

Diffusion dans des nanomatériaux
et
effets nanométriques sur le transport de matière :
expériences et simulations

THÈSE DE DOCTORAT EN CO-TUTELLE
FRANCE-HONGRIE

Présentée par

Zoltán ERDÉLYI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Spécialité :
SCIENCES DES MATERIAUX

Soutenue le 12 octobre 2001 devant la commission d'examen :

Dezsó BEKE

Jean BERNARDINI

István SZABÓ

Christophe GIRARDEAUX

Géza TICHY

(Rapporteur)

Vassilis PONTIKIS

(Rapporteur)

"The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of manoeuvring things atom by atom."

(Richard Feynman)

A mes parents et à ma fiancée ...

Ce mémoire résume les trois ans de travail menés dans le cadre d'une thèse en co-tutelle au sein du Laboratoire Matériaux et Microélectronique de Provence (Université Aix-Marseille III, France) et du Département de Physique du Solide (Université de Debrecen, Hongrie). Il n'aurait pu être effectué sans le soutien continu du Service Culturel de l'Ambassade de France en Hongrie que nous ne saurions oublier dans ces remerciements.

C'est avec un grand plaisir que j'adresse mes vifs remerciements à M. le professeur D.L. Beke, directeur du Département de Physique du Solide à Debrecen et à M. J. Bernardini, Directeur de Recherche au CNRS, pour avoir assuré la co-direction de ma thèse.

Que M. V. Pontikis, Directeur de Recherche au CNRS, Centre Recherche Chimie Métallurgique (Vitry-sur-Seine), M. le professeur G. Tichy, professeur à l'Université Eötvös de Budapest et, M. le professeur B.S. Bokstein, professeur à l'Institut d'Acier et d'Alliages de Moscou, soient remerciés pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et consacré un peu de leur temps précieux pour le jugement de cette thèse.

Je tiens particulièrement à remercier Mme A. Rolland, professeur à l'Université d'Aix-Marseille III, pour ses précieux conseils et son aide lors des expériences de Spectroscopie d'Electrons Auger et dans l'interprétation des résultats.

Je tiens également à remercier à M. Ch. Girardeaux, Chargé de Recherche au CNRS, qui m'a introduit dans le monde de la Spectroscopie d'Electrons Auger. Sans son soutien, je n'aurais pas pu réaliser les expériences de spectroscopie Auger. A part cela, je voudrais le remercier infiniment de m'avoir assuré de son amitié.

Je ne saurais oublier de remercier M. I.A.Szabó et C. Cserháti, professeurs à l'Université de Debrecen, pour les nombreuses discussions et aides dont j'ai pu profiter pour mener à bien les aspects théoriques et simulations.

J'exprime toute ma reconnaissance à G.A Langer, professeur à l'Université de Debrecen et A. Csik, thésard à l'Université de Debrecen, pour la préparation des échantillons multicouches et bicouches.

Je suis très reconnaissant aux personnes qui ont fait les expériences supplémentaires me permettant de vérifier mes résultats théoriques et « pronostics » de simulations : L. Daróczy (Microscopie Electronique à Transmission, Université de Debrecen) ; M. Menyhárd, A. Sulyok (Profilomètre Auger, Institut de Recherche de Physique Technique et de Sciences des Matériaux à Budapest) ; A. Simon (Retrodifffusion Rutherford, Institut de Recherche Nucléaire à Debrecen).

La réalisation des expériences de spectroscopie Auger a été grandement facilitée par G. Clugnet. Je tiens vivement à le remercier pour sa disponibilité et son apport technique.

Je voudrais associer à ces remerciements Mmes M. Teyssier, M. Decorps et E. Szabadosné pour leur gentillesse et leur aide apportée pour résoudre les problèmes administratifs.

Enfin, je voudrais remercier mes amis thésards et toutes les autres personnes qui ont rendu mes séjours agréables et efficaces en maintenant une bonne ambiance dans mes deux laboratoires.

SOMMAIRE

CHAPITRE I	15	
I.1	DIFFUSION VOLUMIQUE	15
I.1.1	Equations de Fick	15
I.1.2	Aspect atomique de la diffusion en volume	16
I.1.3	Interdiffusion	18
I.1.3.1	FLUX ATOMIQUES	18
I.1.3.2	COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION	19
I.1.3.3	EFFET D'UN IMPORTANT GRADIENT DE CONCENTRATIONS	21
a)	<i>Gradient d'énergie : Modèle de Cahn et Hilliard</i>	21
b)	<i>Interdiffusion à l'échelle atomique : Modèle de Martin</i>	23
I.1.3.4	EFFET DE CONTRAINTES INTERNES	26
a)	<i>Modèles de Cahn</i>	26
b)	<i>Modèle de Stephenson</i>	27
I.1.3.5	EFFETS NON LINEAIRES	30
a)	<i>f_0'' dépend de la concentration</i>	31
b)	<i>Le coefficient de diffusion dépend de la concentration</i>	31
I.2	SEGREGATION SUPERFICIELLE	34
I.2.1	Aspect thermodynamique	34
I.2.2	Aspect cinétique	34
I.2.2.1	APPLICATION DU MODELE DE MARTIN	35
I.3	DIFFUSION INTERGRANULAIRE	35
I.3.1	Modèle de Fisher	35
I.3.2	Régimes de diffusion dans un polycristal	37
I.3.3	Modèle de Hwang-Balluffi	38
CHAPITRE II	45	
II.1	SYSTEMES	45
II.1.1	Système Si-Ge	45
II.1.2	Système Cu-Ni	46
II.1.3	Système Cu-Ag	46
II.2	PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TRAITEMENTS THERMIQUES	47
II.3	TECHNIQUES ANALYTIQUES	49
II.3.1	Diffraction des rayons X aux petits angles	49
II.3.1.1	DESCRIPTION DE LA METHODE	49
II.3.2	Spectroscopie d'Electrons Auger	49
II.3.2.1	DESCRIPTION GENERALE DE LA METHODE	49
II.3.2.2	PROFILOMETRE AUGER	50
II.3.2.3	APPAREIL AUGER TRADITIONEL	51
CHAPITRE III	57	

III.1	VALIDITE DE L'APPROXIMATION CONTINUE DANS DES MULTICOUCHES	57
III.1.1	Aspect théorique	57
III.1.1.1	MODELE CONTINU	57
III.1.1.2	MODELE DISCRET	59
III.1.1.3	CALCUL DES INTENSITES DE DIFFRACTION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES	60
III.1.2	Résultats et discussion	60
III.1.3	Conclusion	68
III.2	CONSEQUENCES DE LA DIFFERENCE ENTRE LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES COMPOSANTS D'UNE MULTICOUCHE SUR SON EVOLUTION THERMIQUE	68
III.2.1	Introduction	68
III.2.1.1	RELAXATION STRUCTURALE ET EFFETS NON LINEAIRES	69
III.2.2	Mise en évidence expérimentale de l'asymétrie des coefficients de diffusion de Si et Ge et conséquences	70
III.2.2.1	RETRODIFFUSION RUTHERFORD	70
III.2.2.2	PROFILOMETRIE AUGER	71
III.2.3	Calculs sur les effets combinés de la nonlinéarité et des contraintes	73
III.2.3.1	PARAMETRES INITIAUX	73
III.2.4	Conclusion	75
III.3	EFFET CONJUGUE DE LA DIFFUSION NONLINEAIRE ET DE LA SEGREGATION SUPERFICIELLE	75
III.3.1	Méthode d'évaluation des cinétiques de dissolution	76
III.3.1.1	EVOLUTION DES PROFILES DE CONCENTRATION DANS UN MODELE DISCRET	76
III.3.1.2	EVOLUTION DES SIGNAUX AUGER	81
III.3.1.3	CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION	83
III.3.2	Résultats	85
III.3.3	Discussion	88
III.3.4	Conclusions	90
CHAPITRE IV		97
IV.1	ASPECT THEORIQUE	97
IV.1.1	Paramètre d'accumulation superficielle	97
IV.2	RESULTATS	99
IV.3	DISCUSSION	101
IV.4	CONCLUSION	103

INTRODUCTION

C'est sans doute la conférence donnée par Richard Feynman le 29 décembre 1959 à la réunion annuelle de la Société de Physique Américaine qui a signé l'acte de naissance des nano-sciences. Feynman y déclara en effet qu'il n'y avait aucune raison fondamentale qui empêchait des manipulations de la matière, contrôlées à l'échelle de l'atome et de la molécule. Vingt et un ans après est construit par Eigler *et al.* [1] le premier objet atome par atome à l'aide du microscope à effet tunnel et ce juste 7000 ans après que Démocrite a postulé le fait que l'atome était la brique fondamentale à la base de tous les objets présents dans notre monde. Ce domaine doit son nom au préfixe nano qui veut dire 10^{-9} de quelque chose. Un nanomètre est donc la 1/1.000.000.000 partie d'un mètre ce qui correspond à 1/50.000 du diamètre d'un cheveu humain ou bien à la place occupée par 3-4 atomes mis bout à bout.

De nombreuses études tant fondamentales qu'appliquées ont vu le jour récemment en sciences des matériaux sur les aspects physiques et technologiques des nanostructures. Des propriétés spécifiques se manifestent aux dimensions nano par des effets de taille quantique dans des domaines aussi différents que la mécanique, la chimie, le magnétisme, l'électricité, l'optique et la biologie. Les applications potentielles couvrent un large domaine allant des composants pour la micro et nano-électronique aux applications biomédicales. Toutes ces applications nécessitent cependant la connaissance de paramètres et de lois physiques valides à l'échelle nanométrique.

Les joints de grains sont en général des courts-circuits de diffusion ; en conséquence la majeure partie du transport de matière s'effectuera par diffusion intergranulaire dans des nanomatériaux où la plupart des atomes sont situés dans des joints de grains et des joints de phases (50% pour une taille de grains de 5nm ; 20% pour une taille de grains de 10 nm). Une question importante est donc apparue lors de l'interprétation des premières mesures de diffusion intergranulaire effectuées dans les matériaux nano-cristallins : Est-ce que les coefficients de diffusion intergranulaires sont identiques dans les matériaux nano et les cristaux classiques ? La réponse à cette question résoudrait un point fondamental concernant la structure des joints dans ces matériaux nouveaux : existe-t-il comme dans les polycristaux une structure de joint bien définie avec un ordre bien établi ou plutôt une structure type liquide gelé ? Dans le chapitre IV nous avons cherché une réponse à ce type de question en comparant l'évolution en température des coefficients de diffusion intergranulaire de l'argent, mesurés dans le cuivre nanostructuré par spectrométrie Auger dans un régime cinétique de type C, et les triples produits mesurés précédemment dans ce système par radio-traceur dans du cuivre polycristallin. Nous verrons d'ailleurs que la comparaison permet aussi d'atteindre l'enthalpie de ségrégation superficielle de l'argent sur le cuivre.

Nous détaillerons dans le chapitre III d'autres problèmes de diffusion dans les matériaux nanostructurés, problèmes qui existent même lorsque le rôle des défauts de structure (dislocations, joints de grains....) peut être négligé. Dans les matériaux amorphes ou dans les films épitaxiés, dans les films minces ou les multicouches où l'on peut ignorer la diffusion le long de courts-circuits, on reste en effet confronté à des difficultés uniquement liées à l'échelle nano. Parmi celles-ci, on peut citer l'approche « milieu continu » généralement utilisée pour la diffusion à longue distance (plusieurs ordres de grandeur supérieurs à la distance inter-atomique). De plus, lors du phénomène


d'interdiffusion à courtes distances, la forme de l'interface peut être différente de celle qui est observée dans des échantillons massifs vu la variation des coefficients de diffusion avec la composition chimique. Enfin, dans ces matériaux, pour des temps de diffusion très courts, quand les gradients de concentration sont très grands, les lois classiques paraboliques qui rendent compte de la diffusion risquent d'être inutilisables ; on observera une évolution plutôt linéaire bien que l'on ne soit pas dans un régime cinétique contrôlé par une réaction chimique. Ces différentes situations seront abordées sur différents couples A/B tant sur le plan modélisation qu'expérimental.

REFERENCES

- 1 D.M. Eigler, E.K. Schweizer, *Nature*, **344**, 524-526 (1990)

Chapitre I

Aspects Théoriques



*Dans ce chapitre nous décrirons
brièvement les phénomènes de diffusion et
de ségrégation*

Chapitre I

ASPECTS THEORIQUES

I.1 DIFFUSION VOLUMIQUE

I.1.1 Equations de Fick

La diffusion des atomes dans les solides est régie par les équations de Fick. La première équation relie le flux de diffusion (\vec{j} : nombre d'atomes à travers une unité de surface par unité de temps) au gradient de concentration (ρ : nombre d'atomes par unité de volume) à l'aide d'un tenseur appelé coefficient de diffusion \hat{D} :

$$\vec{j} = -\hat{D} \text{grad} \rho. \quad (\text{I.1})$$

Cette équation permet de déterminer le coefficient de diffusion dans le cas où le gradient de concentration serait constant dans le temps (régime permanent).

En régime non permanent, le flux de diffusion et la concentration sont fonction du temps et de la position. Afin de pouvoir déterminer le coefficient de diffusion, il est nécessaire de prendre en compte une équation de conservation de la matière. Dans le cas où les particules ne participeraient pas à une réaction (réaction chimique, réaction entre les différents types de sites dans le cristal, etc.), on utilise l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{grad} \vec{j} = 0. \quad (\text{I.2})$$

En combinant les équations (I.1) et (I.2), on obtient la deuxième équation de Fick :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \text{grad}(\hat{D} \text{grad} \rho). \quad (\text{I.3})$$

Dans le cas de cristaux cubiques ou de systèmes isotropes, le tenseur de diffusion se réduit à un scalaire D et la première loi de Fick s'écrit :

$$\vec{j} = -D \text{grad} \rho. \quad (\text{I.4})$$

Si de plus la concentration ne varie que dans la direction x l'équation (I.3) se réduit à :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (\text{I.5})$$

Si enfin on peut supposer que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, l'équation (I.5) s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (\text{I.6})$$

Du point de vue mathématique, l'équation (I.6) est une équation différentielle linéaire du second ordre. Pour la résoudre, il est nécessaire de définir les conditions initiales et les conditions aux limites [1].

I.1.2 Aspect atomique de la diffusion en volume

Considérons un système de particules en mouvement. Les parcours des particules sont représentés par les vecteurs \vec{R} . La projection sur un axe Ox d'un parcours effectué pendant le temps t est notée X et la somme des projections x_i sur Ox des vecteurs de sauts élémentaires notée \bar{r}_i . La valeur moyenne de x_i est:

$$\langle x_i \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N x_i \right]. \quad (\text{I.7})$$

On peut écrire [2,3] en considérant une particule effectuant (en moyenne) n sauts pendant le temps t :

$$\langle X \rangle = n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N x_i \right]. \quad (\text{I.8})$$

De la même façon, le libre parcours moyen s'écrit:

$$\langle X^2 \rangle = n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N x_i^2 + 2 \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (x_i x_j) \right]. \quad (\text{I.9})$$

Si le mouvement des particules se fait au hasard (mouvement brownien ou aléatoire [4,5]), la première équation de Fick est [2] :

$$j_x = - \frac{\langle X^2 \rangle}{2t} \frac{\partial c}{\partial x} = -D_x \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (\text{I.10})$$

si on définit le coefficient de diffusion dans la direction x par la relation :

$$D_x = \frac{\langle X^2 \rangle}{2t}. \quad (\text{I.11})$$

Dans cette formule, en remplaçant le parcours quadratique moyen par son expression (I.9) dans laquelle on ne tient pas compte de la double sommation (les termes du double produit

de cette relation s'annulent en moyenne pour un mouvement aléatoire, car des sauts dans des directions opposées ont la même probabilité), on obtient :

$$D_x = \frac{n}{2t} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N x_i^2 \right] = \frac{\Gamma}{2} \langle x_i^2 \rangle, \quad (\text{I.12})$$

où $\Gamma = n/t$ est la fréquence totale de sauts des atomes. Le coefficient de diffusion Brownien D_x est égal au coefficient d'autodiffusion D_x^* mesuré au moyen d'un traceur au coefficient de corrélation f près $D_x^* = D_x f$ [6]. La présence du facteur de corrélation est due au fait que la migration du marqueur n'est pas toujours complètement aléatoire [7] ; le second terme de l'équation (I.8) (double sommation) ne peut en fait être totalement négligé même pour l'autodiffusion. Le facteur f (≤ 1) ne dépend que de la structure du cristal et du mécanisme de diffusion pour l'autodiffusion. Il est aussi fonction de la température dans tous les autres cas.

Dans un cristal, les atomes se déplacent de site en site. Les positions de ces sites sont parfaitement définies dans la structure. Si à chaque direction s correspond une fréquence Γ_s , et qu'un site a Z sites proches voisins, on peut écrire :

$$\Gamma = \sum_{s=1}^Z \Gamma_s. \quad (\text{I.13})$$

La proportion de sauts s'effectuant dans une direction s étant égale à Γ_s/Γ , on peut écrire :

$$D_x = \frac{\Gamma}{2} \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{s=1}^Z N \frac{\Gamma_s}{\Gamma} x_s^2 = \frac{1}{2} \sum_{s=1}^Z \Gamma_s x_s^2. \quad (\text{I.14})$$

D'après cette expression, dans le cas de la diffusion d'atomes par un mécanisme lacunaire dans un cristal monoatomique, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion suivant Ox quand on connaît le paramètre cristallin.

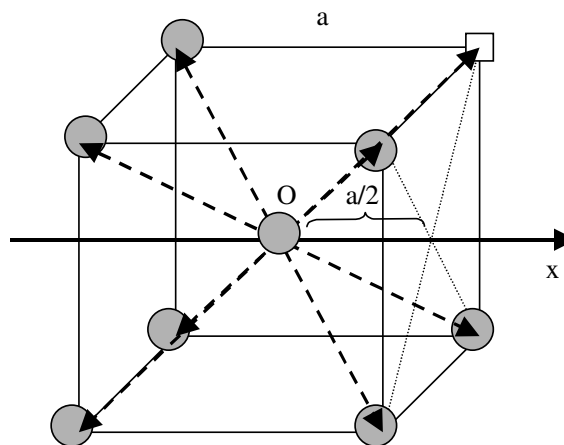


Figure I.1 Sauts élémentaires pour un mécanisme lacunaire dans la structure CC (\square : lacune ; \bullet : atomes).

Dans un cristal isotrope de structure cubique centrée (CC) (ou cubique à faces centrées – CFC), les longueurs et les fréquences de sauts sont les mêmes pour les 8 (CFC : 12)

directions envisageables à partir du centre O [cf. Figure I.1 et Figure I.2]. L'application de la relation (I.14) à la direction Ox permet donc d'écrire pour les deux structures:

$$D_x = \frac{1}{2} 8 \left(\frac{a}{2} \right)^2 \Gamma_s = \Gamma_s a^2. \quad (\text{I.15})$$

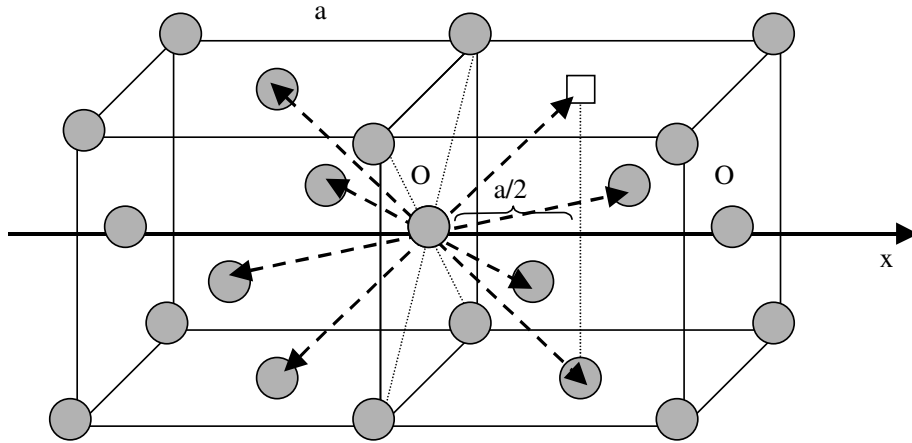


Figure I.2 Sauts élémentaires pour un mécanisme lacunaire dans la structure CFC. Seuls les sauts élémentaires qui possèdent une projection sur l'axe Ox différente de zéro sont marqués par des flèches (□ : lacune ; ● : atomes).

I.1.3 Interdiffusion

I.1.3.1 FLUX ATOMIQUES

D'après la théorie d'Onsager [3,6,8], dans un système binaire A/B, si la seule force motrice est le gradient de potentiel chimique (μ_i), le flux des atomes i (A,B) dans le référentiel lié au réseau peut s'écrire :

$$\vec{j}_i = -L_{ii} \text{grad } \mu_i, \quad (\text{I.16})$$

où L_{ii} est le coefficient d'Onsager (ou coefficient phénoménologique). Le potentiel chimique peut être exprimé de la façon suivante [9] :

$$\mu_i = \mu_0 + kT \ln \gamma_i c_i, \quad (\text{I.17})$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue, c_i la fraction atomique et γ_i le coefficient d'activité thermodynamique. En combinant les équations (I.23) et (I.17) et en utilisant le fait que $\rho_i \partial c_i / \partial \rho_i = c_i$ et $\rho_A + \rho_B = \text{const}$, on obtient :

$$\vec{j}_i = -\frac{kTL_{ii}}{\rho_i} \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right] \text{grad } \rho_i = -\frac{kTL_{ii}}{\rho_i} \Theta \text{grad } \rho_i = -D_i \text{grad } \rho_i, \quad (\text{I.18})$$

où Θ est le facteur thermodynamique et D_i le coefficient de diffusion *intrinsèque* lié au coefficient de diffusion Brownienne [cf. le chapitre I.1.2] D^i par Θ :

$$D_i = \Theta D^i. \quad (\text{I.19})$$

I.1.3.2 COEFFICIENT D'INTERDIFFUSION

Lorsque les deux matériaux constituant un couple de diffusion binaire A/B se mélangent, la vitesse à laquelle s'effectue le mélange dépend de la vitesse de diffusion des deux espèces. Dans un système isolé, on peut définir un coefficient *d'interdiffusion* (ou coefficient de diffusion mutuelle ou encore coefficient de diffusion chimique) qui donne la vitesse de disparition du gradient initial de concentration.

Quand les deux espèces du couple A/B ont des coefficients de diffusion intrinsèque différents, il s'établit un flux net d'atomes à travers chaque plan atomique dans la zone de diffusion. Un excès d'atomes se retrouvera donc d'un côté de l'interface ce qui est équivalent à la création d'un champ de contraintes non uniforme [10] qui contribue aux flux atomiques au travers d'une force motrice ($-\Omega \text{grad } p$, p étant la pression) et qui peut engendrer une déformation plastique par fluage ou glissement de dislocations. Au fur et à mesure qu'elles se développent, les contraintes sont relaxées par fluage [11]. La description d'un processus d'interdiffusion dépend donc du rapport entre le temps de relaxation τ et le temps de diffusion t .

Si $t \gg \tau$ la relaxation des contraintes sera rapide et complète et le gradient de contraintes ne contribuera pas à la force motrice. Cependant, la relaxation des contraintes étant équivalente à un transport convectif dans la zone de diffusion, on aura, dans le cas d'un mécanisme de diffusion lacunaire, une dilatation et une contraction du réseau de part et d'autre de l'interface dans la zone de diffusion, par annihilation et création de lacunes au voisinage des dislocations. D'un point de vue expérimental, s'il n'y a pas de modification des dimensions latérales de l'échantillon, un marqueur introduit à l'interface A/B à la création du couple de diffusion aura migré vers l'une des extrémités de l'échantillon. Cet effet, observé par Kirkendall [12,13] pour la première fois est appelé « effet Kirkendall » (voir Figure I.3).

Dans la mesure où le marqueur identifie un plan atomique donné, le flux \vec{j}_i relatif à l'espèce i (A, B) à travers un plan atomique (dans le référentiel lié au réseau) peut être exprimé en terme de coefficients de diffusion intrinsèque [équation (I.18)]. Si le plan se déplace à la vitesse \vec{v} par rapport aux extrémités du couple de diffusion, le flux de l'espèce par rapport aux extrémités de l'échantillon (dans le référentiel lié au laboratoire) s'écrit :

$$\vec{j}'_i(\vec{r}, t) = \vec{j}_i(\vec{r}, t) + \rho_i(\vec{r}, t)\vec{v}(\vec{r}, t) \quad i = A, B, V \quad (\text{I.20})$$

Dans un système binaire de dimension et densité constantes [le nombre de sites du réseau est conservé [14], *i.e.* $\partial(\rho_A + \rho_B)/\partial t = 0$], on a nécessairement $\vec{j}'_A = -\vec{j}'_B$ et $\partial c_A/\partial x = -\partial c_B/\partial x$. Le flux total d'atomes par rapport aux extrémités de l'échantillon est donc :

$$\vec{j}'_v = -(\vec{j}'_A + \vec{j}'_B) = 0. \quad (\text{I.21})$$

La vitesse de Kirkendall peut alors s'écrire :

$$\bar{v} = \frac{1}{\rho}(D_A - D_B)\text{grad } \rho_A. \quad (\text{I.22})$$

En utilisant les équations (I.4), (I.20) et (I.21) les flux d'atomes A et B s'expriment alors :

$$\bar{j}'_A = -\bar{j}'_B = -\frac{1}{\rho}(\rho_B D_A + \rho_A D_B)\text{grad } \rho_A. \quad (\text{I.23})$$

Il est donc possible de caractériser l'interdiffusion par un seul coefficient de diffusion défini de la manière suivante :

$$\tilde{D} = \frac{1}{\rho}(\rho_B D_A + \rho_A D_B) = c_B D_A + c_A D_B, \quad (\text{I.24})$$

où $c_i = \rho_i/\rho$ ($i = A, B$) est la fraction atomique. L'équation (I.24) est appelée formule de Darken [6].

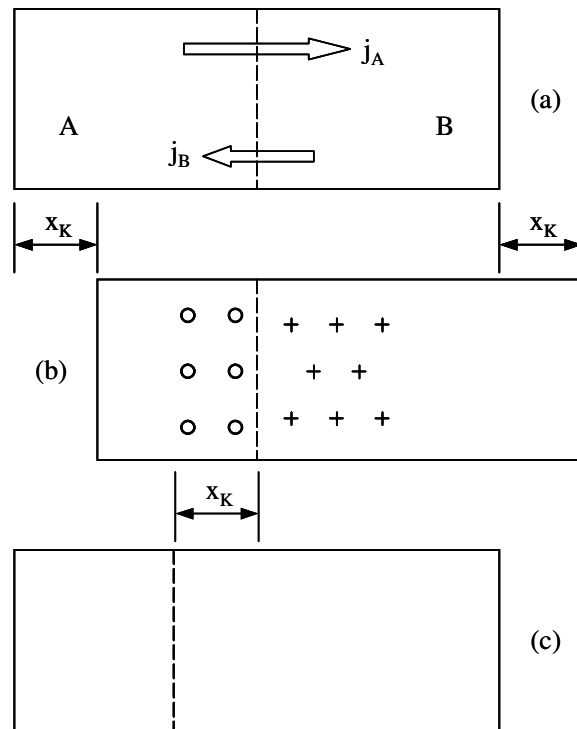


Figure I.3 Déplacement Kirkendal : (a) Les atomes A diffusent vers la droite à travers l'interface où est déposé un marqueur inerte ; Les atomes B diffusent vers la gauche. (b) Si l'espèce A diffuse plus vite que l'espèce B, il y a de plus en plus d'atomes à droite du marqueur. Dans la mesure où le marqueur reste à une position fixe, le cristal augmente de x_K . Les cercles indiquent la région où l'on trouve des porosités liées à un excès de lacunes tandis que les croix indiquent le coté où des plans atomiques sont créés. (c) Si l'on replace le cristal dans l'alignement primitif, tout se passe comme si le marqueur avait migré d'une distance x_K vers la gauche.

Si $t \ll \tau$ (tout en ayant un temps assez long pour créer le gradient de contraintes), il n'y aura pas de relaxation ($\bar{v} = 0$). Un terme additionnel proportionnel au gradient de

contraintes (pression) doit être ajouté à la partie droite de l'équation (I.4) et on peut montrer [15,14] que le processus de mélange est contrôlé par :

$$\tilde{D}_{NP} := \frac{D_A D_B}{c_A D_A + c_B D_B}, \quad (\text{I.25})$$

Dans cette équation, l'indice NP indique que l'on se trouve dans le cas appelé « limite de Nernst-Planck ». Après une période transitoire, le gradient de pression qui s'est développé rend les deux flux égaux; le transport volumique sera déterminé par le coefficient de diffusion intrinsèque le plus faible (courants couplés en série) contrairement à ce qui se passe dans le cas précédent où (limite de Darken) c'est le coefficient de diffusion intrinsèque le plus élevé qui régie le phénomène (couplage parallèle).

I.1.3.3 EFFET D'UN IMPORTANT GRADIENT DE CONCENTRATIONS

La première analyse prenant en compte un important gradient de concentrations a été effectuée par Hillert [16] en 1956. Il a utilisé un modèle de solution solide régulière, ne considérant que des interactions entre plus proches voisins, pour calculer l'énergie libre d'une solution solide cristalline en fonction de la variation de composition dans une dimension. En adoptant une analyse de Becker [17], Hillert a montré que l'excès d'énergie libre locale due au gradient de concentration est proportionnel au carré du gradient. Par conséquent, l'équation (I.6) présentera un terme supplémentaire proportionnel à $\partial^4 \rho / \partial x^4$. En prenant en compte l'existence de plans atomiques discrets et en résolvant numériquement les équations, Hillert a déterminé la distribution d'équilibre [16], puis il a calculé la cinétique du processus [18].

Contrairement à Hillert, Cahn et Hilliard (1958) [19] ont considéré une approximation continue dans laquelle des variations de composition dans trois dimensions peuvent se développer. En exprimant l'énergie libre locale comme une série de Taylor des dérivés de la concentration et en ne tenant compte que de quelques termes, Cahn et Hilliard ont également trouvé que l'énergie libre locale dépend du carré du gradient de composition locale [cf. I.1.3.3 a)]. En outre, Cahn (1961, 1968) [20,21] a écrit l'équation de diffusion continue et il a déterminé ses solutions analytiques pour de petits écarts par rapport à l'état homogène.

En 1969, Cook *et al.* [22,23] ont combiné les deux modèles précédents. Ils ont considéré des variations de composition tridimensionnelles dans un réseau discret sans aucune supposition concernant la thermodynamique de la solution binaire. Ils ont montré que les approximations continue et discrète ne donnent le même résultat que pour $\Lambda > 6d$ où Λ est la longueur d'onde de la variation de composition et d la distance entre deux plans atomiques dans la direction de diffusion.

Récemment (1990), Martin [24] a construit un modèle discret à une dimension [cf. I.1.3.3 b)] dans lequel l'énergie de cohésion et la barrière d'activation pour les échanges interatomiques peuvent être calculées dans le cadre de l'approximation de Bragg-Williams à partir des énergies d'interaction de paires par exemple, en prenant en compte les effets du gradient d'énergie. Il a établi les équations de flux atomiques pour ce modèle cinétique et montré qu'elles conduisent le système vers un équilibre (local) correct.

a) Gradient d'énergie : Modèle de Cahn et Hilliard

Cahn et Hilliard ont supposé que l'énergie libre locale dépende non seulement de la composition locale, mais également de la composition du milieu. Il convient d'exprimer

l'énergie libre locale sous la forme d'une série de Taylor. En négligeant les termes d'ordre supérieur, et en considérant des variations de composition unidimensionnelles, Cahn et Hilliard ont montré que l'énergie libre d'une solution solide contenant des atomes A et B peut être exprimée de la manière suivante [19] :

$$F = \mathcal{A} \int \left[f_0(c) + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] dx, \quad (\text{I.26})$$

où \mathcal{A} est la surface du système perpendiculaire à la direction x , c la fraction atomique des atomes A, $f_0(c)$ l'énergie libre locale par unité de volume dans un système homogène, et κ le coefficient de gradient d'énergie qui est une combinaison des coefficients de Taylor. On remarque que κ peut être calculé à partir d'un modèle de solutions solides régulières et qu'il est proportionnel à l'énergie d'ordre ($\kappa \propto V$) [25].

Dans ce qui suit, nous étudierons l'influence du terme de gradient d'énergie. A cet effet, nous écrirons l'équation de diffusion contenant ce terme. Il est toujours possible de choisir un référentiel dans lequel le flux des atomes B est égal et opposé à celui des atomes A [cf. I.1.3.2]. En utilisant d'une part la mobilité M_i (toujours positive) et l'énergie libre partielle par unité de volume (potentiel chimique par unité de volume, μ_i) des atomes A et B, μ_A et μ_B , au lieu de D_i et ρ_i dans l'équation (I.4), et en supposant d'autre part que $\rho_A = \rho_B = \rho = 1/\Omega$ ($\Omega_A = \Omega_B$) et $M_A = M_B = M$, le flux d'interdiffusion peut s'exprimer par :

$$-\tilde{J} = M \frac{\partial}{\partial x} (\mu_A - \mu_B), \quad (\text{I.27})$$

La quantité $(\mu_A - \mu_B)$ correspond au changement d'énergie libre obtenu en permutant une unité de volume d'atomes A par une unité de volume d'atomes B. Si la densité volumique des atomes est constante, elle est donnée par :

$$\mu_A - \mu_B = \frac{\delta}{\delta c} \left[f_0(c) + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right] = f_0' - 2\kappa \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (\text{I.28})$$

où $f_0' = \partial f_0 / \partial c$. Le flux d'interdiffusion est donc :

$$-\tilde{J} = M f_0'' \frac{\partial c}{\partial x} - 2M\kappa \frac{\partial^3 c}{\partial x^3}, \quad (\text{I.29})$$

où $f_0'' = \partial^2 f_0 / \partial c^2$. En supposant que M , f_0'' et κ sont indépendants de la composition (ce qui est raisonnable pour de petites déviations par rapport à l'état homogène), et après avoir pris la divergence du flux, on obtient l'équation de diffusion linéaire suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{2\tilde{D}}{f_0''} \kappa \frac{\partial^4 c}{\partial x^4}, \quad (\text{I.30})$$

où \tilde{D} est le coefficient d'interdiffusion égal à $M f_0''$. En considérant une modulation de concentration périodique, une solution particulière de l'équation (I.30) est :

$$c - c_0 = \exp \left[-\tilde{D} h^2 \left(1 + \frac{2\kappa h^2}{f_0''} \right) t \right] \cosh x. \quad (\text{I.31})$$

où c_0 est la fraction atomique moyenne du composant A et h ($h=2\pi/\Lambda$, Λ étant la longueur d'onde de la variation de composition) le nombre d'onde de la variation de composition. L'amplitude A de cette onde harmonique peut augmenter ou diminuer en fonction du signe du facteur d'amplification R :

$$\frac{d}{dt}(\ln A) = R = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2\kappa h^2}{f_0''} \right) h^2 = -\tilde{D}_\Lambda h^2. \quad (\text{I.32})$$

En présence d'un important gradient de concentration, il y a donc un coefficient d'interdiffusion effectif \tilde{D}_Λ qui dépend de la longueur de modulation. S'il n'y avait pas d'effet du gradient d'énergie ($\kappa=0$), le coefficient effectif serait indépendant de Λ .

