

Grzegorz GŁADYSZEWSKI

**Etude des interfaces dans des super-réseaux métalliques
par diffraction des rayons X**

Badanie zjawisk miedzypowierzchniowych w supersieciach metalicznych metodą
dyfrakcji promieni rentgenowskich

1. INTRODUCTION

Les processus qui se produisent dans les zones d'interface sont toujours très intéressants. En effet, ils ont une grande influence sur les propriétés mécaniques, magnétiques et optiques des couches minces. On a constaté que les propriétés d'élasticité des systèmes multicouches dépendent de la période, de la texture et de la nature des zones d'interface [1]. Les propriétés magnétiques des zones d'interface ont été étudiées en détail par T. Shinjo *et al.* [2-4]. La structure des multicouches a été étudiée pour les miroirs radioscopiques [5]. Dans ce cas-là, les effets aux interfaces ne peuvent pas être ignorés car les informations détaillées sur les zones d'interface sont très importantes pour les études d'interdiffusion [6] ainsi que pour le processus du mélange ionique [7].

On étudie habituellement le profil de concentration des interfaces par rétrodiffusion Rutherford, spectrométrie d'ions secondaires et spectrométrie d'électrons Auger. Mais ces méthodes ont une résolution limitée (100 Å environ).

En 1940, les multicouches ont été utilisées pour étudier l'interdiffusion dans le système Au—Cu par Du Mond et Youtz [8]. Ils ont mesuré les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles et ont fait l'analyse du changement d'intensité du pic de Bragg du 1^{er} ordre, qui est relié à la modification du profil de concentration de Au et Cu.

En 1987, *Traverse et al.* ont utilisé les mesures de diffraction des rayons X aux petits angles pour l'étude de la cinétique du mélange ionique [9]. Cette méthode donne de bons résultats dans le cas où les deux constituants ont des indices de réfraction différents. Mais cette méthode ne peut pas s'appliquer pour les systèmes en multicouche où les nombres atomiques sont voisins: Ag—Pd, Cu—Ni, Au—W, etc. De plus, le modèle proposé exige la connaissance d'un grand nombre de paramètres qui rendent difficile l'interprétation des résultats. Les multicouches peuvent être formées de couches épitaxiées, polycristallines ou amorphes (Fig. 1).

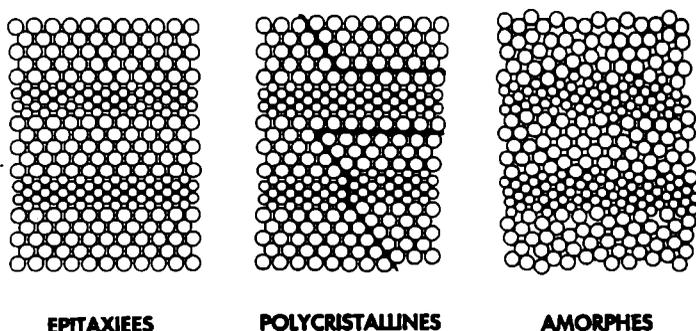


Fig. 1. Multicouches épitaxiées, polycristallines et amorphes

Ryc. 1. Struktury wielowarstwowe: epitaksjalne, polikrystaliczne i amorficzne

Dans le cas spécifique où les couches sont polycristallines et fortement texturées, on parle de super-réseau. Sur les spectres de diffraction des rayons X aux grands angles, les pics de Bragg des différents ordres sont dans ce cas bien visibles (Fig. 2). Le caractère spécifique du spectre et la variation d'intensité des maxima liée aux modifications de la zone d'interface montrent que le super-réseau est la structure idéale pour l'étude de la cinétique des processus d'interdiffusion et de mélange ionique. En outre, la précision des résultats (de l'ordre de quelques angstroms) dépasse les possibilités des autres méthodes d'analyse proposées.

Cependant, pour que l'interprétation des spectres de diffraction soit précise, il faut tenir compte du fait que la structure de la multicouche n'est pas parfaite. Elle possède des défauts tels que les joints de grain, la fluctuation de la période, la croissance en terrasse des couches, etc. Il est alors possible d'effectuer des calculs en utilisant un modèle de structure imparfaite [10]. En m'appuyant sur ce modèle, j'ai élaboré mon programme SLERF et l'ai utilisé pour l'analyse des spectres de diffraction dans les super-réseaux métalliques Au—Cu [11], Bi—Sb [12], Ag—Cu [13], Pd—V [14], Au—Ni

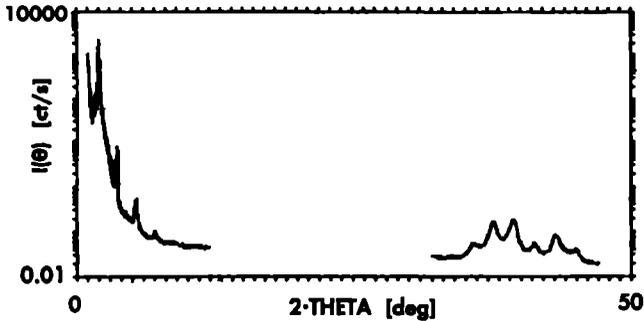


Fig. 2. Les spectres de diffraction des rayons X aux petits et grands angles mesurés pour le super-réseau Au—Ni
 Ryc.2. Nisko- i wysokokątowe dyfraktogramy rentgenowskie zmierzone dla supersioci Au—Ni

[15] i Cu—W [16]. Par la suite, Monsieur Z. Mitura et moi-même avons élaboré un ensemble de programmes (IM-SL) pour l'analyse détaillée des changements provoqués par le mélange ionique dans les zones d'interface. Ce travail a facilité l'étude du mélange dans les super-réseaux [17-21]. J'ai aussi appliqué ce modèle de structure imparfaite pour étudier l'influence des effets aux interfaces sur les spectres de diffraction des rayons X aux petits et grands angles de super-réseaux de semiconducteurs $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_m$ [22].

