Microstructure de multicouches Au/Ni élaborées par pulvérisation ionique

F. Tamisier, C. Jaouen, M. Jaouen, M. Denanot

► To cite this version:

F. Tamisier, C. Jaouen, M. Jaouen, M. Denanot. Microstructure de multicouches Au/Ni élaborées par pulvérisation ionique. Journal de Physique IV Proceedings, 1996, 06 (C7), pp.C7-37-C7-42. 10.1051/jp4:1996705 . jpa-00254493

HAL Id: jpa-00254493

<https://hal.science/jpa-00254493>

Submitted on 1 Jan 1996

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.

Microstructure de multicouches Au/Ni élaborées par pulvérisation ionique

F. Tamisier, C. Jaouen, M. Jaouen et M.F. Denanot

Laboratoire de Métallurgie Physique, UA 131 du CNRS, Université de Poitiers, SP2MI, BP. 179, 86960 Futuroscope cedex, France

Résumé : Des films multicouches $[\text{Au}_{47}\text{\AA}/\text{Ni}_{31}\text{\AA}]_{12}$ ont été élaborés par pulvérisation directe et la microstructure de ces films a été étudiée en utilisant plusieurs techniques, à savoir la diffraction des RX aux grands angles, la microscopie électronique en transmission en mode haute résolution et la technique CE-EXAFS. Une croissance correspondant à un empilement des plans denses (111) de la structure cfc des deux éléments est mise en évidence ainsi qu'une semi-cohérence dans le plan des interfaces. Cette croissance se traduit par de fortes déformations de la maille cristalline de l'or et du nickel suggérant l'existence de fortes contraintes en compression pour les couches d'or, de tension pour les couches de nickel. La technique CE-EXAFS confirme qualitativement ces traits et par ailleurs suggère l'existence d'une diffusion du nickel dans les couches d'or.

1. INTRODUCTION

Les multicouches ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années de par les propriétés physiques nouvelles qui découlent de la stratification à l'échelle nanométrique, de la faible épaisseur des films, de la multiplication des interfaces [1]. De telles propriétés physiques dépendent fortement de la structure atomique des couches et des configurations aux interfaces. On comprend alors le rôle crucial joué par la méthode d'élaboration. Le présent travail se concentre sur la caractérisation microstructurale de multicouches Au/Ni déposées par pulvérisation ionique directe. Les multicouches réalisées par cette technique sont polycristallines et présentent en général une plus faible cohérence que celles obtenues par la technique d'épitaixie par jet moléculaire (EJM). Certaines spécificités à l'échelle nanométrique peuvent résulter d'une croissance à partir d'un tel dépôt d'atomes possédant des énergies moyennes de l'ordre de la dizaine d'eV, donc très largement supérieures à l'énergie des atomes obtenus par évaporation thermique. Ce système est particulièrement intéressant : les deux éléments présentent un grand désaccord de maille en phase cristalline ($\approx 14\%$) et le diagramme d'équilibre révèle une large lacune de miscibilité à l'état solide [2]. Ce dernier point permet *a priori* d'attendre une structure multicouche avec une modulation de composition très abrupte. Une étude comparative des propriétés structurales des multicouches obtenues par pulvérisation avec celles élaborées par EJM [3-4] est en outre possible. Nous avons caractérisé les multicouches $[\text{Au}_{47}\text{\AA}/\text{Ni}_{31}\text{\AA}]_{12}$ de composition globale équiatomique en utilisant principalement la diffraction des rayons X aux grands angles, la simulation des profils en géométrie symétrique donne en effet accès à un grand nombre de paramètres microstructuraux. Les informations ainsi obtenues étant restreintes à la direction de croissance, nous mettons aussi en avant la complémentarité de cette méthode d'analyse avec les autres techniques que nous avons utilisées: Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR) et CE-EXAFS.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les multicouches Au/Ni de composition nominale équiatomique ont été élaborées à l'aide d'un dispositif de pulvérisation directe équipé d'une source de type Kauffman. Le dépôt est réalisé à la température ambiante. Pour cela les substrats de silicium et quartz sont fixés sur un porte-échantillons tournant facilitant une meilleure homogénéité des films déposés et refroidi à l'eau. La pression dans l'enceinte de $9 \cdot 10^{-7}$ Torr avant le dépôt atteint $9 \cdot 10^{-5}$ Torr après l'introduction de l'argon dans la source. Les vitesses de dépôt, préalablement déterminées par mesure de l'épaisseur de films de nickel et d'or par réflectométrie des rayons

X, sont dans les conditions de réglage de la source et pour une tension d'accélération des ions Argon de 1,2kV, égales à 52 Å/min pour l'or et 38 Å/min pour le nickel.

