), la réflectivité maximale était obtenue si l'empilement se terminait par du carbure de bore, l'épaisseur de la dernière couche de carbure de bore étant la même que l'épaisseur d'une couche de carbure de bore de l'empilement. Pour augmenter la réflectivité, l'épaisseur de cette dernière couche peut être optimisée. Pour la multicouche B₄C/Mo/Si l'épaisseur de la dernière couche et les épaisseurs de l'empilement périodique pour les trois matériaux ont été optimisées. Le programme optimise alors quatre variables : les épaisseurs des trois matériaux dans l'empilement périodique et l'épaisseur de la dernière couche.

Les résultats sont présentés dans le tableau 4. La réflectivité obtenue est comparée à la réflectivité obtenue pour l'empilement périodique sans optimisation de la couche de surface (entre parenthèses dans le tableau).

Comme on peut le voir, une épaisseur de 2,4 nm de silicium permet d'augmenter la réflectivité de 0,9 % soit une augmentation relative de 2 %. Une épaisseur de 2,2 nm de carbure de bore augmente la réflectivité de 3,1% par rapport au même empilement sans optimisation de la couche de surface, mais n'augmente la réflectivité que de 0,1% par rapport à l'empilement optimal périodique.

Couche de surface	a-Si	Mo	B4C
Epaisseurs optimisées	2,4 nm	2,8 nm	2,2 nm
Réflectivité (%)	42,8 (42,0)	37,19 (34,3)	42,1 (37,0)
Epaisseurs optimisées dans l'empilement			
B4C	3,8 nm	3,8 nm	4,6 nm
Mo	2,2 nm	2,2 nm	2,2 nm
a-Si	11,6 nm	11,6 nm	11,6 nm

Tableau 4 : Effet de la couche de surface pour le triplet (B4C;Mo;Si).

2.6. Effet d'une erreur d'épaisseur

Le contrôle des épaisseurs des couches s'effectue en utilisant la réflectométrie des rayons X rasants à $\lambda=0,154$ nm. Sur la figure 11 est représentée la simulation des courbes de réflectivité en X rasants en fonction de l'angle de rasance pour différentes épaisseurs du carbure de bore. La période totale et l'épaisseur du molybdène restent constantes. On constate qu'il existe très peu de différence entre les courbes calculées pour des épaisseurs de carbure de bore variant de 0 à 5 nm. Il est donc très difficile de réaliser un ajustement des courbes expérimentales de réflectivités, permettant d'obtenir les valeurs respectives des épaisseurs des couches. En fait, vis à vis de cette méthode d'analyse, tout se passe presque comme si les couches de silicium et de carbure de bore ne formaient qu'une seule couche de même indice et ne pouvaient ainsi être distinguées l'une de l'autre.

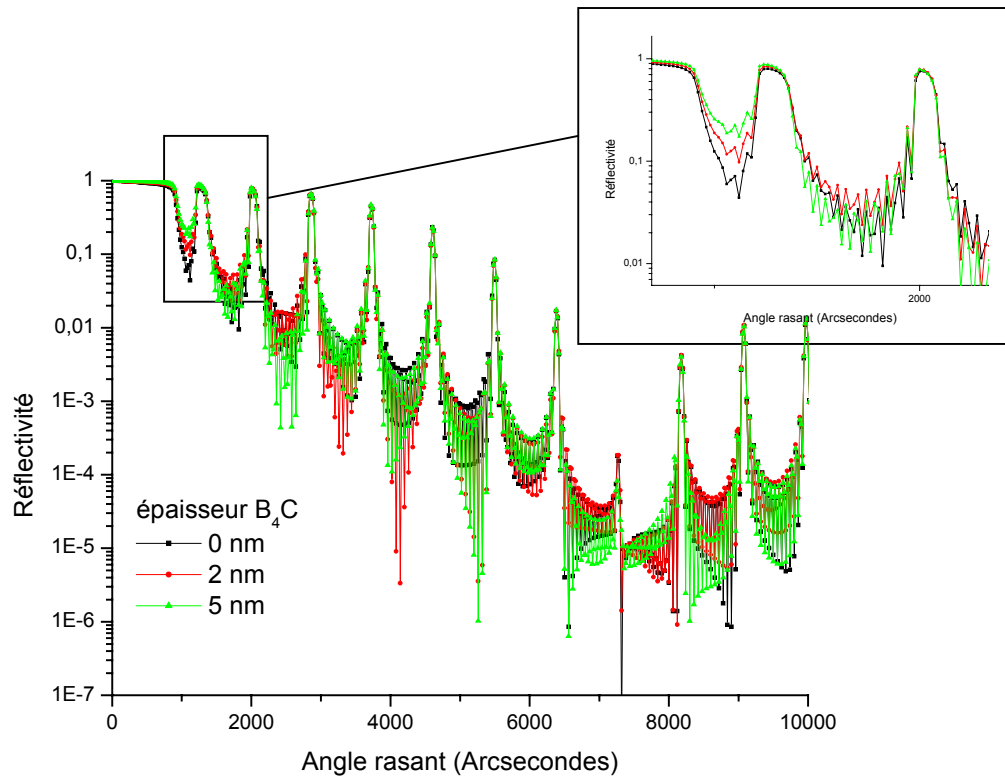


Figure 11 : Simulation de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche B₄C/Si/Mo pour différentes épaisseurs du carbure de bore (la période de l'empilement reste constante).

	δ (10^{-6})	k (10^{-7})
a-Si	7.12	1.62
Mo	28.6	20.4
B ₄ C	7.61	0.075

Tableau 5 : Indices tabulés ($\tilde{N}=1-\delta+i\times k$) du B₄C, Mo, a-Si à $\lambda=0,154$ nm

Cette difficulté est due, comme on peut le voir dans le tableau 5, au faible contraste d'indice entre le carbure de bore et le silicium à cette longueur d'onde de 0,154 nm. Les épaisseurs de la couche de carbure de bore et de la couche de silicium ne peuvent donc pas être déterminées avec une bonne précision par cette méthode.

Pour voir l'influence de cette indétermination de l'épaisseur relative du carbure de bore et du silicium sur la réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation nous avons simulé la réflectivité à $\lambda=32$ nm en fonction des épaisseurs du carbure de bore et du silicium (Figure 12). L'épaisseur du molybdène reste constante à 2,2 nm. Sur cette figure, on constate que la plage où la réflectivité reste élevée (supérieure à 40%) est large. Une variation de 2 nm sur l'épaisseur de silicium ou de carbure de bore n'entraîne pas une variation sur la réflectivité si la période totale et l'épaisseur du molybdène restent constantes. Cette variation possible sur les épaisseurs est très supérieure aux erreurs commises à partir des courbes d'étalonnage des matériaux simples.

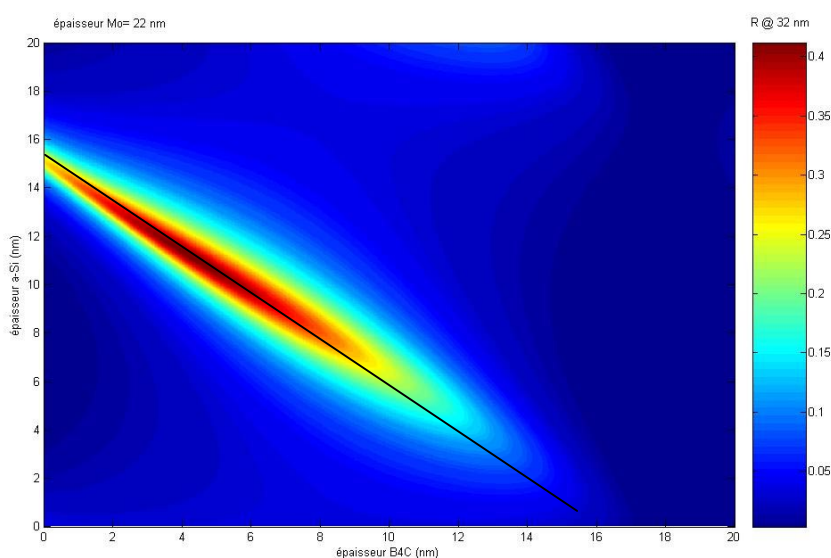


Figure 12 : Simulation de la réflectivité à $\lambda=32$ nm en fonction de l'épaisseur du carbure de bore et du silicium. L'épaisseur du molybdène est égale à 2,2 nm.

La période étant précisément déterminée par la mesure au réflectomètre, nous nous sommes intéressés à la variation de la réflectivité en fonction des épaisseurs à période constante. Sur la figure 13 sont représentées les variations de la réflectivité en fonction de l'épaisseur du molybdène et du silicium. La période totale valant 17,6 nm. Sur cette figure, nous constatons qu'une variation de l'épaisseur de molybdène de 0,5 nm entraîne une diminution de la réflectivité de 0,8%. Pour le silicium, une variation de 0,5 nm entraîne une diminution de 0,5%.

La plage d'épaisseurs pour laquelle la réflectivité reste élevée est large. On peut donc déposer cette multicouche périodique à trois matériaux et mesurer les épaisseurs par réflectomètre des rayons X rasants.

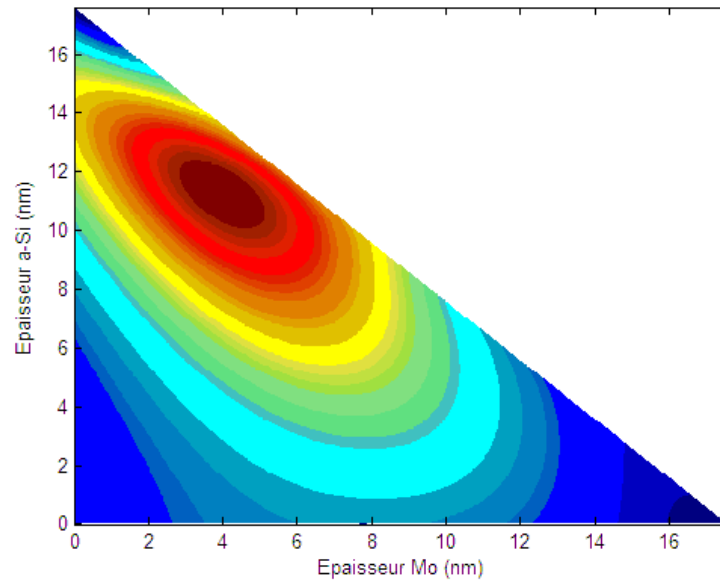


Figure 13: Simulation de la réflectivité à $\lambda=32$ nm en fonction de l'épaisseur du molybdène et du silicium. L'épaisseur de la période restante constante et égale à 17,6 nm.

2.7. Résumé

Nous avons étudié en simulation l'augmentation de la réflectivité par l'ajout d'un troisième matériau dans une multicouche périodique à deux matériaux. Quatre matériaux ont été sélectionnés (Si, B₄C, Mo, Si₃N₄). L'ajout d'un troisième matériau augmente la réflectivité par rapport à une multicouche standard, sous réserve d'être opéré dans un certain ordre.

La multicouche B₄C/Mo/Si présente la réflectivité théorique la plus élevée (42% à $\lambda=32$ nm). Cette réflectivité représente une augmentation relative de 23% par rapport à la réflectivité d'une multicouche standard de B₄C/Si. Le nombre de périodes nécessaires pour atteindre la réflectivité maximale est de 15. L'étude de l'optimisation de la couche de surface a montré que cette optimisation ne permet pas d'augmenter la réflectivité de manière significative.

Nous avons donc choisi d'étudier expérimentalement la multicouche périodique B₄C/Mo/Si avec 15 périodes. Les épaisseurs des couches visées sont celles obtenues par l'optimisation c'est à dire :

- B₄C : 4,1 nm
- Mo : 2,2 nm
- Si : 11,3 nm

Comme nous l'avons vu au paragraphe 2.5, l'optimisation de la dernière couche ne permet pas une augmentation significative de la réflectivité de l'empilement. Pour l'étude expérimentale, la dernière couche n'a pas été optimisée. L'empilement se termine donc par une couche de carbure de bore de 4,1 nm. Les résultats expérimentaux sont discutés dans le paragraphe suivant.

3. Résultats expérimentaux

Dans ce paragraphe nous discuterons de l'étude expérimentale de la multicouche $B_4C/Mo/Si$. Les mesures en réflectométrie en X rasants ainsi que les mesures à la longueur d'onde d'utilisation seront présentées. La réflectivité mesurée à $\lambda=32$ nm étant plus faible que la réflectivité espérée, nous discuterons des moyens possibles pour augmenter cette réflectivité expérimentale.

3.1. Multicouches à trois matériaux

Plusieurs multicouches périodiques à trois matériaux ont été réalisées et mesurées par réflectométrie à $\lambda=0,154$ nm. Sur la figure 14 sont représentés la courbe expérimentale de l'échantillon MP03209 (points) et l'ajustement de cette courbe (ligne). Nous pouvons constater que les pics de Bragg sont bien définis jusqu'au 11^{ème} ordre, ce qui confirme la très bonne périodicité de la structure et la faible rugosité des interfaces. Dans tableau 6, les différents paramètres de la multicouche obtenus par l'ajustement sont listés. La rugosité obtenue aux interfaces est de l'ordre de 0,4 nm. Les indices obtenus sont légèrement inférieurs aux indices tabulés à cette longueur d'onde. Les couches déposées sont moins denses.

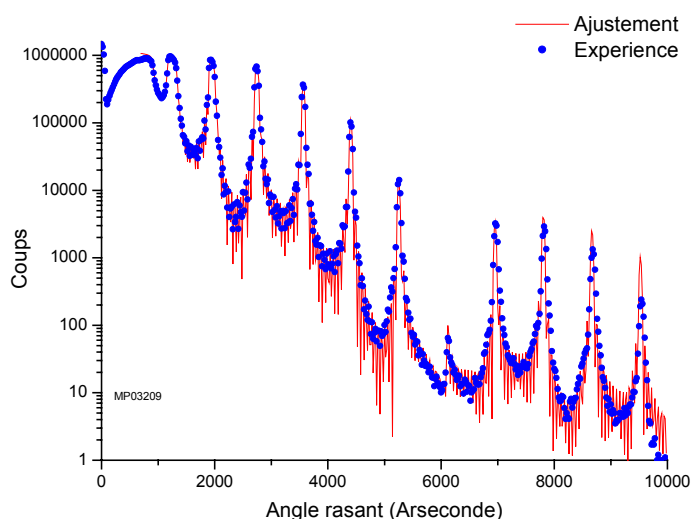


Figure 14 : Courbes de réflectivité en fonction de l'angle de rasance à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche de $B_4C/Mo/Si$ (MP03209) : courbe expérimentale (points) et courbe ajustée.

Les épaisseurs des couches trouvées par ajustement sont différentes des épaisseurs des couches visées. L'écart d'épaisseur entre l'épaisseur obtenue par ajustement et l'épaisseur visée est pour le molybdène de 0,5 nm et de 0,39 nm pour le carbure de bore. La période de l'empilement est de 18,36 nm. La période visée est de 17,6 nm. Cet écart de période décale la position du pic de réflectivité. Mais comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, l'écart des proportions des différents matériaux par rapport aux proportions idéales diminue faiblement la réflectivité.

Couches	Epaisseur visée (nm)	Epaisseur ajustée (nm)	Rugosité (nm)	Indice δ ($\times 10^{-6}$)	absorption k ($\times 10^{-6}$)
substrat		...	0,4	7,7	0,13
1-Si	11,3	10,8	0,4	7,5	0,13
2-Mo	2,2	2,7	0,4	26	1,7
3-B ₄ C	4,1	4,9	0,3	6,7	0,16

Tableau 6 : Paramètres de la multicouche B₄C/Mo/Si (MP03209) déduits de la mesure de réflectométrie en angle rasant à $\lambda=0,154$ nm.

Cette multicouche a été mesurée sur la ligne Bear du rayonnement synchrotron d'Elettra et sur la ligne SA 62 du rayonnement synchrotron du LURE.

La courbe expérimentale mesurée à Bear pour l'échantillon MP03209 est représentée sur la figure 15. La courbe en trait plein est la réflectivité calculée à partir des paramètres (épaisseurs et rugosités) obtenus lors de l'ajustement de la courbe de réflectivité en X rasants.

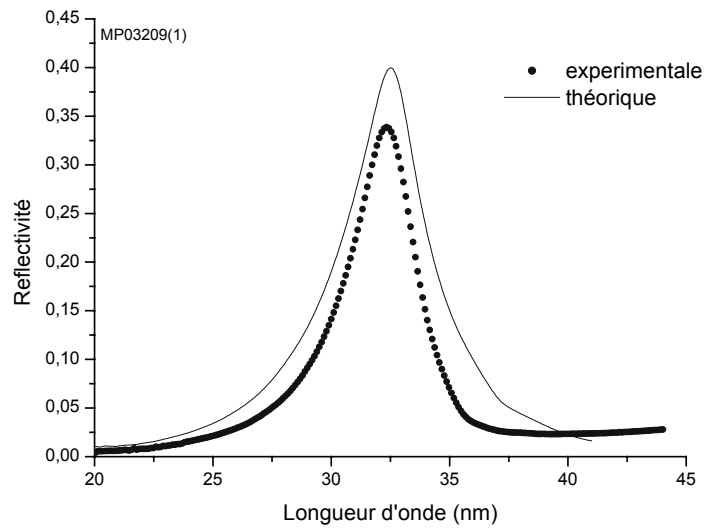


Figure 15 : Courbe expérimentale de la Multicouche B4C/Mo/Si (MP03209) mesurée sur la ligne Bear d'Elettra et la courbe théorique obtenue à partir des paramètres du tableau 6.

Le tableau 7 présente les épaisseurs obtenues à partir de la courbe d'ajustement pour les quatre multicouches fabriquées.

Les résultats des mesures de réflectivité sur les lignes de lumière SA62 et Bear sont donnés dans le tableau 8. Ces réflectivités ont été mesurées sous une incidence de 10° par rapport à la normale en polarisation S. Les échantillons ont été mesurés plusieurs fois, à des nombres de jours différents depuis leur fabrication. La dispersion des résultats expérimentaux est dans la barre d'erreur de 10% de la mesure de réflectivité sur les deux lignes de lumière quand les mesures ne sont pas effectuées dans le même run.

Nous pouvons constater une réflectivité comprise entre 32% et 34 %. Cette réflectivité reste élevée (supérieure à 32 %) après plus d'un an et demi.

En comparant le tableau 7 et le tableau 8, nous pouvons remarquer que la bande passante augmente en fonction de l'épaisseur du molybdène. En effet, avec une épaisseur de molybdène de 2,2 nm, l'empilement a une bande passante de 2,7 nm tandis qu'avec une épaisseur de 2,8 nm, la bande passante est comprise entre 3,4 nm et 3,5 nm.

Epaisseur ajustée	MP03183	MP03207	MP03209	MP03238
Si	11,3	10,9	10,9	10,7
Mo	2,2	2,7	2,7	2,8
B ₄ C	4,1	4,9	4,9	4,5

Tableau 7 : Epaisseurs ajustées à partir de la courbe de réflectivité en X rasants.

Synchrotron	Nombre de jours après fabrication	Réflectivité	λ (nm)	Bande passante (nm)
MP03183				
Bear	3	34 %	31,4	2,7
SA62	64	32 %	31,6	2,7
SA62	79	32 %	31,4	2,7
Bear	593	32 %	31,6	2,7
moyenne		32.5%	31,5	2,7
MP03207				
SA62	4	32 %	32,5	3,5
MP03209(0)				
SA62	15	34 %	32,5	3,4
Bear	210	34 %	32,4	3,3
moyenne		34 %	32,45	3,35
MP03209(1)				
SA62	2	34 %	32,3	3,5
SA62	15	35 %	32,3	3,4
Bear	402	33 %	32,7	3,4
moyenne		34 %	32,43	3,43
MP03238				
SA62	9	34%	32	3,6

Tableau 8 : Comparaison des multicouches B₄C/Mo/Si. Les épaisseurs ajustées sont obtenues par ajustement des courbes de réflectivité en X rasants. Les mesures de réflectivité ont été réalisées sur les deux lignes de lumière SA62 au LURE (Orsay) et Bear à Elettra (Trieste) à différentes périodes.

Nous constatons sur la figure 15 une différence entre la courbe calculée et la courbe expérimentale. La courbe calculée donne un pouvoir réflecteur de 40% et une bande passante de 4,1 nm alors qu'expérimentalement la réflectivité et la bande passante sont respectivement de 34% et de 3,3 nm. On constate que pour les quatre échantillons fabriqués, la réflectivité et la bande passante mesurées sont toujours plus faibles.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette différence :

- Formation d'un composé mixte à l'interface entre le molybdène et le silicium

En effet le diagramme de phase du système Mo-Si montre que plusieurs composés peuvent se former entre le molybdène et le silicium dont principalement le MoSi_2 . La formation d'un composé peut dégrader l'interface et engendrer une diminution de la réflectivité. Sur la figure 16 est représentée la variation de la réflectivité maximale en fonction de l'épaisseur du siliciure MoSi_2 . La réflectivité est calculée en utilisant un modèle à quatre couches au lieu de trois. L'épaisseur du silicium a été réduite de telle sorte que la période de l'empilement reste constante. On constate que la réflectivité diminue quand l'épaisseur du composé augmente. Une réflectivité de 37,8% a été calculée avec une interface d'épaisseur 2 nm. La formation d'un composé à l'interface peut donc être responsable de la chute de réflectivité observée.

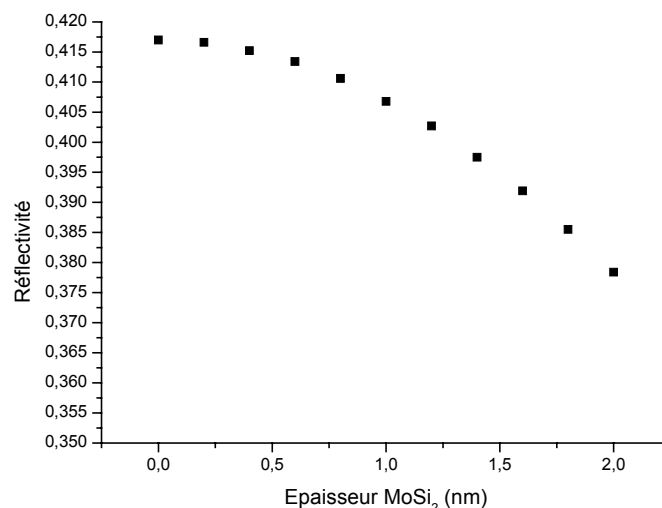


Figure 16 : Réflectivité en fonction de l'épaisseur du composé mixte pour une multicouche $\text{B}_4\text{C}/\text{Mo}/\text{Si}$

- Composition et densité des matériaux déposés

La composition et la densité des couches déposées peuvent être différentes de leurs valeurs tabulées. L'indice des couches déposées peut donc être différent de l'indice des couches tabulées. La présence d'impuretés absorbantes peut dégrader la réflectivité. Par exemple, la présence d'argon dans la couche de silicium diminue la réflectivité. Sur la figure 17, la réflectivité d'une multicouche $B_4C/Mo/Si$ est calculée en fonction du pourcentage d'argon dans la couche de silicium. L'indice de la couche a été calculé, pour chaque pourcentage, à partir des coefficients de diffusion atomique du silicium et de l'argon. La densité de la couche est égale dans tous les cas à 2.189 g.cm^{-3} , ce qui correspond à la densité tabulée d'une couche de silicium amorphe. Nous constatons que la réflectivité diminue quand la quantité d'argon dans la couche augmente. La figure 18 représente l'influence de la densité de la couche de carbure de bore sur la réflectivité. La densité théorique est de 2.52 g.cm^{-3} . Nous constatons qu'une densité inférieure de 20 % à la densité théorique provoque une baisse relative de la réflectivité de 10.5%.

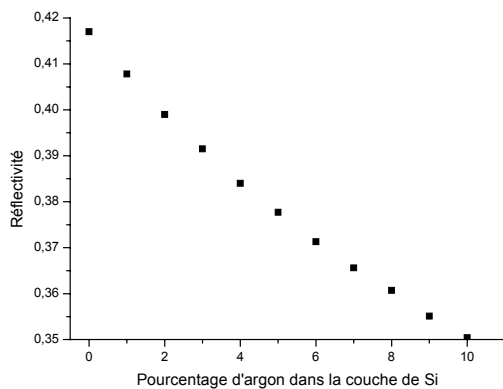


Figure 17 : Influence de la quantité d'argon dans la couche de silicium sur la réflectivité théorique d'une multicouche $B_4C/Mo/Si$.

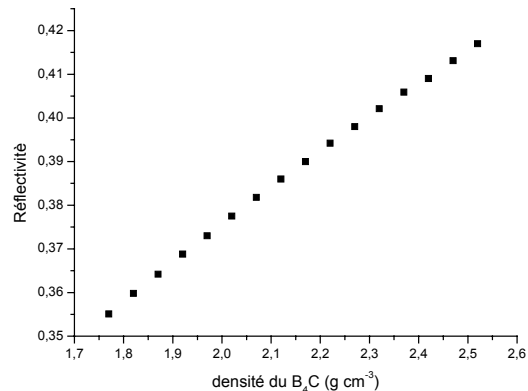


Figure 18 : influence de la densité du carbure de bore sur la réflectivité théorique d'une multicouche $B_4C/Mo/Si$.

Comme nous venons de le voir, une réflectivité expérimentale plus faible que la réflectivité calculée peut être expliquée grâce à la simulation par la formation d'un composé à l'interface entre le silicium et le molybdène ainsi que par la composition différente des couches déposées.

Dans le paragraphe suivant (3.2) nous discuterons de deux solutions pour augmenter la réflectivité expérimentale :

- Bloquer l'interdiffusion entre le molybdène et le silicium par l'ajout d'une couche barrière.
- Modifier les densités de matériaux déposés.

3.2. Optimisation de la réflectivité expérimentale

3.2.1 Limitation de l'interdiffusion entre le molybdène et le silicium

La formation d'un composé mixte entre le molybdène et le silicium a été étudiée par de nombreux auteurs en raison du grand intérêt de l'utilisation de la multicouche Mo/Si pour la lithographie extrême UV [5]. La formation de cette interface est accompagnée d'une contraction de la période de la bicouche, expliquée par le fait que la densité du composé est plus élevée que celle des éléments molybdène et silicium seuls. Cette interdiffusion engendre une diminution de la réflectivité pour les multicouches de Mo/Si, du fait de l'augmentation de la rugosité de l'interface et de la diminution du contraste d'indice entre les deux matériaux. De plus, l'interdiffusion augmente avec la température, réduisant ainsi la stabilité de la multicouche. S. Bajt et al. ont proposé, pour réduire la formation du composé mixte, d'utiliser des couches barrières en carbure de bore entre le molybdène et le silicium[5]. Avec une épaisseur des couches barrière de 0,4 nm, ils ont constaté une réduction de la contraction de période de 0,52 nm par bicouche à 0,36 nm par bicouche et une augmentation de la réflectivité de 68,2 % à 70 % pour la longueur d'onde de 13,4nm.

Une étude par spectroscopie d'émission X induite par électrons (EXES) menée en collaboration avec le laboratoire de Chimie Physique a montré la présence d'une interface entre le silicium et le molybdène [14] Cette interface est composée de siliciure Mo_5Si_3 et MoSi_2 .

Cette technique permet d'étudier l'émission de photons correspondant à la raie Si $k\beta$ émise par les atomes de silicium sous l'effet d'un faisceau d'électrons incidents. Cette émission correspond à la transition $3p \rightarrow 1s$ et décrit la densité d'états occupés de Si $3p$. Cette émission est très sensible à l'état de liaison des atomes de silicium et donc à l'environnement physico-chimique autour des atomes de silicium. Les électrons incidents ont une énergie de 5 keV. Cette énergie est suffisamment faible pour que les électrons n'atteignent pas le substrat en silicium. Ainsi aucun signal du substrat n'interfère avec l'empilement étudié. Les empilements étudiés sont des multicouches Mo/Si de quarante périodes avec des épaisseurs de silicium différentes. Des multicouches avec des barrières en carbure de bore entre le silicium et le molybdène ont été aussi déposées. Le spectre d'émission est ajusté par une somme pondérée des spectres de matériaux de référence (a-Si, MoSi_2 , Mo_5Si_3). S'il n'y a pas d'interaction entre le silicium et le molybdène, le spectre du silicium amorphe (a-Si) est observé. Dans le cas des multicouches étudiées, le spectre mesuré est élargi vers les énergies où les siliciures sont présents, ce qui met en évidence la présence de siliciures aux interfaces. Les coefficients de la somme pondérée déterminent les proportions des siliciures avec une précision de 5%. L'épaisseur de la couche d'interdiffusion est estimée à 1 nm. Lors de l'ajout d'une barrière de 0,3 nm de carbure de bore aux interfaces, l'épaisseur de la couche d'interdiffusion diminue à 0,5 nm, mais cette barrière n'arrête pas complètement la formation des siliciures. L'épaisseur de la couche d'interdiffusion reste inchangée si l'épaisseur de la barrière est de 1 nm [15].

Dans le cas des multicouches périodiques à trois matériaux, nous avons déposé pour limiter ce phénomène d'interdiffusion une couche de carbure de bore entre le silicium et le molybdène. Trois épaisseurs de carbure de bore ont été choisies. Pour chaque multicouche nous avons calculé la contraction de période qui est définie comme la différence entre la période mesurée en réflectométrie X rasants à 0,154 nm et la période calculée. La période calculée est la période visée en tenant compte des courbes d'étalonnage des matériaux en couches simples (chapitre III). Les différents résultats sont représentés dans le tableau 9. Nous constatons une contraction de période de 5,9 % sans barrière. L'ajout de 0,3 nm de carbure de bore à l'interface entre le molybdène et le silicium limite la contraction de période. Lors d'un ajout de 0,6 nm la contraction reste inchangée. Une barrière de 0,3 nm de carbure de bore est donc suffisante, comme nous l'avons vu en EXES, pour limiter la formation du composé mixte sans toutefois la supprimer.

Structure	Période Mesurée (nm)	Si visée (nm)	B ₄ C barrière visée (nm)	Mo visée (nm)	B ₄ C visée (nm)	Période visée (nm)	Contraction (nm)	Contraction (%)
B ₄ C/Mo/Si	17,99	12,1	0,0	2,6	4,4	19,1	1,1	5,9
B ₄ C/Mo/B ₄ C/Si	19,35	12,1	0,3	2,6	4,4	19,4	0,1	0,4
B ₄ C/Mo/B ₄ C/Si	19,62	12,1	0,6	2,6	4,4	19,7	0,1	0,5
B ₄ C/Mo/B ₄ C/Si	19,92	12,1	0,9	2,6	4,4	20,0	0,1	0,5

Tableau 9 : Effet des couches barrières sur la contraction de période pour une multicouche périodique à trois matériaux.

La réflectivité de ces multicouches a été mesurée en utilisant le rayonnement synchrotron (figure 19). Nous constatons un décalage du pic de réflectivité de 1,86 nm lors du premier ajout de 0,3 nm de carbure de bore à l'interface. Une nouvelle addition de 0,3 nm de carbure de bore décale le pic de seulement 0,38 nm. Le premier décalage est donc du à la réduction de la contraction de période. Les autres décalages sont dus à l'augmentation de la période par augmentation de l'épaisseur de la barrière.

Cependant l'addition de la barrière d'interdiffusion n'augmente pas la réflectivité. L'absorption ajoutée par ce quatrième matériau, réduit plus fortement la réflectivité que la formation du composé mixte à l'interface entre le silicium et le molybdène. L'addition de couches barrières permet de limiter le phénomène d'interdiffusion, mais dans cette gamme de longueur d'onde, la couche barrière choisie est trop absorbante pour permettre un gain de la réflectivité.

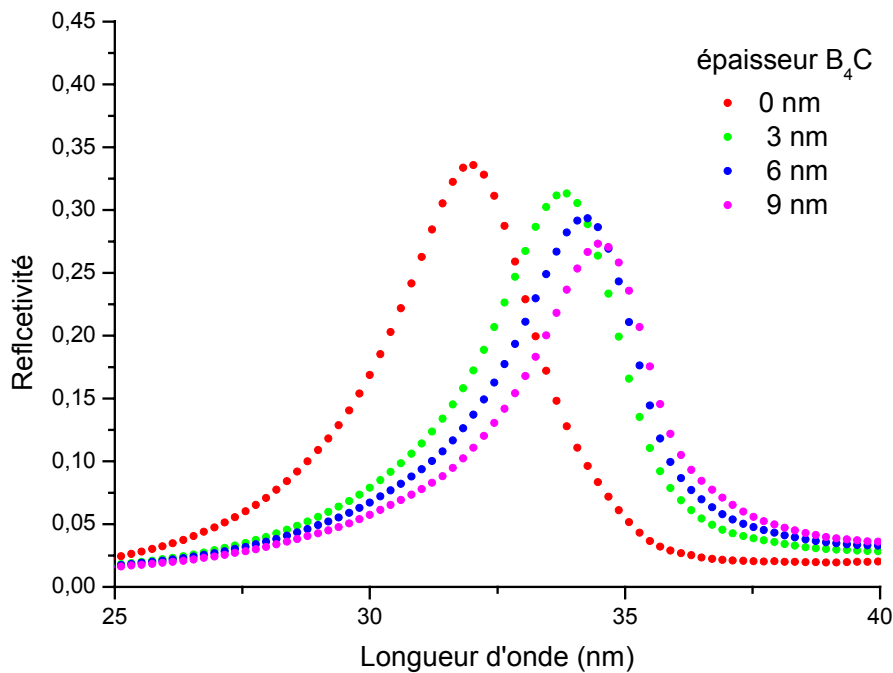


Figure 19 : Réflectivité expérimentale d'une multicouche à trois matériaux avec différentes épaisseurs barrières d'interdiffusion.

3.2.2 Autre technique de dépôt

La densité des couches et la composition de celles-ci modifient les indices. La présence d'argon dans le silicium réduit la réflectivité. La mesure en RBS de la quantité d'argon a montré la présence de 4% d'argon dans la couche de silicium et de 4 % dans la couche de carbure de bore (chapitre III). La mesure de la densité du carbure de bore par RNA a montré une densité plus faible de la couche par rapport à la densité théorique ($d_{B_4C}=1,8 \text{ g cm}^{-3}$). Cette différence de composition permet d'expliquer le fait que la réflectivité expérimentale soit inférieure à la réflectivité calculée.

Nous avons étudié l'influence des paramètres de dépôts sur la composition des films minces. Une étude de la quantité d'argon en fonction de la puissance de la cible et de la pression d'argon utilisée au cours du dépôt dans une couche de silicium a été réalisée (chapitre III). Cette étude a montré que l'influence des paramètres de dépôt sur la quantité d'argon dans la couche n'est pas significative. Une même étude a été réalisée afin d'agir sur la composition et la densité du carbure de bore et a montré qu'il était difficile d'améliorer la densité et la composition de la couche.

Nous nous sommes donc tournés vers une autre technique de dépôt.

Le LCFIO possède, outre la machine MP800, un deuxième bâti de dépôt utilisant la technique de dépôt par pulvérisation par faisceau d'ions. Ce bâti est constitué d'une enceinte ultra vide équipée d'un canon à ions et d'un neutraliseur à cathode creuse. Deux multicouches (IO0430 et IO0506) ont été réalisées sur ce bâti. Sur la figure 20 sont représentées les réflectivités expérimentales mesurées sur la ligne Bear du synchrotron d'Elettra. Sur cette figure est aussi représentée la courbe expérimentale d'une multicouche déposée sur la machine de pulvérisation cathodique magnétron (MP04209). La réflectivité des deux multicouches déposées par faisceau d'ions est plus élevée que la multicouche déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Les réflectivités mesurées sont respectivement de 35% à $\lambda=30,6$ nm (IO0506) et de 34% à $\lambda=34$ nm (IO0430). La bande passante des deux multicouches est de 2,9 nm. Cette plus forte réflectivité peut être expliquée par des compositions des matériaux différentes. En effet, la pression d'argon en cours de procédé pour la méthode utilisant un canon à ions, est de 2.10^{-4} mbar soit 13 fois moins que la pression utilisée lors d'un dépôt en pulvérisation cathodique. La mesure par diffusion de particules rétrodiffusées (Chapitre III) a montré l'absence d'argon dans les couches de silicium déposées par cette technique. La stœchiométrie et la densité de la couche de carbure de bore déposée par cette technique doivent être aussi différentes.

