

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

présentée pour obtenir

le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE PARIS XI

par

Bénédicte BALLOT

Sujet

**ETUDE PAR REFLECTIVITE DE NEUTRONS
DE MULTICOUCHES METALLIQUES NICKEL/TITANE
POUR MIROIRS DE NEUTRONS**

Soutenue le 16 Février 1995 devant la Commission d'Examen :

Messieurs	J.P. CHAUVINEAU	Institut d'Optique, Orsay	Président
	B. FARNOUX	Direction des Sciences de la Matière, Laboratoire Léon Brillouin, Saclay	
	D. LESUEUR	Laboratoire des Solides Irradiés, Palaiseau	
	A. MAGERL	Institut Laüe Langevin, Grenoble	Rapporteur
	J. MIMAULT	Laboratoire de Métallurgie Physique, Poitiers	Rapporteur
	F. SAMUEL	Compagnie Industrielle des Lasers, Marcoussis	

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire Léon Brillouin (Laboratoire CEA-CNRS, Centre d'Etudes de Saclay). C'est grâce à l'accueil de Monsieur J. Rossat-Mignot que j'ai pu y effectuer ma thèse. Que Madame C. Taupin et Monsieur C.H. de Novion, actuelle direction du LLB, soient ici remerciés de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

Mes très sincères remerciements s'adressent à Bernard Farnoux qui m'a proposé ce sujet et à Alain Menelle qui m'a initiée à la réflectivité de neutrons. Merci pour leur soutien et leurs précieux conseils tout au long de ce travail.

La réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible sans la participation financière de la société CILAS. Je suis particulièrement reconnaissante à Messieurs Samuel et Al Usta pour avoir suivi avec attention la progression de ce projet, et m'avoir fait apprécier la recherche industrielle.

Je remercie Messieurs les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail, Monsieur Chauvineau d'en avoir été le président, et Messieurs Magerl et Mimault d'en avoir été les rapporteurs.

Ce travail n'aurait pas été possible sans les fructueuses collaborations de plusieurs équipes. Que soient ici remerciés :

Bernard Vidal et Zumin Jiang (LOE Marseille) pour avoir fabriqué les échantillons ;

Messieurs Bréant, Poinssot et Burdon du réacteur Orphée, Messieurs Alberman, Morin, Servais et Rénavot du réacteur Osiris et Messieurs Pinte, Nau et Guillet du Laboratoire Pierre Süe pour avoir permis et effectué les irradiations ;

Messieurs Belot, Behagel, J. Daude et J.E. Noyes du SPR Orphée pour m'avoir conseillée dans la délicate manipulation des échantillons irradiés ;

Jean-Luc Rouvière (CEN Grenoble) pour sa très précieuse contribution à l'obtention des images de microscopie électronique haute résolution ainsi qu'à leur dépouillement, et Monsieur A. Bourret pour m'avoir permis l'utilisation du microscope ;

Jean Mimault (Laboratoire de Métallurgie Physique de Poitiers) pour m'avoir proposé de faire les mesures de spectres EXAFS, mais aussi pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail et son investissement personnel ; Thierry Girardeau pour m'avoir initiée et lui-même participé au traitement des données EXAFS ;

Monsieur D. Lesueur pour nos nombreuses discussions sur les effets d'irradiation.

Merci à Lay Theng Lee, Francis Gibert, Malik Maaza, Olivier Guiselin et Silvère Akamatsu du groupe Réflectivité qui m'ont fait pleinement profiter de leur expérience, mais aussi pour leur soutien et leur gentillesse.

Je tiens également à remercier Jean-Christophe Castaing, Anne Penninckx-Sans, Kalyana N'Guy et Yamina Mir pour leurs coopérations respectives à ce travail, leur soutien et leur amitié.

Je remercie enfin les autres membres du Laboratoire Léon Brillouin, et tout particulièrement l'équipe "Thésards", qui m'ont aidée et encouragée tout au long de ces trois années.

Les miroirs feraient bien de réfléchir un peu avant de renvoyer les images

Jean COCTEAU

ERRATUM
Thèse B. Ballot

page 177 : sur la photo, 50\AA sont représentés par 1,2cm et non pas par 1,8cm comme indiqué sur l'échelle en haut à droite.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : PRINCIPES DE LA REFLECTIVITE DE NEUTRONS.....	7
I.1. Introduction.....	9
I.2. Principes.....	9
I.2.1. Réflexion sur une surface plane.....	9
I.2.2. Réflexion sur un milieu stratifié.....	12
I.3. Calcul de la réflectivité.....	13
I.3.1. Interface parfaite : réflectivité de Fresnel.....	13
I.3.2. Couche homogène sur un substrat infini.....	15
I.3.3. Bicouche et monochromateur.....	18
I.3.4. Supermiroir : but, principe et courbe de réflectivité.....	20
I.3.5. Rugosités d'interfaces.....	23
I.3.6. Résolution angulaire.....	25
I.3.7. Cas des échantillons aimantés.....	26
I.3.7.1. Indice de réfraction d'un matériau aimanté.....	26
I.3.7.2. Définition des réflectivités R_+ et R_-	29
I.3.7.3. Influence de l'état de polarisation du faisceau incident et de l'état d'aimantation du matériau sur la polarisation du faisceau réfléchi.....	31
I.3.7.4. Incidences sur la courbe de réflectivité.....	32
I.3.7.5. Incidence sur les courbes de monochromateur et supermiroir.....	34
I.4. Méthode d'analyse des données expérimentales.....	36
I.4.1. Traitement des données par simulation numérique.....	37
I.4.2. Paramètres ajustables et leur influence sur l'allure de la courbe calculée.....	37
I.4.2.1. Couche de nickel sur un substrat de silicium.....	37
I.4.2.2. Monochromateurs Ni/Ti.....	40

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES 45

II.1. Introduction..... 47

II.2. Mesures par réflectivité de neutrons 48

II.2.1. Mesure classique en simple réflexion..... 48

II.2.1.1. Principes de la mesure d'une courbe de réflectivité..... 48

II.2.1.2. La technique de temps de vol..... 48

II.2.1.3. Les réflectomètres 49

II.2.2. La multiréflexion : mise au point d'une nouvelle technique de mesure des supermiroirs..... 54

II.3. Techniques complémentaires..... 56

II.3.1. Réflectivité de rayons X..... 56

II.3.2. Diffraction des rayons X..... 59

II.3.2.1. Diffraction $q-2q$ 60

II.3.2.2. Diffraction rasante..... 62

II.3.3. Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR) 62

II.3.4. Rutherford Backscattering (RBS) 67

II.3.5. Extended X-ray Analysis Fine Structure - Conversion d'Electrons (CE-EXAFS)..... 69

II.4. Conclusion..... 75

CHAPITRE III : ETUDE DES MATERIAUX REFLECTEURS : $Ni_{1-x}C_x$ ET $Ni_{1-x}N_x$ 77

III.1. Introduction..... 79

III.2. Echantillons 80

III.2.1. Choix des matériaux..... 80

III.2.2. Calcul des densités de longueurs de diffusion cohérente théoriques sur les matériaux massifs 80

III.2.3. Description des échantillons, fabrication..... 82

III.3. Mesures..... 83

III.3.1. Réflectivité de rayons X..... 83

III.3.2. Réflectivité de neutrons 85

III.3.2.1. Mesures et résultats 85

III.3.2.2. Mesures complémentaires en neutrons polarisés et sous champ pour les échantillons aimantés 88

III.3.3. Diffraction de rayons X.....	91
III.3.4. RBS	92
III.3.5. EXAFS	92
III.4. Discussion.....	97
III.4.1. Définition de l'état de référence : le nickel pur en couche mince.....	97
III.4.2. Effet de l'addition de carbone	98
<i>III.4.2.1. Structure</i>	<i>98</i>
<i>III.4.2.2. Texture.....</i>	<i>98</i>
<i>III.4.2.3. Densité de longueur de diffusion cohérente.....</i>	<i>98</i>
III.4.3. Effet de l'addition d'azote	100
III.5. Conclusion	100

CHAPITRE IV : ETUDE DE L'IRRADIATION AUX NEUTRONS DES MULTICOUCHES NiC/Ti..... 103

IV.1. Introduction.....	105
IV.2. Rappels sur l'irradiation aux neutrons	106
IV.2.1. Les dommages d'irradiation.....	106
<i>IV.2.1.1. Les déplacements d'atomes</i>	<i>106</i>
<i>IV.2.1.2. Les transmutations nucléaires</i>	<i>111</i>
<i>IV.2.1.3. Effets d'irradiation sur les matériaux</i>	<i>112</i>
IV.2.2. Bibliographie sur l'irradiation aux neutrons du nickel massif, du titane massif et de multicouches NiC/Ti.....	112
IV.3. Les échantillons	113
IV.3.1. Justification des systèmes à 1, 2, 4 et 20 couches étudiés.....	113
IV.3.2. Description des échantillons	115
IV.4. Traitements des échantillons	116
IV.4.1. Irradiations aux neutrons	116
IV.4.2. Recuits de simulation de l'échauffement <i>g</i>	121
IV.5. Mesures et résultats	122
IV.5.1. Caractérisation des échantillons de référence	123
<i>IV.5.1.1. Résultats des caractérisations.....</i>	<i>123</i>
<i>IV.5.1.2. Définition de l'état initial de référence.....</i>	<i>142</i>

IV.5.2. Caractérisation des échantillons traités (irradiés et recuits) : résultats.....	144
IV.5.2.1. Résultats des caractérisations.....	145
IV.5.2.2. Résumé des effets de recuit et d'irradiation observés.....	183
UN POINT SUR LES ECHANTILLONS RESSORTANT PARTICULIEREMENT DE CES CARACTERISATIONS	183
IV.5.2.3. Description de l'état des dépôts après traitements	185
IV.6. Interprétation des résultats	191
IV.6.1. Durée de vie des guides de neutrons.....	191
IV.6.2. Nombre de défauts créés par les neutrons thermiques.....	191
IV.6.3. Radiolyse, sous rayonnement \mathbf{g} , de l'air et de l'eau contenus dans la navette d'irradiation.....	185
IV.6.4. Nombre de défauts créés par les neutrons rapides	195
IV.6.5. Evolution en fonction de la fluence.....	195
IV.6.6. Evolution en fonction de l'énergie des neutrons.....	196
IV.6.7. Discussion et perspectives.....	196
IV.7. Conclusion.....	197
CHAPITRE V : APPLICATION A LA CONSTRUCTION DE GUIDES EN SUPERMIROIRS	201
V.1. Introduction.....	203
V.2. Le déviateur G5bis : présentation de l'article : B. Ballot, F. Samuel, B. Farnoux, "Supermirror neutron guide", SPIE Proc. 1738, San Diego California, 22-24 July 1992, pp. 159-165, 1992.....	204
V.3. Le déviateur G3bis	206
V.3.1. Mesures des éléments en supermiroirs du déviateur G3bis par réflectivité de neutrons ..	206
V.3.2. Mesures de flux sur le déviateur G3bis.....	207
V.3.3. Augmentation des gammes de R et de q mesurables sur le réflectomètre EROS.....	208
CONCLUSION.....	213
ANNEXES	217

¹ Les numéros en exposant renvoient aux références situées en fin de chaque chapitre. En cas de confusion possible avec des valeurs numériques, on indiquera (Réf. ¹).

Les encadrements de ce type, situés en cours de chapitre, mettent en valeur les points importants et les résumés intermédiaires.

|| Les doubles barres en bordure de texte désignent les perspectives de cette étude.

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le développement de l'utilisation des neutrons pour l'étude de la matière condensée nécessite un nombre important de faisceaux de neutrons. Cependant, la place disponible autour d'un réacteur expérimental pour installer les appareillages de mesure est limitée. L'utilisation de guides de neutrons (voir Figure 1) permet de pallier cette contrainte : par le phénomène de réflexion totale, ils conduisent les neutrons de la source jusqu'au poste expérimental, la distance entre ces deux points pouvant aller de quelques mètres à quelques dizaines de mètres. On peut de cette façon multiplier le nombre de postes et dégager la place nécessaire autour de chacun. Plusieurs appareillages peuvent être installés le long d'un guide : un monochromateur placé dans le guide permet de sélectionner une longueur d'onde, les autres longueurs d'onde poursuivant leur propagation à l'intérieur du guide. Le faisceau monochromatique ainsi obtenu est dévié vers le poste expérimental. Plusieurs "sorties" (de l'ordre de 3 ou 4 au Laboratoire Léon Brillouin) de faisceaux monochromatiques peuvent ainsi être effectuées, chacune permettant l'installation d'un poste. En fin de guide restent disponibles toutes les longueurs d'onde non utilisées : on dispose alors d'un faisceau blanc. Les premières études et utilisations de guides de neutrons datent des années 60 et 70.^{1,2,3,4*} Actuellement, les guides sont utilisés pour transporter des faisceaux de neutrons de grandes longueurs d'onde (ordre de grandeur 10Å) dits neutrons froids.

* Les numéros en exposant renvoient aux références situées en fin de chaque chapitre. En cas de confusion possible avec des valeurs numériques, on indiquera (Réf. ¹).

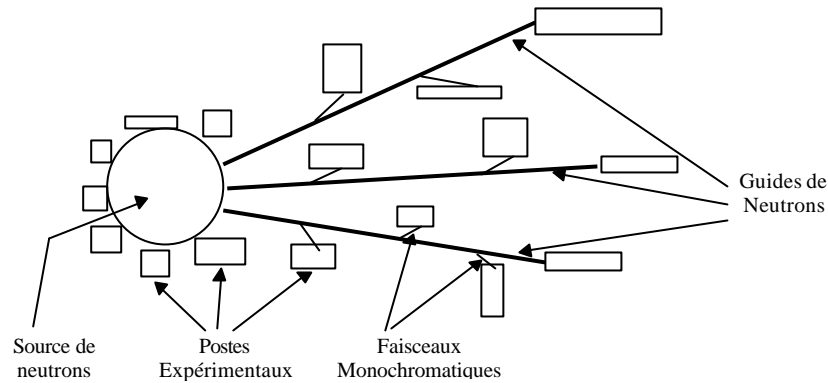


Figure 1 : Schéma de principe de l'implantation de guides de neutrons autour d'une source de neutrons
 Le nombre de faisceaux blancs est limité par le nombre de guides installés autour de la source de neutrons. Il peut toutefois être augmenté par l'utilisation de guides "greffés" sur les guides principaux dans le sens de la hauteur : la partie haute reste inchangée et constitue la suite du guide principal, la partie basse étant constituée d'un guide très courbé appelé déviateur (voir Figure 2). Le rayon de courbure du déviateur doit remplir deux conditions :

- il doit être suffisamment faible pour qu'après quelques mètres seulement de longueur de déviateur, l'écart au guide principal soit suffisant pour installer un poste expérimental ;
- il doit être suffisamment grand pour qu'un minimum de neutrons soit perdu par transmission dans les parois du guide car aux longueurs d'onde des neutrons froids, les angles de réflexion totale sont très faibles (de l'ordre de 0,02rad).

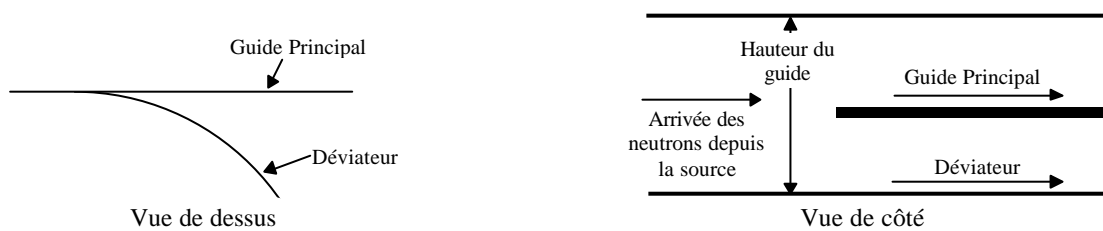


Figure 2 : Principe du greffage d'un déviateur sur un guide principal

Les guides de neutrons sont des tubes de section rectangulaire dont la surface interne est recouverte d'un matériau réflecteur de neutrons. Ceux-ci se propagent à l'intérieur du guide par réflexions successives sur les parois. Le matériau réflecteur doit être choisi tel qu'il présente un angle critique de réflexion totale le plus important possible. Parmi les éléments simples, le nickel naturel est le meilleur réflecteur de neutrons. Il a été utilisé lors de la construction des premiers guides.^{2,5} Le nickel naturel a ensuite été remplacé par le ^{58}Ni qui est, parmi les isotopes du nickel, le meilleur réflecteur.⁶ Tous ces éléments sont utilisés sous forme d'une couche de l'ordre de 1000\AA d'épaisseur déposée sur un substrat. L'idée d'utiliser, comme matériau réflecteur, un empilement multicouche dont les interférences constructives permettraient d'augmenter le pouvoir de réflexion date de 1967.⁷ Le mot "supermiroir" est apparu en 1976 pour désigner ces empilements.⁸ Ceux-ci sont composés de matériaux alternativement espaceur (indice de réfraction élevé) et réflecteur (indice de réfraction faible) déposés en couches minces sur un substrat de verre ou de silicium. Les couches ont des épaisseurs croissantes en allant du substrat vers l'air : elles s'étalent de 50\AA environ côté substrat à 200\AA côté air. Leur nombre peut varier de plusieurs dizaines à plusieurs centaines. Le principe des supermiroirs consiste à créer des interférences constructives qui permettent d'accroître

artificiellement la valeur de l'angle critique. L'augmentation ainsi obtenue dépend des caractéristiques de l'empilement (épaisseurs et nombre de couches, matériaux composant les couches). Les matériaux les plus couramment utilisés aujourd'hui pour réaliser des supermirrors de neutrons sont le nickel et le titane. En effet, ces deux matériaux, du fait de leur fort contraste d'indices de réfraction, permettent d'obtenir des angles critiques élevés avec un faible nombre de couches.

Nos travaux sont la continuité d'une étude menée précédemment au Laboratoire Léon Brillouin sur les multicouches Ni/Ti appliquées aux supermirrors.⁹ Celle-ci a porté plus particulièrement sur l'état de surface des substrats de verre, la rugosité interfaciale Ni/Ti ainsi que la tenue en température des multicouches. D'autres équipes ont également travaillé aux études théoriques et expérimentales des supermirrors Ni/Ti.^{10,11,12,13}

La faisabilité et l'efficacité des supermirrors Ni/Ti ayant été montrées, c'est aujourd'hui dans un contexte industriel (choix des matériaux, fabrication en continu, reproductibilité, rapidité, coût...) que s'inscrit cette recherche et tout particulièrement nos travaux : la technologie supermirrors cherche maintenant à améliorer les performances déjà atteintes. Pour cela, nos recherches ont été menées dans deux directions :

- augmenter le contraste d'indice entre les deux matériaux nickel et titane,
- étudier l'effet du vieillissement sous irradiation aux neutrons sur les propriétés de réflexion des miroirs.

Ces deux points mais aussi la description des techniques expérimentales utilisées, la mise au point d'une nouvelle technique de mesure et l'aboutissement à la construction de guides en supermirrors au LLB constituent les différents chapitres de ce manuscrit :

Le contraste d'indice est directement relié à la grandeur "densité de longueur de diffusion cohérente" de chaque matériau. Augmenter le contraste d'indice revient à augmenter la valeur de cette densité pour le réflecteur (nickel) et/ou à diminuer celle du matériau espaceur (titane). Le chapitre III est une *étude sur les matériaux réflecteurs à base de nickel*. Le but de l'étude est d'introduire du carbone ou de l'azote dans le nickel afin d'en augmenter la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente. L'influence de la proportion de carbone dans le nickel est également étudiée.

Les multicouches Ni/Ti sont soumises, dans les guides, à l'*irradiation aux neutrons*. La question de leur tenue sous irradiation et de la durée de vie des guides se pose. Une étude a donc été menée : des échantillons multicouches Ni/Ti comportant 1, 2, 4 ou 20 couches ont été irradiés sous flux de neutrons de différentes énergies puis caractérisés par réflectivité de neutrons et de rayons X, par diffraction X et par EXAFS. Les résultats de cette étude font l'objet du chapitre IV.

La principale technique de mesure utilisée pour ces deux études est la *réflectivité de neutrons*. Ces principes et les calculs des courbes de réflectivité sur les différents empilements multicouches étudiés au cours de cette thèse sont présentés dans le chapitre I. D'autres *techniques expérimentales* ont été utilisées pour compléter les résultats obtenus par réflectivité de neutrons. Il s'agit des techniques

de réflectivité et de diffraction de rayons X, de microscopie électronique en transmission haute résolution, de rétrodiffusion de Rutherford, et d'EXAFS. Ces techniques ainsi que leur complémentarité à la réflectivité de neutrons sont présentées dans le chapitre II. Enfin, une nouvelle technique de mesure de réflectivité a été mise au point au cours de la thèse. Il s'agit de la **multiréflectivité de neutrons** qui, appliquée aux empilements supermiroirs, permet de les caractériser avec une meilleure précision que la technique classique. Le principe, le montage expérimental et les avantages de cette technique sont présentés dans le chapitre II.

Les études citées précédemment sur les multicouches Ni/Ti ont abouti à la construction de plusieurs guides en supermiroirs dont deux au Laboratoire Léon Brillouin.^{14,15} Le chapitre V présente les performances de cette **nouvelle génération de guides de neutrons construits au LLB**.

Références de l'introduction

- ¹ . H. Maier-Leibnitz, T. Springer, *Reactor Science and Technology (J. of Nuclear Energy Parts A/B)*, **17**, pp.217-25, 1963
- ² . B. Farnoux, B. Hennion, J. Fagot,, *Neutron Inelastic Scattering*, Conf. Proc. IAEA, **2**, pp.353-80, Vienne, 1968
- ³ . B. Jacrot, *Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research*, Conf. Proc. IAEA, pp.225-47, Vienne, 1970
- ⁴ . C.J. Carlile, M.W. Johnson, W.G. Williams, Rutherford Appleton Laboratory Report, RL-79-084, 1979
- ⁵ . B. Alefeld, J. Christ, D. Kukla, R. Scherm, W. Schmatz, *Jülich Rep.* **294** N.P., 1965
- ⁶ . F. Samuel, *Thin Film Neutron Optical Devices*, SPIE Proc. **983**, pp.59-74, 1988
- ⁷ . V.F. Turchin, *Soviet Atomic Energy, Trans. From Atomnaya Energiya*, **22**, 2, pp.119, 1967
- ⁸ . F. Mezei, *Communications on Physics*, **1**, pp.81-85, 1976
- ⁹ . M. Maaza, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 1991
- ¹⁰ . O. Elsenhans, P. Böni, H.P. Friedli, H. Grimmer, P. Buffat, K. Leifer, J. Söchtig, I.S. Anderson, *Thin Solid Films*, **246**, pp.110-119, 1994
- ¹¹ . C. F. Majkrzak, D.A. Neumann, J.R.D. Copley, D.F.R. Mildner, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, USA, Technical note **1285**, p.108, 1990
- ¹² . J.E. Keem, J. Wood, N. Grupido, K. Hart, S. Nutt, D.G. Reichel, W.B. Yelon, *Thin-Film Neutron Optical Devices*, SPIE **983**, pp.38-52, 1988
- ¹³ . T. Ebisawa, N. Achiwa, S. Yamada, T. Akiyoshi, S. Okamoto, *J. Nucl. Sc. Tech.*, **16**, 9, pp.647-659, 1979
- ¹⁴ . B. Lebech, *Neutron News*, **4**, 2, 1993
- ¹⁵ . B. Ballot, F. Samuel, B. Farnoux, *Neutron Optical Devices and Applications*, SPIE Proc. **1738**, pp. 159-165, 1992

CHAPITRE

I.

PRINCIPES DE LA REFLECTIVITE DE NEUTRONS

I. PRINCIPES DE LA REFLECTIVITE DE NEUTRONS	7
I.1. Introduction.....	9
I.2. Principes.....	9
I.2.1. Réflexion sur une surface plane	9
I.2.2. Réflexion sur un milieu stratifié.....	12
I.3. Calcul de la réflectivité	13
I.3.1. Interface parfaite : réflectivité de Fresnel	13
I.3.2. Couche homogène sur un substrat infini	15
I.3.3. Bicouche et monochromateur	18
I.3.4. Supermiroir : but, principe et courbe de réflectivité	20
I.3.5. Rugosités d'interfaces.....	23
I.3.6. Résolution angulaire	25
I.3.7. Cas des échantillons aimantés.....	26
I.3.7.1. Indice de réfraction d'un matériau aimanté	26
I.3.7.2. Définition des réflectivités R_+ et R_-	29
I.3.7.3. Influence de l'état de polarisation du faisceau incident et de l'état d'aimantation du matériau sur la polarisation du faisceau réfléchi	31
I.3.7.4. Incidences sur la courbe de réflectivité	32
I.3.7.5. Incidence sur les courbes de monochromateur et supermiroir.....	34
I.4. Méthode d'analyse des données expérimentales.....	36
I.4.1. Traitement des données par simulation numérique	36
I.4.2. Paramètres ajustables et leur influence sur l'allure de la courbe calculée.....	37
I.4.2.1. Couche de nickel sur un substrat de silicium	37
I.4.2.2. Monochromateurs Ni/Ti	40

PRINCIPES DE LA REFLECTIVITE DE NEUTRONS

I.1.Introduction

La réflectivité de neutrons est la principale technique de mesure qui a été utilisée pour cette étude sur les matériaux réflecteurs pour miroirs de neutrons. Bien que le but de cette étude soit les "supermiroirs" qui sont des empilements complexes ayant de nombreuses couches dont les épaisseurs varient, d'autres types de miroirs ont été utilisés afin de simplifier les problèmes posés. Il s'agit principalement de miroirs dont le nombre de couches est peu élevé.

Dans un premier temps, les principes de la réflectivité sont rappelés. Les calculs de la réflectivité sont ensuite présentés pour chacun des systèmes étudiés, un "système" étant généralement défini par le nombre de couches dont il est constitué. Les courbes de réflectivité de chaque système sont tracées. Ces différents types de courbes seront très souvent rencontrés dans la suite de ce manuscrit et l'on supposera alors connues leurs différentes caractéristiques.

Enfin, dans un dernier paragraphe, est exposée la méthode de traitement des données de réflectivité de neutrons.

I.2.Principes

I.2.1.Réflexion sur une surface plane

Soit un faisceau de neutrons se réfléchissant sur une surface plane avec un angle incident θ . Cette surface (voir Figure I.1) est définie par l'interface air ($n=1$) - milieu matériel d'indice de réfraction constant n . La dualité onde-particule permet de définir les neutrons par une onde de propagation de longueur d'onde constante λ et de vecteur d'onde :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{I.1})$$

et dont la fonction ψ vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + [E - V] \psi = 0 \quad (\text{I.2})$$

où m est la masse du neutron, E son énergie et V le potentiel d'interaction neutron-matière.

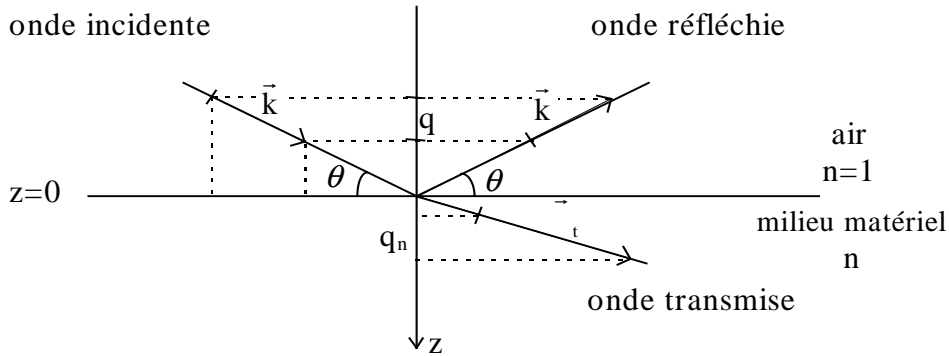


Figure I.1 : Réflexion d'une onde plane sur une surface parfaite.

On suppose le milieu (et donc le potentiel V) invariant selon x et y (le plan xy est parallèle à la surface). On définit alors la projection du vecteur d'onde sur l'axe z , perpendiculaire à la surface, par la variable q :

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (\text{I.3})$$

En séparant les variables, l'équation (I.2) peut être réduite sous la forme :

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + [E_z - V_z] \psi_z = 0 \quad (\text{I.4})$$

En dehors du milieu ($z=0$, $V=0$), le carré de la projection du vecteur d'onde permet de définir l'énergie E :

$$\frac{\hbar^2}{2m} q^2 = E \quad (\text{I.5})$$

Dans le milieu d'indice n on écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2m} q_n^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (q^2 - 4\pi N b) = E_z - V_z \quad (\text{I.6})$$

où N et b sont caractéristiques du milieu : N est le nombre de centres diffuseurs par unité de volume et b est la longueur de diffusion cohérente. On appelle le produit Nb la densité de longueur de diffusion cohérente. Par conséquent l'équation (I.2) s'écrit :

$$\frac{d^2 \psi_z}{dz^2} + q_n^2 \psi_z = 0 \quad (\text{I.7})$$

Les équations de Maxwell permettent d'écrire, pour un champ électrique E, une équation de forme équivalente à l'équation (I.7).^{1,2} La comparaison de ces deux équations permet d'écrire :

$$k_n^2 = k^2 - 4\pi Nb \quad (\text{I.8})$$

Pour tout matériau homogène et non absorbant, b est une constante physique et on définit l'indice de réfraction n tel que³ :

$$\boxed{n = \frac{k_n}{k} = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb} \quad (\text{I.9})$$

ce qui est équivalent à :

$$n = \frac{q_n}{q} = \left(\frac{E_z - V_z}{E} \right)^{1/2} \quad (\text{I.10})$$

La relation de Descartes pour les deux milieux d'indices n=1 (air) et n s'écrit :

$$\cos\theta = n \cos\theta_n \quad (\text{I.11})$$

Il y a réflexion totale tant que $\theta \leq \theta_c$, où θ_c est défini tel que $\theta_n=0$, c'est à dire :

$$\cos\theta_c = n \quad (\text{I.12})$$

n étant très proche de 1 on peut écrire :

$$n^2 \approx 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad (\text{I.13})$$

D'après (I.12) et (I.13), on a :

$$1 - (\sin\theta_c)^2 = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} Nb \quad (\text{I.14})$$

ce qui équivaut à :

$$\boxed{\sin\theta_c = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda = \alpha \lambda} \quad (\text{I.15})$$

où le paramètre α est utilisé pour la caractérisation des miroirs de neutrons.

Ceci permet de définir le paramètre de coupure q_c tel que :

$$q_c = \frac{2\pi \sin \theta_c}{\lambda} = \sqrt{4\pi N b} \quad (\text{I.16})$$

Par la suite, nous travaillerons le plus souvent avec la densité de longueur de diffusion cohérente Nb . Bien que la densité N et la longueur de diffusion cohérente b soient des paramètres physiques d'un matériau donné, le paramètre Nb sera, lors des ajustements aux courbes expérimentales, une variable ajustable pour chaque matériau de chaque échantillon, et ce pour les raisons suivantes :

- la densité d'un matériau en couches minces déposées par pulvérisation cathodique est souvent inférieure à celle d'un matériau massif
- la présence d'impuretés dans les couches peut induire une variation sur la longueur de diffusion cohérente

Les valeurs pour les matériaux massifs constitueront cependant une base de travail, c'est pourquoi nous les indiquons dans le Tableau I.1. Les valeurs de longueur de diffusion cohérente utilisées ont été relevées dans la référence ⁴.

	Ni	Ti	Si	SiO ₂
densité d (g.cm ⁻³)	8,9	4,51	2,33	2,5
Masse Atomique M (g.mol ⁻¹)	58,71	47,9	28,09	60,09
¹⁾ $N=dN_A M^{-1}$ (cm ⁻³)	$9,13 \times 10^{22}$	$5,67 \times 10^{22}$	$5,00 \times 10^{22}$	$2,51 \times 10^{22}$
b (cm ⁻²)	$1,03 \times 10^{-12}$	$-0,3438 \times 10^{-12}$	$0,41491 \times 10^{-12}$	$1,58 \times 10^{-12}$
Nb (Å⁻²)	$9,4 \times 10^{-6}$	$-1,95 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^{-6}$

Tableau I.1 : Valeurs des densités de longueurs de diffusion cohérente des matériaux massifs suivants : nickel, titane, silicium, silice (ces deux derniers matériaux sont les substrats de nos échantillons). N_A est le nombre d'Avogadro.

I.2.2. Réflexion sur un milieu stratifié

Soit, d'une manière générale, la propagation d'une onde plane associée aux neutrons dans un milieu homogène p puis un autre milieu homogène $p+1$ à la cote $z_{p/p+1}$. La solution de l'équation (I.7) dans les milieux p et $p+1$ est de la forme :

$$\begin{aligned} \psi_z(z_p) &= A_p \exp(iq_p z_p) + B_p \exp(-iq_p z_p) \\ \psi_z(z_{p+1}) &= A_{p+1} \exp(iq_{p+1} z_{p+1}) + B_{p+1} \exp(-iq_{p+1} z_{p+1}) \end{aligned} \quad (\text{I.17})$$

où i est tel que $i^2 = -1$, et A_p et B_p sont, dans le milieu p , les amplitudes respectives des faisceaux entrant et sortant, avec :

$$\begin{aligned} q_p^2 &= q^2 - 4\pi N b_p \\ q_{p+1}^2 &= q^2 - 4\pi N b_{p+1} \end{aligned} \quad (I.18)$$

Les conditions de continuité à l'interface entre les deux milieux permettent d'écrire :

$$\left. \begin{aligned} \psi_z(z_p) &= \psi_z(z_{p+1}) = u(z_{p/p+1}) \\ \psi'_z(z_p) &= \psi'_z(z_{p+1}) = u'(z_{p/p+1}) \end{aligned} \right\} \quad (I.19)$$

Par conséquent, les facteurs A_p et B_p peuvent s'exprimer selon :

$$\left. \begin{aligned} A_p &= \frac{iq_p u(z_{p/p+1}) + u'(z_{p/p+1})}{2iq_p} \exp(-iq_p z_{p/p+1}) \\ B_p &= \frac{iq_p u(z_{p/p+1}) - u'(z_{p/p+1})}{2iq_p} \exp(iq_p z_{p/p+1}) \end{aligned} \right\} \quad (I.20)$$

La réflectivité en $z_{p/p+1}$ est définie comme étant le rapport entre l'intensité du faisceau réfléchi par le milieu $p+1$ et l'intensité du faisceau arrivant du milieu p :

$$R = \frac{|B_p|^2}{|A_p|^2} = \frac{\left| 1 - \frac{u'(z_{p/p+1})}{iq_p u(z_{p/p+1})} \right|^2}{\left| 1 + \frac{u'(z_{p/p+1})}{iq_p u(z_{p/p+1})} \right|^2} \quad (I.21)$$

où $u(z_{p/p+1})$ et $u'(z_{p/p+1})$ sont fonctions de $z_{p/p+1}$ et de q_{p+1} .

I.3. Calcul de la réflectivité

I.3.1. Interface parfaite : réflectivité de Fresnel

Les milieux p et $p+1$ sont maintenant remplacés respectivement par l'air et par un substrat : Soit l'interface sans rugosité entre l'air d'indice $n_p=1$ et le milieu s infini (substrat) d'indice $n_{p+1}=n_s$. La valeur de la réflectivité pour un tel système est appelée réflectivité de Fresnel (R_F). Dans le substrat, le facteur $B_{p+1}=B_s$ de l'équation (I.17) est nul car aucune partie du faisceau ne provient de $z=\infty$. Dans le milieu s , cette équation s'écrit :

* Les encadrements mettent en valeur les points importants et les résumés

$$\begin{aligned}\psi_z(z_s) &= \exp(iq_s z_s) \\ \psi'_z(z_s) &= iq_s \exp(iq_s z_s)\end{aligned}\tag{I.22}$$

et l'équation (I.19) de continuité à l'interface ($z=0$) devient :

$$\left. \begin{aligned}u(z=0) &= \psi_z(z=0) = 1 \\ u'(z=0) &= \psi'_z(z=0) = iq_s\end{aligned}\right\}\tag{I.23}$$

d'où le calcul à l'interface de A et B (amplitudes dans l'air ; on notera sans indices les grandeurs dans l'air) :

$$\left. \begin{aligned}A &= \frac{iq + iq_s}{2iq} \\ B &= \frac{iq - iq_s}{2iq}\end{aligned}\right\}\tag{I.24}$$

La réflectivité de Fresnel est donc :

$$R_F = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{q - q_s}{q + q_s} \right|^2\tag{I.25}$$

ou encore :

$$R_F = \frac{\left| 1 - \left(1 - \left(\frac{q_c}{q} \right)^2 \right)^{1/2} \right|^2}{\left| 1 + \left(1 - \left(\frac{q_c}{q} \right)^2 \right)^{1/2} \right|^2}\tag{I.26}$$

où q_c et q_s sont définis à partir des équations (I.16) et (I.18) :

$$q_c^2 = 4\pi N b_s\tag{I.27}$$

$$q_s^2 = q^2 - 4\pi N b_s = q^2 - q_c^2\tag{I.28}$$

La Figure I.2 montre l'allure de la courbe $R_F(q)$ calculée pour le système à une interface : on y voit le plateau de réflexion totale tant que $q < q_c$ et la coupure en $q = q_c$.

On peut montrer que le plateau de réflexion totale ($R_F=1$) est atteint pour $\theta < \theta_c$ (lorsque l'on travaille à longueur d'onde constante) ou encore $q < q_c$:

L'équation (I.25) peut s'écrire :

$$R_F = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - 4\pi N b_s}}{q + \sqrt{q^2 - 4\pi N b_s}} \right|^2 = 1 \quad (\text{I.29})$$

Si l'on pose :

$$\underline{\alpha} + i\underline{\beta} = \sqrt{q^2 - 4\pi N b_s} \quad (\text{I.30})$$

avec $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$ réels, alors la solution de (I.29) est obtenue pour $\underline{\alpha}=0$ soit

$$\sqrt{q^2 - 4\pi N b_s} = i\underline{\beta} \quad (\text{I.31})$$

ou encore :

$$q^2 - 4\pi N b_s = -\underline{\beta}^2 \quad (\text{I.32})$$

$\underline{\beta}$ étant réel, il résulte que $R_F=1$ pour $q^2 - 4\pi N b_s < 0$ c'est à dire $q < q_c$.

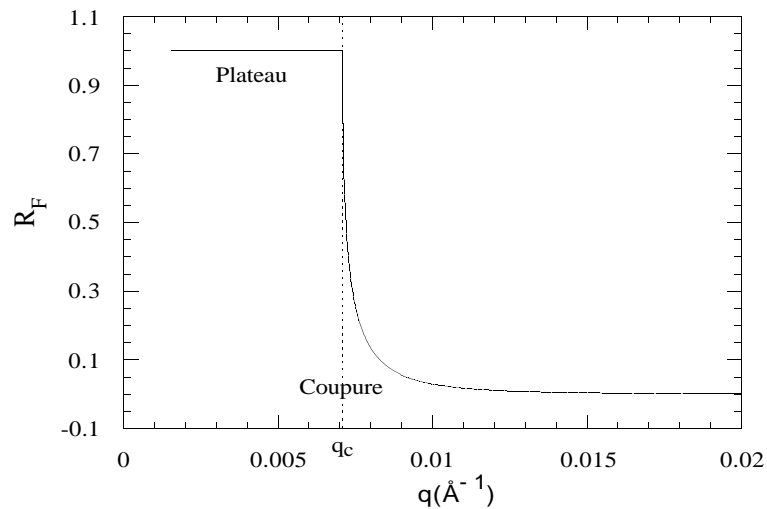


Figure I.2 : Représentation de l'équation (I.26) en fonction de q : Réflectivité de Fresnel sur une surface parfaitement plane. La fonction est calculée avec $Nb_s=4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ soit $q_c=7,08 \times 10^{-3} \text{Å}^{-1}$.

I.3.2. Couche homogène sur un substrat infini

Le système considéré est représenté sur la Figure I.3. Les trois milieux sont : l'air d'indice $n=1$, une couche homogène d'indice n_1 , d'épaisseur d et de densité de longueur de diffusion cohérente Nb_1 , et le substrat d'indice n_s , de densité de longueur de diffusion cohérente Nb_s et d'épaisseur infinie. L'interface air-couche est à la cote $z=0$, l'interface couche-substrat est à $z=d$.

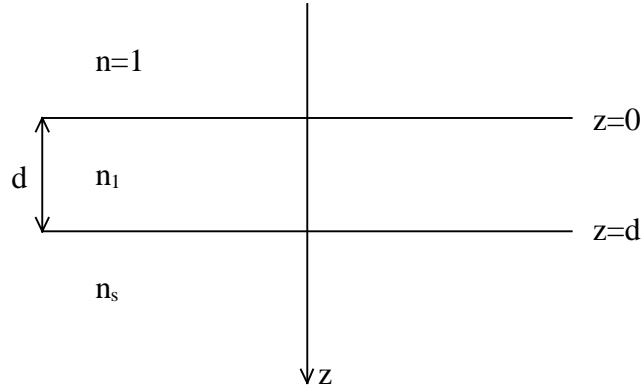


Figure I.3 : Système à une couche homogène d'épaisseur d déposée sur un substrat s .

Les conditions de continuité (équation (I.19)) appliquées aux interfaces $z=0$ et $z=d$ permettent d'écrire :

$$\left. \begin{aligned} u(d) &= \exp(iq_s d) \\ u'(d) &= iq_s \exp(iq_s d) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.33})$$

$$\left. \begin{aligned} u(0) &= \frac{iq_1 u(d) + u'(d)}{2iq_1} \exp(-iq_1 d) + \frac{iq_1 u(d) - u'(d)}{2iq_1} \exp(iq_1 d) \\ u'(0) &= iq_1 \frac{iq_1 u(d) + u'(d)}{2iq_1} \exp(-iq_1 d) - iq_1 \frac{iq_1 u(d) - u'(d)}{2iq_1} \exp(iq_1 d) \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.34})$$

Cette expression montre que le calcul de la réflectivité se prête au formalisme matriciel dans lequel une matrice est écrite pour chaque couche. L'expression précédente est en effet équivalente à :

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(q_1 d) & -\frac{\sin(q_1 d)}{q_1} \\ q_1 \sin(q_1 d) & \cos(q_1 d) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(d) \\ u'(d) \end{pmatrix} = M_1 \begin{pmatrix} \exp(iq_s d) \\ iq_s \exp(iq_s d) \end{pmatrix} \quad (\text{I.35})$$

avec q_s et q_1 définis par la relation (I.18) :

$$\begin{aligned} q_s^2 &= q^2 - 4\pi N b_s \\ q_1^2 &= q^2 - 4\pi N b_1 \end{aligned} \quad (\text{I.36})$$

Pour q_s et q_1 réels, c'est à dire $R < 1$, le calcul de R par les équations (I.20) et (I.21) (dans lesquelles $z_{p/p+1} = 0$ et $q_{p/p+1} = q$) donne :

$$R = \frac{\cos(2q_1 d) \left[1 + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2 \right] + 1 - 4 \frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2}{\cos(2q_1 d) \left[1 + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 - \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2 \right] + 1 + 4 \frac{q_s}{q} + \left(\frac{q_s}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_1}{q} \right)^2 + \left(\frac{q_s}{q_1} \right)^2} \quad (I.37)$$

D'après cette équation, la courbe R en fonction de q présente des oscillations telles que $2q_1 d = m \times 2\pi$, où l'on retrouve la formule de Bragg corrigée de l'angle critique $2d \sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_c} = m\lambda$ (m est un entier désignant l'ordre de chaque frange). Ces oscillations sont appelées franges de Kiessig, leur position est caractéristique de l'épaisseur d et de la densité de longueur de diffusion Nb_1 de la couche. Aux grandes valeurs de q , la correction de l'angle critique devient négligeable. Les oscillations sont donc périodiques de façon asymptotique.

Dans le cas où $Nb_1 > Nb_s$, la valeur de la réflectivité aux sommets des franges (qui définissent l'enveloppe de la courbe) est d'autant plus importante que la différence $Nb_1 - Nb_s$ est grande.

Le paragraphe I.1.4.1.4.2.1 traite plus précisément de l'influence des paramètres Nb_1 , Nb_s et d sur la période et l'intensité des franges. La Figure I.4 représente le logarithme de la fonction $R(q)$ de l'équation (I.37) calculée dans le cas d'une couche de nickel déposée sur un substrat de silicium. Sur cette figure on remarque le caractère périodique de façon asymptotique : la périodicité devient de plus en plus franche quand on s'éloigne de la coupure.

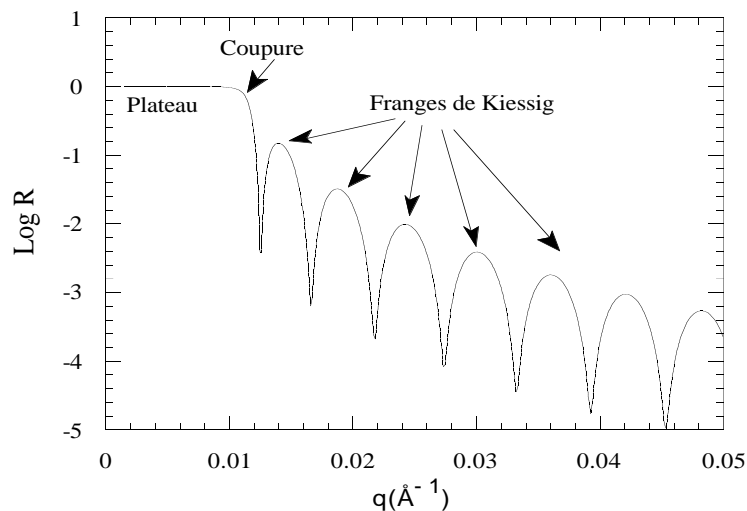


Figure I.4 : Représentation du logarithme de la fonction de réflectivité R en fonction de q dans le cas d'une couche homogène déposée sur un substrat (équation (I.37)). Les valeurs numériques utilisées pour le calcul sont : substrat de silicium : $Nb_s = 2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$; couche de nickel : $Nb_1 = 9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $d = 500 \text{ \AA}$.

I.3.3. Bicouche et monochromateur

Soit le système à deux couches déposées sur un substrat infini comme décrit sur la Figure I.5. Les couches sont faites de deux matériaux différents, d'épaisseurs d_1 et d_2 , d'indices n_1 et n_2 , et donc de densités de longueur de diffusion cohérente Nb_1 et Nb_2 . Nous verrons plus loin qu'il est important de choisir des matériaux présentant un fort contraste d'indices pour l'application aux supermiroirs. Le substrat est à la cote $z=d_1+d_2$ et a pour indice n_s .

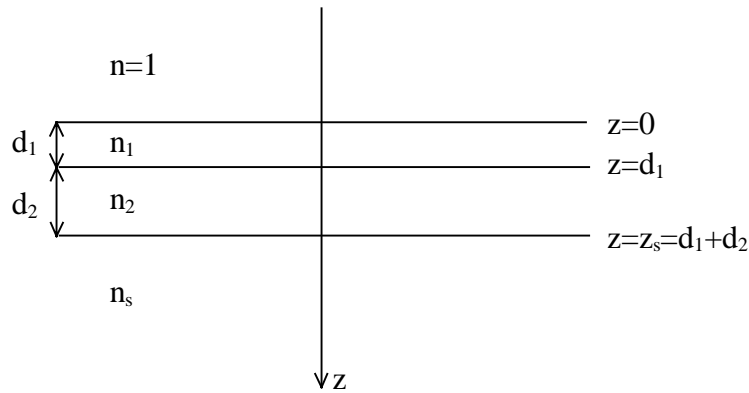


Figure I.5 : Système bicouche sur un substrat infini.

Le calcul de la réflectivité passe par l'écriture d'une matrice pour chacune des couches. Cette matrice est de la forme (voir équation (I.35)) :

$$M_p = \begin{pmatrix} \cos(q_p d_p) & -\frac{\sin(q_p d_p)}{q_p} \\ q_p \sin(q_p d_p) & \cos(q_p d_p) \end{pmatrix} \quad (\text{I.38})$$

Les conditions de continuité aux interfaces permettent de calculer la fonction $u(z_{p/p+1})$ en $z_{p/p+1}=0$ et $z_{p/p+1}=z_s$ (équation (I.20)) pour un système à deux couches :

$$\begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(d_1 + d_2) \\ u'(d_1 + d_2) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iq_s(d_1+d_2)} \\ iq_s e^{iq_s(d_1+d_2)} \end{pmatrix} \quad (\text{I.39})$$

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix}$$

L'expression de la réflectivité s'obtient à partir de l'équation (I.21) en $z_{p/p+1}=0$ et $q_{p/p+1}=q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$.

Un monochromateur (voir Figure I.6) est un empilement périodique reprenant N_m fois l'empilement bicouche décrit précédemment. L'épaisseur d'une bicouche est appelée période, elle est égale à $d=d_1+d_2$. L'épaisseur totale du système est $D=N_m d$.

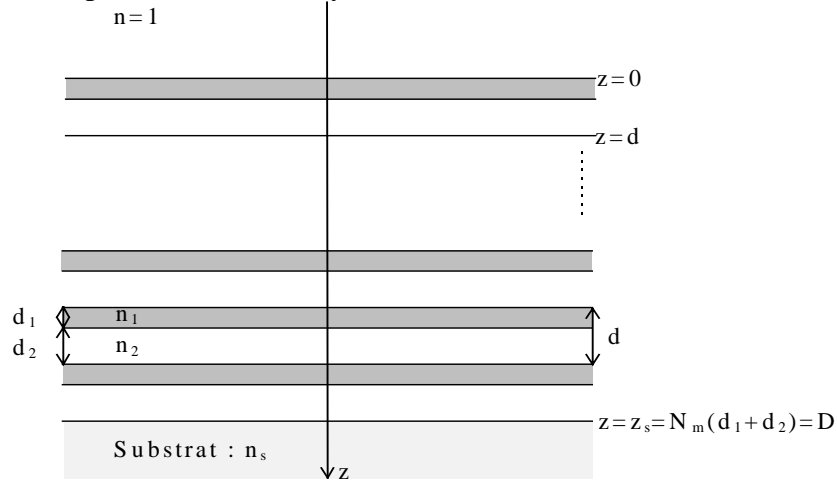


Figure I.6 : Système monochromateur : empilement périodique de période d à N_m bicouches identiques.

Le calcul de réflectivité pour un système monochromateur se fait à partir des matrices M_1 et M_2 de chacune des couches des matériaux 1 et 2 selon :

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = (M_1 M_2)^{N_m} \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} \quad (I.40)$$

$$\begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(D) \\ u'(D) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iq_s D} \\ iq_s e^{iq_s D} \end{pmatrix}$$

La réflectivité R est alors obtenue à partir de l'expression (I.21) dans laquelle $u(z_{p/p+1})$ et $u'(z_{p/p+1})$ sont remplacées par $u(0)$ et $u'(0)$ de l'équation précédente, et $q_{p/p+1}=q=\frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$, θ et

λ respectivement angle et longueur d'onde incidents. La Figure I.7 représente la courbe de réflectivité en fonction de q ainsi calculée pour un monochromateur nickel (matériau 1) / titane (matériau 2) de période $d=200\text{\AA}$ ($d_1=84\text{\AA}$; $d_2=116\text{\AA}$). L'expression de la réflectivité pour ce système fait apparaître deux périodes d'oscillations distinctes que l'on remarque sur la courbe. Il s'agit :

des franges de Kiessig caractéristiques de l'épaisseur totale D (faible période en q),
des pics de Bragg caractéristiques de la période de la bicouche d (grande période en q). On comprend ici pourquoi ces empilements sont appelés monochromateurs : ils permettent la sélection d'une longueur d'onde lorsque l'on travaille avec un faisceau blanc et un angle θ fixe (voir sur la figure Figure I.7 le tracé en R). L'intensité de ces pics est d'autant plus importante que le contraste d'indice Nb_1-Nb_2 est grand.

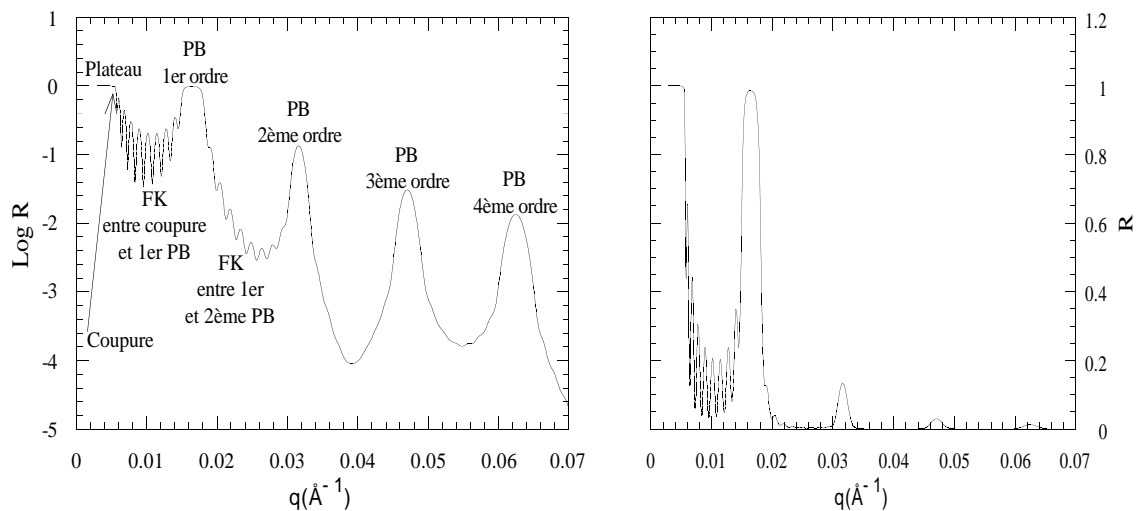


Figure I.7 : Courbe de réflectivité calculée en (Log R) et R pour un monochromateur Ni/Ti 10 bicouches avec les paramètres suivants : $Nb(Ni)=9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $Nb(Ti)=-2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $d_{Ni}=84 \text{ \AA}$, $d_{Ti}=116 \text{ \AA}$; Substrat de silicium : $Nb_s=2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Les différentes parties de la courbe sont : le plateau, la coupure, les franges de Kiessig (FK) et les pics de Bragg (PB). Le calcul a été mené avec une résolution angulaire non nulle, ce qui explique que l'on ne puisse distinguer les franges de Kiessig situées au delà du deuxième pic de Bragg sur la courbe en (Log R).

I.3.4. Supermiroir : but, principe et courbe de réflectivité

Le but des guides de neutrons est de "conduire" les neutrons d'un point à un autre en utilisant le principe de la réflexion sur un matériau. Un guide de neutrons est d'autant plus efficace que sa transmission est élevée. Celle-ci dépend principalement du pouvoir réflecteur du matériau utilisé. L'utilisation des supermiroirs en tant que réflecteur dans les guides de neutrons permet d'augmenter la transmission, et d'élargir la gamme en longueur d'onde transmise vers les courtes longueurs d'onde.

La plupart des matériaux ont un indice de réfraction des neutrons n (équation (I.9)) légèrement inférieur à 1. Dans ce cas, nous avons vu précédemment qu'il y a réflexion totale ($R=1$) sur un tel matériau pour un angle incident $\theta \leq \theta_c$ (θ_c est défini dans l'équation (I.12)). Nous avons vu précédemment que les systèmes à une ou deux interfaces présentent un plateau de réflexion totale, puis une décroissance rapide. L'indice n étant proche de 1, la valeur de l'angle critique est faible (angle rasant), et donc le plateau de réflexion totale s'étend sur une étroite gamme de q . On cherche donc à utiliser des matériaux présentant les indices de réfraction les plus inférieurs à 1, ou, en d'autres termes, ayant une densité de longueur de diffusion cohérente Nb la plus forte possible (voir équation (I.9)).

Les premiers miroirs pour neutrons utilisaient des matériaux simples ayant de forts Nb , déposés en couche minces (l'utilisation de couches minces permet d'obtenir des états de surface beaucoup plus satisfaisants que celle de matériaux massifs). Le nickel, parce qu'il est l'élément naturel ayant le plus fort Nb , fut le premier à être utilisé. Il a été rapidement remplacé par le ^{58}Ni qui est l'isotope du nickel ayant la plus forte longueur de diffusion cohérente b . Ces deux matériaux ont des Nb respectivement de $9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $13,1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$; ils permettent d'atteindre des valeurs du paramètre α (voir équation (I.15)) égales à

$\alpha_{\text{nat Ni}} = 1,73 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $\alpha_{\text{58 Ni}} = 1,2 \alpha_{\text{nat Ni}}$. Cette dernière valeur constitue une limite à la longueur du plateau de réflexion si l'on se cantonne à l'utilisation d'éléments simples déposés en une couche épaisse.

Le principe des supermiroirs consiste à augmenter artificiellement la longueur apparente du plateau de réflexion totale par un phénomène d'interférences constructives obtenues à partir d'un milieu stratifié^{5,6} : cette prolongation du plateau est obtenue en juxtaposant plusieurs de ces interférences à la fin du plateau de réflexion totale. Le milieu stratifié utilisé est un empilement de couches de deux matériaux déposés alternativement. Les épaisseurs des couches sont croissantes du substrat vers l'air (voir Figure I.8). La forte valeur de réflectivité sur la prolongation du plateau est obtenue plus facilement en utilisant deux matériaux présentant un fort contraste d'indices. Les matériaux choisis sont le nickel et le titane dont les Nb sont respectivement de $9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $-1,95 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Des algorithmes de calculs^{7,8,9} permettent de déterminer les épaisseurs de chacune des couches en fonction des valeurs désirées de la coupure apparente et de la réflectivité à cette coupure. Les épaisseurs des supermiroirs caractérisés dans le chapitre V et fabriqués par Cilas, partenaire industriel de cette thèse, sont calculées par l'algorithme d'Hayter.⁹ Pratiquement, un supermiroir Ni/Ti présentant une coupure à $\alpha_{\text{SM}} = 2 \alpha_{\text{nat Ni}}$ et ayant une réflectivité de 0,98 à la coupure nécessite 80 couches dont les épaisseurs varient de 70 à 340 Å.

Le principe des supermiroirs peut être comparé à une juxtaposition de pics de Bragg. L'étude, dans ce même paragraphe, de la courbe de réflectivité d'un monochromateur a montré la présence de pics de Bragg. La valeur de réflectivité en haut du pic d'ordre 1 est très proche de $R=1$. La position de ces pics est caractéristique de la période de l'empilement. La juxtaposition de pics peut être obtenue en empilant plusieurs monochromateurs de périodes différentes sur un substrat. Le choix des épaisseurs de chaque monochromateur permet de placer ces pics juste après la fin du plateau. Ce principe est schématisé sur la Figure I.9. Dans un empilement supermiroir aperiodique, les pics de Bragg n'existent pas puisque la périodicité est perdue. Cependant, il existe une périodicité tacite (l'épaisseur d'une bicouche épaisse se retrouve en sommant les épaisseurs de deux bicouches plus faibles) qui permet la création d'interférences constructives.

