

Etat de l'art et objectifs

Dans ce chapitre, nous présentons, dans un premier temps, le principe de base des miroirs interférentiels multicouches. Dans un deuxième temps, nous décrivons l'état de l'art des multicouches conçues pour des énergies comprises entre 180 et 530 eV, ainsi que la principale problématique de ces multicouches dans cette gamme spectrale. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous verrons comment les composants optiques asphériques revêtus de multicouches réfléchives permettent de focaliser des rayons X. Finalement, nous décrivons le principe général de l'application pour laquelle des composants optiques ont été développés au cours de cette thèse : l'analyse par microsonde électronique (EPMA : Electron Probe Micro Analysis).

Principe des miroirs interférentiels multicouches

Un miroir interférentiel multicouche est généralement constitué d'un empilement périodique de deux matériaux (cf. figure 1), dont le matériau le plus absorbant est dit « réflecteur », et l'autre est dit « espaceur ». Le principe des miroirs multicouches est le suivant : si une simple interface ne reflète qu'une petite fraction d'un faisceau de lumière incident, une multicouche ayant un grand nombre d'interfaces pourra générer une réflectivité substantielle si toutes les portions réfléchies par ces interfaces s'additionnent en phase. Une telle interférence constructive se produira à un angle de rasance et une longueur d'onde (ou énergie) voulus si les épaisseurs des couches satisfont la loi de Bragg corrigée :

$$2d \sin \theta \sqrt{1 - \frac{2\delta}{\sin^2 \theta}} = m\lambda, \text{ avec } \delta \ll 1, k \ll 1, k \ll \delta \quad (1.1)$$

où m est un entier représentant l'ordre de Bragg,

λ la longueur d'onde du rayonnement,

θ l'angle de rasance,

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

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

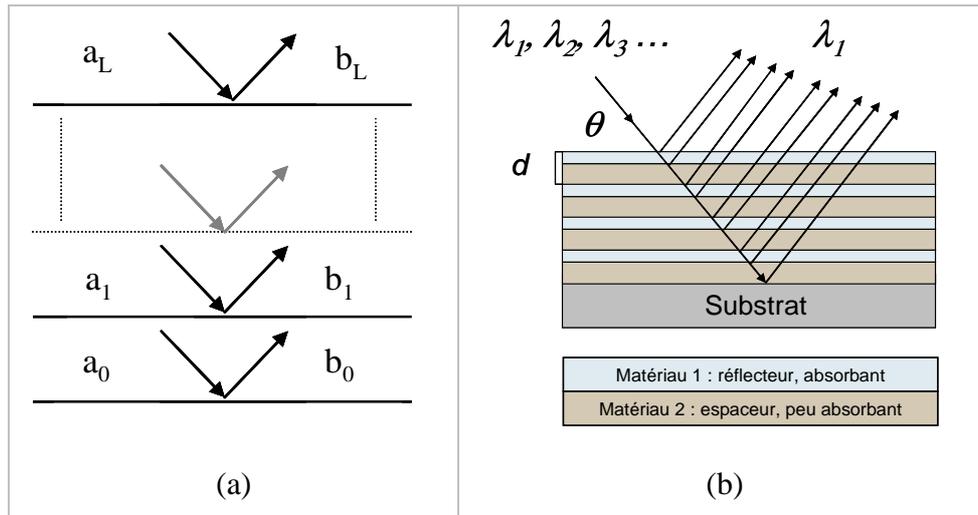


Figure 1 : (a) Schéma d'un empilement multicouche. a_j, b_j sont les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchi sur la $j^{\text{ème}}$ interface. (b) Sélection d'une longueur d'onde λ par interférence dans une multicouche périodique, sous une incidence rasante θ .

Le pouvoir réflecteur d'une multicouche est proportionnel au contraste optique entre les deux matériaux constituant l'empilement, c'est à dire à la différence entre leurs indices de réfraction et leurs coefficients d'absorption ($R \propto \Delta n^2 + \Delta k^2$). Les indices varient de manière très abrupte au voisinage des seuils d'absorption.

2. Les multicouches dans la gamme spectrale 180-530 eV

Dans la gamme spectrale comprise entre 180 eV et 530 eV, six seuils d'absorption principaux sont à considérer : le seuil K du bore ($E = 188$ eV, $\lambda = 6,59$ nm), le seuil K du carbone ($E = 284$ eV, $\lambda = 4,36$ nm), le seuil L_3 du scandium ($E = 398$ eV, $\lambda = 3,11$ nm), le seuil L_3 du titane ($E = 453$ eV, $\lambda = 2,74$ nm), le seuil L_3 du vanadium ($E = 512$ eV, $\lambda = 2,42$ nm), et le seuil K de l'oxygène ($E = 543$ eV, $\lambda = 2,28$ nm). Les multicouches développées pour cette gamme d'énergie ont des périodes d de l'ordre de 1 à 10 nm, selon l'énergie et l'angle d'incidence du rayonnement incident.

Dans la littérature, la plupart des multicouches dans cette gamme spectrale sont utilisées en incidence proche de la normale. La figure 2 représente une revue des réflectivités mesurées en incidence normale pour les principaux couples de matériaux étudiés dans cette gamme d'énergies [1].

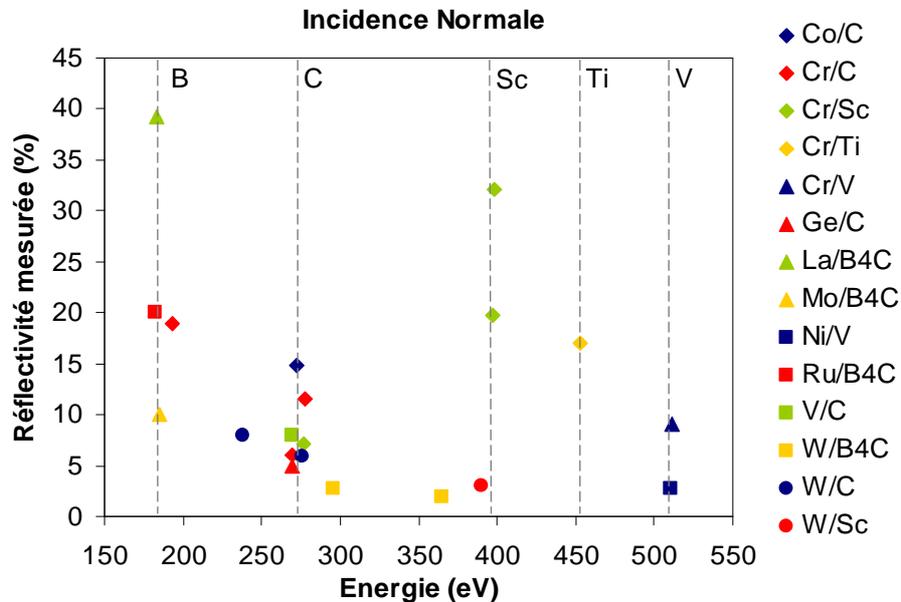


Figure 2 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées en incidence normale sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV [1].