La modulation en composition des multicouches, ainsi que leur composition moyenne, ont ensuite été mesurées précisément par réflectométrie X et par microanalyse X. Les multicouches étudiées $[\text{Au}_{47}\text{Å}/\text{Ni}_{31}\text{Å}]_{12}$ possèdent une composition équiatomique (à $\pm 1\%$ près) et une périodicité de 78 Å. Les spectres de diffraction des rayons X aux grands angles ont été mesurés dans la géométrie symétrique $\theta-2\theta$ sur un diffractomètre classique SIEMENS D500 en sélectionnant la raie $K\alpha$ du cuivre. Lorsque les échantillons présentent une cohérence entre couches dans la direction de croissance, les profils de diffraction obtenus sont tout à fait particuliers. Ils présentent des pics satellites de surstructure dont la position, l'intensité et l'élargissement sont très sensibles aux paramètres microstructuraux. L'interprétation de ces spectres requiert une modélisation. Nous avons pour cela utilisé le code SLERF [5], simulation de type Monte-Carlo, permettant de réaliser une statistique sur un grand nombre de grains diffractants et prenant en compte les fluctuations sur la taille des grains et l'épaisseur des couches individuelles. Il simule de plus une interdiffusion par un profil de concentration aux interfaces sous forme d'une fonction complémentaire d'erreur.

Les observations de Microscopie Electronique en Transmission en mode Haute Résolution (METHR) sur des coupes transverses ont été réalisées sur un microscope Jeol 3010 opérant à 300 kV. Les échantillons subissent pour cela un amincissement mécanique puis ionique à bas angle d'incidence de manière à réduire les possibles effets d'endommagement du faisceau d'ions. Les mesures d'absorption des RX ont été effectuées au Laboratoire LURE à Orsay sur la station EXAFS I (monochromateur : channel-cut Si (311) utilisant le rayonnement synchrotron délivré par l'anneau de stockage DCI au seuil L_{III} de l'or et au seuil K du nickel). Les spectres ont été obtenus par détection des électrons de conversion sur un montage fonctionnant à la température de l'azote liquide [6], le temps d'acquisition par point étant fixé à 2s, le pas en énergie étant de 2eV. Enfin le traitement des spectres EXAFS est réalisé à l'aide du logiciel de simulation mis au point par Michalowicz [7].

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Le spectre de diffraction des RX aux grands angles de la multicouche est tout d'abord étudié dans une très large plage angulaire. Des pics de diffraction ne sont observés que dans la région correspondant aux réflexions selon les plans (111) et ordre supérieur de l'or et du nickel. Ces échantillons présentent donc une forte texture, correspondant à un empilement selon la direction $\langle 111 \rangle$ des plans denses de la structure cfc. La figure 1 présente le spectre expérimental de diffraction X de la multicouche dans la région angulaire (111) de l'or et du nickel. Notons cependant l'existence d'une large fraction de grains cristallins présentant une désorientation par rapport à la direction de croissance puisque une "rocking-curve" effectuée en mode asymétrique à 2θ fixé ($= 40^\circ$) présente une largeur à mi hauteur de 17° .

Les pics satellites sont clairement visibles, ceci indique que la longueur de cohérence dans la direction de croissance est supérieure à la modulation de composition pour une majorité des grains. Le fort élargissement de ces pics témoigne néanmoins de l'existence d'un désordre structural important. L'obtention d'une simulation satisfaisante de ce spectre s'est donc avérée délicate. Les paramètres structuraux déduits de la meilleure simulation sont rapportés en légende de la figure 1.

Les valeurs déduites de ces simulations révèlent en moyenne *une expansion notable (+ 0,3%) des distances interplanaires relatives aux couches d'or et une légère réduction (- 0,17%) de celles-ci dans les couches de nickel* relativement aux distances entre plans (111) du matériau massif (respectivement 2,355 et 2,0345Å). Le sens de ces modifications est tout à fait en accord avec des résultats antérieurs relatifs à des multicouches Au/Ni obtenues par EJM [4] et par pulvérisation [8]. Il est ici difficile d'invoquer des effets purement interfaciaux pour expliquer ces modifications dans la mesure où nos couches sont relativement épaisses.