L'équation (I.31) décrit l'évolution d'une seule onde de composition harmonique. Dans les matériaux modulés artificiellement, la variation de composition périodique peut être décrite par la somme de ce type d'ondes. L'avantage de l'équation linéaire (I.30) est que cette somme est aussi une solution dont les composantes peuvent être considérées indépendamment. Les équations (I.30) et (I.32) sont donc très utiles dans l'analyse du comportement des matériaux de composition variable. La linéarité a, en revanche, le désavantage de n'être valable que pour des modulations de faibles amplitudes. Nous remarquerons de plus que, même en considérant κ et f_0'' dans le cadre d'un modèle de solution solide régulière [25], le comportement des matériaux peut être classé en quatre catégories : lorsque $\kappa > 0$ et $f_0'' < 0$, on est dans le cas d'une décomposition spinodale ; quand $\kappa > 0$ et $f_0'' > 0$, on a une séparation de phases ; pour $\kappa < 0$ et $f_0'' > 0$, on a une tendance à l'ordre. Le quatrième cas, $\kappa < 0$ et $f_0'' < 0$, est très invraisemblable dans la réalité et impossible pour une solution régulière où l'on ne prend en compte que les interactions entre plus proches voisins. L'analyse détaillée de ces différents cas peut être trouvée dans la référence [25].

b) Interdiffusion à l'échelle atomique : Modèle de Martin

Dans cette partie, nous n'évoquerons que la diffusion sur un réseau discret unidirectionnel. Le modèle que nous développons est basé sur le travail de Martin [24].

Description statistique

Soient N plans perpendiculaires à l'axe X (Figure I.4) et Ω sites atomiques sur chaque plan. Chaque site a z_l voisins dans le même plan et z_v dans les plans voisins. Par exemple, dans la structure CC [100] $z_l=0$, $z_v=4$ tandis que dans un CFC [111] $z_l=6$, $z_v=3$. Le nombre de coordination est $Z=z_l+2z_v$. On suppose qu'il n'y a pas de lacunes, c'est-à-dire que dans le cas d'un système à deux composants, les atomes A et B occupent tous les $N \times \Omega$ sites atomiques. Soient $\{A_1; \dots; A_i; \dots; A_N\}$ le nombre d'atomes A dans les plans d'ordre 1, ..., i , ..., N et $c_i=A_i/\Omega$ la concentration (plus précisément la *fraction atomique*) de ceux-ci ; $c(x)$ donne le profil de concentration, où $x=(i-1)d$, d étant la distance interatomique le long de l'axe X .

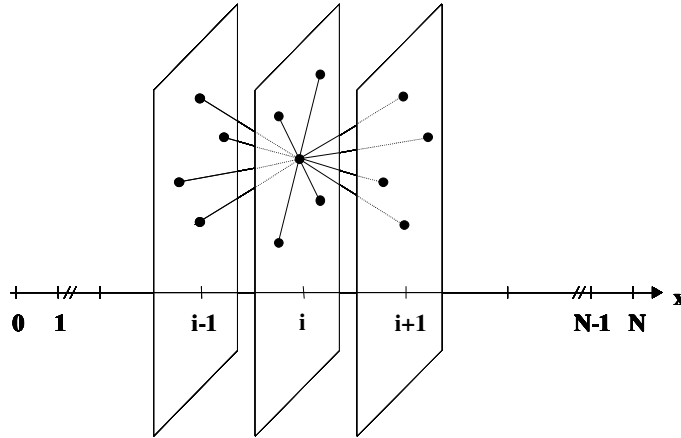


Figure I.4 Un atome situé sur le plan d'ordre i a z_l voisins dans le même plan et z_v sur les plans d'ordre $(i-1)$ et $(i+1)$. Le nombre de coordination est $Z=z_l+2z_v$, il y a Ω sites atomiques sur chaque plan. Le nombre d'atomes A sur le plan d'ordre i est A_i . Sur la figure $z_l=0$, $z_v=4$ et $Z=z_l+2z_v=8$.

On peut créer un vecteur \vec{A} à N dimensions à partir des quantités $\{A_i\}$. De cette manière, il est possible de définir une énergie interne $E(\vec{A})$ pour chaque configuration atomique. En cas d'équilibre, la possibilité d'une configuration donnée est :

$$P(\vec{A}) = \mathcal{Z}^{-1} W(\vec{A}) \exp[-\beta E(\vec{A})], \quad (\text{I.33})$$

où $\beta=1/k_B T$, \mathcal{Z} le facteur de normalisation (fonction de partition), et $W(\vec{A})$ le nombre d'états microscopiques de configuration \vec{A} :

$$\mathcal{Z} = \sum_{\vec{A}} \exp[-\beta E(\vec{A})], \quad (\text{I.34})$$

où la sommation contient toutes les configurations possibles.

L'équation (I.33) peut aussi s'écrire sous la forme suivante :

$$P(\vec{A}) = \mathcal{Z}^{-1} \exp[-\beta \mathcal{F}(\vec{A})], \quad (\text{I.35})$$

où

$$\mathcal{F}(\vec{A}) = E(\vec{A}) - TS(\vec{A}), \quad (\text{I.36})$$

$$S(\vec{A}) = k_B \ln W(\vec{A}). \quad (\text{I.37})$$

$\mathcal{F}(\vec{A})$ et $S(\vec{A})$ sont l'énergie d'Helmholtz et l'entropie de mélange.

D'après l'équation (I.35), la configuration la plus probable est celle qui a l'énergie libre minimale. Il faut donc calculer l'énergie libre du système binaire, puis le minimum de celle-ci à condition que le nombre de particules soit constant (problème de limites).

Pour les plans intérieurs ($i=2, \dots, N-1$), le résultat dans l'approximation de Bragg-Williams, tenant compte des interactions entre plus proches voisins, est :

$$-\frac{2V}{k_B T} [Zc_i + z_v(c_{i+1} + c_{i-1} - 2c_i)] + \ln \frac{c_i}{1-c_i} = \mu \quad (\text{I.38})$$

où $V=V_{AB}-(V_{AA}+V_{BB})/2$ est l'énergie d'ordre et μ le potentiel chimique. A partir de ces équations, il est théoriquement possible de déterminer la configuration d'équilibre, mais ce n'est pas un problème facile. Il faut noter en effet que dans l'équation (I.38), le terme $2V(c_{i+1} + c_{i-1} - 2c_i)$ contient le gradient d'énergie ($2\kappa \partial^2 c / \partial x^2$) [voir équation (I.28)]. Dans son modèle Martin a choisi de construire une procédure permettant non seulement de calculer la configuration d'équilibre mais aussi de suivre les états transitoires.

Description cinétique

Introduisons la fréquence d'échanges (fréquence de sauts) $\Gamma_{i,i+1}$ d'un atome A situé dans le plan d'ordre i avec un atome B situé dans le plan d'ordre $(i+1)$ ainsi que $\Gamma_{i,i-1}$ la fréquence d'échanges d'un atome A situé dans le plan d'ordre i avec un atome B situé dans le plan d'ordre $(i-1)$. La variation de concentration dans le plan d'ordre i est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{dc_i}{dt} = J_{i-1,i} - J_{i,i+1} \quad (\text{I.39})$$

où $J_{i,i+1}$ est le flux net [24] (le flux atomique est $j_{i,i+1} = J_{i,i+1}/A$ où A est la surface de l'échantillon perpendiculaire à la direction de diffusion) d'atomes A entre les plans d'ordre i et $(i+1)$:

$$j_{i,i+1} = z_v \left[c_i (1 - c_{i+1}) \Gamma_{i,i+1} - c_{i+1} (1 - c_i) \Gamma_{i+1,i} \right]. \quad (\text{I.40})$$

Pour $J_{i-1,i}$ une expression similaire peut être écrite. c_i est la possibilité qu'a un atome A d'occuper un site atomique sur le plan d'ordre i , et $z_v(1-c_{i+1})$ celle qu'a un atome B de se trouver sur un site atomique dans le plan d'ordre $(i+1)$. Ainsi l'équation (I.39) peut s'exprimer par :

$$\frac{dc_i}{dt} = -z_v \left[c_i (1 - c_{i-1}) \Gamma_{i,i-1} - (1 - c_i) c_{i-1} \Gamma_{i-1,i} + c_i (1 - c_{i+1}) \Gamma_{i,i+1} - (1 - c_i) c_{i+1} \Gamma_{i+1,i} \right]. \quad (\text{I.41})$$

La condition d'équilibre quasi-stationnaire liée à l'équation (I.41) est:

$$\frac{c_i (1 - c_{i+1})}{c_{i+1} (1 - c_i)} = \frac{\Gamma_{i+1,i}}{\Gamma_{i,i+1}}. \quad (\text{I.42})$$

Les états d'équilibre donnés par les équations (I.41) et (I.38) ne sont identiques que dans le cas où les équations (I.38) et (I.42) fixent les mêmes conditions. S'il existe une solution de fréquences de sauts qui satisfasse ces critères, il est également possible de trouver l'état d'équilibre donné par les équations (I.38), ainsi que les distributions de concentration transitoire.

Martin [24] a montré qu'il existe des choix adéquats pour la fréquence de sauts. En supposant une variation de type Arrhénius pour la fréquence de sauts :

$$\Gamma_{i,i+1} = \nu \exp\left(-\frac{E_{i,i+1}}{k_B T}\right), \quad (\text{I.43})$$

où ν correspond à la fréquence d'essais et $E_{i,i+1}$ est la barrière d'activation de diffusion, le choix exprimé dans (I.44) [26] par exemple satisfait la condition indiquée dans (I.42) :

$$\begin{aligned} E_{i,i+1} = E^0 & - [z_v(c_i + c_{i+2}) + z_l c_{i+1}](V_{AB} - V_{BB}) \\ & + [z_v(c_{i-1} + c_{i+1}) + z_l c_i](V_{AB} - V_{AA}) \\ & - Z(V_{AB} + V_{BB}) \quad i = 2, \dots, N-1 \end{aligned} \quad (\text{I.44})$$

I.1.3.4 EFFET DE CONTRAINTES INTERNES

La déformation produite par diffusion peut être due à trois effets [27] : i) les tailles et/ou ii) la différence de diffusivité des atomes et/ou iii) une réaction entre les composants. Quand bien même il n'y a pas de réaction pendant le processus de diffusion, dans la plupart des cas réels, la différence de taille ou/et de diffusivité existent. Par conséquent, il y a un courant résultant de lacunes qui cause une déformation et une variation de volume. Dans cette partie, nous détaillerons ce phénomène.

a) Modèles de Cahn

Le premier traitement de l'effet de contraintes internes sur l'énergie libre d'une solution solide à composition variable a été effectué par Cahn (1961) [20]. Il a considéré un solide isotrope, tridimensionnel avec des champs de contraintes élastiques à courte distance, dans lequel il n'y a pas de dislocations pouvant jouer le rôle de source/puits de défauts ; ces derniers ne peuvent être créés et annihilés qu'à la surface. De plus, les contraintes n'apparaîtront lors de la diffusion que si le volume molaire est fonction de la composition. Ne prenant en compte que de petites variations de composition, Cahn a obtenu pour l'énergie libre du système :

$$F = \mathcal{A} \int \left[f_0(c) + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 + \frac{\eta^2 E}{1-\nu} (c - c_0)^2 \right] dx, \quad (\text{I.45})$$

où $\eta = (1/a)(da/dc)$, a est le paramètre de maille, E et ν les modules d'Young et de Poisson et c_0 la fraction atomique moyenne de l'un des deux composants. A partir de cette expression, de façon similaire à la procédure détaillée dans le chapitre I.1.3.3a), il est possible de déterminer le facteur d'amplification :

$$R = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2\kappa h^2}{f_0''} + \frac{2\eta^2 E}{f_0''(1-\nu)} \right) h^2. \quad (\text{I.46})$$

Dans la suite, Cahn (1962) [21] a étendu son modèle continu au cas des cristaux cubiques, dans lesquels la déformation élastique est anisotrope. Il a montré que dans ce cas le facteur d'amplification est :

$$R = -\tilde{D} \left(1 + \frac{2\kappa h^2}{f_0''} + \frac{2\eta^2}{f_0''} Y_{\langle UVW \rangle} \right) h^2, \quad (\text{I.47})$$

où le module $Y_{\langle UVW \rangle}$ est la fonction du vecteur d'onde de la variation de composition.

Dans un matériau isotrope, la valeur de $Y_{\langle UVW \rangle}$ est égale à $E/(1-\nu)$ [cf. l'équation (I.46)].

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I.1.3.3, le modèle continu devient imprécis quand la longueur d'onde de la variation de composition et les distances atomiques sont comparables. Dès lors, à ces échelles, nous devons utiliser un modèle discret. Cook et De Fontaine (1969, 1971) [28,29] ont utilisé le modèle microscopique de l'élasticité construit par Born et Huang (1954) pour déterminer l'énergie libre élastique. Contrairement au modèle continu, ils ont trouvé que l'excès d'énergie libre, dans le cas d'une variation harmonique de composition, dépend non seulement de son vecteur d'onde, mais aussi de sa valeur absolue. On doit donc remplacer $Y_{\langle UVW \rangle}$ dans l'équation (I.47) par un module effectif dépendant de la longueur d'onde $M_{\langle UVW \rangle}$.

Speapen (1996) [30] a montré que dans le cas où la contrainte intervient, la diffusion peut être caractérisée par un coefficient effectif, comme dans le cas du coefficient de diffusion [cf. dans l'équation (I.32) \tilde{D}_Λ]. Par exemple, pour un système idéal ($\kappa = 0$) :

$$\tilde{D}_{eff} = -\tilde{D} \left[1 + \frac{2\eta^2 E}{f_0''(1-\nu)} \left(1 - \frac{A_0}{A} \right) \right], \quad (\text{I.48})$$

où A_0 est l'amplitude initiale de l'onde. Comme le montre l'expression (I.48), \tilde{D}_{eff} dépend du temps [$A = A(t)$]; il diminue continuellement avec le temps. Il devient nul quand l'augmentation de l'énergie de contrainte peut arrêter la diffusion. A ce moment-là, A/A_0 atteint sa valeur terminale : $[1 + f_0''(1-\nu)/2\eta^2 E]^{-1}$. L'expression (I.48) montre donc clairement que ce modèle ne contient pas l'effet de relaxation de contrainte.

b) Modèle de Stephenson

Stephenson a présenté une théorie générale de l'effet des contraintes et de la déformation pendant l'interdiffusion; elle unifie l'analyse de l'effet Kirkendall due à Darken, et le traitement plus récent de l'interaction entre contrainte et déformation proposé par Cahn *et al.* [20,31,32,33,34].

L'idée présentée ci-dessous, est cependant plutôt basée sur le travail de Daruka *et al.* (1996) [35] que sur le travail de Stephenson (1988) [10].

Transport de matière

Selon la théorie classique de Darken, l'équation de continuité concernant un composant d'ordre i dans le référentiel lié au laboratoire est :

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \text{div} (\vec{j}_i + \rho_i \vec{v}) = 0 \quad (\text{I.49})$$

où ρ_i est la densité volumique, \vec{v} la vitesse de Kirkendall due au transport convectif et \vec{j}_i le flux dans le référentiel lié au réseau. D'après sa définition, la dérivée substantielle

$D\rho_i/Dt$ donne la vitesse de variation de ρ_i dans le site en mouvement. Elle s'exprime en fonction des dérivées partielles par :

$$\frac{D\rho_i}{Dt} = \frac{\partial\rho_i}{\partial t} + \vec{v}\text{grad}\rho_i. \quad (\text{I.50})$$

A partir des équations (I.49) et (I.50) on peut facilement obtenir la formule suivante :

$$\frac{D\rho_i}{Dt} + \text{div}\vec{j}_i + \rho_i \text{div}\vec{v} = 0. \quad (\text{I.51})$$

D'après Stephenson [10], dans le cas d'un champ isotrope de contraintes, le potentiel de diffusion (potentiel chimique généralisé) est égal à la somme du potentiel chimique dans un système sans contrainte (μ_i^{SF}) et de celle du produit $p\Omega_i$, où p et Ω_i sont la pression et le volume atomique :

$$\mu_i = \mu_i^{SF} + p\Omega_i. \quad (\text{I.52})$$

Notons que l'équation (I.52) n'est utilisable que dans le cas où le nombre et l'efficacité des sources et des puits sont suffisamment grands pour assurer l'équilibre local des défauts à n'importe quel moment (hypothèse de l'équilibre local).

Le système d'équations est complet si on donne les expressions concernant les flux :

$$\vec{j}_i = -M_i\rho_i\nabla(\mu_i^{SF} + \Omega_i p), \quad (\text{I.53})$$

où M_i est la mobilité. Formellement, le flux peut être également écrit de la façon suivante :

$$\vec{j}_i = -D_i\text{grad}\rho_i - L_i\rho_i\text{grad}p, \quad i = 1,2 \quad (\text{I.54})$$

où D_i sont les coefficients de diffusion intrinsèque et L_i les coefficients croisés. La relation entre le facteur thermodynamique (Θ) et le potentiel chimique s'écrit :

$$RT\Theta\nabla c = c\nabla\mu_1^{SF} = -(1-c)\nabla\mu_2^{SF}, \quad (\text{I.55})$$

où $c = \rho_1/\rho$ ($1-c = \rho_2/\rho$) est la fraction atomique et $\rho = 1/\Omega$ la densité moyenne de la solution solide. En comparant les équations (I.53) et (I.55) et en utilisant la loi de Vegard

$$\Omega_1\rho_1 + \Omega_2\rho_2 = 1, \quad (\text{I.56})$$

on obtient une relation entre la mobilité et le coefficient de diffusion intrinsèque :

$$D_i = M_i RT\Theta, \quad (\text{I.57})$$

où R est la constante molaire des gaz parfaits, T la température absolue. En outre, à partir des équations (I.54) et (I.53) et (I.57) on obtient :

$$L_i = M_i\Omega_i = D_i\Omega_i/RT\Theta, \quad (\text{I.58})$$

Contraintes et déformations

Le tenseur de déformation totale s'exprime par la somme des tenseurs de déformation élastique, plastique et sans contrainte [10], c'est-à-dire :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^T = \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^E + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^P + \boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^{SF}, \quad (\text{I.59})$$

la déformation sans contrainte est reliée au transport volumique et on suppose qu'elle est isotrope, c'est-à-dire que sur la longueur qui nous intéresse, il y a une distribution dense et isotrope des sources et des puits. La vitesse de changement de la déformation sans contrainte peut être donnée par l'expression :

$$\frac{D\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^{SF}}{Dt} = -\frac{1}{3}(\Omega_1 \operatorname{div} \vec{j}_1 + \Omega_2 \operatorname{div} \vec{j}_2), \quad (\text{I.60})$$

où $e^{SF} = \operatorname{trace}(\boldsymbol{\varepsilon}^{SF}/3)$ [10].

Si la contrainte se développe, elle peut être relaxée par fluage. La déformation macroscopique résultante relaxe le niveau de contrainte sans changement de volume total. Par conséquent, on peut utiliser le modèle de fluage visqueux (Liquide de Newton; voir aussi l'équation (24) dans [10]) :

$$\frac{D\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^P}{Dt} = \frac{1}{\eta}(\boldsymbol{\sigma}_{ij} - \boldsymbol{\sigma}_{ij} \delta_{ij} / 3), \quad (\text{I.61})$$

où η est la viscosité.

La contrainte peut aussi être relaxée par glissement de dislocations si sa valeur dépasse celle de la contrainte de cisaillement critique. En utilisant le modèle de liquide de Tresca, cet effet peut être pris en compte par l'introduction d'une contrainte de rupture critique; la valeur de la contrainte de cisaillement ne peut pas dépasser ce niveau.

La contrainte interne peut être aussi reliée à la déformation élastique. Selon la loi de Hook :

$$\boldsymbol{\sigma}_{ij} = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \left[(1-2\nu)\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^E + \nu \boldsymbol{\varepsilon}_{kk}^E \boldsymbol{\delta}_{ij} \right] \quad (\text{I.62a})$$

ou

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^E = \frac{1}{E} \left[(1+\nu)\boldsymbol{\sigma}_{ij} - \nu \boldsymbol{\sigma}_{kk} \boldsymbol{\delta}_{ij} \right] \quad (\text{I.62b})$$

où E et ν sont les modules d'Young et de Poisson.

Il faut mentionner qu'il y a une relation entre \vec{v} et le taux de déformation :

$$\frac{D\boldsymbol{\varepsilon}_{ij}^T}{Dt} = \frac{1}{3} \operatorname{div} \vec{v}, \quad (\text{I.63})$$

où $e^T = \operatorname{trace}(\boldsymbol{\varepsilon}^T/3)$ et $e^P = 0$. De plus, pour les cas isotropes, l'équation (I.62b) s'écrit sous la forme suivante :

$$e^E = -\frac{1-2\nu}{E} p \quad (\text{I.64})$$

et

$$\text{div} \vec{v} = -(\Omega_1 \text{div} \vec{j}_1 + \Omega_2 \text{div} \vec{j}_2) - \frac{3(1-2\nu)}{E} \frac{Dp}{Dt}. \quad (\text{I.65})$$

Ainsi à partir des équations (I.51) et (I.65) on peut écrire l'équation de continuité sous la forme suivante :

$$\frac{D\rho_1}{Dt} = \Omega_2 (\rho_1 \text{div} \vec{j}_2 - \rho_2 \text{div} \vec{j}_1) + \rho_1 \frac{3(1-2\nu)}{E} \frac{Dp}{Dt}, \quad (\text{I.66})$$

en utilisant la loi de Vegard [équation (I.56)].

La distribution de contraintes sera gouvernée par la condition d'équilibre mécanique local [10] :

$$\text{div} \sigma = 0, \quad (\text{I.67})$$

et par les conditions aux limites et de liaisons. La forme finale des équations couplées au système et leurs solutions peuvent être différentes pour des conditions aux limites différentes.

Par exemple, Stephenson (1993) [36], dans le cas d'un système amorphe, isotrope, unidimensionnel, a obtenu les équations suivantes :

$$\frac{Dp}{Dt} = -\frac{2E}{9(1-\nu)} \left[\sum_{i=1}^2 (\Omega_i \nabla j_i) + \frac{3}{4\eta} p \right], \quad (\text{I.68})$$

$$\nabla v = -\sum_{i=1}^2 (\Omega_i \nabla j_i) - \frac{3(1-2\nu)}{E} \frac{Dp}{Dt}, \quad (\text{I.69})$$

$$\frac{Dc}{Dt} = -\frac{1}{\rho} [(1-c)\nabla j_1 - c\nabla j_2]. \quad (\text{I.70})$$

Nous remarquerons que les équations (I.66) et (I.70) sont équivalentes en considérant que $c = \rho_1/\rho$ et :

$$\frac{Dc}{Dt} = \frac{1}{\rho} \frac{D\rho_1}{Dt} - \frac{\rho_1}{\rho^2} \frac{D\rho}{Dt}. \quad (\text{I.71})$$

Les équations (I.70) et (I.68) déterminent les évolutions de la concentration et de la contrainte en fonction du temps. Le système d'équations étant fortement couplé et contenant des équations non linéaires, il est impossible de le résoudre analytiquement. Il ne peut être résolu que numériquement. En linéarisant les équations, la résolution analytique est possible [10].

I.1.3.5 EFFETS NON LINEAIRES

Dans les paragraphes précédents, nous avons utilisé des équations linéarisées pour décrire le phénomène d'interdiffusion. Dans ce cas, les composantes de Fourier d'un profil de concentration sont indépendantes, et leur évolution en fonction du temps peut être

décrite par le facteur d'amplification R . Cela implique que les paramètres M, f_0'', κ ainsi que ceux caractérisant l'effet de contrainte $\eta, Y_{\langle UVW \rangle}$ soient indépendants de la concentration. Il est évident que ces suppositions ne sont pas justifiées dans le cas de compositions variables impliquant des amplitudes importantes, telles que celles qui existent lors du phénomène de décomposition spinodale ou au début du traitement thermique de multicouches artificielles. Une analyse non linéaire est donc nécessaire.

Considérons un système spinodal initialement homogène. Le début de la réaction peut être décrit de façon satisfaisante par une analyse linéaire, en utilisant la concentration moyenne des différents paramètres. Si l'on garde cette valeur moyenne pour décrire la suite du phénomène, on aura une croissance exponentielle des fluctuations. En réalité, celles-ci ralentissent au cours du temps principalement parce que le paramètre f_0'' n'est pas constant surtout quand on se rapproche de la décomposition totale.

a) f_0'' dépend de la concentration

La première possibilité est de résoudre le problème en considérant que le paramètre f_0'' dépend de la concentration.

L'un des premiers traitements de diffusion non linéaire dans des matériaux à composition variable a été proposé par Hillert (1956, 1961) [16,18]. Il a supposé un système présentant une variation de composition unidimensionnelle, dans lequel il a calculé l'énergie libre à partir d'un modèle de solution solide régulière ne considérant que des interactions entre plus proches voisins sans hypothèses restrictives pour f_0'' . En revanche, il n'a pas considéré l'effet de contraintes et il a supposé constants les paramètres $M/c(1-c)$ et κ . Sa modélisation numérique a démontré que la croissance des fluctuations ralentit en se rapprochant de la composition d'équilibre et que des *états stationnaires* devraient s'établir pour un temps infini. Il a aussi montré que pour une longueur d'onde donnée, les états stationnaires correspondent à des configurations d'énergie libre du système minimales.

Tsakalakos (1977) [37] a dérivé des formules analytiques pour décrire l'état stationnaire, qui sont en très bon accord avec les solutions numériques de Hillert.

Cahn (1961) [20] a pour sa part considéré des variations de longueur d'onde unique dans la direction $\langle 100 \rangle$ pour un système tridimensionnel. Il a montré qu'après l'état initial, des harmoniques de l'onde initiale apparaissent et que les harmoniques impaires conduisent à une quadrature des modulations.

L'évolution démontrée par Hillert est correcte pour des variations de composition unidirectionnelles telles que celles observées dans des structures modulées artificiellement. Etant donné l'hypothèse d'une onde initiale unique, l'approche développée par Cahn n'est, elle aussi sans doute, appropriée que dans ce cas.

b) Le coefficient de diffusion dépend de la concentration

La deuxième possibilité pour résoudre le problème est de considérer une influence de la concentration sur le coefficient mobilité/diffusion.

De Fontaine (1967) [38] a envisagé cette possibilité dans le cadre de l'évolution d'un système modulé en concentration dans une direction avec un gradient d'énergie κ supposé nul et un coefficient d'interdiffusion fonction quadratique de la composition. La Figure I.5 montre l'évolution des trois premières composantes de Fourier pour une structure multicouches Ag-Au. L'effet de la non linéarité est faible sur la première composante qui décroît pratiquement exponentiellement ; Il est en revanche important sur les deuxième et troisième composantes. Le point le plus important est l'apparition de la seconde

composante qui n'est pas présente au début du profil rectangulaire. Ceci dénote une évolution asymétrique du profil de composition due à une diffusion plus rapide dans la région riche en or. Tsakalakos [37] a donné une solution analytique approximative de cette équation de diffusion non linéaire qui est en très bon accord avec les résultats numériques de De Fontaine.

Quelques années après les travaux de De Fontaine, Menon et De Fontaine (1992) [39] ont prévu, à partir des solutions numériques de l'équation de diffusion faisant intervenir une dépendance quadratique du coefficient de diffusion en fonction de la concentration, que « la n ème amplitude dans le spectre de Fourier de la solution prenant en compte l'effet non linéaire change de signe $(n-1)$ fois avant de présenter une décroissance exponentielle avec le temps ». Un tel devenir est observé dans la Figure I.6 pour le système Ag-Au.

Pour terminer, il faut signaler que De Fontaine [38] et Hilliard [40] (1970) ont enfin pris en compte la variation de l'ensemble des deux paramètres avec la composition pour le système Al-Zn. Ils ont décrit la variation de l'énergie libre en fonction de la composition par un polynôme de degré quatre et celle du coefficient d'interdiffusion par une fonction quadratique. Les résultats obtenus par la solution numérique de l'équation de diffusion non linéaire pour l'alliage Al-22,5at% Zn sont reportés sur la Figure I.7 qui montre le développement d'une structure régulière.

Les termes de degrés les plus élevés dans l'expression de l'énergie libre d'une solution non homogène induisent des modifications de la variation du coefficient d'interdiffusion \tilde{D}_Λ en fonction de la longueur d'onde (cf. équations (I.32), (I.45) et (I.47) [41])

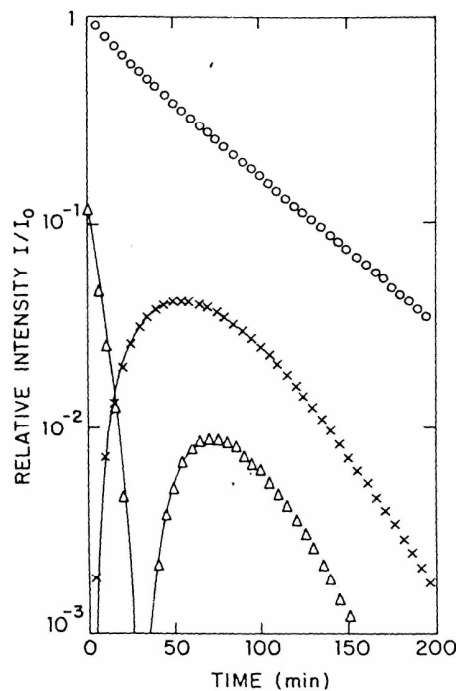


Figure I.5 Intensités des composantes de Fourier du premier (O), du second (x) et du troisième (Δ) ordre pour une structure multicouche Ag-Au gouvernée par une équation de diffusion non linéaire. [38]

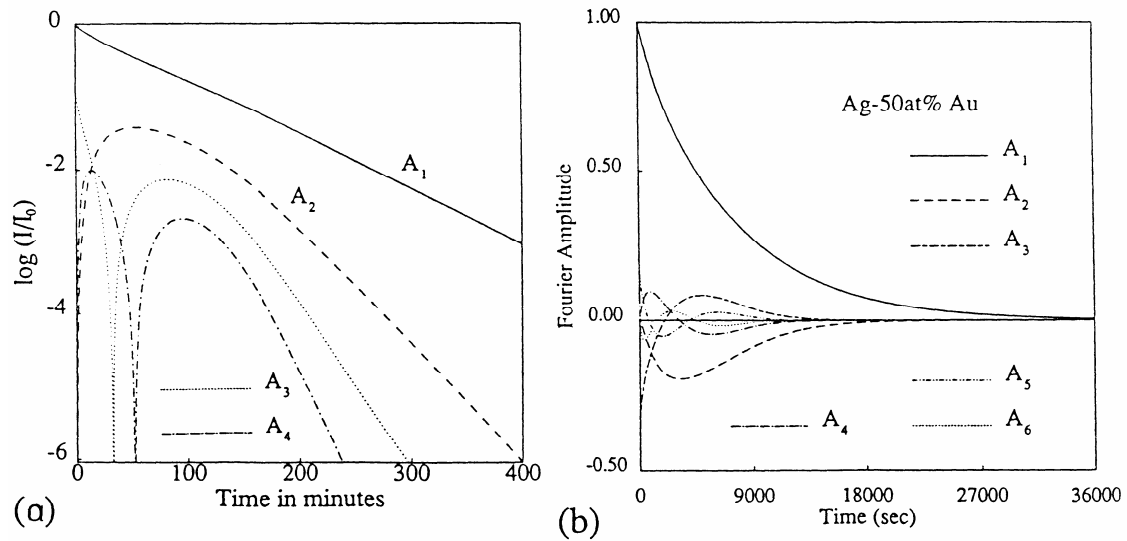


Figure I.6 (a) Logarithme des intensités normalisées en fonction du temps (les quatre premiers ordres) pour le système Ag-50at% Au. (b) Six premiers harmoniques en fonction du temps. [I_0 et A_0 sont l'intensité et l'amplitude du premier ordre initial] [39]

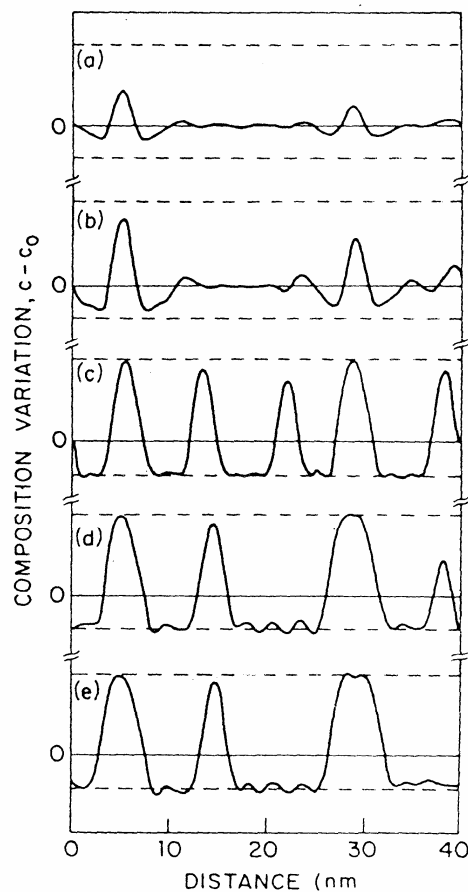


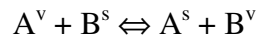
Figure I.7 Evolution du profil de composition en fonction du temps dans un alliage Al-22.5%Zn à 100°C. (a) 10, (b) 13.3, (c) 60, (d) 400 et (e) 416 min. Les lignes discontinues horizontales désignent la composition d'équilibre [38,40].

I.2 SEGREGATION SUPERFICIELLE

I.2.1 Aspect thermodynamique

Dans un alliage binaire, la composition chimique au voisinage de la surface peut être différente de celle du volume. Bien que ce phénomène, appelé ségrégation superficielle, ait été abordé dès la fin du XIX^{ème} siècle par J.W. Gibbs [42], son traitement complet par la thermodynamique statistique s'avère complexe et le problème reste toujours d'actualité tant sur le plan expérimental que sur le plan modélisation [43].

Dans le formalisme de Gibbs, l'interface est considérée comme un plan d'épaisseur nulle séparant deux phases homogènes. Théoriquement, la ségrégation doit affecter les propriétés sur plusieurs plans atomiques. Néanmoins, le modèle le plus utilisé est celui dit de la monocouche [44]. La surface y est assimilée à une phase bidimensionnelle homogène de même structure que le volume. La ségrégation d'un élément se traduit par une substitution atome par atome entre les deux phases. L'équilibre de ségrégation en surface dans un système binaire AB correspond donc à la relation suivante :



où les exposants s et v correspondent respectivement à la surface et au volume.

