

Adaptation de méthodes goniométriques à l'étude par diffraction X des textures de couches minces et de multicouches

Abdeslem Tizliouine

▶ **To cite this version:**

Abdeslem Tizliouine. Adaptation de méthodes goniométriques à l'étude par diffraction X des textures de couches minces et de multicouches. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1994. Français. NNT : 1994METZ009S . tel-01776039

HAL Id: tel-01776039
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776039

Submitted on 24 Apr 2018

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.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Vb 79376.

S/Mz
94/9
3e ese.

THESE

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ

N° inv.	19940275
Cote	S/Mz 94/9
Loc	Magasin

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE METZ

pour obtenir le

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE METZ ES SCIENCES
(option : Sciences de l'Ingénieur)

par

Abdeslem TIZLIOUINE

ADAPTATION DE METHODES GONIOMETRIQUES A L'ETUDE PAR DIFFRACTION X DES TEXTURES DE COUCHES MINCES ET DE MULTICOUCHES

soutenue le 14 février 1994 devant la commission d'examen

C. BURGGRAF	*Professeur à l'Université de Strasbourg*	Rapporteur
A. NONAT	*Chargé de Recherche au CNRS de Dijon*	Rapporteur
C. CARABATOS-NEDELEC	*Professeur à l'Université de Metz*	Examinateur
M. GERL	*Professeur à l'Université de Nancy I*	Examinateur
J-J. HEIZMANN	*Professeur à l'Université de Metz*	Directeur de thèse
M. PIECUCH	*Professeur à l'Université de Nancy I*	Examinateur
J. BESSIERES	*Maître de Conférences à l'I.U.T de Metz*	Directeur de thèse

A mon père et à ma mère

Ali et Zahia Tizliouine

A tous mes frères et soeurs

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Julien HEIZMANN, directeur du Laboratoire de Métallurgie Physique Chimique et directeur de thèse pour l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné le long de cette étude. Par sa compétence scientifique et ses judicieux conseils ainsi que son aide permanente au cours de la rédaction, j'ai réussi à mener à bien mon travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également Monsieur Jean BESSIERES, Maître de Conférences à l'I.U.T de Metz, Co-directeur de thèse, de ses conseils constants et son soutien efficace qu'il m'a accordé tout au long de la rédaction de cette thèse. Il a été à l'origine de ma première expérience dans l'enseignement supérieur. Qu'il me soit permis de le remercier et de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour ses aides.

Je remercie très vivement, Monsieur C. BURGGRAF, Professeur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg pour l'honneur qu'il me fait de bien vouloir accepter d'être à la fois rapporteur et Président de ce jury .

Je remercie également, Monsieur A. NONAT, chargé de recherche au CNRS de Dijon, qui m'a fait l'honneur de faire partie de la commission d'Examen en tant que rapporteur.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur C. CARABATOS-NEDELEC, Professeur à l'Université de Metz, pour ses suggestions et l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail, à Monsieur M. PIECUCH, Professeur à l'université de Nancy I et à Monsieur M. GERL, Professeur à l'Université de Nancy I et Directeur du laboratoire de physique du solide, pour l'amabilité avec laquelle, ils ont accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Christian LARUELLE, ingénieur, qui m'a toujours aidé avec patience à la résolution des problèmes théoriques, techniques et informatiques que j'ai rencontré.

J'ai pu largement profiter de l'expérience scientifique et technique de mes

anciens collègues de travail: Messieurs A.TIDU, A. MODARESSI, A. BESSIERES, A.VADON, au cours de débats enrichissants, de leur grande aide et de leur soutien bienveillant tout au long de ces années passées au Laboratoire.

Mes remerciements vont à tous les autres collègues thésards, Messieurs A. ABDELLAOUI, E-H. AHRA, B. BOLLE, M. CHAOUI, Madame H. CHAOUNI, Messieurs K. EL GAZOULI, F. MOUREAU, pour les discussions, leurs aides et leur soutien. Mes sincères remerciements vont enfin à Mademoiselle C. JEANMAIRE, Secrétaire, pour sa sympathie et les services rendus à plusieurs reprises au cours de la rédaction.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : GENERALITES

1.1 GEOMETRIE DE BRAGG-BRENTANO.....6

1.2 GEOMETRIE SOUS FAIBLE INCIDENCE.....6

1.3 GEOMETRIE EN INCIDENCE RASANTE.....7
1.3.1 Faisceau réfléchi.....8
1.3.2 Faisceau transmis.....9

1.4 LES INCONVENIENTS DE L'INCIDENCE RASANTE.....12

CHAPITRE II : OBSERVATION DE LA TEXTURE

2.1 QU'EST CE QUE LA TEXTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ?.....17

2.2 PROJECTION STREREOGRAPHIQUE.....18

2.3 FIGURE DE POLES.....19

2.4 CARACTERISATION DE L'ORIENTATION PREFERENTIELLE.....19

2.5 FONCTION DE DISTRIBUTION DES ORIENTATIONS (F.D.O).....20

2.6 GONIOMETRIE DE TEXTURE.....23
2.6.1 Principe de la mesure.....23
2.6.2 Goniométrie de texture.....25

2.7 LES DIFFERENTES TECHNIQUES UTILISEES.....26
2.7.1 Field et Merchand.....26
2.7.2 Schulz.....27
2.7.3 M.F.D.P (multi-figure de pôles).....28
2.7.4 Comparaison des techniques.....30

2.8 VOLUME DIFFRACTANT.....32
2.8.1 Définition.....32
2.8.2 Géométrie de Schulz.....35
A) Cas d'un échantillon isotrope.....36
B) Cas d'un échantillon texturé.....36

2.9 ECHANTILLON D'EPAISSEUR (t).....38
2.10 CORRECTION D'INTENSITE.....39

CONCLUSION.....42

CHAPITRE III : GEOMETRIE DE DIFFRACTION SOUS FAIBLE INCIDENCE

3.1 GEOMETRIE DE DIFFRACTION SOUS FAIBLE INCIDENCE.....46
3.1.1 Intensité difractée.....47
3.1.1.1 Généralités.....47
3.1.1.2 Cas d'un échantillon isotrope.....49
3.1.1.3 Cas d'un échantillon texturé.....51

3.1.2 Phénomène de perte d'information et élargissement de raie de diffraction.....52

3.1.2.1 Perte d'information due aux dimensions géométriques de l'échantillon.....52
3.1.2.2 Elargissement des raies de diffraction.....54

3.2 RECHERCHE DE L'ANGLE CRITIQUE.....65
3.2.1 Limitation de l'angle d'incidence (α).....65
3.2.2 Détermination de l'angle critique.....66

3.3 AUTRES CORRECTIONS APPORTEES AUX FIGURES DE POLES.....67
3.3.1 Correction de bruit de fond.....67

3.3.1.1 Approche théorique de bruit de fond.....68
3.3.1.2 Cas particuliers.....70

3.3.2 Localisation de l'information (en cas de faible incidence).....70

3.3.3 Zone aveugle.....72

3.3.4 Normalisation.....73

CONCLUSION.....77

CHAPITRE IV : L'ANALYSE DE TEXTURE DES COUCHES MINCES PAR DIFFRACTION SOUS FAIBLE INCIDENCE

4.1 VARIATION DU BRUIT DE FOND.....81
4.1.1 Bruit de fond issu de la couche mince.....82
4.1.2 Bruit de fond issu du substrat.....83

4.2 VARIATION DU VOLUME DIFFRACTANT D'UNE COUCHE MINCE
4.2.1 Bragg-Brentano.....83

4.2.1.1 Théorie....83
4.2.1.2 Vérification expérimentale du facteur de correction....85
A) Application....86
B) Vérification des corrections d'épaisseur pour un échantillon texturé....88

4.2.2 Faible incidence....96

4.3 EPAISSEUR LIMITE....96
4.3.1 Orientation du film de cuivre de 650Å....96
4.3.2 Orientation du film de cuivre de 250Å....98

CONCLUSION....99

CHAPITRE V : CORRECTIONS D'INTENSITE DES BICOUCHES ET DES MULTICOUCHES

5.1 CAS D'UNE BICOUCHE....102
5.1.1 Intensité diffractée....103
5.1.2 Effet de la déclinaison sur l'intensité....104
5.1.3 Applications....107
5.1.3.1 Conditions de préparations....107
5.1.3.2 Etudes de l'orientation des couches minces de l'aluminium....109
5.1.3.3 Rocking-curve....111
5.1.3.4 Multi-figures de pôles (MFDP)....113
CONCLUSION....115

5.2 CAS DES MULTICOUCHES....120
5.2.1 Correction d'intensité....120
5.2.1.1 Correction de multicouche à bicouches alternées....120
5.2.1.2 Multicouches quelconques....124

5.2.2 Application....126
5.2.2.1 Mesure de la période....126
5.2.2.2 Choix de l'angle d'incidence....127

5.2.3 Mesure de la texture....131

CONCLUSION....131

CONCLUSION GENERALE....134

d: distance interréticulaire

θ: angle de Bragg

z: parcours du faisceau avant et après diffraction

α: angle d'incidence

α_c: angle critique

α_r: angle réel

ß: angle d'émergence

μ: coefficient d'absorption linéaire

μ_F: coefficient d'absorption dû à la fluoresence

μ_C: coefficient d'absorption de la couche

μ_S: coefficient d'absorption du substrat

μ_{FC}: coefficient d'absorption de la couche dû à la fluoresence

μ_{FS}: coefficient d'absorption du substrat dû à la fluoresence

μ_{FCS}: coefficient d'absorption de la couche dû à la radiation de fluorescence diffracté par substrat.

λ: longueur d'onde

λ_F: longueur d'onde dû à la fluorescence

λ_{FC}: la radiation incidente par la couche lors de la fluorescence

λ_{FS}: la radiation incidente par le substrat lors de la fluorescence

{hkl}: famille de plan hkl en position de diffraction

[hkl]*: la direction orthogonale à la famille de plans {hkl}

[uvw]: direction d'orientation dans le plan {hkl}

I_{hkl}: intensité diffractée par les plans {hkl}

I: intensité diffractée

I_0: intensité incidente provenant du tube X

$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty}$: intensité diffractée en Bragg-Brentano à des positions goniométriques (ψ,φ) pour un échantillon massif

V_d: volume diffractant pour échantillon massif (référence)

$V_{\psi\varphi}$: volume diffractant à des positions goniométriques (ψφ)

$V_{d(\psi\varphi)}$:volume diffractant pour échantillon massif à des positions (ψφ)

V_t: volume diffractant pour une épaisseur (t)

V_F: volume participant à la fluorescence

dV: volume unitaire

F(g): fonction de distribution des orientations

R_c: repère cristallin

R_E: repère lié à l'échantillon

φ: rotation autour de l'axe perpendiculaire au plan de l'échantillon

φ_g: rotation goniométrique autour de l'axe perpendiculaire au plan de l'échanillon

ψ: rotation de déclinaison de l'échatillon

ψ_g: rotation goniométrique au cours de la déclinaison

x: épaisseur de la couche

S_0: section du faisceau incident

$S_{\alpha\psi}$: surface irradiée pour les positions $\alpha\psi$ de l'échantillon

i: intensité émise par un volume unitaire supposé isotrope et situé à la surface de l'échantillon

i_F: intensité de fluorescence émise par un volume unitaire et situé à la surface de l'échantillon

$K_{\psi\varphi}$: facteur d'orientation dans le volume dV ou densité par rapport à un échantillon isotrope des cristallites en position de Bragg dans le volume dV ou densité des normales [hkl]* aux plans réticulaires (hkl) en position de Bragg dans le volume dV.

$\overline{K_{\psi\varphi}}$: facteur d'orientation moyen

$K_{\psi\varphi x}$: facteur d'orientation dans le cas de texture hétérogène en épaisseur (x)

a: épaisseur de la couche A

b: épaisseur de la couche B

I_{corr}: intensité corrigée

I_{mes}: intensité mesurée

$G(\theta,\psi,t)$: terme de correction du rapport des intensités mesurées et corrigées en géométrie de Bragg-Brentano

$G(\alpha,\psi,t)$: terme de correction du rapport des intensités mesurées et corrigées en géométrie de faible incidence

h: hauteur de la section du faisceau

l: largeur de la section du faisceau incident

l': largeur de la section du faisceau après diffraction

L: largeur totale du faisceau après diffraction

I_{Bdf}: intensité du bruit de fond

I_{iso}: intensité dans le cas isotrope

I_{FC}: intensité de fluorescence de la couche

I_{FS}: intensité de fluorescence du substrat

$D_{\alpha,b(B)}$: terme de correction du matériau B, d'épaisseur b, de la multicouche, mesurée en géométrie de faible incidence.

$D_{\theta,b(B)}$: terme de correction du matériau B, d'épaisseur b, de la multicouche, mesurée en géométrie de Bragg-Brentano.

INTRODUCTION

Les couches minces sont très utilisées dans le domaine électronique. L'évolution de l'industrie électronique se base sur les performances des capacitésp des composants en exigeant une production très contrôlée des couches minces. La fabrication des circuits intégrés, par exemple, demande des propriétés électrique, chimique ou mécanique bien spécifiques. Ces propriétés dépendent des matériaux utilisés et de leurs microstructures. Les chercheurs s'intéressent, donc, à la qualité des composants en caractérisant leurs microstructures, leurs interfaces et les croissances épitaxiales de leurs couches et l'orientation relative de celles-ci. Un autre domaine important d'utilisation des couches minces est celui des revêtements de protection des matériaux contre l'oxydation ou la corrosion (exemple d'une couche d'aluminium sur des aciers), contre le rayonnement solaire, comme dans le cas des verres teintés. On trouve également des matériaux sous forme de couches minces ou multicouches dans des domaines d'application très divers comme par exemple les miroirs X, ou encore le laitonnage des fils d'acier pour augmenter l'adhérence caoutchouc-fils dans les pneumatiques d'automobile. Toutes ces couches peuvent varier de quelques Angströms à quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur.

Plusieurs méthodes de pulvérisation sous vide, surtout utilisées dans le domaine de l'électronique, ont été développées pour déposer des couches minces et des multicouches. Ces techniques sont : l'épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE) /1/, l'épitaxie par jets chimiques (EJC ou CBE)/2/, la pulvérisation cathodique (Sputtering)/3/ ou encore l'ablation laser/4/.

Les propriétés des couches minces et multicouches sont fortement influencées par leur organisation microstructurale, (défauts, impuretés, taille de grains, orientation de ceux-ci).

La texture d'une couche mince, ou l'orientation des grains cristallins qui la constitue est très influencée par la structure du substrat, son état de surface ainsi que les conditions de préparation du dépôt (température du substrat, pression du gaz résiduel, taux de vaporisation, polarisation du substrat, angle du jet moléculaire par rapport à l'échantillon etc...), Cette texture risque de changer pendant la préparation du dépôt. Les chercheurs ont adopté des méthodes fondées sur la diffraction par les rayons X (Segmuller et son équipe /5/). Ces techniques ont l'avantage d'être non destructives et apportent des informations sur la composition et la porosité des

couches pour des épaisseurs superficielles inférieures à 100 Å (Marra, 1979/6/), et des surfaces importantes (cm^2). En augmentant l'angle d'incidence, on peut atteindre les couches situées à quelques dizaines de microns de la surface. Cette technique peut être utilisée en complément de la spectroscopie de décharge luminescence (SDL), de la spectroscopie d'émission des rayons X induite par électrons de faible énergie (LEEIXS) ou des rayons X par fluorescence (XRF).

Pour déterminer l'orientation cristalline plusieurs méthodes, également basées sur la diffraction X sont utilisées, la méthode conventionnelle θ–2θ et l'incidence rasante. Ces techniques permettent de connaître les plans réticulaires qui sont soit parallèles soit perpendiculaires à la surface du substrat de la couche mince. Quelques travaux font état de la goniométrie de texture pour déterminer uniquement de manière qualitative l'orientation des cristallites de la couche mince (Knorr et son équipe,1990 /7/, Knorr, 1993/8 /).

Parallèlement à nos travaux /9,10,11/ , Chateigner et son équipe, /12,13,14/, ont développé une méthode de correction d'intensité diffractée par les multicouches afin de pouvoir quantifier la texture.

Le travail que nous présentons est essentiellement fondé sur l'utilisation de la technique de diffraction des multi-figures de pôles mise au point au laboratoire (Heizmann et Laruelle, 1986 /15/, Heizmann et son équipe 1988 /16/). Nous l'avons en particulier appliqué à l'étude de la texture des couches minces et des multicouches.

Nous étudierons dans un premier temps les techniques employées, les limitations qu'elles imposent puis les difficultés à connaître clairement le volume diffractant nécessaire à toute analyse quantitative de la texture.

Nous appliquerons ensuite ces techniques goniométriques à l'étude de la texture de couches minces et de multicouches.

[1] M. A. Hermann and H. Sitter, *Molecular Beam Epitaxy- Fundamental and current status*, Springer, Berlin, (1989)

[2] W. T. Tsang, J. Cryst. Growth, (1987) **81**, 261.

[3] J.J.Bessot, technique de l'ingénieurs , **M 1657**, 1-23

[4] M. Guilloux-Viry, thèse *"Croissance épitaxiale et caractérisations de film minces supraconducteurs à haute température critique déposés in-situ par pulvérisation cathodique ou ablation laser"*, (1991), Université de Rennes I

[5] A. Segmuller and M. Murakami, in K. J. Klabunde (ed.), *"Thin films from free atoms and particles"*, Academic Press, New York, (1985), 325-350.

[6] W. C. Marra, P. Einsenberger and A. Y. Cho, J. Appl. Phys., (1979), **50**, 6927-6933

[7] D.B Knorr, P. Bai, and T.-M. Lu, Appl. Phys. Lett. (1990), **56**, (19), 1859-1861

[8] D. B. Knorr, ICOTOM 10, Sep. 93, (à paraître, 1994)

[9] A. Tizliouine, J. Bessières, J-J. Heizmann, J. F. Bobo, ICOTOM 10, Sep. 1993

[10] A. Tizliouine, J. Bessières, J-J. Heizmann, J. F. Bobo, ICOTOM 10, Sep. 1993

[11] H. Chaouni, P. Magri, J. Bessières, J-J. Heizmann, ICOTOM 10, Sep.1993

[12] D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, (à paraître, 1994)

[13] D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, ICOTOM 10, sep. 1993

[14] D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, P. Fréchard and S. Andrieu (à paraître dans J. Appl. Crys., 1994)

[15] J. J. Heizmann, C. Laruelle, J. Appl. Crys. (1986), **19**, 467-472

[16] J. J. Heizmann, A. Vadon, D. Schlatter, J. Bessières, Advances in X-ray Analysis, (1989), **32**, 285-292

CHAPITRE I

GENERALITES

La diffraction des rayons X par une couche peut s'étudier à partir de géométries différentes:

- Bragg-Brentano.
- faible incidence.
- incidence rasante.

1.1) Géométrie de Bragg-Brentano

Dans le montage de Bragg-Brentano, le volume qui participe à la diffraction a une profondeur de quelques dizaines de microns. Ce volume varie en fonction de la longueur d'onde des rayons X utilisée et du matériau à analyser. Les plans diffractants {hkl} sont parallèles à la surface de l'échantillon. L'angle d'incidence , qui est égal à l'angle de diffraction (angle de Bragg), est lié à ces plans {hkl} et à la longueur d'onde λ du rayonnement, par la relation de Bragg:

$$\lambda = 2\, d \sin\theta. \qquad [I\text{-}1]$$

Où d *est la distance interréticulaire de la famille de plans {hkl}*

θ *est l'angle de Bragg pour la famille de plans diffractante {hkl}*

Lors de l'étude de couches de faibles épaisseurs, le volume diffractant n'est plus suffisant, l'intensité diffractée est très faible. Il est, alors, difficile d'obtenir suffisamment d'informations pour étudier la texture de ces couches.

1.2) Géométrie sous faible incidence

Pour palier à cet inconvénient, la géométrie sous faible incidence est adoptée. L'angle d'incidence α du faisceau des rayons X, sur une surface plane de l'échantillon, peut varier de 3 degrés environ, à la valeur θ_{hkl} de l'angle de Bragg-Brentano de la famille de plans diffractants {hkl} ($3° \leq \alpha < \theta_{hkl}$). Par ce moyen le chemin parcouru par le faisceau incident dans l'échantillon est allongé, conduisant à une augmentation du volume diffractant.

La profondeur de pénétration X est donnée par la relation :

$$Z = X.\mu.\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)}\right) \qquad [I\text{-}2]$$

où

Z: *le parcours du faisceau avant et après diffraction.*

α : *l'angle d'incidence (angle entre le faisceau incident et la surface plane de l'échantillon).*

μ: *coefficient d'absorption linéaire.*

Quand l'angle d'incidence diminue, et s'approche de l'angle critique α_c, pour lequel la réflexion est totale, le chemin de parcours Z croît rapidement dans la matière et la pénétration en profondeur diminue. L'intensité diffractée provient des couches les plus superficielles.

L'un des avantages de cette géométrie est de fournir le même type d'informations que celle de Bragg-Brentano mais pour une faible épaisseur de l'échantillon ou pour une couche mince déposée sur un substrat.

Les plans diffractants ne sont plus parallèles à la surface de l'échantillon. La diffraction sous faible incidence donne la possiblité de mesurer différentes intensités $I_{\alpha\neq\theta}$ pour des angles d'incidence α différents. La profondeur de pénétration variant avec l'incidence, on peut donc, mesurer l'intensité provenant de couches situées à différentes profondeurs de la surface. L'étude des intensités recueillies, permet alors de mettre en évidence l'évolution d'une texture en profondeur dans une direction de l'espace.

Cette différence de texture, entre la surface de la couche et l'interface couche-substrat, a déjà été observée dans le cas des tôles laminées (Barlat et son équipe, 1992 /1/) et a fait l'objet de plusieurs publications dans le domaine des couches minces (Bauer et son équipe, 1977/2/; Major, 1986 /3/; Truszkowski et son équipe, 1978/4/, Bonarski et Morawiec, 1992/5/ et beaucoups d'autres).

1.3) Géométrie en incidence rasante.

Cette méthode permet la localisation des mesures en surface d'un échantillon et aux interfaces épitaxiales dans le cas de couches très minces. L'intervalle de variation

de l'angle en incidence rasante est compris entre un dixième de degré et de quelques degrés autour de α_c (Bruhat, 1935/6/, Arnaud et son équipe, 1987/7/,). Dans ces conditions la pénétration du faisceau est faible allant de quelques dizaines à quelques milliers d'Agströms et dépend du matériau et de la longueur d'onde des rayons X (Arnaud et son équipe,1987; Segmüller,1987/8 /).

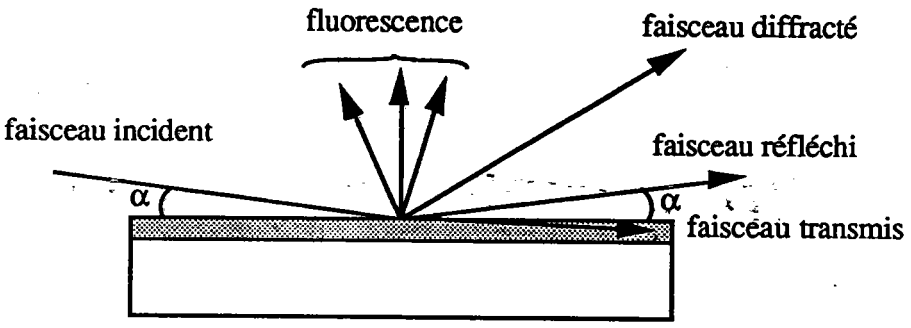


Figure I.1: *différentes utilisations des rayons X en incidence rasante*

Dans le cas d'une incidence rasante le faisceau incident des rayons X se dissocie en deux faisceaux:

1.3.1) Faisceau réfléchi :

Le faisceau réfléchi est dû à la réflexion spéculaire. Cette réflexion est totale pour $\alpha < \alpha_c$, sans tenir compte de l'absorption du matériau et en considérant l'état de surface comme idéal).

Dans ce cas, $\alpha = \alpha_{ref}$ (α_{ref} : *angle du faisceau réfléchi*).

Cette réflexion peut nous renseigner sur les défauts et la rugosité de la surface (Croce, 1972, 1974, 1976 /9,10,11/; Nevot, 1975 /12/), la structure locale du matériau à la surface (Martens, 1981 /13/), l'épaisseur des couches déposées (Parratt, 1954 /14/; Croce, 1972; Eisenberger et Marra, 1981 /15/; Bartels, 1983 /16/), la densité en surface des couches poreuses (Bensaïd, 1988 /17/).

Au voisinage de l'angle critique, la plus grande partie du faisceau incident est réfléchie (entre 80 et 90%, Bruhat, 1935 , 91%, Compton et Allison, 1935 /18/) et plus de 98% du faisceau réfléchi provient des couches superficielles (James, 1965 /19/; Imamov et ses collaborateurs, 1983/20/; Golovin et Imamov, 1983) /21/).

1.3.2) Faisceau transmis :

Au dessous de l'angle critique ($\alpha<\alpha c$), dans le cas d'un matériau peu absorbant, le faisceau transmis donne naissance à une onde évanescente qui est elle même l'origine des phénomènes de diffraction et de fluorescence (Guinier, 1964 /22/ ; Becker, 1983 /23/; Bensaïd, 1988). Cette onde s'atténue très rapidement, mais peut traverser une épaisseur de 20 à 100 Å selon la nature de l'échantillon et la longueur d'onde des rayons X utilisés (Rugel, 1993 /24/; Arnaud, 1987; Marra, 1979 /25/). Si l'on fait croître l'angle d'incidence α au dessus de l'angle critique, la totalité de l'intensité incidente est presque diffractée, la profondeur de pénétration des rayons X augmente et peut atteindre quelques micromètres.

Dans le cas où les couches minces d'un matériau ne diffractent pas assez d'intensité dans cette zone angulaire (autour de l'angle critique), les tubes à rayons X classiques ($\approx$ 1,2 à 1,5 Kw) sont remplacés par des sources de rayons X très intenses ($\approx$18 à 60 Kw), comme l'anode tournante (Weng, 1979 /26/, Weng, 1980 /27/; Marra, 1979; Robinson, 1983 /28/; Einsenberger, 1981 ; Naudon, 1991/29/) ou par la radiation du synchrotron (Einsenberger, 1981; Marra, 1982 /30/).

Cette technique permet :

- d'identifier des phases en surface en faisant varier la profondeur de pénétration (Pons, 1988 /31/),
- de fournir des informations quantitatives sur les phases (exemple des zones G.P.: Guinier Preston) par incidence rasante de diffraction par les rayons X diffusés (Naudon, 1991).
- de déterminer l'épaisseur de la couche ou la taille du domaine, les paramètres de maille, les déformations et les contraintes dans une couche mince (Gossman,1985 /32/; Souk, 1987 /33/; Weng, 1980).

La figure I.2 présente le résumé de l'évolution de ces deux faisceaux (réfléchi et diffusé) pour un miroir très peu absorbant. Nous constatons qu'au dessous de l'angle critique, le faisceau incident est presque totalement réfléchi. L'intensité diffractée croit très vite autour de l'angle critique et atteint son maximum au delà de ce dernier. L'intensité réfléchie dans ce cas, tend vers 0. Les deux courbes se rencontrent à l'angle critique.

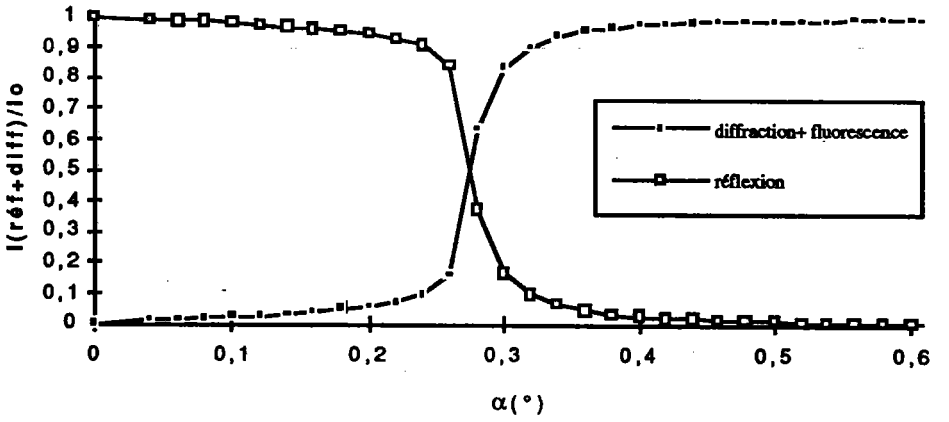


Figure I.2: *l'intensité diffusée et réfléchie dans la zone de l'incidence rasante en fonction de l'angle α pour une couche d'Al bombardée par une anticathode de Cobalt (χ/δ =0,026)*

La diffraction en incidence rasante est caractérisée par deux modes:

-le mode perpendiculaire

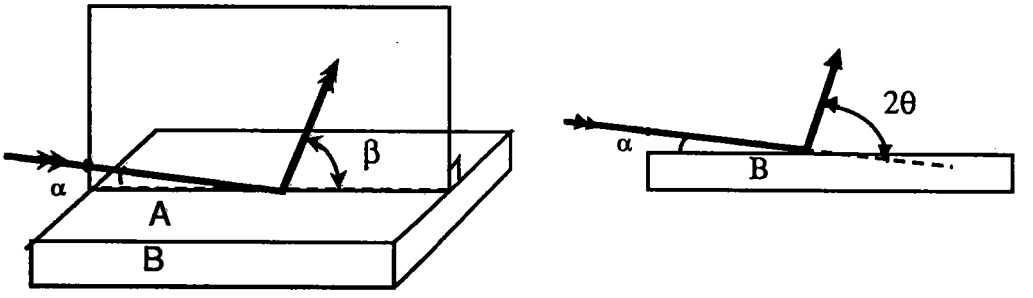


Figure I.3: *faisceau diffracté en mode perpendiculaire*

C'est la diffraction classique en balayage α–2θ dans un plan perpendiculaire à celui de l'échantillon. Cette méthode permet de déterminer les paramètres de maille, leur variation et les déformations en profondeur (perpendiculairement à l'interface couche-substrat) (Gossman, 1985; Souk, 1987), l'épaisseur d'une couche mince ou la taille des domaines. Les paramètres de la maille sont déterminés par la position du maximum de la raie de l'angle de Bragg sur le diffractogramme. L'épaisseur de la couche est définie par la largeur à mi-hauteur de cette raie en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D_{\perp} = \frac{\lambda}{2\Delta\theta.\mathrm{Cos}\,\theta} \qquad [I\text{-}3]$$

Les déformations sont calculées par la différence relative entre les paramètres réels et mesurés :

$$\varepsilon_{\perp}(\%) = \frac{a_r - a_{mes}}{a_r} \qquad [I\text{-}4]$$

avec, a_r: *les paramètres de maille réels*
a_{mes}: *les paramètres de maille mesurés*

-**le mode parallèle.**

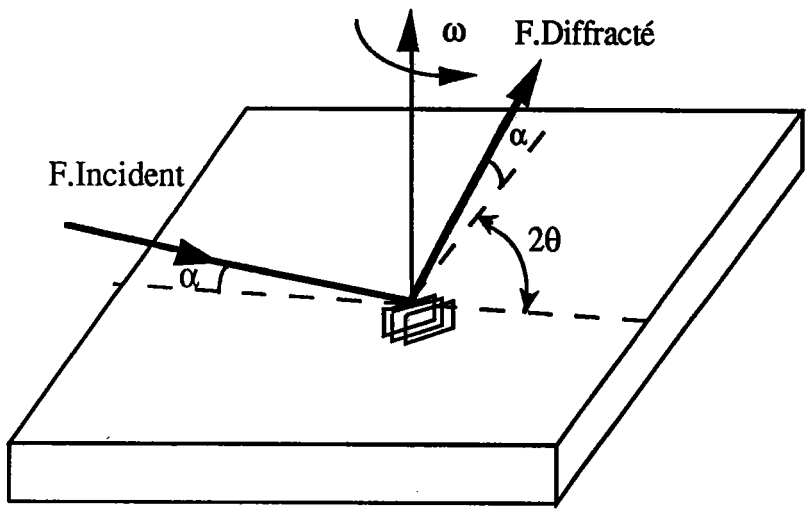


Figure I.4 *Géomètrie de la méthode de diffraction en incidence rasante (GID: Grazing incidence diffraction).*

Cette technique a été développée par Marra et son équipe en 1979. Ils ont montré que pour une valeur légèrement supérieure à l'angle critique α_c, les rayons X peuvent être encore diffractés avec une très forte intensité par les plans quasi-perpendiculaires à la surface d'une couche épitaxiale très mince. Le faisceau diffracté quitte la surface avec un angle égal à celui de l'incidence, tout en faisant l'angle 2θ de Bragg avec le faisceau incident. La figure I.4 montre le principe de cette technique. Cette méthode est appliquée pour caractériser les paramètres de maille, leur variation

parallèlement au plan d'interface "Mode parallèle". Souk et son équipe en 1987, ont déposé des couches minces de Tungsten, d'épaisseur variable, sur un substrat de Saphir. Ils ont montré, avec ce mode, que la déformation parallèle à l'interface $\varepsilon_{//}$ "tensile strains"est d'environ 0,6% pour une épaisseur ≤ 30Å, ce qui laisse penser à l'existence de défauts de contrainte. Weng et ses collaborateurs en 1980 ont caractérisé la croissance épitaxiale d'une couche d'Aluminium déposée sur un substrat de Germanium. Ils ont montré que les paramètres de maille des premières couches monoatomiques déposées, sont très voisins de ceux de la maille du substrat. Ces paramètres varient linéairement en fonction de l'épaisseur pour atteindre leurs propres valeurs lorsque celle-ci atteint 60Å. Le mode parallèle peut être complémentaire au mode perpendiculaire, et permet de déterminer, directement, l'angle de la dispersion de l'orientation préférentielle de la couche dans le plan de l'interface (Segmüller, 1987). Ces résultats sont obtenus en faisant un balayage autour de la normale au plan de l'échantillon.

Parallèlement, la diffraction sous incidence rasante, offre la possibilité d'exploiter le signal de fluorescence X émis par les couches de l'échantillon qui ont diffractées.

Il est à noter que la fluorescence apparaît lorsque l'énergie des photons X incidents dépasse l'énergie d'excitation des couches électroniques du matériau analysé (Parrish, 1960 /34/). Cette technique est sensible aux impuretés de surface et peut déterminer la densité en surface du matériau (Ben Saïd, 1988).

1.4) Les inconvénients de l'incidence rasante

La technique de l'incidence rasante nécessite une très faible divergence du faisceau incident afin de pouvoir travailler sur des échantillons de taille normale. La taille du faisceau étant très petite ainsi que l'épaisseur de la couche diffractante, la technique exige une très grande source d'énergie des rayons X pour récupérer le plus d' informations possibles.

Cette méthode, ne peut nous renseigner ni sur la forme de la répartition générale des orientations préférentielles, ni sur les quantités d'intensités réellement diffractées par le matériau, surtout dans le cas d'une superposition de plusieurs couches.

Nous verrons dans les chapitres suivants que la technique des figures de pôles

peut résoudre ce problème. Cette technique fournit avec précision des informations sur l'intensité diffractée permettant de mettre en évidence soit une orientation préférentielle soit une répartition isotrope des couches déposées.

[1] F. Barlat, J. C. Brem and J. Liu, (1992), Scripta Metallurgica and Materialia, 27, 1121-1126

[2] R. E. Bauer, H. Mecking et Lücke, Mater. Sci. Eng.,(1977) **27,** 163.

[3] B. Major, Arch. Metall. (1986), **31,** 117-128.

[4] W. Truszkowski, J. Pospiech et K. Pawlik, Bull. Acad. Pol. Sci., (1978), **27,** 5-14.

[5] J. Bonarski and Adam Morawiec, J. Appl. Cryst. (1992), **25,** 624-627.

[6] G. Bruhat "cours d'optique", 2ème édition, éditeurs: Masson & C^{ie} (1935), 366-390.

[7] Y. Arnaud, M. Brunel, A. M. De Becdelievre, P. Thevenard, J. de ch. Phy. (1987), **84,** n°2.

[8] A. Segmüller, Thin Solid films, (1987) **154** , 33-42.

[9] P. Croce, L. Névot, B. Pardo, Nouv. Rev. d' Opt. appl., (1972), **3,** n°1, 37-50

[10] P. Croce, L. Nevot, J. Appl. Cryst., (1974), **7,** 125-130.

[11] P. Croce, L. Nevot, Rev. Phys. Appl., (1976), **11,** 113-125

[12] L. Nevot, P. Croce, J. Appl. Cryst., (1975), **8,** 304-314.

[13] Martens G., P. Rabe, J. Phys. C, Solid State Phys., (1981), **14,** 1523-1534

[14] L. G. Parrat, Phys. Rev., (1954), **95,** 359-369

[15] P. Eisenberger and W.C. Marra, phys. Rev. Lett., (1981), **46,** 1081-1084

[16] W.J. Bartels, J. Vac. Sci Technol. B1 (2), (1983), **Apr-June,** 338

[17] A. Bensaïd thèse"*Etude des couches minces par diffraction et f fluorescenceX en incidence très rasante*", (1988), Université de Grenoble,

[18] A. Compton, S. Allison, "*X-rays in theory and experiment* ", 2nd edition, (1935), 672-756

[19] R.W. James, *The optical principles of the diffraction of X.rays,* Ithaca: Cornell Univ. Press.,(1965)

[20] R. M. Imamov, A. L. Golovin, S. A. Stefanov et A. M. Afanasev,In Proc. Int. Ion Engineering Congress, ISIAT 83 and IPAT 83, Kyoto, Japan, (1983)

[21] A. L. Golovin and R. M. Imamov, Phys. Status Solidi A, (1983), **77**, K91

[22] A. Guinier "théorie et technique de la radiocristallographie ", 4 éd. (1964), Paris, Dunod

[23] R.S. Becker, J. A. Golovchenko, J. R. Patel, Phys. Rev. lett., (1983), **50**, 153-159

[24] S. Rugel, G. Wallner, H. Metzger and J. Peisl, J. Appl. Cryst. (1993), **26**, 34-40

[25] W.C. Marra, P. Eisenberger, and A. Y. Cho; J. Appl. Phys., (1979), **50**, 6927- 6933

[26] S. L. Weng, A. y. Cho, and P. Einsenberger, J. Vac. Sci. Technol., (1979) **16**, 1134.

[27] S. L. Weng, A. y. Cho, W.C. Marra, and P. Einsenberger, Solid State Commun., (1980), **34**, 843-846

[28] I. K. Robinson, phys. Rev. Lett., (1983), **50**, 1145-1148.

[29] A. Naudon, T. Slimani and P. Goudeau, J. Appl. Cryst. (1991) **24**, 501-508.

[30] W.C. Marra, P. H. Fuoss,and P. Einsenberger, Phys. Rev. Lett. (1982), **49**, 1169-1172

[31] F. Pons, S. Megtert, J. C. Pivin, M. Pequignot, D. Mairey and C. Roques Carmes, J. Appl. Cryst. (1988), **21**, 197-205

[32] H. J. Gossman, J. C. Bean, L. C. Feldman, E. G. Mc Rae, I. K. Robinson, Phy. Rev. Lett. (1985), **55**, 10, 1106-1109

[33] J. H. Souk, A. Segmüller, J. Angilello, J. Appl. Phys. (1987), **62**, 509-512

[34] W. Parrish, Phy. methodes of chem. analysis, (1960), **1**, 346-359

CHAPITRE II

OBSERVATION DE LA TEXTURE

2.1) Qu'est ce que la texture cristallographique ?

Lorsque l'on mesure une propriété physique d'un échantillon métallique, obtenu à partir d'un lingot, d'une barre, d'un fil ou d'une tôle, par exemple, on constate souvent que le résultat varie suivant l'endroit étudié : le matériau est dit hétérogène.

Cette mesure peut varier en fonction de la direction sollicitée : le matériau est dit anisotrope.

L'anisotropie a plusieurs origines : elle peut provenir d'une répartition des contraintes internes, d'une variation orientée de la concentration en impuretés, de la forme des grains etc.... Elle peut être aussi due à l'orientation non aléatoire d'une certaine quantité de grains; on dit, dans ce cas, que le métal présente une texture cristallographique.

La figure II.1, montre quelques exemples d'orientations préférentielles possibles suivant l'endroit de la surface et l'épaisseur d'un échantillon donné.

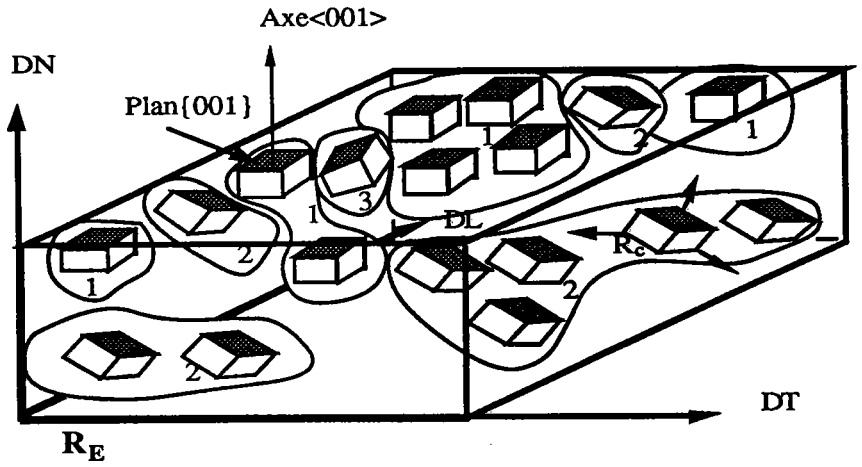


Figure II.1: *Repère macroscopique RE (lié à l'échantillon) et repère cristallin RC (lié au cristallite) dans le cas d'une tôle laminée. La répartition des cristallites est hétérogéne dans l'épaisseur de l'échantillon. (Exemple: l'orientation 1 est plus favorisée en surface que l'orientation 2).*

Déterminer la texture d'un échantillon polycristallin consiste donc à évaluer les orientations cristallographiques préférentielles des grains qui le composent.

La plupart des mesures de texture cristallographique sont faites à partir de la diffraction des rayons X à l'aide d'un goniomètre de texture.(Schulz, 1949/1/, Field et Merchant, 1949/2/).

L'orientation d'un grain ou cristallite (ou plus généralement d'un solide) est

connue, si la position de 3 de ses directions [hkl]* par rapport à un repère de référence R_E, lié à l'échantillon, est connue.

Rappelons que [hkl]* est la normale aux plans (hkl). Compte tenu de la multiplicité des plans (hkl) la position d'une seule direction est souvent suffisante. Cette orientation peut se représenter en utilisant la Projection Stéréographique.

2.2) Projection Stéréographique

La projection stéréographique permet de représenter, sur un plan, des points situés sur un hémisphère. Sa particularité est de conserver les angles après projections.

Son principe est le suivant (fig.II.2):

- l'échantillon est placé au centre d'une sphère fictive (Σ), de rayon unitaire, appelée sphère des pôles, dont les axes de référence sont ceux du repère de l'échantillon R_E.

- la normale au plan choisi (hkl) coupe cette sphère en un point P appelé " pôle du plan (hkl) ". Cette normale est repérée par rapport aux axes du repère R_E par les angles ψ et φ.

- la droite reliant le point P au pôle sud S de la sphère, coupe le plan diamétral (Π) de la sphère en un point P'.

P' est la projection stéréographique du point P sur le plan (Π).C'est aussi le pôle hkl du plan(hkl).

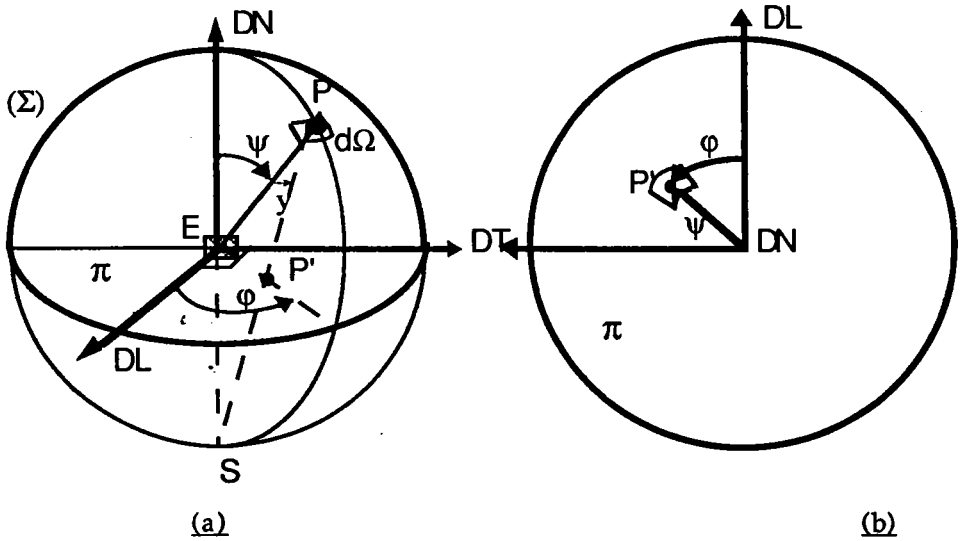


Figure II.2: *Principe de la projection stéréographique*

a) coordonnées polaires (ψ,φ) du vecteur représentant la normale [hkl] à un plan (hkl) dans le repère de l'échantillon et élément d'angle solide dΩ entourant ce vecteur.*

b)les mêmes coordonnées en projection stéréographique.

