

Etude de différents couples de matériaux pour $180 < E < 530$ eV

La fabrication de composants et de systèmes optiques pour les applications dans le domaine de l'analyse X ($180 \text{ eV} \leq E \leq 530 \text{ eV}$) nécessite la maîtrise de plusieurs procédés. Parmi ces procédés, l'élaboration de réflecteurs constitués de revêtements multicouches a une influence majeure sur les performances du produit final. Pour un produit donné, la maîtrise de l'élaboration de ces revêtements passe par l'étude théorique des propriétés physiques de nouveaux couples de matériaux, puis par le développement et l'optimisation des procédés de dépôt associés. C'est dans ce contexte que se situent les présents développements, dont l'objectif est la mise au point de multicouches réfléchissantes pour des applications dans le domaine de l'EPMA (cf. Chapitre 1).

Les propriétés optiques des multicouches réfléchissantes ne sont pas les seuls critères à prendre en compte, étant donné que ces multicouches sont vouées à être industrialisées. La stabilité de ces empilements est ainsi un aspect très important. Compte tenu du fait que les miroirs multicouches sont des empilements de deux matériaux de faible épaisseur, ils sont fortement soumis au phénomène d'interdiffusion aux interfaces. Ce phénomène réduit alors le contraste d'indice entre les deux matériaux et peut donc altérer de façon non négligeable les propriétés réfléchissantes des multicouches. De plus, il peut se former aux interfaces un composé de densité différente, ce qui peut modifier la période de la multicouche et induire un décalage sur le pic de réflectivité. L'interdiffusion est d'autant plus importante lorsque ces miroirs sont soumis à des flux intenses de rayons X lors de leur utilisation. Par ailleurs, au contact de l'air, la surface de ces empilements peut subir un phénomène d'oxydation, qui peut lui aussi affecter de façon non négligeable les performances des multicouches. L'évolution temporelle et la résistance à la chaleur sont alors deux facteurs importants à considérer quant à la fiabilité des performances de ces miroirs.

Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps la méthodologie nous permettant de fixer les spécifications sur la structure des multicouches. Puis, une étude expérimentale de miroirs multicouche Cr/Sc pour la détection de la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote ($E = 392,4 \text{ eV}$), pour différents angles d'incidence est présentée. Cette étude porte sur l'optimisation du procédé d'élaboration des multicouches Cr/Sc et sur leur stabilité. Nous allons ensuite nous intéresser à l'étude expérimentale de multicouches optimisés pour la détection de la raie d'émission $K\alpha$ du bore ($E = 183,3 \text{ eV}$) pour des angles de rasance de 23° . Cette dernière étude porte sur les performances, la tenue mécanique ainsi que la stabilité des empilements Mo/B₄C. Nous avons également effectué

une étude comparative des miroirs multicouches pour la détection de la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène.

1. Etude théorique par simulation

Dans cette partie, nous allons décrire la méthodologie nous permettant de fixer les spécifications sur le dépôt des multicouches. La première étape consiste à choisir le couple de matériaux le plus approprié pour l'énergie de l'application à laquelle fonctionnera le composant final. Une fois choisis les matériaux qui constituent l'empilement, des calculs de réflectivité par simulation avec le code IMD seront effectués afin d'optimiser la structure des multicouches, pour un angle donné.

1.1. Choix des matériaux

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 deux indices de réfraction et leurs coefficients d'extinction ($R \propto \Delta n^2 + \Delta k^2$). Le décrement à 1 de la partie réelle ($1-n$) et la partie imaginaire (k) de l'indice sont représentés en figure 1. Cependant, la réflectivité globale du miroir multicouche sera de beaucoup réduite si les coefficients d'extinction sont élevés (absorption). Ainsi les paires de matériaux optimales résultent généralement d'un compromis entre des différences Δn et Δk les plus grandes possibles et des coefficients d'extinction les plus faibles possibles.

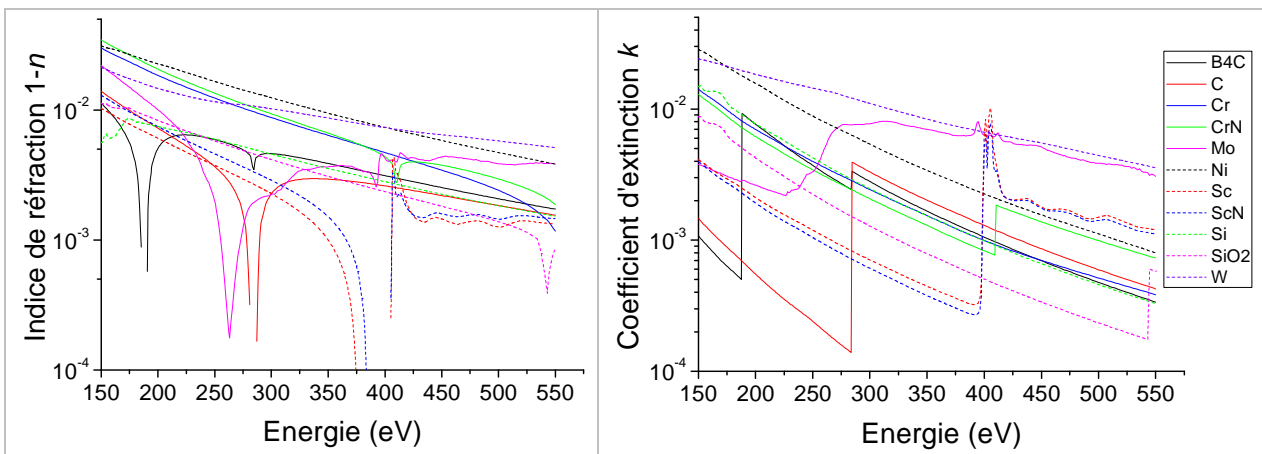


Figure 1 : Décrement à 1 de la partie réelle ($1-n$) et partie imaginaire (k) des indices des différents matériaux utilisés.

La raie d'émission $K\alpha$ du bore ($E = 183,3$ eV) se trouve juste avant le seuil d'absorption du carbure de bore ($E \sim 188$ eV), ce qui permet d'avoir un bon contraste d'indices entre le carbure de bore (B_4C) et d'autres matériaux. Ainsi, les deux couples de matériaux les plus fréquemment utilisés pour réfléchir la raie d'émission $K\alpha$ du bore sont Mo/ B_4C et La/ B_4C [1]. Nous avons choisi d'étudier le couple de matériaux Mo/ B_4C ($\Delta n = 1,1 \times 10^{-2}$ et $\Delta k = 2,3 \times 10^{-3}$), afin d'évaluer ses performances et sa stabilité.

Pour **la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote** ($E = 392,4$ eV), le couple de matériaux le plus approprié semble être le Cr/Sc : ce couple présente une réflectivité théorique supérieure à celle de n'importe quel autre couple pour des énergies proches de la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote, grâce au bon contraste optique du chrome et du scandium dans cette gamme d'énergies [2]. En effet, la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote se trouve juste avant le seuil d'absorption du scandium ($E \sim 398$ eV), ce qui permet d'avoir des contrastes d'indices entre ces matériaux de $\Delta n = 6,7 \times 10^{-2}$ et $\Delta k = 7,4 \times 10^{-3}$.

Pour **la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène** ($E = 524,9$ eV), deux couples de matériaux semblent prometteurs : W/Si ($\Delta n = 3,8 \times 10^{-3}$ et $\Delta k = 3,6 \times 10^{-3}$) et Ni/C ($\Delta n = 2,5 \times 10^{-3}$ et $\Delta k = 4,4 \times 10^{-4}$). Le couple W/Si semble être celui qui a les meilleurs contrastes d'indices et donc en théorie le plus prometteur pour réfléchir la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène, mais d'autres critères de choix tels que la faisabilité et la stabilité de ces multicouches restent à étudier, l'interdiffusion entre ces deux matériaux étant le principal effet limitant [3, 4].

Couple de matériaux	Energie d'utilisation	Δn	Δk
Mo/ B_4C	183,3 eV	$1,1 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-3}$
Cr/Sc	392,4 eV	$6,7 \times 10^{-2}$	$7,4 \times 10^{-3}$
W/Si	524,9 eV	$3,8 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$
Ni/C	524,9 eV	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,4 \times 10^{-4}$

Tableau 1 : Différence entre les indices de réfraction Δn et les coefficients d'extinction Δk , pour l'ensemble des couples de matériaux étudiés.

1.2. Optimisation des structures multicouches

L'optimisation théorique de la structure de différentes multicouches vise à obtenir un pouvoir réflecteur élevé ainsi qu'une bande passante (largeur à mi-hauteur du pic de réflectivité) adaptée à l'application, pour un angle et une énergie donnés. Une fois le couple de matériaux choisi, cette optimisation consiste essentiellement à choisir les épaisseurs de chacun des matériaux constituant l'empilement ainsi que le nombre de périodes N . En effet, la période d de la multicouche est fixée par la loi de Bragg (cf. chapitre 2), mais le rapport d'épaisseur des deux matériaux est à optimiser.

De plus, la réflectivité de la multicouche tend vers une valeur asymptotique lorsque le nombre de périodes N tend vers l'infini. De ce fait, le nombre de périodes N théorique est souvent grand, mais il reste néanmoins à optimiser expérimentalement car les défauts de la multicouche et le temps de dépôt sont deux critères non négligeables lorsque l'on a un nombre élevé de couches. Par ailleurs, lorsque le nombre de périodes augmente, la bande passante de la multicouche a tendance à diminuer. Or, pour l'application visée (cf. chapitre 4), la bande passante de la multicouche ne doit pas être trop étroite, afin de pouvoir détecter l'émission X des atomes considérés, quel que soit leur état de liaison (environnement chimique). Cette notion de bande passante est alors pour nous un critère de choix supplémentaire à prendre en compte pour sélectionner un couple de matériaux adapté.

Dans un premier temps, nous allons illustrer notre démarche avec l'exemple des multicouches Cr/Sc, développées pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel de simulation IMD décrit dans le chapitre 2. Nous avons fixé l'angle, l'énergie d'utilisation et le nombre de périodes N de la multicouche Cr/Sc. Nous avons alors choisi de faire varier la période d et le rapport d'épaisseurs Γ ($\Gamma = e_{\text{matériau absorbant}} / \text{période}$) de la multicouche, tels qu'indiqué en figure 2.

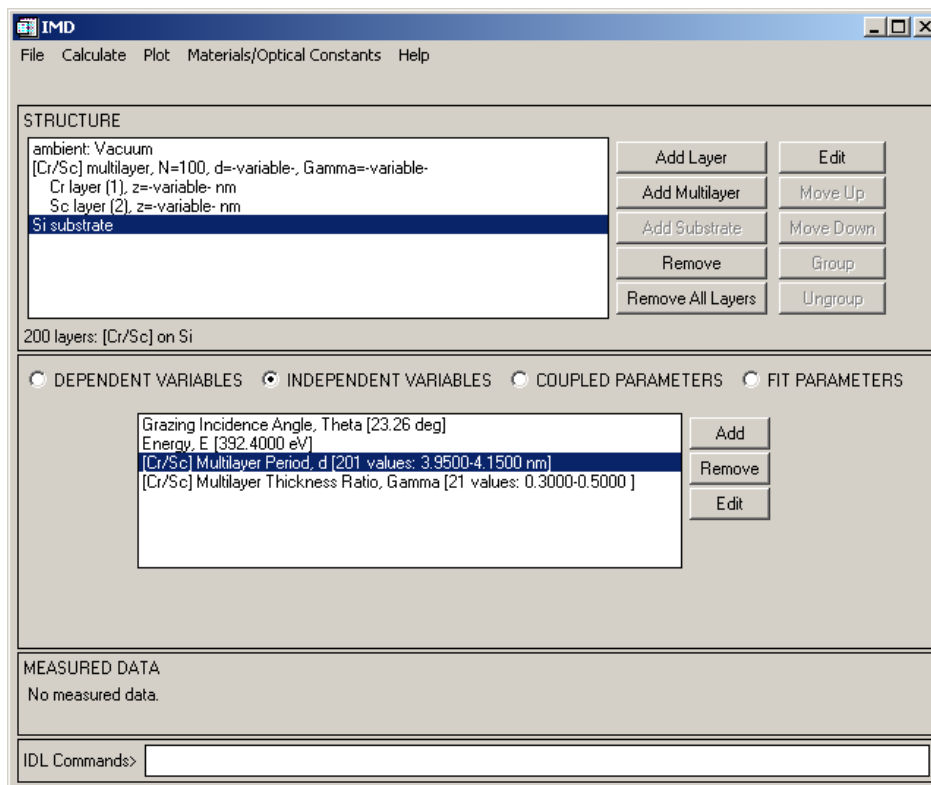


Figure 2 : Interface utilisateur du programme de simulation IMD, montrant les paramètres fixes (matériaux, angle, énergie) et les paramètres variables de la multicouche (d et Γ).

Le résultat du calcul (cf. figure 3) nous permet de déduire que les épaisseurs théoriques optimales de Cr et de Sc sont respectivement de 1,53 nm et 2,50 nm, ce qui correspond à une période d de 4,03 nm et un ratio des épaisseurs Γ de 0,38. La réflectivité théorique obtenue avec une telle structure serait de 43,4%, pour un nombre de périodes N de 100.

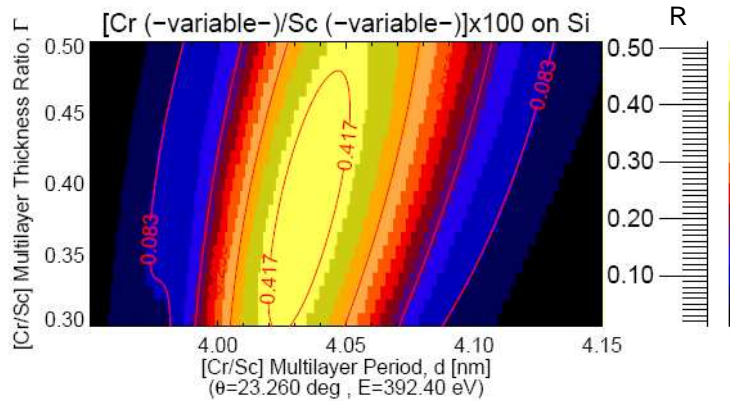


Figure 3 : Résultat du calcul effectué à partir des paramètres représentés en figure 2.

Un autre paramètre à ajuster est le nombre de périodes N . Pour cela, nous reprenons la structure optimisée et faisons varier ce paramètre. La figure 4 représente la variation de la réflectivité de la multicouche en fonction de ce nombre de périodes N .

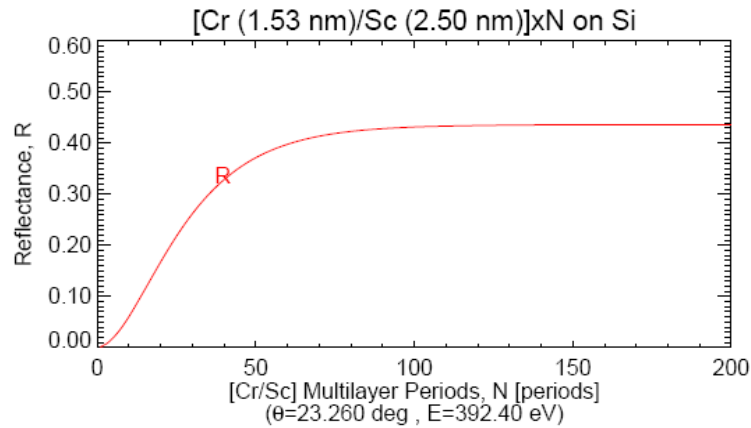


Figure 4 : Résultat du calcul effectué en faisant varier le nombre de périodes N .

Le nombre de périodes N optimal serait de 100, afin d'obtenir 99% de la réflectivité théorique maximale.

De manière similaire, nous avons optimisé les autres couples de matériaux décrits au paragraphe 1.1 de ce chapitre. Les résultats obtenus par simulation sous IMD sont présentés dans le tableau 2. L'énergie et l'angle d'incidence sont fixés par l'application (cf. chapitre 4). La réflectivité théorique R_{th} est calculée pour un rayonnement incident non polarisé. Les matériaux représentés en gras dans la première colonne sont ceux qui se trouvent en surface de la multicouche.

Couple de matériaux (absorbant / espaceur)	Energie (eV)	θ_{rasant} (°)	d (nm)	Γ	N	R_{th} (%)
Mo/B₄C	183,3	23,26	8,85	0,34	50	41,2
Cr/Sc	392,4	23,26	4,03	0,38	100	43,4
Cr/Sc		45	2,24	0,35	300	25,1
Cr/Sc		70	1,68	0,41	530	44,7
W/Si	524,9	23,26	3,03	0,27	100	16,7
Ni/C		23,26	3,04	0,44	130	17,6

Tableau 2 : Résultats de calculs de réflectivité théorique (R_{th}) par simulations IMD, avec les différents paramètres des multicouches (période d , ratio des épaisseurs Γ et nombre de périodes N) pour les angles d'incidence rasants et les énergies correspondant aux différentes applications visées. Les matériaux représentés en gras sont ceux qui se trouvent en surface de la multicouche.

Nous pouvons remarquer que la période de la multicouche diminue lorsque l'énergie du faisceau incident augmente, pour un angle donné (loi de Bragg). De la même manière, nous pouvons voir que la période de la multicouche diminue lorsque l'angle de rasance augmente, pour une énergie donnée.

La multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de 45° semble avoir une réflectivité théorique plus basse que celles optimisées pour $23,26^\circ$ et 70° . Ceci provient du fait qu'à 45° de rasance, nous sommes proches de l'angle de Brewster et donc que, la réflectivité en lumière non polarisée (moyenne des composantes s et p de la polarisation) est très affectée par le fait que la composante p est presque nulle.