A partir des potentiels chimiques de A (μ_A) et B (μ_B), en surface et en volume, et en égalant les potentiels en surface et en volume, on obtient la relation

$$\frac{c_A^s}{1-c_A^s} = \frac{c_A^v}{1-c_A^v} \exp\left[-\frac{\Delta H}{RT}\right], \quad (I.72)$$

où c^i ($i = s, v$) sont les fractions atomiques superficielles et volumiques des atomes A et B et ΔH l'enthalpie de ségrégation. Formellement, l'enthalpie ΔH peut être divisée en trois termes :

$$\Delta H = \Delta H_{tens} + \Delta H_{chim} + \Delta H_{taille}. \quad (I.73)$$

Le premier terme représente l'effet de tension superficielle (ΔH_{tens}) qui tend à faire ségréger l'élément ayant la plus faible tension de surface [42]. Le deuxième terme correspond à l'effet chimique (ΔH_{chim}) qui rend compte de la nature et du nombre d'interactions entre atomes à la surface [42]. Le dernier terme prend en compte une énergie élastique de relaxation [45, 46]. L'effet de taille est généralement négligeable par rapport aux deux autres termes. Cependant, si le signe de ces deux termes est différent, ils peuvent se compenser et l'effet de taille peut être prépondérant.

La modélisation de la ségrégation au moyen d'un modèle « monocouche » ne peut pas être toujours utilisée. Si, par exemple, la ségrégation affecte plus d'une couche atomique, un modèle multicouche doit être pris en considération. Différentes approches des termes énergétiques intervenant dans l'expression de ΔH ont alors été proposées. Elles sont basées sur des interactions de paires [47,48,49] ou, dans les métaux nobles et les métaux de transition, sur la structure électronique: Modèle TBIM (Tight Binding Ising Model) [50].

I.2.2 Aspect cinétique

En pratique, la détermination de données d'équilibre est difficile car il faut attendre la réalisation de compositions d'équilibre.

Cependant, l'utilisation du principe « d'équilibre local » [51,52] permet d'obtenir ces données à partir d'études cinétiques. Pendant une cinétique de ségrégation, il faut prendre en compte l'ensemble de deux phénomènes : l'échange des atomes au voisinage de la surface, et la diffusion volumique dans le volume.

La plupart des modèles décrivant les aspects cinétiques du processus de ségrégation (par exemple [53,54]) sont basés sur une conception simplifiée où seule la couche superficielle (terminale, première) est distincte du volume (modèle de la monocouche). L'approche multicouche est cependant plus appropriée. Le point de départ de ce type de modèles est le modèle d'Ising, ne considérant que des interactions entre plus proches voisins et l'approximation de Bragg-Williams [55]. Récemment, Cserhádi *et al.* ont modifié le modèle de diffusion de Martin [cf. I.1.3.3b)] pour calculer dans ce cadre des cinétiques de ségrégation superficielle dans des alliages ordonnés [26].

I.2.2.1 APPLICATION DU MODELE DE MARTIN

Cserhádi *et al.* [26] ont explicité les expressions des différents potentiels chimiques et de la barrière d'activation de diffusion pour les plans terminaux dans le cadre du modèle de Martin. Pour $i = 1$, ils obtiennent :

$$-\frac{2V}{k_B T} \left[Zc_1 + z_v \left(\frac{P}{2V} + c_2 - 2c_1 \right) \right] + \ln \frac{c_1}{1-c_1} = \mu \quad (\text{I.74})$$

où $P = (V_{AA} - V_{BB})/2 + V$ ainsi que

$$E_{1,2} = E^0 - [z_v(c_1 + c_3) + z_l c_2](V_{AB} - V_{BB}) + [z_v c_2 + z_l c_1](V_{AB} - V_{AA}) - ZV_{BB} - (z_l + z_v)V_{AB} \quad (\text{I.75})$$

Pour le plan ($i = N$), des expressions similaires peuvent être écrites. Des interactions de paires ont été utilisées dans [26] mais il existe dans la littérature d'autres modèles plus complets tenant compte par exemple de la relaxation structurale, de l'effet de taille, de la structure électronique, etc., qui permettent une meilleure description d'un point de vue énergétique. C'est par exemple le cas du modèle de l'atome entouré [56] ou du KTBIM (Kinetic Tight Binding Ising Model) [57].

I.3 DIFFUSION INTERGRANULAIRE

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes intéressés qu'à des matériaux amorphes ou monocristallins. Dans ces systèmes, le transport de matière s'effectue uniquement par diffusion volumique. Dans les matériaux polycristallins, les joints de grains sont en général des courts circuits de diffusion. En conséquence, la majeure partie du transport de matière s'effectue par diffusion intergranulaire.

I.3.1 Modèle de Fisher

Comme le montre la Figure I.8, les joints de grains d'épaisseur δ sont perpendiculaires à la surface où est déposée la source de diffusion. Ils sont considérés comme un milieu isotrope, semi-infini, uniforme, ayant une diffusivité élevée par rapport au volume [58,59]. Dans ce cadre, et en considérant le régime diffusionnel où il existe aussi une diffusion volumique (régime B), le modèle de Fisher est basé sur les hypothèses suivantes :

1. Les coefficients de diffusion volumique D_v et intergranulaire D_j sont isotropes, indépendants de la concentration, de la position et du temps.
2. La concentration et le flux de l'élément diffusant sont continus à l'interface joint/volume.
3. L'épaisseur du joint de grains est tellement petite que la variation de concentration de l'élément diffusant dans le joint est négligeable dans la direction y .

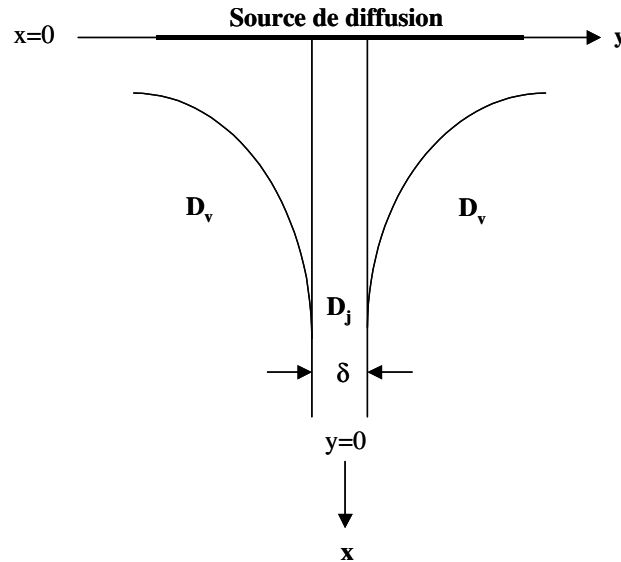


Figure I.8 Illustration du modèle de Fisher

En appliquant la seconde équation de Fick, avec ces hypothèses, les équations de diffusion intergranulaire s'écrivent :

$$\frac{\partial c_v}{\partial t} = D_v \left(\frac{\partial^2 c_v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_v}{\partial y^2} \right) \text{ pour } |y| \geq \frac{\delta}{2}$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial x^2} + \frac{2D_v}{\delta} \frac{\partial c_v}{\partial y} \Big|_{|y|=\frac{\delta}{2}}, \tag{I.76}$$

où c_v et c_j sont les concentrations de l'élément diffusant respectivement dans le volume et le joint et, t le temps.

Dans la littérature, il est possible de trouver plusieurs solutions exactes des équations (I.76). Par exemple, Suzuoka [60,61] a résolu le problème dans le cas d'un dépôt infiniment mince. La solution de Whipple [62] s'applique quand la concentration est maintenue constante à la surface de l'échantillon. Le Claire a établi des relations simples entre δD_j , D_v , t et la pente de la courbe de pénétration expérimentale [58,7]. Ce sont ses formules qui sont généralement utilisées pour interpréter les courbes de pénétration expérimentales. En traçant le logarithme de la concentration en fonction de $x^{6/5}$, on obtient une droite dont la pente permet de déterminer δD_j .

Cependant, les solutions des équations (I.76) décrivent la diffusion dans un bicristal. Levine et MacCallum ont traité le cas le plus général relatif à l'autodiffusion

intergranulaire dans un polycristal [63]. Ils ont considéré que le cristal contient des joints de grains orientés aléatoirement et que la distribution de la taille de grains est, elle aussi, aléatoire. En supposant que dans les joints les gradients de concentration sont orientés uniquement le long des joints, il est possible de montrer que les équations de Le Claire sont utilisables en tenant compte de l'inclinaison moyenne des joints. Ces équations donnent donc la base de l'analyse mathématique de la diffusion intergranulaire dans les polycristaux.

I.3.2 Régimes de diffusion dans un polycristal

Les matériaux massifs sont en général polycristallins. Dans un polycristal, trois régimes de diffusion ont été distingués par Harrison [64] : les régimes A, B et C (Figure I.9).

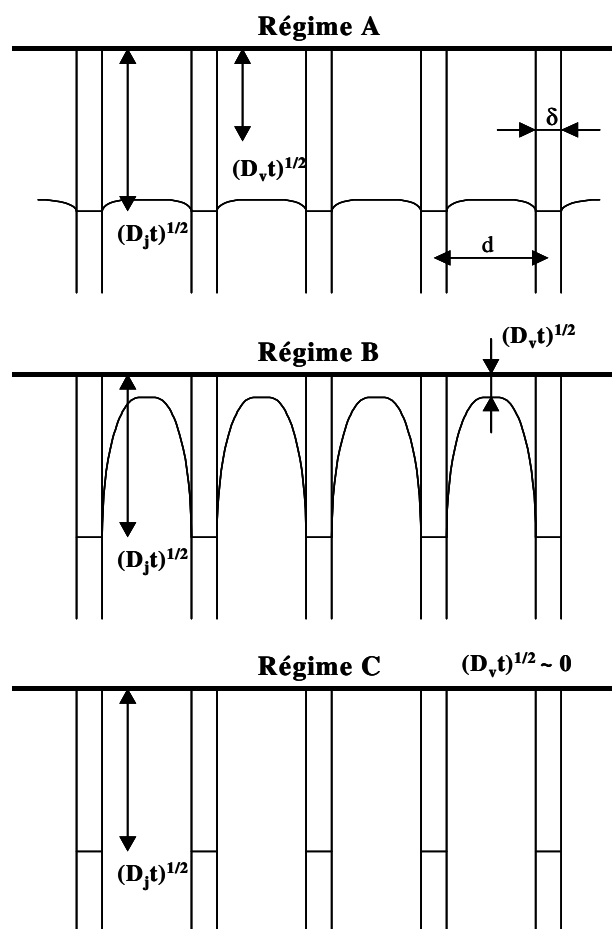


Figure I.9 Illustration schématique des régimes de diffusion d'après Harrison

Régime A : Lorsque le temps de recuit est très long et/ou la taille de grains d petite ($\sqrt{D_v t} \gg d$), les joints de grains ne sont pas isolés les uns des autres. Macroscopiquement, le cristal se comporte comme un milieu homogène, caractérisé par un coefficient de diffusion efficace D_{eff} . Ce coefficient efficace peut être relié aux coefficients de diffusion volumique et intergranulaire en considérant la fraction f de sites atomiques dans les joints de grains par rapport aux sites de volume : $D_{eff} = fD_j + (1-f)D_v$.

Régime B : Dans ce cas, les différents joints sont isolés les uns des autres avec une contribution non négligeable de la diffusion volumique à partir de la surface et des joints. Ce régime cinétique (régime B défini par Harrison) a déjà été traité dans I.3.1.

Régime C : En choisissant des conditions expérimentales telles que $1 \ll k\delta^2(D_j t)^{1/2}$, la diffusion n'a lieu que dans les joints de grains, car la diffusion volumique provenant de la surface et la fuite de matière vers le volume à partir des joints deviennent négligeables : on parle de régime C. Le processus est donc caractérisé par un seul coefficient de diffusion (D_j) dans un milieu homogène. L'avantage de ce régime est de permettre la détermination directe du coefficient de diffusion intergranulaire, sans aucune supposition concernant l'épaisseur des joints de grains. Cependant, il est généralement extrêmement difficile de se placer expérimentalement dans ce régime, quand on utilise les radiotraceurs [65].

I.3.3 Modèle de Hwang-Balluffi

Hwang *et al.* [66] ont analysé le problème de la diffusion en régime cinétique de type C dans un film mince où les joints de grains sont parallèles et équidistants. Dans ce régime, la diffusion volumique est gelée, donc le transport de matière ne s'effectue que dans les joints de grains sans aucune fuite vers les grains adjacents. La géométrie du film mince analysé est illustrée sur la Figure I.10.

Hwang et Balluffi ont développé une analyse mathématique pour interpréter les cinétiques d'accumulation superficielle d'un soluté préalablement déposé sur la face opposée du film en supposant que les atomes qui arrivent par les joints se dispersent à la surface.

Ils ont déterminé une relation qui lie le coefficient de diffusion intergranulaire D_j à la concentration moyenne c_s de la surface d'accumulation. Cette relation, appelée équation de Hwang-Balluffi, est de la forme :

$$(k''/k')c_s/c_0 = 1 - \exp(-\omega t'), \quad (I.77)$$

$$\omega = \delta D_j \lambda / \delta_s h k'. \quad (I.78)$$

où λ est la densité de joints de grains (pour un polycristal ayant des grains cubiques d'épaisseur d , $\lambda = 2/d$) et h l'épaisseur du film. k' est le facteur de ségrégation à l'interface surface d'accumulation/joint de grains et k'' celui à l'interface joint de grains/source. k' et k'' sont respectivement définis par les rapports c_s/c_b et c_b/c_0 , où c_b et c_0 sont les fractions atomiques dans le joint de grains et de la source. Il faut noter que l'équation ci-dessus n'est pas exactement celle donnée par Hwang mais plutôt une version généralisée [58,67]. La quantité t' est un temps corrigé :

$$t' = t - t_0, \quad (I.79)$$

où t_0 est une constante qui tient compte du fait qu'il y a un phénomène transitoire dans chaque mesure de diffusion avant l'établissement de l'état quasi-permanent et t est le temps réel. L'équation de Hwang-Balluffi est utilisable sous les conditions suivantes : i) l'état quasi permanent est établi du point de vue du courant de diffusion intergranulaire, ii) la diffusion superficielle est suffisamment rapide (pour homogénéiser instantanément la distribution des atomes de soluté en surface), iii) maintien d'une fraction atomique constante des atomes de la source à l'interface joint de grains/source.

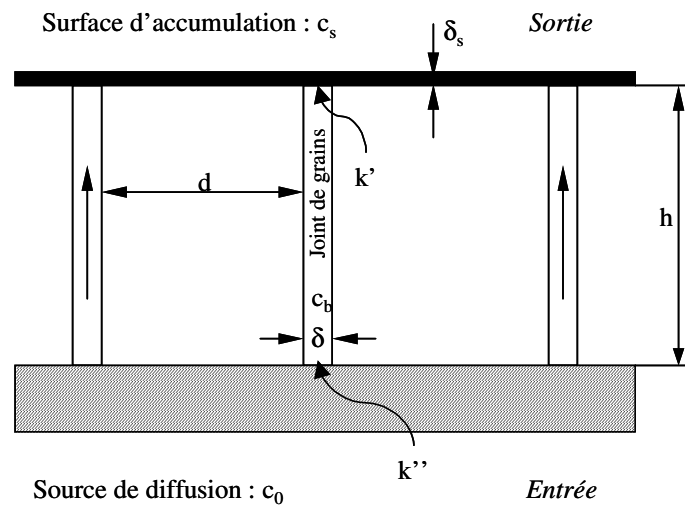


Figure I.10 Géométrie du film mince, avec joints de grains parallèles, utilisée dans le modèle de Hwang-Balluffi


REFERENCES

- 1 Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Presses Universitaires de France, Paris (1966)
- 2 C.J.A. Monty, Théorie atomique statistique de la diffusion, *Difusão em Materiais*, Editado por J. Philibert, A.C.S. Sabioni, F. Dymont, Ouro Preto: Editora REM-Revista Escola de Minas, 51 (1996)
- 3 J. Philibert, *Atom Movements – Diffusion and Mass Transport in Solids*, Les Editions de Physique (1991)
- 4 A. Einstein, *Ann. Physik.*, **17**, 549 (1905)
- 5 M.V. Smoluchowski, *Z. Physik. Chemie*, **92**, 129 (1917)
- 6 Diffusion in Semiconductors and Nano-Metallic Solids, Beke, D.L. (ed.), Landolt-Börnstein, New Series, Vol. 33-B1, Berlin: Springer-Verlag, 1999
- 7 A.D. Le Claire, *Brit. J. Appl. Phys.*, **44**, 351 (1963)
- 8 A.R. Allant and A.B. Lidiard, *Atomic Transport in Solid* (University Press, Cambridge), 170 (1993)
- 9 C.P. Flynn, *Point Defects and Diffusion*, Oxford, Clarendon Press, (1972)
- 10 G.B. Stephenson, *Acta Metall.*, **36**, 2663 (1988)
- 11 D.L. Beke, *Defect and Diffusion Forum*, **129-130**, 9 (1996)
- 12 E.O. Kirkendall, *Trans. A.I.M.E.*, **147**, 104 (1942)
- 13 A.D. Smigelskas and E.O. Kirkendall, *Trans. A.I.M.E.*, **171**, 130 (1947)
- 14 D.L. Beke, *Key Eng. Mater.*, **103**, 51 (1995)
- 15 B.S. Bokstein, Z.S. Zsukhovicki: *Thermodynamics and kinetics of diffusion in solids*, Moscow: Metallurgya, 1974
- 16 M. Hillert, *Sc. D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology*, Cambridge, Massachusetts (1956)
- 17 R. Becker, *Ann. Physik*, **32**, 128 (1938)
- 18 M. Hillert, *Acta Metall.*, **5**, 29 (1961)
- 19 J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
- 20 J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **9**, 795 (1961)
- 21 J.W. Cahn, *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242**, 166 (1968)
- 22 H.E. Cook and D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **17**, 915 (1969)
- 23 H.E. Cook, D. de Fontaine and J.E. Hilliard, *Acta Metall.*, **17**, 765 (1969)
- 24 G. Martin, *Phys. Rev. B*, **41**, 2279 (1990)
- 25 A.L. Greer and F. Spaepen, *Synthetic Modulated Structure Materials* (L. Chang and B.C. Giessen, eds.), New York: Academic Press (1985)
- 26 Cs. Cserháti, H. Bakker, D.L. Beke, *Surf. Sci.*, **290**, 345 (1993)
- 27 D.L. Beke, I.A. Szabó, *Defect and Diff. Forum*, **95-98**, 537 (1993)
- 28 H.E. Cook and D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **17**, 915 (1969)
- 29 H.E. Cook and D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **19**, 607 (1971)
- 30 F. Spaepen, *J of Magn. Magn. Mat.*, **156**, 407 (1996)
- 31 F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **30**, 1835 (1982)
- 32 F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **33**, 331 (1985)
- 33 F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **21**, 1051 (1973)
- 34 F.C. Larché and J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **26**, 53 (1978)
- 35 I. Daruka, I.A. Szabó, D.L. Beke, Cs. Cserháti, and A. Kodentsov, F.J.J. van Loo, *Acta mater.*, **44**, 4981 (1996)
- 36 G.B. Stephenson, *Defect and Diffusion Forum*, **95-98**, 507 (1993)
- 37 T. Tsakalagos, *Ph.D. Thesis*, Northwestern University, Evanston, Illinois (1977)
- 38 D. De Fontaine, *Ph.D. Thesis*, Northwestern University, Evanston, Illinois (1967)

-
- 39 E.S.K. Menon and D. De Fontaine, *Scripta Metall.*, **27**, 395 (1992)
 - 40 J.E. Hilliard, *Phase Transform. Pap. Semin. Am. Soc. Met.*, ASM, Metals Park, Ohio, 497 (1970)
 - 41 T. Tsakalakos, *Thin Sol. Films*, **86**, 79 (1981)
 - 42 J.W. Gibbs, *The Collected Works of J.W. Gibbs*, Yale University Press, New Haven, Vol. 1 (1948)
 - 43 P.A. Dowben, A. Miller, *Surface Segregation Phenomena*, CRC press, 1990
 - 44 E.A. Guggenheim, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 397 (1940)
 - 45 P. Wynblatt and R.C. Ku, *Surf. Sci.*, **65**, 511 (1977)
 - 46 J. Freidel, *Advan. Phys.*, **3**, 446 (1954)
 - 47 F.L. Williams and D. Nason, *Surf. Sci.*, **45**, 377 (1974)
 - 48 M.J. Kelley and V. Ponec, *Prog. Surf. Sci.*, **11**, 139 (1981)
 - 49 M.J. Sparnaay, *Surf. Sci. Rept.*, **4**, 101 (1984)
 - 50 G. Tréglia, B. Legrand et F. Ducastelle, *Europhys. Lett.*, **7**, 575 (1988)
 - 51 M. Lagües, *Philips Res. Repts. Suppl.*, **5** (1976)
 - 52 M. Lagües and J.L. Domange, *Surf. Sci.*, **47**, 77 (1975)
 - 53 P.A. Dowben and A. Miller, *Surface Segregation Phenomena*, CRC Press, Boca Raton (1990)
 - 54 J. Du Plessis, *Surface Segregation, Diffusion and Defect Data, Solid State Phenomenon, Sci. Tech.*, **11** (1990)
 - 55 T. Muto and Y. Takagi, *Theory fo Order-Disorder Transition in Alloy, Solid State Phys.*, **1**, 31, (1955)
 - 56 M. Lundberg, *Phys. Rev. B*, **36**, 4692 (1987)
 - 57 A. Senhaji, G. Tréglia, B. Legrand, N.T Barrett, C. Guillot et B. Villette, *Surf. Sci.*, **274**, 297 (1992)
 - 58 I. Kaur, Yu Mishin and Gust, *Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion*, Third enlarged edition, John Wiley & Sons Ltd (1995)
 - 59 J.C. Fisher, *J. Appl. Phys.*, **22**, 74 (1951)
 - 60 T. Suzuoka, *Trans. Japan Inst. Metals*, **2**, 25 (1961)
 - 61 T. Suzuoka, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 839 (1964)
 - 62 R.T. Whipple, *Phil. Mag.*, **45**, 1225 (1954)
 - 63 H.S. Levine and C.J. MacCallum, *J. Appl. Phys.*, **31**, 595 (1960)
 - 64 L.G. Harrison, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1191 (1961)
 - 65 D.L. Beke, I. Gődény, F.J. Kedves, *Transition of the Jap. Inst. of Metals*, **27**, 649 (1986)
 - 66 J.C.M. Hwang, J.D. Pan, R.W. Balluffi, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1339 (1979)
 - 67 J.C.M. Hwang, J.D. Pan, R.W. Balluffi, *J. Appl. Phys.*, **50**, 1335 (1979)

Chapitre II

Systemes et Techniques



Dans ce chapitre nous présenterons les systèmes que nous avons étudiés expérimentalement, les techniques que nous avons utilisées ainsi que les modes opératoires qui ont permis la fabrication des multicouches et des films minces.

Chapitre II

SYSTEMES ET TECHNIQUES

Dans ce chapitre, nous présenterons les systèmes que nous avons étudiés expérimentalement, les techniques que nous avons utilisées ainsi que les modes opératoires qui ont permis la fabrication des multicouches et des films minces.

II.1 SYSTEMES

II.1.1 Système Si-Ge

Le diagramme de phases du système Si-Ge est représenté sur la Figure II.1 [1]. Dans ce système, il existe une solubilité totale entre les deux éléments. Les coefficients de diffusion mutuelle (Si dans Ge et réciproquement) sont fortement influencés par la composition chimique de l'alliage. Il est d'autre part possible de préparer des échantillons à l'état amorphe.

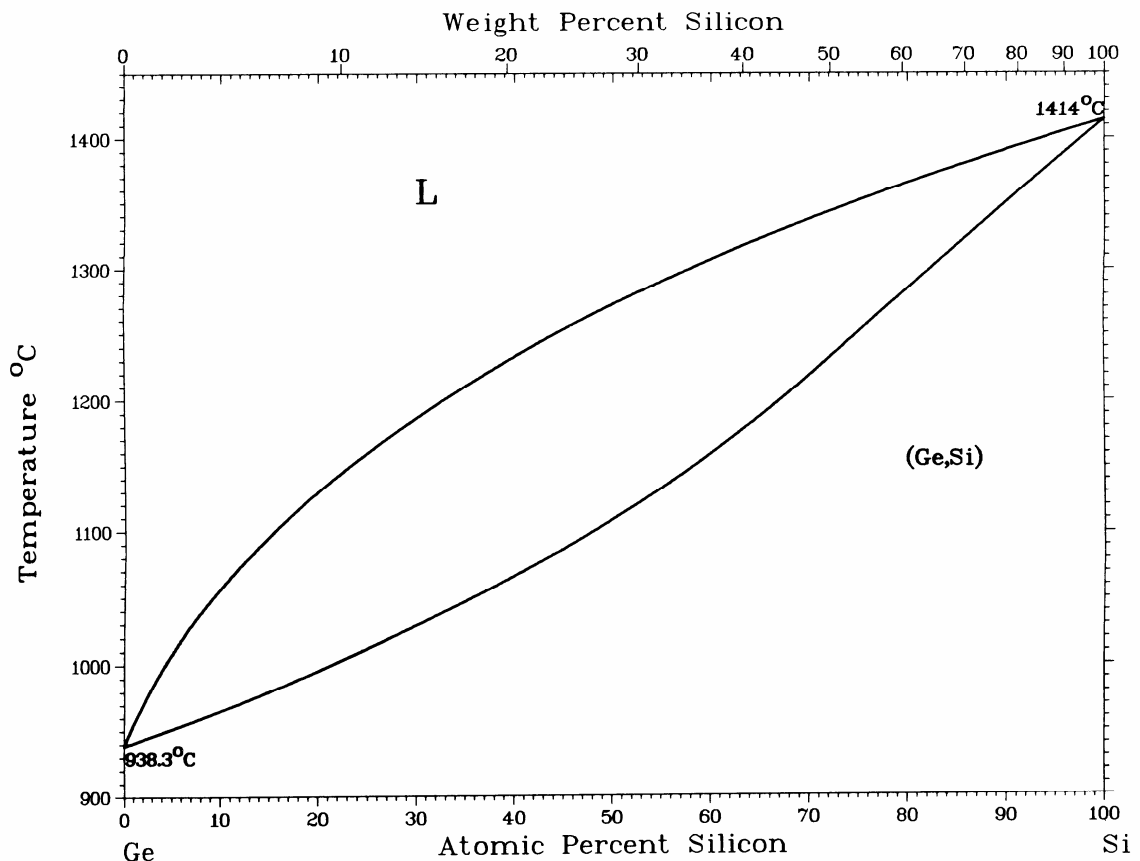


Figure II.1 Diagramme de phases du système Si-Ge [1]

II.1.2 Système Cu-Ni

Le diagramme de phases du système Cu-Ni est représenté sur la Figure II.2 [1]. Dans ce système, il existe une solubilité totale entre les deux éléments de structure CFC. Les coefficients de diffusion mutuelle (Cu dans Ni et réciproquement) sont fortement influencés par la composition chimique de l'alliage surtout à basse température. Il existe cependant selon certains auteurs [1,2] un domaine de démixion à des températures inférieures à celles que nous avons utilisées.

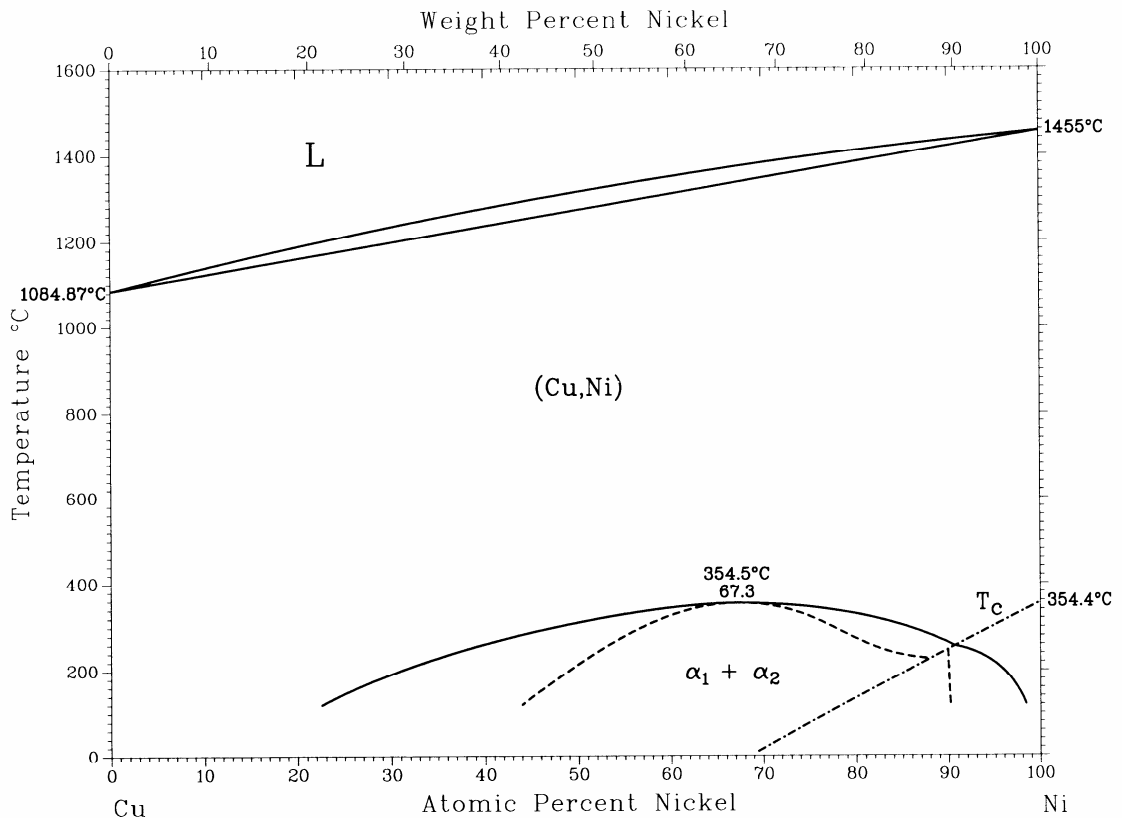


Figure II.2 Diagramme de phases du système Cu-Ni [1]

II.1.3 Système Cu-Ag

Le diagramme de phases du système Cu-Ag est représenté sur la Figure II.3 [1]. Dans ce système, il existe une solubilité limitée entre les deux éléments de structure CFC.

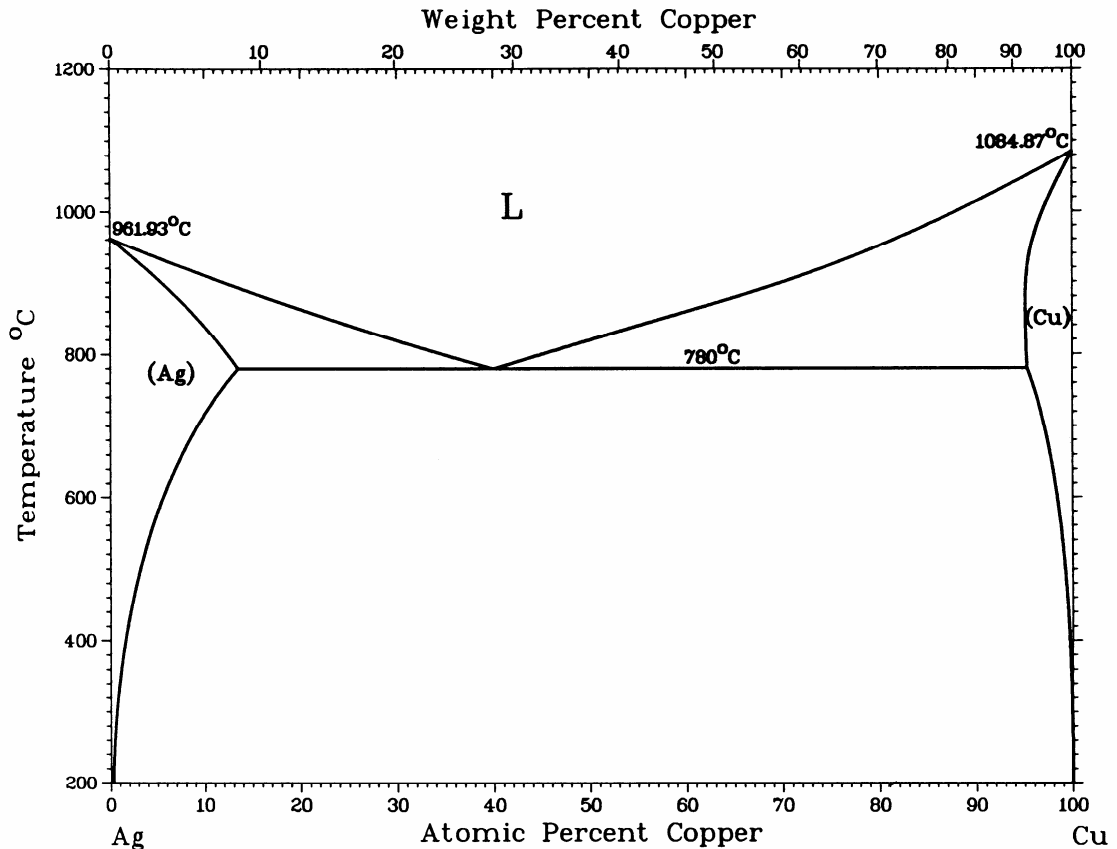


Figure II.3 Diagramme de phases du système Cu-Ag [1]

II.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS ET TRAITEMENTS THERMIQUES

Les échantillons ont été préparés soit par pulvérisation (magnétron sputtering) – Si-Ge et Cu-Ag – soit par évaporation in situ sous ultravide (Cu-Ni).

La préparation par pulvérisation est rapide et peu chère. Elle permet d'obtenir des films minces denses de qualité voisine de celle d'échantillons massifs. Dans ce procédé, une décharge plasma est maintenue au-dessus de cibles qui sont pulvérisées sur un substrat SiO_2 par bombardement d'ions Ar^+ ($P = 7 \times 10^{-3}$ mbar). Les multicouches Si-Ge (5-120 nm) et les films minces Cu (21 nm) – Ag (12 nm) ont été préparés à partir de sources élémentaires. Les épaisseurs indiquées ont été mesurées au moyen d'une microbalance à quartz. La Figure II.4 montre l'appareillage conçu et réalisé dans notre laboratoire (Université de Debrecen) [3]. Il peut être utilisé pour déposer divers métaux, semiconducteurs, structures multicouches et alliages. La chambre de dépôt (400 mm de diamètre, 300 mm de haut) est reliée à un système ultravide permettant d'obtenir un vide de $1-5 \times 10^{-7}$ mbar. La chambre de pulvérisation contient deux magnétrons, un hublot, une microbalance à quartz, différentes entrées de gaz et des jauges à vide. Les magnétrons sont deux sources planes identiques commerciales de 5 cm de diamètre positionnées en bas de l'enceinte. Le substrat, fixé sur un support mobile pouvant être chauffé, est situé vers le haut de la chambre. Pour produire des multicouches, le substrat est alternativement translaté à l'aplomb de chaque source ; le mouvement du support du substrat et celui des caches est synchronisé par ordinateur. Cet ensemble permet de préparer des couches d'épaisseurs variables en modifiant les temps de dépôt avec des pas minimum de 0,5

seconde. Afin de minimiser le mélange des couches pendant la préparation de multicouches, un écart d'une seconde est laissé entre l'arrêt d'un dépôt et le début du suivant.