La fabrication de multicouches de faible période est particulièrement utile en incidence normale pour la gamme spectrale appelée « fenêtre de l'eau » ($284 \text{ eV} < E < 543 \text{ eV}$), définie par les seuils d'absorption du carbone et de l'oxygène. Cette gamme spectrale est particulièrement attractive pour la microscopie X ayant des applications en biologie. En effet, un très bon contraste peut être obtenu à partir de cellules biologiques vivantes, car l'absorption de l'oxygène (et donc de l'eau) est très faible dans cette gamme d'énergies alors que l'absorption des cellules biologiques qui contiennent du carbone est élevée. De tels miroirs multicouches en incidence normale peuvent aussi être utilisés pour des applications en astronomie (télescopes EUV), pour la lithographie X, et pour les diagnostics de plasmas denses.

D'après les résultats montrés en figure 2, nous pouvons remarquer que la meilleure réflectivité expérimentale en incidence normale est de 39,3% proche du seuil d'absorption du bore pour une multicouche La/B₄C, obtenue par Y. Platonov (Osmic). En ce qui concerne le seuil d'absorption du carbone, la plus haute réflectivité expérimentale ($R = 14,8\%$) a été obtenue par I. Artyukov [2] avec une multicouche Co/C. Proche du seuil d'absorption du scandium, une très bonne réflectivité de 31,2% a été obtenue par F. Salmassi et *al.* à l'aide d'une multicouche Cr/Sc. Une seule valeur de

réflectivité ($R = 17\%$) proche du seuil du titane est publiée à ce jour et a été obtenue par F. Salmassi et *al.* à l'aide d'une multicouche Cr/Ti. Finalement, en ce qui concerne le seuil d'absorption du vanadium, F. Salmassi et *al.* ont obtenu une réflectivité de 9,1 % à l'aide d'une multicouche Cr/V. Nous pouvons remarquer que toutes ces multicouches contiennent le matériau correspondant au seuil d'absorption proche duquel la multicouche est destinée à réfléchir.

Ces couples de matériaux peuvent aussi être utilisés pour des incidences plus faibles. La figure 3 représente une revue des réflectivités mesurées pour des incidences rasantes de 45° (cf. figure 3(a)) et de 20° à 30° (cf. figure 3(b)), pour les principaux couples de matériaux étudiés dans cette gamme spectrale. Ces multicouches sont notamment utilisées pour la spectroscopie de photoélectrons, pour des analyses X des matériaux. En effet, l'utilisation de miroirs multicouches permet d'obtenir de très bonnes performances, en diminuant le bruit de fond dans une large gamme spectrale, spécialement entre 180 et 530 eV. Pour des énergies supérieures à 500 eV, les cristaux naturels sont utilisés.

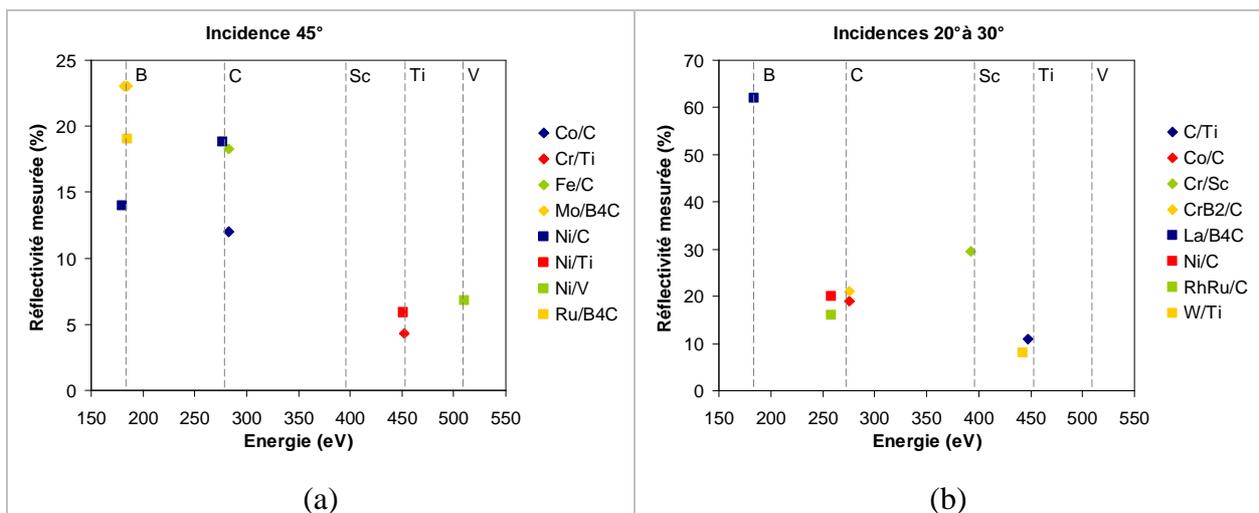


Figure 3 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées (en polarisation s) sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV, pour des incidences de 45° (a), et pour des incidences rasante entre 20° et 30° .

Contrairement aux multicouches en incidence quasi-normale, il y a très peu de données bibliographiques sur les multicouches en incidences plus faibles pour la gamme spectrale comprise entre 180 et 530 eV, notamment pour des angles rasants de 20° à 30° (cf. figure 3).

Etant donné que, pour satisfaire la loi de Bragg dans cette gamme d'énergie, la période des multicouches doit être de quelques nanomètres, la principale problématique est l'influence de la rugosité interfaciale σ_{RX} sur les propriétés réfléchives des multicouches. En utilisant le modèle de Debye-Waller, cette influence peut être approximée de la manière suivante [2] :

$$R = R_{th} \exp\left[-\left(\frac{2\pi\sigma_{RX}}{d}\right)^2\right] \quad (1.2)$$

où, R est la réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 à l'énergie considérée,
 d la période de la multicouche,
 R_{th} est la réflectivité théorique supposant des interfaces parfaites [3].

L'équation (1.2) montre que la rugosité interfaciale σ_{RX} réduit drastiquement la réflectivité lorsque la période d de la multicouche devient faible, et ceci spécialement pour des périodes de l'ordre de quelques nanomètres. Un exemple de simulations effectuées pour des multicouches de périodes d différentes, optimisées pour un angle rasant de 80° , qui montre l'influence de la rugosité interfaciale σ_{RX} sur la réflectivité des multicouches est représenté en figure 4.