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. La première consiste à relier les variations observées à des déformations de la maille cristalline sous l'action de contraintes : contraintes résultant soit de l'interaction avec le substrat lors de la croissance du film soit encore d'une épitaxie entre couches. Les contraintes résiduelles présentes dans les films minces s'exerçant dans le plan des couches, nos résultats suggèrent alors que l'or est en compression et le nickel en tension. Une seconde hypothèse consiste à envisager la possibilité qu'une interdiffusion puisse se produire au cours de la croissance. Cette éventualité permettrait d'interpréter la diminution de paramètre observé pour l'or par une diffusion du nickel mais, par contre, semble a priori moins plausible dans le cas des couches de nickel, puisqu'elle entraînerait une augmentation de paramètre du nickel. Des informations supplémentaires directes peuvent également être obtenues par

analyse de la position des pics satellites selon un modèle de superréseau idéal. En effet, la séquence en position de ces pics est reliée à la période et à la distance interplanaire moyenne $\bar{d}$ selon la relation:

$$\frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{\bar{d}} + \frac{n}{\Lambda}$$

où λ est la longueur d'onde des RX, Λ est la modulation en composition de la multicouche et n est un nombre entier qui définit l'ordre du satellite.

Nous obtenons ainsi une valeur de $\bar{d}$ égale à 2,222Å, qui est donc supérieure à la distance moyenne attendue ($\approx 2,21$ Å). Le paramètre des solutions solides $\text{Au}_x\text{Ni}_{1-x}$ s'écartant très peu d'une loi de Végard [9], il est clair que l'interdiffusion d'une espèce dans l'autre n'est pas suffisante pour expliquer une telle différence et en conséquence *la multicouche est soumise globalement à des contraintes de compression.*

Figure 1: Profils expérimental et simulé de diffraction X aux grands angles relatif à la multicouche Au/Ni .

Paramètres structuraux introduits dans la simulation :

Distances interplanaires : $d_{\text{Au}} = 2,362\text{\AA}$; $d_{\text{Ni}} = 2,031\text{\AA}$;

Nombre moyen de plans : $n_{\text{Au}} = 19,75$; $n_{\text{Ni}} = 15,25$;

Rugosité (plans) : $s_{\text{Au}} = 1,3$; $s_{\text{Ni}} = 1,1$;

Interdiffusion (plans) : $\sigma = 1,6$;

Taille moyenne des grains cohérents et fluctuation : $G = 53\text{\AA}$; $\Delta G = 62\text{\AA}$

Soulignons ici que l'analyse seule des diffractogrammes en mode spéculaire ne permet pas de caractériser parfaitement l'état microstructural des multicouches dans la mesure où les informations ainsi obtenues concernent uniquement la direction de croissance. L'étude en géométrie asymétrique des déformations relatives à d'autres familles de plans peut dans certains cas apporter des éléments supplémentaires, elle s'est avérée infructueuse ici dans la mesure où la taille latérale des grains diffractants est trop faible. C'est pourquoi, nous avons réalisé une étude par METHR.

La figure 2 montre une coupe transverse de la multicouche. Il apparaît sur les images, en accord avec les résultats de l'analyse des spectres de diffraction des RX, que les interfaces sont abruptes, malgré une certaine rugosité limitée à une ou deux couches. Les plans d'empilement (111) de l'or et du nickel sont bien définis et la séquence caractéristique de la structure cfc bien identifiée. Nous observons par ailleurs une tendance très marquée à une cohérence dans le plan des interfaces : les plans de type $(11\bar{1})$ coupent de manière continue l'interface bien qu'une légère désorientation soit visible lors du passage des couches de nickel à celles de l'or. Nous pouvons mettre en évidence quelques dislocations de misfit, en nombre cependant insuffisant pour permettre une relaxation complète des couches. En effet, compte tenu de l'important désaccord de maille entre les deux éléments (14%), de telles dislocations devraient, sur la base d'un modèle de sphères dures, se produire tous les 7 ou 8 plans comme cela a pu être observé en METHR aux interfaces de systèmes hétérophasés Ag/Ni ou Au/Ni recuits jusqu'à 500°C [11], ce qui n'est pas le cas dans la plupart des régions imagées. Le point le plus marquant ressortant de nos observations est la

présence d'une épitaxie partielle entre les couches : *l'interface Au/Ni est semi-cohérente* et nous pouvons conclure que les déformations observées dans les couches d'or et de nickel résultent au moins en partie des contraintes d'épitaxie entre couches.