Ces analyses m'ont permis de mettre en évidence différents effets tels que la présence de contraintes, l'interdiffusion et la formation de couches de concentration déterminée dans les zones d'interface et aussi des transformations de phases. Néanmoins, le but principal était de montrer l'utilité de telles mesures pour l'analyse cinétique du mélange ionique.

Je présente, ci-dessous, la synthèse de mes résultats en décrivant les modèles de structure idéale et imparfaite des super-réseaux, les procédés de fabrication des super-réseaux métalliques, leurs propriétés structurales, l'étude du processus du mélange ionique et, enfin, les autres effets qui peuvent se manifester dans les zones d'interface.

2. MODELES DE STRUCTURE IDEALE ET IMPARFAITE DES SUPER-RESEaux; CALCUL DES SPECTRES DE DIFFRACTION

La théorie cinématique est la plus fréquemment utilisée pour interpréter les spectres de diffusion des super-réseaux. En appliquant cette théorie, l'intensité $I(\Theta)$ des rayons X diffusés par un échantillon s'écrit:

$$I(\Theta) = C \cdot P(\Theta) \cdot L(\Theta) \cdot G(\Theta) \cdot |F(\Theta)|^2, \quad (1)$$

où: $P(\Theta) = (1 + \cos^2 2\Theta)/2$ est le facteur de polarisation, $L(\Theta) = 1/\sin 2\Theta$ est le facteur de Lorentz, $G(\Theta) = 1/\sin \Theta$ est un facteur géométrique, C est un facteur d'échelle, $|F(\Theta)|^2$ est le carré du facteur de structure. L'application de la théorie cinématique offre la possibilité d'analyser la diffraction des rayons X aux grands angles. En ce qui concerne les petits angles, il est nécessaire d'utiliser la théorie dynamique. Un faisceau de rayons X incident est totalement réfléchi par la surface d'un matériau lorsque l'angle d'incidence est plus petit que l'angle critique $\Theta_C = (2\sigma)^{1/2}$ du matériau ($1 - \sigma$ est la partie réelle de l'indice de réfraction). Quand l'angle d'incidence est plus grand que Θ_C (Fig. 3), les rayons X pénètrent dans le matériau et sont diffractés plusieurs fois. Parrott [23] a donné une formule récursive permettant le calcul de l'intensité réfléchie spéculairement par un film mince constitué de N milieux. Les coefficients de réflexion des rayons X au niveau de l'interface entre la $(j - 1)$ ème et j ème couche sont donnés par la formule suivante:

$$R_{j-1,j} = a_{j-1}^4 (R_{j,j+1} + F_{j+1,j}) / (R_{j,j+1} \cdot F_{j-1,j} + 1), \quad (2)$$

où:

$$\begin{aligned} a_j &= \exp(-i\pi f_j d_j / \lambda_x), \\ F_{j-1,j} &= (f_{j-1} - f_j) / (f_{j-1} + f_j), \\ f_j &= (\Theta^2 - 2\sigma_j - 2i\beta_j)^{1/2}, \end{aligned}$$

où d_j est l'épaisseur, $1 - \sigma_j - i\beta_j$ l'indice de réfraction de la j ème couche et λ_x la longueur d'onde. Le calcul débute au niveau du substrat et se termine à la surface de l'échantillon, les différentes interfaces au sein de l'échantillon constituant alors des étapes intermédiaires de calcul. Ainsi, le rapport $I/I_0 = |R_{0,1}|^2$ des intensités incidente et réfléchie est calculé. Un tel algorithme basé sur les équations de Fresnel peut aussi bien s'appliquer aux super-réseaux idéaux qu'imparfaits.

Un super-réseau idéal qui présente donc des interfaces abruptes doit être décrit par un modèle utilisant une fonction marche. L'intensité de diffraction des rayons X aux grands angles est alors calculée par la relation suivante [13]:

$$I(\Theta) = C \cdot P(\Theta) \cdot L(\Theta) \cdot G(\Theta) \cdot \left| \sum_{j=1}^{n_A+m_B} f_j \sigma_j \exp(ix_j s) \right|^2 \cdot \left| \sum_{k=0}^{N-1} \exp(ik\Lambda s) \right|^2, \quad (3)$$

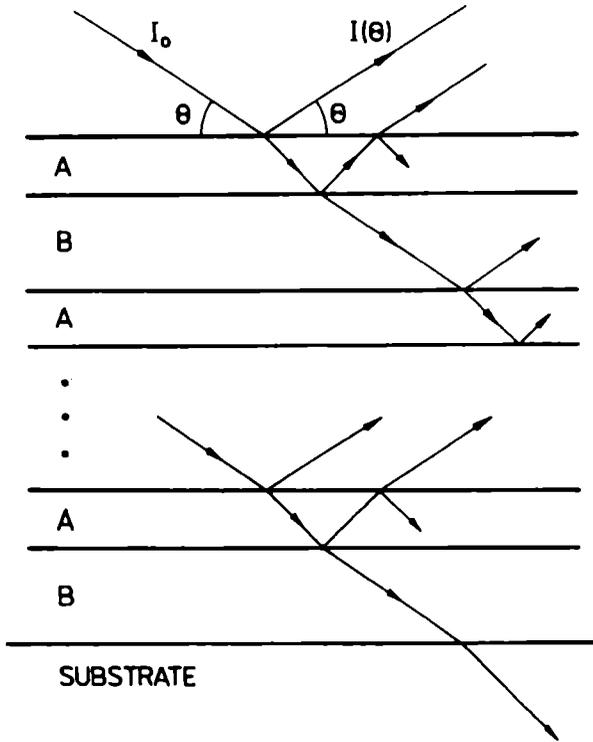


Fig. 3. L'intensité réfléchi spéculairement par un film mince constitué de N milieux
 Ryc. 3. Rozpraszanie promieni X przez strukturę wielowarstwową