Le calcul de la réflectivité pour un supermiroir passe par l'écriture de la matrice de chacune des couches p selon la relation (I.38). La continuité de la fonction d'onde associée aux neutrons incidents à chaque interface permet de calculer la fonction $u(z_{p/p+1})$ en $z_{p/p+1}=0$ et $z_{p/p+1}=z_s$ (équation (I.20)) :

$$\begin{pmatrix} u(0) \\ u'(0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_{N_{\text{SM}}} \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} \quad (\text{I.41})$$

$$\begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u(D) \\ u'(D) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^{iq_s(D)} \\ iq_s e^{iq_s(D)} \end{pmatrix}$$

où N_{SM} est le nombre de couches composant le supermiroir, et D est l'épaisseur totale du dépôt.

L'expression de la réflectivité est alors obtenue à partir de l'équation (I.21) dans laquelle $z_{p/p+1}=0$ et $q_{p/p+1}=q=\frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$. La Figure I.10 représente la réflectivité en fonction de q pour un supermiroir Ni/Ti $2\alpha_{\text{nat Ni}}$ de 80 couches. Le calcul a été fait avec $Nb(\text{Ni})=9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $Nb(\text{Ti})=-2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

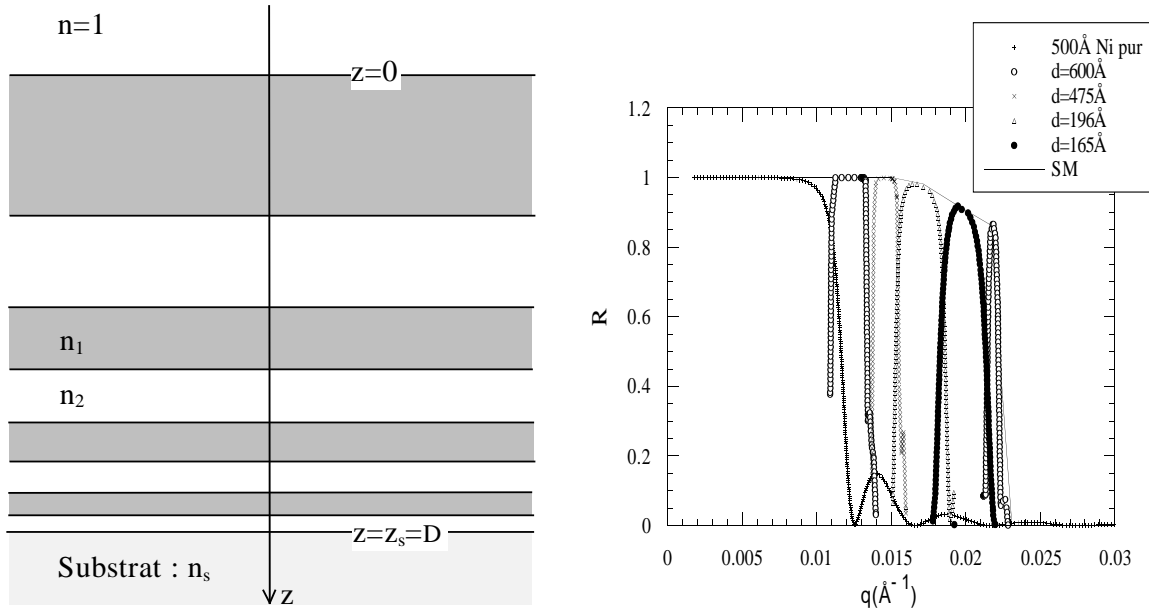


Figure I.8 : Empilement aperiodique d'un supermiroir. L'épaisseur des couches croît quand on s'éloigne du substrat.

Figure I.9 : Principe des supermiroirs : courbe de réflectivité calculée pour un miroir de nickel simple et pics de Bragg dus à des monochromateurs Ni/Ti de périodes d égales à 600, 475, 196 et 165 Å. La juxtaposition de ces courbes donne une courbe (SM) dont le plateau est prolongé "artificiellement".

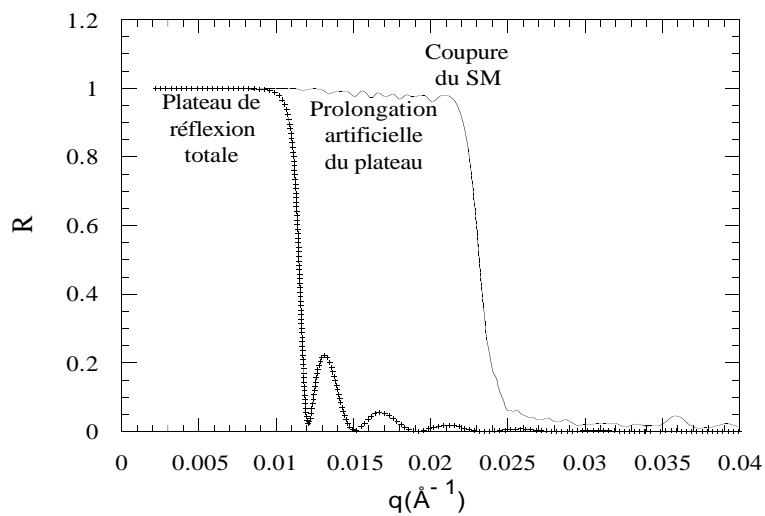


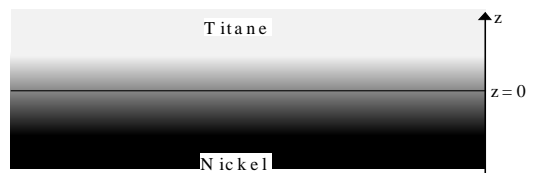
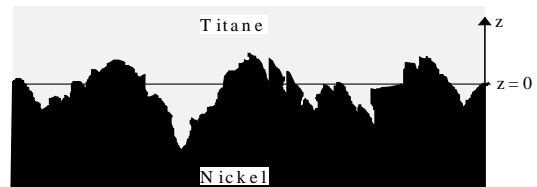
Figure I.10 : Trait continu : représentation du calcul de la réflectivité en fonction de q pour un supermiroir Ni/Ti $2\alpha_{\text{nat Ni}}$ de 80 couches avec $Nb(\text{Ni})=9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $Nb(\text{Ti})=-2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Croix : courbe de réflectivité calculée pour un miroir simple couche de 600Å de nickel naturel ($Nb=9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Ces deux représentations permettent de voir la prolongation artificielle du plateau de réflexion totale.

I.3.5. Rugosités d'interfaces

Un système multicouches donné peut être décrit par un profil de densité de longueur de diffusion cohérente en fonction de l'épaisseur du dépôt : $Nb(z)$. Les expressions de la réflectivité déterminées dans les paragraphes précédents ont été calculées dans le cas d'interfaces parfaites, pour lesquelles le passage d'une couche p à la couche $p+1$ se traduit par le passage brutal de la valeur $(Nb)_p$ à $(Nb)_{p+1}$ (fonction escalier à une seule marche).

En réalité, les interfaces présentent une certaine épaisseur qui provient de deux origines distinctes :

- *une rugosité* due à des aspérités de surface dans le cas du substrat, et due aux grains dans le cas des interfaces entre deux couches successives p et $p+1$ ou de la dernière couche avant l'air
- *une interdiffusion* des matériaux de deux couches successives



La réflectivité spéculaire de neutrons ne peut distinguer les deux types d'interfaces, rugosités ou diffusion. En effet, la mesure de la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente Nb se fait sur une grande distance par rapport à la taille des aspérités : en une cote z donnée, on mesure une valeur de Nb moyennée sur une grande distance. Les deux types d'interfaces sont donc regroupées dans un modèle unique où la fonction escalier est remplacée par la fonction erreur suivante :

$$\operatorname{erf}\left(\frac{z - z_{p/p+1}}{\sigma_{p/p+1}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(z - z_{p/p+1})/\sigma_{p/p+1}} e^{-t^2} dt \quad (\text{I.42})$$

où $p/p+1$ désigne l'interface entre deux couches successives ($\sigma_{\text{Ni/Ti}}$), entre le substrat et la première couche (σ_s) ou entre la dernière couche et l'air (σ_{air}). La courbe représentative de cette fonction erreur présente un point d'inflexion en $z_{p/p+1}$. La valeur $\sigma_{p/p+1}$ est donnée par l'inverse de la pente de la tangente à la courbe en $z_{p/p+1}$. L'épaisseur de l'interface est donnée par $2\sigma_{p/p+1}$.

Dans la suite de ce manuscrit, les valeurs numériques indiquées pour caractériser les interfaces seront leurs demi épaisseurs $\sigma_{p/p+1}$. Par abus de langage, on désignera souvent les épaisseurs d'interfaces par le mot "rugosités d'interfaces", bien qu'il s'agisse toujours des deux phénomènes confondus.

Deux méthodes permettent de prendre en compte les rugosités dans le calcul de la réflectivité.

La première méthode consiste à multiplier la fonction R calculée pour une interface définie par les milieux p et $p+1$ par un facteur de type Debye-Waller de la forme :

$$DW = \exp(-4q_p q_{p+1} \sigma_{p/p+1}^2) \quad (\text{I.43})$$

avec q_p et q_{p+1} définis par l'équation (I.18).

Dans le cas d'un empilement multicouches dont chaque interface présente une rugosité propre, le facteur DW intervient dans chaque matrice. Cependant pour appliquer ce calcul, il faut traiter le problème avec un formalisme matriciel différent de celui que nous avons décrit précédemment. La différence réside dans l'expression des matrices, les deux méthodes aboutissent bien sûr au même résultat. La matrice $M_{p/p+1}$ caractéristique d'une interface est exprimée en fonction de q_p et q_{p+1} . La prise en compte d'une épaisseur d'interface se fait en multipliant les éléments $(M_{p/p+1})_{ab}$ et $(M_{p/p+1})_{ba}$ de chaque matrice $M_{p/p+1}$ par le facteur DW (toutes les matrices $M_{p/p+1}$ sont carrées d'ordre 2).¹⁰ N'ayant pas utilisé cette méthode, nous n'entrerons pas dans les détails de calculs.

Cette première méthode est équivalente¹¹ à la seconde qui consiste à discrétiser le profil en fonction erreur par un nombre fini de tranches. L'épaisseur d'une tranche est égale à d_t . Pour chaque tranche est calculée la valeur moyenne du Nb_t correspondant. Connaissant d_t et Nb_t , on est en mesure d'attribuer une matrice de calcul (équation (I.38)) à chaque tranche. Le calcul de la réflectivité se fait en multipliant les matrices de ces tranches aux matrices du profil de couches (équation (I.41)). Nos calculs de réflectivité tenant compte des rugosités d'interfaces ont été menés avec cette seconde méthode.

La Figure I.11 montre les effets de la rugosité sur la courbe de réflectivité d'une couche de nickel déposée sur un substrat de silicium. Les rugosités σ_s et σ_{air} varient d'une courbe à l'autre comme indiqué dans la légende. On remarque sur cette courbe que les rugosités provoquent une diminution du signal à grands q , ainsi qu'une diminution de l'amplitude des franges.

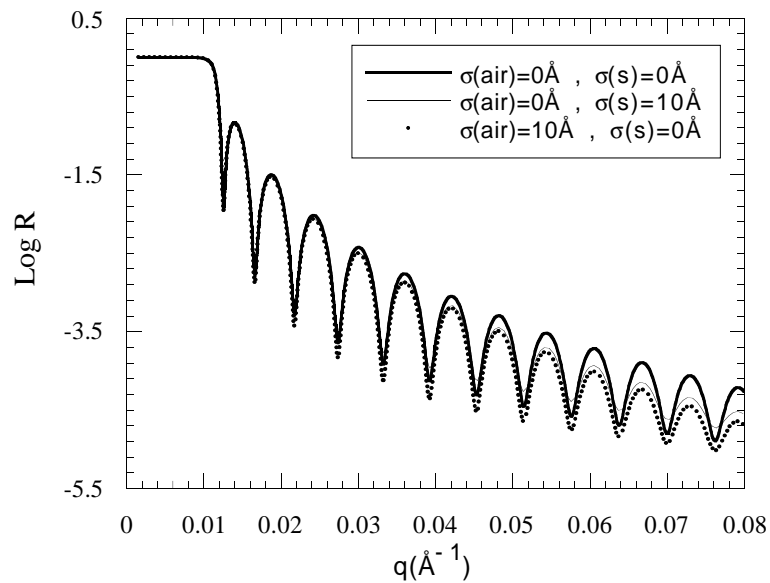


Figure I.11 : Simulations numériques de l'effet des rugosités σ_s et σ_{air} sur la courbe de réflectivité d'une couche de nickel de 500Å sur un substrat de silicium. Trait épais : Référence, $\sigma_s = \sigma_{air} = 0\text{Å}$; trait continu fin : effet de σ_s ; points : effet de σ_{air} .

I.3.6. Résolution angulaire

Les expressions de la réflectivité déterminées dans les paragraphes précédents ont été calculées pour des faisceaux incidents sans divergence.

Le faisceau incident présente une certaine divergence $\delta\theta$ qui induit un élargissement du faisceau réfléchi. La fonction utilisée pour modéliser la résolution angulaire $\delta\theta/\theta$ est une fonction triangulaire $f(\theta, \theta_0, \delta\theta_0)$.¹² La distribution de θ_d (d pour divergent) est centrée sur θ et s'étale de $\delta\theta/2$ de part et d'autre de θ . La hauteur de f en θ est $2/\delta\theta$ de sorte que son intégrale est égale à 1. Soit $R(q)$ la réflectivité calculée à partir des expressions déterminées précédemment pour un système donné, alors la réflectivité calculée tenant compte de la résolution angulaire est :

$$R_{\delta\theta/\theta}(q) = \int R(q \frac{\sin \theta_d}{\sin \theta}) f(\theta_d, \theta, \delta\theta) d\theta \quad (I.44)$$

Remarquons que bien que la valeur de $\delta\theta/\theta$ soit fixée par la configuration du spectromètre pour une mesure donnée, sa valeur peut nécessiter un ajustement au cours du traitement des résultats. En effet, les échantillons étudiés, bien que les substrats soient choisis pour être les plus plans possible (pastille de silicium épais, verre flotté), présentent une certaine courbure. Celle-ci a un effet similaire au $\delta\theta/\theta$ (élargissement du faisceau), elle est alors intégrée dans la valeur de $\delta\theta/\theta$.

Une résolution angulaire $\delta\theta/\theta$ non nulle provoque une incertitude sur la valeur de q . Cette erreur sur q induit :

- Une diminution de l'amplitude du signal (par l'addition des deux courbes décalées calculées à $q \pm \delta q$) ; son effet est un "arrondissement" de la courbe de réflectivité aux points anguleux.
- Une baisse de l'intensité plus forte à grands q .

La Figure I.12, où est représentée la courbe de réflectivité calculée pour un système à une interface avec variation de la résolution angulaire, illustre ces deux phénomènes :

- A la coupure, on remarque l'arrondi de la courbe.
- A grands q on remarque la baisse de réflectivité.

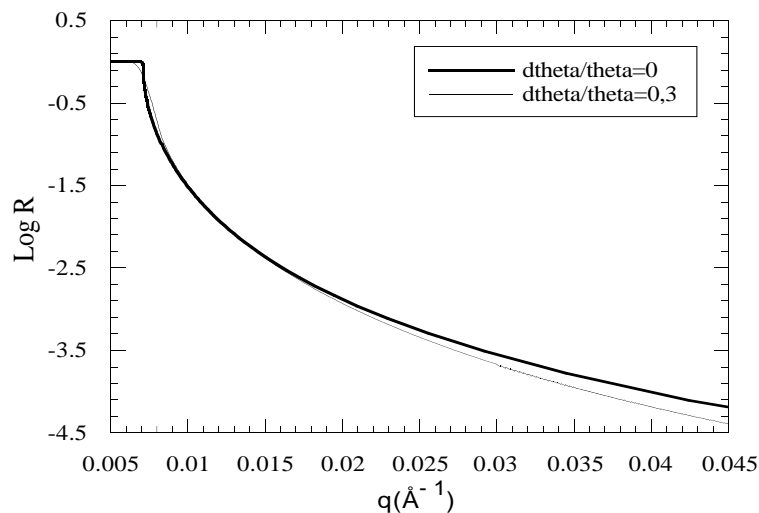


Figure I.12 : Simulation de l'effet de la résolution angulaire sur la courbe de réflectivité d'un substrat de verre ($Nb=4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) : trait épais : $\delta\theta/\theta=0$; trait fin : $\delta\theta/\theta=0,3$.

I.3.7. Cas des échantillons aimantés

I.3.7.1. Indice de réfraction d'un matériau aimanté

Soit un matériau ferromagnétique placé à l'intérieur d'un champ magnétique H' : l'échantillon s'aimante parallèlement au champ, c'est à dire que ses moments magnétiques s'orientent parallèlement à H' .

Dans le cas d'un échantillon plan et de dimensions infinies dans ce plan, et dans le système d'unités internationales (USI), l'induction magnétique à l'intérieur du matériau est $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ où \vec{M} est le moment magnétique moyen par unité de volume du matériau (aimantation), \vec{H} le champ magnétique à l'intérieur du matériau et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. Remarquons que dans la littérature cette relation est le plus souvent

donnée dans le système cgs selon : $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$. Le potentiel V à l'intérieur du matériau devient :

$$V_z = \frac{2\pi\hbar^2}{m} Nb + \vec{\mu}(\vec{B} - \vec{B}') \quad (\text{I.45})$$

où $\vec{\mu}$ est le moment magnétique des neutrons incidents (on rappelle que m est la masse du neutron).

A l'extérieur du matériau, l'induction est égale au champ appliqué : $\vec{B}' = \vec{H}'$. D'après la relation (I.10) l'indice de réfraction n de ce matériau s'écrit :

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \left(Nb - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \vec{\mu}(\vec{B} - \vec{B}') \right) \quad (\text{I.46})$$

Soit la décomposition en deux composantes normale et tangentielle à la surface de l'échantillon selon :

$$\vec{B} = B_n \vec{n} + B_t \vec{t} \quad (\text{I.47})$$

où \vec{n} et \vec{t} sont les vecteurs unitaires des directions normale et tangentielle, alors :

$$\begin{aligned} \vec{B} - \vec{B}' &= (B_n - B'_n) \vec{n} + (B_t - B'_t) \vec{t} \\ &= (B_n - B'_n) \vec{n} + \mu_0(H_t - H'_t + M_t) \vec{t} \end{aligned} \quad (\text{I.48})$$

Or, $\text{div}\vec{B} = 0$ (équation de Maxwell), ce qui implique que :

$$\iiint_V \text{div}\vec{B} dV = 0 \quad (\text{I.49})$$

Le théorème d'Ostrogradski permet d'écrire :

$$\iiint_V \text{div}\vec{B} dV = \iint_S \vec{B} \vec{n} dS = SB'_n - SB_n \quad (\text{I.50})$$

où S est une surface fermée dont le volume intérieur est V .

d'où la conservation de la composante normale à l'interface :

$$B_n = B'_n \quad (\text{I.51})$$

De plus, $\text{rot}\vec{H} = \vec{0}$ (équation de Maxwell), et par le théorème de Stokes :

$$\iint_S \text{rot}\vec{H} \vec{t} dS = \int_l \vec{H} \vec{t} dl = H'_t l - H_t l = 0 \quad (\text{I.52})$$

où l est une courbe fermée et S est une surface ouverte dont l'ouverture est délimitée par l .

D'où la conservation de la composante tangentielle du champ à l'interface :

$$H_t = H'_t \quad (\text{I.53})$$

Par conséquent,

$$\vec{B} - \vec{B}' = \mu_0 M_t \vec{t} \quad (\text{I.54})$$

et

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} \left(Nb - \frac{m\mu_0}{2\pi\hbar^2} M_t \vec{\mu} \vec{t} \right) \quad (\text{I.55})$$

Les neutrons ne seront donc sensibles qu'à la composante tangentielle (parallèle à la surface de l'échantillon) de l'aimantation du matériau.

Un matériau dit "aimanté" est un matériau magnétique dont les moments magnétiques sont orientés selon une direction privilégiée. L'indice de réfraction d'un matériau aimanté a été obtenu, lors du calcul précédent, dans le cas d'un échantillon placé dans un champ magnétique. Or, dans le cas de matériaux ferromagnétiques, cette aimantation peut être naturelle : les moments magnétiques s'orientent préférentiellement, en l'absence de tout champ magnétique extérieur, selon certains axes cristallographiques appelés directions d'aimantation facile ou encore axes d'anisotropie. On parle d'échantillon magnétiquement anisotrope.^{13,14}

L'obtention de l'expression de l'indice de réfraction et le calcul de la réflectivité se traitent de manières équivalentes qu'il s'agisse d'un échantillon placé dans un champ ou d'un échantillon aimanté naturellement.

Certains de nos échantillons, contenant une ou plusieurs couches de nickel, se sont révélés, par réflectivité de neutrons, être aimantés naturellement parallèlement aux couches. C'est pourquoi le cas d'échantillons aimantés est traité dans ce chapitre.

Dans les couches minces polycristallines ferromagnétiques, on observe le plus souvent une anisotropie uniaxiale dont les origines sont :¹⁵

- le rapport entre l'épaisseur du dépôt et la longueur de l'échantillon : les moments magnétiques ont tendance à s'aligner selon la plus grande distance de l'échantillon
- la texture cristalline des dépôts conjuguée aux directions de facile aimantation des cristaux
- les contraintes mécaniques entre les couches et le substrat
- l'application d'un champ magnétique durant le dépôt

L'axe d'anisotropie, dans nos échantillons, est parallèle au plan des couches. Nous l'expliquons par deux phénomènes complémentaires :

- *L'aimantation naturelle selon les directions de facile aimantation* : dans le cas du nickel, il existe trois directions d'aimantation facile qui sont [111], [110] et [100]. Parmi ces trois directions, [111] est plus favorable que [110], qui est elle-même plus favorable que [100] (Réf. ¹⁶). Les mesures par diffraction X (voir chapitres III et IV) ont montré que les cristaux de nos échantillons sont orientés préférentiellement tels que la direction [111] est

perpendiculaire à la surface (on parle de texture selon la direction [111]). L'aimantation selon [111] n'est pas détectable par réflectivité de neutrons puisque cette direction est perpendiculaire à la surface. En revanche, les aimantations selon [110] et [100] ont des composantes non nulles dans le plan de la surface. La composante M_t parallèle à la surface est non nulle et sera détectable par réflectivité de neutrons.

- *L'aimantation induite par la technique de dépôt* : les échantillons sont fabriqués par pulvérisation cathodique magnétron. Il est probable que cette méthode de dépôt, sous champ magnétique orienté parallèlement à la surface de l'échantillon¹⁷, favorise l'orientation des moments magnétiques selon les directions de facile aimantation parallèles au champ.

Nous verrons au chapitre III que ces échantillons et d'autres non aimantés ont été mesurés par réflectivité de neutrons non polarisés et polarisés, avec ou sans champ magnétique. Nous traitons donc ci-dessous le calcul des courbes de réflectivité dans tous les cas qui nous seront nécessaires. On parlera indifféremment de matériau aimanté selon qu'il s'agit d'aimantation naturelle ou due à un champ, les deux cas étant parfaitement équivalents. On considèrera toujours et seulement la composante de l'aimantation parallèle à la surface de l'échantillon.

1.3.7.2. Définition des réflectivités R_+ et R_-

Le moment magnétique des neutrons s'écrit :

$$\vec{\mu} = 2\gamma\mu_N\vec{s} \quad (\text{I.56})$$

où $\gamma = -1,9131$ est le rapport gyromagnétique, $\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p}$ est le magnéton nucléaire (m_p est la masse du proton) et \vec{s} est l'opérateur de spin des neutrons ($s = \pm 1/2$).

Les neutrons étant sensibles à la composante tangentielle à la surface de l'aimantation du matériau, on considère l'état de spin des neutrons orienté selon une direction parallèle à la surface de l'échantillon. Le moment magnétique est donc :

$$\mu = 2\gamma\mu_N s \quad (\text{I.57})$$

Si l'on suppose une aimantation totale dans le plan parallèle à la surface de l'échantillon (tous les domaines magnétiques sont orientés dans le plan et selon une même direction de telle sorte qu'ils ne s'annulent pas entre eux), alors l'aimantation du matériau s'écrit :

$$M_t = N\mu_A \quad (\text{I.58})$$

où N est le nombre d'atomes diffuseurs par unité de volume et μ_A est le moment magnétique moyen par atome.

L'équation (I.55) permet de définir la composante magnétique b_m de la longueur de diffusion cohérente du matériau par :

$$\frac{m \mu_0}{2\pi\hbar^2} \vec{\mu} M_t \vec{t} = \pm N \gamma \frac{r_e \mu_A}{2 \mu_B} = \pm N b_m \quad (\text{I.59})$$

où $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2}$ est le rayon de l'électron et $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ est le magnéton de Bohr. Le signe \pm devant b_m provient des deux états de spin possibles pour les neutrons : $s = \pm 1/2$.

L'indice de réfraction peut donc prendre deux valeurs possibles qui sont :

$$\boxed{n_{\pm} = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N(b \pm b_m)} \quad (\text{I.60})$$

et l'on peut définir deux valeurs de densité de longueur de diffusion cohérente Nb_+ et Nb_- telles que :

$$\boxed{\begin{aligned} Nb_+ &= N(b + b_m) \\ Nb_- &= N(b - b_m) \end{aligned}} \quad (\text{I.61})$$

A chacune de ces valeurs correspond une valeur de la réflectivité :

$$\boxed{\begin{aligned} R_+ &= R(Nb_+) \\ R_- &= R(Nb_-) \end{aligned}} \quad (\text{I.62})$$

ainsi qu'une valeur de l'angle critique de réflexion totale :

$$\begin{aligned} \theta_{c+} &= \theta_c(Nb_+) = \sqrt{\frac{Nb_+}{\pi}} \lambda \\ \theta_{c-} &= \theta_c(Nb_-) = \sqrt{\frac{Nb_-}{\pi}} \lambda \end{aligned} \quad (\text{I.63})$$

Remarquons que b_m est toujours positif, on a donc toujours $b_- < b_+$ et $\theta_{c-} < \theta_{c+}$.

Par conséquent, lorsqu'un matériau est aimanté, la réflectivité prend deux valeurs différentes. L'allure de la courbe de réflectivité est différente de celle d'un matériau non aimanté ; elle dépend des deux valeurs R_+ et R_- , ainsi que de l'état de polarisation du faisceau incident. Les paragraphes suivants traitent de sa variation avec la polarisation du faisceau.

Dans le cas du nickel, $\mu_A/\mu_B=0,606$ (Réf. ¹⁶ p.465), d'où $b_m=1,6 \times 10^{-15}$ m, et :

$$\begin{aligned} Nb_+(Ni) &= 10,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2} \\ Nb_-(Ni) &= 7,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}. \end{aligned}$$

Ces valeurs ont été calculées dans le cas d'un matériau massif ($N=9,1 \times 10^{22}$ at.cm⁻³), sans impuretés, et dont l'aimantation est totale dans le plan (aimantation à saturation). Nous verrons que les valeurs expérimentales Nb_{\pm} de nos échantillons ne seront pas égales à ces valeurs théoriques, et ce pour plusieurs raisons :

- la densité d'un matériau en couches minces déposées par pulvérisation cathodique est souvent inférieure à la densité du matériau massif
- tous les moments magnétiques peuvent ne pas être orientés dans le plan des couches
- certains domaines magnétiques peuvent s'annuler entre eux, l'aimantation réelle de l'échantillon devient inférieure à l'aimantation à saturation.

Les deux derniers points font que l'on ne mesure pas b_m (qui est une constante physique pour un matériau donné) mais une valeur de longueur de diffusion cohérente correspondant à l'aimantation réelle dans le plan des couches. Pour les trois raisons décrites ci-dessus, lors des ajustements numériques aux courbes expérimentales, les valeurs Nb_{\pm} seront des paramètres à ajuster.

I.3.7.3. Influence de l'état de polarisation du faisceau incident et de l'état d'aimantation du matériau sur la polarisation du faisceau réfléchi

Les neutrons étant des particules magnétiques, il est possible, par réflexion sur des miroirs polarisants (monochromateurs ou supermiroirs) ou par réflexion de Bragg sur des cristaux ferromagnétiques, de produire des faisceaux polarisés.¹⁸ La polarisation du faisceau incident p_i est définie par :

$$p_i = \frac{j_{i+} - j_{i-}}{j_{i+} + j_{i-}} \quad (I.64)$$

où j_{i+} et j_{i-} sont les intensités de neutrons d'états de spin $s=1/2$ et $s=-1/2$ respectivement. Pour un faisceau totalement polarisé, $p_i=\pm 1$. Pour un faisceau non polarisé, $p_i=0$. Pour un faisceau partiellement polarisé, $-1 \leq p_i \leq 1$. On définit de la même façon la polarisation du faisceau réfléchi :

$$p_r = \frac{j_{r+} - j_{r-}}{j_{r+} + j_{r-}} \quad (I.65)$$

où j_{r+} et j_{r-} sont les intensités dans l'état + et - respectivement des neutrons réfléchis. Dans le cas simple où l'aimantation est complètement dans le plan de la surface et où tous les moments sont alignés selon l'axe de polarisation des neutrons, on a :

$$\begin{aligned} j_{r+} &= R_+ j_{i+} \\ j_{r-} &= R_- j_{i-} \end{aligned} \quad (I.66)$$

Les relations (I.64), (I.65) et (I.66) permettent d'écrire :

$$p_r = \frac{R_+(1+p_i) - R_-(1-p_i)}{R_+(1+p_i) + R_-(1-p_i)} \quad (\text{I.67})$$

a) Cas d'un faisceau incident totalement polarisé

Dans le cas d'un faisceau totalement polarisé, $p_i = \pm 1$. D'après l'équation (I.67), $p_r = \pm 1$, et le faisceau réfléchi est, lui aussi, totalement polarisé, et ce, quelque soit l'état de polarisation du matériau.

b) Cas d'un faisceau incident non polarisé

Dans le cas d'un faisceau incident non polarisé, $p_i = 0$ et donc $p_r = \frac{R_+ - R_-}{R_+ + R_-}$. On distingue alors deux cas :

b.1) Si le matériau est aimanté, $b_m \neq 0$, donc $R_+ \neq R_-$ et $p_r \neq 0$. Le faisceau réfléchi est polarisé partiellement.

b.2) Si le matériau est non aimanté, $b_m = 0$, donc $R_+ = R_-$ et $p_r = 0$. Le faisceau réfléchi est non polarisé.

I.3.7.4. Incidences sur la courbe de réflectivité

Les quatre cas suivants reprennent les cas **a)** et **b)** du paragraphe précédent.

a.1) Faisceau incident polarisé, matériau aimanté, conséquence : faisceau réfléchi polarisé

Considérons le faisceau incident polarisé + : $p_i = +1$. Alors, d'après le paragraphe précédent, $p_r = +1$, on détecte donc les neutrons dont l'état de spin est +. La mesure est dite ++. Seule l'intensité j_{r+} est détectée, c'est à dire que l'on mesure R_+ uniquement. En particulier, la coupure de la courbe sera donnée par $\theta_{c+} = \sqrt{\frac{Nb_+}{\pi}} \lambda$.

De même, si le faisceau incident est polarisé -, le faisceau réfléchi sera polarisé -, et l'on détecte R_- . La coupure de la courbe sera en θ_{c-} . La mesure est dite --.

a.2) Faisceau incident polarisé, matériau non aimanté, conséquence : faisceau réfléchi polarisé

Dans le cas d'un matériau non aimanté, $b_m=0$, $b_+=b_-=b$, $R_+=R_-=R$. La courbe est la même que celle du même matériau mesuré en neutrons non polarisés. En particulier, la coupure est à θ_c .

b.1). Faisceau incident non polarisé, matériau aimanté, conséquence : faisceau réfléchi polarisé

Ces conditions se résument par : $p_i=0$, $p_r = \frac{R_+ - R_-}{R_+ + R_-}$, $R_+ \neq R_-$. Le faisceau de neutrons incidents étant non polarisé, on a : $j_{i+}=j_{i-}=1/2j_i$. Après réflexion sur le matériau, les intensités sont $j_{r+}=R_+j_{i+}=1/2R_+j_i$ et $j_{r-}=1/2R_-j_i$. Les neutrons de spins différents n'interagissant pas entre eux, l'intensité totale mesurée est la somme des intensités + et - : $j_r=j_{r+}+j_{r-}$ et $j_r=j_{r+}+j_{r-}$. La réflectivité mesurée R_{aim} (pour aimanté) est donc la *somme des intensités* réfléchies sur l'intensité incidente :

$$\boxed{R_{aim} = \frac{j_{r+} + j_{r-}}{j_i} = \frac{1}{2}(R_+ + R_-)} \quad (I.68)$$

Considérons la réflexion sur une interface unique entre l'air et un matériau aimanté. La courbe de réflectivité est une courbe de Fresnel sur un matériau aimanté, elle se divise en trois parties. On a vu plus haut que b_m étant toujours positif, $\theta_{c+} > \theta_{c-}$.

- i) Tant que $\theta < \theta_{c-}$, $R_-=1$, $R_+=1$, $R_{aim}=1$;
- ii) Pour $\theta_{c-} < \theta < \theta_{c+}$, $R_-=R(Nb_-) < 1$, $R_+=1$ et $0,5 < R_{aim} < 1$
- iii) Pour $\theta > \theta_{c+}$, $R_-=R(Nb_-) < 1$, $R_+=R(Nb_+) < 1$, $R_{aim} < 0,5$.

La courbe montre "deux coupures" comme on le voit sur la Figure I.13.

Le même raisonnement peut être fait sur tout autre empilement à plusieurs interfaces. Dans le cas d'un matériau aimanté déposé sur un substrat non aimanté l'allure de la courbe est présentée sur la Figure I.13. On y remarque, par rapport à la courbe du même échantillon non aimanté, les deux coupures, le décalage (en q) que celles-ci induisent sur les franges de Kiessig à faibles q , et la baisse d'amplitude sur les premières franges de Kiessig.

Lors du traitement des données, les valeurs Nb_+ et Nb_- sont principalement déterminées par la position des deux coupures.

La courbe de réflectivité R_{aim} de neutrons non polarisés sur un matériau dont la composante de l'aimantation parallèlement à la surface est non nulle présente essentiellement deux coupures et une baisse d'amplitude sur les franges aux faibles valeurs de q . La simulation

d'une telle courbe est obtenue en faisant la demi somme des deux courbes calculées $R(Nb_+)$ et $R(Nb_-)$.

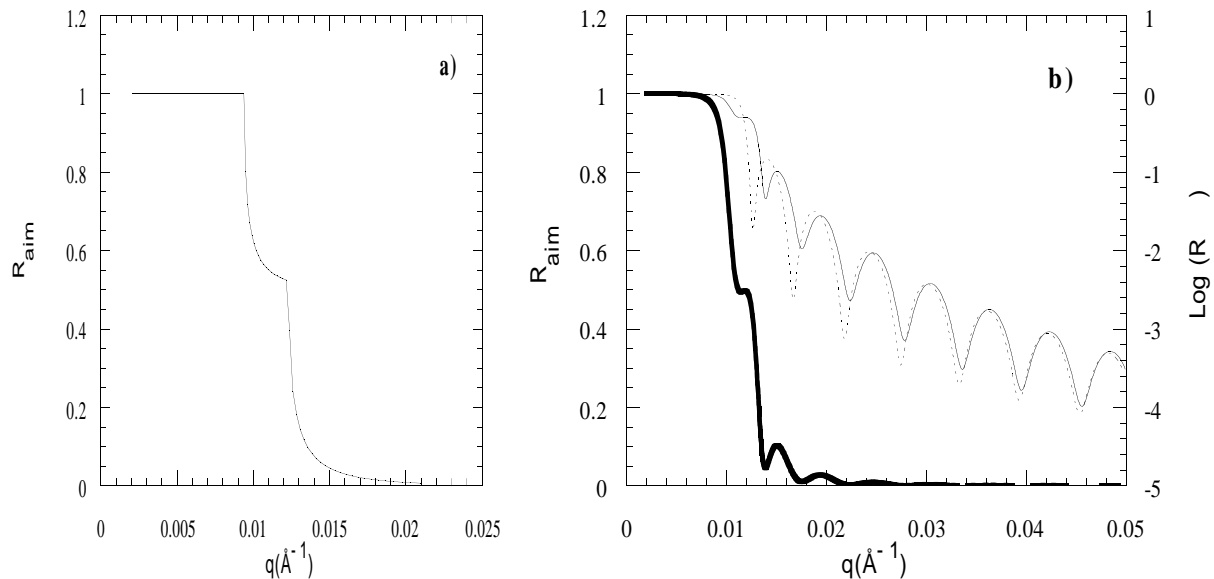


Figure I.13 : Simulation des courbes de réflectivité R_{aim} dans le cas d'un faisceau incident non polarisé et d'un matériau aimanté. **a)** Cas à une interface : courbe de Fresnel sur un substrat de $Nb_+=12 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et $Nb_-=7 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$. Ces valeurs sont des ordres de grandeur, elles ne correspondent pas à un cas physique précis. Elles permettent de voir l'allure de la courbe divisée en trois zones ainsi que les "deux coupures" à $q_c-(Nb_-)$ et $q_c+(Nb_+)$. **b)** Cas à deux interfaces : substrat de $Nb=2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et une couche d'épaisseur 500Å de $Nb_+=12 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et $Nb_-=7 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$. La courbe en gras est en R_{aim} , la courbe fine est en $\text{Log}R_{\text{aim}}$. La courbe en pointillés ($\text{Log}R$) est calculée sans aimantation de la couche de 500Å ($Nb=9,5 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$). Les deux coupures sont observées sur les courbes "aimantées", elles induisent un décalage des franges à faibles q par rapport à la courbe "non aimantée". Remarquons également que l'aimantation de l'échantillon induit une baisse d'amplitude sur les premières franges de Kiessig.

b.2) Faisceau incident non polarisé, matériau non aimanté, conséquence : faisceau réfléchi non polarisé

C'est le cas décrit dans les paragraphes I.I.3.I.3.1 à I.I.3.I.3.4. La courbe de réflectivité est donnée par la mesure de R . La coupure est à θ_c .

I.3.7.5. Incidence sur les courbes de monochromateur et supermiroir

La courbe de réflectivité en neutrons non polarisés d'un échantillon monochromateur Ni/Ti dont les couches de nickel sont aimantées de telle sorte que la composante de l'aimantation parallèlement à la surface de l'échantillon soit non nulle présente les particularités suivantes :

- La position de la coupure est déplacée ;
- On observe un battement au niveau des franges de Kiessig situées entre la coupure et le premier pic de Bragg ; ce battement est dû au déplacement des franges situées juste au delà de la coupure, lui même induit par le déplacement de la coupure.

Le reste de la courbe n'est pas modifié.

Ces incidences sont illustrées sur la Figure I.14a. Celle-ci représente la mesure par réflectivité de neutrons non polarisés et l'ajustement numérique d'un monochromateur $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x/\text{Ti}$ 15 bicouches dont les couches de $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ sont aimantées. Notons qu'avant toute mesure, l'aimantation de cet échantillon n'était pas connue. C'est l'ajustement par la somme de deux courbes qui a permis de comprendre l'origine de l'allure de la curve. Est également représentée la courbe calculée pour le même échantillon non aimanté (cette courbe est calculée avec $\text{Nb}(\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x)=1/2(\text{Nb}_++\text{Nb}_-)$). On remarque essentiellement le décalage et le battement sur les franges. Les paramètres de simulation sont indiqués dans la légende. Les deux courbes calculées sont reprises sur la Figure I.14b. Au delà du premier pic de Bragg, les deux courbes sont parfaitement superposables : l'aimantation n'induit pas de modification de la courbe au niveau des pics de Bragg ni des franges de Kiessig situées après le premier pic de Bragg.

L'observation et l'explication d'un tel phénomène n'ont, à notre connaissance, jamais été décrits dans la littérature.

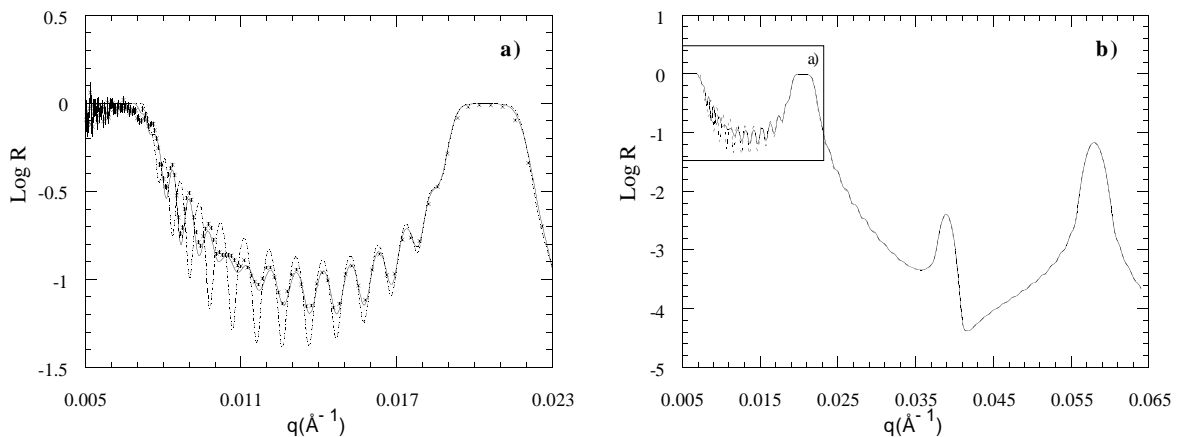


Figure I.14 : Courbes de réflectivité en neutrons non polarisés expérimentale et calculée dans le cas d'un monochromateur $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x/\text{Ti}$ dans lequel le nickel est aimanté parallèlement à la surface. **a) croix** : courbe expérimentale mesurée sur le réflectomètre EROS ; **trait continu** : ajustement numérique de la courbe expérimentale avec les paramètres suivants : $15 \times (82 \text{\AA} \text{ Ti} + 82 \text{\AA} \text{ Ni}_{1-x}\text{C}_x)$ sur verre ($\text{Nb}(\text{SiO}_2)=4 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$; $\text{Nb}(\text{Ti})=-2 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$; $\text{Nb}_+(\text{Ni})=12,1 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$; $\text{Nb}_-(\text{Ni})=10,3 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$) ; **trait en pointillés** : simulation numérique du même échantillon calculée sans aimantation du $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ avec $\text{Nb}(\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x)=11,2 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ (les autres paramètres restent identiques) ; **b)** Reprise des deux courbes calculées dans a) sur une plus large gamme de q .

La courbe de réflectivité d'un supermiroir dont les couches de nickel sont aimantées parallèlement à la surface, observé en neutrons non polarisés est présentée sur la Figure I.15. Elle y est comparée à la courbe du même miroir dont le nickel ne serait pas aimanté. On voit ici que l'aimantation affecte peu la position de la coupure et la valeur de réflectivité sur la prolongation du plateau.

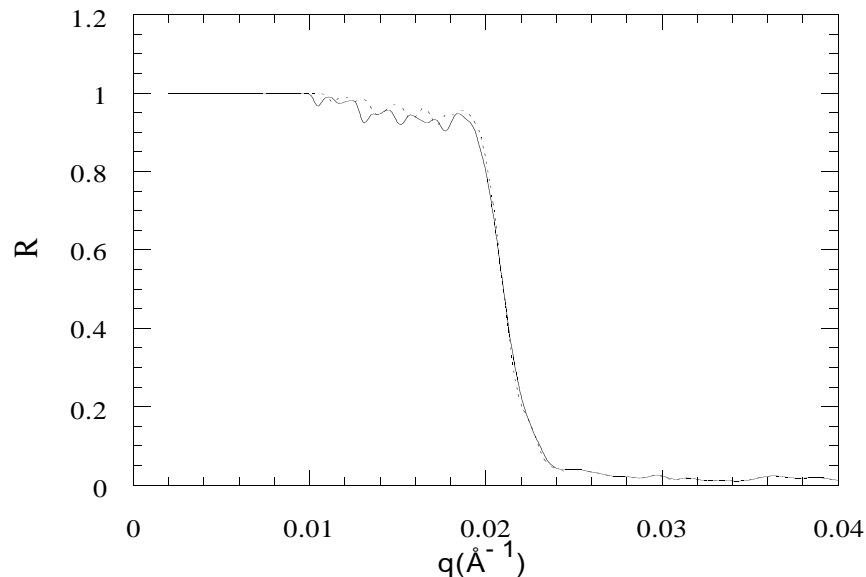


Figure I.15 : En trait plein : courbe de réflectivité R_{aim} calculée en neutrons non polarisés sur un supermiroir $2\theta_c$ dont les couches de nickel sont aimantées parallèlement à la surface. Les valeurs des Nb utilisées pour le calcul sont : substrat de silicium $Nb(\text{Si})=2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $Nb(\text{Ti})=-2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $Nb_{\text{c}}(\text{Ni})=10,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $Nb_{\text{b}}(\text{Ni})=7,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. En pointillé la courbe R pour le même empilement sur lequel le nickel n'est pas aimanté ($Nb(\text{Ni})=9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$).

I.4.Méthode d'analyse des données expérimentales

I.4.1. Traitement des données par simulation numérique

Le traitement des courbes expérimentales de réflectivité de neutrons se fait par ajustement numérique de la courbe calculée pour le système multicouche considéré, à la courbe expérimentale. Les paramètres d'ajustement sont les épaisseurs des couches, les densités de longueurs de diffusion cohérentes Nb de chaque matériau et les rugosités d'interfaces.

Les différents systèmes étudiés ayant fait l'objet de traitement par ajustement numérique sont au nombre de quatre : il s'agit de systèmes à une couche sur un substrat, deux, quatre ou 10 bicouches. Notons que les mesures par réflectivité de neutrons de systèmes supermirrors ne sont pas traitées par cette méthode en raison du trop grand nombre de paramètres (plusieurs dizaines de couches, chacune ayant une épaisseur différente).

On peut noter ici la distinction que l'on fait entre les termes simulation et ajustement : une simulation est le calcul et le tracé de la courbe de réflectivité pour un système dont les paramètres sont fixés ; un ajustement consiste à calculer la courbe de réflectivité, à la

comparer à la courbe expérimentale puis à modifier successivement la valeur des différents paramètres de sorte que la courbe calculée soit la plus proche de la courbe expérimentale.

Le paragraphe suivant décrit l'influence des différents paramètres sur l'allure de la courbe calculée dans les deux cas suivants :

- une couche de nickel déposée sur un substrat de silicium,
- un monochromateur 10 bicouches (Ni/Ti) sur silicium.

I.4.2. Paramètres ajustables et leur influence sur l'allure de la courbe calculée

I.4.2.1. Couche de nickel sur un substrat de silicium

Pour un tel système, les paramètres d'ajustement sont :

- l'épaisseur d
- la densité de longueur de diffusion de la couche Nb (celle du substrat n'est pas une variable d'ajustement, elle est fixée à la valeur calculée pour le matériau massif, voir Tableau I.1)
- la rugosité côté air σ_{air}
- la rugosité côté substrat σ_s

L'effet des rugosités sur l'allure de la courbe calculée a déjà été abordé dans les paragraphes précédents et ne sera pas reconsidéré ici.

La Figure I.16 illustre les effets des deux paramètres Nb et d sur la courbe de réflectivité :

- une diminution du Nb induit un recul de la coupure ainsi qu'un recul de la position des franges de Kiessig. Cet effet est remarquable essentiellement aux faibles valeurs de q .
- une diminution du Nb de la couche induit une baisse de l'intensité sur l'enveloppe du signal ; cette baisse est indépendante de q et a lieu au delà de la coupure.
- une augmentation de la valeur de l'épaisseur induit une diminution de l'écart entre deux franges consécutives.

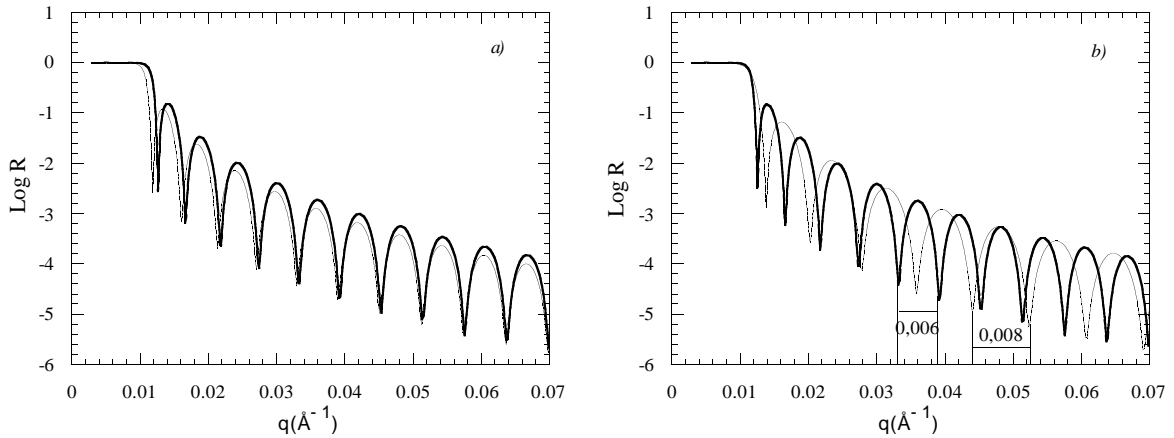


Figure I.16 : Effet, sur la courbe de réflectivité de neutrons, de "l'indice" Nb et de l'épaisseur d'une couche déposée sur un substrat. a) Courbes calculées pour : trait fin : Nb= $8 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$, trait épais : Nb= $9,6 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$. b). Courbes calculées pour : trait fin : d=368Å, trait épais : d=500Å.

Les évolutions de la courbe calculée, en fonction des variations sur d et sur Nb, peuvent être comprises à partir de l'expression de R donnée dans la relation (I.37).

Influence du paramètre d

Il a été vu précédemment que la période des oscillations est telle que $q_1 d = m\pi$. Pour ces valeurs de $q_1 d$, on a $\cos(2q_1 d) = 1$ et l'expression de la réflectivité pour une couche (R_{couche}) (I.37) se réduit à celle de la réflectivité de Fresnel R_F de l'équation (I.25). Il existe donc des intersections de la courbe R_{couche} avec R_F en $q_1 d = m\pi$. Le calcul de la dérivée de R_{couche} montre que ces intersections sont très proches des minima de la courbe R_{couche} . Soit deux minima consécutifs en m et $m' = m + 1$ tels que :

$$\begin{aligned} q_1 d &= m\pi \\ q'_1 d &= m' \pi \end{aligned} \quad (\text{I.69})$$

Aux grandes valeurs de q on a $q_1 \approx q$. En effet, on travaille dans des gammes de q de l'ordre de 0,003 à $0,1 \text{Å}^{-1}$ et des Nb de l'ordre de 10^{-5}Å^{-2} . La relation (I.18) donne $q_1^2 = q^2 - 4\pi Nb$, d'où l'approximation précédente dès $q \approx 0,03 \text{Å}^{-1}$. Par conséquent on peut écrire :

$$q' - q = \frac{(m' - m)\pi}{d} = \frac{\pi}{d} \quad (\text{I.70})$$

Cette dernière relation montre, comme on l'a vu sur la Figure I.16, que lorsque d augmente, l'écart entre les minima de deux franges consécutives diminue. Remarquons que cette évolution reste vraie aux faibles valeurs de q ; dans ce cas l'expression précédente s'écrit avec q_1 et q'_1 et l'écart entre deux franges est lié à la valeur du Nb.

Lors des ajustements numériques, la valeur de d est progressivement ajustée de façon à ce que l'écart entre deux minima d'une frange donnée de la courbe calculée soit le plus proche

possible de ce même écart sur la courbe expérimentale. L'ordre de grandeur de la variation de d en fonction de $q'-q$ (aux grandes valeurs de q) peut être donné en calculant la dérivée de l'équation (I.70) :

$$\delta(q'-q) = -(q'-q) \frac{\delta d}{d} \quad (\text{I.71})$$

Dans le cas de la Figure I.16, supposons que la courbe en trait fin est la courbe expérimentale que l'on cherche à ajuster, et la courbe en trait épais est un premier calcul de la réflectivité fait avec $d=500\text{\AA}$. Sur cette courbe calculée, la distance entre deux minima consécutifs ($q'-q$) est égale à $0,006\text{\AA}^{-1}$ pour des valeurs de q supérieures à $0,03\text{\AA}^{-1}$. Cette distance sur la courbe expérimentale est de $0,008\text{\AA}^{-1}$. Par conséquent $\delta(q'-q)=+0,002\text{\AA}^{-1}$, et $\delta d=-170\text{\AA}$. La courbe calculée avec la valeur $d=330\text{\AA}$ ainsi obtenue présentera encore un écart à la courbe expérimentale que l'on réduira en modifiant d ... Ce calcul permet de quantifier la variation sur l'épaisseur qu'il faut appliquer en fonction de l'écart $\delta(q'-q)$ observé entre courbes expérimentale et calculée.

Influence du Nb de la couche

Le premier effet du Nb sur la courbe de réflectivité est une variation sur la position de la coupure et des premières franges :

On peut montrer, à partir de l'équation (I.37), que la réflectivité devient inférieure à 1 pour :

$$\begin{aligned} q_1 = 0 \text{ et } q_s^2 > 0 \\ \text{ou} \\ q_s = 0 \text{ et } q_1^2 > 0 \end{aligned} \quad (\text{I.72})$$

Dans le cas d'une couche de nickel sur un substrat de silicium, $Nb_s < Nb_1$ donc $q_s > q_1$. Par conséquent, la coupure est atteinte pour la première condition de la relation précédente, c'est à dire $q=q_c=4\pi Nb_1$. Cette expression explique l'évolution vue sur la Figure I.16 : lorsque la densité de longueur de diffusion cohérente de la couche augmente, la position de la coupure augmente.

Cette variation de la position de la coupure se répercute sur la position des franges de Kiessig. Cependant, cette répercussion n'est pas indépendante de q : les premières franges (à faibles q) sont plus décalées, en q , que les suivantes. En effet, le Nb de la couche de nickel joue un rôle important aux faibles valeurs de q en raison des ordres de grandeurs donnés précédemment.

Le second effet du Nb de la couche est une diminution, quand Nb diminue, de l'intensité de l'enveloppe de la courbe de réflectivité :

Les maxima des franges de Kiessig sont obtenus pour $\cos(2q_1d)=-1$ dans l'expression (I.37) de la réflectivité pour une couche. L'équation de l'enveloppe de la courbe de R_{couche} est obtenue en remplaçant $\cos(2q_1d)$ par la valeur -1 dans l'équation (I.37) et s'exprime comme suit :

$$\text{Env}(q) = \left(\frac{q_1^2 - qq_s}{q_1^2 + qq_s} \right)^2 \quad (\text{I.73})$$

Pour connaître la variation de $\text{Env}(q)$ par rapport à Nb , on dérive $\text{Env}(q)$:

$$\frac{\partial \text{Env}(q)}{\partial q_1} = -16\pi \frac{(q_1^2 - qq_s)qq_s}{(q_1^2 + qq_s)^3} \quad (\text{I.74})$$

La dérivée est positive pour $(q_1^2 - qq_s)$ négatif. Cette dernière condition est toujours vérifiée pour une couche de matériau réflecteur dont le Nb est supérieur à Nb_s (ce qui est vrai pour une couche de nickel sur du silicium). Par conséquent, lorsque Nb croît (q_1 décroît), l'intensité de l'enveloppe de la courbe de réflectivité croît, ce qui est effectivement observé sur la Figure I.16.

I.4.2.2. Monochromateurs Ni/Ti

Les paramètres d'ajustement numérique pour les systèmes monochromateurs Ni/Ti sont :

- la période (épaisseur d'une bicouche) $d(\text{Ni})+d(\text{Ti})=d$
- le rapport d'épaisseur de nickel sur la période : $d(\text{Ni})/d$
- la densité de longueur de diffusion des deux matériaux $Nb(\text{Ni})$ et $Nb(\text{Ti})$
- les rugosités σ_{air} , σ_s , $\sigma_{\text{Ni/Ti}}$ (cette dernière rugosité est supposée identique pour toutes les interfaces Ni/Ti d'un même échantillon)

L'effet de rugosité ne sera pas retraité dans ce paragraphe (voir paragraphe I.I.3.I.3.5. Rugosités d'interfaces).

L'influence des autres paramètres sur la courbe calculée est similaire au cas de la simple couche. En raison de cette similarité, mais également du fait de la complexité des expressions de la réflectivité pour les monochromateurs, les évolutions de la courbe en fonction de la variation des différents paramètres ne seront pas justifiées par le calcul comme cela a été fait dans le paragraphe précédent. Elles seront décrites et illustrées par deux exemples concrets.

Description des effets des différents paramètres : petit guide pratique du "fiteur" futé

L'épaisseur de la période, d , joue sur la position des pics de Bragg. De même que dans le cas d'une seule couche déposée sur un substrat :

- la position (en q) d'un pic de Bragg donné, ainsi que la distance entre deux pics consécutifs, sont inversement proportionnelles à d ,
- la valeur des Nb joue sur la position des pics proches de la coupure.

Les densités de longueur de diffusion cohérente N_b de chacun des matériaux jouent un rôle essentiellement aux faibles valeurs de q comme on l'a vu dans le cas de la couche unique sur un substrat. On définit deux paramètres dépendants des N_b qui sont la valeur moyenne $\overline{N_b} = \frac{N_b(\text{Ni}) + N_b(\text{Ti})}{2}$ et le contraste d'indices $\Delta N_b = N_b(\text{Ni}) - N_b(\text{Ti})$. Remarquons que ces

deux définitions sont arbitraires. Elles pourraient, par exemple, tenir compte du rapport des épaisseurs de chaque couche. Cependant, elles sont très satisfaisantes lorsqu'elles sont utilisées pour amorcer un ajustement.

- La position (en q) de la coupure est donnée par $\overline{N_b}$ lorsque la valeur de celui-ci est supérieure à N_{b_s} .
- La position (en q) des franges de Kiessig et des pics de Bragg proches de la coupure dépend de $\overline{N_b}$.
- L'intensité de l'enveloppe de la courbe de réflectivité (la valeur de la réflectivité des franges de Kiessig et des pics de Bragg) dépend de ΔN_b : plus le contraste d'indices est important, plus le signal est intense (voir page 40 l'explication de l'intensité de l'enveloppe dans le cas d'une couche de nickel sur un substrat).
- La valeur de ΔN_b influe également sur l'amplitude des franges et des pics de Bragg.