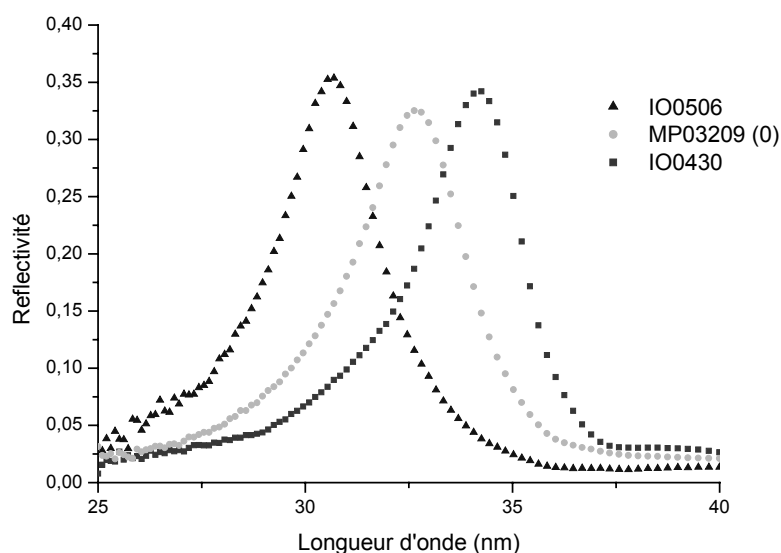


Figure 20 : Comparaison des réflectivités expérimentales des échantillons déposés par pulvérisation par faisceaux d'ions et par pulvérisation cathodique magnétron.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés d'une part en simulation et d'autre part expérimentalement à l'augmentation de la réflectivité pour une longueur d'onde de 32 nm des multicouches.

La simulation a montré que l'addition d'un troisième matériau permet d'augmenter significativement la réflectivité dans une multicouche périodique. L'étude a porté sur quatre matériaux : le silicium, le molybdène, le carbure de bore et le nitrure de silicium. La nature et les épaisseurs des trois matériaux ont été optimisées pour obtenir la réflectivité la plus élevée. A la longueur d'onde de 32 nm, la réflectivité la plus grande a été obtenue pour la multicouche $B_4C/Mo/Si$ (la couche de silicium étant déposée sur le substrat). Nous avons obtenu une réflectivité simulée de 42 %, tandis que la réflectivité théorique de la multicouche B_4C/Si est de seulement 34%.

Cette multicouche a été déposée par pulvérisation cathodique magnétron et caractérisée par réflectométrie en X rasants. La réflectivité expérimentale mesurée à $\lambda=32$ nm est de 34 %. Cette réflectivité est comparée, sur la figure 21, à la réflectivité expérimentale d'une multicouche standard B_4C/Si déposée par pulvérisation cathodique magnétron. Nous constatons une augmentation relative de 33% par rapport à la réflectivité de la multicouche B_4C/Si standard mesurée. L'augmentation relative de réflectivité est de 29% par rapport à la plus haute réflectivité mesurée pour cette longueur d'onde (D. Windt et al. : $R=26,5\%$ à $\lambda=32$ nm)[16].

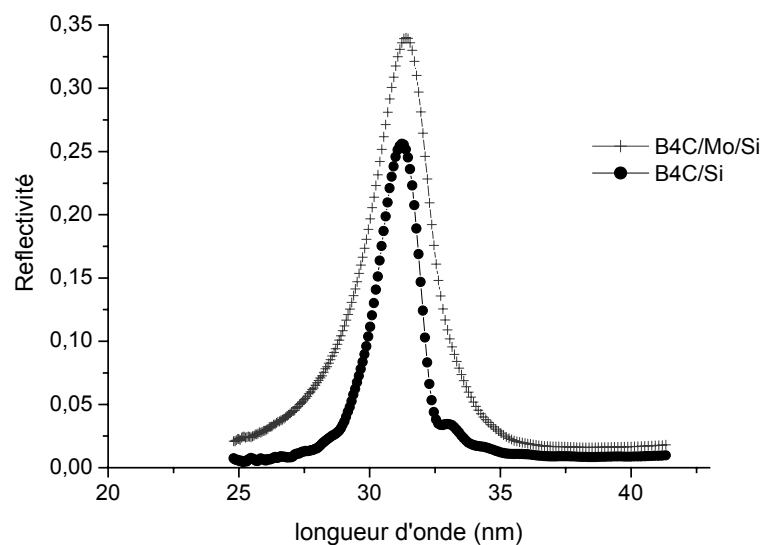


Figure 21 : Réflectivité expérimentale d'une multicouche standard et d'une multicouche à trois matériaux.

Nous venons de voir que les multicouches périodiques à trois matériaux présentent une réflectivité élevée pour $\lambda=32$ nm. Dans le paragraphe qui suit, nous montrons les résultats de l'étude des performances théoriques de la multicouche $B_4C/Mo/Si$ dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre 10 et 40 nm. La figure 22 montre la réflectivité calculée pour les multicouches Mo/Si , B_4C/Si et $B_4C/Mo/Si$ en fonction de la longueur d'onde.

Pour chaque longueur d'onde, les épaisseurs de l'empilement ont été optimisées pour obtenir la réflectivité maximale. Comme nous le constatons, la réflectivité de toutes les multicouches diminue quand on s'éloigne du seuil du silicium ($\lambda=12,4nm$). A la longueur d'onde de 13 nm, quand on optimise les épaisseurs de la multicouche à trois composants $B_4C/Mo/Si$, nous obtenons la multicouche standard Mo/Si (C'est à dire que nous trouvons une épaisseur nulle pour le carbure de bore).

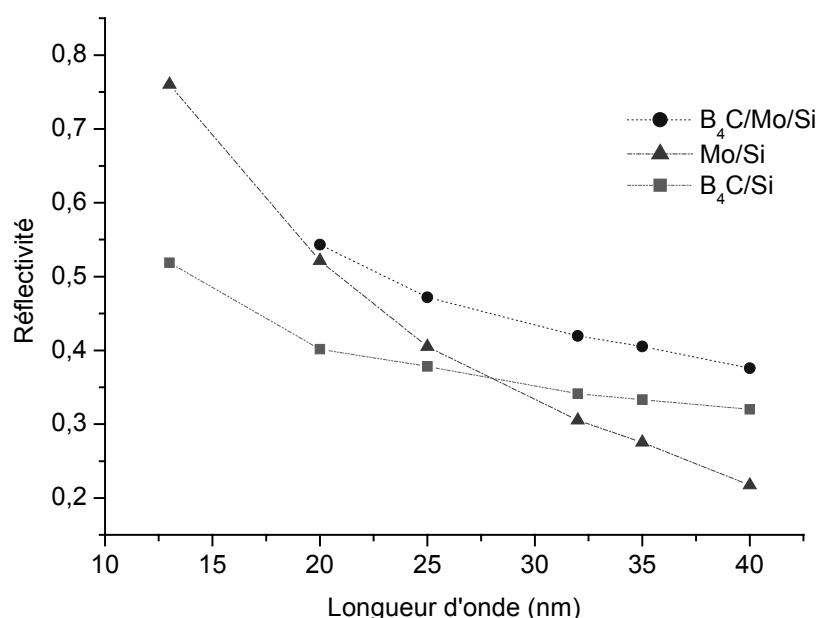


Figure 22 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour les multicouches Mo/Si (triangle), B_4C/Si (carré) et $B_4C/Mo/Si$ (rond).

Cependant, pour toutes les longueurs d'onde comprises entre 20 nm et 40 nm, nous constatons que les multicouches à trois matériaux présentent une réflectivité plus élevée que les multicouches standards Mo/Si ou B_4C/Si .

Trois multicouches ont été fabriquées et mesurées avec le rayonnement synchrotron sous une incidence de 10° . Les épaisseurs, obtenues par ajustement des courbes de réflectométrie en X rasants, des trois matériaux de ces trois multicouches sont listées dans le tableau 10.

Sur la figure 23 sont représentées les réflectivités de ces trois multicouches en fonction de la longueur d'onde. Une réflectivité de 28,8% à $\lambda=39,5$ nm et de 32,4% à $\lambda=25,6$ nm a été mesurée. Sur cette figure sont aussi représentées (en traits continus), les courbes simulées à partir des épaisseurs et des rugosités obtenues à l'aide des mesures au réflectomètre en X rasants à $\lambda=0,154$ nm. On constate que la position des pics des courbes centrés autour de $\lambda=25$ nm et $\lambda=32$ nm, présentent un bon accord avec les courbes simulées. Cependant, la position du pic de la multicouche pour la plus grande longueur d'onde ($\lambda=40$ nm), est décalée par rapport à la courbe simulée. Ceci est dû à la faible fiabilité des indices tabulés à ces grandes longueurs d'ondes.

	MP03246	MP03209	MP03244
B ₄ C	3,9 nm	4,9 nm	5,9 nm
Mo	2,9 nm	2,7 nm	3,3 nm
a-Si	7,7 nm	10,8 nm	15,1 nm

Tableau 10 : Epaisseurs ajustées à partir des courbes de réflectivité en X rasants.

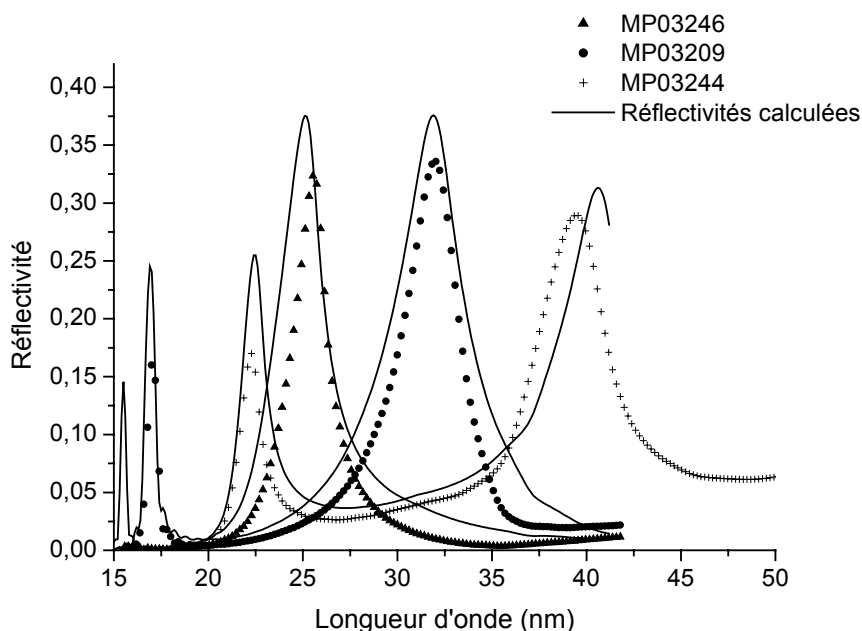


Figure 23 : Réflectivités expérimentales des multicouches périodiques à trois matériaux centrées à $\lambda=25$ nm, $\lambda=32$ nm et $\lambda=40$ nm. Les courbes en traits continus représentent les réflectivités calculées à partir des épaisseurs et des rugosités obtenues à l'aide de l'ajustement des courbes de réflectivités en X rasants.

Listes des figures du chapitre IV:

Figure 1 : Réflectivité et rapport cyclique en fonction du nombre de périodes pour une multicouche B_4C/Si à $\lambda = 32$ nm	96
Figure 2 : Réflectivité et absorption d'une bicouche de B_4C/Si à $\lambda = 32$ nm en fonction du nombre de périodes.	97
Figure 3 : Schéma de l'empilement $B_4C/Mo/Si$	101
Figure 4 : Indice à 32 nm ($\tilde{N}=n+i \times k$)	102
Figure 5 : Réflectivité obtenue en fonction du nombre d'itérations	103
Figure 6: Réflectivité optimale obtenue en fonction des valeurs initiales de l'épaisseur des matériaux.	103
Figure 7 : Réflectivités calculées de la multicouche standard optimisée B_4C/Si (ligne continue), de la multicouche optimisée à trois matériaux $B_4C/Mo/Si$ (segments) et de la multicouche faite du même empilement mais dans l'ordre inverse $Si /Mo/B_4C$ (points). 105	
Figure 8 : En haut : réflectivité de la multicouche standard en B_4C/Si (carrés) et de la multicouche à trois matériaux en $B_4C/Mo/Si$ (croix). En bas : épaisseurs optimisées de la multicouche à trois matériaux.	109
Figure 9 : Spirale de Yamamoto pour la multicouche $B_4C/Mo/Si$	110
Figure 10 : Spirale de Yamamoto pour la multicouche $Si/Mo/ B_4C$	110
Figure 11 : Simulation de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche $B_4C/Si/Mo$ pour différentes épaisseurs du carbure de bore (la période de l'empilement reste constante).	112
Figure 12 : Simulation de la réflectivité à $\lambda=32$ nm en fonction de l'épaisseur du carbure de bore et du silicium. L'épaisseur du molybdène est égale à 2,2 nm.	113
Figure 13: Simulation de la réflectivité à $\lambda=32$ nm en fonction de l'épaisseur du molybdène et du silicium. L'épaisseur de la période restante constante et égale à 17,6 nm.	114
Figure 14 : Courbes de réflectivité en fonction de l'angle de rasance à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche de $B_4C/Mo/Si$ (MP03209) : courbe expérimentale (points) et courbe ajustée.	116
Figure 15 : Courbe expérimentale de la Multicouche $B_4C/Mo/Si$ (MP03209) mesurée sur la ligne Bear d'Elettra et la courbe théorique obtenue à partir des paramètres du tableau 6.	118
Figure 16 : Réflectivité en fonction de l'épaisseur du composé mixte pour une multicouche $B_4C/Mo/Si$	120
Figure 17 : Influence de la quantité d'argon dans la couche de silicium sur la réflectivité théorique d'une multicouche $B_4C/Mo/Si$	121
Figure 18 : influence de la densité du carbure de bore sur la réflectivité théorique d'une multicouche $B_4C/Mo/Si$	121
Figure 19 : Réflectivité d'une multicouche à trois matériaux avec différentes épaisseurs barrières d'interdiffusion.	125
Figure 20 : Comparaison des réflectivités expérimentales des échantillons déposés par pulvérisation par faisceaux d'ions et par pulvérisation cathodique magnétron.	126
Figure 21 : Réflectivité expérimentale d'une multicouche standard et d'une multicouche à trois matériaux.	127
Figure 22 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour les multicouches Mo/Si (triangle), B_4C/Si (carré) et $B_4C/Mo/Si$ (rond).	128

Figure 23 : Réflectivités expérimentales des multicouches périodiques à trois matériaux centrées à $\lambda=25$ nm, $\lambda=32$ nm et $\lambda=40$ nm. Les courbes en traits continus représentent les réflectivités calculées à partir des épaisseurs et des rugosités obtenues à l'aide de l'ajustement des courbes de réflectivités en X rasants. 129

Liste des tableaux du chapitre IV:

<i>Tableau 1 : Réflectivité à $\lambda=32$ nm et l'épaisseur des couches pour le triplet (B_4C; Mo; Si)</i>	104
<i>Tableau 2 : Réflectivité à $\lambda=32$ nm et les épaisseurs optimales des couches.</i>	106
<i>Tableau 3 : Réflectivités à $\lambda = 32$ nm et épaisseurs optimales pour les 24 combinaisons possibles.</i>	107
<i>Tableau 4 : Effet de la couche de surface pour le triplet (B_4C; Mo; Si).</i>	111
<i>Tableau 5 : Indices tabulés ($\tilde{N}=1-\delta+i\times k$) du B_4C, Mo, a-Si à $\lambda=0,154$ nm.</i>	112
<i>Tableau 6 : Paramètres de la multicouche B_4C/Mo/Si (MP03209) déduits de la mesure de réflectométrie en angle rasant à $\lambda=0,154$ nm.</i>	117
<i>Tableau 7 : Epaisseurs ajustées à partir de la courbe de réflectivité en X rasants.</i>	119
<i>Tableau 8 : Comparaison des multicouches B_4C/Mo/Si. Les épaisseurs ajustées sont obtenues par ajustement des courbes de réflectivité en X rasants. Les mesures de réflectivité ont été réalisées sur les deux lignes de lumière SA62 au LURE (Orsay) et Bear à Elettra (Trieste) à différentes périodes.</i>	119
<i>Tableau 9 : Effet des couches barrières sur la contraction de période pour une multicouche périodique à trois matériaux.</i>	124
<i>Tableau 10 : Epaisseurs ajustées à partir des courbes de réflectivité en X rasants.</i>	129

Références du chapitre IV:

- [1] E. Spiller, Soft X-Ray Optics SPIE Optical Engineering Press, Bellingham (1994).
- [2] A.V Vinogradov et al. « X-ray and far uv multilayer mirrors : principles and possibilities», Appl. Opt. **16**, 89-93 (1977)
- [3] C.K. Carnigula et al. « Maximum reflectance of multilayer dielectric mirrors in the presence of slight absorption » J. Opt. Soc. Am **70**, 523-534 (1980).
- [4] M. Yamamoto et al. « Layer-by-layer design method for soft-x-ray multilayers » Appl. Op. **31**, 1622-1630 (1992)
- [5] M. Singh et al. "Design of multilayer extreme-ultraviolet mirrors for enhanced reflectivity", Appl. Opt **39**, 2189-2197 (2000).
- [6] P Boher et al. « three materials soft x ray mirrors : theory and application », in Advanced X-Ray/EUV Radiation Sources And applications , J.P. Knaueur and G.K Shenoy, eds., Proc. SPIE **1345**, 198-212 (1990).
- [7] J. I. Larruquert, "General theory of sub-quaterwave multilayers with highly absorbing materials", Opt. Soc. Am. **18**, 1406-1414 (2001).
- [8] J. I. Larruquert," New layer-by-layer multilayer design method", Opt. Soc. Am. **19**, 385-390 (2002).
- [9] J. I. Larruquert, "Reflectance enhancement in the extreme ultraviolet and soft x rays by means of multilayers with more than two materials", Opt. Soc. Am. **19**, 391-397 (2002).
- [10] <http://www-cxro.lbl.gov/>
- [11] B.L Henke et al. , At. Data Nucl. Data Tables 54, 181 (1993).
- [12] R. Soufli et al. « Absolute photoabsorption measurements of molybdenum in the range 60 to 930 eV for optical constant determination » Appl. Opt. **37**,1713-1719 (1998).
- [13] R. Soufli et al. « Reflectance measurement on clean surfaces for the determination of optical constants of materials in the EUV/soft x ray region » Appl. Opt. **36**,5499-5507 (1997).
- [14] P.Jonnard et al. « étude d'un empilement multicouche périodique Mo/Si par spectroscopie d'émission X et par réflectométrie X » J. Phys IV **118** 321-236 (2004).
- [15] P. Jonnard et al. « Study of the interphases in Mo/Si multilayers mirror interferential » Thin solid film. To be published
- [16] D.L. Windt et al. « EUV Multilayers for Solar Physics », in Optics for EUV, X-Ray, and Gamma-Ray Astronomy, Oberto Citterio, Stephen L. O'Dell, eds. Proc. SPIE **5168**, 01-11 (2004).

Chapitre V : Performances des multicouches Sc/Si dans la gamme 40 nm-50 nm.

Introduction

De nombreuses applications nécessitent des miroirs réflecteurs en incidence quasi-normale dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 40 nm et 50 nm pour la manipulation des faisceaux. C'est le cas par exemple, des lasers à décharge ($\lambda=46.9$ nm) [1] [2] et des sources à génération d'harmoniques [3]. L'imagerie spatiale solaire, pour la raie Ne VII ($\lambda=46.5$ nm) est aussi intéressée par des revêtements à fort pouvoir réflecteur [4].

Dans cette région, les longueurs d'onde sont trop courtes pour que des miroirs composés d'une seule couche soient réfléchissants. Ni l'aluminium ni le fluorure de lithium, qui sont les matériaux les plus utilisés pour les longueurs d'onde supérieures à 100 nm ne permettent d'avoir des réflectivités supérieures à 3% dans cette gamme de longueurs d'onde. Le carbure de silicium qui possède une réflectivité théorique de 30 % à $\lambda=60$ nm, possède une réflectivité de 2% à $\lambda=40$ nm et de 8% à $\lambda=50$ nm. L'iridium et l'osmium qui possèdent les plus forts pouvoirs réflecteurs en incidence normale pour des matériaux seuls, présentent des réflectivités de 20 à 25% à $\lambda=50$ nm et 5 à 8 % à $\lambda=35$ nm [5] [6].

Les longueurs d'onde sont trop grandes pour que les multicouches avec les matériaux usuels soient utilisées. En effet, les multicouches Mo/Si ou B₄C/Si qui sont généralement utilisées pour des longueurs d'ondes comprises entre 13 nm et 35 nm possèdent dans cette gamme de longueur d'onde des réflectivités assez faibles (Pour la multicouche Mo/Si la réflectivité théorique est inférieure à 20 % à $\lambda=45$ nm). Des estimations théoriques prévoient que les multicouches Os/Si, Ir/Si, Os/Al et Ir/Al peuvent présenter des réflectivités entre 30 et 35 % [7]. Des réflectivités ont été mesurées dans cette gamme de longueurs d'onde. Le tableau 1 donne une liste non exhaustive des réflectivités mesurées [8]. I.V Kozhevnikov et al. ont mesuré une réflectivité de 20 % à $\lambda=38$ nm pour une multicouche Os/Si. J. Larrouquet a aussi mesuré une réflectivité de 28 % à $\lambda=53.6$ nm pour une multicouche Al/Ir [9].

Matériaux	Période	Gamma	Angle	Nombre de périodes	Réflectivité	Longueurs d'onde
Al/Ir	39 nm	1	0°	1	28,2%	53,6 nm
Os/Si	21,3 nm	0,3	0°	8	20%	38 nm

Tableau 1 : Réflectivités expérimentales

Cependant, il serait intéressant de disposer de réflectivité plus élevée pour les applications citées précédemment.

A partir de calculs théoriques de l'indice, Uspenskii et al. ont montré en 1998 que les empilements à base de scandium semblent être de bons candidats pour cette gamme de longueurs d'onde car ce matériau possède un faible coefficient d'absorption [10]. Le faible coefficient d'absorption du scandium est dû au faible nombre d'électrons de valence de cet élément [10]. Le scandium fut découvert en 1879 par L.F. Nilson et doit son nom au mot latin "Scandia" qui signifie Scandinavie, c'est un métal doux, d'un blanc argenté. Il a été trouvé en faible quantité, dans plusieurs minéraux dont la célite, l'orthite, la thertveitite, la wolframite. C'est un métal qui s'oxyde facilement à l'air, qui brûle facilement et réagit à l'eau.

L'indice du scandium est mal connu dans cette gamme de longueurs d'onde. Quand nous avons commencé l'étude des multicouches à base de scandium, une seule table d'indices tabulés existait [11].

Depuis, Uspenskii et Seely, en février 2004, ont déterminé l'indice du scandium en utilisant une nouvelle technique [12]. Ils ont mesuré la réflectivité et la transmission de films de scandium de différentes épaisseurs placés sur des photodiodes dont ils connaissaient la réponse spectrale. Une couche de protection en silicium de 5 nm a été utilisée pour bloquer l'oxydation du scandium. Les parties imaginaires et réelles des indices sont obtenues en réalisant un ajustement des courbes de réflectivité et de transmission. Les indices calculés dépendent donc du modèle utilisé pour ajuster les courbes (épaisseur des couches, interdiffusion entre le scandium et la couche de protection). De plus, l'indice mesuré dépend de la densité et de la pureté du film de scandium déposé. Nous comparerons par la suite, (voir 1.2 Etude en fonction de la longueur d'onde), les deux tables d'indices. Deux équipes ont réalisé et mesuré des multicouches Sc/Si [13][14]. Les résultats sont prometteurs, mais les réflectivités mesurées en fonction de la longueur d'onde sont en désaccord.

Dans ce chapitre, nous exposerons les performances des multicouches dans la gamme de longueurs d'onde 35 à 50 nm déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Dans un premier temps, nous étudierons les performances des multicouches Sc/Si. Une étude en fonction du rapport cyclique et de la longueur d'onde sera proposée. L'influence de la couche de surface sera aussi étudiée. Nous montrerons que l'optimisation de cette dernière permet d'augmenter considérablement la réflectivité de la multicouche. Dans un deuxième temps, la stabilité thermique de ces multicouches ainsi que l'augmentation de cette stabilité seront discutées. Nous terminerons ce chapitre par l'étude d'autres systèmes multicouches dans cette gamme de longueurs d'onde.

1. Dépôts et caractérisation des multicouches Scandium/Silicium

1.1. Dépôts : études préliminaires

Des multicouches Scandium/Silicium ont été déposées dans le bâti de pulvérisation cathodique magnétron. Une puissance de 150 W est appliquée sur la cible de silicium alimentée en RF et un courant de 0,2 A pour la cible de scandium alimentée en DC. La distance cible-échantillon est de 10 cm et la pression en cours de dépôt est de 2mtorr. Avant chaque dépôt, le piège à azote liquide a été rempli, le vide résiduel est alors inférieur à 2.10^{-8} mtorr. Le scandium étant facilement oxydable et réactif, après une remise sous pression atmosphérique de l'enceinte, une pulvérisation de quatre heures de la cible avant le dépôt de la multicouche est nécessaire pour purifier la cible. Sur la figure 1, sont représentées deux courbes de réflectométrie en X rasants d'une multicouche Sc/Si avant et après la prépulvérisation. Le spectre de la courbe avant prépulvérisation ne présente pas de pic de Bragg. L'empilement n'est pas périodique. Ceci est dû à l'évolution de la cible en cours du dépôt. Par contre, sur l'autre courbe on peut observer des pics de Bragg de fortes intensités jusqu'au 16^{ème} ordre, ce qui prouve la bonne périodicité de l'empilement.

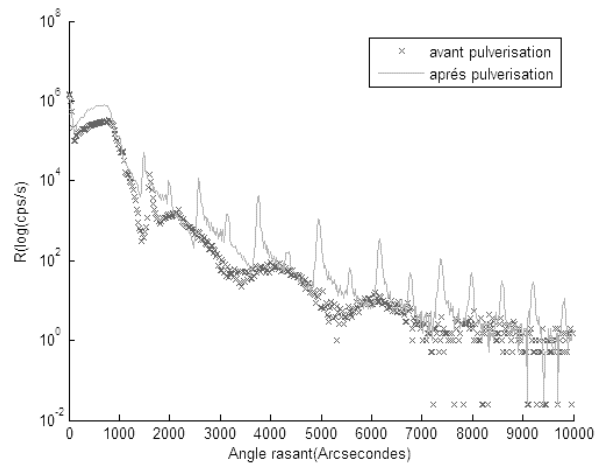


Figure 1 : Courbes de réflectométrie en X rasants à $\lambda=0.154$ nm de deux multicouches Sc/Si avant et après la pré pulvérisation du scandium.

La réflectivité théorique d'une multicouche Sc/Si en fonction du nombre de périodes est représentée figure 2. La période de la multicouche est de 25 nm et le rapport cyclique de 0,51. Nous pouvons constater sur cette figure que le nombre de périodes nécessaires pour obtenir 99% de la réflectivité maximale est atteint pour 13 périodes. Toutes les multicouches Sc/Si fabriquées auront 15 périodes.

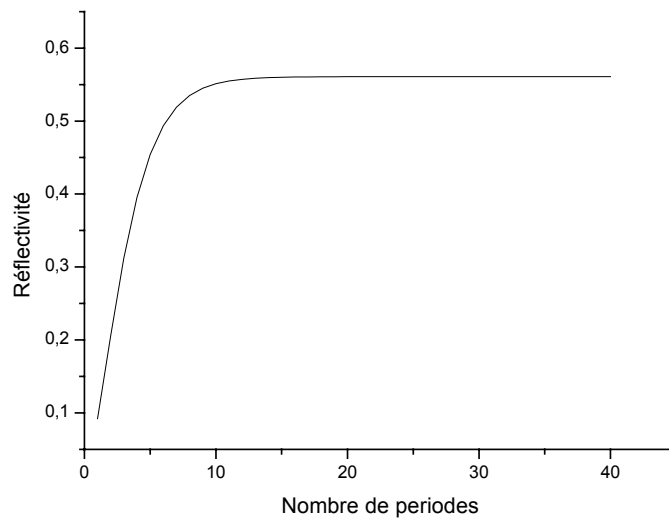


Figure 2 : Réflectivité d'une multicouche Sc/Si à $\lambda=46$ nm en fonction du nombre de périodes

1.2. Caractérisations

1.2.1 Caractérisation au réflectomètre à $\lambda=0,154$ nm

Les multicouches Sc/Si fabriquées sont caractérisées au réflectomètre en X rasants à $\lambda=0,154$ nm. Par ajustement de la courbe expérimentale, la rugosité et l'épaisseur de chaque couche peuvent être déterminées. Sur les figure 4 et 5 sont représentées la courbe expérimentale et les courbes ajustées d'une multicouche Sc/Si (MP0482). L'ajustement est difficile à réaliser avec un modèle à deux couches (figure 5). Il est donc nécessaire de recourir à un modèle à quatre couches (figure 4). Les paramètres trouvés par ajustement sont donnés dans les tableaux 2 et 3. Ce modèle à quatre couches simule la formation d'un composé mixte à l'interface entre le scandium et le silicium (figure 3). Ce composé a déjà été mis en évidence dans la littérature [15]. Nous constatons que l'indice du composé formé est supérieur à l'indice des deux couches scandium et silicium. En revanche, pour une multicouche Mo/Si, l'indice du composé formé à l'interface est compris entre l'indice du molybdène et celui du silicium : le profil d'indice de l'empilement peut alors être simulé, au premier ordre par de la rugosité aux interfaces.

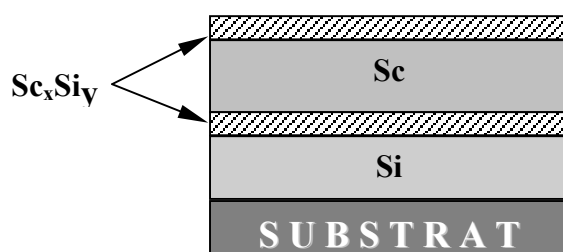


Figure 3 : Schéma du modèle à quatre couches. Entre la couche de silicium et de scandium se forme un composé mixte de Sc_xSi_y

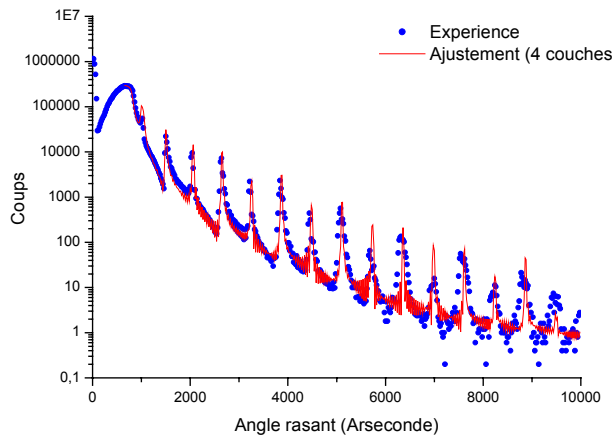


Figure 4 : Réflectivité à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche Sc/Si (MP0482). Un modèle à quatre couches par période à été utilisé pour réaliser l'ajustement de la courbe

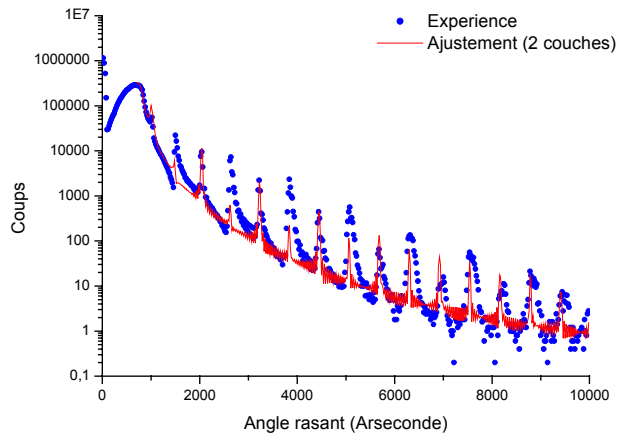


Figure 5 : Réflectivité à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche Sc/Si (MP0482). Un modèle à deux couches par période à été utilisé pour réaliser l'ajustement de la courbe

	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)	δ	k
Sc	11.8	0.5	8.6	0.55
Interface 1	1,7	0.3	10.3	0.39
Si	10.2	0.3	6.2	0.13
Interface 2	1,5	0.3	7.4	0.43

Tableau 2 : Paramètres trouvés par ajustement de la courbe de réflectivité avec un modèle à quatre couches

	Epaisseur (nm)	Rugosité (nm)	δ	k
Sc	12.7	0.2	8.9	0.66
Si	12.7	0.7	6.6	0.15

Tableau 3 : Paramètres trouvés par ajustement de la courbe de réflectivité avec un modèle à deux couches

Une autre multicouche (MP0549) a été mesurée sur la ligne Bear d'Elettra. Sur la figure 6 sont représentées la réflectivité mesurée ainsi que la réflectivité calculée à partir de la période de la multicouche. Nous avons utilisé les indices déterminés par Uspenskii pour la couche de scandium. L'indice de la couche d'interface n'étant pas connu, pour le calcul l'épaisseur de la couche de scandium est prise égale à 13,8 nm. Cette épaisseur correspond à la somme de l'épaisseur du scandium et de l'épaisseur de la couche interface1 obtenues à partir de l'ajustement de la courbe de cette multicouche au réflectomètre à $\lambda=0.154\text{nm}$. L'épaisseur de silicium est prise égale à 10,8 nm (soit l'épaisseur de Si et l'épaisseur de l'interface2). Nous constatons une grande différence entre ces deux courbes. Cette différence est sans doute due à la non prise en compte des couches aux interfaces, mais surtout à l'oxydation de la couche de silicium en surface (voir 1.2.2) et à la présence d'impuretés dans les couches (voir 1.2.3).

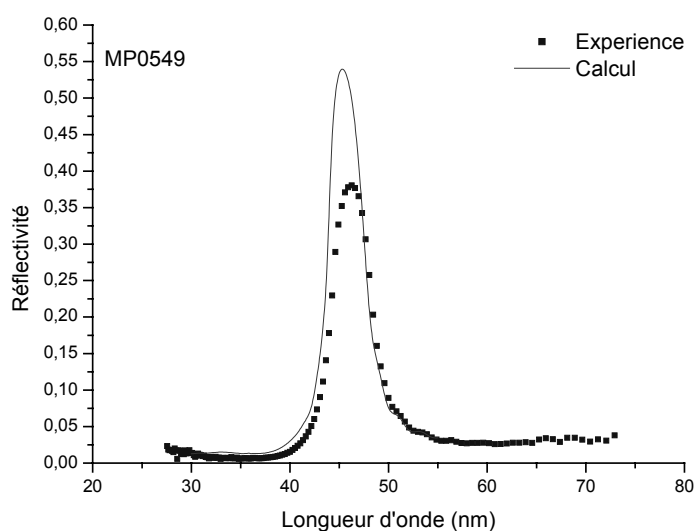


Figure 6 : Réflectivités expérimentale et calculée d'une multicouche Sc/Si en fonction de la longueur d'onde

1.2.2 Oxydation de la couche de silicium en surface

Le scandium étant un matériau très réactif, une couche de protection doit être utilisée. Cette couche de protection peut être réalisée en silicium, dont l'épaisseur correspond à celle d'une couche entière de silicium dans l'empilement. Le silicium s'oxyde en SiO_2 , mais cette couche d'oxyde protège l'empilement. Il se forme en général sur un wafer de silicium, entre 1 nm et 3 nm d'oxyde de silicium en surface. On considérera par la suite qu'il en est de même pour les couches de silicium déposées. Un modèle simple permet de calculer l'épaisseur de silicium restant dans la couche en fonction de l'épaisseur d'oxyde de silicium (SiO_2) formé.



Le nombre d'atomes de silicium avant et après formation de l'oxyde étant constant, l'épaisseur de silicium restante (e_{Si}) peut être calculée :

$$e_{\text{Si}} = e - \frac{M_{\text{Si}} \times \rho_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2} \times \rho_{\text{Si}}} \times e_{\text{SiO}_2} \approx e - 0,56 * e_{\text{SiO}_2}$$

où e est l'épaisseur de silicium avant formation de l'oxyde (i.e. l'épaisseur de silicium déposée)

M_{Si} et M_{SiO_2} sont les masses molaires du silicium et de l'oxyde de silicium (g mol^{-1})

ρ_{Si} et ρ_{SiO_2} la densité du silicium et de l'oxyde de silicium (g.cm^{-3})

Par exemple, pour former 2 nm de SiO_2 , on « consomme » 1,12 nm de silicium.

Cette couche d'oxyde a pour effet de diminuer la réflectivité à la longueur d'utilisation. Sur la figure 7 est représentée l'évolution de la réflectivité à $\lambda = 40$ nm en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium. Nous pouvons constater que la formation de 2 nm d'oxyde de silicium en surface provoque une chute relative de réflectivité de 34%.

Dans la suite une couche d'oxyde de silicium sera prise en compte pour la simulation des réflectivités en fonction de la longueur d'onde.