En fonction de l'énergie du rayonnement incident, du couple de matériaux et de l'angle d'incidence sur la multicouche, les réflectivités théoriques obtenues peuvent être relativement différentes. Il semble que la réflectivité théorique R_{th} diminue lorsque l'énergie augmente. En effet, le produit $N \times d$ semble être constant quelle que soit l'énergie du rayonnement incident (cf tableau 2), ce qui montre que le coefficient moyen d'absorption de la multicouche reste constant en fonction de l'énergie. De ce fait, la réflectivité est obtenue au premier ordre à partir de la variation sur la partie réelle de l'indice n , qui diminue lorsque l'énergie augmente (cf. figure 1 et tableau 1).

Les résultats présentés sont basés sur l'hypothèse d'un empilement multicouche parfait et les calculs sont effectués avec les indices théoriques des matériaux [5]. De ce fait, ils ne sont donnés

qu'à titre indicatif et nous servent uniquement à nous rapprocher de notre cible finale. Les différents paramètres des multicouches étudiées seront à optimiser expérimentalement, puisque les couches déposées peuvent avoir un indice légèrement différent de la théorie, et des interfaces imparfaites (rugosité, interdiffusion), ce qui peut affecter le pouvoir réflecteur des multicouches de façon non négligeable. Ainsi, dans certains cas, le choix des couples de matériaux se fera sur la base de données expérimentales.

2. Etude de multicouches Cr/Sc pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote

Dans cette partie, nous présentons l'étude expérimentale de miroirs multicouche Cr/Sc optimisés pour la détection de la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote ($E = 392,4$ eV), pour différents angles d'incidence. Nous allons décrire, dans un premier temps, la phase de développement et d'optimisation du procédé de dépôt des multicouches Cr/Sc pour un angle rasant proche de 23° , puis son utilisation pour la fabrication de multicouches de plus faibles périodes (angles de rasance plus élevés). Nous verrons qu'il a été nécessaire de ré-optimiser le procédé de dépôt afin d'améliorer les performances des multicouches. Cette étude nous a permis de mieux comprendre le système Cr/Sc et son comportement lorsque les épaisseurs tendent à être plus faibles. Finalement, nous étudierons la stabilité des multicouches Cr/Sc, qui est un aspect important étant donné que ces empilements sont destinés à être industrialisés.

Les multicouches ont été déposées par pulvérisation cathodique magnétron sur des substrats de silicium. Elles ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante, microscopie à force atomique (AFM) et par réflectométrie à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron.

2.1. Optimisation du procédé de dépôt et des performances de multicouches Cr/Sc pour un angle de rasance de 23°

Nous avons étudié l'influence de deux des principaux paramètres sur les propriétés des multicouches : le nombre de périodes N et la pression de gaz au cours de procédé de dépôt. Deux études ont été menées. Une première optimisation a été effectuée sur les équipements du LCFIO (dépôt MP800S, caractérisation par réflectométrie des rayons X en incidence rasante GRX1 et AFM). Le procédé de dépôt optimisé a ensuite été transféré puis ré-optimisé sur les équipements de Xenocs (dépôt TOM et caractérisation par réflectométrie des rayons X en incidence rasante Seifert).

2.1.1 Etude menée au LCFIO

2.1.1.1 Influence du nombre de périodes

Afin d'obtenir un bon pouvoir réflecteur, il est important de choisir un nombre de périodes N approprié. Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.2 de ce chapitre, la réflectivité d'une multicouche augmente avec N , et atteint une asymptote. Ceci est dû à l'absorption des matériaux dans la gamme d'énergies étudiée, qui limite la profondeur de pénétration des rayons X dans la multicouche. Théoriquement, pour une multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de 23° à une énergie de 392,4 eV, le nombre de périodes optimal serait de 100 (cf. tableau 2). En pratique, pour des multicouches de faible période, la réflectivité diminue si le nombre de couches devient trop élevé, car la qualité des interfaces se dégrade [6]. Le nombre optimal de périodes doit être déterminé expérimentalement afin de trouver le meilleur compromis entre le nombre d'interfaces réfléchissantes et la qualité de celles-ci.

Trois dépôts ont été effectués, en faisant varier le nombre de périodes ($N = 27, 60$ et 120). Tous ces dépôts ont été réalisés à une pression d'argon de 2 mTorr, une vitesse de rotation du planétaire de $2^\circ/s$, et des courants sur les cibles de 0,09A pour le chrome et 0,18A pour le scandium. Les structures des différentes multicouches déposées sont détaillées dans le tableau 3. Ces trois multicouches ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante (cf. figure 5).

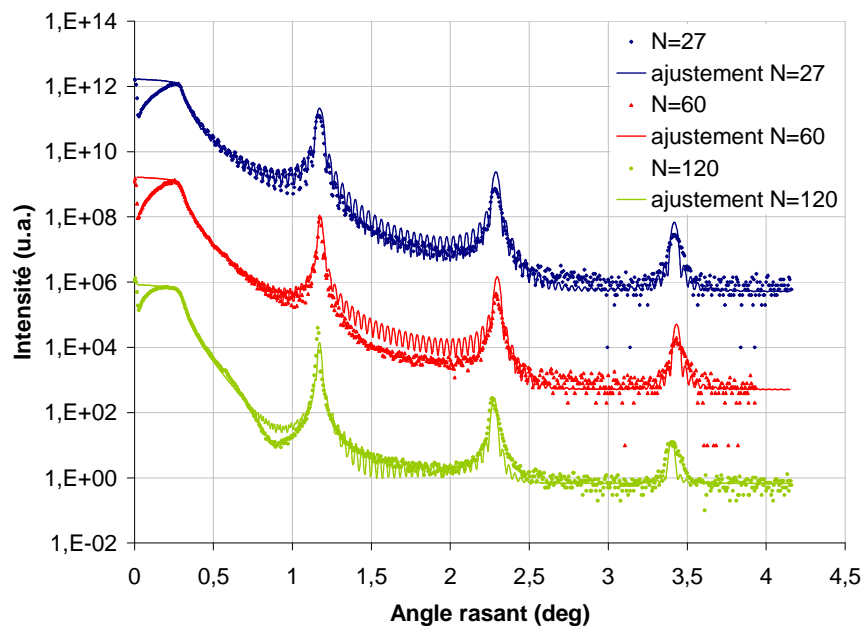


Figure 5 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (points) avec leurs ajustements (lignes), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes différent. Les trois courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

Les résultats présentés en figure 5 montrent que les pics de Bragg de chacune des courbes mesurées sont relativement bien alignés, ce qui indique une période similaire pour chaque multicouche. Les valeurs moyennes des périodes de chaque empilement (cf. tableau 3), déduites de la position des différents pics de Bragg, sont relativement proches de la valeur théorique visée de 4,03 nm. Entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg, la ligne de base de la courbe de réflectivité diminue lorsque le nombre de périodes augmente, ce qui montre que la qualité de la surface de la multicouche semble se dégrader. De plus, l'intensité des pics de Bragg est plus faible pour l'échantillon ayant le plus grand nombre de périodes ($N=120$), ce qui semble indiquer que la rugosité interfaciale moyenne augmente avec le nombre de périodes.

Les trois courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante ont été ajustées à des courbes théoriques à l'aide de la simulation (cf. figure 5). Pour l'échantillon contenant 27 périodes, les données théoriques et expérimentales ont pu être ajustées en utilisant une rugosité interfaciale constante de 0,6 nm. Cependant, les courbes théoriques et expérimentales de l'échantillon contenant 60 périodes n'ont pas pu être ajustées en utilisant une seule structure périodique. Afin de pouvoir effectuer au mieux cet ajustement, nous avons émis l'hypothèse que la qualité de l'empilement évoluait au cours du dépôt. Un modèle à deux structures périodiques de 30 périodes chacune avec des valeurs différentes de rugosités interfaciales σ_{RX} a été nécessaire, pour rendre compte de l'effet moyenné sur l'ensemble de l'empilement. La structure la plus proche du substrat (les 30 premières périodes) a été fixée et correspond à celle de l'échantillon contenant 27 périodes. La structure la plus proche de la surface (les 30 dernières périodes) a été optimisée afin d'ajuster les données mesurées aux données théoriques. La rugosité interfaciale de cet échantillon ($\sigma_{RX} = 1,4$ nm) correspond à celle de la structure des 30 dernières périodes. En ce qui concerne l'échantillon contenant 120 périodes, nous n'avons pas été en mesure d'utiliser le même modèle que pour l'échantillon contenant 60 périodes, c'est pourquoi nous ne pouvons donner de valeur de rugosité interfaciale. Pour cet échantillon, nous avons pu obtenir un ajustement raisonnable entre les données calculées et expérimentales en substituant les 60 dernières périodes par une couche simple composée d'un mélange de chrome et de scandium. Ceci montre clairement que la valeur moyenne de la rugosité interfaciale de cet échantillon est bien plus élevée que celle des deux autres ($\sigma_{RX} = 0,6$ nm pour $N = 27$ et $\sigma_{RX} = 1,4$ nm pour $N = 60$).

Afin de compléter ces résultats, des valeurs de rugosité ont été déduites par l'analyse d'images obtenues par microscopie à force atomique (AFM). La figure 6 montre les images AFM de $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ obtenues sur les trois échantillons contenant 27, 60 et 120 périodes, avec leurs valeurs de rugosités de surfaces.

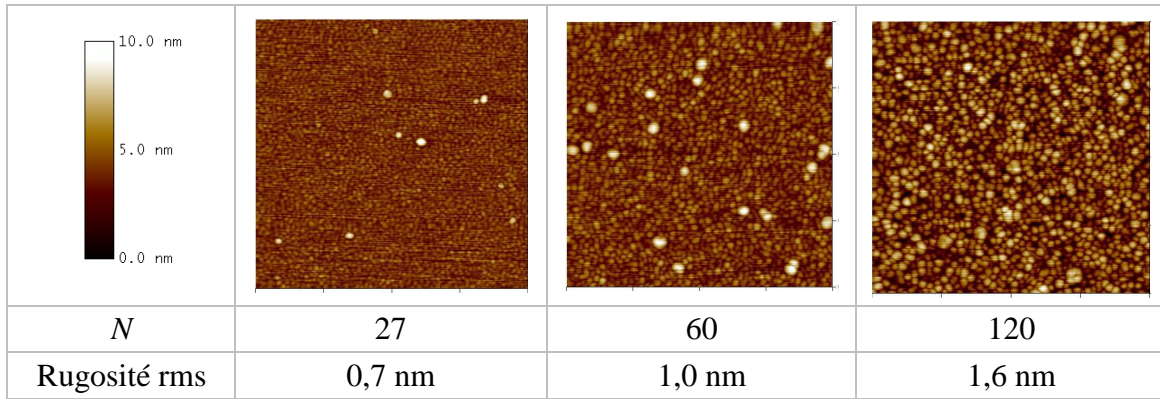


Figure 6 : Images AFM obtenues sur trois échantillons contenant différents nombres de périodes (27, 60 et 120), avec leurs rugosités rms calculées.

La rugosité de surface d'une multicouche est une image représentative de la rugosité accumulée tout au long de l'élaboration de l'empilement, qui résulte d'une augmentation de la rugosité interfaciale au cours du procédé de dépôt. Les résultats obtenus à partir des images AFM sont en accord avec les résultats de réflectométrie des rayons X en incidence rasante : ils montrent que la rugosité de surface de la multicouche augmente avec le nombre de périodes N .

Pour compléter cette étude en fonction du nombre de périodes, des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ($E = 392,4$ eV) ont été effectuées sur ces trois échantillons (cf. figure 7), sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

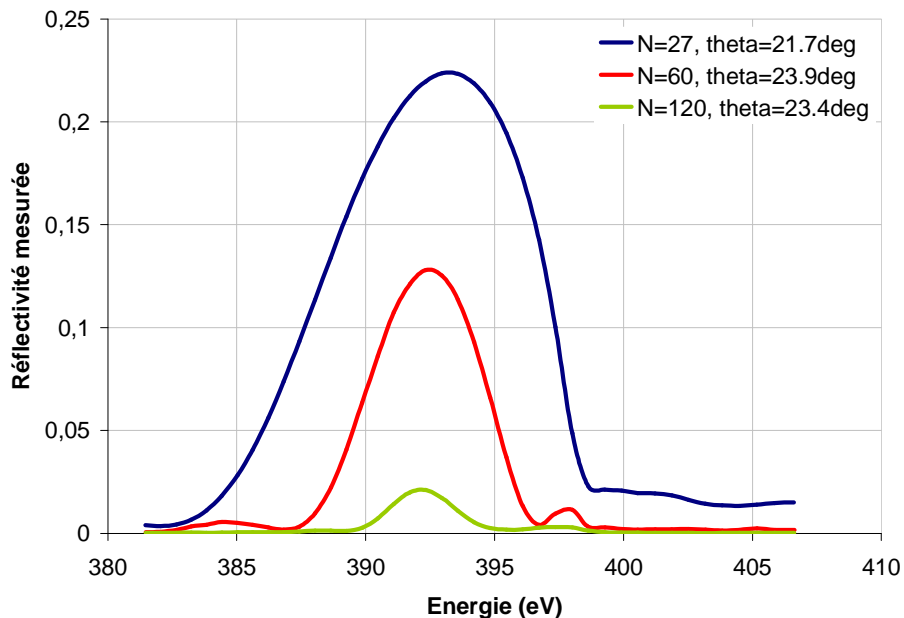


Figure 7 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes de 27, 60 et 120.

Une réflectivité R de 22,4% a été atteinte pour l'échantillon contenant 27 périodes, tandis qu'en augmentant le nombre de périodes à 60, une réflectivité de 12,8% est obtenue, et finalement une réflectivité de 2,1% a été mesurée sur l'échantillon contenant 120 périodes.

Afin d'estimer la qualité de ces multicouches, nous pouvons comparer les valeurs de réflectivité mesurées R avec les réflectivités théoriques R_{th} (supposant des rugosités interfaciales nulles), en étudiant le rapport R/R_{th} (cf. tableau 3). L'analyse de ces résultats met en évidence la chute spectaculaire de réflectivité que subissent ces multicouches lorsque le nombre de périodes N augmente, à cause de la diminution de la qualité des interfaces au cours l'élaboration de l'empilement.

Echantillon	d (nm)	N	p (mTorr)	R (%)	R/R_{th}	σ_{RX} (nm)	σ_{AFM} (nm)
MP04214	3.89	27	2	22,4	0,77	0,6	0,7
MP04217	3.88	60	2	12,8	0,28	1,4	1,0
MP04216	3.92	120	2	2,1	0,04	-	1,6

Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres de dépôt et résultats expérimentaux obtenus sur les multicouches Cr/Sc ayant un nombre de périodes de 27, 60 et 120.

2.1.1.2 Etude en fonction de la pression de dépôt

Afin d'améliorer la rugosité aux interfaces des multicouches, deux principales techniques sont utilisées. La première méthode consiste à travailler à basse pression d'argon pour élaborer les multicouches [7]. En diminuant la pression du procédé de dépôt, le libre parcours moyen des particules pulvérisées augmente. L'énergie de ces particules arrivant sur la surface du substrat augmente elle aussi, ce qui améliore leur mobilité de surface. Il a été démontré précédemment que le fait d'augmenter la mobilité de surface des particules incidentes réduit la rugosité accumulée et augmente la densité des couches déposées [8]. La seconde méthode pour réduire la rugosité interfaciale consiste à appliquer une tension de polarisation négative sur le substrat durant l'élaboration des couches [8, 9, 10]. Cette tension négative a pour effet d'accélérer les ions Ar^+ du plasma, et ainsi augmenter la mobilité de surface des particules arrivant sur le substrat.

Pour ces deux méthodes utilisées, les paramètres de pression ou de tension de polarisation sont à optimiser expérimentalement. En effet, si l'énergie des particules arrivant sur le substrat lors de la croissance des couches est trop faible, leur mobilité de surface n'est pas suffisante et les couches déposées sont peu denses et donc rugueuses. Par contre, si l'énergie des particules est trop élevée, les différentes couches déposées peuvent alors se mélanger, et les interfaces entre chaque couche ne

sont alors pas abruptes. Afin d'obtenir une bonne mobilité de surface des particules arrivant sur le substrat et de prévenir le mélange des couches aux interfaces, F. Eriksson *et al.* [11] ont eu l'idée de moduler l'assistance ionique induite par la tension de polarisation durant l'élaboration de chacune des couches. En effet, l'idée consiste à utiliser des ions de faible énergie au début de la croissance de chaque couche pour éviter les effets de mélange. Puis, pour la partie finale de la croissance de chaque couche, l'idée est d'augmenter l'énergie des ions pour densifier la première partie de la couche ainsi déposée et obtenir une interface la plus lisse possible pour la prochaine couche.

Afin d'éviter que la rugosité des multicouches ne se dégrade trop avec le nombre de périodes N , nous avons étudié l'influence de la pression du procédé de dépôt p pour essayer d'optimiser la structure de l'empilement. De plus, Schäfers *et al.* ont montré que le fait de diminuer la pression d'argon du procédé de dépôt a pour conséquence une décharge plasma plus stable et une réduction du taux d'impuretés [7].

Ainsi, différents échantillons ont été déposés en faisant varier la pression du procédé de 0,7 à 5 mTorr. Un essai de dépôt a été réalisé à une pression de 0.6 mTorr, mais le plasma s'est avéré instable à cette pression et de fortes dérives ont été constatées. De ce fait, nous avons choisi de limiter cette étude à une pression minimale de 0,7 mTorr. Tous les échantillons déposés contiennent 60 périodes. Ces multicouches ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante (cf. figure 8).