Le rapport $d(\text{Ni})/d$ joue sur l'intensité des pics de Bragg d'ordre pair. Pour les monochromateurs étudiés ici, ce rapport est toujours proche de 0,5. Ceci est dû aux conditions d'extinction ayant lieu pour des épaisseurs optiques identiques pour les deux matériaux : $n(\text{Ni})d(\text{Ni}) = n(\text{Ti})d(\text{Ti})$. Les indices n étant très proches de 1, l'extinction sur les pics pairs est obtenue pour $d(\text{Ni})/d = n(\text{Ti})/(n(\text{Ni}) + n(\text{Ti})) \approx 0,5$. Remarquons qu'une variation de ce rapport d'épaisseurs implique une variation sur $\overline{N_b}$ et donc sur la position de la coupure.

Un exemple d'ajustement

Dans la pratique, il est souvent nécessaire de diviser une courbe de réflectivité en deux parties et d'ajuster en alternance les paramètres du système. Ces deux parties sont :

- la courbe sur une large gamme de q . Les paramètres ajustés sur cette partie sont la période d , le rapport des épaisseurs et les rugosités.
- la partie de la courbe comprise entre la coupure et le premier pic de Bragg. Les paramètres ajustés sur cette partie sont les N_b et la période d .

Ci-dessous est présentée la progression pas à pas de l'ajustement d'un monochromateur $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x/\text{Ti}_{1-y}\text{H}_y$. Elle permet non seulement d'illustrer les évolutions décrites ci-dessus, mais aussi d'estimer les ordres de grandeurs de chaque paramètre nécessaires à l'évolution de la courbe dans une proportion donnée.

Les caractéristiques de fabrication de l'échantillon sont les suivantes :

- 10 bicouches
- période $d \approx 150 \text{ \AA}$
- rapport d'épaisseurs $d(\text{Ni})/d \approx 0,5$
- substrat de verre dont le N_{b_s} est connu et égal à $4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (N_{b_s} n'est pas un paramètre d'ajustement)

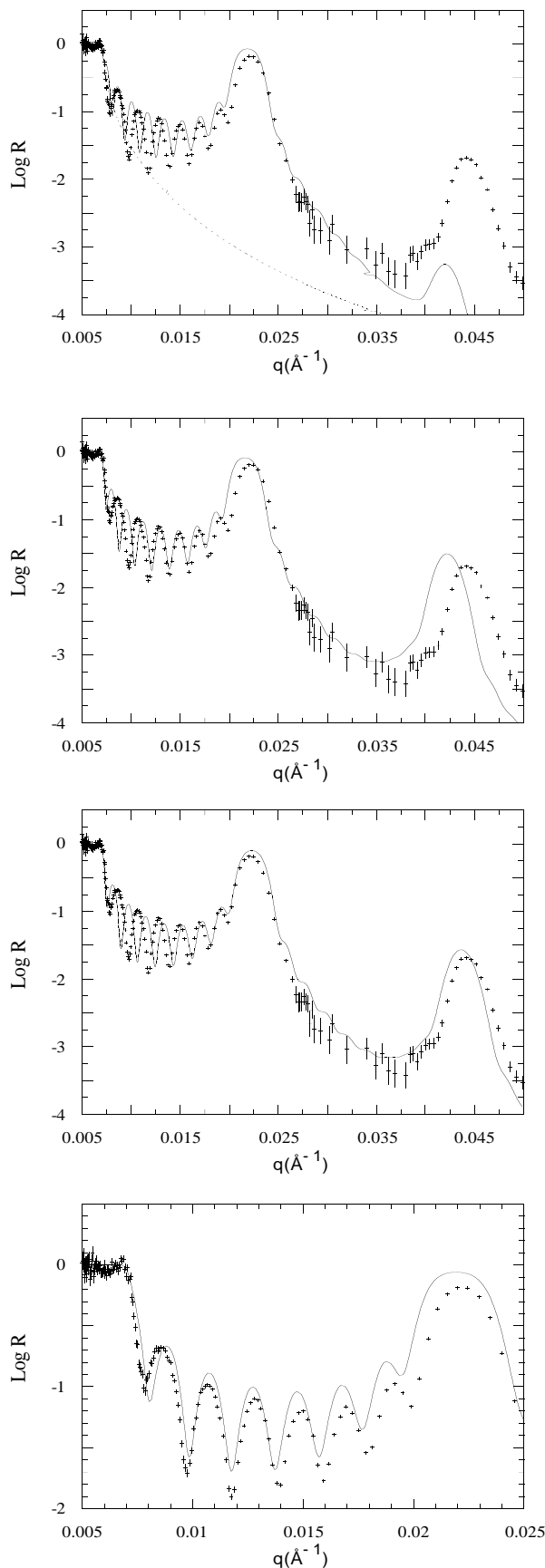


Figure I.17, première partie : Progression de l'ajustement numérique de la courbe expérimentale de réflectivité de neutrons d'un échantillon monochromateur 10 bicouches $Ni_{1-x}C_x/Ti_{1-y}H_y$. Les croix représentent la courbe expérimentale, le trait continu représente la courbe calculée. Sur "l'étape n°0", les pointillés représentent la courbe calculée de la réflectivité de Fresnel sur le substrat de verre (avec $Nb_s=4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$).

Etape n°0 : le calcul est fait avec les valeurs de d et $d(Ni)/d$ de fabrication, les valeurs théoriques des $Nb(Ti)$ et $Nb(Ni)$, et des rugosités nulles. Remarquons que dans cet exemple, la coupure est fixée par le substrat comme le montre la courbe de Fresnel (en pointillés) ; les variations sur les $Nb(Ni)$ et $Nb(Ti)$ n'auront aucune incidence sur la position de la coupure.

Les paramètres de calcul sont :

$$\begin{aligned} d &= 150 \text{Å} \\ d(Ni)/d &= 0,5 \\ Nb(Ni) &= 9,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ Nb(Ti) &= -2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ \sigma_{air} = \sigma_s = \sigma_{Ni/Ti} &= 0 \text{Å} \\ X^2 &= 905 \end{aligned}$$

Etape n°1 : ajustement du paramètre $d(Ni)/d$ pour augmenter l'intensité du pic de Bragg d'ordre 2 : en s'éloignant de $d(Ni)/d=0,5$, on annule la condition d'extinction de ce pic.

Paramètres de calcul :

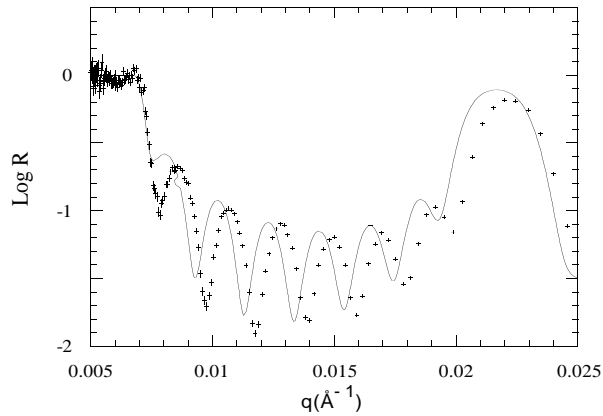
$$\begin{aligned} d &= 150 \text{Å} \\ d(Ni)/d &= 0,42 \\ Nb(Ni) &= 9,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ Nb(Ti) &= -2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ \sigma_{air} = \sigma_s = \sigma_{Ni/Ti} &= 0 \text{Å} \\ X^2 &= 386 \end{aligned}$$

Etape n°2 : ajustement de d : diminuer d de 150Å à 145Å permet de déplacer les pics vers les grands q . Aucune valeur de d ne permet, à cette étape, d'ajuster la position des deux pics. La valeur de 145Å est un compromis qu'il conviendra d'ajuster par la suite.

$$\begin{aligned} d &= 145 \text{Å} \\ d(Ni)/d &= 0,42 \\ Nb(Ni) &= 9,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ Nb(Ti) &= -2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ \sigma_{air} = \sigma_s = \sigma_{Ni/Ti} &= 0 \text{Å} \\ X^2 &= 261 \end{aligned}$$

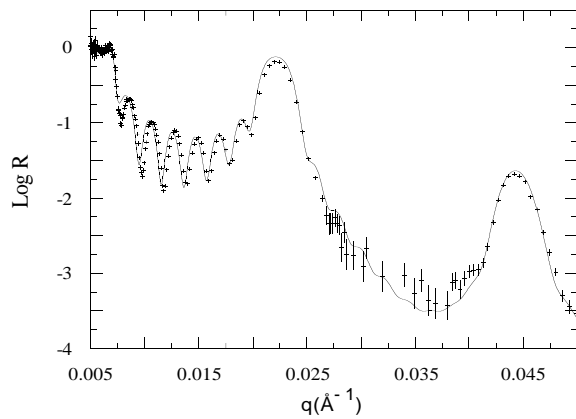
Etape n°3 (changement d'échelle) : la figure de l'étape 2 montre un écart entre deux franges consécutives trop faible. Cet écart est fonction, à ces valeurs de q , de l'épaisseur totale du dépôt (donc de d) mais surtout de l'indice moyen \overline{Nb} . L'écart entre les franges est augmenté en diminuant \overline{Nb} , par exemple en diminuant $Nb(Ti)$.

$$\begin{aligned} d &= 145 \text{Å} \\ d(Ni)/d &= 0,42 \\ Nb(Ni) &= 9,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ Nb(Ti) &= -4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2} \\ \sigma_{air} = \sigma_s = \sigma_{Ni/Ti} &= 0 \text{Å} \\ X^2 &= 233 \end{aligned}$$



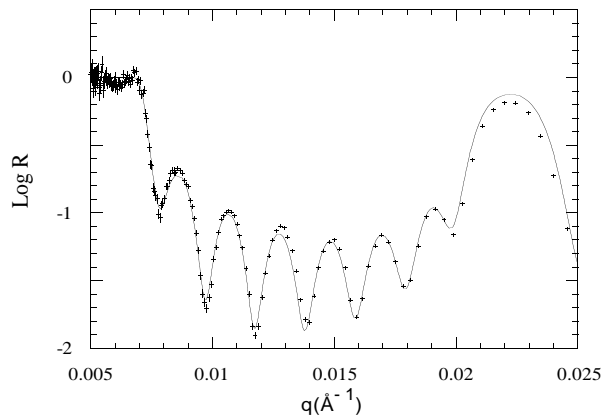
Etape n°4 : la baisse de Nb(Ti) a impliqué l'augmentation de Δ Nb et a provoqué une augmentation de l'intensité du signal. Δ Nb est réduit en diminuant la valeur de Nb(Ni).

$$\begin{aligned} d &= 145 \text{ \AA} \\ d(\text{Ni})/d &= 0,42 \\ \mathbf{Nb(\text{Ni})} &= \mathbf{7 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \mathbf{Nb(\text{Ti})} &= \mathbf{-4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \sigma_{\text{air}} = \sigma_s = \sigma_{\text{Ni/Ti}} &= 0 \text{ \AA} \\ X^2 &= 321 \end{aligned}$$



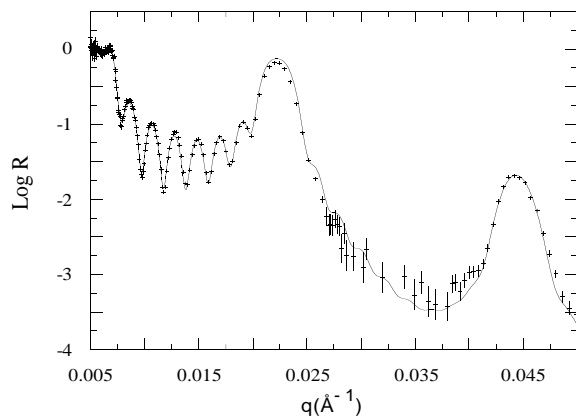
Etape n°5 : les changements sur les Nb ont induit un déplacement des pics de Bragg vers les faibles q ; d est donc diminuée en conséquence.

$$\begin{aligned} \mathbf{d} &= \mathbf{142 \text{ \AA}} \\ d(\text{Ni})/d &= 0,42 \\ \mathbf{Nb(\text{Ni})} &= \mathbf{7 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \mathbf{Nb(\text{Ti})} &= \mathbf{-4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \sigma_{\text{air}} = \sigma_s = \sigma_{\text{Ni/Ti}} &= 0 \text{ \AA} \\ X^2 &= 76 \end{aligned}$$



Etape n°6 : les Nb(Ni) et Nb(Ti) sont modifiés selon le même principe que dans les étapes 3 et 4 afin d'ajuster la position des franges.

$$\begin{aligned} d &= 142 \text{ \AA} \\ d(\text{Ni})/d &= 0,42 \\ \mathbf{Nb(\text{Ni})} &= \mathbf{7,3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \mathbf{Nb(\text{Ti})} &= \mathbf{-3,6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \sigma_{\text{air}} = \sigma_s = \sigma_{\text{Ni/Ti}} &= 0 \text{ \AA} \\ X^2 &= 23 \end{aligned}$$



Etape n°7 : modification des rugosités pour affiner l'intensité de la courbe aux grandes valeurs de q .

$$\begin{aligned} d &= 142 \text{ \AA} \\ d(\text{Ni})/d &= 0,42 \\ \mathbf{Nb(\text{Ni})} &= \mathbf{7,3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \mathbf{Nb(\text{Ti})} &= \mathbf{-3,6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}} \\ \sigma_{\text{air}} = \sigma_s &= 0 \text{ \AA} ; \sigma_{\text{Ni/Ti}} = \mathbf{3 \text{ \AA}} \\ X^2 &= 20 \end{aligned}$$

Figure I.17, seconde partie : Progression de l'ajustement numérique de la courbe expérimentale de réflectivité de neutrons d'un échantillon monochromateur 10 bicouches $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x/\text{Ti}_{1-y}\text{H}_y$. Les croix représentent la courbe expérimentale, le trait continu représente la courbe calculée.

L'exemple donné sur la Figure I.17 ne peut être représentatif de toutes les situations qu'il est possible de rencontrer lors des ajustements numériques. En particulier, dans le cas présenté ici, le fait que la coupure soit définie par le substrat facilite grandement le travail. En effet, si tel n'était pas le cas, les modifications sur les Nb des étapes 3, 4 et 6 modifieraient non seulement les positions des franges mais aussi celle de la coupure.

On voit, par cet exemple, que l'ajustement est relativement compliqué du fait de l'interaction des différents paramètres entre eux et du grand nombre de paramètres :

- Dans le cas des monochromateurs, on remédie à ce problème en regroupant certains paramètres en un seul : la période est supposée constante sur toutes les bicouches, alors qu'il existe certainement une disparité due à la fabrication ; de même, les rugosités sont supposées identiques à chaque interface Ni/Ti.
- Le nombre de paramètres dans le cas des supermiroirs est considérable, compte tenu du fait que le nombre de couches est de l'ordre de 50 à 100 et que chaque couche a une épaisseur différente. Pour cette raison, les courbes de réflectivité des supermiroirs ne peuvent être ajustées. Ces systèmes ne sont donc pas choisis comme échantillons d'étude.

Références du Chapitre I

- ¹ . J.C. Charmet, P.G. De Gennes, J. Opt. Soc. Am., **73**, 12, pp.1777-84, 1983
- ² . A. Penninckx-Sans, Communication Privée
- ³ . E. Fermi, Nuclear Physics, University of Chicago Press, 1949
- ⁴ . V.F. Sears, Neutron News, **3**, 3, pp.26-37, 1992
- ⁵ . V.F. Turchin, Soviet Atomic Energy, Trans. From Atomnaya Energiya, **22**, 2, p.119, 1967
- ⁶ . F. Mezei, Communication in Physics, **1**, pp.81-85, 1976
- ⁷ . F. Mezei, P.A. Dagleisch, Commun. Phys., **2**, pp.41-43, 1977
- ⁸ . S. Yamada, T. Ebisawa, N. Achiwa, T. Akiyoshi, S. Okamoto, Annu. Rep. Reactor Inst. Kyoto Univ., **11**, pp.8-27, 1978
- ⁹ . J.B. Hayter, H.A. Mook, J. Appl. Cryst., **22**, pp.35-41, 1989
- ¹⁰ . F. Bridou, B. Pardo, J. Optics, **21**, 4, pp.183-191, 1990
- ¹¹ . J. Penfold, R.K. Thomas, J. Phys. Condens. Matter, **2**, pp.1369-1412, 1990 (voir p.1373)
- ¹² . O Guiselin, Thèse de l'Université Paris VI, pp.17-18, 1992
- ¹³ . R. F. Soohoo, *Magnetic Thin Films*, Harper & Row, New-York, pp.93-133, 1965
- ¹⁴ . J. Le Bas, *Les Propriétés Magnétiques des Couches Minces Ferromagnétiques*, Publications de l'Université de Rouen, Dunod, Paris, pp. 35-39, 1967
- ¹⁵ . Y. Endoh, U. Gradmann, P.Hansen, N. Hosoi, T. Shinjo, H.P.J. Wijn, *Magnetic Properties of Metals*, Landolt-Börnstein New Series **III-19-g**, Editor : H.P.J. Wijn, Springer-Verlag Berlin, pp. 35-37, 1988
- ¹⁶ . Ch. Kittel, *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod, Paris, p.487, 1983
- ¹⁷ . J.J. Bessot, *Techniques de l'Ingénieur*, **M 1 657**, p.12, 1985
- ¹⁸ . V.F. Sears, *Neutron Optics*, Oxford University Press, New-York, pp.93-94 et 257-258, 1989

CHAPITRE

II.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	45
II.1. Introduction	47
II.2. Mesures par réflectivité de neutrons.....	48
II.2.1. Mesure classique en simple réflexion.....	48
II.2.1.1. Principes de la mesure d'une courbe de réflectivité.....	48
II.2.1.2. La technique de temps de vol	48
II.2.1.3. Les réflectomètres.....	49
II.2.2. La multiréflexion : mise au point d'une nouvelle technique de mesure des supermiroirs	54
II.3. Techniques complémentaires	56
II.3.1. Réflectivité de rayons X	56
II.3.2. Diffraction des rayons X.....	59
II.3.2.1. Diffraction θ - 2θ	60
II.3.2.2. Diffraction rasante.....	62
II.3.3. Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR).....	62
II.3.4. Rutherford Backscattering (RBS).....	68
II.3.5. Extended X-ray Analysis Fine Structure - Conversion d'Electrons (CE-EXAFS).....	69
II.4. Conclusion	75

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1.Introduction

La réflectivité de neutrons est la principale technique d'étude utilisée pour caractériser les échantillons, que ce soient de simples couches de nickel sur un substrat, des monochromateurs périodiques ou des supermiroirs. Les mesures en simple réflexion permettent de déterminer la valeur des différents paramètres des dépôts (épaisseurs des couches, rugosités, Nb). Une plus grande précision de ces paramètres sera obtenue si la courbe dispense le maximum d'information, c'est à dire si la mesure a été faite sur la gamme de q la plus large possible. Ce type de mesure est utilisé sur des échantillons à une, deux ou quatre couches ou des monochromateurs.

Dans le cas des supermiroirs, on ne cherche pas à déterminer les paramètres du dépôt, mais leurs performances que sont la longueur et la hauteur du plateau de réflexion totale. Il s'agit alors d'avoir non pas une gamme de q très importante mais une très grande précision de mesure sur le plateau. Nous avons mis au point une technique particulière de mesure par multiréflexion afin d'augmenter cette précision.¹

La détermination des paramètres de dépôts par simulation numérique des courbes de réflectivité de neutrons est un exercice complexe en raison du grand nombre de paramètres. L'utilisation de la réflectivité de rayons X donne accès à certains de ces paramètres (les épaisseurs) de façon plus immédiate que la réflectivité de neutrons, en raison de la grande gamme de q et des faibles réflectivités que l'on peut atteindre. La "parenté" des deux techniques permet une interaction entre les différents paramètres et donc une grande précision sur leurs valeurs.

La réflectivité ne donne pas d'information sur l'état microstructural des couches minces. Ces informations sont pourtant intéressantes pour préciser, compléter ou comprendre les données obtenues par réflectivité. Par exemple, la valeur du Nb est liée à la structure cristalline des matériaux, la taille des grains conditionne les rugosités d'interfaces. C'est pourquoi les techniques d'études que sont la diffraction X, la microscopie, l'EXAFS et la RBS ont été utilisées. Les paragraphes suivants traiterons de la complémentarité de chaque technique par rapport à la réflectivité de neutrons et de leurs principes de bases.

II.2. Mesures par réflectivité de neutrons

II.2.1. Mesure classique en simple réflexion

II.2.1.1. Principes de la mesure d'une courbe de réflectivité

Le principe du calcul du coefficient de la réflectivité est simple : il s'agit de diviser l'intensité du faisceau réfléchi par un échantillon, par l'intensité du faisceau direct. Ces intensités sont mesurées pour chaque valeur de $q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$. La méthode que nous avons utilisée pour établir

une courbe de réflectivité de neutrons consiste à fixer l'angle de mesure θ et à faire varier la longueur d'onde λ . Le faisceau de neutrons qui éclaire l'échantillon est polychromatique, et la valeur de chaque longueur d'onde est déterminée au moyen de la technique de temps de vol.^{2,3} Les réflectomètres EROS du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) au CE Saclay et CRISP du Rutherford Appleton Laboratory à Didcot, Grande-Bretagne utilisent cette méthode. La seconde méthode consiste à faire varier l'angle θ en travaillant avec un faisceau monochromatique. C'est le cas du réflectomètre en neutrons polarisés PADA du LLB.

II.2.1.2. La technique de temps de vol

La technique du temps de vol permet de séparer les neutrons d'un faisceau blanc en fonction de leur vitesse. Elle est basée sur la relation de de Broglie selon laquelle le temps t qu'un neutron met pour parcourir la distance L est proportionnel à sa longueur d'onde associée λ :

$$\lambda = \frac{h}{mL}t \quad (\text{II.1})$$

où h est la constante de Plank et m est la masse du neutron. Cette relation est équivalente à :

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{t(\text{s})}{252,7L(\text{m})} \quad (\text{II.2})$$

Un dispositif de hacheur (voir paragraphe suivant) permet de former des bouffées de neutrons contenant toutes les longueurs d'onde disponibles. Chaque bouffée est formée au temps $t=0$, et la mesure du temps nécessaire aux neutrons pour aller du hacheur au détecteur (distance L) permet de déterminer leur longueur d'onde. La vitesse de rotation du hacheur est telle que les neutrons les plus lents d'une bouffée arrivent avant les neutrons les plus rapides de la bouffée suivante. Cette méthode permet de déterminer la distribution en longueur d'onde des faisceaux incidents et réfléchis.

II.2.1.3. Les réflectomètres

Les mesures de réflectivité de neutrons rapportées dans ce manuscrit ont été faites sur trois réflectomètres complémentaires. Il s'agit de EROS (LLB-Saclay)⁴, CRISP (RAL-Didcot, GB) et de PADA⁵ (LLB-Saclay). EROS et CRISP sont des réflectomètres en temps de vol dont les spectres en longueur d'onde diffèrent, alors que les angles incidents sont voisins. Ils permettent donc d'acquérir les données dans des gammes de q différentes mais suffisamment voisines pour pouvoir faire le lien entre deux mesures faites sur l'un et l'autre de ces réflectomètres. PADA est un réflectomètre en neutrons polarisés utilisant la méthode de la longueur d'onde fixe et de l'angle incident variable. Il permet la mesure de Nb_+ et Nb_- sur des échantillons aimantés naturellement (voir Chapitre I).

EROS

EROS est le réflectomètre sur lequel la majorité des mesures ont été effectuées.

Les neutrons produits par le réacteur Orphée sont thermalisés par une source froide d'hydrogène liquide à une température de l'ordre de 20K, puis amenés jusqu'au réflectomètre par un guide de neutrons. En fin du guide, on dispose d'un faisceau polychromatique dont les longueurs d'onde sont comprises entre 3 et 25Å. La Figure II.1 schématise le réflectomètre EROS. Le hacheur est constitué d'un disque sur la périphérie duquel se trouve une fente. Ce disque, fait d'un matériau absorbeur de neutrons, laisse passer ces derniers par la fente et crée ainsi les bouffées. La largeur de fente du hacheur est réglable. Le faisceau passe ensuite dans le collimateur sous vide de longueur $D_c \approx 4m$ dont les fentes f_e (entrée) et f_s (sortie), réglables elles aussi, permettent de fixer la résolution angulaire du faisceau (voir ci-dessous). L'ouverture des fentes peut varier, sur le réflectomètre EROS, de 0,5 à 4mm. Le faisceau, horizontal, se réfléchit sur l'échantillon solide incliné d'un angle θ par rapport au faisceau. L'angle de mesure maximum est de 5° et la gamme de q disponible est de 0,004 à $0,1\text{Å}^{-1}$. (Remarquons qu'une courbe de réflectivité est souvent acquise en plusieurs mesures, l'angle θ variant d'une mesure à l'autre. Le plus souvent une première acquisition à $\theta \approx 1^\circ$ permet d'obtenir le plateau de réflexion totale et les points aux grandes valeurs de la réflectivité, puis une seconde mesure avec un angle de l'ordre de 3° à 5° permet de mesurer la courbe aux grands q .) Le faisceau réfléchi arrive enfin sur le détecteur à ^3He où sont comptés les coups en fonction de la longueur d'onde. La réflectivité minimum que l'on peut atteindre est de l'ordre de 10^{-5} . Le détecteur est muni d'un mouvement permettant de changer sa position verticale. Les positions h_0 et h_d du détecteur sont telles que les faisceaux direct et réfléchi respectivement rencontrent le détecteur. L'angle θ de mesure désiré détermine la hauteur du détecteur selon :

$$\tan(2\theta) = \frac{h_d - h_0}{D_{\text{éch-dét}}} \quad (\text{II.3})$$

où $D_{\text{éch-dét}}$ est la distance entre l'échantillon et le détecteur.

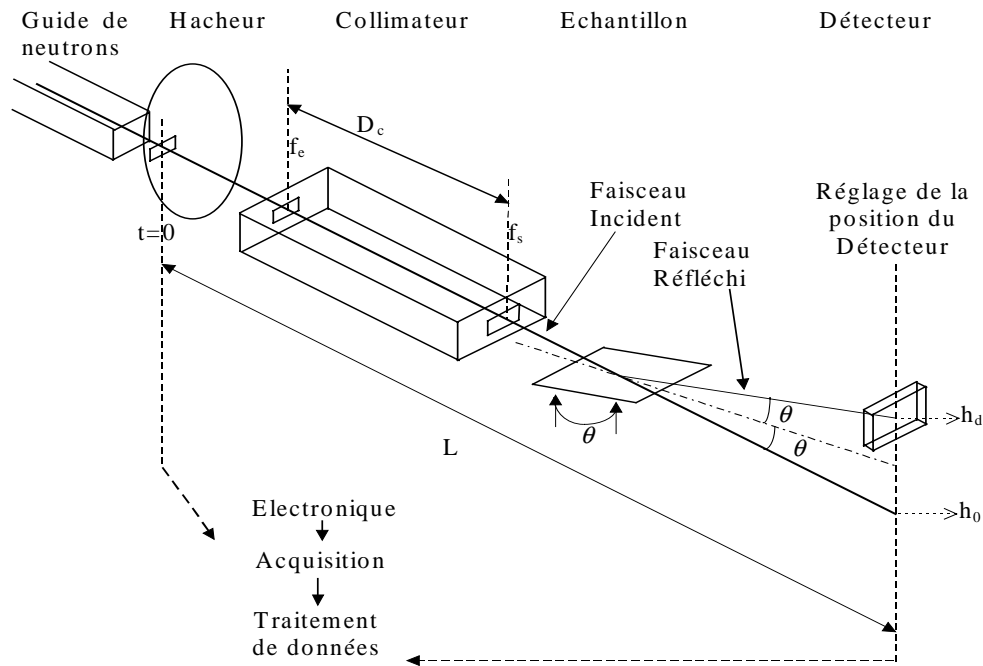


Figure II.1 : Schéma de principe du réflectomètre EROS.

Erreur sur la détermination de l'angle θ

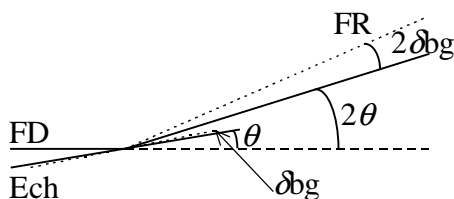
Nous avons vu précédemment que l'angle θ est déterminé en fonction de la position du détecteur et de la distance échantillon-détecteur. Lors du traitement de données par simulation numérique, il apparaît très important de connaître la valeur de θ avec une grande précision si l'on veut pouvoir déterminer les paramètres des échantillons tels que les épaisseurs et les Nb avec précision. C'est pourquoi un calcul d'erreur sur la valeur de θ a été entrepris. Ce calcul tient compte :

- des erreurs de mesures $\delta D_{\text{éch-dét}}$ et $2\delta h$ sur les valeurs de $D_{\text{éch-dét}}$ et de h_d-h_0 respectivement :

le calcul de la différentielle de l'expression (II.3) aboutit à :

$$\Delta\theta_m = \frac{\cos^2 2\theta}{2D_{\text{éch-dét}}} (2\delta h + \frac{\delta D_{\text{éch-dét}}}{2} \tan 2\theta)$$

- de la précision du moteur "bg120" permettant l'inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau (δb_g)



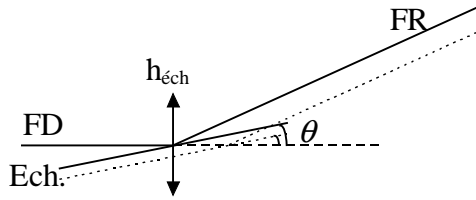
Le schéma ci-contre montre que :

$$\Delta\theta_{b_g} = \delta b_g$$

Remarquons que la valeur de $\Delta\theta_{b_g}$ a été étudiée dans le cas où la surface de l'échantillon n'est pas exactement dans l'axe de rotation du bg120. Il faut alors considérer 4 cas de figure, selon que la surface de l'échantillon est au dessus ou dessous de l'axe et que δb_g est

positif ou négatif. L'étude, faite par constructions géométriques, montre que dans tous les cas, on obtient $\Delta\theta_{bg} = \delta bg$.

- de la précision du moteur "hauteur de l'échantillon" ($\delta h_{éch}$)



$\delta h_{éch}$ est une translation de l'échantillon selon la verticale ; l'échantillon reste parallèle à sa position initiale, l'angle θ est identique :
 $\Delta\theta_{h_{éch}} = 0$

Par conséquent, la valeur de l'angle d'incidence déterminée par le calcul de l'équation (II.3) est entachée d'une erreur $\Delta\theta$ égale à la somme des erreurs précédentes, soit :

$$\Delta\theta = \frac{\cos^2 2\theta}{2D_{éch-dét}} (2\delta h + \frac{\delta D_{éch-dét}}{2} \tan 2\theta) + \delta bg \quad (II.4)$$

La Figure II.2 montre le tracé de $\Delta\theta/\theta$ en fonction de θ pour des angles de mesure compris entre $0,5$ et 5° . Les valeurs données pour les positions des moteurs et leurs précisions correspondent à la configuration du réflectomètre EROS :

- l'erreur δh est estimée à 3 pas du moteur "hauteur du détecteur", soit $\delta h = 0,12\text{mm}$
- $D_{éch-dét} = 2000 \pm 5\text{ mm}$
- $\delta bg = 0,01^\circ$

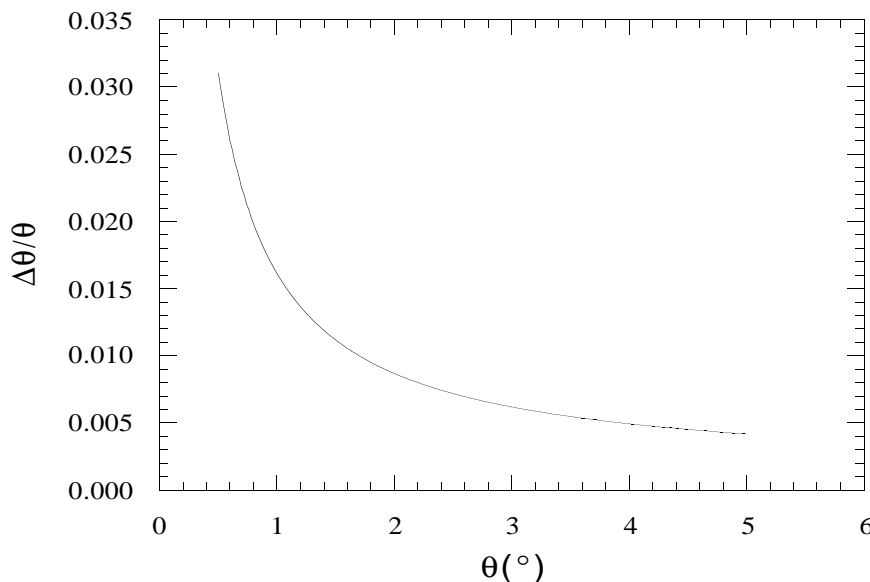


Figure II.2 : Erreur sur le calcul de l'angle de mesure sur le réflectomètre EROS pour la configuration suivante :
 $D_{éch-dét} = 2000 \pm 5\text{mm}$; $\delta h = 0,12\text{mm}$; $\delta bg = 0,01^\circ = 2 \times 10^{-4}\text{rad}$.

L'erreur sur l'angle de mesure induit une erreur sur les valeurs de q , donc une erreur sur la position de la courbe de réflectivité, et par conséquent une incertitude sur la valeur des différents paramètres de simulations numériques. On peut estimer, par exemple, l'erreur faite

sur les valeurs de Nb et de la période d'un monochromateur à partir de la relation donnant la position de la coupure ($\sin \theta = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda$) et celle donnant la position des pics de Bragg ($2d \sin \theta = n \lambda$, où n est l'ordre du pic de Bragg).

En faisant l'approximation $\sin \theta \approx \theta$ pour des angles faibles, on déduit de ces relations :

$$\frac{\Delta Nb}{Nb} = 2 \frac{\Delta \theta}{\theta} \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \theta}{\theta} \quad (\text{II.6})$$

Par conséquent, les valeurs de ΔNb et Δd pour un angle de mesure donné s'obtiennent facilement à partir de la courbe de la Figure II.2. Ci-dessous est présenté un exemple de valeurs numériques :

Soit une courbe de réflectivité acquise sur le spectromètre EROS avec un angle incident de mesure de $1,5^\circ$. L'incertitude due à la configuration du réflectomètre, sur la valeur de cet angle est de $\Delta \theta = 0,017^\circ$, soit $\Delta \theta / \theta = 1,1 \times 10^{-2}$. Supposons que le résultat de la simulation numérique donne $Nb = 9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $d = 100 \text{ \AA}$, alors ces valeurs sont données aux incertitudes suivantes près :

$$Nb = (9 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2} \text{ et } d = 100 \pm 1 \text{ \AA}$$

Résolution angulaire

La divergence du faisceau incident $\delta \theta$ ainsi que la résolution angulaire $\delta \theta / \theta$ sont déterminées par l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du collimateur ainsi que par la longueur du collimateur D_c . Si l'on néglige l'effet de la gravité terrestre, la trajectoire du faisceau peut être supposée rectiligne (voir Figure II.3), et alors la divergence est donnée par :

$$\tan \delta \theta = \frac{f_e + f_s}{2D_c} \quad (\text{II.7})$$

Le calcul de la divergence et de la résolution pour un angle de $1,5^\circ$, des fentes $f_e = f_s = 1 \text{ mm}$ et pour $D_c = 3890 \text{ mm}$ donne : $\delta \theta = 0,015^\circ$ et $\delta \theta / \theta = 1\%$.

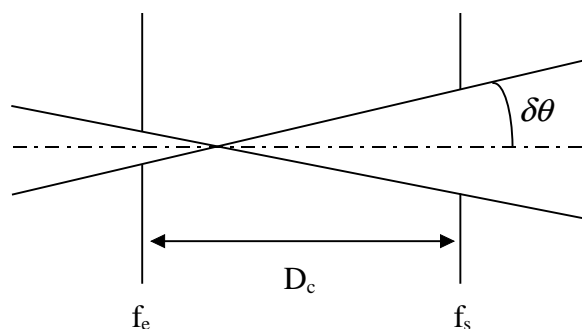


Figure II.3 : Divergence du faisceau incident lorsque l'on néglige l'effet de la gravité terrestre sur la trajectoire des neutrons.

CRISP

Le réflectomètre CRISP⁶ est construit sur le même principe que le réflectomètre EROS. La source de neutrons est cependant différente, il s'agit ici de la source pulsée ISIS.⁷ La gamme de longueur d'onde disponible est de 1,5 à 13Å, l'angle incident maximum est de 3° environ pour les solides. La gamme maximale en q utilisable sur ce réflectomètre est de 0,005 à 0,65Å⁻¹. Cependant, nous avons travaillé avec des longueurs d'onde allant de 1,5 à 6,5Å afin de disposer d'un flux plus important, et à $\theta=2,6^\circ$. La gamme en q dont nous disposons est alors de 0,05 à 0,2Å⁻¹. La détection du faisceau est assurée par un compteur simple ou un multidétecteur linéaire. La réflectivité minimale détectable est de 10⁻⁶. (la gamme [1,5;13]Å n'est accessible que grâce à un chopper qui, en éliminant une bouffée sur deux (d'où une diminution du flux), permet le non recouvrement des neutrons les plus lents de la bouffée n avec les plus rapides de la bouffée $n+1$).

L'acquisition de données avec ce réflectomètre permet de compléter les mesures faites sur le réflectomètre EROS jusqu'à $q=0,2\text{Å}^{-1}$ et/ou $R=10^{-6}$. L'intérêt est qu'un nombre maximum d'informations sur l'échantillon permet de le caractériser avec le maximum de précision. En particulier, la courbe aux grandes valeurs de q est indispensable pour déterminer les rugosités d'interfaces. La Figure II.4 illustre la complémentarité des mesures. Par la suite, il ne sera pas précisé si la courbe a été obtenue sur l'un ou l'autre des deux réflectomètres : les faibles valeurs de q ont toujours été acquises sur EROS ; si la courbe s'étend au delà de $q=0,07\text{Å}^{-1}$, les points aux grandes valeurs de q ont été acquis sur le réflectomètre CRISP.

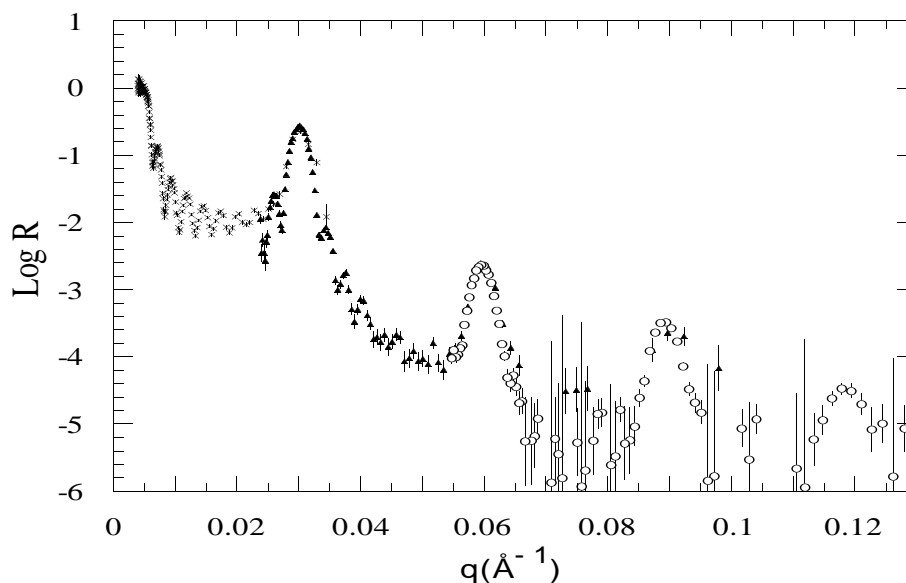


Figure II.4 : Exemple de courbe de réflectivité de neutrons acquise en plusieurs mesures sur les deux réflectomètres EROS et CRISP :

croix : $q=0,005$ à $0,034\text{\AA}^{-1}$, EROS, $\theta=0,7^\circ$
 triangles : $q=0,024$ à $0,1\text{\AA}^{-1}$, EROS, $\theta=3^\circ$
 cercles : $q=0,055$ à $0,13\text{\AA}^{-1}$, CRISP, $\theta=2,68^\circ$

PADA

PADA est un réflectomètre en neutrons polarisés 2 axes $\theta-2\theta$ (l'angle entre le faisceau direct et l'échantillon est égal à θ , celui entre le faisceau direct et le détecteur est égal à 2θ). De même que pour le réflectomètre EROS, les neutrons sont produits par le réacteur Orphée puis conduits par un guide neutrons jusqu'au spectromètre. Le faisceau polychromatique du guide traverse dans un monochromateur graphite pyrolitique, et les neutrons de longueur d'onde $\lambda=4,14\text{\AA}$ sont déviés à l'extérieur du guide. Le faisceau monochromatique ainsi obtenu est polarisé par un miroir polarisant (seuls les neutrons dont les spins sont orientés dans le même sens sont conservés). Le faisceau est réfléchi sur l'échantillon dont l'orientation θ par rapport au faisceau varie au cours de la mesure. L'angle incident maximum est de 70° . Un analyseur permet ensuite de trier les neutrons selon l'orientation de leur spin. L'intensité du faisceau réfléchi est mesurée en fonction de l'angle grâce à un détecteur simple à ^3He .

II.2.2. La multiréflexion : mise au point d'une nouvelle technique de mesure des supermiroirs

Le plateau de réflexion totale et la prolongation artificielle du plateau constituent les parties de la courbe de réflectivité les plus importantes en vue de l'application technologique des supermiroirs. L'utilisation de la mesure classique à une seule réflexion nécessite un très long temps de comptage si l'on veut obtenir une statistique suffisante pour mesurer des variations de réflectivité inférieures à 1%. Une nouvelle technique de mesure par multiréflexion a été

développée au cours de cette thèse, dans le but d'améliorer la précision des mesures sur le plateau et l'extension du plateau de réflexion totale.¹ Cette technique utilise la méthode du temps de vol comme dans le cas de la mesure classique qui existe déjà au LLB. Une technique de mesure par multiréflexion à angle fixe existe au laboratoire PSI de Zurich.⁸ Le principe de la multiréflexion consiste à placer deux miroirs face contre face séparés par un espace e de l'ordre du millimètre. Le faisceau de neutron entre par la fente ainsi créée et se réfléchit alternativement sur l'un puis sur l'autre des miroirs avant de ressortir. L'intensité du faisceau sortant permet d'obtenir la valeur de la multiréflexivité. Dans une mesure de multiréflexion, la réflectivité mesurée est R^N au lieu de R , où N est le nombre de réflexions. La précision de la mesure est d'autant plus grande que N est élevé. L'article de la référence ¹ est présenté en annexe. Il décrit cette nouvelle technique de mesure et les résultats que nous avons obtenus sur trois types de miroirs différents. Un résumé de cet article est présenté ci-dessous. Il s'articule autour des paragraphes suivants :

1. Introduction
2. Principes de la multiréflexion
3. Dispositif expérimental
4. Les trois systèmes étudiés (Simple couche ^{58}Ni , Multicouche NiC/Ti, Supermiroir NiC/Ti)
5. Conclusion

Dans un premier temps, le principe de la multiréflexion est décrit. La valeur de la multiréflexivité R' est définie comme :

$$R' = R^N \quad (\text{II.8})$$

où N est le nombre de multiréflexion sur le matériau.

Expérimentalement, l'angle de mesure θ est choisi de telle sorte que le nombre de réflexions N soit un entier :

$$\theta_N = \text{ArcTan}\left(\frac{eN}{L}\right) \quad (\text{II.9})$$

où L est la longueur des échantillons et e la distance entre les deux miroirs.

Un schéma permet ensuite de visualiser le dispositif expérimental et le parcours du faisceau dans la fente créée par les miroirs.

Trois systèmes différents de miroirs ont été mesurés avec cette technique. Les mesures ont été comparées aux mesures classiques avec une seule réflexion sur les mêmes miroirs. Ces trois systèmes sont les suivants : une paire de miroirs en ^{58}Ni de 1200\AA d'épaisseur de dépôt, une paire de miroirs multicouche $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x/\text{Ti}$, et une paire de supermiroirs $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x/\text{Ti}$. Le nombre de réflexions N lors de ces mesures était égal à 7.

La figure 2 de l'article présenté en annexe montre les résultats de la mesure en simple réflexion et la racine septième de la mesure en multiréflexion sur les miroirs en ^{58}Ni . Les deux courbes permettent de mesurer la même valeur de réflectivité sur le plateau (0,98). Cette figure montre également que pour le même temps de comptage, l'erreur expérimentale est très

nettement diminuée avec la mesure par multiréflexion. La précision sur la mesure de réflectivité au niveau du plateau est donc considérablement améliorée.

Les mesures R (classique) et R' (par multiréflexion) sur les miroirs monochromateurs sont présentées sur la figure 3 de l'article. La mesure par multiréflexion permet de mieux distinguer l'écart existant entre le plateau de réflexion totale et la prolongation du plateau. On visualise ainsi parfaitement les deux parties du plateau : la multiréflexion souligne la réponse caractéristique des miroirs. Elle permet de déterminer sans ambiguïté leurs performances.

Enfin, les mesures classique et en multiréflexion sur les supermiroirs montrent l'importante diminution des barres d'erreurs sur la seconde. Cela permet une détermination de la valeur de la réflectivité à la coupure d'une bien plus grande précision.

La conclusion insiste sur le fait que cette technique a été nouvellement installée au laboratoire et rappelle son principal intérêt : une importante augmentation de la précision des mesures de réflectivité sur le plateau. Nous utilisons aujourd'hui couramment cette technique pour caractériser les supermiroirs pour guides de neutrons.

II.3. Techniques complémentaires

II.3.1. Réflectivité de rayons X

Principes

La réflectivité de rayons X et la réflectivité de neutrons sont basées sur les mêmes principes. La différence entre les deux techniques se situant au niveau des indices de réfraction.⁹ Les rayons X sont sensibles à la densité électronique des atomes. Contrairement aux neutrons, l'indice de réfraction en rayons X est fonction du numéro atomique Z et la composante d'absorption n'est pas négligeable. Il est défini par :

$$n = 1 - \delta + i\beta$$

$$\delta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N(Z + \Delta f')$$
(II.10)

$$\beta = \frac{r_0 \lambda^2}{2\pi} N \Delta f'' = \frac{\lambda}{4\pi} \mu$$

où r_0 est le rayon classique de l'électron ($r_0 = 2,82 \times 10^{-15} \text{ m}$), λ la longueur des rayons X incidents, N le nombre d'atomes par unité de volume, Z le numéro atomique, $Z + \Delta f'$ et $\Delta f''$ sont les parties réelles et imaginaires du facteur de diffusion et μ le coefficient d'absorption. Les tables de Henke répertorient les valeurs de f' , f'' et μ en fonction de la longueur d'onde incidente. L'indice n peut s'écrire sous la forme :

$$n_x = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N r_0 (Z + f' + if'') \quad (\text{II.11})$$

qui est analogue à l'expression de n pour les neutrons : $n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N b$ (voir chapitre I).

Les réflectomètres utilisés pour nos mesures fonctionnent à longueur d'onde constante ($K_{\alpha}\text{Cu}=1,54\text{\AA}$) et font varier l'angle incident. Cette configuration permet d'atteindre facilement des valeurs élevées de q . Les mesures ont été effectuées sur les deux dispositifs suivants : l'appareillage de l'entreprise Cilas à Orléans, et celui du Laboratoire de Cristallographie de M. Brunel du CNRS de Grenoble¹⁰.

Intérêt de l'utilisation de cette technique

La réflectivité de rayons X est utilisée afin de diminuer le nombre de paramètres inconnus lors de l'ajustement numérique des courbes de réflectivité de neutrons. Pour cela, on utilise les caractéristiques suivantes de la réflectivité X :

- Les courbes de réflectivité X sont dépendantes des mêmes paramètres de dépôts que les courbes de neutrons. Outre l'indice de réfraction dont la valeur numérique varie entre les X et les neutrons, les valeurs des épaisseurs et des rugosités se retrouvent d'une technique à l'autre ;
- Le flux incident est plus important, permettant ainsi d'atteindre des faibles valeurs de la réflectivité ;
- La gamme en q est plus importante.

On a vu, dans le chapitre I, que la position des franges de Kiessig (pour un échantillon simple couche) ou des pics de Bragg (pour un échantillon monochromateur) est fonction de l'indice Nb aux faibles valeurs de q . La gamme en q étant limitée sur les courbes de réflectivité de neutrons, la détermination des épaisseurs à partir de quelques franges seulement augmente la valeur de l'incertitude. Ceci est particulièrement vrai pour les courbes obtenues sur EROS et non complétées par des mesures sur CRISP, et pour les échantillons épais ou à grande période présentant un petit nombre de franges et de pics.

La mesure d'un même échantillon par réflectivité X et de neutrons permet de déterminer la valeur de son épaisseur (ou de sa période) avec une plus grande précision en faisant interagir les deux résultats :

Une première valeur de l'épaisseur est déterminée à partir de la courbe X. Cette valeur est d'autant plus précise que le nombre de franges (ou de pics) est grand. Elle est ensuite injectée dans le jeu de paramètres de la courbe de neutrons, puis modifiée au cours de l'ajustement de cette courbe.

Cette méthode permet non seulement de diminuer le nombre de paramètres inconnus lors du traitement de données neutrons, mais encore de découpler l'effet du Nb et de l'épaisseur aux faibles valeurs de q , et donc de déterminer les valeurs de ces deux paramètres avec une plus grande précision.

Détermination de l'épaisseur (ou de la période) à partir d'une courbe de réflectivité X

La méthode suivante est décrite dans le cas d'une simple couche sur un substrat. Le traitement se fait sur la position des franges de Kiessig. Dans le cas de monochromateurs, la méthode est parfaitement identique, c'est alors la position des pics de Bragg qui est considérée.

Dans le cas des rayons X, le grand nombre de franges (ou de pics) permet de déterminer l'épaisseur caractéristique d par le simple relevé de la position en q des oscillations. La précision obtenue sur d est suffisante puisque cette valeur sera ensuite réajustée dans le traitement de la courbe neutrons. On évite ainsi le traitement par ajustement numérique souvent très long.

On a vu dans le chapitre I que la position des franges de Kiessig est régie par la relation de Bragg corrigée de l'angle critique :

$$2d\sqrt{\sin^2 \theta_m - \sin^2 \theta_c} = m\lambda \quad (\text{II.12})$$

où d est l'épaisseur de la couche déposée, m est l'ordre de la frange dont le maximum est en position $q_m = 2\pi \frac{\sin \theta_m}{\lambda}$, et θ_c l'angle de coupure sur la courbe de réflectivité. Cette relation peut se mettre sous la forme suivante :

$$m^2 = \frac{4d^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta_m - \frac{4d^2}{\lambda^2} \sin^2 \theta_c \quad (\text{II.13})$$

La position θ_m de chaque frange m est relevée sur la courbe de réflectivité. Les points m^2 sont tracés en fonction de $\sin^2 \theta_m$. Une régression linéaire par la méthode des moindres carrés est calculée sur la droite ainsi obtenue. La pente donne la valeur de l'épaisseur d , l'ordonnée à l'origine donne l'angle critique. On voit ici que cette méthode, qui nécessite un nombre de points suffisamment important pour une bonne précision de la régression linéaire, est difficilement applicable aux courbes de neutrons ne présentant que quelques franges.

Remarquons que l'ordre m de la première frange n'est pas obligatoirement égal à 1. En effet, il est possible que la ou les premières franges soient inclus dans le plateau de réflexion totale dans le cas de matériaux présentant des angles de coupure θ_c élevés. Pour pallier ce problème, plusieurs droites $m^2(\sin^2 \theta_m)$ sont tracées où l'ordre de la première frange (m_1) prend successivement les valeurs 1, 2, 3 et 4. Pour chacune de ces droites sont calculées d et θ_c . C'est ensuite sur la valeur de θ_c que l'on détermine quel est effectivement l'ordre de la première frange, puis la valeur de d . Dans le cas d'une simple couche de nickel, θ_c est environ égal à 7mrad ; dans le cas d'un monochromateur Ni/Ti où les couches ont des épaisseurs équivalentes, θ_c est environ égal à 6mrad. Il arrive que les valeurs de θ_c ne soient pas suffisamment distinctes. Il subsiste donc un doute sur la valeur de m_1 et de d . L'incertitude est alors levée grâce à la réflectivité de neutrons : la simulation de la courbe s'avère souvent impossible avec l'une des deux valeurs de d (voir l'exemple ci-dessous). On voit ici l'interaction entre les deux méthodes. Un exemple de ce traitement par régression linéaire est donné ci-dessous.

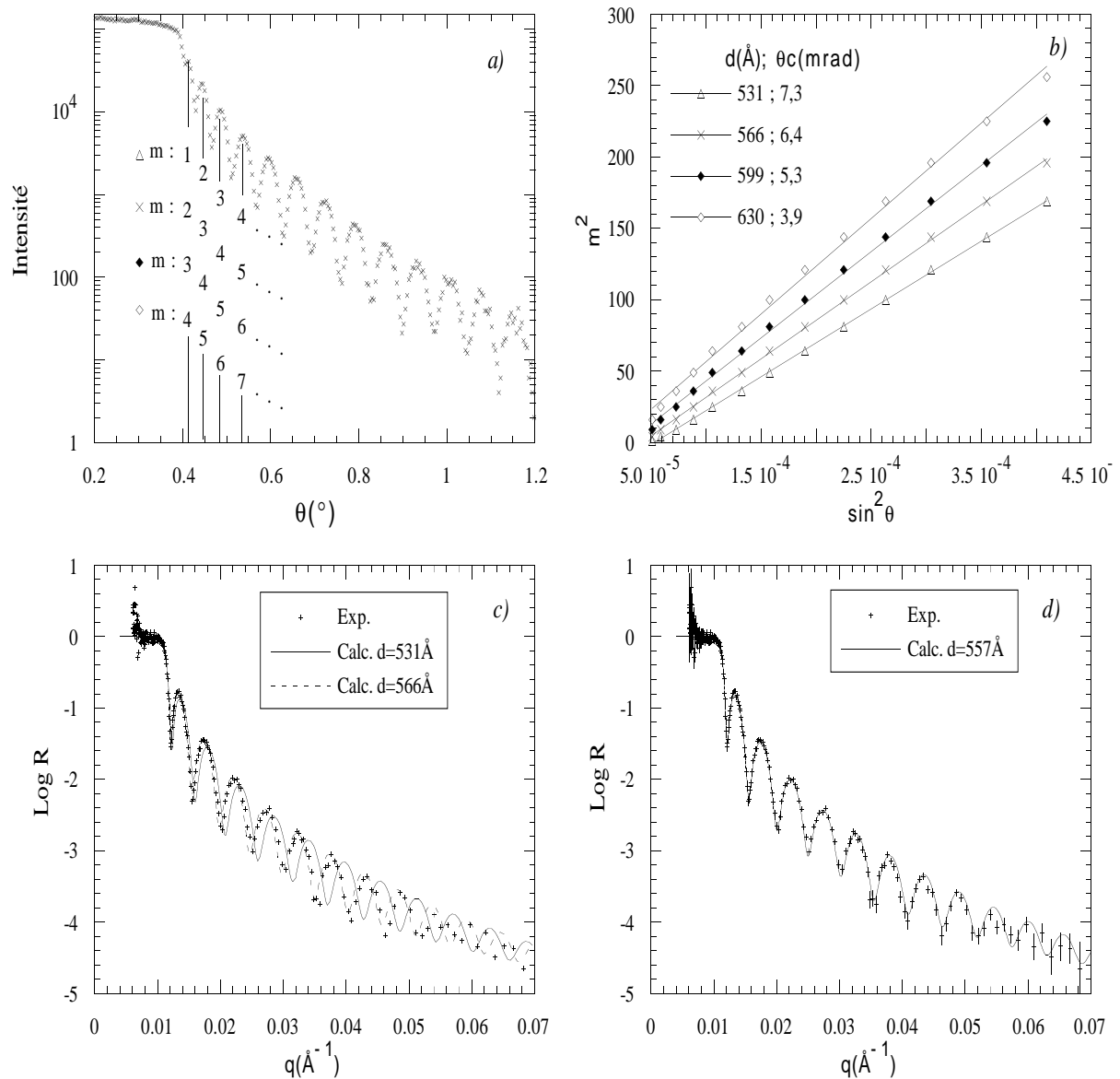


Figure II.5 : Détermination de l'épaisseur d'un échantillon simple couche de nickel sur verre par interaction des résultats de réflectivités X et neutrons : *a*) Réflectivité X. L'ordre de la première frange est inconnu. Relevé de l'ordre des franges m en fonction de l'angle incident θ . *b*) Tracé des droites m^2 en fonction de $\sin^2 \theta_c$ pour les différentes séries sur m . Les symboles de chaque droite se rapportent aux séries données sur la figure a). L'échantillon étant une couche de nickel, l'angle critique doit être proche de 7mrad. Il existe donc un doute sur l'ordre de la première frange et sur la valeur de l'épaisseur qui peuvent être respectivement $m=1$ ou $m=2$ et $d=531\text{\AA}$ ou $d=566\text{\AA}$. *c*) Injection du paramètre d dans la courbe de réflectivité de neutrons. La courbe en trait continu est calculée avec $d=531\text{\AA}$, celle en pointillés avec $d=566\text{\AA}$. Il apparaît clairement que l'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de 566\AA . *d*) Ajustement de la courbe de réflectivité de neutrons à partir de la valeur $d=566\text{\AA}$ vers le résultat final $d=557\text{\AA}$.

II.3.2. Diffraction des rayons X

Les techniques de réflectivité fournissent des informations sur les épaisseurs de couches déposées, les indices, les interfaces, mais pas sur la cristallographie des échantillons, comme la taille des grains, leur orientation, le système cristallin des phases majoritaires nickel et

titane ou encore l'existence de phases de mélanges. Ces renseignements sont pourtant important lorsqu'il s'agit de caractériser un échantillon ou de comprendre son comportement en réflectivité. C'est pourquoi nous avons entrepris des mesures de diffraction X, technique classique, rapide et précieuse.

II.3.2.1. Diffraction θ - 2θ

Appareillage

Les mesures ont été réalisées sur quatre diffractomètres. Il s'agit des deux dispositifs X (Orléans et Grenoble) cités précédemment dans le paragraphe "réflectivité X" utilisés avec des angles incidents de l'ordre de 20° , du dispositif du Laboratoire des Solides Irradiés (Ecole Polytechnique - CEA, Palaiseau) sous la responsabilité de N. Lorenzelli, et de celui du Laboratoire de Métallurgie Physique du CNRS de Poitiers.

Dans tous les cas, le principe de fonctionnement est classique en θ - 2θ . La plupart des mesures ont été faites avec la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre.