Figure 2: Image METHR en coupe transverse d'une zone interfaciale semi-cohérente (111)Au/Ni de la multicouche Au/Ni prise selon une orientation $[1\ 10]$. Une dislocation de misfit est imagée et indiquée par une flèche.

Afin d'obtenir des informations sur l'environnement atomique à l'échelle locale permettant de compléter cette étude, nous avons réalisé une caractérisation par spectrométrie EXAFS. Les transformations de Fourier des spectres expérimentaux sont effectuées dans le domaine de vecteurs d'onde $3,5\text{-}12\text{ \AA}^{-1}$. Par transformation de Fourier inverse du premier pic de la distribution radiale ainsi obtenue, nous avons isolé la contribution EXAFS de la première couche de coordination. Les spectres sont analysés dans l'approximation de l'onde plane en utilisant des déphasages et amplitudes de rétrodiffusion extraits de résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons massifs d'or et de nickel. Pour les paires mixtes nous avons par contre utilisé les déphasages de McKale. L'analyse est effectuée en fixant le nombre de coordination égal à celui d'une structure cfc ($N_1 = 12$). Les meilleures simulations du signal EXAFS sont présentées sur la figure 3. Il faut noter que celles-ci correspondent à des facteurs de réduction globaux de 0,9 et 0,8 au seuil du nickel et de l'or respectivement. En d'autres termes, il n'y a que 90% (80%) des atomes de nickel (d'or) qui sont dans l'environnement déterminé par les simulations, la fraction d'atomes manquant ne contribuant pas au signal EXAFS (atomes dans un environnement local mal défini, interfaces par exemple).

Les valeurs ainsi obtenues des paramètres structuraux indiquent tout d'abord une diminution de la distance moyenne des premiers voisins Au au seuil de l'or ($-0,02\text{ \AA}$) et d'une petite expansion ($+0,01\text{ \AA}$), à la limite de sensibilité de la technique, des distances nickel premières voisines au seuil du nickel. Ces résultats, qui sont en accord avec ceux obtenus en diffraction X, nous permettent de confirmer qu'il existe une déformation des couches : extension des couches d'or dans la direction de croissance accompagnée d'une compression dans le plan parallèle à cette direction; les déformations dans les couches de nickel étant alors inverses de celles-ci. Le résultat le plus important est qu'il est *absolument nécessaire d'introduire un atome de nickel parmi les premiers voisins de l'or* pour rendre compte du spectre enregistré au seuil de l'or, en particulier à haute énergie. Inversement, au seuil du nickel, nous obtenons une bonne simulation du signal EXAFS pour un environnement de 12 atomes de nickel bien qu'il soit difficile d'éliminer une solution à 11 Ni et 1 Au. On peut remarquer que les facteurs de Debye-Waller relatifs aux hétéropaires Au-Ni sont légèrement plus faibles que celui des homopaires Au-Au, ce qui peut s'interpréter dans le cas présent par une asymétrie de distribution de distance de ces dernières. Cela est vraisemblablement à relier aux déformations anisotropes du réseau d'or.

Les résultats de cette analyse EXAFS mettent donc en avant qu'il y a présence de nickel dans l'environnement des atomes d'or. Ceci correspond à l'existence d'une diffusion du nickel survenant lors de la croissance des couches et ceci est certainement à corréluer à l'existence de l'épitaxie observée en METHR. La contribution au signal EXAFS des plans de nickel situés aux interfaces est assez difficile à estimer sans calcul *ab initio*, mais ce n'est certainement pas le facteur de poids prépondérant sur le signal au seuil de l'or. Soulignons que cette diffusion n'a pas pu être détectée par diffraction X du fait de l'existence de déformations qui, paradoxalement, font croître la distance interplanarie de l'or. Ceci illustre bien la nécessité d'utiliser de manière complémentaire plusieurs techniques de caractérisation si l'on souhaite préciser l'état microstructural des films multicouches.

Figure 3 : Signaux EXAFS des premiers voisins en fonction de k obtenus: a) au seuil d'absorption L_{III} de l'or; b) au seuil K du nickel. Les simulations sont obtenues pour N_1 (et N_2) premiers voisins situés à une distance moyenne R_1 (et R_2) avec des facteurs de Debye-Waller σ_1 (et σ_2), avec :

- au seuil Au- L_{III} : $N_1 = 10,8$ Au; $R_1 = 2,865 \text{ \AA}$; $\sigma_1 = 0,06 \text{ \AA}$; $N_2 = 1,2$ Ni; $R_2 = 2,57 \text{ \AA}$; $\sigma_2 = 0,05 \text{ \AA}$;
- au seuil Ni-K : $N_1 = 12$ Ni; $R_1 = 2,49 \text{ \AA}$; $\sigma_1 = 0,046 \text{ \AA}$.