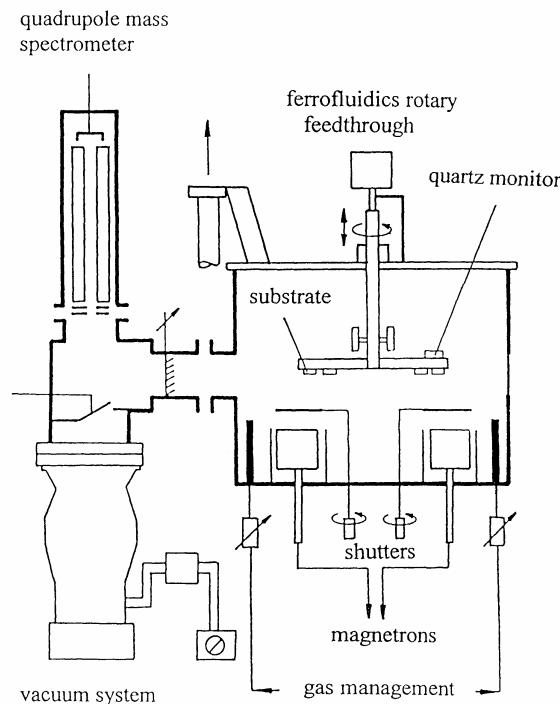


Figure II.4 Schéma du système d'évaporation

Les caractéristiques des multicouches Si-Ge préparées pour les analyses RBS et profilométrie Auger sont légèrement différentes. Les multicouches de type A/B/A/B/... présentent des longueurs d'onde de variation de la composition comprises entre 10 et 40 nm, l'épaisseur totale de la multicouche variant entre 55 et 220 nm pour les échantillons utilisés en RBS et, entre 60 et 120 nm pour ceux utilisés en Auger. Dans tous les cas, l'épaisseur des couches de Si et Ge est pratiquement identique.

La structure des multicouches (amorphe pour Si-Ge) et des films minces est contrôlée par microscopie électronique à transmission (Jeol 2000 FX-II). Dans le cas du système Cu-Ag, la taille de grains du film de Cu, déterminée avant et après le traitement thermique de diffusion de l'argent, est de 20 nm environ.

Les multicouches Si-Ge ont été traitées sous argon de haute pureté (99,999%) à 683 K (expérience RBS) et 680 K (expérience Auger), c.a.d. au-dessous des températures de recristallisation du Ge (700 K) et du Si (900 K) [4]. La température a été mesurée par un thermocouple NiCr-Ni.

La dissolution du Ni dans le Cu monocristalin (111) ainsi que la diffusion intergranulaire de l'argent dans le Cu nanostructuré ont été effectuées in situ sous ultravide dans l'appareillage Auger traditionnel présent au L2MP.

Pour l'étude de la dissolution du Ni dans le Cu, l'échantillon de Cu(111) est nettoyé in situ par des cycles bombardement d'ions argon – chauffage à 400°C jusqu'à ce que l'on ne puisse plus détecter d'impuretés à la surface. Le nickel est ensuite déposé en phase vapeur en chauffant un fil de nickel. La nature pseudomorphe du dépôt est vérifiée par LEED. Les quantités déposées varient entre 3-14 eq-MC (équivalent monocouche); elles sont calibrées selon la méthode [5].

II.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES

II.3.1 Diffraction des rayons X aux petits angles

II.3.1.1 DESCRIPTION DE LA METHODE

La diffraction des rayons X est une technique efficace très utilisée pour caractériser les multicouches. Elle est non destructive et conduit à des informations structurales à l'échelle atomique. On distingue en général les mesures effectuées aux petits angles ($\leq 15^\circ$) et celles obtenues aux grands angles ($\geq 15^\circ$). Aux petits angles la diffusion des rayons X provient de la modulation chimique qui existe dans les multicouches ; elle est pratiquement indépendante de la structure des différents plans atomiques. C'est la raison pour laquelle les multicouches amorphes peuvent aussi être caractérisées au moyen de cette technique. Des multicouches de bonne qualité et dont la modulation de composition chimique est égale à Λ peuvent conduire à des pics de réflexion de Bragg intenses pour plusieurs ordres de réflexion. Leurs positions sont données par la formule suivante [6] :

$$\sin^2 \Theta = \left[\frac{n\lambda}{2\Lambda} \right]^2 + 2\delta, \quad (\text{II.1})$$

qui provient de la formule de Bragg. Θ est l'angle d'incidence pour lequel il existe un pic de diffraction, n l'ordre de diffraction, Λ la longueur d'onde utilisée et $(1-\delta)$ la partie réelle de l'indice moyen de réflexion du super-réseau. Λ et l'indice de réflexion du super-réseau peuvent être déterminés à partir des courbes $\sin^2 \Theta$ versus n^2 . L'intensité des pics de Bragg obtenus aux petits angles est fortement influencée par la forme de l'interface (abrupte ou diffuse). Cette propriété peut être utilisée pour contrôler toute interdiffusion dans les multicouches.

II.3.2 Spectroscopie d'Electrons Auger

Dans les parties suivantes, nous rappelons brièvement le principe de l'effet Auger (une description détaillée de cette technique est donnée dans la référence [7]).

II.3.2.1 DESCRIPTION GENERALE DE LA METHODE

Soit un échantillon irradié par un faisceau d'électrons monocinétiques focalisé (1-10 keV) (Figure II.5). Ces électrons incidents subissent plusieurs types de perturbation : dans les collisions élastiques, l'électron incident subit une déflexion angulaire, mais conserve son énergie initiale. Les collisions inélastiques individuelles provoquent l'ionisation de l'atome. L'électron incident perd une énergie ΔE supérieure à celle du niveau électronique E_1 avec lequel il a interagi. L'excès d'énergie ($\Delta E - E_1$) est communiqué à un électron qui est réémis en donnant un électron secondaire. Dans les collisions inélastiques collectives, un électron incident cède une partie de son énergie au gaz d'électrons des métaux. L'effet Auger est le résultat du processus suivant : après ionisation, le trou du niveau de cœur (E_1) est comblé par un électron d'un niveau externe (E_2). Deux modes de relaxation sont possibles : i) l'émission d'un photon X d'énergie $h\nu = E_1 - E_2$ ou ii) le transfert de cette énergie à un électron d'une couche plus externe (niveau E_3) qui est alors émis. L'énergie cinétique de l'électron Auger est donc

caractéristique de trois niveaux électroniques de l'élément : $E = E_1 - E_2 - E_3$ et elle permet ainsi l'identification de l'atome émis [8]. La spectroscopie Auger est une technique d'analyse de surface car la plupart des transitions Auger ont une énergie comprise entre 40 et 1000 eV : le libre parcours moyen de ces électrons varie de 2 à 10 couches atomiques [9].

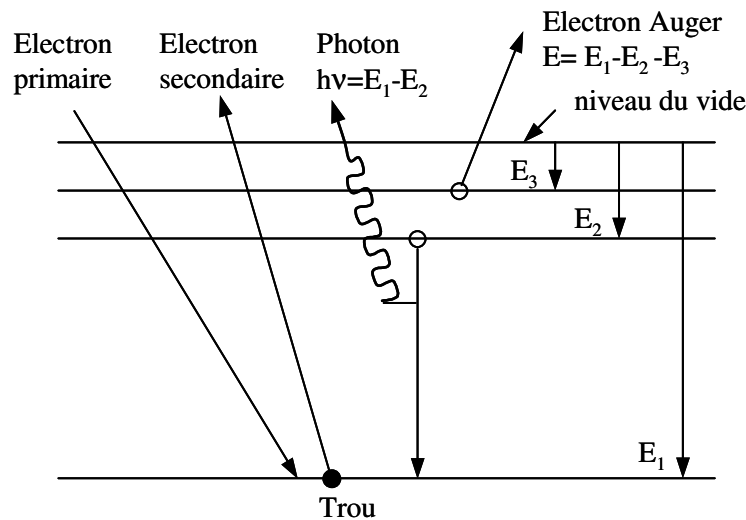


Figure II.5 Illustration schématique de l'émission d'électrons Auger

II.3.2.2 PROFILOMETRE AUGER

Cet appareil a été utilisé pour déterminer expérimentalement les profils d'interdiffusion dans les multicouches Si-Ge. Les profils de concentration ont été mesurés dans les conditions suivantes [10] : énergie primaire des ions incidents : 0,8 keV ; angle d'incidence par rapport à la normale : 80° ; rotation de l'échantillon pendant la pulvérisation. Les vitesses d'érosion du germanium et du silicium sont égales dans ces conditions expérimentales [11], ce qui permet de transformer le temps d'érosion en profondeur érodée. L'analyse Auger a été faite en enregistrant l'évolution des pics à 52 eV pour le germanium et à 92 eV pour le silicium. Le faible pic du germanium à 89 eV recouvrant le pic du silicium, une correction a été effectuée en supposant que l'interdiffusion Si-Ge n'influencerait pas la forme et le rapport des pics. La concentration a été calculée en comparant les valeurs corrigées du pic de silicium avec celles relatives au silicium pur. Une dernière correction a été effectuée pour tenir compte de la rétrodiffusion [11].

L'érosion altère les surfaces ; les profils mesurés donnent donc un aperçu légèrement différent des profils réels de concentration. Une méthode récemment développée a été utilisée pour s'affranchir de cet artefact et revenir aux profils réels [11,12]. Dans ce procédé, on suppose que la majeure partie de la perturbation apportée par les ions incidents est due à un effet de mélange balistique ; cette hypothèse se justifie pour ce système dans la mesure où la deuxième source de distorsion, la rugosité de la surface, conduit à une rugosité inférieure à 1nm rms quand on utilise les paramètres d'érosion indiqués précédemment [13] (cette valeur permet d'obtenir un bon accord entre spectres expérimentaux et spectres simulés, en utilisant le logiciel TRIM [12,14]). La méthode prend aussi en compte la rugosité intrinsèque de l'interface.

II.3.2.3 APPAREIL AUGER TRADITIONNEL

Cet appareil a été utilisé pour étudier la dissolution du nickel dans le cuivre monocristalin (111) et la diffusion intergranulaire de l'argent dans des films de Cu nanostructurés. Il comprend une enceinte UHV ($P < 1.10^{-9}$ torr) équipée d'une optique LEED, d'un canon à ions et d'un analyseur à miroir cylindrique (CMA). Une tension primaire de 2 keV, un courant de 60 μ A et une amplitude de modulation de 4 eV ont été utilisés pour obtenir les spectres Auger en mode dérivé $E.dN(E)/dE$. Les échantillons sont fixés sur un four à chauffage indirect (graphite enrobé dans du nitrure de bore) monté sur un manipulateur à 5 degrés de liberté (rotation, translations et bascule) et commandé par une régulation Eurotherm (902P). La température est repérée par un thermocouple Pt-PtRh fixé à la surface de l'échantillon. La hauteur des pics est déterminée par la différence entre le point le plus bas (qui permet, par convention, de repérer l'énergie de la transition) et le point le plus haut de chaque pic en mode dérivé.

Avant tout traitement thermique, un spectre de référence permet de vérifier la propreté de la surface. Dans la mesure où il existait toujours une contamination en oxygène et en carbone, un nettoyage in situ de l'échantillon a été effectué par bombardement d'ions argon sous une pression résiduelle d'argon de $5 \cdot 10^{-5}$ Torr (sous une tension de 2 keV et une densité de courant égale à $70 \mu\text{Acm}^{-2}$).

Pour l'étude de la dissolution du nickel dans le cuivre, la variation de hauteur du pic Auger du cuivre (920 eV) et du Ni (848 eV) est suivie en fonction du temps pendant le chauffage. L'étude a été menée entre 635 et 721 K. La transition Auger à 848 eV du nickel se recouvrant avec celle à 849 eV du cuivre, nous avons appliqué une correction du même type que celle présentée pour le système Si-Ge.


Dans le cas du système Cu-Ag, nous avons enregistré les transitions Auger à 356 eV pour l'argent et à 60 et 920 eV pour le cuivre et obtenu ainsi l'évolution des concentrations superficielles en argent et en cuivre en fonction du temps. L'étude de la diffusion intergranulaire de l'argent a été menée entre 393-428 K.

REFERENCE

- 1 T.B. Massalski, in Binary Alloys Phase Diagrams, *The materials Soc. Second Edition* (1992)
- 2 W. Wagner, R. Poerschke and A. Axmann, *Phys. Rev. B*, **21**, 3087 (1980)
- 3 D.L. Beke, G.A. Langer, M. Kiss-Varga, A. Dudas, P. Nemes, L. Daróczi, Gy. Kerekes, Z. Erdélyi, *Vacuum*, 1998, **50**, No. 3-4, 373-383
- 4 E.P. Donovan, F. Spaepen, D. Turnbull, J.M. Poate, D.C. Jacobson, *J. Appl. Phys.*, **57**, 1795 (1985)
- 5 Zs. Tôkei, D.L. Beke, J. Bernardini and A. Rolland, *Scripta Materialia*, **39**, 1127 (1998)
- 6 A.L. Greer and F. Speapen, in *Synthetic Modulated Structures*, edited by L. Chang and B.C. Giessen, Academic Press, New York (1986)
- 7 H.E. Bishop, in *Methods of Surface Analysis*, edited by J.M. Walls, Cambridge University Press, Cambridge (1989)
- 8 L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Plamberg, G.E. Riach and R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Second edition, Physical Electronics Industries* (1976)
- 9 M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and Interface analysis*, **1**, No. 1, 2 (1979)
- 10 A. Barna and M. Menyhard, *Phys. Status Solidi A*, **145**, 263 (1994)
- 11 M. Menyhard, A. Barna, J.P. Biersack, K. Järrendhal and J.-E. Sundgren, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1999 (1995)
- 12 M. Menyhard, *Surf. Interface Anal.*, **26**, 1001 (1998)
- 13 A. Barna, B. Pécz and M. Menyhard, *Ultramicroscopy*, **70**, 161 (1998)
- 14 J.P. Biersack, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **27**, 21 (1987)

Chapitre III

Diffusion nonlinéaire



Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet de la dépendance en composition du coefficient de diffusion sur l'interdiffusion dans des multicouches et sur la dissolution d'un film ultra mince dans un substrat massif

Chapitre III

DIFFUSION NONLINEAIRE

III.1 VALIDITE DE L'APPROXIMATION CONTINUE DANS DES MULTICOUCHES

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, le modèle continu devient imprécis à l'échelle nanométrique. Cook *et al.* [1,2] ont montré par exemple que les approximations continue et discrète ne conduisent aux mêmes résultats que si la longueur d'onde de la variation de composition λ est au moins six fois plus grande que la distance atomique dans la direction de diffusion ($\lambda > 6d$) [cf. I.1.3.2]. De plus, il a été montré que dans des matériaux cristallins [3,4], la description continue devient inadéquate pour les fluctuations de concentrations telles que $\lambda < 10d$, où λ est la longueur d'onde d'un profil de concentration sinusoïdale. Cahn [5] et Yamauchi [6] ont trouvé une gamme de validité similaire pour l'approximation continue dans le cas des multicouches. Ces conclusions ont cependant été obtenues dans des approximations linéaires, c'est-à-dire en supposant que les coefficients de diffusion sont indépendants de la concentration. Le traitement des effets de ce type de nonlinéarité est très complexe même si l'on néglige les effets de contraintes [voir I.1.3.5]. Comme nous l'avons écrit dans I.1.3.5, Tsakalakos [7,8], Menon et De Fontaine [9] ont essayé de traiter ce problème analytiquement, ou en résolvant les équations continues numériquement, en considérant que la dépendance en concentration du coefficient de diffusion n'est pas plus importante qu'une dépendance quadratique, bien que cette dépendance puisse être plus forte (même dans des solutions idéales) et mieux décrite par une dépendance exponentielle [10].

Dans ce chapitre [11,12,13], le problème d'une très forte dépendance des coefficients de diffusion avec la concentration sera étudié dans le cadre des modèles continu et discret [cf. I.1.3.4b) et I.1.3.3b)].

III.1.1 Aspect théorique

Par simplicité, on se limitera au cas d'une solution solide idéale (c.a.d sans gradient d'énergie) bien que les deux modèles (continu et discret) puissent tenir compte de l'effet de gradient d'énergie [cf. Annexe à la fin de ce chapitre]. De plus, comme le modèle discret ne contient pas les effets de Kirkendall et de contraintes, on choisira des paramètres initiaux tels que ces effets n'interviennent pas, de façon à pouvoir comparer les deux modèles.

III.1.1.1 MODELE CONTINU

Tout d'abord, il est nécessaire d'inclure la dépendance en composition du coefficient de diffusion dans le modèle continu. En construisant l'expression du flux atomique [cf. I.1.3.1 et I.1.3.4b)], nous n'avons fait aucune restriction concernant la dépendance en composition du coefficient de diffusion ; on peut donc supposer qu'elle est exponentielle :

$$\ln D = mc + \ln D(0), \quad (\text{III.1})$$

où c est la fraction atomique de l'un des deux composants et $D(0)$ le coefficient de diffusion pour $c = 0$. Remarquons que le coefficient m peut être important dans la mesure où, dans des constituants purs, les valeurs de D peuvent être très différentes [10].¹ De plus, la forme des énergies d'activation dans le modèle de Martin [cf. I.1.3.3b)] suggère elle aussi que l'équation (III.1) est une bonne approche.

Comme le modèle discret ne peut pas décrire le déplacement de Kirkendall et les effets de contraintes, on doit supposer que les deux coefficients de diffusion intrinsèque, d'une part, et les deux volumes atomiques, d'autre part, sont identiques.

$$D_1 = D_2 = D \quad \text{et} \quad \Omega_1 = \Omega_2 = \Omega . \quad (\text{III.2})$$

Il n'y a donc pas de transport volumique net : les valeurs absolues des flux atomiques des deux composants sont égales. On remarque que dans ces conditions, les flux atomiques s'écrivent :

$$j_i = -D(c) \text{grad}c / \Omega . \quad (\text{III.3})$$

Les paramètres mis dans le modèle sont proches de ceux relatifs au système Mo-V. C'est un système pratiquement idéal et nous supposons que $V = 0$. Ainsi, comme le facteur thermodynamique est égal à un [$\Theta = 1$, cf. équation (III.47)], les coefficients de diffusion intrinsèque et ceux mesurés à dilution infinie par radiotraceur sont identiques [cf. équation (I.19) ($f = 1$)]. Dans la littérature, il n'y a pas de données concernant la dépendance en concentration des coefficients de diffusion mesurés par radiotraceur pour V (Mo) dans les alliages Mo-V mais celle ci peut être calculée, si on la suppose de type exponentiel à partir de la valeur du coefficient d'autodiffusion du vanadium (du molybdène) et celle du coefficient d'hétérodifusion du vanadium (molybdène) dans le molybdène (vanadium). On a utilisé pour l'autodiffusion de V et l'hétérodifusion de V dans Mo les valeurs suivantes [10]: $D_V(c_V = 1) = 1,8 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ et $D_V(c_V = 0) = 9,8 \times 10^{-28} \text{ m}^2/\text{s}$ à $T = 1053 \text{ K}$. Ces valeurs déterminent la valeur expérimentale de m dans l'équation (III.1): $m_{exp} = 16,7$, mais comme on va le voir, m peut être aussi utilisé comme un paramètre. Nous avons d'autre part utilisé le volume atomique Ω du vanadium dans les calculs ($\Omega = 8,36 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$).

Une méthode de différences finies a été utilisée pour calculer l'évolution de la distribution de concentration. On avait initialement un profil de composition carré et un axe de coordonnées parallèle à la direction de diffusion (unidimensionnelle). Comme le profil de composition est périodique (multicouche) et symétrique par rapport au centre d'une des monocouches pendant le processus, il est suffisant de considérer un demi-bicouche pour le calcul numérique. Un cycle de calcul peut être divisé en deux parties successives : les flux atomiques de chaque élément sont d'abord calculés à partir de l'équation (III.3), puis la nouvelle distribution de concentration est obtenue à partir de la forme différenciée de (I.70); en utilisant cette valeur, le nouveau coefficient de diffusion est calculé à partir de l'équation (III.1). Dans ce calcul, les valeurs des concentrations et du coefficient de diffusion sont définies au centre de chaque tranche ; en conséquence, $\text{grad} c$

¹ De cette façon, le système d'équations (I.68), (I.69), (I.70) et (III.39) peut être utilisé pour calculer l'évolution de la distribution de concentrations en fonction du temps en tenant compte de tous les effets mentionnés (Kirkendall, contrainte, énergie de gradient, dépendance en concentration du coefficient de diffusion).

est calculé entre deux tranches voisines, tandis que dans l'expression du flux atomique [équation (III.3)] D est calculé comme étant une moyenne arithmétique des deux valeurs.

III.1.1.2 MODELE DISCRET

On a utilisé une méthode numérique pour résoudre les équations différentielles couplées (I.41) et obtenir l'évolution dans le temps de la concentration dans les différentes couches atomiques. Le profil de composition étant périodique et symétrique, comme dans le cas du modèle continu, on peut utiliser un système similaire de demi-bicouches (contenant N plans atomiques). Les conditions aux limites sont établies de la manière suivante : pour tous les cycles de calcul, les concentrations de chaque plan atomique, de chaque côté du plan de symétrie, ont été égalisées (*e.g.* $c_N = c_{N+1}$). On remarque que la longueur d'onde de la variation de composition Λ est déterminée par la distance interplanaire d dans la direction de diffusion et N ($\Lambda = 2Nd$).

Comme on veut comparer le modèle continu et le modèle discret, on doit choisir un système de paramètres initiaux consistant. Il est possible de montrer que si $V=0$, $E_{i,i+1} = E_{i+1,i}$ et $\Gamma_{i,i+1} = \Gamma_{i+1,i} = \Gamma$. Ainsi, pour un système CC ou CFC [cf. équation (I.15)] :

$$\Gamma = D/d^2 . \quad (\text{III.4})$$

De plus, pour une diffusion dans la direction (100) d'une structure CC, c'est-à-dire $z_v = 4$, $z_l = 0$, on peut écrire [cf. les équations (I.43) et (I.44)] :

$$\begin{aligned} \Gamma &= v \exp(-E/k_B T) \\ &= v \exp(-Q/k_B T) \\ &\quad \times \exp[-2(V_{AA} - V_{BB})(c_{i-1} + c_i + c_{i+1} + c_{i+2})] \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

où $Q = E^0 + 4(V_{AA} + 3V_{BB})$. Selon l'équation (III.1), si $c = 1$:

$$m = \ln[D(1)/D(0)] \quad (\text{III.6})$$

Et, en conséquence,

$$D = D_0 \exp(-Q/k_B T) \exp(mc). \quad (\text{III.7})$$

Dans cette expression, D_0 et Q_0 sont indépendants de la concentration et, par exemple, Q_0 correspond à l'énergie d'activation de l'autodiffusion de V. En comparant les équations (III.4), (III.5), (III.6) et (III.7) :

$$D_0 = vd^2, \quad Q = Q_0 \quad (\text{III.8})$$

et

$$\begin{aligned} m = \ln[D(1)/D(0)] &= 2(V_{AA} - V_{BB})(c_{i-1} + c_i + c_{i+1} + c_{i+2})/ck_B T \\ &= 8(V_{AA} - V_{BB})/k_B T \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

Ainsi, tous les paramètres impliqués dans le modèle discret sont fixés. Il faut remarquer que l'équation (III.9) correspond au résultat qui peut être obtenu pour la dépendance linéaire en concentration de l'énergie d'activation à partir d'un modèle continu, dans l'approximation de champ moyen, pour une solution solide idéale ; en d'autres termes l'équation (III.9) indique la condition pour que la dépendance en concentrations de l'énergie d'activation soit identique dans les deux modèles si la distribution de concentrations est homogène ($c_{i-1} = c_i = c_{i+1} = c_{i+2} = c$).

Un cycle de calcul peut être divisé en deux parties successives : la barrière d'activation et la fréquence de sauts sont d'abord calculées à partir des équations (I.43) et (I.44), puis la nouvelle configuration de composition à partir de l'équation (I.41).

III.1.1.3 CALCUL DES INTENSITES DE DIFFRACTION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES

Pour les deux modèles, les courbes $\ln(I_n/I_0)$ vs. t relatives à l'intensité d'ordre n des rayons X à petits angles (I_n est la hauteur du pic d'ordre n et I_0 celle du pic d'ordre un à l'état initial) ont été calculées à partir des distributions de concentration $c(x,t)$ de la manière suivante. On a calculé la transformée de Fourier de la densité d'électrons pour obtenir l'amplitude de l'onde diffusée par les électrons des atomes de l'échantillon. Par exemple, dans le cas des multicouches [14] :

$$\frac{A(s)}{A_e} = \frac{\sin(\pi s N \Lambda)}{\sin(\pi s \Lambda)} \exp[\pi i (N-1) s \Lambda] \int_0^\Lambda \rho(z) \exp(-2\pi i s z) dz, \quad (\text{III.10})$$

où s est la composante de \vec{s} dans la direction z où il y a variation de composition, c'est-à-dire $s_x = s_y = 0$, $s_z = s$, N le nombre de bicouches dans la multicouche, Λ la longueur d'onde de la variation de composition, A_e l'amplitude de diffusion d'un électron et i est le nombre imaginaire. Le carré de cette quantité en fonction de s donne le spectre de rayons X à angle rasant normalisé (par A_e).

Une multicouche peut être considérée comme un super réseau caractérisé par un paramètre de maille Λ où la bicouche correspond à la maille. La valeur absolue du vecteur du réseau réciproque (\vec{g}) de ce super réseau est $1/\Lambda$. Ainsi, puisque $s = n/\Lambda$ (selon l'équation de Bragg), l'équation (III.10) conduit à l'expression suivante pour l'intensité diffractée normalisée d'ordre n :

$$\ln \frac{I_n}{I_0} = \ln \left[\frac{A(n/\Lambda, t)}{A(1/\Lambda, t=0)} \right]^2. \quad (\text{III.11})$$

III.1.2 Résultats et discussion

Pour vérifier notre méthode de calcul, nous avons tout d'abord utilisé notre programme avec un coefficient de diffusion indépendant de la concentration, c'est-à-dire avec $m = 0$. La Figure III.1 montre, comme nous l'espérions, que les courbes relatives aux modèles continue et discret coïncident pour $\Lambda > 8d$ ($d = 0.3$ nm).

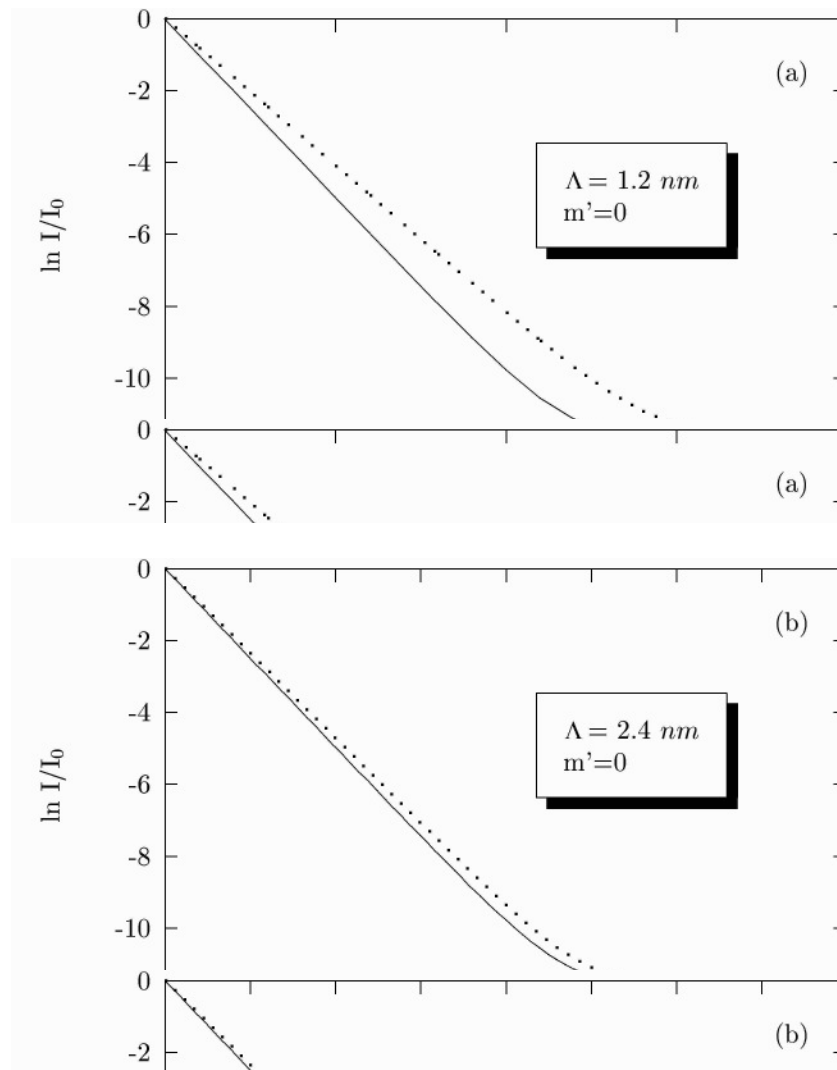


Figure III.1 Comparaison de la décroissance des hauteurs des pics RX d'ordre un dans le cas des modèles continue (ligne continue) et discret (ligne pointillée) lorsque le coefficient de diffusion est indépendant de concentration : (a) pour $\Lambda = 4d = 1,2 \text{ nm}$ et (b) pour $\Lambda = 8d = 2,4 \text{ nm}$. On remarque sur (b) que la différence entre la pente des courbes relatives aux deux modèles est inférieure à 5%

Pour simuler l'influence de la variation de D en fonction de la concentration, on a fait varier la valeur de m ou plutôt celle de

$$m' = m \log e \quad (\text{III.12})$$

par pas unitaire entre 0 et 7,3 ($0 \leq m' \leq 7,3$ est introduit pour faciliter la comparaison avec les données expérimentales généralement exploitées sur des diagrammes $\log D$ vs. $1/T$, ou $\log D$ vs. c). Ces variations de D en fonction de m sont reportées sur la Figure III.2.

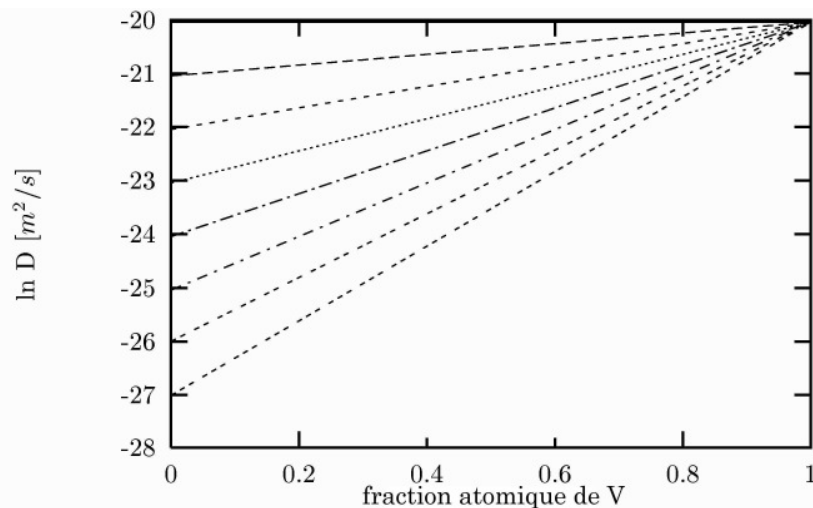
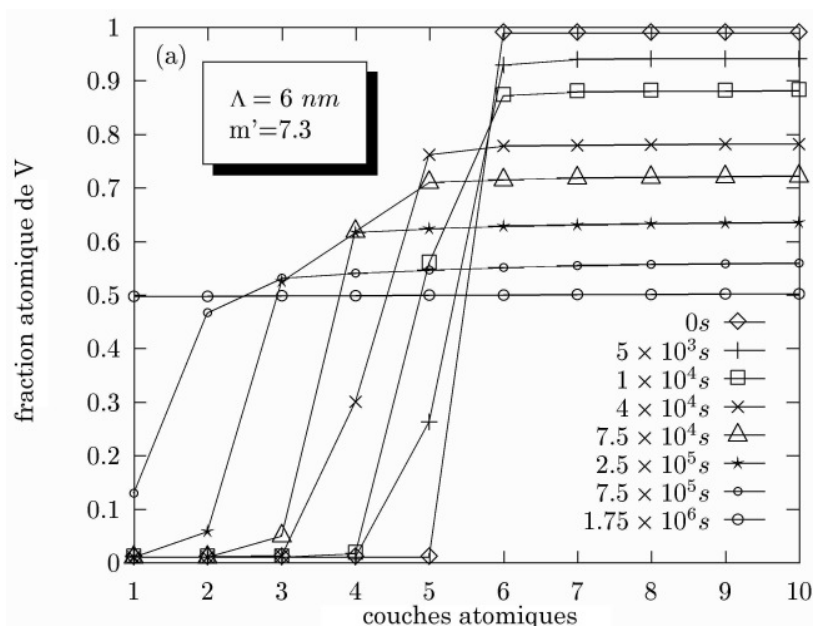


Figure III.2 Simulation de la variation des coefficients de diffusion du vanadium en fonction de la concentration ; Chaque ligne pointillée correspond à une valeur de m' (m) [cf. équations (III.1) et (III.12)]

La Figure III.3 montre la distribution de concentrations obtenue pour des temps différents dans le cadre des modèles discret et continu lorsque D dépend fortement de la concentration, c'est-à-dire pour $m' = 7,3$. L'analyse des courbes fait ressortir les points suivants :

- (i) Pour les deux modèles, il y a une homogénéisation rapide du côté du vanadium due à la diffusion rapide dans ce métal; Les profils de concentrations sont pratiquement plats quel que soit le temps ; Ce n'est que l'amplitude de la variation de composition qui décroît graduellement.
- (ii) L'interface entre le molybdène pur et l'alliage vanadium-molybdène se déplace vers le molybdène. La différence de concentration de part et d'autre diminue mais l'interface reste abrupte.
- (iii) La pente de l'interface dans les deux modèles est différente. Dans le modèle continu (Figure III.3b), l'interface reste presque aussi abrupte qu'à l'instant initial (les petites courbures observées aux trois temps les plus courts peuvent être un artefact du à la méthode de différences finies). Dans le modèle discret, on peut observer une dissolution couche par couche du molybdène (Figure III.3a). Sur la courbe correspondant à $t = 5 \times 10^3$ s par exemple, la forte modification de la pente montre que, à partir de l'interface originale (plate à l'origine), la première couche commence à se dissoudre, et que cette dissolution continue jusqu'à dissolution presque totale (voir courbe au temps suivant) avant la dissolution de la couche suivante (courbe correspondant à $t = 4 \times 10^4$ s). « L'interface » peut aussi être plus épaisse et comporter 2 à 3 couches atomiques : la dissolution de la couche suivante peut en effet commencer avant que la dissolution de la couche précédente ne soit finie (courbes correspondant à $t = 7,5 \times 10^4$ s et à $t = 2,5 \times 10^5$ s). Ce mécanisme de dissolution couche par couche peut être aussi observé soit sur la Figure III.4, où sont reportées les concentrations dans les différents plans atomiques en fonction du temps, soit sur la Figure III.5, où, pour souligner l'effet de dissolution couche par couche, la dérivé de la fonction $\ln I/I_0$ vs. t a été tracée. On peut noter sur cette figure, qu'aux moments où une nouvelle couche commence à se dissoudre, il y a une augmentation du processus d'homogénéisation. Les minima (indiqués par des flèches) indiqués sur la Figure III.5b correspondent aux moments où le profil de concentration passe de la forme convexe à la forme concave (du côté du

- molybdène). Le dernier minimum (non indiqué par une flèche) indique le début de l'accélération du processus d'homogénéisation due à la disparition de la dernière couche de molybdène pur.
- (iv) Dans les deux modèles, le processus d'homogénéisation s'accélère soudainement considérablement quand l'interface atteint le centre de la couche de molybdène (sa hauteur est encore d'environ 0,4-0,5 fois la hauteur initiale): cela est dû à la disparition du molybdène pur qui a une diffusivité très faible et fonctionne donc comme une barrière de diffusion. Cette accélération s'observe bien sur la Figure III.6 où la pente de la fonction $\ln I/I_0$ vs. t augmente visiblement à ce moment là. Cet effet est évidemment indépendant de Λ . On peut noter que les petits effets de dissolution couche par couche illustrés sur la Figure III.5 ne sont pas visibles sur cette figure. On peut en conclure que l'accélération soudaine causée par la disparition de la dernière tranche de molybdène est suffisamment grande pour être probablement détectée expérimentalement dans le futur, tandis que la détection de l'effet de dissolution couche par couche sera sans doute plus délicat à mettre en évidence.
- (v) Bien que dans le cas illustré sur la Figure III.6 $\Lambda = 16d$, il y ait une très nette différence entre les vitesses de dissolution auxquelles conduisent les deux modèles : le modèle continu conduit à une homogénéisation plus rapide. Ceci est aussi illustré sur la Figure III.6b, où la limite de validité du modèle continu (prenant en compte la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration) est déplacée d'environ un ordre de grandeur par rapport à la limite obtenue dans le cadre de l'approximation linéaire (D indépendant de la concentration). La Figure III.6b résume les résultats de nos calculs menés pour différentes valeurs de m' et la Figure III.7 donne les valeurs de Λ_c (au-dessus desquelles le modèle continu est valable) en fonction de l'exposant $m' = m \lg e$. On peut voir que dans la gamme de valeurs étudiées, la limite de validité du modèle continu se déplace d'environ un ordre de grandeur. Cela veut dire que pour des longueurs d'onde de la variation de compositions typiques de celles rencontrées dans des expériences, par exemple dans le système Mo-V, l'approximation continue ne peut pas être utilisée.