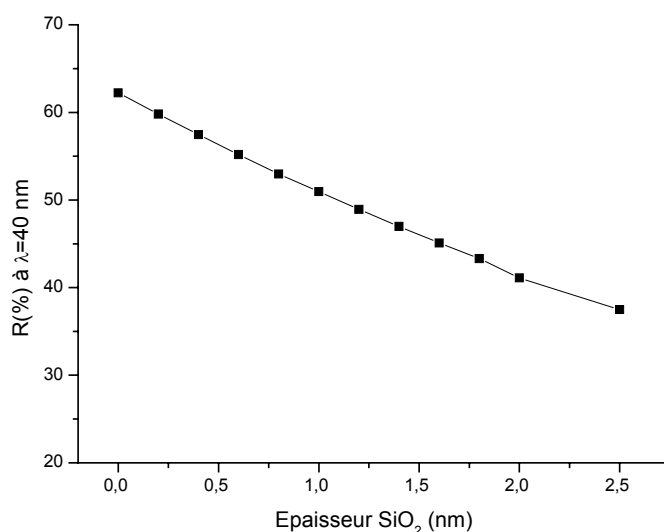


Figure 7 : Réflectivité calculée à $\lambda=40$ nm d'une multicouche Sc/Si en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium en surface

1.2.3 Influence des impuretés dans les multicouches Sc/Si

Les réflectivités expérimentales mesurées des multicouches Sc/Si sont inférieures aux réflectivités théoriques. Cette différence peut s'expliquer, comme nous venons de le voir en grande partie par la formation d'oxyde de silicium à la surface de la multicouche mais également par la présence d'impuretés dans les couches. Lors des analyses RBS des films minces de scandium (voir chapitre III), nous avons constaté la présence de fer (<980 ppm) et de tantale (430 ± 30 ppm) dans la couche de scandium. La densité de la couche de scandium était proche de la densité théorique ($\rho_{Sc}=2.9 \text{ g.cm}^{-3}$). Nous avons calculé la réflectivité à $\lambda=40$ nm en fonction de la concentration en impuretés dans la couche de scandium. L'indice de la couche composée de scandium et de l'impureté est calculé à partir d'une pondération des coefficients de diffusion atomique tabulés jusqu'à $\lambda=40$ nm. La densité de la couche est égale pour tous les calculs à la densité théorique soit $2,98 \text{ g cm}^{-3}$.

La réflectivité à $\lambda=40$ nm d'une multicouche Sc/Si sans impureté est de 62,20%, avec 1000 ppm de fer dans la couche, la réflectivité est de 62,14% et avec 1000 ppm de tantale elle est de 62,16%. Comme nous pouvons le constater, on ne peut pas attribuer la différence entre les réflectivités expérimentale et théorique aux impuretés.

Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, la présence d'argon dans la couche de silicium peut diminuer la réflectivité. Cette dégradation du pouvoir réflecteur est encore plus importante pour des longueurs d'onde plus grandes. La figure 8 montre l'évolution de la réflectivité simulée à $\lambda=40$ nm pour une multicouche Sc/Si de quinze périodes en fonction de la concentration d'argon dans la couche de silicium. Cette simulation a été réalisée à $\lambda=40$ nm car les coefficients de diffusion atomique pour l'argon, nécessaires pour calculer l'indice du composé $\text{Si}_{1-x}\text{Ar}_x$, ne sont tabulés que jusqu'à $\lambda=40$ nm. La densité de la couche est la même pour toutes les concentrations d'argon et est égale à la densité théorique du silicium amorphe soit $2,19 \text{ g cm}^{-3}$. Nous pouvons constater une chute relative de la réflectivité de 20 % pour une concentration de 4% d'argon dans la couche de silicium. Cette concentration correspond à l'ordre de grandeur de la concentration d'argon mesurée dans les couches minces de silicium (voir chapitre III).

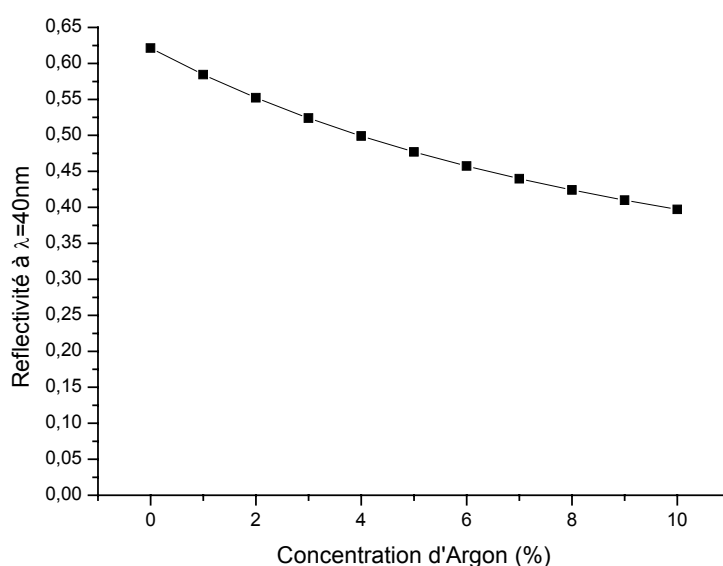


Figure 8 : Réflectivité calculée à $\lambda=40$ nm d'une multicouche Sc/Si en fonction du pourcentage d'argon présent dans la couche de silicium.

D'après ces simulations, la différence observée entre les réflectivités théorique et expérimentale est essentiellement due à l'oxydation de la couche de silicium en surface. La présence d'impuretés en faible quantité dans la couche de scandium ne modifie pas la réflectivité. Par contre la présence d'argon dans la couche de silicium a une influence non négligeable sur la réflectivité.

1.3. Performances en fonction de la longueur d'onde

Comme nous l'avons vu en introduction, deux tables d'indices pour le scandium ont été publiées. La comparaison des indices tabulés par Henke [11] et mesurés par Uspenskii [12] est mise en évidence sur la figure 9. Nous pouvons constater une discontinuité de l'indice tabulé par Henke au voisinage du seuil d'absorption à $\lambda=35\text{nm}$, tandis que Uspenskii et al. ont déterminé une variation lente de l'indice. Suivant les valeurs des indices le comportement de la réflectivité optimale en fonction de la longueur d'onde est différent. (voir figure 10). En effet nous constatons qu'avec les indices tabulés par Henke et al., la réflectivité est maximale juste après le seuil du scandium ($\lambda>35\text{ nm}$), tandis qu'avec les indices déterminés par Uspenskii et al. le maximum de réflectivité est trouvé autour de $\lambda=46\text{nm}$.

Deux équipes ont publié des résultats de mesure de réflectivités pour des multicouches Sc/Si. Uspenskii et al. ont mesuré une réflectivité maximale de 53% à $\lambda=36,5\text{ nm}$ [14] . Ils ont constaté que la réflectivité diminuait quand la longueur d'onde augmentait entre 35 nm et 50 nm. Ils ont mesuré une réflectivité de 33 % à 48,7 nm. Cette décroissance de réflectivité est en accord avec les simulations réalisées avec les indices tabulés par Henke qui prévoit un seuil du scandium vers $\lambda=35\text{nm}$.

Kaiser et al. ont mesuré des multicouches pour lesquelles les pics de réflectivité se situent entre $\lambda=38\text{ nm}$ et $\lambda=49\text{ nm}$ [15]. La réflectivité maximale de 52% a été mesurée à $\lambda=46\text{ nm}$. Cette réflectivité maximale est en désaccord avec les indices de Henke. Cependant, les indices mesurés par Uspenskii et al. permettent de simuler les courbes expérimentales de Kaiser et al..

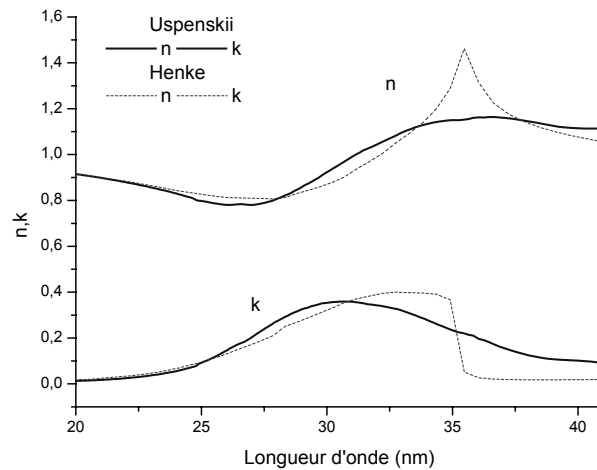


Figure 9 : Indices ($\tilde{N}=n+ik$) du scandium tabulés par Henke (lignes) et par Uspenskii (croix).

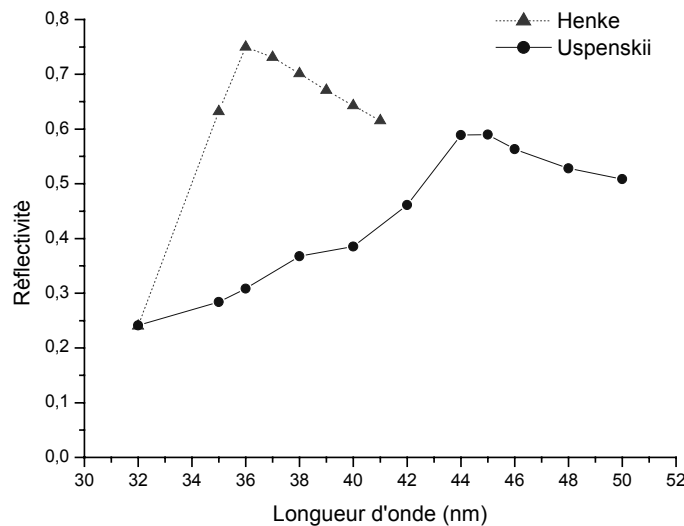


Figure 10 : Réflectivités théoriques en fonction de la longueur calculées à partir des indices de Henke (triangles) et des indices d'Uspenskii (ronds)

Il existe donc deux résultats expérimentaux différents de l'évolution du maximum de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde. Ces deux mesures de réflectivité peuvent être simulées par les deux tables d'indices répertoriées dans la littérature.

Il nous a donc semblé indispensable d'étudier le comportement en fonction de la longueur d'onde des multicouches Sc/Si que nous avons déposées. Nous avons étudié trois multicouches de périodes différentes. Les réflectivités mesurées et calculées à partir des indices déterminés par Uspenskii et al. sont présentées sur la figure 11.

Les paramètres utilisés pour le calcul des multicouches sont listés dans le tableau 4. Les résultats simulés sont plus qualitatifs que quantitatifs. Les indices de l'argon et des couches aux interfaces n'étant pas connus à ces longueurs d'onde, la réflectivité calculée a été ajustée à l'aide d'une couche d'oxyde de silicium en surface pour l'échantillon MP0559. Une couche de 1,6 nm de SiO₂ a été ajoutée en surface et la dernière couche de silicium a été réduite (voir 1.2.2). Nous avons utilisé la même épaisseur de couche d'oxyde de silicium pour le calcul des autres réflectivités. Nous constatons un maximum de réflectivité de la multicouche Sc/Si pour la longueur d'onde de $\lambda=46$ nm. La réflectivité diminue pour les longueurs d'onde inférieures, ceci semble confirmer les mesures réalisées par Kaiser et al. et les indices déterminés par Uspenskii et al.

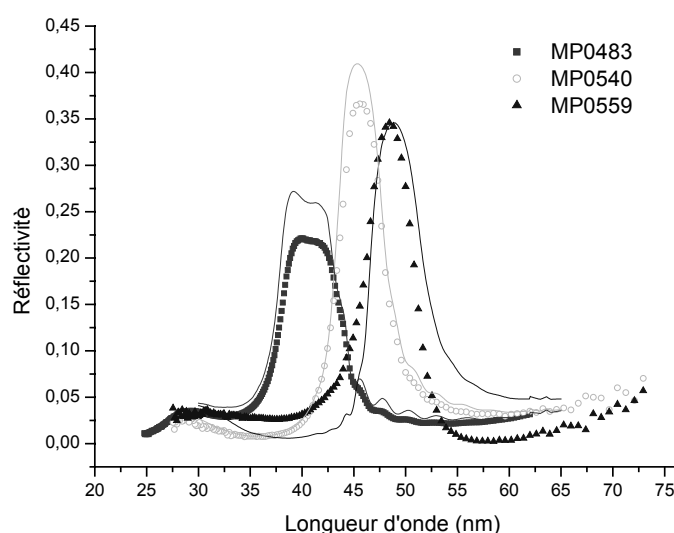


Figure 11 : Réflectivités expérimentales et calculés des multicouches Sc/Si en fonction de la longueur d'onde.

Echantillon	Période	Rapport cyclique
MP0483	21,5 nm	0,4
MP0540	24,9 nm	0,6
MP0559	28,6 nm	0,4

Tableau 4 : Périodes (d) et rapport cyclique (e_s/d) déterminés par réflectométrie en X rasants des trois multicouches de la figure 10

Pour confirmer ce résultat, une multicouche Sc/Si a été mesurée au rayonnement synchrotron sur la ligne de lumière Bear en polarisation S sous plusieurs angles d'incidence (10° , 20° , 30° et 40°). La multicouche a une période 25,3 nm et un rapport cyclique de 0,5. Sur la figure 12, les courbes expérimentales (points) et les courbes calculées ont été tracées. Pour la simulation des courbes, les indices du scandium déterminés par Uspenskii (figure 9) ont été utilisés. La formation d'une épaisseur de 1,6 nm d'oxyde de silicium à la surface de l'empilement a été prise en compte. Nous pouvons constater que les courbes calculées avec l'indice du scandium déterminé par Uspenskii permettent de simuler correctement les réflectivités expérimentales qui restent cependant inférieures à la théorie en raison sans doute de la présence d'argon dans les couches de silicium qui n'a pas été prise en compte dans les simulations et des erreurs commises sur l'estimation de la couche d'oxyde de silicium qui se forme à la surface et sur l'estimation de la polarisation de la ligne Bear.

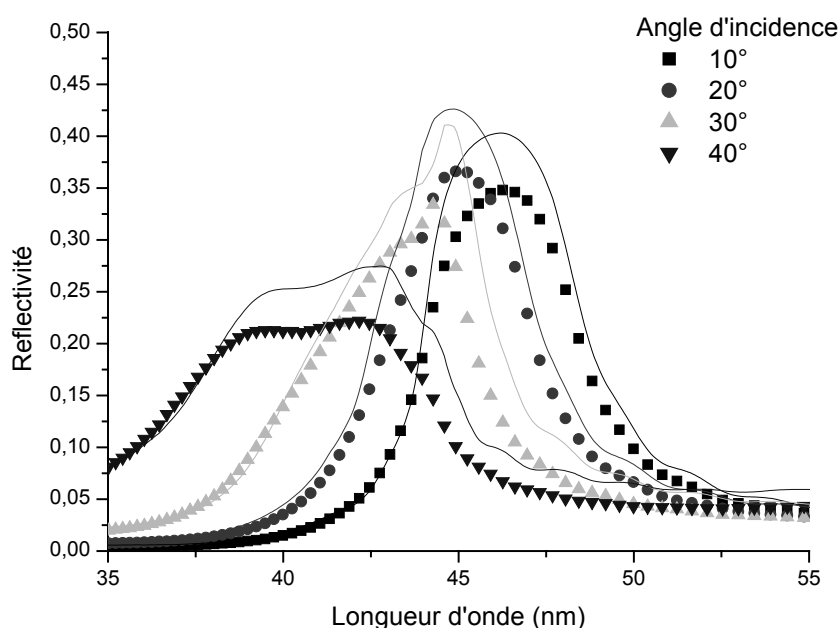


Figure 12 : Réflectivité expérimentale (points) et réflectivité calculée utilisant l'indice du scandium tabulé par Uspenskii d'une multicouche Sc/Si en fonction de la longueur d'onde pour quatre angles d'incidence.

Discussions

Comme nous venons de le voir, nos mesures de réflectivité des multicouches Sc/Si sont en accord avec les mesures de Kaiser et al [15]. Nous avons obtenu des réflectivités et une évolution en fonction de la longueur d'onde comparables. Par contre nos mesures sont en désaccord avec les réflectivités des multicouches mesurées par Uspenskii et al [14]. Ces derniers ont mesuré les réflectivités de miroirs multicouches concaves à l'aide d'une source laser plasma et d'un spectrographe. La réflectivité était obtenue en effectuant le rapport des intensités des spectres avant et après réflexion sur les miroirs. Les spectres ne sont pas représentés dans l'article, les résultats sont présentés sous forme de tableau. Ils ont obtenu une réflectivité de 54% à $\lambda=36,5$ nm et de 40% à $\lambda=37,6$ nm. De plus, dans des articles plus récents [12] [16], Uspenskii et al. ne montrent plus de mesure pour des longueurs d'onde inférieures à $\lambda=40$ nm ou avec des réflectivités inférieures à 30%. Ils ont par contre mesuré une réflectivité de 30% à $\lambda=36,6$ nm avec le rayonnement synchrotron pour une multicouche de même période que la multicouche présentée dans leur premier article et dont la réflectivité était de 40%. Nous pouvons donc penser que les valeurs de réflectivité publiées en 1998 ne sont pas représentatives de la réflectivité réelle des miroirs Sc/Si.

Cependant, l'étude que nous avons réalisée montre que les indices mesurés par Uspenskii et al [12] peuvent être utilisés pour simuler et optimiser les multicouches à base de scandium. Ils permettent de simuler correctement les évolutions de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence.

1.4. Influence des différents paramètres de la multicouche

1.4.1 Réflectivité en fonction du rapport cyclique

L'indice du scandium dans cette gamme de longueurs d'onde ($\lambda=40$ à 50 nm) est mal connu. De plus, quand nous avons commencé l'étude des multicouches Sc/Si, seuls les indices tabulés par Henke étaient disponibles et ils n'étaient pas en accord avec les mesures de réflectivité des multicouches (voir 1.3). Il était donc difficile d'optimiser la structure par simulation pour obtenir la réflectivité maximale. L'optimisation du rapport cyclique a donc été réalisée expérimentalement. Nous avons déposé plusieurs multicouches avec des proportions en scandium et silicium différentes. Ces multicouches sont composées de quinze périodes. Elles ont été caractérisées au réflectomètre à rayons X, les courbes de réflectivité ont été ajustées à l'aide d'un modèle à quatre matériaux (voir 1.2.1). Le rapport cyclique (Γ) est défini comme le rapport de l'épaisseur de la couche de scandium à la période de l'empilement.

Les épaisseurs des couches composant l'empilement pour les quatre échantillons déposés sont listées dans le tableau 5. Nous pouvons constater que la période de l'empilement est presque la même pour les quatre échantillons. La réflectivité de ces quatre multicouches a été mesurée avec le rayonnement synchrotron sur la ligne de lumière Bear sous une incidence de 10° . Les réflectivités en fonction de la longueur d'onde pour les quatre épaisseurs de scandium sont représentées sur la figure 13, la réflectivité maximale a été mesurée pour un rapport cyclique de 0,4. Cependant nous avons observé peu de variations de la réflectivité en fonction du rapport cyclique. Une variation relative de la réflectivité de 4,25% a été mesurée entre l'échantillon possédant un rapport cyclique de 0,33 et l'échantillon avec un rapport cyclique de 0,46 .

Echantillons	Epaisseur Si	Epaisseur Sc	Epaisseur interface 1	Epaisseur interface 2	Période	Γ
MP0540	12,0 nm	8,3 nm	2,5 nm	2,0 nm	24,8 nm	0,33
MP0545	10,0 nm	10,8 nm	2,4 nm	1,9 nm	25,1 nm	0,43
MP0547	10,8 nm	9,8 nm	2,1 nm	1,9 nm	24,6 nm	0,4
MP0549	9,1 nm	11,4 nm	2,4 nm	1,7 nm	24,6 nm	0,46

Tableau 5 : Epaisseurs obtenues par ajustement des courbes de réflectométrie en X rasants

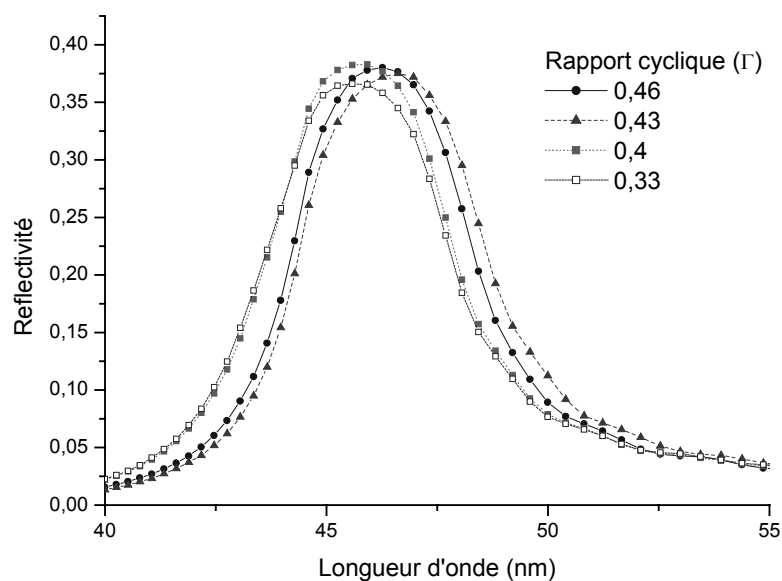


Figure 13 : Réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde pour différents rapports cycliques.

1.4.2 Effets de la couche de surface

La réflectivité des miroirs multicouches est un paramètre essentiel pour de nombreuses applications. C'est le cas par exemple, pour les optiques des sources à laser X [16]. Pour ce type de source monochromatique, seule la réflectivité à la longueur d'émission est importante. Pour d'autres applications, telles que les sources à générations d'harmoniques ou les applications spatiales (l'imagerie solaire), la forme du spectre de réflectivité de la multicouche en fonction de la longueur d'onde est un paramètre important. En effet, ces sources sont polychromatiques et la multicouche permet dans ce cas à la fois de réfléchir la lumière à la longueur d'onde voulue, mais aussi de sélectionner cette longueur d'onde. Nous verrons, par exemple, dans le chapitre VI, qu'il est possible de réduire la bande passante d'un miroir multicouche en utilisant des matériaux « légers » et en optimisant le rapport cyclique. Ces miroirs à base de matériaux « légers » ont une réflectivité maximale autour de $\lambda=32$ nm. Dans la gamme de longueurs d'onde qui nous intéresse dans ce chapitre, $\lambda=40$ nm à $\lambda=50$ nm, les matériaux utilisés sont déjà peu absorbants. De plus, comme nous l'avons vu dans la partie précédente de ce chapitre le rapport cyclique a peu d'influence sur la bande passante de la multicouche.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, M. Yamamoto a proposé une représentation graphique de la réflectivité. Sur la figure 14 est représentée la spirale de Yamamoto à $\lambda=46$ nm d'une multicouche Sc/Si se terminant soit par une couche entière de silicium (i.e dont l'épaisseur est celle du silicium dans la multicouche) soit par une couche entière de silicium et une couche de 1,6 nm d'oxyde de silicium. Après la dernière couche de silicium, l'amplitude « tourne » autour du coefficient de Fresnel de l'oxyde de silicium. La spirale se rétrécit (trait violet sur la figure 14) et la réflectivité diminue. Si nous terminons par une couche entière de scandium et 1,6 nm d'oxyde de silicium, la spirale ne diminue plus : la réflectivité n'est pas diminuée (trait violet sur la figure 15).

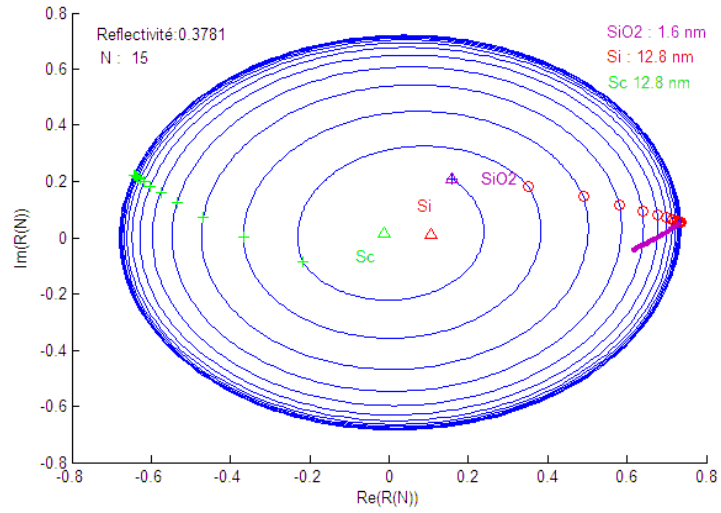


Figure 14 : Spirale de Yamamoto d'une multicouche Sc/Si se terminant par une couche entière de silicium et une couche d'oxyde de silicium de 1,6 nm

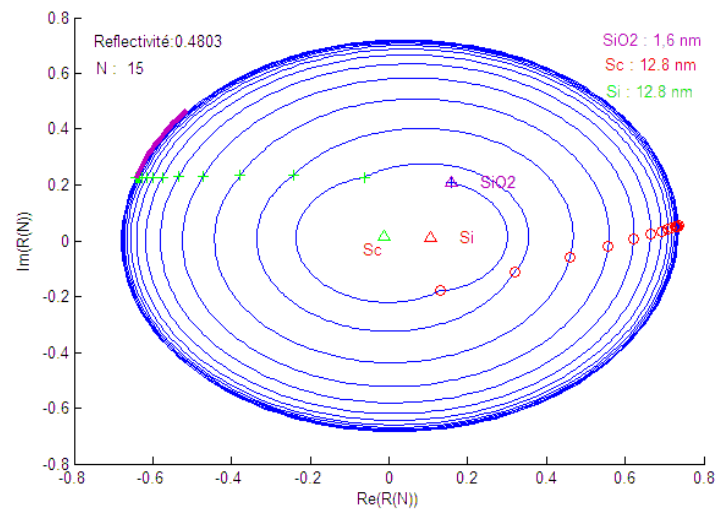


Figure 15 : Spirale de Yamamoto d'une multicouche Si/Sc se terminant par une couche entière de scandium et une couche d'oxyde de silicium de 1,6 nm

Dans ce paragraphe, nous allons donc étudier l'influence de la dernière couche sur la réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation, la bande passante et sur le fond continu. En effet, le fond continu qui est la réflectivité autour du pic de Bragg peut être important dans cette gamme de longueurs d'onde. Ceci a des conséquences sur la sélectivité des multicouches. Des multicouches en Sc/Si ont été fabriquées avec différentes épaisseurs pour la dernière couche de silicium. Quatre épaisseurs (12,8nm, 9,6 nm, 6,4 nm et 3,2 nm) ont été étudiées. L'épaisseur du silicium dans l'empilement est de 12,8 nm et l'épaisseur du scandium est de 12,2 nm. Les réflectivités mesurées sous une incidence de 10° avec le rayonnement synchrotron d'Elettra sont présentées sur la figure 16 en échelle linéaire et sur la figure 17 en échelle semi-logarithmique. Sur la figure 16, nous constatons que la réflectivité est améliorée quand l'épaisseur de la couche de surface en silicium diminue. Dans le tableau 6, les réflectivités et les bandes passantes (largeur à mi-hauteur) des différentes multicouches sont reportées. Une réflectivité de 46% a été mesurée avec une couche de surface de 3,2 nm, tandis qu'avec une couche de 12,8 nm, qui est l'épaisseur du silicium dans l'empilement, la réflectivité est de 37%. La bande passante de la multicouche diminue aussi avec l'épaisseur de la couche de surface. Une diminution de la dernière couche de silicium permet donc d'augmenter la réflectivité de la multicouche, comme nous avons pu le constater sur les représentations de Yamamoto. Cependant une couche de silicium est toujours nécessaire pour protéger l'empilement. Un compromis doit donc être réalisé entre la réflectivité et la protection de l'empilement.

Sur la figure 17, nous pouvons constater que le fond continu pour les courtes longueurs d'onde est diminué quand l'épaisseur de la couche de surface augmente. Cet effet est inversé pour les grandes longueurs d'onde. Suivant la nature de la source et de l'application il sera intéressant de favoriser le fond continu à courte ou grande longueur d'onde. Ce dernier point sera développé dans le chapitre VI (1.4)

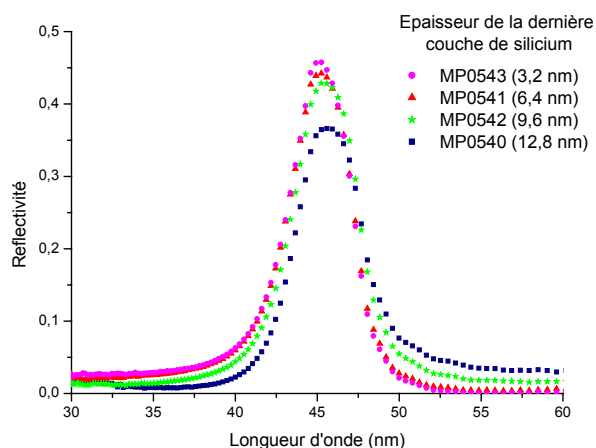


Figure 16 : Réflectivités expérimentales mesurées sur la ligne Bear du rayonnement synchrotron d'Elettra. L'épaisseur de la dernière couche de silicium varie de 3,2 nm à 12,8 nm.

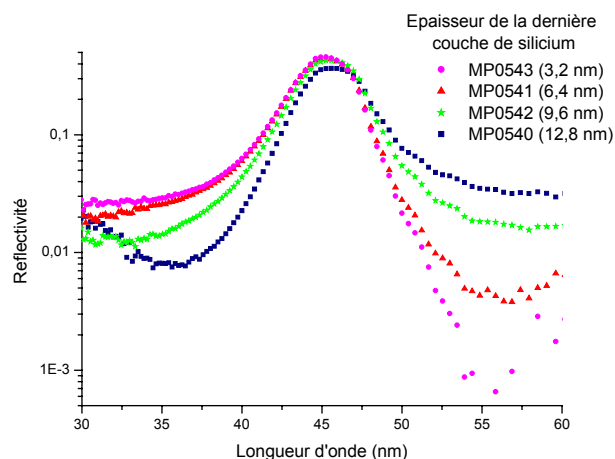


Figure 17 : Réflectivités expérimentales, en échelles semi-logarithmiques, mesurées sur la ligne Bear du rayonnement synchrotron d'Elettra. L'épaisseur de la dernière couche de silicium varie de 3,2 nm à 12,8 nm.

Epaisseur couche de surface	Réflectivité à $\lambda=45,6$ nm	Bande passante
12,8 nm	37%	4,7 nm
9,6 nm	43%	4,6 nm
6,4 nm	44%	4,5 nm
3,2 nm	46%	4,4 nm

Tableau 6 : Réflectivités et bandes passantes mesurées en fonction de l'épaisseur de la couche de surface en silicium.

Comme nous venons de le voir, la couche de surface en silicium a un effet important sur la réflectivité et la bande de la multicouche Sc/Si. Nous avons aussi étudié l'influence d'un autre matériau : le carbure de bore. Sur la figure 18, sont représentées les réflectivités de trois multicouches dont la couche de protection est soit une épaisseur entière de silicium soit 3,2 nm de silicium soit 2 nm de carbure de bore. Nous constatons que la réflectivité est fortement augmentée avec une couche de 2 nm de carbure de bore par rapport à une période entière de silicium. Il n'y a pas d'augmentation de réflectivité par rapport à une multicouche se terminant par 3,2 nm de silicium. Une couche protection de 3,2 nm de silicium permet d'augmenter la réflectivité, une étude reste à faire pour savoir si cette structure est stable temporellement.

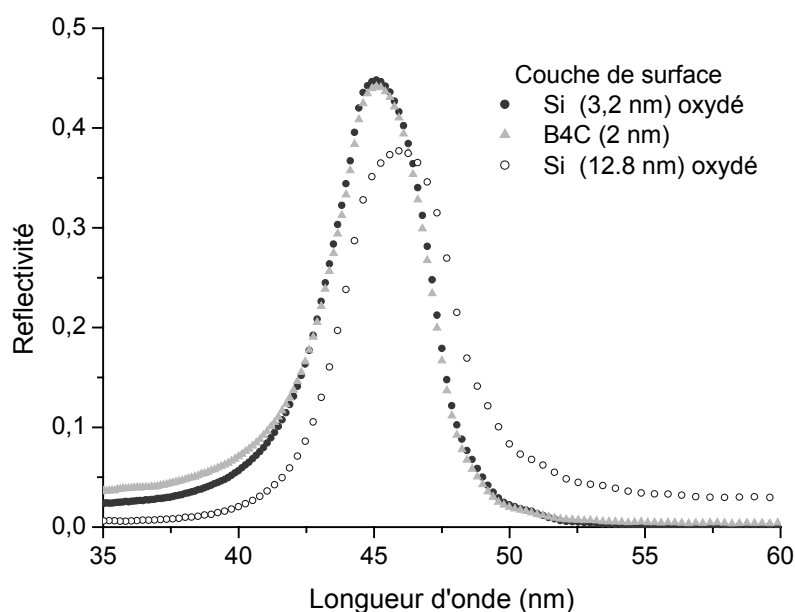


Figure 18 : Réflectivités expérimentales de multicouches Sc/Si en fonction de la couche de surface.

1.5. Stabilité temporelle

La stabilité dans le temps des systèmes multicouches est un paramètre important pour de nombreuses applications. La stabilité temporelle a été étudiée par le suivi dans le temps de la réflectivité d'une multicouche Sc/Si mesurée avec les rayonnements synchrotron du Lure et d'Elettra. Entre les mesures, la multicouche était stockée à l'air dans des boîtes en téflon dans la salle blanche du LCFIO. La figure 19 présente les réflectivités en fonction de la longueur d'onde pour quatre mesures différentes successives échelonnées dans le temps (24/10/03, 22/05/04, 13/10/04, 24/02/05). Les mesures ont été réalisées sous un angle d'incidence de 10° par rapport à la normale. En tenant compte de la non reproductibilité des mesures du rayonnement synchrotron sur ces échelles de temps (entre 5% et 10 % voir chapitre III), nous pouvons considérer que la réflectivité de la multicouche reste stable pendant au moins seize mois. Une réflectivité supérieure à 33,7% à $\lambda=46$ nm a été mesurée quatorze mois après la fabrication de la multicouche.

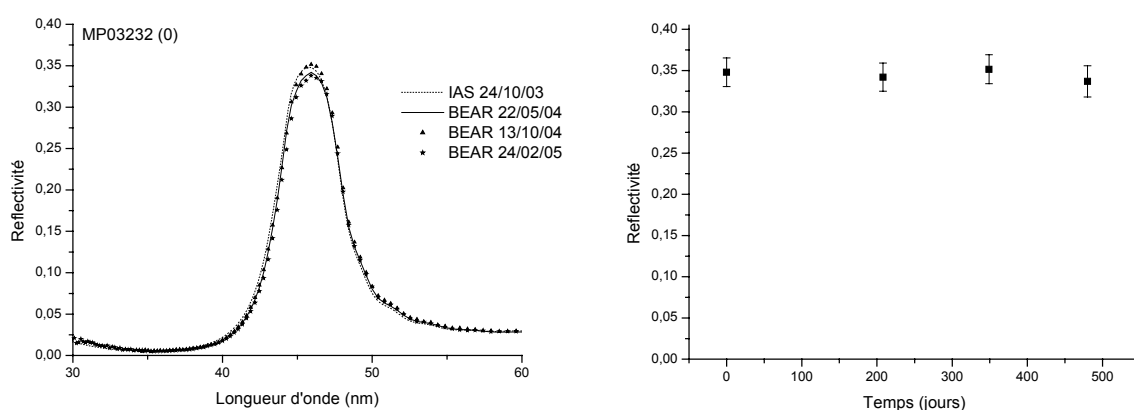


Figure 19 : Evolution temporelle de la multicouche Sc/Si. Les mesures de réflectivité ont été réalisées sous un angle d'incidence de 10° sur deux lignes de lumière différentes.

2. Etude de la stabilité thermique de la multicouche Sc/Si

Des applications comme les optiques pour l'imagerie solaire ou des sources à fort flux (laser X ou laser à électron libre [18]) demandent une stabilité thermique des revêtements multicouches à des températures élevées. Dans ce paragraphe, nous allons étudier le comportement des multicouches en Sc/Si en fonction de la température de recuit. Nous avons mené une étude par réflectométrie en X rasants de multicouches traitées à cinq températures différentes (ambiante, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C) et nous avons mesuré l'effet d'un recuit à 200°C sur les courbes de réflectivité en fonction de la longueur d'onde sur rayonnement synchrotron. Deux types de recuit ont été utilisés. Un recuit rapide dans un four à lampe à halogène (Rapid Thermal Annealing) sous air, le temps de recuit était alors de 1 minute. Le deuxième type de recuit est un recuit classique à résistance dans un four sous une pression résiduelle d'argon de 5.10^{-2} mbar pendant une heure.

Les multicouches traitées pour chaque type de recuit ont été fabriquées en même temps, les échantillons étaient repartis sur le porte-échantillons à la même distance du centre. Avant recuit, la période de chaque échantillon a été mesurée au réflectomètre en X rasants. Tous les échantillons utilisés pour les différentes températures de recuit avaient la même période avant les recuits : pour le recuit RTA la période est de 24,2 nm et pour les recuits à l'aide du four classique la période est de 25 nm.

2.1. Recuit rapide (RTA)

La figure 20 montre l'évolution de la période de la multicouche en fonction du temps de recuit à une température de 200°C. C'est le même échantillon qui a été recuit plusieurs fois. Nous pouvons constater que la période ne varie plus après un recuit d'une minute. Nous avons donc décidé de recuire les multicouches pendant une minute pour toutes les températures.