L'intensité diffractée est mesurée en fonction de l'angle que fait le faisceau incident (ou le faisceau diffracté) avec la surface de l'échantillon. Il n'est donc possible de mesurer, par cette technique, que les distances inter-réticulaires d_{hkl} dues aux plans parallèles à la surface de l'échantillon. Autrement dit, on mesure les d_{hkl} selon la direction de croissance des couches (l'axe de croissance est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et au plan des couches).

D'autre part, l'intensité diffractée n'est détectable que si un grand nombre de grains remplit les conditions de diffraction. Lorsqu'un pic de diffraction (hkl) apparaît, il est dû à la contribution de nombreux grains dont les plans (hkl) sont orientés parallèlement à la surface de l'échantillon. Lorsque la majorité des grains présente une même orientation, *l'échantillon est dit texturé* selon une orientation privilégiée.

C'est ainsi que dans la plupart de nos échantillons, les spectres de diffraction montrent deux pics seulement : le pic 002 du titane hcp et le 111 du nickel cfc. Les plans cristallins denses s'orientent parallèlement à la surface du silicium :

Dans les couches de titane, les grains sont donc orientés de telle sorte que les plans de type basal (001) de la maille hexagonale sont parallèles à la surface de l'échantillon, dans les couches de nickel, ce sont les plans (111) qui sont parallèles à la surface.

Les couches sont dites texturées selon la direction [002] du titane et selon la direction [111] du nickel (voir Figure II.6).

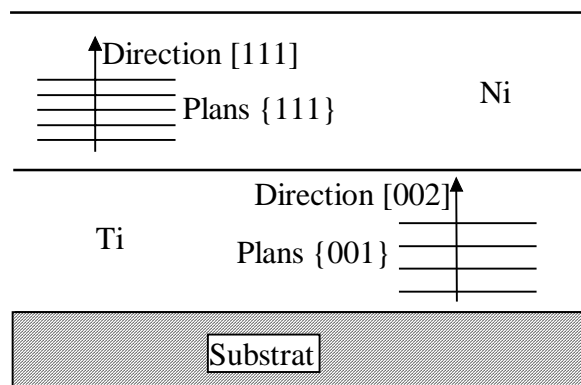


Figure II.6 : Orientations préférentielles des grains (texture) dans les multicouches Ni/Ti étudiées.

Exploitation des données

L'exploitation des données de diffraction X se fait en deux temps :

- Calcul des distances d_{hkl} et attribution à une phase,
- Calcul de la taille des grains d'après la largeur à mi-hauteur des pics.

Lorsque les échantillons sont texturés, une seule raie diffracte par phase, ce qui rend délicat la détermination de cette phase. L'utilisation d'autres techniques (en particulier la microscopie électronique et l'EXAFS) permettra de confirmer l'existence des différentes phases observées dans nos échantillons par diffraction X. Cette confirmation faite, on calcule les paramètres de maille accessibles. Dans le cas du nickel dont seule la raie 111 de la maille cfc diffracte, on calcule le paramètre a ; dans le cas du titane hcp, la texture selon la raie 002 permet de déterminer le paramètre c mais pas le paramètre a .

La taille moyenne des grains peut être déterminée à partir de la formule de Scherrer^{11,12} reliant la largeur à mi hauteur du pic de diffraction au rayon moyen des grains selon :

$$\beta_{2\theta} = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta_B} \quad (\text{II.14})$$

où $\beta_{2\theta}$ est la largeur à mi-hauteur de la raie en 2θ en radians, λ la longueur d'onde incidente, ε le diamètre apparent du grain, et θ_B la position de la raie (B pour pic de Bragg). En négligeant les effets de contraintes et en définissant la largeur des raies comme étant la largeur à mi-hauteur des pics $\Delta\theta_{1/2h}$, l'ordre de grandeur du diamètre moyen des grains est donné par :

$$d_g = \frac{\lambda}{2 \Delta\theta_{1/2h}(\text{rad}) \cos \theta_B} \quad (\text{II.15})$$

Dans le cas de diffraction θ - 2θ , de même que les d_{hkl} mesurées sont parallèles à l'axe de croissance des couches, la taille des grains mesurée est la dimension du grain selon l'axe de croissance des couches. Nous n'avons pas accès, par cette technique, à la dimension des grains dans le plan des couches. La relation de Scherrer fournit un ordre de grandeur de la taille des grains. En effet, outre la taille des grains, il existe d'autres causes d'élargissement des pics, comme les contraintes ou la distorsion des plans, mais on peut supposer que ces causes sont inférieures d'un ordre de grandeur à celui de la taille de grains. La formule de Scherrer nous a

permis de vérifier que les grains sont, le plus souvent, du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche.

II.3.2.2. Diffraction rasante

La diffraction en rayons X rasants permet, contrairement à la méthode classique en $\theta-2\theta$, de sonder les grains dont les plans atomiques ne sont pas parallèles à la surface de l'échantillon. Lorsque des échantillons sont très texturés, la méthode classique ne donne accès qu'à une distance d_{hkl} par phase. La diffraction rasante permet d'accéder aux grains désorientés par rapport à la texture et donc à d'autres distances d_{hkl} . Il existe cependant une contrainte : le signal diffracté ne sera détectable que si le nombre de grains dans une position désorientée donnée est suffisamment important.

Le principe est le suivant : le faisceau fait un angle fixe α par rapport à la surface de l'échantillon et un angle θ avec les plans atomiques des grains. Un détecteur en mouvement détecte les faisceaux diffractés avec un angle 2θ par rapport au faisceau direct (voir Figure II.7).

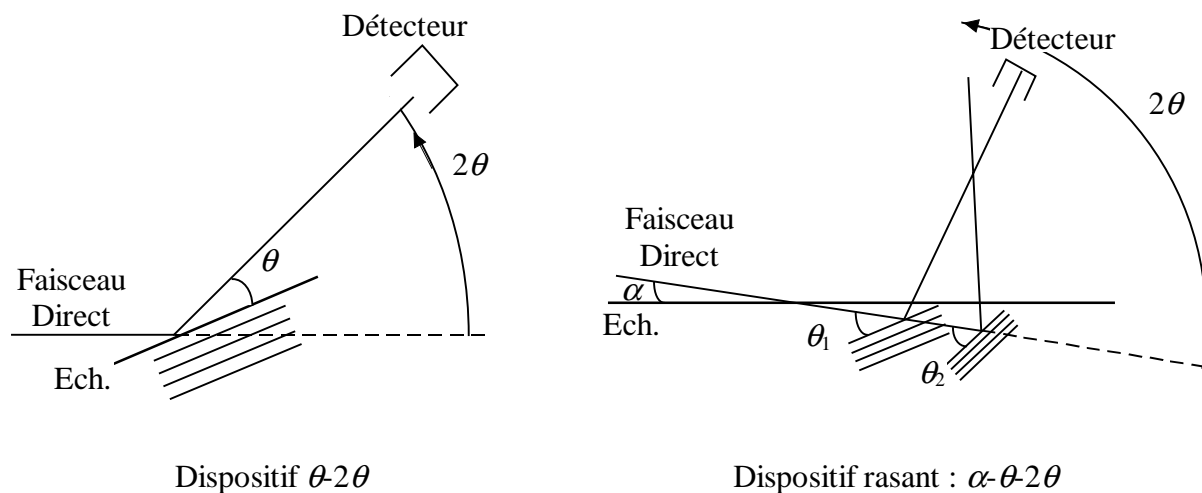


Figure II.7 : Schéma de principe de la diffraction X selon la méthode $\theta-2\theta$ et la méthode rasante ($\alpha-\theta-2\theta$).

II.3.3. Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR)

Intérêt de la technique, Appareillage utilisé

L'observation de nos échantillons par la technique de microscopie électronique haute résolution donne des informations sur la structure et la texture des échantillons, selon le mode utilisé. Elle permet de visualiser les échantillons dans l'espace direct, ce que ne permet aucune des autres techniques utilisées ici. Le jeune chercheur peut alors satisfaire sa curiosité naturelle, car :

*Enfin ! Voir les couches minces de mes échantillons
 Aura été, pour moi, une révélation.*

Les observations ont été faites sur le microscope JEOL 4000EX du Service de Physique des Matériaux et des Microstructures du CEA de Grenoble. Sa résolution est de 1,7Å à 400kV.

L'observation dans l'espace direct se fait en mode image. Elle permet :

- la vérification de l'homogénéité des épaisseurs des couches sur toute la longueur de l'échantillon,
- la détermination des épaisseurs des couches et des interfaces,
- la détermination de la taille des grains,
- la visualisation des colonnes et des rangées d'atomes grâce à la haute résolution.

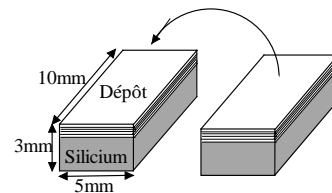
L'observation en mode diffraction (espace réciproque) informe sur l'état microscopique :

- Orientation du substrat de silicium
- Détermination des phases cristallines
- Orientation des grains par rapport au plan des couches et à la direction de croissance

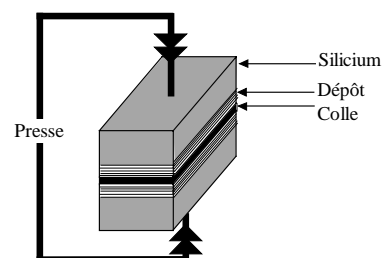
Mode de préparation des échantillons

La METHR nécessite des échantillons d'une extrême minceur ($\sim 500\text{\AA}$ dans la zone d'observation). Tout l'intérêt et toute la difficulté de cette technique consiste à observer les couches sur leur tranche. La technique de préparation de nos échantillons est une coupe transverse qui s'effectue selon les étapes suivantes :

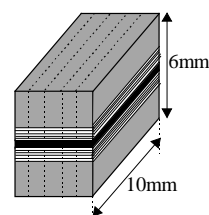
1. L'échantillon est coupé en deux morceaux de dimensions de l'ordre de 10x3x5mm.



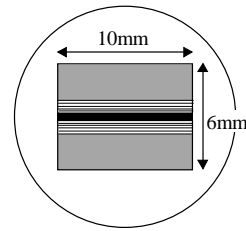
2. Collage dépôt contre dépôt avec de la colle Araldite (ne nécessite pas de chauffage) et mise sous presse pendant 10h.



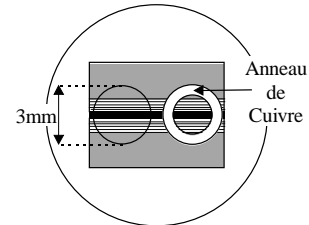
3. Découpage en lamelles de 1mm d'épaisseur à la scie à fil diamanté.



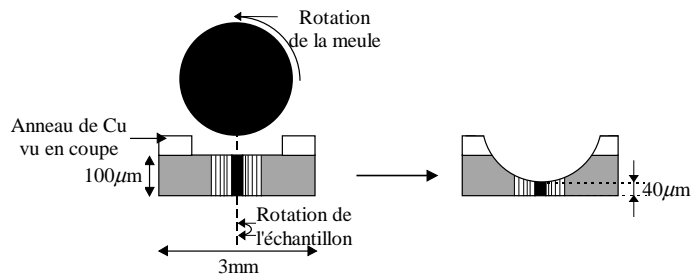
4. Amincissement par polissage mécanique d'une des lamelles. On utilise des disques de polissage au carbure de tungstène de granulométrie décroissante. On termine à la pâte diamantée sur un disque en feutre. L'épaisseur de la lamelle est réduite à $100\mu\text{m}$.



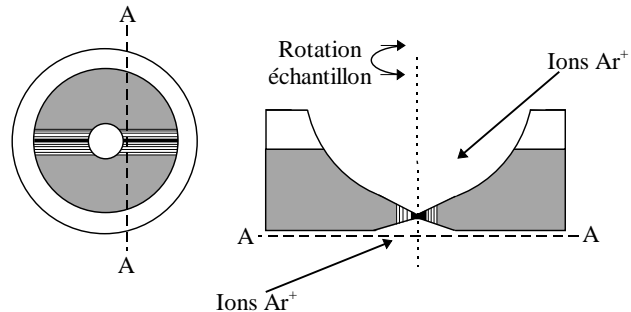
5. On découpe la forme finale de l'échantillon à l'emporte pièce diamanté : on forme ainsi une lame de 3mm de diamètre. Pour renforcer mécaniquement cette lame, un anneau de cuivre de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur et de 3mm de diamètre extérieur est collé en périphérie.



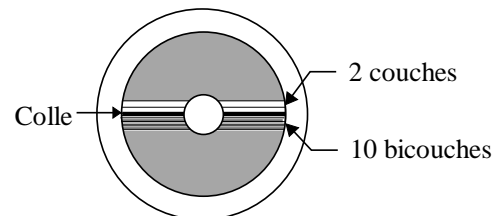
6. La lame subit un meulage. Son épaisseur est abaissée à $40\mu\text{m}$ en son centre.



7. La lame est amincie ioniquement jusqu'à faire un trou en son centre : elle est bombardée pendant environ 10h avec un faisceau d'ions Ar^+ par le haut et par le bas. Le faisceau fait un angle de 15° avec l'échantillon en rotation, ce qui a pour effet de créer un biseau. L'observation en transmission se fait sur le biseau, là où l'épaisseur est de l'ordre de 500\AA .



Remarquons qu'il peut être pratique de préparer deux échantillons différents sur la même lame mince lorsqu'il n'y a pas de risque de les confondre ; par exemple un échantillon deux couches et un échantillon 10 bicouches.



Traitement des données en mode image :

L'observation des dépôts en mode image a été fait avec trois grandissements différents. Ces grandissements (de l'échantillon au négatif) sont de $\times 60\,000$, $\times 200\text{K}$ et $\times 500\text{K}$. Les négatifs sont ensuite tirés sur papier en agrandissant à nouveau l'image, les grandissements finaux sont de $\times 300\text{K}$, $\times 900\text{K}$, et $\times 5\text{M}$.

Les deux plus faibles grossissements permettent de visualiser l'ensemble du dépôt et la régularité des épaisseurs déposées sur des longueurs d'environ $1\mu\text{m}$ et 3000 \AA respectivement. Le plus fort grossissement permet de visualiser les colonnes d'atomes et les rangées [uvw], de déterminer les épaisseurs de chaque couche individuellement, les épaisseurs des interfaces et la taille des grains. On rappelle que par réflectivité de neutrons, les interfaces sont caractérisées par le paramètre $\sigma_{p/p+1}$ égal à la demi épaisseur de l'interface. Les épaisseurs relevées sur les photos de METHR seront divisées par deux pour pouvoir être comparées aux $\sigma_{p/p+1}$. Les valeurs indiquées dans les tableaux de résultats seront déjà divisées. Les différents matériaux se distinguent par leur différence de contraste : plus le numéro atomique Z d'un élément est élevé, plus le nombre d'électrons interagissant avec l'élément est important, plus ce dernier apparaît foncé. Les couches de titane sont donc en clair sur les clichés, celles de nickel en foncé.

L'information quantitative (épaisseur des couches) tirée du plus fort grossissement nécessite de connaître précisément la valeur du grossissement. Pour cela, on utilise l'observation du substrat de silicium. En effet, à un tel grossissement, les colonnes d'atomes étant visibles, le plan (hkl) du silicium monocristallin apparaissant dans le plan d'observation peut se reconnaître aisément selon la disposition des colonnes. (Quand un doute subsiste, il est facile de vérifier les rapports de distances entre différentes rangées du plan.) C'est ainsi que le plan (011) du silicium a été identifié comme étant le plan de coupe (plan d'observation) pour tous nos échantillons. Une représentation de ce plan est donné sur la Figure II.8. Sachant que le paramètre de maille du silicium vaut $a=357\text{ \AA}$, le relevé des distances entre les colonnes d'atomes de différentes rangées permet de calculer très précisément le grossissement de la photo.

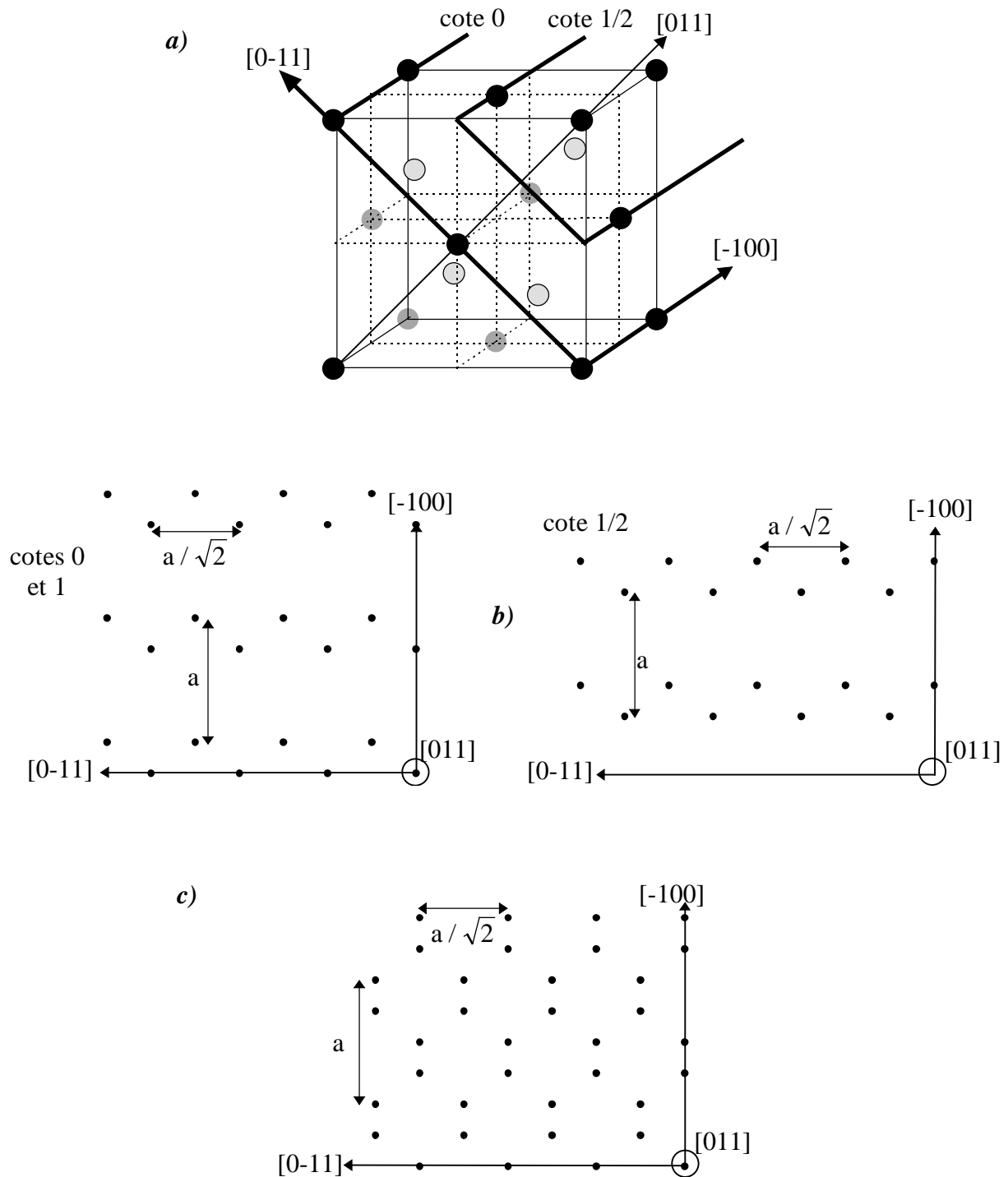


Figure II.8 : **a)** Construction de la maille cubique diamant : tous les atomes sont de même nature ; les atomes noirs apparaissent à l'extérieur du cube, ceux en gris sans contour, derrière le cube, ceux en gris avec contour, dans le cube. En gras sont indiqués les plans (011) de cotes 0 et 1/2. **b)** Projections des plans (011) de cotes 0 et 1/2 selon la direction [011]. "a" est le paramètre de maille. **c)** Plan (011) tel qu'il est vu en mode image en METHR : on visualise les colonnes d'atomes du plan (011), c'est à dire la superposition de toutes les cotes possibles (0 et 1/2).

Une fois connu le grandissement de l'image, on délimite les interfaces, les zones cristallines des zones amorphes, les grains, les couches de titane des couches de nickel... puis on calcule les épaisseurs de ces différents éléments. Une moyenne sur tous les relevés est ensuite effectuée.

Traitement des données en mode diffraction :

L'observation en mode image a permis de déterminer l'orientation du silicium dans le plan de coupe des échantillons, plan perpendiculaire au faisceau d'électrons incidents : il s'agit du plan (011). Dans le système cubique, le plan (011) dans le réseau direct équivaut à (011)* dans le réseau réciproque, ce sera donc ce dernier qui sera observé sur les clichés de diffraction. La disposition des taches hkl d'un plan (011)* dans le système cubique diamant du silicium est donnée sur la Figure II.9.

Le repérage et l'indexation de ces taches permet de déterminer le grandissement de la photo de diffraction par le calcul de $G_d(\text{Å} \cdot \text{cm}) = (d_{hkl})_i \times R_i$ où R_i représente la distance entre deux taches consécutives sur la rangée $[hkl]_i^*$, et $(d_{hkl})_i$ la distance inter-réticulaire correspondant à cette rangée.

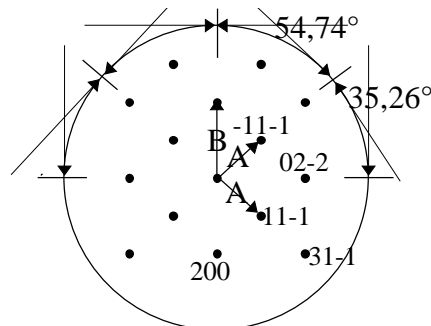


Figure II.9 : Figure de diffraction d'un monocristal de structure diamant comme le silicium. Le plan réciproque représenté est (011)*, la direction du réseau direct parallèle au faisceau d'électron incident est [011]. $B/A = 2/\sqrt{3} = 1,155$.

Une fois le grandissement connu, on peut indexer le reste du cliché par la méthode classique. Celle-ci consiste à repérer des rangées sur lesquelles les taches sont équidistantes (ou des taches symétriques par rapport au centre du cliché), relever les R_i pour ces rangées et ces taches, calculer le $(d_{hkl})_i$ correspondant par $(d_{hkl})_i = G_d/R_i$, et déterminer ainsi de quelle rangée $[hkl]^*$ il s'agit et à quel matériau (nickel ou titane) elle appartient. La détermination des angles entre les différentes rangées et l'utilisation des abaques représentant l'indexation des taches pour chaque plan du réseau réciproque de chaque structure permet de connaître le plan réciproque $(uvw)^*$ représenté sur le cliché. On en déduit l'indexation de chaque tache.

Dans le cas d'échantillons polycristallins, plusieurs grains du même matériau peuvent diffracter sur le même cliché.

- Quand seuls quelques grains d'orientations différentes diffractent, il y a superposition des figures de diffraction du monocristal avec désorientation de ces figures les unes par rapport aux autres. Il faut alors distinguer (toujours par l'identification des d_{hkl}) les différentes figures les unes des autres. Chaque figure correspond à un grain différent. Cette situation a été rencontrée dans le cas d'échantillons ayant des gros grains (500Å de diamètre) sur une faible épaisseur de dépôt (peu de grain dans le faisceau d'électrons).
- Quand de nombreux grains diffractent sur le même cliché, on obtient des cercles de diffraction dont le centre est la tache 000^* et le rayon est relié à la distance d_{hkl} . Chaque

cercle est indexé en hkl^* . C'est généralement le cas d'échantillons ayant un dépôt fait de nombreuses couches peu épaisses : il y a alors beaucoup de petits grains (80Å de diamètre).

Dans le cas où peu de grains diffractent, l'indexation d'une figure de diffraction (un plan réciproque) correspondant à un grain donné permet de remonter à l'orientation de ce grain par rapport au plan des couches et à la direction de croissance du silicium. Tout d'abord, l'indexation d'un grain permet de remonter à la direction parallèle aux électrons : tout plan réciproque $(uvw)^*$ formant la figure de diffraction est perpendiculaire à la droite du réseau direct $[uvw]$. Pour chaque grain diffractant, on connaît donc la droite perpendiculaire au plan de coupe (parallèle au faisceau d'électrons incidents). De plus, les grains sont souvent orientés de telle sorte qu'une direction du plan de diffraction est parallèle à une des directions simples du plan de diffraction du silicium ($[100]^*$ ou $[01-1]^*$). On remonte ensuite aux indices de ces droites dans le réseau direct, et l'orientation du silicium par rapport au plan de coupe étant connue, on en déduit l'orientation du grain en question.

II.3.4. Rutherford Backscattering (RBS)

Intérêt de la technique

La RBS est une méthode d'analyse des surfaces basée sur le principe de la diffusion d'un atome incident par les atomes du réseau. Elle permet l'analyse qualitative et quantitative des éléments à partir de la détermination de leur masse. Nous avons utilisé cette technique afin d'analyser la quantité de carbone contenu dans les couches de nickel. Remarquons que la RBS ne permet pas de détecter directement le carbone, mais sa présence dans les couches induit une diminution de l'intensité du pic du nickel. Nous avons travaillé en comparant l'intensité du pic du nickel sur un échantillon de référence ne contenant pas de carbone et les échantillons contenant du carbone. Cette technique est non destructive. Les échantillons analysés étaient des simples couches de nickel pur et de $Ni_{1-x}C_x$ de l'ordre de 500Å d'épaisseur. Dans tous les cas, la RBS a permis d'analyser toute l'épaisseur du dépôt puisque le signal du substrat apparaissait sur les spectres.

Les mesures ont été réalisées au Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse d'Orsay.¹³ Le faisceau incident est constitué d'ions He^+ d'énergie 1,2MeV.

Principe

Lorsqu'une particule chargée (ions incidents He^+) d'énergie E_0 et de masse m_0 entre en collision avec un atome de masse m_1 (avec $m_1 > m_0$), elle subit une répulsion coulombienne. Elle est alors déviée de sa trajectoire initiale d'un angle θ_d et son énergie devient E' . Si l'on prend $\theta = 90^\circ$ (voir Figure II.10), alors l'énergie E' de la particule est fonction des masses m_0 et m_1 et de l'énergie incidente E_0 :

$$E' = E_0 \frac{m_1 - m_0}{m_1 + m_0} \quad (II.16)$$

La masse de l'atome diffuseur peut donc être déterminée par l'analyse en énergie de l'ion diffusé selon :

$$m_1 = m_0 \left[\frac{1 + \left(\frac{E'}{E_0} \right)}{1 - \left(\frac{E'}{E_0} \right)} \right] \quad (\text{II.17})$$

La Figure II.10 montre un schéma du dispositif expérimental.

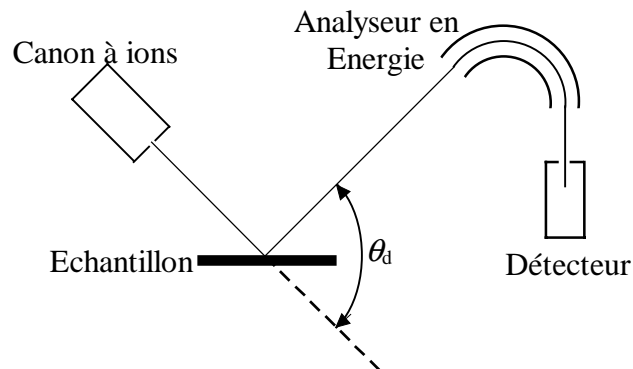


Figure II.10 : Dispositif expérimental pour les mesures de RBS.

II.3.5. Extended X-ray Analysis Fine Structure - Conversion d'Electrons (CE-EXAFS)

Intérêt de la méthode

L'EXAFS permet de sonder l'environnement local d'une espèce chimique donnée. C'est une technique qui analyse l'échelle locale (voisinage d'un type d'atome), et qui est, par ce fait, complémentaire de la réflectivité et des méthodes de diffraction. Elle est également complémentaire des autres méthodes d'étude structurale utilisées ici (diffractions X et électronique) : l'EXAFS renseigne sur l'ordre à courte distance (premiers, seconds et troisièmes voisins), les méthodes de diffraction sur l'ordre à grandes distances (les distances inter-réticulaires doivent se répéter sur de grandes distances pour pouvoir être mesurables avec une bonne précision). Les grandeurs accessibles par EXAFS sont les suivantes :

- Les distances R entre voisins avec une précision de $2 \times 10^{-2} \text{ \AA}$.
- La nature des atomes voisins.
- L'ordre de grandeur N_c (pour nombre de coordinence) du nombre de voisins de chaque espèce.
- L'écartement statistique moyen σ autour de la position R.

Nous avons fait appel à cette technique pour étudier :

- l'effet du carbone sur la structure et le désordre local des couches $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ (voir chapitre III),
- l'évolution de l'état structural des couches Ni/Ti sous irradiation (voir chapitre IV).

La technique d'EXAFS que nous avons utilisée se distingue de la méthode classique par deux points :

- le système de détection,
- le conditionnement basse température des échantillons pendant l'acquisition des données.

Les mesures de spectres EXAFS ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) d'Orsay sur les lignes suivantes de DCI : EXAFS 1 (D42) pour le seuil du nickel et EXAFS 3 (D13) et EXAFS 4 (D44) pour le seuil du titane.

La détection par conversion d'électrons

Sous l'effet de l'absorption du rayonnement X, l'échantillon émet des électrons. La détection par conversion d'électrons consiste à mesurer le courant produit par l'ionisation du gaz Hélium par les électrons émis par l'échantillon.¹⁴ Les électrons produits par l'ionisation de l'Hélium sont appelés électrons de conversion. Cette méthode de détection est utilisée en mode réflexion, permettant ainsi d'analyser les surfaces des matériaux. En effet, ne sortent du matériau que les électrons primaires dont les sites d'émission sont situés à proximité de la surface, ceux émis plus en profondeur étant arrêtés par les chocs subis au cours de leur déplacement. Cette méthode est donc spécialement adaptée à l'étude de matériaux en couches minces ou de surfaces.

La profondeur sondée de l'échantillon dans le cas du nickel pur et du titane pur est de l'ordre de 1000Å au seuil du nickel et de 350Å au seuil du titane.¹⁵ Pour un échantillon constitué de 10 bicouches Ni/Ti de 200Å chacune (100Å de nickel + 100Å de titane), où la couche côté air est en nickel, on estime raisonnablement à 2 le nombre de couches de titane sondées et à 5 celui de nickel.

Bien que, par abus de langage, nous utilisons souvent le sigle EXAFS au lieu de CE-EXAFS dans la suite de ce manuscrit, toutes nos mesures ont systématiquement été effectuées avec la méthode de détection par conversion d'électrons.

Conditionnement des échantillons à basse température pendant l'acquisition

Les causes de désordre sont diverses à la surface d'un échantillon (défauts, impuretés) ainsi que sur un échantillon en couches minces (dans les nanograins, la proportion d'atomes aux joints de grains est importante par rapport à la proportion d'atomes dans le grain). Ajoutés au désordre dynamique dû à la température, ces facteurs provoquent un important abaissement du signal, tout particulièrement aux grandes énergies (c'est à dire loin après le seuil d'absorption). Afin de s'affranchir au mieux du désordre dynamique, nous avons utilisé une méthode de mesure à basse température¹⁶ (de l'ordre de 80K). Ce système, développé récemment, permet de changer rapidement l'échantillon entre deux mesures, il évite pratiquement la condensation à la surface de l'échantillon, il permet la purification et le refroidissement de l'hélium avant son arrivée sur l'échantillon. Ces mesures à basse température permettent une augmentation notable de l'intensité du signal et donc une bonne résolution de celui-ci dans un domaine d'énergie plus vaste.

Principes

L'absorption de la lumière par les atomes est traduite par le coefficient d'absorption $\mu(E)$ variable avec l'énergie E_i du photon incident. Lorsque cette énergie $E=h\nu$ est légèrement supérieure à l'énergie de liaison d'un électron de coeur, celui-ci peut être excité vers un état du continuum : c'est l'effet photoélectrique. Dans le cas d'un atome isolé, le coefficient d'absorption décroît de façon monotone après le seuil d'absorption. Dans la matière condensée, le coefficient d'absorption présente des oscillations qui peuvent s'étendre sur plusieurs centaines d'eV au delà d'un seuil d'absorption. Ces oscillations proviennent essentiellement du phénomène d'interférence occasionné par la superposition de l'onde électronique sortante, émise par l'atome absorbeur A, et de la fraction de cette même onde rétrodiffusée par les atomes voisins B. Le signal EXAFS est construit à partir de ces oscillations, il est caractéristique de l'environnement atomique de l'élément sondé A : l'amplitude et la fréquence des oscillations dépendent de la distance entre l'atome excité et les atomes voisins, de la nature de ces voisins, et des fluctuations de leurs positions respectives au cours du temps.

Le signal EXAFS est défini par :

$$X(k) = \frac{\mu_K(k) - \mu_{K,0}(k)}{\mu_{K,0}(k)} \quad (\text{II.18})$$

où les termes $\mu_{K,0}(k)$ et $\mu_K(k)$ sont proportionnels respectivement aux coefficients d'absorption de l'atome isolé et de l'atome dans la matière condensée pour les électrons de la couche K de ces atomes (le signal peut être défini pour d'autres seuils, mais dans notre cas, nous avons toujours travaillé au seuil K). Soit E_K l'énergie de seuil K, le module du vecteur d'onde k du photoélectron est alors défini par :

$$k = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (h\nu - E_K) \right]^{1/2} \quad (\text{II.19})$$

Théoriquement, dans le cas d'un échantillon polycristallin, et quand le désordre de position demeure faible, le signal EXAFS est défini en fonction des paramètres structuraux, moyennant plusieurs approximations, par¹⁷ :

$$X(k) = - \sum_B \frac{A_B(k) N_B}{k R_B^2} \exp(-2\sigma^2 k^2) \sin[2kR_B + \varphi_B(k)] \exp\left(-\frac{R_B k}{\gamma}\right) \quad (\text{II.20})$$

où l'amplitude $A_B(k)$ représente l'amplitude de l'onde sortante rétrodiffusée par les atomes voisins, R_B est la distance moyenne entre l'atome absorbeur A et l'atome rétrodiffuseur B, N_B est le nombre de voisins (auss appelé nombre de coordination). σ représente le désordre statistique : l'écart statistique moyen à la distance R_B est modélisé par une fonction de distribution gaussienne de largeur σ . $\varphi_B(k)$ est le déphasage de l'onde sortante, γ/k représente le libre parcours moyen des photoélectrons dans le cristal.

Les principales approximations considérées pour obtenir cette expression sont les suivantes :

- Symétrie sphérique du potentiel de l'atome absorbeur A
- Processus d'absorption avec un seul électron mis en jeu

- Onde sortante considérée comme une onde plane au voisinage de l'atome rétrodiffuseur B
- Désordre faible, où la dispersion des distances inter-atomiques est modélisée par distribution de forme gaussienne

Par la suite, nous ne travailleront que sur la première sphère de coordination (premiers voisins de A). Les paramètres que nous chercherons à déterminer pour caractériser les échantillons et qui interviennent dans les simulations numériques des traitements de données sont :

R_B	distance premiers voisins entre A et B
N_B	nombre de premiers voisins B, ou nombre de première coordinence
σ	écart statistique moyen à la distance R_B

L'obtention de ces paramètres se fait par le calcul théorique du spectre EXAFS à partir de l'expression (II.20). Pour cela, il est nécessaire de connaître l'amplitude de rétrodiffusion et le déphasage pour chaque espèce et chaque sphère considérées. Les valeurs utilisées dans nos ajustements sont des valeurs théoriques déterminées par Mc Kale et al¹⁸ pour les déphasages et par Lee et al¹⁹ pour les amplitudes.

Obtention du signal EXAFS et traitement des données expérimentales

Le coefficient d'absorption $\mu(E)$ mesuré (voir Figure II.11.a) contient non seulement le coefficient d'absorption relatif à la couche K de l'espèce A mais aussi la contribution dite "autres" due aux autres couches électroniques de A et à tous les autres éléments. La contribution "autres" est retranchée du signal mesuré à partir des points expérimentaux mesurés avant le seuil. On a alors $\mu_K(E)$.

La normalisation du signal (voir Figure II.11.b) est obtenue en soustrayant à $\mu_K(E)$ l'absorption gazeuse $\mu_{K,0}(E)$ puis en divisant le résultat par $\mu_{K,0}(E)$:

$$X(E) = \frac{\mu_K(E) - \mu_{K,0}(E)}{\mu_{K,0}(E)} \quad (\text{II.21})$$

Après le seuil ($E > E_K$), l'absorption gazeuse présente une variation monotone ; dans nos traitements expérimentaux, $\mu_{K,0}(E)$ (qui par définition est la valeur moyenne de $\mu_K(E)$) est estimée à partir de $\mu_K(E)$ expérimental par une fonction moyenne sous la forme d'un polynôme de degré 5.

La transformée de Fourier du spectre $X(k)$ permet d'obtenir une fonction de distribution radiale $X(r)$ en fonction de la distance à l'atome A (voir Figure II.11.c). Remarquons que cette transformée est calculée après avoir éliminé la partie du spectre $X(E)$ où le signal devient faible et bruité (hautes énergies) et celle à basse énergie où la formulation EXAFS de la

relation (II.20) n'est plus valable pour traiter le signal. Cette élimination se fait en multipliant le spectre expérimental par une fenêtre. Nous avons toujours utilisé une fenêtre de type Hanning¹⁷, les coupures se faisant sur des noeuds du spectre. Le spectre EXAFS étant caractéristique de toutes les couches (ou sphère) entourant l'atome central, la fonction de distribution présente plusieurs pics centrés sur des positions voisines des distances interatomiques, chaque pic (ou parfois deux pics proches) correspondant à une couche d'atomes.

Le spectre EXAFS caractéristique d'une sphère donnée s'obtient en calculant la transformée de Fourier inverse du pic de la fonction de distribution radiale représentatif de cette sphère (voir Figure II.11.d). Nous avons toujours travaillé sur la première sphère de coordination, c'est à dire sur le pic se situant à $r \approx 2,5 \text{ \AA}$.

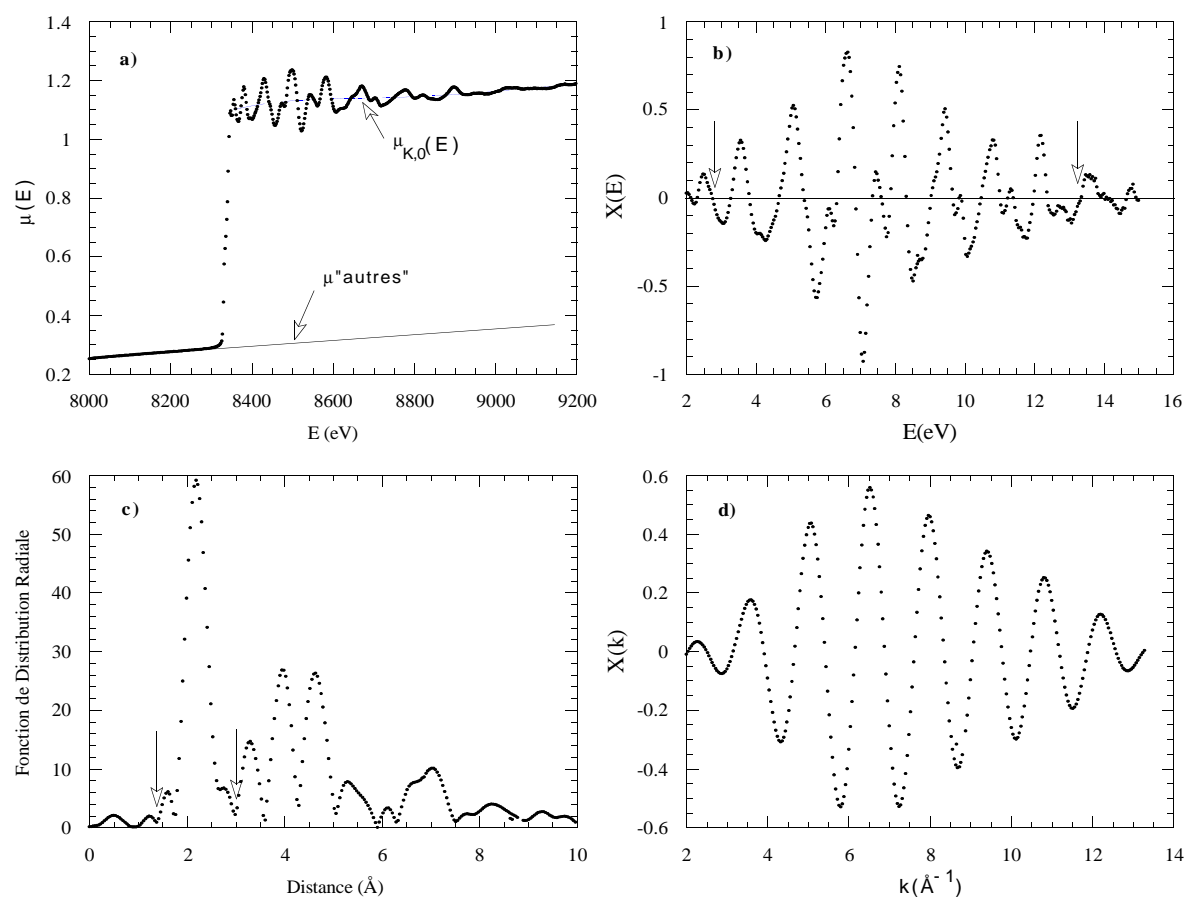


Figure II.11 : Traitement des mesures par CE-EXAFS d'un échantillon de nickel pur massif à 80 K : **a)** Spectre brut ; **b)** Spectre CE-EXAFS caractéristique de toutes les couches, calculé selon la relation (II.21) ; **c)** Transformée de Fourier du spectre b) ; **d)** Spectre CE-EXAFS caractéristique de la première sphère de coordination (transformée de Fourier inverse sur le pic premiers voisins du spectre c).

La détermination de la valeur des paramètres structuraux de l'échantillon se fait par simulation du spectre EXAFS expérimental caractéristique d'une sphère de coordination donnée. En pratique, le ou les (dans le cas où plusieurs couches atomiques constituent la sphère de première coordination) paramètres R_B permettent d'ajuster la position des noeuds, σ et N_B permettent d'ajuster l'intensité du signal. La position des noeuds aux faibles valeurs de k est également sensible à un paramètre supplémentaire ΔE_0 : E_0 est l'énergie d'origine du phénomène d'absorption K ; sa valeur est relevée expérimentalement au premier point

d'inflexion du seuil d'absorption ; la courbe expérimentale doit pouvoir être translatée en énergie d'une quantité ΔE_0 pour être comparée au spectre calculé à partir de la relation (II.20).

Application aux systèmes nickel et titane

La construction des mailles (voir Figure II.12 et Figure II.13) de nickel et de titane à partir des valeurs théoriques de leurs paramètres cristallins permet de déterminer les valeurs théoriques des paramètres structuraux N_B et R_B accessibles par EXAFS. Ces valeurs constitueront l'une des références pour nos échantillons, elles sont indiquées dans le Tableau II.1.

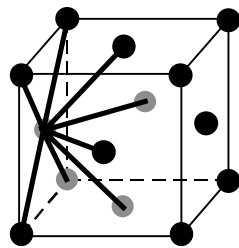


Figure II.12 : Construction de la maille fcc (Ni, $a=3,524\text{\AA}$) et indication (en gras) de la distance entre plus proches voisins : $R_{Ni} = a \frac{\sqrt{2}}{2} = 2,49\text{\AA}$.

Le nombre d'atomes à la distance R_{Ni} est $N_{Ni}=12$ (4 sur la face, 4 dans le cube de droite et 4 dans le cube non représenté de gauche).

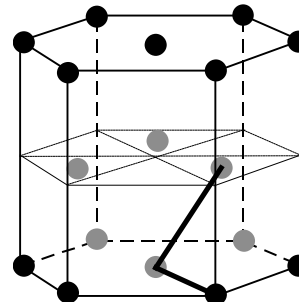


Figure II.13 : Construction de la maille hcp (Ti, $a=2,95\text{\AA}$, $c=4,68\text{\AA}$) et indication (en gras) des deux distances entre plus proches voisins :

$$R_{Ti1} = \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}} = 2,89\text{\AA} \text{ et } R_{Ti2} = a = 2,95\text{\AA}.$$

Le nombre d'atomes à la distance R_{Ti1} est $N_{Ti1}=6$ (3 à la cote 1/2 et 3 à la cote -1/2), le nombre d'atomes à la distance R_{Ti2} est $N_{Ti2}=6$.

	N_B	R_B (\AA)
Ni	12	2,492
Ti	6	2,89
	6	2,95

Tableau II.1 : Valeurs des paramètres structuraux théoriques du nickel et du titane massifs.

L'autre référence est donnée par les valeurs déterminées expérimentalement à partir des spectres mesurés du nickel pur massif et du titane pur massif (voir Figure II.14 et Figure II.15). Les valeurs de R_B et N_B ainsi obtenues sont proches des valeurs théoriques. Les simulations conduisent également à la détermination des paramètres $\underline{\sigma}$ représentant le désordre statistique. Pour chacun de ces signaux les valeurs trouvées constituent des références correspondant à des matériaux constitués par des polycristaux de dimensions très supérieures à la maille du réseau (de l'ordre de 10^4\AA de diamètre). Les cristaux de nos échantillons seront de bien plus petite taille (de l'ordre de 50 à 100\AA de diamètre) ce qui aura pour effet d'augmenter les valeurs des paramètres $\underline{\sigma}$ et de diminuer N par rapport aux valeurs de base déterminées ici. Les spectres EXAFS théoriques permettant la simulation des spectres expérimentaux ont été calculés en utilisant les valeurs de l'amplitude et du déphasage

mentionnés ci-dessus ; on voit qu'elles permettent une bonne simulation des spectres expérimentaux.

Remarquons que les ajustement numériques sont souvent de moins bonne qualité aux valeurs extrêmes du vecteur de diffusion k . Ceci est dû aux différentes coupures effectuées durant le traitement des spectres expérimentaux.

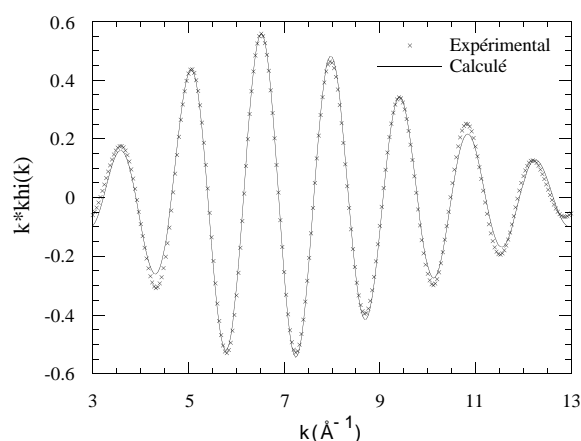


Figure II.14 : Spectres EXAFS expérimental (à 80 K) et calculé du nickel pur massif. Les paramètres de simulation sont indiqués dans le Tableau II.2.

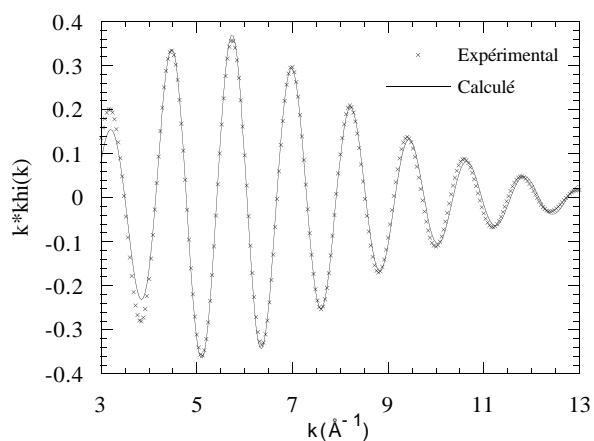


Figure II.15 : Spectres EXAFS expérimental (à 80 K) et calculé du titane pur massif. Les paramètres de simulation sont indiqués dans le Tableau II.2

	N_B	R_B (Å)	σ
Ni	12	2,475	0,068
Ti	5,89	2,883	0,072
	5,89	2,935	0,072

Tableau II.2 : Valeurs des paramètres structuraux déterminés expérimentalement sur le nickel et le titane pur massifs.

II.4.Conclusion

La réflectivité de neutrons à elle-seule ne permet pas d'obtenir toutes les informations nécessaires pour caractériser les miroirs de neutrons. En particulier les paramètres microstructuraux, souvent liés aux qualités optiques des miroirs, ne sont pas accessibles par cette technique. D'autre part, le traitement des mesures de réflectivité de neutrons par simulations numériques devient complexe quand le nombre de paramètres est important. Ces paramètres peuvent être accessibles par d'autres techniques de mesures.

Pour ces deux raisons, des techniques expérimentales autres que la réflectivité de neutrons ont été utilisées pour les deux études suivantes :

- effet du carbone dans les couches réfléchissantes $Ni_{1-x}C_x$ (voir Chapitre III)

- effet des irradiations sur les miroirs pour neutrons (voir Chapitre IV).

Les différents échantillons, qu'ils soient bruts de dépôt, recuits, irradiés ou que leur composition en carbone varie dans les couches $Ni_{1-x}C_x$, ont été caractérisés avec plusieurs des techniques expérimentales décrites dans ce chapitre. Les résultats obtenus ont été considérés de deux façons distinctes :

- Dans un premier temps, et dans le cas des échantillons bruts de dépôt, la complémentarité des différents résultats permet de les synthétiser afin de définir un état de référence des échantillons.
- Ensuite, et pour les échantillons ayant subis des traitements (recuit, irradiation) ou dont la composition en carbone varie dans les couches $Ni_{1-x}C_x$, nous avons déterminé l'évolution des paramètres donnés par chaque technique par rapport à cet état de référence.

Références du Chapitre II

- ¹ . B. Ballot, A. Menelle, F. Samuel, K. Al Usta, B. Farnoux, *Physica B*, **198**, pp.213-216, 1994
- ² . B. Farnoux, Neutron Scattering in the 'nineties, Conf. Proc. IAEA in Jülich, 14-18 janvier 1985, pp.205-209, Vienne, 1985
- ³ . X.D. Sun, Thèse de l'Université Paris Sud, Orsay, 1988.
- ⁴ . A. Menelle, International Workshop on Neutron Research and Applications, 24-26 March 1994, Budapest, Hungary
- ⁵ . C. Fermon, International Conference on Neutron Scattering 94, Sendai, Japan, October 11-14, 1994
- ⁶ . J. Penfold, R.K. Thomas, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, pp.1369-1412, 1990
- ⁷ . J. Penfold, R.C. Ward, W.G. Williams, *J. Phys. E. : Sci. Instrum.*, **20**, p.1411, 1987
- ⁸ . P. Boni, I.S. Anderson, P. Buffat, O. Elsenhans, H.P. Friedli, H. Grimmer, R. Hauert, K. Leifer, J. Penfold, J. Shöchtig, Proceedings of the Twelfth Meeting of the International Collaboration on Advanced Neutron Sources, ICANS-XII, Rutherford Appleton Lab. Report Number 94-025 Vol. **1**, I-347, Abingdon, May 24-28 1993, 1994
- ⁹ . T.P. Russel, *Mat. Sc. Rep.* **5**, pp.171-271, 1990
- ¹⁰ . M. Brunel, S. Enzo, M. Jergel, S. Luby, E. Majkova, I. Vavra, *J. Mater. Res.*, **8**, 10, pp.2600-2607, 1993
- ¹¹ . E.F. Bertaut, *Acta Cryst.*, **3**, pp.14-18, 1950
- ¹² . C.H. MacGillavry, G.D. Rieck, *Int. Tables for X-ray Cryst.*, **3** (Phys. and Chem. tables), The Kynoch Press, Birmingham, England, p. 318, 1968
- ¹³ . H. Bernas, J. Chaumont, E. Cottureau, R. Meunier, A. Traverse, C. Clerc, O. Kaitosov, F. Lalu, D. Le Du, G. Moroy, M. Salome, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **B62**, (3), pp.416-20, 1992
- ¹⁴ . M.E. Kordesch, R.W. Hoffman, *Phys. Rev. B* **29**, 1, pp.491-492, 1984
- ¹⁵ . T. Girardeau, J. Mimault, M. Jaouen, P. Chartier, G. Tourillon, *Phys. Rev. B* **46**, 11, pp.7144-7152, 1992
- ¹⁶ . J. Mimault, J.J. Faix, T. Girardeau, M. Jaouen, G. Tourillon, *Meas. Sci. Technol.*, **5**, pp.482-489, 1994
- ¹⁷ . P. Chartier, Thèse de 3ème cycle de l'Université de Poitiers, 1990
- ¹⁸ . A.G. Mc Kale, G.S. Knapp, S.K. Chan, *Phys. Rev. B* **33**, p.841, 1986
- ¹⁹ . P.A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev. B* **15**, p.2862, 1977

CHAPITRE

III.

ETUDE DES MATERIAUX REFLECTEURS : $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$

III. ETUDE DES MATERIAUX REFLECTEURS : Ni_{1-x}C_x ET Ni_{1-x}N_x	77
III.1. Introduction	79
III.2. Echantillons	80
III.2.1. Choix des matériaux	80
III.2.2. Calcul des densités de longueurs de diffusion cohérente théoriques sur les matériaux massifs	80
III.2.3. Description des échantillons, fabrication	82
III.3. Mesures	83
III.3.1. Réflectivité de rayons X	83
III.3.2. Réflectivité de neutrons	85
III.3.2.1. Mesures et résultats	85
III.3.2.2. Mesures complémentaires en neutrons polarisés et sous champ pour les échantillons aimantés	88
III.3.3. Diffraction de rayons X	91
III.3.4. RBS	92
III.3.5. EXAFS	92
III.4. Discussion	97
III.4.1. Définition de l'état de référence : le nickel pur en couche mince	97
III.4.2. Effet de l'addition de carbone	98
III.4.2.1. Structure	98
III.4.2.2. Texture	98
III.4.2.3. Densité de longueur de diffusion cohérente	98
III.4.3. Effet de l'addition d'azote	100
III.5. Conclusion	100

ETUDE DES MATERIAUX REFLECTEURS : $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$

III.1.Introduction

Les supermiroirs sont utilisés dans les guides de neutrons parce qu'ils présentent un très bon pouvoir réflecteur : leur plateau de réflexion est prolongé artificiellement. Le principe (voir aussi chapitre I) consiste à créer des pics d'intensité très proches les uns des autres, juste après la coupure. Ces pics sont dus à des interférences constructives sur un empilement multicouche à deux matériaux, l'un réflecteur (faible indice de réfraction) et l'autre espaceur (fort indice de réfraction). L'épaisseur de chaque couche est calculée de façon à obtenir la juxtaposition des pics. D'autre part, la valeur de réflectivité sur les pics, qui doit être la plus proche de 1, est fonction du contraste d'indice entre les deux matériaux. Plus les indices sont contrastés, plus les pics sont intenses. Les matériaux choisis ici sont le nickel (réflecteur) et le titane (espaceur) en raison du fort contraste d'indices qu'ils présentent naturellement. Nous voulons toutefois augmenter encore ce contraste en augmentant le pouvoir réflecteur du nickel.¹ Pour cela, nous cherchons à former une phase à base nickel avec des éléments présentant eux aussi un fort pouvoir réflecteur de neutrons : il s'agit ici de composés du nickel avec du carbone ou de l'azote. Notre but est de microcristalliser ces composés (former des petits grains) et de les employer dans les supermiroirs en remplacement du nickel. L'addition de carbone dans le nickel permet de diminuer les rugosités d'interfaces².

Des échantillons en couches minces de nickel pur, de nickel-carbone et de nickel-azote ont été fabriqués par pulvérisation cathodique. Ils ont été mesurés par réflectivité de neutrons afin de déterminer l'indice des nouveaux matériaux réflecteurs et d'apprécier si ces matériaux montrent une augmentation de l'angle de réflexion totale. Des mesures complémentaires de réflectivité X ont été faites de façon à augmenter la précision sur les paramètres d'ajustement des courbes de réflectivité de neutrons. Des mesures de RBS ont été réalisées afin de déterminer la quantité d'élément carbone ou azote ajouté dans le nickel, des mesures de diffraction X et d'EXAFS ont permis de déterminer la structure cristalline des échantillons ainsi que leur texture.

Dans ce chapitre, les résultats des mesures expérimentales sont tout d'abord exposés. Les valeurs des indices sont discutées et mises en relation avec la structure de la matière. Le rôle du carbone et de l'azote dans le nickel est ensuite mis en évidence. La conclusion examine l'avantage de ces matériaux dans les multicouches pour supermiroirs par rapport au nickel pur.

III.2.Echantillons

III.2.1. Choix des matériaux

Comme on l'a vu au chapitre I, les matériaux ayant un indice de réfraction inférieur à 1 réfléchissent totalement un faisceau de neutrons tant que l'angle entre la surface du matériau et le faisceau lui-même est inférieur à l'angle critique de réflexion totale $\theta_c = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda = \alpha \lambda$ (voir chapitre I). Un matériau sera d'autant meilleur réflecteur que θ_c sera élevé et donc que son Nb sera élevé. Le nickel a été choisi parce qu'il est, parmi tous les éléments naturels, le meilleur réflecteur ($Nb_{(Ni \text{ massif})} = 9,4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $\alpha_{(Ni^{nat})} = 1,73 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$). Parmi les isotopes du nickel, le ^{58}Ni est celui ayant le b le plus élevé ($Nb_{(^{58}\text{Ni})} = 13,1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, $\alpha_{(^{58}\text{Ni})} = 1,2 \alpha_{(Ni^{nat})}$). Il a donc rapidement remplacé le nickel naturel dans la fabrication des miroirs pour neutrons réalisés avec une couche épaisse de matériau réflecteur. Les supermiroirs $^{nat}\text{Ni}/\text{Ti}$ ont permis d'augmenter considérablement la valeur de l'angle critique : un supermiroir dit $2\theta_c$ est tel que $\alpha_{SM} = 2\alpha_{(Ni^{nat})}$, soit un Nb équivalent de $37,6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Pour une question de coût, le nickel utilisé dans les supermiroirs est du nickel naturel et non du nickel 58. On cherche cependant, pour optimiser le pouvoir réflecteur des supermiroirs, à utiliser le meilleur réflecteur possible. Pour cela, il est proposé de créer un alliage de nickel de haute densité (N élevé) avec un élément ayant un b suffisamment élevé, de telle sorte que le Nb de ce matériau soit plus élevé que celui du nickel naturel : on aura ainsi augmenté la densité optique du matériau réflecteur.