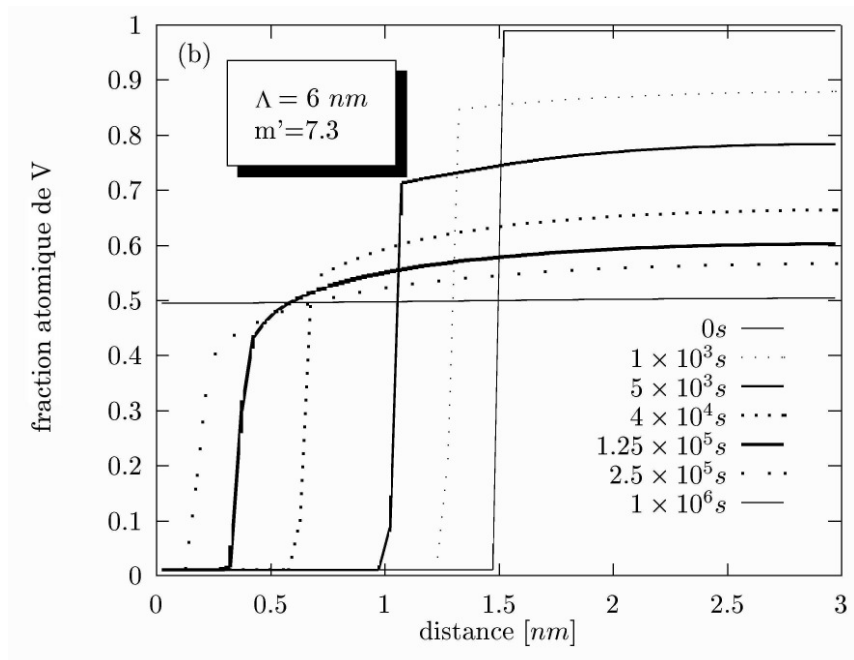


Figure III.3 Distributions des concentrations pour des temps différents à $T = 1053 \text{ K}$, pour $\Lambda = 6 \text{ nm}$ et $m' = 7,3$ (voir texte) : (a) modèle discret (les lignes continues ne sont que des repères) ; (b) modèle continu.

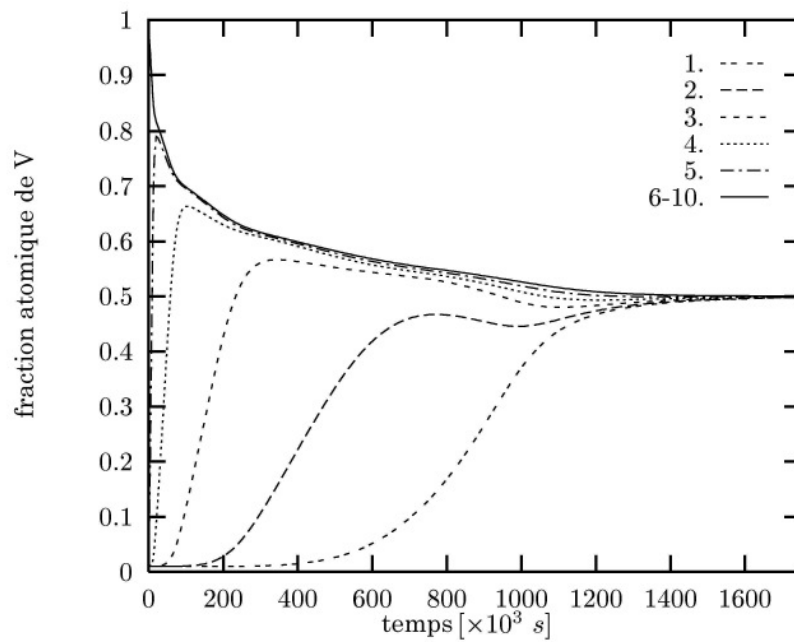


Figure III.4 Concentrations dans les différents plans atomiques en fonction du temps

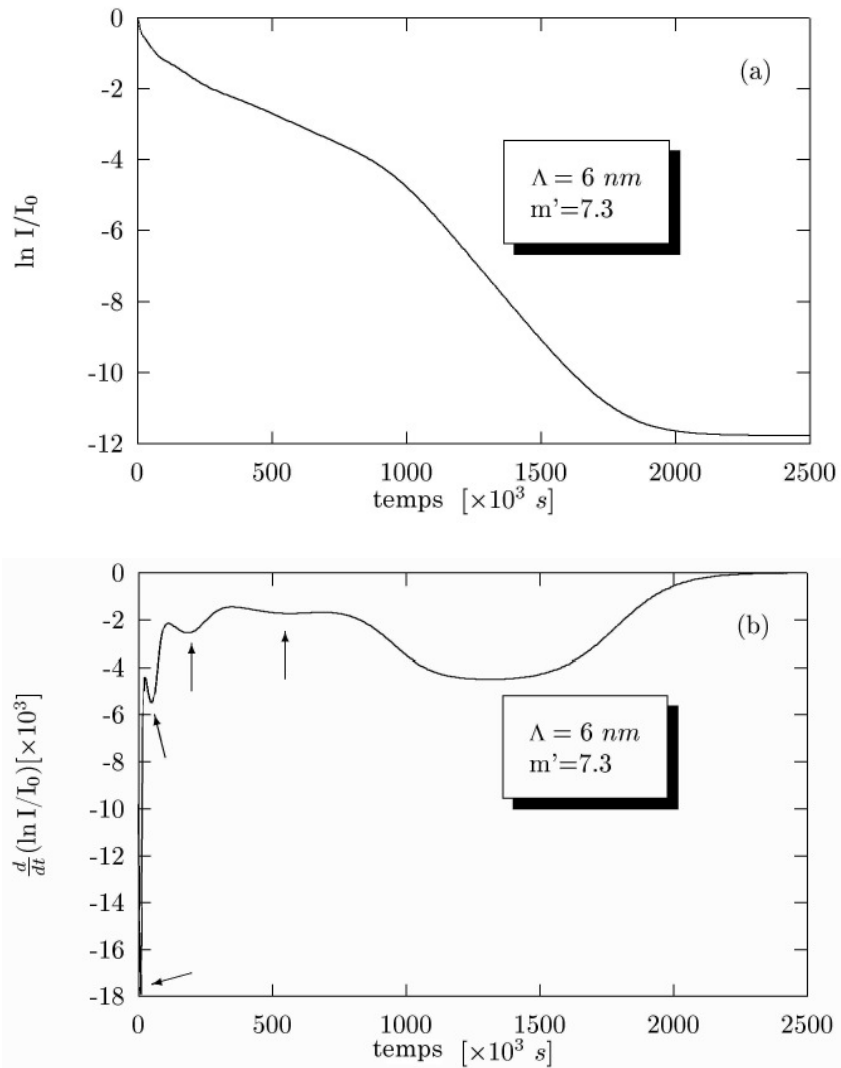
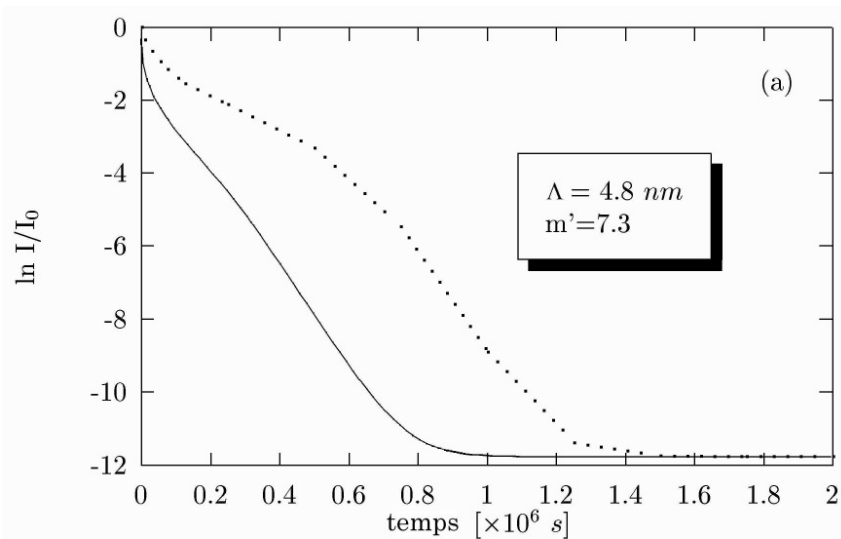


Figure III.5 Décroissance générale de la hauteur du pic RX d'ordre un (a) et de sa dérivée (b) obtenue à partir des courbes de concentrations reportées sur la Figure III.3a, pour le modèle discret.



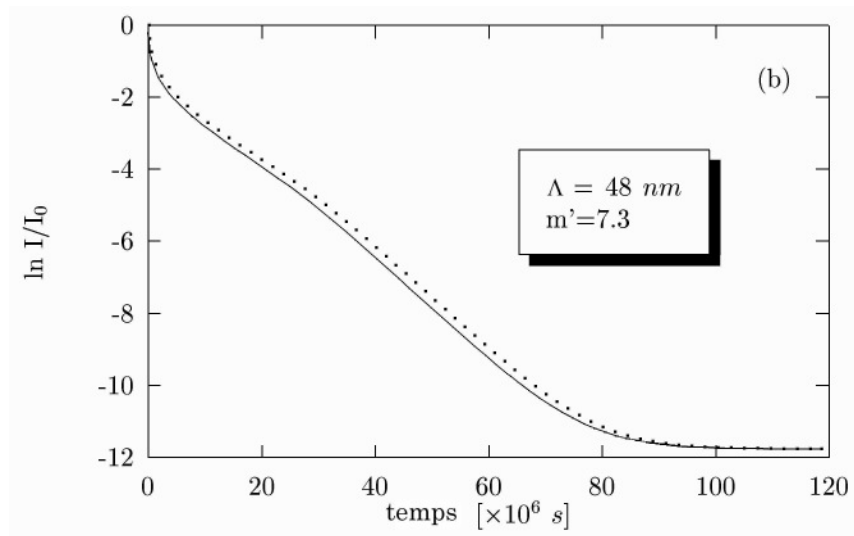


Figure III.6 Comparaison de la décroissance des hauteurs du pic RX d'ordre un pour le modèle continu (ligne continue) et le modèle discret (ligne pointillée) lorsque le coefficient de diffusion dépend fortement de la concentration ($m' = 7,3$) : (a) $\Lambda = 16d = 4,8 \text{ nm}$ et (b) $\Lambda = 160d = 48 \text{ nm}$

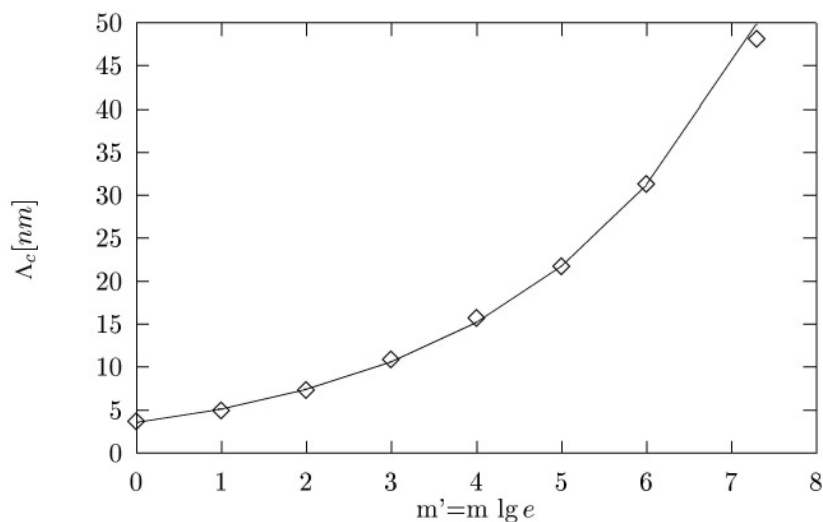


Figure III.7 Valeurs de la longueur d'onde critique de la variation de composition Λ_c , au-dessus desquelles le modèle continu est valide, en fonction de la valeur de l'exposant $m' = m \lg e$, cf. l'équation (III.1), reflétant la variation de D avec la concentration.

Pour terminer, il est intéressant d'étudier le comportement des pics d'ordres supérieurs du spectre de diffraction des Rayons X aux petits angles pour comparer nos résultats à l'hypothèse de Menon et De Fontaine [9] [cf. I.1.3.5b)]. La Figure III.8 montre que leur traitement est valide pour les deux modèles. Sur cette figure, $m' = 1$ correspond à la situation étudiée par Menon et De Fontaine [9].

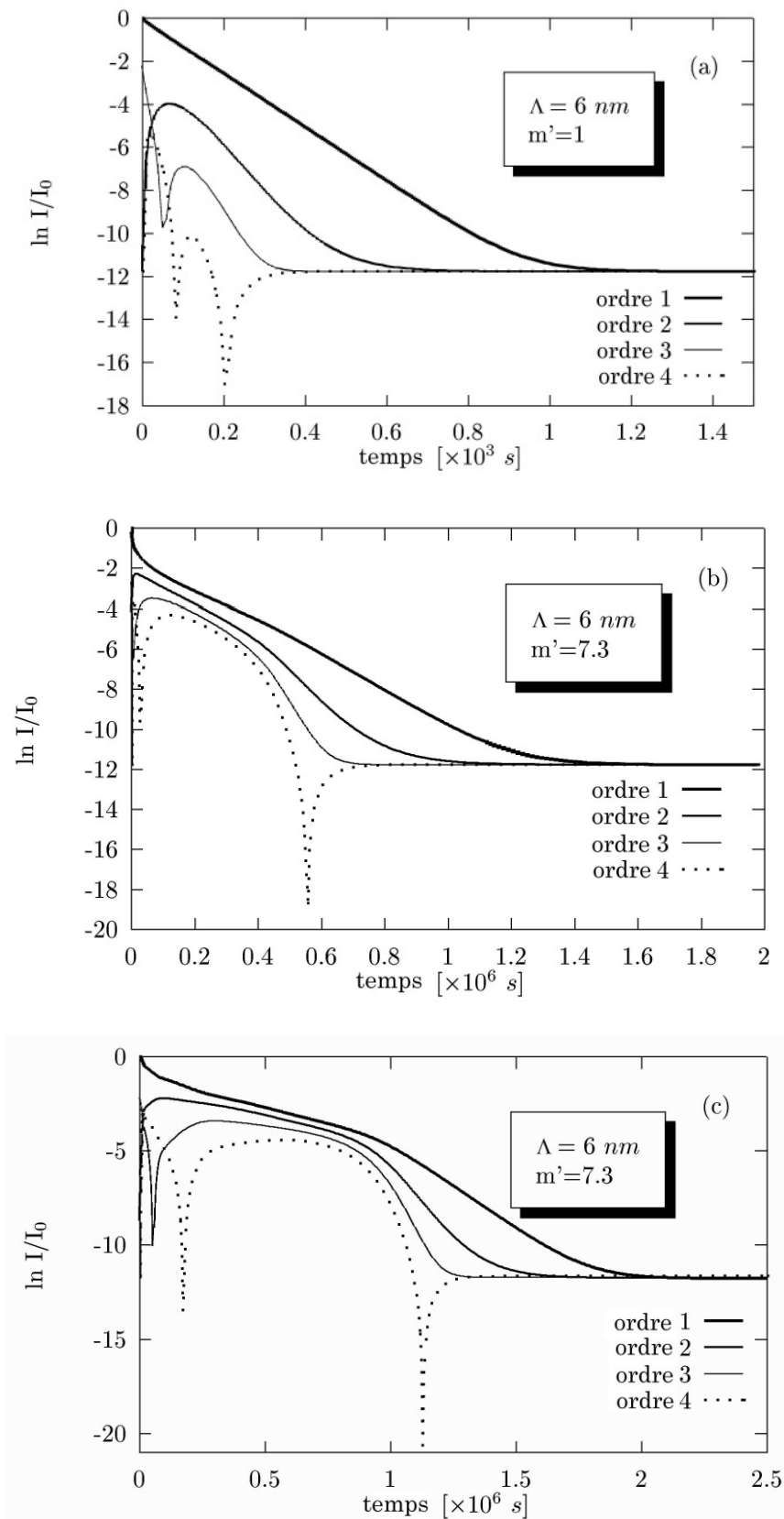


Figure III.8 Courbes de décroissance des hauteurs de pics RX d'ordres supérieurs à $T = 1053 \text{ K}$, $\Lambda = 20d$ pour le modèle continu avec $m' = 1$ (a) et $m' = 7,3$ (b) ainsi que pour le modèle discret avec $m' = 7,3$ (c).

III.1.3 Conclusion

Nous avons montré dans cette étude que lorsque l'on prend en compte une forte influence de la concentration sur les coefficients de diffusion (influence exponentielle), une asymétrie importante se manifeste dans le processus d'homogénéisation des multicouches. On observe :

- (i) Une homogénéisation rapide du côté où la diffusion est la plus rapide ; la distribution est pratiquement plate et ce n'est que l'amplitude de la variation de composition qui diminue avec le temps.
- (ii) Un déplacement abrupt de l'interface entre le composant lent et l'alliage (homogène) nouvellement formé ; quand la dernière couche du composant lent est consommée, le processus d'homogénéisation s'accélère considérablement.
- (iii) Une différence entre les résultats obtenus à partir des modèles discret et continu: dans le modèle discret, la forme de l'interface en mouvement varie en fonction du temps et il existe une dissolution couche par couche, tandis que dans le modèle continu l'interface reste abrupte à l'échelle atomique.
- (iv) Un déplacement de la limite de validité du modèle continu en fonction de l'importance de la dépendance en concentration de D . Dans de nombreux systèmes de multicouches réelles il est donc plus judicieux d'utiliser le modèle discret.

III.2 CONSEQUENCES DE LA DIFFERENCE ENTRE LES COEFFICIENTS DE DIFFUSION DES COMPOSANTS D'UNE MULTICOUCHE SUR SON EVOLUTION THERMIQUE

Dans ce paragraphe nous détaillerons des résultats obtenus par diffraction de rayons X aux petits angles [15], Rétrodiffrusion Rutherford (R.B.S.) [16] et profilométrie Auger [17] sur l'homogénéisation de multicouches amorphes Si-Ge.

III.2.1 Introduction

En accord avec l'approche linéaire, $\ln I/I_0$ en fonction de t doit décroître selon l'expression [cf. équation (I.32)] :

$$\frac{d}{dt} \left[\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \right] = -\frac{8\pi^2}{\Lambda^2} \tilde{D}_\Lambda. \quad (\text{III.13})$$

Ainsi la décroissance de l'intensité normalisée d'ordre 1 est une fonction linéaire du temps et la pente de la courbe est proportionnelle au coefficient d'interdiffusion. Cette relation est obtenue pour des modulations sinusoïdales [cf. I.1.3.3a)]. Cependant elle peut aussi être utilisée pour toute modulation de composition périodique qui peut être mise sous la forme de séries de Fourier et dont les composantes sont indépendantes. De plus, dans l'approche linéaire, les harmoniques les plus grandes de ces séries décroîtront rapidement et la composante fondamentale sera prépondérante après un court instant d'interdiffusion. La modulation de composition deviendra donc rapidement sinusoïdale ; seul le terme d'ordre 1 dans l'intensité des rayons X sera observé et l'équation (III.13) peut être utilisée directement [18].

D'après quelques travaux récents, il existe assez fréquemment des ruptures de pente au début des courbes $\ln I/I_0$ vs t ; elles sont le plus souvent expliquées par une relaxation structurale et la présence de contraintes [19]. Cependant, nous avons observé dans le

paragraphe précédent, par simulation et en absence de relaxation et de contraintes, i) une décroissance linéaire de l'intensité dans le cas de coefficients de diffusion indépendants de la concentration ii) la présence d'une courbure avant la décroissance linéaire quand les coefficients de diffusion sont fonction de la concentration. Pour cette raison nous soulignerons dans ce paragraphe la forte dépendance des coefficients de diffusion du germanium et du silicium durant l'interdiffusion de multicouches amorphes Si-Ge et l'influence de cette variation sur les courbes $\ln I/I_0$ vs t . De plus, des profils de concentrations mesurés par Rétrodiffusion Rutherford et profilométrie Auger seront aussi analysés.

Par diffraction de rayons X aux petits angles, on ne peut étudier que des multicouches présentant une faible modulation en épaisseur. Vu les résultats obtenus au paragraphe précédent, il faudra donc utiliser le modèle discret pour simuler les processus d'interdiffusion dans ce cas. Dans la mesure où ce type de modèle n'implique ni lacunes ni contraintes, nous avons choisi d'étudier un système amorphe pour lequel on pourra utiliser le modèle continu. De plus, pour étudier un pur mélange nous souhaitons choisir une solution solide idéale ou quasi idéale ($V \cong 0$). Notre choix s'est donc porté sur le système Si-Ge qui présente une solubilité totale et peut être facilement préparé à l'état amorphe. De plus, ce système présente un intérêt considérable en microélectronique [20].

III.2.1.1 RELAXATION STRUCTURALE ET EFFETS NON-LINEAIRES

Si le changement de pente présent au début des courbes $\ln I/I_0$ vs t est du à une relaxation structurale, le coefficient d'interdiffusion doit dépendre de t [19] :

$$\tilde{D}(t) = D_0 + D_1 e^{-t/\tau}, \quad (\text{III.14})$$

où D_0 et D_1 sont constants et τ est le coefficient de relaxation. Dans ce cas, $\tilde{D}(t)$ est indépendant de la concentration. En considérant une modulation de composition périodique [$c-c_0 = A(t) \cos(hx)$], on obtient à partir de l'équation (I.30) pour $\kappa = 0$:

$$\frac{d}{dt} \ln A(t) = -\tilde{D}(t) h^2, \quad (\text{III.15})$$

i.e.

$$\frac{d}{dt} \left[\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \right] = -2\tilde{D}(t) h^2 = -\frac{8\pi^2}{\Lambda^2} \tilde{D}(t). \quad (\text{III.16})$$

En intégrant cette équation, on obtient :

$$\ln I/I_0 = -\frac{8\pi^2}{\Lambda^2} \left[D_0 t + \tau D_1 (1 - e^{-t/\tau}) \right]. \quad (\text{III.17})$$

En conséquence, le tracé des différentes courbes $\ln I/I_0$ vs t en coordonnées $\Lambda^2 \ln I/I_0$ vs t devrait conduire à une courbe unique si une relaxation structurale était seule responsable de la courbure positive observée au début des courbes expérimentales. On peut voir sur la Figure III.9 que ce n'est pas le cas.

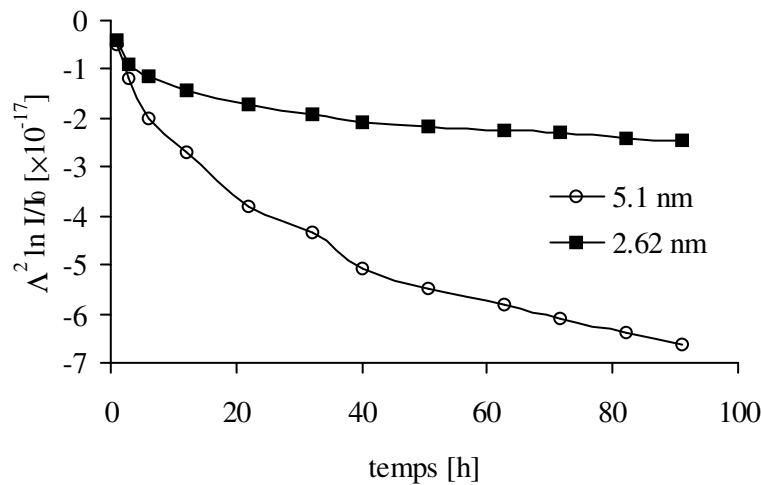


Figure III.9 Courbes expérimentales $A^2 \ln I/I_0$ versus t pour le système amorphe Si/Ge ($T = 703$ K) [15]

III.2.2 Mise en évidence expérimentale de l'asymétrie des coefficients de diffusion de Si et Ge et conséquences

Pour tester notre modèle suivant lequel l'interface reste abrupte durant son déplacement si les coefficients de diffusion sont très différents, nous avons fait deux types d'expériences mettant en jeu des échantillons d'épaisseur différente et utilisé deux techniques différentes: La rétrodiffusion Rutherford, et la profilométrie Auger.

III.2.2.1 RETRODIFFUSION RUTHERFORD

Les analyses RBS ont été faites en utilisant un faisceau d'hélium d'énergie égale à 1 MeV avec l'accélérateur Van de Graff de 5 MeV d'ATOMKI (Institut atomique) à Debrecen. Les particules rétrodiffusées ont été détectées dans une direction faisant un angle de 165° par rapport à la direction du faisceau incident avec un détecteur PIPS possédant une résolution de 14 keV. Les paramètres de mesure ont été optimisés en calculant la résolution en profondeur pour le germanium et le silicium à différentes profondeurs. Pour ces calculs, nous avons utilisé la dernière version du programme DEPTH, dont le logiciel est adapté aux multicouches [21,22]. Les spectres ont été analysés et simulés au moyen du programme RBX [23].

Nous avons essayé de détecter directement l'épaississement prévu théoriquement pour la couche de germanium. Plusieurs analyses en haute résolution ont donc été faites avec une résolution en profondeur de 2 nm pour des échantillons où la première couche de germanium se situait à 10-20 nm de profondeur. En analysant et en simulant les spectres expérimentaux, nous avons obtenu les meilleurs accords en prenant en compte l'effet d'épaississement [cf. Figure III. (a)-(b)]. Cependant l'observation expérimentale de cet épaississement se situe dans la limite des erreurs expérimentales, la résolution en profondeur n'était pas suffisante pour détecter directement l'épaississement de la couche de germanium dans nos conditions expérimentales, cet épaississement étant juste égal à 10% de l'épaisseur de la couche.

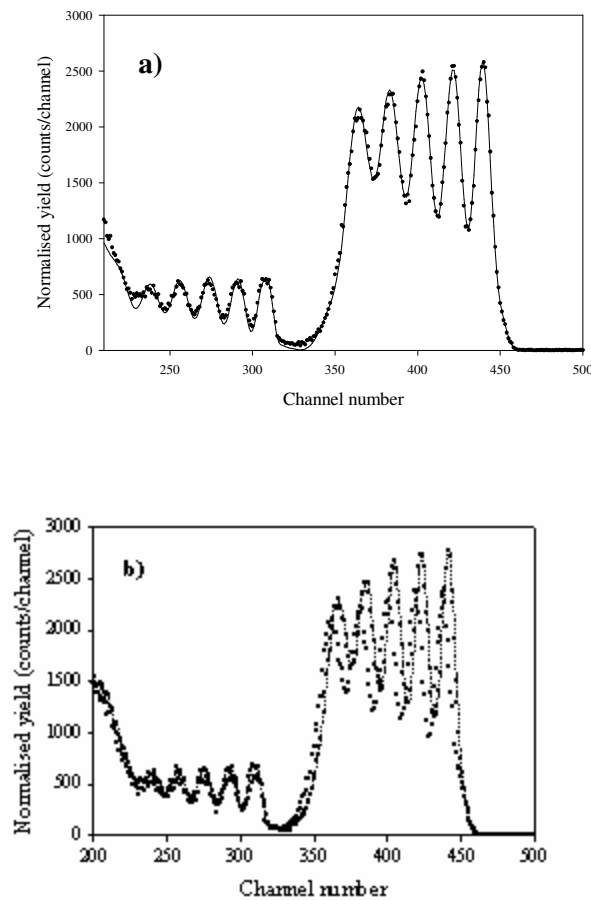


Figure III.10: Spectres RBS obtenus pour des multicouches Ge-Si présentant une longueur d'onde de la variation de composition égale à 20 nm : (a) spectre expérimental et simulé (ligne continue) après dépôt ; (b) spectres expérimentaux après dépôt (cercles pleins) et recuit (683K ; 100h ; cercles vides) [16]

III.2.2.2 PROFILOMETRIE AUGER

Sur la Figure III.11 sont reportées les mesures (sur une période Si-Ge) relatives à un échantillon brut de fabrication et celles obtenues sur une multicouche recuite à 680K pendant 100 h. Le recuit produit une modification des profils de concentration : l'épaisseur de la couche de silicium diminue et la concentration en silicium dans le germanium augmente. Aucune trace de germanium n'est détectable dans le silicium après recuit. Du silicium est en revanche présent dans le germanium même non recuit. Ceci doit être attribué à une contamination produite lors de la fabrication.

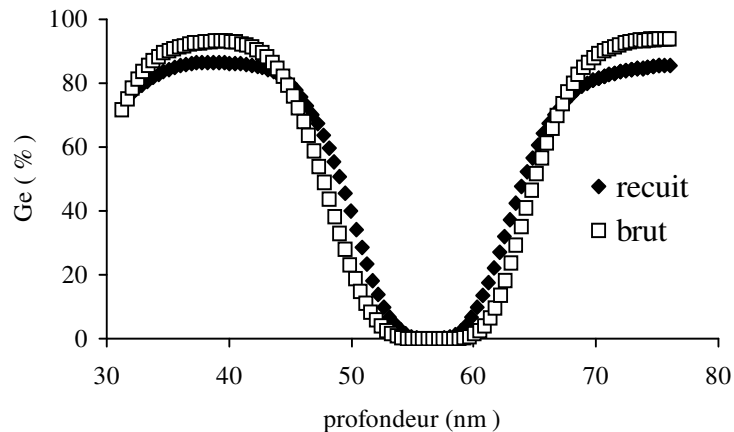


Figure III.11 Profils de pénétration mesurés sur une période pour un échantillon brut (□) et recuit (◆) [17]

Pour l'échantillon non recuit, le meilleur accord entre les profondeurs mesurées et simulées a été obtenu en supposant une épaisseur initiale de 19 nm de Ge(94%)Si(6%) et 17 nm de Si pur et une rugosité d'amplitude 1,8 nm à l'interface. En utilisant la même approche, nous avons déterminé les épaisseurs de toutes les « périodes », ce qui conduit aux valeurs moyennes suivantes : $18,6 \pm 0,6$ et $17,2 \pm 0,5$ pour les tranches de Ge(94%)Si(6%) et celles de Si pur respectivement. Ces valeurs sont légèrement différentes des valeurs nominales (18 nm Si/ 18 nm Ge).

La Figure III.12 montre, quant à elle, les profils mesurés et simulés (en supposant la même rugosité à l'interface) sur une période pour un échantillon recuit. En considérant la moyenne relative à toutes les périodes, nous obtenons pour la structure de l'échantillon multicouche : $21,3 \pm 0,7$ nm Ge(86%)Si(14%) et $14 \pm 0,5$ nm Si pur.