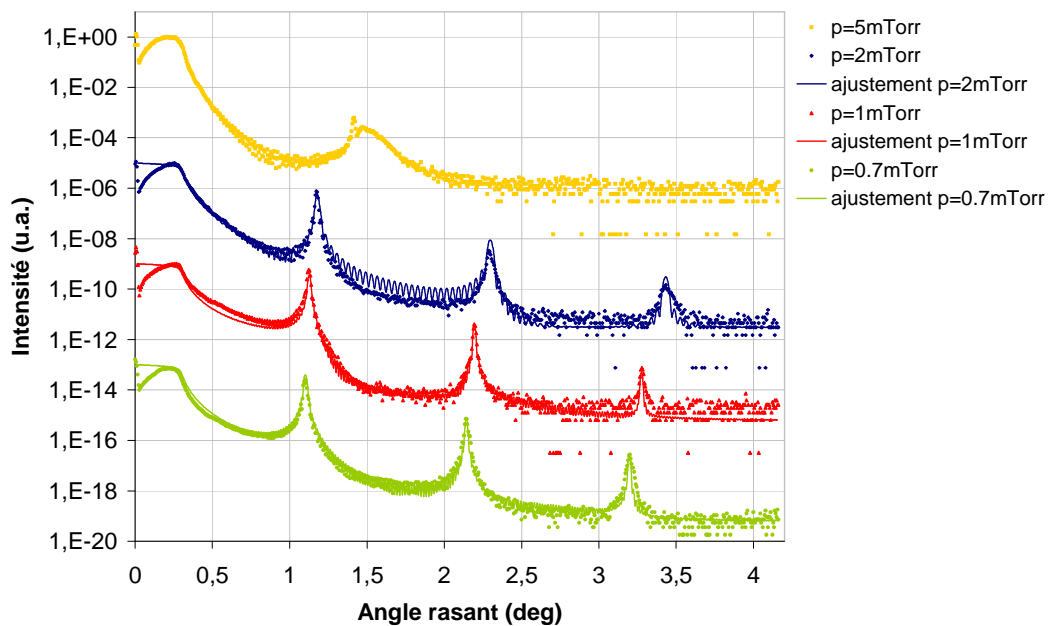


Figure 8 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante expérimentales (points), et leurs ajustements (lignes), pour des échantillons ayant été déposés à différentes pressions. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

Pour une pression de 5 mTorr, nous pouvons remarquer que la structure multicouche n'est pas présente. La pression de dépôt est trop élevée, ce qui diminue le libre parcours moyen des particules pulvérisées et donc leur mobilité de surface sur le substrat. Les couches déposées sont alors peu denses et les interfaces très rugueuses. Les courbes expérimentales et calculées par simulation n'ont pas pu être ajustées et les caractéristiques de l'empilement n'ont pas pu être évaluées.

En diminuant la pression du procédé de dépôt, la ligne de base de la courbe de réflectivité entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg diminue plus lentement, ce qui semble montrer que la qualité de la surface de la multicouche s'améliore. De plus, l'intensité des pics de Bragg est plus élevée pour l'échantillon ayant été déposé à plus basse pression ($p = 0,7$ mTorr) que pour celui déposé avec le procédé de dépôt initial ($p = 2$ mTorr), ce qui indique que la structure périodique de l'échantillon déposé à 0,7 mTorr est meilleure que celle de l'échantillon déposé à 2 mTorr.

Ces résultats sont confirmés par les simulations effectués à partir de ces courbes. En effet, afin de pouvoir ajuster la simulation à la courbe expérimentale de l'échantillon déposé à une pression de 2 mTorr, deux structures périodiques avec des valeurs différentes de rugosités interfaciales ont été nécessaires, alors que pour les deux autres échantillons (déposés à 1 mTorr et 0,7 mTorr) une seule structure périodique suffit à ajuster la simulation à leur courbe expérimentale de réflectométrie des rayons X en incidence rasante respective, ce qui indique que ces deux empilements de 60 périodes ne semblent pas dégradés. Des valeurs de rugosité interfaciale moyenne σ_{RX} de 0,5 nm et 0,45 nm ont été obtenues par ces ajustements pour les échantillons déposés à 1 mTorr et 0,7 mTorr respectivement (cf. tableau 4).

Ces résultats peuvent être comparés à ceux publiés dans la littérature par Kuhlmann *et al.*, où une valeur de rugosité interfaciale de 0,48 nm a pu être déterminée à partir de simulations effectués sur une courbe de réflectivité mesurée à un angle rasant de $30,1^\circ$ pour une énergie de 392,4 eV, pour une multicouche Cr/Sc contenant 150 périodes de 3,18 nm d'épaisseur [9].

Afin de compléter ces résultats, des valeurs de rugosité ont été déduites de l'analyse d'images de microscopie à force atomique (AFM). La figure 9 montre les images AFM de $(1 \times 1) \mu\text{m}^2$ obtenues sur les échantillons contenant 60 périodes déposés à 2 mTorr et 0,7 mTorr, avec leurs rugosités de surfaces σ_{AFM} .

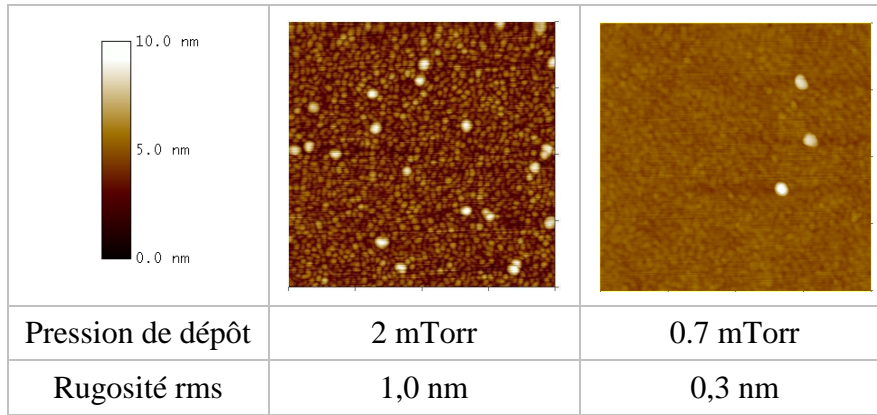


Figure 9 : Images AFM obtenues sur deux échantillons déposés à des pressions différentes, avec leurs rugosités rms calculées.

Les résultats obtenus à partir des images AFM sont en accord avec les résultats de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, et confirment que la rugosité de surface de ces empilements diminue avec la pression du procédé de dépôt, pour un nombre de périodes N constant. La rugosité accumulée des multicouches Cr/Sc a été clairement améliorée en diminuant la pression du procédé de dépôt.

Des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ($E = 392,4$ eV) ont également été effectuées sur ces trois échantillons (cf. figure 10), sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). Une réflectivité R de 12,8% a été mesurée sur l'échantillon déposé à une pression d'argon de 2 mTorr. De meilleures réflectivités de 33,7% et 37,3% ont été obtenues pour les multicouches déposées à des pressions plus basses de 1 mTorr et 0,7 mTorr respectivement. L'optimisation du procédé de dépôt nous a ainsi permis d'améliorer nettement le ratio R/R_{th} (cf. tableau 4), qui est passé de 0,28 pour une multicouche déposée à 2 mTorr à 0,80 pour une multicouche déposée à 0,7 mTorr. Ces ratios R/R_{th} peuvent être comparés à ceux publiés dans la littérature par Kuhlmann *et al.*, montrant un ratio R/R_{th} de 0,59 pour une multicouche Cr/Sc conçue pour un angle rasant de 30° [9].

Echantillon	d (nm)	N	p (mTorr)	R (%)	R/R_{th}	σ_{RX} (nm)	σ_{AFM} (nm)
MP04217	3,88	60	2	12,8	0,28	1,4	1,0
MP0515	4,05	60	1	33,7	0,73	0,5	-
MP0512	4,16	60	0,7	37,3	0,80	0,45	0,3

Tableau 4 : Récapitulatifs des paramètres et résultats obtenus sur les multicouches Cr/Sc ayant été déposées à différentes pressions.

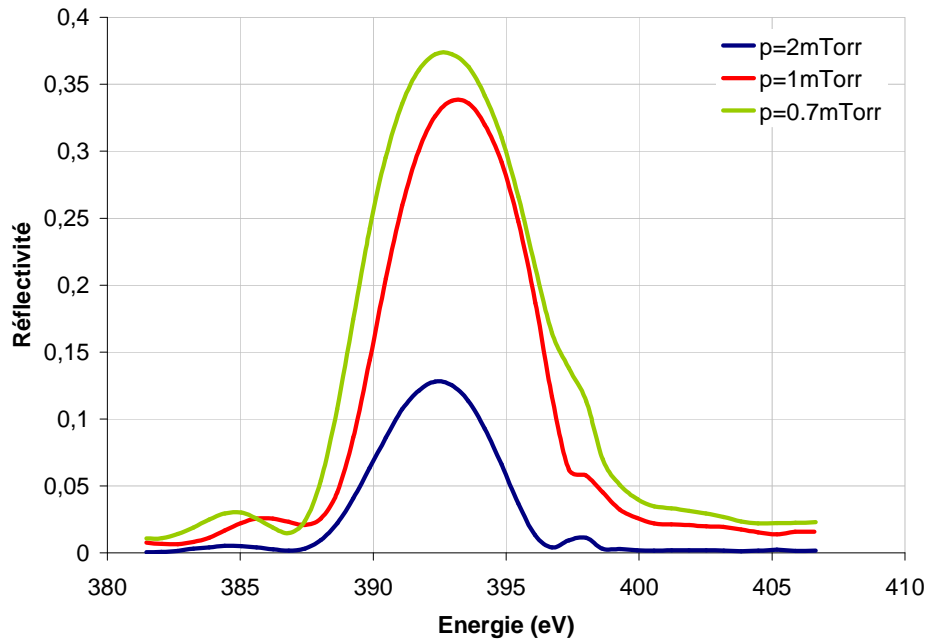


Figure 10 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant été déposés à différentes pressions.

Tous ces résultats soulignent l'amélioration notable de la qualité de la structure périodique des multicouches Cr/Sc, et plus particulièrement l'amélioration de leur rugosité accumulée obtenue en diminuant la pression du procédé de dépôt.

2.1.2 Etude menée chez Xenocs

Le procédé de dépôt mis au point au LCFIO (cf. § précédent) a été ensuite transféré chez Xenocs, ce qui nous a permis de ne pas ré-optimiser la pression de dépôt. Nous nous sommes directement placés à basse pression ($\sim 0,5$ mTorr) et nous avons étudié l'influence du nombre de périodes N sur les propriétés des multicouches Cr/Sc. Quatre multicouches ayant 40 (TOM-862), 60 (TOM-865), 80 (TOM-867) et 100 (TOM-869) périodes ont été déposées dans les conditions suivantes :

- Puissance appliquée aux cibles : $P_{Cr} = P_{Sc} = 750$ W,
- Débit d'argon de 6 sccm (ce qui correspond à une pression de dépôt $\sim 0,5$ mTorr),
- Vitesses du plateau au dessus des cibles $v_{Cr} = 89,7$ mm/s et $v_{Sc} = 44,0$ mm/s.

Des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante ont été effectuées sur ces quatre échantillons (cf. figure 11).

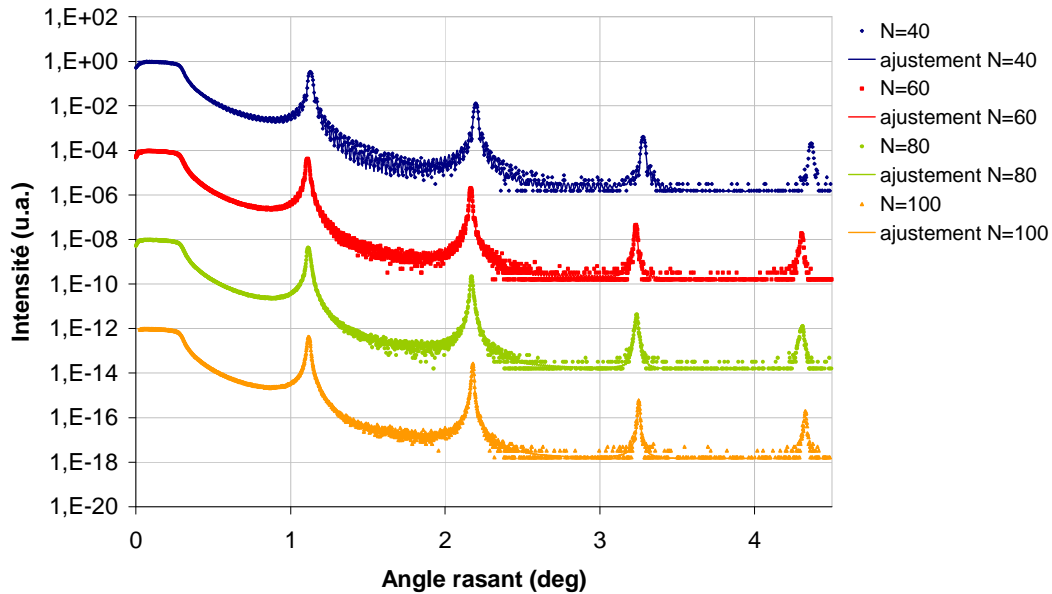


Figure 11 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour 4 multicouches déposées dans les mêmes conditions, avec des nombres de périodes N de 40, 60, 80 et 100. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

Comme le montrent les résultats de la figure 11, il est difficile de voir une différence notable entre ces quatre courbes, et donc de tirer des conclusions directement à partir de ces mesures. Nous avons donc ajusté par simulation ces courbes expérimentales afin de mieux pouvoir les comparer les résultats obtenus. Les simulations dont les résultats sont représentés dans le tableau 5, nous ont permis de déduire les rugosités interfaciales moyennes σ_{RX} de chacune des multicouches.

Les résultats des ajustements montrent que la rugosité des couches augmente un peu avec le nombre de périodes (de $\sigma_{RX} = 0,35$ nm pour $N = 40$ à $\sigma_{RX} = 0,45$ nm pour $N = 100$). Pour $N = 80$, la prise en compte d'un gradient de période en profondeur (élargissement des pics de Bragg) a été nécessaire pour ajuster la courbe. Par contre pour $N = 100$, les pics de Bragg d'ordre 2 et 3 ne semblent pas être élargis, mais la rugosité des couches est plus élevée.

Afin de déterminer le nombre optimal de périodes N , nous avons représenté la réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 (mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante) en fonction du nombre de périodes N de la multicouche (cf. figure 12).

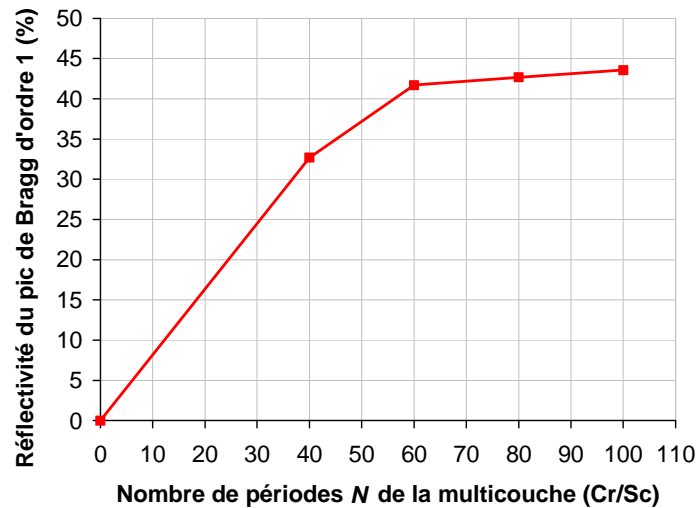


Figure 12 : Réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 (mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante) en fonction du nombre de périodes N de la multicouche.

D'après les résultats des simulations et ceux des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, le nombre de périodes N optimal pour les multicouches Cr/Sc semble être de 60 (bon compromis entre réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1, rugosité des couches et temps de dépôt).

Afin de confirmer ce résultat, les multicouches Cr/Sc ayant différents nombre de périodes N ont été mesurées à l'énergie d'utilisation (cf. figure 13) avec le rayonnement synchrotron sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

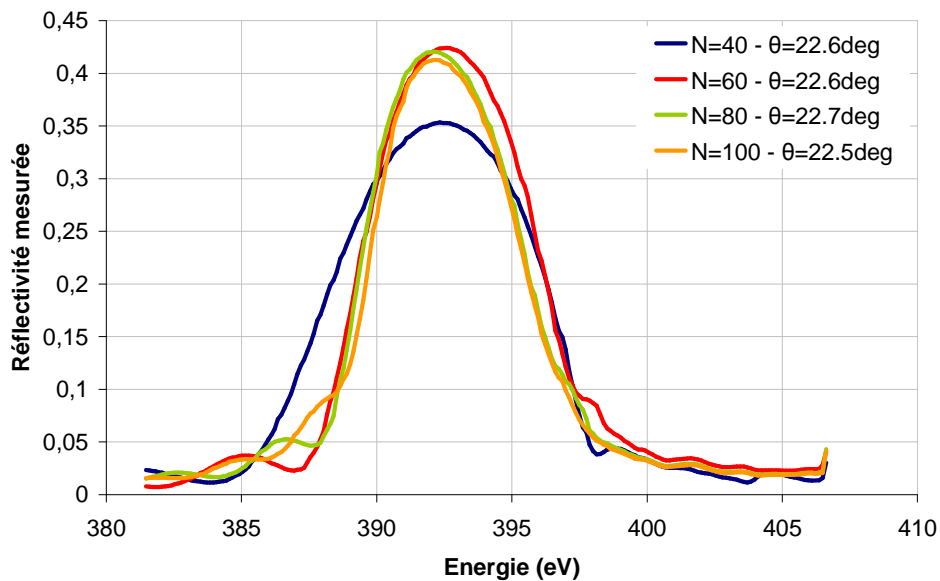


Figure 13 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour des multicouches ayant différents nombres de périodes N .