Les valeurs des distances entre premiers voisins Au-Au et Ni-Ni des matériaux massifs sont égales à $2,884 \text{ \AA}$ et $2,4785 \text{ \AA}$, respectivement.

D'après les résultats qui précèdent, il existe donc une diffusion du nickel dans l'or permettant d'atteindre une composition moyenne en nickel de l'ordre de 10%, valeur supérieure à la solubilité limite d'équilibre à 300K ($\approx 5\%$). Ce résultat est en parfait accord avec les prédictions de simulations et les résultats expérimentaux obtenus par Spectrométrie de Pertes d'Énergie des Electrons sur des multicouches Au/Ni(100) [3], mais par contre cela est contradictoire avec les résultats de Thomas et coll. [4] concernant des multicouches Au/Ni(111) élaborées par EJM mettant au contraire en avant une diffusion de l'or dans le nickel. On peut cependant se demander si la diffusion d'or dans le nickel est exclue dans la mesure où une telle solution n'est pas incompatible avec le signal EXAFS observé au seuil du nickel. Des études complémentaires sont en cours sur des échantillons relaxés par irradiation aux ions de manière à séparer les effets de déformation liés aux contraintes des effets d'interdiffusion. Les premiers résultats obtenus par diffraction des RX [12] semblent être en faveur d'une diffusion préférentielle du nickel dans l'or. Outre une mobilité accrue par l'impact des atomes énergétiques lors de la croissance des couches, on peut penser que la présence de fortes contraintes peut également favoriser la diffusion du nickel dans l'or [10].

4. CONCLUSION

Nous avons étudié la structure de multicouches Au/Ni déposées par pulvérisation directe. Des techniques d'analyse complémentaires ont été mises en œuvre au cours de ce travail. Nous avons tout d'abord montré qu'il est possible d'obtenir des multicouches texturées en utilisant la technique de dépôt que nous avons mis en œuvre. La diffraction des rayons X met cependant en évidence qu'il existe au sein de nos multicouches un certain désordre structural. Nous observons une cohérence partielle dans le plan parallèle au substrat qui se trouve facilitée par une diffusion d'atomes de nickel dans l'or. Néanmoins les couches d'or seraient en forte compression et celles de nickel en tension. Les traits spécifiques de la technique de pulvérisation ici utilisée, à savoir l'obtention d'atomes énergétiques favorisant à la fois la mobilité des atomes de surface et la création de défauts en concentration hors équilibre à l'intérieur des couches, faciliterait la mise en cohérence des couches et autoriserait l'interdiffusion.

Références

- [1] Metallic Multilayers, édité par A. Chambérod et J. Hillairet, Material Science Forum, 59/60 (1990).
- [2] Hansen M., Constitution of Binary Alloys, Mac Graw Hill 1959, Seconde Edition.
- [3] Bayle P., Deutsch T., Gilles B., Lançon F., Marty A. Thibault J., *Ultramicroscopy*, **56** (1994) 94-107.
- [4] Labat S., Pichaud B., Thomas O., Alfonso C., Charaï A., Barrallier L., Gilles B. et Marty A., *Thin Solid Films* 275 (1996) 29-34.
- [5] Gladyszewski G. et Mikolajczak P., *Appl. Phys.*, **A48** (1989) 521.
- [6] Mimault J., Faix J.J., Girardeau T., Jaouen M. et Tourillon G., *Meas. Sci. Technol.* 5 (1994) 482-9.
- [7] Michalowicz A., EXAFS pour le Mac, dans : Logiciels pour la Chimie (Soc. Fr. Chimie, Paris, 1991) 102.
- [8] Chaudhuri J., Gondhalekar V. and Jankowski A.F., *J. Appl. Phys.*, **71** (1992) 3816-3820.
- [9] Renaud G., Motta N., Lançon F. and Belakhovskyy M., *Phys. Rev. B*, **38** (1988) 5945.
- [10] Cook H.E., De Fontaine D. and Hilliard J.E., *Acta Met.*, **17** (1969) 765.
- [11] Gao Y. and Merkle K.L., *J. Mater. Res.*, **5** (1990), 1995-2003.
- [12] Tamisier F., Jaouen C., Ph. Guérin and G. Gladyszewski, *Thin Solid Films* 275(1996)247-50.