où f_j est le facteur de diffusion atomique, σ_j est la densité d'atomes dans le $j^{\text{ème}}$ plan, $s = (4\pi \sin \Theta)/\lambda_x$, N est le nombre de cellules élémentaires. Λ est la taille d'une cellule élémentaire; n_A et m_B sont les nombres de monocouches d'éléments A et B dans la cellule élémentaire. Ce modèle décrit assez bien les intensités et positions des pics de diffraction. Néanmoins, la largeur à mi-hauteur des pics et le fond de diffusion ne peuvent être décrits par ce modèle (Fig. 4).

Seule une information qualitative sur le caractère abrupt ou non d'une interface peut être obtenue. J'ai utilisé le modèle d'une structure idéale dans le but d'estimer rapidement des paramètres sur le super-réseau tel que le nombre de monocouches n_A et m_B et la taille de la cellule élémentaire du super-réseau Λ , en comparant les spectres expérimentaux et calculés. Les résultats obtenus ont permis d'initialiser un certain nombre de paramètres nécessaires aux calculs basés sur un modèle de structure imparfaite. De même, les spectres de diffusion aux petits angles peuvent être calculés, dans

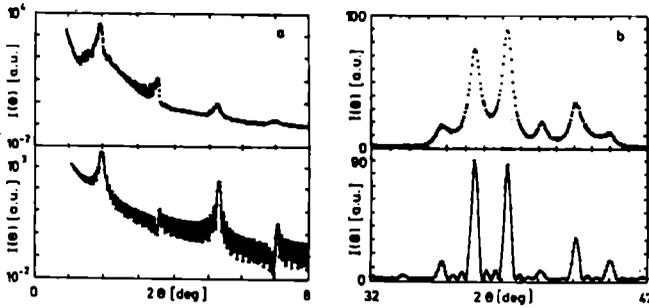


Fig. 4. Les spectres de diffraction des rayons X aux petits (a) et grands (b) angles mesuré et calculé en utilisant le modèle idéal
 Ryc. 4. Nisko- (a) i wysokokątowe (b) dyfraktogramy rentgenowskie zmierzone i wyliczone w oparciu o model idealnej struktury

un premier temps, à l'aide du modèle idéal et du formalisme de Parratt. Des différences importantes sont alors observées entre les spectres calculés et mesurés. Ces résultats montrent qu'un modèle plus «réaliste» concernant la structure du super-réseau doit être utilisé dans l'analyse.

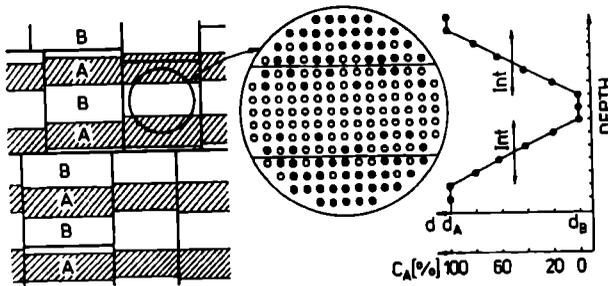


Fig. 5. Le modèle d'une structure imparfaite des super-réseaux
 Ryc. 5. Model niedoskonalej struktury supersieci

Le modèle d'une structure imparfaite (Fig. 5) suppose que l'échantillon est constitué d'un grand nombre de grains texturés, d'épaisseurs différentes dans la direction de croissance et que le nombre de monocouches dans la cellule élémentaire fluctue selon une distribution gaussienne. Les distances inter-réticulaires entre plans peuvent être exprimées selon la loi de Vegard, c'est à dire en fonction des concentrations des éléments composant le plan. Dans ce cas, l'expression de l'intensité $I(\theta)$ est donnée par l'équation

$$I(\Theta) = C \cdot P(\Theta) \cdot L(\Theta) \cdot G(\Theta) \cdot \sum_{l=1}^K \left| \sum_{j=1}^{G_l} f_{lj}(\Theta) \sigma_{l,j} \exp \left(\frac{4i\pi x_{l,j} \sin \Theta}{\lambda_x} \right) \right|^2, \quad (4)$$

où G_l est l'épaisseur du $l^{\text{ème}}$ grain exprimée en nombre de monocouches, K est le nombre de grains utilisé dans les calculs. Le super-réseau est construit dans la mémoire d'un ordinateur et peut-être ainsi utilisé pour le calcul des spectres aux petits angles en appliquant la théorie dynamique. Contrairement aux résultats obtenus sur la base d'un modèle idéal, les spectres expérimentaux peuvent être bien décrits en utilisant le modèle statistique (Fig. 6).