Créer un alliage de nickel de haute densité atomique avec un élément de longueur de diffusion élevée est un moyen d'augmenter la densité de longueur de diffusion cohérente Nb des couches contenant le nickel. Pour cela, deux éléments d'addition sont proposés : le carbone et l'azote. En effet, ils forment, avec le nickel, des composés de densité N plus élevée que le nickel pur (sous forme massive), et ont tous les deux des longueurs de diffusion cohérente b élevées. La densité de longueur de diffusion cohérente de ces composés est donc supérieure à celle du nickel pur. Notre premier choix s'est porté sur le carbone. En effet, les travaux précédents³ ont justifié son utilisation comme élément d'addition parce qu'en amorphisant le nickel, il réduit la rugosité aux interfaces Ni-Ti (réf. ²), mais aussi parce qu'il présente des propriétés de barrière antidiffusion aux mêmes interfaces.

III.2.2. Calcul des densités de longueurs de diffusion cohérente théoriques sur les matériaux massifs

Les diagrammes de phases⁴ nickel-carbone et nickel-azote montrent l'existence de seulement deux composés stoechiométriques qui sont : Ni_3C et Ni_3N . La structure cristallographique de ces deux composés est hexagonale compacte, les atomes de nickel étant sur les sites hexagonaux et les atomes de carbone ou d'azote dans les cavités tétraédriques formées par le nickel (mais toutes les cavités ne sont pas occupées). Le nombre d'atomes de nickel par cellule élémentaire hexagonale (en gras sur la Figure III.1) est 2, soit un nombre total d'atomes par

cellule de 2,67. Le volume de cette maille élémentaire est $\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$, d'où une densité de $2,67 \times \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c\right)^{-1}$. Le Tableau III.1 donne les paramètres de maille⁴ ainsi que la densité du nickel et des composés Ni_3C et Ni_3N massifs. La densité des composés est donc plus élevée que celle du nickel pur.

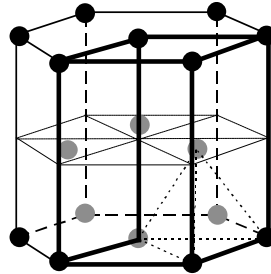


Figure III.1 : Maille hexagonale Ni_3C (ou Ni_3N), position des atomes de nickel, des cavités et des atomes de carbone (ou d'azote).

La longueur de diffusion cohérente équivalente d'un matériau $\text{A}_\alpha\text{B}_\beta$ composé de α atomes de A et β atomes de B est donnée par :

$$b = \frac{\alpha b_A + \beta b_B}{\alpha + \beta} \quad (\text{III.1})$$

où b_A et b_B sont les longueurs de diffusion cohérente des éléments A et B séparément. Remarquons que les longueurs de diffusion cohérente du carbone et de l'azote sont inférieures à celle du nickel :

$$\begin{aligned} \text{Ni} : & 1,03 \times 10^{-12} \text{cm} \\ \text{C} : & 0,65 \times 10^{-12} \text{cm} \\ \text{N} : & 0,94 \times 10^{-12} \text{cm} \end{aligned}$$

Par conséquent, tout matériau $\text{Ni}_\alpha\text{C}_\beta$ ou $\text{Ni}_\alpha\text{N}_\beta$ aura une longueur b inférieure à celle du nickel pur.

La dernière relation permet de calculer les longueurs de diffusion cohérente des composés Ni_3C et Ni_3N (voir Tableau III.1). On voit que ces densités de longueur de diffusion sont plus élevées que celle du nickel pur. Notons que les valeurs indiquées dans ce tableau ont été calculées pour les matériaux massifs, alors que les échantillons étudiés ici sont des couches minces. La densité d'un matériau déposé par pulvérisation cathodique étant plus faible que celle du même matériau massif, nous ferons l'hypothèse que le gain relatif sur le Nb obtenu en passant du nickel pur massif au Ni_3X (X=C ou N) massif est le même que le gain relatif obtenu en passant du nickel pur en couche mince au Ni_3X en couche mince. Les résultats du Tableau III.1 montrent alors clairement qu'il est préférable d'utiliser les composés Ni_3C ou Ni_3N à la place du nickel comme matériau réflecteur. Le but est donc de microcristalliser (petits grains) les phases Ni_3C ou Ni_3N de façon à augmenter le Nb sans augmenter les rugosités d'interfaces.

Tous les échantillons ont été déposés par pulvérisation cathodique. L'appareil utilisé pour fabriquer les échantillons n'est pas équipé pour contrôler la quantité de carbone ou d'azote

ajoutée au nickel. Les matériaux formés seront donc appelés $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$. Bien que l'on ne puisse pas déterminer la proportion x de carbone ajouté dans le nickel, il est possible de la faire varier (le paragraphe suivant (description des échantillons) indique comment nous avons procédé). Nous avons fait varier cette proportion afin de déterminer l'influence de la quantité d'élément ajoutée sur le Nb du matériau.

Matériau	Ni	Ni_3C	Ni_3N
Structure	cfc	hcp	hcp
Paramètre de maille (Å)	a=3,52	a=2,65 ; c=4,3	a=2,67 ; c=4,3
Densité N (at/cm ³)	9,13x10 ²²	10,2x10 ²²	10,06x10 ²²
Longueur de diffusion cohérente b (10 ⁻¹² cm)	1,03	0,935	1,0065
Nb (10 ⁻⁶ Å ⁻²)	9,4	9,5	10,1

Tableau III.1 : Valeurs théoriques des densités de longueur de diffusion cohérente de Ni, Ni_3C et Ni_3N massifs. Les valeurs des longueurs de diffusion cohérente du nickel, du carbone et de l'azote sont respectivement⁵ : 1,03x10⁻¹²cm, 0,65 x10⁻¹²cm et 0,936 x10⁻¹²cm.

III.2.3. Description des échantillons, fabrication

En remplaçant le nickel par un composé $Ni_{1-x}X_x$ (X=C ou N) dans les multicouches métalliques Ni/Ti pour réflecteurs de neutrons, nous visons à améliorer la qualité des miroirs en augmentant le contraste d'indice entre les deux matériaux. Nous souhaitons ici mesurer de façon précise la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente des matériaux $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$. Nous avons pour cela étudié des échantillons ne comportant qu'une couche de $Ni_{1-x}X_x$ parce qu'ils sont plus simples que les échantillons multicouches : en réduisant le nombre de couches et d'interfaces, on réduit aussi le nombre de paramètres de simulation des courbes de réflectivité de neutrons et on augmente donc la précision du résultat numérique (valeur du Nb). Les échantillons $Ni_{1-x}C_x$ ont été préparés par pulvérisation cathodique magnétron RF⁶ sur le bâti du Laboratoire d'Optique Electromagnétique (LOE) de la faculté de Marseille par B. Vidal et Z. Jiang.⁷ Des bandes de carbone graphite collées sur la cathode de nickel permettent de copulvériser le carbone et le nickel. Quatre proportions différentes seront étudiées dans ce chapitre : la proportion x_0 est faite de nickel pur (aucune bande n'est collée sur la cathode), la proportion $x_{1/2}$ est obtenue à partir de 2 bandes de 1/2cm de largeur collées sur la cathode, la proportion x_1 en collant deux bandes de 1cm et la proportion x_2 en collant 3 bandes de 2cm sur la cathode de nickel. La longueur des bandes couvre la longueur de la cathode.

Les échantillons $Ni_{1-x}N_x$ ont été obtenus en pulvérisant le nickel sous atmosphère d'azote. L'un des échantillons (sam229) a été fabriqué dans le même bâti que les échantillons $Ni_{1-x}C_x$, l'autre a été fabriqué au Laboratoire de Métallurgie Physique de la faculté de Poitiers.

Les différents échantillons étudiés sont décrits dans le Tableau III.2.

Matériau	Noms des échantillons	Proportion de carbone	Substrat	Épaisseur approximative(Å)
Ni (x_0)	sam204	x_0	Silicium	700
$Ni_{1-x_{1/2}}C_{x_{1/2}}$	sam216	$x_{1/2}$	Silicium	700
$Ni_{1-x_1}C_{x_1}$	sam213.2	x_1	Silicium	700
$Ni_{1-x_1}C_{x_1}$	sam146	x_1	Verre flotté	300
$Ni_{1-x_1}C_{x_1}$	sam145	x_1	Verre flotté	600
$Ni_{1-x_2}C_{x_2}$	sam142	x_2	Verre flotté	300
$Ni_{1-x_2}C_{x_2}$	sam143	x_2	Verre flotté	600
$Ni_{1-x}N_x$	poil		Quartz	5000
$Ni_{1-x}N_x$	sam229		Verre flotté	800

Tableau III.2 : Liste des échantillons $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$ pour l'étude du Nb des matériaux réflecteurs.

III.3. Mesures

Le but de cette étude est de déterminer la valeur des densités de longueur de diffusion cohérente des deux matériaux $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$, ainsi que la variation de cette densité en fonction de la proportion x pour les échantillons $Ni_{1-x}C_x$. Pour cela, les échantillons ont été caractérisés par réflectivité de neutrons. L'exploitation des résultats de réflectivité de neutrons se fait par simulation numérique (voir chapitre I). Afin de réduire le nombre de paramètres des simulations, des mesures de réflectivité de rayons X ont été faites. Elles permettent d'obtenir l'épaisseur de la couche déposée avec une plus grande précision que les mesures par réflectivité de neutrons car elles sont faites sur une plus grande gamme de q . Des mesures de diffraction X et d'EXAFS ont également été menées sur certains des échantillons afin d'avoir plus d'informations sur l'état cristallin des couches.

III.3.1. Réflectivité de rayons X

Tous les échantillons $Ni_{1-x}C_x$ ont été caractérisés par réflectivité de rayons X sur l'appareillage de l'entreprise Cilas à Orléans. Le traitement des données expérimentales (voir chapitre II) a permis de déterminer les épaisseurs des couches minces déposées. Les résultats numériques sont présentés dans le Tableau III.3. La courbe expérimentale de l'échantillon sam143 est présentée à titre d'exemple sur la Figure III.2. La régression linéaire m^2 en fonction de $\sin^2 \theta_m$ correspondante est présentée en Figure III.3. L'échantillon $Ni_{1-x}N_x$ poil a été mesuré par réflectivité X. Son épaisseur est telle ($\sim 5000\text{Å}$) que les franges de Kiessig ne sont pas résolues. La détermination de l'épaisseur de cet échantillon est donc impossible par réflectivité de rayons X ou de neutrons.

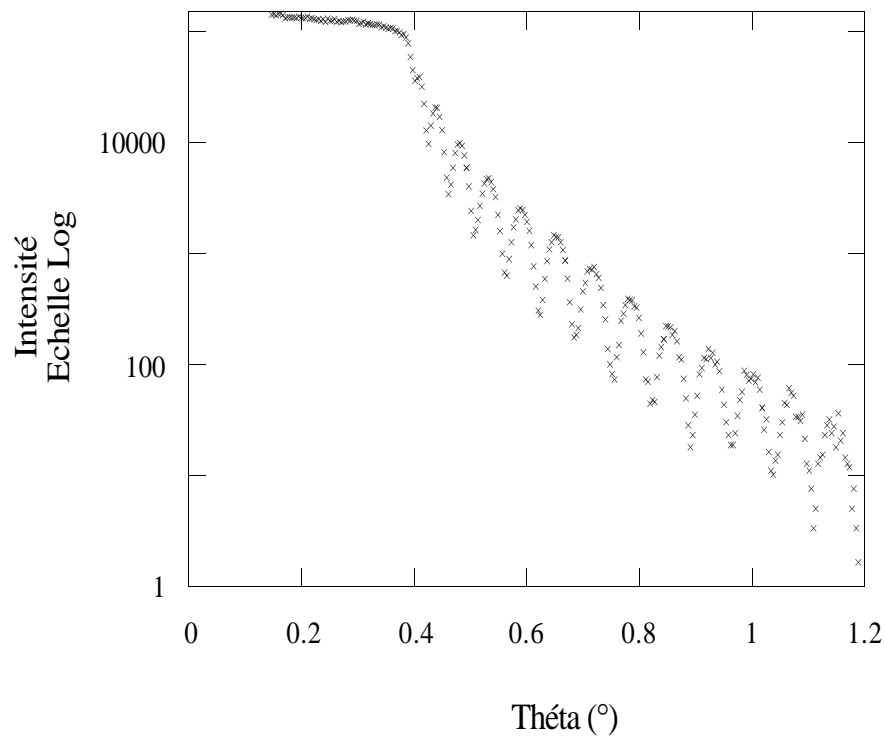


Figure III.2 : Courbe expérimentale de la réflectivité de rayons X en fonction de l'angle incident pour l'échantillon sam143, $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ déposé sur verre flotté. La longueur d'onde incidente est $\lambda=1,542\text{\AA}$.

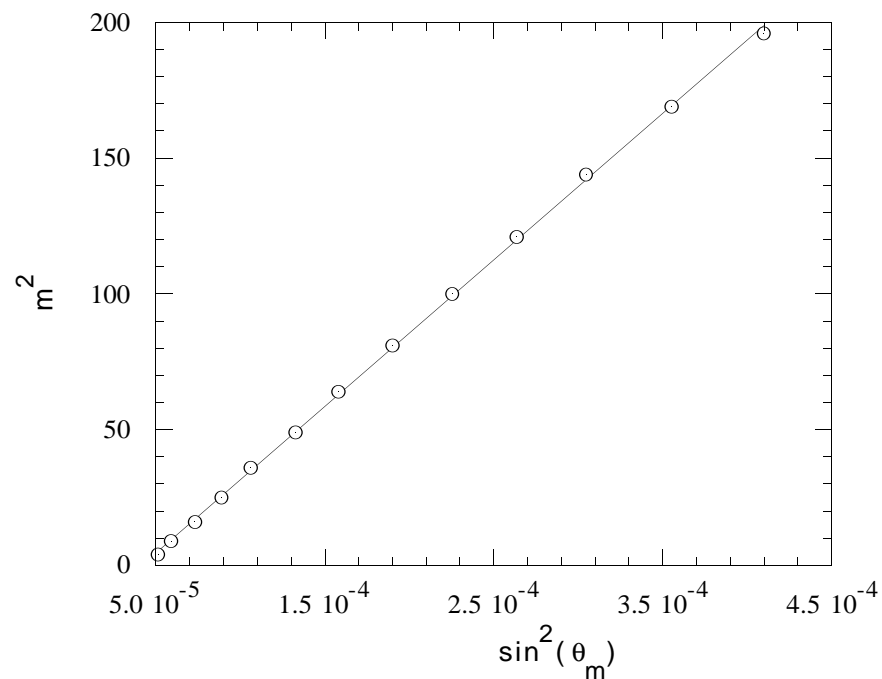


Figure III.3 : Tracé de la régression linéaire m^2 en fonction de $\sin^2\theta_m$ pour l'échantillon sam143 à partir de la courbe expérimentale de la Figure III.2. Les résultats de la régression linéaire sont : $m^2=5,395 \times 10^5 \times \sin^2\theta_m - 22,316$, coefficient de corrélation : 0,99979, $D=566\text{\AA}$ et $\theta_c=6,4\text{mrad}$; l'ordre de la première frange de Kiessig est $m_1=2$.

III.3.2. Réflectivité de neutrons

III.3.2.1. Mesures et résultats

Les mesures de réflectivité de neutrons ont été faites sur deux réflectomètres, permettant ainsi des mesures sur une large gamme de q . Les mesures de $q=0,003$ à $q=0,05 \text{ \AA}^{-1}$ ont été faites sur le réflectomètre EROS du Laboratoire Léon Brillouin-Saclay. Celles de $q=0,03$ à $q=0,1 \text{ \AA}^{-1}$ ont été faites sur le réflectomètre CRISP du Rutherford Appleton Laboratory-ISIS facility-Didcot-Angleterre. Les courbes expérimentales ont été traitées par simulation numérique (voir chapitre I).

Les courbes expérimentales des échantillons sam143 ($\text{Ni}_{1-x}\text{C}_{x2}$) et sam229 ($\text{Ni}_{1-x}\text{N}_x$) et leurs simulations sont présentées sur la Figure III.4 à titre d'exemple.

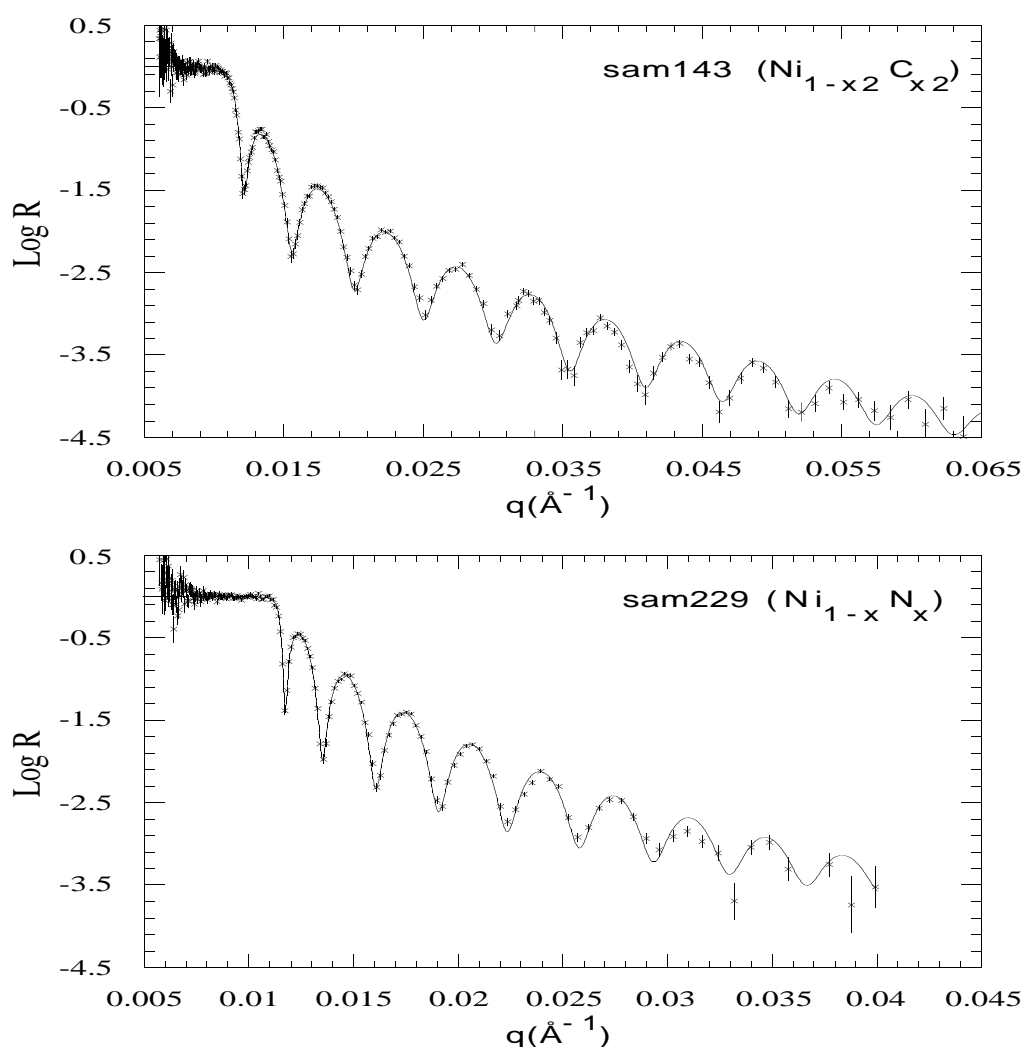


Figure III.4 : Mesures par réflectivité de neutrons des échantillons sam143 ($\text{Ni}_{1-x}\text{C}_{x2}$) et sam229 ($\text{Ni}_{1-x}\text{N}_x$). Courbes expérimentales (croix) et calculées (trait continu). Les paramètres de simulations sont : pour sam143 : $D=557\text{ \AA}$, $\sigma_0=10\text{ \AA}$, $\sigma_1=0\text{ \AA}$, $N_b=9,15 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$; pour sam229 : $D=810\text{ \AA}$, $\sigma_0=17\text{ \AA}$, $\sigma_1=0\text{ \AA}$, $N_b=9,75 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

Trois des échantillons mesurés présentent des courbes de réflectivité de neutrons qui ne peuvent être simulées par le modèle général à une couche décrit dans le chapitre I. Il s'agit des échantillons sam204, sam216 et sam213.2. Un bon ajustement de leurs courbes (voir Figure III.5) peut s'obtenir en calculant deux courbes par le modèle général à une couche, chacune avec un Nb différent, puis en prenant la moyenne des intensités de ces deux courbes.

Des mesures de réflectivité de neutrons polarisés sur ces échantillons ont montré qu'ils sont aimantés et que leur réponse particulière en réflectivité de neutrons non polarisés provient de cette aimantation. On rappelle qu'un "échantillon aimanté" est constitué d'un matériau magnétique dont les domaines sont orientés dans une direction donnée. L'origine de l'aimantation de nos échantillons a été décrite dans le chapitre I. Le paragraphe suivant reprend les mesures et les résultats sur ces échantillons.

Les échantillons en simple couche dont il est question dans ce chapitre III ne sont pas les seuls à être aimantés. Certains de nos échantillons multicouches le sont également.

D'autre part, nous avons vu, dans la littérature⁸, la présentation d'une mesure de réflectivité sur un tel échantillon, et ce, bien que les auteurs n'aient pas déterminé qu'il s'agissait d'un échantillon aimanté. Il s'agit d'un échantillon de nickel pur déposé par pulvérisation cathodique sur verre flotté. Le texte ne mentionne pas l'aimantation de l'échantillon, mais l'impossibilité d'ajuster numériquement la courbe expérimentale de réflectivité de neutrons avec des modèles classiques. L'aimantation est visible sur la courbe expérimentale qui montre deux caractéristiques de mesures obtenues sur des échantillons aimantés : la double coupure d'une part, et la faible amplitude des premières franges comparée aux franges à grand q d'autre part.

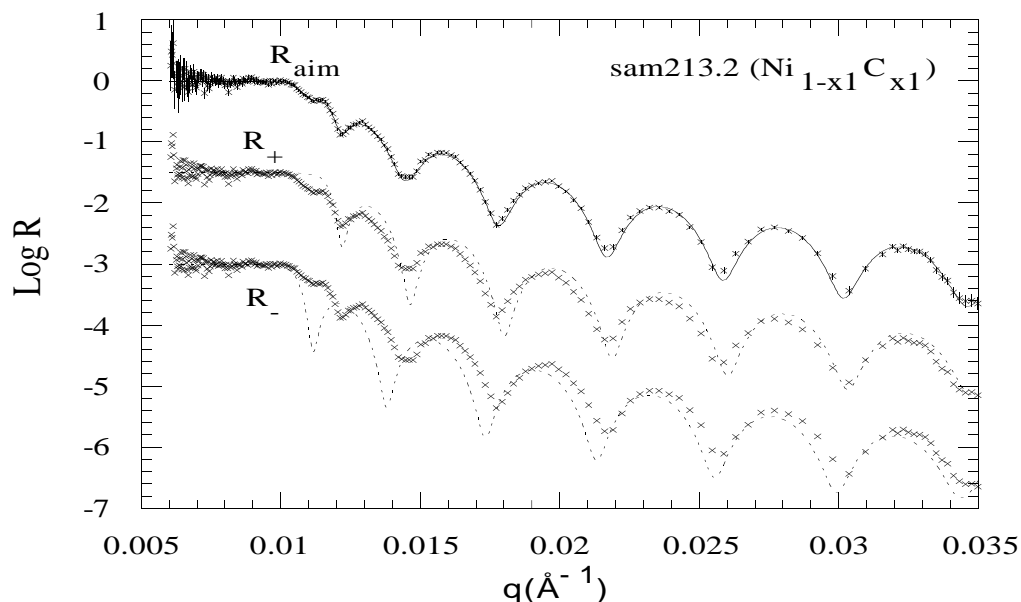


Figure III.5 : Mesure par réflectivité de neutrons de l'échantillon aimanté sam213.2 ($\sim 700\text{\AA}$ de $\text{Ni}_{1-x_1}\text{C}_{x_1}$ sur silicium). La courbe expérimentale (croix) est reprise trois fois ; les courbes sont décalées pour une meilleure lisibilité. L'axe des ordonnées est donné pour la courbe du haut, les deux autres courbes sont décalées de -1,5 et -3 par rapport à l'origine. Les courbes calculées par le modèle à une couche et un Nb sont en pointillés (R_+ et R_-), la courbe en trait continu (R_{aim}) est la moyenne en intensité de R_+ et R_- . Les paramètres de simulation sont : pour R_+ : $D=670\text{\AA}$, $\sigma_0=9\text{\AA}$, $\sigma_1=6,5\text{\AA}$, $\text{Nb}_+=10,0 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$; pour R_- : mêmes paramètres excepté $\text{Nb}_-=8,1 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$.

Les résultats numériques de toutes les simulations sont donnés dans le Tableau III.3. On peut remarquer, dans ce tableau, la très bonne corrélation entre les mesures d'épaisseurs par réflectivité X ou neutrons, ainsi que, sur les courbes, la qualité des ajustements numériques. Ceci montre la validité du traitement de données qui consiste à injecter puis ajuster les résultats des mesures d'épaisseur obtenues par réflectivité X dans les simulations de réflectivité de neutrons.

Matériau	Proportion de carbone	Noms des échantillons	Résultats de la caractérisation par réflectivité de rayons X $D \pm 2 \text{Å} ; \theta_c \pm 0,2 \text{mrad}$	Résultats de la caractérisation par réflectivité de neutrons $D \pm 2 \text{Å} ; Nb \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
Ni	x_0	sam204	$D=729 \text{Å}$ $\theta_c=6,5 \text{mrad}$	Echantillon aimanté $D=722 \text{Å}$ $Nb_- = 7,9 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ $Nb_+ = 10,6 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ $Nb = 9,25 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x_1/2}C_{x_1/2}$	$x_{1/2}$	sam216	$D=699 \text{Å}$ $\theta_c=6,2 \text{mrad}$	Echantillon aimanté $D=685 \text{Å}$ $Nb_- = 7,9 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ $Nb_+ = 10,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ $Nb = 9,15 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x_1}C_{x_1}$	x_1	sam213.2	$D=668 \text{Å}$ $\theta_c=6,8 \text{mrad}$	Echantillon aimanté $D=670 \text{Å}$ $Nb_- = 8,1 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ $Nb_+ = 10 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ $Nb = 9,05 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x_1}C_{x_1}$	x_1	sam146	$D=344 \text{Å}$ $\theta_c=6,9 \text{mrad}$	$D=341 \text{Å}$ $Nb=9,3 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x_1}C_{x_1}$	x_1	sam145	$D=645 \text{Å}$ $\theta_c=6,9 \text{mrad}$	$D=647 \text{Å}$ $Nb=9,25 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x_2}C_{x_2}$	x_2	sam142	$D=299 \text{Å}$ $\theta_c=6,3 \text{mrad}$	$D=302 \text{Å}$ $Nb=9,1 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ + une couche entre le substrat et la couche $Ni_{1-x}C_x$: $d=35 \text{Å}, Nb=2,9 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x_2}C_{x_2}$	x_2	sam143	$D=566 \text{Å}$ $\theta_c=6,4 \text{mrad}$	$D=557 \text{Å}$ $Nb=9,15 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x}N_x$		poi 1	$\theta_c=6,8 \text{mrad}$	$Nb=9,5 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
$Ni_{1-x}N_x$		sam229	non mesuré	$D=810 \text{Å}$ $Nb=9,75 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$

Tableau III.3 : Résultats numériques des mesures en réflectivité de neutrons et de rayons X sur les échantillons de l'étude concernant les matériaux réflecteurs. Remarquons que l'épaisseur de l'échantillon poi1 est trop importante ($\sim 5000 \text{Å}$) pour être déterminée par réflectivité de neutrons ou de rayons X. Lorsque les échantillons sont aimantés, les valeurs obtenues par simulations sont Nb_+ et Nb_- ; Nb est une valeur moyenne calculée : $Nb=1/2(Nb_++Nb_-)$.

III.3.2.2. Mesures complémentaires en neutrons polarisés et sous champ pour les échantillons aimantés

Afin de vérifier que la réponse des échantillons sam204, sam213 et sam213.2 est due à une aimantation, plusieurs types de mesures de réflectivité ont été réalisés : il s'agit de mesures en neutrons polarisés, ainsi que des mesures en neutrons non polarisés avec application d'un champ extérieur sur l'échantillon.

Avant de décrire les mesures, quelques définitions faites au chapitre I sont rappelées ici :

Du fait du caractère magnétique des neutrons (spin non nul), un matériau aimanté présente deux valeurs d'indice de réfraction aux neutrons n_{\pm} . Dans ce cas, la longueur de diffusion cohérente du matériau se décompose en un terme nucléaire (b) et un terme magnétique (b_m).

On définit alors $b_{\pm}=b\pm b_m$ et $n_{\pm}=1-\frac{\chi}{2\pi}Nb_{\pm}$. Nous avons montré au chapitre I qu'une

interaction magnétique entre les neutrons et un matériau aimanté ne peut avoir lieu que si la composante de l'aimantation parallèlement à la surface de l'échantillon est non nulle. Dans ce cas, la réflectivité se décompose en deux termes R_+ et R_- . L'expression de chacune de ces réflectivités est donnée par celle de la réflectivité classique pour le même échantillon dans laquelle le Nb est égal respectivement à Nb_+ et Nb_- : $R_{\pm}=R(Nb_{\pm})$. Dans le cas de mesures faites avec un faisceau incident non polarisé, on mesure la moyenne des deux signaux : $R_{aim}=1/2(R_++R_-)$. C'est une addition des intensités et non des amplitudes, la valeur de R_{aim} est

différente de celle de $R\left(\frac{1}{2}N(b_++b_-)\right)=R(Nb)$. Dans le cas de mesures faites avec un

faisceau incident polarisé, on mesure séparément R_+ et R_- . Les deux courbes se distinguent en particulier par la position des coupures à $\theta_{c+}(Nb_+)$ et $\theta_{c-}(Nb_-)$ respectivement, avec $\theta_{c+}>\theta_{c-}$.

Les différentes mesures réalisées sont les suivantes :

i) Mesure de l'échantillon aimanté sam204 sur le réflectomètre en neutrons polarisés (PADA) du Laboratoire Léon Brillouin. Les deux mesures réalisées sont les mesures ++ et --, ce qui signifie que l'on détecte les neutrons réfléchis ayant un état de spin identique à celui du faisceau incident (voir chapitre I). Ce sont donc les réflectivités R_+ et R_- qui ont été mesurées. Les deux courbes expérimentales R_+ et R_- sont présentées sur la Figure III.6. On remarque sur ces courbes les positions différentes de la coupure qui correspondent chacune à Nb_+ et Nb_- . La courbe R_+ (mesure ++) est ajustée avec $Nb_+=10,6\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$, la courbe R_- (mesure --) avec $Nb_-=7,9\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$. La valeur moyenne calculée est donc $Nb=1/2(Nb_++Nb_-)=9,25\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$. Ces trois valeurs sont très proches des valeurs théoriques du nickel massif ($Nb_+=10,9\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$, $Nb_-=7,9\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ et $Nb=9,4$). La Figure III.6 présente également la courbe de réflectivité en neutrons non polarisés sur le même échantillon. Il a été vu au chapitre I que la réflectivité R_{aim} de neutrons non polarisés d'un échantillon aimanté est la somme (en intensités) $1/2(R_++R_-)$ des réflectivités du même échantillon mesuré en neutrons polarisés. La courbe expérimentale R_{aim} de la Figure III.6 n'a pas été "ajustée" : la courbe calculée $R_{aim,calc}$ est obtenue par la demie somme des courbes calculées R_{+calc} et R_{-calc} ayant permis d'ajuster les mesures faites en neutrons polarisés. On voit que ce calcul permet une très bonne simulation de la courbe expérimentale R_{aim} .

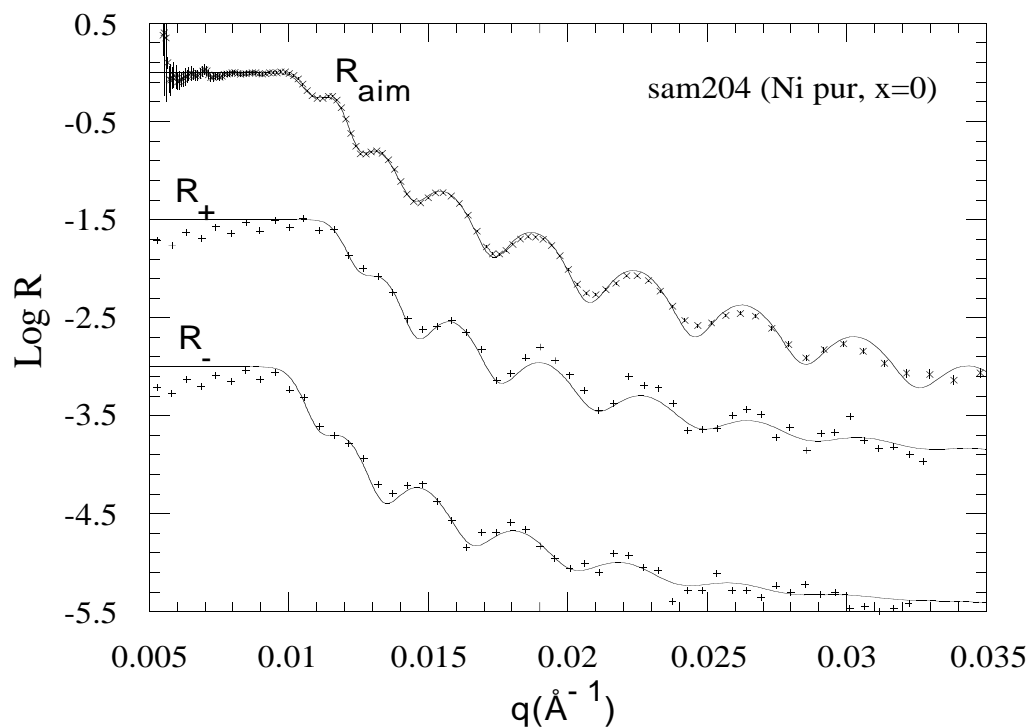


Figure III.6 : Mesures de l'échantillon aimanté sam204 par réflectivité de neutrons : R_+ et R_- : courbes expérimentales (croix) en neutrons polarisés ++ (R_+) et -- (R_-) et leurs ajustements (trait continu). Les paramètres de chaque ajustement sont : pour R_+ : $D=722\text{\AA}$, $Nb=10,6 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$; pour R_- : $D=722\text{\AA}$, $Nb=7,9 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$. R_{aim} : courbe expérimentale (croix) en neutrons non polarisés. La courbe en trait continu est la moyenne des deux ajustements de R_+ et R_- (correction faite de $\delta\theta/\theta$ et du bruit de fond), elle constitue une très bonne simulation de la courbe expérimentale R_{aim} . Pour une meilleure lisibilité, les courbes R_+ et R_- sont décalées respectivement en ordonnées de -1,5 et -3 par rapport à l'origine. L'axe des ordonnées est celui de la courbe R_{aim} .

ii) Des mesures de réflectivité de neutrons polarisés ++ et -- ont été faites sur un échantillon "une couche $Ni_{1-x}C_x$ " non aimanté (sam145) : les deux courbes présentent la même coupure.

iii) La mesure en neutrons non polarisés de l'échantillon sam145, à l'origine non aimanté, placé ici dans un champ de 0,6T parallèle à la surface de l'échantillon montre une double coupure. La courbe est ajustée avec les valeurs suivantes : $Nb_+=10,4 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ et $Nb_-=8,3 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$. Ces valeurs sont plus éloignées des valeurs théoriques du nickel ($Nb_+=10,9 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ et $Nb_-=7,9 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$) que celles de l'échantillon sam204. Il semble que l'intensité du champ appliqué ici ne soit pas suffisante pour orienter tous les moments magnétiques parallèlement à la surface de l'échantillon.

A la suite de la mesure *iii)* précédente, le champ extérieur appliqué à l'échantillon sam145 est retiré. Une nouvelle mesure en neutrons non polarisés est alors réalisée : une seule coupure est observée. L'aimantation créée par le champ extérieur n'est pas permanente.

iii) La mesure en réflectivité de neutrons non polarisés sur l'échantillon aimanté sam204 en présence d'un champ de 0,6T orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon montre une seule coupure (voir Figure III.7, courbe R_{Hperp}). L'ajustement numérique de cette courbe donne un Nb de $9,1 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$, valeur parfaitement en accord avec la valeur moyenne sur les Nb_+ et Nb_- déterminés par l'ajustement de la courbe de la Figure III.6 ($Nb=9,25 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$). On a vu au chapitre I qu'une dépendance magnétique du Nb existe uniquement lorsque

l'aimantation est non nulle dans le plan parallèle à la surface des échantillons. La mesure faite ici montre que cette dépendance n'existe pas alors qu'elle existait sur le même échantillon non soumis à un champ perpendiculaire (mesure classique reportée sur la Figure III.7, courbe R_{aim}). L'intensité du champ appliqué ici est donc suffisante pour réorienter les moments magnétiques parallèlement au champ (perpendiculairement à la surface de l'échantillon), de telle sorte que le faisceau de neutrons ne soit plus sensible à l'aimantation de l'échantillon.

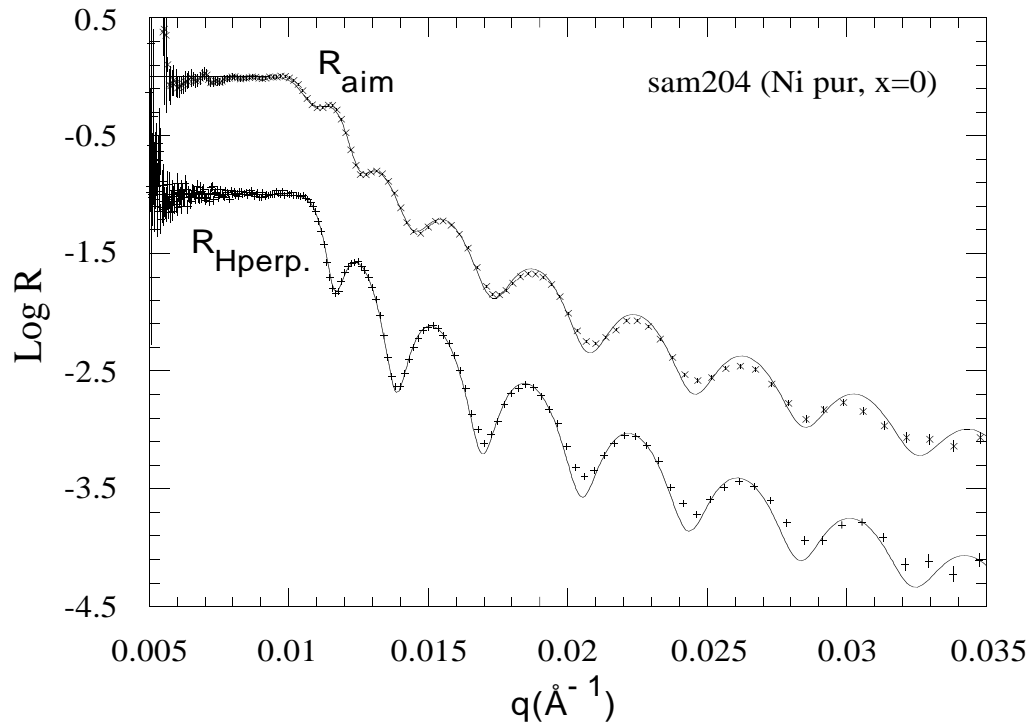


Figure III.7 : Courbes de réflectivité de neutrons non polarisés de l'échantillon sam204. La courbe du bas est décalée de -1 en ordonnée par rapport à l'origine. L'échelle est celle de la courbe du haut. R_{aim} : reprise de la courbe R_{aim} de la Figure III.6 : courbe expérimentale (croix) et calculée (trait continu). Aucun champ n'est appliqué à l'échantillon. La courbe présente les deux coupures et est ajustée avec $Nb_{+}=10,6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $Nb_{-}=7,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$; $R_{\text{Hperp.}}$: l'échantillon est placé dans un champ de 0,6T orienté perpendiculairement à la surface de l'échantillon. La courbe expérimentale (croix) présente une seule coupure, elle est ajustée (trait continu) avec une seule valeur du Nb : $Nb=9,1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Dans les deux cas le paramètre épaisseur vaut $D=722 \text{ \AA}$.

Remarquons que l'allure des courbes expérimentales de chacune des mesures précédentes correspond aux explications données dans le chapitre I dans lesquelles on a successivement considéré la polarisation du faisceau et la valeur de l'aimantation de l'échantillon :

a.1) Faisceau incident polarisé, matériau aimanté parallèlement à la surface : le faisceau réfléchi est polarisé, on mesure séparément R_{+} et R_{-} , les deux courbes présentent une coupure unique à θ_{c+} et θ_{c-} respectivement. C'est le cas de la mesure **i**).

a.2) Faisceau incident polarisé, matériau non aimanté : le faisceau réfléchi est polarisé, les mesures séparées de R_{+} et R_{-} donnent la même réponse égale à $R(Nb)$. La coupure est à la même position pour les deux mesures. C'est le cas de la mesure **ii**).

b.1) Faisceau incident non polarisé, matériau aimanté parallèlement à la surface de l'échantillon : le faisceau est polarisé partiellement, la courbe mesurée présente deux coupures. C'est le cas de la mesure **iii**).

III.3.3. Diffraction de rayons X

Les différents échantillons ont été mesurés par diffraction X sur le diffractomètre θ - 2θ de l'entreprise Cilas-Orléans. La longueur d'onde incidente est $\lambda(k_\alpha\text{Cu})=1,542\text{\AA}$, l'angle incident varie de 15 à 25°. L'un des échantillons a été mesuré entre 5 et 45° ; aucun pic n'est détecté dans les zones 5-15° et 25-45°. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le Tableau III.4.

Tous les échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ ainsi que l'échantillon nickel pur (x_0) montrent le pic $d_{111}(\text{Ni cfc})=2,034\text{\AA}$. Aucun autre pic (en particulier, le pic $d_{011}(\text{Ni}_3\text{C})=2,029\text{\AA}$) n'a été observé. Les dépôts sont donc tels que les plans (111) du nickel cfc sont orientés parallèlement à la surface des échantillons ; ou encore : la direction [111] du nickel cfc est parallèle à l'axe de croissance des couches : les échantillons sont texturés selon la direction [111]. Le paramètre de maille de l'échantillon de nickel pur est $a=3,52\text{\AA}$, le paramètre moyen sur tous les échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ est $a=3,53\text{\AA}$. Ces valeurs sont en parfait accord avec le paramètre théorique du nickel cfc $a_{\text{th}}=3,52\text{\AA}$.

Les surfaces des pics ne peuvent être comparées d'un échantillon à l'autre en raison des différentes tailles d'échantillon et des différentes épaisseurs de dépôt. Cependant, on peut comparer les largeurs à mi-hauteur des pics et en déduire l'ordre de grandeur de la taille des grains dans le sens de croissance des couches en utilisant la formule de Scherrer (voir chapitre

2). Le diamètre moyen des grains est donné par : $d_g = \frac{\lambda}{2 \Delta\theta_{1/2h}(\text{rad}) \cos \theta_B}$ où λ est la

longueur d'onde incidente, $\Delta\theta_{1/2h}$ et θ_B sont la largeur à mi-hauteur et la position du pic de Bragg respectivement. Les largeurs de pic et les diamètres moyens des grains de chaque échantillon sont repris dans le Tableau III.4. Bien qu'il ne s'agisse ici que d'ordres de grandeur, ce tableau montre une nette tendance : la taille des grains diminue avec la concentration x en carbone. En particulier, la différence est très marquée entre l'échantillon ne contenant pas du tout de carbone et les autres. L'ordre de grandeur de la taille moyenne des grains dans le sens de croissance des couches est de 150Å pour x_0 (nickel pur), de 90Å pour $x_{1/2}$, de 70Å pour x_1 et de 50Å pour x_2 . L'ajout de carbone dans les couches de nickel permet donc de diminuer la taille des grains. Cette taille diminue avec la proportion de carbone ajouté.

Matériau	Proportion de carbone	Noms des échantillons	Largeur de pic $\Delta\theta_{1/2h}$ (°)	Position du pic θ_B (°)	d_{hkl} (Å)	Attribution	Diamètre moyen des grains d_g (Å)
Ni	x_0	sam204	0,33	22,27	2,03	d_{111} Ni cfc	145
	$x_{1/2}$	sam216	0,53	22,19	2,04	d_{111} Ni cfc	90
$Ni_{1-x}C_x$	x_1	sam213.2	0,61	22,19	2,04	d_{111} Ni cfc	78
	x_1	sam146	0,59	22,15	2,04	d_{111} Ni cfc	81
	x_1	sam145	0,59	22,14	2,05	d_{111} Ni cfc	81
	x_2	sam143	0,90	22,19	2,04	d_{111} Ni cfc	53
$Ni_{1-x}N_x$		poil	0,61	22,76	1,99	d_{011} Ni hcp	78

Tableau III.4 : Mesures en diffraction X des échantillons $Ni_{1-x}C_x$: largeur et position du pic d_{111} (Ni cfc) pour chaque échantillon ; calcul du diamètre moyen des grains dans le sens de croissance des couches.

La mesure de diffraction X $\theta-2\theta$ (appareillage Cilas-Orléans) sur l'échantillon $Ni_{1-x}N_x$ poil montre un pic de Bragg à $d_{hkl}=1,99\text{Å}$. Ce pic peut être attribué à la phase hexagonale du nickel lorsque celui-ci est pulvérisé en couche mince sous atmosphère d'azote⁹. Les paramètres de cette phase sont : $a=2,60\text{Å}$ et $c=4,15\text{Å}$. Le pic observé serait la raie 011 de cette phase ($d_{011}=1,979\text{Å}$). La largeur de la raie et le calcul du diamètre moyen des grains dans le sens de croissance (78Å) sont reportés dans le Tableau III.4.

III.3.4. RBS

Les échantillons sam208 (x_0), sam216 ($x_{1/2}$) sam213.2 (x_1), sam145 (x_1) et sam143 (x_2) ont été étudiés par RBS au centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse du CNRS-Orsay. Les ions incidents sont des ions He de 1,2MeV. Ces mesures ont été faites dans le but d'estimer la quantité de carbone présente dans les échantillons $Ni_{1-x}C_x$. Remarquons que la technique RBS ne permet pas de mesurer directement cette quantité puisqu'elle ne détecte pas le carbone. En revanche, la présence de carbone dans les couches induit une diminution du signal du nickel. En comparant les intensités des signaux du nickel entre un échantillon de nickel pur et un échantillon $Ni_{1-x}C_x$, nous pouvons déduire l'ordre de grandeur de la quantité de carbone présent dans les couches. En prenant l'échantillon sam204 (x_0) comme référence, la quantité de carbone a été estimée à $x_{1/2}=2\% \text{at} \pm 5\% \text{at}$, $x_1=10\% \text{at} \pm 5\% \text{at}$ et $x_2=15\% \text{at} \pm 5\% \text{at}$.

III.3.5. EXAFS

Des mesures d'EXAFS ont été entreprises sur quelques échantillons $Ni_{1-x}C_x$. Elles permettent de compléter les renseignements sur la structure cristallographique apportés par la diffraction des rayons X mais aussi d'obtenir des informations sur le désordre local. Pour cela, les mesures sur les échantillons $Ni_{1-x}C_x$ seront comparées aux mesures sur du nickel pur. La présence de carbone induira des variations sur le signal du nickel. Celles-ci permettront de

quantifier les effets du carbone : variations sur le nombre de premiers voisins, sur les distances entre deux premiers voisins, et sur la taille des grains.

Dans un premier temps, les signaux du nickel pur massif et du nickel pur en couche mince sont comparés. La Figure III.8 montre les signaux EXAFS premiers voisins de ces deux échantillons. On y remarque la parfaite relation de phase des deux signaux : le nickel en couche mince est cristallisé selon la structure cfc, et ce avec un paramètre de maille proche du paramètre du nickel massif. Les résultats de la simulation numérique (voir Tableau III.5) donnent : $a=3,51\text{\AA}$ pour l'échantillon de nickel pur en couche mince, $a=3,50\text{\AA}$ pour le nickel massif et $a_{th}=3,52\text{\AA}$.

La différence d'intensité des deux signaux ne signifie pas obligatoirement que l'échantillon en couche mince présente une meilleure organisation de la matrice (dû par exemple à un désordre plus faible autour des sites). Cette différence est vraisemblablement due à la contribution de la fluorescence de la raie $k_{\alpha}(\text{Ni})$ au signal EXAFS. En effet, dans le cas d'un échantillon épais, la fluorescence est importante par rapport au flux incident. Sa réabsorption par la surface de l'échantillon induit une diminution de l'amplitude du signal sortant¹⁰. Dans le cas d'un échantillon en couche mince, cette réabsorption est beaucoup plus faible en raison de la faible épaisseur de nickel soumis au flux incident de rayons X, l'atténuation du signal est donc quasi inexistante. Il en résulte que le signal d'un matériau en couche mince est plus intense que le signal du même matériau massif. Pour cette raison, le signal de référence pour les échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ sera celui du nickel pur en couche mince.

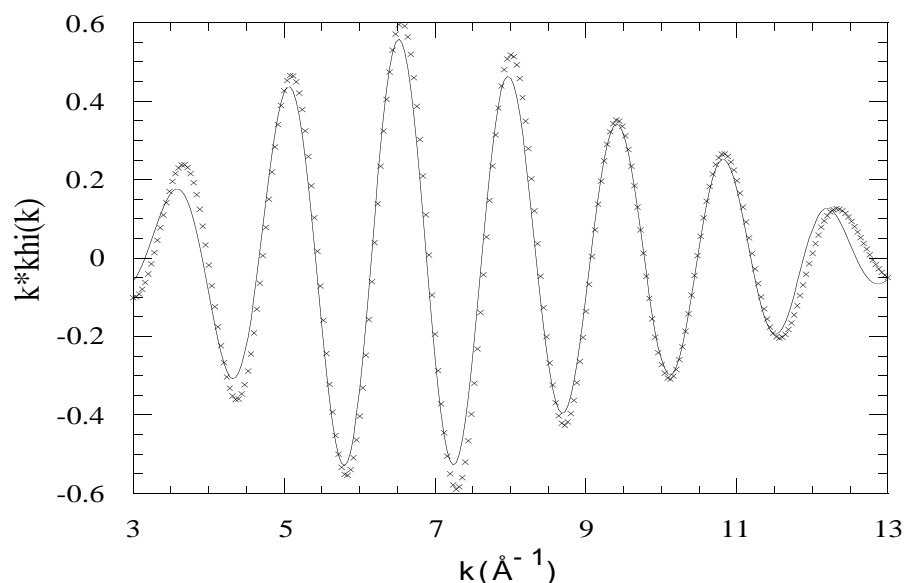


Figure III.8 : Signaux EXAFS des échantillons de nickel pur : croix : en couche mince (sam204--500Å) et trait continu : échantillon massif.

La Figure III.9 montre les signaux EXAFS des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ pour les proportions x_0 (sam204), x_1 (sam145) et x_2 (sam143). L'accord de phase est observé pour toutes les concentrations, montrant ainsi que tous les échantillons sont cristallisés selon la maille cfc du nickel. Cette figure montre également une baisse de l'intensité du signal quand la concentration x en carbone augmente. Ceci se traduit, sur les simulations numériques, par une diminution du nombre N_{Ni} de premiers voisins et par une augmentation du paramètre σ représentant le désordre statistique (voir les résultats des simulations Tableau III.5).

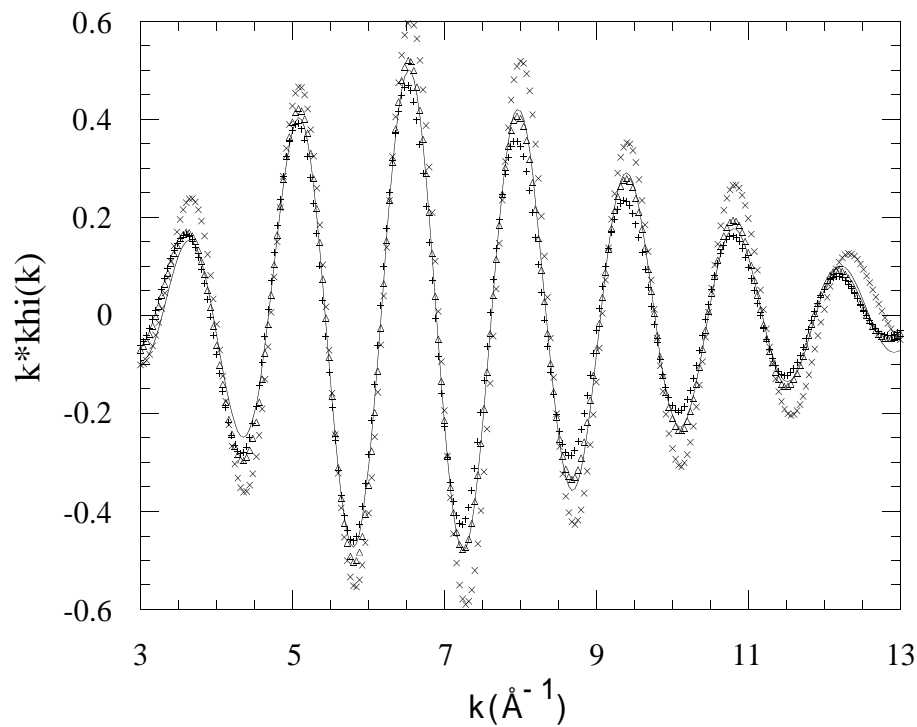


Figure III.9 : Signaux EXAFS premiers voisins des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ pour x_0 (sam204, signal expérimental : x), x_1 (sam145, exp. : triangles, calculé : trait continu) et x_2 (sam143, exp. : +).

Matériau	Noms des échantillons	N_{Ni}	σ	$R_{\text{Ni}}(\text{Å})$	Paramètre de maille $a(\text{Å})$
Valeurs théorique du Ni cfc		12		2,492	3,52
Ni pur massif	Ni pur	12	0,068	2,475	3,50
Ni (x_0)	sam204	12	0,063	2,48	3,51
$\text{Ni}_{1-x_{1/2}}\text{C}_{x_{1/2}}$	sam216	12	0,069	2,486	3,51
$\text{Ni}_{1-x_1}\text{C}_{x_1}$	sam213.2	11,6	0,076	2,48	3,51
$\text{Ni}_{1-x_1}\text{C}_{x_1}$	sam145	11,5	0,073	2,485	3,51
$\text{Ni}_{1-x_2}\text{C}_{x_2}$	sam143	11	0,077	2,487	3,52

Tableau III.5 : Résultats des simulations des signaux EXAFS sur les échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$. Le paramètre de maille est calculé à partir de la distance premiers voisins R_{Ni} obtenue par la simulation. Dans le système cfc on a : $a = R_{\text{Ni}}\sqrt{2}$.

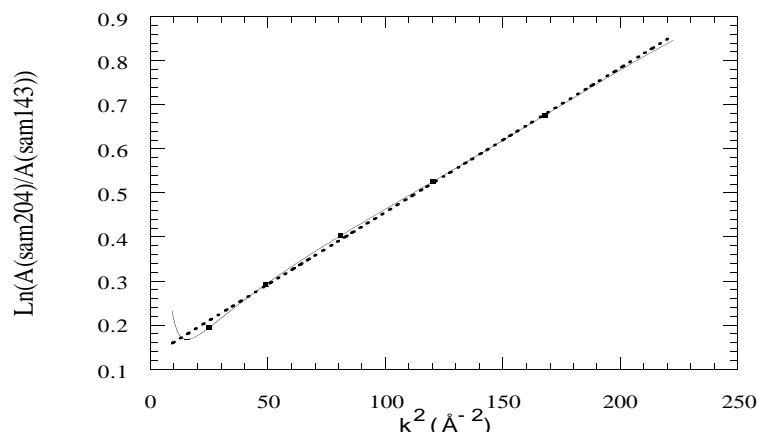


Figure III.10 : Rapport des amplitudes expérimentales (trait continu) des signaux EXAFS premiers voisins des échantillons sam204 (nickel pur Référence) et sam143 ($\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$). En pointillés la régression linéaire des point calculée sur les expérimentaux.

Au delà des résultats des simulations numériques, on utilise, pour caractériser les échantillons, le modèle de l'approximation de Debye-Waller¹¹. Dans ce modèle, lorsque deux signaux sont parfaitement en phase, le logarithme du rapport de l'amplitude $A_{\text{réf}}$ du signal de référence (nickel pur) sur l'amplitude A du signal d'un échantillon $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ s'écrit :

$$\text{Ln} \frac{A_{\text{Réf}}}{A} = \text{Ln} \frac{N_{\text{NiRéf}}}{N_{\text{Ni}}} - 2(\underline{\sigma}_{\text{Réf}}^2 - \underline{\sigma}^2)k^2 \quad (\text{III.2})$$

Remarquons que dans l'équation (III.2), $(A_{\text{réf}}/A)$ représente le rapport des enveloppes des signaux EXAFS. Dans le cas d'un échantillon où les distances premiers voisins seraient différentes de la référence (structures différentes), des variations d'amplitudes sur les franges du signal seraient observées et le tracé de $\text{Ln}(A_{\text{réf}}/A)$ ne serait pas une droite.

Lorsque l'équation (III.2) est vérifiée pour un système Référence-Echantillon donné, le tracé de $\text{Ln}(A_{\text{réf}}/A)$ en fonction de k^2 est une droite caractérisée par les deux seuls paramètres $\underline{\sigma}$ et N_{Ni} . Ceci signifie que la structure de l'échantillon est identique à celle de la référence : les voisins sont de même nature et séparés par les mêmes distances. Seuls la taille des grains (caractérisée par N_{Ni}) et le désordre local ($\underline{\sigma}$) changent.

Le tracé du logarithme de l'amplitude du signal EXAFS premiers voisins de la référence nickel pur (sam204) sur l'amplitude de l'échantillon sam143 en fonction de k^2 est présentée sur la Figure III.10. L'obtention d'une droite montre que les signaux EXAFS sont en très bon accord avec le modèle de l'approximation de Debye-Waller et qu'il n'existe pas de liaisons Ni-C provenant d'un composé stoechiométrique. En effet, la présence de liaisons stoechiométriques Ni-C dans les échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ aurait provoqué des déphasages ainsi que des variations d'amplitudes sur les franges du signal, et le tracé de $\text{Ln}(A_{\text{réf}}/A)$ en fonction de k^2 n'aurait pas été une droite.

Les simulations numériques et le modèle de l'approximation de Debye-Waller ont montré la structure nickel cfc des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$, ainsi que l'évolution des paramètres $\underline{\sigma}$ et N_{Ni} avec

la proportion de carbone. Les variations de ces deux paramètres sont représentatives d'un désordre local et d'une diminution de la taille des grains :

Paramètre σ :

Le paramètre σ est caractéristique de la dispersion sur la distance premiers voisins Ni-Ni : R_{Ni} . Il quantifie le désordre dynamique (agitation thermique) mais aussi le désordre statique (atomes légèrement déplacés par rapport aux sites de la maille cristalline cfc). Les mesures ayant été faites à 80K, le désordre dynamique est considérablement diminué, et la valeur de σ obtenue lors des simulations est surtout représentative du désordre statique. En présence de carbone et puisque le réseau est cristallisé selon la maille cfc du nickel, l'augmentation du paramètre σ est attribuée à des atomes de carbone en positions interstitielles dans le réseau du nickel.