Echantillon	d (nm)	N	p (mTorr)	R (%)	R/R_{th}	σ_{RX} (nm)
TOM-863	4,06	40	0,5	35,3	0,89	0,35
TOM-865	4,12	60	0,5	42,4	0,91	0,42
TOM-867	4,11	80	0,5	41,8	0,86	0,38
TOM-869	4,09	100	0,5	41,0	0,83	0,45

Tableau 5 : Récapitulatifs des paramètres et résultats obtenus sur les multicouches Cr/Sc ayant différents nombre de périodes.

Les résultats des mesures de réflectivité à l'énergie d'utilisation ont confirmé ceux déjà obtenus par réflectométrie des rayons X en incidence rasante : le nombre de périodes optimal semble être de 60, puisque pour $N > 60$, la réflectivité mesurée des multicouches n'est pas améliorée, ce qui va, qui plus est, dans le sens d'un gain de temps du procédé de dépôt, facteur important pour une phase de production.

Cette étude nous a permis de montrer que la réflectivité des multicouches Cr/Sc peut être considérablement améliorée en optimisant la pression du procédé de dépôt. Tous les moyens de caractérisation utilisés mettent clairement en évidence l'influence du procédé de dépôt sur la structure des multicouches et plus particulièrement sur leur rugosité accumulée. Les bons résultats de réflectivité obtenus à l'énergie d'utilisation avec le procédé de dépôt optimisé sur les deux machines (LCFIO et Xenocs) montrent que les miroirs multicouches en Cr/Sc semblent bien appropriés au domaine d'applications visé (pour la détection de la raie d'émission K_{α} de l'azote, en science des matériaux).

2.2. Etude de multicouches Cr/Sc de plus faible période

Nous allons maintenant nous intéresser à l'étude de multicouches Cr/Sc, pour des angles de rasance plus élevés (45° et 70°). Cette étude nous permettra de mieux comprendre le système Cr/Sc et en particulier son comportement lorsque les épaisseurs tendent à être plus faibles. En effet, ces multicouches seront utilisées pour la même énergie que les multicouches étudiées jusque lors ($E = 392,4$ eV), et d'après la loi de Bragg, lorsque l'angle d'incidence pour lequel les multicouches ont été optimisées tend vers la normale, les épaisseurs des couches tendent à diminuer. Les applications possibles pour ces multicouches sont la réalisation de monochromateurs à 45° (cf. annexe 1), et la microscopie X pour des angles d'incidence proches de la normale.

Deux premières multicouches Cr/Sc dont les paramètres de dépôts sont décrits dans le tableau 6, ont été déposées pour cette étude. Ces multicouches ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante ainsi qu'à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron sur la ligne 6.3.2 de l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 7.

Echantillon	Matériaux	I_{Cr} / P_{Cr}	P_{Sc}	$v_{Cr} = v_{Sc}$	p (mTorr)	N
MP06032	Cr/Sc	0,053 A	56 W	2 °/s	0,7	200
MP07027	Cr/Sc	31 W	42 W	2 °/s	0,7	200
MP07031	Cr/ScN	31 W	170 W	2 °/s	0,7	200
MP07041	CrN/Sc	60 W	42 W	2 °/s	0,7	200
MP07049	CrN/ScN	60 W	170 W	2 °/s	0,7	190

Tableau 6 : Paramètres de dépôt des multicouches conçue pour des incidences proches de la normale.

Comme le montrent les résultats du tableau 7, la multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de 45° a une rugosité moyenne du même ordre de grandeur que celle de la multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de 70° . En effet, en ajustant les courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, les rugosités moyennes σ_{RX} obtenues pour ces deux échantillons sont respectivement de 0,36 nm et 0,37 nm. Les réflectivités mesurées sur ces deux multicouches sont de 16,9% et 4,0%, ce qui nous donne des ratios R/R_{th} de 0,39 et 0,11 respectivement. On peut noter que la période de la multicouche Cr/Sc optimisée pour un angle rasant de 45° est de l'ordre de 2,2 nm alors qu'elle est de l'ordre de 1,7 nm pour la multicouche conçue pour un angle rasant de 70° . Ces résultats soulignent le fait que la réflectivité expérimentale des multicouches est d'autant plus affectée par leur rugosité lorsque les épaisseurs tendent à être plus faibles et que les angles se rapprochent de la normale.

Afin d'obtenir des bonnes réflectivités, il est encore plus critique dans ce cas d'avoir des interfaces les plus lisses possibles. Plus les périodes des multicouches tendent à être faibles, plus l'effet de rugosité d'interface affecte la réflectivité [12]. Ainsi, pour réduire la rugosité des couches, mais aussi pour optimiser leur stabilité, une idée consiste à ajouter de faibles épaisseurs de matériaux anti-diffusion aux interfaces de la multicouche [13, 14]. Etant donné les faibles épaisseurs des couches pour de tels angles d'incidence, l'idée de rajouter un troisième matériau ne semblait pas réaliste. Nous avons alors choisi de nitrurer les couches de chrome et / ou de scandium. En effet, l'ajout d'azote dans l'argon peut modifier les propriétés du plasma et ainsi avoir un effet sur l'énergie des particules arrivant sur le substrat, afin de lisser les interfaces. De plus, le fait de

substituer un matériau par un autre pourrait casser l'effet de rugosité accumulée liée à un mode de croissance.

Trois autres multicouches CrN/Sc, Cr/ScN et CrN/ScN ont été déposées et caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante ainsi qu'à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron sur la ligne 6.3.2 de l'ALS (Berkeley, Etats-Unis). Les paramètres de dépôt de ces couches sont décrits dans le tableau 6. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 7.

Echantillon	θ (°)	d (nm)	N	σ_{RX} (nm)	R_{th} (%)	R (%)	R/R_{th}
Cr/Sc	45	2,22	200	0,36	43,1	16,9	0,39
Cr/Sc	70	1,67	200	0,37	36,4	4,0	0,11
Cr/ScN	70	1,65	200	0,38	30,7	4,6	0,15
CrN/Sc	70	1,65	200	0,28	36,7	11,0	0,30
CrN/ScN	70	1,66	190	0,47	27,5	1,1	0,04

Tableau 7 : Récapitulatifs des structures des multicouches à base de Cr/Sc pour des incidences proches de la normale, et leur réflectivité mesurées à l'énergie d'utilisation.

La rugosité moyenne σ_{RX} de la multicouche Cr/ScN ($\sigma_{RX} = 0,38$ nm) est comparable à celle de la multicouche Cr/Sc ($\sigma_{RX} = 0,37$ nm), alors que celle de la multicouche CrN/Sc est plus faible ($\sigma_{RX} = 0,28$ nm). Par contre, la rugosité moyenne de la multicouche CrN/ScN est plus élevée ($\sigma_{RX} = 0,47$ nm). Ces résultats, obtenus à partir d'ajustements par simulation des courbes expérimentales de réflectométrie des rayons X en incidence rasante, semblent être confirmés par les mesures de réflectivités effectuées à l'énergie d'utilisation. En effet, la réflectivité à l'énergie d'utilisation de l'échantillon de CrN/Sc ($R = 11\%$) est bien supérieure à celle des trois autres échantillons. Le fait de nitrurer seulement le Cr semble avoir un effet sur la rugosité de la multicouche. De plus, les réflectivités des échantillons de Cr/ScN et Cr/Sc sont du même ordre de grandeur ($R \sim 4\%$). Le fait de nitrurer seulement le Sc ne semble pas avoir un effet significatif sur la réflectivité de la multicouche à l'énergie d'utilisation. Finalement, l'échantillon CrN/ScN a une réflectivité de l'ordre de 1%, ce qui montre que de nitrurer à la fois le Cr et le Sc n'a pas un effet bénéfique sur la rugosité des couches et donc sur la réflectivité de la multicouche à l'énergie d'utilisation.

Les résultats présentés dans cette partie montrent bien l'importance d'optimiser les conditions de dépôt multicouches afin d'obtenir de bons pouvoirs réflecteurs. De plus, ils soulignent l'influence croissante de la rugosité interfaciale sur la réflectivité des multicouches lorsque leurs épaisseurs tendent à être plus faibles.

2.3. Etude de stabilité des multicouches Cr/Sc

La structure des multicouches peut évoluer au cours du temps. Il est important que ces dernières soient les plus stables possible afin de ne pas induire un décalage en énergie sur le pic de réflectivité, du à une modification possible de la période. Par ailleurs, lors de leur utilisation, les miroirs multicouches sont soumis à un flux de rayons X, et de ce fait risquent de subir un échauffement local. Leur évolution temporelle et leur résistance à la chaleur sont alors deux facteurs importants à considérer quant à la fiabilité de leurs performances.

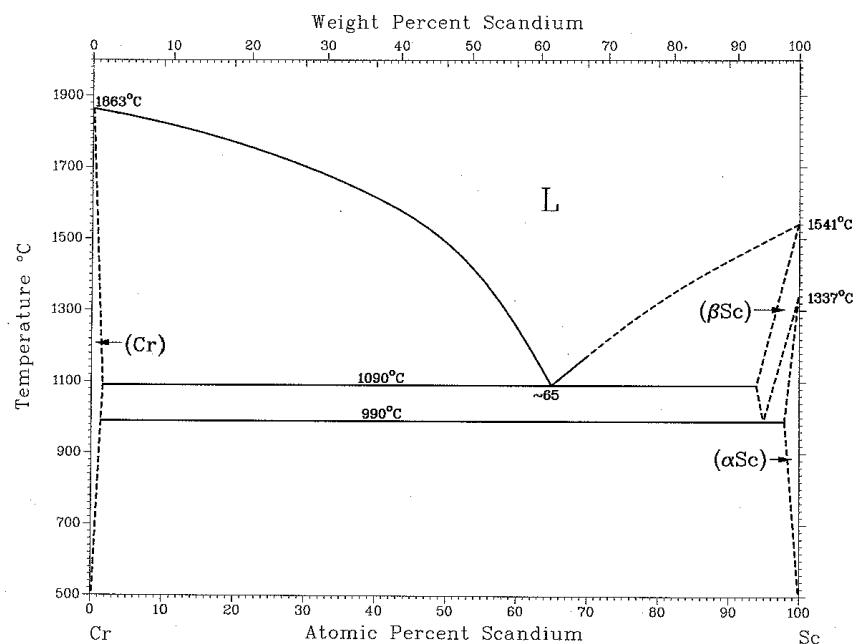


Figure 14 : Diagramme de phase Cr-Sc.

Comme le montre le diagramme de phase Cr-Sc (cf. figure 14), aucun composé défini n'existe entre ces deux matériaux, ce qui n'empêche cependant pas complètement le phénomène d'interdiffusion mais le limite certainement.

2.3.1 Etude de stabilité temporelle

L'étude de stabilité temporelle a pour but de vérifier que la structure et les performances des multicouches ne se dégradent pas significativement au cours du temps. C'est en effet un aspect non négligeable puisque ces multicouches sont vouées à être utilisées dans des applications industrielles et donc pendant de longues périodes.

Pour cette étude, nous avons repris les deux multicouches Cr/Sc de 60 périodes optimisées pour un angle de 23° , l'une fabriquée au LCFIO (MP0512) et l'autre chez Xenocs (TOM-865), et suivi leurs performances grâce à des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et à des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron. Ces échantillons ont été stockés en salle blanche. Leur historique est représenté en figure 15.

- MP0512 ($d = 4,16$ nm, $N = 60$, $\Gamma = 0,396$), fabriqué au LCFIO en janvier 2005 ;
- TOM865 ($d = 4,12$ nm, $N = 60$, $\Gamma = 0,384$), fabriqué chez Xenocs en juin 2005.

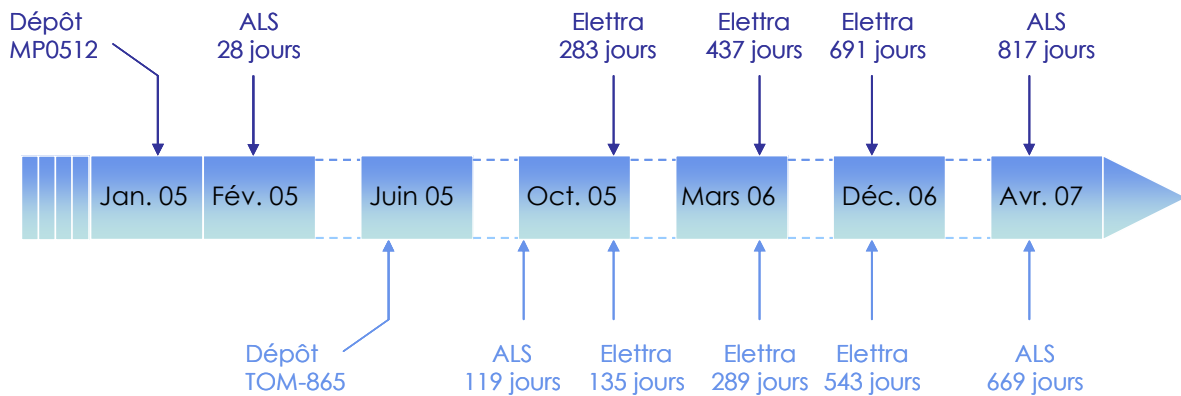


Figure 15 : Historique des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron pour les échantillons MP0512 et TOM-865.

Des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante ont été effectuées sur ces deux échantillons avant chaque campagne de mesures avec le rayonnement synchrotron, et sont représentées en figures 16 et 17. Ces mesures ont toutes été effectuées au LCFIO avec GRX1.

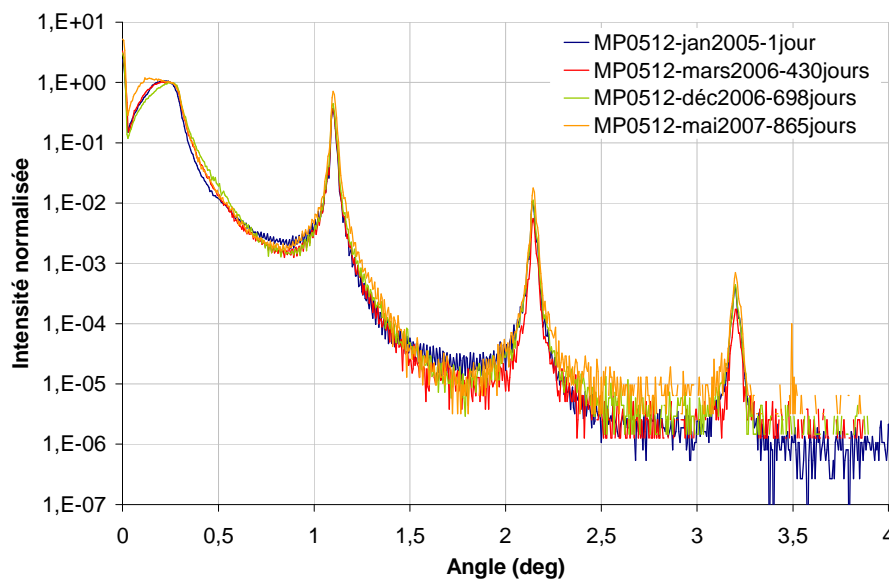


Figure 16 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon MP0512, mesuré le 18 janvier 2005, le 21 mars 2006, le 14 décembre 2006 et le 29 mai 2007.

Dans le cas des deux échantillons analysés, les positions et les largeurs des pics de Bragg ne semblent pas avoir évolué depuis leur élaboration. Cela montre que la période et la structure des multicouches restent stables sur des durées de 18 à 28 mois au moins.

Sur la figure 16, nous pouvons voir une légère évolution des courbes mesurées sur la multicouche fabriquée au LCFIO. En effet, la ligne de base de la courbe de réflectivité entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg pour les mesures effectuées respectivement en mars 2006, décembre 2006 et mai 2007 sont légèrement plus bas que pour la mesure effectuée en janvier 2005. Ces différences sont probablement dues à une légère évolution de la surface de l'échantillon (modélisée par une légère oxydation de surface). De plus, nous pouvons remarquer que les pics de Bragg de la courbe mesurée en mai 2007 sont plus intenses que ceux des deux autres courbes, mais que leur décroissance reste semblable. L'explication la plus probable pour ces différences observées entre les courbes semble être la limite de reproductibilité de la mesure (cf. chapitre 2).

Concernant l'échantillon fabriqué chez Xenocs (résultats représentés en figure 17), nous pouvons aussi remarquer des différences entre les mesures effectuées entre octobre 2005 et mai 2007. En effet la ligne de base de la courbe de réflectivité entre le plateau de réflexion totale et le premier pic de Bragg pour la mesure effectuée en mai 2007 est plus basse que pour la mesure effectuée en décembre 2006, qui est elle même plus basse que pour la mesure effectuée en mars 2006. Ces différences sont probablement dues à une légère évolution de la surface de l'échantillon (modélisée par une augmentation de la rugosité de surface de l'échantillon), évolution plus marquée que pour l'échantillon MP0512.

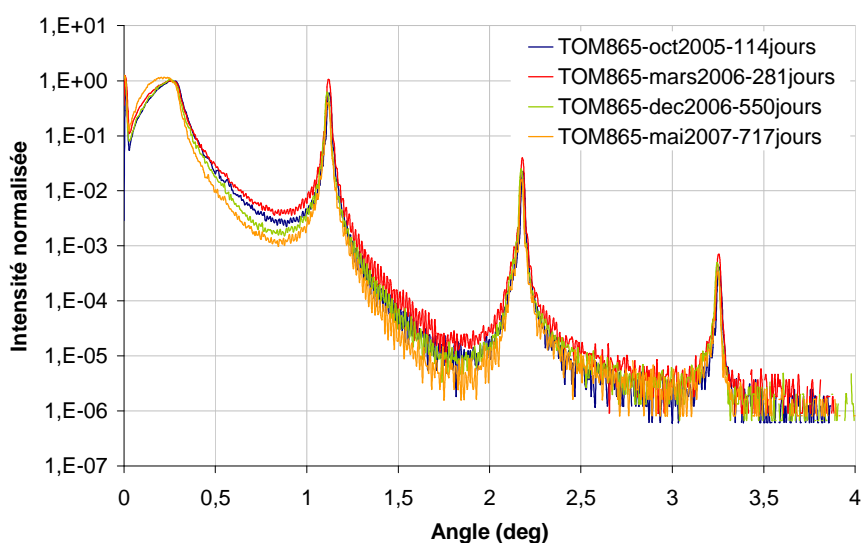


Figure 17 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon TOM865, mesuré le 5 octobre 2005 (114 j.), le 20 mars 2006 (281 j.), le 14 décembre 2006 (550 j.) et le 29 mai 2007 (717 j.).