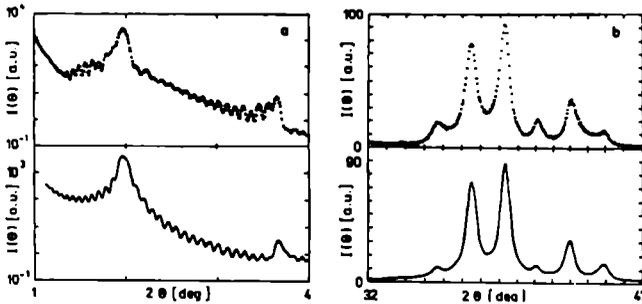


Fig. 6. Les spectres de diffraction des rayons X aux petits (a) et grands (b) angles mesuré et calculé en utilisant le modèle statistique

Ryc. 6. Nisko- (a) i wysokokątowe (b) dyfraktogramy rentgenowskie zmierzone i wyliczone w oparciu o model niedoskonalej struktury

3. SUPER-RESEAUX: FABRICATION ET PROPRIETES STRUCTURALES

Des multicouches de Bi—Sb, Ag—Cu, Au—Cu, Au—Ni, Pd—V et Ag—Pd ont été préparées en évaporant séquentiellement les deux éléments à partir de cibles massives. Les échantillons ont été déposés sur des supports de verre maintenus à une température connue et contrôlée dans un domaine de 150 à 550 K. Avant évaporation, les supports de verre sont nettoyés à l'acide HF concentrée durant 10 s, puis rincés dans de l'eau désionisée et de l'alcool méthylique. Les épaisseurs des couches déposées sont contrôlées par un moniteur quartz relié à un micro-ordinateur. Quand le quartz oscillant (situé au-dessus des cibles et à proximité du substrat) atteint une fréquence programmée, il s'ensuit un changement de la position du volet d'une cible à l'autre. Un tel système (Fig. 7) a permis d'obtenir des cellules élémentaires

de super-réseaux métalliques avec une précision de l'ordre de 3×10^{14} at/cm², c'est à dire 0.3 monocouche.

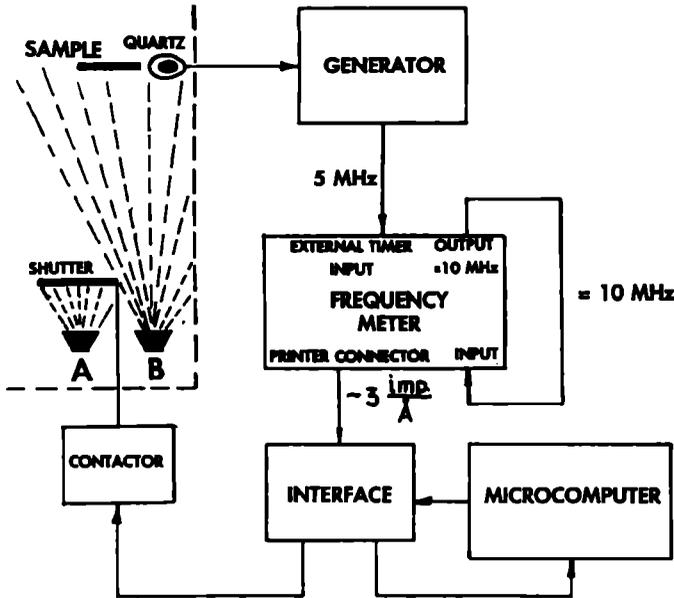


Fig. 7. Le système d'évaporation séquentiel des super-réseaux
Ryc. 7. Schemat układu do naparowywania supersieci

Les multicouches Cu—W de composition équiatomique ont été préparées sur des wafers de silicium en utilisant un système de pulvérisation (Fig. 8) spécialement créé au Laboratoire de Métallurgie Physique à Poitiers pour le Mélange Ionique Dynamique [24].

Le dépôt a été obtenu par pulvérisation d'une cible solide en utilisant un faisceau large délivré par une source du type Kaufman. Le vide, avant et pendant le dépôt, était d'environ 2×10^{-6} et 10^{-4} Torr, respectivement. Les multicouches ont été élaborées grâce au porte-cible à 4 positions, refroidi à l'eau. Les paramètres de préparation des super-réseaux sont donnés dans le Tableau 1. Les mesures de rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre standard utilisant une source de rayons X CuK_α de longueur d'onde $\lambda_x = 1.5405$ Å. Les échantillons ont été étudiés dans la géométrie $\Theta-2\Theta$.

Le programme de calcul SLERF est basé sur le modèle d'une structure imparfaite de super-réseau dont la description est donnée au paragraphe précédent. En utilisant ce programme, il a été possible de déterminer les paramètres structuraux suivants dans les super-réseaux:

σ_{AT} , la déviation standard du nombre de monocouches des éléments A et B dans une cellule élémentaire;

D_g , la taille moyenne d'un grain dans la direction de croissance;

σ_{D_g} , la déviation standard de la taille de grain;

Int, l'épaisseur de la région d'interdiffusion à l'interface.

Les paramètres déterminés pour tous les super-réseaux étudiés sont donnés dans le Tableau 2.

Dans les chapitres suivants, nous allons présenter une description plus détaillée des analyses des zones d'interface.

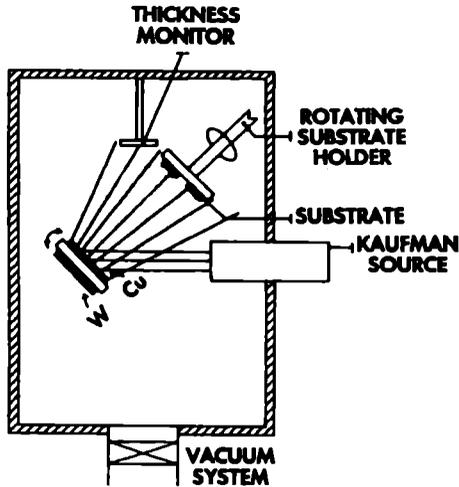


Fig. 8. Le système de pulvérisation
Ryc. 8. Układ rozpylania

4. ETUDE DU MELANGE IONIQUE DANS DES SUPER-RESEaux METALLIQUES

L'amélioration des propriétés mécaniques des revêtements déposés et des surfaces, du à l'utilisation du mélange par faisceau d'ion, a suscité, dans les années '80, un grand nombre d'étude concernant le processus lié au mélange ionique. Parallèlement aux études dites appliqués (usure, frottement, dureté, etc.), des études de base ont commencé. L'efficacité du mélange ionique a été le paramètre principalement étudié; il s'exprime par $\sigma^2/2\Phi F_D$, où σ est la largeur des zones mélangées, Φ est la dose d'ions, et F_D est l'énergie déposée par ion et par unité de profondeur. Dans l'hypothèse d'un modèle de diffusion $\sigma^2 = 2Dt$, l'efficacité du mélange ionique devient $Dt/\Phi F_D$ où D est