Paramètre N_{Ni} :

Le nombre N_{Ni} de premiers voisins (nombre de coordinnence de première périphérie) est directement lié à la taille des grains de l'échantillon. Les simulations numériques montrent la diminution de la valeur de ce paramètre avec l'augmentation de la proportion de carbone. La taille des grains a donc diminué avec la proportion de carbone ajoutée. Pour déterminer l'ordre de grandeur de la taille de ces grains à partir de la valeur de N_{Ni} obtenue par les simulations, on propose le modèle suivant :

Soit un grain sphérique constitué de deux parties : un volume $V = \frac{4}{3}\pi r_g^3$ interne de rayon r_g dans lequel chaque atome est entouré d'un environnement atomique cfc complet ($N_{NiRéf}=12$), et d'une surface extérieure d'épaisseur δr_g et de volume $\delta V = 4\pi r_g^2 \delta r_g$ dans laquelle les atomes ont perdu une fraction de leur voisins. L'épaisseur δr_g de la couronne est prise égale à la distance R_{Ni} entre deux premiers voisins ($R_{Ni}=2,49\text{\AA}$ pour le nickel cfc). Le nombre d'atomes dans le volume V est égal à $N_a = \rho V$ où ρ est le nombre d'atomes par unité de volume, le nombre d'atomes dans δV est $\delta N_a = \rho \delta V$. Par conséquent on peut écrire :

$$\frac{\delta N_a}{N_a} = 3 \frac{\delta r_g}{r_g} \quad (III.3)$$

Dans le volume V où le nombre de coordinnence est $N_{NiRéf}$, le nombre de liaisons entre premiers voisins participant au signal EXAFS est $N_{NiRéf} N_a$. Dans la couronne, la fraction de voisins perdus est supposée égale à 1/2. Le nombre de coordinnence y est donc $1/2 N_{NiRéf}$, et le nombre de liaisons entre premiers voisins est égal à $1/2 N_{NiRéf} \delta N_a$. Le nombre moyen de coordinnence dans le grain est donc :

$$N_{Ni} = \frac{N_{NiRéf} N_a + 1/2 N_{NiRéf} \delta N_a}{N_a + \delta N_a} \quad (III.4)$$

Ce qui équivaut à :

$$\frac{N_{NiRéf} - N_{Ni}}{N_{NiRéf}} = \frac{1}{2} \frac{\delta N_a}{N_a + \delta N_a} \quad (III.5)$$

Le rayon δr_g de la couronne étant égal à une distance premiers voisins, $N_a + \delta N_a \approx N_a$, et les équations (III.3) et (III.5) permettent d'écrire :

$$\frac{N_{NiR\acute{e}f} - N_{Ni}}{N_{NiR\acute{e}f}} = \frac{3 \delta r_g}{2 r_g} \quad (III.6)$$

Le tracé du logarithme du rapport des amplitudes (voir ci dessus) permet de déterminer la valeur de $N_{Ni}/N_{NiR\acute{e}f}$, et d'en tirer la valeur du rayon des grains de l'échantillon $Ni_{1-x}C_x$.

La Figure III.10 où le tracé est représenté pour l'échantillon sam143 ($Ni_{1-x}C_x$) (la référence est sam204, nickel pur) donne une ordonnée à l'origine $N_{Ni}/N_{NiR\acute{e}f}=1,14$. Le rayon des grains de cet échantillon est donc de l'ordre de $r_g=30\text{\AA}$. L'erreur sur les valeurs de $N_{Ni}/N_{NiR\acute{e}f}$ est estimée à 0,04, ce qui correspond à un rayon de grains de l'ordre de 90\AA . Cette valeur est l'ordre de grandeur maximum du rayon des grains mesurable par EXAFS. La taille des grains des échantillons de référence est au moins égale à 180\AA de diamètre.

Les mesures d'EXAFS montrent que les échantillons $Ni_{1-x}C_x$ sont structurés selon la maille cfc du nickel pur. Seul le désordre local et la taille des grains varient avec la proportion de carbone ajouté. Le carbone est en position interstitielle dans la maille du nickel. La comparaison des amplitudes des signaux du nickel pur (sam204) et de l'échantillon sam143 ($Ni_{1-x}C_x$) montre que l'addition de carbone dans le nickel diminue le rayon moyen des grains de quelques centaines à quelques dizaines d'Ångströms.

III.4. Discussion

III.4.1. Définition de l'état de référence : le nickel pur en couche mince

Les mesures de diffraction X et d'EXAFS ont mis en évidence la structure du nickel pur en couche mince (échantillon sam204, x_0). Il s'agit de la structure cfc du nickel. Le paramètre de maille déterminé par diffraction X est de $3,52\text{\AA}$, et de $3,51\text{\AA}$ par EXAFS. Ces valeurs sont en parfait accord avec la valeur théorique $a_{th}=3,52\text{\AA}$.

Les mesures d'EXAFS ont permis d'estimer le diamètre moyen des grains au moins égal à 180\AA . Ce résultat est en accord avec l'ordre de grandeur du diamètre des grains dans le sens de croissance des couches déterminé par diffraction X : 150\AA .

La valeur de densité de longueur de diffusion cohérente Nb de l'échantillon de nickel pur en couche mince a été déterminée par réflectivité de neutrons. Elle est égale à $9,25(\pm 0,2) \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$. Remarquons que cette valeur est tout à fait en accord avec la valeur théorique calculée pour le nickel massif qui est égale à $9,4 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$. Il est connu que les échantillons en couches minces ont souvent une densité N plus faible que les matériaux massifs. La valeur numérique plus faible peut-être expliquée par cette différence.

III.4.2.Effet de l'addition de carbone

III.4.2.1.Structure

Tous les échantillons $Ni_{1-x}C_x$ présentent la même structure que le nickel pur : la structure du nickel cfc. Le paramètre de maille moyen sur tous les échantillons $Ni_{1-x}C_x$ est $a=3,53\text{\AA}$. Cette valeur est en parfait accord avec celles du nickel pur en couche mince et du nickel cfc théorique égales à $a=3,52\text{\AA}$.

Les mesures de diffraction X et d'EXAFS ont donc montré que la phase Ni_3C n'est pas cristallisée dans ces échantillons. Les mesures de RBS confirment ce résultat : elles ont en effet montré une très faible proportion de carbone dans le nickel. Le maximum mesuré était de $15\% \pm 5\% \text{at}$, la proportion nécessaire pour former le Ni_3C étant de $25\% \text{at}$.

L'exploitation des mesures d'EXAFS suggère que les atomes de carbone sont en position interstitielle dans le réseau de nickel cfc et qu'ils augmentent le désordre local sur le réseau.

III.4.2.2.Texture

Les mesures de diffraction X et d'EXAFS ont mis en évidence une diminution de la taille des grains avec la quantité de carbone ajouté. L'ordre de grandeur du diamètre moyen des grains dans le sens de croissance des couches est passé de 150\AA dans l'échantillon de nickel pur à 55\AA dans le cas de l'échantillon $Ni_{1-x}C_x$. Les résultats des deux types de mesure sont en très bon accord quant aux valeurs numériques des tailles de grains. Ils montrent également une diminution progressive de cette taille avec l'addition croissante de carbone. Ceci montre qu'augmenter le nombre de bandes de carbone sur la cathode permet effectivement d'augmenter le nombre d'atomes dans le réseau du nickel. Ce résultat est confirmé par les mesures de RBS.

III.4.2.3.Densité de longueur de diffusion cohérente

Les mesures de réflectivité de neutrons sur les échantillons $Ni_{1-x}C_x$ montrent que la valeur du Nb n'augmente pas avec la proportion de carbone ajouté. L'intervalle des valeurs est $[9,05 ; 9,3] \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2} \pm 0,2 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ et la valeur moyenne sur toutes les mesures est $9,15 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$; Cette valeur moyenne comparée à la valeur du nickel pur ($9,25 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$) montre que le Nb reste constant avec l'addition de carbone.

Nous avons vu précédemment (voir paragraphe III.III.2.III.2.2) que la longueur de diffusion cohérente b du matériau $Ni_{1-x}C_x$ est toujours inférieure à celle du nickel pur. Par conséquent, puisque le Nb des échantillons $Ni_{1-x}C_x$ est resté constant par rapport au nickel pur, la densité N du matériau $Ni_{1-x}C_x$ est supérieure à la densité du nickel pur.

On a vu également que la taille moyenne des grains de nickel a diminué avec la concentration en carbone ajouté. On en déduit que la proportion "atomes aux joints de grains" sur "atomes dans les grains" a augmenté, faisant ainsi décroître la densité en nickel dans le matériau $Ni_{1-x}C_x$. Par conséquent, dans les mêmes échantillons $Ni_{1-x}C_x$, la densité du nickel diminue pendant que la densité du matériau $Ni_{1-x}C_x$ augmente. La structure reste toujours du nickel cfc. On peut en déduire que les atomes de carbone sont en position interstitielle dans le réseau du nickel. Ce résultat avait déjà été mis en évidence par l'EXAFS. On peut penser, de plus, que les atomes de carbone sont présents préférentiellement aux joints de grains.

Des mesures antérieures ont été menées sur des échantillons $Ni_{1-x}C_x$. Les valeurs de densité de longueur de diffusion cohérente déterminées alors étaient de $11,2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ (Réf. ¹²) et de $9,95 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ (Réf. ¹³). Il semble aujourd'hui que ces valeurs, déterminées sur des échantillons provenant de la même fabrication que ceux décrits dans ce chapitre, aient été surestimées. On explique cela par :

- une sous-estimation de l'incertitude de l'angle d'incidence durant les mesures de réflectivité de neutrons,
- le grand nombre de paramètres mis en jeu dans les simulations numériques,
- un nombre de points expérimentaux trop faible ($q=0,006$ à $0,04 \text{Å}^{-1}$, $R=1$ à $1,6 \times 10^{-4}$).

Dans les mesures présentées ici, nous avons tenté de pallier ces différents problèmes:

- en calculant avec une grande précision l'erreur sur l'angle incident de mesure,
- en réduisant le nombre de paramètres de simulation par l'utilisation de techniques complémentaires de mesure (l'accord des résultats d'épaisseurs mesurées par RX et RN prouve la validité de l'ajustement),
- en augmentant le nombre de points mesurés par l'agrandissement de la "fenêtre de mesure" en q et R : les mesures sur le réflectomètre CRISP ont permis d'aller jusqu'à $q=0,1 \text{Å}^{-1}$ et $R=10^{-5}$. Ceci permet d'augmenter la précision de l'ajustement numérique.

Les valeurs de Nb déterminées sur nos échantillons $Ni_{1-x}C_x$ peuvent être comparées aux valeurs obtenues par d'autres groupes : Marjkrzak et al ¹⁴ ont rapporté la valeur de $9,75 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$, Elsenhans et al ⁸ ont rapporté la valeur de $9,42 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ qui est très proche de nos résultats. Remarquons cependant que dans cette dernière référence, la valeur déterminée pour le nickel pur est faussée en raison de l'aimantation de l'échantillon (voir paragraphe III.III.3.III.3.2.III.3.2.1). En effet, les auteurs donnent comme valeur du Nb(Ni pur) $8,6 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$, qui est en réalité la valeur de Nb-. L'importante augmentation obtenue en comparant cette valeur à celle des échantillons $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$ est donc surestimée.

Nous avons vu que la quantité de carbone présente dans nos échantillons n'est pas suffisante pour former la phase Ni_3C , mais qu'elle permet d'augmenter la densité du matériau $Ni_{1-x}C_x$. Il serait maintenant intéressant de fabriquer d'autres échantillons en augmentant la quantité de bandes ou de pastilles de carbone sur la cathode de nickel. On peut ainsi espérer :

- microcristalliser la phase Ni_3C dans le but d'atteindre la valeur de $Nb(Ni_3C)=9,5 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$,
- augmenter la densité du matériau en augmentant le nombre d'atomes de carbone en position interstitielle (sans former la phase Ni_3C), et de ce fait, augmenter la valeur du Nb.

* Les doubles barres en bordure de texte désignent les perspectives de notre étude

III.4.3.Effet de l'addition d'azote

D'après les mesures de diffraction X faites sur l'un des échantillons $Ni_{1-x}N_x$, il semble que la structure soit une structure hexagonale différente de la structure Ni_3N attendue. L'ordre de grandeur du diamètre des grains de cet échantillon dans le sens de croissance des couches est de 80Å, ce qui montre que, comme dans le cas de l'addition du carbone, la taille des grains diminue avec l'addition d'azote. (On rappelle que la taille des grains de nickel pur est de l'ordre de 150Å dans le sens de croissance des couches).

Les mesures de réflectivité de neutrons ont montré que le Nb des échantillons $Ni_{1-x}N_x$ est plus élevé que celui du nickel pur. En effet, les valeurs mesurées sont de $9,5(\pm 0,2) \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et $9,75(\pm 0,2) \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ pour les deux échantillons $Ni_{1-x}N_x$, elle est de $9,25 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ pour l'échantillon de nickel pur. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles rapportées dans les références ¹⁵ et ⁸ pour le même type de système ($Ni_{1-x}N_x$ en couche mince) et qui sont $Nb=9,95 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et $Nb=9,53 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ respectivement.

Le fait que la phase Ni_3N n'ait pas été formée explique certainement que la valeur du Nb théorique de Ni_3N ($Nb=10,1 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$) n'ait pas été atteinte.

Il semble cependant intéressant d'utiliser le $Ni_{1-x}N_x$ comme matériau réflecteur dans les multicouches Ni/Ti. D'autres échantillons devront être fabriqués de façon à essayer de former la phase Ni_3N et voir si une valeur proche du Nb théorique peut être atteinte. D'autre part, l'interdiffusion de l'azote vers le titane devra être étudiée. En effet, P. Boni et al¹⁵ rapporte que les multicouches $Ni_{1-x}N_x/Ti$ ne sont pas stables à haute température, éventuellement en raison d'une diffusion de l'azote dans le titane.

III.5.Conclusion

Des mesures de réflectivité de neutrons et de rayons X, de diffraction X, de RBS et d'EXAFS ont été menées sur des échantillons $Ni_{1-x}C_x$ et $Ni_{1-x}N_x$ afin de déterminer la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente de ces matériaux ainsi que leur structure et texture cristalline.

Les phases Ni_3C et Ni_3N n'ont pas été formées. Dans le cas des échantillons $Ni_{1-x}C_x$ les atomes de carbone sont en position interstitielle dans la maille cristalline cfc du nickel et ce, vraisemblablement aux joints de grains. Dans le cas de l'addition d'azote, la structure cfc du nickel n'est pas conservée, elle pourrait avoir évolué en une structure hexagonale du nickel avec $a=2,60 \text{Å}$ et $c=4,15 \text{Å}$.

La taille des grains diminue avec l'addition de carbone ou d'azote. L'ordre de grandeur du diamètre dans le sens de croissance des couches passe de 150Å environ dans le nickel pur, à 80Å pour les échantillons $Ni_{1-x}N_x$ et à 55Å environ pour la concentration x_2 en carbone ($Ni_{1-x_2}C_{x_2}$). La diminution du diamètre moyen des grains est progressive avec l'addition de carbone. La proportion $x_{1/2}$ correspond à une concentration de $2(\pm 5)\%$ at de Carbone et un diamètre moyen des grains de l'ordre de 90Å, x_1 à une concentration de $10(\pm 5)\%$ at et 80Å de diamètre, x_2 à $15(\pm 5)\%$ at et 55Å.

La réflectivité de neutrons a montré que l'addition d'azote dans le nickel permet d'augmenter la valeur du Nb par rapport au nickel pur : elle passe de $9,25(\pm 0,2) \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ à $9,75(\pm 0,2) \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$. En revanche, cette valeur reste constante ($9,15(\pm 0,2) \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$) dans le cas des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$. Néanmoins, l'utilisation du $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ dans les miroirs pour neutrons reste préférable à celle du nickel pur car elle permet de diminuer la rugosité aux interfaces².

Des essais devront être effectués sur des échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{N}_x$ où l'on augmentera la quantité d'azote ajouté afin de voir si le Nb peut atteindre une valeur encore supérieure à celle obtenue ici. Ces essais devront également répondre à la question de la stabilité de la phase $\text{Ni}_{1-x}\text{N}_x$ et au problème de la diffusion de l'azote dans le titane.

Les mesures de réflectivité et d'EXAFS ont permis de comprendre que les atomes de carbone sont disposés aux interstices de la structure du nickel permettant ainsi à la densité N du $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ d'augmenter par rapport à la densité du nickel pur et au Nb de rester constant avec l'addition du carbone. En effet, la valeur de b diminue lorsque l'on passe du nickel pur au composé $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ puisque le b du Carbone est plus faible que celui du nickel.

Il serait donc intéressant de fabriquer d'autres échantillons $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ en augmentant encore la proportion de carbone ajouté afin d'atteindre un compromis tel que la densité augmente plus vite que le b du composé ne diminue. Le risque serait que la taille des grains diminue tant que la densité diminuerait au lieu d'augmenter ; on atteindrait alors une concentration en carbone telle que le Nb deviendrait inférieur à celui du nickel pur. Fabriquer d'autres échantillons permettrait non seulement de voir s'il est possible d'augmenter la valeur du Nb mais aussi de déterminer la limite à partir de laquelle le Nb devient inférieur à celui du nickel.

Les essais effectués n'ont pas permis d'obtenir les augmentations de Nb escomptées, mais ils ont montré que l'utilisation de composés $\text{Ni}_{1-x}\text{N}_x$ ou $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$ est préférable à celle de nickel pur dans les multicouches Ni/Ti pour supermirrors. En effet, l'addition d'azote permet d'augmenter la valeur du Nb de 5,4% par rapport au nickel (la valeur attendue était de 7,4%). De plus, dans les deux cas (addition de carbone ou d'azote), la taille des grains diminue, permettant ainsi une diminution de la rugosité aux interfaces Ni/Ti.

Références du Chapitre III

- ¹ . B. Ballot, A. Menelle, F. Samuel, K. Al Usta, J. Mimault, T. Girardeau, Soumis à J. Mat. Res.
- ² . M. Maaza, C. Sella, J.P. Ambroise, M. Kâabouchi, M. Milôche, F. Wehling, M. Groos, J. Appl. Cryst., **26**, p. 334-342, 1993
- ³ . M. Maaza, thèse, Université Paris VI, 1991
- ⁴ . M. Hansen, Constitution of binary alloys, Mc Graw-Hill book company, New York, 1958
- ⁵ . V.F. Sears, Neutron News, **3**, (3), 26-37, 1992
- ⁶ . J.J. Bessot, *Techniques de l'Ingénieur*, **M 1 657**, 1985
- ⁷ . B. Vidal, J. Jiang, F. Samuel, Neutron Optical Devices and Applications, SPIE Proc. **1738**, pp.30-41, 1992
- ⁸ . O. Elsenhans, P. Boni, H.P. Friedli, H. Grimmer, P. Buffat, K. Leifer, J. Söchtig, I.S. Anderson, Thin Solid Films, **246**, p. 110-119, 1994
- ⁹ . P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, **17**, Masson et Cie Editeurs, 1963

-
- ¹⁰ . L. Tröger, D. Arvanitis, K. Baberschke, H. Michaelis, U. Grimm, E. Zschech, Phys. Rev. B, **46**, 6, pp. 3283-3289, 1992
- ¹¹ . Boon-Keng Teo, in *EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications*, Ed. B.K. Teo and D.C. Joy, p.30, Plenum Press, New-York, 1981
- ¹² . Voir Référence ¹, p. 215-217
- ¹³ . B. Ballot, F. Samuel, B. Farnoux, SPIE Proc. 1738, p. 159-165, 1992
- ¹⁴ . C.F. Markjrzak, J.F. Ankner, SPIE Proc 1738, p.150-158, 1992
- ¹⁵ . P. Boni, I.S. Anderson, P. Buffat, O. Elsenhans, H.P. Friedli, H. Grimmer, R. Hauert, K. Leifer, J. Penfold, J. Söchtig, Proceedings of the Twelfth Meeting of the International Collaboration on Advanced Neutron Sources, ICANS-XII, Rutherford Appleton Lab. Report Number 94-025 Vol.1, I-347, Abingdon, May 24-28 1993, 1994

CHAPITRE

IV.

***ETUDE DE L'IRRADIATION AUX NEUTRONS DES MULTICOUCHES
NiC/Ti***

IV. ETUDE DE L'IRRADIATION AUX NEUTRONS DES MULTICOUCHES NiC/Ti.....	103
IV.1. Introduction.....	105
IV.2. Rappels sur l'irradiation aux neutrons.....	105
IV.2.1. Les dommages d'irradiation.....	105
IV.2.1.1. Les déplacements d'atomes.....	106
IV.2.1.2. Les transmutations nucléaires.....	111
IV.2.1.3. Effets d'irradiation sur les matériaux.....	111
IV.2.2. Bibliographie sur l'irradiation aux neutrons du nickel massif, du titane massif et de multicouches NiC/Ti.....	112
IV.3. Les échantillons.....	113
IV.3.1. Justification des systèmes à 1, 2, 4 et 20 couches étudiés.....	113
IV.3.2. Description des échantillons.....	115
IV.4. Traitements des échantillons.....	116
IV.4.1. Irradiations aux neutrons.....	116
IV.4.2. Recuits de simulation de l'échauffement γ	121
IV.5. Mesures et résultats.....	122
IV.5.1. Caractérisation des échantillons de référence.....	123
IV.5.1.1. Résultats des caractérisations.....	123
IV.5.1.2. Définition de l'état initial de référence.....	142
IV.5.2. Caractérisation des échantillons traités (irradiés et recuits) : résultats.....	144
IV.5.2.1. Résultats des caractérisations.....	145
IV.5.2.2. Résumé des effets de recuit et d'irradiation observés.....	183
UN POINT SUR LES ECHANTILLONS RESSORTANT PARTICULIEREMENT DE CES CARACTERISATIONS.....	183
IV.5.2.3. Description de l'état des dépôts après traitements.....	184
IV.6. Interprétation des résultats.....	191
IV.6.1. Durée de vie des guides de neutrons.....	191
IV.6.2. Nombre de défauts créés par les neutrons thermiques.....	191
IV.6.3. Radiolyse, sous rayonnement γ , de l'air et de l'eau contenus dans la navette d'irradiation.....	194
IV.6.4. Nombre de défauts créés par les neutrons rapides.....	195
IV.6.5. Evolution en fonction de la fluence.....	195
IV.6.6. Evolution en fonction de l'énergie des neutrons.....	195
IV.6.7. Discussion et perspectives.....	196
IV.7. Conclusion.....	197

ETUDE DE L'IRRADIATION AUX NEUTRONS DES MULTICOUCHES NiC/Ti

IV.1.Introduction

Les multicouches NiC/Ti utilisées comme supermiroirs dans les guides de neutrons sont directement soumises au flux neutronique. La qualité des supermiroirs et l'efficacité des guides de neutrons dépendent très fortement de la qualité des interfaces des multicouches, de la composition des couches et de leurs épaisseurs. Le flux neutronique étant susceptible d'endommager les dépôts (interdiffusion aux interfaces, transformations isotopiques, formation de bulles d'hélium, transformations de phase...), il est important de répondre aux questions suivantes :

- Les supermiroirs peuvent-ils être endommagés par irradiation aux neutrons ?
- Si un endommagement existe, diminue-t-il les qualités réfléchissantes des supermiroirs ?
- Quelle est la durée de vie des supermiroirs et donc des guides de neutrons sous irradiation aux neutrons ?

Afin de répondre à ces questions, une étude sur les effets d'irradiation aux neutrons a été entreprise sur des échantillons multicouches NiC/Ti. Ces échantillons ont été irradiés directement dans le réacteur. Les conditions d'irradiation (flux, énergie des neutrons, temps équivalent d'exposition, direction du flux incident) sont donc différentes des irradiations réellement subies par les supermiroirs dans les guides de neutrons. Néanmoins, ces essais constituent une première approche de l'étude et les résultats obtenus montrent qu'ils permettent de répondre aux questions essentielles posées ici.

Après une description et une justification du choix des échantillons et des traitements d'irradiation, nous présenterons dans ce chapitre les résultats des mesures faites par réflectivité de neutrons et de rayons X, par diffraction X et par CE-EXAFS. Ces résultats seront commentés dans une discussion où nous tenterons de comprendre les effets observés. En conclusion nous répondrons aux questions posées dans cette introduction et tenterons d'apporter des éléments de réponse à de nouvelles questions venues se poser au cours de l'étude.

Note : par soucis de lisibilité, les multicouches sont dénommées, dans ce chapitre, par NiC/Ti bien que le matériau réflecteur soit le composé $Ni_{1-x}C_x$.

IV.2.Rappels sur l'irradiation aux neutrons

IV.2.1.Les dommages d'irradiation

On entend par dommages d'irradiation, les modifications apportées à la structure et à la composition d'un matériau par le bombardement de particules. Celles-ci peuvent être des protons,

des ions lourds, des électrons ou encore des neutrons. Dans le cas des métaux irradiés aux neutrons, les dommages d'irradiation peuvent se classer en deux catégories : les déplacements d'atomes et les transmutations nucléaires. La nature des dommages dépend notamment de l'énergie des neutrons incidents. Ainsi, les neutrons rapides ont une énergie suffisante pour créer eux-mêmes des déplacements atomiques, ce qui n'est pas le cas des neutrons thermiques. Ces derniers provoquent des réactions nucléaires de types (n,γ) , (n,α) , (n,p) ou (n,n') . Les produits de ces réactions ont des énergies telles qu'ils peuvent induire des déplacements d'atomes.

IV.2.1.1. Les déplacements d'atomes

Les neutrons rapides

Lors de l'interaction d'un neutron rapide avec un atome, ce dernier peut acquérir suffisamment d'énergie pour être déplacé de son site. Ce premier atome déplacé (PKA pour Primary Knock-on Atom) peut assurer le rôle de projectile et provoquer d'autres déplacements atomiques dits secondaires, puis les secondaires des tertiaires : il y a création d'une cascade de déplacements atomiques.

Les collisions entre particules et atomes cibles résultent d'interactions qui peuvent être assimilées à des chocs élastiques au cours desquels l'énergie interne de chaque particule reste inchangée. On note par l'indice 1 les grandeurs se rapportant au projectile (ici le neutron) et par l'indice 2 celles se rapportant à la cible (atome du cristal). Le symbole prime se rapporte aux grandeurs après choc. Soit la collision du projectile de masse m_1 et de vitesse v_1 avec la cible de masse m_2 immobile. Le centre de masse (m_1+m_2) se déplace à la vitesse $\vec{v}_c = \frac{m_1 \vec{v}_1}{m_1 + m_2}$. La conservation de

la quantité de mouvement et de l'énergie cinétique permet d'aboutir aux angles de diffusion et aux vitesses après choc. Si le projectile est dévié d'un angle θ , alors l'angle de diffusion de la cible est :

$$\Psi = \frac{\pi}{2} - \frac{\theta}{2} \quad (\text{IV.1})$$

et les vitesses du projectile et de la cible sont respectivement :

$$v'_1(\theta) = \left[1 - 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \right]^{1/2} v_1 \quad (\text{IV.2})$$

$$v'_2(\theta) = 2v_c \cos \Psi = \frac{2m_1 v_1}{m_1 + m_2} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{IV.3})$$

Lors du choc, le projectile transfère une énergie T à la cible, que celle-ci acquiert sous forme d'énergie cinétique :

$$T = 1/2 m_2 v_2'^2 = T_{\max} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (\text{IV.4})$$

où T_{\max} est l'énergie maximale transférable à la cible :

$$\boxed{T_{\max} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_1} \quad (\text{IV.5})$$

et E_1 est l'énergie initiale du projectile sous forme d'énergie cinétique :

$$E_1 = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \quad (\text{IV.6})$$

Si l'on considère non plus une seule particule projectile mais un flux homogène de particules identiques et monocinétiques, il existe alors une distribution des énergies transmises et des angles de diffusion qui sont fonction du paramètre d'impact l (voir Figure IV.1). La distribution en angles de diffusion θ est donnée par la section efficace différentielle de diffusion $\sigma_{\text{diff}}(\theta)$. Cette dernière représente la probabilité qu'une particule projectile soit diffusée selon θ . Le nombre de particules ayant un paramètre d'impact compris entre l et $l+dl$ est $\phi 2\pi dl$ où ϕ est le flux de particules incidentes. Le nombre de particules qui seront diffusées dans l'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta$ compris entre les deux angles au sommet θ et $\theta+d\theta$ est $\phi \sigma_{\text{diff}}(\theta) d\Omega$. La conservation du nombre de particules avant et après l'impact permet d'obtenir :

$$\sigma_{\text{diff}}(\theta) = \frac{l}{\sin\theta} \left| \frac{dl}{d\theta} \right| \quad (\text{IV.7})$$

La section efficace différentielle de transfert d'énergie est la probabilité que lors du choc entre les deux particules il y ait transfert d'énergie à la cible :

$$\frac{d\sigma_T(E_1, T) dT}{dT} = 2\pi \sigma_{\text{diff}}(\theta) \sin\theta d\theta \quad (\text{IV.8})$$

En utilisant les équations IV.4 et IV.5 on obtient :

$$\frac{d\sigma_T(E_1, T)}{dT} = \frac{4\pi \sigma_{\text{diff}}(\theta)}{T_{\max}} \quad (\text{IV.9})$$

L'atome cible ne sera déplacé par le projectile que si l'énergie transmise T est supérieure à l'énergie E_d de seuil de déplacement, énergie minimum nécessaire pour éjecter l'atome et le maintenir hors de son site d'origine. Il y a alors création d'une paire de Frenkel lacune-interstitiel. La section efficace de déplacement est la probabilité que le transfert d'énergie produise effectivement un déplacement. Elle est exprimée par l'intégrale entre les énergies E_d et T_{\max} de la section efficace de transfert d'énergie :

$$\sigma_{\text{dpl}}(E_1) = \int_{E_d}^{T_{\max}(E)} \frac{d\sigma_T(E_1, T)}{dT} dT \quad (\text{IV.10})$$

Dans le cas particulier où les particules incidentes sont des neutrons, les chocs élastiques peuvent être assimilés à des chocs de sphères dures. Dans ce modèle les particules sont considérées comme des sphères rigides dont le potentiel d'interaction est nul tant que les sphères ne se touchent pas, et infini quand elles se touchent. Pour une énergie incidente donnée du projectile,

l'angle θ de déviation de ce projectile est fonction de la somme r_1+r_2 des rayons du projectile et de l'atome cible ainsi que du paramètre d'impact l (voir Figure IV.1) :

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{l}{r_1 + r_2} \quad (\text{IV.11})$$

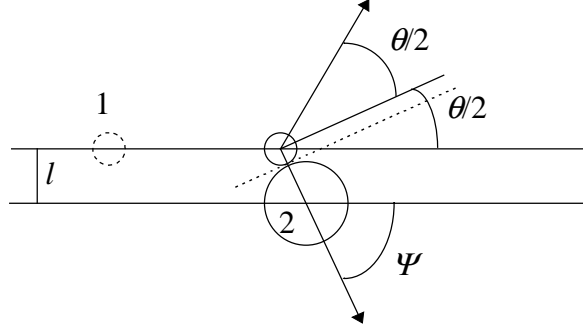


Figure IV.1 : Collision entre sphères dures : déviation du projectile.

La section efficace de diffusion devient alors indépendante de θ :

$$\sigma_{\text{diff}}(\theta) = \frac{(r_1 + r_2)^2}{4} \quad (\text{IV.12})$$

Puisque les sphères doivent se toucher pour qu'il ait interaction, la probabilité d'interaction est exprimée par la surface $\pi(r_1+r_2)^2$. Ce résultat intuitif peut être retrouvé en intégrant la section efficace différentielle de transfert d'énergie entre 0 et T_{max} :

$$\frac{d\sigma_T(E_1)}{dT} = \frac{\pi(r_1 + r_2)^2}{T_{\text{max}}} \quad (\text{IV.13})$$

$$\sigma_T(E_1) = \int_0^{T_{\text{max}}} \frac{d\sigma_T(E_1)}{dT} dT = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad (\text{IV.14})$$

La section efficace de déplacement s'écrit alors :

$$\sigma_{\text{dpl}}(E_1) = \frac{\pi(r_1 + r_2)^2}{T_m} (T_m - E_d) \quad (\text{IV.15})$$

Le nombre de PKA produits en un temps dt et par unité de volume est :

$$n_{\text{PKA}} = \Phi dt N_0 \sigma_{\text{dpl}}(E_1) \quad (\text{IV.16})$$

avec N_0 la densité atomique du cristal cible (en L^{-3}) et Φ le flux de neutrons incidents.

A partir de $T > 2E_d$ le nombre d'atomes déplacés est supérieur à 1, il y a alors "cascade de déplacements". Dans le modèle de Kinchin et Pease, où l'on néglige l'énergie dépensée pour extraire les atomes déplacés de leur puits de potentiel, le nombre total d'atomes déplacés par PKA selon le processus en cascade est :

$$\boxed{v_d(T) = \frac{T}{2E_d}} \quad (IV.17)$$

L'expérience montre que cette relation donne des résultats trop élevés, et qu'il convient de prendre un facteur 3 à 8 (réf. ¹) au lieu du facteur 2 de l'équation (IV.17) ; cette relation est couramment utilisée pour un calcul d'ordre de grandeur. Dans le cas du nickel et du titane, les énergies de seuil de déplacements E_d sont de l'ordre de 25eV.

Le nombre d'atomes déplacés par unité de volume est $v_d(T)n_{PKA}$, celui par atome du dépôt est $v_d(T)n_{PKA}/N_0$.

Les neutrons thermiques

Dans le cas des neutrons thermiques, les déplacements sont dus aux produits des réactions nucléaires. Seules les réactions de type (n, α) et (n, γ) existent entre les neutrons thermiques et les éléments composant les échantillons (Si, Ni, Ti, C).

Réactions (n, α) :

Les lois de conservation de l'énergie totale (cinétique et de masse) et de la quantité de mouvement de la réaction :



où Y et α sont émis avec les angles de diffusion ψ et θ permet de calculer les énergies T_α et T_Y :

$$T_\alpha^{1/2} = \frac{\sqrt{m_1 E_1 m_\alpha} \cos \theta + \sqrt{m_1 E_1 m_\alpha \cos^2 \theta - (m_Y + m_\alpha)(m_1 E_1 - m_Y E_1 - m_Y Q)}}{m_\alpha + m_Y} \quad (IV.19)$$

$$T_Y = Q + E_1 - T_\alpha \quad (IV.20)$$

avec

$$Q = (m_1 + m_X - m_\alpha - m_Y)c^2 \quad (IV.21)$$

Les m_i sont les masses des isotopes i , c est la vitesse de la lumière, m_1 et E_1 sont la masse et l'énergie cinétique du neutron incident. Les énergies de la particule α et du Fe produits sont calculées précisément pour chaque isotope A_ZX . Lors de la réaction (n, α) sur le nickel, elles sont toutes de l'ordre de quelques MeV et quelques centaines de keV respectivement.

Les particules α et Y produites cèdent une partie de leur énergie au réseau par deux mécanismes distincts : des chocs électroniques et des chocs nucléaires. C'est au cours de ces derniers qu'il y a déplacements d'atomes. On définit le pouvoir d'arrêt total comme étant la quantité d'énergie cédée par unité de parcours du projectile. Il est la somme des pouvoirs d'arrêt nucléaire et électronique. Le calcul du pouvoir d'arrêt nucléaire est effectué à partir du potentiel d'interaction entre l'ion incident et l'atome du réseau. L'expression de ce potentiel dépend de l'énergie de l'ion incident

(potentiel de sphères dures pour les faibles énergies, potentiel coulombien écranté pour les énergies intermédiaires, potentiel coulombien pour les hautes énergies). Le calcul du pouvoir d'arrêt électronique dépend du rapport de la vitesse du projectile v_1 sur la vitesse de ses électrons orbitaux $v_{el} = Z_1^{2/3} e^2 / \hbar$ (le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse du projectile pour $v_1 < v_{el}$, pour $v_1 > v_{el}$, on utilise le potentiel coulombien d'interaction du noyau de l'ion incident avec les électrons de la cible). Pour les expressions des pouvoirs d'arrêt qui ne sont pas reprises ici, on se reportera par exemple aux références^{2,3,4}.

Le parcours de la particule α dans le matériau est donné par l'intégrale de l'inverse du pouvoir d'arrêt total :

$$R = \int_0^{T_\alpha} \left(-\frac{dT_\alpha}{dx} \right)_{Total}^{-1} dT \quad (IV.22)$$

Le calcul de R est obtenu par le programme TRIM⁵ qui résout l'équation de Boltzmann (celle-ci décrit la relaxation dans un gaz où les collisions entre deux molécules provoquent le changement brutal de leurs vitesses respectives). La trajectoire de la particule α est constituée d'une succession de segments de droite interrompus par des collisions au cours desquelles la trajectoire change brusquement de direction. La pénétration R_p de la particule α dans le matériau est donnée par la projection de R sur la direction incidente de la particule α . L'ordre de grandeur du parcours R_p d'une particule α de 5 MeV dans le nickel est de 10 μm . C'est en fin de parcours que la particule α provoque la majorité des déplacements atomiques.

L'ion Y a une énergie telle qu'il crée les déplacements atomiques à quelques distances interatomiques de son site.

Le nombre ν_d de déplacements atomiques créés par la particule α (ou par le Y) est donné par la relation de Kinchin et Pease (IV.17) où T est l'énergie transmise par la particule α au réseau par les deux mécanismes décrits précédemment (ou l'énergie du Y). Le nombre N_p de particules α (ou de Y) produites par la réaction (n, α) pour un atome X est :

$$N_p = F_n \sigma_{\text{eff}} x_{\frac{A}{Z}X} \quad (IV.23)$$

où F_n est la fluence des neutrons incidents (n/cm^2), σ_{eff} est la section efficace de la réaction (n, α) (cm^2), et $x_{\frac{A}{Z}X}$ est la proportion de l'isotope $\frac{A}{Z}X$ dans l'élément naturel. Le nombre de défauts créés par atome du réseau est $\nu_d N_p$.

Réactions (n, γ) :

La réaction s'écrit :



Les énergies des γ émis sont de l'ordre de 10 MeV pour les éléments constituant nos échantillons. Elles ont été mesurées pour la plupart des éléments naturels⁶. La conservation des énergies permet de calculer l'énergie de l'ion W (appelée énergie de recul) :

$$T_w = \frac{p_w^2}{2m_w} = \frac{p_\gamma^2}{2m_w} = \frac{T_\gamma^2}{c^2 2m_w} \quad (\text{IV.25})$$

Les photons γ émis ne provoquent pas de dégâts car ils traversent la matière sans "voir" les atomes (alors que les particules α sont arrêtés par une simple feuille de papier, les γ peuvent traverser plusieurs dizaines de centimètres de béton). Ce sont les ions W qui provoquent des déplacements, comme les Y les provoquaient dans le cas des réactions (n, α) . Là encore, l'ordre de grandeur du nombre de défauts ν_d créés par un ion W est obtenu par la relation de Kinchin et Pease (équation IV.17) et le nombre de défauts créés par atome du réseau est $\nu_d N_p$.

IV.2.1.2. Les transmutations nucléaires

Les réactions nucléaires dues aux neutrons thermiques entraînent des transmutations nucléaires comme le montrent les équations des réactions IV.18 et IV.24. La variation de concentration des différents isotopes formés sous irradiation par rapport à l'état naturel est intéressante quand il s'agit d'étudier des matériaux par des techniques neutroniques. En effet, la longueur de diffusion cohérente "b" varie d'un isotope à l'autre dans des proportions parfois considérables (en particulier, plusieurs éléments ont des isotopes dont le b est négatif et d'autres isotopes dont le b est positif). Une variation de concentration peut donc induire des variations sur la valeur du Nb d'un matériau (moyenné et pondéré sur les concentrations des différents isotopes). Chaque isotope ${}^A_Z X$ a une section efficace de réaction (n, α) qui lui est propre⁷. L'équation IV.23 permet d'effectuer le bilan du nombre d'isotopes disparus et produits par la réaction nucléaire. Cette détermination des nouvelles proportions $x_{\frac{A}{Z}X}$ permet de calculer la valeur du Nb du matériau après irradiation.

Lors des réactions (n, α) la composition chimique du matériau est également modifiée par la création d'atomes d'hélium. Le calcul du nombre d'atomes produits est obtenu par l'équation IV.23 ; il permet de déterminer les variations induites sur la valeur du Nb du matériau.

IV.2.1.3. Effets d'irradiation sur les matériaux

La création de défauts ponctuels (lacunes et interstitiels) par irradiation entraîne des modifications de l'état microscopique et des propriétés macroscopiques des matériaux. On peut en citer quelques exemples :

- La diffusion induite sous irradiation : la migration des atomes dans un cristal se fait par l'intermédiaire des défauts ponctuels. Le coefficient de diffusion par mécanisme interstitiel ou lacunaire (pour qu'un atome saute, il faut un défaut ponctuel dans son voisinage) étant directement proportionnel à la concentration en défauts ponctuels, ce coefficient augmente sous irradiation.

- L'agglomération des défauts ponctuels en amas : ils forment des boucles de dislocations et de cavités. La présence de ces amas modifie le comportement élastique des matériaux. On observe un durcissement et une fragilisation.
- La ségrégation et la précipitation induites : les impuretés du métal ou les atomes de soluté d'une solution solide sont entraînés par le mouvement des défauts et s'agrègent sous forme de précipités. Ce phénomène a des conséquences importantes sur les propriétés mécaniques des matériaux.
- La formation de bulles de gaz : les particules α dues aux réactions (n,α) s'agglomèrent dans des boucles de dislocations formant ainsi des bulles de gaz.
- Le gonflement : c'est une augmentation du volume dû à la précipitation de lacunes sous forme de cavités. Ce phénomène est particulièrement connu et étudié sur les gaines de combustibles des réacteurs nucléaires. Il entraîne des modifications de la tenue mécanique des matériaux.
- La croissance : c'est une élongation dans certaines directions des paramètres de maille couplée avec une contraction dans d'autres directions, et ce à volume constant. Le cas du Zirconium est le plus connu.

D'une manière générale, la création et le mouvement des défauts ponctuels a pour effet de modifier les propriétés physiques et mécaniques des matériaux (résistivité, conductivité thermique, dimension, dureté, fragilisation...).

De nombreuses publications décrivent ces phénomènes et les mécanismes micro-structuraux permettant l'évolution du matériau, comme par exemple les références ^{8,9,10,11,12,13}. On trouve dans ces ouvrages les références de travaux qui décrivent des expériences dans lesquelles matériau et particules incidentes sont très précisément choisis, et ayant mis en évidence ces effets d'irradiation.

IV.2.2. Bibliographie sur l'irradiation aux neutrons du nickel massif, du titane massif et de multicouches NiC/Ti

Parmi les études sur les effets d'irradiation sur les matériaux contenant du nickel ou du titane, la grande majorité a été réalisée sur des alliages irradiés par des faisceaux d'ions. Certaines études concernent plus particulièrement les matériaux nickel et titane purs irradiés aux ions ou aux électrons ^{14,15}. Des travaux, plus spécifiquement sur les dommages d'irradiation aux neutrons et sur les matériaux massifs nickel et titane, ont été réalisés. Ils décrivent essentiellement l'évolution des propriétés conductrices des métaux ^{16,17}, l'évolution micro-structurale ^{18,19} et l'évolution des propriétés mécaniques ²⁰. A notre connaissance, aucune étude sur l'effet des irradiations aux neutrons sur les systèmes multicouches Ni/Ti n'a été réalisée. En revanche, des travaux sur l'interdiffusion par irradiation aux ions sur ces systèmes ont été publiés ^{4,21,22,23}. Les études sur l'effet de recuit thermique sur le système Ni/Ti ont également fait partie de notre base de travail ^{24,25,26,27}.

IV.3.Les échantillons

IV.3.1.Justification des systèmes à 1, 2, 4 et 20 couches étudiés

Le choix des échantillons pour cette étude des effets d'irradiation aux neutrons s'est fait dans un souci *i)* de simplification du modèle multicouches et *ii)* d'adaptation des échantillons aux techniques d'étude dont on dispose.

i) Le système monochromateur est un empilement qui se rapproche des empilements supermiroirs par le nombre de bicouches NiC/Ti, mais qui a l'avantage d'être beaucoup plus simple en raison de la périodicité des épaisseurs de ces bicouches. L'intérêt direct de travailler avec des monochromateurs plutôt qu'avec des supermiroirs est que le nombre de paramètres permettant de simuler les courbes de réflectivité de neutrons n'est pas dépendant du nombre de couches déposées pour les monochromateurs, alors qu'il l'est pour les supermiroirs. De cette façon, le nombre de paramètres est considérablement diminué.

L'empilement monochromateur est un modèle simplifié du supermiroir, mais reste encore, par le grand nombre de couches déposées, assez complexe. Dans un but de simplification maximale, des dépôts de 1, 2 et 4 couches seulement ont été étudiés. Ils minimisent le nombre de couches et d'interfaces, tout en conservant la structure en couches minces.

ii) Les modèles d'empilements étant définis, il faut choisir les épaisseurs des couches selon certains critères qui sont précisés ci-après. Les épaisseurs de bicouches des monochromateurs sont choisies du même ordre de grandeur que celles utilisées pour la fabrication des supermiroirs, soit de l'ordre de 100Å. Le rapport de l'épaisseur de nickel sur l'épaisseur de titane dans une bicouche est choisi de telle sorte qu'aucune condition d'extinction ne s'applique sur les pics de Bragg. Le nombre total de bicouches doit satisfaire le compromis suivant :

- il doit être suffisamment élevé de sorte que le premier pic de Bragg atteigne la valeur de réflectivité 1.
- le nombre de franges de Kiessig entre deux pics de Bragg est égal au nombre de bicouches moins 2. Lorsque ces franges sont peu nombreuses, elles sont parfaitement distinctes les unes des autres et l'ajustement numérique à la courbe expérimentale est plus précis. Pour cette raison, on a intérêt à choisir un nombre de bicouches peu élevé.

L'étude des effets d'irradiation a été réalisée avec deux empilements monochromateurs types comportant chacun 10 bicouches, ayant un rapport "épaisseur de NiC sur épaisseur de la bicouche" égal à 0,42, et dont les épaisseurs d'une bicouche (période) sont de 100Å et 200Å respectivement.

Les échantillons ne comportant qu'une seule couche sont des dépôts de NiC sur silicium. En effet, le titane s'oxydant fortement à l'air, aucun empilement ne peut s'achever par une couche de titane côté air. L'épaisseur des dépôts dits "simple couche" doit répondre à trois critères ; un sur la coupure et deux sur les franges de Kiessig :

- L'épaisseur doit être suffisamment importante (>400Å) de sorte que la coupure du plateau de réflexion totale en réflectivité de neutrons soit caractéristique du NiC et non du substrat de silicium.
- Le nombre de franges de Kiessig d'une courbe expérimentale doit être suffisamment élevé pour que l'épaisseur du dépôt soit déterminée avec une bonne précision.

- Le nombre de franges ne doit pas être élevé au point qu'elles ne se distinguent plus les unes des autres (et ce pour une résolution en angle donnée de l'appareil).

La Figure IV.2 présente des exemples de calculs de courbes de réflectivité de neutrons pour des systèmes à une couche dont les épaisseurs varient entre 200 et 1500Å. L'ordre de grandeur de l'épaisseur choisie pour les échantillons de cette étude est de 700Å.

Le choix des épaisseurs des dépôts à 2 et 4 couches s'est fait en simulant numériquement les courbes de réflectivité de neutrons de différents profils à 2 et 4 couches. Les critères auxquels doivent répondre ces courbes sont les suivants :

- présence de franges d'interférence
- amplitude des franges marquées
- franges suffisamment séparées pour apparaître distinctement les unes des autres
- domaine d'existence de la courbe correspondant aux intervalles en R et en q accessibles avec le spectromètre EROS (soit la courbe contenue dans un cadre délimité par R appartenant à $[5 \times 10^{-5} ; 1]$ et $q(\text{Å}^{-1})$ appartenant à $[0,003 ; 0,05]$).

Parmi toutes les simulations effectuées, le meilleur profil à 2 couches ayant été retenu (répondant au mieux aux différents critères cités) est un empilement de 60Å de NiC sur 500Å de titane. Le meilleur profil à 4 couches basé sur le profil à 2 couches précédent ayant été retenu est de 100Å de NiC sur 100Å de titane sur l'empilement 2 couches. Les courbes de réflectivité de neutrons simulées de ces empilements sont présentées sur la Figure IV.3.

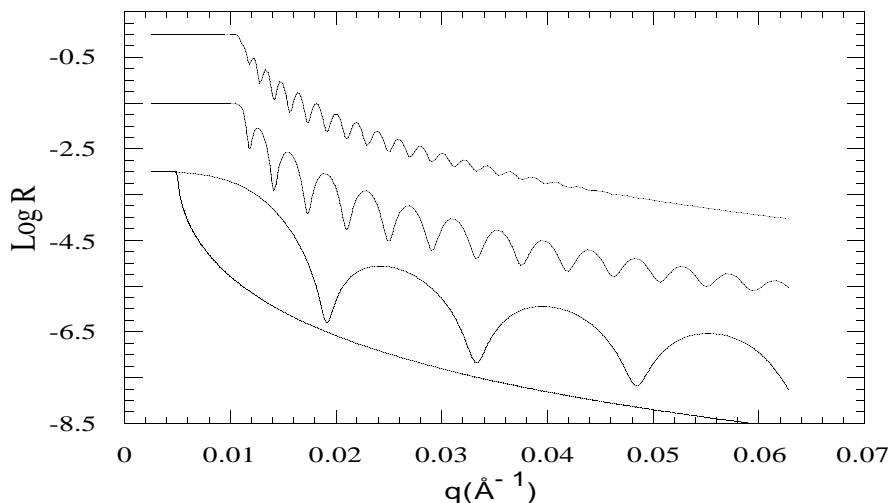


Figure IV.2 : Simulation de courbes de réflectivité d'une couche de NiC sur silicium. De haut en bas, l'épaisseur de la couche vaut : 1400, 700, 200Å et 0Å (courbe de Fresnel, $Nb(\text{Si})=2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$). Pour plus de clarté, la courbe $d=700 \text{Å}$ est décalée d'un facteur 1,5 en LogR, la courbe $d=200$ et celle de Fresnel sont décalées d'un facteur 3. Les simulations sont faites avec $dq/q=0,08$, $Nb(\text{NiC})=9,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$.

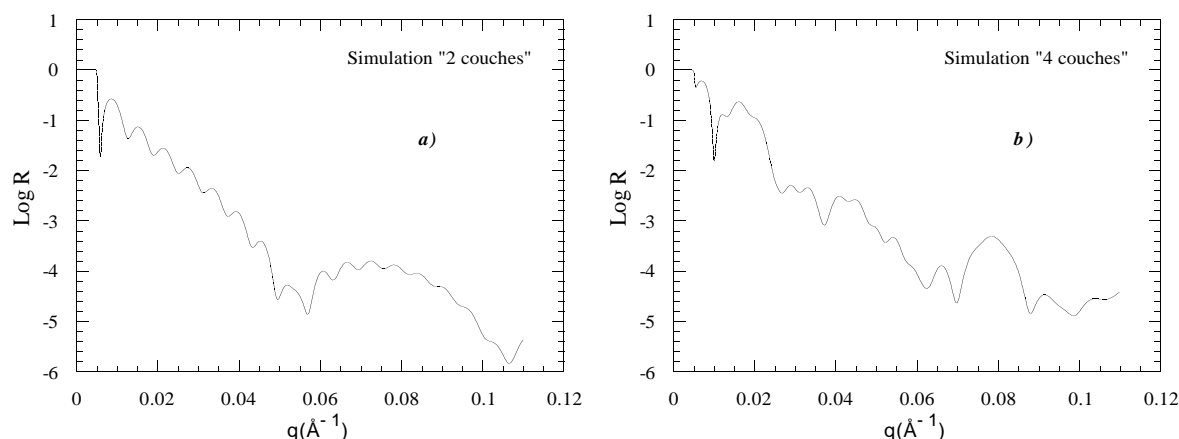


Figure IV.3 : simulation des courbes de réflectivité de neutrons des empilements suivants :

a) 2 couches : Substrat de Si / 500Å Ti / 60Å Ni

b) 4 couches : Substrat de Si / 500Å Ti / 60Å Ni / 100Å Ti / 100Å Ni

Les paramètres de simulations sont : rugosités d'interfaces nulles, résolution angulaire $\delta\theta/\theta=0,08$, $Nb(Si)=2\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$, $Nb(Ni)=9,4\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$, $Nb(Ti)=-2\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$.

IV.3.2. Description des échantillons

Le matériau réflecteur utilisé dans la plupart des échantillons de cette étude est du $Ni_{1-x_1}C_{x_1}$, où la proportion x_1 fait référence au précédent chapitre : elle correspond à une concentration de 10% at. de carbone environ dans le nickel, les atomes de carbone étant placés en sites interstitiels dans la maille du nickel cfc. Afin de déterminer le rôle du carbone lors des irradiations, l'un des échantillons étudiés n'a pas de carbone dans les couches de nickel (proportion x_0 dans $Ni_{1-x}C_x$). Pour une meilleure lisibilité, on appellera NiC les couches de $Ni_{1-x_1}C_{x_1}$, et l'on parlera de nickel pur ou x_0 lorsqu'il s'agira de l'échantillon ne contenant pas de carbone.

L'étude des effets d'irradiation aux neutrons sur les multicouches NiC/Ti a été faite sur sept groupes d'échantillons. Ces groupes diffèrent par le nombre de couches déposées et par les épaisseurs des dépôts. Ils sont classés dans le Tableau IV.1 qui présente les noms de tous les échantillons étudiés. Les échantillons portant les mêmes 3 premiers chiffres et une extension différente (chiffre après le point) ont été fabriqués en même temps (une seule charge de machine de dépôt).

Note au sujet de l'échantillon sam157 : cet échantillon de grande taille (10cmx3cm) a été coupé en deux parties de longueurs différentes (7 et 3 cm) **après** le dépôt. Ces deux parties seront désignées dans le texte et les tableaux de résultats par sam157-grand côté et sam157-petit côté respectivement.

Tous les échantillons ont été fabriqués par pulvérisation cathodique magnétron RF²⁸ sur le bâti de dépôt du Laboratoire d'Optique Electromagnétique de la faculté de Marseille par B. Vidal et Z. Jiang.²⁹

Groupe	Nombre de couches	Epaisseur approximative des empilements demandées à la fabrication	Concentration en Carbone dans $Ni_{1-x}C_x$	Numéro des échantillons
1	0	Si sans dépôt		SiRéf
2	1	Si/ $Ni_{1-x}C_x(700\text{Å})$	x_1	sam213.1, sam213.2
3	2	Si/Ti(500Å)/ $Ni_{1-x}C_x(60\text{Å})$	x_1	sam188, sam208.1, sam208.2, sam212.1, sam212.2
4	4	Si/Ti(500Å)/ $Ni_{1-x}C_x(60\text{Å})$ / Ti(100Å)/ $Ni_{1-x}C_x(100\text{Å})$	x_1	sam189, sam214.1, sam214.2, sam215.1, sam215.2
5	20	d= 100Å , Si/10(Ti(58Å)/ $Ni_{1-x}C_x(42\text{Å})$)	x_1	sam209.1, sam209.2, sam210.1, sam210.2, sam211.2
6	20	d= 200Å , Si/10(Ti(115Å)/ $Ni_{1-x}C_x(85\text{Å})$)	x_1	sam156, sam157
7	20	d= 200Å , Si/10(Ti(115Å)/Ni(85Å))	x_0	sam202.1, sam202.2, sam203

Tableau IV.1 : Liste des échantillons de l'étude des effets d'irradiation aux neutrons sur les multicouches NiC/Ti classées en sept groupes. Les concentrations x_i se réfèrent aux notations du chapitre III.

Les trois groupes 5, 6 et 7 d'échantillons monochromateurs diffèrent par la période et la concentration en carbone des échantillons. Pour une lecture plus facile, ces échantillons seront désignés dans le texte par leurs numéros suivi d'un bref descriptif de leur empilement donnant : le numéro du groupe, la valeur approximative (100 ou 200Å) de la période et la concentration en carbone (x_0 ou x_1). Par exemple : sam157-(gr6;200Å; x_1).

Lorsque cela facilitera la compréhension du texte, les échantillons à 1, 2 et 4 couches seront désignés par leur numéro suivi des descriptifs (1c), (2c) et (4c) respectivement.

IV.4.Traitements des échantillons

IV.4.1.Irradiations aux neutrons

Les échantillons ont été irradiés dans les réacteurs expérimentaux Orphée et Osiris du centre d'étude du CEA de Saclay. Les énergies ainsi que les flux de neutrons disponibles dans ces deux réacteurs diffèrent. Orphée permet des irradiations en neutrons d'énergies thermiques essentiellement, tandis qu'Osiris permet des irradiations en thermiques et en rapides. Les neutrons

sont communément classés en fonction de leur énergie (et donc de leur longueur d'onde) de la façon suivante (Tableau IV.2) :

Qualificatif des neutrons	Longueur d'onde (Å)	Energie
Froids	4 à 25	0,1 à 5 meV
Thermiques	8×10^{-1} à 4	5 meV à 0,1 eV
Epithermiques	9×10^{-3} à 8×10^{-1}	0,1 eV à 1 keV
Rapides	4×10^{-5} à 9×10^{-3}	1 keV à 51 MeV

Tableau IV.2 : Dénomination des neutrons en fonction de leur énergie

Les irradiations sont classées en six groupes qui diffèrent par les énergies des neutrons incidents, les flux et les durées d'irradiation. Ces six groupes sont appelés : OR1/300, OR1/7 et OR1/5 (irradiations faites dans le réacteur Orphée par l'intermédiaire du Laboratoire Pierre Süe (LPS - CE Saclay)), OR1/2 et OR1 (également faites dans Orphée), et OSI (irradiation faite dans Osiris). Il faut noter que les irradiations OR1/7 et OR1/5 ont été faites sur des échantillons ayant déjà subi l'irradiation OR1/300 ; toutes les autres sont faites sur des échantillons bruts de dépôt.

Durée d'irradiation, fluences

Les durées d'irradiation diffèrent d'un groupe à l'autre comme décrit ci-après : OR1/300 est une irradiation de 5 heures, OR1/7 de 125 heures et OR1/5 de 173 heures ; OR1/2 est une irradiation de 13,5 jepp (jours équivalents pleine puissance), OR1 de 29,8 jepp ; L'irradiation OSI a duré 37,33 jepp. Les fluences calculées à partir des flux et des durées d'irradiation de chaque groupe sont indiquées dans le Tableau IV.3.