Dans l'analyse des tôles, il est commode d'utiliser le repère orthonormé direct R_E={O/DL, DT, DN}. où,

DL= direction de laminage .

DT= direction transverse .

DN= direction normale .

2.3) Figure de pôles.

La projection stéréographique de l'ensemble des normales aux plans (hkl), de tous les cristallites de l'échantillon projetés dans le plan (Π), représente la figure de pôles {hkl}.

La figure de pôles n'indique pas seulement la position des plans {hkl} mais représente aussi la densité de répartition de ces plans. En effet à chaque point P' est associé une valeur $I_{(hkl)}$ de l'intensité diffractée. Cette intensité est proportionnelle à la fraction volumique des cristallites situés en position de diffraction dans le volume diffractant. On peut écrire que :

$$I_{hkl} \approx dV/V_d \qquad \text{[II-1]}$$

V_d: est le volume diffractant

dV est la fraction volumique des cristallites en position de Bragg.

Cette densité est portée en chaque point de la projection stéréographique. Les points de même densité sont reliés entre eux, formant aussi des lignes de niveau, comme dans le cas d'une carte topographique.

Dans le cas où peu d'orientations préférentielles sont présentès il est possible, en mesurant les angles entre les maxima d'une figure de pôles, grâce à l'utilisation de canevas (Ruer, 1971 /3/, Vadon, 1974 /4/), de réaliser une analyse qualitative de la texture, c'est à dire de connaître les orientations prépondérantes des cristallites.

2.4) Caractérisation de l'orientation préférentielle.

L'orientation préférentielle est généralement décrite par :

- le plan (hkl) qui est parallèle à la surface de l'échantillon.
- la rangée cristallographique [uvw] qui est parallèle à une direction privilégiée ou à une direction préalablement repérée de la surface de l'échantillon.

Le type de notation (hkl) [uvw], utilisé pour décrire l'orientation, est appelé notation métallurgique, car elle est principalement utilisée pour les tôles métalliques. Dans ce cas le plan (hkl) est parallèle à la surface de la tôle et la rangée [uvw] est parallèle à la direction de laminage.

Sur la figure (II.3) sont représenté les pôles (111) de l'orientation (110)[1$\bar{1}$1]

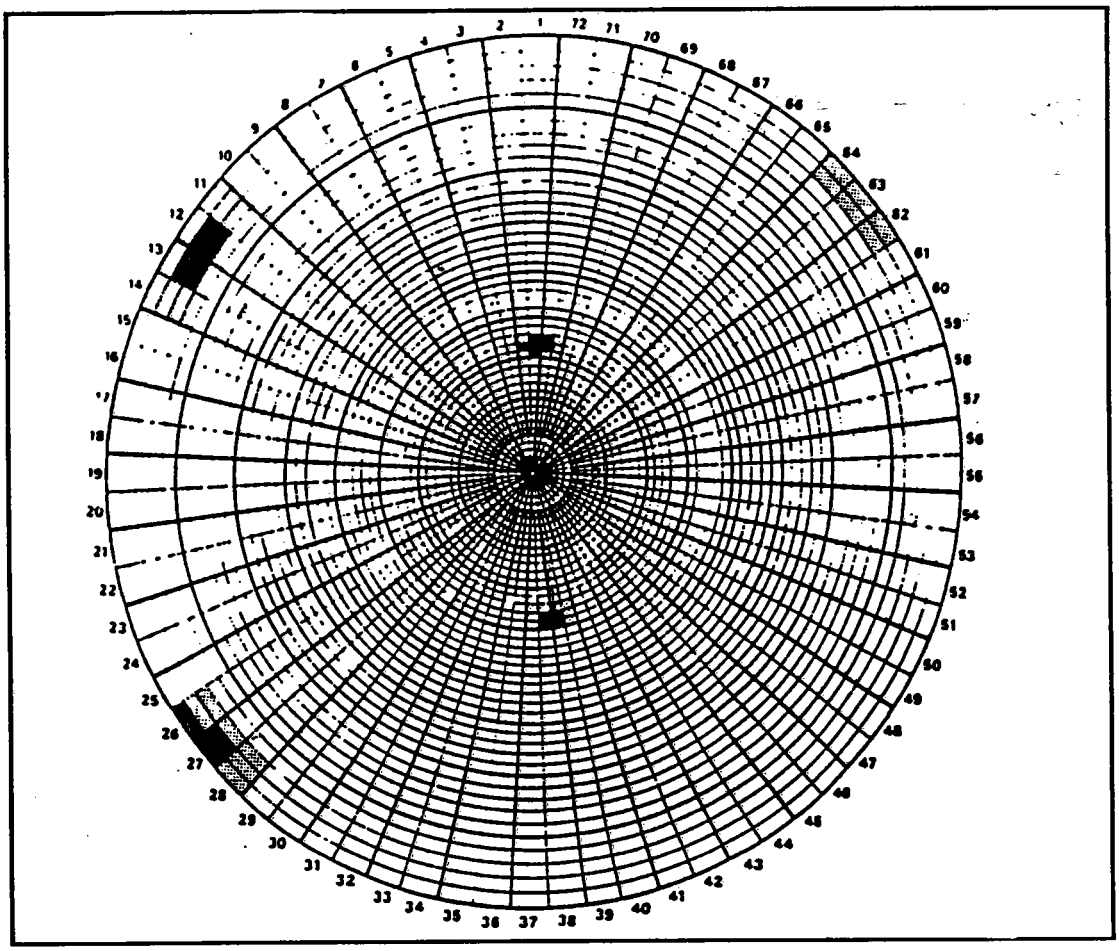


Figure II.3: *exemple d'une figure de pôles (111) illustrant le découpage d'une grille de FDP en 2592 points de mesure (les taches noires dans certaines cases représentent la densité des pôles (111) diffractés). L'orientation déduite de cette figure est* (110) [1$\bar{1}$1]

2. 5) Fonction de distribution des orientations (F.D.O)

Lorsque les orientations préférentielles sont nombreuses, la recherche des orientations devient compliquée voire impossible. La texture est alors décrite par une fonction de distribution des orientations F(g).

Les premières tentatives d'analyse quantitative de la texture sont apparues vers 1952.

Au début, en raison de la difficulté du problème posé, les chercheurs se sont limités aux textures d'échantillons présentant une symétrie axiale, c'est-à-dire aux fils métalliques.

Par la suite, certains de ces chercheurs ont étendu leur analyse à des textures de plus en plus complexes (Harris, 1952 /5/ , Mitchell et Rowland, 1954 /6/, Jetter, Mc Hargue et Williams, 1956 /7/, Bunge, 1956 /8/, Roe, 1965 /9/, Ruer et Baro, 1971/3/). Ils ont tous développé successivement et séparément leur méthode d'analyse quantitative.

La fonction de distribution des orientations F(g) permet de décrire, d'une façon plus complète, une texture quelconque. Elle est définie par l'éxpression suivante:

$$F(g)\,dg = \frac{dV_g}{V} = \frac{\text{Volume de l'échantillon ayant l'orientation } g \pm dg}{\text{Volume de l'échantillon}} \qquad [II\text{-}2]$$

F(g) est une fonction discrète ou continue qui indique la fraction de volume de l'échantillon pour laquelle l'orientation des cristallites est à ±dg près celle d'une orientation $g(\varphi_1,\vartheta,\varphi_2)$ donnée. $(\varphi_1,\vartheta,\varphi_2)$ est le triplet d'angles d'Euler (Bunge). Il est à noter que les paramètres φ_1,ϑ etφ_2 définissent l'orientation d'un repère orthonormé R_c lié au réseau cristallin d'un grain, par rapport au repère R_E lié à l'échantillon (fig.II.4).

$$(0 \le \varphi_1 \le 2\pi,\ \ 0 \le \vartheta \le \pi,\ \ 0 \le \varphi_2 \le 2\pi)$$

Cette fonction se représente par une série de graphiques à courbe de niveau, l'une des variables étant fixe pour un graphique donné.

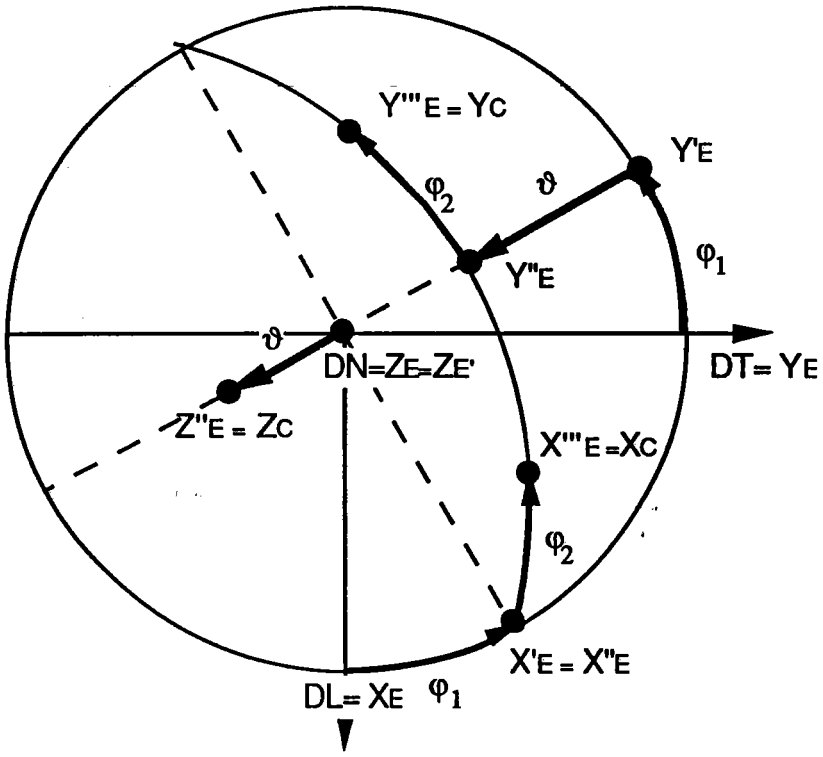


Figure II.4: *Définition des angles d'Euler (φ_1,ϑ,φ_2). Les trois rotations successives sont* (DN,φ_1), (X'_E,ϑ) et (Z", φ_2).

L'étude de la F.D.O. est intéressante pour au moins deux raisons :

- la description quantitative de la texture cristallographique. Cette information permet de compléter les figures de pôles pour les régions qui n'ont pas été mesurées lors du balayage goniométrique.

- le calcul de certaines propriétés mécaniques du polycristal. Ce calcul se fait à partir des grandeurs correspondantes du monocristal en y adjoignant un modèle de comportement (ex: étude de la déformation plastique d'un matériau à l'aide des modèles de Voigt, 1928 /10/, Reuss, 1929 /11/, Taylor, 1938 /12/, ou Auto-Coherent (Berveiller, 1978 /13/).

Les méthodes d'analyse de texture les plus connues, existant actuellement sont:

- la méthode d'analyse harmonique sphérique, proposée conjointement par Bunge, 1982 /14/ et Roe, 1966 /15/ .

- la méthode de discrétisation, proposée à l'origine par Williams, 1968 /16/ et développée par Ruer, 1976 /17/, Ruer & Baro, 1977 /18/ et Vadon, 1981 /19/, sous le nom de "méthode vectorielle" .

Quelle que soit la méthode utilisée, la connaissance d'une ou plusieurs F.D.P., mesurées par diffraction soit des rayons X soit des neutrons, est nécessaire. La F.D.O. est reliée à la F.D.P. par la relation :

$$P_{hkl}(\psi,\varphi) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} F(g)\, d\gamma \qquad [II\text{-}3]$$

où γ représente la rotation autour de la normale au plan diffractant, et $P_{hkl}(\psi,\varphi)$ le pôle de diffraction de la famille de plans {hkl} mesuré à une position (ψ,φ) de la FDP.

2.6) Goniomètre de texture:

Le goniométre de texture est un goniomètre, dont les mouvements permettent d'explorer systématiquement la sphère des pôles et de déterminer la densité des plans {hkl} pour tous couples d'angles (ψ,φ) de la sphère des pôles ou de sa projection (F.D.P).

2.6.1) Principe de la mesure:

Quand un faisceau de rayons X, de longueur d'onde λ d'une anticathode donnée, irradie un ensemble de grains, il est diffracté par les familles de plans cristallographiques {hkl} de distance réticulaire **d.**

Les faisceaux diffractés sont sur un cône d'angle au sommet 2θ, appelé cône de Debye (figure II.5). L'angle d'ouverture de ce cône est donné par la relation de Bragg:

$$\mathbf{2\, d \sin\theta = n\lambda} \qquad [II.4]$$

θ: angle de Bragg
n: ordre de diffraction sur un plan réticulaire (hkl)
d: distance interréticulaire.

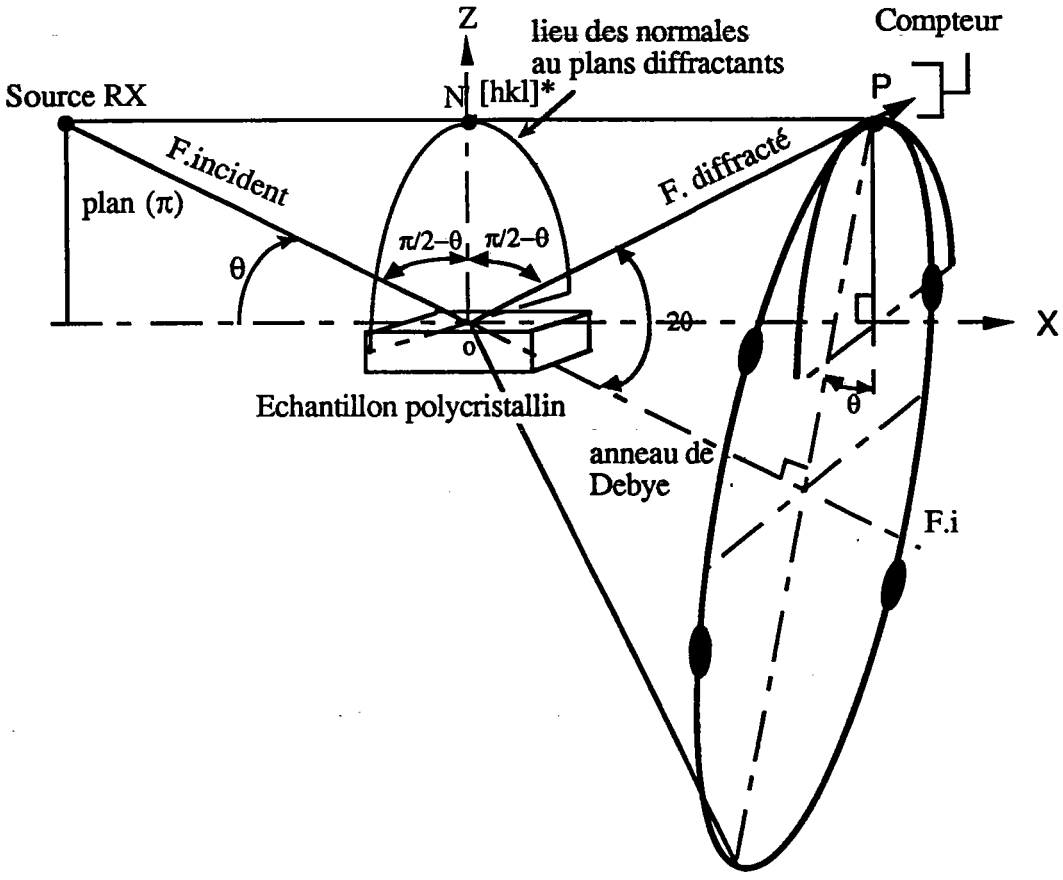


Figure II.5: *principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction des rayons X d'un échantillon anisotrope. Le pôle P, dans cet exemple, n'est pas en position de diffraction.*

Quand la répartition des cristallites dans l'échantillon est isotrope, l'intensité de l'anneau est uniforme.

Par contre quand l'échantillon est texturé, l'intensité varie le long de l'anneau de Debye. Elle est proportionnelle à la densité des normales aux plans {hkl} ayant donnés diffraction dans la direction considérée.

Le plan d'incidence (π) est formé par le faisceau incident, issu de la source R.X, et le faisceau diffracté capté par le compteur. Notons que :

- (O x z) est un plan du repère R_E lié à l'échantillon tel que l'axe Oz soit la normale à la surface.
- [h,k,l]* est la normale aux plans diffractants c'est à dire la bissectrice de l'angle formé par les faisceaux incident et diffracté.

Sur la figure suivante (II.6) nous avons représenté plusieurs grains

d'orientations différentes. Seul celui dont les plans (hkl) sont parallèles à la surface diffracte.

La normale [hkl]* de ce grain est la bissectrice de l'angle de (π–2θ).

Les autres grains seront en position de diffraction lorsque les normales aux plans diffractants coïncideront avec la bissectrice de l'angle (π–2θ), ce qui arrive pour d'autres positions de l'échantillon

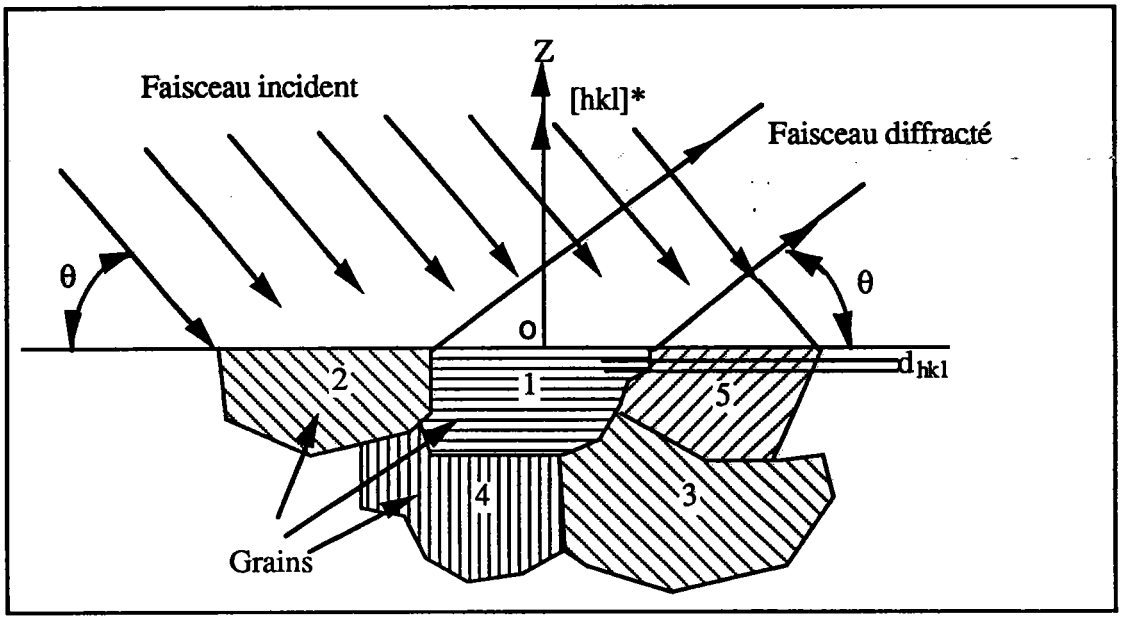


Figure II.6: *seuls les grains qui sont en position de Bragg diffractent (dans cet exemple, seul le grains n°1 diffracte).*

2.6.2) Goniométrie de texture:

L'intensité diffractée étant proportionnelle au volume du (ou des) grain en position de Bragg, le problème est d'amener tous les grains de l'échantillon en position de diffraction et de comptabiliser leur intensité diffractée.

Tous les grains de l'échantillon ont leur normale [hkl]* située sur une demi-sphère de la sphère des pôles. Cette demi-sphère est balayée en effectuant deux rotations (ψ,φ). Les goniomètres de texture utilisés sont généralement des goniomètres à quatre cercles 2θ, ω, ψ, φ.(Fig.II.7)

Les différents axes de rotation sont concourants.

- Les axes $\vec{\theta}$ et $\vec{\omega}$ sont perpendiculaires au plan d'incidence π.
- L'axe $\vec{\psi}$ appartient à la fois au plan d'incidence et au plan de l'échantillon.

- L'axe $\vec{\varphi}$ est perpendiculaire à la surface de l'échantillon donc à l'axe $\vec{\psi}$.

Le mouvement 2θ permet de fixer l'angle de Bragg et de sélectionner ainsi une famille de plans {hkl}.

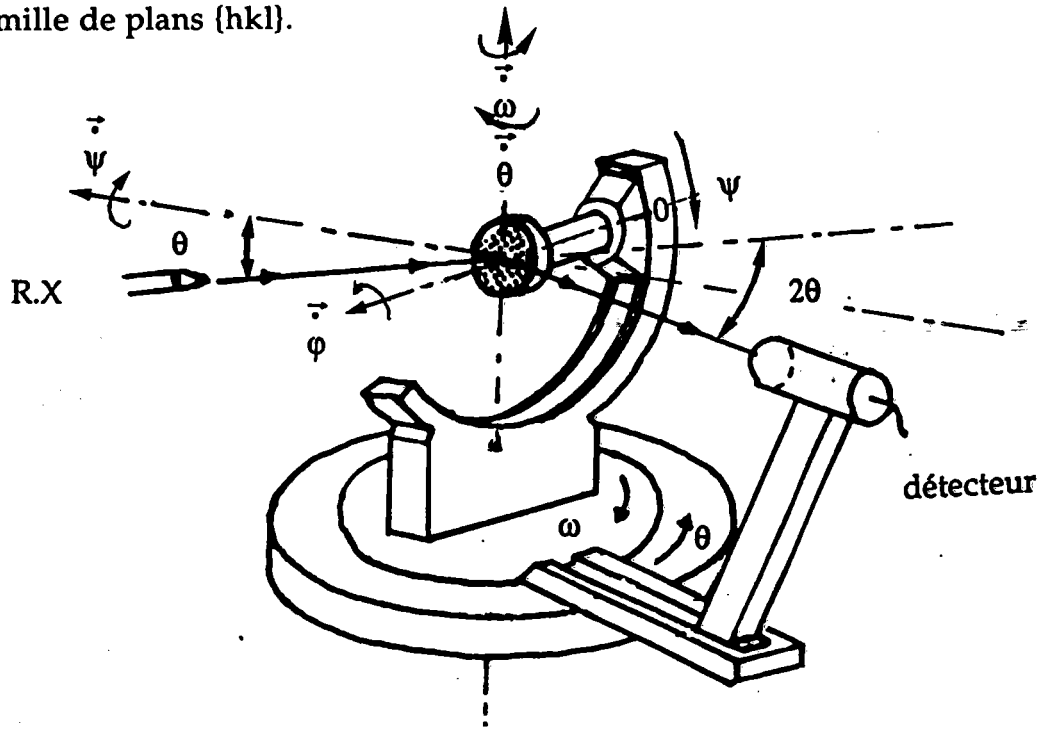


Figure II.7: *axes de rotation goniométriques*

2.7) Les différentes techniques utilisées

En fonction des séquences de rotation choisies il existe 3 grands types de goniomètre.

2.71) Field et Merchand

Dans ce type de goniomètre ω et φ sont les mouvements qui permettent de décrire la figure de pôles. L'axe de la rotation φ est dans le plan d'incidence π. C'est aussi la normale au plan de l'échantillon. Pour ω=0 la normale Oz_0 de l'échantillon est confondue avec la bissectrice de l'angle de Bragg. Pour $\omega \neq 0$, tous les plans dont les normales [hkl]* sont situées sur le cône d'ouverture ω viendront en position de diffraction au cours de la rotation φ (fig.II.8).

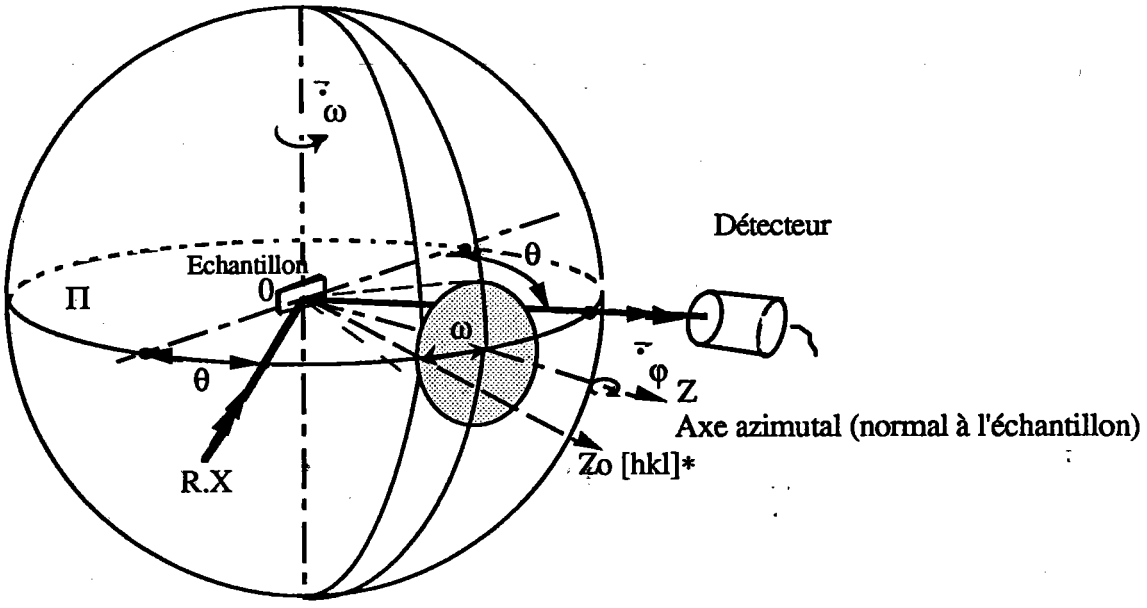


Figure II. 8: *Principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction des rayons X par la technique de Field et Merchant. Position de diffraction.*

L'inconvénient principal de cette méthode est la limitation de la rotation ω dont la valeur maximum théorique est ω=θ. Un autre inconvénient à signaler est la correction des intensités recueillies par le détecteur. Cette correction est généralement bien maitrisée.

2.7.2) Schulz

Dans ce cas ce sont les mouvements ψ etφ qui permettent de balayer la figure de pôles.

Pour ψ≠ 0 tous les plans dont les normales [hkl]* sont situées sur un cône d'axe Oz d'ouverture ψ, viendront en position de diffraction lors de la rotation azimutale φ autour la normale Oz à l'échantillon (fig. II.9). L'échantillon est aussi observé dans les conditions de diffraction de Bragg-Brentano ($\alpha = \theta_{hkl}$).

L'intérêt principal de la goniométrie de Schulz est l'absence de correction d'intensité au cours du mouvement de l'échantillon quand celui-ci est massif. Cependant l'angle limite de rotation ψ est de l'ordre de 70°.

Cette limitation angulaire est due au phénomène de défocalisation (voir chap.III). Pour les grandes valeurs de l'angle de déclinaison ψ le faisceau diffracté est tellement déformé qu'une partie de celui-ci n'est plus détecté par le compteur.

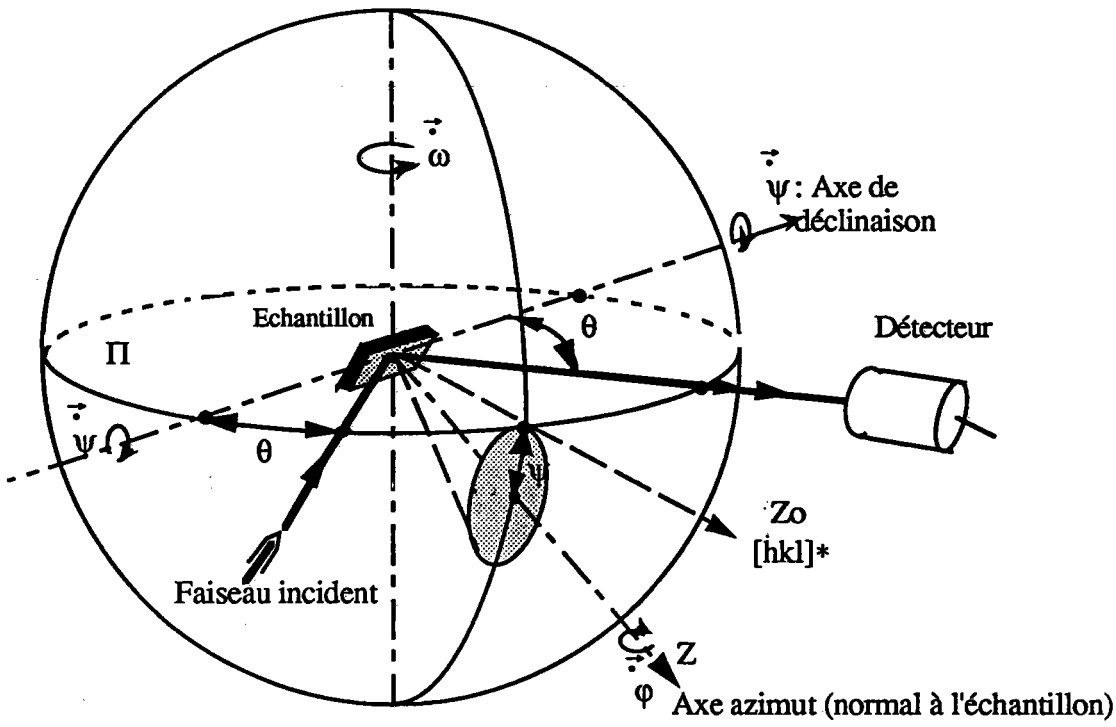


Figure II.9: *Principe de la détermination de la figure de pôles par diffraction des rayons X par la technique de Schulz. Position de diffraction.*

2.7.3) M.F.D.P (Multi-figure de pôles):

Cette méthode, développée au laboratoire par Heizmann et son équipe, (1986)/20/ est basée sur l'utilisation d'un détecteur courbe à localisation spatiale (INEL CPS120) qui comporte 4096 canaux régulièrement répartis sur un angle de 120°.

Son avantage est que plusieurs figures de pôles peuvent être enregistrées simultanément.Les mouvements sont identiques à ceux du goniomètre de Schulz (rotation ψ et rotation φ).

Le compteur courbe peut être considéré comme un ensemble de plusieurs compteurs situés dans le plan d'incidence. Choisissons deux d'entre eux, C_1 et C_2 recevant deux raies de diffraction situées, respectivement à $2\theta_1$ et $2\theta_2$ par rapport au prolongement du faisceau incident (fig.II.10). Le premier compteur C_1 détecte les plans $(h_1k_1l_1)$ situés sur un cône d'ouverture ψ comme le ferait le même compteur dans la goniomètrie de Schulz. Par contre l'échantillon n'est pas en position de Bragg-Brentano pour la deuxième raie de diffraction provenant des plans $(h_2k_2l_2)$ captée par le compteur C_2. Au cours de la rotation φ autour de la normale à l'échantillon Oz, les normales $[h_2k_2l_2]^*$ des plans $(h_2k_2l_2)$ sont situées sur un cône d'ouverture $\psi_2 \neq \psi$.

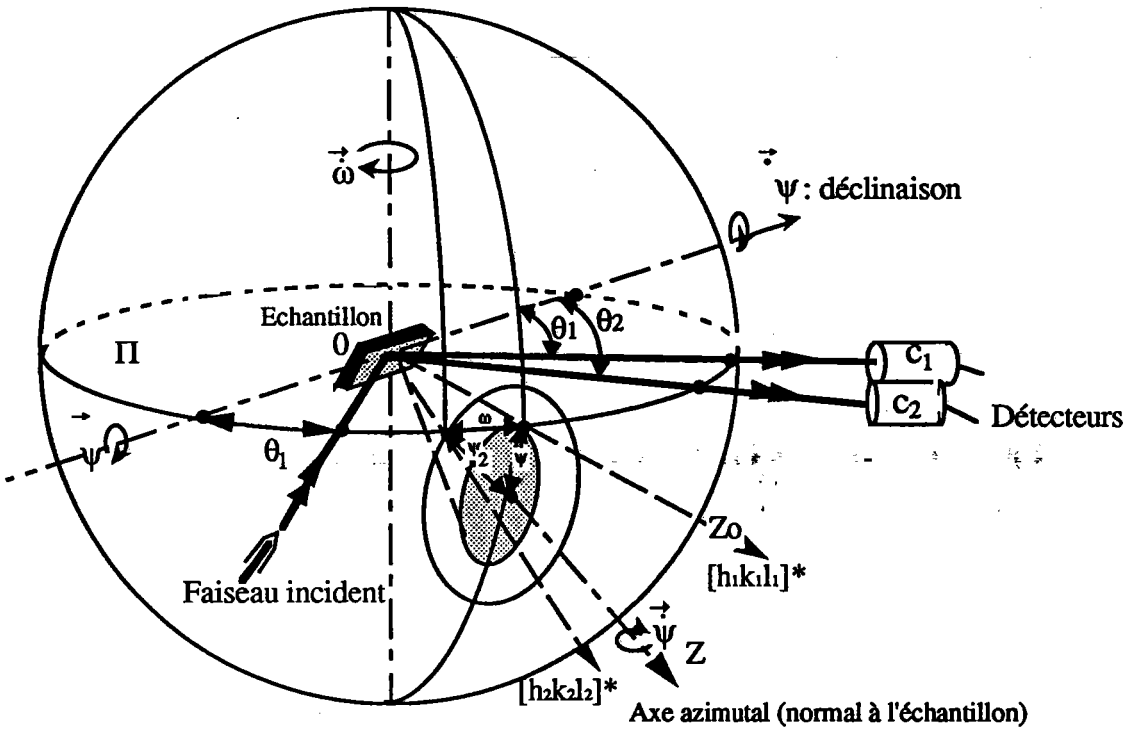


Figure II.10: *Le détecteur C_1 est monté en position de Bragg-Brentano, comme le cas de la figure I.8 et capte les plans $\{h_1k_1l_1\}$. Le détecteur C_2, qui est dans le plan Π, capte les plans $\{h_2k_2l_2\}$, Leurs normales $<h_2k_2l_2>$ sont dans le cône d'ouverture ψ_2 pendant la rotation φ*

Pour ψ=0 le cône d'ouverture ψ_2 se réduit à un cône d'ouverture $\omega=\theta_1-\theta_2$.

Au cours de la rotation ψ, l'angle ψ_2 ne fera que croître à partir de sa valeur minimale ω, ce qui conduit à une zone aveugle de rayon ω au centre de la FDP mesurée par le compteur C_2.

Nous emploierons principalement ce type de goniomètre et nous détaillerons son fonctionnement ultérieurement .

Les avantages de cette technique sont les suivants:

- mesure simultanée de plusieurs FDP (jusqu'à six figures)
- mesure simultanée du bruit de fond.
- prise en compte de la défocalisation au grande déclinaisons ψ, entraînant la possibilité de balayer la demi-sphère des pôles jusqu'à 80° voire 85°.

L' inconvénient est la présence d'une zone aveugle au centre de chaque figure de pôles non mesurée dans les conditions géométriques de Bragg-Brentano.

Cette zone aveugle a généralement un rayon ω faible. Il en résulte que l'information perdue est négligeable par rapport à celle qui est récupérée aux grands angles de déclinaison (ceci pourrait être visible dans le cas de couche isotrope). En effet le rapport de l'information perdue sur l'information gagnée varie comme le rapport des surfaces de la zone aveugle du centre et du bord de la demi-sphère des pôles.

2.7.4) Comparaison des techniques

Les surfaces balayées par ces trois méthodes ont été comparées. Les plans diffractants (111), (200) et (220) de l'Aluminium sont étudiés avec une anticathode de cuivre (λ=1,54Å). Les différentes valeurs des angles de Bragg et des zones aveugles sont données dans le tableau II.A. Les surfaces de la sphère des pôles participant à la diffraction et les durées d'acquisition des mesures sont données dans le tableau II.B.

(h k l)	θ°	|ω|°
(111)	19,25	3,13
(200)	22,38	0
(220)	32,59	10,21

Tableau II.A: *valeur absolue de la zone aveugle ω pour les plans (111) et (220) de l'Al..Le plan (200) est en position de géométrie de Bragg-Brentano.*

Nous remarquons que la méthode de Field et Merchant n'est pas adaptée à ce type d'échantillon (Aluminium), bien que dans les métaux les distances réticulaires soient généralement faibles, conduisant à de grands angles de diffraction ce qui devraient être favorable à cette technique. Nous remarquons également que l'aire des zones aveugles au centre des M.F.D.P. sont effectivement très faibles par rapport à l'aire du reste de la figure de pôles.

Pour obtenir les 3 figures de pôles corrigées du bruit de fond, la technique des MFDP est de loin la plus rapide.

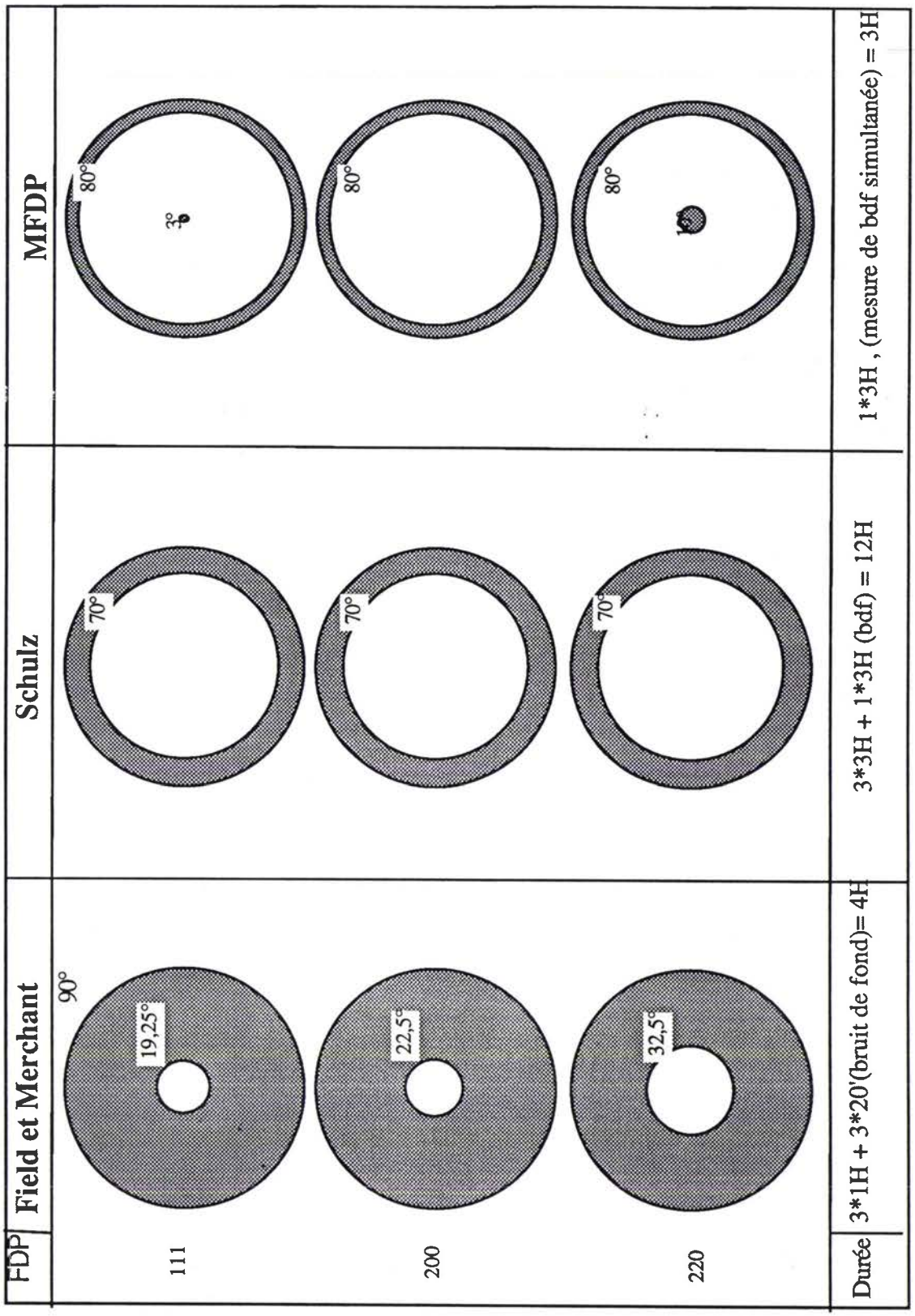


Tableau II.B: *comparaison des zones non mesurées et de la durée de mesure pour les trois méthodes. les zones non mesurées sont présentées en grisé sur les figures (■).*

2.8) Volume diffractant

2.8.1) Définition

Considérons un échantillon irradié par un faisceau parallèle de rayons X, monochromatique, de longueur d'onde λ. Lorsque l'angle d'incidence α est supérieur à l'angle critique (α_c) de la réflexion totale, la quasi-totalité du faisceau incident est transmise. Comme l'indice de réfraction n est voisin de 1, le faisceau transmis n'est presque pas dévié et reste confondu avec le faisceau incident ou faisceau direct.

La figure (II.11) représente schématiquement un faisceau de section S_0, arrivant sur un échantillon de forme quelconque. On peut remarquer que:

- le faisceau transmis est absorbé par le matériau , suivant la loi générale de l'absorption (Beer-Lambert):

$$I = I_0 e^{-\mu x}. \qquad [II-5]$$

où μ est le coefficient d'absorption linéaire et x , la distance parcourue dans le matériau.

- Une partie de ce faisceau diffracte.

- Chaque faisceau diffracté, également de longueur d'onde λ, est absorbé par le matériau selon la loi de Beer- Lambert.

En 1980, Hennig et son équipe /21, 22/ont essayé de montrer que l'absorption linéaire μ dans un matériau, dépendait de sa texture cristallographique et variait en fonction de la direction du chemin parcouru par les faisceaux incidents et diffractés dans la matière. Ce phénomène n'étant pas encore prouvé, nous avons donc considéré que le coefficient d'absorption linéaire est constant et isotrope quelle que soit la texture du matériau absorbant.

Soit $V_{\psi,\varphi}$ le volume irradié par le faisceau X incident, à la position (ψ,φ) de l'échantillon.

D'une manière générale, nous pouvons dire qu'un volume élémentaire isotrope **dV**, situé à la surface (absorption négligeable) diffracte une intensité

$$dI = i\, dV.$$

où : i :*intensité émise par un volume unitaire isotrope situé en surface,*
dV : *volume élémentaire participant à la diffraction.*

Lorsque l'échantillon est texturé

$$dI = i\, K_{\psi\varphi}\, dV \qquad [II\text{-}6]$$

où $K_{\psi\varphi}$ *est un facteur sans dimension , lié à l'orientation des cristallites dans le volume dV,*

Nous avons appelé ce facteur : facteur d'orientation.

Pour un volume dV le facteur $K_{\psi,\varphi}$ représente la densité, par rapport à un échantillon isotrope, des cristallites remplissant la condition de Bragg à la position (ψ,φ). Il en résulte que : $K_{\psi\varphi}=1$ pour un échantillon isotrope

$K_{\psi\varphi}\neq 1$ pour un échantillon texturé.

L'intensité élémentaire issue, d'un élément de volume dV, situé à une profondeur x de la surface, lorsque le matériau a un coefficient d'absorption μ est de la forme :

$$dI = i\, K_{\psi,\varphi} \exp(-\mu . d_{(\psi\varphi)})\, dV \qquad [II\text{-}7]$$

où $d_{(\psi,\varphi)}$ *est le chemin parcouru par les rayons X dans l'échantillon*

L'intensité totale diffractée par un échantillon isotrope ($K_{\psi,\varphi}=1$) s'écrit :

$$I_{\psi,\varphi} = i \int_{V_{\psi\varphi}} e^{-\mu d_{\psi\varphi}}\, dV \qquad [II\text{-}8]$$

Le volume diffractant pour une position (ψ,φ) donnée est défini par :

$$V_{d_{\psi\varphi}} = \int_{V_{\psi\varphi}} e^{-\mu d_{\psi\varphi}}\, dV \qquad [II\text{-}9]$$

C'est en fait le volume irradié $V_{\psi,\varphi}$ pondéré par l'absorption.