Les résultats des mesures effectuées à l'énergie d'utilisation sur les échantillons MP0512 et TOM-865 sont résumés dans le tableau 8.

Echantillon	Age de l'échantillon	Ligne de mesure	R (%)	θ (°)
MP0512	28 jours (fév. 05)	6.3.2. à l'ALS	37,2	22,3
	437 jours (mars 06)	BEAR à Elettra	40,4	22,4
	691 jours (déc. 06)	BEAR à Elettra	39,2	22,5
	817 jours (avril 07)	6.3.2. à l'ALS	37,3	22,3
TOM865	119 jours (oct. 05)	6.3.2. à l'ALS	42,4	22,6
	289 jours (mars 06)	BEAR à Elettra	40,6	22,7
	543 jours (déc. 06)	BEAR à Elettra	39,8	22,8
	669 jours (avril 07)	6.3.2. à l'ALS	37,0	22,6

Tableau 8 : Résumé des réflectivités mesurées à 392.4 eV sur les échantillons MP0512 et TOM-865.

Nous avons pu remarquer que, pour un même échantillon, les mesures effectuées à Elettra donnent de manière systématique des valeurs de réflectivité supérieures aux mesures effectuées à l'ALS. Ceci pourrait être dû à une légère différence de polarisation du faisceau entre les deux instruments, ou à une erreur systématique de calage en énergie, ou encore à la présence d'harmoniques non filtrées à Elettra.

Nous pouvons remarquer que les réflectivités à 392,4 eV se sont comportées différemment pour les deux échantillons étudiés. Si l'on considère que les réflectivités mesurées à Elettra ont été surévaluées par rapport à celles mesurées à l'ALS, la réflectivité de l'échantillon MP0512 semble alors stable sur une période d'au moins 26 mois (depuis février 2005), ce qui semble cohérent avec les résultats de réflectométrie des rayons X en incidence rasante. Dans cette même hypothèse, l'échantillon TOM-865 aurait subi une chute de réflectivité entre octobre 2005 et mars 2006 et semblerait stable depuis mars 2006 (soit une période de 13 mois au moins).

Les deux procédés de dépôt des multicouches Cr/Sc optimisés au LCFIO et chez Xenocs semblent viables pour réaliser des optiques asphériques puisque leur réflectivité reste supérieure à 37% après 13 mois au moins.

2.3.2 Etude de stabilité thermique

Afin de simuler l'effet thermique de l'exposition de la multicouche au flux, des traitements thermiques ont été réalisés sur les multicouches Cr/Sc. Cette étude de stabilité thermique a été effectuée en utilisant le four à recuit classique du LCFIO, sur une série d'échantillons déposés au LCFIO et sur une autre série d'échantillons déposés chez Xenocs. Les deux séries d'échantillons

semblant réagir de la même façon aux recuits effectués, nous avons choisi de ne représenter que l'étude menée sur les échantillons déposés chez Xenocs pour plus de lisibilité des résultats.

L'étude thermique a été effectuée sur des multicouches Cr/Sc ($N=60$), toutes issues du même dépôt (TOM-928). Quatre recuits ont été effectués à 100, 200, 300 et 400°C, pendant une heure chacun à l'air. Les résultats de réflectométrie des rayons X rasants sont représentés en figure 18.

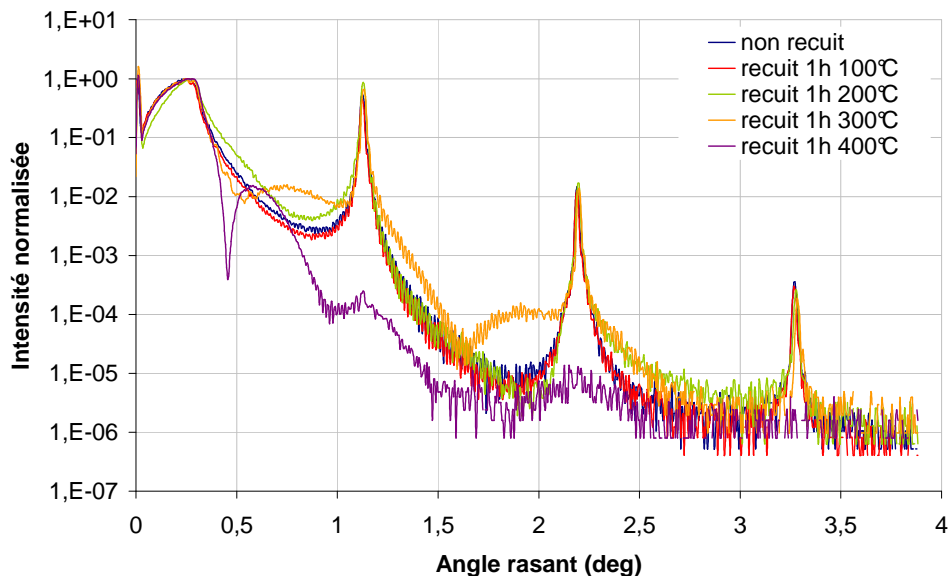


Figure 18 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur 5 échantillons, dont 4 recuits à différentes températures. La durée de chacun des recuits est de 1 h.

Les résultats de réflectométrie des rayons X rasants montrent que les multicouches Cr/Sc paraissent stables jusqu'à 200°C. A 300°C elles commencent à se dégrader (la couche d'oxyde en surface augmente) mais la structure multicouche reste présente, et à 400°C les échantillons recuits semblent ne plus avoir aucune structure périodique (il n'y a plus de pics de Bragg). Contrairement à d'autres systèmes multicouches (Mo/Si ou Sc/Si par exemple [15, 16, 17]), il n'y a pas de déplacement des pics de Bragg pour les multicouches Cr/Sc : leur période reste constante jusqu'à 300°C. Ceci est probablement dû au fait qu'il n'existe pas de composé défini sur le diagramme de phase Cr-Sc, et donc que le phénomène de contraction de période constaté sur d'autres systèmes multicouches ne se produit pas. De plus des analyses d'EXES (spectroscopie d'émission X) ont montré l'absence de produits de réaction aux interfaces des multicouches Cr/Sc.

Afin d'interpréter les mécanismes mis en jeu, les courbes de réflectométrie obtenues sur les multicouches recuites à 200°C et 300°C ont été ajustées par simulation. Un exemple de simulation effectué sur la mesure de la multicouche recuite à 300°C est montré en figure 19.

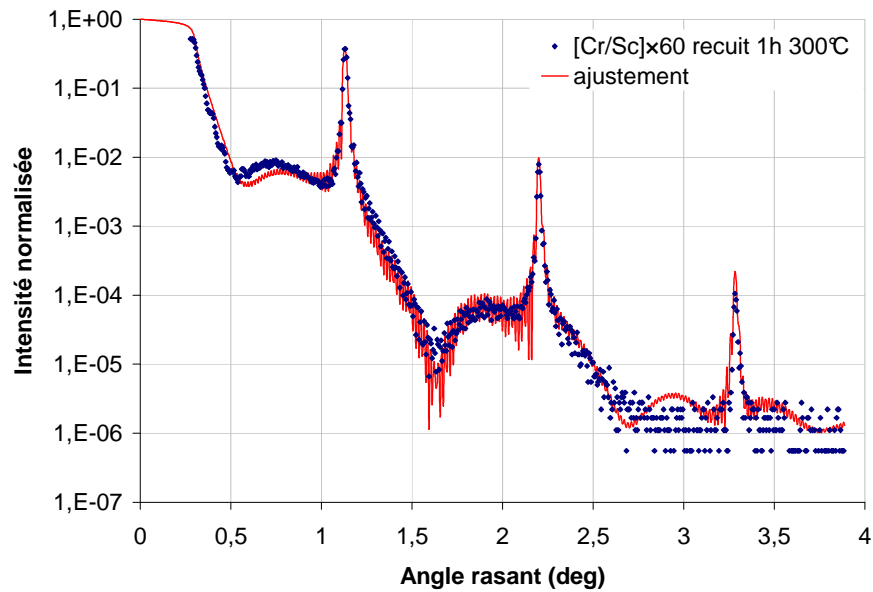


Figure 19 : Ajustement entre les courbes expérimentales et simulées de la multicouche Cr/Sc recuite à la température de 300°C.

Les résultats montrent qu'à 200°C, une partie seulement de la première période (couche de Cr_2O_3 en surface) s'est oxydée sur une épaisseur de 1.1 nm (cf. figure 20). A 300°C, la première période Cr/Sc et une partie de la deuxième période se sont oxydées, ce qui correspond à une épaisseur totale d'oxyde de 7 nm (cf. figure 20). A 400°C, l'empilement obtenu après recuit est particulièrement dégradé et nous n'avons pas pu identifier une structure particulière. Etant donné l'allure de la courbe de la figure 18, il semblerait que la multicouche soit devenue en grande partie un mélange d'oxyde de chrome et d'oxyde de scandium. Il a été montré dans la littérature [18] que le scandium s'oxyde rapidement à température ambiante pour former une couche de Sc_2O_3 protectrice. Par contre, sous l'effet de la chaleur, l'oxyde de scandium Sc_2O_3 se décompose (se réduit) et l'oxygène contenu dans la couche de Sc_2O_3 va alors oxyder les couches situées en-dessous. Il ne joue alors plus son rôle de barrière.

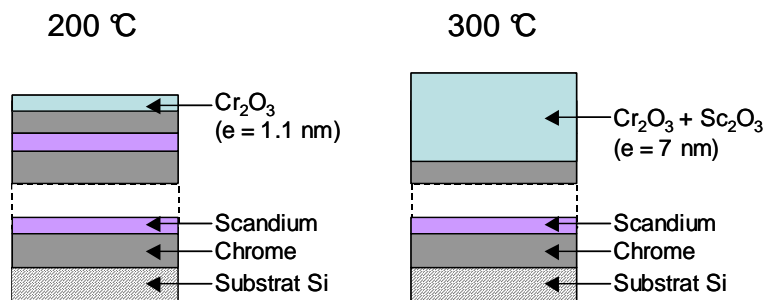


Figure 20 : Schématisation de l'oxydation de la multicouche Cr/Sc avec la température de recuit. Les épaisseurs indiquées sont issues des ajustements.

Un autre recuit de 17 heures à 100°C a été effectué sur une multicouche Cr/Sc issue du même dépôt que les précédentes, pour le comparer au recuit d'une heure à 100°C . Les résultats ne semblent pas montrer de changement significatif de structure de la multicouche, même après 17 heures de recuit.

Afin de vérifier les performances de ces multicouches recuites, nous avons effectué des mesures de réflectivité avec le rayonnement synchrotron, sur la ligne BEAR à Elettra (Trieste). Les résultats de ces mesures effectuées pour des échantillons recuits à 3 températures différentes (100, 200 et 300°C) sont représentés en figure 21.

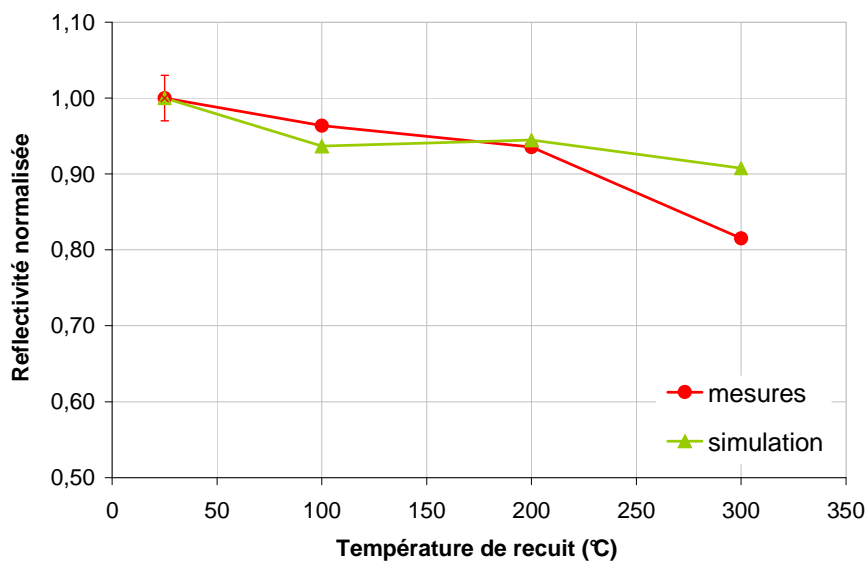


Figure 21 : Réflectivité normalisée en fonction de la température de recuit.

Les mesures de réflectivité montrent que le système Cr/Sc semble être stable jusqu'à 200°C . En effet, la perte de réflectivité à 200°C reste faible ($R_{\text{non recuit}} = 36\%$, $R_{\text{recuit } 100^{\circ}\text{C}} = 34,4\%$, $R_{\text{recuit } 200^{\circ}\text{C}} = 33,5\%$). Par contre, pour une température de 300°C , la perte de réflectivité n'est plus négligeable ($R_{\text{recuit } 300^{\circ}\text{C}} = 29\%$). De plus, le système Cr/Sc semble être stable à 100°C , même pendant 17 heures sous flux : les pertes de réflectivité constatées restent faibles ($R_{\text{recuit } 17\text{h } 100^{\circ}\text{C}} = 33\%$). A partir des ajustements des courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante avec la simulation, nous avons effectués des extrapolations de réflectivité à l'énergie d'utilisation (courbe verte de la figure 20). Les résultats de ces simulations montrent que jusqu'à 200°C , la décroissance de la réflectivité en fonction de la température de recuit est semblable à celle de la réflectivité mesurée, mais qu'à 300°C , la décroissance de la réflectivité est plus importante sur la courbe mesurée que sur celle simulée. Ceci montre que le modèle utilisé pour l'ajustement de la courbe de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (modèle à une couche homogène d'oxydes en surface), pour l'échantillon recuit à 300°C , n'est pas réaliste. Des

différences entre les indices théoriques de la couche homogène du modèle et les indices moyens de la couche réelle (inhomogène) peuvent être une explication. La mesure de réflectivité à l'énergie d'utilisation est aussi plus sensible à la surface de l'échantillon que la mesure en X rasants. L'effet d'indice de la couche de surface est donc plus important à l'énergie d'utilisation. Ces résultats montrent la nécessité des mesures avec le rayonnement synchrotron.

Les multicouches Cr/Sc ainsi fabriquées ont des performances satisfaisantes et sont considérées comme suffisamment stables temporellement et thermiquement pour l'application visée (EPMA). En effet, dans leur configuration finale, les multicouches seront soumises aux photons photo-émis d'un substrat de silicium, soumis lui-même à un faisceau d'électrons. L'échauffement de la multicouche induit par ces photons ne dépassera pas 100°C .

3. Etude de multicouches pour la raie d'émission $K\alpha$ du Bore

Dans ce paragraphe, nous présentons l'étude expérimentale de miroirs multicouches Mo/B₄C optimisés pour la détection de la raie d'émission $K\alpha$ du bore ($E = 183,3$ eV) pour des angles d'incidence proches de 23° . Nous allons dans un premier temps décrire la phase de développement du procédé de dépôt des multicouches Mo/B₄C, afin de vérifier ses performances. Nous présenterons ensuite les résultats d'une étude de contrainte. Finalement, nous présenterons les résultats d'une étude de stabilité temporelle.

Les multicouches ont été déposées sur des substrats de silicium par pulvérisation cathodique magnétron, sur la machine de dépôt de Xenocs. Elles ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante et à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron. La méthodologie employée est semblable à celle précédemment décrite dans la partie relative aux multicouches Cr/Sc.

3.1. Etude et optimisation de multicouches Mo/B₄C

Nous avons choisi d'étudier le couple de matériaux Mo/B₄C pour réfléchir la raie d'émission $K\alpha$ du bore. Nous avons évalué ses performances et vérifié la faisabilité de son élaboration. D'autre part, le carbure de bore (B₄C) est un matériau connu pour être fortement contraint [14]. De forts états de contraintes peuvent amener les couches déposées à se détacher, ce qui n'est pas acceptable pour des miroirs voués à être industrialisés. De ce fait, nous nous sommes attachés à déterminer l'état de contrainte de l'empilement, et à essayer de le diminuer pour assurer la bonne tenue mécanique des multicouches.

3.1.1 Développement du procédé de dépôt des multicouches Mo/B₄C

Pour cette étude, un dépôt Mo/B₄C de 40 périodes a été réalisé. Les paramètres de dépôts des matériaux composants cette multicouche sont détaillés dans le tableau 9.

Matériau	Puissance appliqué à la cible (W)	Vitesse de dépôt (mm/s)
Mo	750 W	23,74
B ₄ C	1500 W	25,61

Tableau 9 : Paramètres de dépôts des matériaux composants les multicouches étudiées.

Les résultats de la mesure de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et son ajustement par simulation sont représentés en figure 22.