Tabl. 1. Paramètres de préparation des super-réseaux
 Tab. 1. Parametry i warunki eksperymentalne otrzymywania supersieci

FABRICATION DES SUPER-RESEAUX					
S-R	SUBSTRAT	T[K]	p[torr]	$V[\text{Å}/s]$	EPAISSEUR [Å]
EVAPORATION					
Bi-Sb	VERRE	170-350	$7 \cdot 10^{-7}$	10	1500-3000
Ag-Cu	VERRE	RT	$5 \cdot 10^{-7}$	10	1000
Au-Cu	VERRE	RT	$5 \cdot 10^{-7}$	10	1500
Au-Ni	VERRE	RT	10^{-8}	6	1000-1500
Pd-V	VERRE	550	10^{-7}	2	1500
Ag-Pd	VERRE +150Å Ag	RT	10^{-7}	10	1500
PULVERISATION					
Cu-W	Si(002)	RT	10^{-4}	1	1000

le coefficient de diffusion effective, et t , le temps. L'énergie déposée par ion et par unité de profondeur F_D est généralement déduite du logiciel TRIM [25] ou de programmes équivalents qui simulent le processus d'implantation ionique.

Tabl. 2. Paramètres structuraux déterminés dans les super-réseaux étudiés
 Tab. 2. Parametry strukturalne określone dla badanych supersieci

SUPER-RESEAU	Λ [Å]	σ_{AT} [MC]	\bar{D}_g [Å]	σ_{Dg} [Å]	Int [Å]
Ag-Cu	30-80	1.0	85-95	60-70	0
Au-Cu	30-70	1.0	90-95	50-60	< 4
Au-Ni	50-100	0.3	55-120	60-80	< 1.8
Pd-V	20-220	2.0	90-110	50-60	5-10
Ag-Pd	90-140	1.5	110-140	60-80	< 3
Bi-Sb	30-450	1.5	140-160	70-80	< 5
Cu-W	50-130	1.5	60-80	30-40	0

Actuellement, le processus de mélange ionique est beaucoup moins étudié

du point de vue de l'amélioration des propriétés mécaniques. Ceci est du en particulier au développement d'une technique appelée «Dépôt Assisté par Ions» [26, 27]. Dans ce processus, l'irradiation avec des ions intervient pendant la croissance de la couche mince déposée. Les énergies des ions projetés sont très différentes et se situent entre 100 eV et 100 keV. Durant la croissance des couches, le mélange ionique se produit (excepté pour les ions de faible énergie, bien sûr) et modifie les propriétés du film déposé. Ainsi, il est possible d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques du revêtement. Néanmoins, la physique du processus de mélange ionique n'est pas encore bien comprise. Il existe un certain nombre de modèles qui prennent en compte des effets balistiques [28], de la diffusion accélérée par radiation [29], des effets de pointe thermique [30]. Malheureusement, ces modèles ne sont pas utilisables dans de nombreux cas étudiés, et par conséquent, la plupart des résultats expérimentaux ne peuvent pas être interprétés de façon quantitative.

Il est très important de baser les analyses concernant les aspects fondamentaux du processus sur les résultats expérimentaux obtenus dans les toutes premières étapes du mélange ionique, où les zones mélangées ont une taille de l'ordre de l'angstroem. En utilisant des techniques telles que le RBS, SIMS ou AES, il est impossible d'atteindre une telle résolution. La technique de diffraction X aux grands angles appliqués aux super-réseaux mélangés est une nouvelle méthode de haute résolution que nous avons mis au point pour l'étude du processus de mélange ionique [17]. Cette méthode permet d'obtenir une analyse détaillée des spectres de diffraction X aux grands angles, en particulier, ou niveau des intensités relatives des raies satellites des super-réseaux. Cette méthode n'est pas restrictive car l'on peut étudier des systèmes ayant des nombres atomiques semblables ou différents. En comparant le spectre de diffraction expérimental et celui calculé, on peut obtenir l'épaisseur de la région mixée avec une précision de l'ordre de l'angstroem. Bien évidemment, les spectres de diffraction X sont mesurés avant et après chaque implantation. Ces spectres peuvent être analysés à l'aide du modèle de super-réseau quasi-idéal. On ne change alors qu'un paramètre σ , qui est l'épaisseur de la région interfaciale mixée. Cependant, cette épaisseur varie avec la pénétration dans l'échantillon parce que σ dépend de l'énergie déposée par ion et par unité de profondeur $F_D(x)$. Le modèle utilisé rend compte de cet effet en faisant l'hypothèse que $\sigma^2(x)$ est proportionnel à $F_D(x)$. Il est alors possible d'obtenir la variation de σ avec la dose Φ des ions (Fig. 9). Puisque $\sigma^2 = 2Dt$, on peut estimer le paramètre de mixage $Dt/\Phi F_D$ pour chaque système: $818 \text{ \AA}^5/\text{eV}$ pour Bi—Sb, $23 \text{ \AA}^5/\text{eV}$ pour

Ag—Cu, $90 \text{ \AA}^5/\text{eV}$ pour Au—Cu, $22 \text{ \AA}^5/\text{eV}$ pour Ag—Pd, and $13 \text{ \AA}^5/\text{eV}$ pour Au—Ni.