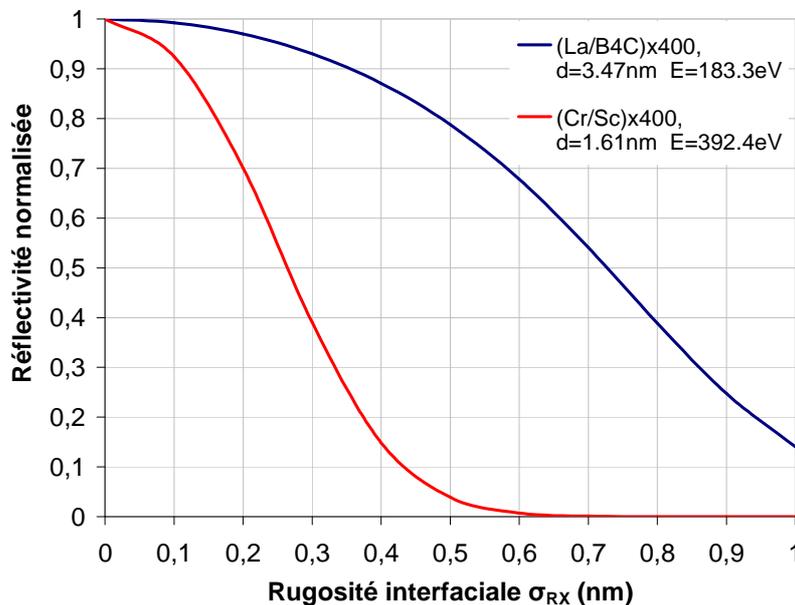


Figure 4 : Influence de la rugosité interfaciale σ_{RX} sur la réflectivité, pour des multicouches Cr/Sc et La/B₄C de périodes d différentes, optimisées pour un angle rasant de 80° .

Afin d'améliorer la rugosité aux interfaces des multicouches il est nécessaire d'optimiser expérimentalement le procédé de dépôt et plusieurs méthodes peuvent être utilisées [4, 5, 6, 7, 8]. Ces méthodes seront détaillées au chapitre 3.

Dans ce mémoire nous nous intéresserons à l'étude et à l'optimisation de miroirs multicouches destinés à être utilisés pour sélectionner les raies d'émissions suivantes :

- la raie d'émission $K\alpha$ du bore ($E = 183,3$ eV), se trouvant juste avant le seuil d'absorption K du bore ($E = 188$ eV),
- la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote ($E = 392,4$ eV), se trouvant juste avant le seuil d'absorption K du scandium ($E = 398$ eV),
- et la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène ($E = 524,9$ eV), se trouvant juste avant le seuil d'absorption K de l'oxygène ($E = 543$ eV).

3. Les composants optiques asphériques pour les rayons X et XUV

Afin d'effectuer une focalisation par réflexion, la surface réfléchissante (revêtue de multicouches) doit être courbe. Pour des incidences proches de la normale, un miroir concave sphérique peut être utilisé pour obtenir une bonne image d'un point objet sur l'axe optique. Ceci n'est plus le cas si le point objet est loin de l'axe optique, et les aberrations (astigmatisme, aberrations sphériques, coma) deviennent importantes pour des angles d'incidence rasants [9, 10, 11]. Il est possible de réduire ces aberrations à faible incidence, par l'utilisation d'un miroir asphérique, d'une paire de miroirs cylindriques avec des axes de révolution perpendiculaires, ou de systèmes à sections coniques [12]. De la même manière, il est possible d'asphériser [13] les surfaces des miroirs initialement sphériques utilisés en incidence normale, afin de limiter les problèmes principalement dus aux effets d'aberrations sphériques.

Des systèmes couramment utilisés pour effectuer une focalisation par réflexion en incidence normale peuvent être de type Schwarzschild (combinaison de deux miroirs sphériques concentriques) [13, 14, 15], ou encore de type Ritchey-Chrétien (combinaison de deux miroirs hyperboliques, le plus souvent utilisé pour des télescopes) [13].

Les systèmes les plus couramment utilisés pour effectuer une focalisation par réflexion en incidence rasante à partir de deux (ou plus) surfaces sphériques ou asphériques sont de deux types. Le premier type, connu sous le nom de Kirkpatrick-Baez (KB) [9, 16, 17], est composé de deux réflecteurs dont les plans méridiens sont perpendiculaires (croisés). Le second type, connu sous le nom de Wolter [18, 19], utilise une combinaison de surfaces à sections coniques coaxiales et confocales.

Le problème principal de ces systèmes est l'utilisation de deux réflecteurs, ce qui engendre des pertes de réflectivité par rapport à l'utilisation d'un seul réflecteur. L'idée de ce travail de thèse est d'utiliser des surfaces ellipsoïdes afin de focaliser dans deux dimensions avec une seule réflexion un point objet en un point image. Ce type de surface ellipsoïde a déjà été utilisé en incidence quasi-normale ($\theta = 6^\circ$) au sein du Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique par D. Joyeux et *al.* [20], pour la réalisation d'un microscope interférentiel permettant d'effectuer de l'imagerie d'un plasma émettant à $E = 89 \text{ eV}$ ($\lambda = 13,9 \text{ nm}$).

4. Description et principe de l'EPMA

La principale application des multicouches développées dans cette thèse est la microanalyse par sonde électronique (EPMA : Electron Probe Micro Analysis).

Cette technique est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un matériau excité par un faisceau incident d'électrons (cf. figure 5). Le faisceau d'électrons incident est focalisé sur l'échantillon à analyser, constituant ainsi une sonde très fine permettant une analyse localisée à l'échelle du micromètre (microsonde), ou même à l'échelle du nanomètre (nanosonde) [21].

Les éléments de base de tout appareillage de microanalyse X sont le système de production de la sonde électronique, la platine goniométrique permettant un positionnement précis de l'échantillon, le spectromètre des rayons X (cristal analyseur + détecteur) associé à un système d'acquisition et de traitement de données.

Le diamètre de la sonde sur l'échantillon dépend de la source d'électrons et du système optique de focalisation. Avec un canon à électrons couplé à une colonne électronique constituée de lentilles électromagnétiques, on peut descendre à un diamètre de sonde de l'ordre du nanomètre ou moins. Il faut toutefois que l'intensité totale du faisceau incident soit assez grande pour assurer un taux de comptage sur le détecteur suffisant. Le volume actif de l'échantillon est déterminé par la taille de la sonde, par l'énergie des électrons incidents et par la propagation des électrons dans l'échantillon.

Deux types de spectromètres existent : le spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) et le spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS). Nous ne nous intéresserons qu'au second type de spectromètre (WDS) dans notre description (cf. figure 5). Le spectromètre à dispersion de longueur d'onde est constitué d'un cristal monochromateur, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage.