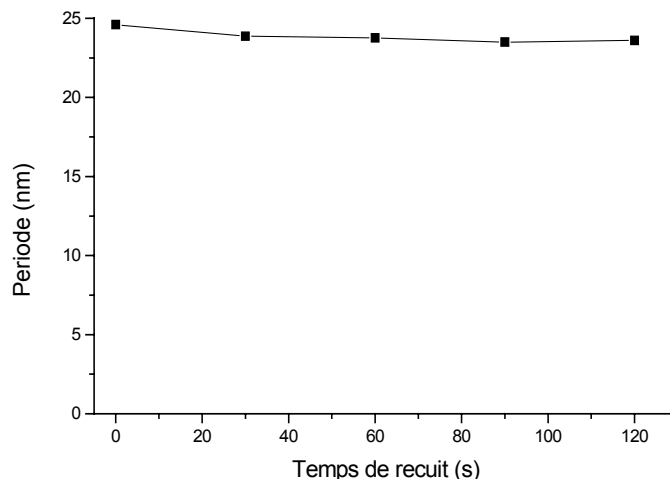


Figure 20 : Période de la multicouche Sc/Si en fonction du temps de recuit RTA

Sur la figure 21, les courbes de réflectométrie en X rasants sont représentées pour les différentes températures de recuit. Nous constatons que le nombre de pics de Bragg bien définis diminue avec la température. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la couche d'interface. Ces courbes de réflectométrie ont été ajustées en utilisant un modèle à quatre couches prenant en compte ces interfaces (voir la première partie de ce chapitre). L'évolution en fonction de la température des couches obtenues par cet ajustement est représentée sur la figure 22. L'ajustement des courbes n'a été possible que jusqu'à une température de recuit de 200°C. Nous remarquons une augmentation de l'épaisseur des couches interfaciales au détriment de l'épaisseur du scandium et du silicium. La densité de ces couches étant plus grande, la période de l'empilement diminue quand l'épaisseur des couches interfaciales augmente. C'est ce que nous pouvons constater sur la figure 23 où l'évolution du rapport de la période de l'échantillon recuit ($H(T)$) à la période de l'échantillon non recuit ($H(T_0)$) en fonction de la température est représentée.

Une contraction de 5% de la période a été mesurée pour une température de recuit de 200°C. A cette température, la courbe de réflectométrie des rayons X rasants reste assez bien définie. La multicouche est donc périodique, mais on peut s'attendre à ce que la réflectivité à $\lambda=46$ nm soit diminuée par dégradation de l'interface.

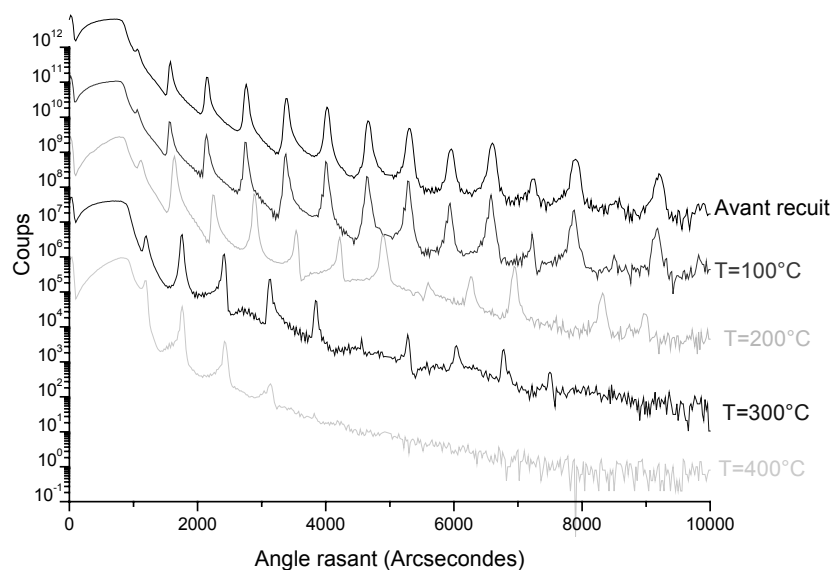


Figure 21 : Courbes de réflectométrie en X rasants d'une multicouche Sc/Si après recuit RTA à différentes températures.

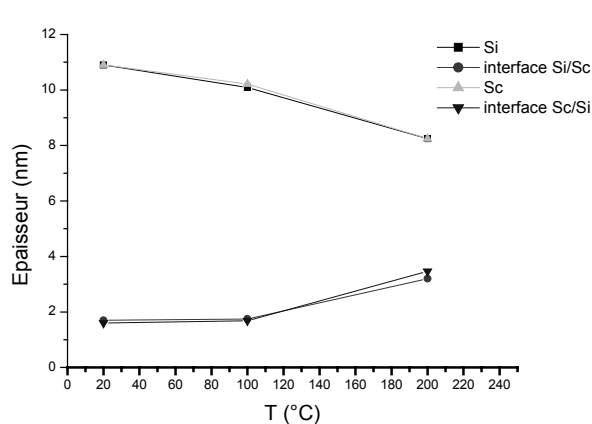


Figure 22 : Epaisseurs des couches obtenues par ajustement des courbes de réflectométrie en X rasants en fonction de la température de recuit pour un recuit RTA.

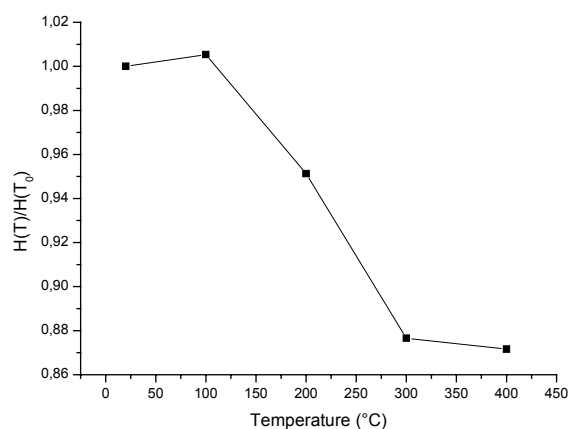
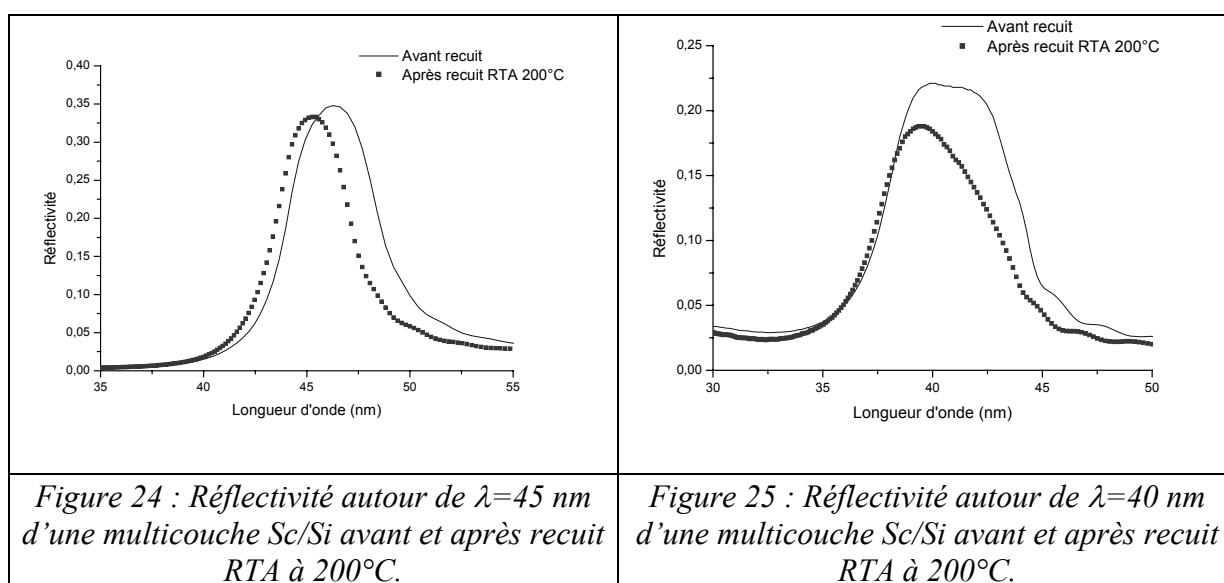


Figure 23 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de l'échantillon recuit en RTA sur la période de l'échantillon non recuit.

En effet, nous avons mesuré deux multicouches avec le rayonnement synchrotron d'Elettra avant et après recuit à une température de 200°C sous un angle d'incidence de 10°. Une des multicouches est centrée vers $\lambda=40$ nm (figure 24), l'autre multicouche est centrée vers $\lambda=45$ nm (figure 25). Pour la première multicouche, centrée vers $\lambda=40$ nm, nous pouvons observer un décalage du pic de réflectivité vers les basses longueurs d'onde de 1,3 nm après le recuit, il s'accompagne d'une chute relative de réflectivité de 14 %. Pour la multicouche centrée à $\lambda=45$ nm, nous mesurons un décalage du pic de réflectivité de 1 nm. Il est accompagné d'une chute relative de réflectivité de 4%. Les décalages des pics sont comparables pour les deux multicouches mesurées. Le décalage est un peu plus important pour la multicouche centrée $\lambda=40$ nm du fait de la déformation du pic. Il est le même (1nm) si on s'intéresse au milieu de la bande passante. Ce décalage des pics de réflectivité peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur de la couche aux interfaces, responsable de la contraction de période (le composé formé étant plus dense que les couches de scandium et de silicium). Nous avons observé le même phénomène à partir des mesures au réflectomètre à $\lambda=0,154$ nm. Nous pouvons penser que l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'interface entraîne une détérioration de l'interface diminuant ainsi la réflectivité.



2.2. Recuit au four classique

Une multicouche de Sc/Si a été recuite à l'aide d'un four classique pour différentes températures. Ce recuit a eu lieu pendant une heure sous une pression d'Argon de 5.10^{-2} mbar. L'ajustement des courbes de réflectométrie en rayons X rasants montre, comme dans le cas du recuit RTA, que la couche aux interfaces augmente avec la température.

Sur la figure 26 est représenté le rapport de la période après recuit ($H(T)$) avec la période avant recuit ($H(T_0)$). Ce rapport diminue avec la température. Il est de 96% à 200°C et de 80 % à 400°C. Cette diminution peut être expliquée comme dans les cas du recuit RTA, par l'augmentation de la couche à l'interface elle même responsable d'une contraction de période.

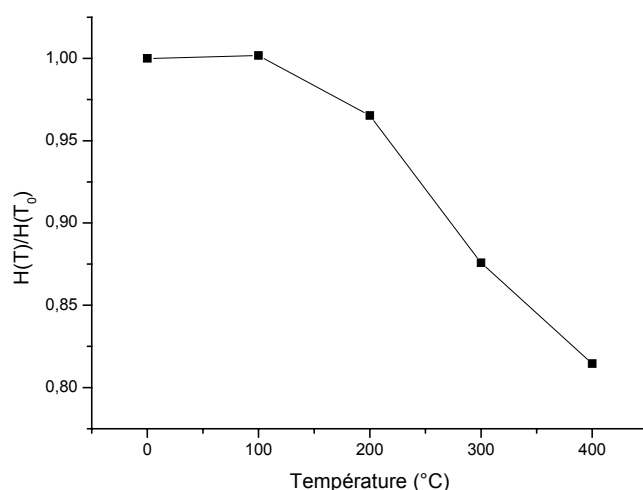


Figure 26 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de la multicouche après recuit classique ($H(T)$) sur la période avant recuit ($H(T_0)$).

Ces multicouches (une non recuite et une recuite à 200°C) ont été mesurées avec le rayonnement synchrotron à Elettra sous une incidence de 10° (figure 27). Nous constatons une chute relative de réflectivité de 4% et un décalage du pic de 1 nm, comparable au décalage mesuré après le recuit RTA.

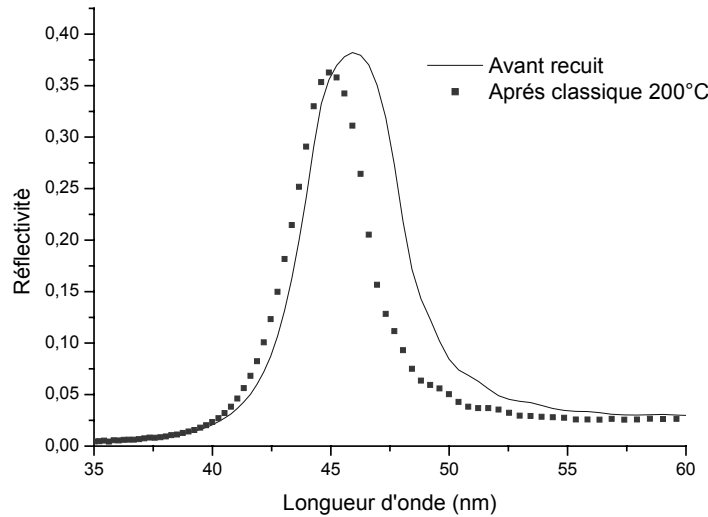


Figure 27 : Réflectivités expérimentales d'une multicouche Sc/Si avant et après recuit au four classique à 200°C. La mesure a été effectuée sous un angle d'incidence de 10°.

Résumé :

Nous avons étudié la stabilité thermique des multicouches Sc/Si par deux méthodes de recuit. Une méthode utilisait un recuit rapide à l'air et l'autre méthode utilisait un recuit à l'aide d'un four classique sous atmosphère d'argon. Les multicouches ainsi recuites ont été caractérisées par réflectométrie en X rasants. Dans les deux cas, nous avons pu constater une détérioration de la multicouche et une contraction de la période. La mesure sous incidence quasi-normale des multicouches au rayonnement synchrotron a montré dans les deux cas une chute relative de la réflectivité de 4% et un décalage du pic de réflectivité de 1 nm après un recuit à 200°C. Une chute de réflectivité identique est observée avec les deux méthodes de recuit, même celui réalisé sous atmosphère d'argon. Nous pouvons supposer que cette chute de réflectivité n'est pas due à une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium en surface, mais qu'elle est essentiellement due à la dégradation des interfaces Sc-Si et Si-Sc par croissance du composé qui s'y forme et/ou par une augmentation de la rugosité aux interfaces.

Pour de nombreuses applications, la chute de réflectivité et surtout le décalage du pic peuvent être problématiques. Dans les paragraphes suivants nous discuterons des possibilités d'améliorer la stabilité thermique des multicouches Sc/Si par ajout de couches barrières en conservant une réflectivité élevée.

3. Amélioration de la stabilité des multicouches Sc/Si

L'amélioration de la stabilité thermique des multicouches Sc/Si a été étudiée par plusieurs équipes dont D.L. Vonorov et al. qui ont proposé d'utiliser des barrières d'interdiffusion entre le scandium et le silicium. Le but de ces barrières est de bloquer la pénétration du silicium dans le scandium (et inversement) [19]. Dans leur étude, ils ont utilisé des barrières en tungstène de 0,8 nm d'épaisseur. Ils ont constaté que la période de la multicouche n'avait pas changé après un recuit classique de 700 heures à 150°C. Cependant la réflectivité de cette multicouche est relativement faible. Ils ont mesuré une réflectivité de 23% à $\lambda=38$ nm, elle est sans doute attribuable au fort coefficient d'absorption du tungstène dans cette gamme de longueurs d'onde.

A.F. Jankowski et al. ont proposé d'utiliser des barrières en carbure de bore de 0,7 nm d'épaisseur, ils ont observé après un recuit classique de deux heures à 200°C, une contraction de 5% pour la multicouche avec les barrières en carbure de bore tandis qu'une contraction de 11% avait été observée pour la multicouche sans barrière [20]. Cependant, la réflectivité n'a pas été mesurée à la longueur d'onde d'utilisation.

Dans cette partie nous décrirons l'étude de trois types de barrières différentes (Si_3N_4 , B_4C , ScN). Tout comme pour l'étude de la stabilité thermique des multicouches Sc/Si, deux méthodes de recuit ont été utilisées pour caractériser la stabilité thermique de ces multicouches. Un recuit thermique rapide (RTA) et un recuit à l'aide d'un four classique ont été utilisés. Les multicouches ont été caractérisées en réflectométrie en X rasants et avec le rayonnement synchrotron. Après une étude de la stabilité des multicouches en fonction de la nature de la couche barrière, une étude en fonction de l'épaisseur de la barrière sera développée.

3.1. Etude de la nature des matériaux barrière

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature du matériau composant la couche barrière. En effet les indices des matériaux étant peu connus dans cette gamme de longueurs d'onde et le comportement « barrière » des matériaux pas connu du tout, il est nécessaire d'essayer expérimentalement plusieurs matériaux barrières. Pour cela nous avons sélectionné trois matériaux : Si_3N_4 , B_4C , ScN .

Nous avons déposé trois multicouches $\text{Sc}/\text{X}/\text{Si}/\text{X}$ où X représente la barrière d'inter diffusion, l'épaisseur des couches barrières est de 0,5 nm. Pour toutes les multicouches la couche de surface est une couche silicium de même épaisseur que la couche de silicium dans l'empilement. Les nitrures de silicium et de scandium ont été fabriqués par pulvérisation réactive en utilisant 10% d'azote dans le gaz d'argon du procédé. L'épaisseur du silicium a été réduite pour garder la même période à l'empilement que la multicouche sans barrière. La réflectivité des multicouches est affectée par ces couches barrières. Comme nous pouvons le constater sur la figure 28, la réflectivité des multicouches diminue quelle que soit la nature de la couche barrière utilisée. Ces mesures ont été réalisées au cours d'une même période sur la ligne Bear d'Elettra, l'angle d'incidence était de 10° . Nous constatons que la réflectivité diminue d'avantage quand une barrière en Si_3N_4 est utilisée. La réflectivité diminue de 26% quand la barrière est en Si_3N_4 , de 15% quand elle est en ScN et de seulement 4% quand la barrière est en B_4C .

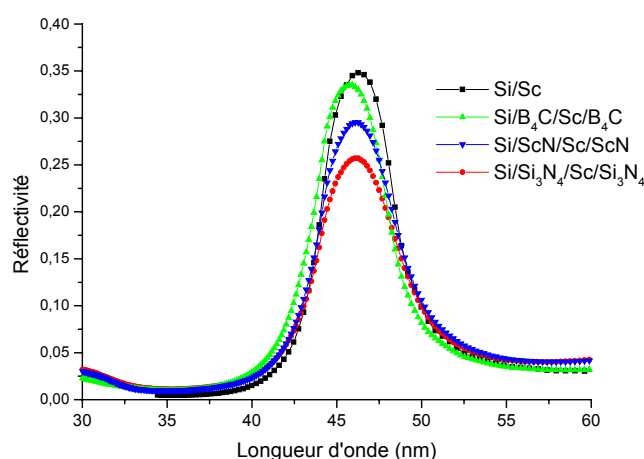


Figure 28 : Réflectivité expérimentale en fonction de la longueur d'onde des multicouches Sc/Si avec différentes barrières.

La figure 29 représente l'évolution de la réflectivité des multicouches avec les différentes barrières après un recuit rapide (RTA) à une température de 200°C pendant une minute. Nous constatons une chute relative de réflectivité de 4% pour la multicouche sans barrière; la chute est de 5% pour la barrière en B₄C, 1,5% pour la barrière en Si₃N₄ et de 0,3% pour la barrière en ScN (tableau 7). Cette chute de réflectivité s'accompagne d'un décalage des pics de réflectivité. Ce décalage du pic est moins important en présence de la barrière d'interdiffusion, il est de 1 nm sans barrière, de 0,2 nm avec la barrière en Si₃N₄ et de 0,3 nm avec les deux autres barrières.

Nous avons poursuivi l'étude de l'empilement avec la barrière de 0,5 nm de ScN par un recuit à plus haute température in situ dans la chambre de préparation des échantillons de la ligne Bear. Deux recuits successifs ont été effectués. Le recuit a lieu sous un vide résiduel initial de 10⁻⁹ mbar. La multicouche Sc/Si sans barrière a subi les recuits en même temps que la multicouche avec la barrière de ScN. La température de recuit mesurée au pyromètre était de 280°C. Les recuits ont duré 30 minutes chacun. Sur la figure 30 sont représentées les réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde avant et après chaque recuit. Sur le graphique de droite est tracée la réflectivité de la multicouche Si/Sc sans barrière, sur le graphique de gauche la réflectivité de la multicouche avec la barrière en ScN.

	Réflectivité avant recuit	Réflectivité après recuit RTA 200°C	Chute relative de réflectivité	Décalage du pic de réflectivité
Si/Sc	34,8 %	33,3 %	4,3 %	1 nm
Si/Si ₃ N ₄ /Sc/Si ₃ N ₄	25,7 %	25,3 %	1,5 %	0,2 nm
Si/B ₄ C/Sc/B ₄ C	33,5 %	31,8 %	5,1 %	0,3 nm
Si/ScN/Sc/ScN	29,5 %	29,4 %	3,4 %	0,3 nm

Tableau 7 : Réflectivité avant et après recuit RTA à 200°C suivant la nature du matériau barrière.

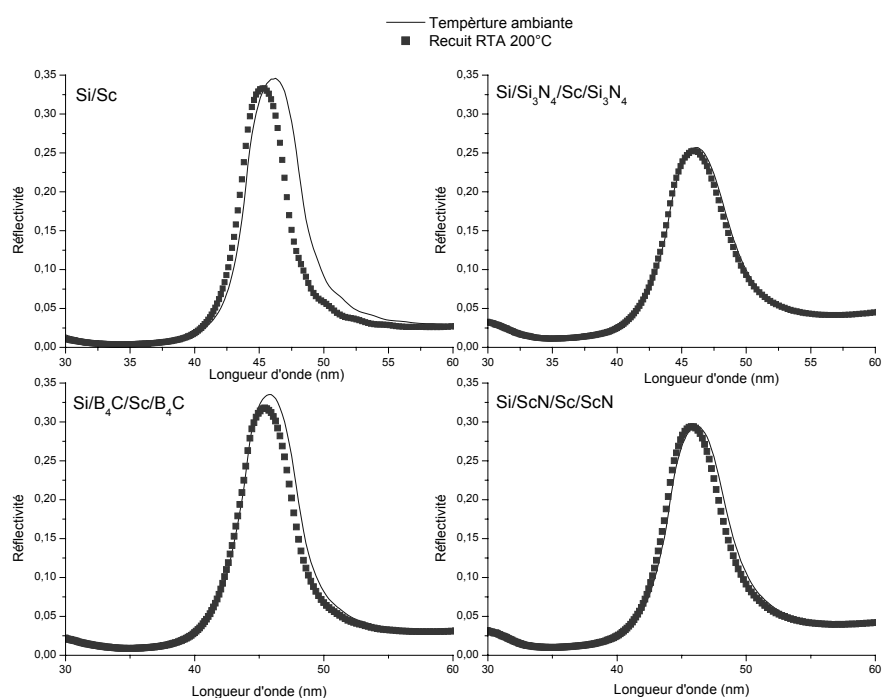


Figure 29 : Réflectivités expérimentales d'une multicouche Sc/Si avec des barrières d'interdiffusion avant et après recuit RTA 200°C en fonction de la longueur d'onde.

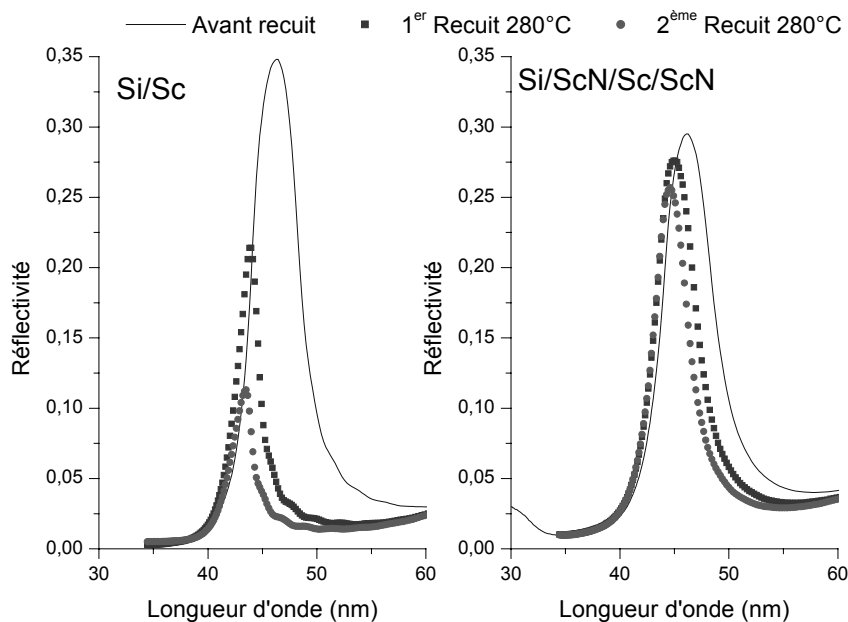


Figure 30 : Réflectivités expérimentales d'une multicouche Si/Sc (à droite) et d'une multicouche Si/ScN/Sc/ScN (à gauche). Les mesures ont été effectuées sur la ligne BEAR avant et après un ou deux recuits in-situ à 280°C.

Dans tous les cas, les barrières d'interdiffusion, d'épaisseur 0,5 nm, améliorent la stabilité thermique de la multicouche Sc/Si. Après recuit, la chute de réflectivité est moins importante et le pic de réflectivité est moins décalé lorsque l'on intercale des barrières entre le scandium et le silicium ; la barrière de Si_3N_4 stabilise la structure mais la réflectivité de cette multicouche avant et après recuit est faible. La réflectivité est de 26 % avant recuit et de 25% après le recuit à 200°C. La barrière de ScN semble être la barrière qui stabilise thermiquement le mieux la multicouche en gardant une réflectivité élevée. De plus, comme nous pouvons le voir sur la figure 31 qui représente des images obtenues par AFM ($5\mu\text{m} * 5\mu\text{m}$) ainsi que les valeurs de rugosité en surface des multicouches, la rugosité en surface de la multicouche avec la barrière de Si_3N_4 augmente très fortement après un recuit à 300°C, tandis que pour les autres multicouches la rugosité de surface ne présente pas une augmentation significative. Malgré une chute de réflectivité importante, la multicouche avec une barrière en B_4C présente une réflectivité élevée de 32% après le recuit. Au vu de ces résultats nous avons décidé de nous concentrer pour la suite de l'étude sur le nitrure de scandium et le carbure de bore comme matériaux barrières, le nitrure de silicium présentant l'inconvénient d'augmenter la rugosité de la multicouche et d'avoir une réflectivité de 26% avant recuit.

Dans les paragraphes suivants, nous allons étudier l'influence de l'épaisseur pour ces deux types de barrières. L'étude de stabilité thermique a été effectuée à l'aide du four à recuit classique.

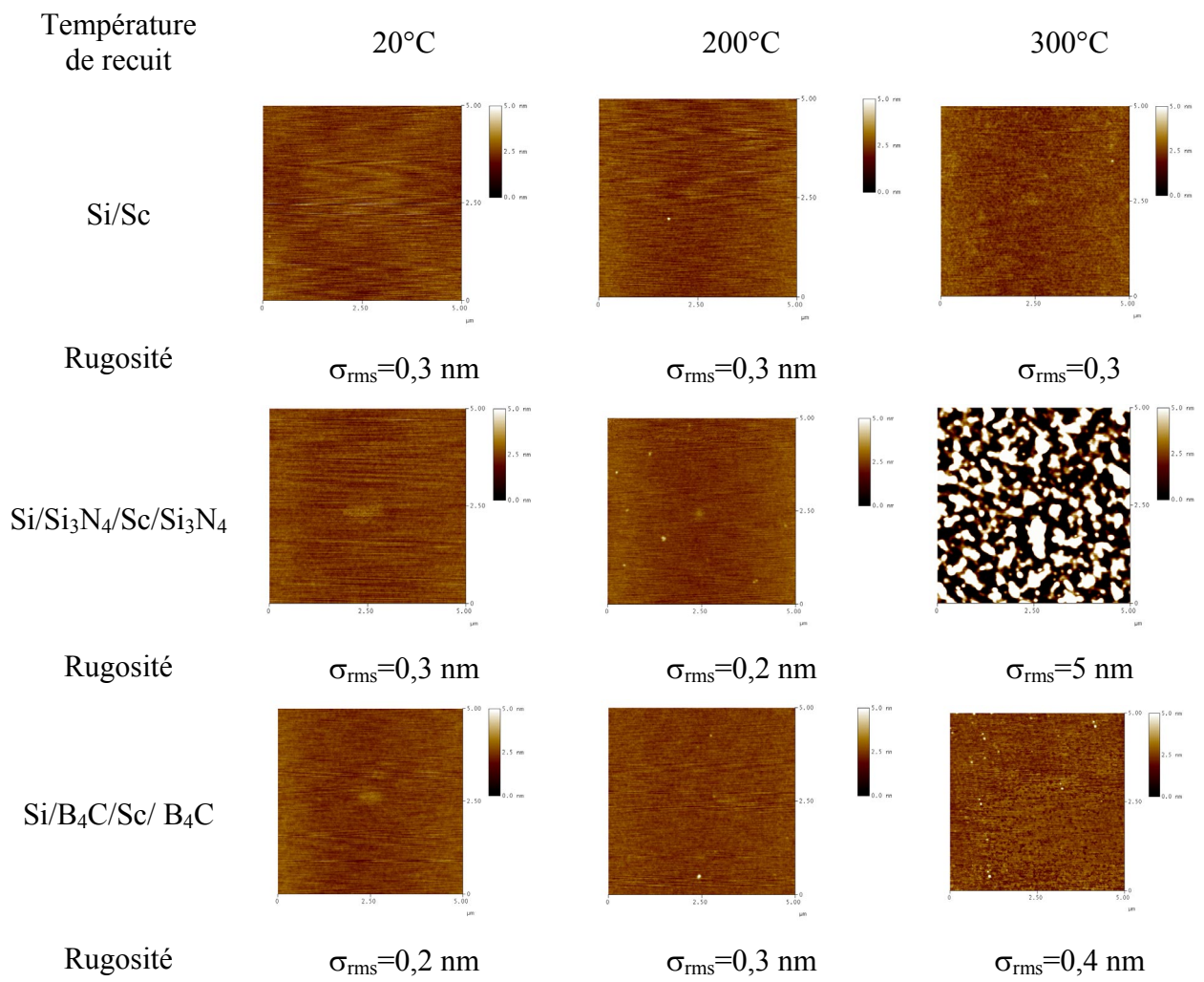


Figure 31 : Analyse par AFM ($5\mu\text{m} * 5\mu\text{m}$) des multicouches Sc/Si avec barrières d'interdiffusion.

3.2. Etude en fonction de l'épaisseur de la couche barrière.

Dans ce paragraphe nous nous sommes intéressés à l'influence de l'épaisseur de la couche barrière en B_4C et ScN sur la stabilité thermique de l'empilement. Des multicouches avec trois épaisseurs de barrières différentes (0,3 nm, 0,9 nm et 1,5 nm) ont été fabriquées. Ces multicouches ont subi un recuit au four classique pendant une heure sous une pression résiduelle d'argon de 5.10^{-2} mbar.

Sur la figure 32 les courbes de réflectométrie en X rasants des multicouches sans et avec des barrières en B_4C d'épaisseur 0,3 nm, 0,9 nm et de 1,5 nm après un recuit à $300^\circ C$ sont représentées. Nous constatons que l'intensité des pics de Bragg est moins dégradée quand l'épaisseur de la barrière augmente.

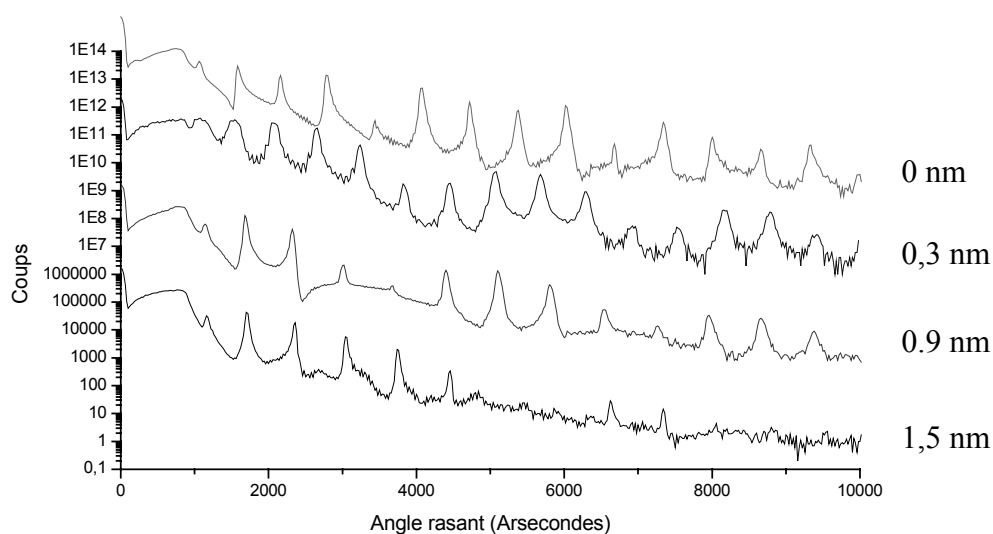


Figure 32 : Courbes de réflectivité en X rasants pour des multicouches sans et avec des barrières de B_4C d'épaisseur 0 nm, 0,3 nm, 0,9 nm et 1,5 nm après un recuit à $300^\circ C$.

Sur les figures 33 et 34 sont représentés les rapports de la période après recuit ($H(T)$) à la période avant recuit ($H(T_0)$) pour les différentes épaisseurs des couches barrières en B_4C (figure 33) et en ScN (figure 34). Nous pouvons constater que l'insertion d'une couche barrière stabilise thermiquement l'empilement. Pour les trois épaisseurs de barrière, la période de la multicouche varie peu (variations inférieures à 0,4% pour la barrière en B_4C et inférieures à 1% pour la barrière en ScN) jusqu'à une température de $200^\circ C$, alors que sans la barrière, la variation est de 4%.

Pour les deux types de barrière étudiés la stabilité de la multicouche est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la couche est importante. La température seuil à partir de laquelle la période diminue significativement est d'autant plus élevée que l'épaisseur de la couche barrière est grande. Cette température est de 100°C pour une multicouche sans barrière, de 200°C pour une épaisseur de couche barrière de 0,3 nm et de 300°C pour les épaisseurs 0,9 nm et 1,5 nm. La comparaison de la variation de période avant et après un recuit à 300°C est montrée sur la figure 35. Nous pouvons constater qu'une barrière de 0,9 nm de ScN diminue la contraction de période plus efficacement que la barrière en B₄C de la même épaisseur.

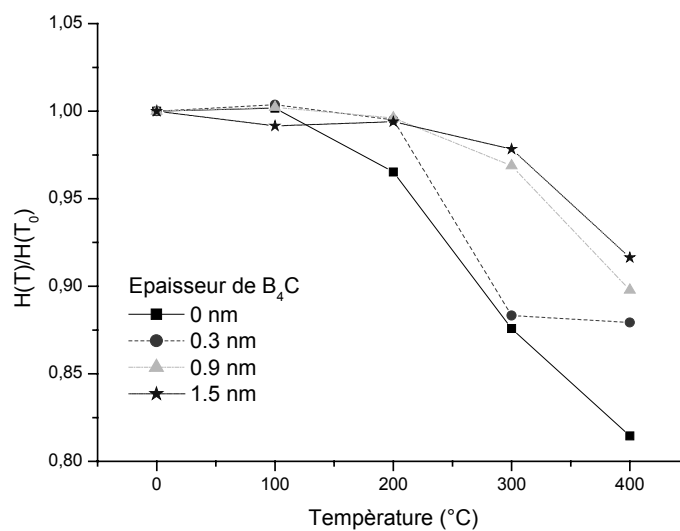


Figure 33 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de l'échantillon en recuit classique sur la période de l'échantillon non recuit pour les multicouches avec des barrières en B₄C

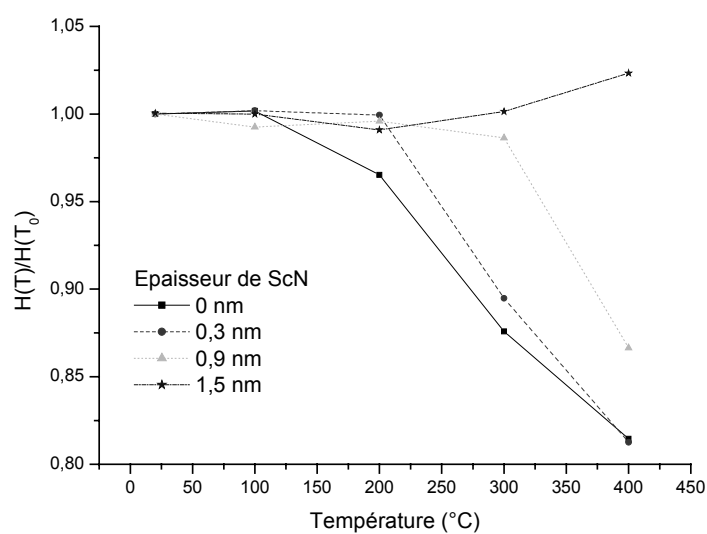


Figure 34 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de l'échantillon en recuit classique sur la période de l'échantillon non recuit pour les multicouches avec des barrières en ScN

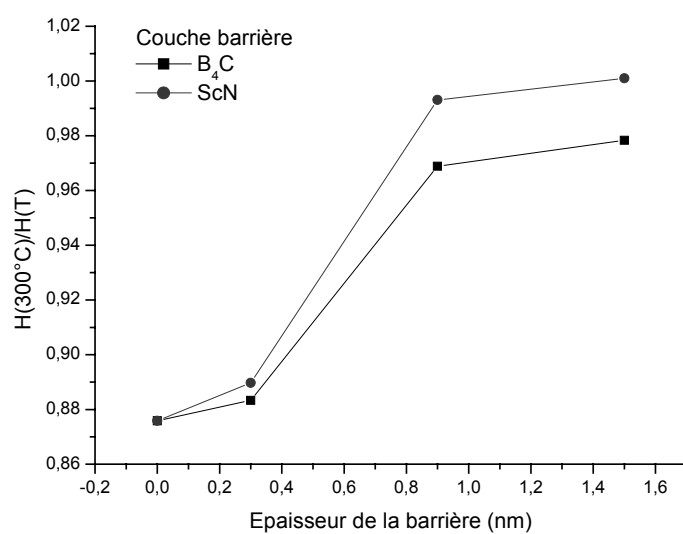


Figure 35 : Comparaison du rapport de la période après un recuit à 300°C à la période avant recuit pour les deux types de barrières étudiés.