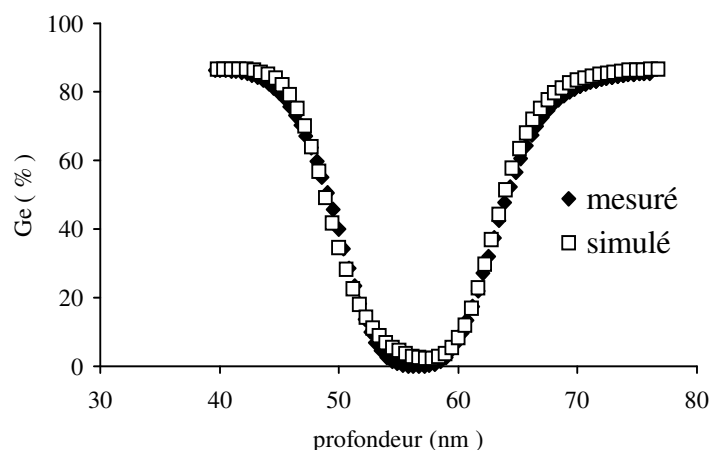


Figure III.12 : Profils de pénétration mesuré (◆) et simulé (□) pour l'échantillon recuit. [17]

L'ensemble des résultats montre clairement la dissymétrie de la diffusion à travers l'interface Si/Ge. En accord avec nos calculs, le silicium peut diffuser dans le germanium tandis que le germanium ne peut pas diffuser dans le silicium. Pendant le recuit, la couche de germanium s'épaissit tandis que celle de silicium s'amincit passant de 17 à 14 nm. Il est d'autre part évident que durant le traitement thermique l'interface reste abrupte ce qui est

aussi en accord avec nos simulations. De plus, ces résultats impliquent une dépendance très importante des coefficients de diffusion en fonction de la concentration et, en corollaire, le fait que toute mesure basée sur la diffraction des RX en incidence rasante ne peut pas être interprétée en négligeant les effets non linéaires et/ou en faisant confiance aux effets de relaxation structurale seulement.

En conclusion, la profilométrie Auger a permis de mettre en évidence la présence d'une interface abrupte lors de l'interdiffusion de germanium et silicium amorphes. La forte différence qui existe entre les coefficients d'interdiffusion conduit à une distribution de silicium qui tend à être homogène dans la couche de germanium et à une diffusion pratiquement nulle du germanium dans la couche de silicium.

III.2.3 Calculs sur les effets combinés de la nonlinéarité et des contraintes

III.2.3.1 PARAMETRES INITIAUX

Pour résoudre les équations couplées (I.68)-(I.70) et (I.50), on doit d'abord fixer les paramètres initiaux nécessaires. Les paramètres constants relatifs au système Si-Ge [19,24] sont reportés dans le Tableau III.1

T [K]	Ω_{Si} [m ³ /mol]	Ω_{Ge} [m ³ /mol]	E [Pa]	ν	η [Pas]
700	$1,20 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-5}$	$8,40 \times 10^{10}$	0,3	2×10^{12}

Tableau III.1 Paramètres initiaux constants pendant le calcul concernant le système Si-Ge

Dans notre calcul [12,13], on a supposé, en accord avec le diagramme de phases (voir II.1.1 et [25]) et Speapen [19], que le système Si-Ge est presque idéal, ce qui conduit à $n = 0$ et donc à $\kappa = 0$ et $\Theta = 1$; Dans ces conditions $j_i^{ge} = 0$ ($i = Si$ ou Ge) [cf. Annexe à la fin de ce chapitre].

La compilation des données qui existent pour la diffusion dans un alliage Si-Ge cristallin [26,27], montre que les coefficients de diffusion dépendent de la composition. Pour obtenir une estimation plus fiable dans l'état amorphe, les valeurs absolues de D_{Si} à 700 K ont été fitées aux données expérimentales concernant la dépendance en composition [28,29,30]. Nous avons supposé que le rapport D_{Si}/D_{Ge} , est indépendant de la concentration et égal à 2.4 (Figure III.13). Cela est en accord avec le fait que $D_{Si} > D_{Ge}$ et se situe dans la gamme des données expérimentales déterminées par radiotraceur pour Si et Ge dans le silicium cristallin [19].

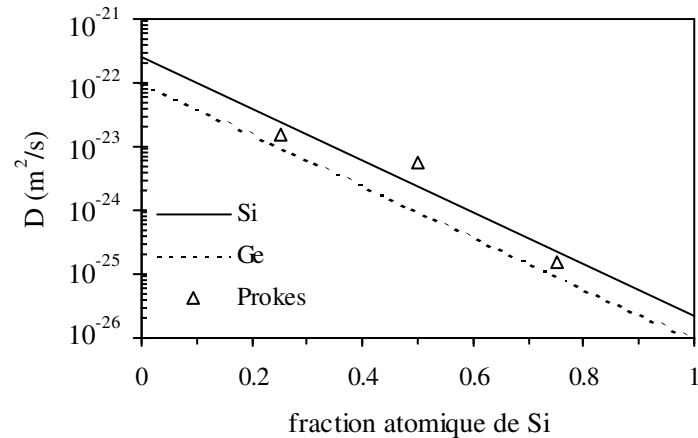
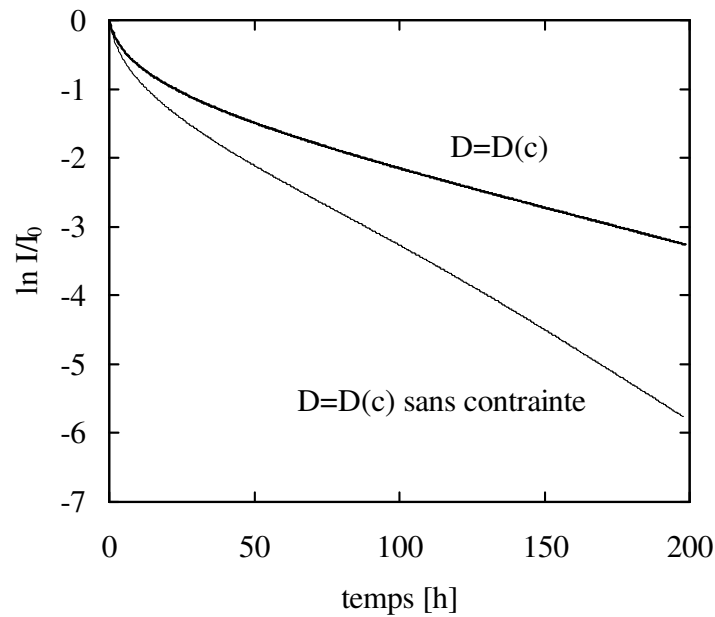


Figure III.13 Dépendance en concentration des coefficients de diffusion utilisés dans la simulation. Les triangles correspondent à des données expérimentales relatives au système amorphe Si-Ge [28,29,30]

La Figure III.14 montre les variations de concentrations et de pressions en fonction du temps de recuit pour $\Lambda = 5$ nm. La Figure III.14b présente un comportement similaire à celui observé sur la Figure III.3 pour le système Mo-V où il existait aussi une forte influence de la concentration sur la valeur des coefficients de diffusion. La diffusion est très rapide dans l'alliage Si-Ge qui se crée ; en conséquence le profil de concentration est presque plat dans cette partie, tandis que l'interface entre cet alliage et le silicium pur se déplace. La variation de pression présente un brusque pic du côté silicium juste à l'interface et une forte relaxation de cet excès de pression quand le silicium est consommé (Figure III.14b). Sur la Figure III.14c sont reportées deux courbes $\ln I/I_0$ versus t ; elles présentent une forte courbure positive au début comme nous l'avons déjà vu et discuté en détails dans les paragraphes précédents. Il faut remarquer que la prise en compte des contraintes ralentit l'homogénéisation. Cependant, qualitativement l'évolution des profils de concentration est identique que l'on prenne en compte ou non les contraintes.



(c)

Figure III.14 Variation de la concentration (a) et de la pression (b) en fonction du temps de recuit et (c) courbe de décroissance $\ln I/I$, ($A = 5$ nm)

III.2.4 Conclusion

En étudiant les effets combinés des contraintes et de non-linéarité dus à la dépendance en concentrations du coefficient de diffusion, nous avons montré que, dans le système Si-Ge, la distribution des concentrations et celle des pressions sont très asymétriques. De plus, l'effet de contraintes ne modifie pas qualitativement l'allure du profil de distribution de concentrations ni celui de l'intensité mais, ralentit la vitesse d'homogénéisation.

III.3 EFFET CONJUGUE DE LA DIFFUSION NONLINEAIRE ET DE LA SEGREGATION SUPERFICIELLE

La croissance d'un film de nickel sur du cuivre (111) à température ambiante et la cinétique de dissolution de ce film ont été préalablement étudiées par diffraction d'électrons lents (LEED) et spectrométrie d'électrons Auger (AES) [31,32]. La dissolution du film de nickel a été suivie par AES entre 635K et 721K. Les coefficients de diffusion volumique du nickel ont été évalués à partir des cinétiques de dissolution au moyen de la solution de la deuxième équation de Fick supposant un dépôt initial infiniment mince. Cette analyse conduit à des valeurs en accord avec celles publiées, par ailleurs, pour la diffusion du nickel dans le cuivre [33,34,35].

L'objet de cette étude est de proposer une méthode plus élaborée pour calculer les coefficients de diffusion à partir des cinétiques expérimentales de dissolution/ségrégation de films de nickel sur le cuivre (111) et d'étudier l'influence de la ségrégation superficielle sur l'interdiffusion entre une couche finie de nickel et un substrat semi-infini de cuivre. Bien que plusieurs travaux aient été menés sur la ségrégation superficielle dans le système Cu/Ni [36,37], il faut souligner que les effets cinétiques n'ont jamais été étudiés dans le cadre d'un modèle discret. Cependant, puisque l'épaisseur de nickel variait entre 3 et 14

eq-MC, on doit s'attendre à trouver avec le modèle discret des résultats différents de ceux obtenus avec le modèle continu (cf. III.1) et, vu le couplage dissolution-ségrégation, on doit surtout obtenir des coefficients de diffusion fonction du temps. Comme nous allons le voir, notre simulation conduit à une dissolution de type couche par couche et montre une intéressante interaction entre ségrégation superficielle et diffusion non linéaire. Sur la base de ce calcul, nous proposons une méthode d'évaluation d'un coefficient de diffusion moyen.

En plus de la ré-évaluation des résultats obtenus avec un dépôt égal à 8 eq-MC [31], nous avons effectué de nouvelles mesures avec des épaisseurs de dépôt égales à 3, 6 et 14 eq-MC entre 600K et 730K. Tous les résultats ont été analysés au moyen du modèle discret.

III.3.1 Méthode d'évaluation des cinétiques de dissolution

Les calculs peuvent se diviser en trois parties successives : i) calcul de l'évolution des profils de concentration dans le modèle discret pour un dépôt de quelques couches atomiques de nickel sur un substrat de cuivre semi-infini, ii) calcul des intensités des signaux Auger provenant de la distribution de concentration, iii) détermination des coefficients de diffusion à partir de l'évolution des signaux Auger. Avant de détailler les différentes étapes, il faut souligner que nous supposons, en accord avec [25,38], une solubilité mutuelle totale entre le cuivre et le nickel.

III.3.1.1 EVOLUTION DES PROFILS DE CONCENTRATION DANS UN MODELE DISCRET

Le modèle que nous allons utiliser est basé sur celui publié par Martin [39], cf. I.1.3.3b), I.2.2.1 et III.1.1.2.

Afin de pouvoir comparer calcul et expériences, nous avons supposé les distributions initiales suivantes :

- I) 3 eq-MC de nickel
- II) 8 eq-MC de nickel

sur une épaisseur de cuivre (111) égale à 51 plans cristallins (soit $N = 54$ et $N = 59$ respectivement dans les cas I et II).

- III) 100 eq-MC de nickel

sur un monocristal de cuivre (111) semi-infini. Nous avons choisi les paramètres initiaux suivants : $T = 1000$ K, $V_{NiNi} = -0,74$ eV, $V_{NiCu} = -0,66$ eV, $V_{CuCu} = -0,58$ eV (ces valeurs ont été calculées à partir des énergies de cohésion des métaux purs [40]). Puisque le système est supposé idéal, $(V_{NiNi} + V_{CuCu})/2 = V_{NiCu}$ et, si l'on excepte les termes indépendants de la concentration dans les équations (I.44) et (I.75), les énergies d'activation sont déterminées par $(V_{NiNi} - V_{CuCu})$.

L'évolution des profils calculés à partir de l'équation (I.41) est présentée sur la Figure III.15. Le temps reporté sur la figure peut être converti en temps « réel » au moyen de la relation $t_{réel}/t = v^l \exp\{E^0 - z(V_{AB} + V_{BB})/kT\}$. Pour réduire le temps de calcul, nous avons choisi une température supérieure à celles utilisées expérimentalement. Ce choix n'influence pas les caractéristiques des cinétiques de dissolution dans la mesure où nous avons supposé que le système Cu-Ni est un système idéal. On peut observer sur la Figure III.15 que, en accord avec [36,37], le cuivre ségrège sur la première couche. Cependant, dans le cas I, reporté sur la Figure III.15a, la ségrégation du cuivre ne débute qu'après 26 unités de temps, alors qu'elle n'apparaît qu'après 250 unités de temps dans le cas II (Figure III.15b). Ceci est une conséquence triviale du nombre de couches initiales de nickel.

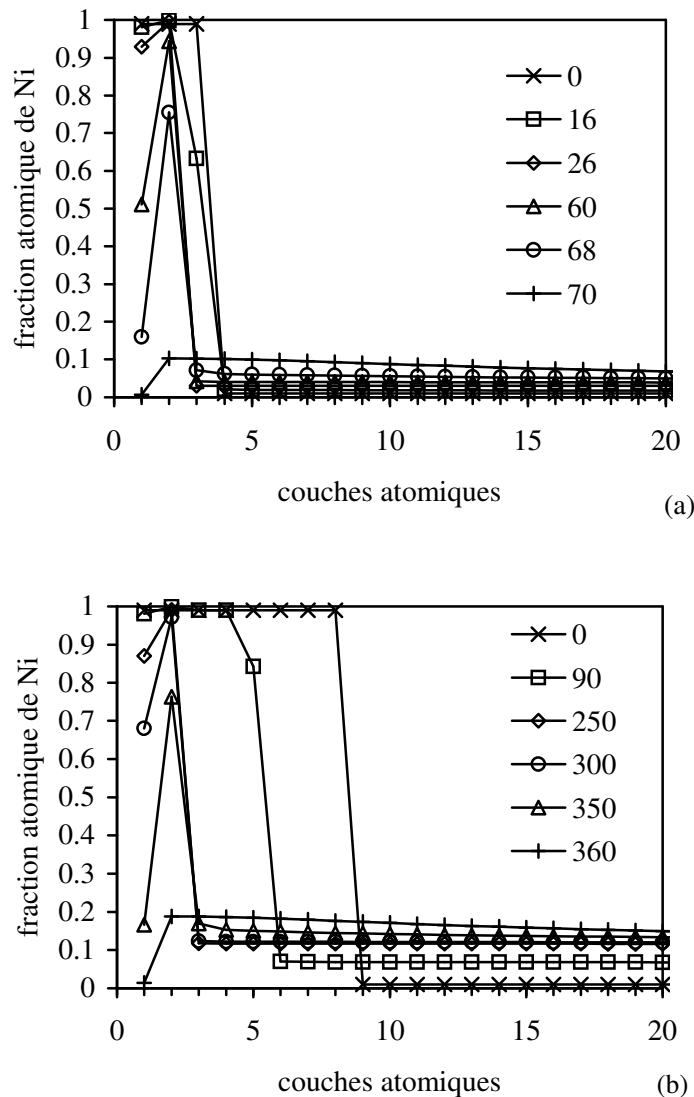


Figure III.15 Evolution au cours du temps des profils de concentrations dans un réseau discret Ni/Cu(111): (a) 3 couches atomiques de nickel et (b) 8 couches atomiques de nickel (les unités de temps, 0-360, sont définies dans le texte)

Le fait le plus marquant reporté sur la Figure III.15 est le caractère couche par couche de la dissolution du nickel. On observe parfaitement, en particulier dans le cas II, une dissolution qui démarre à partir de l'interface et qui ne concerne que la première couche tant qu'elle n'a pas totalement disparue (cf. sur la Figure III.15b la courbe correspondant à 90 unités de temps : la concentration change seulement dans le cinquième plan tandis que les quatrième et sixième plans restent totalement purs, respectivement en nickel et cuivre). Ainsi, l'interface se déplace plan par plan. Cette dissolution couche par couche se poursuit jusqu'à ce que l'interface atteigne l'avant dernière couche de nickel. A ce moment là, la ségrégation du cuivre devient la force motrice principale et l'interdiffusion se poursuit par une saturation en cuivre de la couche superficielle. En conséquence, la modification de la deuxième couche sera retardée conformément à la présence de l'isotherme de ségrégation. La concentration de la couche de surface en fonction de celle de la deuxième couche (« isotherme de ségrégation cinétique ») et l'isotherme de ségrégation théorique de McLean (isotherme de ségrégation d'équilibre dans la limite de la monocouche ; enthalpie

de ségrégation $\Delta H^{seg} = z_v(V_{BB}-V_{AA})/2$; [41]) sont présentées sur la Figure III.16. Le comportement simulé correspond, comme on pouvait s'y attendre, à une isotherme de type McLean et illustre le fait que la cinétique de dissolution soit liée à l'isotherme de ségrégation (équilibre local [42,43]) ce qui est en bon accord avec diverses expériences [44, 45, 46] et autres prédictions obtenues à l'aide d'un modèle différent [37]. A la fin, après la saturation de la couche de surface en cuivre, l'homogénéisation se poursuit en entraînant la dissolution complète de la seconde couche.

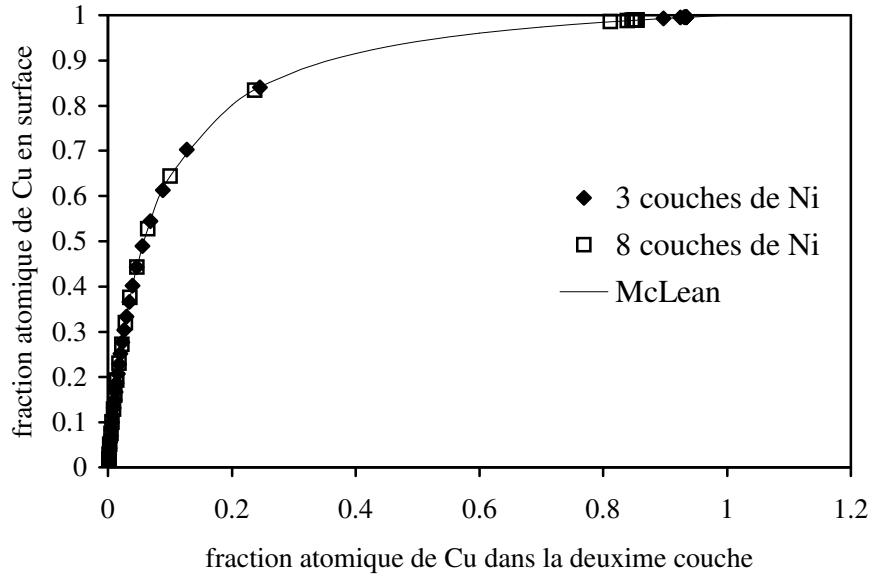


Figure III.16 Isothermes de ségrégation du système Ni/Cu à 1000 K pour les cas I et II ainsi que pour le cas théorique de Mc Lean

La Figure III.15 illustre le cas où le substrat de cuivre est fini (51 plans atomiques) Cependant, si comme dans de nombreux cas expérimentaux le substrat est infini, $c_1 = \dots = c_{i-1} = 1$ (dans le nickel) et $c_{i+1} = \dots = c_{\infty} = 0$ [le coefficient de diffusion dépend fortement de la concentration et est très grand dans le cuivre ($\Gamma_{i-1,i} \ll \Gamma_{i,i+1}$)]. En conséquence l'équation (I.41) se réduit à

$$\frac{dc_i}{dt} = -J_{i,i+1} = -z_v c_i \Gamma_{i,i+1}. \quad (\text{III.18})$$

D'un autre côté, le flux atomique $j_{i,i+1} = J_{i,i+1}/A$ entre les plans i et $(i+1)$ où A est la surface de l'échantillon perpendiculaire à la direction de diffusion et peut aussi être donné par la relation (première loi discrète de Fick) :

$$j_{i,i+1} = -\frac{D}{\Omega} \frac{c_{i+1} - c_i}{d} \cong \frac{D}{\Omega} \frac{c_i}{d}, \quad (\text{III.19})$$

où Ω est le volume atomique $\Omega = dA$ et d la distance entre les plans atomiques dans la direction de la diffusion. Il faut souligner à nouveau que $c_{i+1} \cong 0$ dans la mesure où le substrat est semi-infini. La vitesse de déplacement de l'interface, v , est reliée au flux j par :

$$j = -v/\Omega \quad (\text{III.20})$$

On obtient donc :

$$D = -\frac{d}{c_i} v. \quad (\text{III.21})$$

Dans cette équation, D correspond au coefficient de diffusion intrinsèque (produit du coefficient de diffusion du traceur par le facteur thermodynamique Θ [47]) ; il est égal à :

$$D = z_v d^2 \Gamma_{i,i+1}. \quad (\text{III.22})$$

Puisque Θ est égal à 1 dans un système idéal, et si les fréquences de sauts sont indépendantes de la concentration *c.a.d.* $\Gamma_{i,i+1} = \Gamma_{i,i-1}$, $\Gamma = z_v(\Gamma_{i,i+1} + \Gamma_{i,i-1})$, l'équation (III.22) est équivalente à $D = \frac{1}{2} \Gamma d^2$ (voir Eq. (1.11) dans [48]).

L'estimation de D à partir de l'équation (III.21) nécessite la connaissance du rapport v/c_i . A partir des équations (III.18) et (III.20) on peut écrire :

$$\frac{v}{d} = -z_v c_i \Gamma_{i,i+1} \left(= \frac{dc_i}{dt} \right). \quad (\text{III.23})$$

Ce résultat montre que v/a est la vitesse de diminution de la concentration de la couche interfaciale c_i .

La Figure III.17 montre l'évolution du rapport v/d en fonction du temps, obtenue à partir d'une solution numérique – $c_i(t)$ – de l'équation (III.18), en tenant compte de la variation de $\Gamma_{i,i+1}$ en fonction de la concentration [équations (I.43) et (I.44)]. Connaissant $c_i(t)$, la fonction $v(t)/d$ a été calculée au moyen de l'équation (III.23).

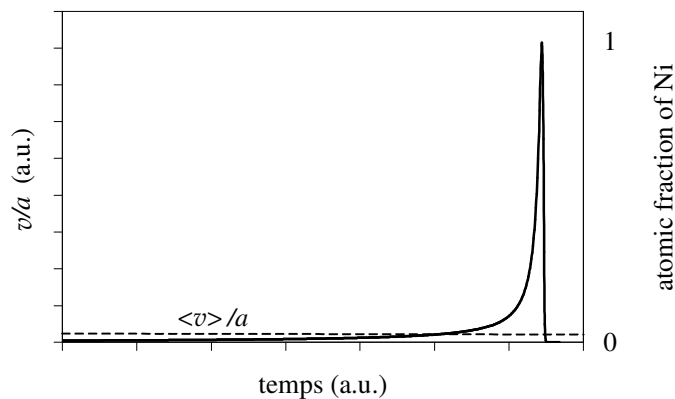


Figure III.17 Vitesse de déplacement de l'interface en fonction du temps (une période). La ligne en pointillé correspond à la valeur moyenne.

Nous avons vu que la dissolution du plan (i-1) commence seulement après la dissolution complète du plan i. Cela veut dire que cette dissolution couche par couche est périodique en fonction du temps. Dans ce cas, v/d (et donc D) est aussi une fonction périodique du temps, la période caractérisant la dissolution d'un plan atomique. C'est en

fait ce qui est montré sur la Figure III.17 pour v/d . Bien que v/d (et D) puissent changer très fortement, il est utile de définir une valeur moyenne de v/d caractérisant la vitesse moyenne de déplacement de l'interface $\langle v \rangle/d = (Td)^{-1} \int v dt$ où T est le temps nécessaire pour dissoudre une couche. Vu le caractère couche par couche de la dissolution, cette valeur moyenne de la vitesse de déplacement de l'interface doit être constante. Ce résultat est directement lié au caractère non linéaire du problème : la très forte variation des coefficients de diffusion (ou $\Gamma_{i,i+1}$) en fonction de la concentration déplace la limite de validité du modèle continu (qui prévoit une loi parabolique c.a.d. $v \propto t^{1/2}$) au delà du domaine considéré. Bien sûr, après la dissolution de nombreuses couches, l'hypothèse $c_{i+1} \cong 0$ sera de moins en moins valide et l'on observera une transition vers une dissolution de type parabolique en fonction du temps. Bien évidemment, cette transition est fonction de la dépendance en concentration des coefficients de diffusion. Cela est identique au résultat obtenu au paragraphe III.1 où la limite de validité du modèle continu est déplacée vers des distances de diffusion plus importantes dans les multicouches qui présentent une diffusion non linéaire.

Ainsi, l'évolution de l'épaisseur de la couche de nickel, qui contenait initialement n_0 couches atomiques, peut être donnée par :

$$n(t) = n_0 + \frac{\langle v \rangle}{d} t. \quad (\text{III.24})$$

Afin d'illustrer la validité de la prise en compte d'une valeur moyenne de la vitesse dans l'équation (III.24), la Figure III.18 montre la simulation de l'évolution de la position de l'interface en fonction du temps pour un échantillon de cuivre (111) semi-infini recouvert par 100 couches de nickel. La position de l'interface, y (en monocouches), correspond à l'endroit où la ligne droite, interpolée entre les deux plans voisins ayant des compositions au-dessus et au-dessous de la composition $c = 0,5$, croise la valeur $c = 0,5$. A cause de la représentation log-log, la première partie de la courbe (jusqu'à $y = 1$ c.a.d. $\log y = 0$) montre clairement l'évolution dans le temps (déjà illustrée sur la Figure III.17). D'un autre côté, la pente de la droite fittée est égale à $1 \pm 8 \times 10^{-4}$ ce qui indique bien que le déplacement moyen soit linéaire.

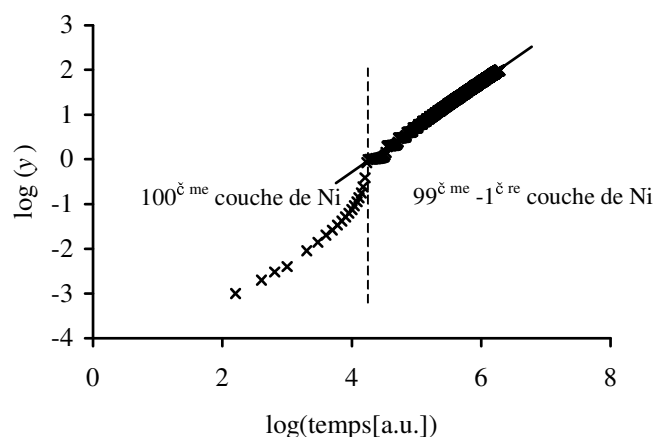


Figure III.18 Position de l'interface lors de la dissolution de 100 couches de nickel déposées sur un substrat de cuivre semi-infini.

III.3.1.2 EVOLUTION DES SIGNAUX AUGER

La formule suivante permet de calculer l'intensité Auger d'un échantillon homogène contenant n couches [49] :

$$I_n = I_1 + \alpha I_1 + \alpha^2 I_1 + \dots + \alpha^{n-1} I_1 = (1 + \alpha + \dots + \alpha^{n-1}) I_1 = \frac{1 - \alpha^n}{1 - \alpha} I_1 \quad (\text{III.25})$$

Dans cette expression I_1 correspond à la partie de l'intensité qui provient de chaque couche sans aucune atténuation des couches situées au-dessus. La forme habituelle du coefficient d'atténuation est donnée par :

$$\alpha = \exp[-1/(\lambda \cos \vartheta)], \quad (\text{III.26})$$

où λ est le libre parcours moyen inélastique (IMFP), [en monocouches (MC)], et ϑ est l'angle d'émission des électrons Auger par rapport à la normale à la surface. Si $n \rightarrow \infty$, c.a.d. pour un échantillon volumique, l'intensité Auger est égale à :

$$I_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} I_n = \frac{I_1}{1 - \alpha} \Rightarrow I_1 = (1 - \alpha) I_\infty. \quad (\text{III.27})$$

Puisqu'il y a $(i-1)$ couches au-dessus de la i ème couche, le signal provenant de la couche i est atténué d'un facteur α^{i-1} ; la contribution de la i ème couche à l'intensité totale est donc :

$$I_i = (1 - \alpha) \alpha^{i-1} I_\infty. \quad (\text{III.28})$$

La composition de la i ème couche, en fraction atomique, peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$c_i = \frac{I(i)}{I_i} = \frac{I(i)}{(1 - \alpha) \alpha^{i-1} I_\infty} \quad (\text{III.29})$$

où $I(i)$ est l'intensité Auger provenant des atomes A de la i ème couche. L'intensité totale mesurée est donc :

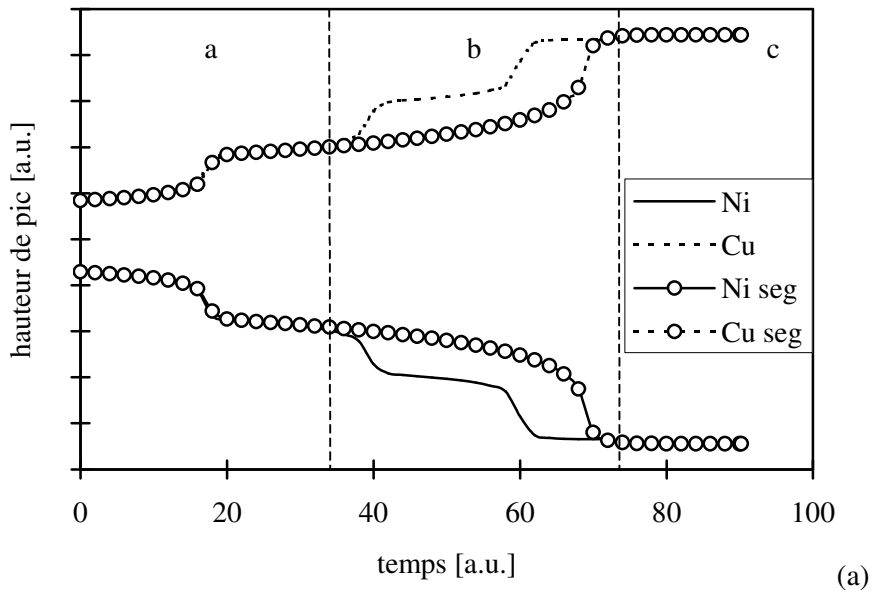
$$I = \sum_{i=1}^n I(i) = (1 - \alpha) I_\infty \sum_{i=1}^n c_i \alpha^{i-1}. \quad (\text{III.30})$$

Les courbes Auger calculées à partir de l'équation (III.30) sont reportées sur la Figure III.19 en utilisant pour λ les valeurs suivantes : $\lambda(\text{Cu}_{920\text{eV}}) = 1,19$ nm, $\lambda(\text{Ni}_{848\text{eV}}) = 1,10$

nm, valeurs déduites du formalisme de Seah et Dench [50] pour $\vartheta = 42^\circ$. De plus, une valeur théorique du rapport de pic q a été calculée à partir des courbes Auger,

$$q = \frac{I_{Ni848} / I_{Ni848}^0}{I_{Cu920} / I_{Cu920}^0} = \frac{I_{Ni848}}{I_{Cu920}} S, \quad (III.31)$$

où l'exposant 0 correspond à l'élément pur sous forme volumique et S représente le facteur de sensibilité relative des deux éléments. Cette valeur peut être estimée à partir des signaux Auger du nickel et du cuivre massifs $S = I_{Cu920}^0 / I_{Ni848}^0 = 1,13$. Les deux parties de la Figure III.19 correspondent respectivement aux cas I et II (3 et 8 eq-MC) en prenant en compte (ou non) dans les deux cas la ségrégation superficielle du cuivre. Lorsque aucune ségrégation du cuivre n'est envisagée, nous avons supposé qu'il n'existe pas de surface libre c.a.d. que la première couche est supposée recouverte d'une couche d'ordre 0 de concentration $c_0 = c_1$; On peut remarquer qu'au départ (région a), il n'y a aucune influence de la prise en compte de la ségrégation du cuivre. Dans la région intermédiaire (région b), les deux courbes (avec/sans influence de la ségrégation du cuivre) divergent. De plus, la courbe « sans ségrégation » change plus vite et montre une marche supplémentaire.



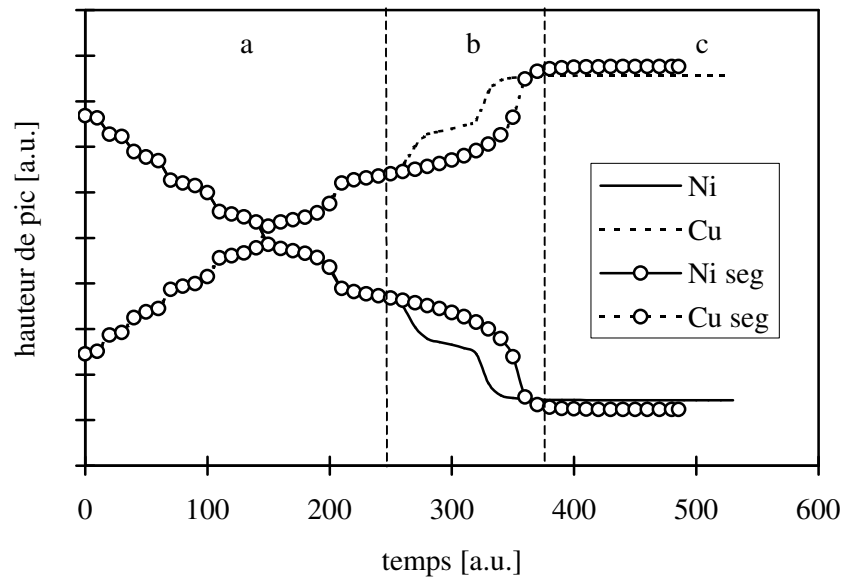


Figure III.19 Evolution des signaux Auger du cuivre (-----) et du nickel (—) pour des dépôts de nickel d'épaisseur égale à 3 eq-MC (a) et 8 eq-MC (b) Les courbes avec et sans marques o impliquent respectivement la prise en compte ou non de la ségrégation superficielle du cuivre

Dans un premier temps, le processus est totalement contrôlé par une diffusion fortement influencée par la composition chimique sur un réseau discret. Les marches sont liées au caractère discret du problème; chacune d'elle correspond à la fin de la dissolution d'une couche atomique de nickel. Puisque la diffusion du nickel est fortement influencée par la concentration c en atomes de nickel dans la couche considérée, la dissolution devient d'autant plus rapide que c diminue. Cela est dû au fait que la diffusion des deux éléments est plus rapide dans le cuivre que dans le nickel (il n'y a pratiquement pas de diffusion dans le nickel). Il faut noter que cela est dû, non seulement aux choix des énergies d'interactions que nous avons effectués pour Γ [équations (I.44) et (I.75)], mais aussi aux valeurs expérimentales des coefficients d'autodiffusion du cuivre et du nickel qui diffèrent de 4 ordres de grandeurs à 1000K [51]. L'apparition d'une étape supplémentaire dans le domaine b, sur la courbe ne prenant pas en compte la ségrégation du cuivre, est due au manque de ségrégation : il n'y a pas de sursaturation dans la première couche et les deux couches restantes se dissolvent normalement.