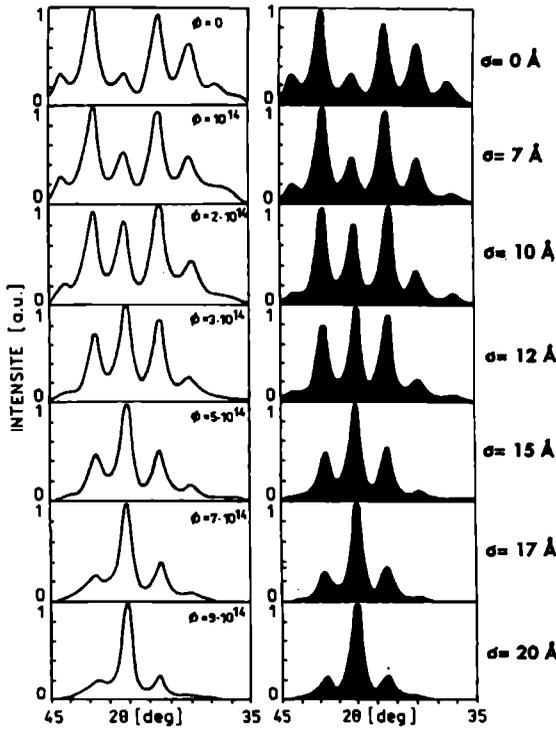


Fig. 9. Les spectres de diffraction X des super-réseaux Ag—Cu mesurés avant et après chaque implantation

Ryc. 9. Dyfraktogramy rentgenowskie implantowanych supersieci Ag—Cu

5. AUTRES EFFETS OBSERVES AUX INTERFACES DANS LES SUPER-RESEAUX

L'état des interfaces dépend de paramètres, tels que la vitesse de déposition, la température et la structure du substrat, la différence des réseaux, la nature des atomes ainsi que la forme des diagrammes d'équilibre relatifs aux éléments. Les systèmes au sein desquels se forment des solutions solides ont généralement des interfaces floues, alors que pour lesquels il existe un diagramme de phase eutectoïde montrent le plus souvent des interfaces nettes. Pour certains matériaux, on peut aussi s'attendre à la formation d'un composé intermétallique. Dans certains cas, il faut un profil à trois concentrations pour décrire l'interface. Le profil d'une interface avec

interdiffusion est représenté par une fonction erreur, alors que celui d'une interface nette est représenté par une fonction marche.

Les modifications des régions interfaciales peuvent être mesurées avec une grande précision. Cependant, cette précision dépend de la nature du super-réseau étudié. La période Λ du super-réseau ne doit pas être trop petite, sinon les pics satellites seront de trop faible intensité; mais elle ne doit pas être trop grande non plus, car on ne pourrait pas les résoudre. C'est à dire que la bonne valeur de la période dépend de la nature du super-réseau. Par exemple, si le désaccord des réseaux est de 15%, les meilleurs spectres qui permettront d'étudier les modifications interfaciales seront obtenus pour des périodes de 50 à 80 Å. Si le désaccord n'est que de 5%, alors les meilleurs spectres seront obtenus pour des périodes Λ allant de 130 à 160 Å. A partir des spectres expérimentaux et des simulations, j'ai pu vérifier qu'il était possible d'observer des variations dans la région interfaciale avec une précision $\Delta\sigma = 3\%\Lambda$, ce qui donne des valeurs d'environ 2 et 5 Å pour les deux valeurs de Λ précédemment cités. C'est la raison pour laquelle, dans certains cas, la région interfaciale est estimée entre 5 et 10 Å (cas de Pd—V super-réseau) alors que dans d'autres cas on a une précision de 1 Å (cas de Au—Cu par exemple).

5.1. SUPER-RESEAUX Ag—Cu — INTERFACES NETTES

Le désaccord entre les deux réseaux c.f.c. est de 12%. Le système Ag—Cu, avec sa solubilité très faible et sa large lacune de miscibilité, est une des exceptions aux règles de Hume-Rothery sur les solubilités à l'état solide. Le super-réseau montre des interfaces nettes. Cependant, ces interfaces ont une rugosité bien visible ($\sim 2,2$ Å rms) qui suggère une croissance en terrasse de la multicouche. Pour mieux voir l'influence d'une éventuelle largeur d'interface sur les spectres de diffraction X, nous avons doublé la période sur certains échantillons (par exemple 12 plans de Ag, 12 de Cu, 7 de Ag et 7 de Cu dans une période). Mais dans ce cas aussi, on observe des interfaces nettes.

5.2. SUPER-RESEAUX Au—Cu ET Au—Ni — INTERFACES FLOUES

Ces deux systèmes étant miscibles, on s'attend à une interdiffusion des éléments aux interfaces. C'est effectivement ce qu'on observe. Aussitôt après l'évaporation, l'épaisseur des interfaces dans différentes multicouches est comprise entre 3,5 et 4,0 Å pour Au—Cu et moins de 1,8 Å pour Au—Ni. On n'observe pratiquement pas de croissance en terrasse dans le système

Au—Ni, alors que pour Au—Cu, la rugosité aux interfaces est semblable à celle des super-réseaux Ag—Cu.