Cependant, les couches barrières insérées sont absorbantes. Comme nous l'avons vu précédemment, cette absorption a pour effet de diminuer la réflectivité de la multicouche. Cette dernière a été mesurée en fonction de la longueur d'onde avec le rayonnement synchrotron d'Elettra. La réflectivité de la multicouche est comparée avant et après recuit au four classique à 200°C. Les multicouches ayant trois épaisseurs différentes de barrières en B₄C et en ScN ont été mesurées (figure 36).

Les réflectivités des multicouches avant recuit en fonction de l'épaisseur des barrières sont tracées sur la figure 37 (traits pleins). La réflectivité diminue quand l'épaisseur de la barrière augmente : cette diminution est causée par l'absorption de la couche barrière. Nous pouvons remarquer que cette diminution est plus importante quand la barrière est composée de ScN que quand elle est composée de B₄C. Le coefficient d'absorption du nitrure de scandium doit être plus important que celui du carbure de bore (nous pouvons pas le vérifier car nous possédons pas les indices tabulés de ces matériaux à cette longueur d'onde). Dans le cas de la barrière en B₄C la réflectivité reste élevée quelle que soit l'épaisseur de la barrière. Pour une épaisseur de barrière de 1,5 nm, la réflectivité est de 34%.

Sur cette figure sont aussi représentées les réflectivités maximales en fonction de l'épaisseur de la barrière après un recuit à 200°C (Traits pointillés). Nous constatons que la réflectivité maximale après recuit est diminuée. Cette variation de réflectivité avant et après recuit peut être visualisée sur la figure 38 où nous avons tracé la différence entre la réflectivité maximale après un recuit à 200°C et le maximum de la réflectivité avant recuit. Nous constatons que la variation de réflectivité est moins importante pour les multicouches ayant des barrières d'interdiffusion que pour celles sans les barrières. Cependant, une augmentation de l'épaisseur de la barrière ne diminue pas la différence entre la réflectivité maximale avant et après recuit. La variation de réflectivité est minimale pour une épaisseur de 0,3 nm pour les deux types de barrière. La variation est toujours plus importante quand la barrière est en ScN qu'en B₄C.

Sur cette figure 38 est aussi représenté le décalage du pic de réflectivité avant et après recuit, il est moins important quand l'épaisseur de la barrière augmente. Ce décalage est de 2,1% sans barrière, ce qui représente un décalage de 1 nm en longueur d'onde, il est de 0,7% avec les barrières de 0,3 nm. Ces décalages des pics de réflectivité sont en accord avec les décalages de période observés au réflectomètre à rayons X.

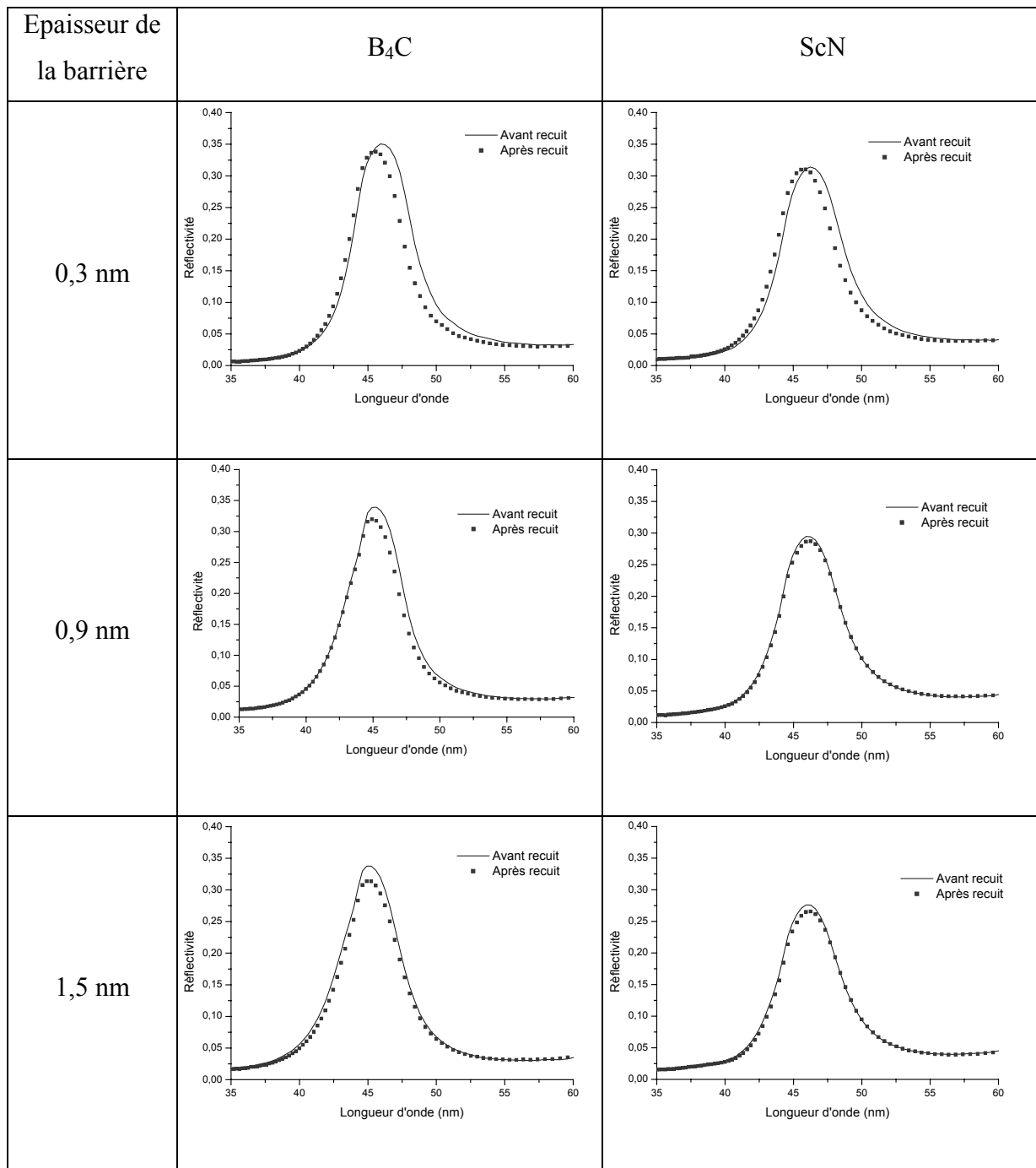


Figure 36 : Réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde pour des multicouches Sc/Si avec des barrières en B₄C et ScN de différentes épaisseurs.

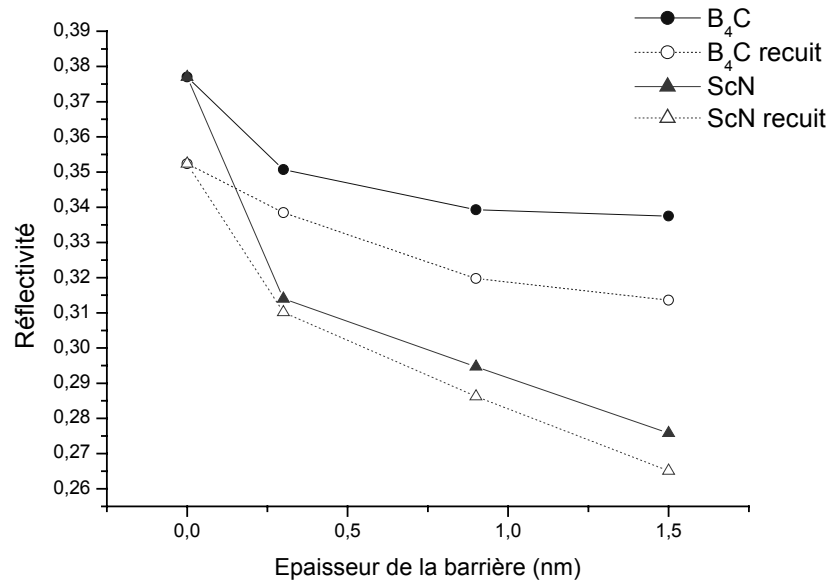


Figure 37 : Réflectivités maximales avant recuit et après recuit au four classique à 200°C en fonction de l'épaisseur de la couche barrière.

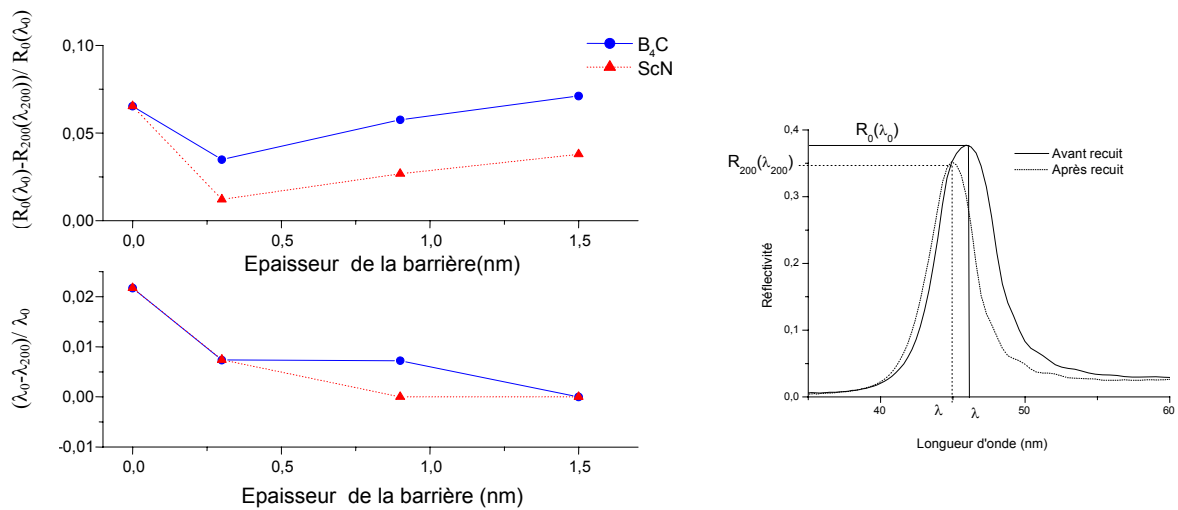


Figure 38 : Variation de la réflectivité maximale et de la position du pic avant et après un recuit au four classique à 200°C.

La variation, avant et après recuit, de la réflectivité maximale peut ne pas être le paramètre pertinent pour étudier la stabilité thermique d'une multicouche. Par exemple, dans le cas d'un système monochromatique, il est plus intéressant de regarder la variation de réflectivité à une longueur d'onde donnée. Sur la figure 39 est représentée la variation de réflectivité après recuit à la longueur d'onde du maximum du pic de réflectivité avant recuit.

Nous pouvons constater que cette variation est de 20 % pour une multicouche sans barrière d'interdiffusion. Un minimum est atteint pour une épaisseur de barrière de 0,3 nm. Cette variation est alors de 4,7% pour la barrière en B_4C et de 2,7 % pour la barrière en ScN.

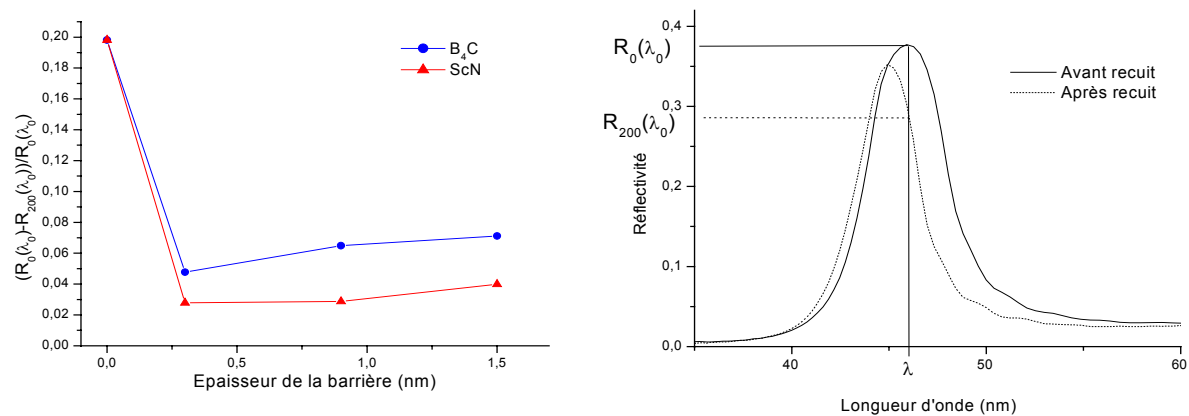


Figure 39 : Variation de la réflectivité à λ_0 avant et après un recuit au four classique à 200°C.

Résumé :

Dans ce paragraphe, nous avons étudié par réflectométrie en X rasants et par réflectométrie à la longueur d'onde d'utilisation avec le rayonnement synchrotron, l'influence de l'épaisseur de la couche de barrière sur la stabilité thermique de la multicouche Sc/Si. Deux types de barrières ont été étudiés : une en nitrure de scandium, l'autre en carbure de bore. Trois épaisseurs de barrières ont été comparées. La contraction de période en fonction de la température est diminuée lors de l'ajout de barrière d'interdiffusion. Le seuil de température à partir duquel la période varie fortement est plus élevé quand l'épaisseur de la couche barrière augmente.

La variation de la réflectivité avant et après recuit à 200°C n'est pas améliorée en augmentant l'épaisseur de la barrière. Un minimum de variation de la réflectivité maximale avant et après recuit à 200°C a été obtenu pour une barrière de 0,3nm en carbure de bore. La variation de réflectivité à une longueur d'onde donnée est moins importante pour une barrière en nitrure de scandium.

Cependant la réflectivité de la multicouche contenant une barrière en nitrure de scandium est faible. La réflectivité après recuit est de 31% à la longueur d'onde λ_0 , tandis que pour le système avec la barrière de carbure de bore de 0,3 nm la réflectivité après recuit est de 34%.

Le système Si/B₄C/Sc/B₄C avec une épaisseur de carbure de bore de 0,3nm semble être un bon compromis pour stabiliser le système. L'épaisseur et le matériau choisis permettent de réduire la formation de la couche d'interface et sa croissance avec la température. De plus, l'épaisseur de la couche barrière étant faible et pas trop absorbante, la réflectivité reste supérieure à 34% avant et après recuit à 200°C.

Pour une stabilité à plus haute température (300°C), les courbes de réflectométrie en X rasants, montrent que les multicouches avec des barrières de B₄C ou ScN de 0,9 nm ou de 1,5 nm permettent une meilleure stabilisation.

Le tableau 8 présente une synthèse des principaux résultats obtenus. Il permet de choisir le type de barrière optimum suivant le type d'applications visées. Les colonnes correspondent à la température où la stabilité est requise et les lignes aux paramètres que l'on souhaite optimiser.

Stabilité thermique requis		100°C	200°C	300°C	400°C
Paramètres optimisés	Position du pic	Sc/Si	B ₄ C (1,5 nm)	ScN (1,5nm)	B ₄ C (1,5nm)
	Réflectivité maximale	Sc/Si	B ₄ C (0,3nm)	ScN ou B ₄ C (1,5nm)	/
	Réflectivité maximale à la longueur d'onde R (λ_0)	Sc/Si	B ₄ C (0,3nm)	ScN ou B ₄ C (1,5nm)	/

Tableau 8 : Bilan des résultats obtenus sur la stabilité thermique des multicouches.

4. Multicouches à trois matériaux

Nous avons montré que la réflectivité des miroirs Sc/Si pouvait être élevée dans une gamme de longueurs d'onde comprise entre 40 nm et 50 nm. Dans le chapitre IV, nous avons étudié la possibilité d'augmenter la réflectivité par l'ajout d'un troisième matériau. Cependant, le manque d'indices tabulés dans cette gamme de longueurs d'onde ne permet pas d'utiliser le programme d'optimisation développé dans le chapitre IV pour déterminer les épaisseurs et l'ordre des différents matériaux. Nous avons donc décidé d'étudier expérimentalement des multicouches à trois matériaux à l'aide des couches barrières utilisées pour l'étude de stabilité thermique.

Nous avons réalisé des multicouches à trois matériaux sans optimisation. Les matériaux ajoutés sont le carbure de bore, le nitrure de silicium et le nitrure de scandium. L'épaisseur de ces matériaux a été choisie de 1,5 nm. Cette épaisseur semble suffisante pour espérer un effet et pour ne pas trop réduire la réflectivité par l'ajout d'un matériau absorbant. Nous avons étudié les deux ordres différents pour ces matériaux, c'est à dire que nous avons ajouté le matériau soit à l'interface scandium-silicium soit à l'interface silicium scandium ou aux deux interfaces. Les figures 40, 41, 42 représentent les réflectivités mesurées en fonction de la longueur d'onde pour les différents matériaux. Nous pouvons constater que quel que soit le matériau utilisé, la réflectivité est fortement affectée quand on ajoute le troisième matériau à l'interface scandium sur silicium, mais par contre elle ne diminue pas quand on l'ajoute à l'interface silicium sur scandium. Cependant la réflectivité n'est pas augmentée. On constate donc un comportement semblable à celui présenté dans le chapitre IV. Il existe une interface privilégiée pour l'ajout d'un troisième matériau. C'est pourquoi il est important d'avoir la possibilité de déterminer les indices expérimentalement dans cette gamme de longueurs d'onde pour optimiser les épaisseurs des couches et peut-être augmenter ainsi la réflectivité des multicouches.

De plus, comme nous venons de le voir l'ajout d'une couche à une certaine interface ne modifie pas la réflectivité. Cette interface dépend de l'indice du matériau choisi. En choisissant deux matériaux appropriés pour chaque interface, il serait possible de réaliser un empilement avec deux barrières permettant d'augmenter la stabilité thermique de la multicouche Sc/Si sans détériorer la réflectivité.

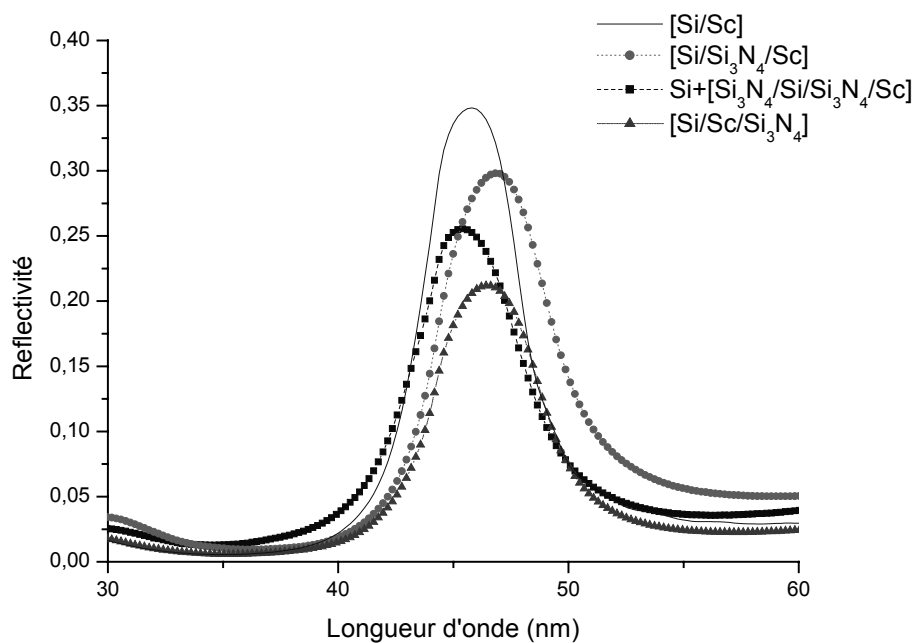


Figure 40 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour la multicouche à trois matériaux (Sc ;Si ;Si₃N₄).

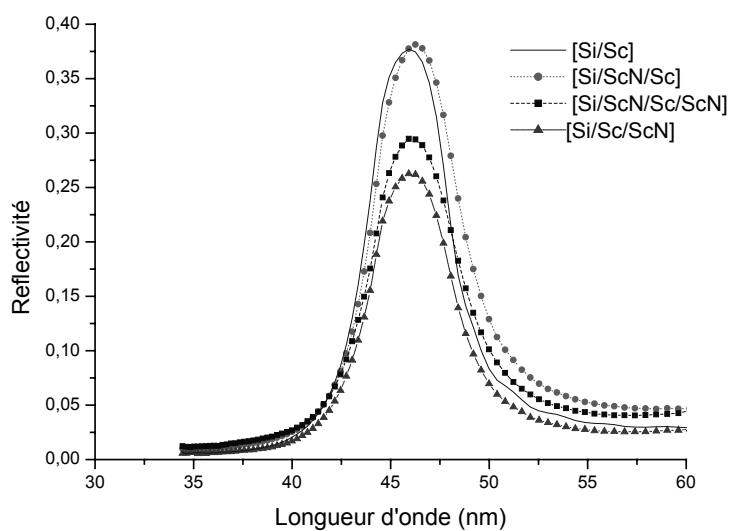


Figure 41 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour la multicouche à trois matériaux (Sc ;Si ;ScN).

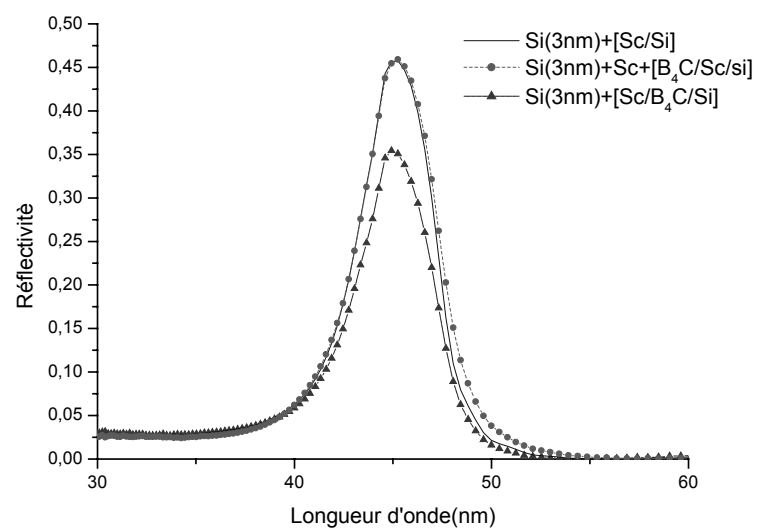


Figure 42 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour la multicouche à trois matériaux (Sc ;Si ;B₄C).

5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié les performances des multicouches Sc/Si pour les longueurs d'onde comprises entre 40 nm et 50 nm. Ces multicouches possèdent des réflectivités expérimentales élevées : de l'ordre de 22% à $\lambda=40$ nm, de 37% à $\lambda=46$ nm et de 35% à $\lambda=49$ nm. Ces réflectivités sont en accord avec les indices déterminés par Uspenskii et al. et mais ne le sont pas avec les indices tabulés par Henke et al. Une optimisation de la couche de silicium de surface a permis d'obtenir une réflectivité de 46% à $\lambda=46$ nm. La réflectivité de ces multicouches est stable dans le temps. Cependant elles ne sont pas stables thermiquement : nous avons constaté des dégradations pour des températures supérieures à 100°C. Nous avons étudié la possibilité d'améliorer la stabilité thermique en ajoutant aux interfaces des couches barrières. Les matériaux que nous avons utilisés sont B_4C , ScN, Si_3N_4 . L'étude a consisté à comparer les réflectivités avec et sans barrières avant et après recuit. Deux types de recuit (RTA et classique) et différentes épaisseurs pour les couches barrières ont été étudiés. Ces études permettent de sélectionner la barrière qui possède le meilleur compromis entre la réflectivité et l'amélioration de la stabilité thermique. Par exemple une barrière de 0,3 nm de B_4C permet d'avoir la réflectivité la plus élevée après un recuit à 200°C.

Enfin dans ce chapitre nous avons étudié la possibilité d'augmenter la réflectivité des multicouches Sc/Si à l'aide de l'ajout d'un troisième matériau dont l'épaisseur n'a pas été optimisée. Cette étude n'a pas permis d'augmenter la réflectivité, cependant nous avons constaté un effet d'ordre. L'ajout à une interface (silicium sur scandium) d'un matériau ne diminue peu ou pas la réflectivité tandis qu'elle est fortement diminuée si l'ajout s'effectue à l'autre interface. Nous pouvons donc penser qu'une meilleure connaissance des indices permettra d'optimiser les épaisseurs des matériaux ajoutés pour augmenter la réflectivité.

<i>Figure 1 : Courbes de réflectométrie en X rasants à $\lambda=0.154$ nm de deux multicouches Sc/Si avant et après la pré pulvérisation du scandium.</i>	138
<i>Figure 2 : Réflectivité d'une multicouche Sc/Si à $\lambda=46$ nm en fonction du nombre de périodes</i>	138
<i>Figure 3 : Schéma du modèle à quatre couches. Entre la couche de silicium et de scandium se forme un composé mixte de Sc_xSi_y</i>	139
<i>Figure 4 : Réflectivité à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche Sc/Si (MP0482). Un modèle à quatre couches par période à été utilisé pour réaliser l'ajustement de la courbe</i>	140
<i>Figure 5 : Réflectivité à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche Sc/Si (MP0482). Un modèle à deux couches par période à été utilisé pour réaliser l'ajustement de la courbe</i>	140
<i>Figure 6 : Réflectivités expérimentale et calculée d'une multicouche Sc/Si en fonction de la longueur d'onde.</i>	141
<i>Figure 7 : Réflectivité calculée à $\lambda=40$ nm d'une multicouche Sc/Si en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium en surface.</i>	143
<i>Figure 8 : Réflectivité calculée à $\lambda=40$ nm d'une multicouche Sc/Si en fonction du pourcentage d'argon présent dans la couche de silicium.</i>	144
<i>Figure 9 : Indices ($\tilde{N}=n+ik$) du scandium tabulés par Henke (lignes) et par Uspenskii (croix).</i>	146
<i>Figure 10 : Réflectivités théoriques en fonction de la longueur calculées à partir des indices de Henke (triangles) et des indices d'Uspenskii (ronds)</i>	146
<i>Figure 11 : Réflectivités expérimentales et calculés des multicouches Sc/Si en fonction de la longueur d'onde.</i>	147
<i>Figure 12 : Réflectivité expérimentale (points) et réflectivité calculée utilisant l'indice du scandium tabulé par Uspenskii d'une multicouche Sc/Si en fonction de la longueur d'onde pour quatre angles d'incidence.</i>	148
<i>Figure 13 : Réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde pour différents rapports cycliques.</i>	151
<i>Figure 14 : Spirale de Yamamoto d'une multicouche Sc/Si se terminant par une couche entière de silicium et une couche d'oxyde de silicium de 1,6 nm</i>	153
<i>Figure 15 : Spirale de Yamamoto d'une multicouche Sc/Si se terminant par une couche entière de scandium et une couche d'oxyde de silicium de 1,6 nm</i>	153

<i>Figure 16 : Réflectivités expérimentales mesurées sur la ligne Bear du rayonnement synchrotron d'Elettra. L'épaisseur de la dernière couche de silicium varie de 3,2 nm à 12,8 nm.</i>	<i>155</i>
<i>Figure 17 : Réflectivités expérimentales, en échelles semi-logarithmiques, mesurées sur la ligne Bear du rayonnement synchrotron d'Elettra. L'épaisseur de la dernière couche de silicium varie de 3,2 nm à 12,8 nm.</i>	<i>155</i>
<i>Figure 18 : Réflectivités expérimentales de multicouches Sc/Si en fonction de la couche de surface.</i>	<i>156</i>
<i>Figure 19 : Evolution temporelle de la multicouche Sc/Si. Les mesures de réflectivité ont été réalisées sous un angle d'incidence de 10° sur deux lignes de lumière différentes.</i>	<i>157</i>
<i>Figure 20 : Période de la multicouche Sc/Si en fonction du temps de recuit RTA</i>	<i>159</i>
<i>Figure 21 : Courbes de réflectométrie en X rasants d'une multicouche Sc/Si après recuit RTA à différentes températures.</i>	<i>160</i>
<i>Figure 22 : Epaisseurs des couches obtenues par ajustement des courbes de réflectométrie en X rasants en fonction de la température de recuit pour un recuit RTA.</i>	<i>160</i>
<i>Figure 23 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de l'échantillon recuit en RTA sur la période de l'échantillon non recuit.</i>	<i>160</i>
<i>Figure 24 : Réflectivité autour de $\lambda=45$ nm d'une multicouche Sc/Si avant et après recuit RTA à 200°C.</i>	<i>161</i>
<i>Figure 25 : Réflectivité autour de $\lambda=40$ nm d'une multicouche Sc/Si avant et après recuit RTA à 200°C.</i>	<i>161</i>
<i>Figure 26 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de la multicouche après recuit classique ($H(T)$) sur la période avant recuit ($H(T_0)$).</i>	<i>162</i>
<i>Figure 27 : Réflectivités expérimentales d'une multicouche Sc/Si avant et après recuit au four classique à 200°C. La mesure a été effectuée sous un angle d'incidence de 10°.</i>	<i>163</i>
<i>Figure 28 : Réflectivité expérimentale en fonction de la longueur d'onde des multicouches Sc/Si avec différentes barrières.</i>	<i>165</i>
<i>Figure 29 : Réflectivités expérimentales d'une multicouche Sc/Si avec des barrières d'interdiffusion avant et après recuit RTA 200°C en fonction de la longueur d'onde.</i>	<i>167</i>
<i>Figure 30 : Réflectivités expérimentales d'une multicouche Si/Sc (à droite) et d'une multicouche Si/ScN/Sc/ScN (à gauche). Les mesures ont été effectuées sur la ligne BEAR avant et après un ou deux recuits in-situ à 280°C.</i>	<i>167</i>

<i>Figure 31 : Analyse par AFM ($5\mu\text{m} * 5\mu\text{m}$) des multicouches Sc/Si avec barrières d'interdiffusion.</i>	<i>169</i>
<i>Figure 32 : Courbes de réflectivité en X rasants pour des multicouches sans et avec des barrières de B_4C d'épaisseur 0,3 nm, 0,9 nm et 1,5 nm après un recuit à 300°C.</i>	<i>170</i>
<i>Figure 33 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de l'échantillon</i>	<i>171</i>
<i>Figure 34 : Evolution en fonction de la température du rapport de la période de l'échantillon en recuit classique sur la période de l'échantillon non recuit pour les multicouches avec des barrières en ScN.....</i>	<i>172</i>
<i>Figure 35 : Comparaison du rapport de la période après un recuit à 300°C à la période avant recuit pour les deux types de barrières étudiés.</i>	<i>172</i>
<i>Figure 36 : Réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde pour des multicouches Sc/Si avec des barrières en B_4C et ScN de différentes épaisseurs.....</i>	<i>174</i>
<i>Figure 37 : Réflectivités maximales avant recuit et après recuit au four classique à 200°C en fonction de l'épaisseur de la couche barrière.</i>	<i>175</i>
<i>Figure 38 : Variation de la réflectivité maximale et de la position du pic avant et après un recuit au four classique à 200°C.</i>	<i>175</i>
<i>Figure 39 : Variation de la réflectivité à λ_0 avant et après un recuit au four classique à 200°C.</i>	<i>176</i>
<i>Figure 40 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour la multicouche à trois matériaux (Sc ;Si ;Si_3N_4).</i>	<i>180</i>
<i>Figure 41 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour la multicouche à trois matériaux (Sc ;Si ;ScN).</i>	<i>180</i>
<i>Figure 42 : Réflectivité en fonction de la longueur d'onde pour la multicouche à trois matériaux (Sc ;Si ;B_4C).</i>	<i>181</i>

Références du chapitre V :

- [1] J.J. Rocca et al. « Demonstration of a Discharge Pumped table-Top Soft-X-Ray Laser » *Phys Rev Lett*, **73** (1994)
- [2] B.R Benware et al. « Generation and application of a high-average power polarized soft-X-Ray laser beam » *J. Opt. am.* **B18**, 1041-1045 (2001)
- [3] E. Constant et al. « Optimizing High Harmonic Generation in Absorbing Gases : Model and Experiment » *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1668-1671 (1999)
- [4] D.Windt et al. « EUV multilayers for solar optics” *Proc. SPIE* **5168**,1-11 (2003)
- [5] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press (1985)
- [6] D.W Berreman et al. *Appl. phys. Lett.* **56**, 2180 (1990)
- [7] I.V. Kozhevnikov et al. “Synthesis and measurement of Os-Si multilayer mirrors optimized for the wavelength 380 Å” *Optics Com.* **125**, 13-17 (1996)
- [8] web site : <http://www-cxro.lbl.gov>
- [9] J.I. Larruquert et al. « Non-oxidized Al-overcoated Ir bilayers with high reflectance in the extreme ultraviolet above 50 nm », *Optical Engineering*, **41**, 1418-1424 (2002)
- [10] Y.A Uspenskii et al. « Optical properties of 3d-transition metals in the spectral interval of interest for discharge pumped XUV lasers », *Proc. SPIE* **3156**, 288-294 (1997)
- [11] B.L. Henke et al., »X-ray interaction : photoabsorption, scattering, transmission and reflection at $E = 10\text{-}300000\text{ eV}$, $Z=1\text{-}192$ » *Data Nucl. Data Tables* **54** (1993)
- [12] Y.Uspenskii et al. « Efficient method for the determination of extrem-ultraviolet optical constants in reactive materials : application to scandium and titanium » *J.Opt.Soc.Am A.* **21**, 298-305 (2004)
- [13] N. Kaiser et al. « EUV and soft X-ray multilayer optics » *Proc.SPIE* **5250**, 109-118 (2003)
- [14] Y Uspenskii et al. « High-reflectivity multilayer mirrors for a vacuum-ultraviolet interval of 35-50 nm », *Opt. Lett.* **23**, 771-773 (1998)
- [15] A.L. Greer et al. « Synthetic Modulated Structure Materials » *Ac. Press NY* L.L Chang, B.C Giessen (eds)
- [16] Y.U Uspenskii et al. « Sc-Si normal incidence mirrors for a VUV interval 35-50 nm », *Nucl. Inst. Meth in Phys. Res. A* **448**, 147-151 (2000).
- [17] J. Dunn et al. « Progress in table-top transient collisional excitation x-ray lasers at LLNL » *Inst. Phys. Conf. Ser.* **159** (1998)

- [18] L.H Yu et al. « First Ultraviolet High-Gain Harmonic-Generation Free-Electron Laser » **91**, 074801.1-074801.4 (2003)
- [19] D.L Voronov et al. « Structure, thermal stability and reflectivity of Sc/Si and Sc/W/Si/ W multilayer X-ray mirrors » Proc SPIE **4505**, 230-235 (2001)
- [20] A.F Jankowski et al. « Boron-carbide barrier layers in scandium-silicon multilayers » Thin Solid films **469-470**, 372-376 (2004)

Chapitre VI : Multicouches spécifiques et applications.

Dans les chapitres précédents nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la réflectivité et à l'amélioration de la stabilité thermique des miroirs interférentiels multicouches. Dans ce chapitre, nous parlerons de la réalisation d'empilements multicouches spécifiques permettant de répondre à des demandes particulières pour des applications. En effet, même si la réflectivité des multicouches reste un paramètre primordial pour l'utilisateur, la bande passante doit être contrôlée pour certaines applications.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de multicouches à bande passante étroite. Dans ce cas particulier, l'objectif est la réalisation d'un interféromètre XUV utilisant une source à génération d'harmoniques. Pour cela deux types de multicouches ont été développées ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ et $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$). Dans la deuxième partie, au contraire, nous discuterons du développement d'un empilement permettant de réfléchir un spectre large. Cet empilement est constitué de la superposition de deux multicouches périodiques à trois matériaux. Une des applications visées pour l'empilement est la réalisation de miroir permettant la compression des impulsions d'une source à génération d'harmoniques. Dans la troisième partie, la possibilité de la réalisation d'un empilement réfléchissant deux canaux particuliers pour des applications en imagerie solaire sera développée.