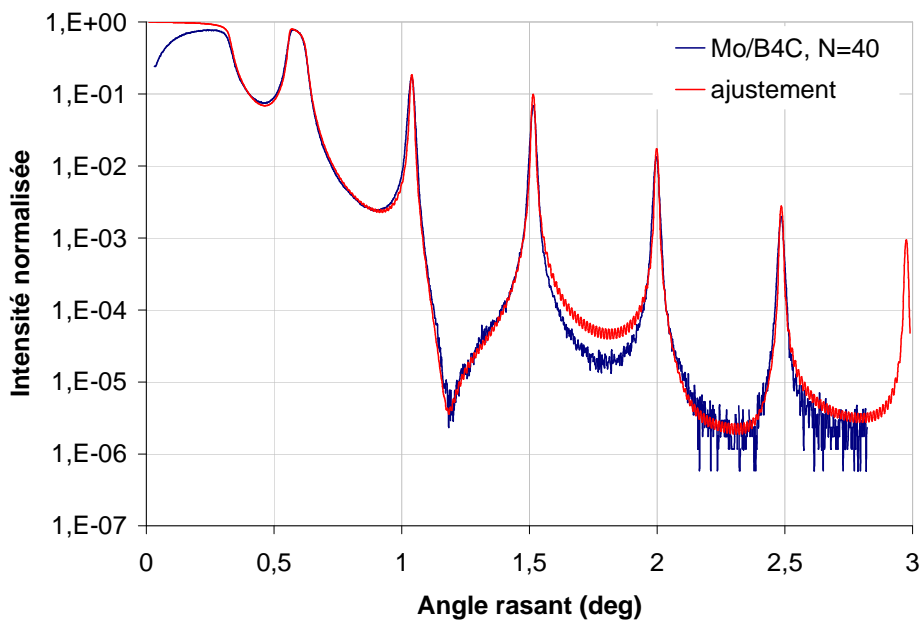


Figure 22 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B₄C de 40 périodes.

Les résultats des mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis) sont représentés en figure 23.

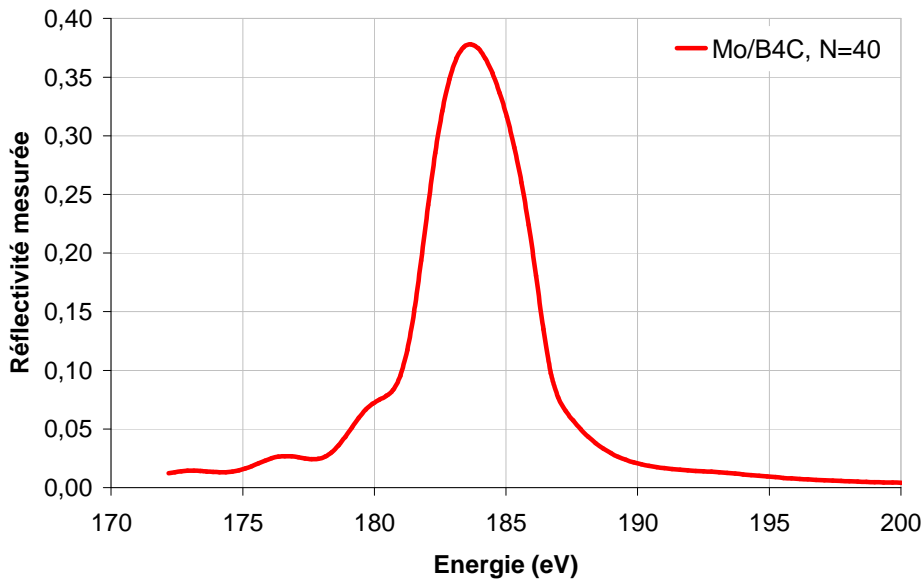
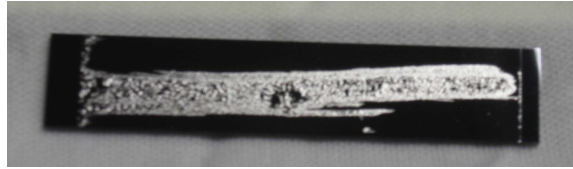


Figure 23 : Courbe de réflectivité mesurée sur la multicouche Mo/B₄C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

La multicouche Mo/B₄C (N = 40) a un pouvoir réflecteur de 37% avec une rugosité interfaciale moyenne de 0,5 nm (valeur issue de l'ajustement par simulation effectué sur la courbe de réflectométrie des rayons X en incidence rasante de la figure 22), ce qui correspond à 80% de sa réflectivité théorique (cf. R_{th} du tableau 2).

3.1.2 Etude et optimisation de la tenue mécanique des multicouches

Les multicouches Mo/B₄C déposées se sont révélées fortement contraintes, ce qui a engendré des déformations non négligeables et des problèmes de décollement de couches (cf. figure 24). Les niveaux de contraintes dans ces empilements sont probablement dus au B₄C, qui est un matériau connu pour être très fortement contraint en compression [14]. Les déformations peuvent aussi avoir un effet négatif sur les performances des optiques dans leur application finale (cf. Chapitre 1), car elles peuvent engendrer une erreur de forme non négligeable qui aurait pour effet d'altérer la focalisation de l'optique et induire des pertes de flux. Nous avons donc évalué le niveau de contrainte des multicouches Mo/B₄C. Puis, pour résoudre le problème de décollement, nous avons eu l'idée de compenser partiellement les déformations en ajoutant une couche simple sur la multicouche.

Figure 24 : Photos illustrant le décollement des multicouches Mo/B₄C.

Pour déterminer l'état de contrainte des empilements étudiés, nous les avons déposés sur des substrats en Si dont le facteur de forme est favorable pour de telles mesures ($L = 70$ mm, $l = 5$ mm). Des mesures de flèche du substrat en silicium ont été effectuées avant et après dépôt, à l'aide d'un profilomètre optique (COTEC Altisurf 500). La contrainte moyenne de la couche déposée est ensuite calculée à partir de la formule de Stoney [19 ,20], qui s'exprime de la manière la suivante :

$$\sigma = -\frac{E_s}{(1-\nu_s)} \times \frac{e_s^2}{e_f} \times \frac{1}{6 \times R} \quad (3.1)$$

Avec :

- E_s , le module d'Young du substrat
- ν_s , le coefficient de Poisson du substrat
- R , le rayon de courbure du substrat du à la déformation dans le plan
- e_s , l'épaisseur du substrat
- e_f , l'épaisseur du film déposé.

La formule 3.1 est valable pour une surface assimilée à une calotte sphérique.

3.1.2.1 Contraintes dans les couches déposés sur silicium

Nous avons commencé par estimer expérimentalement les contraintes des multicouches Mo/B₄C, afin de déterminer si les couches sont en tension ou en compression, ainsi que le niveau de contrainte atteint. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau 10.

Multicouche	σ (MPa)	$\pm \Delta\sigma$ (MPa)
Mo/B ₄ C, N = 40	-1448	58

Tableau 10 : Résultats des mesures de contraintes effectuées sur les différentes multicouches pour la raie d'émission K α du bore.

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les contraintes des multicouches Mo/B₄C sont négatives, ce qui correspond à des contraintes en compression.

3.1.2.2 Contraintes dans une couche de chrome déposée sur silicium

Pour résoudre les problèmes de décollement rencontrés dans le cas des multicouches Mo/B₄C, nous avons eu l'idée de compenser partiellement ces déformations en ajoutant une couche simple sur la multicouche. Pour des raisons liées au procédé de fabrication de l'optique, la couche compensatrice a été déposée au-dessus de la multicouche. Pour ce faire, nous avons cherché des matériaux susceptibles d'être fortement contraints en tension. Le matériau ainsi sélectionné est le chrome. D'après une recherche bibliographique [21], nous avons pu trouver que les contraintes dans les couches de Cr dépendent de l'épaisseur déposée. Ces résultats ont été vérifiés expérimentalement (cf. tableau 11 et figure 25) en déposant des couches de chrome d'épaisseurs différentes sur des substrats en silicium.

Epaisseur de chrome	σ (MPa)	$\pm \Delta\sigma$ (MPa)
68.6 nm	2982	114
116.0 nm	2351	78
172.0 nm	1652	43
287.0 nm	1349	30

Tableau 11 : Résultats des mesures de contraintes effectuées sur des couches de chrome d'épaisseurs différentes.

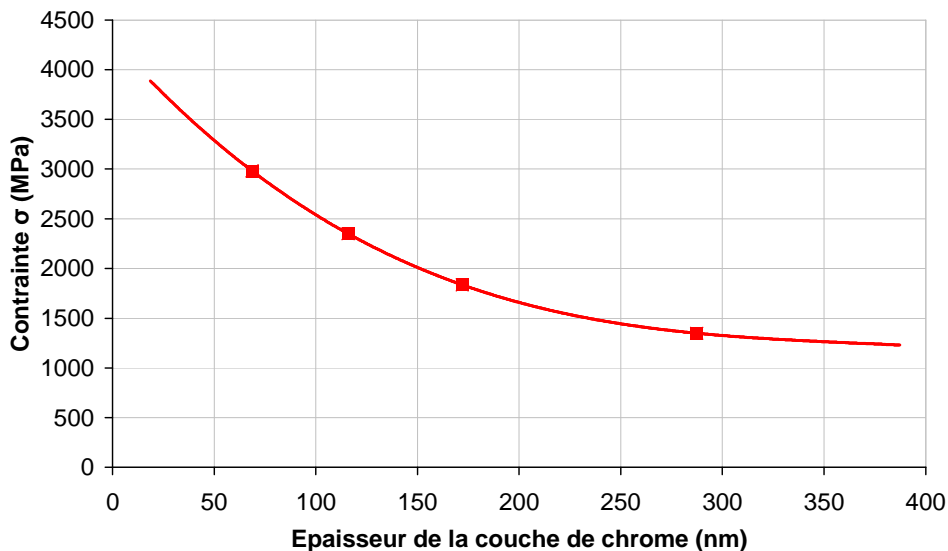


Figure 25 : Evolution de la contrainte d'une couche de chrome en fonction de son épaisseur.

Les résultats présentés dans le tableau 11 et en figure 25 montrent que la contrainte d'une couche de chrome est positive, ce qui correspond à une contrainte en tension. Les valeurs de contraintes σ dans les couches de chrome diminuent lorsque l'épaisseur de la couche augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la bibliographie.

Afin de mieux comprendre l'origine de cet effet, nous avons effectué des mesures de diffraction aux grands angles (cf. figure 26 et tableau 12).

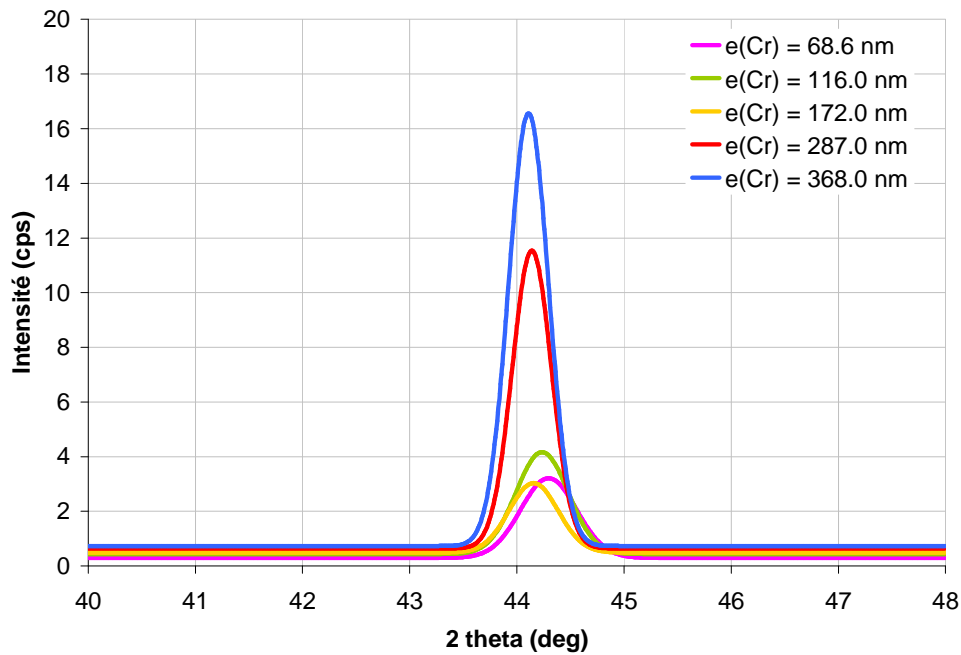


Figure 26 : Courbes de diffraction aux grands angles (pic (110) du chrome cubique centré) sur des couches de chrome de différentes épaisseurs. Les courbes ont été lissées afin de pouvoir mieux les comparer.

Épaisseur de la couche de chrome (nm)	Position en 2θ du pic de diffraction (deg)
68,6	44,36
116,0	44,23
172,0	44,15
287,0	44,14
368,0	44,10

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des positions des pics de diffraction aux grands angles, en fonction de l'épaisseur des couches de chrome déposées.

Les résultats des mesures de diffraction des rayons X aux grands angles montrent que la position et l'intensité du pic de diffraction varient avec l'épaisseur de la couche de chrome. Plus l'épaisseur de la couche est faible, plus l'intensité du pic est faible, et plus sa position est du côté des grands angles. La faible intensité des pics (17 cps au maximum) signifie que les couches déposées ne sont pas entièrement cristallisées et que la taille des grains est extrêmement faible ($\varnothing < 100$ nm). De plus, il faut remarquer que les positions des différents pics sont très proches les unes des autres. Ceci montre que les parties cristallisées des couches ont la même structure (cubique centré pour le plan parallèle au substrat : $2\theta_{cc} = 44,393$ deg), et que les différences observées sur la position des pics sont simplement dues au fait que les couches sont contraintes. Les contraintes en

tension des couches engendrent une réduction de la distance entre 2 plans atomiques (cf. figure 27) [24], ce qui est confirmé par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$, θ augmente si d diminue, pour une longueur d'onde λ fixe.

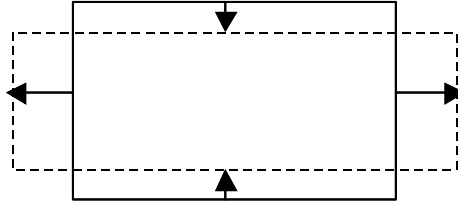


Figure 27 : Schéma représentant les déformations dues aux contraintes dans les couches de chrome. Les flèches horizontales représentent les contraintes en tension dans le plan de la couche de chrome parallèle au substrat, et donc les déformations dans ce plan. Les flèches verticales représentent les déformations induites par ces contraintes dans le plan perpendiculaire au substrat.

Le mécanisme pourrait être le suivant : les contraintes des couches de chrome, dont la résultante est parallèle au plan du substrat engendrent des déformations dans les autres directions, et en particulier dans le plan perpendiculaire au substrat. Si l'on reste dans le domaine élastique, les déformations se font à volume constant et se traduisent par un écrasement de la maille dans le plan perpendiculaire au substrat. Le fait que les contraintes diminuent lorsque l'épaisseur de chrome augmente pourrait s'expliquer par une accommodation des déformations par les premières couches atomiques de l'empilement : plus l'épaisseur de la couche est mince, plus l'influence de la contribution des contraintes interfaciale et thermique est importante ($\sigma = \sigma_{\text{intrinsèque}} + \sigma_{\text{interfaciale}} + \sigma_{\text{thermique}}$).

3.1.2.3 Contraintes dans un empilement multicouche Mo/B₄C + Cr sur silicium

Afin d'éviter les décollements des multicouches Mo/B₄C, nous avons donc choisi d'ajouter une couche de chrome sur la multicouche. L'épaisseur de la couche de chrome a été calculée pour essayer de minimiser la déformation totale de l'empilement Cr/[(Mo/B₄C)×40].

Les résultats des mesures de déformation et de contrainte pour une multicouche Mo/B₄C de 37 périodes, une couche simple de chrome de 172 nm, et un empilement Mo/B₄C de 40 périodes revêtu d'une couche de chrome de 172 nm d'épaisseur, sont regroupés dans le tableau 13.

Couche	Déformation Δf (m)	Contrainte (MPa)
[Mo/B ₄ C]×37	3×10^{-5}	-1485
Cr _(e=172 nm)	-2×10^{-5}	1836
[Mo/B ₄ C]×40 + Cr _(e=172 nm)	$1,8 \times 10^{-5}$	-525

Tableau 13 : Résultats des mesures de déformation et de contraintes pour une multicouche Mo/B₄C×37, une couche de Cr (e = 172 nm) et une multicouche Mo/B₄C×40 + Cr (e = 172 nm).

Compte tenu de la déformation mesurée dans le cas d'une couche de chrome de 172 nm, cette épaisseur devait nous permettre de compenser plus de la moitié de la déformation obtenue avec la multicouche Mo/B₄C. Expérimentalement, la déformation totale obtenue pour une couche [Mo/B₄C]×40 + Cr_(e=172 nm) s'est avérée plus faible que celle d'une multicouche Mo/B₄C seule, mais plus élevée que l'estimation par calcul. Ceci est probablement dû au fait que la contrainte interfaciale d'une couche de chrome sur du B₄C est différente de celle d'une couche de chrome sur du silicium. Le fait d'avoir ajouté 172 nm de chrome sur la multicouche Mo/B₄C nous a permis de retrouver un niveau de contraintes raisonnable (-525 MPa), ce qui a permis d'éviter le décollement des couches.

Les résultats présentés dans cette partie nous ont permis de montrer que de forts niveaux de contrainte ont été constatés sur les multicouches Mo/B₄C, mais une solution pour les compenser consistant en l'ajout d'une couche simple de chrome s'est révélée efficace.