Nous avons aussi étudié l'interdiffusion à température ordinaire dans le système Au—Cu et nous avons pu estimer la valeur du coefficient de diffusion effectif D_{eff} à $6.8 \times 10^{-28} \text{ m}^2/\text{s}$ pour $T = 293 \text{ K}$. Cette valeur obtenue nécessite cependant quelques commentaires. La première mesure de l'interdiffusion dans une structure modulée artificiellement fut réalisée dans le système Au—Cu par DuMond et Youtz [8]. Ils ont effectué des mesures de diffraction aux petits angles et analysé les modifications d'intensité des pics de Bragg liés à la période de la multicouche. Ils ont obtenu, à température ordinaire, le coefficient de diffusion effectif $D_{eff} = 5 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$. Une si grande valeur peut s'expliquer en supposant qu'il y a une diffusion le long des joints de grains et que la taille moyenne des grains est de l'ordre de 100 \AA . Notre résultat diffère de celui de DuMond et Youtz d'un facteur d'environ 10^{-4} . Cet écart important provient très certainement des sensibilités différentes des deux techniques de diffraction X utilisés. En effet, la diffraction aux petits angles est sensible à toutes les modifications apparaissant dans la région d'interface et prend en compte aussi bien les gros grains texturés, que les petits grains désorientés, les régions désordonnées, les joints de grains, etc. Tous ces effets conduisent à une décroissance de l'intensité du pic de Bragg du 1^{er} ordre. Par contre, dans la géométrie $\Theta-2\Theta$ utilisée pour la mesure de la diffraction aux grands angles, il ne se produit d'interférence constructive que dans les grains texturés. La périodicité du super-réseau avec des interfaces cohérentes existe à l'intérieur de tels grains, et les pics satellites sont alors observés. L'interdiffusion entraîne des modifications au niveau des intensités relatives de ces pics satellites. Seule l'interdiffusion des interfaces cohérentes est observée puisque la diffusion aux joints de grains ne modifie pas le coefficient d'interdiffusion mesuré. Ceci explique la différence entre les résultats des mesures obtenus aux petits angles et aux grands angles.

5.3. SUPER-RESEAUX Pd—V — FORMATION D'UN COMPOSE INTERMETALLIQUE

Ici, les deux éléments ont des réseaux différents: c.f.c. pour Pd et c.c. pour V. L'étude par diffraction X montre que les films Pd—V ont la texture suivante: les plans (111) de Pd et les plans (110) de V sont parallèles au substrat. Le désaccord entre les deux réseaux est de 4%. Strózak *et al.* [31] ont montré que dans ce système, le mélange ionique conduit à la formation du composé intermétallique Pd_3V aux interfaces. Ainsi, le meilleur accord entre les spectres expérimentaux et calculés n'a pu être obtenu

qu'en considérant un profil de concentration à trois marches. L'épaisseur des interfaces des échantillons vierges est comprise entre 5 et 10 Å.

5.4. SUPER-RESEAUX Ag—Pd — EFFETS DE DEFORMATION

Pour ces échantillons, l'interprétation des spectres de diffraction aux grands angles est délicate. Il est pratiquement impossible d'obtenir un accord satisfaisant entre les spectres expérimentaux et calculés sans prendre en compte des effets de déformation dans les couches de Pd. Ainsi, on observe une augmentation de la distance interplanare de Pd pour les très faibles épaisseurs des couches de Pd, alors que dans le cas des couches plus épaisses de Pd, la distance interplanare est un peu inférieure à celle du massif. On interprète ces effets par une croissance isomorphique des premières couches de Pd sur les couches d'argent, le réseau du palladium s'adaptant de façon progressive sur celui de l'argent. Quand l'épaisseur du Pd est plus grande, une relaxation de surface peut réduire la distance interplanare moyenne dans la direction de croissance; elle sera alors plus faible que dans le cas du massif.

5.5. SUPER-RESEAUX Cu—W — TRANSFORMATION DE PHASE

Nous avons étudié les modifications se produisant dans les super-réseaux Cu—W obtenus par pulvérisation cathodique et soumis à de faibles irradiations d'ions Ar^{2+} à 300 keV. On observe un déplacement vers les grands angles des pics satellites du super-réseau pour des doses allant jusqu'à 2×10^{14} ions/cm³. Pour les doses plus fortes, il n'y a plus de modification. Cet effet ne peut être interprété par un mélange induit dans la région interfaciale ni par des effets de relaxation de contraintes. Des mesures de diffraction X effectuée sur une couche de tungstène pur, de 1000 Å d'épaisseur et préparée dans les mêmes conditions que les multicouches, révèle la présence de la phase β -W. Après une irradiation aux ions Ar^{2+} à 300 keV avec une faible dose (2×10^{14} ions/cm²), le pic (110) de la phase α -W apparaît, alors que le pic (210) de β -W disparaît sur le spectre de diffraction. Ainsi, durant la première étape de l'irradiation, c'est la transformation β -W \rightarrow α -W qui se produit dans les sous-couches de tungstène.

6. CONCLUSIONS

L'analyse effectuée évoque quelques conclusions intéressantes. Tous les super-réseaux obtenus ont une structure polycristalline. La dimension

moyenne des cristallites, donnée par l'augmentation D_g , se trouve dans l'intervalle de 50 à 160 Å. Bien que D_g soit, très souvent, plus petit que la dimension de deux cellules élémentaires du super-réseau, on observé des pics satellites. Les paramètres structuraux tels que D_g , σ_{D_g} , σ_{AT} , influencent principalement la largeur des pics du spectre de diffraction, alors que les modifications intervenant aux interfaces influencent fortement l'intensité relative des pics. Ainsi, aucuns artefacts liés aux paramètres structuraux ne peuvent entâcher l'analyse des effets se produisant aux interfaces. Ce fait rend possible la description précise de la nature et des dimensions des zones d'interface dans les super-réseaux étudiés. La nature de ces zones s'accorde avec les diagrammes de phase des systèmes étudiés. Le système eutectique (Ag—Cu) et le système immiscible (Cu—W) ont des interfaces nettes. Les systèmes formant une solution solide (Au—Cu, Au—Ni, Ag—Pd et Bi—Sb) ont des interfaces présentant des inhomogénéités de composition chimiques que l'on appellera «floues» (interdiffusion des éléments A et B) alors que le système Pd—V présente une tendance marquée pour la formation du composé Pd_3V dans les zones d'interface.