L'intensité diffractée est alors directement proportionnelle au volume diffractant $V_{d\psi\varphi}$

$$I_{\psi\varphi} = i\, V_{d\psi\varphi} \qquad [II\text{-}10]$$

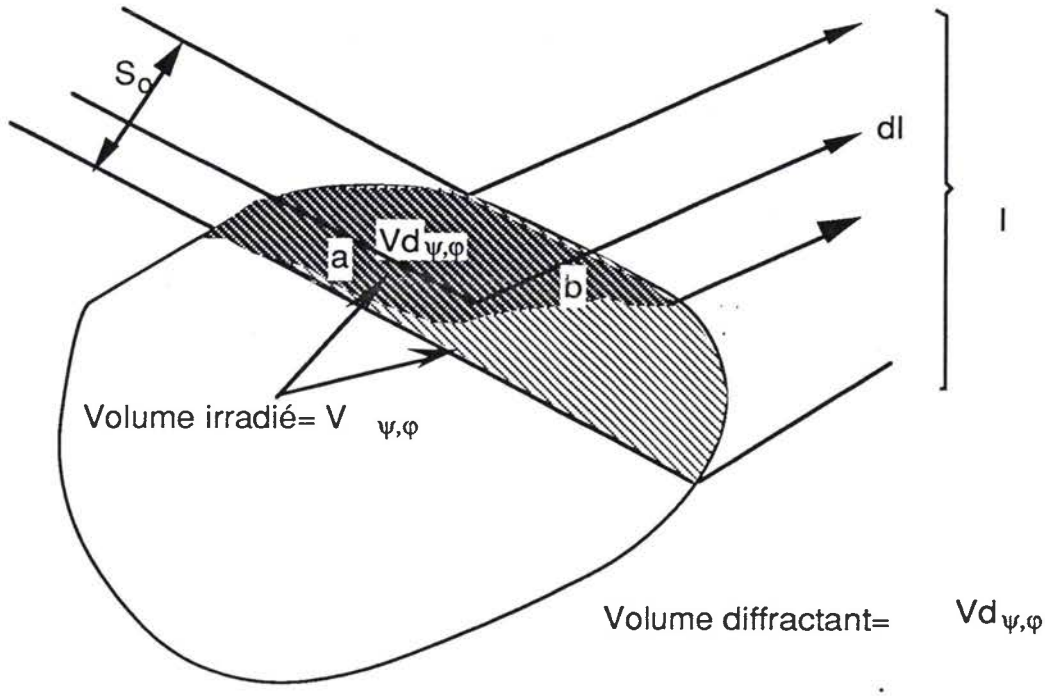


Figure II.11: *volume irradié et diffracté d'un échantillon de forme quelconque*

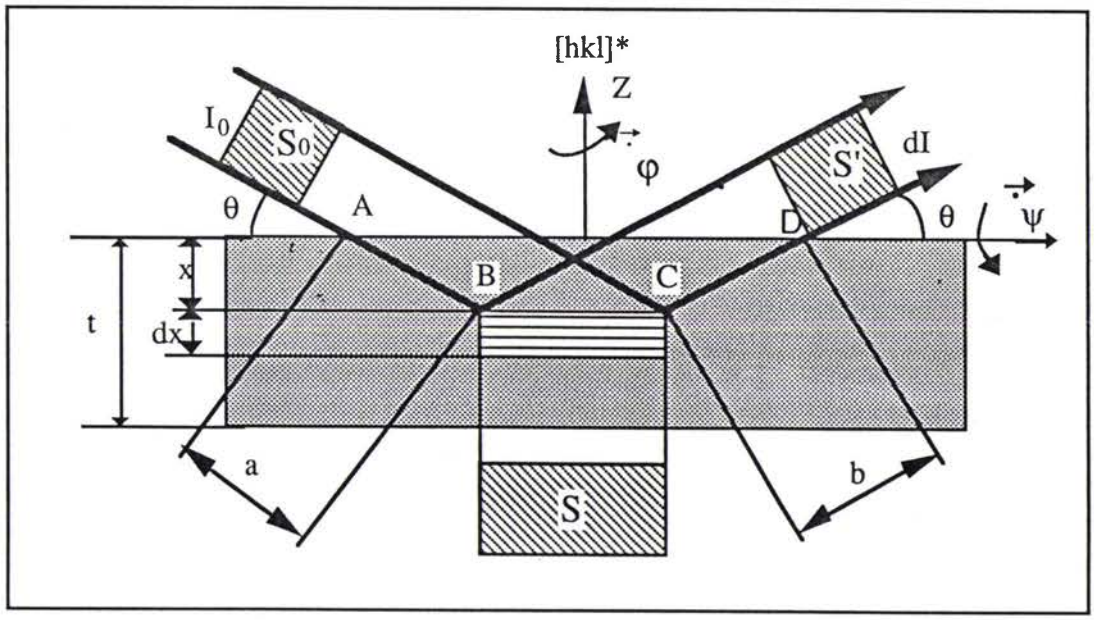


Figure II.12: *montage classique en Bragg-Brentano.*

2.8.2) Géométrie de Schulz

Soit un faisceau de rayons X faisant un angle d'incidence égal à l'angle de Bragg, avec la surface plane d'un échantillon massif. L'intensité dI diffractée par un volume dV peut se mettre sous la forme :

$$dI = i\, K_{\psi\varphi} e^{-\mu.a}\, dV . e^{-\mu.b}$$

Où a et b sont les distances parcourues respectivement par les faisceaux incident et diffracté dans la matière :

$$a = b = \frac{x}{\sin\theta \cos\psi}$$

et

[II-12]

$$dV = Sdx = \frac{S_0}{\sin\theta \cos\psi} dx$$

[II-13]

où

- *ψ est l'angle de déclinaison .*
- *S0 est la surface de la section du faisceau incident (cm^2).*
- *dV =S.dx est l'élément du volume irradié .*
- *dx est l'épaisseur de l'élément de volume V considéré.*

L'intensité totale diffractée, par un échantillon d'épaisseur infinie à la position (ψ,φ) et pour un angle de diffraction θ donné est :

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty} = i \int_0^{\infty} K_{\psi,\varphi} e^{-\mu d_{\psi,\varphi}} dV$$

[II-14]

où $d_{\psi,\varphi}$ = (a + b) est la distance parcourue par les rayons X dans l'échantillon à la position (ψ,φ).

En explicitant dV et $d_{\psi,\varphi}$, la relation précédente devient:

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty} = i. \frac{S_0}{\sin\theta.\cos\psi} \int_0^{\infty} K_{\psi,\varphi} \exp\left(\frac{-2\mu x}{\sin\theta.\cos\psi}\right) dx$$

[II-15]

A) Cas d'un échantillon isotrope

Pour un échantillon, isotrope, homogène, d'épaisseur infinie, $K_{\psi\varphi}= 1$, la relation([II.15] devient :

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty}= i\frac{S_0}{\sin\theta.\cos\psi}\int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-2\mu x}{\sin\theta.\cos\psi}\right) dx \qquad [II\text{-}16]$$

soit après intégration

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty}= i\frac{S_0}{2\mu} \qquad [II\text{-}17]$$

S_0 est exprimé en cm^2, μ en cm^{-1}, le rapport $S_0/2\mu$, exprimé en cm^3 , est constant et représente le volume diffractant Vd. Ce volume diffractant est le volume irradié pondéré par l'absorption.

Nous remarquons que l'intensité diffractée, par un échantillon massif isotrope et homogène, est inversement proportionnelle au coefficient d'absorption μ et indépendante de ψ et φ. Il en résulte, qu'en géométrie de Schulz, l'intensité diffractée par un échantillon isotrope est constante au cours du mouvement (ψ,φ) de l'échantillon car le volume diffractant est constant. On peut donc écrire l'équation [II.17] sous la façon suivante :

$$I_{\theta,\infty}= iV_d \quad \text{avec } V_d=\frac{S_0}{2\mu} \qquad [II\text{-}18]$$

Par contre le volume diffractant change en fonction des conditions expérimentales (taille du faisceau incident, longueur d'onde (λ) de la source de R.X utilisée, densité du matériau, plan réticulaire visé).

B) Cas d'un échantillon texturé

Plusieurs cas peuvent se présenter: la texture est soit homogène dans tout l'échantillon soit hétérogène. Dans ce dernier cas, on peut avoir:

- un gradient de texture dans l'épaisseur (cas de tôle par exemple)
- un gradient de texture dans la surface. (texture circulaire ou cylindrique dans la section droite des fils tréfilés)

- une variation plus ou moins complexe de la texture dans l'échantillon.

a) Texture homogène

Dans ce cas tous les éléments de volume, pour une position (ψ,φ) de l'échantillon, ont la même valeur $K_{\psi\varphi}$. Le terme constant $i.K_{\psi\varphi}$ peut être alors sorti de l'intégrale (équation [II-14]). L'intensité diffractée est alors de la forme :

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty} = i\, K_{\psi\varphi} \int_0^{\infty} \exp(-\mu d_{\psi\varphi})\, dv$$

[II-19]

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty} = i\, K_{\psi\varphi} \frac{S_0}{\sin\theta.\cos\psi} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-2\mu x}{\sin\theta.\cos\psi}\right) dx$$

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty} = i\, K_{\psi\varphi} \frac{S_0}{2\mu} = i\, K_{\psi\varphi}\, V_d$$

[II-20]

Les intensités, reportées sur une figure de pôle, sont alors directement proportionnelles au facteur d'orientation, car V_d est constant, comme nous l'avons vu précédement.

b) Texture hétérogène

Si l'échantillon présente, par exemple, une évolution de texture avec la profondeur, l'intensité diffractée dépendra de la localisation de l'élément de volume diffractant dV, dans la masse de l'échantillon. A une position (ψ,φ) donnée, les éléments de volume dV ont des facteurs d'orientation $K_{\psi,\varphi}$ différents, en fonction de la profondeur x. Le facteur d'orientation sera noté dans ce cas, $K_{\psi,\varphi,x}$. L'intensité diffractée est alors:

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty} = i \int_0^{\infty} K_{\psi,\varphi,x} \exp(-\mu d_{\psi\varphi})\, dv$$

[II-21]

Le coefficient $K_{\psi,\varphi,x}$ étant variable, ne peut être sorti de l'intégrale. La difficulté du problème est que l'intensité diffractée ne permet pas de localiser l'élément de volume qui diffracte. Certaines méthodes locales (EBSP: Electron Back Scattering Patterns) pourrait peut-être résoudre ce type de problème.

Néanmoins, une valeur moyenne $\overline{K_{\psi\varphi}}$ de $K_{\psi,\varphi,x}$ peut être définie à partir de la relation :

$$\overline{K_{\psi,\varphi}} = \frac{\int_{V_{\psi\varphi}} K_{\psi,\varphi,x} \exp(-\mu d_{\psi\varphi})\, dv}{\int_{V_{\psi\varphi}} \exp(-\mu d_{\psi\varphi})\, dv} \qquad [II\text{-}22]$$

La résolution de l'équation [II.21] conduit à l'expression de l'intensité diffractée:

$$I_{\theta,\psi,\varphi,\infty} = i\ \overline{K_{\psi,\varphi}}\ \frac{S_0}{2\mu} \qquad [II\text{-}23]$$

Nous pouvons donc traiter le problème comme si la texture était homogène dans tout l'échantillon. Cependant la valeur $\overline{K_{\psi,\varphi}}$ déduite de l'intensité n'est qu'une moyenne pondérée du facteur d'orientation. Cette valeur sera d'autant plus proche de la réalité que les variations $K_{\psi,\varphi,x}$ seront faibles, c'est à dire si $\frac{d(K_{\psi,\varphi,x})}{dx}$ représentant le gradient de texture est faible.

2.9) Echantillon d'épaisseur t

Soit une couche texturée homogène d'épaisseur (t) ayant un facteur d'orientation $K_{\psi,\varphi}$ constant.

L'intensité totale diffractée par cette couche est donnée par la relation :

$$I_{\theta,\psi,\varphi,t} = \frac{i\,S_0}{\sin\theta\cos\psi}\,K_{\psi,\varphi}\int_0^t \exp\left(\frac{-2\mu\,x}{\sin\theta\cos\psi}\right)dx$$

Soit après intégration :

$$I_{\theta,\psi,\varphi,t} = \frac{iS_0}{2\mu}K_{\psi,\varphi}\left[1-\exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta\cos\psi}\right)\right]$$

[II-24]

$I_{\theta,\psi,\varphi,t}$ est l'intensité recueillie par le compteur, pour un échantillon d'épaisseur t, observé dans une position (ψ,φ) de l'échantillon.

L'expression: $\frac{S_0}{2\mu}\left[1-\exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta\cos\psi}\right)\right]$ représente le volume diffractant à la position (ψ,φ). Ce volume diffractant est variable durant la mesure de la figure de pôles: il croit quand l'angle de déclinaison ψ augmente.

Le premier terme de cette expression correspond au volume diffractant V_d de l'échantillon ayant une épaisseur infinie, qui, comme nous l'avons vu précédemment, est constant. Le deuxième terme représente sa variation au cours de la mesure.

2.10) Correction d'intensité

Les mesures de texture étant basées sur les variations de l'intensité diffractée, nous devons supprimer impérativement toute variation provenant des évolutions du volume diffractant en cours de mesure.

Pour ramener l'intensité diffractée à un volume diffractant constant, nous avons choisi comme volume de référence le volume V_d.

L'intensité diffractée corrigée correspondant à ce volume de référence est:

$$I_{corr} = I_{mesurée} * \frac{1}{G(\theta,\psi,t)}$$

où $G(\theta,\psi,t)$ est le facteur de correction dont l'expression est:

$$G(\theta,\psi,t) = \left[1-\exp\left(\frac{-2\,\mu\,t}{\sin\theta\cos\psi}\right)\right]$$

[II-25]

Soit : $$I_{corr} = i.\ V_d.\ K_{\psi,\varphi}$$

Cette intensité corrigée correspond a celle d'un échantillon massif ayant la même distribution des orientations que la couche observée.

La fonction $G(\theta,\psi,t)$ représente le rapport du volume diffractant $V_{d(\psi\varphi)}$ par le volume V_d. Elle représente également le rapport de l'intensité mesurée par l'intensité corrigée: $\frac{I_{mesurée}}{I_{corrigée}}$

A titre d'exemple, nous avons tracé, pour les plans (111) de l'aluminium observés avec la radiation Kα du Cobalt, le rapport $G(\theta,\psi,t)$ en fonction d'une part de la déclinaison ψ (fig.II.13) et d'autre part de l'épaisseur (fig.II.14).

A partir de ces courbes, nous pouvons remarquer:

- que le bord de la figure de pôles mesurée est amplifiée par rapport au centre (fig.II.13). Il est donc obligatoire de corriger l'intensité des figures de pôles.
- qu'il est nécessaire d'utiliser un échantillon de grande épaisseur pour recueillir le maximum d'intensité diffractée. L'examen de la variation de l'intensité en fonction de l'épaisseur t (fig. II.14), nous conduit à prendre en considération, non plus l'épaisseur totale de l'échantillon mais une épaisseur utile, définie à partir d'un certain pourcentage de l'intensité maximale diffractée (98%, par exemple). Ainsi sur l'exemple présenté une couche de 35 µm d'aluminium observée avec la radiation du cobalt peut-être considérée comme ayant une épaisseur infinie.
- que pour de très faibles épaisseurs (t≈1 micron) l'intensité recueillie est environ 10 fois plus faible que celle d'un échantillon massif. Cette intensité sera environ 100 fois plus faible pour une épaisseur de 1000Å.

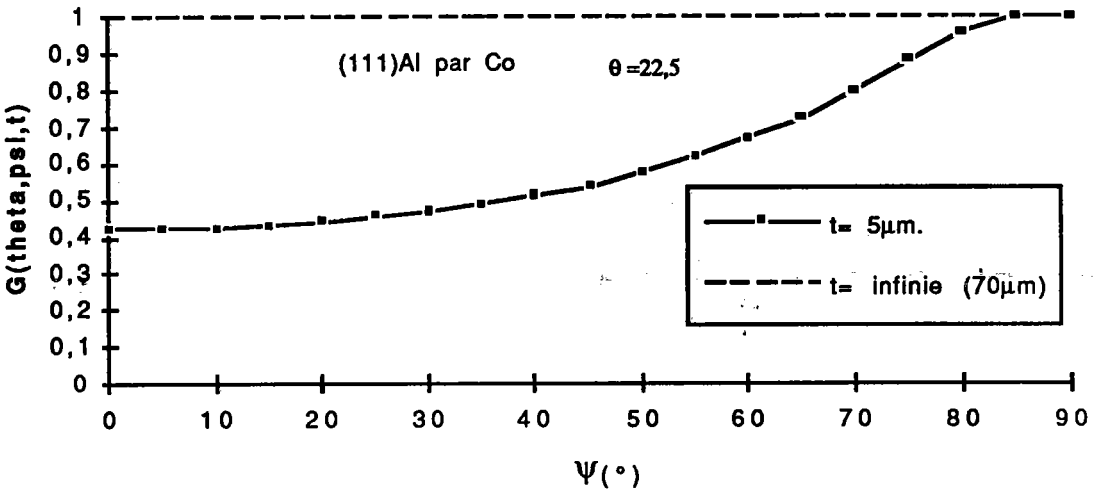


Figure II.13: *la variation du rapport $G(\theta,\psi,t)$ en fonction de la déclinaison ψ*

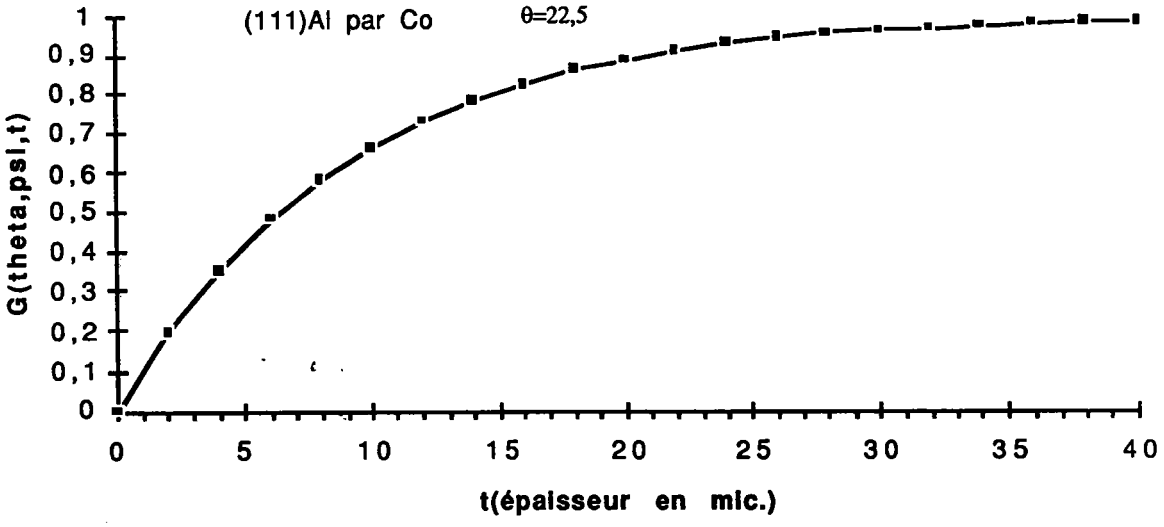


Figure II.14: *la variation du rapport $G(\theta,\psi,t)$ en fonction de l'épaisseur t*

Conclusion

Nous avons vu que parmi les méthodes d'analyse de texture, celle des multi-figures de pôles avait les meilleures performances. Cependant, pour comparer les textures déduites des figures de pôles obtenues par diffraction des R.X, il est nécessaire d'apporter des corrections aux intensités mesurées. Ces corrections ont pour but de ramener le volume du matériau participant à la diffraction à un volume constant, quelles que soient les conditions expérimentales et l'épaisseur de l'échantillon étudié.

Dans le prochain chapitre, nous présentons une technique de goniométrie, sous faible incidence permettant d'augmenter le volume diffractant notamment dans le cas des couches de faible épaisseur.

[1] Schulz, J. Appl. Phys. (1949), **20**, 1033

[2] Field et Merchant, J. Appl. Phys., (1949), **20**, 741

[3] D. Ruer, R. Baro, J. Appl. Cryst. (1971), **4**, 321

[4] A. Vadon, D. Ruer, R. Baro, J. Texture, (1974), **1**, 195.

[5] G. B. Harris, Phil. Mag., (1952),VII, **43**, 113-123.

[6] C. M. Mitchell and J. F. Rowland, Acta Metall., (1954), **2**, 559.

[7] L. K. Jetter, C. J. Mc Hargue, R.O. Williams, J. Appl. Phys., (1956), **27**, 368.

[8] H. J. Bunge, Monatsb.Deutsh Akad. Wissensh. Berlin, **1, 27**, 400, (1958) et, 3, 97,(1959)

[9] R. J. Roe, J. Appl. phys., (1965), **36**, 2024.

[10] W. Voigt, lehbuch der Kristallphysic, Nachdruck, 1. Aufl., Teubner, Berlin , Leipzig (1928)

[11] A. Reuss, Z. Angew, Math. Mec., (1929), 48-81.

[12] G. I. Taylor, J. Inst. Metals, (1938), **62**, 307.

[13] M. Berveiller, Thèse d'état, (1978), Université de Paris XIII

[14] H. J. Bunge, C. Esling, quantitative texture analysis, D. G. M., Dherürsel (1982).

[15] R. J. Roe, J. Appl. Phys. (1966) **37**, 2069.

[16] R. O. Williams, J. Appl. Phys., (1968), **39**, 4329

[17] D. Ruer, méthode vectorielle d'analyse de la texture, thèse d'état, Université de Metz (1976).

[18] D. Ruer, Baro , J. Appl. Cryst. (1977), **10**, 458-464.

[19] A. Vadon, thèse d'état, université de Metz (1981).

[20] J. J. Heizmann, C. Laruelle, A. Vadon J. Appl. Crys. (1986), **19**, 467-472

[21] K. Hennig, Phys. Stat. Sol. (a) **62** , K57 (1980)

[22] K. Hennig, A. Mücklich, M. Betzl, Adw der DDR, Preprint ZFK-424 (1980)

CHAPITRE III

GEOMETRIE DE DIFFRACTION SOUS FAIBLE INCIDENCE

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les films minces ont un pouvoir diffractant faible, du fait que le volume participant à la diffraction est trop petit pour donner une information importante.

Nous proposons dans ce chapitre une méthode d'examen qui augmente le volume diffractant. Nous présentons tout d'abord la géométrie de cette méthode appelée "faible incidence" appliquée aux échantillons massifs. Nous étudierons les corrections d'intensité, de localisation de l'information qu'elle implique et nous rechercherons ses limites d'application.

Nous appliquerons par la suite cette méthode au calcul de l'intensité diffractée par des couches minces. En effet le seul moyen géométrique d'augmenter le volume diffractant d'un échantillon plan d'épaisseur faible et d'accroître la surface irradiée.

3.1) Géométrie de diffraction sous faible incidence

Dans ce type de montage l'angle du faisceau X incident est inférieur à l'angle de Bragg ($\alpha<\theta$). Dans ce cas:

- les chemins parcourus par les faisceaux diffracté et incident sont très différents de ceux correspondant à la méthode de Schulz.
- les plans diffractants ne sont plus parallèles à la surface de l'échantillon et leurs normales ne sont plus confondues avec la normale OZ_0 de l'échantillon, quand $\psi=0$, comme c'est le cas dans la géométrie de Schulz.

Dans cette nouvelle géométrie, pour une position angulaire (ψ,φ) du goniomètre, le compteur fixé à la position 2θ par rapport au faisceau incident, enregistre l'intensité des plans diffractants dont les normales [hkl]*, situées dans le plan d'incidence, sont la bissectrice de l'angle $(\pi-2\theta)$. Les coordonnées de ces normales dans le repère lié a l'échantillon sont ψ_2 et $\varphi_2= \varphi+\Delta\varphi$.(fig.III.1). Cette géométrie est un cas particulier de la géométrie des multifigures de pôles, développée au laboratoire.

Ces deux phénomènes vont conduire d'une part à des formes des pics diffractés différentes de celles obtenues par la méthode classique de Schulz et d'autre part à viser des plans réticulaires localisés à des positions différentes de celles de Schulz.

Nous aurons donc deux types de corrections à effectuer:

- des corrections d'intensité.
- des corrections de localisation.

Nous aurons également à prendre en considération les variations géométriques de la forme du faisceau.

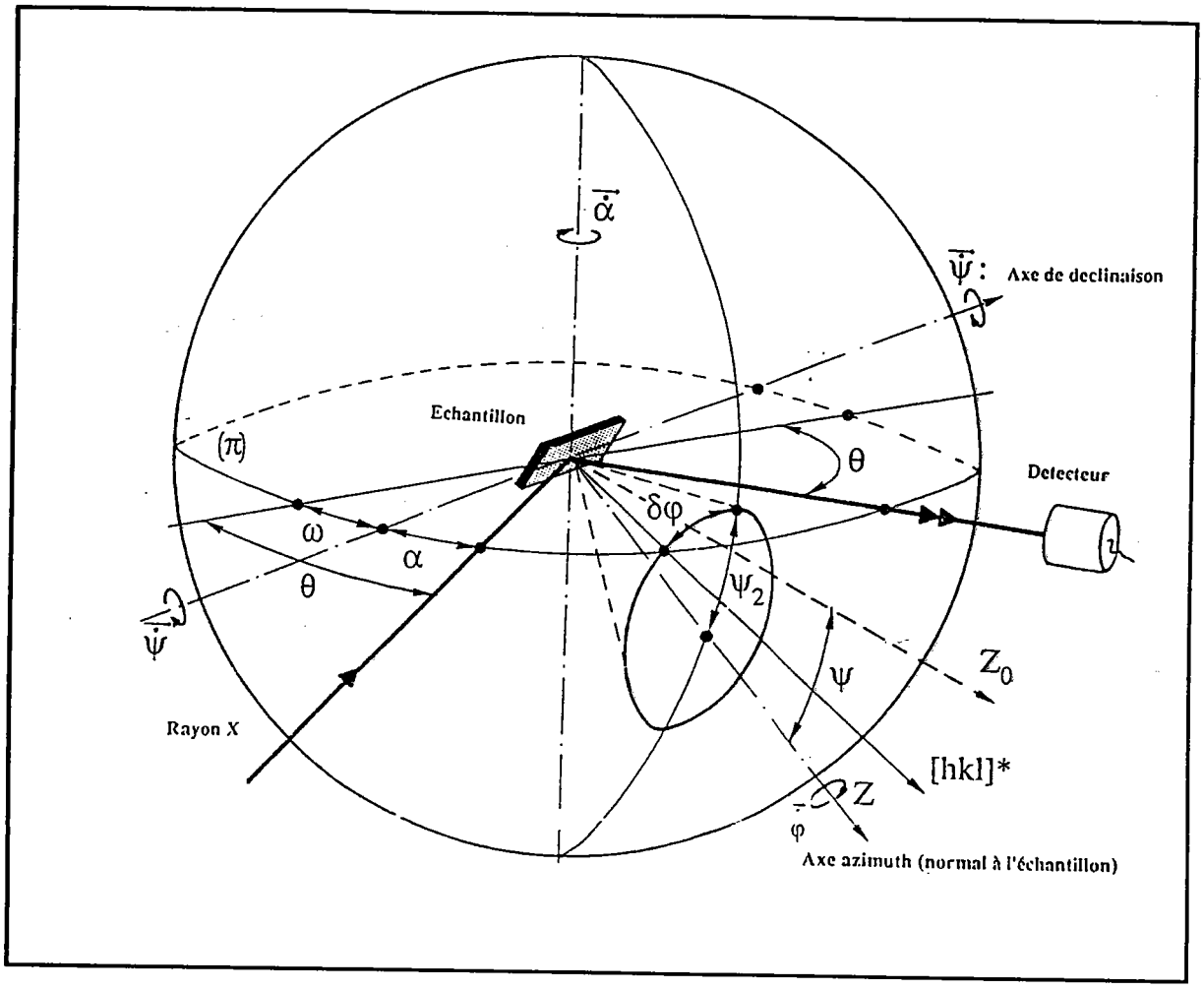


Figure III.1: *pour des angles (ψ,φ) du goniomètre, le compteur détecte tous les plans qui ont les normales [hkl]* a une position localisée par deux angles* ψ_2 *et* $\varphi_2 = \varphi + \Delta\varphi$

3.1.1) Intensité diffractée:

3.1.1.1) Généralités:

Soient :

- α, l'angle choisi entre le faisceau incident des rayons X et la surface de l'échantillon à ψ=0, (α<θ),

- θ, l'angle de Bragg de diffraction de la famille des plans {hkl},

- S_0, la surface initiale du faisceau incident,

- β, l'angle entre le faisceau diffracté et la surface de l'échantillon à ψ=0, (β= 2θ–α),
- ψ, l'angle de déclinaison.

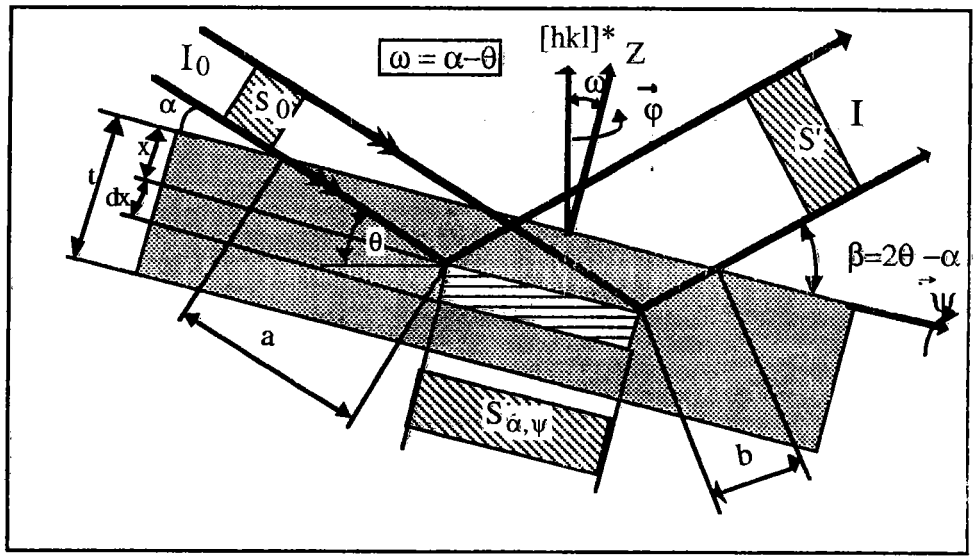


Figure III.2 : *géométrie de diffraction sous faible incidence.*

Pour atteindre un élément de volume dV, situé à une profondeur x dans l'échantillon, le faisceau incident parcourt une distance **a** (fig.III.2) telle que:

$$a = \frac{x}{\sin\alpha \cos\psi}$$

[III-1]

De même le faisceau diffracté provenant de l'élément dV parcourt une distance **b** dans l'échantillon telle que:

$$b = \frac{x}{\sin\beta \cos\psi} = \frac{x}{\sin(2\theta - \alpha) \cos\psi}$$

[III-2]

La surface irradiée à une position ψ a pour valeur :

$$S_{\alpha,\psi} = \frac{S_0}{\sin\alpha \cos\psi}$$

[III-3]

Cette surface augmente très fortement quand les angles d'incidence sont petits, et que les angles de déclinaison sont grands.

La figure (III.3), représente la variation du rapport $S_{\alpha,\psi}/S_0$ en fonction de l'angle d'incidence. Nous pouvons remarquer, par exemple, que la surface irradiée est environ 30 fois plus grande que la surface du faisceau incident pour un angle de déclinaison $\psi = 70°$ et un angle d'incidence α égal à 6°.

Il en découle que les échantillons à observer sous faible incidence doivent posséder une surface relativement importante par rapport à la surface de la section droite du faisceau.

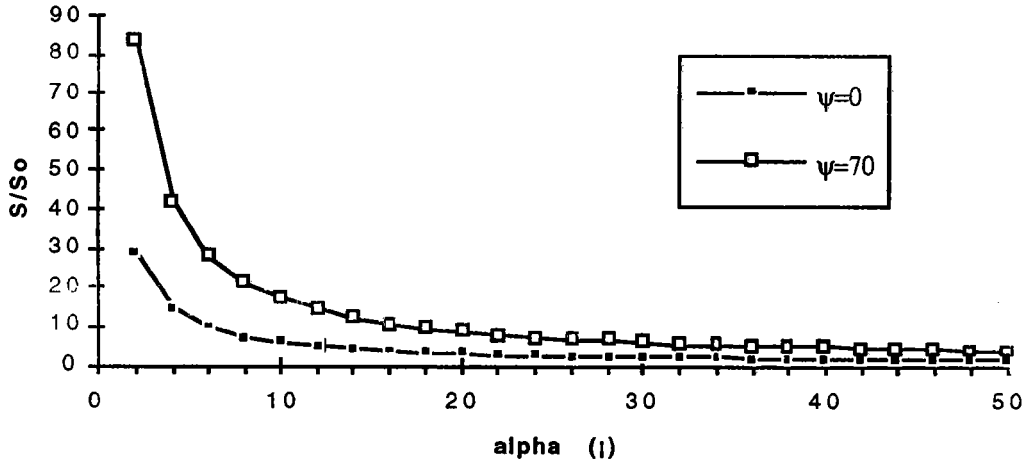


Figure III.3: *variation du rapport $S_{\alpha,\psi}/S_0$ en fonction de l'incidence α*

3.1.1.2) Cas d'un échantillon isotrope

Chaque élément dV possède le même facteur d'orientation ($K(\psi,\varphi) = 1$) quelle que soit la position de l'échantillon.

L'intensité élémentaire mesurée pour une position (α,ψ) de l'échantillon devient, d'après l'équation [II-11] en tenant compte de (III.1), (III.2) et (III.3)

$$dI = i \frac{S_0}{\sin\alpha \cos\psi} \cdot \exp\left(\frac{-\mu x}{\cos\psi}\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)}\right)\right) dx$$

[III-4]

Posons :

$$N(\alpha,\psi) = \frac{\cos\psi}{\mu\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)}$$

[III-5]

Le terme [III.5] caractérise la profondeur de pénétration des rayons X pour une famille de plan{hkl} d'un matériau, observé à une position (α, ψ).

L' expression [III-4] devient alors :

$$dI = i \cdot \frac{S_0}{\sin\alpha \cos\psi} \cdot \exp\left(\frac{-x}{N(\alpha,\psi)}\right) dx$$

[III-6]

Pour un échantillon massif (x= ∞), l'intégrale de cette intensité élémentaire s'écrit:

$$I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty} = \int_0^{\infty} dI = \frac{iS_0}{2\mu}\left(1 - \frac{\tan(\alpha-\theta)}{\tan\theta}\right)$$

[III-7]

D'après la relation II.17, cette expression peut se mettre sous la forme:

$$\frac{I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty}}{I_{\theta,\psi,\varphi,\infty}} = \left(1 - \frac{\tan\omega}{\tan\theta}\right) \quad \text{avec } \omega = (\alpha - \theta)$$

[III-8]

Le terme **(1-tanω/tanθ)** représente la variation du volume diffractant par rapport au volume diffractant de référence qui, rappelons le, est le volume diffractant d'un échantillon massif observé dans la géométrie classique de Bragg-Brentano.

Cette expression permet de corriger l'intensité due à la technique de diffraction sous faible incidence par rapport à la géométrie de Bragg-Brentano.

La figure III.4, illustre cet effet pour les plans (110) de Fer isotrope. A une trés faible incidence $\omega = -\theta$ (c'est à dire $\alpha = 0$), le rapport d'intensité est égal **2**, alors qu'il est nul quand $\omega = \theta$ (c'est à dire $\alpha = 2\theta$ (trés forte incidence)). Pour $\omega = 0$ ($\alpha=\theta$), on

retrouve un rapport de 1.

Il y a un bon accord entre la courbe théorique et les points expérimentaux comme l'a montré Heizmann et son équipe, 1989 /1/.

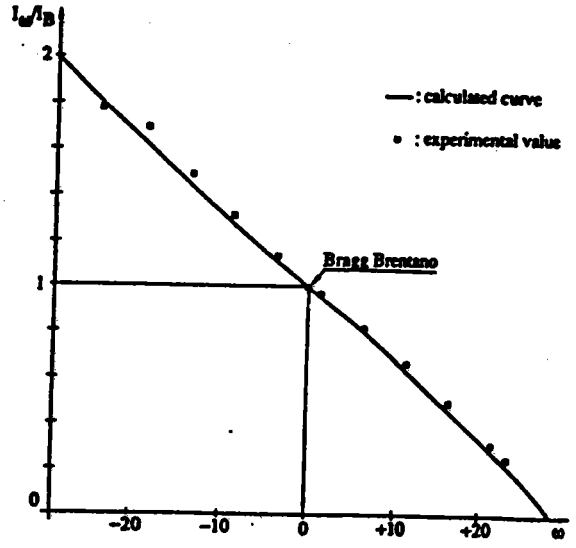


Figure III.4: *rapport d'intensités diffractées I_ω/I_θ du plan (110) d'un échantillon de fer isotrope en fonction de l'angle ω.*

3.1.1.3) Cas d'un échantillon texturé

Nous avons montré pour une position (ψ,φ), (équ. [II.22]) que le facteur de texture moyen $\overline{K_{\psi,\varphi}}$, pouvait être considéré comme constant pour une position (ψ, φ). Dans ce cas l'équation [III-7] devient:

$$I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty} = i\,\overline{K_{\psi,\varphi}}\,\frac{S_0}{2\mu}\left(1 - \frac{\tan\omega}{\tan\theta}\right) \qquad \text{[III-9]}$$

Il faut noter que l'incidence faible permet surtout d'obtenir des informations sur la position des cristallites, situés dans une faible épaisseur en dessous de la surface (Arnaud/2/, Brunel /3/ et Segmuller et son équipe /4/). Il serait donc possible de mesurer, en un même lieu de la figure de pôles (ψ,φ), l'intensité diffractée par les

plans situés à différentes profondeurs de l'échantillon en faisant simplement varier l'angle d'incidence.

3.1.2) Phénomène de perte d'information et élargissement de raie de diffraction

Plusieurs facteurs de réglage peuvent influer sur les informations reçues par le compteur lors d'une mesure:

- la perte d'intensité qui peut être provoquée par un échantillon mal réglé ou de dimension géométrique insuffisante (Couterne & Cizeron, 1971 /5/, Tenckhof, 1971 /6/)
- l'élargissement de la raie de diffraction dû à:
  - la non focalisation du faisceau diffracté sur le compteur pour des géométries différentes de celle de Bragg-Brentano (Tidu /7/).
  - la variation de la section du faisceau diffracté en fonction des mouvements appliqués à l'échantillon (α,ψ) (Couterne & Cizeron)

L'influence de ces deux derniers points est inévitable, mais la connaissance des limites de l'élargissement facilite le choix des conditions expérimentales de mesure.

3.1.2.1) Perte d'information due aux dimensions géométriques de l'échantillon

La variation de la forme de la surface irradiée sur l'échantillon, par le faisceau de rayons X incident, est une fonction de l'angle d'incidence α et la déclinaison ψ (fig.III.5).

Soient respectivement h et l la hauteur et la largeur réelles du faisceau rectangulaire, de section S_0, des rayons X délimitées par le diaphragme du collimateur du goniomètre de texture.

Ce faisceau considéré comme parallèle, irradie la surface $S_{\alpha,\psi}$ (éq. [III-3]) de l'échantillon.

Cette surface est un parallélogramme dont l'un des côtés est $l/\sin\alpha$ et de hauteur $h/\cos\psi$. La grande diagonale de ce parallélogramme est définie par :

$$D=\sqrt{\left(\frac{h.\tan\psi}{\tan\alpha}+\frac{l}{\sin\alpha}\right)^2+\left(\frac{h}{\cos\psi}\right)^2} \qquad \text{[III-10]}$$

Cette diagonale varie en fonction de l'incidence et de la déclinaison comme le montre la figure III.6

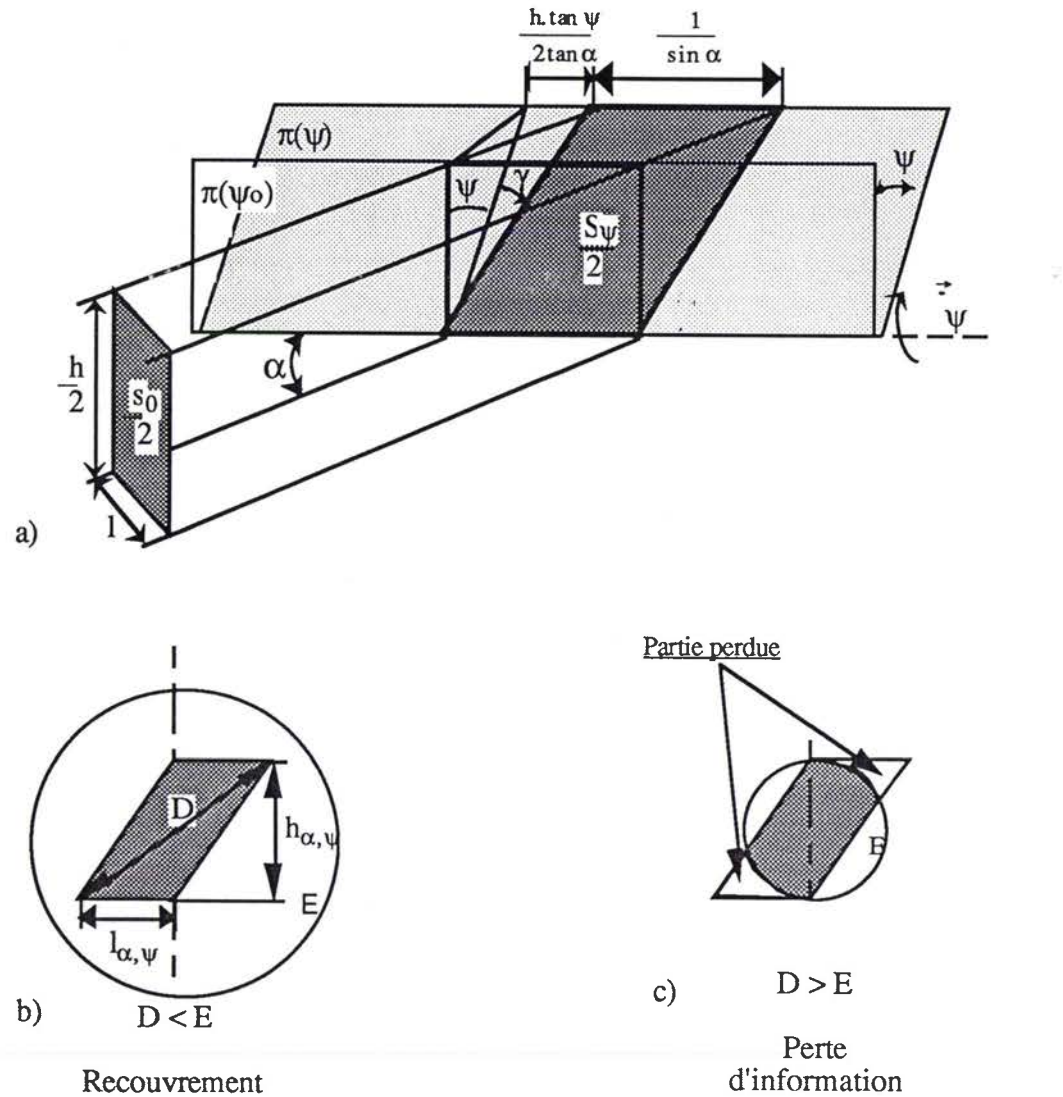


Figure III.5: *variation de la forme du faisceau sur le plan de l'échantillon. S_0 est la section à la sortie du collimateur, S_ψ est la surface irradiée sur le plan de l'échantillon par le faisceau incident à une déclinaison ψ, et sous un angle d'incidence α.*

Ainsi pour un échantillon circulaire ayant, par exemple, un diamètre supérieur à la grande diagonale de la surface irradiée, le compteur reçoit toutes les informations diffractées par l'échantillon (fig.III.5.b). Par contre dans le cas où le diamètre est inférieur à la grande diagonale (fig.III.5.c), l'échantillon n'intercepte pas tout le faisceau incident et l'on observe alors une chute d'intensité faussant les mesures.

En faible incidence il faut donc veiller à ce que la taille de l'échantillon soit compatible avec les conditions expérimentales (section du faisceau, angle d'incidence et déclinaison limite souhaitée).