3.2. Etude de stabilité temporelle

Comme nous l'avons évoqué dans le cas des multicouches Cr/Sc (cf. paragraphe 2.3), la structure des multicouches est susceptible de se dégrader dans le temps. Une étude de stabilité temporelle a donc été effectuée sur la multicouche Mo/B₄C ($d = 8,96$ nm, $N = 40$, fabriquée en mai 2006), grâce à des mesures de réflectométrie des rayons X rasants (cf. figure 28) et avec le rayonnement synchrotron (cf. figure 29), et dont les résultats sont résumés dans le tableau 14. Les mesures de réflectivité ont été effectuées sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis)

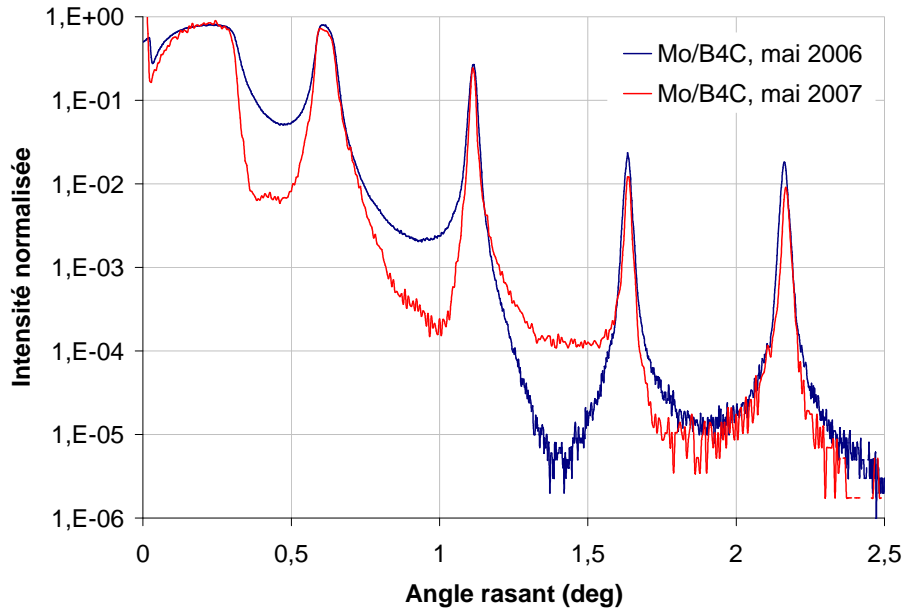


Figure 28 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B₄C en mai 2006 et mai 2007.

Multicouche	Age	d (nm)	σ_{RX} (nm)	R (%)	θ (°)
Mo/B ₄ C	15 jours (mai 06)	8,96	0,50	37,6	24,6
	349 jours (avril 07)	8,93	0,60	31,3	24,8

Tableau 14 : Résumé des structures et des réflectivités mesurées à 183.3 eV sur la multicouche Mo/B₄C.

Les résultats des ajustements des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante par simulation (colonnes d et σ_{RX} du tableau 14) montrent que la période de la multicouche Mo/B₄C a très légèrement diminué (contraction de la période), mais qu'elle peut être considérée comme stable à l'erreur de mesure près. D'autre part, nous pouvons constater que la rugosité moyenne σ_{RX} de la multicouche Mo/B₄C a légèrement augmenté et que sa surface a fortement évoluée (oxydation, cf. figure 28), ce qui a induit des pertes de réflectivité significatives sur cet échantillon entre mai 2006 et avril 2007 (cf. figure 29).

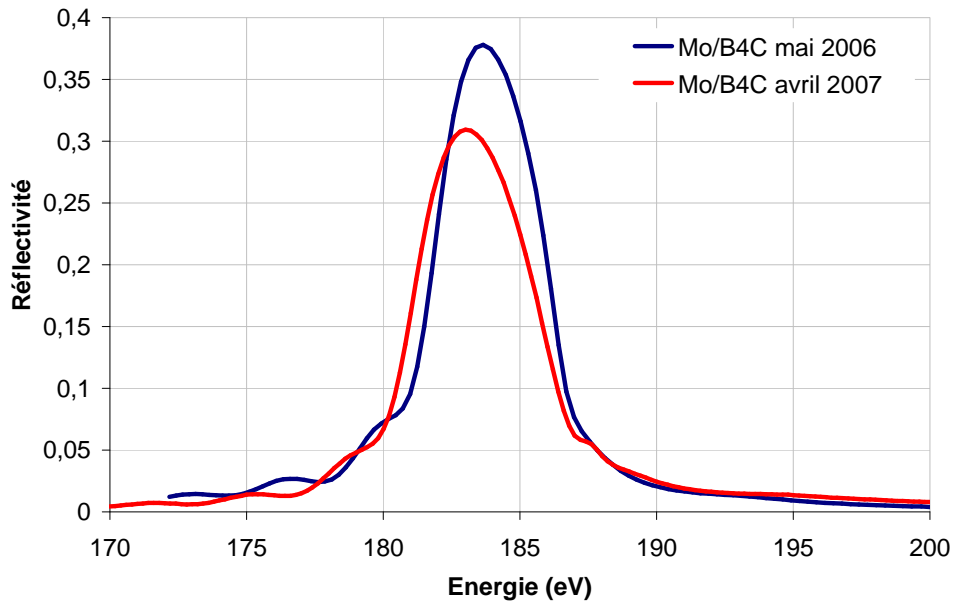


Figure 29 : Courbes de réflectivité mesurées en mai 2006 et avril 2007 sur la multicouche Mo/B₄C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

4. Etude de multicouches pour la raie d'émission K α de l'oxygène

Nous présentons l'étude expérimentale de miroirs multicouches optimisés pour la détection de la raie d'émission K α de l'oxygène ($E = 524,9$ eV) pour des angles d'incidence de 23° . Nous allons, dans un premier temps, étudier différents couples de matériaux pour réfléchir la raie de l'oxygène, afin d'orienter notre choix vers le couple de matériaux nous semblant le mieux adapté. Finalement, nous étudierons la stabilité des systèmes multicouches les plus prometteurs pour l'application visée.

Les multicouches ont été déposées sur des substrats en silicium par pulvérisation cathodique magnétron. Elles ont été caractérisées par réflectométrie des rayons X en incidence rasante et à l'énergie d'utilisation avec le rayonnement synchrotron. La méthodologie employée est semblable à celle décrite dans le cas des multicouches développées pour réfléchir les raies d'émission K α de l'azote et du bore.

4.1. Etude de différents couples de matériaux

Cette partie a pour but de déterminer lequel des systèmes W/Si, Ni/C et deux autres systèmes dénommés X et Y (dont la composition n'est pas décrite pour des raisons de confidentialité) a les propriétés les plus intéressantes pour l'application visée. Les paramètres des quatre dépôts effectués sont répertoriés dans le tableau 15.

Matériaux	P_{M1} (W)	P_{M2} (W)	v_{M1} (mm/s)	v_{M2} (mm/s)	N
W/Si	1000	1500	112,41	53,19	75
Ni/C	750	1500	97,02	30,20	100
X	1000	1500	112,41	53,19	75
Y	750	1500	89,43	50,66	100

Tableau 15 : Récapitulatif des paramètres de dépôt pour les multicouches conçues pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène.

Les résultats des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et leurs ajustements ainsi que les résultats de réflectivité à l'énergie d'utilisation sont représentés dans le tableau 16. Les mesures de réflectivité ont été effectuées sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).

Echantillon	d (nm)	N	σ_{RX} (nm)	R (%)	BP	R/R_{th}
W/Si	3,00	75	0,46	9,4	11 eV	0,45
Ni/C	3,03	100	0,52	0,5	-	0,03
X	2,95	75	0,36	8,8	11 eV	0,81
Y	3,06	100	0,35	5,0	7,1 eV	0,34

Tableau 16 : Récapitulatifs des résultats obtenus sur les multicouches conçues pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène.

Les deux systèmes X et Y semblent avoir des rugosités interfaciales moyennes plus faibles que les systèmes W/Si et Ni/C. Les réflectivités à l'énergie d'utilisation obtenues sur les systèmes W/Si et X sont comparables, même si la réflectivité de la multicouche X (8,8%) est un peu plus faible que celle du système W/Si (9,4%). Concernant les systèmes Ni/C et Y, les performances obtenues sont bien en dessous des réflectivités théoriques.

Le choix du couple de matériaux pour réfléchir la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène se portera soit sur le couple W/Si, soit sur le couple X. Ce choix se fera en fonction du comportement de ces multicouches lors de l'étude de stabilité temporelle et thermique.

4.2. Etude de stabilité

Comme nous l'avons évoqué dans le cas des multicouches Cr/Sc (cf. paragraphe 2.3), la structure des multicouches est susceptible de se dégrader dans le temps. Une étude de stabilité temporelle et thermique est alors nécessaire afin de déterminer lequel des différents procédés étudiés serait le plus stable et donc le mieux adapté, puisque ces couches sont vouées à être industrialisées.

4.2.1 Etude de stabilité temporelle

Nous avons suivi les performances des multicouches W/Si, X et Y fabriqués chez Xenocs, grâce à des mesures de réflectométrie des rayons X rasants et à des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron. L'historique de ces échantillons est le suivant :

- W/Si ($d = 3,00$ nm, $N = 75$), fabriqué en juillet 2006 ;
- X ($d = 2,95$ nm, $N = 75$), fabriqué en juillet 2006 ;
- Y ($d = 3,03$ nm, $N = 100$), fabriqué en mars 2006 ;

Les résultats des mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante et celles effectuées à l'énergie d'utilisation sur les échantillons W/Si, X et Y sont résumés dans le tableau 17.

Echantillon	Age de l'échantillon	d (nm)	σ_{RX} (nm)	R (%)	θ (°)
W/Si	29 jours (mai 06)	3,00	0,46	9,4	23,5
	267 jours (avril 07)	3,00	0,46	8,4	23,6
X	24 jours (déc. 06)	2,95	0,36	8,8	24,0
	262 jours (avril 07)	2,96	0,36	8,5	23,9
Y	160 jours (déc. 06)	3,06	0,35	5,0	23,1
	398 jours (avril 07)	3,06	0,43	4,5	23,2

Tableau 17 : Résumé des structures et des réflectivités mesurées à l'énergie d'utilisation sur les échantillons W/Si, X et Y.

Les résultats des ajustements effectués sur les mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (colonnes d et σ_{RX} du tableau 17) montrent que les périodes des trois systèmes étudiés restent inchangées depuis leur fabrication, à l'erreur de mesure près. D'autre part, nous pouvons constater que la rugosité moyenne σ_{RX} des multicouches W/Si et X n'a pas évolué depuis leur dépôt, alors que celle de la multicouche Y a légèrement augmenté. Ces ajustements ont montré que l'oxydation de surface de ces trois échantillons a légèrement augmenté, mais d'une façon plus marquée sur l'échantillon Y. Nous pouvons donc conclure que les structures des multicouches W/Si, X et Y sont stables depuis leur fabrication.

D'après les résultats des mesures effectuées à l'énergie d'utilisation, nous pouvons remarquer que la réflectivité des trois multicouches à 524,9 eV semble avoir diminué de manière significative entre les deux séries de mesure effectuées. Cette perte de réflectivité reste néanmoins moins importante pour l'échantillon X que pour les deux autres échantillons. Le système X semble alors plus stable que le système W/Si, bien que leurs performances soient équivalentes. Les réflectivités

obtenues sur le système Y montrent qu'il est bien moins adapté que les systèmes W/Si et X pour réfléchir la raie d'émission de l'oxygène.

Pour conclure sur cette partie, nous pouvons affirmer que le système X est plus stable temporellement que les deux autres systèmes, bien qu'après une période de 8 mois, les deux systèmes W/Si et X aient des propriétés réfléchives équivalentes.

4.2.2 Etude de stabilité thermique

Dans cette partie, nous avons voulu voir lequel des deux systèmes W/Si et X était le plus stable thermiquement. Cette étude de stabilité thermique a été effectuée à l'aide d'une étuve située à Xenocs. Tous les recuits présentés ont été effectués à l'air, pendant 1 heure, en cumulatif sur un même échantillon. Les températures de recuit vont de 100°C à 300°C , par pas de 25°C .

Des mesures de réflectométrie des rayons X rasants ont été effectuées après chaque recuit. Nous avons représenté seulement quelques unes de ces mesures sur la figure 30, pour plus de lisibilité. Ces mesures ont toutes été effectuées chez Xenocs. Nous avons représenté, sur la figure 31, l'évolution de la période de la multicouche en fonction de la température de recuit pour les deux systèmes décrits ci-dessus.

D'après les résultats des courbes de réflectométrie des rayons X rasants représentés sur la figure 30(a), nous pouvons remarquer que la période de la multicouche W/Si a tendance à diminuer légèrement lorsque la température de recuit augmente (les pics de Bragg ont tendance à se décaler vers les grands angles), mais la structure multicouche reste présente jusqu'à 300°C . La contraction de période observée sur l'échantillon de W/Si peut être attribuée à la formation de siliciures de tungstène cristallisés, plus dense à l'interface [22]. D'autre part, la surface de l'échantillon ne semble pas évoluer significativement. Finalement, nous pouvons remarquer que le fond continu entre le 1^{er} et le 2^{ème} pic de Bragg diminue lorsque la température de recuit augmente, ce qui peut traduire un effet combiné d'une variation de Γ sur la période de la multicouche avec une augmentation de la rugosité aux interfaces de la multicouche. Les couches doivent probablement interdiffuser entre elles, ce qui joue à la fois sur le Γ , la période et la rugosité de la multicouche.

Concernant la multicouche X (cf. figure 30(b)), sa période semble stable (les pics de Bragg ne se déplacent pas d'une façon significative), mais le Γ sur la période semble varier à partir de 300°C (pic de Bragg du 3^{ème} ordre plus élevé à 300°C qu'aux autres températures). De plus, ni la surface de l'échantillon et ni la rugosité interfaciale de la multicouche semblent évoluer de façon significative, ce qui montre que le système X est plus stable thermiquement que le système W/Si.

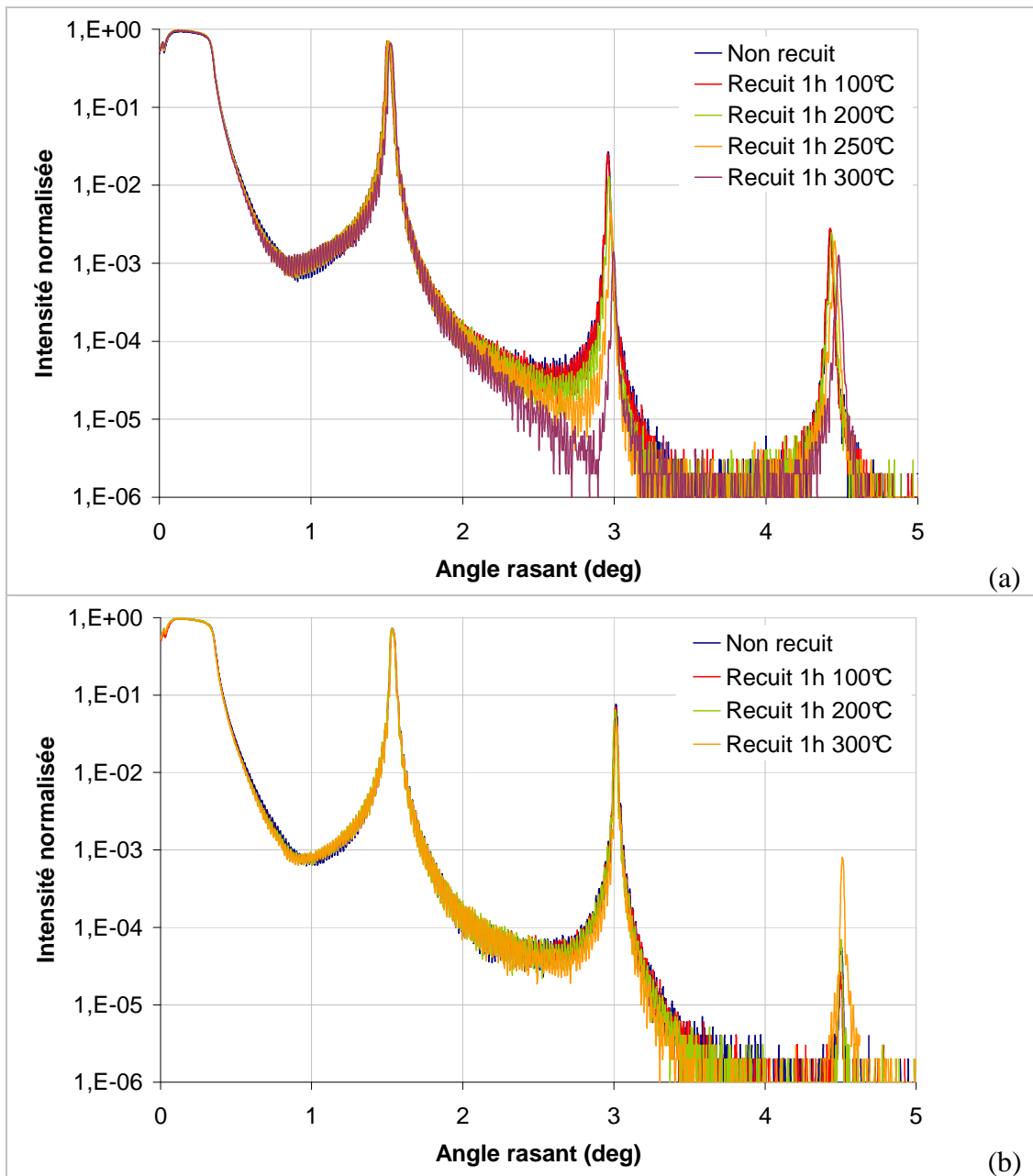


Figure 30 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur les multicouches W/Si (a) et X (b), pour différentes températures de recuit.

Les résultats représentés sur la figure 31 confirment bien nos affirmations issues des résultats de réflectométrie des rayons X rasants. En effet, nous pouvons clairement remarquer que la période de la multicouche X ne semble pas évoluer de façon significative, contrairement à celle de la multicouche W/Si, qui diminue entre 200°C et 300°C . Ces résultats montrent une fois de plus que le système X est bien plus stable que le système W/Si.