Les appellations OR correspondent toutes à des irradiations faites dans le réacteur Orphée, donc sous neutrons thermiques essentiellement ; les chiffres suivant les lettres OR correspondent à la fraction approximative de la fluence maximum : $OR1 = 1,3 \times 10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$. Ainsi, la fluence $2,5 \times 10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$ (irradiation OR1/5) est égale à 1/5ème de la fluence OR1. L'appellation OSI correspond à l'irradiation dans le réacteur Osiris ; la fluence en neutrons thermiques est égale à la fluence maximale des irradiations dans Orphée (OR1), la fluence en neutrons rapides est de $1,9 \times 10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$.

Réacteur	Dénomination de l'irradiation	Flux (n.cm ⁻² .s ⁻¹)	Durée d'irradiation	Fluence (n.cm ⁻²)	Echantillons (groupe)
Orphée	OR1/300	2,5x10 ¹³	5 heures	4,5x10 ¹⁷	sam156 (6)
	OR1/7	4x10 ¹³	OR1/300+ 120 heures	OR1/300+1,7x10 ¹⁹ =1,8x10 ¹⁹	sam156 (6)
	OR1/5	4x10 ¹³	OR1/300+ 168 heures	OR1/300+2,4x10 ¹⁹ =2,5x10 ¹⁹	sam156 (6)
	OR1/2	4,97x10 ¹³	13,5 jours	5,8x10 ¹⁹ ±6x10 ¹⁸	sam208.1 (3), sam215.1 (4), sam209.2 (5)
	OR1	4,97x10 ¹³	29,8 jours	1,3x10 ²⁰ ±10 ¹⁹	sam208.2 (3), sam215.2 (4), sam209.1 (5), sam202.1 (7), SiIrr (1)
Osiris	OSI	Thermique : 4x10 ¹³ Rapide : 6x10 ¹²	37,33 jours	Thermique : 1,3x10 ²⁰ Rapide : 1,9x10 ¹⁹	sam213.1 (2), sam212.2 (3), sam214.2 (4), sam210.2 (5)

Tableau IV.3 : Dénomination, flux, durées et fluence de chaque groupe d'irradiation, numéros des échantillons ayant subi chaque irradiation.

Emplacement des échantillons

Les échantillons ont été placés à 1 mètre du cœur du réacteur Orphée, dans le bidon d'eau lourde. Cette distance au cœur est proche de celle des débuts de guides de neutrons. Bien que la proportion de neutrons rapides sur les neutrons lents soit légèrement différente dans le bidon d'eau lourde et dans les guides, les dégâts subis par les échantillons seront assez représentatifs de ceux subis par les parties des guides les plus exposées.

Les échantillons irradiés dans Osiris ont été placés en deuxième périphérie du cœur (position C9).

Flux

Dans le réacteur Orphée, le rapport, à un mètre du cœur, du flux de neutrons thermiques sur le flux de neutrons épithermiques d'énergie supérieure à 0,18 MeV est estimé à 1000 ; le rapport du flux de neutrons thermiques sur le flux de neutrons épithermiques d'énergie supérieure à 1 MeV est d'environ 4000.

L'irradiation OR1/300 a été faite dans le canal P2, OR1/7 et OR1/5 dans le canal P4 du Laboratoire Pierre Süe. Le flux thermique dans le canal P2 est de 2,5x10¹³ n.cm⁻².s⁻¹, celui dans P4 est de 4x10¹³ n.cm⁻².s⁻¹.

Les irradiations OR1/2 et OR1 ont été faites dans le puits I du réacteur Orphée. Le flux thermique mesuré à l'emplacement des échantillons est de $4,97 \times 10^{13}$ n.cm⁻².s⁻¹. La température atteinte par les échantillons est estimée à moins de 80°C.

Dans le réacteur Osiris, le rapport du flux de thermiques sur le flux de rapides est de 6,7. Les flux en deuxième périphérie du réacteur Osiris sont de 4×10^{13} n.cm⁻².s⁻¹ en thermiques et de 6×10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ en rapides. Il faut noter que les échantillons ne sont pas disposés perpendiculairement au gradient de flux, ils ne "voient" donc pas le même flux sur toute leur longueur. En effet, le flux de neutrons décroît quand on s'éloigne du coeur, et le gradient est supposé isotrope. Il existe donc des "surfaces d'équi-flux" qui sont des sphères dont le centre est le cœur du réacteur. Une sphère correspond à une valeur de flux donné. Lors des irradiations dans Osiris, le porte échantillon n'est pas disposé parallèlement à la surface de ces sphères (perpendiculairement au gradient de flux), mais incliné de 35° par rapport à la verticale. Pour éviter que les échantillons ne voient des flux différents sur leur longueur, le porte-échantillon a été retourné de 180° (voir Figure IV.4), à *mi-temps de l'irradiation*. Le gradient de flux en seconde périphérie d'Osiris est tel que les flux (thermique et rapide) diminuent d'un facteur 2 tous les 40 mm. Si les échantillons n'étaient pas retournés, ceux-ci ayant une longueur de 50 mm, l'extrémité de l'échantillon la plus proche du coeur verrait un flux environ 1,6 plus élevé que l'extrémité la plus éloignée. Les échantillons étant disposés par quatre dans la navette, le retournement de 180° ne permet pas d'obtenir un flux constant sur toute la longueur des échantillons mais permet de réduire considérablement la différence de flux entre les deux extrémités.

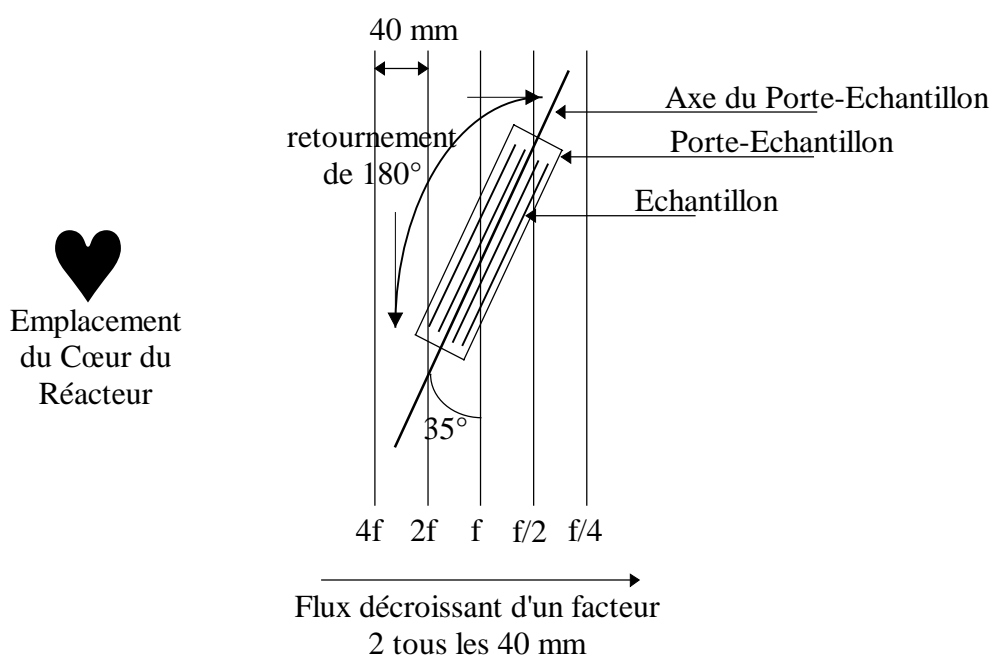


Figure IV.4 : Position du porte-échantillon par rapport au gradient de flux lors des irradiations dans le réacteur Osiris.

Comparaison avec les irradiations réelles subies par les multicouches dans les guides de neutrons

Les irradiations tests effectuées pour cette étude ne sont pas exactement équivalentes aux irradiations subies par les multicouches dans les guides de neutrons du LLB et ce pour plusieurs raisons :

- les flux instantanés des tests sont beaucoup plus importants que ceux des conditions réelles ($10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ dans les réacteurs contre environ $10^{10} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ à l'entrée des guides)
- les énergies des neutrons incidents sont plus élevées : neutrons thermiques et rapides pour les tests contre thermiques à l'entrée des guides et froids à l'intérieur du guide

Il convient cependant de noter que les collimateurs qui sont disposés avant les guides, à environ 1,5m de la source froide, subissent des irradiations dont le flux et les énergies incidentes sont du même ordre que pour nos échantillons. Ces collimateurs sont des dispositifs, constitués de deux écrans troués, permettant de définir la dimension et la direction du faisceau. Entre les deux écrans est disposé un guide réflecteur de neutrons actuellement constitué de nickel naturel déposé sur du verre sans bore. Ce guide permet de réfléchir les neutrons arrivant avec une incidence supérieure à celle permettant de faire partie du faisceau collimaté et d'augmenter ainsi le flux de neutrons. On mesure l'importance des essais d'irradiation faits ici dans la perspective de collimateurs en supermiroirs.

Dans le cas des guides disposés au delà des très forts flux, les irradiations directement dans les réacteurs ont été faites parce qu'elles permettaient d'irradier en un temps relativement court (de l'ordre de quelques jours à quelques semaines) à des fluences telles qu'elles permettent d'estimer la durée de vie des guides. En supposant le flux de neutrons thermiques à l'entrée des guides du LLB de l'ordre de $10^{10} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ et connaissant les fluences reçues par les échantillons irradiés dans Orphée, on peut calculer le temps d'exposition équivalent pour les guides en conditions réelles. Le Tableau IV.4 présente ce calcul. On voit dans ce tableau des temps équivalents de plusieurs centaines d'années qui ne peuvent être représentatifs d'une durée de vie de réacteur expérimental et donc de guides de neutrons. Ces calculs ont été réalisés pour le réacteur Orphée, mais ils pourraient être refaits pour d'autres réacteurs expérimentaux ayant des flux beaucoup plus importants.

En ce qui concerne les irradiations sous neutrons rapides, alors que les guides ne voient, en conditions réelles, que des thermiques, elles ont été réalisées afin de déterminer l'effet de l'énergie des neutrons incidents.

Dénomination de l'irradiation test	Fluence de l'irradiation test (n.cm^{-2})	Temps d'exposition équivalent à l'entrée des guides LLB
OR1/300	$4,5 \times 10^{17}$	1 an et 5 mois
OR1/7	$1,8 \times 10^{19}$	57 ans
OR1/5	$2,5 \times 10^{19}$	79 ans
OR1/2	$5,8 \times 10^{19}$	184 ans
OR1	$1,3 \times 10^{20}$	412 ans

Tableau IV.4 : Calcul des temps d'exposition équivalents aux irradiations tests pour les guides en conditions réelles au LLB. Le flux à l'entrée des guides est supposé égal à $10^{10} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Conditionnement des échantillons

Lors des traitements OR1/300 et OR1/5, les échantillons sont emballés dans du papier souple type Kleenex. Lors de l'irradiation OR1/7, l'échantillon est emballé dans une feuille d'aluminium. Dans le cas de ces irradiations faites par le LPS, les échantillons une fois emballés, sont ensuite conditionnés dans des navettes étanches en plastique.

Lors des irradiations OR1/2, OR1 et OSI, les échantillons sont conditionnés dans des "navettes" étanches en aluminium dites tubes REA, de diamètre 20 mm et de longueur 60 mm (dimension des échantillons : 3x15x50 mm). 2 à 4 échantillons sont disposés par tube. Ils sont séparés par des cales en aluminium. Dans les cas OR1/2 et OR1, ces cales sont en contact sur quelques millimètres seulement de chaque côté de la longueur de l'échantillon et ce sur toute la largeur de l'échantillon. Dans le cas OSI, les cales sont des bagues en contact sur 1 mm de large sur toute la périphérie de l'échantillon. L'espace entre deux échantillons est de 2 mm pour les irradiations OR1/2 et OR1, et de 0,2 mm pour l'irradiation OSI. Afin d'éviter une trop forte montée en température des échantillons, due essentiellement au rayonnement γ , la conduction thermique est assurée par de l'aluminium faisant contact entre les bords des échantillons et le tube REA. Pour OR1/2 et OR1, ce contact est assuré par des feuilles d'aluminium froissées ; pour OSI, il est assuré par une coque cylindrique dont les dimensions extérieures sont ajustées aux dimensions intérieures du tube. Le jeu entre les surfaces est inférieur à 0,03 mm. L'intérieur de la coque contient les échantillons et les bagues. La surface interne de la coque est également ajustée aux dimensions des échantillons, toujours de façon à assurer un grand contact thermique. Un calcul simplifié de montée en température du porte échantillons tenant compte des jeux indiqués aboutit à une température maximale de 147°C. Les surfaces traitées par les dépôts NiC/Ti sont toujours en contact avec l'air et jamais avec l'aluminium.

Le sertissage de toutes les navettes (plastique et aluminium) s'est fait sous air et à pression atmosphérique.

IV.4.2. Recuits de simulation de l'échauffement γ

Les échantillons irradiés dans les cœurs des réacteurs subissent un échauffement dû au rayonnement γ . Dans le cas des irradiations dans le réacteur Orphée, la température maximale atteinte par les échantillons a été estimée à 80°C. On a vu ci-dessus que dans le cas des échantillons irradiés dans le réacteur Osiris, elle est égale à 147°C.

Afin de distinguer et comparer les effets dus à l'irradiation par les neutrons aux effets dus à l'échauffement γ , un recuit simulant l'échauffement γ ayant eu lieu lors de l'irradiation OSI a été effectué sur certains échantillons sans que ceux-ci n'aient été irradiés. La température de ce recuit est de 145°C \pm 2°C, et la durée est de 37,28 jours (durée de l'irradiation OSI), le conditionnement des échantillons est semblable à celui des irradiations (dans une navette REA sertie, en contact avec une feuille d'aluminium et sous atmosphère d'air). Ces échantillons sont le sam211.2-R (gr5;100Å;x1) et le sam203-R (gr7;200Å;x0).

Pour comparaison, un recuit à 270°C pendant 6 heures sous vide d'air (10⁻⁵mbar) a été effectué sur l'échantillon sam157-R.

L'effet de recuit attendu sur ces échantillons monochromateurs est une diffusion aux interfaces. Si ce phénomène existe, il pourra être mis en évidence par la diminution de la réflectivité sur les pics

de Bragg en réflectivité de neutrons, par un nombre croissant de liaisons nickel-titane en EXAFS, et par l'augmentation de l'épaisseur des interfaces en METHR.

Si l'on modélise le profil de diffusion par une fonction erreur $\text{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{\text{Ni/Ti}}t}}\right)$ où $D_{\text{Ni/Ti}}$ est le coefficient de diffusion et t le temps de recuit, alors la demi épaisseur de l'interface est de l'ordre de $\sigma_{\text{Ni/Ti}} = 2\sqrt{D_{\text{Ni/Ti}}t}$.³⁰

La diminution de la réflectivité sur les pics de Bragg permet d'estimer le coefficient de diffusion et donc l'épaisseur de l'interface :²⁴

$$D_{\text{Ni/Ti}}t = \frac{d^2}{8\pi^2 m^2} \text{Ln} \frac{R_{m,T}}{R_{m,\text{réf}}} \quad (\text{IV.1})$$

où d est la période du monochromateur, m l'ordre du pic de Bragg, $R_{m,T}$ la valeur de la réflectivité du pic de Bragg d'ordre m pour l'échantillon recuit à la température T , $R_{m,\text{réf}}$ celle de l'échantillon de référence.

IV.5. Mesures et résultats

Les échantillons de référence et traités (irradiés et recuits) ont été caractérisés par les différentes techniques d'étude que sont la réflectivité de neutrons, la réflectivité de rayons X, la diffraction de rayons X, la CE-EXAFS, et la METHR. Le Tableau IV.5 fait le bilan des différentes techniques d'investigation utilisées pour chaque échantillon. Dans un premier temps, les caractéristiques microscopiques et macroscopiques de l'état de référence des échantillons (état initial des dépôts) sont définies. La caractérisation des échantillons traités (recuits et irradiés) doit ensuite permettre de déterminer quels sont les paramètres ayant été modifiés lors de l'irradiation et de quantifier ces modifications.

a) Ech. Nombre de Couches Groupe	SiRéf	213.2	212.1	188	214.1	189	210.1	209.2	157	156	203	202.2
	0c	1c	2c		4c		20c		20c		20c	
	1	2	3		4		5		6		7	
RN	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RX		x					x		x	x	x	
DX		x	x		x		x		x		x	
EXAFS Ni		x					x		x			
EXAFS Ti			x				x		x			x
METHR				x		x			x			

b) Ech. Traitement	SiIrr	213.1	208	208	212	215	215	214	209	209	210	211	156	156	156	157	202.	203
	OR1	OSI	.1	.2	.2	.1	.2	.2	.2	.1	.2	.2	OR	OR	OR	R	1	R
			OR	OR	OSI	OR	OR	OSI	OR	OR	OSI	R	OR	OR	OR	R	OR1	R
			1/2	1		1/2	1		1/2	1			1/30	1/7	1/5			
RN	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
RX		x							x	x	x		x					x
DX		x	x			x			x	x	x	x		x	x			
EXAFS Ni		x							x	x	x	x		x	x	x		
EXAFS Ti			x						x			x		x	x	x		
METHR																x		

Tableau IV.5 : Etude expérimentale des effets d'irradiation : répertoire des techniques utilisées pour caractériser chaque échantillon. RN=Réflectivité de Neutrons, RX=Réflectivité de Rayons X, DX = Diffraction X. **a)** Echantillons de référence, **b)** Echantillons traités : recuits (R) et irradiations (OSI=Osiris, OR=Orphée ; les chiffres suivant les lettres OR correspondent à la fraction approximative de la fluence maximum OR1=1,3x10²⁰n.cm⁻². Ainsi, la fluence OR1/300=4,5x10¹⁷n.cm⁻² est égale à 1/300ème de la fluence OR1. OR1/7=1,8x10¹⁹n.cm⁻², OR1/5=2,5x10¹⁹n.cm⁻², OR1/2=5,8x10¹⁹n.cm⁻².

IV.5.1.Caractérisation des échantillons de référence

IV.5.1.1.Résultats des caractérisations

Réflectivité de neutrons

Les sept groupes d'échantillons ont été caractérisés par réflectivité de neutrons et toutes les courbes expérimentales obtenues ont été traitées par ajustement numérique. Les courbes expérimentales et calculées d'échantillons à 0 (silicium seul), 2 et 20 couches sont présentées à titre d'exemple sur la Figure IV.5. (Pour les échantillons 1 couche, voir le chapitre III).

Malgré le grand nombre de paramètres, leur interaction les uns avec les autres et la complexité des courbes expérimentales, les ajustements numériques réalisés sur les échantillons bruts de dépôts sont toujours d'une très grande qualité. Il en découle que l'état de référence des échantillons est très bien caractérisé.

Le Tableau IV.6 reprend les résultats des simulations faites sur tous les échantillons caractérisés par RN avant un quelconque traitement. Les valeurs d'épaisseur sont données à $\pm 2\text{\AA}$, les Nb à $\pm 0,1 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$, les rugosités σ à $\pm 1\text{\AA}$ (excepté sur les valeurs de σ_0 et σ_{air} des monochromateurs :

σ_0 ou σ_{air} égale à 0\AA signifient en réalité $0 < \sigma < 4\text{\AA}$. En effet, vues les épaisseurs totales des dépôts des échantillons, l'influence de ces rugosités sur l'allure des courbes est négligeable tant qu'elles sont inférieures à 4\AA .

De ces résultats il ressort que l'état initial est caractérisé par les valeurs suivantes :

$$\text{Nb(Ti)} = (-2,2 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$$

$$\text{Nb(NiC)} \in ([8,4 ; 9,9] \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$$

$$0 < \sigma_s(\text{\AA}) < 4 \text{ pour les monochromateurs ; } \sigma_s(\text{\AA}) \in [0;9] \pm 1 \text{ pour les autres échantillons}$$

$$\sigma_{\text{NiC/Ti}}(\text{\AA}) \in [6;14] \pm 1$$

$$\sigma_{\text{air}}(\text{\AA}) = 0 \pm 4 \text{ pour les monochromateurs}$$

$$\sigma_{\text{air}}(\text{\AA}) \in [9;17] \pm 1 \text{ pour les échantillons de 1 à 4 couches}$$

$$\text{Rapport des épaisseurs des monochromateurs : } \frac{d(\text{Ni})}{d(\text{Ni}) + d(\text{Ti})} \in [0,42;0,5] \pm 0,005.$$

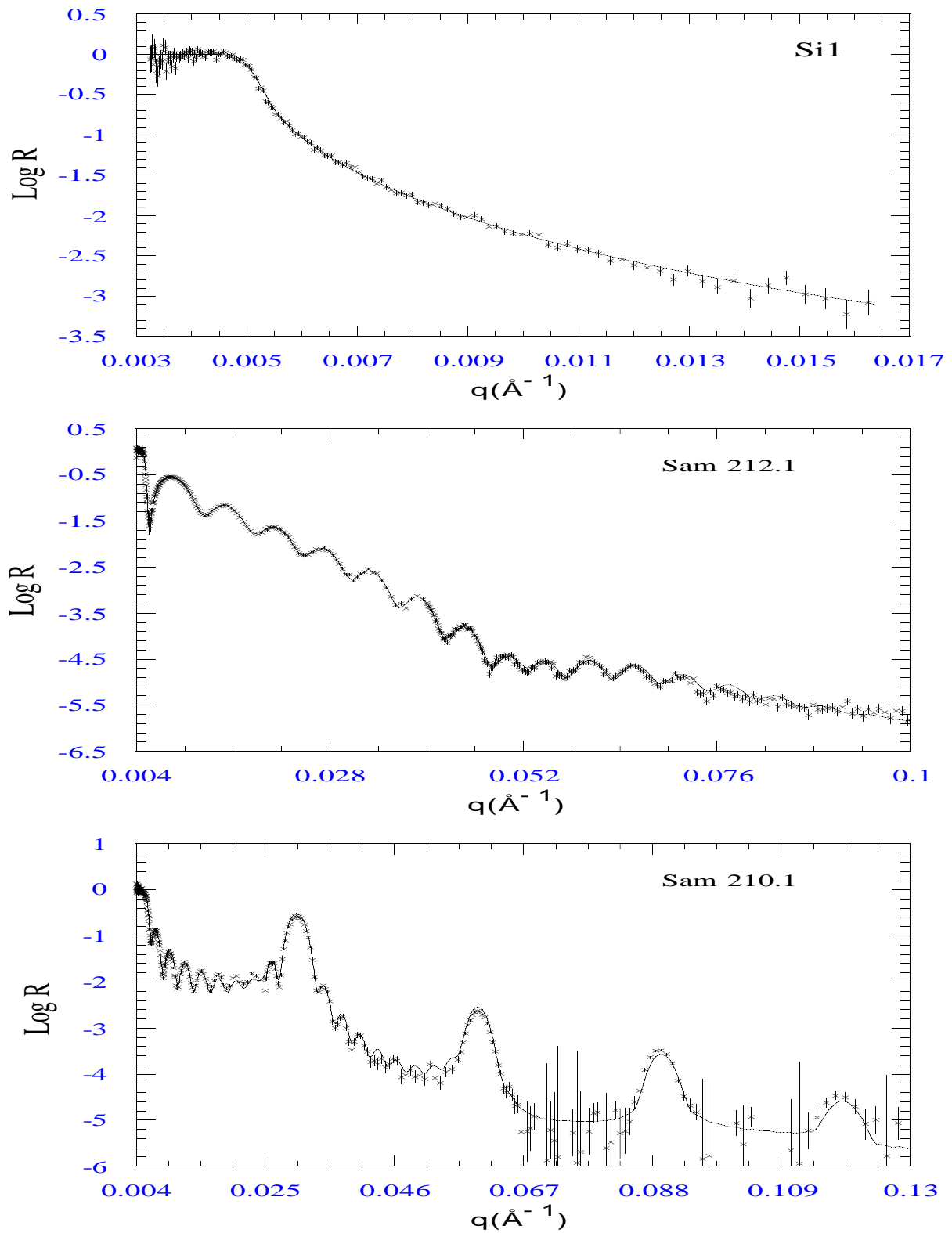


Figure IV.5 : Logarithme de la réflectivité de neutrons en fonction de q : courbes expérimentales (croix) et théoriques (traits continus) des échantillons SiRéf (0 couche), sam212.1 (2c) et sam210.1 (10 bicouches).

Nombre de couches ; Groupe	Echantillons de référence	Densité de longueur de diffusion cohérente Nb en 10^{-6} \AA^{-2} ; épaisseurs d en \AA ; Rugosités σ en \AA ; X^2 Incertitudes : Nb : $\pm 0,1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$; épaisseurs : $\pm 2 \text{ \AA}$; rugosités : $\pm 1 \text{ \AA}$ et voir texte.										
		Substrat Nb(Si)	σ_s	lère couche d ; Nb	σ_{air}	2ème couche d(NiC);Nb(NiC)	σ_{air}					
0c ; 1	SiRéf	2	0	SiO ₂ 12 4	0		$X^2=0,9$					
1c ; 2	sam213.2	2	9	NiC 670 9,05	9		$X^2=1,9$					
2c ; 3		Substrat Nb(Si)	σ_0	lère couche d(Ti) ; Nb(Ti)	σ_1	2ème couche d(NiC);Nb(NiC)	σ_{air}					
	sam212.1	2	2	505 -2,2	14	62 9	11	$X^2=1,9$				
	sam188	2	0	530 -2,3	7	60 9,05	13	$X^2=7$				
4c ; 4		Substrat Nb(Si)	σ_s	lère couche d(Ti) ; Nb(Ti)	σ_1	2ème couche d(NiC);Nb(NiC)	σ_2	3ème couche d(Ti) ; Nb(Ti)	σ_3	4ème couche d(NiC);Nb(NiC)	σ_{air}	
	sam214.1	2	2	505 -2,4	14	65 8,5	8	105 -2,4	9	95 9,9	12	$X^2=12$
	sam189	2	0	545 -2,8	6	80 7,5	6	124 -2,3	6	90 7,1	17	$X^2=28$

Suite du tableau page suivante

Nombre de couches ; Groupe; Période ; concentration en C	Echantillons de référence	Densité de longueur de diffusion cohérente Nb en 10^{-6} \AA^{-2} ; épaisseurs d en \AA ; rugosités σ_1 en \AA										χ^2
		Substrat Nb(Si)	σ_0	d(Ti)+d(NiC)	$\frac{d(\text{NiC})}{d(\text{Ti}) + d(\text{NiC})}$	$\sigma_{\text{Ti/NiC}}$	Nb(Ti)	Nb(NiC)	nombre de bicouches	σ_{air}		
20c ; 5 ; d=100 \AA ;x ₁	sam210.1	2	0	105,5	0,42	8	-2	8,4	10	0	$\chi^2=7,7$	
	sam209.2	2	0	105,5	0,42	8	-2	8,5	10	0	$\chi^2=6,5$	
20c ; 6 ; d=200 \AA ;x ₁	sam157 grand côté	2	0	207	0,495	10	-2,1	9,2	10	0	$\chi^2=31$	
	sam157 petit côté	2	0	185	0,49	10	-2,1	8,9	10	0	$\chi^2=19$	
	sam156	2	0	204	0,5	10	-2,2	9,2	10	0	$\chi^2=14$	
20c ; 7 ; d=200 \AA ;x ₀	sam203	2	0	196	0,47	9	-2,1	8,6	10	0	$\chi^2=22$	
	sam202.2	2	0	207	0,465	10	-2,2	8,8	10	0	$\chi^2=19$	

Tableau IV.6 : Résultats de réflectivité de neutrons sur les échantillons de référence.

Réflectivité de RX

Les résultats de réflectivité de rayons X sur les échantillons de référence sont indiqués dans le Tableau IV.7. Les épaisseurs mesurées présentent un très bon accord avec celles déterminées par réflectivité de neutrons.

Echantillons de référence	Nombre de couches ; Groupe	Epaisseur totale (Å) ; angle critique des échantillons (mrad)
sam213.2	1c ; 2	668 ; 6, 8
sam210.1	20c ; 5	103 ; 5,7
sam157 grand côté	20c ; 6	206 ; 6,0
sam157 petit côté	20c ; 6	185 ; 5,8
sam156	20c ; 6	203 ; 5,9
sam203	20c ; 7	198 ; 6,0

Tableau IV.7 : Résultats des mesures de réflectivité de rayons X sur les échantillons de référence. Les épaisseurs indiquées sont : l'épaisseur totale pour les échantillons 1 couche et l'épaisseur de la bicouche pour les monochromateurs.

Diffraction X

Structure et texture

Les échantillons de référence ont été caractérisés par diffraction de rayons X (raie incidente : $K_{\alpha}(\text{Cu})=1,542\text{\AA}$). Le Tableau IV.8 donne les valeurs théoriques des plus grandes distances interatomiques pour le nickel cfc massif, le titane hcp massif et le silicium (cubique diamant) massif, et les valeurs des angles de diffraction pour la longueur d'onde incidente. Les spectres ont été acquis entre $\theta=5^{\circ}$ et 45° . Les positions des pics expérimentaux et leurs largeurs à mi-hauteur $\Delta\theta_{1/2h}$ sont reprises dans le Tableau IV.9. La majorité des échantillons présente deux pics seulement, qui sont à $\theta_{\text{exp}}\approx 19,1^{\circ}$ et $\theta_{\text{exp}}\approx 22,2^{\circ}$ et qui correspondent aux raies théoriques $d_{002}=2,34\text{\AA}$ du titane hcp ($\theta=19,24^{\circ}$), et $d_{111}=2,034\text{\AA}$ du nickel cfc ($\theta=22,27^{\circ}$). Une mesure en diffraction X rasante (permettant de sonder les grains non orientés parallèlement à la surface de l'échantillon) a été faite sur l'échantillon sam210.1 (gr5; $d=100\text{\AA}$; x_1). Le spectre obtenu ne montrait aucun pic de diffraction. On en déduit que les couches de titane sont très texturées selon la raie 002 et les couches de NiC selon la 111 du nickel : les grains sont orientés de telle sorte que les directions [002] et [111] sont parallèles à l'axe de croissance des couches. Seuls deux échantillons présentent la raie $d_{100}=2,55\text{\AA}$ ($\theta=17,56^{\circ}$) du titane hcp à $\theta_{\text{exp}}=17,48^{\circ}$. Chacun de ces deux échantillons a une couche épaisse de titane de l'ordre de 500\AA ; l'importance de cette épaisseur, comparée aux autres échantillons (100\AA maximum), peut expliquer le fait que la couche ne soit pas autant texturée (perte de l'orientation privilégiée avec l'épaisseur de dépôt).

La diffraction X montre l'état cristallin des couches. Le nickel est cristallisé cfc, et le titane hcp (Ti α). Les valeurs moyennes des paramètres cristallins déterminés à partir de ces résultats sont : $a(\text{Ni cfc})=3,53\text{\AA}$, $a(\text{Ti hcp})=2,96\text{\AA}$ et $c(\text{Ti hcp})=4,72\text{\AA}$. Tous les échantillons montrent une texture selon les directions [002] du titane et [111] du nickel. Les échantillons ayant une épaisseur de l'ordre de 500\AA de titane montrent, en plus, une texture selon la raie 100 du titane.

Taille des grains

Les hauteurs et surfaces des pics ne sont pas comparables d'un échantillon à l'autre puisque les dimensions des échantillons ainsi que les épaisseurs des dépôts ne sont pas identiques. Elles le seront pour un même échantillon avant et après traitement. On peut cependant utiliser la largeur des pics pour estimer le diamètre moyen d_g des grains selon la direction de croissance des couches à partir de la formule de Scherrer (voir Chapitre II). Les résultats du calcul sont repris dans le Tableau IV.9:

Ils montrent que la taille des grains est du même ordre de grandeur que l'épaisseur déposée lorsque celle-ci est comprise entre 40 et 100\AA . Pour les couches d'épaisseur de l'ordre de 500\AA , la taille des grains semble atteindre la limite de l'ordre de 150\AA dans le cas du titane et de 70\AA dans le cas du $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x$.

Matériau	Paramètre de maille (\AA)	hkl	$d_{\text{hkl}}(\text{\AA})$	$\theta_{\text{hkl}}(^{\circ})$ pour $\lambda=1,542\text{\AA}$
Ti hcp	$a=2,95$ $c=4,68$	001	4,68	extinction
		100	2,555	17,565
		002	2,34	19,238
		101	2,24	20,11
Ni cfc	$a=3,524$	100	3,524	extinction
		110	2,492	extinction
		111	2,034	22,27
		200	1,762	25,95
Si cubique diamant	$a=5,431$	100	5,431	extinction
		110	3,84	extinction
		111	3,135	14,23
		200	2,715	16,50

Tableau IV.8 : Distances inter-réticulaires théoriques et premières raies de diffraction X pour le Ti hcp, le nickel cfc et le silicium cubique diamant massifs.

Echantillons	Position des pics ; d_{hkl}^{exp}	Attribution	Intensité relative I	Largeur à mi hauteur $\Delta\theta_{1/2h}$	Diamètres moyens des grains d_g (Å)	Epaisseur de la couche (Å)
sam213.2 1c	22,19° ; 2,04Å	d_{111} Ni cfc	379	0,74°	64	670
sam212.1 2c	17,47° ; 2,57Å 19,09° ; 2,36Å	d_{100} Ti hcp d_{002} Ti hcp	1084 2260	0,44° 0,44°	105 106	505
sam214.1 4c	17,50° ; 2,56Å 19,11° ; 2,35Å 22,27° ; 2,03Å	d_{100} Ti hcp d_{002} Ti hcp d_{111} Ni cfc	1371 3064 242	0,29° 0,37° 0,59°	160 126 81	505 95
sam210.1 (gr5;100Å;x ₁)	19,09° ; 2,36Å 22,08° ; 2,05Å	d_{002} Ti hcp d_{111} Ni cfc	1697 684	0,94° 1,3°	50 37	61 44
sam157 (gr6;200Å;x ₁)	19,06° ; 2,36Å 22,27° ; 2,03Å	d_{002} Ti hcp d_{111} Ni cfc	2756 1351	0,57° 0,70°	82 68	104 102
sam203 (gr7;200Å;x ₀)	19,04° ; 2,36Å 22,24° ; 2,04Å	d_{002} Ti hcp d_{111} Ni cfc	2673 15127	0,57° 0,57°	82 84	104 92

Tableau IV.9 : Résultats des mesures de diffraction X sur les échantillons de référence.

EXAFS

Les échantillons de référence étudiés par la technique EXAFS sont les suivants :

au seuil du nickel : un échantillon de nickel massif, sam213.2(1c), sam210.1(gr5;100Å;x₁), sam157(gr6;200Å;x₁),

au seuil du titane : un échantillon de titane massif, sam212.1(2c), sam210.1(gr5;100Å;x₁), sam157(gr6;200Å;x₁) et sam202.2(gr7;200Å;x₀).

Exafs au seuil du nickel :

La Figure IV.6 présente les spectres expérimentaux EXAFS au seuil du nickel des premiers voisins pour les quatre échantillons mesurés. Sur cette figure, le très bon accord des phases entre les courbes des trois échantillons et celle de l'échantillon massif de référence montre clairement que le nickel des couches cristallise en structure cfc. La Figure IV.7 montre l'ajustement numérique réalisé sur les courbes des échantillons massif et sam210.1. Les résultats des ajustements numériques (réalisés sur toutes les courbes expérimentales) sont donnés dans le Tableau IV.10. Les résultats montrent que la distance premiers voisins Ni-Ni dans les échantillons est proche de la valeur théorique ($R_{Ni}^{th}=2,492\text{Å}$, $R_{Ni}^{exp}=2,478\text{Å}$ en moyenne). Ces valeurs correspondent respectivement à un paramètre de maille $a^{th}=3,524\text{Å}$ et $a^{exp}=3,50\text{Å}$ ($R_{Ni}=a/\sqrt{2}$). Dans le cas de l'échantillon sam157, la distance 2,55Å est attribuée à des liaisons Ti-Ni présentes aux interfaces des couches.

La baisse d'intensité du signal lorsque l'on passe de l'échantillon massif aux échantillons en couches minces est essentiellement traduite sur les ajustements numériques par un nombre de premiers voisins (paramètre N_{Ni}) plus faible. La diminution de la valeur de ce paramètre est reliée à la diminution de la taille des grains : dans le cas de grains de petites dimensions (nanograins en

couches minces), le rapport du nombre d'atomes aux joints de grains sur le nombre d'atomes dans le volume du grain augmente. Le nombre de premier voisins étant essentiellement proportionnel au nombre d'atomes en volume, sa diminution implique que le rapport "joints sur volume" (ou encore "surface sur volume") augmente et donc que la taille des grains diminue. On a vu au chapitre III que le rayon des grains dans les échantillons simples couches contenant du carbone est de l'ordre de 30Å.

Les signaux EXAFS au seuil du nickel montre l'état cristallin du nickel dans le système cfc. Le paramètre a déterminé par cette méthode est de 3,50Å.

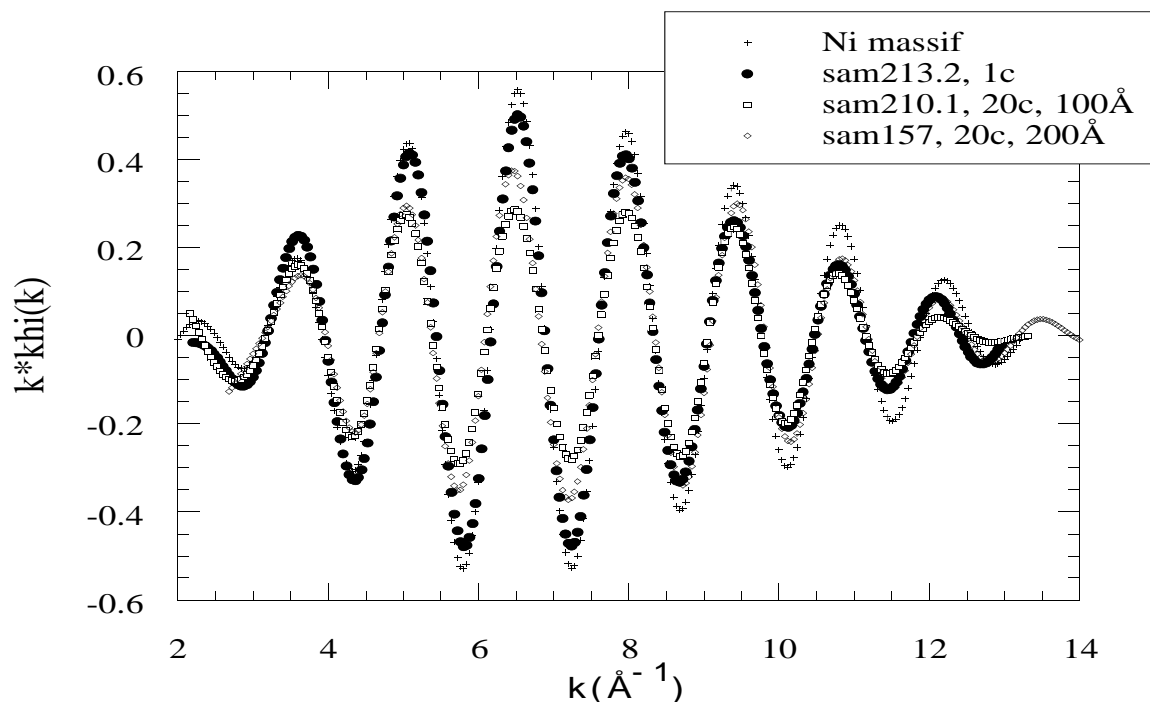


Figure IV.6 : Signal EXAFS premiers voisins au seuil du nickel en fonction de k pour les échantillons suivants : massif, 1 couche (sam213.2), 20 couches de périodes 100Å (sam210.1) et 200Å (sam157).

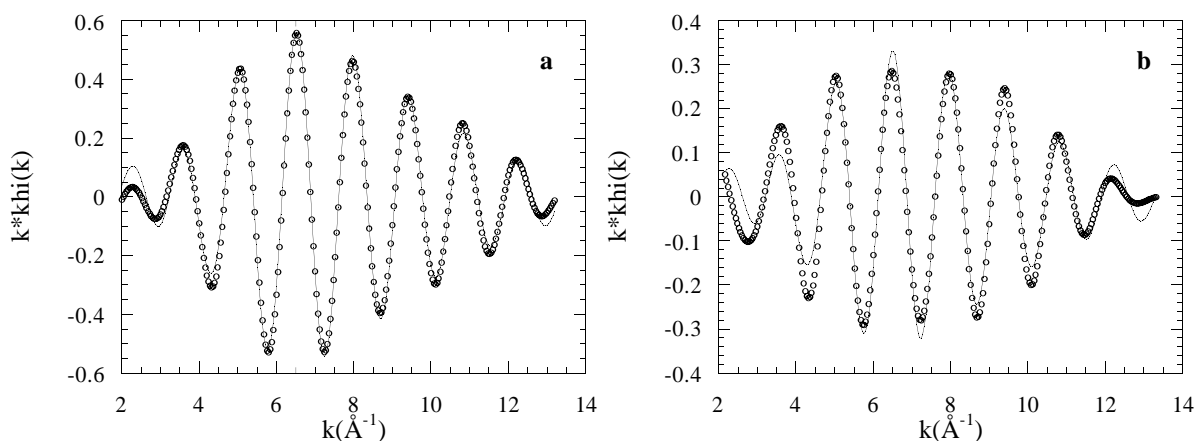


Figure IV.7 : Simulations numériques des signaux EXAFS de la Figure IV.6 (seuil nickel) pour les échantillons : a) massif, b) sam210.1(gr5;100Å;x₁).

Echantillon, nombre de couches, groupe	N_{Ni}	σ_{Ni}	$R_{Ni}(\text{\AA})$	N_{Ti}	σ_{Ti}	$R_{Ti}(\text{\AA})$
Valeurs théoriques du Ni cfc	12		2,492			
Massif	12	0,068	2,475			
213.2, 1c, 2	11,6	0,076	2,48			
210.1, 20, 5	7,33	0,070	2,48			
157, 20c, 6	7,0	0,06	2,475	0,7	0,06	2,55

Tableau IV.10 : Résultats des ajustements numériques des spectres EXAFS premiers voisins au seuil du nickel pour les échantillons de référence.

EXAFS au seuil du titane :

La Figure IV.8 représente les spectres EXAFS premiers voisins au seuil du titane des différents échantillons de référence. Là encore, la similitude des spectres EXAFS et leur accord de phase montrent que le titane cristallise avec la structure hcp dans les couches minces. La Figure IV.9 montre les simulations numériques effectuées sur les courbes des échantillons massif et sam210.1(gr5;100Å;x₁). Les résultats des simulations numériques de tous les échantillons de référence mesurés au seuil du titane sont présentés dans le Tableau IV.11. Ces résultats montrent des distances Ti-Ti proches des distances théoriques. Ces valeurs correspondent à des paramètres de maille moyens du titane hcp de : $a^{\text{exp}}=2,92\text{\AA}$ et $c^{\text{exp}}=4,65\text{\AA}$. On retrouve ici les liaisons Ti-Ni à une distance de $2,55\text{\AA}$ aux interfaces de l'échantillon sam157(gr6;200Å;x₁).

Les signaux EXAFS au seuil du titane montre l'état cristallin du titane dans le système hcp. Les paramètres de maille déterminés par cette technique sont $a=2,92\text{\AA}$ et $c=4,65\text{\AA}$.

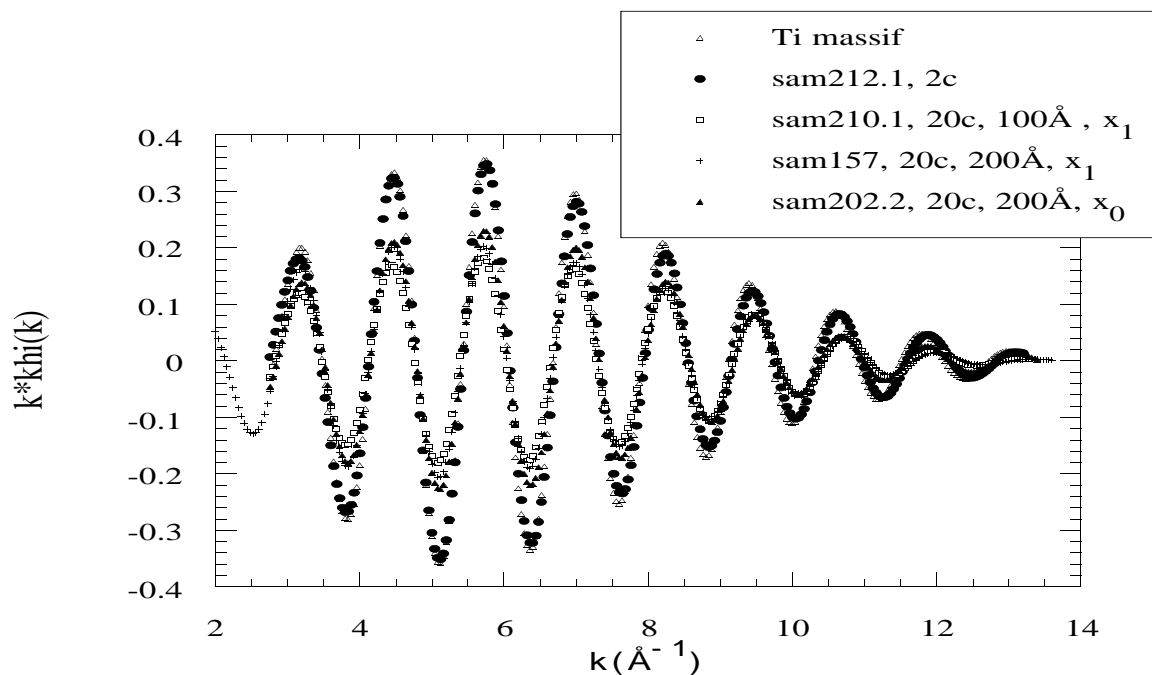


Figure IV.8 : Signal EXAFS premiers voisins au seuil du titane pour les échantillons de référence : massif, 2 couches (sam212.1), 20 couches de périodes 100Å (sam210.1), 20 couches de période 200Å (sam157), 20 couches de période 200Å sans carbone dans le nickel (sam202.2).

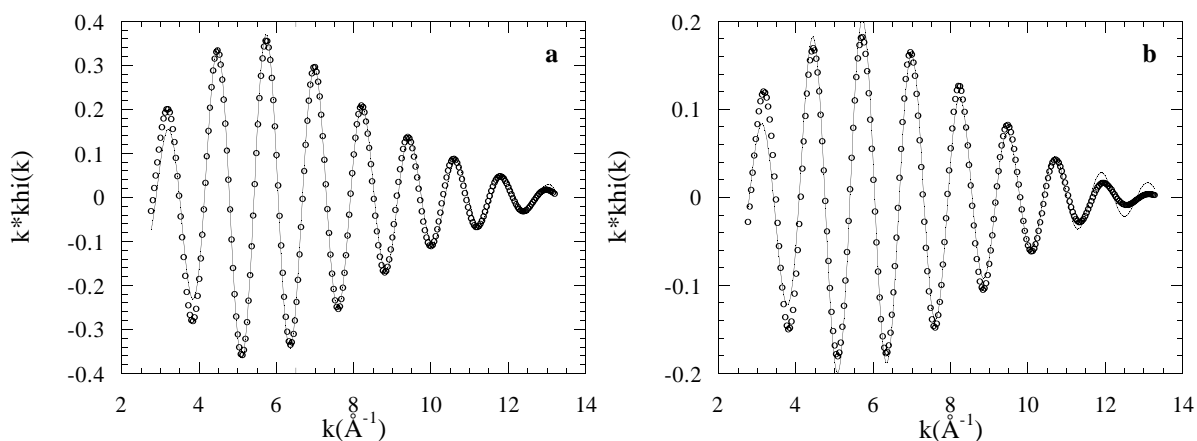


Figure IV.9 : Simulations des signaux EXAFS de la Figure IV.8 (seuil titane) des échantillons : a) massif, b) sam210.1(gr5;100Å;x₁).

Echantillon, nombre de couches, groupe	N_{Ti1}	σ_{Ti1}	$R_{Ti1}(\text{Å})$	N_{Ti2}	σ_{Ti2}	$R_{Ti2}(\text{Å})$	N_{Ni}	σ_{Ni}	$R_{Ni}(\text{Å})$
Valeurs théoriques du Ti hcp	6		2,89	6		2,95			
Massif	5,89	0,072	2,883	5,89	0,072	2,935			
212.1, 2c, 3	5,27	0,068	2,872	5,27	0,068	2,932			
210.1, 20c, 5	3,1	0,07	2,865	3,1	0,07	2,916			
157, 20c, 6	4,1	0,088	2,875	4,1	0,088	2,90	0,7	0,07	2,55
202.2, 20c, 7	3,65	0,07	2,87	3,65	0,07	2,93			

Tableau IV.11 : Résultats des ajustements numériques des spectres EXAFS premiers voisins au seuil du titane pour les échantillons de référence.

METHR

Les échantillons de référence étudiés par microscopie électronique en transmission haute résolution sont les sam188(2c), sam189(4c), et sam157(gr5;100Å;x₁). Ils ont tous été observés en mode image et en mode diffraction. Les méthodes d'exploitation des données a été précisée dans le Chapitre II.

METHR en mode image

L'observation des dépôts en mode image a été faite avec trois grossissements différents. Les grandissements des photos sur lesquelles le traitement des données a été fait sont de l'ordre de x300K, x900K, et x5M. Le grandissement exact est calculé à partir de la mesure des distances inter-atomiques sur le substrat de silicium monocristallin apparaissant sur les clichés.

Les deux plus faibles grandissements permettent de visualiser l'ensemble du dépôt et la régularité des épaisseurs déposées sur des longueurs d'environ 1µm et 3000 Å respectivement. Le plus fort grandissement permet de visualiser les colonnes d'atomes et les rangées [uvw], de déterminer les épaisseurs de chaque couche individuellement, les épaisseurs des interfaces et la taille des grains.

L'image de l'échantillon sam157-référence(gr6;200Å;x₁) en grandissement x300K montre une très grande régularité des couches tant dans la longueur du dépôt que dans sa hauteur : une couche de titane a la même épaisseur sur environ 1 µm de longueur de dépôt et toutes les couches de titane ont une même épaisseur depuis le silicium jusqu'à l'air ; il en est de même pour les couches de NiC. Cette régularité est confirmée sur le grandissement x900K (voir Figure IV.10). Sur cette figure on distingue : en bas, le silicium, une fine couche de SiO₂, les couches de titane en clair et celles de NiC en foncé (les éléments de plus grande densité électronique apparaissent plus foncés). On ne compte ici que 9 bicouches (l'échantillon en présente normalement 10) car les couches supérieures ont été érodées lors de l'aminicissement ionique. Les moirés sont dus à la superposition de plusieurs grains dans la direction parallèle au faisceau électronique (perpendiculaire au plan de la feuille).

Pour les échantillons sam188(2c) et sam189(4c), la couche de NiC de faible épaisseur (environ 60Å) présente plus d'irrégularités. Celles-ci se répercutent sur les couches supérieures dans le cas de l'échantillon sam189 à 4 couches ainsi que sur la surface des échantillons (voir Figure IV.11). Les irrégularités sont donc de deux sortes : *i*) l'épaisseur d'une couche donnée n'est pas constante sur toute la longueur de l'échantillon, *ii*) l'épaisseur est constante mais le fait que la couche du dessous n'ait pas une épaisseur constante fait que la couche supérieure présente des ondulations.

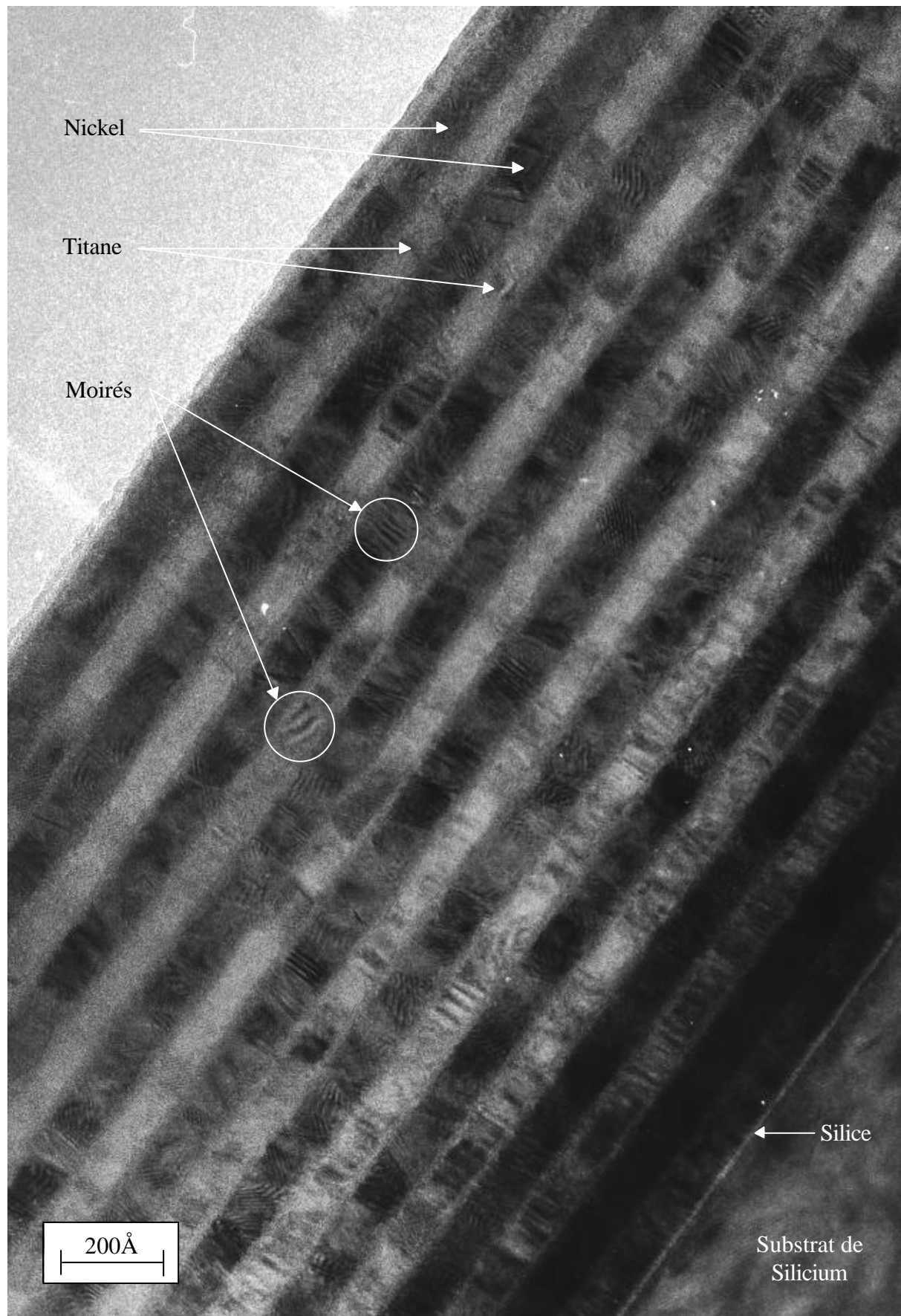


Figure IV.10 : Coupe transversale du monochromateur sam157-référence($gr6;200\text{\AA};x_1$) déposé sur silicium, observée par METHR. Grandissement $\times 900K$.

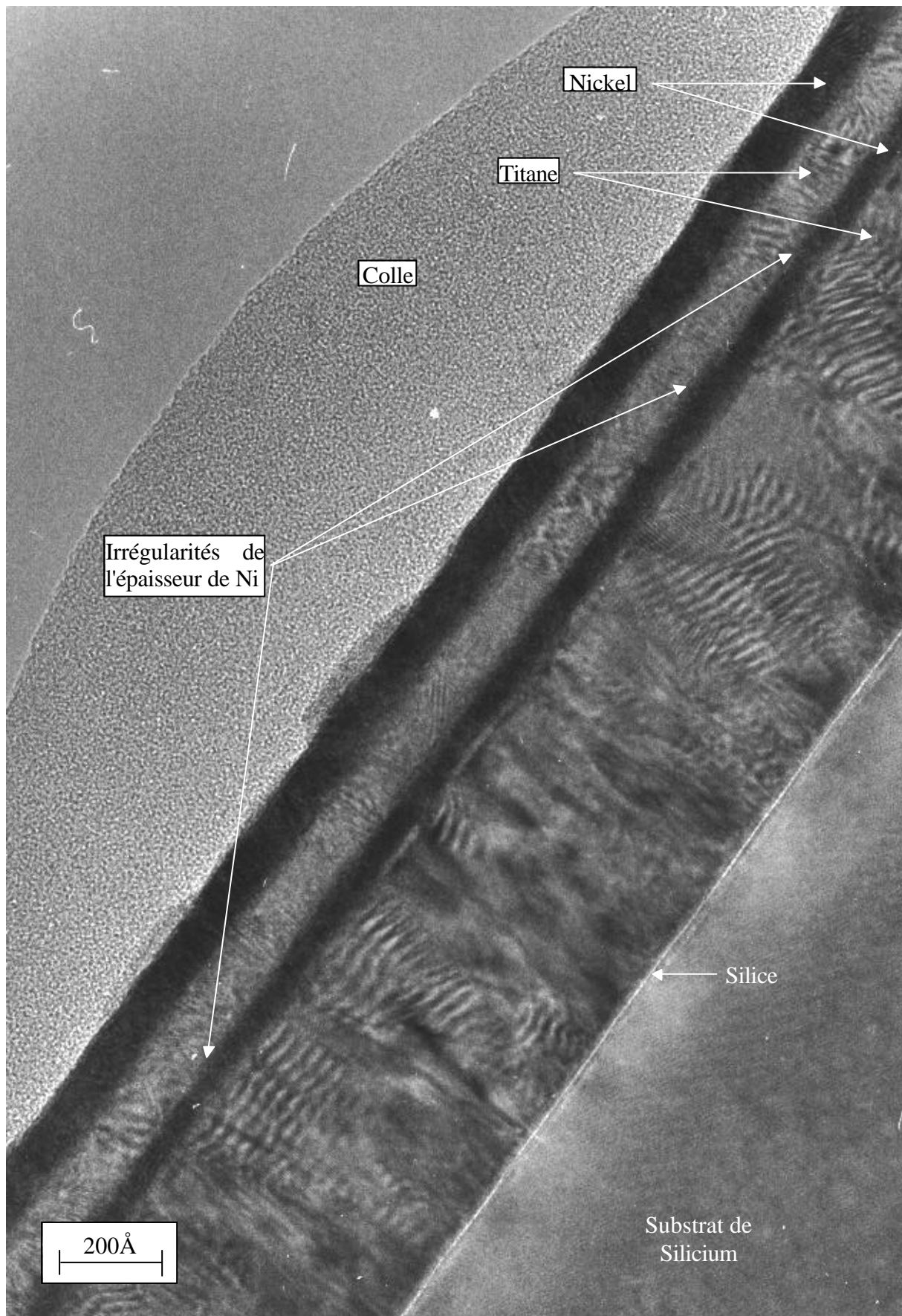


Figure IV.11 : Coupe transversale de l'échantillon sam189 (4c), observée par METHR. Grandissement $\times 900K$. On distingue bien les irrégularités de la couche fine ($\approx 50\text{\AA}$) de nickel.