III.3.1.3 CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION

Cette évolution au cours du temps peut être également déterminée à partir des cinétiques de dissolution mesurées par SEA. A partir des équations (III.25) et (III.27), on détermine l'intensité Auger provenant des atomes A d'un matériau composé de n couches atomiques A sur un substrat B :

$$I_{A,n} = (1 - \alpha_A^n) I_{A,\infty}. \quad (\text{III.32})$$

L'intensité provenant des atomes B du substrat massif est atténuée par les n A couches, *c.a.d.* par la contribution du substrat à l'intensité mesurée et s'écrit :

$$I_B = \alpha_B^n I_{B,\infty}. \quad (\text{III.33})$$

Le paramètre d'accumulation est donc:

$$q_n = \frac{I_{A,n}/I_{A,\infty}}{I_B/I_{B,\infty}} = \frac{1-\alpha_A^n}{\alpha_B^n} \quad (\text{III.34})$$

et, si on suppose que $\alpha_A \cong \alpha_B$ (ce qui est raisonnable dans le système Ni/Cu puisque $\lambda_{\text{Ni}} \approx \lambda_{\text{Cu}}$):

$$q_n \cong \alpha_B^{-n} - 1. \quad (\text{III.35})$$

Ainsi, on peut déterminer n à partir de cette équation :

$$n(t) = -\frac{\ln(q_n + 1)}{\ln \alpha_B}. \quad (\text{III.36})$$

$n(t)$ devrait être, d'après la Figure III.19, une fonction « en gradin ». Toutefois, si on la remplace de façon approximative par une courbe continue (c.a.d. si la résolution de la mesure n'est pas suffisante) alors, en utilisant le membre droit de l'équation (III.44), on peut vérifier la linéarité, la pente de cette droite étant égale à $\langle v \rangle / d$ [voir équation (III.24)], l'ordonnée à l'origine donnant une estimation de l'épaisseur initiale de nickel.

Comme nous l'avons vu, nous pouvons obtenir les fonctions $c_i(t)$ et $v(t)/d$ à partir de la solution numérique de l'équation (III.18). Evidemment, si on définit une valeur moyenne de v/d , comme cela été fait précédemment, une valeur moyenne de c pourrait être introduite dans les équations (III.21) et (III.23). Comme le montre la Figure III.20, on peut obtenir la valeur moyenne de $\langle v \rangle / d$. Nous l'avons calculée à différentes températures pour les énergies d'interaction ($V_{\text{NiNi}} - V_{\text{CuCu}}$) utilisées dans la solution numérique de l'équation (III.23) et, comme on peut le voir sur le Tableau III.2, la valeur de $\langle v \rangle / d$ est pratiquement indépendante de la température. De plus, la valeur de c est également peu sensible à la différence ($V_{\text{NiNi}} - V_{\text{CuCu}}$): un changement d'environ 15% provoque un changement de c inférieur à 10%. Ainsi, aux températures auxquelles nous avons travaillé, c est environ égal à 0,78. On peut alors écrire :

$$D \cong -1,28 d \langle v \rangle. \quad (\text{III.37})$$

Pour justifier cette valeur de c égale à 0,78, nous pouvons dire que, contrairement au cas où la diffusion s'effectue avec D constant (où le gradient de concentration chute continuellement au cours du temps, conduisant ainsi à une loi parabolique), le déplacement linéaire de l'interface est dû au fait que le courant de diffusion est constant [voir équation (III.20)]. Si on définit, comme nous l'avons fait, une valeur moyenne de D indépendante du temps, alors le gradient de concentration pourrait également être constant, c.a.d.. $\langle \text{grad } c \rangle = \langle c_i \rangle / d$ ($= 0,78/d$ dans notre cas). Bien sûr, en général, cette valeur de la concentration moyenne dépendra de l'importance de la dépendance en concentration de D .

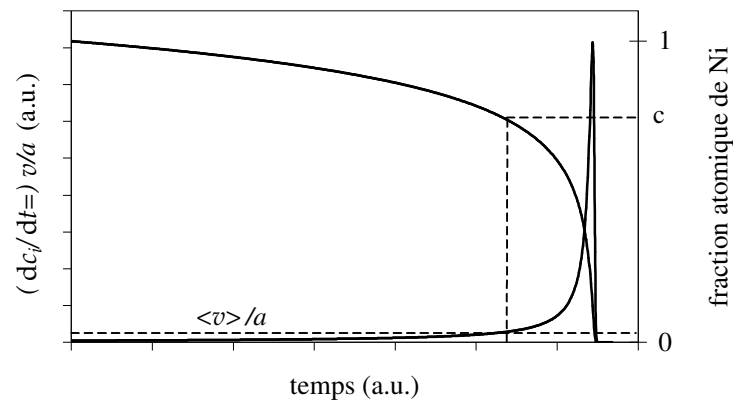


Figure III.20 Evolution de la concentration en Ni (c) lors de la dissolution d'un plan atomique de nickel et vitesse de déplacement de l'interface (v/a). Les lignes pointillées correspondent aux valeurs moyennes de c et (v/a) définies dans le texte.

Enfin, il est important de noter que la procédure d'évaluation proposée ci-dessus peut être utilisée dans le cas où la dissolution se fait couche par couche dans un substrat semi-infini, si l'interface se déplace linéairement [si dans l'équation (III.42) on ne peut pas écrire $\alpha_A \cong \alpha_B$, on pourra déterminer $n(t)$ en utilisant les équations (III.42) et (III.36)]. Evidemment, si la linéarité n'est pas avérée, la relation entre la diffusivité et la vitesse de déplacement de l'interface peut être différente de celle décrite par l'équation (III.21). De plus, il faut savoir que la détermination de la fonction $n(t)$ à partir des mesures de l'évolution des intensités Auger peut apporter une information sur le caractère du processus contrôlant le déplacement de l'interface. Par exemple, certains travaux [43,52] ont montré que s'il y a un effet conjugué entre la ségrégation de surface et la tendance à une forte séparation de phases, alors la non-linéarité est négligeable, le déplacement est alors proportionnel à $t^{1/2}$.

T [K]	1200	1000	800	700
c	0.71	0.73	0.76	0.78

Tableau III.2 Dépendance en température de c

III.3.2 Résultats

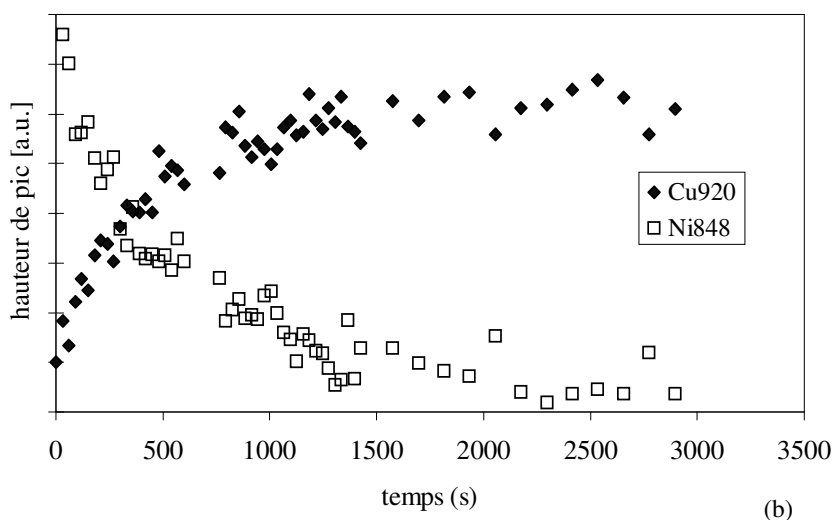
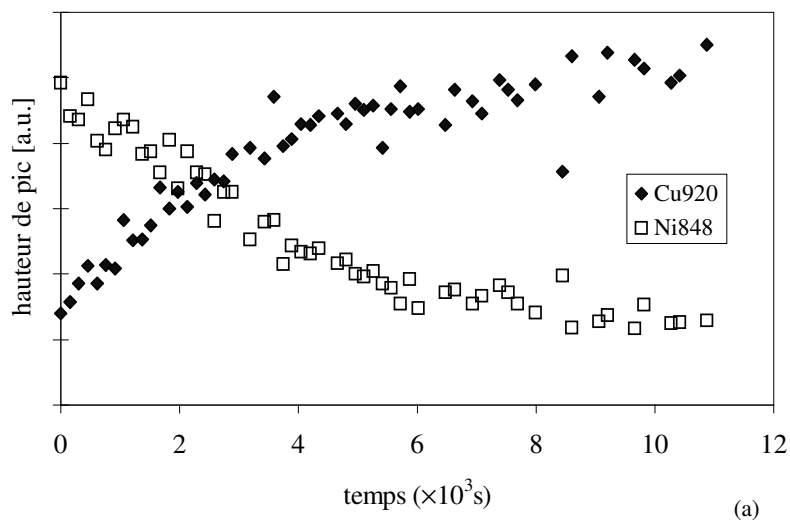
La procédure appliquée pour la détermination des cinétiques correspond à celle décrite dans la partie II.3.2.3 (Appareil Auger Traditionnel) du chapitre II. Il faut juste insister sur le fait que l'étape préalable au dépôt de nickel consistait à nettoyer le monocristal de Cu(111) par des cycles successifs bombardement ionique/recuit à 400°C et ce jusqu'à disparition de toute impureté (vérification par SEA) tout en conservant la structure monocristalline du Cu(111) (vérification par LEED). Nous avons également contrôlé par LEED la croissance pseudomorphe des 3-14 eq-MC de nickel déposées.

Les Figure III.21a (8 eq-MC) et Figure III.21b (14 eq-MC) mettent en évidence une lente variation des signaux Auger de Cu920 et Ni848 au cours du temps alors que sur la Figure III.21c, on observe une importante variation de ces signaux sur un laps de temps très court (ce qui rend très difficile l'exploitation de ces résultats). C'est pourquoi nous n'avons pu interpréter que les données des expériences réalisées à 721K, 713K, 701K et 679K (c.a.d.. pour des dépôts de nickel inférieurs ou égaux à 6 eq-MC). La Figure III.22 montre l'évolution de l'épaisseur de nickel (environ 8 eq-MC de nickel) pendant la

dissolution, épaisseur calculée par l'équation (III.36) à 679K. Il faut noter que sur la figure III.22, qui représente l'évolution de l'épaisseur de nickel, les deux premiers points sont mal placés, ils ne sont pas sur la droite fittée. Etant donné que les échantillons ont été préparés à température ambiante, on peut expliquer ce décalage par un phénomène de recristallisation et de relaxation des couches de surface pendant le traitement thermique. De plus, le changement de pente à partir de la deuxième couche ($t \approx 4 \times 10^3$ s sur la Figure III.22) montre clairement l'effet de la ségrégation de surface. Néanmoins, à partir des pentes des droites fittées (première partie des courbes), nous avons calculé [équations (III.24) et (III.37)] les valeurs de D (avec $d = 0,2032\text{nm}$).

La courbe d'Arrhénius reliant les coefficients de diffusion à la température est présentée sur la Figure III.23 et la dépendance en température de la diffusivité peut être donnée par la relation :

$$D = 2,9 \exp\left(-\frac{297 \pm 62 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^2/\text{s} \quad (\text{III.38})$$



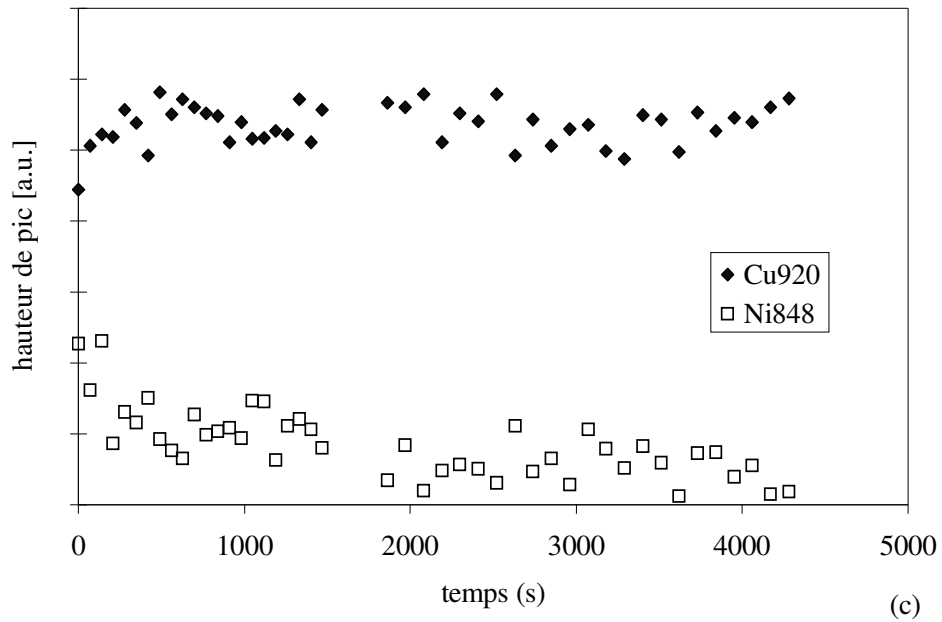


Figure III.21 Cinétiques de dissolution du nickel dans Cu(111) mesurées par Auger, pour des épaisseurs de nickel de a) 8 eq-MC à 701K, b) 14 eq-MC à 721K et c) 3 eq-MC à 639K

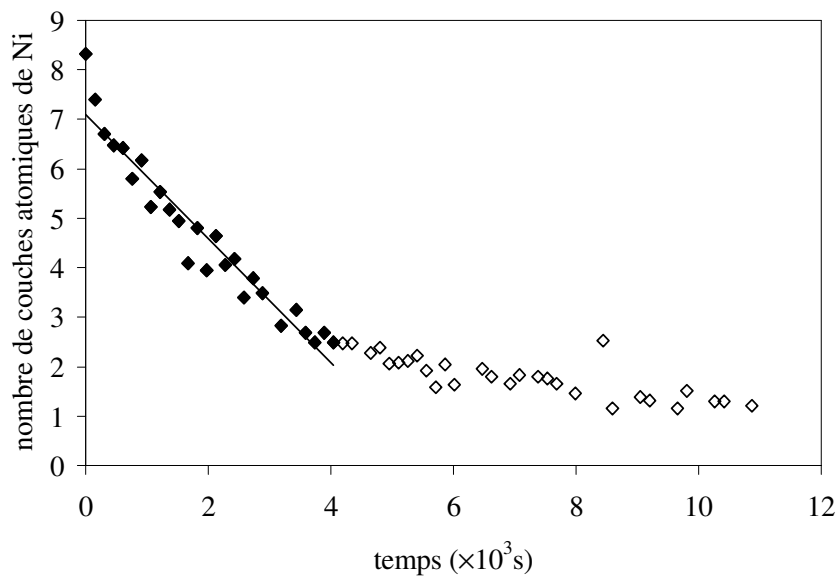


Figure III.22 Evolution au cours du temps de l'épaisseur de nickel pendant la dissolution à 679K. La première partie de la courbe fittée par une droite correspond à la partie contrôlée par l'interdiffusion.

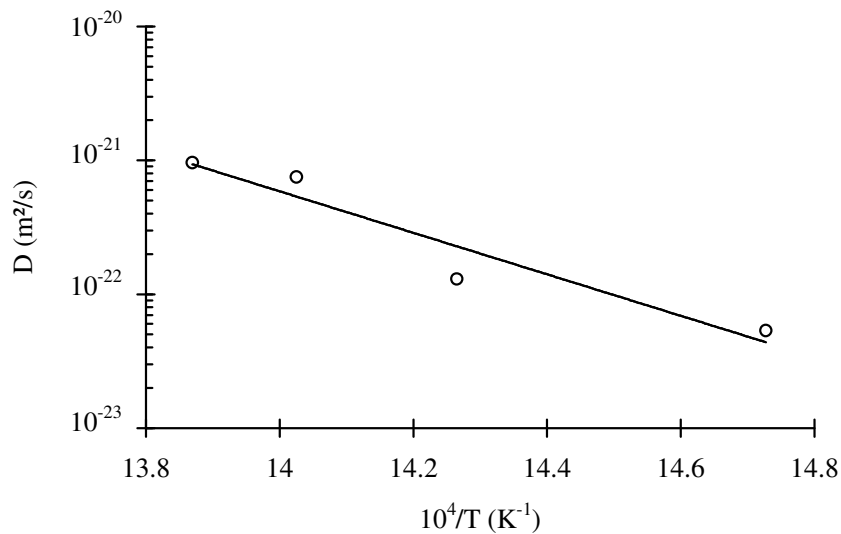


Figure III.23 Dépendance en température du coefficient de diffusion intrinsèque

III.3.3 Discussion

Dans notre calcul, étant donné l'échange direct entre les atomes, on a supposé que les fréquences de sauts du cuivre et du nickel étaient égales (c.a.d. $\Gamma_{i,i+1}^{Cu \rightarrow Ni} = \Gamma_{i+1,i}^{Ni \rightarrow Cu}$). Cela signifie que les coefficients de diffusion intrinsèque du nickel et du cuivre sont égaux [voir équation (III.22)] ; $D_{Ni}(c) = D_{Cu}(c)$, c.a.d.. nous ne pouvons distinguer l'autodiffusion de l'hétérodiffusion. Nous savons que dans la réalité c'est différent (voir figure I.1, où les courbes d'Arrhénius relatives à l'autodiffusion du cuivre (nickel) et à l'hétérodiffusion du nickel (cuivre) dans le cuivre (nickel) sont différentes). C'est une limitation inhérente au modèle. Néanmoins, la dépendance en concentration du coefficient de diffusion intrinsèque est naturellement incluse. Voilà pourquoi nous avons calculé un coefficient de diffusion intrinsèque moyen correspondant à une concentration moyenne de Ni, $c_{Ni} = 0,78$. Ce résultat met en évidence une différence importante dans l'interprétation des coefficients de diffusion estimés dans notre travail et celle faite précédemment [31]. En fait, en utilisant la solution de la deuxième équation de Fick relative à une source instantanée, les auteurs [31] ont fait trois suppositions majeures :

- i) Il n'y a pas de ségrégation
- ii) Il y a seulement dissolution du nickel dans le cuivre (c.a.d. la diffusion du cuivre dans le nickel est négligeable; seule l'hétérodiffusion du nickel est prise en compte)
- iii) Le coefficient de diffusion intrinsèque du nickel est indépendant de la concentration
- iv) La diffusion est contrôlée par un processus continu classique (loi parabolique).

Les auteurs [31] considèrent le coefficient de diffusion comme étant relatif à la diffusion d'impuretés de nickel dans le cuivre pur (c.a.d. pour $c_{Ni} = 0$), le système étant également considéré comme idéal, la diffusivité intrinsèque et celle des traceurs étant donc égales (i.e. $\Theta = 1$). Toutefois, dans notre cas, D est un coefficient de diffusion intrinsèque correspondant à $c_{Ni} = 0,78$. Sur la figure I.1, cette valeur devrait donc être positionnée entre

les deux zones hachées : c'est en effet le cas. De plus, sur la Figure III.24, comme pratiquement toutes les courbes d'Arrhénius sont parallèles, les énergies d'activation devraient être proches les unes des autres, ce qui est également à peu près le cas (voir aussi ref. [51]).

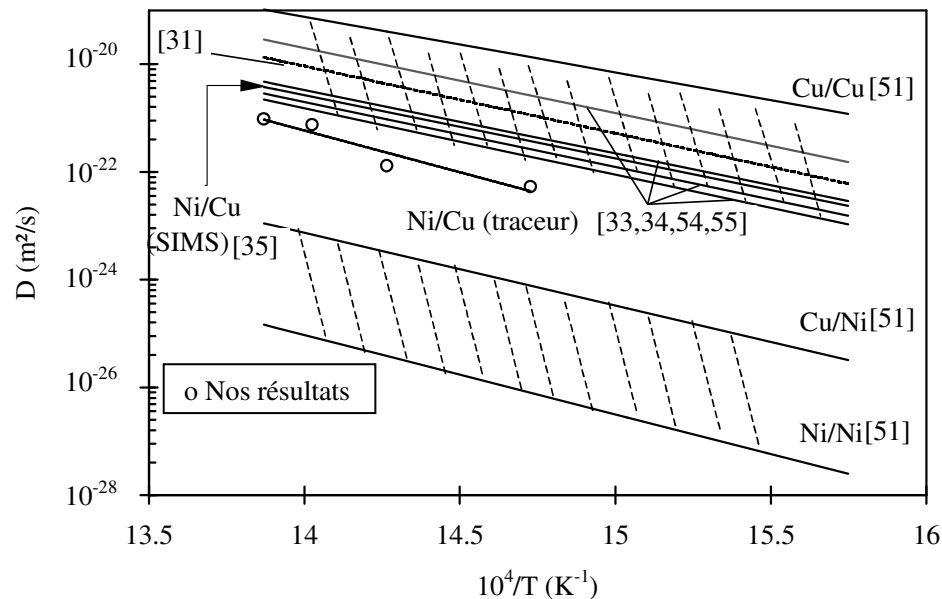


Figure III.24 Courbe d'Arrhénius des coefficients de diffusion du nickel dans le cuivre (o nos résultats) comparées aux données de la littérature

On peut voir d'après nos calculs que les deux premières suppositions peuvent être utilisées au moins dans la première partie du recuit. En effet, la supposition ii) est généralement valable et, en fait, c'est la conséquence de la forte dépendance en concentration des fréquences de sauts (coefficients de diffusion). De plus, l'effet de la ségrégation de surface sur les cinétiques peut être négligé jusqu'à ce que l'interface atteigne l'avant dernière couche.

Il y a évidemment une différence importante entre notre modèle discret et le modèle continu (qui correspond à la solution source instantanée ou constante de la deuxième équation continue de Fick). Comme nous l'avons vu, d'après nos calculs, la forme du profil de concentration pendant la dissolution n'est pas une fonction en erf comme c'est le cas pour une source constante. On peut, au contraire, observer une dissolution couche par couche (voir Figure III.15 et Figure III.19) et la relation $n \propto t$ indique que le processus ne peut pas être décrit par une loi parabolique.

Il est important de noter que le comportement de l'interface montré sur la Figure III.15 est similaire à celui publié par Saul *et al.*[53]. Toutefois, dans ce cas, [film mince d'argent déposé sur Cu(111)] le caractère pas à pas est le résultat de la présence d'un gap de miscibilité à température ambiante. Une transformation de phase apparaît dans la couche interfaciale pendant la dissolution : la couche interfaciale initialement riche en Ag est transformée en une phase riche en cuivre quand sa concentration en argent atteint la limite de solubilité massive. Ce mécanisme de transformation continue couche par couche.

Enfin, dans notre étude, pour des raisons de limites de détection instrumentale, nous n'avons pas pu observer expérimentalement ce caractère pas à pas. Toutefois, nous croyons que cela pourrait être mesuré par une technique d'analyse de surface à haute résolution énergétique. Nous devons également noter que, dans le cas de mesures Auger, la méthode

ne peut être utilisée que si l'élément déposé présente une transition à haute énergie cinétique afin de pouvoir utiliser un dépôt épais de 6-8 couches atomiques.

III.3.4 Conclusions

Nous avons étudié l'effet de la ségrégation sur la dissolution d'un film mince de nickel (3-14 eq-MC) dans un substrat de cuivre semi-infini. Nous avons réalisé des simulations afin de comprendre les détails de cette dissolution. Nous avons ainsi proposé une méthode « sophistiquée » pour déterminer les cinétiques expérimentales mesurées par Auger.

Les résultats les plus importants que nous ayons obtenus sont les suivants :

1) Nos simulations indiquent le caractère pas à pas (couche par couche) de la dissolution et un intéressant effet conjugué entre la ségrégation et la dissolution. Etant donné la forte dépendance en concentration des coefficients de diffusion des espèces diffusantes, l'interface demeure abrupte et se déplace jusqu'à atteindre l'avant dernière couche. Dans cette partie de la dissolution, le processus est contrôlé par une *diffusion (sur le réseau discret) dépendante de la concentration*. Ensuite, à cause de la force motrice de ségrégation, le processus continue par une saturation en cuivre de la couche de surface. Il apparaît alors, d'après l'isotherme de ségrégation, un changement de la concentration de la deuxième couche (couche sous la surface). Enfin, après saturation en cuivre de la couche de surface, il se produit une homogénéisation finale par dissolution complète de la deuxième couche.

2) Nous avons vu que l'épaisseur de nickel décroît linéairement au cours du temps, indiquant ainsi la forte non-linéarité et l'écart qui existe par rapport au modèle continu. Nous avons déterminé, à partir des cinétiques Auger de dissolution du nickel dans un substrat de cuivre, un coefficient de diffusion intrinsèque moyen. Alors que le coefficient de diffusion présente une forte dépendance en concentration, le coefficient de diffusion moyen est déterminé pour une certaine concentration, dans notre cas pour $c_{Ni} = 0,78$. A une température donnée, cette concentration correspond à la vitesse moyenne de déplacement de l'interface. Nous avons également déterminé la dépendance de D avec la température qui est en bon accord avec les valeurs publiées pour ce système dans la littérature [33, 34, 54, 55].

ANNEXE : GRADIENT D'ÉNERGIE DANS LE MODELE DE STEPHENSON

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe I.1.3.4b), Stephenson [56,57] a construit un système d'équations couplées pour décrire les courants atomiques, le développement des contraintes résultantes et leur relaxation par flux Newtonien dans le cas de l'interdiffusion. La différence la plus importante par rapport au traitement de l'effet des contraintes dans des multicouches proposé par Cahn et Hilliard [58,59,60] se situe dans le fait que la relaxation de contraintes et le transport convectif (déplacement de Kirkendall) sont permis par Stephenson. Etant donné les suppositions $M_1 = M_2$ et $\Omega_1 = \Omega_2$ faites par Cahn et Hilliard [cf. I.1.3.3a)], seule la différence des potentiels chimiques doit être déterminée. Ainsi, si on veut utiliser le type de description de Stephenson (où l'on a besoin des formes individuelles des courants atomiques si la vitesse Kirkendall n'est pas nulle) il est nécessaire de généraliser le modèle si le gradient d'énergie n'est pas nul.

Comme chaque effet pris en compte est un terme additif dans l'expression des flux atomiques [par exemple l'équation (I.54) contient deux termes : le premier lié au transport de matière et le deuxième à l'effet de contraintes], il semble logique d'ajouter formellement l'effet de gradient d'énergie (j_i^{ge}) au flux atomique:

$$j_i = -D_i \text{grad } \rho_i - L_i \rho_i \text{grad } p + j_i^{ge}, \quad i = 1, 2 \quad (\text{III.39})$$

où j_i^{ge} est proportionnel au coefficient de gradient d'énergie κ ; donc dans un système idéal, $j_i^{ge} = 0$. A partir de maintenant on se limitera à un cas unidimensionnel ; on pourrait cependant étendre le calcul à plusieurs dimensions. Pour déterminer j_i^{ge} , on utilise le fait que l'énergie libre locale par unité de volume d'un système non-uniforme, si $\rho = \text{const}$ ($1/\rho = \Omega = \Omega_1 = \Omega_2$) et $p = 0$, est donnée par l'équation (I.26) :

$$f = f_0(c) + \kappa \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2, \quad (\text{III.40})$$

et sa variation par rapport à la fraction atomique c est :

$$\frac{\delta f}{\delta c} = f'_0 - 2\kappa \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \mu_1 - \mu_2, \quad (\text{III.41})$$

où μ_i ($i=1,2$) est le potentiel chimique par unité de volume. En outre, selon Prigogine [61] pour un système en équilibre mécanique :

$$cX_1 + (1-c)X_2 = 0, \quad (\text{III.42})$$

où X_i correspond à la force motrice chimique, laquelle dans un système isotherme est reliée à μ_i : $X_i = -\text{grad } \mu_i$. Ainsi en combinant les équations (III.41) et (III.42), on obtient :

$$X_1 = -\frac{1-c}{\rho} \text{grad} \left[f'_0 - 2\kappa \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right] \quad (\text{III.43})$$

et

$$X_2 = \frac{c}{\rho} \text{grad} \left[f'_0 - 2\kappa \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right]. \quad (\text{III.44})$$

Selon la définition [56], $j_i = M_i \rho_i X_i$, où M_i est la mobilité et en supposant que κ ne dépend pas des coordonnées spatiales, on obtient :

$$j_1 = -M_1 c(1-c) f''_0 \left(1 - \frac{2\kappa}{f''_0 \text{grad } c} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} \right) \text{grad } c = -D'_1 \rho \text{grad } c = -D'_1 \text{grad } \rho_1, \quad (\text{III.45})$$

où les deux dernières expressions sont les formes traditionnelles de la première équation de Fick, où la forme du coefficient de diffusion est très compliquée. Pour j_2 une forme similaire peut être écrite. L'équation (III.45) donne aussi la relation entre la mobilité (M_i) et le coefficient de diffusion intrinsèque (D_i'). On remarque que dans l'équation (III.45), la dernière transformation algébrique n'est possible que si $\rho = \text{const}$. Il est évident à partir de cette corrélation que pour $\kappa = 0$ cette formule donne la relation usuelle [cf. équation (I.57)], en considérant que f''_0 dans un modèle de solution solide idéale est :

$$f''_0 = \rho RT \Theta / c(1-c), \quad (\text{III.46})$$

où

$$\Theta = -\frac{2z_v Vc(1-c)}{RT} + 1. \quad (\text{III.47})$$

En comparant les équations (III.39) et (III.45) sous la condition $p = 0$, on obtient :

$$j_1^{se} = D_1 \rho \frac{2\kappa}{f''_0} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} = D_1 \frac{2\kappa}{f''_0} \frac{\partial^3 \rho_1}{\partial x^3}, \quad (\text{III.48})$$

où D_i est le coefficient de diffusion intrinsèque du système uniforme. De la même façon on obtient pour j_2^{se} :

$$j_2^{se} = -D_2 \rho \frac{2\kappa}{f''_0} \frac{\partial^3 c}{\partial x^3} = -D_2 \frac{2\kappa}{f''_0} \frac{\partial^3 \rho_2}{\partial x^3}. \quad (\text{III.49})$$

Ainsi, on a obtenu une expression générale du flux dans le cas où $1/\rho = \Omega = \Omega_1 = \Omega_2 = \text{const}$ et $M_1 \neq M_2$ ($D_1 \neq D_2$), laquelle contient tous les effets (gradient d'énergie, Kirkendall, contraintes) mentionnés. Si ρ n'est pas constant, la situation est plus complexe et nécessite une méthode générale (variation).


REFERENCE

- 1 H.E. Cook and D. de Fontaine, *Acta Metall.*, **17**, 915 (1969)
- 2 H.E. Cook, D. de Fontaine and J.E. Hilliard, *Acta Metall.*, **17**, 765 (1969)
- 3 J. Philibert, *Atom Movements – Diffusion and Mass Transport in Solids, Les Editions de Physique* (1991)
- 4 G. Martin and P. Benoist, *Scripta Metall.*, **11**, 503 (1977)
- 5 J.W. Cahn, *Acta metal.*, **9**, 795 (1961)
- 6 H. Yamauchi and J.E Hilliard, *Scripta metal.*, **6**, 909 (1972)
- 7 T. Tsakalakos, *Thin Sol. Films*, **86**, 79 (1981)
- 8 T. Tsakalakos, *Scripta Metall.*, **20**, 471 (1986)
- 9 E.S.K. Menon and D. de Fontaine, *Scripta Metall.*, **27**, 395 (1992)
- 10 H. Mehrer, *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, Landolt-Börnstein, New Series, **III/26** (Berlin: Springer) (1990)
- 11 Z. Erdélyi, D.L. Beke, P. Nemes, G.A. Langer, *Phil.Mag. A*, **79**, No 8, 1757 (1999)
- 12 D.L. Beke, P. Nemes, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, G.A. Langer, *Materials Reserach Society Symposium Proceedings: Diffusion Mechanisms in Crystalline Materials* Editors: Y. Mishin, G. Vogl, N. Ciwern, R. Catlow, D. Farkas MRS Warrendale, Pennsylvania, USA, **527**, 99 (1998)
- 13 D.L. Beke, A. Csik, G.A. Langer, Z. Erdélyi, Z. Papp, *Def. and Diff. Forum*, **194-199**, 1403-1416 (2001)
- 14 F.-L. Yang, R.E. Somekh, W.-C. Shih and A.L. Greer, *Proceedings of ISMANAM-94*, ed. A.R. Yavari (1994)
- 15 A. Csik, D.L. Beke, G.A. Langer, Z. Erdélyi, L. Daróczi, K. Kapta, M. Kiss-Varga, *Vacuum*, **61**, No. 2-4, 297-301 (2001)
- 16 A. Simon, A. Csik, F. Pászti, Á.Z. Kiss, D.L. Beke, L. Daroczi, Z. Erdélyi, G.A. Langer, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2000, **161-163**, 472-476
- 17 A. Csik, G.A. Langer, D.L. Beke, Z. Erdélyi, M. Menyhárd, A. Sulyok, *Journal of Applied Physics*, **89**, No. 1, 804-806 (2001)
- 18 J. DuMond and J.P. Youtz, *J. Appl. Phys.*, **11**, 357 (1940)
- 19 F. Spaepen, *J. of Magn. Mat.*, **156**, 407 (1996)
- 20 O. Auciello and J. Engemann (Eds), *Multicomont and multilayerd Thin Films for Advanced Microtechnologies: hechniques, Fundamentals and Devices, NATO ASI Series*, **234** (1993)
- 21 E. Szilágyi, F. Pászti, G. Amsel, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **100**, 103 (1995)
- 22 E. Szilágyi, *Nucl. Instr. and Meth.*, **161-163**, 37 (2000)
- 23 E. Kótai, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **85**, 588 (1994)
- 24 A.S. Witvrouw and F. Spaepen, *J. Appl. Phys*, **74**, 7154 (1993)
- 25 T.B. Massalski, in Binary Alloys Phase Diagrams, *The materials Soc. Second Edition* (1992)
- 26 W. Frank, U. Gössele, H. Mehrer and S. Seeger, *Diffusion in Crystalline Solids*, Eds. G.E. Murch and A.S. Nowick, Academic, San Diego, 1984
- 27 N. Stolwijk and H. Bracht, *Diffusion in Semiconductors*, Ed. D.L. Beke (Landolt-Börnstein, New Series, III/33A), Springer, Berlin, 1998
- 28 S.M. Prokes, *PhD Thesis*, Harvard University: Cambridge, Massachusetts (1986)
- 29 S.M. Prokes and F. Spaepen, *J. of Appl. Phys. Lett.*, **47**, 234 (1985)
- 30 S.M. Prokes and F. Spaepen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **77**, 307 (1987)
- 31 Zs. Tôkei, D.L. Beke, J. Bernardini and A. Rolland, *Scripta Materialia*, **39**, 1127 (1998)

-
- 32 Zs. Tôkei, D.L. Beke, J. Bernardini and A. Rolland, *Def. Diff. Forum*, **156**, 129 (1998)
 - 33 J. Bernardini and J. Cabané, *Acta Metall.*, **21**, 1571, (1973)
 - 34 G. Neumann and V. Tölle, *Phil. Mag. A*, **57**, 621 (1988)
 - 35 A. Almazouzi, M-P. Macht, V. Naudorf, G. Neumann and V. Tölle, *Def. Diff. Forum*, **95-98**, 703 (1993)
 - 36 G. Trégliã, B. Legrand and P. Maugain, *Surf. Sci.*, **225**, 319 (1990)
 - 37 J. K. Strohl and T. King, *J. of Catalysis*, **118**, 53 (1989)
 - 38 W. Wagner, R. Poerschke and A. Axmann, *Phys. Rev. B*, **21**, 3087 (1980)
 - 39 G. Martin, *Phys. Rev. B*, **41**, 2279 (1990)
 - 40 C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 5th ed. (Wiley, New York, 1976)
 - 41 Cs. Cserhãti, H. Bakker, D.L. Beke, *Surf. Sci.*, **290**, 345 (1993)
 - 42 M. Lagües and J.L. Domange, *Surf. Sci.*, **47**, 77 (1975)
 - 43 S. Delage, B. Legrand, F. Soisson and A. Saül, *Phys. Rev.*, **B 58**, 15810 (1998)
 - 44 H.H. Brongersma, M.J. Sparnaay and T.M. Buck, *Surf. Sci.*, **71**, 657 (1978)
 - 45 H.H. Brongersma, P.A.J. Ackermans and A.D. van Langeveld, *Phys. Rev.*, **B 34**, 5974 (1986)
 - 46 T. Sakurai, T. Hashizume, A. Kobayashi, A. Sakai, S. Hyodo, Y. Kuk and W.W. Pickering, *Phys. Rev.*, **B 34**, 8379 (1986)
 - 47 J. Philibert, *Atom movements*, Les Editions de Physique (1991)
 - 48 R. Ghez, *A Primer of Diffusion Problems* (John Wiley & Sons, New York 1988)
 - 49 M.G. Barthèse and A. Rolland, *Thin Solid Films*, **76**, 45 (1981)
 - 50 M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and Interface analysis*, **1**, No. 1, 2 (1979)
 - 51 W.F. Egelhoff, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **7**, No. 3, 2060 (1989)
 - 52 J-M. Roussel, A. Shaül, G. Trégliã and B. Legrand, *Phys. Rev.*, **B 60**, 13890 (1999)
 - 53 A. Saül, B. Legrand and Guy Trégliã, *Suf. Sci.*, **331-333**, 805 (1995)
 - 54 T. J. Renouf, *Phil. Mag.*, **22**, 359 (1970)
 - 55 N. Aljeshin and S. I. Prokofjev, Poverkhnost, *Fizika, Khimiya, Mechanika*, **9**, 131 (1986)
 - 56 G.B. Stephenson, *Acta Metall.*, **36**, 2663 (1988)
 - 57 G.B. Stephenson, *Defect and Diffusion Forum*, **95-98**, 507 (1993)
 - 58 J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **9**, 795 (1961)
 - 59 J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **10**, 179 (1962)
 - 60 J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958)
 - 61 A.R. Allant and A.B. Lidiard, *Atomic Transport in Solid* (University Press, Cambridge), 170 (1993)

Chapitre IV

Transport de matière intergranulaire dans des films minces



Dans ce chapitre, en mesurant les signaux Auger à la surface d'une bicouche Cu/Ag nanocristalline, nous déterminerons par la méthode de Hwang-Balluffi la diffusion intergranulaire de l'argent dans le cuivre en régime C.