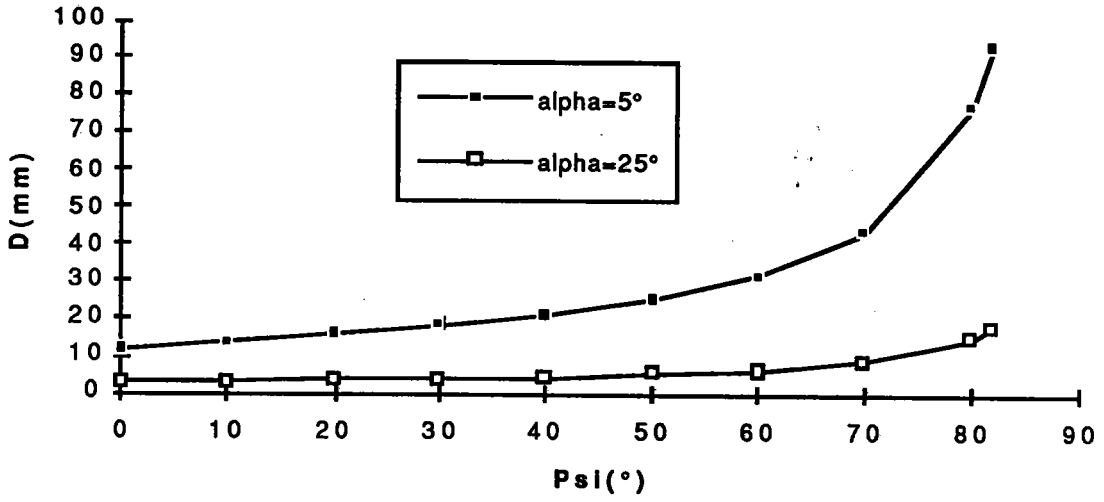


Figure III.6: *variation de la grande diagonale(D) du faisceau des R.X en fonction* (α,ψ) *pour* $l=h=1mm$.

3.1.2.2) Elargissement des raies de diffraction

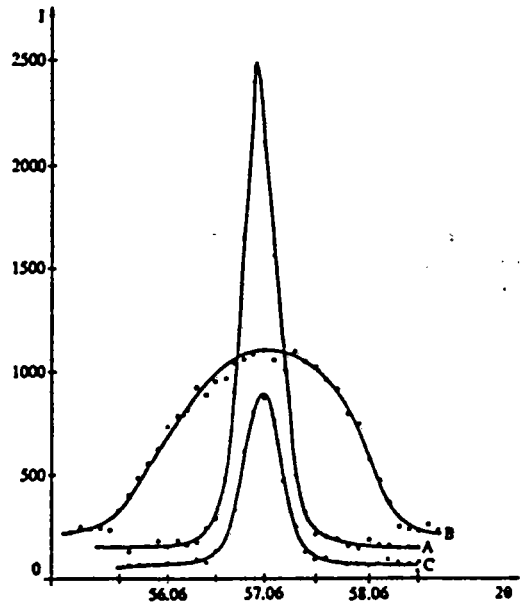
L'utilisation de la faible incidence entraîne, d'une part une augmentation de l'intensité diffractée et d'autre part un élargissement de la raie de diffraction comme nous pouvons l'observer sur la figure (III.2).

Heizmann et ses collaborateurs ont étudié ce phénomène avec un goniomètre de texture possédant un détecteur à scintillations diaphragmé par une fente de 0,3 mm (0,11° d'ouverture angulaire).

Ces auteurs ont utilisé un échantillon massif isotrope constitué d'une poudre de fer, composée de grains sphériques de 3µm de diamètre, compactée sous une pression de 8 tonnes.

Les résultats de leurs expériences sont reportées sur la figure (III.7). On remarque un élargissement important des pics de diffraction pour les faibles incidences. L'intensité de ces pics (intégrale corrigée du bruit de fond), déjà présentée figure (III.4), croit au fur et à mesure que l'angle d'incidence décroît et suit parfaitement la loi

théorique de variation du volume diffractant. Bien qu'il y ait accroissement de l'intensité aux faibles incidences, on observe que le bruit de fond augmente dans des proportions équivalentes. Ceci est normal car le bruit de fond, dû principalement à la fluorescence X, est aussi proportionnel au volume diffractant.



A: En Bragg-Brentano (α=28,53°)
B: Faible incidence (α =10°)
C: Forte incidence (α= 47,06)

Figure III.7: *Elargissement de la raie de diffraction. Plan (110) d'un échantillon de Fer isotrope, mesuré en effectuant un balayage autour de 2θ à (ψ=0°), lorsque l'échantillon est fixe (ω=0°).*

Cet élargissement peut devenir indésirable lorsque l'intensité diffractée est faible. En effet lorsque la raie de diffraction devient trop large, sa hauteur diminue et nous ne sommes plus dans les conditions convenables du rapport signal/ bruit pour effectuer des mesures précises d'intensité.

Il est donc nécessaire de connaître les causes d'élargissement pour pouvoir y remédier, dans la mesure du possible.

L'élargissement du faisceau diffracté peut provenir de:

a) la focalisation (ou non focalisation) du faisceau diffracté en dehors de la partie sensible du détecteur.

b) l'augmentation de la surface irradiée de l'échantillon.

3.1.2.2.1) Elargissement du pic dû à la non focalisation du faisceau diffracté

Le faisceau incident est en général légèrement divergent. Pour un échantillon plan les conditions de focalisation approchées sont obtenues lorsque l'on utilise la géométrie de Bragg-Brentano ($\alpha=\beta=\theta$). Dans cette géométrie, le foyer de la source R.X est placé sur le cercle goniométrique dont le rayon est défini par la distance détecteur-échantillon (généralement fixe). Le mouvement θ de l'échantillon et 2θ du détecteur font que le foyer des rayons diffractés se situe à l'intersection du cercle goniométrique et du cercle de focalisation (fig.III.8.a).

Par contre dans une géométrie différente $\alpha\neq\theta$ le foyer des rayons diffractés est en avant du compteur pour les fortes incidences et en arrière du compteur pour les faibles incidences. La figure III.8.b présente le montage goniométrique utilisé sur notre goniomètre, équipé d'un détecteur courbe de type gazeux à lame de localisation spatiale (INEL CPS 120) (Ballon et son équipe, 1983 /8/, Heizmann et son équipe, 1986/9/).

Le rayon du cercle goniométrique est défini par le rayon du compteur courbe (250mm).

Le goniomètre est équipé d'un monochromateur avant-plan (graphite) monté en géométrie focalisante de Bragg-Brentano.

D'après la figure III.8.b, on remarque que l'élargissement est minimum pour $2\theta=2\alpha$ (Bragg-Brentano). Cet élargissement passe par un maximum pour $2\theta=\pi/2+\alpha$.

On trouvera dans la thèse de Tidu, 1990, le développement théorique de l'élargissement en fonction de l'incidence α et de l'angle θ. Cet élargissement, exprimé par $\Delta 2\theta$, est donné par la relation :

$$\Delta 2\theta = \frac{2e}{R} \cdot \sin(\theta - \alpha) \cdot \cos\theta \qquad \text{[III-11]}$$

avec

R: *le rayon du compteur par rapport au centre du porte échantillon.*

e: *largeur maxi du faisceau sur l'échantillon.*

$\Delta 2\theta$: largeur de la raie de diffraction sur le compteur due à la non focalisation.

α : *angle d'incidence.*

Cette fonction passe par un minimum pour $\theta=\alpha$ et un maximum pour $\theta=\pi/4+\alpha/2$.

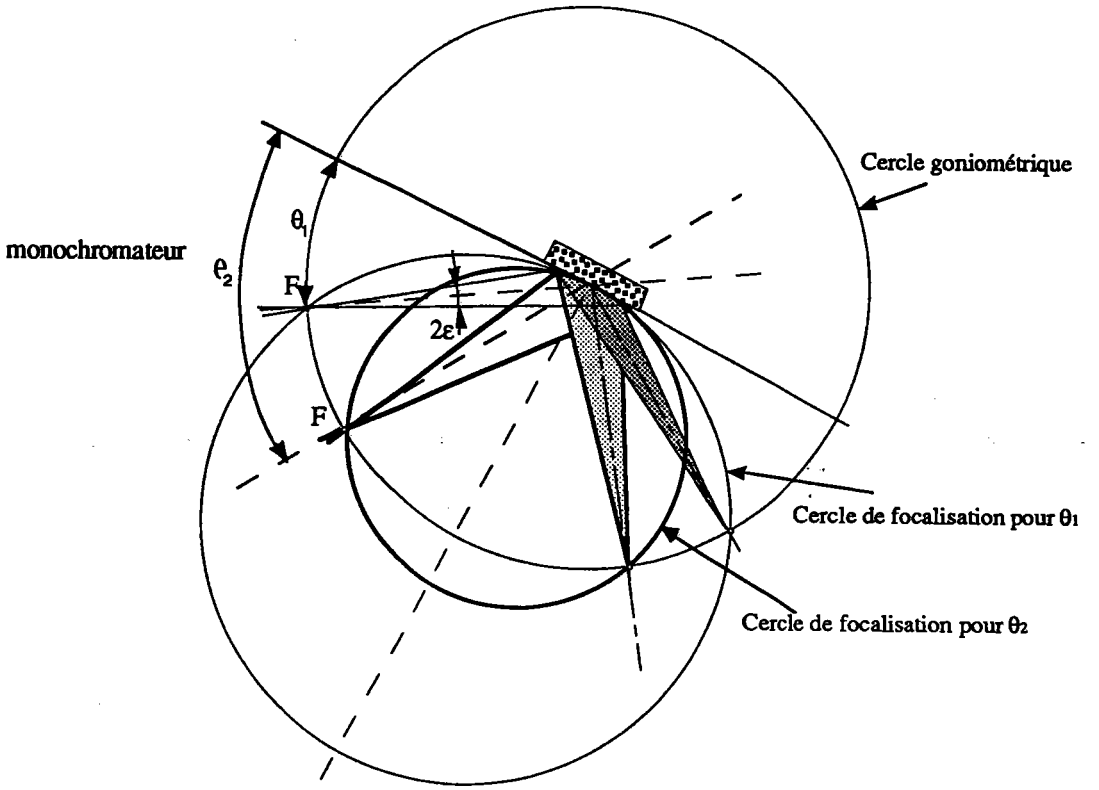
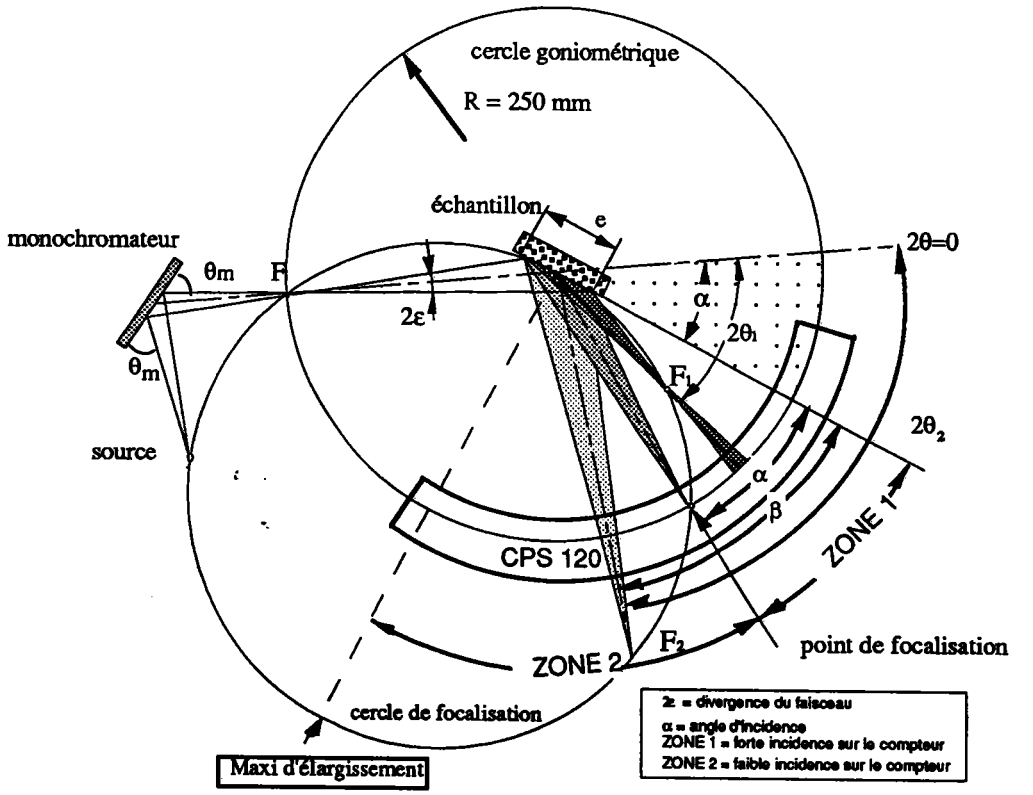


Figure III.8.a: *géométrie focalisante de Bragg-Brentano*



F = foyer des faisceaux incidents
F1,F2 =foyer des faisceaux diffractés

Figure III.8.b: *géométrie des faisceaux sur notre goniomètre.*

3.1.2.2.2) Elargissement dû à la surface irradiée

Nous avons vu que la surface irradiée évolue fortement lorsque l'échantillon se déplace devant le faisceau incident et par conséquent la section du faisceau diffracté s'élargie (Couterne & Cizeron,1971; Tenckhof, 1970; Feng /10/).

Pour traiter facilement le problème d'élargissement du faisceau diffracté sur le compteur, provoqué par la surface irradiée évolutive de l'échantillon, nous considérons que le faisceau incident est constitué d'un ensemble de faisceaux parallèles. Les deux premiers chercheurs ont étudié ce problème dans le cas de la géométrie de Schulz en utilisant un détecteur classique, Heizmann et Laruelle, dans le cas des multifigures en utilisant le détecteur courbe CPS120.

Tout faisceau convergent conduira à un élargissement plus faible (X), dans le cas de la faible incidence, comme nous pouvons le voir sur le schéma présenté figure (III.9). Le faisceau parallèle constitue, donc, la limite supérieure de l'élargissement dû à la surface irradiée.

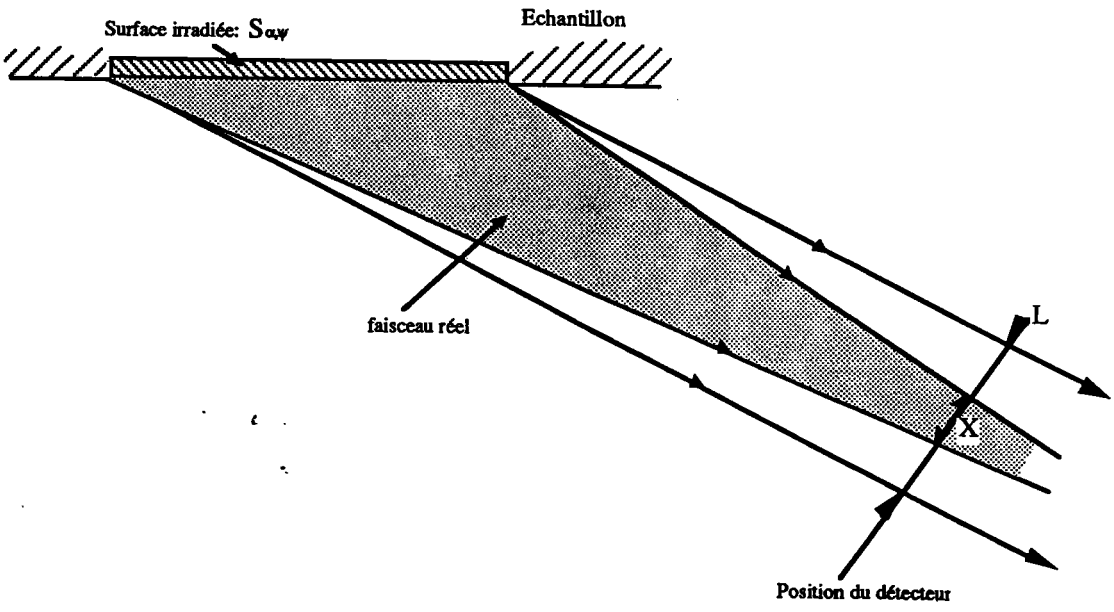


Figure III.9: *schéma représentant la section du faisceau diffracté réel convergent compris dans la section du faisceau théorique parallèle.*

A) Détermination de l'élargissement

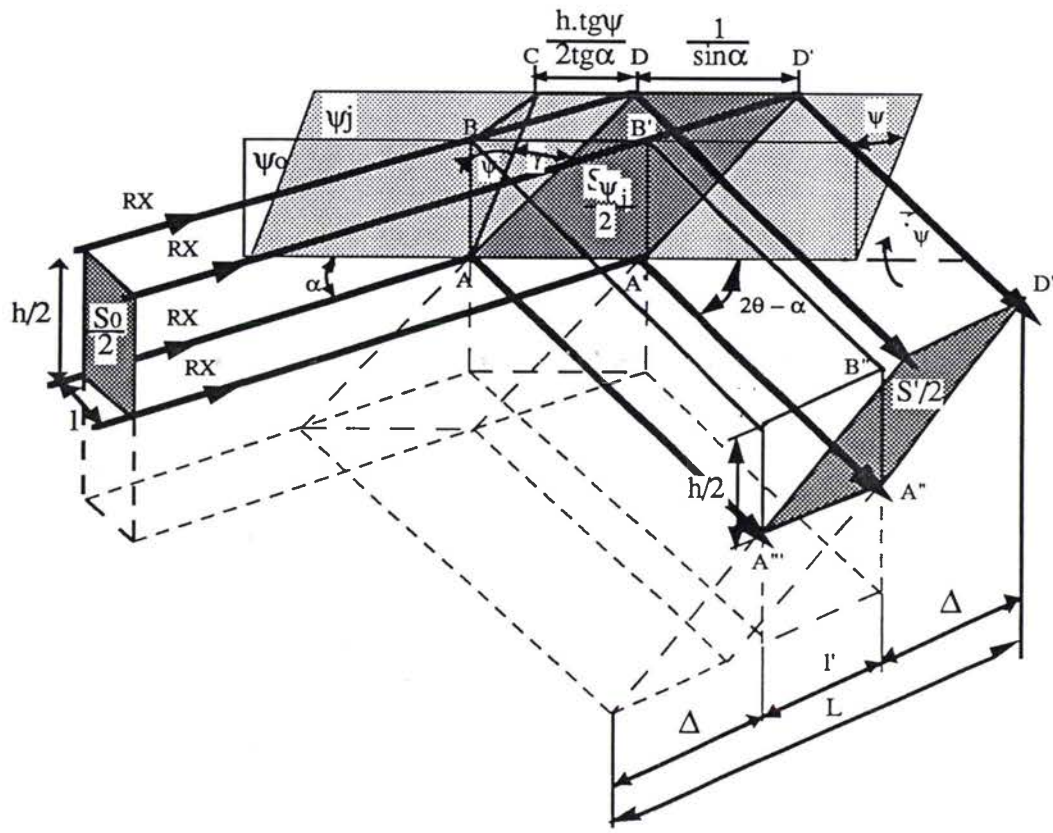


Figure III.10: *variation du faisceau diffracté sur la fenêtre du compteur en fonction de l'angle d'incidence α et la déclinaison ψ pour une largeur et une hauteur données.*

Soit un faisceau incident rectangulaire ($S_0/2=l*h/2$) arrivant sur l'échantillon sous une incidence α. Considérons un échantillon plan, dont sa surface est définie par le plan ψ_0 lorsque la déclinaison est nulle et par ψ_j lorsque la déclinaison est différente de 0 ($\psi \neq 0$). Pour la déclinaison $\psi=0$ le faisceau incident délimite sur le plan ψ_0 la surface irradiée initiale AA'BB', et pour une valeur ψ_j cette surface irradiée devient un parallélogramme ADA'D' (fig.III.10).

Au cours d'une déclinaison ψ de l'échantillon, la forme de la demie surface irradiée AA'BB' change. Les rayons parallèles issus de cette surface délimite, dans un plan (P), perpendiculaire au faisceau et contenant la fenêtre du compteur, un parallélogramme A"A'''B"D" dont les dimensions sont déterminées géométriquement.

Soit C la projection du point B sur le plan ψ_j. Dans le triangle ABC rectangle en B, contenu dans un plan perpendiculaire aux deux plans ψ_0 et ψ_j, on peut écrire :

$$BC = h/2 \tan \psi.$$

[III-12]

Dans le triangle BCD rectangle en C, la distance BD est définie par:

$$BD = \frac{BC}{\cos(90-\alpha)} = \frac{h \tan \psi}{2 \sin \alpha} = B'D'$$

[III-13]

B'D' fait un angle de 2θ avec B'B"(angle entre le faisceau incident et diffracté) et se projette perpendiculairement sur le plan (P) du compteur en B"D".

B'D'D"B" est un trapèze rectangle de hauteur B"D" d'où:

$$B"D" = B'D' \sin 2\theta = \Delta$$

[III-14]

En remplaçant B'D' de l'équation [III-13] par sa valeur dans l'équation [III-14], on obtient :

$$2\Delta = h \tan\psi \ \frac{\sin 2\theta}{\sin \alpha}$$

[III-15]

B) Détermination de l'élargissement global (L) :

Soit **l**, la largeur du faisceau incident, sa projection sur le plan ψ_0 est définie par:

$AA'=BB'= l / \sin\alpha$ ..

Or AA"' fait un angle $(2\theta - \alpha)$ avec le plan ψ_0 de l'échantillon. La projection orthogonale de AA'sur le plan (P) s'écrit:

$A"A"' = l' = AA' \sin(2\theta - \alpha)$

On en déduit la largeur l' sur le compteur :

$$l' = l \cdot \frac{\sin(2\theta-\alpha)}{\sin(\alpha)}$$

[III-16]

On remarque que ce terme est indépendant de la déclinaison de l'échantillon

ψ, mais varie en fonction de l'angle d'incidence pour chaque famille de plans {hkl}.

L'élargissement global L est donc la somme des deux équations [III-15] et [III-16] :

$$L = l' + 2\Delta$$

Le rapport d'élargissement (rapport entre la largeur de la section du faisceau diffracté et la largeur de la section droite du faisceau incident) est :

$$\frac{L}{l} = \frac{1}{\sin\alpha}\left[\sin(2\theta-\alpha) + \frac{h}{l}\,.\,\sin 2\theta\,.\tan\psi\right]$$

[III-17]

Si la géométrie est celle de Bragg-Brentano $\alpha = \theta$, on retrouve alors la relation de Couterne et Cizeron, 1971:

$$\frac{L}{l} = 1 + \frac{2h}{l}\,\cos\theta\,\tan\psi$$

[III-18]

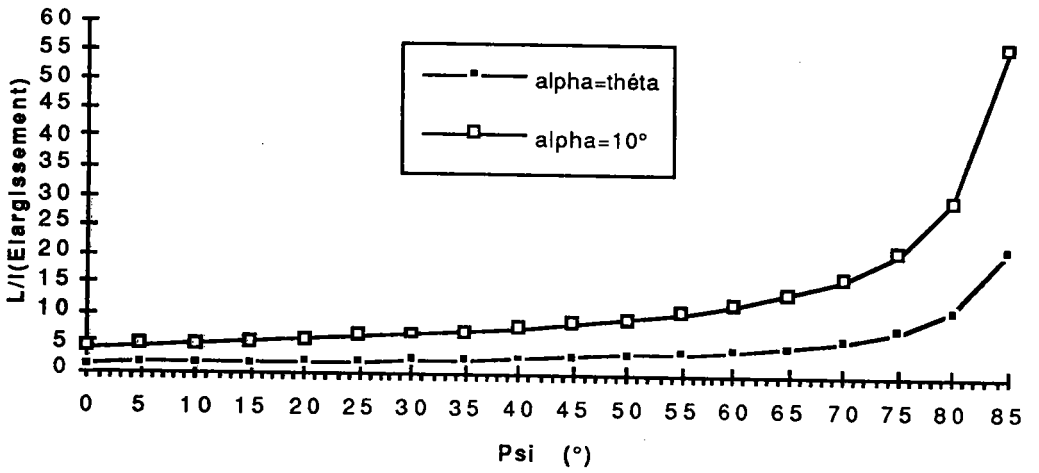


Figure III.11.a: *élargissement théorique du faisceau diffracté par rapport au faisceau incident en fonction de la déclinaison pour les incidences $\alpha=10°$ et $\alpha=\theta$ avec $h=l=1mm$. dans le cas des plans (10.1) du Zinc analysés par une anticathode de Fe ($\theta= 27,6$)*

Nous présentons sur la figure (III.11.a) le rapport d'élargissement des sections droites des faisceaux diffracté et incident lorsque la déclinaison varie dans la géométrie de Bragg-Brentano et dans le cas d'incidence faible.

Nous constatons que l'élargissement est plus faible dans le cas du montage en Bragg-Brentano qu'en faible incidence.

L'accroissement de l'élargissement augmente très rapidement dans les deux cas

lorsque la déclinaison devient importante. De ce fait le bord des figures de pôles (ψ> 70° ou 80°) n'est généralement pas mesuré.

L'élargissement de la section du faisceau diffracté, au cours de la déclinaison de l'échantillon, varie suivant l'expression :

$$\frac{L}{l'} = \frac{1}{\sin(2\theta-\alpha)} \left[\sin(2\theta-\alpha) + \frac{h}{l} . \sin 2\theta .\tan \psi \right]$$

[III-19]

Où (l') est l'élargissement du faisceau diffracté à ψ=0.

La variation de ce rapport en fonction de l'angle ψ est présentée par la figure III.11.b dans le cas d'une géométrie de Bragg-Brentano et d'une géométrie de faible incidence.

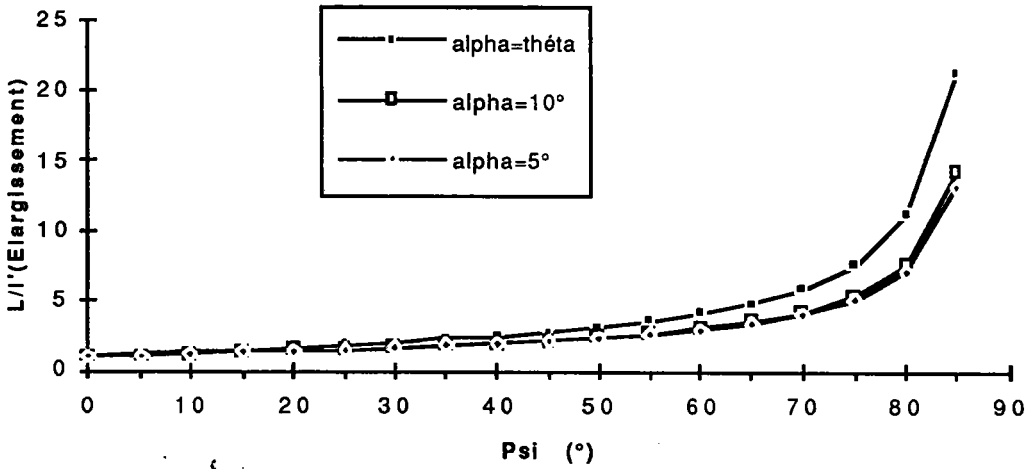


Figure III.11.b: *variation de l'élargissement théorique du faisceau diffracté au cours de la déclinaison pour les incidences α=5°, α=10° et α=θ avec h=l=1mm. dans le cas d'un plan de Zinc (101) analysé par une anticathode de fer (θ= 27,6)*

Notons que pour une même figure de pôles le rapport d'élargissement de la raie entre sa valeur initiale à ψ=0 et sa valeur à ψ=70° est plus faible en faible incidence qu'en incidence de Bragg-Brentano (figure III.11.b). Dans le cas présenté, pour ψ=70°,

ce rapport est égal à 6 dans la géométrie de Bragg-Brentano et seulement de 4 dans la géométrie de faible incidence.

C) Vérification expérimentale de l'élargissement

Le phénomène d'élargissement a été vérifié sur un échantillon massif constitué d'une poudre de Zinc. La figure de pôles (10.1), non présentée ici, montre que cet échantillon est presque isotrope.

Nous avons effectué plusieurs mesures de la raie de diffraction (10.1) du Zinc, sous différents angles d'incidence ($\alpha=\theta_{Zn}=27,6°$, $\alpha=10°$ et $\alpha=5°$) pour les déclinaisons suivantes: $\psi=0, 30, 45, 60$ et $70°$. Les résultats sont reportés sur les figures III.11.c, 11.d, et 11.e. Nous remarquons que les élargissements mesurés à mi-hauteur des pics de diffraction expérimentaux suivent bien, en général, l'évolution des courbes théoriques (éq. [III-19]).

Puisqu'il y a bon accord entre l'élargissement théorique et l'élargissement observé, il est souhaitable de calculer celui-ci pour pouvoir fixer la largeur de la fenêtre de mesure du détecteur (largeur des fentes).

Lorsque l'on emploie un détecteur à localisation spatiale (courbe ou linéaire) la largeur expérimentale de la raie de diffraction est directement déduite du diffractogramme. La largeur de la fenêtre de mesure est généralement choisie en fonction de la largeur de la raie de diffraction observée expérimentalement aux grands angles de déclinaison $\psi>70°$.

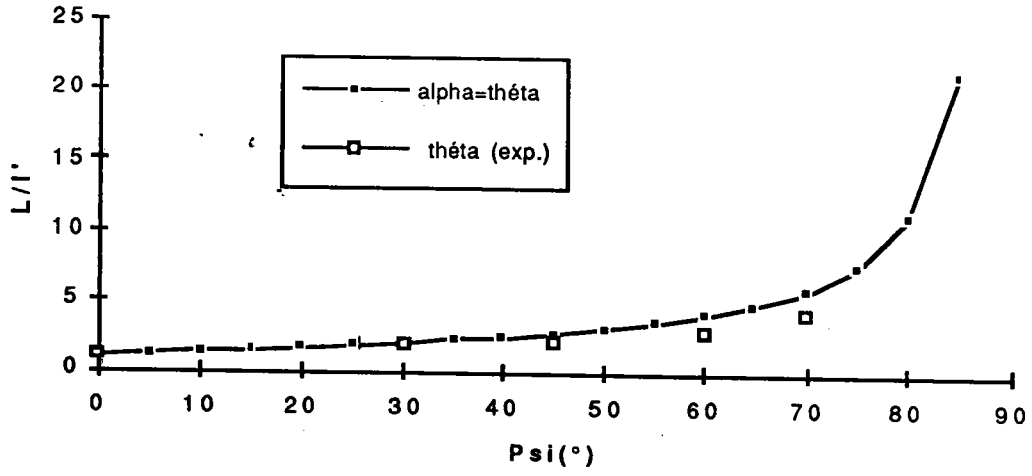


Figure III.11.c: *comparaison de l'élargissement théorique et expérimental (élargissement à mi-hauteur) pour une incidence en Bragg-Brentano.*

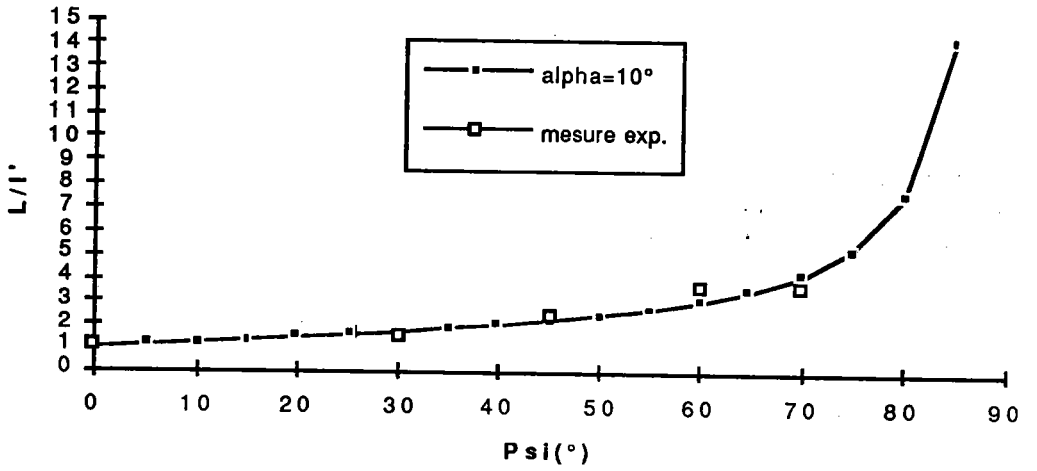


Figure III.11.d: *comparaison de l'élargissement théorique et expérimental (élargissement à mi-hauteur) pour une incidence de α=10°*

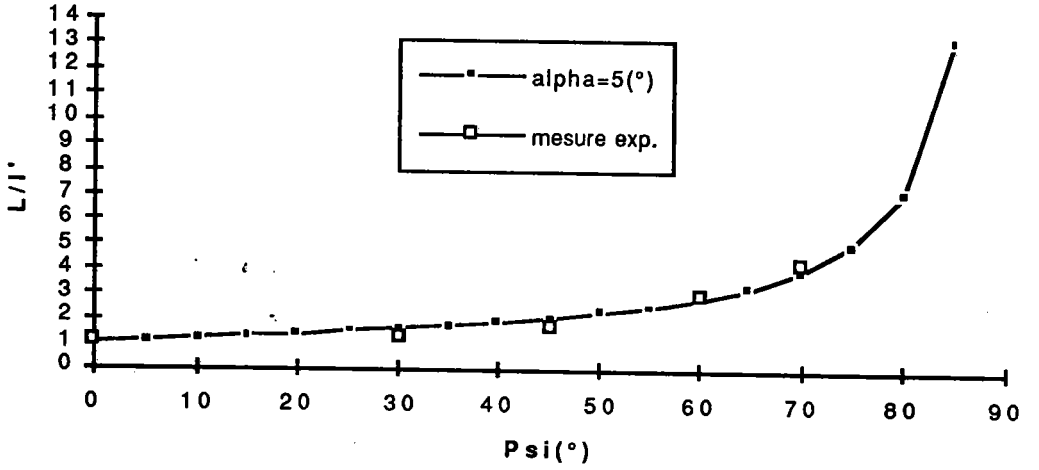


Figure III.11.e: *comparaison de l'élargissement théorique et expérimental (élargissement à mi-hauteur) pour une incidence de α=5°*

3.2) Recherche de l'angle critique

3.2.1) Limitation de l'angle d'incidence α

Lors d'une déclinaison ψ, l'angle réel d'incidence (α_r) du faisceau incident avec la surface de l'échantillon obéit la relation suivante:

$$\sin\alpha_r = \sin\alpha \cdot \cos\psi \qquad \text{[III-20]}$$

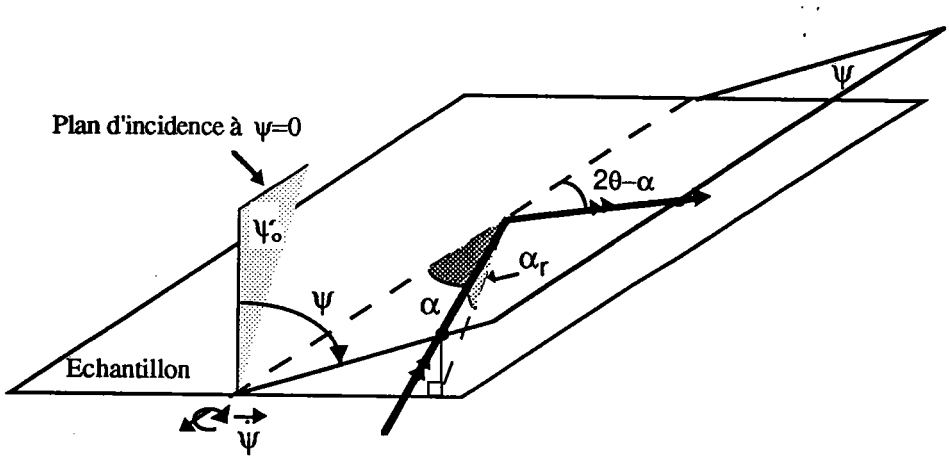


Figure III.12: *variation de l'angle réel (α_r) par rapport au plan de l'échantillon en fonction de la déclinaison ψ.*

L'angle d'incidence réel α_r décroît au fur et à mesure que l'angle de déclinaison augmente (fig.III.12). Cet angle α_r est nul, lorsque le plan de l'échantillon est confondu avec le plan d'incidence (ψ=90°). La variation de α_r en fonction de l'angle ψ pour différentes valeurs de l'angle d'incidence est présentée sur la figure (III.13).

Lorsque l'incidence initiale est faible, l'incidence réelle α_r peut atteindre l'angle d'incidence critique α_c de la réflexion totale. Ainsi pour une incidence initiale α= 5°, à une déclinaison ψ= 85° (c'est à dire au bord de la figure de pôle), l'angle α_r est égal à 0,44° alors que, par exemple, l'angle critique pour la réflexion totale (α_c) d'une couche de Tungsten irradiée par un rayonnement K_α du Cobalt ($\lambda_{k\alpha}$=1,79Å) est de l'ordre de 0,72 degré (fig.III.14). En faible incidence, il est donc possible d'atteindre la

réflexion spéculaire. Pour éviter ce phénomène, nous limitons donc les angles de l'incidence initiale à des valeurs α supérieures à 5° pour pouvoir atteindre des angles de déclinaison ψ de l'ordre de 80°.

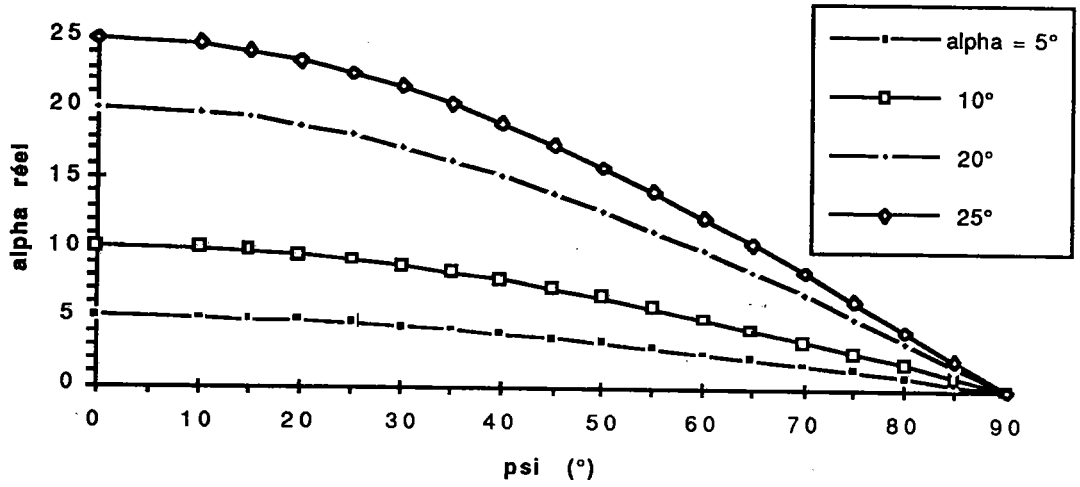


Figure III.13: *variation de l'angle d'incidence réel en fonction de l'angle de déclinaison , pour différentes valeurs de l'angle d'incidence.*

3.2.2) Détermination de l'angle critique

Lorsque l'on envoie, sur une surface parfaite, un faisceau parallèle monochromatique de rayons X, sous une incidence rasante α, les rayons X sont réfléchis, spéculairement ou totalement, par cette surface. Si l'on ne tient pas compte de l'absorption et des dispersions anomales, (James, 1982 /11/), la loi de dispersion classique conduit à la relation suivante :

$$\delta = 2{,}7019.\ 10^{10}\ \frac{\rho\lambda^2}{M}\ Z \quad \text{(C.G.S)}$$

où λ *est la longueur d'onde du rayonnement incident,* ρ, Z *sont respectivement, la densité et le numéro atomique du matériau étudié et* M*, sa masse molaire.*

Par ailleurs, l'application des lois de Snellius-Descartes au cas d'un seul dioptre, nous donne la relation suivante (Croce et son équipe, 1972 /12/, Névot & Croce, 1975/13/, Croce & Névot, 1976/14/):

$$\alpha_c = \sqrt{2.\delta}$$

[III-21]

La figure (III.14) illustre la variation de α_c en fonction de la longueur d'onde λ pour des échantillons d'aluminium, de fer et de tungsten. On remarque que la valeur de l'angle critique, augmente avec la densité du matériau à analyser et l'énergie (longueur d'onde) des rayons X utilisés.

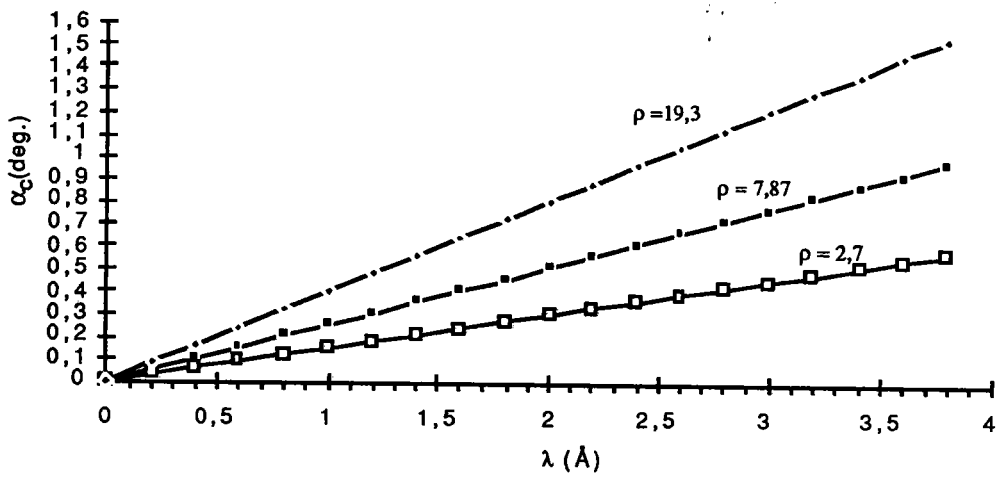


Figure III.14: *variation de l'angle critique en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, pour différents matériaux. (Al, Fe, W).*

3.3) Autres corrections apportées aux figures de pôles

En plus des corrections dûes à la géométrie, l'intensité doit être corrigée du bruit de fond.

3.3.1) Correction de bruit de fond

Le bruit de fond a de multiples origines: la fluorescence du matériau analysé, la diffusion des faisceaux incidents et diffractés dans l'air, le bruit de fond instrumental. Les deux premiers phénomènes croîssent proportionnellement avec l'ouverture de la fente du collimateur tandis que le dernier est généralement très faible (Croche & Gatineau,1977/15 /). Pour résoudre ce problème, souvent gênant pour une mesure de qualité, nous exploitons un des avantages de notre détecteur courbe qui est de pouvoir mesurer, pour chaque position (ψ,φ) de l'échantillon, l'ensemble du

diffractogramme 2θ sur une plage angulaire de 120°. Il est donc possible de définir , de part et d'autre du pic de diffraction de la famille de plans {h k l} visés, deux zones de mesure du bruit de fond, qui indiquent en permanence la valeur du bruit de fond à gauche (I_{Bdfg}) et à droite (I_{Bdfd}) du pic choisi (fig.III.15). Nous traçons ensuite une droite reliant ces deux zones pour définir la valeur du bruit de fond (I_{Bdf}) sous le pic. Nous pouvons donc, par soustraction, déduire l'intensité intégrée réelle du faisceau diffracté sous le pic (I_{hkl}). Ce type de correction peut s'appliquer à un diffractogramme regroupant plusieurs familles de plans en sélectionnant plusieurs zones de bruit de fond à la fois.

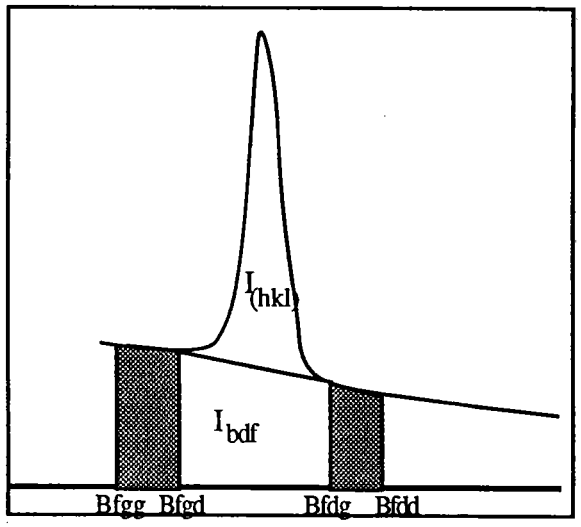


Figure III.15: *méthode expérimentale de correction du bruit de fond d'un pic de famille de plans {hkl} quelconque d'un diffractogramme*

3.3.1.1) Approche théorique de bruit de fond

Rappelons que la cause la plus importante du bruit de fond est la fluorescence X de l'échantillon, c'est à dire l'émission par celui-ci d'une longueur d'onde légèrement plus longue que la longueur d'onde excitatrice du rayonnement incident.