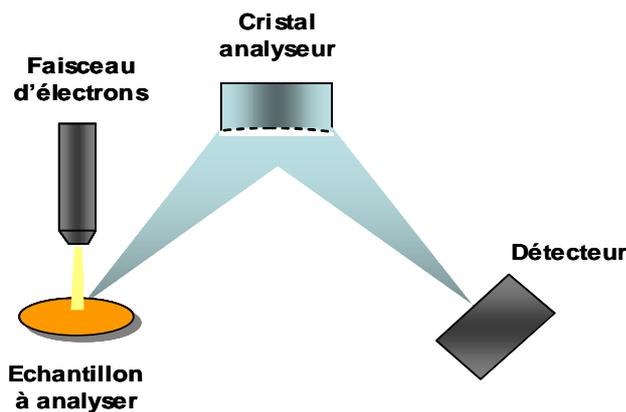


Figure 5 : Schéma de principe d'une microsonde électronique.

Le cristal analyseur (cf. figure 5) effectue un tri séquentiel en longueur d'onde selon la loi de Bragg ($2d \sin \theta = m\lambda$). Il détecte les éléments du béryllium (Be, $Z=4$) à l'uranium (U, $Z=92$). Un spectromètre ne peut mesurer qu'une gamme de longueur d'onde restreinte, qui dépendra du type de monochromateur utilisé. Pour pouvoir mesurer l'ensemble des éléments, un minimum de quatre types de cristaux différents est nécessaire. Indépendamment du choix du spectromètre, la qualité de la mesure est fortement influencée par le type de cristal analyseur utilisé, et ce, plus particulièrement pour les éléments légers. L'émission des rayons X par excitation électronique est due à la réorganisation des électrons sur les niveaux d'énergie de l'atome à la suite de l'éjection d'un électron de cœur. L'énergie des transitions électroniques varie avec le numéro atomique du matériau. Ainsi, pour les éléments de numéro atomique supérieur à 9 (fluor), les raies d'émission peuvent être sélectionnées par des cristaux naturels. Pour les éléments légers, de numéro atomique $4 \leq Z \leq 9$, dont les raies d'émission sont à faibles énergies, on utilise des cristaux synthétiques, tels que les multicouches.

L'avantage des multicouches est qu'il est possible de contrôler leur période d lors de leur élaboration, et donc de satisfaire la loi de Bragg pour des éléments légers, qui requièrent des périodes plus grandes que les paramètres de maille des cristaux naturels. De plus, ces multicouches permettent d'optimiser le rapport signal sur bruit, en choisissant un couple de matériaux adapté, ou encore en concevant de nouveaux types d'empilements, permettant de rejeter les raies d'émission parasites.

La source de rayons X émise par l'échantillon est quasiment ponctuelle. Il est donc possible d'utiliser un spectromètre à cristal analyseur focalisant. Comme nous l'avons vu dans la partie 3 de ce chapitre, l'utilisation d'un composant optique asphérique tel qu'un ellipsoïde nous permettrait de focaliser les rayons X émis par l'échantillon sur le détecteur, et ce dans deux dimensions avec une seule réflexion. Ceci nous permettrait alors de collecter plus de flux, et d'atteindre des limites de détection encore plus faibles.

Comme nous avons pu le décrire dans ce chapitre, la géométrie du montage EPMA permet de focaliser les rayons X émis par un échantillon sur le détecteur. Afin de collecter le plus de flux possible sur le détecteur, nous avons choisi d'utiliser une optique asphérique telle qu'un ellipsoïde de révolution afin de focaliser en deux dimensions avec une seule réflexion les rayons X émis par l'échantillon. L'objectif de cette thèse est de mettre au point des revêtements multicouches performants, optimisés pour réfléchir une raie émise par un élément léger contenu sous forme de trace dans un échantillon à analyser, et dont les épaisseurs sont dites à gradient afin de compenser la variation d'angle d'incidence sur l'optique (cristal analyseur). Pour cela, différentes étapes ont été nécessaires. Dans un premier temps, nous avons optimisé les procédés de dépôt des multicouches, et donc leurs performances. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé ces multicouches optimisées afin de développer le procédé de dépôt à gradient de période au LCFIO, avant de le transférer chez Xenocs. Ces deux études ont abouti à la réalisation de prototypes d'optiques pour l'EPMA. Ces derniers ont finalement été améliorés, par l'ajout d'un antireflet, qui a pour but de permettre d'optimiser le rapport signal sur bruit lors de l'analyse d'un échantillon par EPMA.

Figures du chapitre 1

Figure 1 : (a) Schéma d'un empilement multicouche. a_j , b_j sont les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie sur la j^{eme} interface. (b) Sélection d'une longueur d'onde λ par interférence dans une multicouche périodique, sous une incidence rasante θ	20
Figure 2 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées en incidence normale sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV [1].....	21
Figure 3 : Résultats expérimentaux de réflectivités mesurées (en polarisation s) sur différents couples de matériaux dans la gamme d'énergie 180-530 eV, pour des incidences de 45° (a), et pour des incidences rasante entre 20° et 30°	22
Figure 4 : Influence de la rugosité interfaciale σ_{RX} sur la réflectivité, pour des multicouches Cr/Sc et La/B ₄ C de périodes d différentes, optimisées pour un angle rasant de 80°	23
Figure 5 : Schéma de principe d'une microsonde électronique.....	26