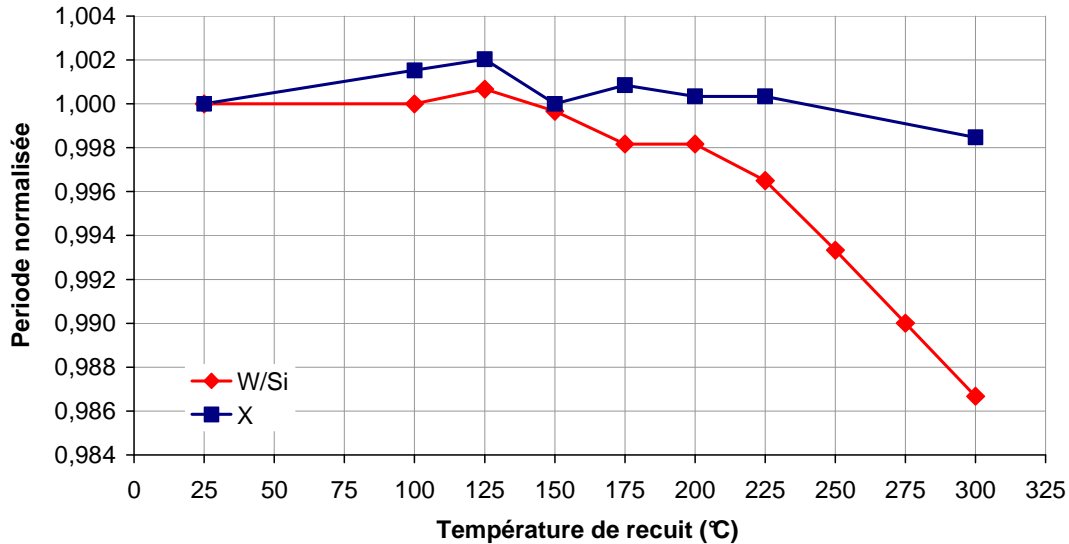


Figure 31 : Evolution de la période normalisée de la multicouche en fonction de la température de recuit pour les échantillons W/Si et X.

Le couple de matériaux le mieux approprié pour la détection de la raie de l'oxygène serait alors le système X. Il serait néanmoins intéressant de mesurer ces multicouches recuites à la longueur d'onde d'utilisation pour confirmer ces résultats.

5. Bilan et discussion

L'étude décrite tout au long de ce chapitre nous a permis d'optimiser les procédés de dépôt et de choisir le couple de matériaux le plus adéquat pour sélectionner la raie d'émission associée. Les trois couples de matériaux retenus sont Mo/B₄C, Cr/Sc et X, pour les raies d'émission K α du bore, de l'azote et de l'oxygène respectivement. Il nous a semblé intéressant de comparer les performances et l'évolution de ces trois systèmes, ce qui fait l'objet de cette discussion. Les performances de ces trois systèmes sont regroupées dans le tableau 18.

Multicouche	N	d (nm)	Energie (eV)	σ_{RX} (nm)	R (%)	R/R_{th}
Mo/B ₄ C	40	8,96	183,3	0,50	37,6	0,80
Cr/Sc	60	4,12	392,4	0,42	42,4	0,91
X	75	2,95	524,9	0,36	8,8	0,81

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des performances des multicouches optimales pour les 3 raies d'émission étudiées.

Plus l'énergie de la raie d'émission à sélectionner est grande, plus la période d de la multicouche est faible (loi de Bragg), et plus le nombre de périodes nécessaire pour obtenir une réflectivité proche de la réflectivité théorique est élevé. En effet, plus la période est faible, plus le rayonnement incident peut traverser un nombre de couche élevé avant d'être absorbé. De plus, plus la période de la multicouche est faible, plus la réflectivité est affectée par la rugosité des couches. En effet, bien que la rugosité moyenne de la multicouche X ($\sigma_{RX} = 0,36$ nm) soit plus faible que celle des multicouches Cr/Sc et Mo/B₄C ($\sigma_{RX} = 0,42$ nm et 0,50 nm respectivement), la réflectivité expérimentale est plus faible pour cette multicouche. Nous avons pu aussi constater ce phénomène sur les multicouches Cr/Sc lorsque leurs épaisseurs tendent à être plus faibles.

L'étude de stabilité temporelle a permis de montrer que les systèmes X et Cr/Sc sont stables sur plus de 7 mois et 28 mois respectivement. En effet, ni la période de ces multicouches, ni leur réflectivité n'évoluent de manière significative. Seule la surface de la multicouche Cr/Sc évolue légèrement (oxydation), mais sans que cela n'affecte ses propriétés réfléchissantes. Par contre, concernant la multicouche Mo/B₄C, la rugosité moyenne σ_{RX} et la surface se sont dégradées, ce qui a induit des pertes de réflectivité significatives entre mai 2006 et avril 2007.

Sur le plan de la stabilité thermique, seules les multicouches Cr/Sc et X ont été étudiées. Elles ne subissent pas d'interdiffusion aux interfaces et, de ce fait, leur période reste constante même à 300°C. La surface de la multicouche Cr/Sc a tendance à beaucoup plus s'oxyder à température élevée ($T > 300^\circ\text{C}$) que celle de la multicouche X. A la surface de la multicouche X, une couche passivante se forme en s'oxydant, et ce composé est connu pour ne pas évoluer une fois qu'il est formé. Dans le cas du système Cr/Sc, le chrome de surface s'oxyde au contact de l'air et la couche de Cr₂O₃ formée est elle aussi passivante. On suppose alors que la totalité de l'épaisseur de chrome a dû être oxydée pour que la couche de scandium s'oxyde à son tour. Le scandium étant un matériau connu pour s'oxyder rapidement à l'air [18], il va rapidement s'oxyder. Sous l'effet de la chaleur, l'oxyde de scandium Sc₂O₃ se décompose (se réduit) et l'oxygène contenu dans la couche de Sc₂O₃ va alors oxyder les couches situées en-dessous [18]. Il faudrait alors choisir une épaisseur de chrome plus importante afin que la passivation de la couche de Cr₂O₃ soit plus efficace et empêche l'oxydation du scandium, ou utiliser une couche de protection de surface adaptée.

Le couple de matériaux le plus stable est de loin X puisqu'il ne subit ni d'interdiffusion, ni d'oxydation de surface importante à température élevée. Néanmoins, les trois systèmes sélectionnés pour réfléchir les raies d'émission K α du bore, de l'azote et de l'oxygène peuvent être retenus pour les applications visées (cf. chapitre 4).

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de différents couples de matériaux destinés à réfléchir les raies d'émission $K\alpha$ de l'azote, du bore et de l'oxygène.

La méthodologie employée consiste à effectuer, dans un premier temps, une étude théorique par simulation, qui permet de limiter le nombre de couples de matériaux à étudier expérimentalement, et de définir les spécifications des structures multicouches à déposer. A partir de ces spécifications, nous avons pu optimiser les procédés de dépôt des différents couples de matériaux étudiés, afin d'affiner leur structure.

Ainsi, la rugosité des multicouches Cr/Sc a pu être considérablement améliorée en diminuant la pression du gaz utilisé lors du procédé de dépôt ($\sigma_{RX}=1,4\text{nm}$ pour $p=2\text{mTorr}$, $\sigma_{RX}=0,45\text{nm}$ pour $p=0,7\text{mTorr}$), nous permettant d'obtenir de bons résultats de réflectivité à l'énergie d'utilisation ($R>37\%$). Il a alors été démontré que le nombre optimal de périodes pour une multicouche Cr/Sc conçue pour un angle de 23° est de 60, contrairement au nombre de 100 déterminé de manière théorique. Nous avons également pu montrer que la rugosité interfaciale a d'autant plus d'influence sur la réflectivité des multicouches que leurs épaisseurs tendent à être plus faibles.

L'étude de multicouches pour la raie d'émission $K\alpha$ de l'azote développées pour un angle proche de la normale nous a permis de montrer que le fait de nitrurer le chrome permettait de considérablement augmenter leurs performances ($R \times 2,75$). Il serait intéressant d'appliquer ce procédé à des multicouches conçues pour un angle de 45° .

Finalement, la réflectivité des multicouches conçues pour la raie d'émission de $K\alpha$ l'azote s'est avérée stable, bien qu'une très légère baisse de réflectivité ait été observée pour l'échantillon fabriqué à Xenocs, contrairement à l'échantillon fabriqué au LCFIO qui semble avoir conservé sa réflectivité depuis 28 mois au moins.

En ce qui concerne la raie d'émission $K\alpha$ de l'oxygène, bien qu'ayant une réflectivité équivalente au système W/Si ($R=8,5\%$), le système X est plus stable que les systèmes W/Si et Y, tant d'un point de vue temporel que thermique. C'est donc vers ce couple de matériaux que s'est orienté notre choix.

Bien que le couple de matériaux Mo/B₄C semble approprié pour réfléchir la raie d'émission K α du bore, d'autres systèmes ont fait l'objet d'une étude poussée mais les résultats ne peuvent être présentés pour des raisons de confidentialité. Douze procédés de dépôts ont alors été testés et comparés. L'étude de stabilité temporelle et thermique de ces différents couples de matériaux nous a permis de montrer qu'un couple de matériaux est mieux approprié que Mo/B₄C pour réfléchir la raie d'émission K α du bore, puisque sa réflectivité mesurée est bien supérieure à celle de Mo/B₄C et il subit le moins d'interdiffusion aux interfaces, ce qui est un point critique quant aux performances de la multicouche à l'énergie d'utilisation.

Figures du chapitre 3

Figure 1 : Décrément à 1 de la partie réelle ($1-n$) et partie imaginaire (k) des indices des différents matériaux utilisés.....	62
Figure 2 : Interface utilisateur du programme de simulation IMD, montrant les paramètres fixes (matériaux, angle, énergie) et les paramètres variables de la multicouche (d et Γ).....	64
Figure 3 : Résultat du calcul effectué à partir des paramètres représentés en figure2.....	65
Figure 4 : Résultat du calcul effectué en faisant varier le nombre de périodes N	65
Figure 5 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante (points) avec leurs ajustements (lignes), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes différent. Les trois courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.	68
Figure 6 : Images AFM obtenues sur trois échantillons contenant différents nombres de périodes (27, 60 et 120), avec leurs rugosités rms calculées.....	70
Figure 7 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant un nombre de périodes de 27, 60 et 120.....	70
Figure 8 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante expérimentales (points), et leurs ajustements (lignes), pour des échantillons ayant été déposés à différentes pressions. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.....	72
Figure 9 : Images AFM obtenues sur deux échantillons déposés à des pressions différentes, avec leurs rugosités rms calculées.	74
Figure 10 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour trois échantillons ayant été déposés à différentes pressions.....	75
Figure 11 : Courbes de réflectométrie des rayons X en incidence rasante pour 4 multicouches déposées dans les mêmes conditions, avec des nombres de périodes N de 40, 60, 80 et 100. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.	76
Figure 12 : Réflectivité du pic de Bragg d'ordre 1 (mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante) en fonction du nombre de périodes N de la multicouche.....	77
Figure 13 : Mesures de réflectivité effectuées à l'énergie d'utilisation sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis), pour des multicouches ayant différents nombres de périodes N	77
Figure 14 : Diagramme de phase Cr-Sc.	81
Figure 15 : Historique des mesures effectuées avec le rayonnement synchrotron pour les échantillons MP0512 et TOM-865.	82
Figure 16 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon MP0512, mesuré le 18 janvier 2005, le 21 mars 2006, le 14 décembre 2006 et le 29 mai 2007.	82
Figure 17 : Mesures de réflectométrie des rayons X rasants effectuées sur l'échantillon TOM865, mesuré le 5 octobre 2005 (114 j.), le 20 mars 2006 (281 j.), le 14 décembre 2006 (550 j.) et le 29 mai 2007 (717 j.)...	83

Figure 18 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur 5 échantillons, dont 4 recuits à différentes températures. La durée de chacun des recuits est de 1 h.....	85
Figure 19 : Ajustement entre les courbes expérimentales et simulées de la multicouche Cr/Sc recuite à la température de 300°C.....	86
Figure 20 : Schématisation de l'oxydation de la multicouche Cr/Sc avec la température de recuit. Les épaisseurs indiquées sont issues des ajustements.....	86
Figure 21 : Réflectivité normalisée en fonction de la température de recuit.....	87
Figure 22 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B ₄ C de 40 périodes.....	89
Figure 23 : Courbe de réflectivité mesurée sur la multicouche Mo/B ₄ C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).	90
Figure 24 : Photos illustrant le décollement des multicouches Mo/B ₄ C.	91
Figure 25 : Evolution de la contrainte d'une couche de chrome en fonction de son épaisseur.....	92
Figure 26 : Courbes de diffraction aux grands angles (pic (110) du chrome cubique centré) sur des couches de chrome de différentes épaisseurs. Les courbes ont été lissées afin de pouvoir mieux les comparer.	93
Figure 27 : Schéma représentant les déformations dues aux contraintes dans les couches de chrome. Les flèches horizontales représentent les contraintes en tension dans le plan de la couche de chrome parallèle au substrat, et donc les déformations dans ce plan. Les flèches verticales représentent les déformations induites par ces contraintes dans le plan perpendiculaire au substrat.	94
Figure 28 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur l'échantillon de Mo/B ₄ C en mai 2006 et mai 2007.	96
Figure 29 : Courbes de réflectivité mesurées en mai 2006 et avril 2007 sur la multicouche Mo/B ₄ C de 40 périodes, sur la ligne 6.3.2. à l'ALS (Berkeley, Etats-Unis).	97
Figure 30 : Mesures de réflectométrie des rayons X en incidence rasante effectuées sur les multicouches W/Si (a) et X (b), pour différentes températures de recuit.	101
Figure 31 : Evolution de la période normalisée de la multicouche en fonction de la température de recuit pour les échantillons W/Si et X.	102

Références du chapitre 3

- [1] J.M. André, P. Jonnard, C. Michaelsen, J. Wiesmann, F. Bridou, M.F. Ravet, A. Jérôme, F. Delmotte, E.O. Filatova, “La/B₄C small period multilayer interferential mirror for the analysis of boron”, *X-Ray Spectrom.* **34**, 203-206 (2005)
- [2] F. Schäfers, H. C. Mertins, F. Schmolla, I. Packe, N. N. Salashchenko, and E. A. Shamov, “Cr/Sc multilayers for the soft X-ray range”, *Appl. Opt.* **37**, 719-728 (1998)
- [3] V. Dupuis, M. F. Ravet, C. Tête, M. Piecuch, and B. Vidal, “Characteristics and thermal behaviour of W/Si multilayers with well-defined interfaces”, *J. Appl. Phys.* **68**(7), 3348-3355 (1990)
- [4] M. Brunel, S. Enzo, M. Jergel, S. Luby, E. Majkova, I. Vavra, “Structural characterization and thermal stability of W/Si multilayers”, *J. Mater. Res.* **8**(10), 2600-2607 (1993)
- [5] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E = 50-30000 eV, Z = 1-92”, *Atomic Data and Nuclear Tables* **54**(2), 181-342 (1993)
- [6] D. G. Stearns, D. P. Gaines, D. W. Sweeney, E. M. Gullikson, “Non specular x-ray scattering in a multilayer-coated imaging system” *J. Appl. Phys.* **84**(2), 1003 (1998)
- [7] 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)
- [8] 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)
- [9] T. Kuhlmann, S. Yulin, T. Feigl, N. Kaiser, T. Gorelik, U. Kaiser, W. Richter, “Chromium-scandium multilayer mirrors for the nitrogen K α line in the water window region”, *Appl. Opt.* **41**, 2048 (2002)
- [10] S. P. Vernon, D. G. Stearns and R.S. Rosen, “Ion-assisted sputter deposition of molybdenum-silicon multilayers”, *Appl. Opt.* **32**, 6969 (1993)
- [11] 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)
- [12] S. Yulin, F. Schäfers, T. Feigl, N. Kaiser, *Proc. SPIE in Advances in Mirror Technology for X-Ray, EUV Lithography, Laser, and Other Applications*, **5193**, A. M. Khounsary; U. Dinger; K. Ota (Eds, 2004), p. 172
- [13] Saša Bajt, D. G. Stearns, P. A. Kearney, “Investigation of the amorphous-to-crystalline transition in Mo/Si multilayers”, *J. Appl. Phys.*, **90** (2001)

- [14] J. Gautier, "Etude et élaboration de revêtements multicouches pour l'optique extrême UV dans la gamme spectrale 30-50 nm", Thèse de l'Université Paris Sud, 2005
- [15] C. Montcalm, "Reduction of residual stress in extreme ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors with postdeposition thermal treatments", *Opt. Eng.* **40**(3), 469-477 (2001)
- [16] S. Bajt, J. Alameda, T. Barbee Jr., W. M. Clift, J. A. Folta, B. Kauffman, E. Spiller, "Improved reflectance and stability of Mo/Si multilayers", *Proc. SPIE in Soft X-Ray and EUV Imaging Systems II*, **4506**, D. A. Tichenor, J. A. Folta (Eds, 2001), p. 65.
- [17] J. Gautier, F. Delmotte, M. Roulliay, M.F. Ravet, F. Bridou, A. Jerome, A. Giglia, S. Nannarone, "Performances and stability of Sc/Sc multilayers with barrier layers for wavelengths around 46 nm", *Proc. SPIE in Advances in Optical Thin Films II*, **5963**, C. Amra, N. Kaiser, H. A. Macleod (Eds, 2005)
- [18] A. Shih, J. E. Yater, C. Hor, R. Abrams, "Oxydation of thin scandium films", *Appl. Surf. Sci.* **211**, 136-145 (2003)
- [19] G. G. Stoney, G.G. Stoney, "The tension of metallic films deposited by electrolysis", *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **82**, 172 (1909)
- [20] R. Seibrecht, "Short report stress measurements at Xenocs" 12-03-2003
- [21] G. C. A. M. Janssen, A. J. Dammers, V. G. M. Sivel and W. R. Wang, "Tensile stress in hard metal films", *App. Phys. Letters* **83**(16), 3287 (2003)
- [22] V. Dupuis, M.F. Ravet, M. Piecuch, C. Tête, "Stability of multilayers for x-ray optics under pulsed-laser irradiation and classical thermal treatments", *Proc. SPIE Vol. 1140*, p. 573, 1989.
-