L'intensité du bruit de fond dû à la fluorescence est proportionnelle au volume de fluorescence que l'on peut définir de la façon suivante.

Soit un volume unitaire situé en surface de l'échantillon, irradié par un faisceau ayant un angle d'incidence α. Ce volume unitaire émet une longueur d'onde λ_F d'intensité i_F dans la direction $2\theta - \alpha$ (fig.III.16).

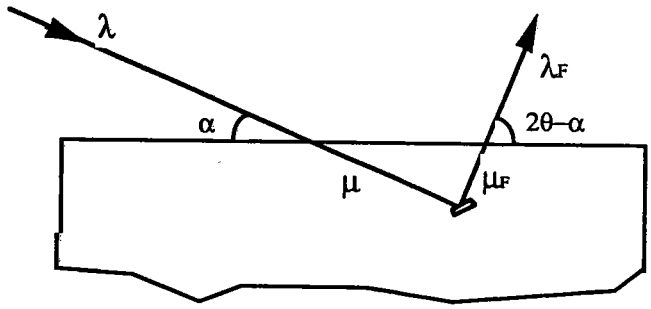


Figure III.16: *Fluorescence d'un échantillon massif suivant le montage en diffraction sous faible incidence*

Un élément de volume dV de la surface délimitée par le faisceau incident de section S_o émet:

$$dI_F = i_F\, dV = i_F \frac{S_o}{\sin\alpha}\, dx$$

[III-22]

Un volume élémentaire situé à la profondeur (x) émet :

$$dI_F = i_F \frac{S_o}{\sin\alpha} \exp\left(-\frac{x}{\cos\psi}\left(\frac{\mu}{\sin\alpha} + \frac{\mu_F}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)\right) dx$$

[III-23]

où

μ *est le coefficient d'absorption linéaire de la longueur d'onde* λ.

μ_F *le coefficient d'absorption linéaire de la longueur d'onde* λ_F *de fluorescence*.

L'intensité émise, par l'échantillon massif dans la direction $(2\theta - \alpha)$ est :

$$I_F = i_F \frac{S_o}{\sin\alpha} \int_o^{\infty} \exp\left(\frac{-x}{\cos\psi}\left(\frac{\mu}{\sin\alpha} + \frac{\mu_F}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)\right) dx$$

[III-24]

$$I_F = i_F S_o \frac{\sin(\theta+\omega)}{\mu \sin(\theta+\omega) + \mu_F \sin(\theta-\omega)} = i_F V_F$$

[III-25]

où V_F est le volume de fluorescence.

3.3.1.2) Cas particuliers

a) Si $\mu_F \approx \mu$

$$V_F \approx \frac{S_o}{2\mu}\left[1 - \frac{tg\,\omega}{tg\,\theta}\right] = V_c$$

[III-26]

Le volume de fluorescence est équivalent au volume diffractant ce qui est généralement le cas lorsque les valeurs des longueurs d'ondes λ et λ_F ne sont pas situées de part et d'autre de la discontinuité d'absorption $\lambda_{k\alpha}$ du matériau.

b) Si $\alpha = \theta$ (Bragg Brentano)

$$V_F = \frac{S_o}{\mu + \mu_F}$$

[III-27]

3.3.2) Localisation de l'information (cas de la faible incidence).

Le goniomètre de texture est animé de deux rotations perpendiculaires pour balayer toute la demi-sphère des pôles :

- la rotation de déclinaison d'axe parallèle au plan de l'échantillon
- la rotation azimutale φ perpendiculaire au plan de l'échantillon.

En géométrie de Schulz (Bragg-Brentano) figure II.10, lorsque l'échantillon est incliné de l'angle ψ, le détecteur voit les plans {h,k,l} dont les normales [h,k, l]* sont situées sur un cône d'ouverture ψ au cours de la rotation azimutale. A la position (ψ_g , φ_g) du goniomètre correspondent les coordonnées $\psi = \psi_g$ et $\varphi = \varphi_g$ des normales aux plans visés sur la figure de pôles.

Sous faible incidence, en utilisant les mêmes mouvements du goniomètre, à la position (ψ_g, φ_g) les coordonnées des normales [h,k,l]* détectées sont (ψ_2, φ_2) .

Les relations angulaires entre la position du goniomètre (ψ_g, φ_g) et la position (ψ_2, φ_2) des normales aux plans {h k l} visés sont déterminées à partir des relations trigonométriques dans les triangles sphériques de la sphère des pôles (Heizmann et son équipe, 1986).

Ces relations sont les suivantes :

$$\cos \psi_2 = \cos \psi_g \cos (\theta - \alpha) = \cos \psi_g \cos \omega \qquad \text{[III-28]}$$

avec $\omega = \theta - \alpha$

$$\text{et } \varphi_2 = \varphi_g + \delta\varphi_g \text{ avec } \sin \delta\varphi_g = \sin \omega / \sin \psi_2 \qquad \text{[III-29]}$$

La figure III.16, qui est une projection stéréographique sur le plan de l'échantillon, présente la géométrie de la faible incidence et les différents angles. Sur cette figure :

- le plan de l'échantillon est représenté par le grand cercle externe. Le centre de ce cercle Zo est l'axe de rotation azimuthale et la normale à l'échantillon.
- le diamètre X X' est l'axe de rotation de déclinaison, ce diamètre est aussi le plan d'incidence quand $\psi = 0$.
- le grand cercle X'BX est le plan d'incidence lorsque l'échantillon est incliné de l'angle ψ_g.

Sur ce grand cercle le point Fi est le faisceau incident , le point Fd le faisceau diffracté. Le point P représente les normales aux plans (h,k,l) qui diffractent (bissectrice de (Fi, Fd)).

Ces normales sont inclinées d'un angle ψ_2 par rapport à la normale Zo de l'échantillon et sont décalées d'un angle $\Delta\varphi$ par rapport à l'origine angulaire ($\varphi = 0$) choisie sur l'échantillon.

A la déclinaison ψ_g , au cours de la rotation azimutale, tous les plans situés sur le cercle de rayon ψ_2 seront observés.

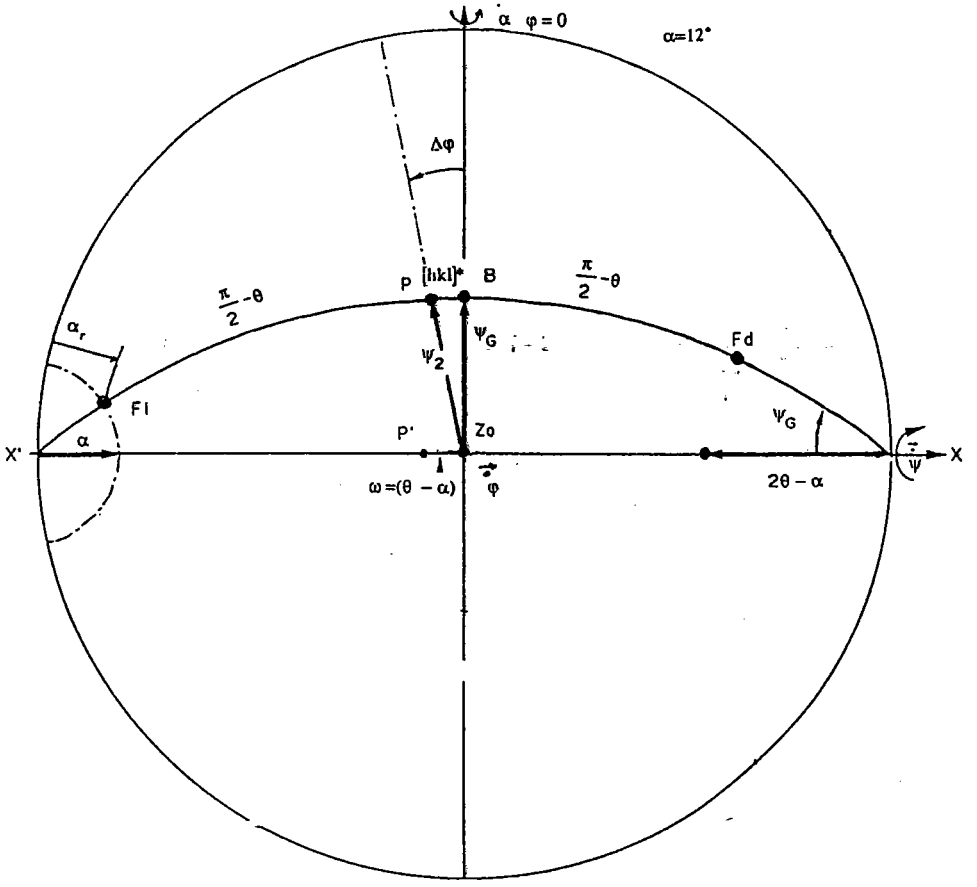


Figure III.16: *exemple d'une incidence α=12° d'une famille des plans qui diffracte à θ=20°. Pour des angles (ψ_g ,φ_g =0) du goniomètre, le compteur détecte tous les plans qui ont les normales [hkl]* a une position localisée par deux angles* ψ_2 *et* $\varphi_2 = \varphi + \Delta\varphi$

3.3.3) Zone aveugle

Lorsque $\psi_g = 0$ le plan d'incidence est le diamètre X'ZoX. Les normales aux plans observés sont situées en P'. Ces normales sont inclinées d'un angle $\psi_2 = \omega = (\theta - \alpha)$ par rapport à la normale Zo de l'échantillon et sont décalées d'un angle $\Delta\varphi = \pi/2$.

Au cours du mouvement du goniomètre l'angle ψ_2 ne peut que croître. Il en

résulte que tous les plans, dont les normales sont situées à l'intérieur du cercle de rayon ω, ne pourront pas être observés. Nous avons donc une zone aveugle de rayon ω centrée sur Zo.

Ainsi en fonction des pas de mesures $\Delta\psi$ et $\Delta\varphi$ choisis pour balayer la demi-sphère des pôles, on peut définir une grille de mouvement du goniomètre. La figure III.17 présente cette grille pour $\Delta\psi = 10°$ et $\Delta\varphi = 10°$.

A cette grille de mouvement correspond une grille de position de l'ensemble des normales [hkl]* détectées. Nous avons choisi pour présenter cette grille un angle $\omega=(\theta-\alpha)=25°$ (fig. III.18).

3.3.4) Normalisation

L'intensité reportée sur la figure de pôle est d'après l'équation [III-9] :

$$I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty} = i\,\overline{K_{\psi,\varphi}}\,\frac{S_0}{2\mu}\left(1-\frac{\tan\omega}{\tan\theta}\right)$$

Cette intensité est fonction de paramètres expérimentaux (I_0, S_0, ω, θ) et de paramètres dépendant du matériau (μ, t, i, θ). Seul le paramètre $\overline{K_{\psi,\varphi}}$, sans dimensions, dépend de la texture du matériau.

L'intensité diffractée par le même matériau isotrope dans des conditions expérimentales identiques serait :

$$I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty,\,iso} = i\,\frac{S_0}{2\mu}\left(1-\frac{\tan\omega}{\tan\theta}\right) = I_{iso} \qquad \text{[III-30]}$$

Cette intensité est indépendante de la position ψ,φ de l'échantillon.

Le rapport $\frac{I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty}}{I_{iso}} = \overline{K_{\psi,\varphi}}$ nous donne directement le facteur d'orientation qui représente, rappelons le, la densité par rapport à l'échantillon isotrope des plans diffractants à la position (ψ,φ).

La figure de pôles normalisée représente le facteur $\overline{K_{\psi,\varphi}}$, qui est aussi, sur la figure de pôles, la densité des normales par rapport à l'échantillon isotrope.

Le problème consiste donc à déterminer I_{iso}.

La confection d'un témoin isotrope est extrêmement délicate voire impossible. Nous calculons donc I_{iso} à partir de l'intensité globale diffractée par l'ensemble des cristallites dont les normales sont réparties sur la demi-sphère des pôles de rayon unitaire:

$$I_{totale}=\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty}\sin\psi\, d\psi d\varphi$$

[III-31]

Par unité d'aire de la demi-sphère nous obtenons:

$$I_{iso}=\frac{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty}\sin\psi\, d\psi d\varphi}{\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\sin\psi\, d\psi d\varphi}=\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi} I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty}\sin\psi\, d\psi d\varphi$$

[III-32]

Quand la figure de pôles est incomplète nous effectuons une normalisation partielle en effectuant les intégrales sur les zones effectivement mesurées.

$$I_{iso}=\frac{\int_\omega^{\psi_{Max.}}\int_0^{2\pi} I_{\alpha,\psi,\varphi,\infty}\sin\psi\, d\psi d\varphi}{\int_\omega^{\psi_{Max.}}\int_0^{2\pi}\sin\psi\, d\psi d\varphi}$$

[III-33]

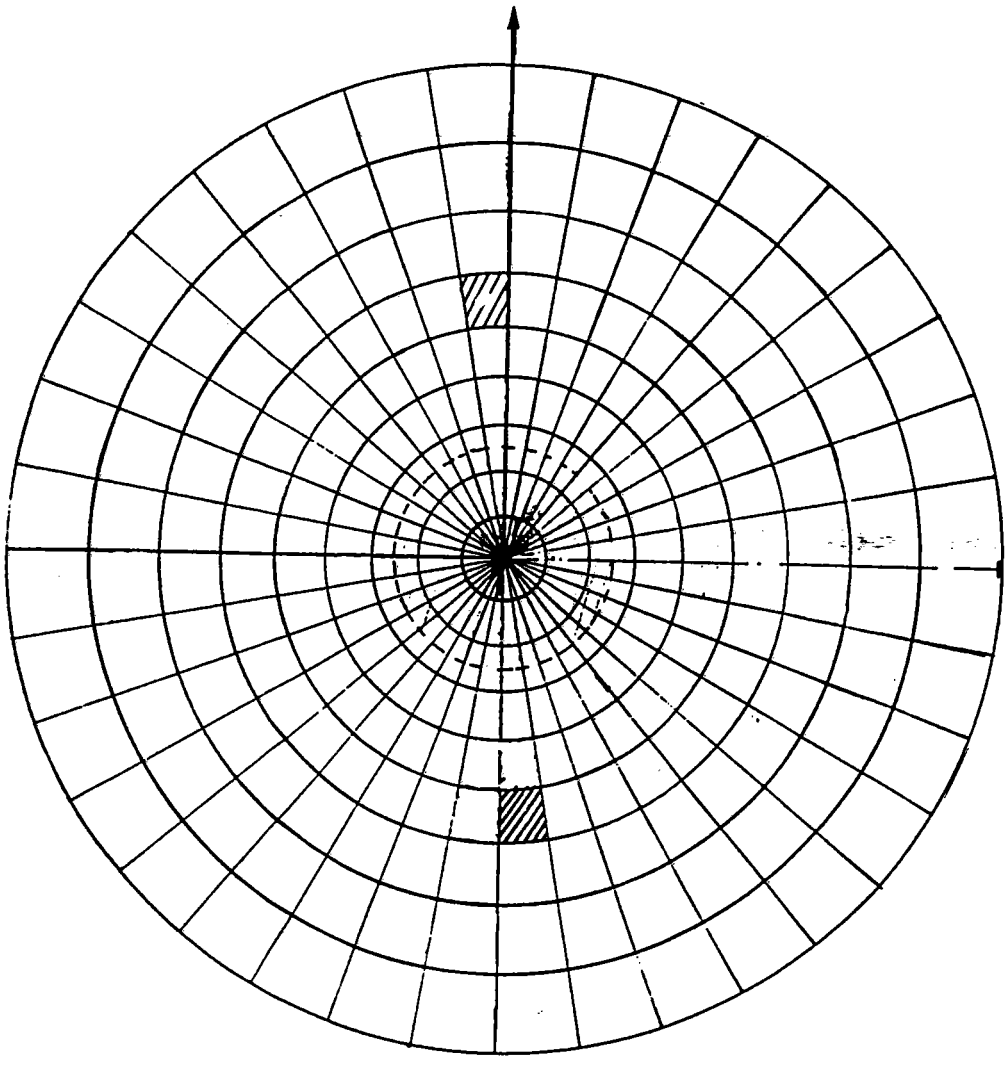


Figure III.17 *grille de déplacement du goniomètre pour les pas* $\Delta\psi=10°, \Delta\varphi=10°$

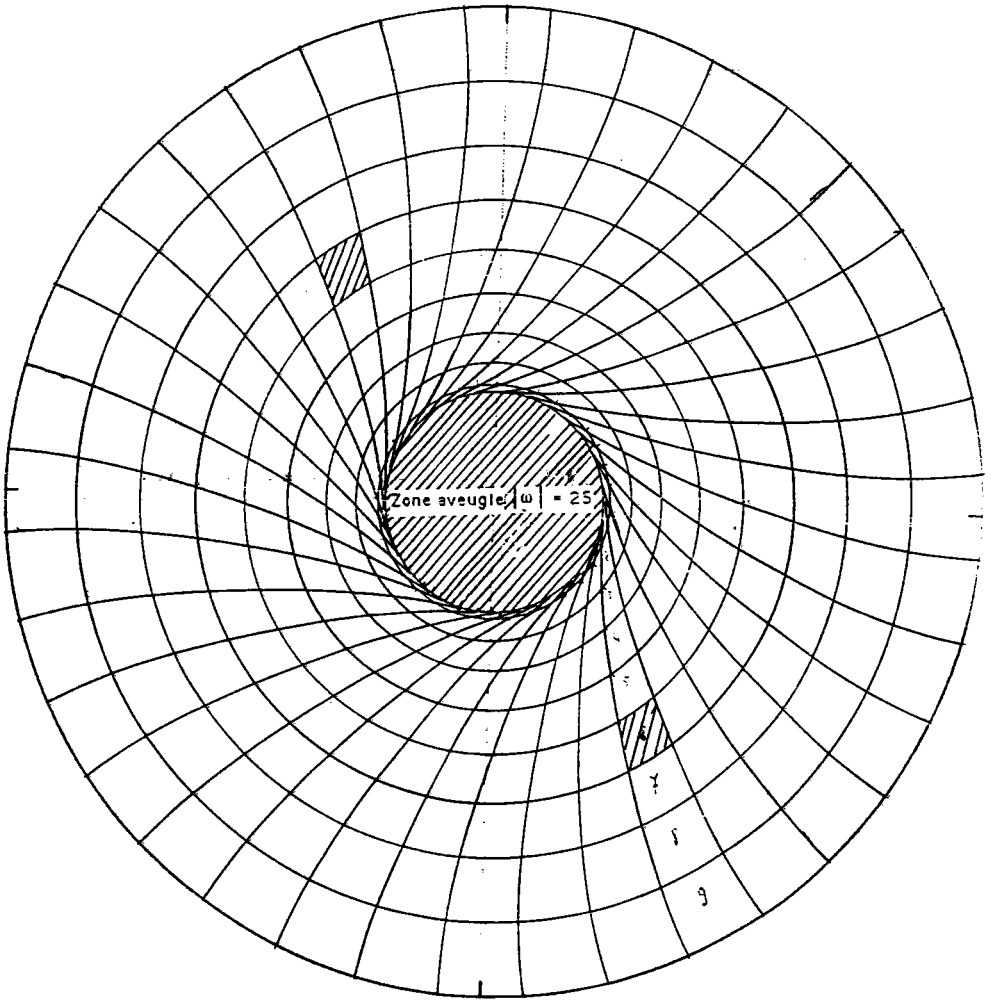


Figure III.18: *grille de mesure sous géométrie de faible incidence avec une zone aveugle* ω=25 .

Conclusion

La géométrie sous faible incidence permet effectivement d'augmenter l'intensité diffractée par un matériau. Nous avons vu, que le fait d'augmenter l'angle d'incidence, entrainaît un élargissement de la surface irradiée, et qu'il faut faire trés attention dans le choix des dimensions de la fenêtre du compteur. L'utilisation d'un compteur courbe permet, d'augmenter une dizaine de degrés en déclinaison la zone de balayage de l'échantillon. Cependant, à ces grandes valeurs de la déclinaison, la réflexion spéculaire peut-être atteinte. Aussi, pour éviter ce phénomène, il est conseillé de choisir des angles d'incidence supérieurs à 5°.

Les conditions d'observation et les corrections d'intensité étant établies pour l'étude d'un matériau massif, nous nous proposons, dans le chapitre suivant de les appliquer à un matériau d'épaisseur finie.

[1] J. J. Heizmann, A. Vadon, D. Schlatter, J. Bessières, Adv. in X-ray Analysis, (1989), **32**, 285-292

[2] Y. Arnaud , M. Brunel, A. M. De Becdelievre, P. Thevenard, J. de Chimie Phys. (1987), **84**, n°2

[3] M. Brunel, Acta Cryst., (1986), **A42**, 304-309

[4] A. Segmüller, Thin Solid Films, (1987), **154**, 33-42

[5] Couterne et Cizeron,J.Appl.Cryst.(1971), 4, 461-472

[6] J. Tenckhof, Appl. Phys. (1970), **41**, 10

[7] A. Tidu, thèse *" Analyse et étude de profils de raies dediffraction des rayons X enregistrées avec un détecteur courbe. Application a l'analyse de propriétés microstructurales de matériaux et notion d'indicatrice"* (Metz 1990)

[8] J. Ballon, J. compart, J Pouxe, Nucl. Instrum. Methods, (1983), **217**, 213 216.

[9] J, J. Heizmann et C. Laruelle, A. Vadon, J. Appl. Crys. (1986), **19**, 467-472

[10] C. Feng, J. Of Appl. Phys. (1965), **36**, 11, 3432-3435

[11] R. W. James *" The optical principles of the diffraction of X-rays, (1982), ed: II, chap. II.*

[12] P. Croce, L. Névot et B. Pardo, Nouv. Rev. d'Opt. appl., 1972, **3**, n°1, 37-50

[13] L. Névot et P. Croce, J. Appl. Cryst. (1975). **8**, 304-314

[14] P. Croce, L. Névot, Rev. Phys. Appl., (1976), **11**, 113-125

[15] R. Croche et L. Gatineau, J. Appl. Cryst. (1977), **10**, 479-485

CHAPITRE IV

L'ANALYSE DE TEXTURE DES COUCHES MINCES PAR DIFFRACTION SOUS FAIBLE INCIDENCE

Dans le cas d'une couche mince, l'intensité diffractée, en Bragg-Brentano, est faible . Nous avons la possibilité d'utiliser la technique de faible incidence déjà développée dans le chapitre précédent qui augmente de façon importante le volume diffractant.

L'analyse de texture cristallographique d'une couche de faible épaisseur par cette technique induit des différences par rapport à l'analyse d'un échantillon massif dans des conditions expérimentales similaires.

Ces différences dans la mesure de l'intensité diffractée par une couche mince ont deux causes principales:

- l'intensité du bruit de fond issue de la couche et/ou du substrat varie suivant la position (α,ψ) de l'échantillon.

- l'intensité mesurée, sous le pic diffracté, varie en fonction de la variation du volume diffractant au cours des mouvements (α,ψ) de l'échantillon.

Pour déterminer les facteurs d'orientation $K_{\psi,\varphi}$, défini précédemment, qui représentent la texture de l'échantillon, nous devons utiliser un volume diffractant constant de sorte que toute variation d'intensité $I_{\psi,\varphi}$ observée corresponde à la variation du facteur $K_{\psi,\varphi}$.

Nous choisissons comme volume diffractant celui du matériau d'épaisseur infinie observé en géométrie de Bragg-Brentano puisque son volume $Vd= iS_{0/2\mu}$ est indépendant du mouvement du goniomètre et de l'épaisseur de la couche observée.Les intensités diffractées seront tout d'abord mesurées puis corrigées en fonction de lois de correction que nous allons établir.

L'intensité corrigée sera donc celle d'un échantillon massif de texture identique à celle de la couche mince, observé dans les conditions de Bragg-Brentano.

4.1) Variation du Bruit de Fond

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, la cause principale du bruit de fond est la fluorescence X.

L'intensité intégrée sous un pic, enregistrée par le compteur, lors d'une mesure,

peut être modifiée par la présence de ce bruit de fond. Il peut varier suivant les positions géométriques de l'échantillon par rapport au faisceau des rayons X. Dans le cas d'une couche mince, la fluorescence peut provenir de cette couche et/ou de son substrat. Il est donc très important de connaître le rapport du signal sur le bruit de fond, afin d'en déduire l'intensité diffractée réelle sous le pic.

Pour calculer les intensités de fluorescence nous adoptons le même raisonnement qu'au paragraphe du chapitre III.

On considère que λ est la radiation incidente, λ_{FS} et λ_{FC} sont les longueurs d'onde de fluorescence respectives du substrat et de la couche. Compte tenu de ces différentes longueurs d'ondes et des différents matériaux absorbants, cinq coefficients d'absorption sont à prendre en considération. Ils sont définis sur la figure (IV.1)

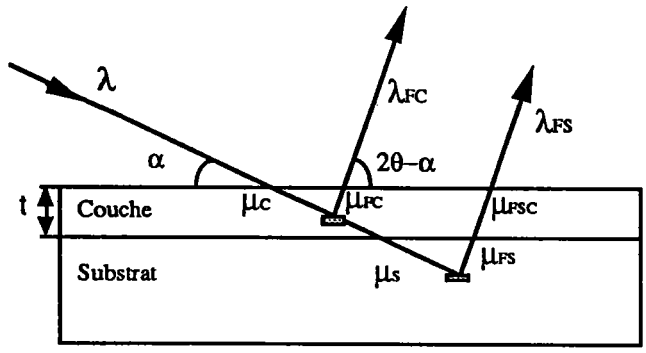


Figure IV.1: *Fluorescence suivant la direction de la diffraction en géométrie de faible incidence.*

4.1.1) Bruit de fond issu de la couche mince

L'intensité de fluorescence provenant de la couche mince d'épaisseur (t) par analogie avec l'équation III-24 s'écrit:

$$I_{FC}\alpha = \frac{i_{FC}S_0}{\sin\alpha\cos\psi}\int_0^t \exp-\left(\frac{x}{\cos\psi}\left(\frac{\mu_C}{\sin\alpha}+\frac{\mu_{FS}}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)\right)dx \qquad \text{[IV-1]}$$

$$I_{FC}\alpha = \frac{i_{FC}S_0 \sin(\theta+\omega)}{\mu_C \sin(\theta+\omega)+\mu_{FC}\sin(\theta-\omega)}\left[1-\exp\left(\frac{-t}{\cos\psi}\left(\frac{\mu_C}{\sin\alpha}+\frac{\mu_{FS}}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)\right)\right] \quad [IV-2]$$

4.1.2) Bruit de fond issu du substrat

L'intensité de fluorescence provenant du substrat peut s'écrire:

$$I_{FS}\alpha = \frac{i_{FS}S_0 \sin(\theta+\omega)}{\mu_S \sin(\theta+\omega)+\mu_{FS}\sin(\theta-\omega)}\exp\left(\frac{-t}{\cos\psi}\left(\frac{\mu_C}{\sin\alpha}+\frac{\mu_{FCS}}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)\right) \quad [IV-3]$$

Si nous considérons l'intensité globale du bruit de fond pour une position (α,ψ) de l'échantillon comme la somme des intensités du bruit de fond $(I_{FC}+I_{FS})$, nous constatons que la fluorescence du matériau composant le substrat (I_{FS}) et la fluorescence du matériau composant la couche déposée (I_{FC}) n'évoluent pas de la même façon lors des mouvements (α,ψ) de l'échantillon.

Remarques:

1) Si la couche est très mince, la fluorescence de substrat peut être néfaste.

2) Si l'angle d'incidence α est petit, le bruit de fond est principalement dû à la fluorescence de la couche mince car celle ci joue le rôle de filtre pour la fluorescence du substrat. Ainsi si le substrat fluoresce beaucoup par rapport à la couche, la faible incidence est bénéfique pour étudier la couche mince.

L'intensité globale du bruit de fond sous le pic de diffraction observé pourrait être déterminée mais son évolution théorique devient très complexe.

Pour s'affranchir de tout calcul théorique de l'évolution de celle-ci, nous mesurons la valeur réelle de l'intensité du bruit de fond de chaque côté du pic de diffraction à chaque position (α,ψ) de l'échantillon.

4.2) Variation du volume diffractant d'une couche mince

4.2.1) Bragg- Brentano

4.2.1.1) Théorie

Nous avons vu dans le chapitre II que le volume diffractant de la couche mince est :

$$V_t = V_d \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta \cos\psi}\right)\right] = V_d G(\theta,\psi,t) \qquad [IV\text{-}4]$$

Ce volume est variable en fonction de l'angle de déclinaison du goniomètre. La variation de ce volume est présentée sur la figure (IV.2) en prenant comme exemple une couche de fer, d'épaisseur t, pour laquelle on observe la diffraction de la longueur d'onde du Cobalt par les plans {110}.

On remarque que :

- une couche ayant une épaisseur égale ou supérieure à 70µm peut être considérée comme infinie
- une couche de faible épaisseur a son volume diffractant qui augmente très fortement lorsque la déclinaison augmente.

Comme l'intensité diffractée, qui permet d'atteindre le facteur d'orientation $K_{\psi,\varphi}$, est proportionnelle au volume diffractant ($I_{\theta,\psi,\varphi} = iV_t K_{\psi,\varphi}$), il est absolument nécessaire de corriger l'intensité par le facteur de correction 1/G afin de ramener l'intensité diffractée à un volume de référence constant V_d.

Cette intensité corrigée sera donc directement proportionnelle à $K_{\psi,\varphi}$ tel que:

$$I_{con} = iV_t K_{\psi\varphi} \frac{V_d}{V_t} = iK_{\psi\varphi} V_d \qquad [IV\text{-}5]$$

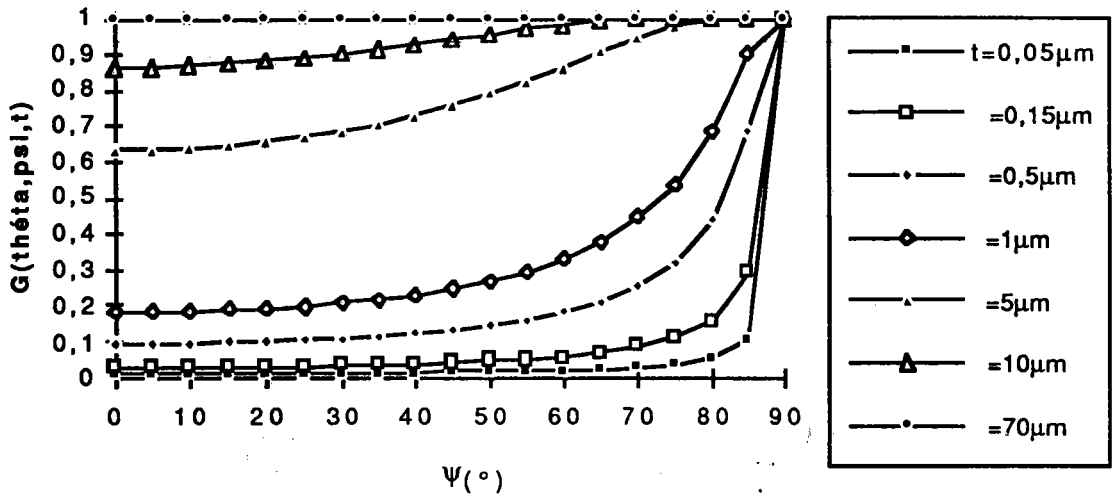


Figure IV.2: *variation du rapport d'intensité $G(\theta,\psi,t)$ pour une famille de plans {110} de fer, observés avec la raie KαCo en fonction de la déclinaison ψ pour différentes épaisseurs t.*

4.2.1.2) Vérification expérimentale du facteur de correction

Pour vérifier la validité de ce facteur de correction, des échantillons isotropes de faible épaisseur seraient adéquats. En effet l'intensité diffractée pour un tel échantillon serait, puisque $K_{\psi,\varphi} = 1$: $I_{corr} = i\, V_d$

L'intensité corrigée pour un tel échantillon serait indépendante de la position de l'échantillon, donc constante (aux erreurs de comptage près).

Le rapport entre les intensités corrigées et les intensités mesurées

$$\frac{I_{corr}}{I_{mes}} = \frac{i\, V_d}{i\, V_t} \qquad \text{[IV-6]}$$

nous permettrait de vérifier l'exactitude du coefficient de correction.

Malheureusement il est pratiquement impossible d'obtenir une couche mince isotrope.

Le même raisonnement ne peut pas s'appliquer à un échantillon texturé, en effet :

$$I_{corr} = iV_{t(\psi\varphi)}\, K_{\psi\varphi} \frac{V_d}{V_{t(\psi\varphi)}} = iK'_{\psi\varphi} V_d \qquad \text{[IV-7]}$$

Dans cette relation le rapport V_d/V_t est bien le coefficient de correction que nous avons appliqué. Il est variable avec (ψ,φ). Cependant nous n'avons aucun moyen de vérifier si ce coefficient est le bon puisque les variations de l'intensité corrigée sont dues soit à la variation de $K_{\psi,\varphi}$ qui est l'inconnue, soit à une variation erronée du coefficient de correction.

En d'autres termes si nous appliquons un coefficient de correction erroné, la distribution des valeurs de $K'_{\psi,\varphi}$ obtenue après corrections n'est pas celle de la distribution des valeurs $K_{\varphi,\psi}$ de la couche mince que nous recherchons.

$$K'_{\psi,\varphi} \neq K_{\psi,\varphi}$$

Une seule épaisseur de couche mince n'est pas suffisante pour contrôler la validité des coefficients de correction.

Si nous possédons plusieurs couches minces d'épaisseurs différentes ayant la même texture nous pouvons écrire :

$$I_{mes1} = i\, K_{\psi,\varphi}\, V_{t1}$$

$$I_{mes2} = i\, K_{\psi,\varphi}\, V_{t2}$$

$$\frac{I_{mes1}}{I_{mes2}} = \frac{V_{t1}}{V_{t2}} \qquad \text{puisque } K_{\psi,\varphi} \text{ est le même}$$

[IV-8]

On en déduit :

$$I_{mes1}\frac{V_d}{V_{t1}} = I_{mes2}\,\frac{V_d}{V_{t2}} = I_{cor}$$

[IV-9]

Ces échantillons de même texture mais d'épaisseurs différentes doivent avoir la même intensité après correction à condition que les coefficients de correction appliqués soient corrects. Dans le cas contraire l'erreur peut provenir soit : du coefficient d'absorption, soit d'une mauvaise évaluation de l'épaisseur de l'échantillon.

A) Application :

Pour vérifier expérimentalement les coefficients de correction, des couches minces d'aluminium déposées sur une tôle d'acier ont été préparées au Laboratoire

mixte CNRS de Pont-à-Mousson, St GOBAIN. Les épaisseurs 1 , 5 , 15 et 40 µm sont choisies de façon régulière sur la courbe de correction (figure II.14). Les figures de pôles (111) mesurées sont présentées sur les figures (IV.3) (IV.4) (IV.5) (IV.6).

L'analyse de ces figures indique que nous avons une texture de fibre très marquée. Les intensités du centre de la figure croissent quand l'épaisseur augmente.

Sur le tableau IV.A nous avons reporté les intensités mesurées au centre de la figure de pôles ($\varphi,\psi = 0$) et les intensités corrigées correspondantes. On constate que l'intensité corrigée n'est pas constante.

t	1	5	15	40
I $\varphi, \psi = 0$	475	1344	11185	41359
I corr	4584	3190	13900	41900

Tableau IV. A: *valeurs des intensités mesurées et corrigées pour différentes épaisseurs (t)*

Un examen plus approfondi des figures de pôles nous montre que les textures des quatre épaisseurs d'aluminium sont différentes bien que le procédé de fabrication n'ait pas changé au cours de l'élaboration de ces différentes couches.

La couche de 1 µm d'épaisseur (fig IV.3) possède principalement une texture de fibre d'axe [111] perpendiculaire du substrat. Elle est caractérisée par le pic central et une couronne située à 70° du centre.

La couche d'épaisseur 40 µm (fig IV.6) présente une texture analogue mais nettement plus marquée.

La couche de 15 µm d'épaisseur (fig IV.5) possède une texture différente. En effet sur la figure de pôles oń remarque une deuxième couronne située à 54° du centre caractéristique d'une texture de fibre d'axe [100] perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

La couche d'épaisseur 5 µm (fig IV.4) possède également les deux orientations précédentes mais dans des proportions différentes.

La variation des intensités corrigées provient du fait que ces différentes couches n'ont pas la même texture et/ou que les coefficients de corrections appliqués sont erronés.

Cette expérience montre qu'avec des conditions de dépôt identiques la texture varie avec l'épaisseur de la couche.

Il en résulte que pour controler les corrections d'intensité nous devons avoir une méthode indépendante de la texture.

B) Vérification des corrections d'épaisseur pour un échantillon texturé

Pour cela nous effectuons la somme des intensités corrigées, pondérées par les surfaces de la sphère des pôles (relation analogue à la relation III-33), qui représente aussi l'intensité totale corrigée diffractée par le même échantillon supposé isotrope.

$$I_{corr}\text{totale} = \int_0^{\psi Max} \int_0^{2\pi} I_{\psi\varphi} \frac{V_d}{V_t} \sin\psi \, d\psi \, d\varphi \qquad \text{[IV-10]}$$

Le calcul des intensités corrigées a été effectué avec les valeurs suivantes :

- coefficient d'absorption massique de λCo pour l'aluminium: $\mu/\rho = 77{,}54 \ cm^2/g.$
- masse volumique de l'aluminium: $\rho = 2{,}7 \ g/cm^3.$
- épaisseurs: t = 1, 5, 15, 40 μm (valeurs évaluées d'après les durées de pulvérisation).

Les valeurs des intensités totales corrigées sont reportées en fonction de l'épaisseur sur la figure (IV.7a). On remarque également que cette intensité totale corrigée n'est pas constante alors qu'elle devrait l'être si nous avions appliqué des coefficients de correction justes. Le facteur de correction n'est pas encore adéquat.

La variation de cette intensité suit une loi exponentielle puisque I_{corr} est une fonction linéaire de **Log t** (figure IV.7b). Cette variation est due a des valeurs erronées du facteur de correction

$$\left[1 - \exp\left(\frac{-2\mu t}{\sin\theta \cos\psi}\right)\right]^{-1}$$

Les angles θ etψ sont connus avec précision seuls μ et t sont à mettre en cause dans la correction.

En effet si nous choisissons un produit "μt " 1,85 fois plus élevé que celui que nous avons utilisé nous obtenons alors des valeurs satisfaisantes pour les intensités corrigées. Ces valeurs sont reportées dans le tableau (IV. B)

Remarque

Pourquoi avons dû nous prendre "μt " 1,85 fois plus élevé ?

Dans le produit μt interviennent deux termes :

- l'absorption linéaire μ, qui peut varier effectivement en fonction de la porosité de la couche ou en fonction de la proportion plus ou moins importante d'oxyde. Ces deux causes ne peuvent que diminuer la valeur du coefficient μ.

- l'épaisseur t dont la valeur estimée est tributaire d'un étalonnage préalable des vitesses de pulvérisation.

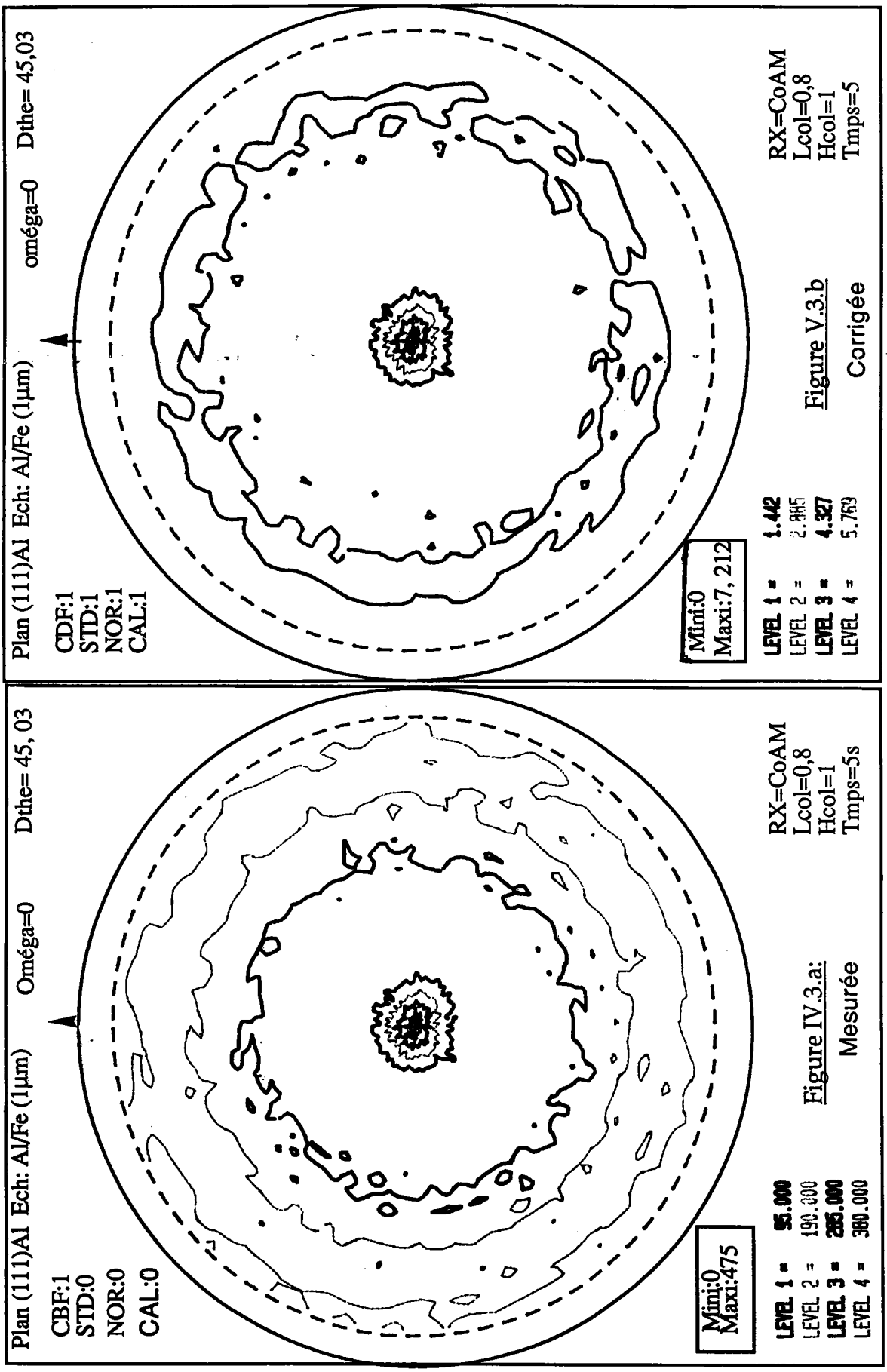
A notre avis les couches que nous avons utilisées ont même porosité et même taux d'oxyde puisque le coefficient d'amplification du produit "μt" est constant (1,85) pour toutes les couches.