1. Multicouches à bande passante étroite et application à la sélection d'harmoniques.

Dans cette partie nous présenterons l'étude permettant la réalisation de multicouches à bande passante étroite. La première partie est consacrée à l'optimisation en simulation de la structure de la multicouche. Dans la deuxième partie nous présenterons les réalisations expérimentales des multicouches $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ et $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$. Nous présenterons ensuite une application utilisant ces multicouches. Cette application est la réalisation d'un interféromètre XUV permettant l'analyse de plasmas denses. Les miroirs multicouches permettent la réalisation du système d'imagerie et de rendre le système monochromatique en sélectionnant une seule harmonique.

1.1. Intérêt des multicouches à matériaux légers.

L'augmentation de la sélectivité des miroirs multicouches peut être réalisée en choisissant des matériaux moins absorbants même si le contraste d'indice, c'est à dire l'écart d'indice entre le matériau lourd et le léger, est plus faible. Sur la figure 1 sont représentées les courbes de réflectivité de trois multicouches centrées à $\lambda=32$ nm sous incidence normale. Les multicouches sont composées de cent périodes. L'épaisseur de silicium représente 50% de l'épaisseur de la période.

Les indices complexes à $\lambda=32$ nm des différents matériaux sont représentés dans le tableau 1.. La multicouche Mo/Si présente une réflectivité théorique de 26,3% et une bande passante de 3,00 nm. La multicouche $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ présente une réflectivité de 23,5% et une bande passante de 1,63 nm. La multicouche $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$, composée du matériau le moins absorbant présente une réflectivité de 28,8% et une bande passante de 1,57 nm. On constate que les multicouches réalisées avec des matériaux peu absorbants, présentent des bandes passantes plus étroites.

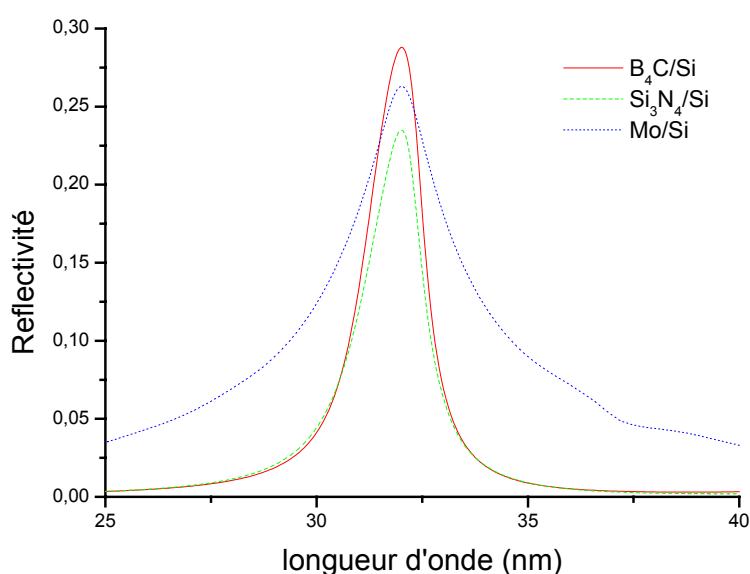


Figure 1 : Réflectivité simulée en incidence normale des multicouche $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$ (trait continu), $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (points) et Mo/Si (segments)

Matériaux	δ	K
B ₄ C	0,1947	0,0633
a-Si	0,0748	0,0093
Mo	0,0363	0,4255
Si ₃ N ₄	0,1820	0,1045

Tableau 1 : indices ($n=1-\delta+i k$) des matériaux à $\lambda=32$ nm.

Pour la sélection d'harmoniques, il est préférable d'optimiser les taux de réjection plutôt que la bande passante. Le taux de réjection sera défini comme le rapport de la réflectivité de l'harmonique à sélectionner à l'harmonique à rejeter. En effet, pour la réalisation d'un interféromètre utilisant une source à génération d'harmoniques (voir partie 1.3), l'objectif est de réfléchir au mieux une harmonique ($H_{25}=32\text{nm}$) et d'atténuer les harmoniques voisines ($H_{23}=34,8\text{nm}$ et $H_{27}=29,6\text{ nm}$). La source est composée d'harmonique d'ordre impair de fondamental $\lambda=800$ nm. En modifiant le rapport cyclique de la multicouche, c'est à dire en modifiant la proportion des différents matériaux composant l'empilement, on modifie la réflectivité et la sélectivité de la multicouche. En diminuant l'épaisseur du matériau absorbant, on augmente la sélectivité de la multicouche mais on diminue aussi son pouvoir réflecteur. Un compromis devra donc être fait entre une réflectivité élevée et une forte sélectivité. La plus faible absorption permet à un plus grand nombre de couches de participer à la réflectivité augmentant ainsi la sélectivité de l'empilement.

Sur les figures 2, 3 et 4 sont représentés la réflectivité à $\lambda=32$ nm et le taux de réjection en fonction du rapport cyclique pour les trois multicouches Mo/Si, Si₃N₄/Si et B₄C/Si respectivement. Pour chaque rapport cyclique la période de la multicouche a été optimisée pour que le pic de réflectivité soit centré sur l'harmonique H₂₅ soit à $\lambda=32$ nm. On constate dans les trois cas, que les taux de réjection augmentent aux faibles valeurs du rapport cyclique, c'est à dire quand l'épaisseur du matériau absorbant est faible. La réflectivité optimale ne suit pas la même loi. La réflectivité est maximale pour un rapport cyclique plus élevé. Un compromis doit être réalisé entre un taux de réjection élevé et une réflectivité acceptable. On constate que pour atteindre des taux de réjection supérieurs à cinq, la réflectivité de multicouche Mo/Si est faible. Cette multicouche n'est donc pas efficace pour ces applications. Par contre un rapport cyclique de 0,2 permet d'avoir des taux de réjection supérieurs à cinq et une réflectivité qui reste élevée pour les deux autres multicouches (Si₃N₄/Si et B₄C/Si).

En effet avec un rapport cyclique de 0,2, des taux de réjection de 9,8 pour la première harmonique (H25/H27) et de 28,6 pour la seconde (H25/H23) sont calculés pour la multicouche B_4C/Si . La réflectivité reste élevée à 28,8%. Pour la multicouche Si_3N_4/Si les taux de réjection sont respectivement de 7,4 et de 22,7 et la réflectivité de 23,5 %.

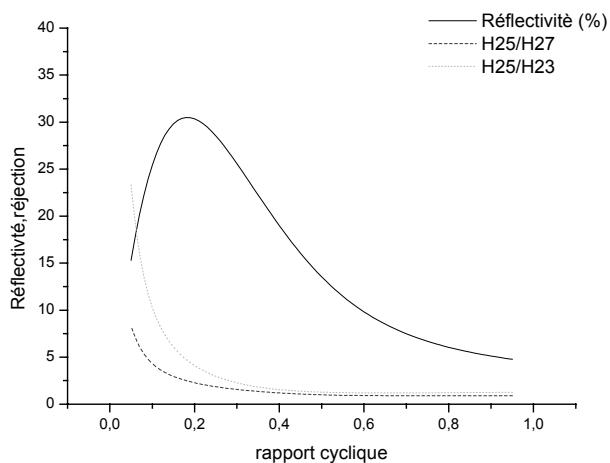


Figure 2 : Réflectivité et taux de réjection pour la multicouche Mo/Si

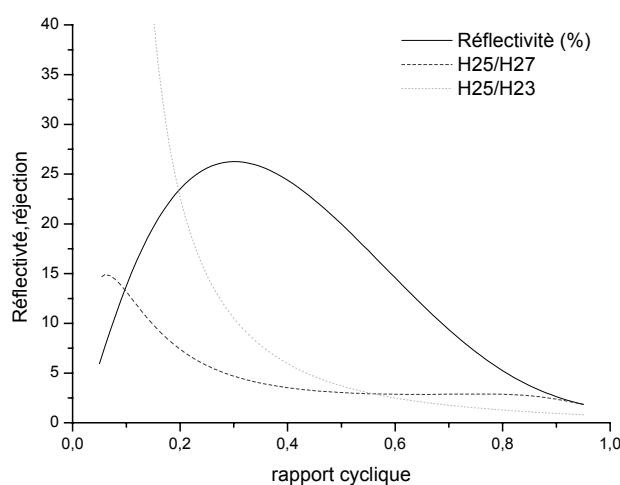


Figure 3 : Réflectivité et taux de réjection pour la multicouche Si_3N_4/Si

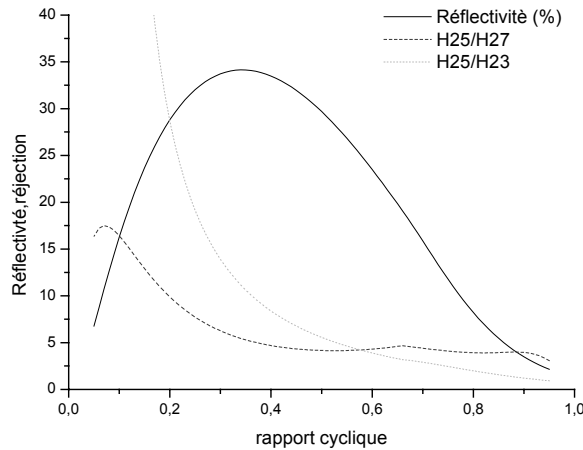


Figure 4 : Réflectivité et taux de réjection pour la multicouche B_4C/Si

1.2. Réalisations expérimentales

Comme nous l'avons vu précédemment, les multicouches Si_3N_4/Si et B_4C/Si présentent en simulation un bon compromis entre des taux de réjection élevés et une réflectivité acceptable (supérieure à 20%). Un rapport cyclique de 0,2 et un nombre de périodes de 20 ont été choisis pour la réalisation expérimentale. Dans le premier paragraphe nous présenterons la réalisation de multicouches Si_3N_4/Si . Le nitrure de silicium de cette multicouche a été réalisé en pulvérisation radio-fréquence réactive à partir de la cible de silicium. Le deuxième paragraphe est consacré à l'étude de la multicouche B_4C/Si .

1.2.1 Multicouches Si_3N_4/Si

Les dépôts de nitrure de silicium sont réalisés en dépôts réactifs à partir de la cible de silicium en injectant de l'azote dans le gaz d'argon en cours de dépôt. Nous avons étudié l'influence de la puissance appliquée à la cible de silicium ainsi que l'influence de la quantité d'azote dans l'enceinte sur des films de Si_3N_4 . Nous avons étudié l'évolution de l'angle critique à $\lambda=0.154$ nm en fonction de ces deux paramètres. Sur la figure 5 sont représentées les réflectivités en X rasants en fonction de l'angle de rasance pour deux puissances différentes. Le pourcentage d'azote dans l'enceinte est de 50%. On constate que l'angle critique diminue avec la puissance.

L'angle critique θ_c est relié à l'indice ($\delta=1-\text{Re}(n)$) de la couche par la relation suivante :

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \sum_i N_i f_i^1 = \frac{\theta_c^2}{2}$$

Où N_i est le nombre d'atomes volumiques de l'atome i présent dans la couche, f_i^1 le coefficient de diffusion atomique et r_e est le rayon électronique ($r_e=2,82.10^{-15}$ m)

L'angle critique dépend donc de la stœchiométrie de la couche ($\sum N_i f_i$) et de la densité de celle-ci. Les angles critiques théoriques du nitrure de silicium (Si_3N_4) et du silicium sont respectivement de $974''$ et de $803''$. La figure 6 montre l'évolution de l'angle critique en fonction du pourcentage d'azote au cours du dépôt, pour trois puissances appliquées à la cible de silicium (150W, 200W, 250W). Nous pouvons constater que l'angle critique diminue quand la puissance appliquée à la cible augmente et qu'il augmente avec la diminution de la quantité d'azote dans l'enceinte. Cette évolution peut être due soit à une évolution de la stœchiométrie de la couche soit à une évolution de la densité. Une couche de nitrure de silicium déposée avec une puissance de 150 W et un rapport de débit de 10% d'azote possède l'angle critique le plus proche de l'angle critique théorique.

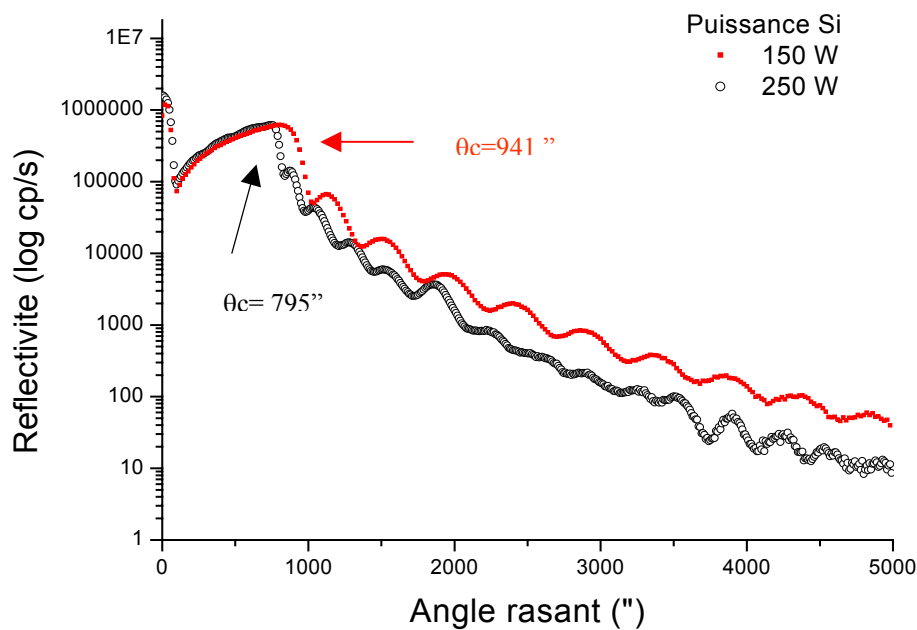


Figure 5 : Réflectométrie en X rasants des multicouches $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ déposées avec deux puissances appliquées sur la cible (50% d'azote)

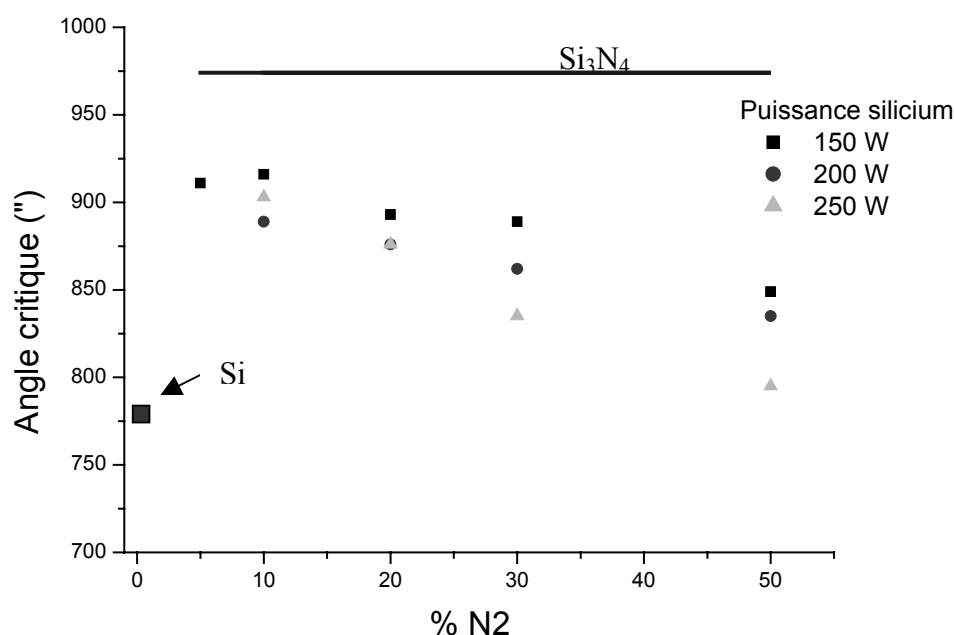


Figure 6 : Angle critique à $\lambda=0.154$ nm en fonction du pourcentage d'azote

Une étude complémentaire a été réalisée à l'aide d'un ellipsomètre à annulation.

L'ellipsométrie à annulation est une méthode optique d'analyse, basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière, après réflexion en incidence oblique sur la surface à étudier. L'examen de ce changement permet de remonter à l'indice et à l'épaisseur d'un film mince transparent déposé sur un substrat.

La figure 7 montre l'évolution de l'indice à $\lambda=546,1$ nm en fonction du pourcentage d'azote dans l'enceinte pour une puissance de 150 W. Les indices théoriques à $\lambda=546,1$ nm du silicium et du nitrure de silicium sont respectivement de 4,05 et de 2,03. Nous constatons que l'indice de la couche de nitrure déposée avec un rapport de débit d'azote de 10% semble être le plus proche de l'indice théorique du nitrure de silicium. Cependant, nous pouvons constater qu'en diminuant davantage la quantité d'azote (5%), l'indice de la couche devient supérieur à l'indice théorique. Ceci montre que pour des faibles pourcentages d'azote, le film devient sur stœchiométrique en silicium c'est à dire que le rapport du nombre d'atomes de silicium au nombre d'atomes total est supérieur à 3/7. Les mesures de l'angle critique (figure 6) vues précédemment sont en accord avec ce point.

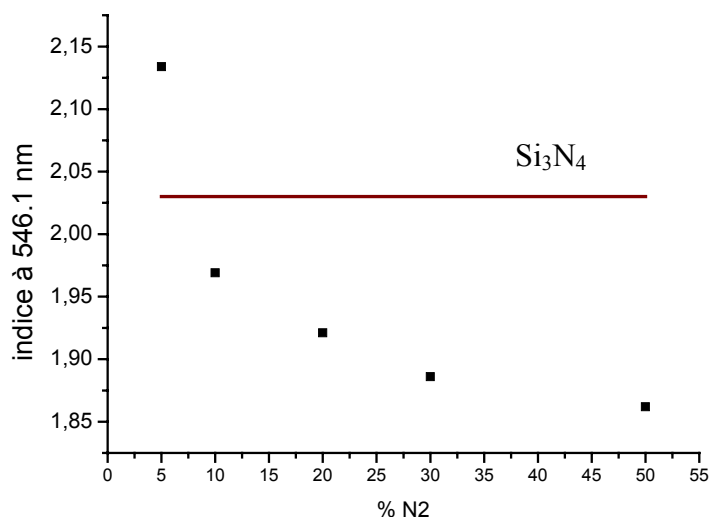


Figure 7 : Indice à $\lambda=546,1$ nm en fonction du pourcentage d'azote dans l'enceinte ($P_{Si}=150W$)

Pour la réalisation des multicouches Si_3N_4/Si , nous avons décidé de comparer deux pourcentages d'azote extrêmes 10% et 50%. Ces multicouches sont composées de 20 périodes. Après caractérisation au réflectomètre en X rasants à $\lambda=0,154$ nm, ces deux multicouches ont été mesurées à l'aide du rayonnement synchrotron sur la ligne SA62 de L'IAS au LURE. La figure 8 représente les réflectivités des deux multicouches en fonction de la longueur d'onde sous une incidence de 10° . La multicouche avec un rapport de 50% d'azote lors du dépôt présente une réflectivité de 12,7% à $\lambda=32$ nm et des taux de réjection de 7,8 pour l'harmonique H27 et 8,1 pour l'harmonique H23. La multicouche avec un rapport d'azote de 10%, présente une réflectivité de 10% à $\lambda=32$ nm et des taux de réjection de 7,68 pour l'harmonique H27 et 11 pour l'harmonique H23.

Les taux de réjection de ces deux multicouches sont élevés et correspondent aux taux de réjection espérés mais la réflectivité reste insuffisante (inférieure à 13%) pour les deux concentrations d'azote. Un autre système multicouche (B_4C/Si) a alors été étudié.

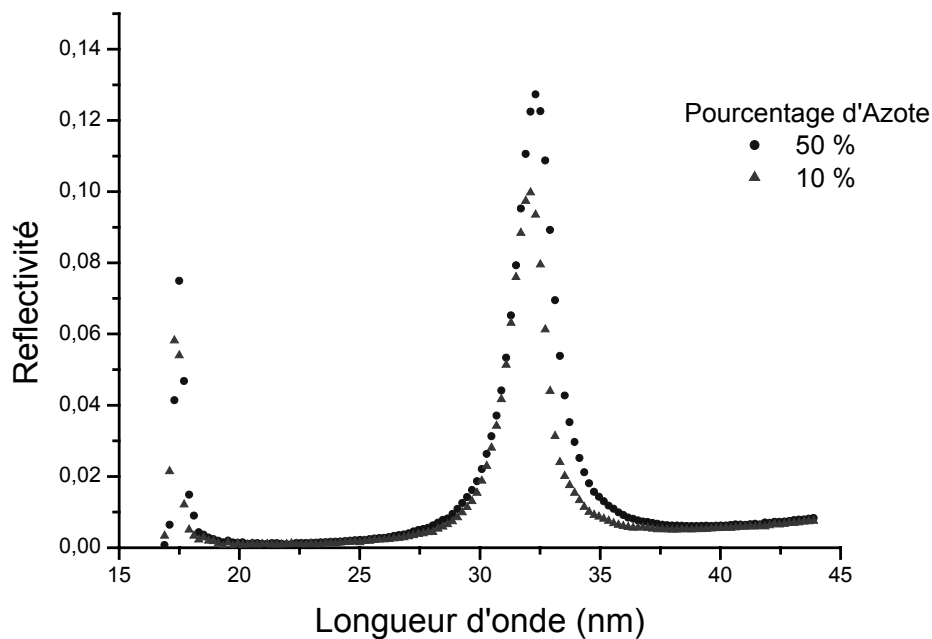


Figure 8 : Réflectivité expérimentale en fonction de la longueur d'onde pour deux multicouches $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ pour deux rapports de débits différents d'azote durant le dépôt.

1.2.2 Multicouches $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$

De nombreuses multicouches en $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$ ont dû être déposées pour étalonner cet empilement. En effet, la bande passante étant faible, la période de la multicouche doit être contrôlée avec précision ainsi que le rapport cyclique. Comme nous l'avons vu au chapitre IV, le faible contraste d'indice entre le silicium et le carbure de bore à $\lambda=0,154$ nm rend cette mesure au réflectomètre aux rayons X délicate. Sur la figure 9 est représentée une courbe de réflectivité à $\lambda=0,154$ nm d'une multicouche $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$. Nous pouvons constater que les pics de Bragg sont mal définis, mais permettent de déterminer la période de l'empilement. L'ajustement de cette courbe par une courbe théorique est délicat. La proportion des deux matériaux ne peut être déterminée. Les valeurs des rapports cycliques données par la suite sont obtenues à partir des courbes d'étalonnages des cibles.

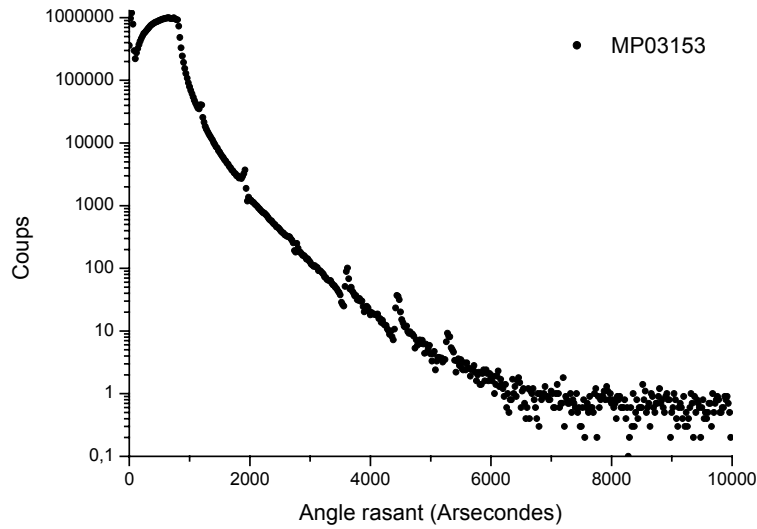


Figure 9 : Réflectométrie en X rasants à $\lambda=0.154$ nm d'une multicouche B_4C/Si

Des mesures sur rayonnement synchrotron ont donc été réalisées sur les lignes SA62 et BEAR. La figure 10 montre les réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde. L'angle d'incidence est de 10° . Les réflectivités mesurées maximales ainsi que les résolutions des multicouches sont listées dans le tableau 2. Nous pouvons constater que la réflectivité augmente quand le rapport cyclique (Γ) augmente mais que la résolution ($\Delta\lambda/\lambda$) diminue.

En supposant les multicouches centrées sur H25 ($\lambda=32$ nm), la réflectivité à $\lambda=32$ nm et les taux de réjection pour les quatre multicouches mesurées sont listés dans tableau 3. L'échantillon MP0497 de rapport cyclique 0,25 possède le meilleur compromis entre une réflectivité élevée et des taux de réjection supérieurs à 10. La réflectivité serait de 22% à $\lambda=32$ nm et les taux de réjection pour l'harmonique 23 et l'harmonique 27 sont respectivement de 12,8 et 16,4. Les taux de réjection sont comparables à ceux obtenus pour les multicouches Si_3N_4/Si mais la réflectivité à $\lambda=32$ nm est plus élevée.

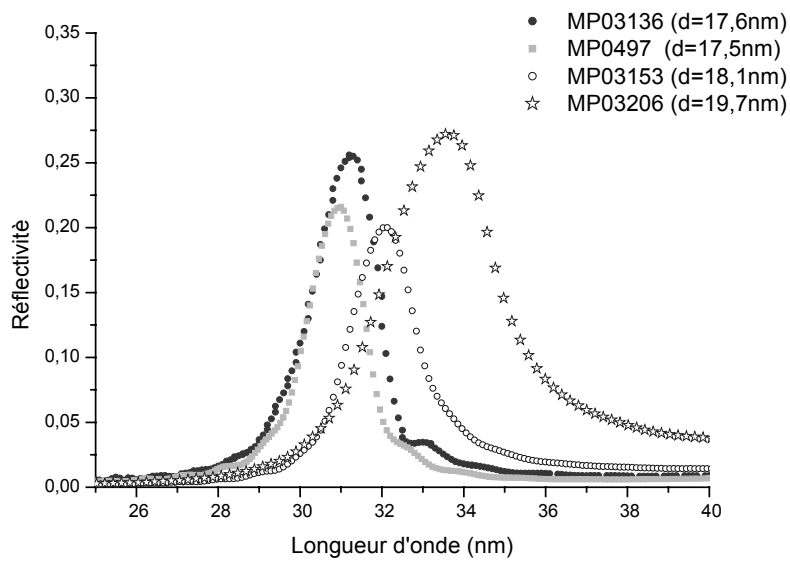


Figure 10 : Réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde pour des multicouches B₄C/Si

	R _{max}	λ _{max}	Δλ/λ	période	Γ
MP03136	26 %	31,2 nm	0,06	17,6 nm	≈0,3
MP0497	22 %	30,9 nm	0,05	17,5 nm	≈0,25
MP03153	20 %	32,1 nm	0,06	18,1 nm	≈0,3
MP03206	27 %	33,6 nm	0,08	19,7 nm	≈0,5

Tableau 2 : Réflectivités expérimentales et pouvoirs de résolutions des multicouches B₄C/Si

	H25	H25/H23	H25/H27
MP03136	26%	13	8,7
MP0497	22%	12,8	16,4
MP03153	20%	6,9	12,8
MP03206	27%	3,8	4,3

Tableau 3 : Réflectivités à λ=32 nm (H25) et taux de réjection pour les harmoniques H23 et H27

Trois multicouches avec trois périodes différentes ont été aussi mesurées à l'aide de la source à génération d'harmoniques sous un angle d'incidence de 5° . Dans le tableau 4 sont listées les réflectivités mesurées à $\lambda=32$ nm et les taux de réjection pour l'harmonique H23 et H27. Pour l'échantillon MP04105 qui possède la même période que l'échantillon MP03153, la réflectivité est légèrement plus faible que la réflectivité mesurée sur rayonnement synchrotron. Ceci est sans doute dû à l'angle d'incidence plus faible sous lequel a été effectuée la mesure à l'aide de la source à génération d'harmoniques.

	H25	H25/H27	H25/H23	période	Γ
MP04105	17 %	10,1	7,4	18,1 nm	$\approx 0,25$
MP04104	9 %	10,1	13,1	17,8 nm	$\approx 0,25$
MP04103	10 %	11	2,7	18,4 nm	$\approx 0,25$

Tableau 4 : Réflectivités et taux de réjection mesurés à l'aide de la source à génération d'harmoniques.

Ces mesures à l'aide des sources à génération d'harmoniques nous ont permis de valider le design des multicouches B₄C/Si pour la sélection de l'harmonique H25

1.3. Interféromètre XUV.

Les miroirs multicouches développés sont utilisés pour la réalisation d'un interféromètre XUV. L'interférométrie mesure une variation relative de phase optique permettant d'accéder à de nombreux phénomènes physiques. L'interaction photon-matière basée sur l'étude de l'indice et ses variations peut être étudiée ainsi. L'interféromètre développé utilise une source à génération d'harmoniques d'ordres élevés et a pour objectif l'analyse de plasmas denses.

Ces sources possèdent une bonne qualité de faisceau, ce qui autorise la focalisation de celui-ci sur une petite taille avec une bonne brillance et un temps de répétition de l'ordre du kHz [1] [2]. Un laser (UHI $\lambda=800$ nm 650 mJ) de forte puissance est focalisé dans un gaz rare (Xe, Ar). L'interaction non linéaire entre le faisceau laser et les atomes du gaz génère les harmoniques d'ordres impairs.

De plus, la production de deux sources XUV mutuellement cohérentes a été démontrée [3], ce qui permet la réalisation d'interféromètre particulier. La courte durée des impulsions est appropriée au diagnostic de plasma permettant une grande résolution temporelle. De plus, la densité critique du plasma étant inversement proportionnelle au carré de la longueur d'onde, l'utilisation de longueurs d'onde plus courtes permet d'étudier des plasmas plus denses.

La réalisation d'un interféromètre XUV à $\lambda=32$ nm est un projet regroupant plusieurs laboratoires (CEA DRECAM-SPAM (Saclay) et le LCFIO) financés par une ACI. Cet interféromètre permettra d'étudier des plasmas de densité électronique supérieure à 10^{23} électrons.cm⁻³ [4] [5]. Le principe du montage est montré sur la figure 11. Un faisceau laser infrarouge (IR) est séparé en deux voies (voie sonde et voie référence) par une lame séparatrice, ces deux voies créent après focalisation dans un jet de gaz deux voies de faisceaux harmoniques XUV cohérentes. La voie sonde traverse le plasma à étudier créé par l'interaction de la voie pompe du laser IR sur une cible solide. Le faisceau IR est coupé à l'aide d'un filtre en aluminium de 100 nm d'épaisseur et un système d'ouverture annulaire couplé avec un diaphragme. Les deux voies XUV se recombinent sur un bi-miroir de Fresnel sous incidence rasante produisant des interférences. Le décalage des franges après traversée du plasma permet de déterminer une cartographie de la densité du plasma. Une des particularités de cet interféromètre XUV est que la division du faisceau s'effectue dans l'infrarouge.

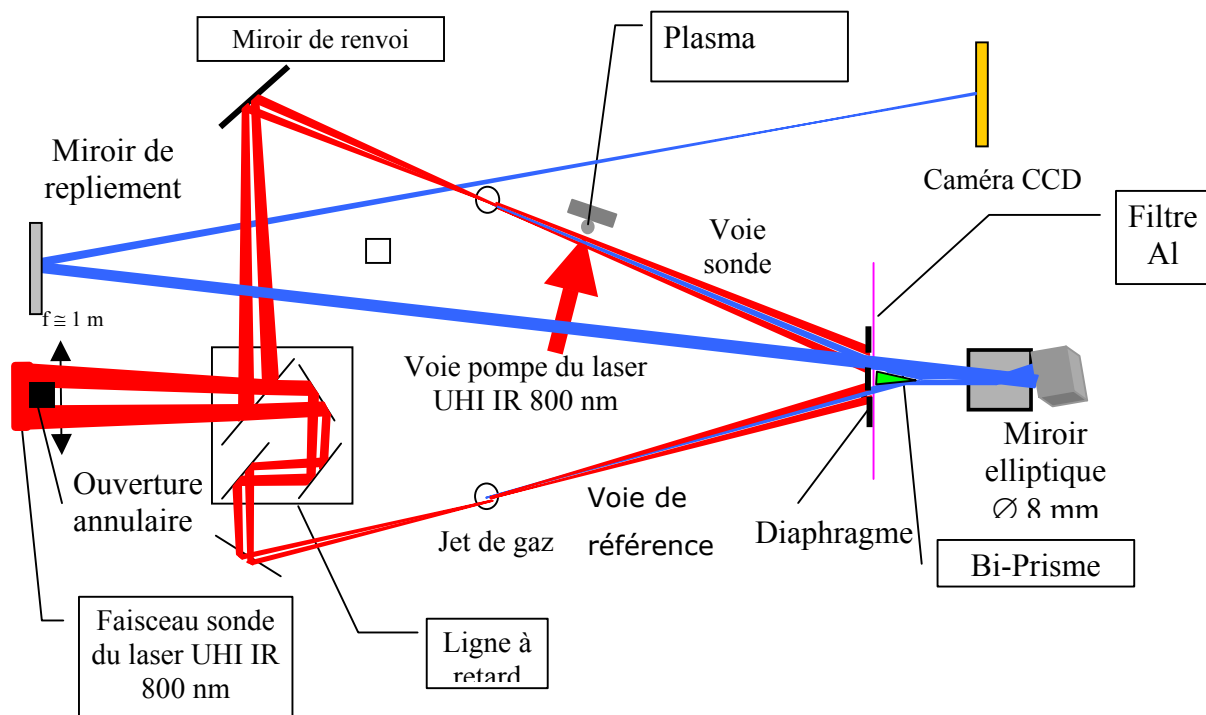


Figure 11 : Schéma de principe de l'interféromètre XUV

Le système d'imagerie XUV permet de réaliser l'image de l'interférogramme mais aussi de rendre le système monochromatique à $\lambda=32$ nm. Ce système d'imagerie est composé d'un miroir elliptique et d'un miroir plan. Les deux miroirs doivent réfléchir à $\lambda=32$ nm sous incidence quasi normale (6°). Le but de notre étude était l'élaboration des revêtements multicouches de ces deux miroirs. Ils ont été réalisés en B_4C/Si . Les harmoniques sont séparées entre elles de 3 eV. La sélection de l'harmonique H25 ($\lambda=32$ nm) s'effectue à l'aide du filtre en aluminium d'épaisseur 100 nm et des deux miroirs multicouches. Sur la figure 12 sont représentées la transmission simulée du filtre en aluminium et la réflectivité simulée des deux miroirs en B_4C/Si . La figure 13 représente en simulation le spectre harmoniques avant (figure du haut) et après la transmission à travers le filtre d'aluminium et les réflexions sur les deux miroir multicouches. Le flux après le filtre et les deux réflexions sur les miroirs multicouches est divisé par 22.

Les harmoniques H27 ($\lambda=29,6$ nm) et H23 ($\lambda=34,7$) sont les deux harmoniques à rejeter principalement par les deux multicouches. On définit le taux de réjection comme le rapport de réflectivité de l'harmonique H25 sur la réflectivité soit de l'harmonique H27 soit de l'harmonique H23. Une réflectivité maximale à $\lambda=32$ nm et des taux de réjection supérieurs à 10 après réflexion sur les deux miroirs sont demandés par les utilisateurs.