Références du chapitre 1

- [1] <http://www-cxro.lbl.gov/multilayer/survey.html>
- [2] T. W. Barbee, "Multilayers for x-ray optics", *Opt. Eng.* **25**, 898-915 (1986)
- [3] L. Nevot, P. Croce, "Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates", *Rev. Phys. Appl.* **15**, 761-779 (1980)
- [4] F. Schäfers, M. Mertin, D. Abramsohn, A. Gaupp, H. C. Mertins, N. N. Salashchenko, "Cr/Sc nanolayers for the water window : improved performance", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **467-468**, 349 (2001)
- [5] J. Birch, F. Eriksson, G. A. Johansson, H. M. Hertz, "Recent advances in ion-assisted growth of Cr/Sc multilayer X-ray mirrors for the water window", *Vacuum* **68**, 275 (2003)
- [6] S. P. Vernon, D. G. Stearns and R.S. Rosen, "Ion-assisted sputter deposition of molybdenum-silicon multilayers", *Appl. Opt.* **32**, 6969 (1993)
- [7] T. Kuhlmann, S. Yulin, T. Feigl, N. Kaiser, T. Gorelik, U. Kaiser, W. Richter, "Chromium-scandium multilayer mirrors for the nitrogen $K\alpha$ line in the water window region", *Appl. Opt.* **41**, 2048 (2002)
- [8] F. Eriksson, N. Ghafoor, F. Schäfers, E. M. Gullikson, J. Birch, "Interface engineering of short period Ni/V multilayer X-ray mirrors", *Thin Solid films* **500**, 84 (2006)
- [9] P. Kirkpatrick and A. V. Baez, "Formation of optical images by x-rays", *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 766 (1948)
- [10] V. E. Cosslett and W. C. Nixon, *X-ray microscopy*, p. 87, Cambridge University Press, London (1960)
- [11] A. Franks, "X-ray optics", *Sci. prog. (London)* **64**, 371 (1977)
- [12] A. G. Michette, *Optical Systems for Soft X Rays* (Plenum Press, New York, 1986)
- [13] J. P. Chauvineau, J. P. Marioge, F. Bridou, G. Tissot, L. Valiergue and B. Bonino, "X-UV Optics in near-normal incidence realised at the Institut d'Optique", *Proc. SPIE* **733**, 301-305 (1986).
- [14] D. Attwood, *Soft X-Rays and Extreme Ultraviolet Radiation* (Cambridge University press, New York, 1999)
- [15] J. P. Delaboudinière, G. E. Artzner, J. Brunaud, A. H. Gabriel, J. F. Hochedez, F. Millier, X. Y. Song, B. Au, K. P. Dere, R. A. Howard, R. Kreplin, D. J. Michels, J. D. Moses, J. M. Defise, C. Jamar, P. Rochus, J. P. Chauvineau, J. P. Marioge, R. C. Catura, J. R. Lemen, L. Shing, R. A. Stern, J. B. Gurman, W. M. Neupert, A. Maucherat, F. Clette, P. Cugnon and E. L. Van Dessel, "EIT : Extreme-Ultraviolet Imaging Telescope for the SOHO Mission", *Solar Physics* **162**, 291-312 (1995)

- [16] O. Hignette, P. Cloetens, G. Rostaing, P. Bernard and C. Morawe, "Efficient sub 100 nm focusing of hard X rays", *Rev. Scient. Instrum.* **76**(6), 063709 (2005)
- [17] F. Bridou, R. Mercier, A. Raynal, J. Y. Clotaire; G. Colas and P. Fournet, "Large field double Kirkpatrick-Baez microscope with nonperiodic multilayers for laser plasma imaging", *Rev. Scient. Instrum.* **73**(11), 3789-3795 (2002)
- [18] H. Wolter, "Ensembles de miroirs à incidence rasante réalisant des images à l'aide de rayons X", *Ann. Phys.* **10**, 94-114 (1952)
- [19] J. E. Koglin, C. M. Huber Chen, J. C. Chonko, F. E. Christensen, W. W. Craig, T. R. Decker, C. J. Hailey, F. A. Harrison, C. P. Jensen, K. K. Madsen, M. J. Pivovarov, M. Stern, D. L. Windt, E. Ziegler, "Hard X-ray optics : From HEFT to NuSTAR", *Proc. SPIE* **5488**, 856-867 (2004).
- [20] D. Joyeux, R. Mercier, D. Phalippou, M. Mullot, M. Lamare, "Design and realization of an interferometric microimaging system working in the EUV range", 7th International Conference on X-Ray Lasers, Saint-Malo, in : *J. Phys. IV*, Vol **11**, 511-514 (2001)
- [21] J. P. Eberhart, *Analyse structurale et chimique des matériaux* (Bordas, Paris, 1989)
-

Chapitre 2 : Dispositifs expérimentaux

Dans ce chapitre les principaux dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse sont décrits. Dans un premier temps, les deux systèmes utilisés pour l'élaboration des multicouches sont présentés et comparés. Dans un deuxième temps, nous présentons les moyens de simulation et de caractérisation des multicouches.

1. Moyens d'élaboration des miroirs interférentiels multicouches

Les miroirs interférentiels multicouches décrits dans ce mémoire ont été déposés par pulvérisation cathodique magnétron. Deux bâtis de dépôts ont été mis à ma disposition, l'un localisé au LCFIO (MP800S), l'autre chez Xenocs (TOM). Leurs caractéristiques, avantages et limitations seront présentés, après une brève description du principe de la pulvérisation cathodique magnétron.

1.1. Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur la pulvérisation d'une cible solide à partir d'un plasma généré dans un gaz à basse pression. On peut distinguer deux types de pulvérisation cathodique : la pulvérisation cathodique simple et la pulvérisation cathodique en atmosphère réactive. Dans le premier cas, le plasma est créé dans un gaz neutre (argon) et dans l'autre cas, dans un milieu réactif. Suivant la nature de la cible, le plasma peut être activé de trois façons : par la génération courant continu (DC), par la génération d'une tension radio-fréquence (RF), et par la génération courant continu pulsé (DC pulsé).

Dans le cas de la pulvérisation cathodique en courant continu, la cible du matériau à déposer (cathode) est portée à une tension négative et le substrat sur lequel on désire réaliser le dépôt (anode) est relié généralement à la masse. La différence de potentiel appliquée entraîne l'ionisation du gaz (généralement de l'argon) par collisions des électrons accélérés par le champ électrique avec les atomes neutres. Un courant apparaît alors entre les deux électrodes. Les électrons sont attirés par l'anode et les ions positifs par la cathode. Sous l'impact de ces ions, la cible se pulvérise et des atomes sont éjectés vers le substrat. Les méthodes utilisant une tension continue sont inapplicables dans le cas de matériaux isolants. En effet, il se forme rapidement à la surface de la cible une zone

de charges d'espace qui arrête le processus de pulvérisation. Pour le dépôt de matériaux isolants, la pulvérisation cathodique radiofréquence (RF) ou la pulvérisation cathodique DC pulsé peuvent être utilisées. Dans le cas de la pulvérisation cathodique radiofréquence, par l'application d'une tension haute fréquence (13,56 MHz), il se crée une tension continue et négative à la cathode dite tension d'autopolarisation, grâce à la différence de mobilité entre les ions et les électrons. C'est cette tension négative qui permet l'accélération des ions pour provoquer la pulvérisation de la cible. Dans le cas de la pulvérisation cathodique DC pulsé, la décharge est interrompue périodiquement de façon à réduire l'accumulation de charge à la surface de la cible. Avec une fréquence de pulsation adaptée (de 5 à 350 kHz), l'apparition de micro-arcs est réduite, et les procédés de dépôt en atmosphère réactive sont plus stables [1].