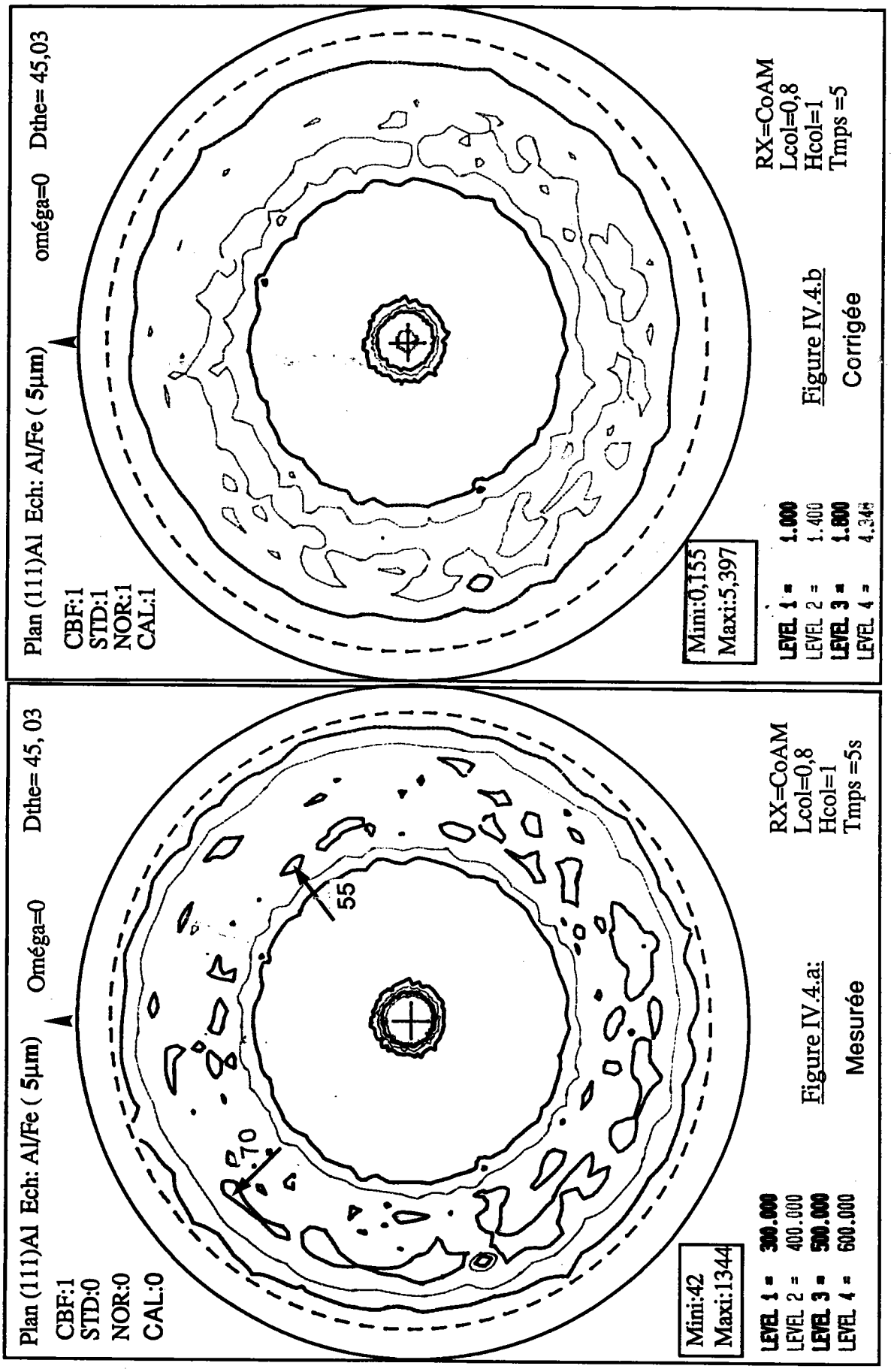
Les épaisseurs réelles de ces couches doivent être (1,85) fois plus importantes que celles indiquées si l'on considère que nous sommes en présence d'aluminium dense.

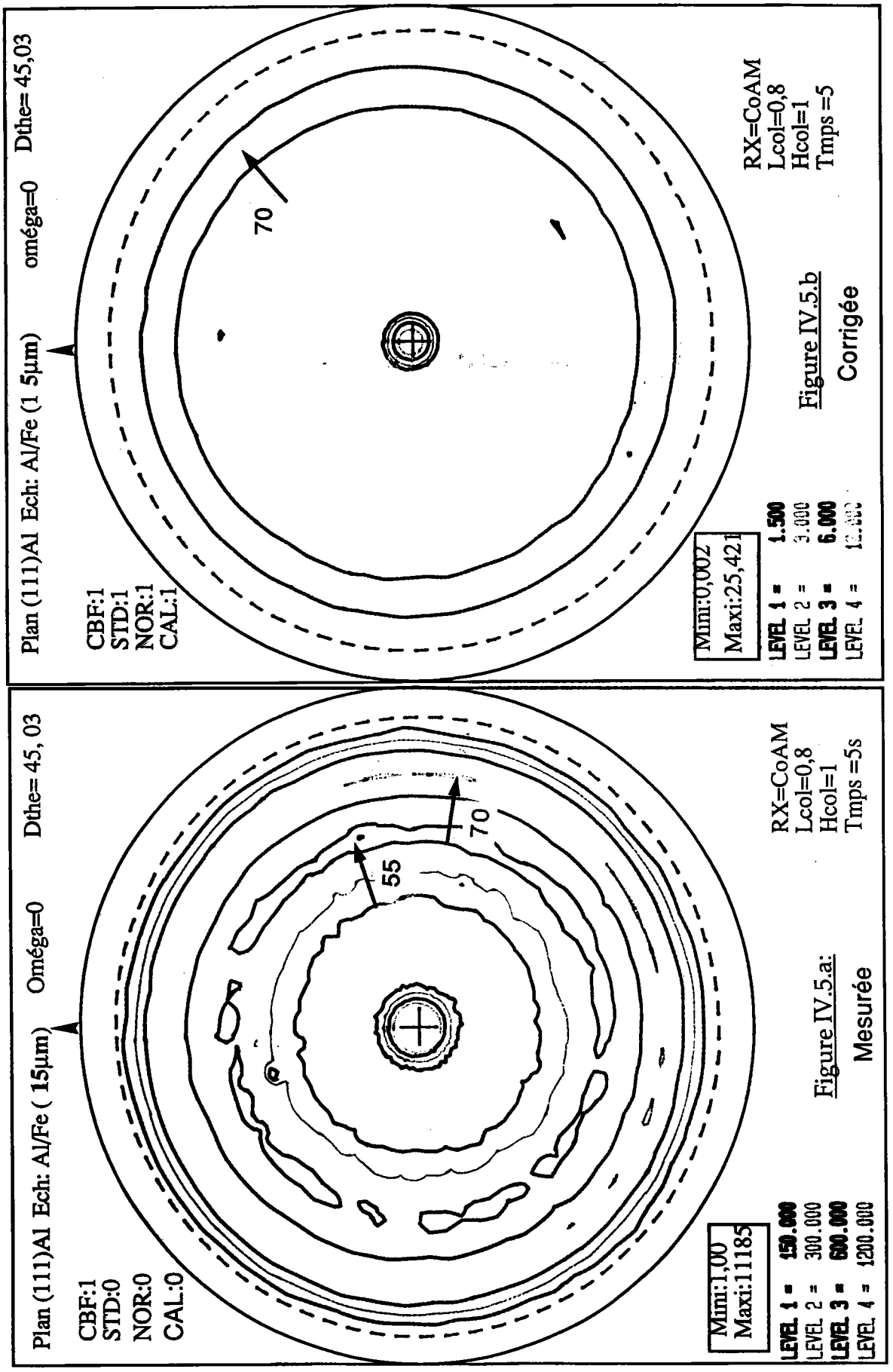
Avec ce nouveau coefficient de correction les figures expérimentales sont corrigées, normalisées, et présentées sur les figures (IV.3.b) (IV.4.b) (IV.5.b) (IV.6.b).Sur les couches minces les intensités du bord des figures de pôles mesurées sont amplifiées par rapport au centre. Ce phénomène se remarque particulièrement en comparant les figures non corrigées et corrigées correspondant aux épaisseurs de 5μm et de 15μm ou les intensités relatives entre les couronnes à 70° et 54° ont évolué.

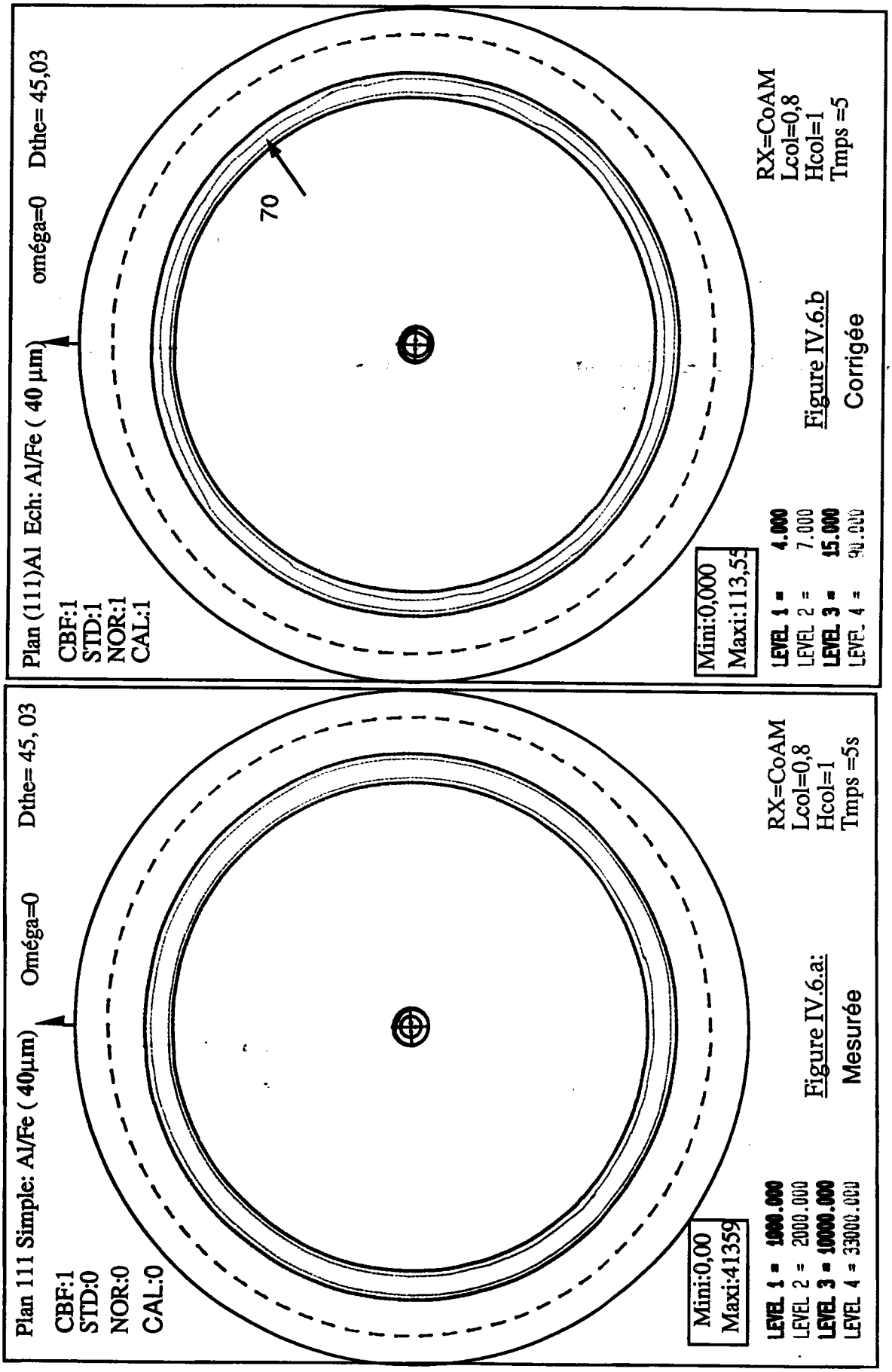
L'examen des figures de pôles corrigées nous indique clairement qu'au début de la pulvérisation la fibre [$\bar{1}$11] apparaît, elle est ensuite supplantée par la fibre [100]. A partir de 15 μm cette fibre [$\bar{1}$00] est masquée par la fibre [111] , laquelle se renforce pour devenir très "pointue" lorsque l'épaisseur augmente.

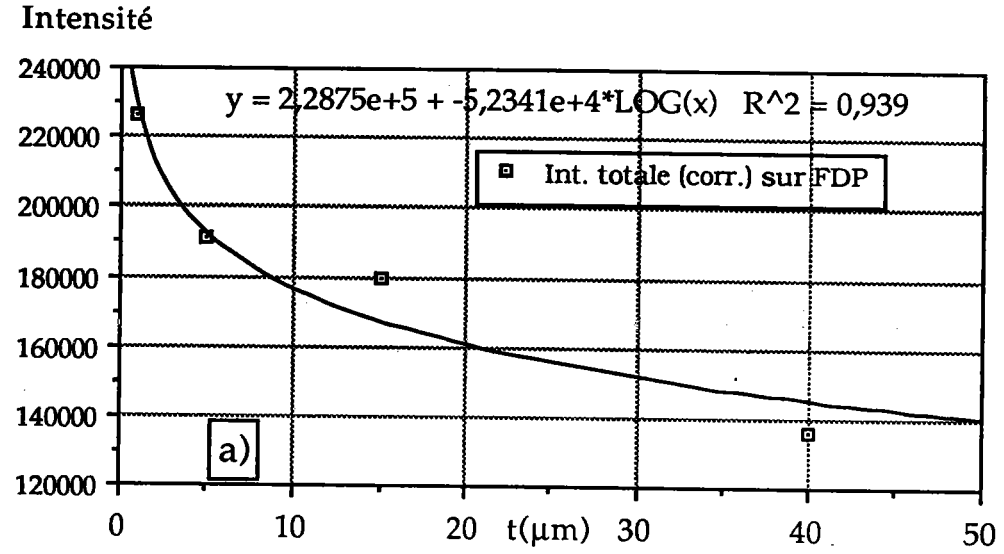
Cette série d'expériences est très instructive : en effet pour pouvoir effectuer des corrections d'intensités correctes il faut avant tout maîtriser les caractéristiques physicochimiques de la couche mince. En particulier connaître sa porosité, sa densité, son état d'oxydation et son épaisseur avec précision.


Plan (111)Al Ech: Al/Fe (1µm) Oméga=0 Dthe= 45, 03
CBF:1
STD:0
NOR:0
CAL:0
Mini:0
Maxi:475
LEVEL 1 = 95.000
LEVEL 2 = 190.000
LEVEL 3 = 285.000
LEVEL 4 = 380.000
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps=5s
Figure IV.3.a:
Mesurée
Plan (111)Al Ech: Al/Fe (1µm) oméga=0 Dthe= 45,03
CDF:1
STD:1
NOR:1
CAL:1
Mini:0
Maxi:7, 212
LEVEL 1 = 1.442
LEVEL 2 = 2.885
LEVEL 3 = 4.327
LEVEL 4 = 5.769
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps=5
Figure V.3.b
Corrigée


Plan (111)Al Ech: Al/Fe (5µm)
Oméga=0
Dthe= 45, 03
CBF:1
STD:0
NOR:0
CAL:0
70
55
Mini:42
Maxi:1344
LEVEL 1 = 300.000
LEVEL 2 = 400.000
LEVEL 3 = 500.000
LEVEL 4 = 600.000
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps =5s
Figure IV.4.a:
Mesurée
Plan (111)Al Ech: Al/Fe (5µm)
oméga=0
Dthe= 45,03
CBF:1
STD:1
NOR:1
CAL:1
Mini:0,155
Maxi:5,397
LEVEL 1 = 1.000
LEVEL 2 = 1.400
LEVEL 3 = 1.800
LEVEL 4 = 4.340
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps =5
Figure IV.4.b
Corrigée


Plan (111)Al Ech: Al/Fe (15µm)
Oméga=0
Dthe= 45, 03
CBF:1
STD:0
NOR:0
CAL:0
55
70
Mini:1,00
Maxi:11185
LEVEL 1 = 150.000
LEVEL 2 = 300.000
LEVEL 3 = 600.000
LEVEL 4 = 1200.000
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps =5s
Figure IV.5.a:
Mesurée
Plan (111)Al Ech: Al/Fe (1 5µm)
oméga=0
Dthe= 45,03
CBF:1
STD:1
NOR:1
CAL:1
70
Mini:0,002
Maxi:25,421
LEVEL 1 = 1.500
LEVEL 2 = 3.000
LEVEL 3 = 6.000
LEVEL 4 = 12.000
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps =5
Figure IV.5.b
Corrigée


Plan 111 Simple: Al/Fe (40µm)
Oméga=0
Dthe= 45, 03
CBF:1
STD:0
NOR:0
CAL:0
Mini:0,00
Maxi:41359
LEVEL 1 = 1000.000
LEVEL 2 = 2000.000
LEVEL 3 = 10000.000
LEVEL 4 = 33000.000
Figure IV.6.a:
Mesurée
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps =5s
Plan (111)Al Ech: Al/Fe (40 µm)
oméga=0
Dthe= 45,03
CBF:1
STD:1
NOR:1
CAL:1
70
Mini:0,000
Maxi:113,55
LEVEL 1 = 4.000
LEVEL 2 = 7.000
LEVEL 3 = 15.000
LEVEL 4 = 90.000
Figure IV.6.b
Corrigée
RX=CoAM
Lcol=0,8
Hcol=1
Tmps =5



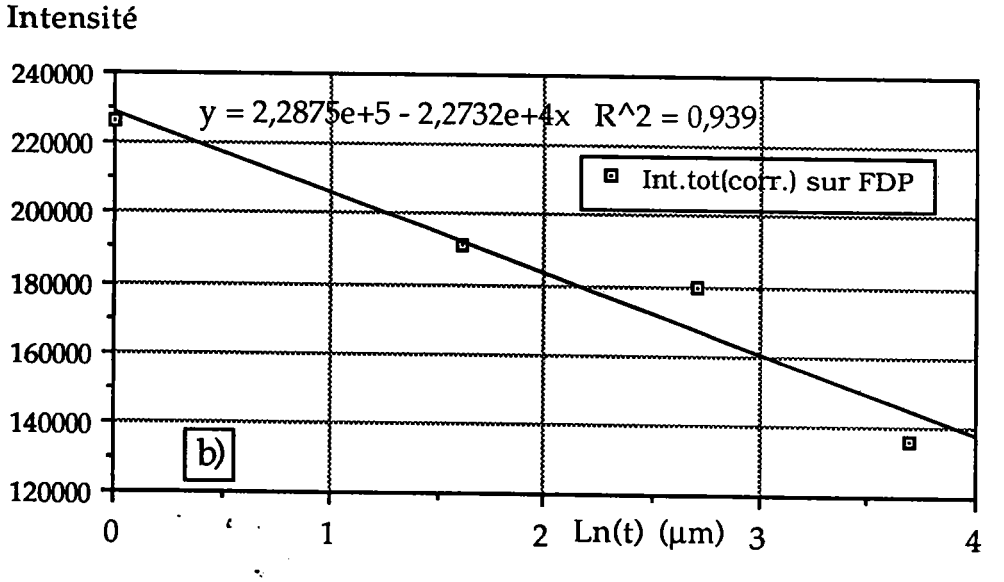


Figure IV.7: *intensités totales corrigées de la FDP pour les différentes épaisseurs a) en fonction de t, b) en fonction de Log (t)*

t (µm)	1	5	15	40
I totale	13400	14600	16500	13600
$\frac{\lvert\Delta I\rvert}{I}$	9 %	0	12 %	7 %

Tableau IV-B: *valeurs des intensités corrigées pour chaque épaisseur*

4.2.2) Faible incidence :

Nous avons vu dans le chapitre II que la faible incidence augmente de façon importante l'intensité diffractée par accroissement du volume diffractant. Néanmoins l'inconvénient majeur de cette technique est l'élargissement des raies qui entraîne une diminution importante du rapport signal/bruit. L'emploi de cette géométrie, tout comme celle de Bragg-Brentano dépend avant tout des matériaux (couche + substrat) en présence.

Dans le cas de faible incidence : l'intensité diffractée par la couche mince est déduite de l'équation (III-4) et prend la valeur suivante :

$$I_{mes} = I_{\alpha,\psi,\varphi,t} = i\,V_d\left[1-\frac{\tan(\alpha-\theta)}{\tan\theta}\right]\left[1-\exp\left(\frac{-t}{N(\alpha,\psi)}\right)\right] = i\,V_d\,G(\alpha,\psi,t) \qquad \text{[IV-11]}$$

avec

$$\frac{1}{N(\alpha,\psi)} = \frac{\mu}{\cos\psi}\left(\frac{1}{\sin\alpha}+\frac{1}{\sin(2\theta-\alpha)}\right)$$

L'inverse du terme $G(\alpha,\psi,t)$ est le coefficient de correction à appliquer à l'intensité mesurée pour obtenir l'intensité corrigée. Cette intensité corrigée est ensuite localisée dans de nouvelles positions de la figure de pôles. Cette intensité relocalisée peut être alors normalisée.

Notons que ces différentes opérations ne sont pas commutatives car la correction

d'intensité doit s'effectuer avec les angles des faisceaux X qui sont repérés dans le référentiel lié au goniomètre.

4.3) Epaisseur limite

Nous avons recherché la limite de l'épaisseur observable en goniométrie de texture. Pour cela nous avons préparé par évaporation sous vide (2 10^{-5} torr) des couches minces de cuivre déposées sur un monocristal de NaCl fraîchement clivé selon un plan (100) /1 /.

Durant l'évaporation le cristal est chauffé à 350°C. L'épaisseur du film de cuivre déposé est mesurée (in situ) par transmission de la lumière au travers d'une lame de verre par une cellule photorésistante. La calibration de la cellule est effectuée au préalable en mesurant différentes épaisseurs par interferométrie.

Ces différentes préparations et mesures ont été effectuées à Strasbourg au Laboratoire UM 380046 CNRS du Professeur Burggraf.

Deux films d'épaisseurs respectives 650 Å et 250 Å sont analysés.

La longueur d'onde du cuivre $\lambda K\alpha$ est utilisée. Le rapport signal sur bruit est suffisant pour mesurer la répartition des plans (111) en géométrie de Bragg-Brentano pour le film de 650Å d'épaisseur. Par contre une incidence de 8° a été nécessaire pour observer le film de 250Å d'épaisseur. La figure de pôles(111) de l'échantillon de 650Å est présentée figure (IV.8.a).

On observe un axe d'ordre 4, perpendiculaire au plan de la figure de pôle, ce qui est normal car la perpendiculaire à la figure est l'axe [001] du NaCl.

La figure de pôles correspondante, corrigée, est présentée figure (IV.8.b) . Les intensités sur cette figure ont fortement augmenté car le volume diffractant considéré est celui d'un film de texture identique ayant une épaisseur infinie.

4.3.1) Orientation du film de Cuivre de 650Å:

Nous avons choisi un référentiel lié au cristal de NaCl. Ce référentiel est défini par la rangée [001], normale à la figure de pôles et la rangée [$\bar{1}$10] située dans le plan de l'échantillon.

Les différentes orientation du cuivre par rapport à ce référentiel sont données dans le tableau suivant (tab.IV.C)

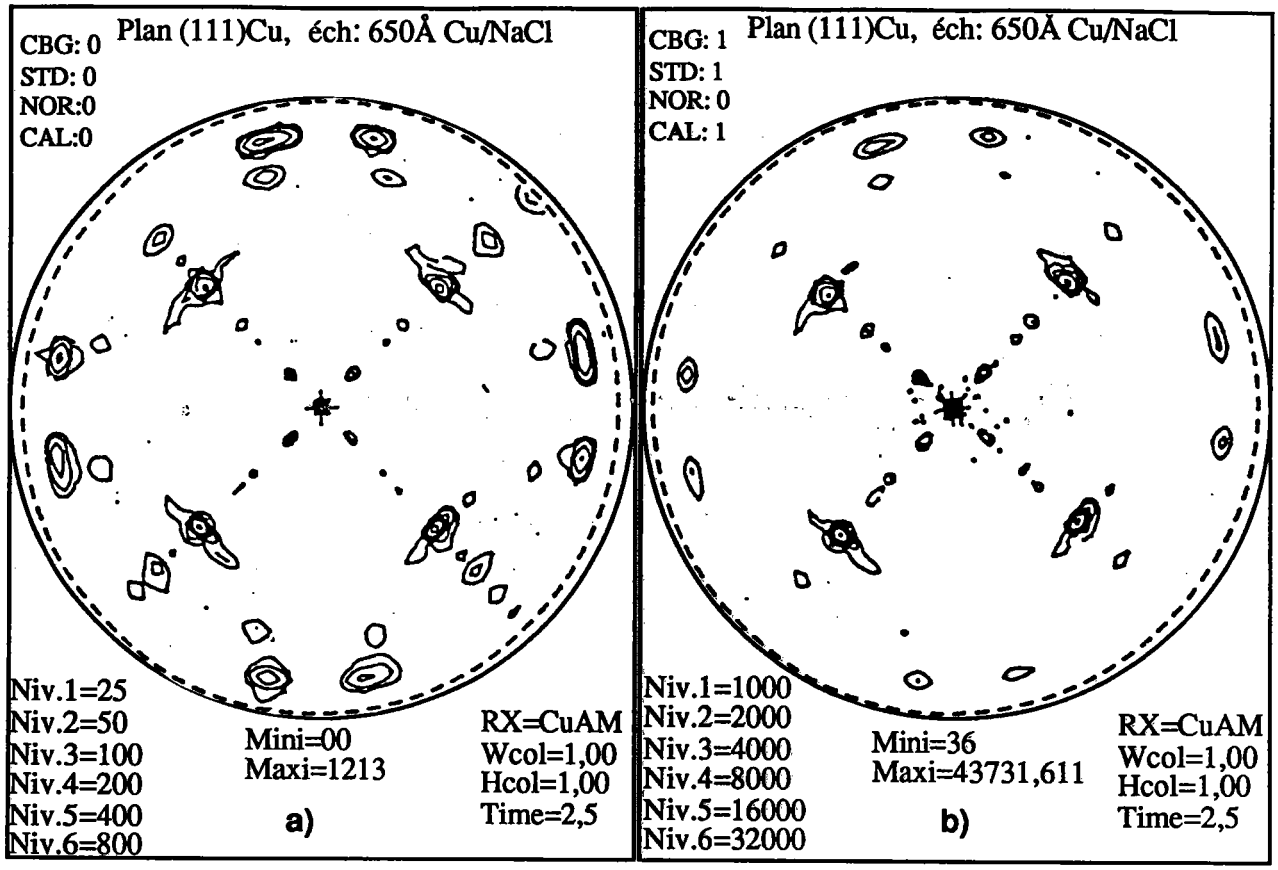


Figure IV.8: *F.D.P. de la famille de plans{111} d'une couche de 650Å de cuivre: a) Mesurée brute , b) corrigée*

N°	Cuivre	NaCl	Pourcentage
1	(001) [$\bar{1}$10]	(001) [$\bar{1}$10]	75%
2	(221) [$\bar{1}$10]	(001) [$\bar{1}$10]	9%
3	(111) [$\bar{1}$10]	(001) [$\bar{1}$10]	4%
4	(115) [$\bar{5}\bar{5}$2]	(001) [$\bar{1}$10]	negligeable
5	(01010) [20$\bar{1}$1]	(001) [$\bar{1}$10]	6%
6	(001) [$\bar{3}$20]	(001) [$\bar{1}$10]	6%

Tableau IV. C: *relation d'orientation entre la couche de Cu et le substrat (NaCl)*

Conclusion:

Nous avons vu qu'il était possible, par diffraction des R.X, d'observer des couches d'épaisseurs finies, soit dans la géométrie de Bragg-Brentano, soit dans la géométrie sous faible incidence. Pour une analyse de texture de ces couches, il faut appliquer un coefficient de correction convenable et vérifier l'exactitude de celui-ci lorsque cela est possible. Pour cela, il faut maîtriser les caractéristiques physicochimiques de la couche mince.

Avec notre appareillage, nous avons pu mettre en évidence une orientation préférentielle sur un film de cuivre de 250Å d'épaisseur. Cette épaisseur, nous semble la valeur limite pour une étude texturale par goniométrie de texture.

Les lois de correction étant maintenant établies pour un matériau d'épaisseur quelconque, nous pouvons étudier un échantillon, formé d'un empilement de plusieurs couches de faibles épaisseurs ou multicouches.

[1] D. Schlatter, C. Baltzinger, A. Tizliouine, J. J. Heizmann, C. Burggraf, Texture and Microstructure, (1991), **14-18**, 127-132

CHAPITRE V

CORRECTIONS D'INTENSITE DES BICOUCHES ET DES MULTICOUCHES

Les multicouches sont constituées d'empilements de couches minces à structures artificiellement modulées, d'indice de réfraction et coefficient d'absorption différents. Ces composants élémentaires peuvent être magnétiques et (ou) non magnétiques, de structure amorphe et (ou) polycristalline. Le matériau ainsi que les microstructures des couches minces présentent des propriétés physiques notablement différentes de celles connues pour les matériaux massifs laminés et de ce fait ont des applications variées. Ce domaine d'activité de recherche, sur le type de structure modulée étant réservé à l'élaboration de superréseaux semiconducteurs en épitaxie par jet moléculaires (MBE)/1/, de miroirs à rayons X par pulvérisation cathodique/2, 3 /(servant de monochromateurs dans la gamme des rayonsX mous/3 /). Puis il s'est étendu aux éléments métalliques/4/ (métaux de transition /5 /, terre rares /6 /).

Il est bien connu maintenant que la microstructure et la texture des couches minces sont largement influencées par la nature du substrat et les conditions de dépôt lors de leurs préparations.

L'étude de la texture, pour une multicouche composée de couches minces différentes, de faible épaisseur, nécessite une correction, liée à la fois au coefficient de l'absorption de chaque matériau, lui même lié à l'épaisseur, au rôle de chaque matériau dans la diffraction (diffractant ou filtre non diffractant), à la variation de volume des deux matériaux. Cette correction est différente de celle qui est appliquée dans le cas d'une seule couche mince et qui a été établie dans le chapitre IV.

Le but de ce chapitre est de développer pour des mesures de texture une série de corrections d'intensité diffractée pour différentes multicouches, rencontrées soit dans le domaine de la recherche soit dans le domaine industriel.

Pour l'étude théorique de cette correction, nous supposons que l'état de surface du substrat, des couches et leurs interfaces est celui d'une multicouche idéale (c'est à dire: plane, non rugueuse, non contaminée, propre et uniforme) et que le phénomène de diffusion thermique entre les couches est négligeable.

5.1) Cas d'une bicouche

Considérons maintenant une bicouche constituée de deux matériaux différents A et B d'épaisseurs respectives a et b, déposés sur un substrat (fig.V.1). La correction de

l'intensité diffractée par une bicouche, doit prendre en compte d'une part, l'absorption due aux couches traversées et d'autre part à la variation du volume diffractant. Ces deux phénomènes varient en sens contraire en fonction de l'angle de déclinaison.

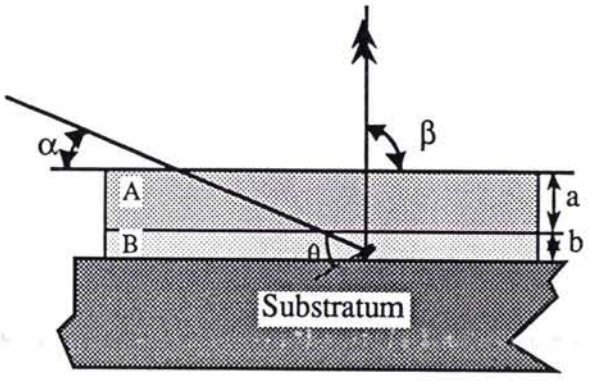


Figure V.1: *bicouche de deux matériaux d'épaisseurs finies différents sur un substrat.*

5.1.1) Intensité diffractée

Lorsque la couche (B) est observée sous un angle d'incidence, l'intensité diffractée évolue suivant la relation [V-1] :

$$I_{\alpha,\psi,\,b(B)}=\left(\int_0^b I_f \frac{S_0}{\sin\alpha\,\cos\psi}\exp\left(-\frac{\mu_B\,t\,K}{\cos\psi}\right)dt\right)\exp\left(-\frac{\mu_A\,a}{\sin\beta\,\cos\psi}\right) \qquad [V\text{-}1]$$

avec

$$I_f=i\exp\left(-\frac{\mu_A\,a}{\sin\alpha\,\cos\psi}\right)$$

et

$$K=\frac{1}{\sin\alpha}+\frac{1}{\sin(2\theta-\alpha)}$$

i: intensité diffractée par unité de volume isotrope

I_f: *intensité du faisceau incident filtré par la couche d'épaisseur X*

a: épaisseur de la couche filtre

b: épaisseur de la couche ou substrat à corriger

α: *angle d'incidence*

β: *angle d'émergence*

S_0: *section du faisceau incident*

t: variable d'épaisseur

μ_A: *coefficient d'absorption linéaire du matériau A*

μ_B: *coefficient d'absorption linéaire du matériau B*

Après intégration, l'intensité diffractée par le matériau (B) a pour expression:

$$I_{\alpha,\psi,b(B)} = I_{\theta_B,\psi,\infty}\left(1 - \frac{\tan(\alpha-\theta_B)}{\tan\theta_B}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_B\, b\, K_B}{\cos\psi}\right)\right]\exp\left(-\frac{\mu_A\, a\, K_B}{\cos\psi}\right) \qquad [V\text{-}2]$$

avec $$K_B = \frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta_B-\alpha)}$$

$I_{\theta_B\psi,\infty}$ est l'intensité diffractée par un matériau B, d'épaisseur infinie, mesurée dans les conditions de Bragg -Brentano.

Remarque:

Si l'on suppose que la couche d'épaisseur b, tend vers l'infinie, l'équation [V-2] devient:

$$I_{\alpha,\psi,b(B)} = I_{\theta_B\psi,\infty}\left(1 - \frac{\tan(\alpha-\theta_B)}{\tan\theta_B}\right)\exp\left(-\frac{\mu_A\, a\, K_B}{\cos\psi}\right) \qquad [V\text{-}3]$$

Le terme exponentiel, correspond à l'effet de filtre de la couche du matériau (A).

5.1.2) Effet de la déclinaison sur l'intensité

Nous avons vu, dans les chapitres précédents, que pour comparer des figures de pôles entre elles, il faut se ramener à une référence. Nous avons choisi comme référence l'intensité diffractée dans la géométrie de Bragg-Brentano par un échantillon, de même nature et d'épaisseur infinie.

Soit $D_{\alpha,b(B)}$, le rapport de l'intensité diffractée par la couche (B) sur l'intensité diffractée par un échantillon massif dans les conditions de Bragg-Brentano:

$$D_{\alpha,\,b(B)} = \frac{I_{\alpha,\psi,b(B)}}{I_{\theta_B\psi,\,\infty}} = \left(1 - \frac{\tan(\alpha-\theta_B)}{\tan\theta_B}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_B\, b\, K_B}{\cos\psi}\right)\right]\exp\left(-\frac{\mu_A\, a\, K_B}{\cos\psi}\right) \qquad [V\text{-}4]$$

Lorsque l'angle d'incidence du faisceau de R.X est égal à l'angle de Bragg des plans diffractants la relation précédente devient:

$$D_{\theta_B\, b(B)} = \frac{I_{\theta_B,\,\psi,\,b(B)}}{I_{\theta_B,\,\psi,\,\infty}} = \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu_B.b}{\sin\theta_B\cos\psi}\right)\right]\exp\left(-\frac{2\mu_A.a}{\sin\theta_B\cos\psi}\right) \qquad [V\text{-}5]$$

Pour comparer les deux géométries nous avons tracé l'évolution des deux rapports $D_{\alpha,\,b(B)}$ et $D_{\theta,\,b(B)}$ en fonction de l'angle de déclinaison ψ pour différentes valeurs des épaisseurs a et b. Pour cela, nous avons choisi un échantillon formé d'une couche d'aluminium déposée sur une couche de fer, et nous avons considéré les plans (110) du fer. Les figures V.2 et V3 représentent la variation, en fonction de l'angle de déclinaison ψ, d'une part du rapport $D_{\alpha,b(B)}$ lorsque α=5° et d'autre part du rapport $D_{\theta,\,b(B)}$ lorsque θ=26°2 (angle de Bragg pour la famille de plans {110}Fe.

Sur ces deux courbes, nous voyons que l'intensité mesurée diminue en fonction de l'angle de déclinaison et de l'épaisseur de l'aluminium, lorsque la couche de fer est considérée comme massive (b=30µm). Ceci s'explique par l'augmentation lors de la déclinaison, de l'effet d'absorption dû au filtre d'aluminium sur les rayons incidents et sur les rayons diffractés par la couche de fer.

Le phénomène d'absorption de l'intensité devient encore plus important lorsque l'échantillon est observé sous faible incidence. Ainsi, pour une couche d'aluminium de 4 µm d'épaisseur déposée sur une autre couche de fer (b=30µm), et un angle de déclinaison nul (ψ=0), l'intensité diffractée sous faible incidence est 1,6 fois plus petit que celle recueillie en position Bragg-Brentano. Cette intensité représente seulement 30% de l'intensité diffractée par un même échantillon d'épaisseur infinie en position de Bragg-Brentano. On peut remarquer également que pour ces deux géométries, l'information recueillie tend vers 0 lorsque ψ tend vers 90°. Cette information tend d'autant plus vite vers zéro que l'angle d'incidence est faible.

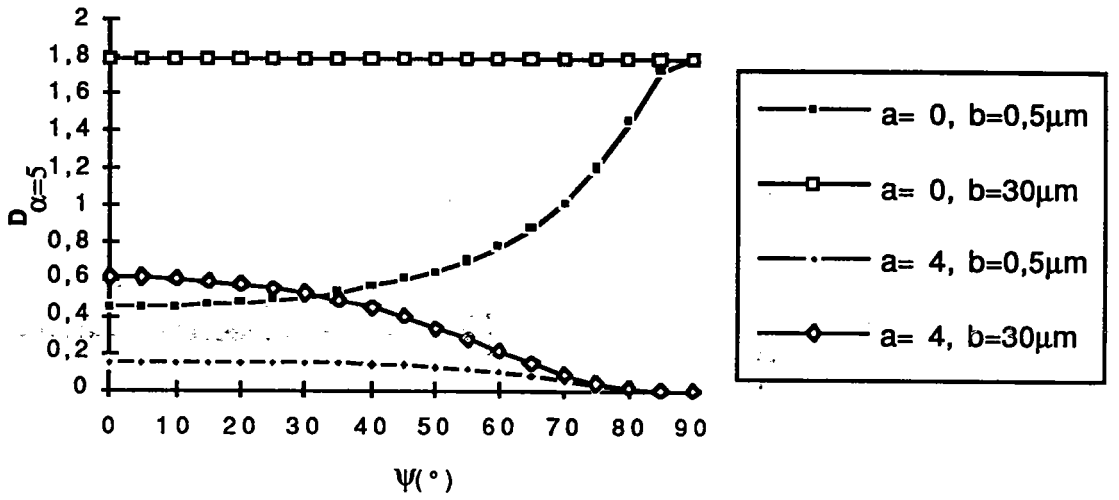


Figure V.2: *variation du rapport $D_{\alpha,b}(\psi)$ d'une couche de fer à différentes épaisseurs ((110)fe par KαCo) sous une couche d'Aluminium de différentes épaisseurs, sous une incidence α=5°.*

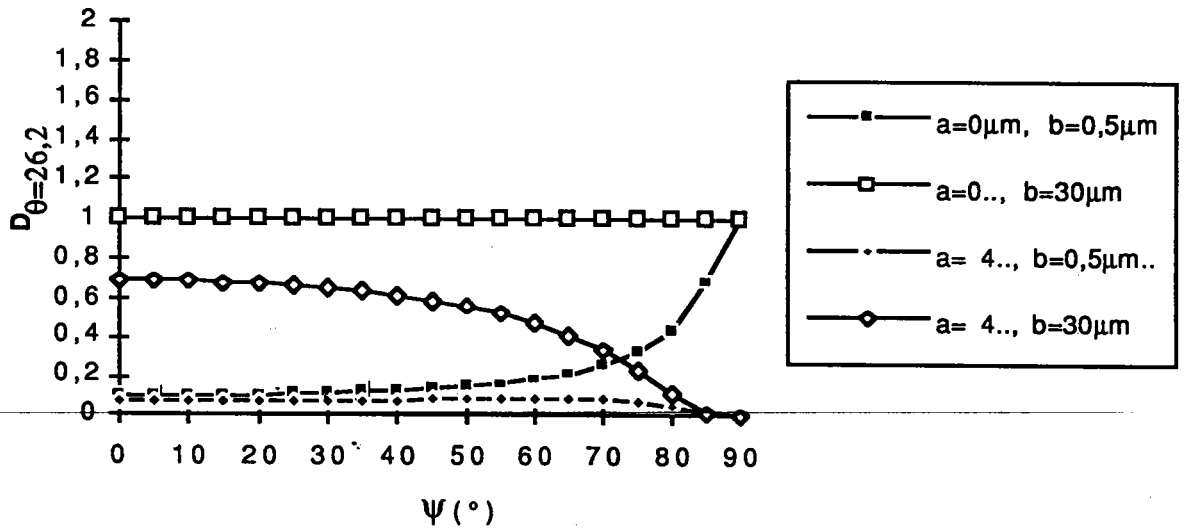


Figure V.3: *variation du rapport $D_{\theta,b}(\psi)$ d'une couche de fer à différentes épaisseurs ((110)fe par KαCo) sous une couche d'Aluminium de différentes épaisseurs, sous Bragg-Brentano (θ_B=26,2).*

Ainsi lors d'une étude de bicouche par la géométrie de faible incidence, l'intensité diffractée par une couche sous un filtre risque d'être absorbée par ce dernier. En faible incidence la trajectoire du faisceau incident devient importante dans la couche du filtre et l'intensité s'affaiblie avant diffraction par la couche diffractante. Contrairement à ce qui a été dit dans les chapitres précédents, la diffraction par la géométrie de faible incidence, n'est pas conseillée dans ce cas de figure.

5.1.3) Applications

Nous verrons successivement

- une couche mince d'aluminium déposée sur un substrat de fer d'épaisseur infinie (tôle)
- une couche mince de fer déposée sur silicium
- une bicouche aluminium/fer déposée sur silicium.

5.1.3.1) Conditions de préparations

Des couches d'Aluminium et/ou de Fer ont été déposées par pulvérisation cathodique sur un bâti Alcatel SCM 650. Les cibles sont constituées de métaux purs. Un système piloté par ordinateur amène le porte échantillon alternativement en vis à vis d'une cible puis d'une autre. On peut ainsi réaliser des cycles de dépôts alternés entièrement automatisés. Le fer est déposé par pulvérisation en radio fréquence (RF diode) à une puissance de 600 W, l'aluminium est déposé par pulvérisation en courant continu (DC magnetron à une puissance de 400 W). Les vitesses de dépôt, préalablement calibrées par réflectométrie sur des couches minces, sont respectivement de 0,8Å/sec et de 4Å/sec pour le fer et l'aluminium.

-Couche minces d'aluminium sur du fer

Les couches minces d'aluminium ont été déposées, par pulvérisation cathodique, sur un substrat de fer. Pour une bonne reproductibilité des échantillons, les substrats de fer ont été préparés dans les mêmes conditions.

Une plaquette de fer polyristallin (20*40*1mm) est d'abord polie manuellement avec du papier de verre de granulométrie décroissante, puis avec des pâtes diamantées dont les diamètres vont successivement de 3 à 0,1µm. Le substrat est

ensuite nettoyé dans une cuve à ultrasons. L'état de surface à été caractérisé par des mesures de rugosité; celle-ci donnent une rugosité moyenne de surface égale à (1µm)

Dans l'enceinte de pulvérisation cathodique, la phase de dépôt d'aluminium est procédée d'une "attaque préliminaire " afin d'éliminer les résidus de polissage, la couche superficielle d'oxyde, la vapeur d'eau adsorbée à la surface. La durée de dépôt est choisie de manière à ce que la couche d'aluminuim déposée sur le substrat de fer ait une épaisseur de 4000Å.

Dans cette technique de dépôt, l'effet " de polarisation" peut-être utilisé. Nous avons donc appliqué au substrat une faible tension négative de 50V pendant la pulvérisation. Cet effet présente un double avantage permettant d'une part l'expulsion préférentielle des atomes d'argon adsorbés, ce qui entraîne la purification du dépôt, et d'autre part une meilleure compaction des couches /7, 8 /.

-Bicouches Al/Fe

Des bicouches aluminium/fer ont été élaborées par dépôt alterné sur le plan (111) d'un substrat de silicium monocristallin ("wafer" de 50,8 mm de diamètre). Les épaisseurs respectives des couches, déterminées par le temps de dépôt, ont été vérifiées en modélisant les courbes de réflectomètrie aux petits angles /9/. Les caractéristiques des échantillons étudiés sont regroupées dans le tableau V.A

ECHANTILLON	MATERIAU	EPAISSEUR	SUBSTRAT	TECHNIQUE
Couche N°1	Aluminium	4000Å	Fer	Pulvérisation
Couche N°2	Aluminium	4000Å	Fer	Pulvérisation avec effet bias
Couche N°3	Fer	1500Å	Silicium	
Bicouche N°4	$\frac{\text{Aluminium}}{\text{Fer}}$	$\frac{1000Å}{1500Å}$	Silicium	

Tableau V.A:*caractéristiques des échantillons étudiés*

5.1.3.2) Etudes de l'orientation des couches minces d'aluminium

A) Analyse des diffractogramme en θ/2θ et en incidence rasante

Sur les deux échantillons présentés, l'un préparé par pulvérisation cathodique simple (N°1), l'autre avec l'application d'unepolarisation au porte substrat (N°2). Les diffractogrammes θ/2θ (figures V.4.a) et les diffractogrammes obtenus en incidence rasante (α=0,5°) (figures V.4.b) ont été enregistrés. Les raies de diffraction de l'aluminium et du fer sont indiquées dans le tableau (V.B). Nous remarquons que les raies (200), (220), et (222) de l'aluminium sont respectivement confondues avec les raies (110), (200) et (211) du fer.