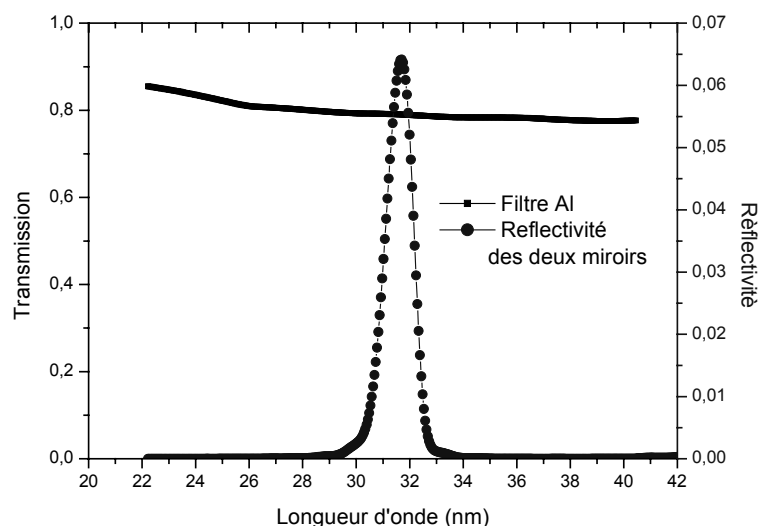


Figure 12 : Simulation de la réflectivité des deux miroirs multicouches et transmission du filtre d'aluminium

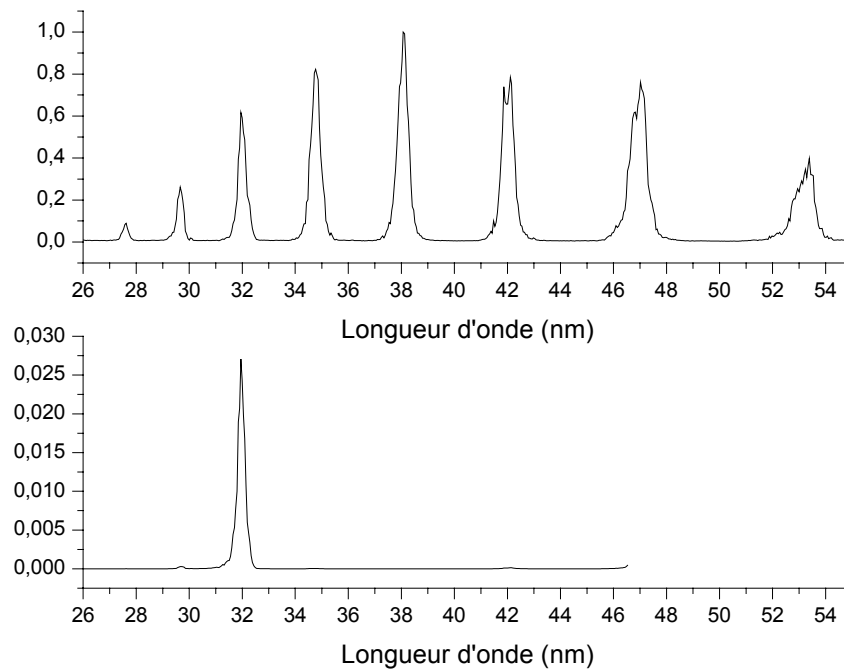


Figure 13 : Spectres harmoniques avant et après le filtre et les réflexions sur deux miroirs multicouches.

De nombreux décollements ont été observés sur les multicouches B_4C/Si déposées sur des substrats en Float glass de 3 cm d'épaisseur. Une contrainte de 1,5 GPa a été déterminée pour une multicouche B_4C/Si ($N=15$, $d=17,6nm$, $\Gamma=0,25$). Cette contrainte est inférieure à la contrainte mesurée pour une couche mince de carbure de bore de 40 nm (cf chapitre III), mais reste importante. Dans le formalisme de Stoney, que nous avons utilisé pour déterminer les contraintes, seules les contraintes tangentielles à la surface sont prises en compte. Cependant, expérimentalement on constate que le décollement des couches est dû à l'interface couche-substrat. Une analyse qualitative des contraintes à l'interface montre que les contraintes normales à l'interface sont concentrées au bord de l'échantillon où la variation de contraintes tangentielles est grande [6]. Pour une force d'adhésion donnée et une contrainte normale donnée, il existera une épaisseur critique de la couche à ne pas dépasser.

Cette épaisseur critique dépend de la nature chimique des deux matériaux, de la propreté et de la rugosité du substrat, ainsi que des conditions de dépôt.

Sur les multicouches déposées dans les mêmes conditions de dépôts sur des substrats de silice de même épaisseur nous n'avons pas observé de décollement pendant deux ans. Les deux miroirs utilisés pour le système d'imagerie de l'interféromètre sont en silice, aucun décollement n'a été observé depuis leur réalisation.

1.4. Conclusions et applications à la sélection d'autres harmoniques

Dans ce chapitre nous avons présenté l'étude de multicouches à bande spectrale réduite. Cette étude avait pour objectif la fabrication d'optique permettant la réalisation d'un interféromètre à $\lambda=32$ nm à l'aide d'une source à génération d'harmoniques. La sélection de l'harmonique et le système d'imagerie s'effectuent à l'aide de deux miroirs multicouches. L'utilisation de matériaux légers permet une meilleure sélectivité. Deux systèmes multicouches ont été étudiés. La multicouche $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ présente des taux de réjection élevés mais une réflectivité à $\lambda=32$ nm de seulement 13%. Pour la multicouche $\text{B}_4\text{C}/\text{Si}$ nous avons mesuré une réflectivité de 20% à $\lambda=32$ nm et des taux de réjection supérieurs à 5. Cette multicouche a été déposée sur les deux miroirs (plan et ellipsoïde) du système d'imagerie. La figure 14 présente un des premiers interférogrammes obtenus sans plasma. Le grossissement du système d'imagerie est de 20. L'interfrange est de l'ordre de 12 μm . Cette première photographie montre que l'interféromètre fonctionne. L'étude du plasma sera bientôt réalisée.

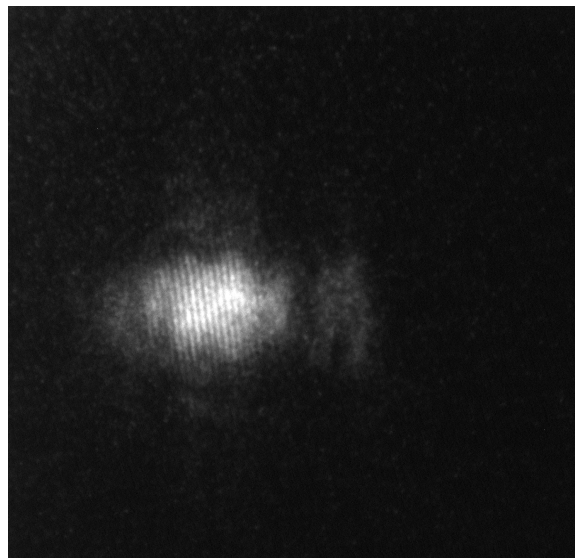


Figure 14 : Interférogramme réalisé sans plasma.

D'autres multicouches ont été réalisées dans le but de sélectionner d'autres harmoniques. Sur la figure 15 est représentée la réflectivité expérimentale en fonction de la longueur d'onde pour une multicouche B₄C/Si. Cette multicouche permet la sélection de l'harmonique H21 ($\lambda=38\text{nm}$). Une réflectivité de 23% à $\lambda=38\text{ nm}$ a été mesurée ainsi que des taux de réjection respectivement de 5,6 pour l'harmonique H23 ($\lambda=34,8\text{ nm}$) et 10,3 pour l'harmonique H19 ($\lambda=42,1\text{nm}$).

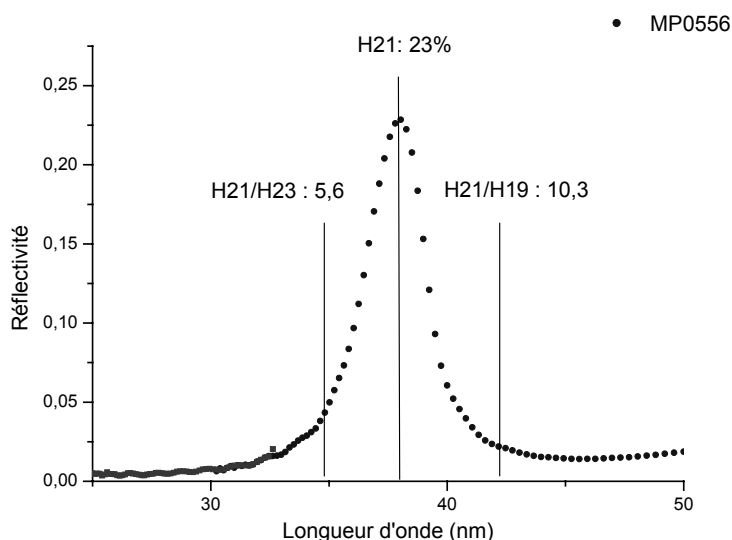


Figure 15 : Réflectivités expérimentale et théorique d'une multicouche B₄C/Si permettant la sélection de l'harmonique H21

Les multicouches Sc/Si (chapitre V) peuvent aussi permettre de sélectionner des harmoniques. Par exemple, les multicouches Sc/Si permettent la sélection de l'harmonique H17 ($\lambda=46,9\text{nm}$). Le tableau 5 liste la réflectivité mesurée pour l'harmonique H17 et les taux de réjection pour les deux harmoniques voisines H19 ($\lambda=42,1\text{nm}$) et H15 ($\lambda=53,3\text{nm}$). La multicouche est considérée comme centrée sur l'harmonique H17. Différentes épaisseurs de la couche de surface sont étudiées. Nous pouvons constater que la réflectivité et les taux de réjection dépendent de la couche de silicium en surface. Pour la multicouche ayant la plus faible épaisseur de silicium en surface, ils sont respectivement de 5,6 et 44,5 pour l'harmonique H19 ($\lambda=42,1\text{nm}$) et H15 ($\lambda=53,3\text{ nm}$), tandis qu'ils sont de 9,1 et de 7,5 pour la multicouche se terminant par une couche de silicium de 12,8 nm. Un compromis peut être atteint avec une couche de silicium de 9,4 nm. Cette multicouche possède des taux de réjection supérieurs pour les deux harmoniques à 7 et une réflectivité de 43% pour l'harmonique H17.

Cette multicouche pourrait être utilisée pour l'étude de plasma à une autre longueur d'onde. La réflectivité de ces miroirs Sc/Si étant plus élevée que les multicouches B₄C/Si, un flux plus important sera disponible pour le système d'imagerie.

<i>Épaisseur de la dernière couche</i>	<i>Réflectivité H17 ($\lambda=46,9$ nm)</i>	<i>H17/H19</i>	<i>H17/H15</i>
<i>3,2 nm</i>	<i>46%</i>	<i>5,6</i>	<i>44,5</i>
<i>6,4 nm</i>	<i>44%</i>	<i>6,1</i>	<i>32,4</i>
<i>9,4 nm</i>	<i>43%</i>	<i>7</i>	<i>13</i>
<i>12,8 nm</i>	<i>37%</i>	<i>9,4</i>	<i>7,5</i>

Tableau 5 : Réflectivités et taux de réjection pour une multicouche Sc/Si en fonction de l'épaisseur de la dernière couche de silicium.

2. Multicouches à large bande spectrale et applications aux sources attosecondes

2.1. Etat de l'art

Les multicouches sont généralement conçues pour obtenir la réflectivité maximum à une longueur d'onde et un angle d'incidence donnés. Suivant les indices des matériaux utilisés, la bande passante angulaire et spectrale est généralement étroite. Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'optimisation du choix des matériaux et de leurs épaisseurs permettaient de réduire la bande passante d'une multicouche périodique. Cependant, certaines applications nécessitent des bandes passantes spectrales ou/et angulaires larges. C'est le cas, par exemple, lors de l'utilisation de sources à spectre large pour lesquelles le maximum de réflectivité intégrée est désiré (lithographie) ou dans le cas où plusieurs angles d'incidence peuvent être réfléchis (miroirs collecteurs). C'est aussi le cas dans les applications de spectroscopie utilisant des réseaux multicouches [7].

Dans les régions de longueurs d'onde où il existe des matériaux peu absorbants, il est possible de réaliser des empilements possédant un fort pouvoir réflecteur avec une large bande spectrale en superposant des multicouches pour différentes longueurs d'onde. Ceci est réalisable avec par exemple un empilement d'un grand nombre de couches d'épaisseurs variables [8]. Ce type d'empilement produira une réflectivité proche de 100% dans une large gamme de longueurs d'onde car chaque onde incidente « trouvera » dans l'empilement une structure avec la bonne période permettant sa réflexion. Ceci est utilisé, par exemple, pour la réalisation de « supers miroirs » pour neutrons. [9]

Dans le domaine XUV, où les matériaux sont absorbants, l'augmentation de la bande passante se fait généralement au détriment de la réflectivité. Vernon et al. [10] ont montré qu'une variation régulière de la période de l'empilement peut entraîner une augmentation de la bande passante. Ils ont mesuré une augmentation de 20% de la réflectivité intégrée sur 3 nm autour de $\lambda=13$ nm pour une multicouche Mo/Si, ce qui a provoqué une chute du pic de réflectivité de 64% à 54%.

Seely et al. [7] ont développé le même type de miroirs dans la gamme de $\lambda=3,2$ nm à $\lambda=4$ nm. Avec un gradient de période de 0,4nm (la période étant plus épaisse sur le substrat) pour une multicouche de W/B₄C de 200 périodes, ils ont obtenu une réflectivité intégrée sur une bande passante de 0,5 nm, 1,5 fois plus large que pour une multicouche W/B₄C avec une

période constante. P.V Loevezijn et al. ont calculé et réalisé des multicouches Mo/Si avec des épaisseurs de couches aléatoires [11]. La réflectivité intégrée entre $\lambda=13$ nm et $\lambda=19$ nm est augmentée de 40%.

J.F. Meekins et al. ont optimisé une multicouche Ir/Si présentant une réflectivité intégrée entre $\lambda=30$ nm et $\lambda=60$ nm de 5,6 nm, tandis que la même multicouche non optimisée c'est à dire avec une période constante, présente une réflectivité intégrée de 4,9 nm [12].

Dans toutes ces études, l'augmentation de la bande passante a été réalisée à l'aide de multicouches non périodiques. Comme nous l'avons précisé au chapitre III, la réalisation et surtout la caractérisation de multicouches non périodiques sont délicates. Dans ce paragraphe, nous présenterons l'optimisation de la bande passante entre $\lambda=30$ et $\lambda=40$ nm de multicouches constituées de la superposition de deux multicouches périodiques à trois matériaux par période. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre IV, l'ajout d'un troisième matériau permet d'augmenter la réflectivité et la bande passante. Les deux multicouches sont calibrées séparément par réflectométrie en X rasants. Dans un premier temps, nous présenterons une première approche pour la réalisation d'un miroir à large bande et dans un deuxième temps, l'optimisation à l'aide d'un programme informatique.

2.2. Superposition de deux multicouches périodiques

L'objectif dans cette première partie est d'élargir la bande passante d'un miroir multicouche centré autour de $\lambda=35$ nm. Notre première approche pour la réalisation d'un miroir à large bande a été d'additionner deux multicouches périodiques l'une sur l'autre. L'idée est, comme dans le cas des matériaux non absorbants, qu'une multicouche réfléchisse les basses longueurs d'onde (autour de $\lambda=32$ nm) et l'autre les plus hautes longueurs d'onde (autour de $\lambda=40$ nm). La multicouche réfléchissant les plus grandes longueurs d'onde étant la plus épaisse est déposée en premier sur le substrat. La multicouche réfléchissant les plus courtes longueurs d'onde se trouve à la surface et possède peu de périodes pour permettre la transmission des longueurs d'onde plus grandes. Les deux multicouches sont constituées d'un empilement périodique de trois matériaux $B_4C/Mo/Si$. En effet comme nous l'avons vu dans le chapitre III ce type d'empilement présente un fort pouvoir réflecteur et une bande passante plus large que les multicouches standards constituées de deux matériaux. L'optimisation des multicouches pour les deux longueurs d'onde a été effectuée à l'aide du programme présenté au chapitre III. Différents nombres de périodes pour les deux multicouches ont été simulés, à

chaque fois les épaisseurs ont été optimisées pour avoir la réflectivité maximale à la longueur d'onde souhaitée.

Un miroir constitué de quatre périodes pour la multicouche sur le substrat et de deux périodes pour celle de dessus, présente la bande passante la plus large (figure 16). Les épaisseurs des différents matériaux pour les deux multicouches sont listées dans le tableau 6. La réflectivité simulée est de 32% à $\lambda=40$ nm pour la multicouche sur le substrat (MC1) et de 23% à $\lambda=32$ nm pour la multicouche du dessus (MC2). La bande passante théorique du miroir constitué de la superposition des deux multicouches est de 11 nm avec une réflectivité maximale de 26,5% à $\lambda=34$ nm.

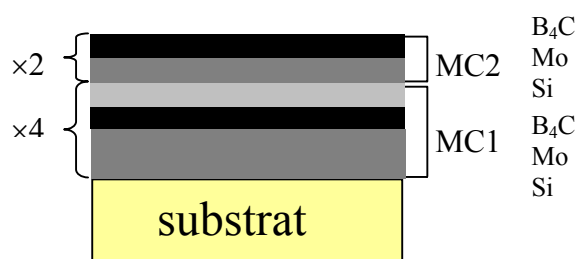


Figure 16 : Schéma de l'empilement large bande constitué de deux multicouches périodiques à trois matériaux.

	MC1 (à $\lambda=40$ nm)	MC2 (à $\lambda=32$ nm)
B ₄ C	6,9 nm	5 nm
Mo	4,5 nm	4,8 nm
Si	12,4 nm	8,4 nm
Période optimale	23,8 nm	18,2nm
Période mesurée	23,2 nm	17,8 nm

Tableau 6 : Epaisseurs optimisées pour les deux multicouches MC1 centrée à $\lambda=40$ nm et MC2 centrée à $\lambda=32$ nm.

La caractérisation de ce miroir a été effectuée en mesurant au réflectomètre en X rasants les deux multicouches séparément. Pour avoir des pics de Bragg mieux définis au réflectomètre, les deux multicouches ont été caractérisées avec cinq périodes. Les périodes mesurées sont respectivement de 23,2 nm et de 17,8 nm pour les multicouches MC1 et MC2. La réflectivité du miroir a été mesurée sur la ligne Bear du rayonnement synchrotron d'Elettra sous une incidence de 10° . La figure 17 représente le résultat de cette mesure ainsi que la courbe simulée. La bande passante à mi-hauteur mesurée est de 9,1 nm et la réflectivité maximale de 22 % à $\lambda=33$ nm. Sur cette figure est aussi portée pour comparaison la réflectivité expérimentale d'une multicouche périodique à trois matériaux (chapitre IV). Cette réflectivité est de l'ordre de 34 % et la bande passante est de 2,7 nm. Nous constatons que la bande passante a été multipliée par 3,4, cette augmentation a été réalisée au détriment de la réflectivité qui a diminué en valeur relative de 35%.

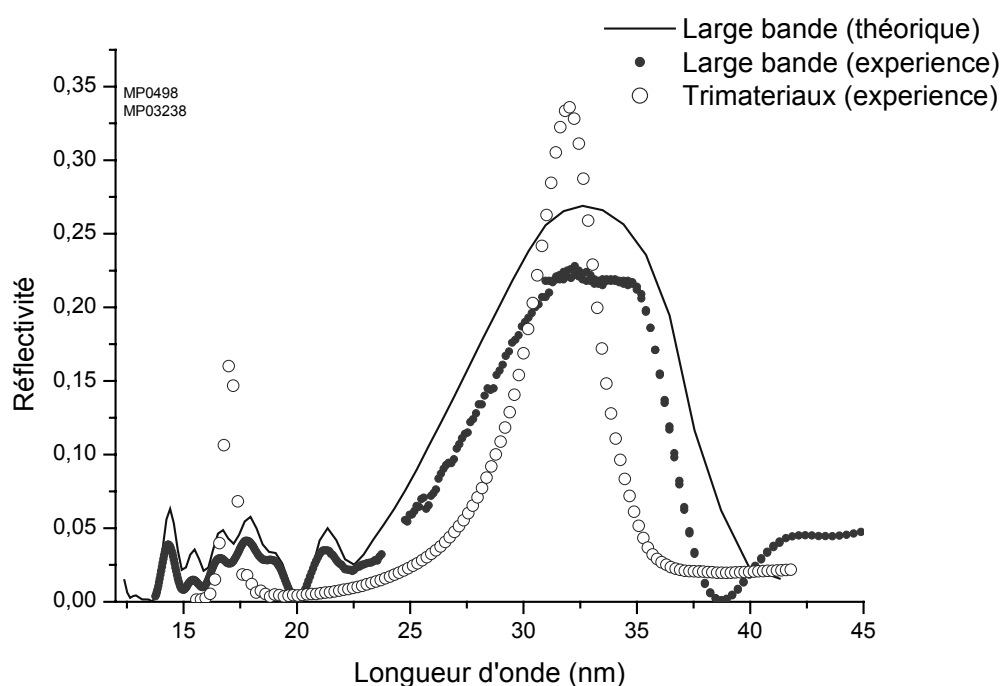


Figure 17 : Réflectivités expérimentale et théorique en fonction de la longueur d'onde pour un empilement multicouches constitué de la superposition de deux multicouches périodiques (ronds pleins). La réflectivité expérimentale d'une multicouche à trois matériaux est aussi tracée pour comparaison (ronds).

Comme nous pouvons le constater sur la figure 18, la bande passante angulaire à $\lambda=33$ nm est aussi augmentée. Elle est de 20° pour une multicouche à trois matériaux et de 30° pour la multicouche réalisée.

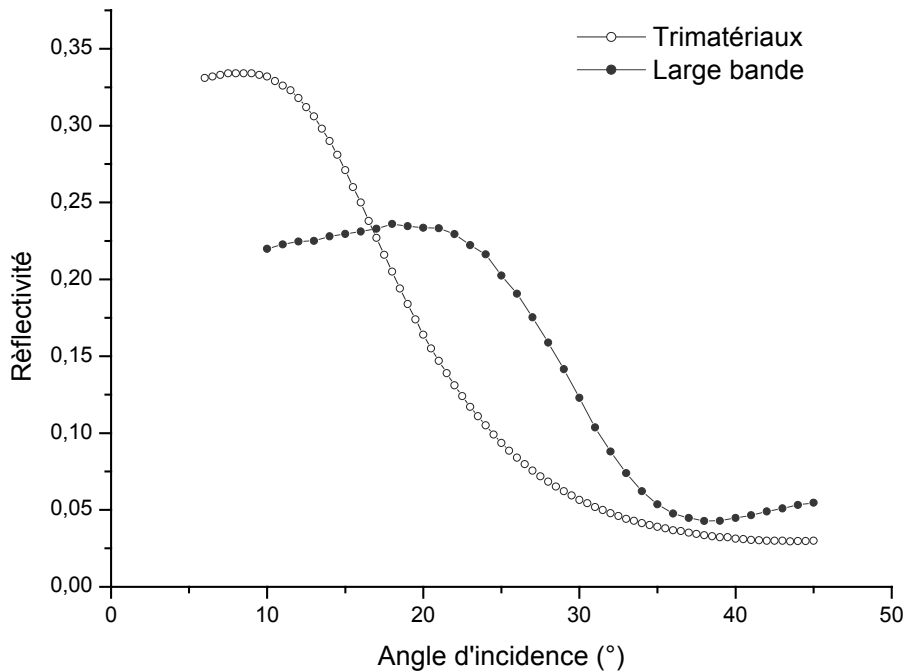


Figure 18 : Bande passante angulaire à $\lambda=33$ nm pour une multicouche à trois matériaux et une multicouche constituée de l'empilement de deux multicouches.

2.3. Optimisation de la bande passante

Comme nous venons de le voir, l'addition de deux multicouches périodiques à trois matériaux permet d'augmenter la bande passante spectrale et angulaire d'un empilement multicouche. Dans le paragraphe précédent, les deux multicouches ont été calculées séparément et seule la réflectivité de chacune a été optimisée. Dans ce paragraphe, nous présentons l'optimisation de la bande passante spectrale pour l'empilement constitué de deux multicouches périodiques à trois matériaux. L'empilement est constitué de la superposition d'une multicouche de quatre périodes (sur le substrat), et d'une multicouche de deux périodes.

L'optimisation de la bande passante sur une plage de longueurs d'onde fixée (de $\lambda_{\min}$ à $\lambda_{\max}$) peut s'effectuer à l'aide de plusieurs fonctions de mérite (MF) [13]. Un programme sous Matlab a été développé dans ce but.

L'optimisation la plus simple est de maximiser la réflectivité intégrée sur une plage de longueurs d'onde donnée, pour cela, nous minimisons une fonction de mérite définie par :

$$MF = 1 - \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} R(\lambda)$$

où $\lambda_{\max}$ et $\lambda_{\min}$ sont les bornes de la plage de longueurs d'onde
et $R(\lambda)$ la réflectivité à la longueur d'onde λ sous incidence normale

Dans le cas où on voudrait optimiser la bande passante angulaire, il suffit de minimiser la fonction :

$$MF = 1 - \sum_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} R(\theta)$$

Cependant, ces fonctions de mérite optimisent la réflectivité intégrée mais la forme de la réponse spectrale est toujours « arrondie », elle ne présente pas une réflectivité constante sur une plage de longueurs d'onde.

Nous nous sommes donc intéressés à la minimisation d'une autre fonction de mérite.

$$MF = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} (R(\lambda) - R_m)^2$$

où $\lambda_{\max}$ et $\lambda_{\min}$ sont les bornes de la plage de longueurs d'onde

$R(\lambda)$ la réflectivité à la longueur d'onde λ et R_m la réflectivité visée dans la bande passante.

Le choix du paramètre R_m est très important. S'il est trop faible la réflectivité obtenue ne sera pas très élevée. Dans l'autre cas, la réflectivité visée ne sera pas atteinte sur l'ensemble de la bande passante et la réponse spectrale ne sera pas plate. La figure 19 présente la réflectivité théorique obtenue avec des paramètres R_m raisonnables (de 0,25 à 0,15) et pour une plage de longueurs d'onde de 25 nm à 35 nm. Nous constatons qu'avec un paramètre de $R_m = 0,25$ le spectre forme un pic. Tandis que pour les autres valeurs le spectre présente de petites oscillations autour de la valeur R_m .

Pour une valeur de R_m égale à 0,2 , une bande passante de 14 nm est calculée. Une réflectivité supérieure à 19 % est obtenue sur une plage de 10 nm (entre $\lambda=25$ nm et $\lambda=35$ nm). Les valeurs des épaisseurs optimisées pour ce paramètre sont listées dans le tableau 7.

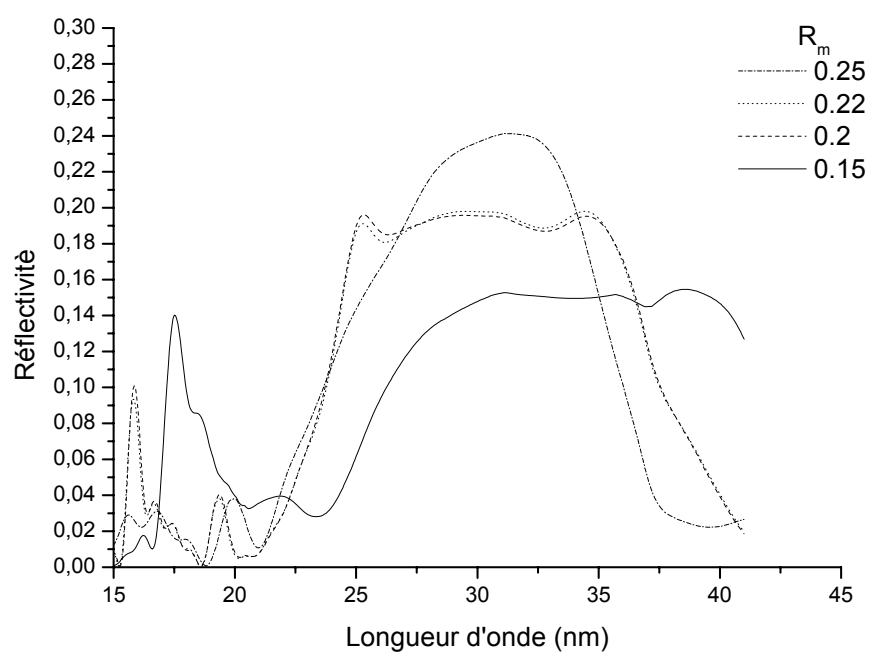


Figure 19: Réflectivités calculées avec les épaisseurs optimisées pour minimiser la fonction de mérite suivant différents paramètres R_m .

	MC1	MC2
B ₄ C	14,9 nm	4,1 nm
Mo	4,2 nm	4,9 nm
Si	21,5 nm	7,2 nm
Période optimale	40,6 nm	16,2 nm
Période mesurée	40,8 nm	16,4 nm

Tableau 7 : Epaisseurs optimisées pour la multicouche déposée sur le substrat (MC1) et la multicouche en surface (MC2) pour le paramètre R_m égal à 0.2

Nous avons donc décidé de réaliser la multicouche dont les paramètres sont listés dans le tableau 7. La caractérisation a été réalisée à l'aide de la mesure au réflectomètre en X rasants des deux multicouches séparément, chacune ayant dix périodes. Les périodes mesurées sont respectivement de 40,8 nm et de 16,4 nm pour les multicouches MC1 et MC2.

Ces multicouches ont été mesurées sur le rayonnement synchrotron d'Elettra (figures 20 et 21) sous une incidence de 10° . Sur ces figures sont aussi représentées les courbes calculées à partir des épaisseurs visées. Nous pouvons constater une grande différence entre la courbe expérimentale et la courbe calculée de la multicouche MC1 (figure 20). Cette différence est sans doute due à des erreurs d'épaisseurs sur le silicium et le carbure de bore. En effet comme nous l'avons déjà vu au chapitre IV, il est difficile de déterminer les épaisseurs de ces deux matériaux par un ajustement de la courbe de réflectivité à $\lambda=0.154$ nm. Ceci est dû au faible contraste d'indice de ces deux matériaux à cette longueur d'onde. Par contre l'épaisseur de molybdène peut être déterminée. En diminuant l'épaisseur du carbure de bore de 1,8 nm et en augmentant l'épaisseur de silicium de 1,8 nm, nous pouvons obtenir un meilleur accord entre la courbe expérimentale et la courbe simulée (courbe en pointillés sur la figure 20).

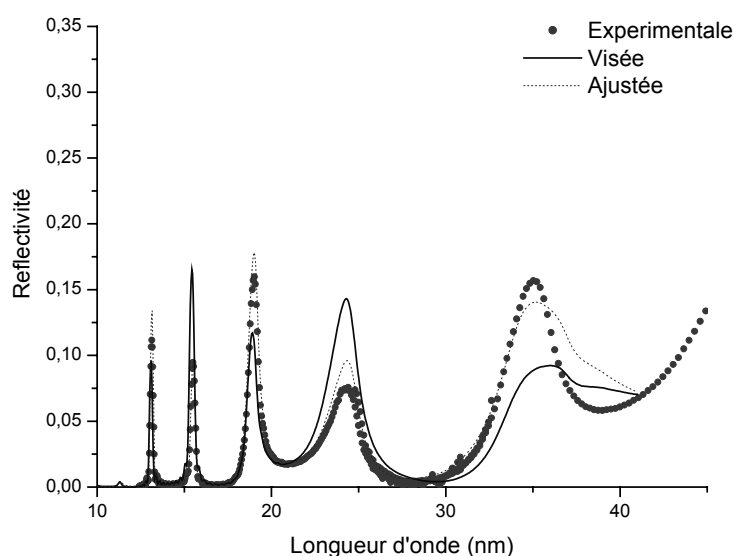


Figure 20 : Réflectivités expérimentales et calculées de la multicouche MC1

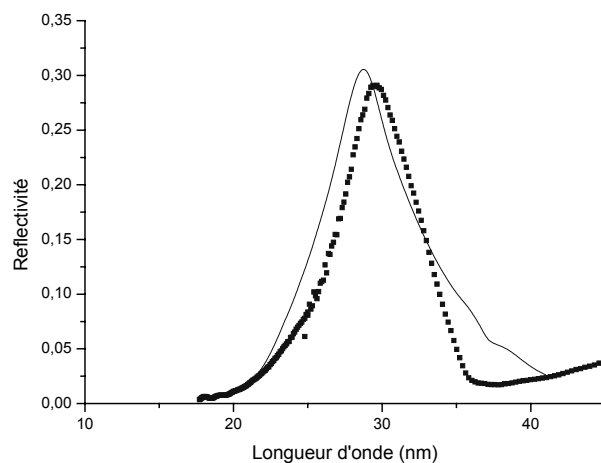


Figure 21 : Réflectivités expérimentales et calculées de la multicouche MC2

La figure 22 représente la réflectivité de l'empilement formé de la superposition de quatre périodes de la multicouche MC1 et de deux périodes de la multicouche MC2 ainsi que la courbe visée (pointillés) et la courbe calculée à partir de l'ajustement de la courbe de la multicouche MC1 (trait continu). Une bande passante de 12,6 nm a été mesurée et une réflectivité maximale de 20% à $\lambda=34$ nm.

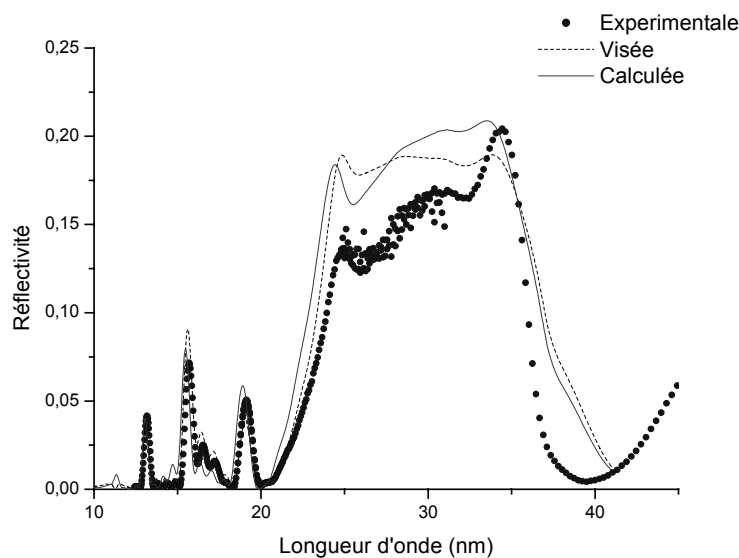


Figure 22 : Réflectivités expérimentale, visée et calculée de l'empilement(MC1+MC2)

Nous pouvons constater un bon accord entre les deux courbes pour les faibles longueurs d'onde. Cependant, il existe un écart important pour les plus grandes longueurs d'onde. Cet écart est peut être dû à la différence entre la densité théorique et mesurée du carbure du bore (chapitre III) ainsi qu'à des différences entre les indices tabulés et les indices des couches déposées.

2.4. Conclusions et applications aux sources attosecondes

Dans ce paragraphe nous avons vu qu'il était possible d'élargir la bande passante d'un empilement multicouche. Pour cela, nous avons étudié en simulation et expérimentalement un empilement constitué de la superposition de deux multicouches périodiques à trois matériaux : une bande passante de 12,6 nm a été mesurée avec une réflectivité de 20 % à $\lambda=34$ nm. Cependant, la réponse spectrale n'est pas constante dans une large bande de longueurs d'onde.

Cette multicouche a été utilisée dans un montage avec source à génération d'harmoniques permettant la génération d'impulsions sub-femtoseconde. La génération d'impulsion attoseconde a été démontrée par Paul et al. [14] Une impulsion de 250 as a été mesurée, elle résulte d'interférences constructives entre les harmoniques de H11 à H19 [15]. Cependant un déphasage intrinsèque existe entre les différentes harmoniques qui augmente la durée de l'impulsion. L'objectif de ces miroirs multicouches est de permettre à de nombreuses harmoniques d'être réfléchies sur l'optique et de compenser le déphasage des harmoniques [16]. En effet, un miroir multicouche déphase l'onde incidente. Ce déphasage dépend de la longueur d'onde. L'empilement mesuré n'a pas été optimisé pour produire le déphasage souhaité mais il permet la réflexion de plusieurs harmoniques (au moins quatre) et introduit un déphasage (non optimisé mais dans le bon sens i.e qu'il compense un peu le déphasage intrinsèque des harmoniques), ce qui permet d'espérer une réduction de l'impulsion. Des mesures du déphasage induit par le miroir multicouche vont être réalisées. Actuellement, vu l'écart entre la réflectivité théorique et la réflectivité simulée, un écart important entre la phase espérée et la phase expérimentale risque d'être mesuré.

Nous avons ainsi mis en évidence la possibilité de réaliser des miroirs à large bande spectrale dans la gamme de longueurs d'ondes comprises entre 25 nm et 40 nm.

Cependant les résultats obtenus ne pourront être améliorés que lorsque l'on mesurera les constantes optiques des couches déposées, et que l'on pourra introduire les valeurs des indices dans les simulations, ceci permettra d'optimiser la bande passante avec les indices réels des couches améliorant ainsi la forme de la réponse spectrale. A terme, avec une meilleure connaissance des indices, le déphasage induit par la multicouche pourrait être optimisé pour compenser le déphasage intrinsèque des harmoniques.

3. Multicouches à deux canaux et application à l'imagerie solaire

Dans ce paragraphe nous étudions la possibilité de réaliser un miroir réfléchissant deux longueurs d'onde particulières. Ce miroir aurait l'intérêt de permettre l'observation de deux raies caractéristiques de la couronne solaire, en couplant au télescope un jeu de filtre sélectionnant successivement chacune des deux longueurs d'onde.

Dans la bibliographie, seule une équipe a proposé des structures permettant de réfléchir deux longueurs d'onde (He-I à $\lambda=58,4$ nm et He-II à $\lambda=30,4$ nm) [15]. Leurs structures sont composées d'une multicouche optimisée pour $\lambda=30,4$ nm dont la dernière couche est modifiée pour obtenir une réflexion de surface non négligeable à 58,4 nm. Ce concept ne permet pas de sélectionner efficacement les deux raies d'intérêts (les taux de réjection des raies non désirées sont trop élevés).