Lors du parcours des particules éjectées de la cible vers le substrat, un nombre plus ou moins important de collisions va modifier l'énergie cinétique et la direction de ces particules, en fonction de la pression du gaz. La probabilité de collision est souvent exprimée par le libre parcours moyen d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives. Ainsi, d'après la théorie cinétique des gaz, le libre parcours moyen (lpm) d'un atome de masse M_s qui traverse un gaz constitué d'atomes M_g est donné par la relation suivante :

$$lpm^{-1} = \frac{\pi}{k_B T} p \frac{(\phi_s + \phi_g)^2}{4} \sqrt{1 + \frac{M_s}{M_g}} \quad (2.1)$$

où ϕ_s et ϕ_g sont les diamètres atomiques des atomes pulvérisés et des atomes du gaz, T la température, k_B la constante de Boltzmann et p la pression du gaz.

Pour une pression donnée, lorsque la distance inter-électrodes est inférieure au libre parcours moyen, les particules considérées ne subissent pas de collision. Dans ce cas, leur transport au sein du plasma se fait selon un régime balistique. Lorsque la particule éjectée de la cible subit des collisions, elle perd de l'énergie en se thermalisant et son transport vers le substrat s'effectue selon un régime diffusif. Des exemples de libre parcours moyens en fonction de la pression du gaz (argon) pour des atomes de chrome et de scandium sont donnés dans le tableau 1.

pression du gaz (mTorr)	pression du gaz (Pa)	lpm _(Cr) (cm)	lpm _(Sc) (cm)
0,5	0,067	13,34	11,19
0,7	0,093	9,53	7,99
1	0,133	6,67	5,59
2	0,266	3,34	2,80
5	0,665	1,33	1,12

Tableau 1 : Exemples de lpm des atomes de Cr et de Sc pour différentes pression d' Ar.

Dans l'exemple décrit dans le tableau 1, la gamme pressions donnée est celle généralement utilisée sur les machines de dépôt utilisées au cours de cette thèse. D'après les libres parcours moyens calculés, nous pouvons remarquer que nous nous trouvons dans un régime intermédiaire entre les régimes balistique et diffusif. En faisant varier la pression, nous pouvons alors passer d'un régime à l'autre, et ce de manière continue.

1.2. Description des moyens de dépôt

1.2.1 MP800S : machine de dépôt du LCFIO

Le système de dépôt MP800S, fabriqué par la société Plassys, est représenté en figure 1. Cette machine a été spécialement conçue pour élaborer des multicouches de faible épaisseur, en optimisant les vitesses de rotations, la stabilité mécanique et la stabilité des alimentations. Elle est composée d'une enceinte de dépôt, d'un système de pompage, d'un sas de transfert, d'un ordinateur de commande et d'une baie électronique. Ce système de dépôt a été implanté dans la salle blanche du LCFIO (Classe 1000) dans le cadre de Praxo (Pôle d'optiques des Rayons X d'Orsay) en novembre 2002.



Figure 1 : Photographie du système de dépôt MP800S

L'enceinte de dépôt est un cylindre de 800 mm de diamètre qui possède quatre cathodes fixes, pouvant accueillir des cibles rectangulaires de (200×80) mm² (cf. figure 2). Les cibles sont positionnées au fond de l'enceinte et le substrat passe au-dessus des cibles lors du procédé de dépôt. Les distances des cathodes au substrat peuvent être réglées de 5 cm à 10 cm indépendamment les unes des autres. Deux des cathodes sont alimentées par des générateurs radio-fréquence (13,56 MHz), et les deux autres cathodes sont alimentées par des générateurs en courant continu (DC). Chaque emplacement des cibles est délimité par des caches pour confiner le plasma et éviter la contamination inter cible. Chacune des quatre cibles est équipée d'un magnétron. Le magnétron est un aimant permanent qui sert à confiner les électrons à la surface de la cible et permet de travailler à plus basse pression.

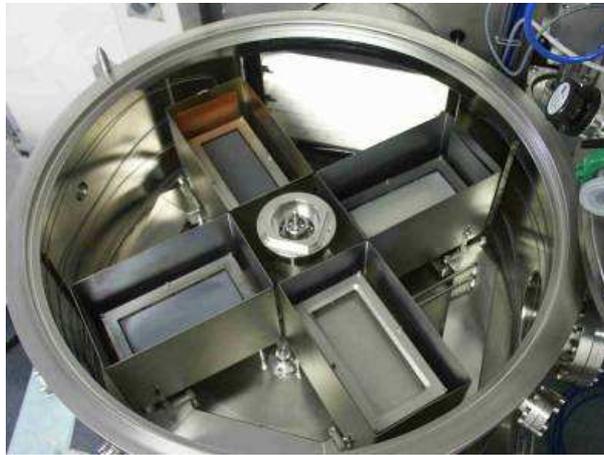


Figure 2 : Photographie des cibles

Le système de pompage principal est une pompe cryogénique. Le principe d'un tel système est de piéger les molécules dans un matériau absorbant maintenu à basse température (11K). Afin d'éviter la contamination des multicouches pendant leur élaboration, l'enceinte a été conçue pour fonctionner avec un vide résiduel inférieur à 10^{-8} Torr ($1,33 \times 10^{-6}$ Pa^b), et des gaz de travail de très haute pureté. La pompe cryogénique est séparée de l'enceinte par une vanne tiroir motorisée. Ceci permet d'isoler le système de pompage quand l'enceinte est ouverte. Cette vanne tiroir est aussi utilisée en cours de dépôt pour réguler automatiquement la pression de travail. La gamme des pressions de travail utilisée est comprise entre 0,6 mTorr et 10 mTorr. Trois types de gaz sont disponibles (Ar, N₂, O₂), l'argon est généralement le plus utilisé. Les deux autres gaz sont utilisés pour réaliser des dépôts réactifs.

^b Concernant les unités de pression, nous nous exprimerons en Torr dans la suite de ce mémoire. Nous rappelons que 1 Torr = 133 Pa.

Le porte échantillon est animé d'un mouvement circulaire (rotation planétaire) dont l'axe de rotation est situé sur l'axe vertical de l'enceinte. Pour une puissance, une pression et une distance cible-porte échantillon données, la vitesse de rotation du porte échantillon au-dessus de la cible détermine l'épaisseur déposée. Le porte échantillon tourne aussi sur lui même : il s'agit de la rotation satellitaire (cf. figure 3), afin de s'assurer que les épaisseurs déposées soient constantes sur un même rayon de l'échantillon.