Elements	(hkl)	Distance (d)	2θ par Co	2θ par Fe
Al	111	2, 338	45, 02	48, 951
Fe	110	2, 027	52, 416	57, 099
Al	200	2, 024	52, 494	57, 185
Fe	200	1, 433	77, 29	85, 042
Al	220	1, 431	77, 43	85, 203
Al	311	1, 221	94, 29	104, 993
Fe	211	1, 1702	99, 8	111, 738
Al	222	1, 169	99, 939	111, 912

Tableau V.B: *valeurs des angles 2θ des plans (hkl) de l'aluminium et du fer calculées avec les longueurs d'ondes λk_α du cobalt et du fer.*

Echantillon N°1.

En incidence rasante, toutes les raies des plans diffractants du fer et (ou) de l'aluminium sont présentes. Par contre en position de Bragg la raie (311) de l'aluminium est absente. Cette observation indiquerait que le plan (311)Al n'est pas parallèle à la surface de l'échantillon.

Au contraire, l'observation en incidence rasante de la raie (311) indique que les

plans (311) font approximativement un angle (θ–α), égal à 46°65, avec la surface de l'échantillon.

Echantillon N°2

En position de Bragg, les plans diffractants sont les mêmes que ceux observés précédement. Par contre la valeur de l'intensité diffractée par le plan (111)Al est beaucoup plus importante que celle relevée pour l'échantillon N°1. Ceci laisserait supposer une orientation prépondérante des plans (111)Al parallèlement à la surface de l'échantillon.

En incidence rasante, les raies (111) et (311) de l'aluminium sont absentes. Les raies (200), (220) et (222) de l'aluminium étant confondues avec les raies du fer, il n'est pas possible de conclure sur leur présence.

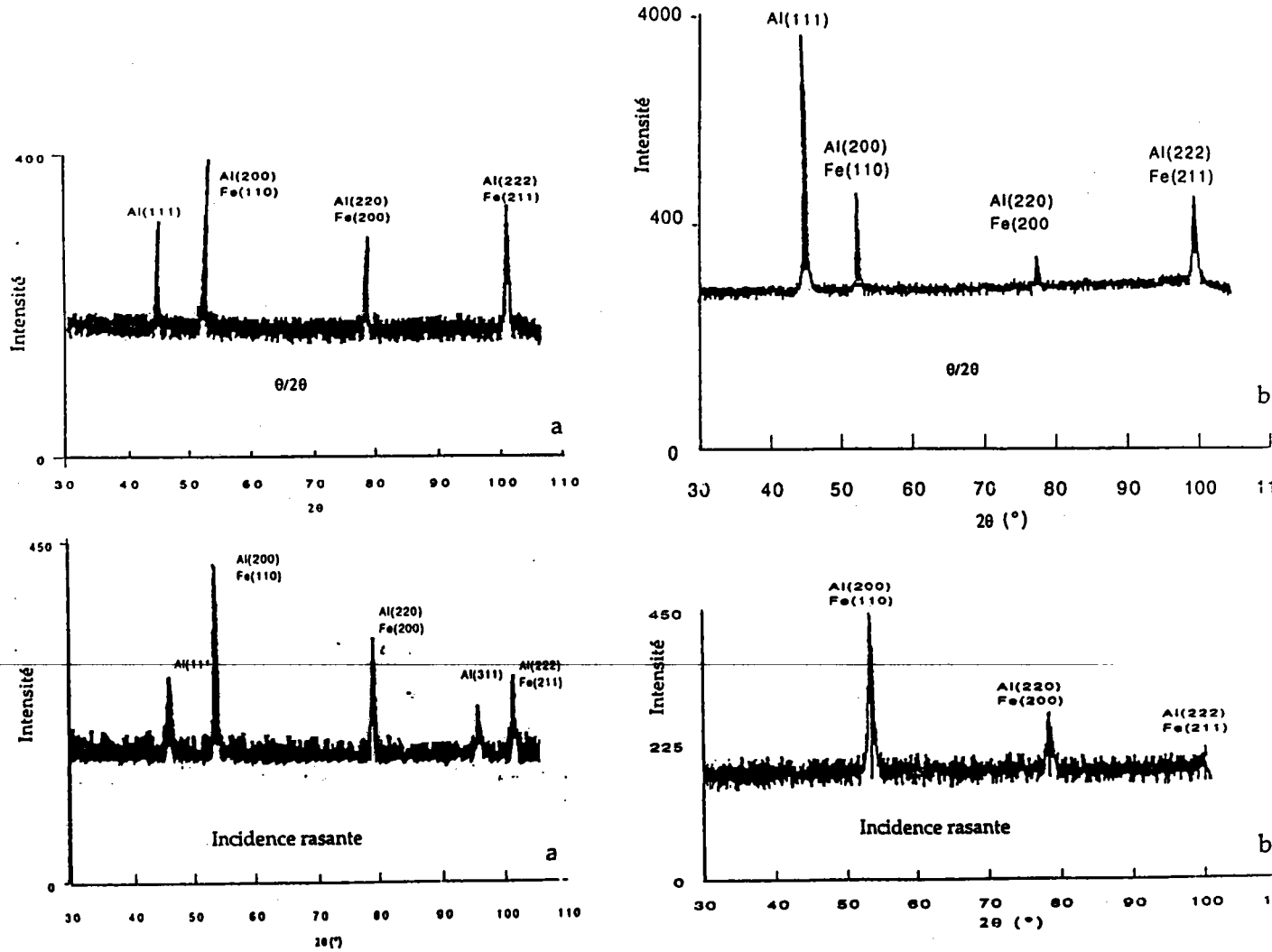


Figure V.4: *diffractogrammes d'une monocouche (0,4μm) déposée par pulvérisation cathodique, a) sans polarisation b) avec polarisation du substrat*

Discussion.

L'intensité élevée de la raie (111) Al dans l'échantillon N°2, indique que les plans (111) sont parallèles à la surface et que, de ce fait, la couche d'aluminium à une orientation préférentielle par rapport au substrat. Cette orientation n'est peut-être pas unique car les plans (200), (220) et (222) de l'aluminium pourraient également être parallèles à la surface de l'échantillon.

Par contre l'échantillon N°1 parait plus désorienté. Cette différence dans l'orientation des couches déposées impliquerait l'existence d'une corrélation entre le mode d'élaboration et leur texture. Seulement les informations recueillies par ces deux méthodes sont insuffisantes pour caractériser l'orientation.

5.1.3.3) Rocking curve.

Pour mieux caractériser l'orientation des plans {111}Al, qui est supposée préférentielle, des "rocking-curve" des échantillons ont été enregistrées. Ces courbes sont obtenues en plaçant le détecteur à la position correspondant à la valeur 2θ des plans (111)Al, et en faisant varier l'angle d'incidence autour de la valeur θ de l'angle de Bragg. L'intensité diffractée par l'échantillon est alors tracée en fonction de la variation de l'angle d'incidence. La largeur à mi-hauteur des courbes ainsi obtenues caractérise la désorientation moyenne des plans (111) par rapport à la surface de l'échantillon. Les rocking curves des échantillons N°1 et N°2 (obtenues avec une anti-cathode de Cobalt et pour laquelle l'angle de Bragg θ, des plans (111)Al est égal à 22°51) sont respectivement présentées figure V.5.

Il est important de noter que la "rocking-curve" mesurée est déformée à cause des conditions géométriques de diffraction. En effet la variation de l'angle d'incidence, lors de la mesure, fait varier la surface irradiée et la profondeur de pénétration. Il en résulte une variation du volume diffractant qui modifie l'intensité diffractée mesurée et par conséquent la forme de la Rocking Curve (fig. 6). Les intensités mesurées I_{mes} sont alors corrigées par le facteur $1/G(\alpha,\psi,t)$ (équa. IV-11) pour obtenir des intensités correspondant à un volume diffractant constant .

A partir de ces courbes (fig. V.5), nous pouvons déduire l'effet de polarisation sur la désorientation moyenne. En effet celle-ci est très faible , comprise entre 2°7 et 3° pour l'échantillon N°2 alors qu'elle est plus importante, pour l'échantillon N°1, puisque comprise entre 13°5 et 14°.

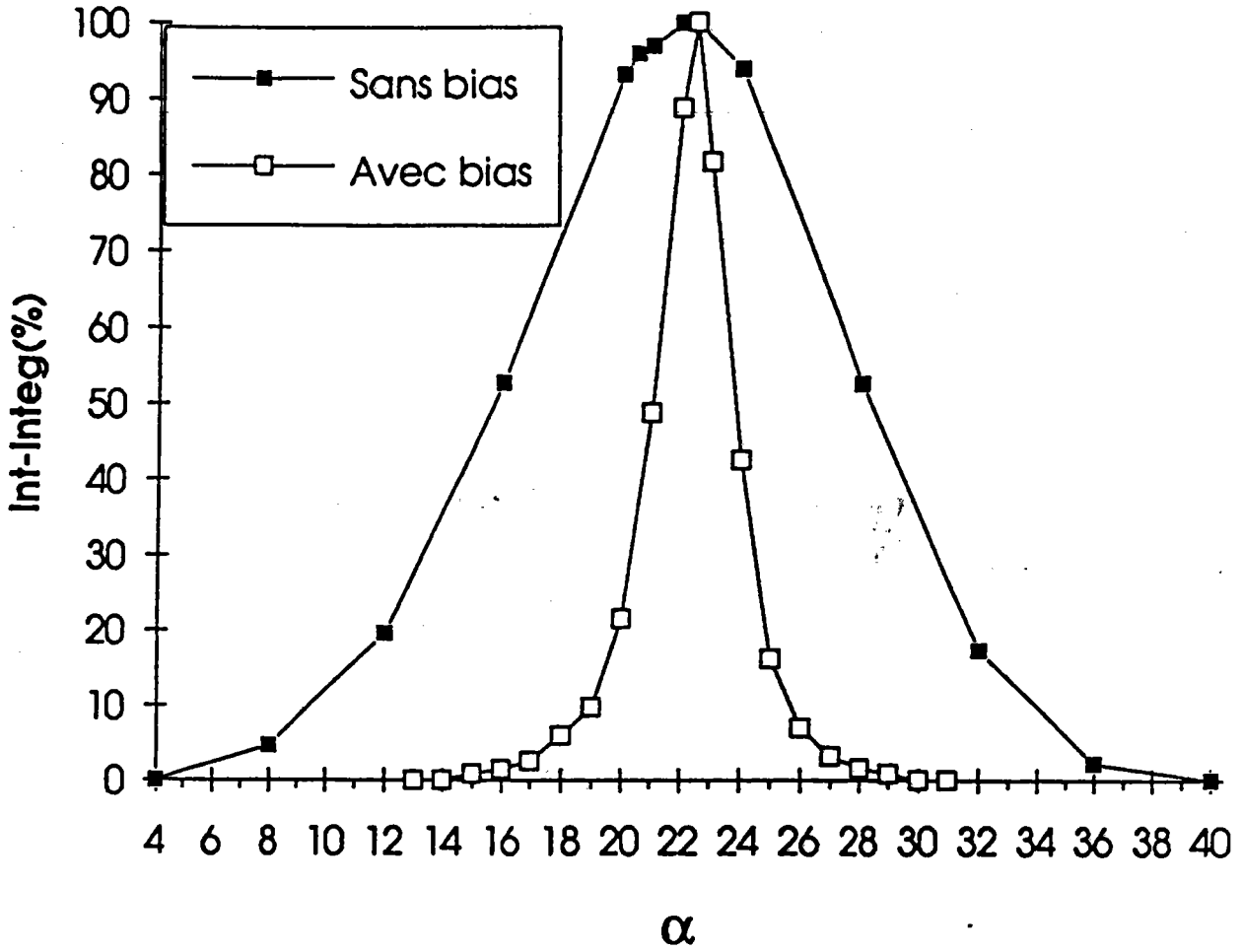


Figure V.5: *Rocking-curves des plans {111} Al, avec bias et sans bias*

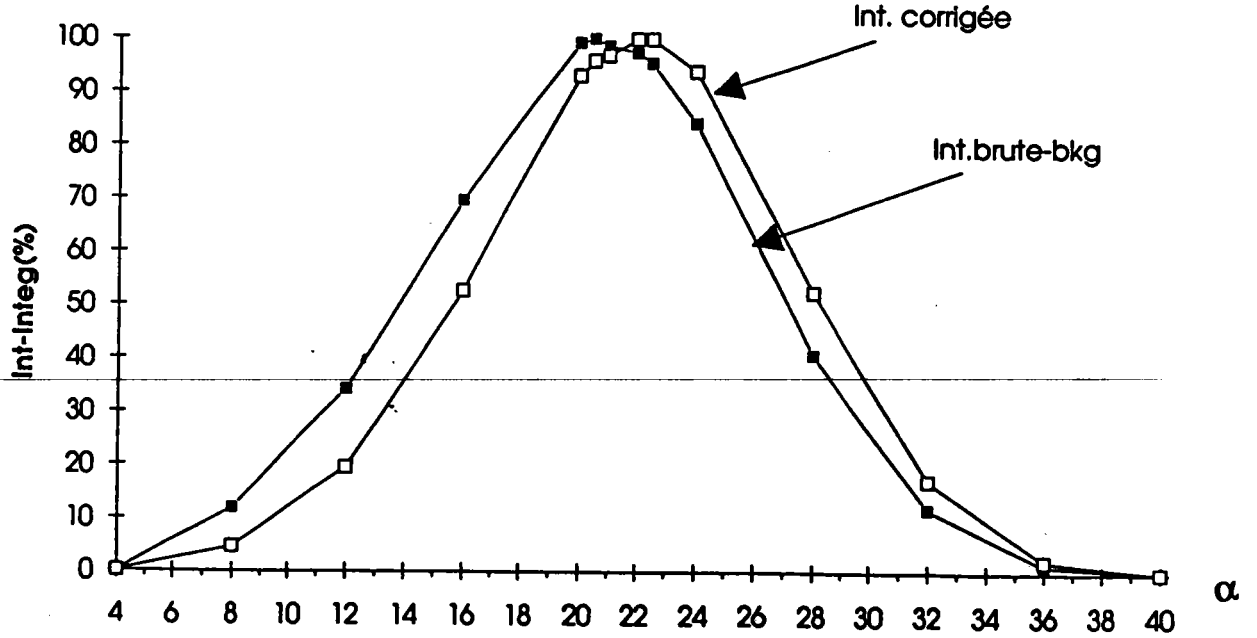


Figure V.6: *Rocking-curves des plans {111} Al, sans bias, avant et après correction*

5.1.3.4) Multi-figures de pôles (MFDP)

La couche d'aluminium déposée sur un substrat de fer est suffisamment épaisse pour l'observer en Bragg. Avec une anticathode de fer, les plans (111)Al diffractent à θ= 24°47. Simultanément, les plans (110) du fer (substrat) sont mesurés, mais en dehors de la géométrie de Bragg. Sur cette figure de pôles une zone aveugle de 4°08 de rayon apparaît au centre de la figure (fig.V.9), qui est égale à la valeur absolue de 24°47-28°55 (28°55 est l'angle de Bragg pour (110)Fe) .

Echantillon N°1

La figure de pôles (111), avant (fig.V.7.a) et après correction (fig.V.7.b) des effets d'absorption et normalisée, de la couche d'aluminium, préparée sans polarisation, correspond à une texture de fibre d'axes [111] perpendiculaire à la surface de l'échantillon. La couronne située à 70° du centre, caractéristique de cette fibre, représente les autres plans (111). Il n'y a pas d'autre orientation de l'aluminium.

Echantillon N°2

Les figures (V.8.a) et (V.8.b) correspondent à la répartition des pôles (111) de l'aluminium, avant et après corrections des intensité dues à l'épaisseur et l'absorption de la couche d'aluminium déposée. On remarque la nécessité de corriger les intensités. La même texture de fibre est observée, mais elle est renforcée. L'apport de la polarisation à donc pour effet de renforcer la texture de fibre [111].

Remarques

Sur la figure de pôles (110) du fer (fig.V.9), nous observons également les plans (200)Al. Nous avons, donc, simultanément les intensités des plans (110) du fer et celles des plans (200) de l'aluminium.

Les proportions relatives $(I_{Fe}/I_{Al})_{(\psi,\varphi)}$ dépendent des facteurs suivants:

- la texture de chacune des phases
- les effets de l'épaisseur et de l'absorption de la couche d'aluminium sur l'intensité avant et après diffraction par le fer (filtrage de l'intensité), ainsi que sa variation durant la déclinaison en ψ de l'échantillon.

Des informations qualitatives peuvent être déduites de cette figure de pôles: de

sorte que l'on observe bien la texture de laminage du fer sous la couche d'aluminium, car le volume diffractant de l'aluminium est très faible (4% environ) par rapport à celui du fer.

L'orientation de la fibre [111] est confirmée par la figure de pôles (311) (fig.V.10) qui fait apparaître trois couronnes concentriques dont les rayons sont respectivement égales à 30°, 58°et à 78°. Cet échantillon est beaucoup mieux orienté que le précédent et les résultats observés sur la figure de pôle confirment ceux obtenus par les "Rocking -Curve".

Echantillon n°3

Cet échantillon n°3 est constitué d'une couche de fer, d'épaisseur égale à 1500Å, déposée par pulvérisation cathodique, avec polarisation, sur le plan (111) d'un silicium monocristallin. Sur la figure de pôles (110) du fer (V.11), mesurée en position de Bragg-Brentano, nous remarquons un pic central intense et une couronne à 60°. Cette disposition indique que les plans (110) du fer s'orientent parallèlement au plan (111) du silicium. Cette orientation est confirmée par la présence de trois couronnes (30°,55° et 70°) sur la figure de pôles (211) (fig. V.12), caractéristiques de la présence des plans (110) parallèles au plan du substrat.

Echantillon N°4:

La bicouche étudiée est constituée d'une couche d'aluminium de 1000Å déposée sur une couche de fer de 1500Å d'épaisseur, déposée sur un substrat monocristallin de silicium (plan(111)). Les conditions de dépôt du fer sont identiques à la monocouche de fer de l'échantillon n°3. Ces deux dépôts sont obtenus par pulvérisation cathodique avec polarisation du substrat.

La figure de pôles (111) de l'aluminium, obtenue en position Bragg-Brentano (fig. V.13), présente un pic central et une couronne à 70°. Cette figure, semblable à celle présentée figure V.9, indique une répartition des plans (111) parallèles au substrat et une texture de fibre très marquée d'axes <111> perpendiculaire à la surface. On remarque également que la correction d'épaisseur augmente sensiblement le rapport des intensités entre le pic central et la couronne.

La figure de pôles (110) du fer (V.14) situé sous la couche d'aluminium, présente un pic central et une couronne à 60°. Cette figure est caractéristique d'une texture de fibre dans laquelle les plans (110) du fer sont parallèles à la surface du substrat. Sur cette figure, nous remarquons une couronne à 54° du centre. Cette couronne est

caractéristique des plans (200) de l'aluminium (même angle de Bragg que les plans 110 du fer Tab.V.B), lorsque les plans (111) sont parallèles à la surface. Ceci confirme la figure V.13.

Dans les bicouches Fe/Al les plans $(111)_{Al}$ et $(110)_{Fe}$ sont parallèles au substrat et il existe la relation épitaxiale $(111)_{Al}//(110)_{Fe}$ et $[011]_{Al}$ // $[001]_{Fe}$, pour laquelle les deux réseaux s'accommodent (Van Der Merwe et Braun /10 /).

Conclusion

La goniométrie de texture, soit en géométrie de Bragg-Brentano. soit en géométrie de faible incidence, nécessite des corrections d'intensité, parce que le volume diffractant évolue durant la mesure. Nous avons montré, que l'intensité, après correction était multiplié par 2. Ce renfort d'intensité, permet sur la F.D.P., de séparer deux couronnes très voisines et d'en déduire une texture plus précise. Cependant pour une étude qualitative une figure non corrigée permet d'amplifier les informations situées aux grandes valeurs de la déclinaison et de voir des orientations apparamment absentes sur la figure corrigée.

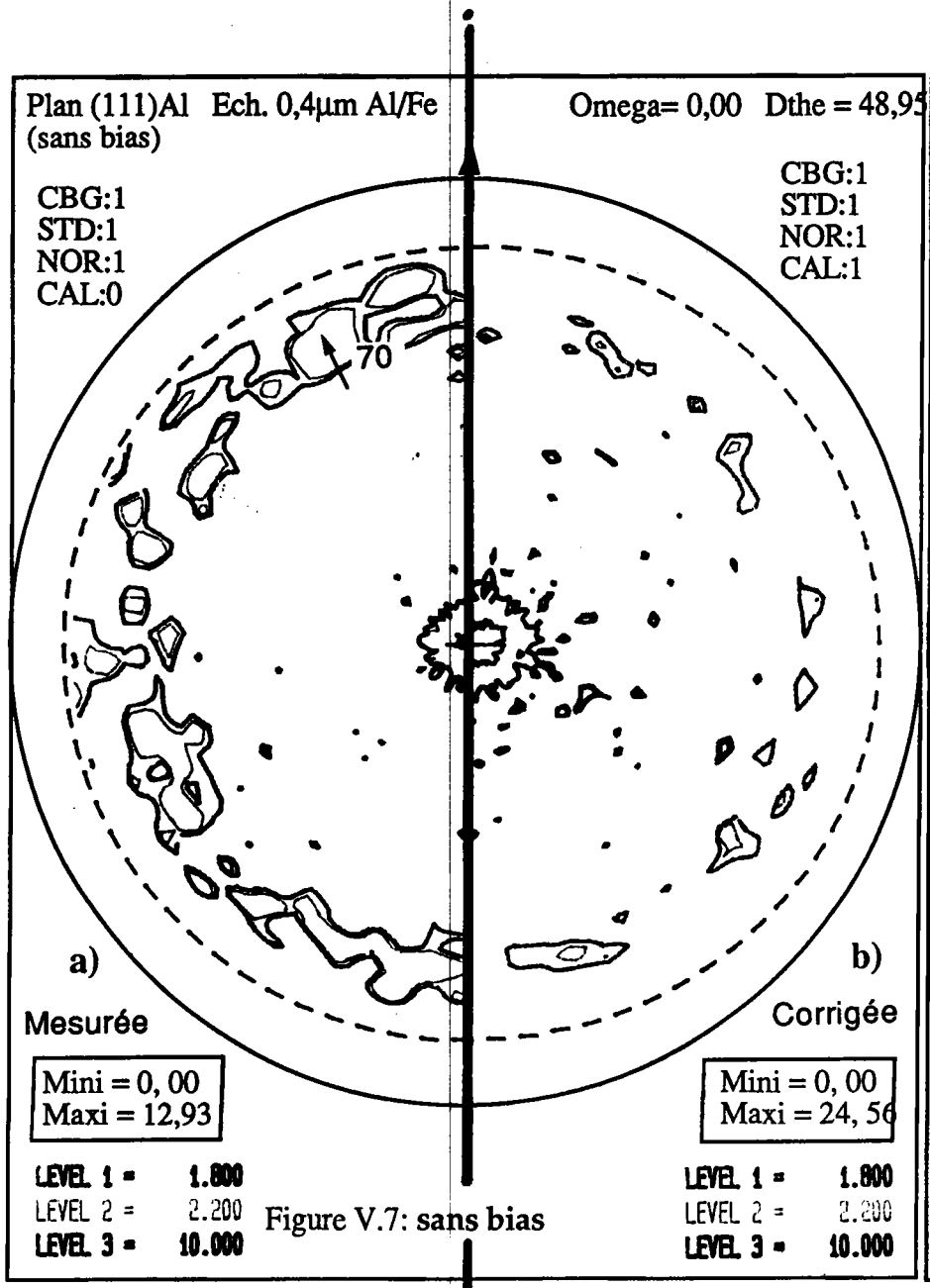


Figure V.7: sans bias

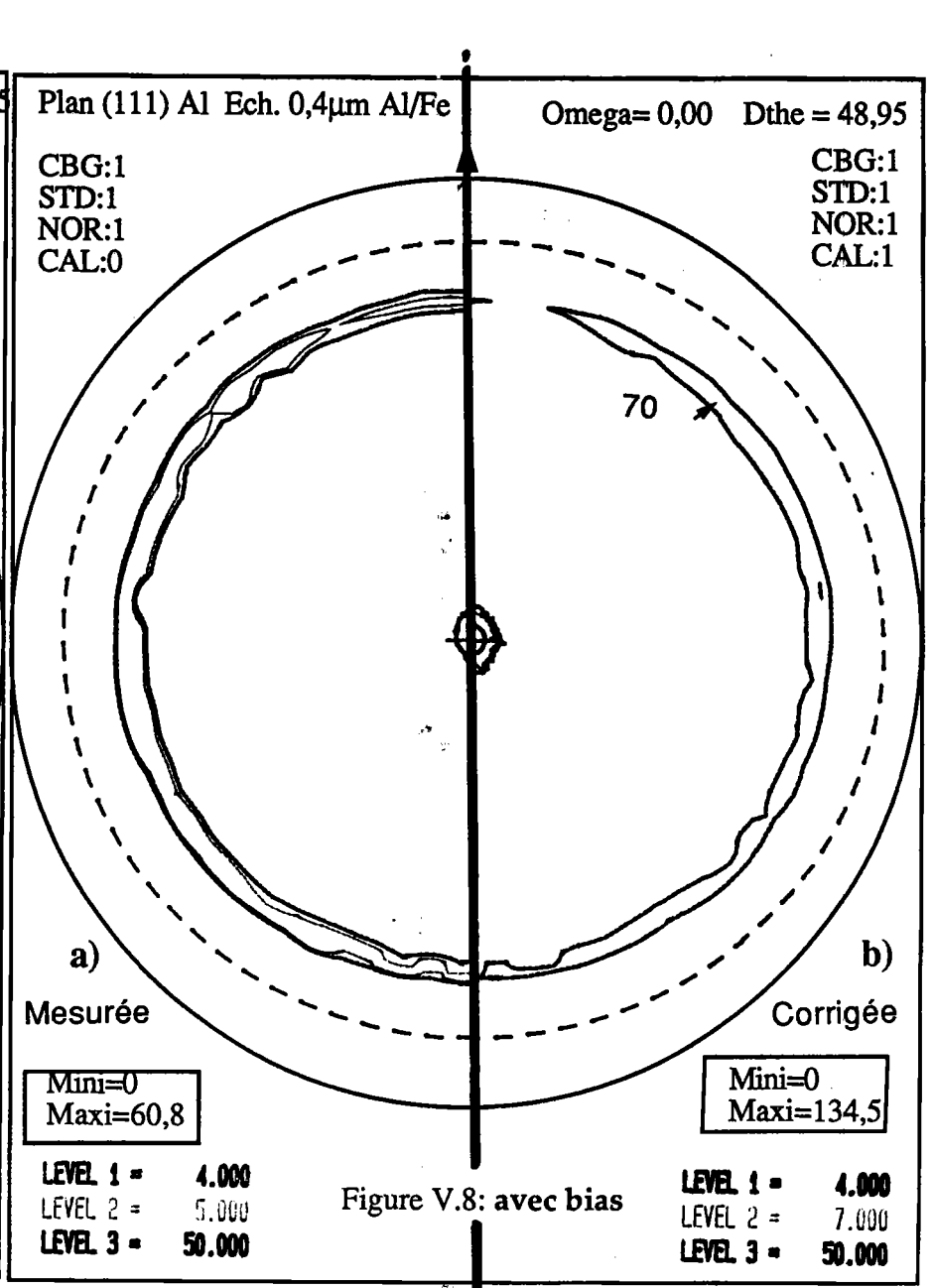


Figure V.8: avec bias

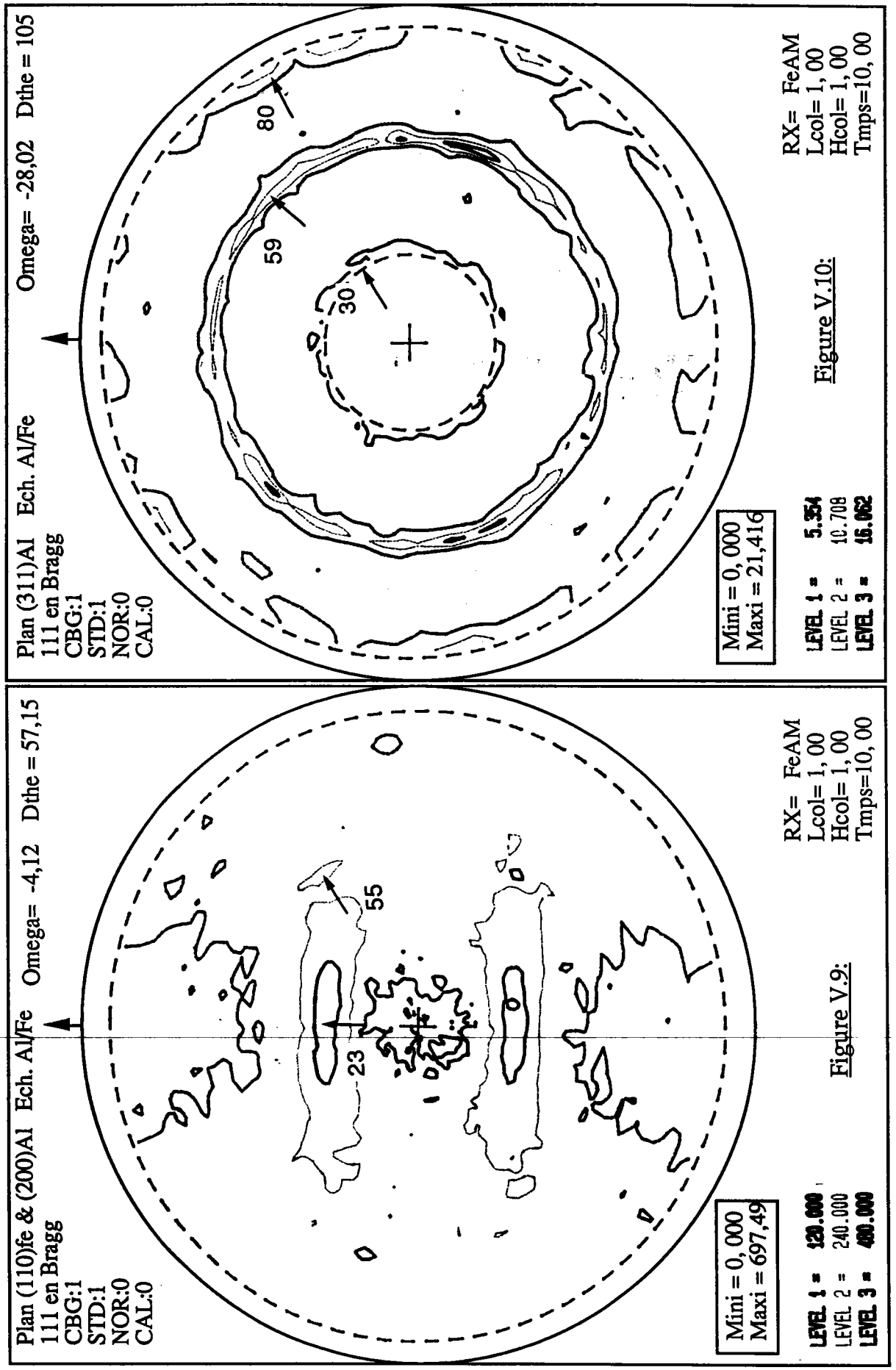


Figure V.9:

Figure V.10:

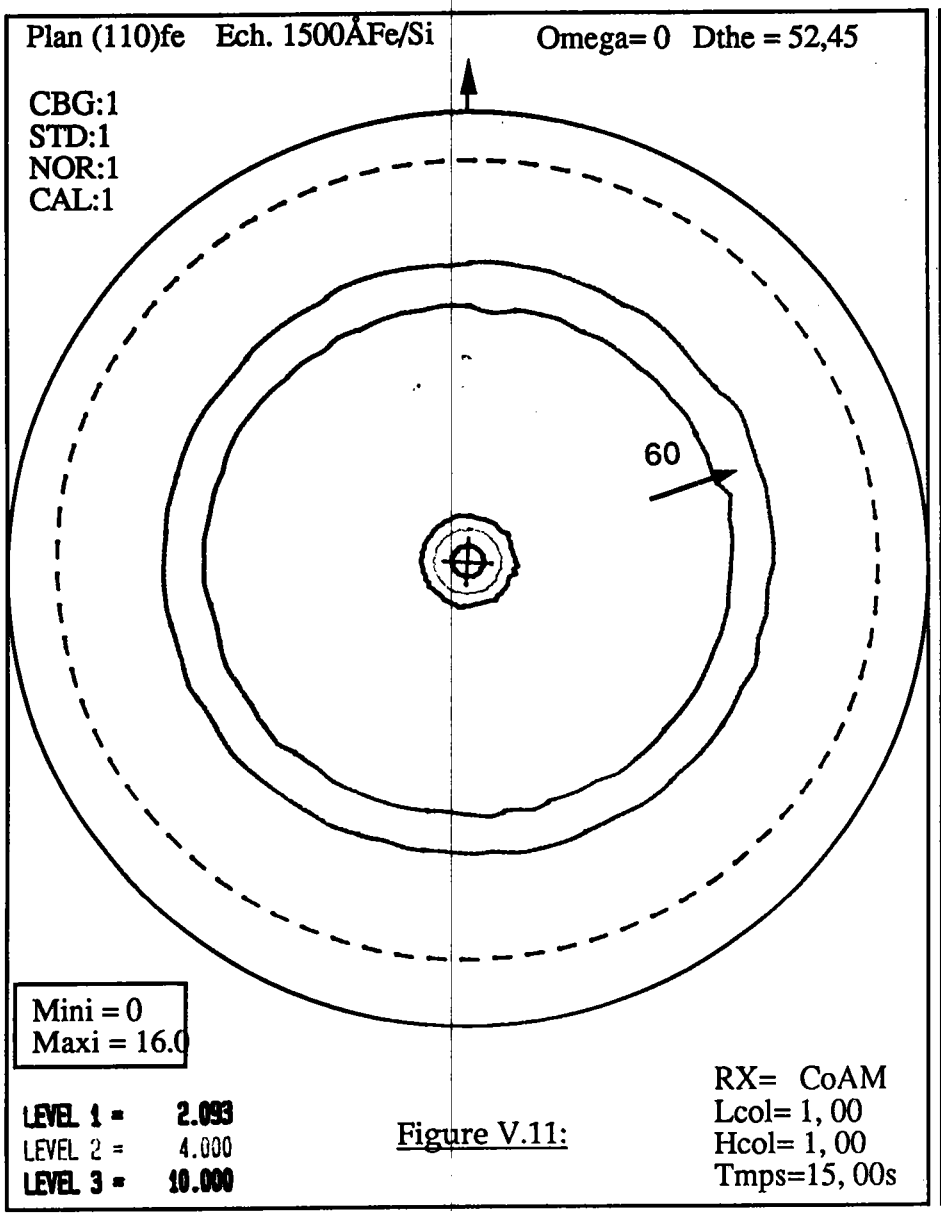


Figure V.11:

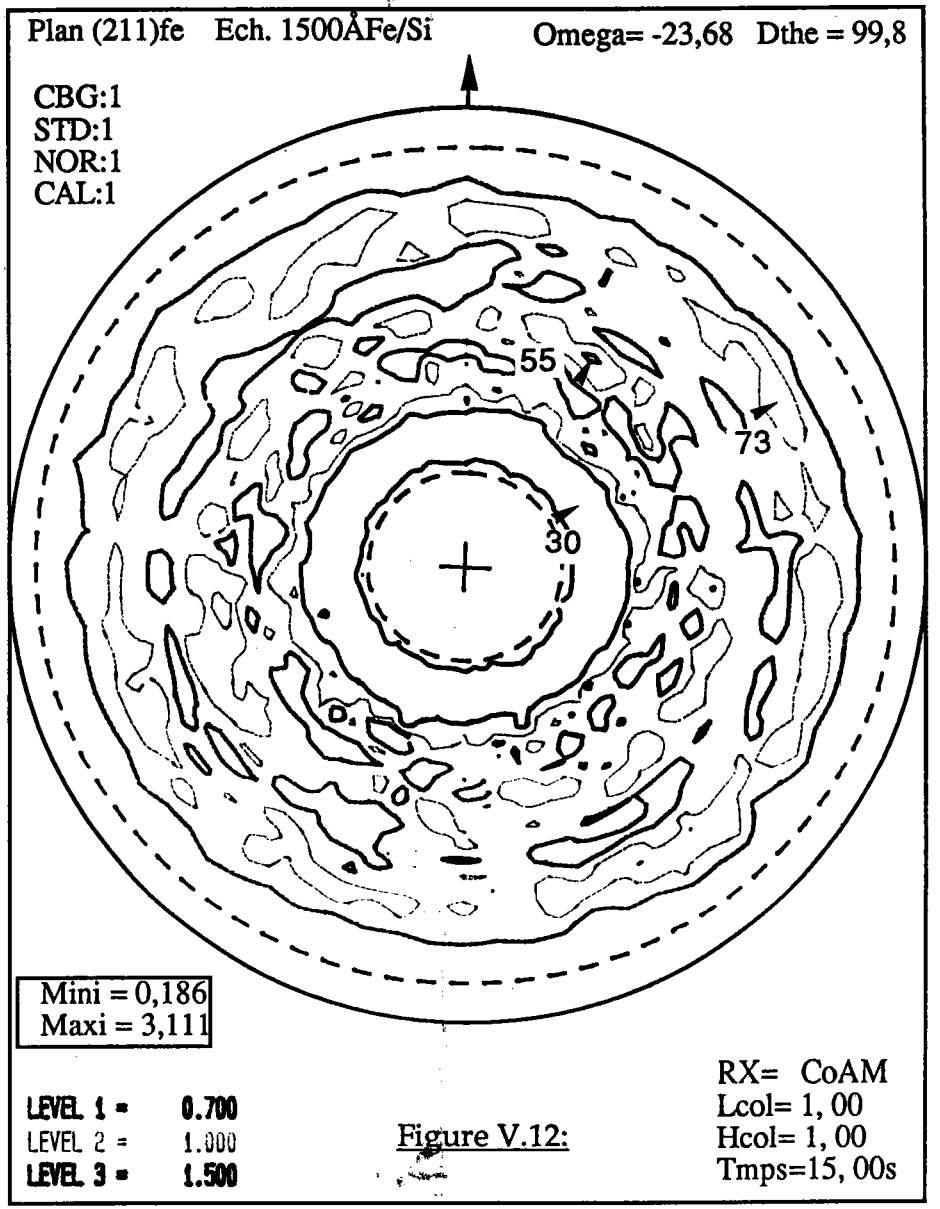


Figure V.12:

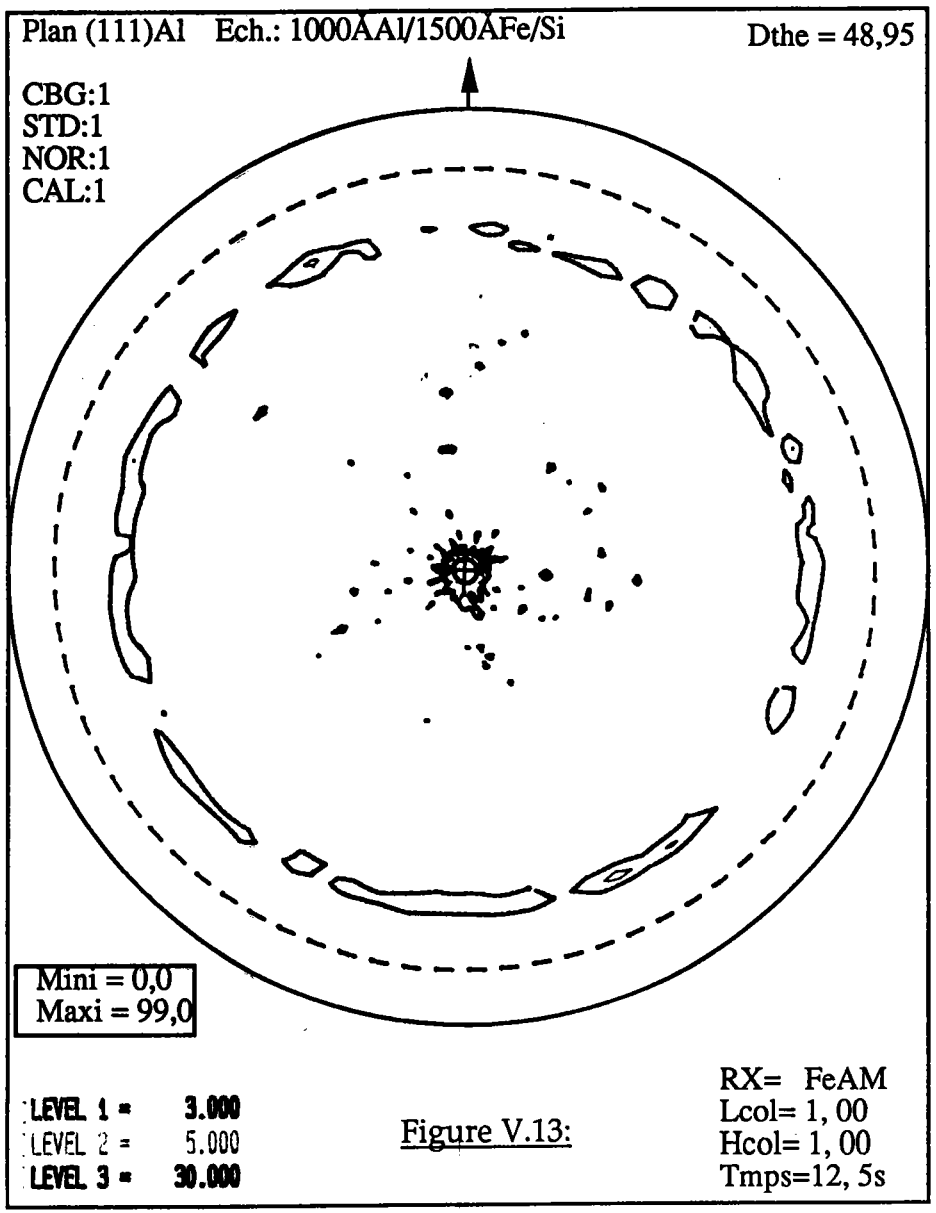


Figure V.13:

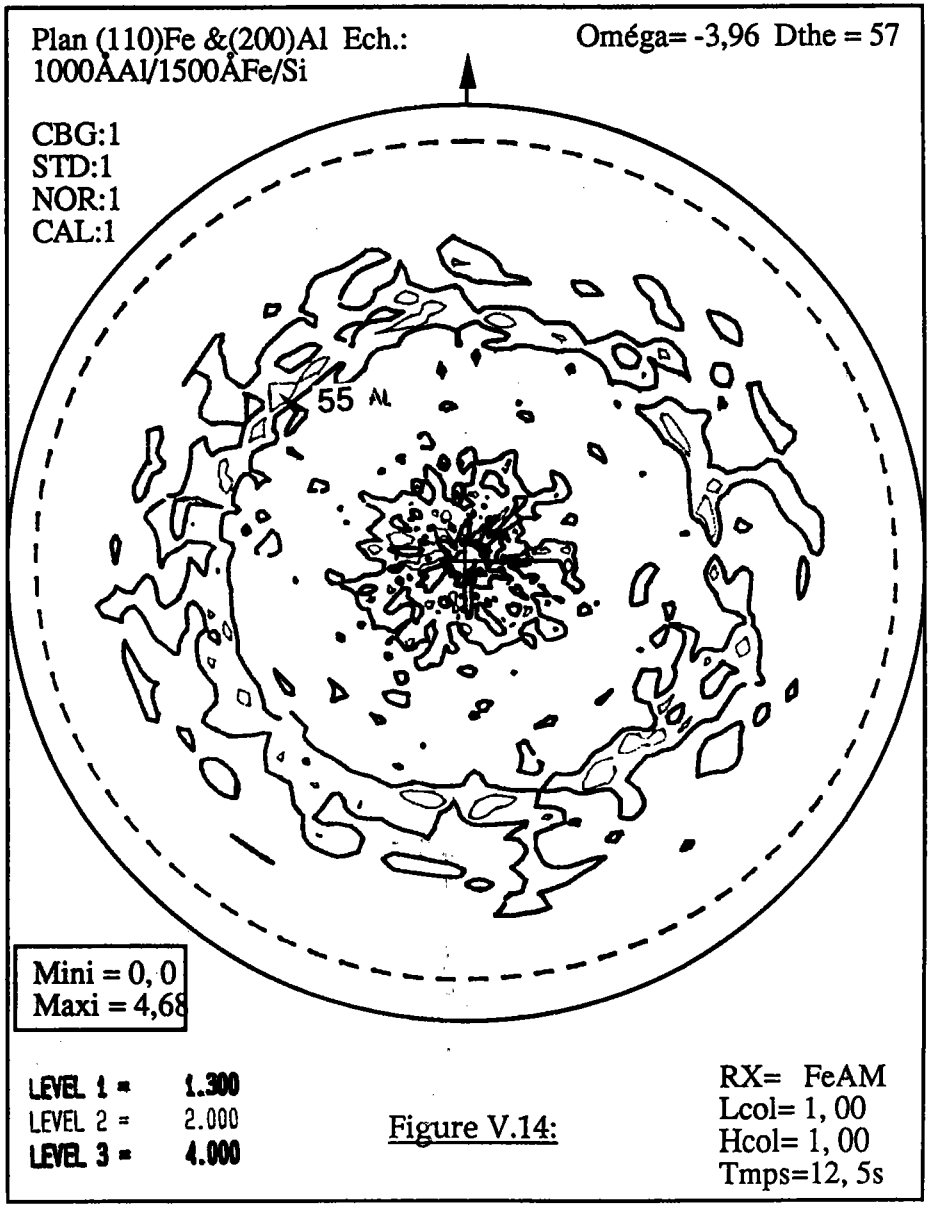


Figure V.14:

5.2) Cas des multicouches

Dans l'industrie électronique, les multicouches fréquemment utilisées sont composées d'un empilement de différents matériaux déposés en sandwich et dont l'épaisseur est de quelques dizaines d'Angströms. Pour déterminer l'orientation relative des couches, nous verrons que la goniométrie de texture peut être utilisée. L'intensité diffractée par les différentes couches est fonction de :

- leur épaisseur respective.
- leur nature (différent coefficient d'absorption).
- l'effet de filtre des couches précédentes.
- du volume diffractant.
- de la position des couches par rapport à la surface de l'échantillon.