En plus, la technique de diffraction X aux grands angles appliquées aux super-réseaux mélangés est une méthode de haute résolution que nous avons mis au point pour l'étude du processus de mélange ionique.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier spécialement Messieurs Ph. Goudeau, A. Naudon, Z. Mitura et M. Strózak pour l'aide qu'ils m'ont apportée pendant la préparation de ces résultats.

REFERENCES

- [1] *Report on Artificially Structured Materials*, National Academic Press, Washington, D.C., 1985.
- [2] Shinjo T., Hosoito N., Kawaguchi K., Nakayama N., Takada T. and Endoh Y., *J. Magn. Magn. Mater.*, 54-57 (1986) 737.
- [3] Shinjo T., Nakayama N., Moritani I. and Endoh Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 55 (1986) 2512.
- [4] Shinjo T., Hosoito N. and Takada T., *J. Magn. Magn. Mater.*, 31-34 (1983) 879.
- [5] Spiller E. [in:] *Physics, Fabrication and Applications of Multilayered Structures*, (Eds. P. Dhez and C. Weisbuch), *Proc. NATO ASI*, Plenum, New York 1988.
- [6] Chang L. L. and Giessen B. C. (Eds.), *Synthetic Modulated Structures*, Academic Press, New York, 1985.
- [7] Paine B. M. and Averbach R. S., *Nuc. Instr. a. Meth.*, B7/8 (1985) 666.

- [8] DuMond J. and Youtz J. P., *J. Appl. Phys.*, 11 (1940) 357.
- [9] Traverse A., Boite M. G., Nevot L., Pardo B. and Corno J., *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987) 1901.
- [10] Mitura Z. and Mikołajczak P., *J. Phys.*, F 18 (1988) 183.
- [11] Gładyszewski G., *Thin Solid Films*, 170 (1989) 99.
- [12] Gładyszewski G., Mikołajczak P., Mitura Z. and Subotowicz M., *J. Phys. Conden. Matt.*, 1 (1989) 7795.
- [13] Gładyszewski G. and Mitura Z., *Surf. Sci.*, 231 (1990) 90.
- [14] Stróżak M., Gładyszewski G., Mitura Z., Mazurek P. and Subotowicz M., *Surf. Sci.*, 231 (1990) 188.
- [15] Gładyszewski G., *Mater. Lett.*, 9 (1990) 329.
- [16] Gładyszewski G., Goudeau P., Naudon A., Jaouen C. and Pacaud J., *Mater. Lett.*, 12 (1992) 419.
- [17] Gładyszewski G. and Mikołajczak P., *Appl. Phys.*, A48 (1989) 521.
- [18] Gładyszewski G., Mikołajczak P. and Subotowicz M., *Phys. Status Sol.*, (a) 112 (1989) 753.
- [19] Gładyszewski G., Mitura Z. and Subotowicz M., *Mater. Lett.*, 9 (1990) 325.
- [20] Gładyszewski G., *Mater. Lett.*, 13 (1992) 287.
- [21] Gładyszewski G. and Smal A., *Nuc. Instr. a. Meth.*, B62 (1992) 541.
- [22] Gładyszewski G., *Acta Phys. Polon.*, A79 (1991) 213.
- [23] Parratt L. G., *Phys. Rev.*, 95 (1954) 359.
- [24] Jaulin M., Laplanche G., Delafond J. and Pimbert-Michaux S., *Surf. Coat. Technol.*, 37 (1989) 225.
- [25] Ziegler J. F., Biersack J. P. and Littmark U., *The Stopping and Range of Ions in Solids*, I and II, Pergamon Press, New York, 1986.
- [26] Dearnaley G., *Surf. Coat. Technol.*, 33 (1987) 453.
- [27] Hubler G. K., *Mater. Sci. Eng.*, A115 (1989) 181.
- [28] Gras-Marti A. and Sigmund P., *Nuc. Instr. a. Meth.*, 180 (1981) 211.
- [29] Sizmann R. S., *J. Nuc. Mater.*, 69/70 (1978) 386.
- [30] Johnson W. L., Cheng Y.-T., Van Rossum M. and Nicolet M.-A., *Nuc. Instr. a. Meth.*, B7/8 (1985) 657.
- [31] Stróżak M., Mikołajczak P. and Subotowicz M., *Surf. Sci.*, 213 (1989) 580.

STRESZCZENIE

W niniejszym artykule opisano różne zjawiska występujące w obszarach międzypowierzchniowych supersieci: wzajemną dyfuzję, formowanie związku międzymetalicznego, naprężenia oraz mixing jonowy. Badania przeprowadzono dla supersieci: Ag—Cu, Bi—Sb, Au—Cu, Au—Ni, Pd—V, Ag—Pd i Cu—W, przy zastosowaniu nisko- i wysokątowych pomiarów dyfrakcji promieni rentgenowskich. Zmierzone widma analizowano za pomocą symulacji komputerowych (stosując metodę Monte-Carlo) w ramach „realistycznego” modelu struktury supersieci. Wyniki zinterpretowano w oparciu o kinematyczną i dynamiczną teorię dyfrakcji.