Chapitre IV

TRANSPORT DE MATIERE INTERGRANULAIRE DANS DES FILMS MINCES

Dans ce chapitre, nous présenterons l'étude par spectroscopie Auger du transport de matière dans des bicouches nanocristallines Cu/Ag. Nous avons mesuré les coefficients de diffusion intergranulaire de l'argent dans le cuivre dans le régime C, par la méthode de Hwang-Balluffi. Par cette méthode, nous avons pu déterminer le paramètre ω' [$\omega' = \delta k_b D_b / \delta_s k_s$, où k_s est le facteur de ségrégation superficielle; $\omega' = \omega d^2 / 2$ dans la mesure où la taille de grains d est voisine de l'épaisseur h des films de cuivre – cf. équation (I.78)], dans la gamme de températures 393-428 K. Les valeurs de ce paramètre seront comparées aux triples produits, $P = \delta k_b D_b$, déterminés entre 584-804 K par Bernardini *et al.* [1] en utilisant des radiotraceurs dans le régime B ; La dépendance en température du facteur de ségrégation *superficielle* sera évaluée à partir de cette comparaison [2,3,4].

IV.1 ASPECT THEORIQUE

En utilisant l'équation de Hwang-Balluffi [équation (I.77)], il est théoriquement possible de calculer le coefficient de diffusion intergranulaire, si l'on connaît la concentration superficielle des éléments ségrégés.

La spectroscopie d'électrons Auger permet d'atteindre cette concentration ; elle peut donc être utilisée pour étudier la diffusion intergranulaire d'un soluté ségrégeant à la surface d'un échantillon [7,5]. Cette méthode est cependant très sensible à la présence de faibles quantités d'impuretés qui peuvent influencer la diffusion superficielle du soluté étudié [6]. L'analyse quantitative n'est donc pas évidente ; elle fait l'objet de ce paragraphe.

IV.1.1 Paramètre d'accumulation superficielle

Quand on suit l'accumulation superficielle d'un soluté par spectroscopie d'électrons Auger, il est utile de définir et d'utiliser le rapport de pics q pour éliminer toute fluctuation possible du courant Auger, [7]:

$$q = \frac{I_A / I_{A,\infty}}{I_B / I_{B,\infty}}, \quad (\text{IV.1})$$

où I_A et I_B sont respectivement les hauteurs de pics mesurées pour les atomes A et B de l'échantillon, tandis que $I_{A,\infty}$ et $I_{B,\infty}$ sont respectivement les hauteurs de pics mesurées sur des échantillons massifs ne contenant respectivement que des atomes A ou B. Ce paramètre q est nommé « paramètre d'accumulation superficielle ». Sa valeur est sensible aux détails de la distribution des atomes ségrégés, car les électrons Auger correspondant aux pics mesurés peuvent posséder des libres parcours moyens inélastiques (LPMI) très différents.

En utilisant les équations (III.25) et (III.27), nous pouvons déterminer l'intensité Auger provenant d'un échantillon homogène contenant n couches (ou la partie de l'intensité totale provenant des n couches terminales d'un échantillon homogène massif) est :

$$I_{i,n} = (1 - \alpha_i^n) I_{i,\infty} \quad i = A, B. \quad (IV.2)$$

La concentration en atomes A d'un alliage massif AB peut être définie de la manière suivante :

$$c = I_{AB,\infty}^A / I_{A,\infty}, \quad (IV.3)$$

où $I_{AB,\infty}^A$ et $I_{A,\infty}$ sont respectivement les intensités Auger provenant des atomes A d'un alliage massif et celle provenant d'un échantillon A pur. Selon cette définition, il est aussi possible de déterminer la concentration des atomes A et B dans n couches superficielles homogènes AB déposées à la surface d'un substrat B pur par :

$$c = I_{AB,n}^A / I_{A,n}. \quad (IV.4)$$

Comme le substrat ne contient pas d'atomes A, $I_{AB,n}^A$ est égal à I_A intensité provenant de tous les atomes A de l'échantillon. En utilisant l'équation (IV.2), la concentration des atomes A est :

$$c = \frac{I_A}{I_{A,n}} = \frac{I_A}{(1 - \alpha_A^n) I_{A,\infty}}. \quad (IV.5)$$

La concentration des atomes B est donnée par:

$$1 - c = I_{AB,n}^B / I_{B,n}. \quad (IV.6)$$

Cependant, dans le cas des atomes B, il est nécessaire de tenir compte de la contribution du substrat $I_{B,n+1,\dots,\infty}$; $I_{AB,n}^B$ n'est donc pas égal à l'intensité I_B provenant des atomes B de l'échantillon entier:

$$1 - c = \frac{I_B - I_{B,n+1,\dots,\infty}}{I_{B,n}} = \frac{I_B - \alpha_B^n I_{B,\infty}}{(1 - \alpha_B^n) I_{B,\infty}} \quad (IV.7)$$

$$(I_{B,n+1,\dots,\infty} = I_{B,\infty} - I_{B,n} = I_{B,\infty} - (1 - \alpha_B^n) I_{B,\infty} = \alpha_B^n I_{B,\infty}).$$

En utilisant la définition de q et les équations (IV.5) et (IV.7), le paramètre d'accumulation superficielle pour les n couches accumulées est donc:

$$q_n = \frac{I_A / I_{A,\infty}}{I_B / I_{B,\infty}} = \frac{c(1 - \alpha_A^n)}{1 - c(1 - \alpha_B^n)}. \quad (IV.8)$$

En utilisant la forme usuelle du paramètre d'atténuation [cf. équation (III.26)], l'équation (IV.8) correspond à celle utilisée par Hwang *et al.* dans [1] pour $n = 2$.

Quand il y a des îlots monoatomiques A sur la surface B, l'équation (IV.2) peut être réécrite sous la forme :

$$\begin{aligned} I_A &= f(1 - \alpha_A)I_{A,\infty} \\ I_B &= f\alpha_B I_{B,\infty} + (1 - f)I_{B,\infty} \end{aligned} \quad (IV.9)$$

en introduisant un taux de recouvrement $f (< 1)$. Dans cette expression les premier et second termes dans I_B correspondent respectivement à l'intensité provenant des îlots A et à celle provenant directement de la surface libre B. Le paramètre q est alors donné par :

$$q = \frac{f(1 - \alpha_A)}{1 - f(1 - \alpha_B)}. \quad (IV.10)$$

En tenant compte de l'équation (IV.8) pour $n = 1$, on peut voir que $f = c_s$; ainsi, à partir de l'équation (I.77), ω peut être aussi déterminé dans le cas où il existe une couche discontinue sur la surface.

Expérimentalement, on peut déterminer le paramètre d'accumulation superficielle en le mettant sous la forme :

$$q = \frac{I_{356}/I_{356,\infty}}{I_{920}/I_{920,\infty}} = \frac{I_{356}}{I_{920}} S, \quad (IV.11)$$

où S est le facteur Auger de sensibilité relative des deux éléments étudiés (dans notre cas $S = I_{920,\infty}/I_{356,\infty} = 0.26$).

IV.2 RESULTATS

Il y a vingt ans, Gibson et Dobson [8] ont montré que le traitement thermique à 300°C de films minces (10-20 nm) de nickel ou de cuivre épitaxiés sur Si(111) produit des changements drastiques de la morphologie des couches. Les dépôts plans se contractent en îlots tri-dimensionnels.

Dans notre étude du transport de matière dans des bicouches Ag/Cu nanocristallines, nous avons utilisé la Microscopie Electronique à Transmission (MET) pour vérifier la taille de grains de la couche de cuivre nanocristalline avant et après le traitement thermique; nous avons observé que la taille de grains du film de cuivre correspondait à l'épaisseur de la couche déposée, c'est-à-dire environ 20 nm. Nous pouvons ainsi conclure que le couple Ag/Cu a été traité à température suffisamment basse pour geler la structure [la taille de grains du cuivre reste inchangée (environ 20 nm) après le traitement] : la diffusion de l'argent a donc lieu le long des joints de grains du cuivre.

L'évolution des pics Auger de l'argent (356 eV) et du cuivre (60 et 920 eV) liée à la diffusion intergranulaire de l'argent à travers le cuivre, et celle de c_s (calculée au moyen de l'équation (IV.8) pour $n = 2$) en fonction du temps sont respectivement reportées sur la Figure IV.1 et la Figure IV.2. Pour pouvoir calculer c_s , on doit connaître la valeur de n , c.a.d. l'épaisseur de la couche ségréguée. D'après Hwang *et al.* [7], la ségrégation du soluté a probablement lieu sur plus d'une couche atomique quand il existe une contamination

superficielle de carbone. Dans l'interprétation de leur résultat concernant la diffusion intergranulaire de Ag dans Au, ils ont supposé que l'argent était disposé sur deux couches terminales. Dans une autre étude relative au système Ag-Ni, Barthès *et al.* [9] ont supposé que le soluté ségrégeait sur une monocouche. Dans la mesure où il est difficile de faire un choix entre les deux possibilités, nous avons envisagé les deux hypothèses et observé que la méthode n'est pas trop sensible à ce paramètre. Cependant, en tenant compte du fait que la surface est nettoyée par bombardement ionique, on peut penser que la surface n'est pas parfaitement « lisse » et que, probablement, l'hypothèse « deux couches » est plus proche de la réalité. C'est la raison pour laquelle les résultats sont calculés avec $n = 2$.

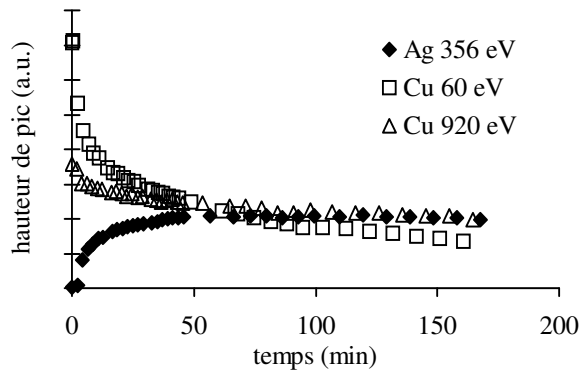


Figure IV.1 Evolution des hauteurs de pics Auger pour Ag(356 eV) et Cu(60-920 eV) en fonction du temps à 428 K

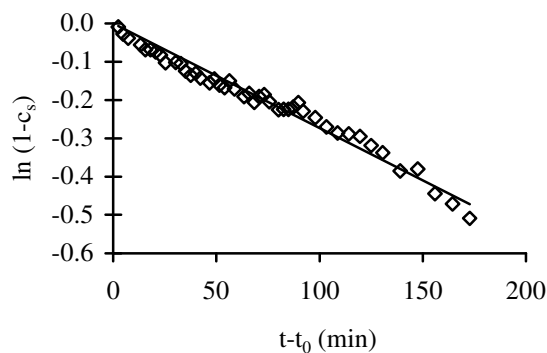


Figure IV.2 Evolution de $\ln(1-c_s)$ en fonction du temps à 403 K [c_s a été calculée par l'équation (IV.8), avec $n = 2$]

Bien qu'on puisse supposer $c_0 = 1$ dans l'équation (I.77), la valeur expérimentale maximum de c_s a toujours été inférieure à 1 ; ceci peut être dû, par exemple, aux limitations cinétiques [10] et/ou à la contamination en carbone et/ou à la contrainte thermique causée par la différence entre les coefficients d'expansion thermique du film et du substrat [11,12]. Le même effet existe vu la présence du facteur k''/k' dans le membre gauche de cette expression [équation (I.77)]. En prenant en compte le fait que la valeur de $[1-\exp(-\alpha x)]$ devrait être comprise entre 0 et 1, les concentrations c_s ont donc été normalisées en utilisant la valeur de saturation mesurée.

On remarque que, pour des raisons cinétiques, les concentrations superficielles à 393 K et à 403 K n'ont jamais atteint le niveau de saturation. Dans ces deux cas, les valeurs à saturation ont été estimées en extrapolant les courbes expérimentales.

La valeur des produits $\delta k_b D_b / \delta_s k_s (= \omega')$ a été calculée en utilisant l'équation de Hwang-Baluffi, dans les conditions décrites au-dessus (et en tenant compte que $\lambda_{356\text{ eV}} = 5$ eq-MC, $\lambda_{920\text{ eV}} = 7$ eq-MC [13], $\vartheta = 42^\circ$, et $d = 21$ nm). L'évolution de ω' en fonction de la température (cf. Figure IV.3) est donnée par :

$$\omega' = \frac{\delta k_b D_b}{\delta_s k_s} = 1,49 \times 10^{-4} \exp \left[-\frac{(124 \pm 15) \text{ kJ/mol}}{RT} \right] \text{ m}^2 / \text{ s} \quad (\text{IV.12})$$

où R et T sont respectivement la constante de Boltzmann et la température.

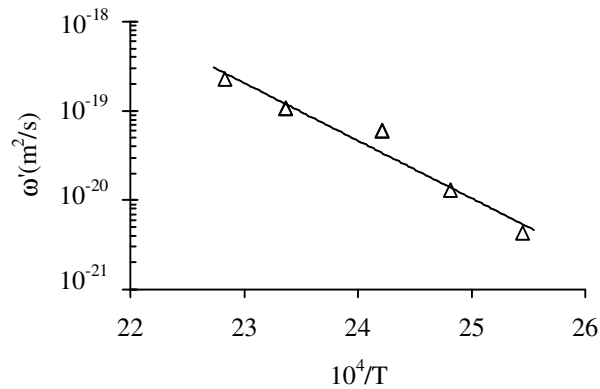


Figure IV.3 Diffusion intergranulaire de l'argent dans le cuivre dans le régime cinétique C

IV.3 DISCUSSION

Nous discuterons dans ce paragraphe le calcul du coefficient de ségrégation superficielle de l'argent sur le cuivre et nous comparerons les valeurs de diffusion que nous obtenons dans le régime C à celles mesurées par radio-traceurs dans le régime cinétique B [1].

En utilisant les valeurs du triple produit, P , déterminées par radio traceur [1] et celles du paramètre ω' , il est possible d'estimer le coefficient de ségrégation superficielle de l'argent sur le cuivre:

$$\frac{P}{\omega'} = \delta_s k_s, \quad (\text{IV.13})$$

Dans l'équation (IV.13), seul δ_s est inconnu ; en supposant une ségrégation de l'argent sur une ou deux monocouches, on obtient une estimation raisonnable de k_s (à un facteur 2 près indépendant de la température).

Avant de détailler ce point, il faut souligner l'accord existant entre les valeurs obtenues à hautes températures dans le régime B sur des échantillons polycristallins classiques et celles relatives aux mesures faites à basses températures sur des échantillons nano-structurés. Cela implique une structure de joints de grains similaire dans les deux types d'échantillons. Ce résultat confirme quelques résultats récents obtenus sur des nanocristaux [14,15]. Il invalide l'idée de structures particulières des joints de grains dans

ce type de matériaux pour la gamme de températures et de temps de traitements thermiques utilisés.

Bernardini *et al.* [1] ont étudié la diffusion de l'argent dans le cuivre en régime B (dans le cuivre pur et dans l'alliage Cu-0.091at%Ag) ; Les auteurs ont déterminé les relations suivantes pour expliquer l'évolution du triple produit P en fonction de la température :

$$P_{pur} = 3,7 \times 10^{-14} \exp\left(-\frac{90 \pm 6,2 \text{kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^3/\text{s}, \quad (\text{IV.14})$$

et

$$P_{alliage} = 2,1 \times 10^{-12} \exp\left(-\frac{119,4 \pm 6,6 \text{kJ/mol}}{RT}\right) \text{m}^3/\text{s}. \quad (\text{IV.15})$$

L'énergie d'activation correspondant à l'hétérodiffusion de l'argent dans le cuivre pur, équation (IV.14) contient l'énergie de ségrégation intergranulaire. Dans l'alliage, les atomes de radio-traceurs ont migré dans un joint de grains pour lequel $k = c_b^{sat}/c_v = \text{const}$ dans la mesure où i) les joints de grains sont saturés en argent non actif avant la diffusion du traceur et ii) la concentration en radio-traceurs est négligeable. En supposant qu'en première approximation la concentration d'argent qui sature les joints est indépendante de la température dans le domaine de température étudié, l'énergie d'activation de $P_{alliage}$ (Q) correspond à celle du coefficient de diffusion intergranulaire de l'argent dans le cuivre. Ce sont donc les valeurs qui caractérisent P_{pur} que l'on doit utiliser pour calculer k_s , dans l'équation (IV.13). On obtient :

$$k_s = \frac{1}{\delta_s} 2,48 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{34 \pm 16 \text{kJ/mol}}{RT}\right). \quad (\text{IV.16})$$

La valeur de l'énergie d'activation est en bon accord avec celles publiées auparavant : 38,7 kJ/mol obtenu à partir des cinétiques de ségrégation superficielle expérimentales par Eugène [16] et 37,6 kJ/mol par Bronner et Wynblatt [17].

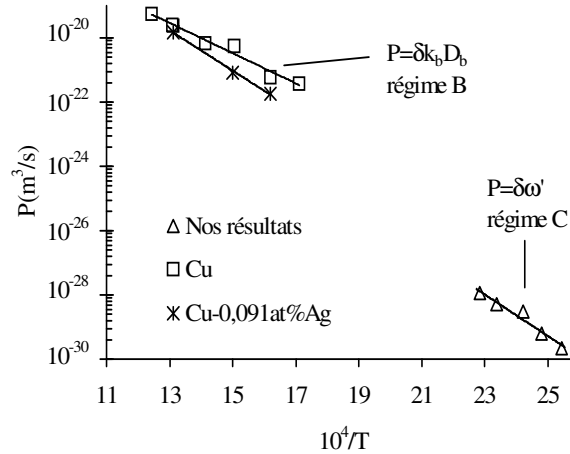


Figure IV.4 Paramètres de diffusion intergranulaire (P , $\delta\omega'$) de l'argent dans le cuivre mesurés dans les régimes cinétiques B et C

La Figure IV.4 montre que les courbes d'Arrhenius relatives aux mesures de diffusion réalisées dans les régimes cinétiques B et C sont comparables (en prenant $\delta = 0,5$ nm dans tous les cas). L'énergie d'activation de ω' , qui contient le facteur de ségrégation superficielle, est supérieure à celles de P_{pur} et $P_{alliage}$. Cela semble raisonnable. En effet si l'on suppose une dépendance de type Arrhenius pour $k' = k_s/k_b$ et D_b :

$$k' = k'_0 \exp\left(\frac{\Delta H'}{RT}\right) ; \quad D_b = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{IV.17})$$

et, en considérant que $\omega' \propto D_b/k'$, l'énergie effective d'activation de ω' est égale à $(Q + \Delta H')$. On est ainsi amené à considérer que la différence des énergies de ségrégation relatives à k_s et k_b est positive et inférieure à l'énergie d'activation de ségrégation intergranulaire ΔH_b . Cette énergie a été calculée à partir de la différence des énergies d'activation données par les équations (IV.14) et (IV.15) [1] : $\Delta H_b = 29,4$ kJ/mole; elle est inférieure à celle que nous estimons pour l'énergie de ségrégation superficielle [cf. l'équation (IV.16)]. Une estimation de $\Delta H'$ pourrait être obtenue à partir de la différence entre ces deux dernières valeurs (ou une différence entre les énergies d'activation de ω' et $P_{alliage}$). Bien que le signe soit correct, les erreurs expérimentales sont trop importantes dans les deux cas pour donner une quelconque signification quantitative à cette estimation.

IV.4 CONCLUSION

En utilisant la méthode de Hwang-Balluffi, nous avons déterminé à basses températures, dans des conditions expérimentales où la diffusion volumique était totalement négligeable (régime cinétique de type C), le paramètre $\omega' = \delta k_b D_b / \delta k_s$, caractérisant la diffusion intergranulaire de l'argent dans un film de cuivre nanocristallin. En comparant ces données aux triples produits ($P = \delta k_b D_b$) déterminés précédemment par la technique de radio-traceurs dans le régime cinétique de type B, nous avons obtenu l'énergie d'activation du facteur de ségrégation *superficielle* (k_s) (34 ± 19 kJ/mol). Cette valeur est en bon accord avec les énergies de ségrégation superficielle de l'argent dans des alliages Cu(Ag) publiées dans la littérature. L'ensemble de ces résultats montre qu'il n'y a

aucun comportement particulier du substrat nanostructuré vis à vis du transport de matière intergranulaire.

REFERENCES

- 1 J. Bernardini, Zs. Tôkei and D.L. Beke, *Phil. Mag. A*, **73**, 237 (1996)
- 2 Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, G.A. Langer, D.L. Beke, A. Rolland, J. Bernardini, *Journal of Applied Physics*, **89**, No. 7, 3971-3975 (2001)
- 3 Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, G.A.Langer, L. Daróczi, A. Rolland, D.L. Beke, *Applied Surface Science*, **162-163**, 213-218 (2000)
- 4 Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, J. Bernardini, D.L. Beke, A. Rolland, *Def. and Diff. Forum*, **194-199**, 1161-1166 (2001)
- 5 A. Bukaluk, M. Rozwadowski R. Siuda, *Appl. Phys. A*, **34**, 193 (1984)
- 6 G. H. Gilmer and H. H. Farrell, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3792 (1976)
- 7 J.C.M. Hwang, J.D. Pan and R.W. Balluffi, *J. Appl. Phys.*, **50**, No. 3, 1339 (1979)
- 8 M. J. Gibson and P. J. Dobson, *J. Phys. F: Metal Phys.*, **5**, 864 (1975)
- 9 M.G. Barthès and A. Rolland, *Thin Solid Film*, **76**, 45 (1981)
- 10 M.P. Seah, *Surf. Sci.* **32**, 703 (1972)
- 11 B. Bokstein and A. Ostrovsky, *J. of non-equilibrium Processing*, (2000) in press
- 12 A. Ostrovsky, *Defect and Diffusion Forum*, **156**, 249 (1998)
- 13 M.P. Seah and W.A. Dench, *Surface and Interface analysis*, 1, No. 1 (1979)
- 14 R. Würschum, *Mat. Sc. Forum*, **363-365**, 35 (2001)
- 15 B. Fultz and H. N. Frase, *Hyperfine Interactions*, **130**, 81 (2000)
- 16 J. Eugène, *Thesis*, Marseille 1989
- 17 S.W. Bronner and P. Wynblatt, *J. Matter. Res.*, **1**, No. 5, 646 (1986)

CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'étudier le transport atomique et l'évolution de la composition chimique superficielle dans des multicouches et des films minces qui présentent deux particularités par rapport aux matériaux massifs classiques : des distances de diffusion qui ne sont pas infinies devant les dimensions des échantillons et une forte densité d'interfaces.

Le premier aspect de notre travail a consisté à mettre en évidence le rôle de l'effet « nano » sur le transport de matière. Par simulation, nous avons montré que dans les multicouches A/B où les coefficients de diffusion des atomes A (B) dans B (A) sont très différents, ce qui conduit à des coefficients de diffusion fortement dépendants de la concentration (dépendance exponentielle) lors de l'homogénéisation, on observe une forte asymétrie dans l'évolution des profils de concentrations. Il apparaît une rapide homogénéisation du côté où la diffusion est la plus rapide, la distribution étant pratiquement plane. Ainsi, seule l'amplitude de modulation de la composition diminuant avec le temps, l'interface reste abrupte et se déplace pratiquement parallèlement à elle-même. Ce résultat a été vérifié expérimentalement par profilométrie Auger pour le système Si-Ge amorphe.

Nous avons montré, d'autre part, qu'il existe une différence entre les résultats obtenus à partir des modèles discret et continu. Dans le modèle discret, la forme de l'interface mobile change avec le temps et on observe une cinétique de dissolution couche par couche, alors que dans le modèle continu, l'interface reste abrupte. De plus, la validité du modèle continu varie avec l'importance de la dépendance en concentration des coefficients de diffusion et, dans beaucoup de systèmes multicouches réels où la longueur de modulation est de quelques nanomètres, il peut y avoir rupture (décohésion).

Nous avons aussi étudié les effets combinés des contraintes et de la non-linéarité dus à la dépendance en concentration des coefficients de diffusion, et avons montré que, dans le système Si-Ge, la distribution de concentration mais aussi de pression sont fortement asymétriques. De plus, les effets de contraintes ne modifient pas le comportement du profil de composition et l'évolution au cours du temps de la courbe d'intensité de diffraction des rayons X aux petits angles ; seule la pente, proportionnelle à la diffusivité, change. Ainsi, dans les multicouches, les effets de contraintes peuvent ralentir l'homogénéisation.

Nous avons également étudié l'effet de la ségrégation du cuivre sur la dissolution de différents films minces de nickel (3-14 eq-MC) dans un substrat de cuivre semi-infini. Nos simulations mettent en évidence un caractère couche par couche de la dissolution et, comme nous l'avons montré pour les multicouches, il apparaît un intéressant effet conjugué entre ségrégation et dissolution. A cause de la forte dépendance en concentration des coefficients de diffusion des espèces diffusantes, l'interface reste abrupte et se déplace jusqu'à atteindre l'avant dernière couche. Dans cette partie de la dissolution, le processus est contrôlé par *la dépendance en concentration de la diffusion dans le réseau discret*. Nous avons vu que l'épaisseur de nickel décroît linéairement avec le temps, montrant ainsi une forte non-linéarité, en total désaccord avec le modèle continu et sa loi parabolique. Nous avons confirmé ce résultat par spectroscopie Auger en étudiant la dissolution de quelques couches de nickel dans un substrat de cuivre monocristalin (111) semi-infini. Dans l'ultime étape de la dissolution, le phénomène de ségrégation devenant la principale force motrice, le processus se poursuit par saturation en cuivre de la couche de surface. On

observe alors, comme le prévoit l'isotherme de ségrégation, un changement de la concentration de la deuxième couche (couche sous la surface). Enfin, après saturation de la couche de surface par le cuivre, il se produit une homogénéisation finale par dissolution complète de la deuxième couche.

Le second aspect de notre étude a été de caractériser le transport de matière intergranulaire dans des films minces nano structurés. Par la méthode de Hwang-Balluffi, et l'utilisation de la spectroscopie Auger, nous avons étudié la diffusion de l'argent dans les joints de grains de films de cuivre nanocristallins, à des températures suffisamment basses pour que la diffusion dans le réseau soit totalement négligeable (régime de diffusion de type C). En comparant les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion intergranulaires à celles du triple produit déterminées préalablement dans des échantillons polycristallins classiques par radio-traceurs dans le régime de diffusion de type B, nous avons pu aussi déterminer l'énergie d'activation du facteur de ségrégation superficielle de l'argent sur le cuivre. Cette valeur est en bon accord avec les énergies de ségrégation de surface de l'argent dans des alliages massifs Cu(Ag) publiées dans la littérature. L'ensemble des résultats suggère que le transport de matière dans les joints de grains, et donc la structure des joints, est identique dans les polycristaux massifs et les films minces nanostructurés préparés par pulvérisation sous vide.

Publications

1. D.L. Beke, G.A. Langer, M. Kiss-Varga, A. Dudas, P. Nemes, L. Daróczi, Gy. Kerekes, Z. Erdélyi, Thermal stability of amorphous and crystalline multilayers produced by magnetron sputtering, *Vacuum*, **50**, No. 3-4, 373-383 (1998)
2. D.L. Beke, P. Nemes, Z. Erdélyi, I.A. Szabó, G.A. Langer, Stress effects and non-linearities in diffusional mixing of multilayers, *Materials Reserach Society Symposium Proceedings: Diffusion Mechanisms in Crystalline Materials* Editors: Y. Mishin, G. Vogl, N. Ciwern, R. Catlow, D. Farkas MRS Warrendale, Pennsylvania, USA, **527**, 99-110 (1998)
3. Z. Erdélyi, D.L. Beke, P. Nemes, G.A. Langer, On the range of validity of the continuum approach for nonlinear diffusional mixing of multilayers, *Phil.Mag. A*, **79**, No 8, 1757-1768 (1999)
4. Zs. Tôkei, Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, A. Rolland, Effect of sulphur content and pre-annealing treatments on nickel grain-boundary diffusion in high-purity copper, *Phil.Mag. A*, **80**, No. 5, 1075-1083 (2000)
5. D.L. Beke, A. Dudas, A. Csik, G.A. Langer, M. Kis-Varga, L. Daróczi, Z. Erdélyi, On the thermal stability of multilayers, *Functional Materials*, **6**, No. 3, 539-544 (1999)
6. A. Dudás, G.A. Langer, D.L. Beke, M. Kis-Varga, L. Daróczi, Z. Erdélyi, Thermal stability of Mo-V epitaxial multilayers, *Journal of App. Phys.*, **86**, No. 4, 2008-2013 (1999)
7. D.L. Beke, Z. Erdélyi, P. Bakos, Cs. Cserháti, I.A. Szabó, Segregation Induced Phase Transformations in Nanostructures, *Proceedings of International Conference on Solid-Solid Phase Transformations '99 Kyoto*, 1999
8. Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, G.A.Langer, L. Daróczi, A. Rolland, D.L. Beke, Determination of grain-boundary diffusion coefficients by Auger Electron Spectroscopy, *Applied Surface Science*, **162-163**, 213-218 (2000)
9. A. Simon, A. Csik, F. Pászti, Á.Z. Kiss, D.L. Beke, L. Daroczi, Z. Erdélyi, G.A. Langer, Study of interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Rutherford backscattering spectrometry, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **161-163**, 472-476 (2000)
10. G.Erdélyi, Z. Erdélyi, D.L. Beke, J. Bernardini, C. Lexellent, Pressure dependence of Ni self-diffusion in NiTi near equatomic alloy, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 13, 1-4 (2000)
11. A. Csik, D.L. Beke, G.A. Langer, Z. Erdélyi, L. Daróczi, K. Kapta, M. Kiss-Varga, Non-linearity due to the strong concentration dependence of diffusion in amorphous Si-Ge multilayers, *Vacuum*, **61**, No. 2-4, 297-301 (2001)
12. Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, G.A. Langer, D.L. Beke, A. Rolland, J. Bernardini, Determination of grain-boundary diffusion of Ag in nanocrystalline Cu by Hwang-Balluffi method, *Journal of Applied Physics*, **89**, No. 7, 3971-3975 (2001)
13. A. Csik, G.A. Langer, D.L Beke, Z. Erdélyi, M. Menyhárd, A. Sulyok, Investigation of interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique, *Journal of Applied Physics*, **89**, No. 1, 804-806 (2001)
14. D.L. Beke, A. Csik, G.A. Langer, Z. Erdélyi, Z. Papp, Diffusion and thermal stability in multilayers, *Def. and Diff. Forum*, **194-199**, 1403-1416 (2001)
15. G. Erdélyi, Z. Erdélyi, D.L. Beke, Pressure dependence of self diffusion in B2 intermetallic phases, *Def. and Diff. Forum*, **194-199**, 473-480 (2001)

16. Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, J. Bernardini, D.L. Beke, A. Rolland, Experimental and theoretical study of type C grain boundary and volume diffusion by AES in metal/metal structures, *Def. and Diff. Forum*, **194-199**, 1161-1166 (2001)
17. J. Nyéki, Ch. Girardeaux, Z. Erdélyi, G.A. Langer, G. Erdélyi, D.L. Beke, A. Rolland, AES study of surface segregation of Ge in amorphous Si_{1-x} thin film alloys, accepted to *Surface Science*
18. Z. Erdélyi, Ch. Girardeaux, Zs. Tókei, D.L. Beke, Cs. Cserhádi, A. Rolland, Investigation of the interplay of nickel dissolution and copper segregation in Ni/Cu(111) system by Auger dissolution kinetics, *submitted to Surface Science*