Ces divers paramètres varient également avec la position de l'échantillon par rapport aux faisceaux incident et diffracté. L'intensité diffractée peut être étudiée soit dans la goniométrie de Bragg, soit sous faible incidence.

5.2.1) Correction d'intensité

5.2.1. 1) Correction de multicouche à bicouches alternées

Dans l'industrie, les multicouches les plus utilisées sont généralement composées d'un empilement de bicouches finies de deux matériaux différents.

Soit une bicouche composée de deux matériaux A et B, dont les épaisseurs et les coefficients d'absorption linéaires sont respectivement a, b, μ_A, μ_B. La multicouche est constituée par un empilement de (n) bicouches de période Λ= a+ b et l'épaisseur de la multicouche est T = nΛ. La position de chaque couche est repérée par rapport à la surface. Les couches du matériau A occupent les rangs impairs (1,3,5...2n-1) et les couches du matériau B occupent les rangs pairs (2,4,6...2n).

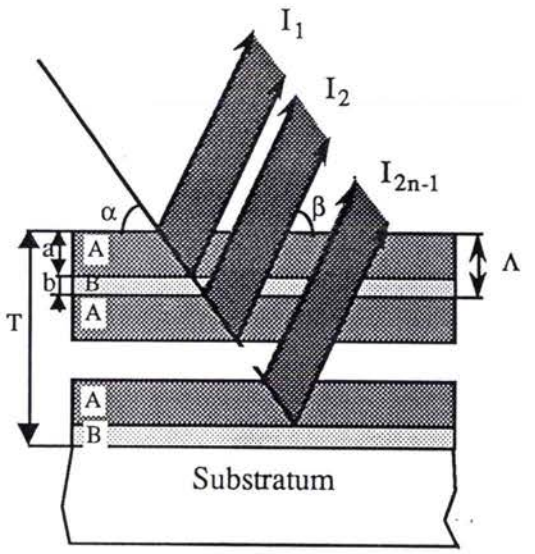


Figure V.15 : *exemple d'intensité diffractée par des couches impaires (A) séparées par les filtres (B).*

Pour étudier le matériau (A), par diffraction des rayons X, nous choisissons un angle, tel que les plans réticulaires $(hkl)_A$ remplissent les conditions de Bragg et que les plans $(hkl)_B$ du matériau (B) ne diffractent pas. Le matériau (B) est alors un filtre pour les faisceaux incident et diffracté. La même méthode est utilisée pour étudier le matériau B.

A) Couches impaires

Soit θ_A l'angle de Bragg choisi pour le matériau A, α l'angle d'incidence du faisceau de R.X et ψ l'angle de déclinaison.

-Première couche

L'intensité diffractée par la première couche est donnée, par la relation [IV-11], du chapitre IV

$$I_{\alpha,\psi,1a,(A/B)} = I_{\theta_A,\psi,\infty}\left(1 - \frac{\tan(\alpha-\theta_A)}{\tan\theta_A}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_A\, a\, K_A}{\cos\psi}\right)\right] \qquad [V\text{-}6]$$

avec $$K_A = \frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta_A - \alpha)}$$

b) Deuxième couche impaire

Dans les faits cette couche est la troisième couche dans la multicouche. Le faisceau incident doit donc traverser la couche superficielle du matériau A, la première couche du matériau B pour diffracter sur les plans $(hkl)_A$ de la deuxième couche du matériau A. Le faisceau diffracté suivra un chemin analogue au précédent. L'intensité diffractée est alors donnée par :

$$I_{\alpha,\psi,2a,(A/B)}=i\,\frac{S_0}{\sin\alpha\,\cos\psi}\int_0^x \exp\left(-\frac{K_A}{\cos\psi}\left(\mu_A a + \mu_B b - \mu_A t\right)\right) dt \qquad [V\text{-}7]$$

$$I_{\alpha,\psi,\,2a,(A/B)} = I_{\theta_A,\psi,\infty}\left(1-\frac{\tan(\alpha-\theta_A)}{\tan\theta_A}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\mu_A a\,K_A}{\cos\psi}\right)\right]\left[\exp\left(-\frac{K_A}{\cos\psi}\left(\mu_A a+\mu_B b\right)\right)\right] \qquad [V\text{-}8]$$

Le premier terme $I_{\theta_A,\psi,\infty}$ dans l'équation [V-8] est l'intensité de référence, représentant celle diffractée par les plans $(hkl)_A$ du matériau (A), massif , mesuré en Bragg-Brentano. Le deuxième terme représente la correction due à la différence entre la géométrie de faible incidence et celle de Bragg-Brentano. Les derniers termes représentent la variation de volume diffractant de la deuxième couche diffractante et l'atténuation due aux deux premières couches

c) Pour p ème couche impaire

En suivant le même raisonnement, l'intensité recueillie après diffraction sur les plans $(hkl)_A$ appartenant à la $p^{ème}$ couche impaire, peut se mettre sous la forme:

$$I_{\alpha,\psi,pa,\,(A/B)} = I_{\theta_A,\psi,\infty}\left(1-\frac{\tan(\alpha-\theta_A)}{\tan\theta_A}\right)\left[1-\exp\left(-\frac{\mu_A a\,K_A}{\cos\psi}\right)\right]\left[\exp\left(\frac{(p-1)\,K_A}{\cos\psi}\left(\mu_A a+\mu_B b\right)\right)\right] \qquad [V\text{-}9]$$

d) Ensemble des couches impaires

L'intensité totale diffractée par toutes les couches du matériau (A) est la

somme des intensités diffractées par chacune d'elles ; soit :

$$I_{\alpha,\psi,a(A/B)} = I_{\theta_A,\psi,\infty} R_{imp} \qquad [V\text{-}10a]$$

avec

$$R_{imp} = \left[1 - \frac{\tan(\alpha - \theta_A)}{\tan\theta_A}\right]\left[1 - \exp\left(\frac{-\mu_A a K_A}{\cos\psi}\right)\right]\sum_{p=1}^{p=E\left[\frac{2N+1}{2}\right]} \exp\left[\frac{(p-1)K_A}{\cos\psi}\left(\mu_A.a + \mu_B.b\right)\right] \qquad [V\text{-}10b]$$

où $E\left[\frac{2N+1}{2}\right]$ est la partie entière de $\frac{2N+1}{2}$ représentant les ranges impaires

Dans cette expression, le premier terme est un coefficient d'amplification compris entre 0 et 2, fonction de l'angle d'incidence, le deuxième terme est proportionnel au volume diffractant de la couche mince et le dernier terme représente l'atténuation dûe aux effets de filtre de différentes couches.

B) Couches paires

Soit θ_B, l'angle de Bragg des plans $(hkl)_B$ qui participent à la diffraction.

a) première couche paire

Pour atteindre la première couche paire, le faisceau incident doit traverser un filtre, constitué par la première couche du matériau (A). Après diffraction, le faisceau diffracté doit de nouveau traverser cette couche A. L'intensité diffractée s'écrit :

$$I_{\alpha,\psi,\,b(A/B)} = I_{\theta_B\psi,\infty}\left[1 - \frac{\tan(\alpha-\theta_B)}{\tan\theta_B}\right]\left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_B b K_B}{\cos\psi}\right)\right]\exp\left(-\frac{\mu_A a K_B}{\cos\psi}\right) \qquad [V\text{-}11]$$

$$\text{avec } K_B = \frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta_B - \alpha)}$$

b) $q^{ème}$ couche paire

Par un raisonnement analogue au précédent, l'intensité recueillie après diffraction sur les plans $(hkl)_B$ appartenant à la jème couche paire, a pour expression:

$$I_{\alpha,\psi,\,qb(A/B)} = I_{\theta_B\psi,\infty}\left[1-\frac{\tan(\alpha-\theta_B)}{\tan\theta_B}\right]\left[1-\exp\left(-\frac{\mu_B\, b\, K_B}{\cos\psi}\right)\right]\exp\left(-\frac{\mu_A\, a\, K_B}{\cos\psi}\right)*$$
$$\left[\exp\left(-\frac{(q-1)(\mu_B\, b+\mu_A\, a)\, K_B}{\cos\psi}\right)\right]$$

[V-12]

c) Ensemble des couches paires

En appliquant le même raisonnement que pour les couches impaires, l'intensité totale diffractée par toutes les couches paires du matériau B s'écrit :

$$I_{\alpha,\psi,b(A/B)} = I_{\theta_B\psi,\infty} R_{pair}$$

[V-13.a]

avec

$$R_{pair.} = \left[1-\frac{\tan(\alpha-\theta_B)}{\tan\theta_B}\right]\left[1-\exp-\left(\mu_B\, b\,\frac{K_B}{\cos\psi}\right)\right]\sum_{q=1}^{q=N}\exp\left(-(q-1)\,\mu_B\, b\,\frac{K_B}{\cos\psi}\right)\exp\left(-q\,\mu_A\, a\,\frac{K_B}{\cos\psi}\right)$$

[V-13.b]

L'expression [V-13.b] permet de corriger les intensités reçues par le compteur provenant des q couches paires, de la multicouche, de manière à ramener l'étude de la multicouche à celle d'un échantillon massif, isotrope, du matériau B, dans les conditions de diffraction de Bragg-Brentano.

5.2.1.2) Multicouche quelconque

Une multicouche quelconque peut être composée de n couches de matériaux différents, donc de coefficients d'absorption linéaires différents et d'épaisseurs (x) variables, déposées sur un substrat.

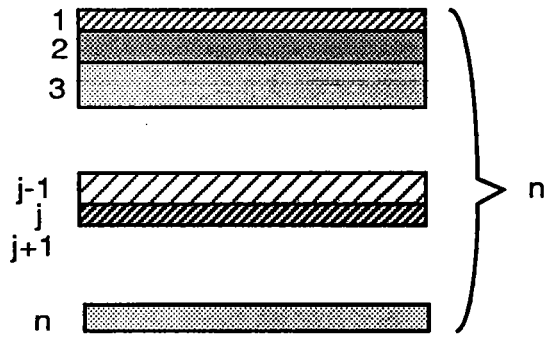


Figure V.16: *correction de la jème couche d'une multicouche de matériaux différents.*

L'intensité diffractée par la couche située à la position (j), par rapport à la surface de l'échantillon (fig.V.16), résulte du phénomène de diffraction de cette couche et du phénomène d'absorption des couches traversées. En tenant compte de ces deux remarques, on a l'expression suivante:

$$I_{\alpha,\psi,x_j} = I_{\theta_j,\psi,\infty}\left(1 - \frac{\tan(\alpha-\theta_j)}{\tan\theta_j}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\mu_j x_j K_j}{\cos\psi}\right)\right] \exp\left[-\frac{\left(\sum_{i=1}^{j-1}\mu_i x_i\right)}{\cos\psi} K_j\right] \qquad [V\text{-}14]$$

$$\text{avec} \qquad K_j = \frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta_j - \alpha)}$$

Si la jème couche est un échantillon massif, ou représente le substrat diffractant de la multicouche, l'expression [V-14] se simplifie de la façon suivante:

$$I_{\alpha,\psi,\, x_j=\infty} = I_{\theta_j,\psi,\infty}\left(1 - \frac{\tan(\alpha-\theta_j)}{\tan\theta_j}\right) \exp\left[-\frac{\left(\sum_{i=1}^{j-1}\mu_i x_i\right)}{\cos\psi} * K_j\right] \qquad [V\text{-}15]$$

Si la mesure est en géométrie de Bragg-Brentano ($\alpha=\theta$), l'équation de correction [V-15] sera modifiée pour donner l'équation [V-16]:

$$I_{\alpha,\psi,x_j} = I_{\theta,\psi,\infty} \exp\left[-\frac{2\left(\sum_{i=1}^{j-1}\mu_i x_i\right)}{\sin\theta_j \cos\psi}\right] \qquad [V\text{-}16]$$

5.2.2) Application

Nous avons utilisé une multicouche constituée de 50 bicouches déposées sur un monocristal de silicium. Cette multicouche a été obtenue par pulvérisation cathodique sur un bati Alcatel SCM 650. Une bicouche est constituée d'une couche d'aluminium de 175Å d'épaisseur et d'une couche de fer de 32 Å d'épaisseur.

La multicouche a une période Λ = 207 Å et une épaisseur T = 10250 Å. La dernière couche déposée est l'aluminium. Le matériau (A) des couches impaires est l'aluminium, celui des couches paires est le fer.

5.2.2.1) Mesure de la période

Compte tenu du processus de dépôt, il est difficile de connaître avec précision l'épaisseur de chaque couche déposée pendant la pulvérisation.Mais la régularité mécanique du système fait qu'à chaque séquence on dépose une épaisseur reproductible à la séquence suivante. La période λ de la multicouche a été mesurée à partir de la périodicité des pics de Bragg aux petits angles (fig V.17), en utilisant la relation de Bragg approchée.

$$\Lambda = K\frac{\lambda}{2\sin\theta_M} \qquad [V\text{-}17]$$

K est l'ordre d'interférence.

θ_M est la position des maximas.

λ est la longueur d'onde de la radioation Kα du cobalt.

La valeur moyenne trouvée Λ = 206 Å $\pm$ 2Å est en accord avec celle calculée au laboratoire mixte CNRS-Saint Gobain

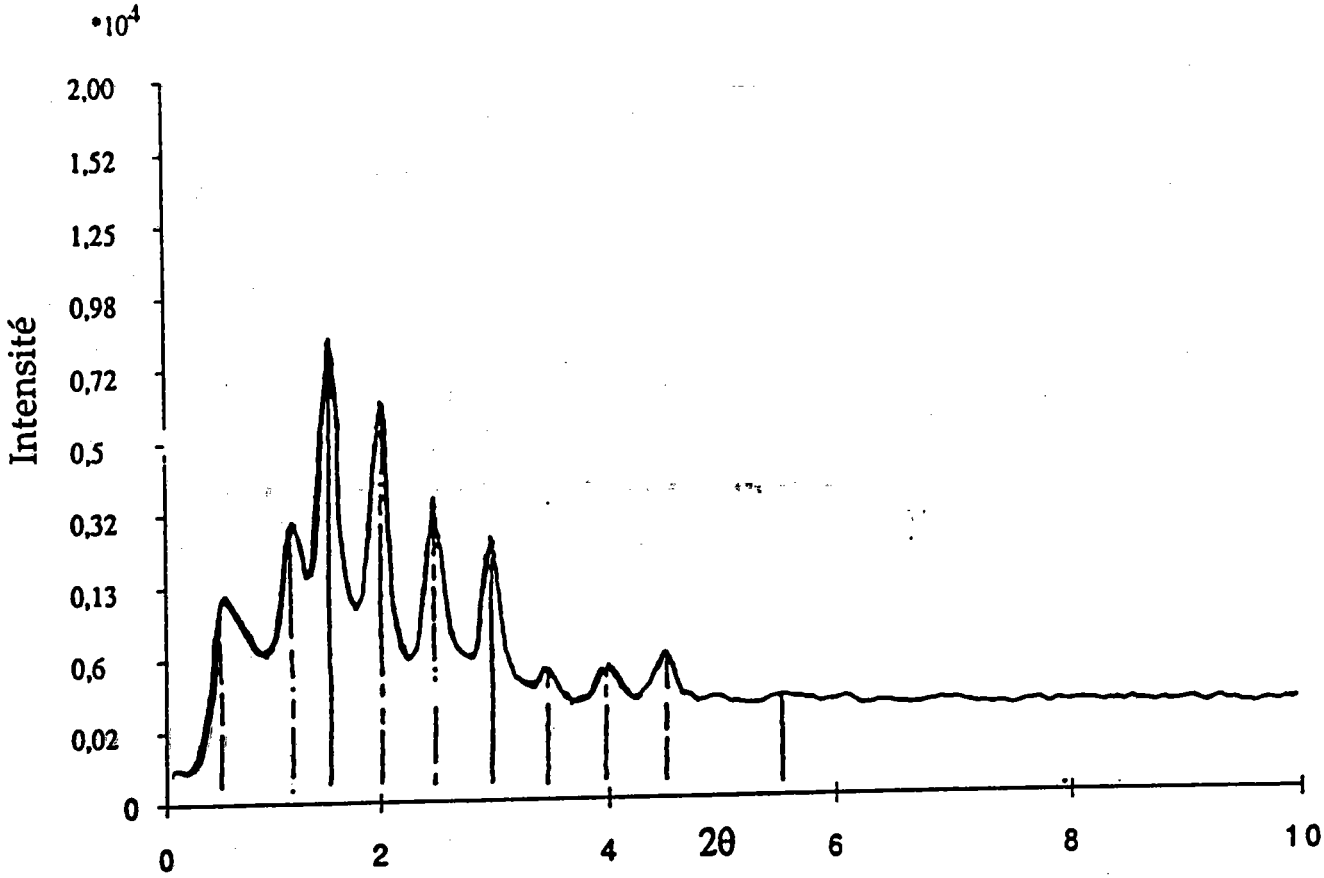


Figure V.17: *Pics de Bragg pour la multicouche Al+Fe (Λ=207Å)*

5.2.2.2) Choix de l'angle d'incidence

Les deux coefficients R impair et R pair (relations V-10b et V-13b) représentent les variations des intensités en fonction de l'angle d'incidence lorsque, les paramètres choisis sont ceux de la multicouche Al/Fe observée avec la radiation Kα d'une anticathode de Fer (fig V.18 et V.19). Ces courbes montrent que les deux intensités, correspondant à l'aluminium et au fer, augmentent lorsque l'angle d'incidence devient petit. Dans le cas des couches paires, cette intensité passe par un maximum pour un angle α voisin de 1°.

Avec un angle d'incidence égale à 5° (valeur limite pour éviter l'incidence rasante quand l'angle de déclinaison augmente, ou pour éviter un élargissement trop important du faisceau sur l'échantillon (§3.3)), les intensités sont 4 fois plus importantes que dans la géométrie de Bragg-Brentano. Cependant cette augmentation n'est pas suffisante pour utiliser un faible angle d'incidence, compte tenu de la zone aveugle qui pourrait masquer le pic central de la figure de pôles et de l'élargissement de la raie de diffraction qui atténue la sensibilité. Ainsi, pour étudier cette multicouche nous avons choisi la géométrie de Bragg-Brentano.

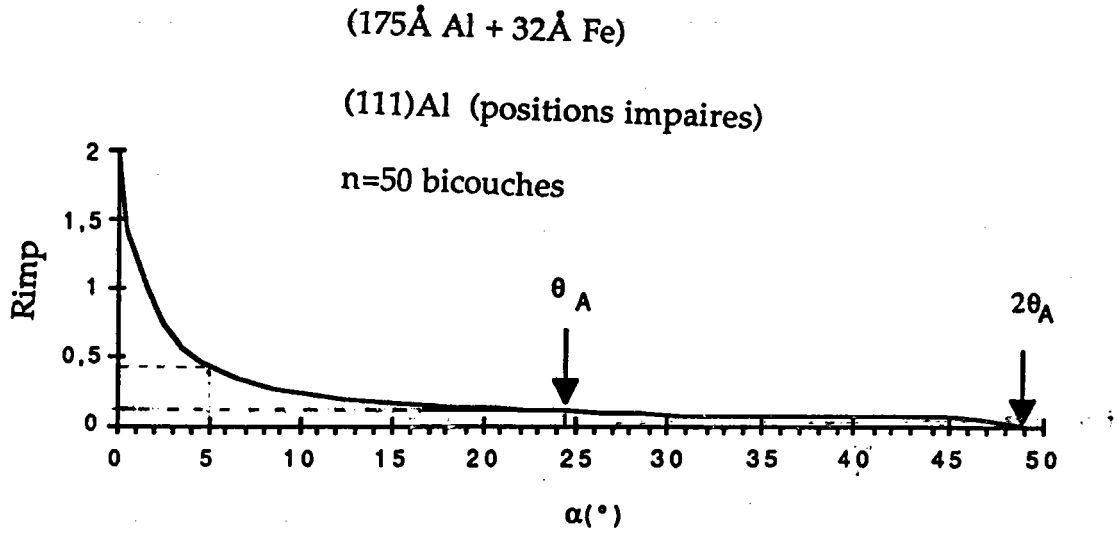


Figure V.18: *variation de R(impair), d'une couche d'Aluminium, en fonction de l'angle d'incidence*

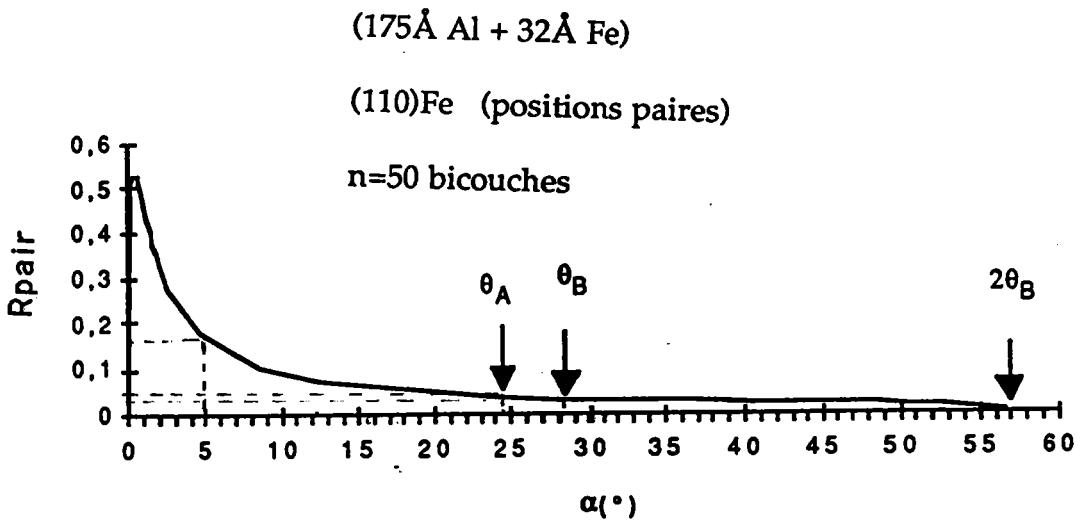
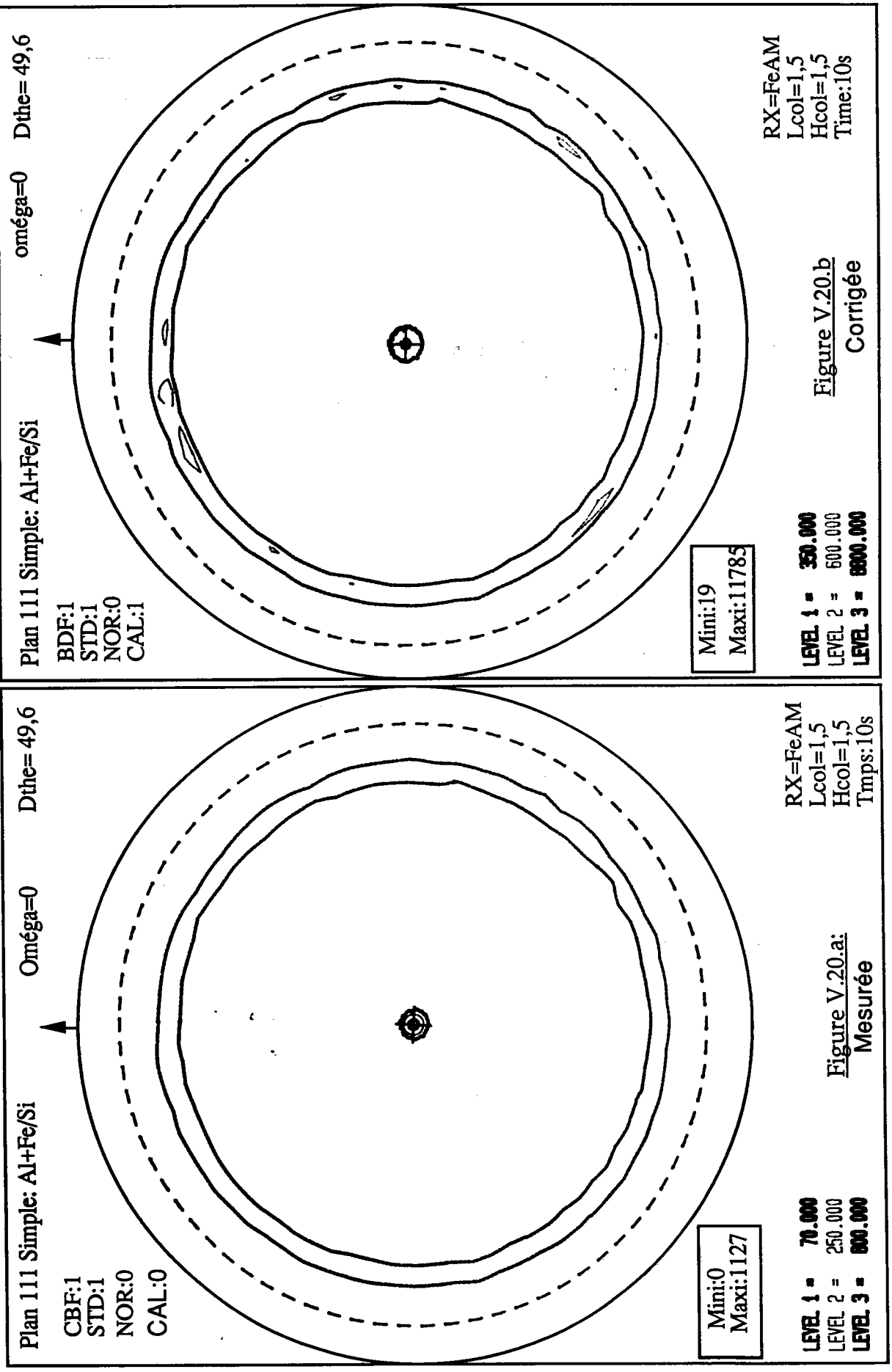


figure V.19: *variation de R(pair), d'une couche d'Aluminium, en fonction de l'angle d'incidence*


Plan 111 Simple: Al+Fe/Si
CBF:1
STD:1
NOR:0
CAL:0
Oméga=0
Dthe= 49,6
Mini:0
Maxi:1127
LEVEL 1 = 70.000
LEVEL 2 = 250.000
LEVEL 3 = 800.000
RX=FeAM
Lcol=1,5
Hcol=1,5
Tmps:10s
Figure V.20.a:
Mesurée
Plan 111 Simple: Al+Fe/Si
BDF:1
STD:1
NOR:0
CAL:1
oméga=0
Dthe= 49,6
Mini:19
Maxi:11785
LEVEL 1 = 350.000
LEVEL 2 = 600.000
LEVEL 3 = 800.000
RX=FeAM
Lcol=1,5
Hcol=1,5
Time:10s
Figure V.20.b
Corrigée

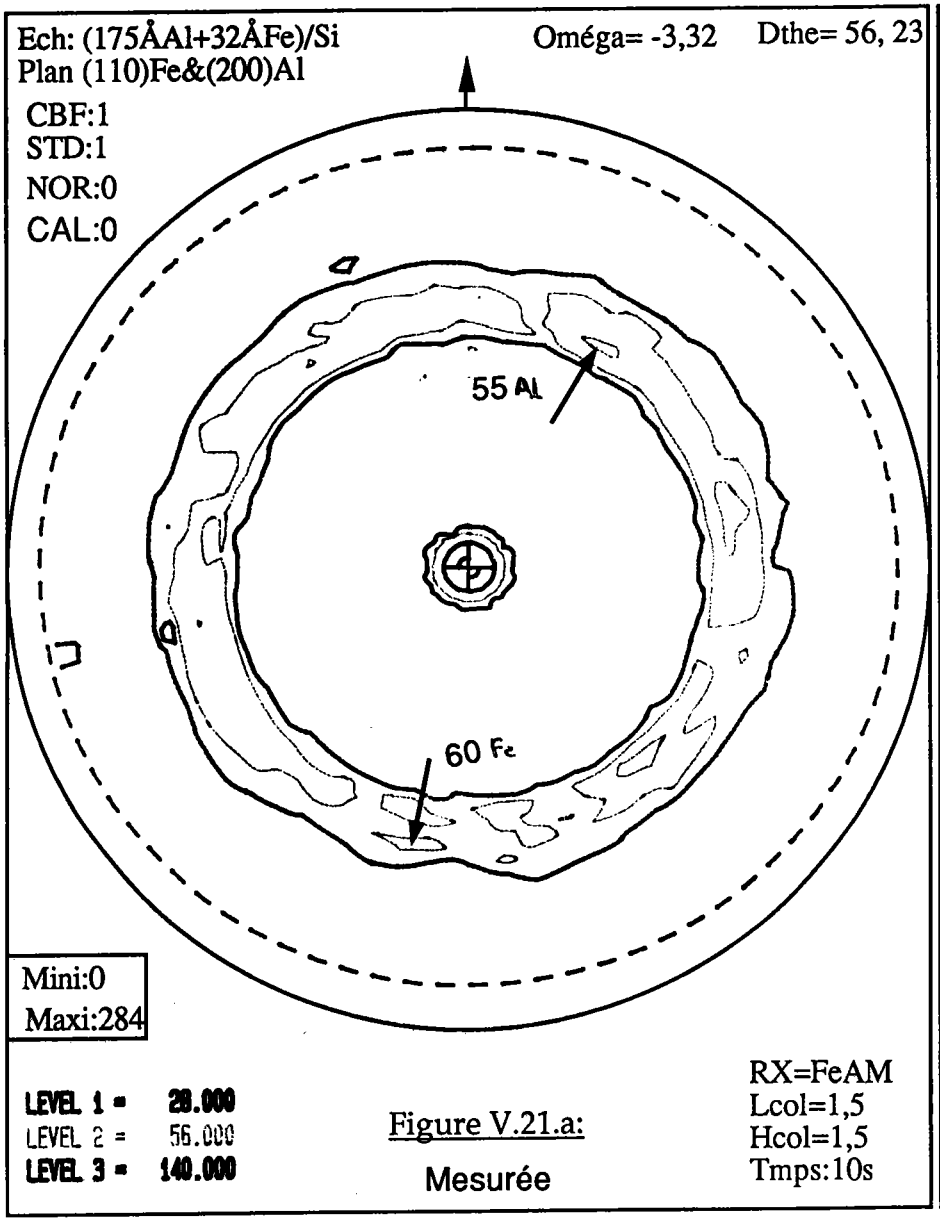


Figure V.21.a:

Mesurée

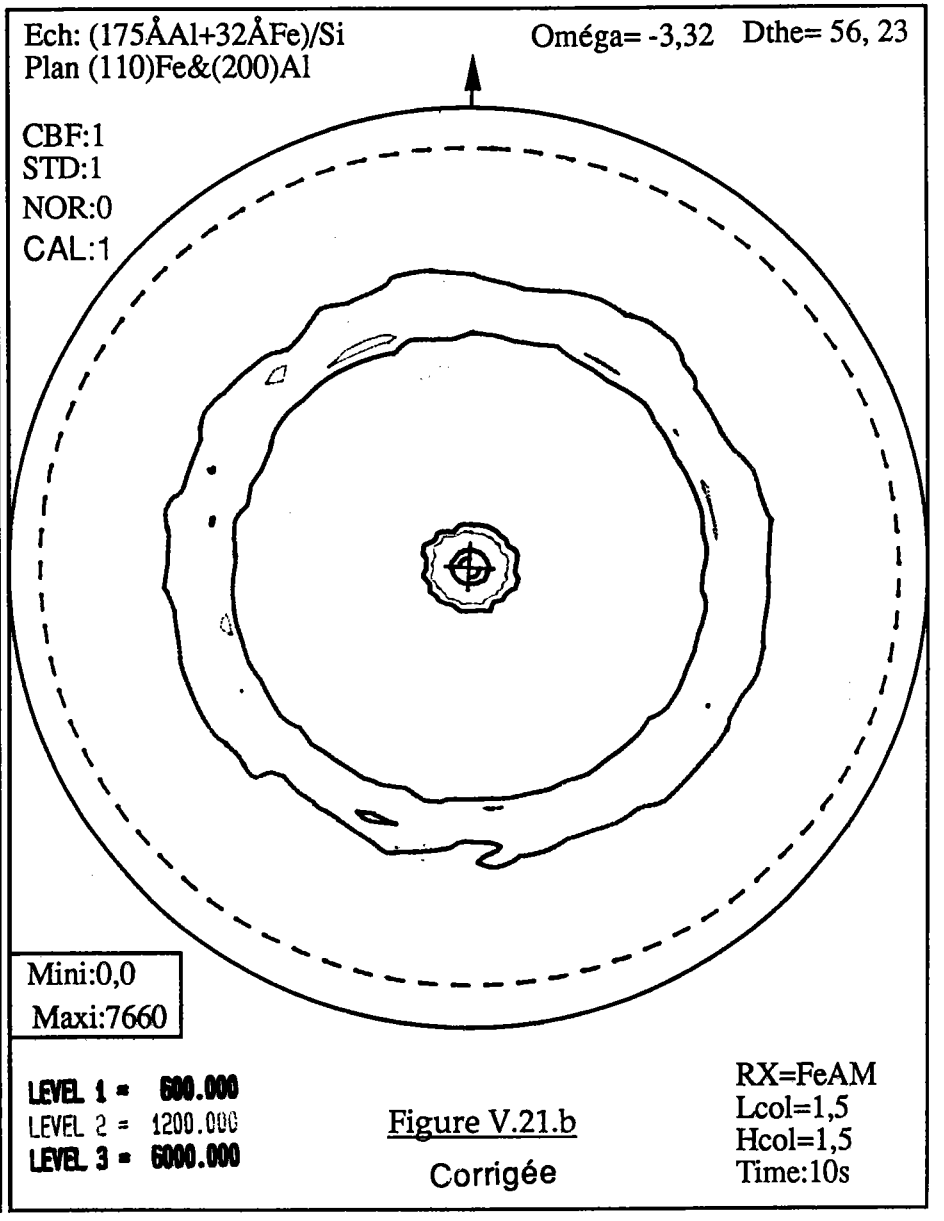


Figure V.21.b

Corrigée

5.2.3) Mise en évidence de la texture

Nous avons utilisé la méthode des multi-figures de pôles et le montage goniométrique décrit dans le chapitre II. Les figures de pôles (111) de l'aluminium et (110) du fer sont enregistrées La première a été mesurée dans la géométrie de Bragg-Brentano ($\alpha=\theta_{(111)Al}$), la seconde avec un angle d'incidence $\alpha = \theta_{(111)Al}$. Ces conditions de diffraction conduisent à une petite zone aveugle de rayon ($\omega=\theta_{(111)Al} - \theta_{(110)Fe}$) = 3°32 située au centre de la figure de pôles (110) du fer.

La figure de pôle (111) de l'aluminium présentée figure V.20, présente une texture de fibre parfaite <111>. La figure (V.20a) est la figure de pôle obtenue avant correction d'intensité, la figure (V.20.b) celle obtenue après correction d'intensité. Nous pourrons observer:

- une augmentation de l'intensité corrigée, puisque celle-ci correspond à l'intensité d'un échantillon massif.
- que les rapports entre l'intensité de la couronne et celle du pic central sont très différents sur ces deux figures. Cette différence est due à la variation du volume diffractant et à l'effet de filtre des couches de fer, lorsque l'angle de déclinaison varie.

La figure de pôles (110) du fer (figure V.21) montre également une texture de fibre parfaite d'axe <110>. Il faut noter que cette figure est également la figure de pôles (200) de l'aluminium, car les angles de diffraction $\theta_{(110)}$ du fer et θ_{200} de l'aluminium sont les mêmes (tableau V.B).

En comparant les résultats obtenus à partir de l'observation de ces deux figures de pôles, nous pouvons en déduire que les plans (111) de l'aluminium et (110) du fer sont parallèles à la surface du substrat. L'axe de fibre <111> de l'aluminium et l'axe de fibre <110> du fer sont donc perpendiculaires à la surface du silicium.

Conclusion

La goniométrie de texture, soit en géométrie de Bragg-Brentano, soit en géométrie de faible incidence, nécessite de corriger les valeurs mesurées expérimentalement, car le volume diffractant évolue durant la mesure. Nous avons montré que l'intensité, après corrections, augmentait et qu'il était alors possible, sur une figure de pôles de séparer deux couronnes très voisines, et d'en déduire une texture plus précise. Nous avons également pu mettre en évidence une épitaxie,

quasi-parfaite, entre d'une part, les couches d'aluminium, et de fer, déposées sur un substrat de silicium (bicouche) et d'autre part entre les couches d'aluminium et de fer dans la multicouche étudiée.

Cependant, pour une étude qualitative, une figure non corrigée permet d'amplifier les informations situées aux grandes valeurs de la déclinaison et de voir des orientations apparamment absentes sur une figure corrigée.

[1] L. Esaki, L. Chang leroy and B.C. Giessen Editors, Academic Press., (1985)

[2] V. Dupuis, M.F. Ravet, C. Tete and M. Piecuch, J. Appl. Phys., (1990), **68** (7), 3348

[3] T.W. Barbee, optical engineering, (1986), **25** n°**8**, 898

[4] B. Y. Jin, J. B. Ketterson, adv. in physics, (1989), **3**, 189-366

[5] M. Maurer, J.C. Ousset, M.F. Ravet and Piecuch, Europhysics Lett., (1989), **9**, 803

[6] J. J. Rhyne, R. W. Erwin, M. B. Salomon, S. Sinha, J. Borchers, J. Cunningham and C. P. Flynn, J. Less Common Metals.,(1986), **53**, 126

[7] V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tate, M. Piecuch, B. Videz, J. Appl. Phy., (1991), **7**, 3348

[8] A. Guinier ,(' Théorie et technique de la radiocristallographie'), 1956, Dunod

[9] M. F. Ravet, J. F. Bobo, P. Frechard, O. Lenoble, M. Piecuch, (1991), Mat. Sci. Forum **79-80**, 595

[10] J. H. Van Der. Merwe, N. W. H. Braun, Appl. Surf. Sci., (1985), **223**, 545

CONCLUSION

Dans cette étude nous avons établi les lois de correction des intensités diffractées par des couches minces et des ensembles de couches minces que sont les bicouches et les multicouches. Ces lois vérifiées expérimentalement, sont indispensables à l'étude quantitative des textures cristallographiques des couches minces.

Elles sont théoriquement bien maîtrisées mais nécessitent cependant la connaissance aussi précise que possible des caractéristiques essentielles, des couches minces, que sont leurs compositions chimiques, leurs densités, leurs porosités et leurs épaisseurs. Des erreurs importantes d'évaluation de ces paramètres, peuvent conduire à des déterminations de la texture cristallographique, différente de la texture réelle de la couche mince.

Nous avons particulièrement étudié et comparé deux techniques goniométriques qui sont la méthode de Schulz et la méthode des multi-figures de pôles appliquées à la faible incidence. Cette dernière méthode ayant pour but essentiel d'accroître l'intensité diffractée des couches minces qui est généralement très faible.

L'étude de la géométrie des faisceaux, des évolutions du rapport signal/bruit nous a montré que la faible incidence n'est pas toujours la technique la plus appropriée. En effet le gain appréciable en intensité que peut apporter cette technique est atténué par l'augmentation sensible du rapport signal/bruit dû essentiellement à l'augmentation de la fluorescence X du substrat et de la couche mince, ainsi qu'à l'élargissement de la raie diffraction.

Le choix de la technique expérimentale est avant tout fonction : des matériaux à analyser et de l'accuité de la texture de la couche mince.

Ces deux techniques ont été appliquées à divers types de couches minces ou multicouches.

Nous avons pu remarquer que la goniométrie de texture peut encore apporter des informations précises pour des couches minces dont l'épaisseur est

inférieure à quelques centaines d'Angström. Cette technique peut devenir un outil de l'étude du voisinage des interfaces, pour lequel la surface étudiée est de l'ordre de plusieurs mm^2.

Les multicouches étudiées (Fe/Al)/Si, pour lesquelles les lois de corrections ont été élaborées pour une incidence quelconque, nous ont permis de définir parfaitement l'orientation de l'aluminium et l'orientation du fer par rapport au substrat (111) monocristallin de silicium. Ces orientations sont caractérisées par deux fibres parfaites, une fibre d'axe [111] pour l'aluminium et une fibre d'axe [110] pour le fer, ces deux axes de fibre étant perpendiculaires au substrat.

La relation d'orientation entre le fer et l'aluminium est la suivante :

(111)Al // (110) Fe

Actuellement la technique goniométrique ne nous permet pas de savoir si ces fibres parfaites existent dans chacune des couches ou si elles proviennent de la juxtaposition de différentes portions de fibres propres à chacune des couches que l'empilement fait apparaître comme fibre complète et parfaite.

A partir de ce travail, nous pouvons envisager de nouvelles perspectives. Nous maîtrisons la texture dans une couche d'épaisseur déterminée, nous pouvons également déterminer la texture de deux couches successives de matériaux différents. Une étape importante dans le domaine de la détermination des textures reste l'étude du gradient de texture dans le matériau.

Ce problème est partiellement résolu pour des échantillons de taille relativement importante en utilisant des moyens d'abrasion mécanique et chimique afin de pouvoir observer des tôles, des fils..... mais ce problème reste entier pour les matériaux de faible épaisseur comme les couches minces dans les quelles les évolutions de texture doivent être importantes (voisinage de

l'interfaces). L'incidence variable, ainsi que la variation de la longueur d'onde pourraient apporter un peu de lumière à ce problème délicat.

The aim of this work was to establish correction laws to be applied on diffracted intensity when studying thin layers or multilayers by XRD. These laws are experimentally verified and are of the outmost importance for quantitative texture studies.

Two kinds of diffraction geometries were used: "the Bragg-Brentano" and " the low incidence" ones. The former suffers from some limitation for the study of thin layers. The latter allows to enlarge the diffracted volume and therefore the diffracted intensities.

Both "Schulz" and "low incidence MPF" (multi-pôle figures) geometric technics were studied and compared.

This study, shows that texture goniometry gives very accurate information texture of multilayers and films thiner than a few hundred Angströms.

The correction laws were applied to any kind of incidence in the case of (Fe+Al)/Si multilayers allowing to fully determine the orientation relationships between aluminum and iron according to the Silicon.

19940275 S/Mz 9419

Le but de ce travail consiste à établir des lois de correction des intensités diffractées par des couches minces, des bicouches et des multicouches. Ces lois vérifiées expérimentalement, sont indispensables à l'étude quantitative des textures cristallographiques des couches minces.

Deux géométries de diffraction sont souvent utilisées : "Bragg-Brentano" et "faible incidence". Pour des couches de très faibles épaisseurs, l'utilisation de la première géométrie est très limitée, quant à la deuxième "faible incidence", elle nous permet d'augmenter le volume diffractant et par conséquent les intensités diffractées.

Nous avons particulièrement étudié et comparé deux techniques géométriques qui sont la méthode de Schulz et la méthode des multi-figures de pôles "MFDP" appliquées à la faible incidence.

Nous avons montré que la goniométrie de texture peut apporter des informations précises pour des couches minces dont l'épaisseur est de quelques centaines d'Angströms et pour des multicouches à bicouches alternées.

Les multicouches étudiées (Fe+Al) /Si, pour lesquelles les lois de corrections ont été élaborées pour une incidence quelconque, nous ont permis de définir parfaitement la relation l'orientation de l'aluminium et du fer par rapport au silicium.