Notre approche consiste à optimiser une structure composée de deux multicouches périodiques superposées dans le but de filtrer efficacement les deux longueurs d'onde d'intérêt. Pour montrer la faisabilité de ce principe, nous avons choisi deux raies du spectre solaire dans la gamme XUV couramment observées. Les longueurs d'onde choisies sont $\lambda=17,1$ nm (Fe-IX) et $\lambda=30,4$ nm (He-II). Cet empilement offre l'avantage de permettre l'observation de deux raies d'émission solaire à l'aide d'un seul instrument, ce qui réduit le poids de ce dernier et ainsi son coût. Ce type de multicouches pourrait être proposé pour la réalisation de télescope EUV pour les futures missions spatiales (ASPICS/CNES, Solar Orbiter/NASA).

3.1. Optimisation en simulation

L'optimisation consiste à trouver les différentes épaisseurs de l'empilement permettant de réfléchir au mieux les deux longueurs d'onde ($\lambda=17,1\text{nm}$ et $\lambda=30,4\text{ nm}$) et de rejeter la longueur d'onde $\lambda=33,5\text{ nm}$ correspondant à une raie du spectre solaire adjacente qu'il faut rejeter. Un programme développé sous Matlab, permet de réaliser cette optimisation.

Il consiste, comme dans la partie précédente, à minimiser la fonction de mérite de la forme :

$$MF = 1 - (a \times R(17,1) + b \times R(30,4) - c \times R(33,5))$$

où $R(x)$ est la réflectivité à la longueur d'onde x (nm)

a, b, c sont trois constantes d'ajustement

Les valeurs des réflectivités aux différentes longueurs d'onde n'étant pas comparables, les coefficients (a, b, c) permettent de pondérer les réflectivités à chaque longueur d'onde comme nous le verrons ci-dessous.

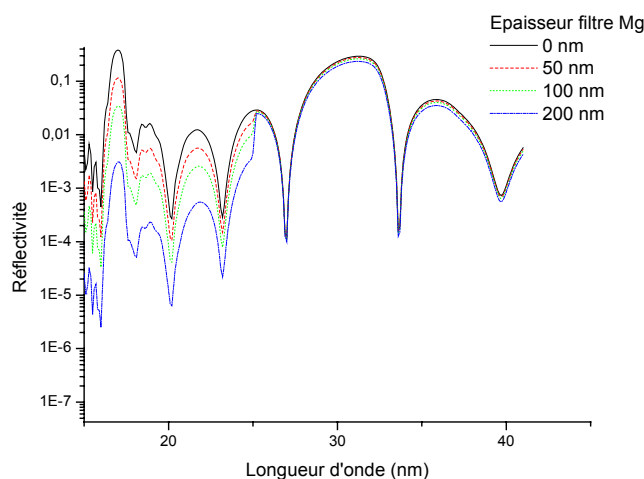
L'empilement est constitué, comme dans le paragraphe précédent, de la superposition de deux multicouches périodiques. Le nombre de périodes des deux empilements a été optimisé. La multicouche (MC1) déposée sur le substrat est composée de 15 périodes de trois matériaux ($\text{B}_4\text{C}/\text{Mo}/\text{Si}$). La multicouche (MC2) terminant l'empilement est composée de 4 périodes de trois matériaux ($\text{B}_4\text{C}/\text{Mo}/\text{Si}$).

L'optimisation a été réalisée avec différentes valeurs pour le triplet (a, b, c). Le tableau 8 montre les réflectivités obtenues pour ces différentes valeurs. Pour les deux premiers triplets, la réflectivité à $\lambda=30,4\text{ nm}$ est trop faible pour l'application. Pour le triplet (2,4,3), la réflectivité à $\lambda=33,5\text{ nm}$ est trop importante. Le triplet (3,5,5) semble être le meilleur compromis entre des réflectivités élevées pour les deux longueurs d'onde à sélectionner et des taux de réjection élevés pour la longueur d'onde à éliminer. Il permet d'avoir une réflectivité de 37,1 % à $\lambda=17,1\text{ nm}$ et de 26,2% à $\lambda=30,4\text{ nm}$. La réflectivité à $\lambda=33,5\text{ nm}$ est de 0,6 % ce qui correspond à une réjection de 53 pour la longueur d'onde $\lambda=17,1\text{ nm}$ et de 31,6 pour $\lambda=30,4\text{ nm}$. De plus, ce triplet permet une meilleure position des pics de réflectivité. En effet, dans ce cas la réflectivité est maximale à $\lambda=17\text{ nm}$ (au lieu de 17,1 nm) et à $\lambda=31,1\text{ nm}$ (au lieu de 30,4 nm), ce qui permet une diminution moins importante de la réflectivité avec l'angle d'incidence. En effet, si la raie se trouve sur un flanc du pic de réflectivité, la variation de réflectivité avec l'angle est plus grande que si elle se trouve au sommet du pic.

Triplet	R(17,1)	λ_{Max} pic1	R(30,4)	λ_{Max} pic2	R(33,5)
(1,1,1)	48,2 %	17,1 nm	1%	Pas de pic	1%
(1,3,5)	21.7%	17.1 nm	8.7%	27.4 nm	1,6 %
(2,4,3)	38.7%	17 nm	25%	31,6 nm	2,8 %
(3,5,5)	37,1%	17 nm	26.2%	31,1 nm	0,15%

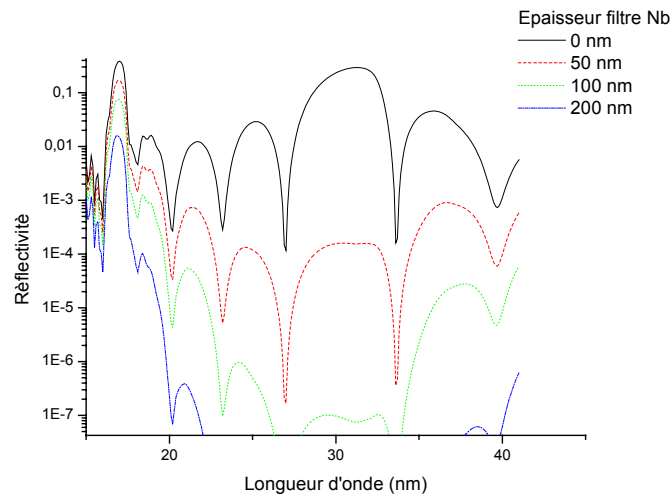
Tableau 8 : Réflectivités calculées pour les trois longueurs d'onde en fonction de la valeur du triplet

La sélection d'un des deux canaux ($\lambda=17,1$ nm ou $\lambda=30,4$ nm) peut s'effectuer avec un jeu de filtres. Un filtre de magnésium dont le seuil d'absorption est à $\lambda=25$ nm permet la sélection du canal $\lambda=30,4$ nm. Un filtre de zirconium ou de niobium permet la sélection de $\lambda=17,1$ nm. Sur les figures 23, 24, 25 sont représentées les réflectivités calculées de l'empilement après transmission à travers des filtres de différentes épaisseurs. Nous pouvons constater qu'un filtre de 200 nm de magnésium permet une réjection de 71 du canal $\lambda=17,1$ nm. La réflectivité du canal $\lambda=30,4$ nm est 21,1% . Le filtre de 50 nm de zirconium permet une réjection de 380 du canal $\lambda=30,4$ nm. La réflectivité du canal $\lambda=17,1$ est de 25,9%. Le filtre de niobium qui permet une réjection supérieure du canal $\lambda=30,4$ nm, est trop absorbant à $\lambda=17,1$ nm, même à une épaisseur de 50 nm, pour avoir une réflectivité importante à cette longueur d'onde.



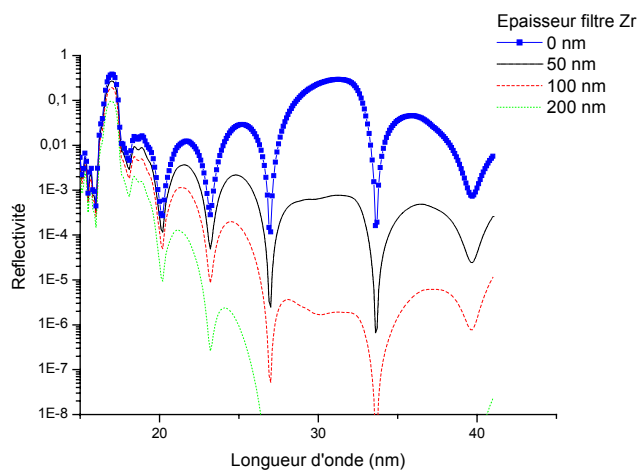
Epaisseur du filtre Mg	$\lambda=17,1$ nm	$\lambda=30,4$ nm	$\lambda=33,5$ nm
0 nm	37,1 %	26,2 %	0,15 %
50 nm	11 %	24,9%	0,13 %
100 nm	3%	23,7%	0,13%
200 nm	0,3%	21,3%	0,11%

Figure 23 : Simulation de la réflectivité de l'empilement après transmission à travers un filtre de magnésium de différentes épaisseurs.



Epaisseur du filtre Nb	$\lambda=17,1$ nm	$\lambda=30,4$ nm	$\lambda=33,5$ nm
0 nm	37,1 %	26,2 %	0,15 %
50 nm	15,9 %	$1,6 \cdot 10^{-2} \%$	$3,1 \cdot 10^{-4} \%$
100 nm	6,8%	$8,9 \cdot 10^{-6} \%$	$6,0 \cdot 10^{-7} \%$
200 nm	1,3%	$2,8 \cdot 10^{-12} \%$	$2,2 \cdot 10^{-12} \%$

Figure 24 : Simulation de la réflectivité de l'empilement après transmission à travers un filtre de niobium de différentes épaisseurs.



Epaisseur du filtre Zr	$\lambda=17,1$ nm	$\lambda=30,4$ nm	$\lambda=33,5$ nm
0 nm	37,1 %	26,2 %	0,15 %
50 nm	25,9 %	$6,8 \cdot 10^{-2} \%$	$3,1 \cdot 10^{-4} \%$
100 nm	18%	$1,7 \cdot 10^{-4} \%$	$2,3 \cdot 10^{-6} \%$
200 nm	9%	$1,1 \cdot 10^{-9} \%$	$3,2 \cdot 10^{-11} \%$

Figure 25 : Simulation de la réflectivité de l'empilement après transmission à travers un filtre de zirconium de différentes épaisseurs.

3.2. Réalisation

Les épaisseurs optimisées sont listées dans le tableau 9. Nous constatons que pour la multicouche se trouvant en surface l'épaisseur de molybdène optimisée est nulle. Nous avons donc décidé de déposer une empilement constitué de la superposition d'une multicouche à trois matériaux ($B_4C/Mo/Si$) de 15 périodes sur le substrat et d'une multicouche à deux matériaux (B_4C/Si) de 4 périodes.

	MC1 (10 périodes)	MC2 (4 périodes)
B ₄ C	1,3 nm	5,2 nm
Mo	3,5 nm	0 nm
a-Si	13,0 nm	12,5 nm

Tableau 9 : Epaisseurs optimisées pour l'empilement constitué de deux multicouches périodiques à trois matériaux.

Cet empilement a été réalisé par pulvérisation à faisceau d'ions (IBS). Comme dans le paragraphe précédent, les deux multicouches composant l'empilement ont été étalonnées séparément au réflectomètre à rayons X.

Cet empilement sans filtre a été mesuré au rayonnement synchrotron d'Elettra sous une incidence de 10° . La figure 26 montre la mesure de la réflectivité en fonction de la longueur d'onde ainsi que la courbe calculée. Les réflectivités sont respectivement de 32% à $\lambda=17,1$ nm et de 19 % à $\lambda=30,4$ nm. La réflectivité à $\lambda=33,5$ nm est de 0,6%, ce qui représente une réjection 31 par rapport au canal $\lambda=30,4$ nm.

Il est donc possible de réaliser une structure permettant de sélectionner deux longueurs d'onde. L'optimisation d'un empilement non périodique ou l'utilisation de nouveaux matériaux peuvent permettre d'améliorer la réflectivité des deux canaux.

La conception originale de ce type de multicouche peut être élargie à la sélection d'autres longueurs d'onde et est tout à fait novatrice pour la sélection de plusieurs raies d'émission de la couronne solaire avec un même télescope.

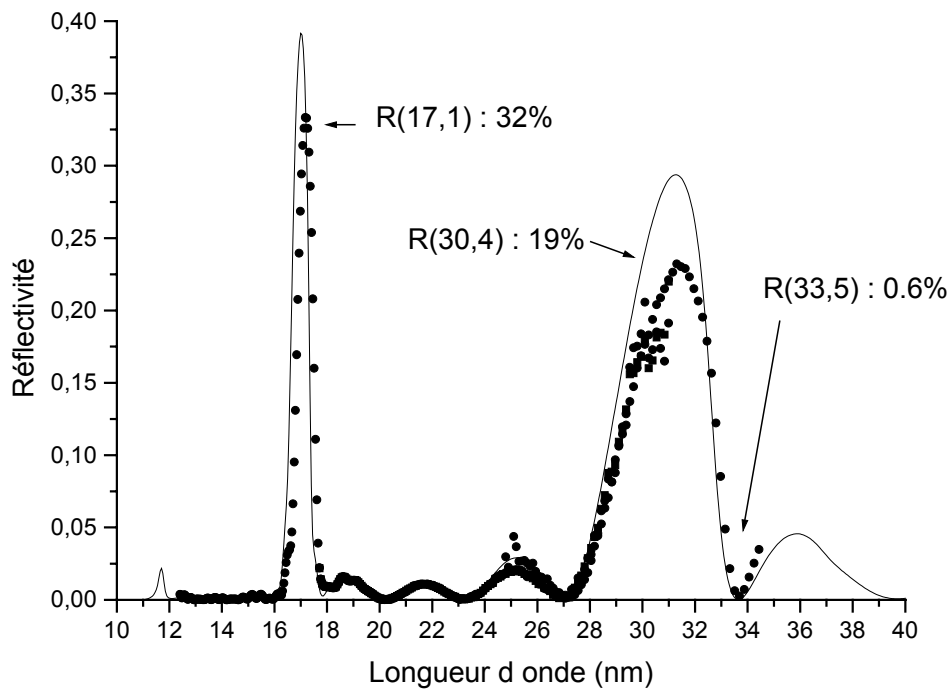


Figure 26: Réflectivités expérimentale (points) et calculée (ligne) en fonction de la longueur d'onde.

3.3. Conclusions

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la réponse spectrale d'un empilement pour répondre aux besoins de différentes applications. Dans un premier temps, nous avons optimisé et réalisé des empilements multicouches de faible bande passante pour une longueur d'onde de 32 nm. Cette étude avait pour but la réalisation d'un interféromètre XUV utilisant une source à génération d'harmoniques pour étudier un plasma dense. Les revêtements multicouches permettaient de réaliser le système d'imagerie et de rendre le système monochromatique en sélectionnant l'harmonique H25 ($\lambda=32\text{nm}$). L'utilisation de matériaux « légers » comme le carbure de bore ou le nitrure de silicium, ainsi que l'optimisation de la proportion des deux matériaux ont permis d'augmenter les taux de réjection des deux harmoniques voisines tout en gardant une réflectivité élevée.

Pour les multicouches à base de nitrure de silicium, deux concentrations d'azote utilisées en cours de dépôt ont été étudiées. Ces multicouches possèdent des taux expérimentaux de réjection intéressants, supérieurs aux taux de rejections théoriques des multicouches Mo/Si, mais leurs réflectivités expérimentales restent insuffisantes (inférieures à 15% à $\lambda=32\text{ nm}$).

Les multicouches B_4C/Si présentent une réflectivité de 20% pour l'harmonique H25. Les taux de réjection sont respectivement de 6,9 et 18,8 pour l'harmonique H27 et l'harmonique H23. Cependant, la réalisation de ces multicouches est délicate. En effet la bande passante étant étroite, le centrage du pic de réflectivité doit être réalisé avec précision. Le contraste d'indice entre le silicium et le carbure de bore étant faible à la longueur d'onde de 0,154 nm et les indices des couches déposées à $\lambda=32$ nm mal connus, la caractérisation au réflectomètre à $\lambda=0.154$ nm n'est pas suffisante, les mesures sur rayonnement synchrotron sont essentielles. Ces revêtements multicouches en B_4C/Si ont été déposés sur les deux miroirs d'imagerie de l'interféromètre XUV utilisant une source à génération d'harmoniques.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'élargissement de la bande passante. Les applications visées sont la réalisation de spectromètres XUV et la réalisation d'optiques pour les sources attosecondes. L'optimisation des épaisseurs d'un empilement composé de deux multicouches périodiques à trois matériaux ($B_4C/Mo/Si$) a permis d'obtenir une bande passante de 12,6 nm, ce qui représente une augmentation de 4,8 par rapport à une multicouche périodique à trois matériaux. Cependant, la réflectivité obtenue n'est pas constante sur une grande plage de longueurs d'onde et ne correspond pas à la réflectivité calculée. Une meilleure connaissance des indices des matériaux composant l'empilement permettrait une amélioration de la réponse spectrale.

Dans un troisième temps, nous avons réalisé un empilement de multicouches permettant de réfléchir deux longueurs d'ondes spécifiques et d'éliminer une troisième longueur d'onde. Ce nouveau système multicouche, couplé à des filtres, permet la conception d'un télescope à deux canaux n'utilisant qu'une seule optique. La faisabilité d'un tel empilement a été démontrée expérimentalement. Des réflectivités expérimentales de 32% et de 19% pour les canaux $\lambda=17,1$ nm et $\lambda=30,4$ nm ont été mesurées. La réflectivité de la longueur d'onde à rejeter $\lambda=33,5$ nm est de 0,6%.

Ainsi le choix et l'optimisation de l'épaisseur des matériaux composant un empilement permettent de modifier la réponse spectrale d'un empilement multicouche. Cette modification de la réponse spectrale s'accompagne généralement d'une diminution de la réflectivité maximale.

Liste des figures du chapitre VI

Figure 1 : Réflectivité simulée en incidence normale des multicouche B_4C/Si (trait continu), Si_3N_4/Si (points) et Mo/Si (segments)	190
Figure 2 : Réflectivité et taux de réjection pour la multicouche Mo/Si	192
Figure 3 : Réflectivité et taux de réjection pour la multicouche Si_3N_4/Si	192
Figure 4 : Réflectivité et taux de réjection pour la multicouche B_4C/Si	193
Figure 5 : Réflectométrie en X rasants des multicouches Si_3N_4/Si déposées avec deux puissances appliquées sur la cible (50% d'azote)	194
Figure 6 : Angle critique à $\lambda=0.154$ nm en fonction du pourcentage d'azote	195
Figure 7 : Indice à $\lambda=546,1$ nm en fonction du pourcentage d'azote dans l'enceinte ($P_{Si}=150W$)	196
Figure 8 : Réflectivité expérimentale en fonction de la longueur d'onde pour deux multicouches Si_3N_4/Si pour deux rapports de débits différents d'azote durant le dépôt.	197
Figure 9 : Réflectométrie en X rasants à $\lambda=0.154$ nm d'une multicouche B_4C/Si	198
Figure 10 : Réflectivités expérimentales en fonction de la longueur d'onde pour des multicouches B_4C/Si	199
Figure 11 : Schéma de principe de l'interféromètre XUV	201
Figure 12 : Simulation de la réflectivité des deux miroirs multicouches et transmission du filtre d'aluminium	202
Figure 13 : Spectres harmoniques avant et après le filtre et les réflexions sur deux miroirs multicouches.	203
Figure 14 : Interférogramme réalisé sans plasma.	204
Figure 15 : Réflectivités expérimentale et théorique d'une multicouche B_4C/Si permettant la sélection de l'harmonique H21	205
Figure 16 : Schéma de l'empilement large bande constitué de deux multicouches périodiques à trois matériaux.	209
Figure 17 : Réflectivités expérimentale et théorique en fonction de la longueur d'onde pour un empilement multicouches constitué de la superposition de deux multicouches périodiques (ronds pleins). La réflectivité expérimentale d'une multicouche à trois matériaux est aussi tracée pour comparaison (ronds).	210
Figure 18 : Bande passante angulaire à $\lambda=33$ nm pour une multicouche à trois matériaux et une multicouche constituée de l'empilement de deux multicouches.	211
Figure 19: Réflectivités calculées avec les épaisseurs optimisées pour minimiser la fonction de mérite suivant différents paramètres R_m	213
Figure 20 : Réflectivités expérimentales et calculées de la multicouche MC1	214
Figure 21 : Réflectivités expérimentales et calculées de la multicouche MC2	215
Figure 22 : Réflectivités expérimentale, visée et calculée de l'empilement(MC1+MC2).....	215
Figure 23 : Simulation de la réflectivité de l'empilement après transmission à travers un filtre de magnésium de différentes épaisseurs.	219
Figure 24 : Simulation de la réflectivité de l'empilement après transmission à travers un filtre de niobium de différentes épaisseurs.	220
Figure 25 : Simulation de la réflectivité de l'empilement après transmission à travers un filtre de zirconium de différentes épaisseurs.	220
Figure 26: Réflectivités expérimentale (points) et calculée (ligne) en fonction de la longueur d'onde.....	222

Liste des tableaux du chapitre VI

Tableau 1 : indices ($n = 1 - \delta + ik$) des matériaux à $\lambda = 32$ nm.	191
Tableau 2 : Réflectivités expérimentales et pouvoirs de résolutions des multicouches B_4C/Si	199
Tableau 3 : Réflectivités à $\lambda = 32$ nm (H25) et taux de réjection	199
Tableau 4 : Réflectivités et taux de réjection mesurés à l'aide de la source à génération d'harmoniques.	200
Tableau 5 : Réflectivités et taux de réjection pour une multicouche Sc/Si en fonction de l'épaisseur de la dernière couche de silicium.	206
Tableau 6 : Epaisseurs optimisées pour les deux multicouches MC1 centrée à $\lambda = 40$ nm et MC2 centrée à $\lambda = 32$ nm.	209
Tableau 7 : Epaisseurs optimisées pour la multicouche déposée sur le substrat (MC1) et la multicouche en surface (MC2) pour le paramètre R_m égal à 0.2	213
Tableau 8 : Réflectivités calculées pour les trois longueurs d'onde en fonction de la valeur du triplet.....	219
Tableau 9 : Epaisseurs optimisées pour l'empilement constitué de deux multicouches périodiques à trois matériaux.	221

Références du chapitre VI :

- [1] Le Deroff et al. « Beam Quality measurement of a focused high-order harmonic beam », *Opt. Lett.* **23**, 1544-1546 (1998)
- [2] M. Schnürer et al., « Absorption-Limited Generation of Coherent Ultrashort Soft-X-Ray Pulses », *Phys. Rev. Lett.* **83**, 722-725 (1999)
- [3] R. Zerne et al. « Phase-Locked High-Order Harmonic Source », *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1006-1009 (1997)
- [4] L.A. Gizzi, et al. « XUV interferometry using high-order harmonics: Application to plasma diagnostics », *Laser and Particle Beam* **19**, 35-40 (2001)
- [5] W. Theobald et al. « Temporally Resolved Measurement of Electron Densities ($> 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) with High Harmonics », *Phys. Rev. Lett.* **77**, 298-301 (1996)
- [6] H. Leplan « Les contraintes dans les couches minces optiques », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1995).
- [7] J.F. Seely et al. « Reflectance of a wideband multilayer x-ray mirror at normal and grazing incidences », *Appl. Opt.* **35**, 4408-4412 (1996)
- [8] O.S. Heavens and H. Liddell « Staggered Broad-Band Reflecting Multilayers », *Appl Opt.* **5** (1966)
- [9] K.D. Joensen et al. « Design of grazing-incidence multilayer supermirrors for hard-x-ray reflectors », *Appl. Opt.* **34**, 7935-7944 (1995)
- [10] S.P. Veron et al. « Chirped multilayer coatings for increased x-ray throughput », *Opt. Lett.* **9** (1993)
- [11] P.V. Loevezijn et al. « Numerical and experimental study of disordered multilayers for broadband x-ray reflection », *Appl. Opt.* **35** (1996)
- [12] J.F. Meekins et al. « Optimization of layered synthetic microstructures for broadband reflectivity at soft x-ray and EUV wavelengths », *Appl. Opt.* **26**, 990-994 (1987)
- [13] Z. Wang and A. Michette « Broadband multilayer mirrors for optimum use of soft x-ray source output », *J. Opt. A* **2**, 452-457 (2000)
- [14] P.M. Paul et al. « Observation of a train of attosecond pulses from HHG », *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1689-1692 (1996)
- [15] A.S. Morlens et al. « Compression of attosecond harmonic pulses by extreme-ultraviolet chirped mirrors », *Opt. Lett.* **30**, 1554-1556 (2005)
- [16] T. Ejima et al. « Two color Reflection Multilayers for He-I and He-II Resonance lines for Microscopic Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Using Schwarzschild Objective » AIP conference Proceedings **507**, 653-657

Conclusion

L'élaboration de nouveaux revêtements interférentiels multicouches est motivée par la demande de l'astrophysique solaire et par le développement de nouvelles sources de rayons XUV (source génération d'harmoniques élevées, laser X, rayonnement synchrotron). Pour répondre à ces besoins spécifiques un nouveau bâti par pulvérisation cathodique magnétron a été installé dans la salle blanche du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique en novembre 2002. Mon travail a dans un premier temps consisté à mettre en œuvre le bâti de dépôt, à trouver les points de fonctionnement expérimentaux de différents matériaux (Mo, Si, B₄C, Sc) et à effectuer des étalonnages en épaisseur. Pour améliorer l'uniformité des dépôts, nous avons développé un programme de simulation des modes de rotation de l'échantillon. Ce programme et les études expérimentales ont permis d'obtenir une uniformité en épaisseur de l'ordre de 1% sur un diamètre de 100 mm. Ces études ont montré qu'on pouvait contrôler le profil en épaisseur des dépôts ce qui donne la possibilité de réaliser des dépôts à gradient latéral de période, ce qui a un intérêt pour la fabrication d'optiques courbes sphériques et asphériques.

Dans un deuxième temps, nous avons développé et optimisé différents systèmes multicouches pour la gamme de longueurs d'onde comprise entre $\lambda=30$ nm et $\lambda=50$ nm. Ce travail peut se décomposer en plusieurs études.

Une première étude a concerné le développement de nouvelles structures multicouches afin d'augmenter la réflectivité autour de $\lambda=32$ nm en ajoutant un troisième matériau à un système de multicouches périodiques à deux matériaux. Un programme d'optimisation des épaisseurs a été développé pour trouver la formule optimale. Le système B₄C/Mo/Si, dans cet ordre c'est à dire Mo déposé sur Si et B₄C sur Mo permet d'atteindre une réflectivité théorique de 42% à $\lambda=32$ nm. Une réflectivité expérimentale de 34% a été mesurée à cette longueur d'onde. Cette réflectivité est de 28% supérieure en valeur relative à la réflectivité d'une multicouche périodique à deux matériaux (B₄C/Si). Une étude de la différence entre la réflectivité théorique et expérimentale a été menée. La formation à l'interface Mo-Si d'un composé mixte ne peut expliquer cette différence. Celle-ci est sans doute essentiellement due à la faible densité des couches de carbure de bore déposées. Nous avons montré que les systèmes à trois matériaux permettent d'augmenter la réflectivité et la bande passante des multicouches par rapport à une multicouche périodique à deux matériaux. Cette étude a été

étendue à la gamme de longueurs d'onde $\lambda=25$ à $\lambda=50$ nm. Les multicouches $B_4C/Mo/Si$ permettent d'augmenter la réflectivité dans la gamme de 25 nm à 40 nm.

En s'appuyant sur les résultats de ces nouveaux systèmes à trois matériaux des miroirs spécifiques dans la gamme de longueurs d'onde de $\lambda=25$ nm à $\lambda=40$ nm ont été développés. Ces empilements constitués de la superposition de deux multicouches périodiques à trois matériaux ont permis d'augmenter significativement la bande passante des multicouches dans cette gamme de longueurs d'onde. Des mesures sur sources à générations d'harmoniques ont permis de mesurer le déphasage induit par ce miroir. L'optimisation de la réflectivité mais surtout du déphasage induit par le miroir pourrait être réalisée pour compenser le déphasage intrinsèque des harmoniques dans le but de réduire la durée des impulsions. L'optimisation et la réalisation d'un empilement a aussi permis de montrer la faisabilité d'un nouveau système multicouche qui, couplé à des filtres, permet la conception d'un télescope à deux canaux n'utilisant qu'une seule optique. Ce type de multicouches pourrait être proposé pour la réalisation de télescopes XUV pour les futures missions spatiales (ASPICS/CNES, Solar Orbiter/ESA).

Une deuxième étude a porté sur la réalisation de multicouches à base de scandium pour les longueurs d'ondes comprises entre $\lambda=35$ nm et $\lambda=50$ nm. Ces multicouches possèdent de forts pouvoirs réflecteurs dans cette gamme : nous avons mesuré une réflectivité maximale de 46% à $\lambda=45$ nm. Des réflectivités de 22% à $\lambda=40$ nm et de 35% à $\lambda=49$ nm ont été mesurées. Ces réflectivités mesurées ne sont pas en accord avec les simulations réalisées à l'aide des indices publiés par Henke et al qui prévoient une réflectivité maximale autour de $\lambda=35$ nm, mais elles sont en accord avec les simulations réalisées à l'aide des indices du scandium déterminés récemment par Uspenki et al. La réflectivité de ces multicouches Sc/Si est stable pendant au moins quatorze mois. Ces multicouches ne sont pas stables thermiquement : un seuil de dégradation de ces multicouches a été observé entre 100°C et 200°C. Pour améliorer la stabilité thermique en diminuant le phénomène d'interdiffusion aux interfaces Sc/Si , nous avons développé des multicouches de type $Sc/X/Si/X$ où X est la couche barrière. Plusieurs matériaux barrières ont été étudiés (B_4C , Si_3N_4 , ScN) pour différentes épaisseurs.

Des mesures avec le rayonnement synchrotron ont été réalisées. Elles ont permis de sélectionner le système qui possède le meilleur compromis entre l'amélioration de la stabilité thermique et la chute de réflectivité due à l'ajout d'un composé absorbant. Par exemple, une barrière de 0,3 nm de nitrure de scandium permet d'optimiser la réflectivité maximale après

un recuit à 200°C. Il serait intéressant de poursuivre cette étude de stabilité thermique par, par exemple, des analyses physico-chimiques des interfaces en EXES, comme nous l'avons déjà effectué pour les multicouches Mo/Si. Cette étude pourrait être complétée par une étude de tenue au flux des différentes multicouches pour la comparer à la stabilité thermique.

Par contre les multicouches à base de Sc/Si auxquelles ont a ajouté un troisième matériau absorbant (B_4C , Si_3N_4 ou ScN) que nous avons développées n'ont pas permis d'augmenter la réflectivité à des longueurs d'onde supérieures à 40 nm. Cependant l'effet de l'ordre des trois matériaux a été observé : l'ajout à une interface déterminée (scandium sur silicium) d'un matériau absorbant diminue peu ou pas la réflectivité alors qu'il la fait chuter drastiquement à l'autre interface (silicium sur scandium). La recherche de nouveaux matériaux et une meilleure connaissance des indices pourraient permettre le développement de multicouches avec des réflectivités plus importantes.

Une troisième étude a consisté à concevoir et à élaborer des miroirs multicouches à faible bande passante autour de $\lambda=32$ nm. Il s'agissait de réaliser des optiques utilisées dans un montage interférentiel avec une source à génération d'harmoniques d'ordre élevé. Ce montage est destiné à l'étude de plasmas denses. L'étude expérimentale a porté sur deux types de multicouches B_4C/Si et Si_3N_4/Si . Ces multicouches ont été mesurées à la longueur d'onde d'utilisation avec les synchrotrons du Lure et d'Elletra mais aussi à l'aide des sources à génération d'harmoniques. La multicouche B_4C/Si permet d'obtenir à la fois une réflectivité élevée et des taux de réjection répondant aux spécifications pour sélectionner l'harmonique d'intérêt. Les premières expériences d'interférométrie ont pu être réalisées grâce à ces optiques.

L'ensemble ces études ont été complété par l'analyse des différents matériaux en couches minces. Des études de contraintes par interféromètre Fizeau ont été réalisées, ainsi que des analyses RBS et NRA. Ces analyses ont permis de vérifier la densité et la pureté des matériaux déposés. Nous avons notamment mis en évidence par exemple une densité faible pour le carbure de bore (comparée au massif) et la présence d'argon dans les couches de silicium et de carbure de bore (de l'ordre de 4%). L'étude de l'influence des paramètres de dépôts n'a pas permis d'améliorer ces propriétés. Une solution pourrait être de remplacer l'argon comme gaz de procédé par du xénon par exemple, La plus faible absorption du xénon par rapport à l'argon dans notre gamme de longueurs d'onde permettrait de réduire l'influence de la contamination par le gaz de procédé sur la réflectivité des multicouches Sc/Si.

En résumé, nous avons développé au cours de cette thèse de nouveaux systèmes multicouches pour la gamme $\lambda=25$ à $\lambda=50$ nm possédant à la fois des propriétés optiques

optimisées (réflectivité et/ou bande passante) et une bonne stabilité temporelle et thermique. Afin de pouvoir répondre à des applications spécifiques, nous avons montré la possibilité de réaliser ces traitements avec des épaisseurs contrôlées sur des optiques de grandes dimensions (diamètre de 100mm). La mesure des indices des matériaux déposés, qui est en cours de développement au sein du laboratoire, permettra de poursuivre les études présentées dans cette thèse. On pourra notamment optimiser la conception de structures répondant à de nouvelles fonctions optiques telles que les miroirs à large bande ou à double bande pour la génération d'impulsions attoseconde et l'imagerie solaire. Ces études, en particulier l'ajout d'un troisième matériau pourraient permettre d'augmenter la réflectivité des multicouches pour les longueurs d'onde supérieures à 50 nm. Par exemple le système Sc/SiC/Si permet d'atteindre en simulation une réflectivité de 51% à $\lambda=60$ nm. Ce type de revêtement offre un intérêt pour les optiques utilisées sur sources lasers à électrons libres synchronisées à l'aide de génération d'harmoniques (H13 = 61,5 nm).

Etude et élaboration de revêtements multicouches pour l'optique extrême UV dans la gamme spectrale 30-50 nm

L'élaboration de nouveaux revêtements interférentiels multicouches est motivée par la demande de l'astrophysique solaire et par le développement de nouvelles sources de rayons EUV (source à génération d'harmoniques d'ordre élevé, laser X, rayonnement synchrotron). Nous avons étudié et développé différents systèmes multicouches possédant à la fois des propriétés optiques optimisées (réflectivité et/ou bande passante) et une bonne stabilité temporelle et thermique pour la gamme de longueurs d'onde comprise entre $\lambda=30$ nm et $\lambda=50$ nm. Des multicouches destinées à la sélection d'harmonique ont été optimisées et utilisées pour la réalisation d'un interféromètre EUV. Une augmentation significative de la réflectivité des multicouches dans la gamme spectrale de 30 à 40 nm a été obtenue par l'addition d'un troisième matériau dans l'empilement. Une étude comparative des courbes de réflectivités théorique et expérimentale en fonction de la longueur d'onde a été menée. Les différences observées ont pu être expliquées notamment à l'aide de l'analyse des propriétés physique des différents matériaux en couche mince. Nous montrons également que l'utilisation de ces multicouches à trois matériaux par période permet le développement d'empilements répondant à des demandes spécifiques (miroirs à large bande passante, miroirs à double bande). Pour les longueurs d'ondes comprises entre 35 nm et 50 nm nous avons développé des multicouches à base de scandium. Cette étude a permis d'obtenir des multicouches avec de forts pouvoirs réflecteurs et une bonne stabilité temporelle. La stabilité de ces empilements a pu être améliorée à l'aide de l'insertion aux interfaces de couches barrières.

Mots clé : Multicouches, optique EUV, pulvérisation cathodique magnétron, réflectivité

Study and deposition of multilayer coatings for extreme UV optics for the wavelength region between 30-50 nm

The development of new multilayer interferential coatings is justified by the request of solar astrophysics and the development of new EUV sources (High harmonics generation, laser X, synchrotron radiation). We have studied and developed various multilayer systems with optimized optical properties (reflectivity and/or band-width) and good temporal and thermal stability for wavelengths ranging from 30 nm to 50 nm. Multilayer for the harmonic selection were optimized and used for the realization of an EUV interferometer. A significant increase in the reflectivity of multilayer in the spectral range from 30 nm to 40 nm was obtained by the addition of a third material in the stack. A comparative study of theoretical and experimental reflectivity curves versus the wavelength was made. The differences observed have been explained by using the analysis of the physical properties of various materials in thin layer. We have also shown that the use of these three component multilayers allows the development of stack for specific requests (broadband mirrors, dual band mirrors). For wavelengths ranging from 35 nm to 50 nm we have developed Sc/Si multilayers. Multilayers with high reflectivity and good temporal stability have been achieved. We have improved the stability of these stacks by using interfacial barrier layers.

Keywords : Multilayers, EUV optics, magnetron sputtering, reflectivity