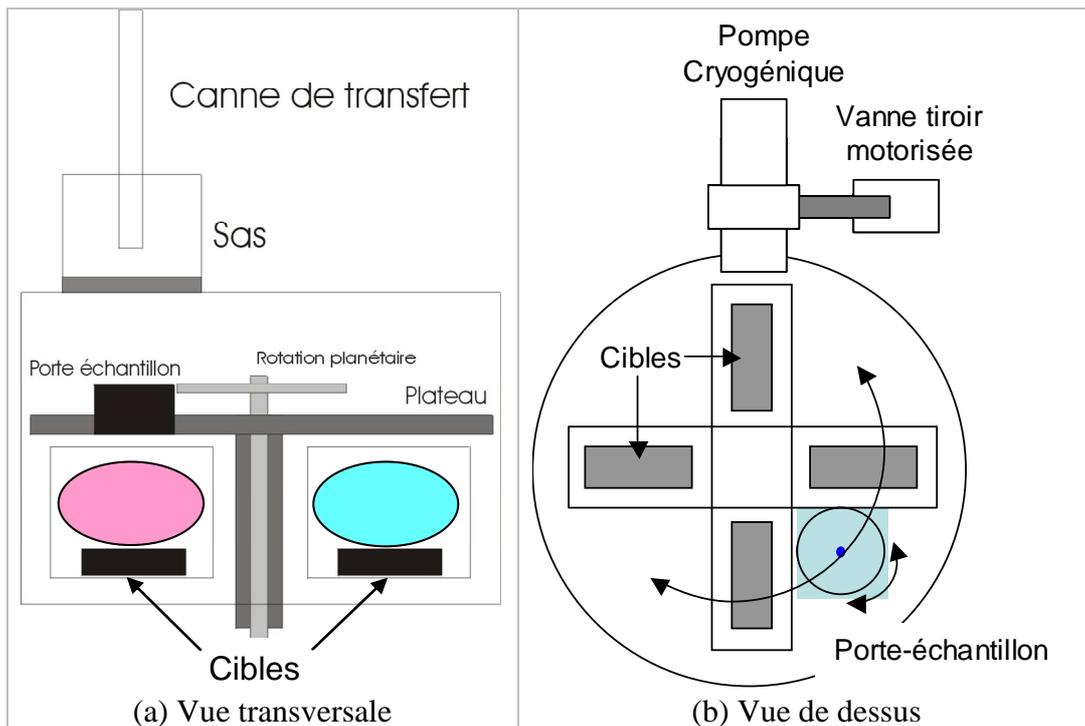


Figure 3 : Schéma de principe du bâti de pulvérisation.

Le profil d'épaisseur de la couche déposée sur le substrat est une caractéristique de la géométrie de l'enceinte. Pour contrôler le profil d'épaisseurs, deux méthodes sont possibles. Une première méthode consiste à positionner un masque au dessus des cibles. Le problème principal de cette méthode est que pour chaque profil d'épaisseur désiré, il est nécessaire de fabriquer un nouveau masque. Une autre idée consiste à faire varier la vitesse de rotation du plateau au cours de son passage au dessus de la cible [2]. C'est cette seconde solution que nous avons choisie pour réaliser les dépôts à gradient décrits dans ce mémoire.

1.2.2 TOM : machine de dépôt de Xenocs

Le système de dépôt TOM (Thin Optical Multilayers), est une machine de dépôt à vocation industrielle, représentée en figure 4.



Figure 4 : Photographie du système de dépôt TOM.

Cette machine est constituée d'un sas d'entrée / sortie des échantillons (sous vide secondaire), d'une enceinte de dépôt composée de plusieurs modules, possédant chacun 3 cathodes fixes pouvant accueillir des cibles rectangulaires (cf. figure 5). La distance des cathodes au plateau transportant le substrat est de 10 cm. Les cathodes sont alimentées par des générateurs en courant continu (DC). Cependant, elles peuvent être équipées d'une alimentation DC pulsée, venant en substitution de l'alimentation DC standard, dans le cas de dépôt de matériaux faiblement conducteurs ou pour des dépôts réalisés en mode réactif. Chaque emplacement de cible est délimité par des caches refroidis à l'eau permettant de confiner le plasma et éviter la contamination inter cible. Chaque cible est équipée d'un magnétron constitué d'aimants permanents.



Figure 5 : Photographie des cibles recouvertes de caches d'uniformité en cuivre.

Ce système comprend également un groupe de pompage pour chaque enceinte de dépôt et 2 PC (visualisation et contrôle). Ce système de dépôt a été implanté dans la salle blanche de Xenocs (Classe 1000) en janvier 2003.

Le système de pompage principal est une pompe turbo moléculaire. Ce système permet d'obtenir un vide résiduel inférieur à 10^{-7} Torr. La pression de travail est réglée par le débit de gaz. La gamme de pression de travail utilisée est comprise entre 0,2 mTorr et 5 mTorr.

Le plateau porte-substrat est animé d'un mouvement linéaire selon l'axe x des cibles. L'entraînement du plateau se fait par un système de courroies et de poulies. La vitesse de passage du plateau face à la cible considérée détermine l'épaisseur déposée pour une puissance et une pression données. Afin de s'assurer de la bonne uniformité des épaisseurs de dépôt selon l'axe y (voir figure 5 pour l'orientation des axes), des masques d'uniformité sont positionnés devant les cibles. Pour obtenir le profil d'épaisseur désiré selon l'axe x, l'idée consiste à faire varier la vitesse linéaire du plateau au cours de son passage face à la cible (profil de vitesse).

1.2.3 Comparaison des machines de dépôt

La principale différence entre les deux machines de dépôts utilisées est leur géométrie. Quelques unes de leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau 2.

Caractéristique	MP800S	TOM
Géométrie	Circulaire	Linéaire
Densités de puissances (W/cm ²)	0,2 à 1,0	1,5 à 3,5
Pressions de travail (mTorr)	0,7 à 10,0	0,2 à 5,0

Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques des moyens de dépôt du LCFIO (MP800S) et de Xenocs (TOM).

La différence de géométrie de ces deux machines de dépôt joue de façon significative sur le profil d'épaisseurs pouvant être réalisé (uniforme, gradient suivant 1D ou 2D, gradient à symétrie radiale) et la géométrie des optiques pouvant être déposées (planes, sphériques, asphérique).

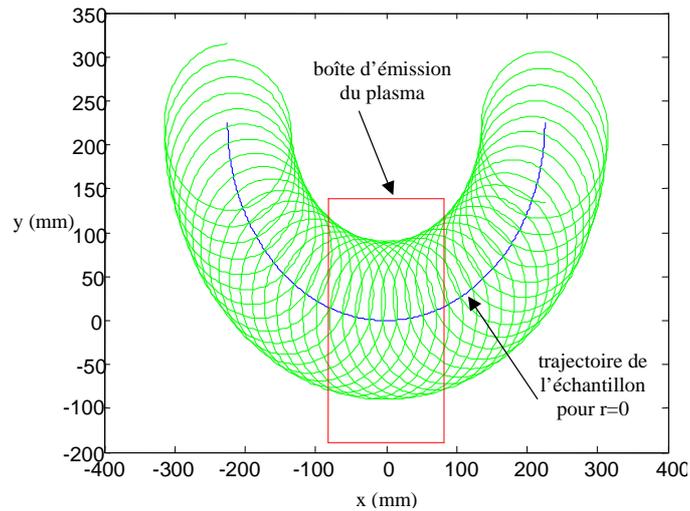


Figure 6 : Simulation de la trajectoire d'un échantillon au-dessus d'une boîte d'émission de plasma de la MP800S, pour un rayon donné.

La nature même de la trajectoire de l'échantillon au-dessus d'une cible de la MP800S (cf. figure 6) assure une bonne uniformité azimutale pour un même rayon [3]. De plus, nous pouvons constater sur la figure 7 un profil d'uniformité radiale avec une perte d'épaisseur de 4% sur un rayon de 50 mm, pour un dépôt réalisé avec une vitesse de passage de l'échantillon sur la cible constante. L'utilisation d'une variation de vitesse de passage de l'échantillon sur la cible sur la MP800S permet d'obtenir une uniformité de $\pm 0,5\%$ sur un rayon de 50 mm (cf. figure 7).

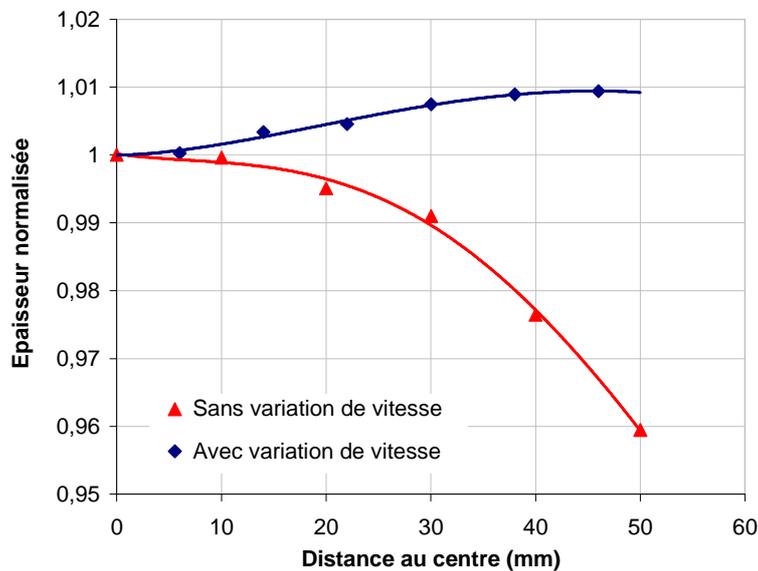


Figure 7 : Uniformité radiale d'une couche simple de molybdène déposée sur la MP800S.

Le défilement linéaire du plateau dans TOM permet d'obtenir une uniformité de $\pm 0,49\%$ (valeur à 3σ) sur 230 mm selon l'axe x de la cible, et de $\pm 0,43\%$ sur 180 mm selon l'axe y (cf. figure 8), pour un passage du plateau au-dessus de la cible à vitesse constante et à l'aide d'un masque d'uniformité selon l'axe y.

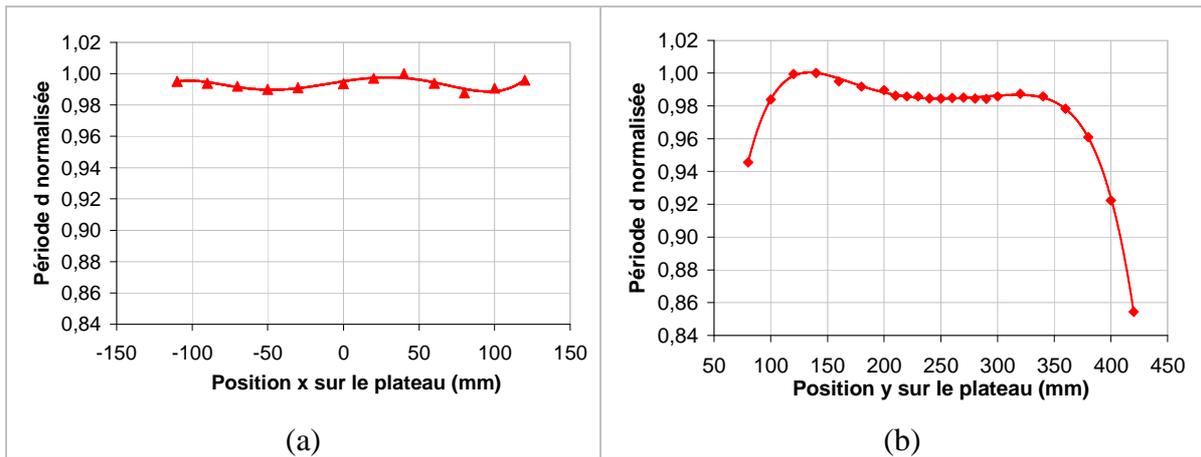


Figure 8 : Uniformité d'une multicouche Cr/Sc déposée sur TOM selon l'axe x (a) et selon l'axe y (b).

Compte tenu des différences sur l'uniformité des dépôts, la machine de dépôt de Xenocs (TOM) est mieux adaptée que la machine du LCFIO (MP800S) pour effectuer un dépôt d'épaisseur uniforme sur un substrat plan. Par contre, la MP800S est mieux adaptée pour effectuer un dépôt d'épaisseur uniforme sur un substrat concave, puisque le profil d'épaisseur pour une vitesse de passage constante de l'échantillon au-dessus la cible est plus favorable. De ce fait, la variation de vitesse à appliquer dans le cas d'un tel dépôt sur la MP800S serait moindre par rapport à celle à appliquer sur TOM. Dans la même logique, un dépôt d'épaisseur uniforme sur un substrat convexe semblerait plus simple à réaliser sur TOM que sur la MP800S.

Les épaisseurs déposées sur la MP800S sont constantes sur un même rayon de l'échantillon. De ce fait, la machine MP800S est très adaptée pour revêtir un substrat sphérique ou pour réaliser des gradients d'épaisseurs à géométrie radiale. Il serait par contre difficilement envisageable de revêtir une optique avec des profils d'épaisseur de dépôt très différents selon les deux axes du plan de la surface de l'optique avec la MP800S. En revanche, ce type de dépôt est plus facilement réalisable sur la machine de dépôt TOM. La géométrie de la machine de Xenocs (TOM) est donc la plus adaptée pour l'élaboration de dépôts dans le cadre de la fabrication d'optiques asphériques utilisées pour des applications dans le domaine de l'EPMA, qui seront présentées dans ce mémoire (cf. chapitre 4).