La Figure IV.12 représente l'image en grandissement $\times 5M$ de l'échantillon sam157-référence($gr5;100\text{\AA};x_1$) sur laquelle on distingue les différentes couches cristallines NiC (en foncé) et titane (en clair), les colonnes d'atomes, les rangées atomiques, les interfaces, les grains d'orientations cristallines différentes.

Cette image montre clairement l'état cristallin des dépôts. Quelques zones à l'intérieur des couches peuvent apparaître non cristallines, il ne s'agit pourtant pas d'un état amorphe mais d'une orientation de grain telle que dans la direction d'observation, les plans atomiques ne sont pas orientés selon une direction $[uvw]$ simple permettant de distinguer chaque colonne d'atomes.

Les différents grains se distinguent les uns des autres par leurs orientations cristallines différentes ainsi que par les différences de contrastes sur une même couche. On remarque également la présence de moirés qui correspondent à la superposition, dans la direction d'observation, de deux grains d'orientations différentes.

On peut également voir que les interfaces présentent un caractère plus amorphe que les couches. On distingue néanmoins des zones d'interfaces où l'on passe continûment d'un cristal à un autre, sans passer par une zone amorphe. Il y a alors accord entre les systèmes cristallins du nickel et du titane, et l'épaisseur de l'interface est nulle.

A partir de cette image, on calcule les épaisseurs de chacune des couches ainsi que les tailles des grains en les moyennant sur plusieurs relevés faits en différents endroits de l'image. On fait de même avec les deux autres échantillons sam188 et sam189. Les résultats de ces mesures sont donnés dans le Tableau IV.12. On remarque le grand écart à la valeur moyenne des épaisseurs des couches fines de NiC dans les échantillons sam188 et sam189 (15\AA contre 9\AA pour les autres couches). Ceci montre l'irrégularité de cette couche. Afin de pouvoir comparer les valeurs aux $\sigma_{Ni/Ti}$ obtenues par réflectivité de neutrons, ce tableau de résultats donne les demi-épaisseurs des interfaces relevées sur les photos. Celles-ci sont de l'ordre de quelques distances inter-atomiques ; elles sont en très bon accord avec les valeurs obtenues, pour les mêmes échantillons, par ajustement des courbes de réflectivité de neutrons. La rugosité côté air n'a pas pu être déterminée par METHR : aucune image au plus fort grandissement ne montre en même temps les dernières couches et la colle. Cependant on a vu que les rugosités d'interfaces sont du même ordre de grandeur sur toute la hauteur du dépôt. Nous pouvons donc penser que la rugosité côté air sera de l'ordre des $\sigma_{Ni/Ti}$, soit de $8\pm 3\text{\AA}$. En ce qui concerne les tailles de grain, lorsque les épaisseurs sont de l'ordre de 100\AA , un même grain occupe toute la hauteur de la couche. Dans le cas des couches de NiC, la longueur des grains est du même ordre que leur hauteur, dans le cas du titane, les grains sont souvent plus larges que hauts, cette particularité est retracée dans le tableau de résultats où souvent deux dimensions sont indiquées pour les grains de titane.

Echantillons :	sam188 (2 couches)	sam189 (4 couches)	sam157 (gr6;200Å;x ₁)
	Si	Si	Si
Épaisseurs (Å) des différentes couches de l'empilement (interfaces incluses):	SiO ₂ Ti : 549±6 NiC : 55±15	SiO ₂ : 13±3 Ti : 543±8 NiC : 70±15 Ti : 115±9 NiC : 94±8	SiO ₂ Ti : 92±8 NiC : 104±5
Demi-épaisseurs des interfaces : $\sigma_{Ni/Ti}$ (Å)	7±3	8±3	8±3
Diamètre moyen des grains (Å) :	Ti : grains en colonnes pouvant atteindre 200Å de hauteur sur environ 100Å de largeur NiC : 50x88±10	Ti : mêmes colonnes que sam188 NiC : 70±10 Ti : 110x130±10 NiC : 92±10	Ti : h:85±5xl:150±20 où h et l désignent les sens de croissance (h hauteur) et le sens longitudinal (// surface des éch.) NiC : 91±10

Tableau IV.12 : Résultats des mesures d'épaisseur des couches des dépôts d'après les images de METHR en grandissement x5M.

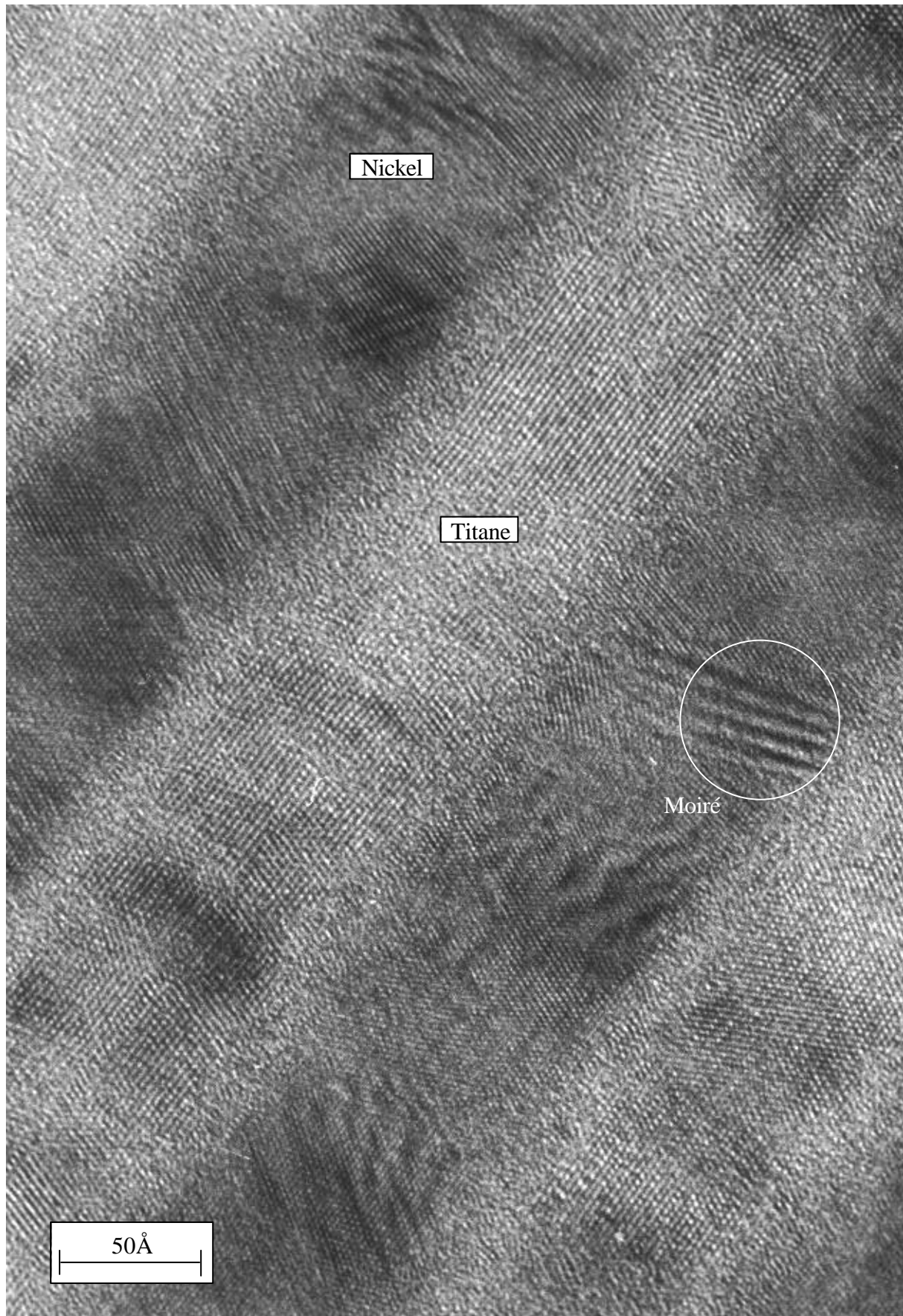


Figure IV.12 : Coupe transversale du monochromateur sam157-référence($gr6;200\text{Å};x_1$), observée par METHR. Grandissement $\times 5M$.

METHR en mode diffraction

On a vu au Chapitre II que le plan réciproque du silicium observé sur les clichés de diffraction est le (011)*. L'indexation des taches du silicium (repérables par leur forte intensité) permet de déterminer le facteur de grandissement du cliché de diffraction. Les autres taches sont indexées selon la méthode décrite au Chapitre II. Dans le cas des échantillons sam188 et sam189, où peu de grains diffractent, on observe des taches de diffraction. Le cliché de diffraction de l'échantillon sam157 montre, quant à lui, des cercles de diffraction : c'est le cas où de nombreux grains de petites tailles diffractent. Le compare le relevé des distances inter-réticulaires d_{hkl} expérimentales de l'échantillon sam157($gr6;200\text{\AA};x_1$) aux distances théoriques du nickel et de titane.

<i>Nickel cfc</i> <i>théorique :</i> <i>$d_{hkl}(\text{\AA}) ; hkl$</i>	Titane α hcp théorique : $d_{hkl}(\text{\AA}) ; hkl$	sam157 ($gr6;200\text{\AA};x_1$) référence : $d_{hkl}(\text{\AA})_{exp}$
	2,55 ; 100	2,55 F
	2,34 ; 002	2,35 F text.
	2,24 ; 101	2,25 F
<i>2,03 ; 111</i>		<i>2,05 F text.</i>
<i>1,76 ; 200</i>	1,73 ; 102	<i>1,77 m</i>
	1,475 ; 110	1,46 m
	1,33 ; 103	1,33 m
	1,28 ; 200	
<i>1,25 ; 220</i>	1,25 ; 112	<i>1,25 m</i>
	1,23 ; 201	
	1,17 ; 004	1,18 F text.
	1,12 ; 202	
<i>1,06 ; 311</i>	1,06 ; 104	<i>1,07 m</i>
<i>1,02 ; 222</i>		<i>1,02 F text.</i>

Tableau IV.13 : Comparaison des raies de diffraction électronique expérimentales de l'échantillon sam157($gr6;200\text{\AA};x_1$) aux raies théoriques du nickel et du titane. L'intensité des raies est indiquée de la façon suivante : F=Forte, m=moyenne, f=faible. La texture selon l'axe de croissance est indiquée par "text". L'attribution des raies expérimentales est indiquée par la fonte des caractères : caractères italiques : attribution au nickel cfc, caractères gras : attribution au titane hcp.

L'indexation des différents clichés a permis de vérifier que les phases cristallines du nickel et du titane sont les phases attendues dans les conditions normales de pression et de température : elle a mis en évidence la cristallisation du titane en structure hcp et celle du nickel en cfc.

Dans le cas où peu de grains diffractent, on peut remonter à l'orientation de chacun de ces grains par rapport au plan des couches et à leur direction de croissance. C'est ainsi que quatre orientations différentes du titane ont été mises en évidence dans le cas des échantillons sam188 et sam189. Elles sont représentées sur la Figure IV.13. Ces orientations sont en parfaite relation avec les résultats de diffraction X qui montraient que ces deux échantillons sont très texturés selon les raies 100 et 002 du titane. En effet, ces textures impliquent que les directions de type [01-10] (équivalente à [0-110]) et \bar{c} soient parallèles à l'axe de croissance des couches, ce qui est effectivement observé en METHR (voir Figure IV.13).

D'autre part le cliché de diffraction de l'échantillon sam188 montre que le nickel cfc est orienté tel que l'axe $[111]$ est parallèle à l'axe $[001]$ du silicium : un arc de cercle correspondant à la raie 111 du nickel se dessine de part et d'autre de la direction $[001]$ du silicium. Un grain du nickel a également été indexé sur le cliché sam188. Son orientation est telle que : $[0-11]_{\text{Ni}} // [001]_{\text{Si}}$; $[211]_{\text{Ni}} // [-110]_{\text{Si}}$; $[-111]_{\text{Ni}} // [110]_{\text{Si}}$.

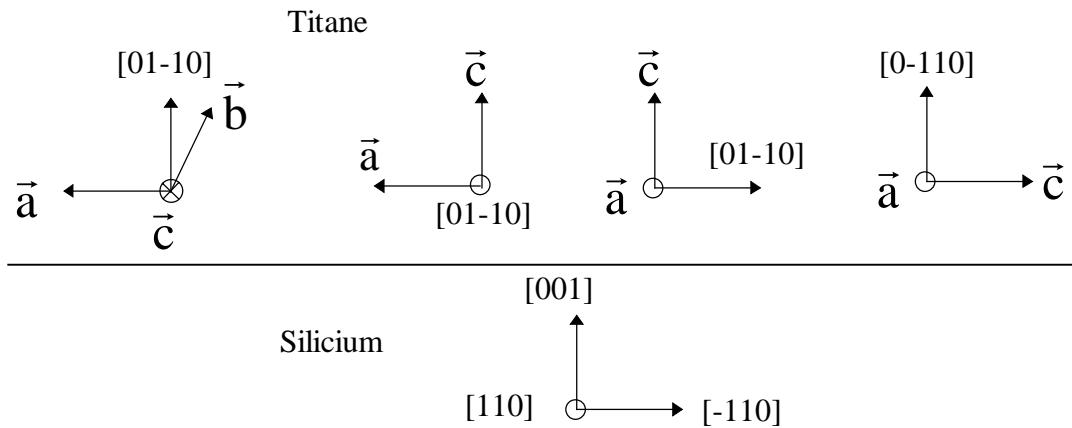


Figure IV.13 : Orientation des grains de titane dans les échantillons sam188 et sam189 par rapport au silicium monocristallin, déterminée à partir des clichés de diffraction électronique : les grains sont texturés selon les directions de type $[100]$ et $[002]$ (axe \vec{c}) du titane.

Les structures hcp du titane et cfc du nickel ainsi que les textures sont confirmées par METHR.

IV.5.1.2. Définition de l'état initial de référence

La synthèse des précédents résultats permet de définir les paramètres des dépôts NiC/Ti de référence. Ces paramètres sont classés en quatre catégories :

- Structure et paramètres cristallins
- Grains : taille et orientation
- Interfaces : épaisseurs
- Couches : épaisseurs et valeurs des densités de longueur de diffusion cohérente

Ce sont les valeurs de ces paramètres qui seront ensuite comparées à celles des échantillons irradiés et recuits.

Structure et paramètres cristallins

Le nickel est cristallisé dans le système cfc. Le paramètre de maille moyenné sur toutes les mesures de diffraction X et d'EXAFS vaut $3,52\text{\AA}$. Cette valeur est parfaitement en accord avec la valeur théorique qui vaut $3,524\text{\AA}$.

Le titane cristallise dans le système hcp (Ti α). Les paramètres de maille moyennés sur toutes les mesures de diffraction X et d'EXAFS sont : $a=2,93\text{\AA}$, $c=4,69\text{\AA}$. Là encore, il y a un bon accord avec les valeurs théoriques qui sont égales à 2,95 et 4,68 \AA respectivement.

Grains : taille et orientation

La taille des grains varie selon l'épaisseur des couches et selon que l'on regarde dans le sens de croissance des couches (diffraction X et METHR) ou dans le sens longitudinal (METHR). Notons que la diffraction X et la METHR en mode image donnent des résultats très concordants sur la taille des grains dans le sens de croissance.

- Pour des épaisseurs de couches de l'ordre de 50 à 100 \AA la taille des grains dans le sens de croissance est de l'ordre de l'épaisseur de la couche ; dans le sens longitudinal, la taille des grains est de l'ordre de 90 \AA pour le NiC et 150 \AA pour le titane.
- Pour des épaisseurs de l'ordre de 500 \AA , la taille des grains est de l'ordre de 70 \AA pour le NiC (sondé uniquement par diffraction X et donc dans le seul sens de croissance) et de 100 \AA à 150 \AA dans le sens de croissance et 200 \AA dans le sens longitudinal pour le titane.

Les couches sont très texturées. La diffraction X montre que les grains sont orientés de telle sorte que les directions [111] du nickel et [001] du titane sont parallèles à l'axe de croissance des couches, ou perpendiculaires à la surface des échantillons. Dans le cas de couches épaisses de titane (de l'ordre de 500 \AA) deux textures du titane apparaissent simultanément selon les directions [001] et [100].

Interfaces : épaisseurs

L'épaisseur de la couche de SiO₂ sur le substrat est évaluée à 13 \pm 3 \AA .

Les rugosités $\sigma_{\text{NiC/Ti}}$ aux interfaces NiC/Ti sont toutes du même ordre de grandeur. La valeur moyenne calculée à partir des résultats METHR et RN sur tous les échantillons ayant au moins une interface NiC/Ti est de 9 \AA .

La rugosité côté air évaluée par RN est de 0 \pm 4 \AA pour les monochromateurs et est comprise dans l'intervalle [9;17] \pm 1 \AA pour les échantillons de 1 à 4 couches. La METHR a permis de l'évaluer à 8 \pm 3 \AA et montre qu'il n'y a pas de raison de croire que cette rugosité est différente entre les monochromateurs et les autres échantillons. La différence des résultats en RN est interprétée par un effet moins important (en simulation de RN) de cette rugosité sur des empilements de 1000 à 2000 \AA (monochromateurs) que sur des empilements de 500 \AA (échantillons 1 à 4 couches). En effet, aux fortes valeurs de q , où l'on observe les effets des rugosités, on ne distingue que les pics de Bragg dans le cas de courbes de monochromateurs, contre des oscillations de moins forte amplitude pour les autres échantillons. Or les pics de Bragg sont plus sensibles aux rugosités interfaciales et au contraste d'indices tandis que les oscillations sont plus sensibles à la rugosité côté air.

Couches : épaisseurs et valeurs des densités de longueur de diffusion cohérente

Les résultats des mesures d'épaisseurs de couches par des techniques différentes sont reprises dans le Tableau IV.14. Remarquons que les résultats de réflectivité de neutrons et de rayons X sont en parfait accord. Les résultats de METHR sont un peu plus éloignés des autres résultats

pour un échantillon donné, ceci est dû au fait que les observations de METHR sont très locales quand celles de réflectivité de neutrons et de rayons X rendent compte de toute la surface de l'échantillon. Cette différence entre les trois types de mesure entraîne des incertitudes différentes : $\pm 2\text{\AA}$ pour les RN et les RX, environ $\pm 15\text{\AA}$ pour la METHR.

On peut noter que la mesure en METHR sur le sam157(gr5;200Å;x₁) s'est faite à la limite des deux zones "grand" et "petit" côtés, ce qui explique aussi que la valeur mesurée (196Å) se situe entre les valeurs mesurées par RN et RX sur chacun des côtés (206 et 185Å).

	sam213.2 (1c)	sam188 (2c)	sam189 (4c)	sam210.1 (gr5;100Å; x ₁)	sam157 grand côté (gr6;200Å;x ₁)	sam157 petit côté (gr6;200Å;x ₁)	sam156 (gr6;200Å; ;x ₁)	sam203 (gr7;200Å; ;x ₀)
RN	670	590	839	105,5	207	185	204	196
RX	668			103	206	185	203	198
METHR		604	822			196		

Tableau IV.14 : Résultats des mesures d'épaisseur (en Å) par différentes techniques. (RN = Réflectivité de neutrons ; RX = Réflectivité de rayons X).

Les valeurs des densités de longueur de diffusion cohérente Nb déterminées expérimentalement sont :

$$\text{Nb(Ti)} = (-2,2 \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$$

$\text{Nb(NiC)} \in ([8,4 ; 9,9] \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$, la valeur moyenne sur toutes les mesures est $\text{Nb(NiC)} = 8,7 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$.

IV.5.2. Caractérisation des échantillons traités (irradiés et recuits) : résultats

Dans un premier temps, les résultats des caractérisations des différents échantillons traités seront donnés. Nous décrirons ensuite, à partir de ces résultats, l'état des échantillons traités, comme nous avons défini un état de référence au paragraphe précédent. Nous verrons, au cours de cette description, que certaines discussions seront nécessaires au sujet de la détermination de l'état cristallin de certains échantillons irradiés (§ IV.IV.5.IV.5.2.IV.5.2.3.) . Enfin, dans le paragraphe IV.IV.6. nous tenterons de comprendre par quels mécanismes cet état cristallin a pu évoluer.

Avant de voir la caractérisation des échantillons traités technique par technique, une rapide description de leur état de surface observé à l'œil nu est faite. Après irradiation, certains échantillons présentent un état de surface différent de celui avant traitement (poli parfait). Il sont répertoriés dans le Tableau IV.15.

Echantillon, nombre de couches, traitement	Conditionnement lors de l'irradiation	Etat de surface après irradiation
sam208.1, 2c, OR1/2	Tube REA	Quelques piqûres
sam208.2, 2c, OR1	Tube REA	Piqûres
sam215.2, 4c, OR1	Tube REA	Dépoli, terne, taché
sam156(gr6;200Å;x ₁), OR1/7	Feuille aluminium	Aspect "peau morte" que l'on peut décoller. Après l'avoir grattée, la surface apparaît polie.
sam156(gr6;200Å;x ₁), OR1/5	Papier	Le papier, d'aspect "sucre roux", a collé à la surface. Après nettoyage à l'éthanol, la surface a un aspect poli.
sam202.1(gr7;200Å;x ₀), OR1	Tube REA	Dépoli, aspect "peau morte".

Tableau IV.15 : Aspect de la surface des échantillons après irradiation. Les échantillons non mentionnés dans ce tableau présentent une surface polie.

IV.5.2.1. Résultats des caractérisations

Réflectivité de neutrons

Tous les échantillons irradiés et recuits ont été caractérisés par réflectivité de neutrons. Des ajustements numériques ont été réalisés sur les courbes de ces échantillons, les résultats et certains commentaires sur la qualité des simulations sont présentés dans le Tableau IV.16. Les courbes expérimentales d'un même groupe sont ensuite superposées entre elles et comparées à la courbe de l'échantillon de référence du même groupe.

Les incertitudes données dans le tableau sont identiques à celles du tableau de résultats de réflectivité de neutrons des échantillons de référence (Tableau IV.6) ; en particulier voir le commentaire fait sur les rugosités page 123. On rappelle que ces incertitudes sont telles que l'écart entre la courbe calculée avec le paramètre \mathcal{P} et la courbe expérimentale, et l'écart entre la courbe calculée avec $\mathcal{P} \pm d\mathcal{P}$, ne peuvent pas être distingués l'un de l'autre.

Nombre de couches ; Groupe	Echantillon irradié ; Traitement	Densité de longueur de diffusion cohérente Nb en 10^{-6}Å^{-2} ; épaisseurs d en Å ; Rugosités σ en Å ; χ^2 Incertitudes : Nb : $\pm 0,1 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$; épaisseurs : $\pm 2 \text{Å}$; rugosités σ : $\pm 1 \text{Å}$ et voir texte.					
		Substrat Nb(Si)	σ_0	1ère couche d ; Nb	σ_{air}		
0c ; 1	SIrr OSI	2	0	13 4,0	0	$\chi^2=0,97$	
1c ; 2	sam213.1 OSI	2	23	646 9,05	12	$\chi^2=1,1$	
2c ; 3		Substrat Nb(Si)	σ_0	1ère couche d(Ti) ; Nb(Ti)	σ_1	σ_{air}	
	sam208.1 OR1/2	2	9	625 -4,3	14	85 6,0	
	sam208.2 OR1	2	0	465 -3,0	13	100 2,0	
	sam212.2 OSI	2	0	520 -3,0	9	56 7,0	
		Bon ajustement de la coupure et de la position des franges. Ajustements de l'intensité du signal à grands q et de l'intensité de la première frange moins satisfaisants.					$\chi^2=64$

suite du tableau page suivante

Nombre de couches ; Groupe ; Période ; Concentration en C	Echantillons irradiés ; Traitement	Densité de longueur de diffusion cohérente Nb en 10^{-6} \AA^{-2} ; épaisseurs d en \AA ; rugosités σ en \AA										χ^2
		Substrat Nb(Si)	σ_0	Motif de la bicouche :				nombre de bicouches	σ_{air}			
		d(Ti)+d(NiC)	d(NiC)/(d(Ti)+d(NiC))	$\sigma_{\text{Ti/NiC}}$	Nb(Ti)	Nb(NiC)						
20c ; 5 ; d=100 \AA ;x ₁	sam209.2 OR1/2 sam209.1 OR1	2	0	114	0,44	1,5	-4,2	7,7	10	0	$\chi^2=16$	
		9 bicouches identiques plus une différente :										
		2	0	104	0,42	9	-2	8,3	9	9	$\chi^2=11$	
				104	0,42	9	1	1	1	9		
	sam210.2 OSI	2	0	107,5	0,43	10	-1,6	7,6	10	0	$\chi^2=4$	
	sam211.2 Recuit	2	0	107,5	0,42	10	-1,0	7	10	0	$\chi^2=425$	
		Mauvais ajustement de l'intensité des FK entre la coupure et le premier pic de Bragg, de la position des franges entre les deux premiers pics de Bragg et de l'intensité des pics de Bragg d'ordre 2 et 3.										
20c ; 6 ; d=200 \AA ;x ₁	sam156 OR1/300 sam156 OR1/7 sam156 OR1/5 sam157 Recuit	2	0	207	0,49	9	-2,0	9,3	10	9	$\chi^2=40$	
		La dernière couche de NiC est modifiée en : 20 \AA à Nb _{NiC} =9,3 et 80 \AA à Nb=1.										
		2	0	≈200	0,5	9	-2,0	8,5	10	9	$\chi^2=275$	
		Très mauvaise résolution du signal expérimental dû au mauvais état de surface de l'échantillon. Bonne simulation de la période et de l'intensité des pics.										
		2	0	206	0,5	7	-2,2	9,2	10	6	$\chi^2=42$	
		La dernière couche de NiC est modifiée en : 15 \AA à Nb _{NiC} =9,2 et 81 \AA à Nb=0,5.										
		2	0	198	0,405	9	-1,3	12	10	0	$\chi^2=549$	
		Bon ajustement de la coupure, de la période et de la hauteur des franges. Mauvais ajustement de la position des FK, et de l'intensité des pics de Bragg.										
20c ; 7 ; d=200 \AA ;x ₀	sam202.1 OR1 sam203-rec	2	0	201	0,45	10	-2,1	7,5	10	9	$\chi^2=31$	
		FK non distinctes sur la courbe expérimentale en raison du mauvais état de surface de l'échantillon.										
		2	0	196	0,475	17	-2,2	9	10	0	$\chi^2=46$	

Tableau IV.16 : Résultats de réflectivité de neutrons sur les échantillons irradiés et recuits. (Les résultats sur les échantillons de référence sont indiqués dans le Tableau IV.6.)

Les résultats des superpositions et des ajustements numériques sont repris ci-dessous dans une comparaison, groupe par groupe, des échantillons irradiés aux échantillons de référence :

Substrats de silicium (groupe 1), voir Figure IV.14 :

Les courbes expérimentales et calculées sont parfaitement superposables. Les ajustements numériques montrent le même profil de profondeur : une couche de SiO_2 ($N_b=4 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) de 12 et 13 \AA respectivement sur le silicium ($N_b=2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$).

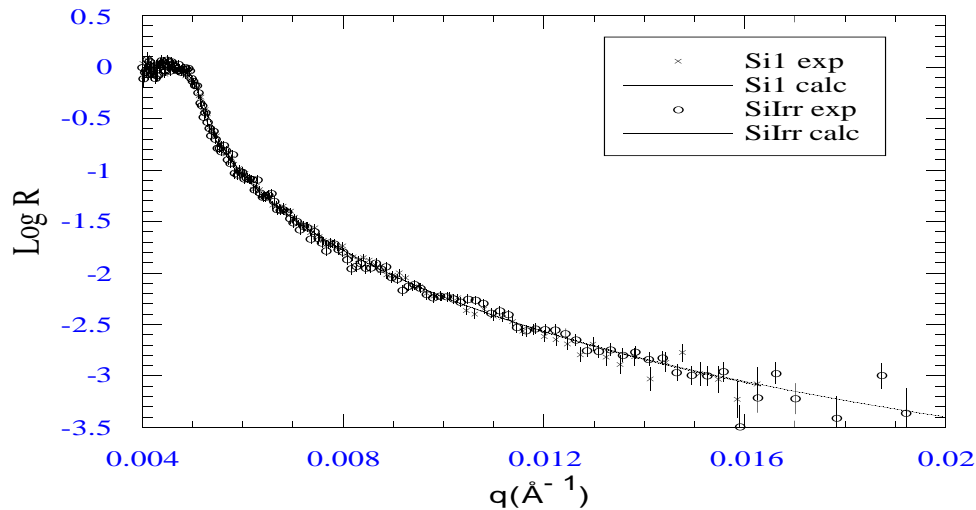


Figure IV.14 : Superposition des courbes de réflectivité de neutrons pour les échantillons du groupe 1 : silicium (substrat seul) non irradié et irradié : SiRéf et SiIrr.

Echantillons une couche (groupe 2), voir Figure IV.15 :

On observe ici :

- la même position de la coupure sur les deux courbes expérimentales (même valeur du Nb)
- un décalage des franges
- une décroissance plus rapide sur la courbe de l'échantillon irradié.

Ces deux dernières caractéristiques correspondent respectivement à une diminution de l'épaisseur de dépôt (-3,6%) et une augmentation des rugosités d'interface (+1,6% sur σ_0 et +0,3% sur σ_{air}) après irradiation.

La différence sur les rugosités peut être attribuée à un effet d'irradiation. En effet, aucun échantillon de référence n'a présenté une telle rugosité du substrat, et tous les substrats de silicium ont été préparés de façon identique avant les dépôts. En dépit de l'observation d'un premier effet d'irradiation (rugosité), la variation de l'épaisseur ne peut être catégoriquement attribuée à un même effet car on sait qu'une hétérogénéité de l'épaisseur peut exister pour de grands échantillons (voir l'exemple de sam157(gr5;100Å;x₁) grand et petit côtés) ou deux échantillons juxtaposés lors de la même charge de la machine de dépôt, ce qui est le cas pour les deux échantillons "1 couche" sam213.1 et sam213.2.

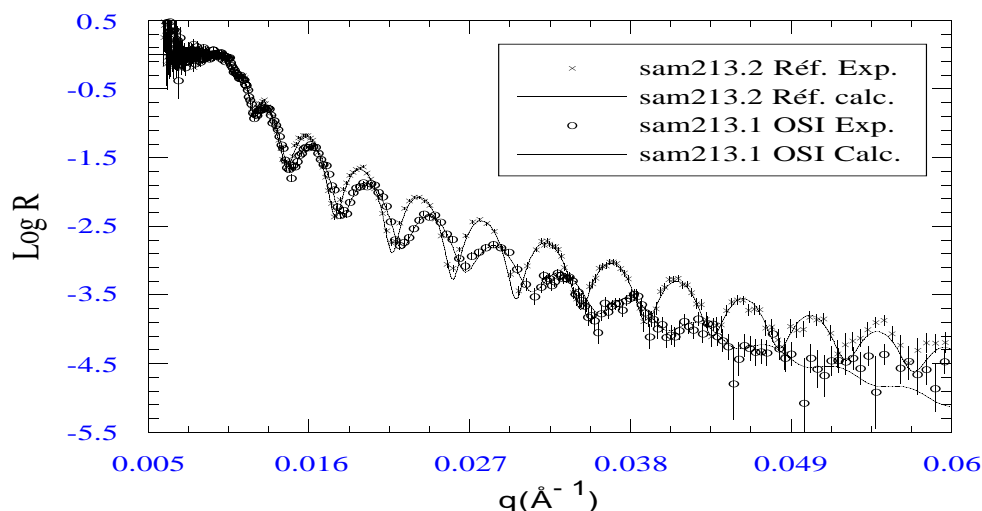


Figure IV.15 : Superposition des courbes de réflectivité de neutrons pour les échantillons 1 couche (groupe 2) : sam213.2 (Référence) et sam213.1 (Irradié OSI).

Echantillons 2 couches (groupe 3), voir Figure IV.16 :Traitement OR1/2 :

Les principales différences observées entre la courbe "OR1/2" et la courbe "référence" sont :

- changement de la pente de la coupure et déplacement de la position des franges
- diminution de l'écart entre deux franges successives
- diminution de la réflectivité sur toute la courbe.

Le changement de pente de la coupure et le déplacement de la position des franges sont dus à une variation du Nb des couches, et plus particulièrement du Nb du titane ; en effet, les épaisseurs de dépôt du titane et du NiC étant dans un rapport 10, une variation du Nb du titane a une influence beaucoup plus importante sur l'allure de la courbe qu'une variation du Nb du NiC.

La diminution de l'écart entre deux franges est due à une augmentation de l'épaisseur du titane, et la baisse de réflectivité à une augmentation des rugosités ou/et à une diminution du contraste

d'indices $\Delta Nb = Nb(NiC) - Nb(Ti)$. L'ajustement numérique permet de quantifier ces variations : l'épaisseur de titane est passée de 505 Å à 625 Å (+24% relatif), le Nb du titane de $-2,2 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ à $-4 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$, le ΔNb de $11,25 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ à $10 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$, σ_0 de 2 à 9 Å et σ_{air} de 11 à 21 Å.

Traitement OR1 :

Les différences entre les courbes "OR1" et "référence" sont :

- augmentation de l'écart entre deux franges successives
- baisse de la réflectivité pour $0,008 \text{ Å}^{-1} < q < 0,04 \text{ Å}^{-1}$.

Ces deux évolutions de la courbe sont attribuées respectivement à une diminution de l'épaisseur de titane (qui passe de 505 à 465 Å (-8% relatif)) et à une baisse du ΔNb (référence : $11,25 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$, irradié : $5 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$).

Remarquons que la contradiction sur l'évolution de l'épaisseur du titane entre les traitements OR1/2 et OR1 qui peut paraître surprenante sera mise en parallèle avec une différence sur les structures cristallines des deux échantillons.

Traitement OSI :

L'évolution de la courbe "référence" à la courbe "OSI" est ici :

- un déplacement de la première frange (sans changement de l'écart entre deux franges successives)
- une baisse de la réflectivité

Ces effets sont dus à une évolution du Nb du titane et à une diminution du ΔNb et/ou une augmentation de la rugosité respectivement. Comme on le voit sur la Figure IV.16, l'ajustement numérique de la courbe de l'échantillon irradié n'est pas satisfaisant. On peut cependant indiquer la quantification des effets en l'état actuel de l'ajustement qui est : le Nb du titane évolue de $-2 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ à $-3 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$, et le ΔNb passe de $11,25 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ à $10 \times 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$.

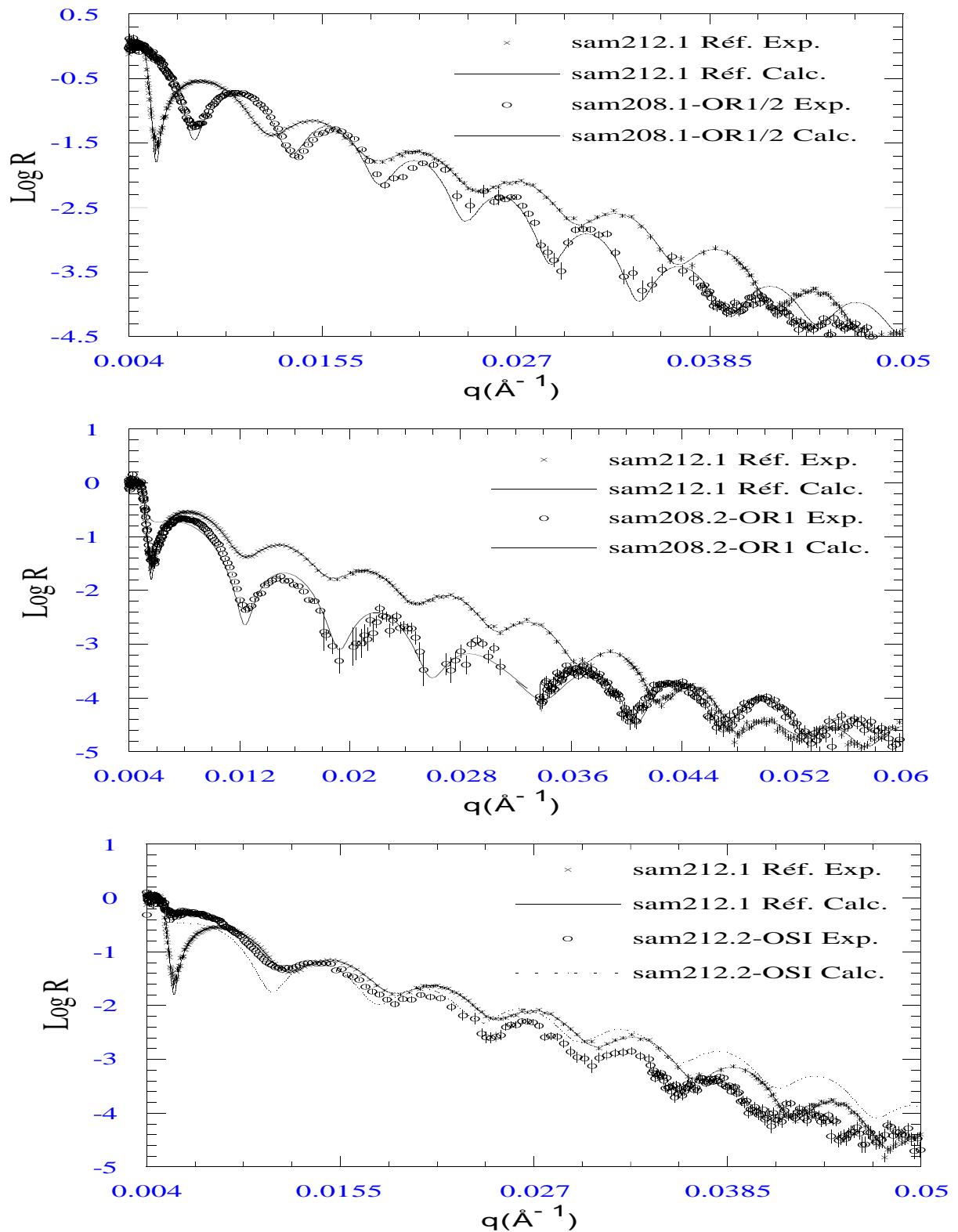


Figure IV.16 : Superposition des courbes de réflectivité de neutrons pour les échantillons 2 couches (groupe 3) : sam212.1 (Réf.), sam208.1 (OR1/2), sam208.2 (OR1), sam212.2 (OSI).

Echantillons 4 couches (groupe 4), voir Figure IV.17 :

Pour ces échantillons, le nombre de paramètres est plus élevé que pour tous les autres systèmes puisque chaque couche est indépendante. Cependant, dans le cas des échantillons de référence, le grand nombre de paramètres est une difficulté mineure que l'on peut contourner parce que les valeurs de certains paramètres sont recherchées dans un encadrement (pour les Nb, cet encadrement est défini autour des valeurs théoriques, pour les σ_i , la qualité constante des dépôts fait que leurs valeurs sont proches d'un système à un autre). Dans le cas des échantillons irradiés, cette méthode n'est plus utilisable et l'ajustement devient beaucoup plus compliqué. L'ajustement numérique n'a pu être obtenu de façon satisfaisante, c'est pourquoi seule une comparaison des courbes par superposition a pu être faite pour les échantillons 4 couches, et aucune quantification des effets ne pourra être faite.

Traitement ORI/2 :

Sont observés :

- un déplacement de la première frange vers les faibles valeurs de q
- une diminution de l'amplitude des franges
- une baisse de la réflectivité sur toute la courbe.

Le premier point est attribué à une variation de \overline{Nb} (Nb moyenné sur toutes les couches), le second à une diminution de l'écart entre les Nb des couches, et le troisième à ce même paramètre et/ou à une augmentation des rugosités.

Traitement ORI :

L'évolution de la courbe est la suivante :

- déplacement de la première frange vers les grandes valeurs de q
- décalage des franges

On attribue respectivement ces effets à une variation de \overline{Nb} , et à une variation de l'épaisseur du dépôt (il paraît difficile de préciser quelles sont les couches dont les épaisseurs ont varié ou même le sens de variation).

Traitement OSI :

Sur cette courbe, on observe surtout des évolutions à grands q qui sont :

- déplacement des franges
- baisse de la réflectivité.

Ces deux phénomènes sont attribués respectivement à l'épaisseur du dépôt et à une augmentation des rugosités et/ou une diminution de ΔNb (écart entre les Nb des différentes couches).

On peut remarquer que, pour les trois courbes des échantillons irradiés, seules les franges de plus grande fréquence sont conservées par rapport à la courbe de l'échantillon de référence ; l'amplitude des franges de faibles fréquence est, elle, considérablement amoindrie. Les franges de faible fréquence étant dues à des épaisseurs faibles (30 à 50Å), on peut penser que la structure de celles-ci a été détruite pendant l'irradiation. Un tel effet peut être simulé par une augmentation de la rugosité aux interfaces. En effet ces rugosités sont telles que les interférences dues à la diffraction sur les couches de faibles épaisseurs n'existent plus. Par conséquent, les franges correspondantes disparaissent.

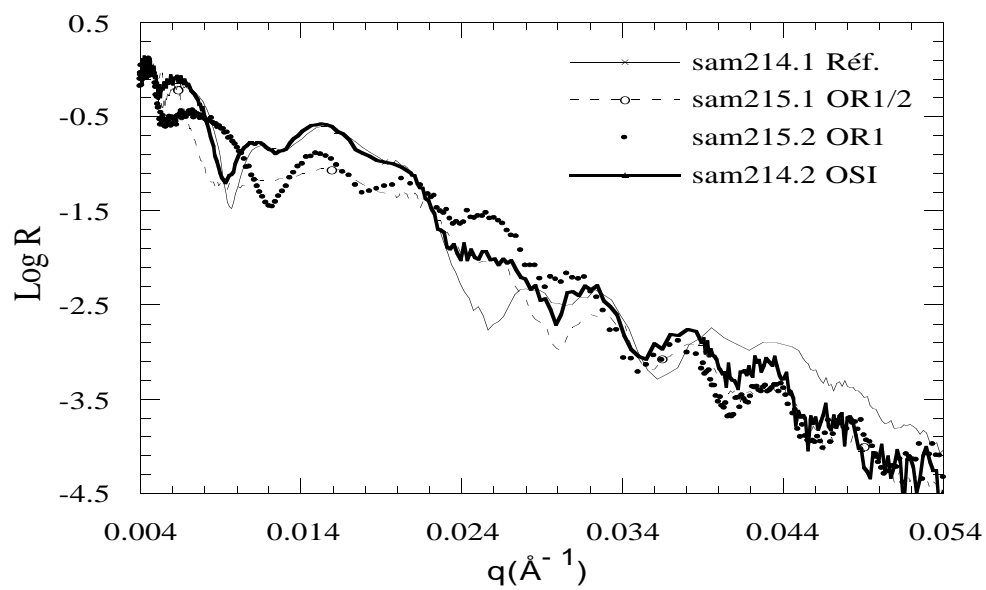


Figure IV.17 : Superposition des courbes de réflectivité de neutrons pour les échantillons 4 couches (groupe 4) : sam214.1 (Réf.), sam215.1 (OR1/2), sam215.2 (OR1), sam214.2 (OSI).

Echantillons 10 bicouches, période de 100Å (groupe 5) :

La Figure IV.18 présente une vue d'ensemble ($q=0.004$ à 0.13\AA^{-1}) des différentes courbes de réflectivité obtenues sur les échantillons de référence, irradiés et recuit du groupe 5. Sur cette figure on remarque que la position des pics de Bragg est conservée pour tous les traitements d'irradiation et de recuit excepté pour le traitement OR1/2 sur lequel nous reviendrons. Les intensités des pics de Bragg des échantillons irradiés sont proches de celle de l'échantillon de référence contrairement à l'échantillon recuit qui montre une nette diminution (la réflectivité baisse d'un facteur 6,4 sur le pic d'ordre 3 par rapport à l'échantillon de référence). L'échantillon irradié montrant la baisse de réflectivité la plus importante par rapport à l'échantillon de référence (d'un facteur 1,3 sur le pic d'ordre 4) est le sam209.1-OR1. L'échantillon sam209.2-OR1/2 montre une augmentation de la réflectivité des 4 premiers pics de Bragg par rapport à l'échantillon de référence. Il y a augmentation d'un facteur 2 sur le premier pic de Bragg et d'un facteur 5 sur le pic d'ordre 4.

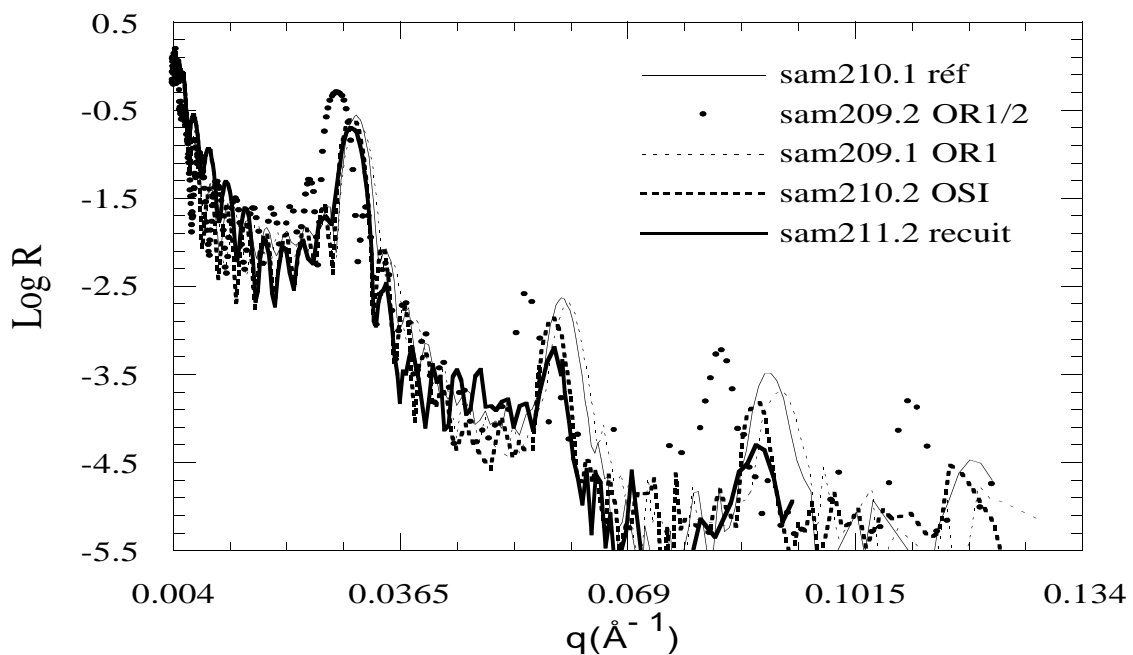


Figure IV.18 : Superposition des courbes expérimentales de réflectivité de neutrons pour les échantillons du groupe 5 (20 c, $d=100\text{\AA}$, x_1) sur une large gamme de q . Les intensités des pics de Bragg de l'échantillon recuit diminuent plus rapidement que pour les autres échantillons, et ce au point que le dernier pic n'est pas mesurable.

Après cette comparaison sur une large gamme de q , la superposition des courbes du groupe 5 est reprise traitement par traitement sur des gammes plus petites permettant de voir les franges de Kiessig.

Traitement OR1/2 :

Sur la Figure IV.19 présentant les courbes de l'échantillon sam209.2 avant et après irradiation, on observe :

- un recul de la coupure attribué à une diminution de la valeur de \overline{Nb} ,
- un recul de la position des pics de Bragg montrant une augmentation de la valeur de la période,
- une augmentation de la valeur de la réflectivité sur le premier pic, attribuée à une augmentation de ΔNb .

L'ajustement numérique donne des Nb de $-4,2$ et $7,7 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ pour le titane et le NiC respectivement ($\overline{Nb}=1,75 \text{\AA}$ et $\Delta Nb=11,9 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$) (à comparer aux -2 et $8,5 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ (soit $\overline{Nb}=3,25$ et $\Delta Nb=10,5 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$) du même échantillon avant qu'il ne soit irradié) et une période de 114\AA à comparer au $105,5 \text{\AA}$ avant irradiation. *Remarquons qu'il s'agit ici d'un seul et unique échantillon mesuré avant et après traitement ; les variations sur les courbes de réflectivité ne peuvent donc en aucun cas être attribuées à un défaut de fabrication. De plus, la courbe de réflectivité totale de l'échantillon a été obtenue en plusieurs mesures successives, faites à des angles différents et sur des spectromètres différents (EROS pour les faibles valeurs de q et ISIS pour les grandes valeurs). Les diverses acquisitions ont été faites de sorte que les différentes courbes présentent toujours des recouvrements. La variation de la position des pics de Bragg entre la référence et l'irradié est donc confirmée par plusieurs mesures.*

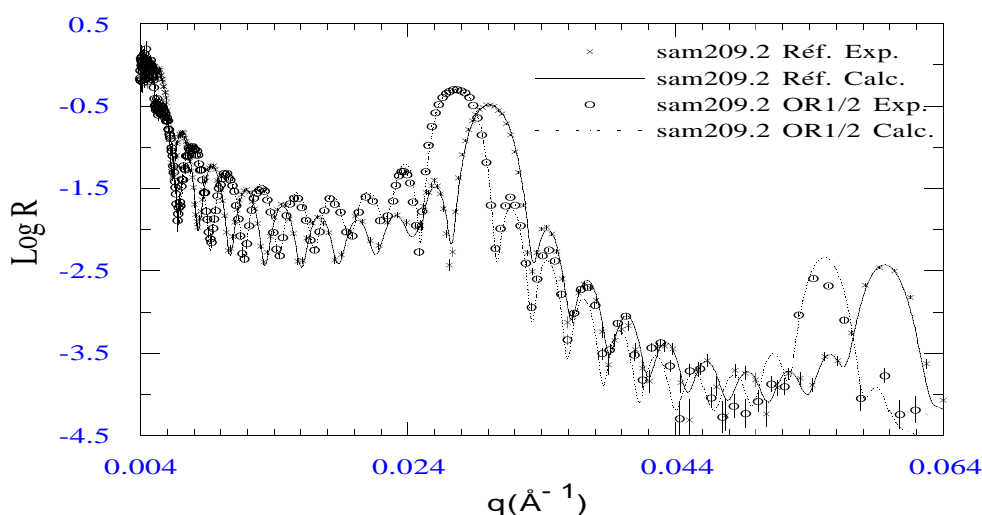


Figure IV.19 : Courbe de réflectivité de neutrons pour l'échantillon sam209.2 avant et après irradiation OR1/2. Les principaux paramètres de simulations sont :

avant :	$d=105,5 \text{\AA}$	$Nb(Ni)=8,5 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ $Nb(Ti)=-2 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$
après :	$d=114 \text{\AA}$	$Nb(Ni)=7,7 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ $Nb(Ti)=-4,2 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$

Traitement OR1, voir Figure IV.20 :

La comparaison de la courbe "OR1" à la courbe "référence" montre :

- l'écart en q entre deux franges de Kiessig successives est plus important sur la courbe de l'échantillon irradié que sur celle de l'échantillon de référence. Il en résulte que l'on compte 7 franges entre la coupure et le premier pic de Bragg sur la courbe "OR1" alors qu'on en compte 8 sur la courbe "référence" (et ce sans variation de la position de la coupure ni du pic de Bragg). Il en est de même entre les deux premiers pics de Bragg. L'explication suivante est proposée :

pour un monochromateur présentant un empilement parfaitement régulier et reproduisant N_m fois (N_m =nombre de bicouches du monochromateur) le profil de la première bicouche, le nombre de franges de Kiessig entre deux pics de Bragg est égal à N_m-2 . La position des franges, leur écartement et donc leur nombre peuvent varier si la parfaite répétition du profil d'une bicouche est perturbée. En particulier, un profil à 9 bicouches (aux caractéristiques $d=104\text{\AA}$, $d_{\text{NiC}}/d=0,42$, $Nb_{\text{NiC}}=8,3 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$, $Nb_{\text{Ti}}=-2 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ proches de celles des bicouches de la référence), plus une bicouche d'épaisseur $d=104\text{\AA}$ et de $Nb_{\text{NiC}}=Nb_{\text{Ti}}=1 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ permet de simuler la courbe expérimentale "OR1" de façon beaucoup plus satisfaisante qu'un profil à 10 bicouches identiques. Aucun autre profil n'a permis, pour l'instant, d'ajuster cette courbe expérimentale. On peut ajouter que l'empilement en bicouche d'épaisseurs égales est encore présent dans l'échantillon puisque la réflectivité montre des pics de Bragg.

- une baisse de la réflectivité à grands q qui est attribuée à une augmentation des rugosités.

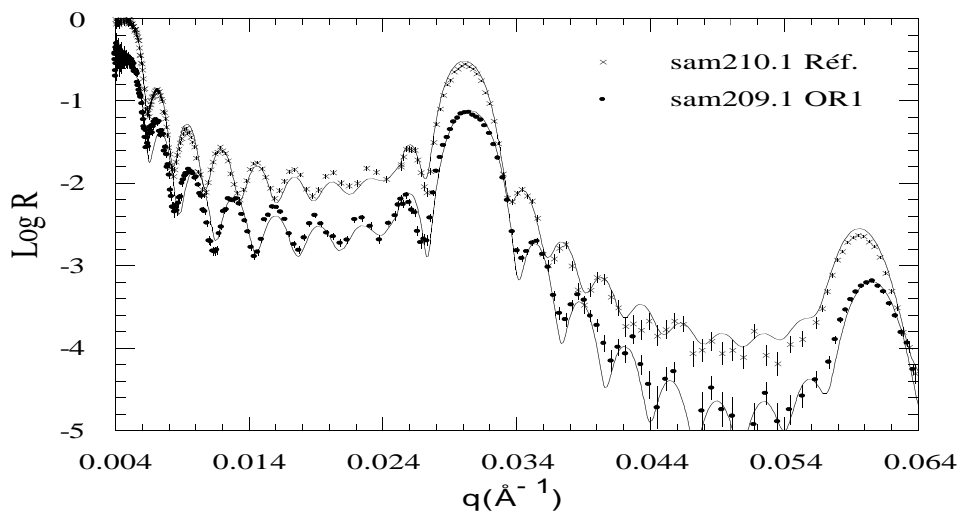


Figure IV.20 : Courbes de réflectivité de neutrons (points : expérimentales ; traits continus : calculées) pour les échantillons sam210.1 (référence) et sam209.1 (irradié OR1), du groupe 5. Pour plus de clarté, la courbe de l'échantillon irradié est décalée, en ordonnées, de -0,5 par rapport à l'origine.

Les principaux paramètres de simulations sont :

réf. :	$d=105,5\text{\AA}$;	$Nb(\text{Ni})=8,4 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$	$Nb(\text{Ti})=-2 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$;	$\sigma_{\text{Ni/Ti}}=8\text{\AA}$
irr :	$(d=104\text{\AA}$;	$Nb(\text{Ni})=8,3 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$	$Nb(\text{Ti})=-2 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$;	$\sigma_{\text{Ni/Ti}}=9\text{\AA}$) x 9
+	$(d=104\text{\AA}$;	$Nb(\text{Ni})=1 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$	$Nb(\text{Ti})=1 \times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$;	$\sigma_{\text{Ni/Ti}}=9\text{\AA}$) x 1

Traitement OSI, voir Figure IV.21 :

On observe sur cette courbe un léger décalage des pics de Bragg et une baisse de la réflectivité. Ces deux phénomènes se traduisent, sur l'ajustement numérique, par une légère augmentation de la période de 105,5 à 107,5 Å, et par une diminution de ΔNb qui est passé de $10,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ sur l'échantillon référence à $9,2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ sur l'échantillon OSI. Notons que la différence entre les deux périodes (1,9%) n'est pas à attribuer obligatoirement au traitement d'irradiation. En effet les deux échantillons ont été fabriqués lors de la même "charge" de la machine de pulvérisation et l'on a déjà vu que la période peut varier d'un bout à l'autre de l'échantillon lorsque celui-ci est assez long, l'homogénéité des épaisseurs de dépôt ($\pm 1\%$) n'étant garantie que sur une petite dizaine de centimètres carrés.

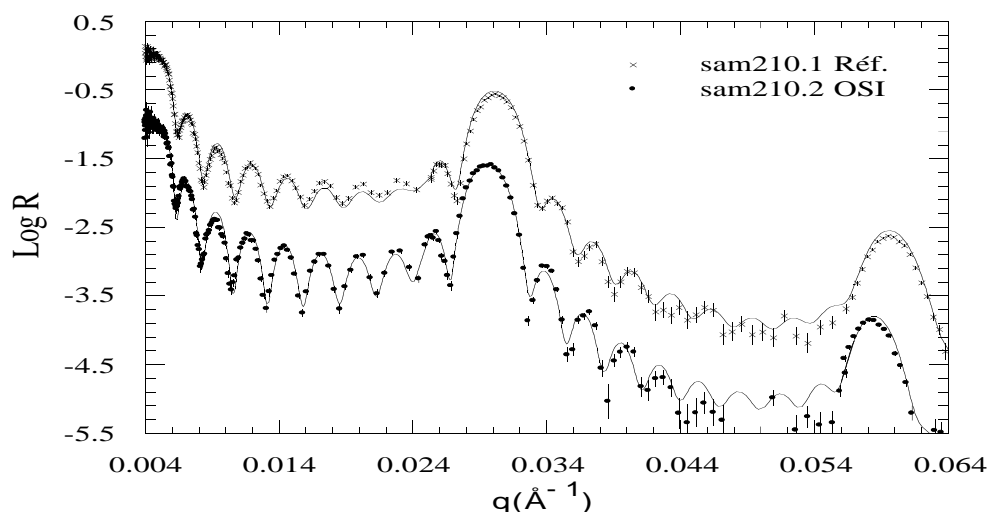


Figure IV.21 : Courbe de réflectivité de neutrons pour les échantillons du groupe 5 (gr5;100Å;x₁) sam210.1 (Référence) et sam210.2 (irradié OSI) (points : courbes expérimentales ; traits continus : courbes calculées). Pour plus de clarté, la courbe de l'échantillon irradié est décalée, en ordonnées, de -1 par rapport à l'origine.

Les principaux paramètres de simulations sont :

réf. :	d=105,5Å	Nb(Ni)= $8,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$	Nb(Ti)= $-2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$
irr :	d=107,5Å	Nb(Ni)= $7,6 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$	Nb(Ti)= $-1,6 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$

Recuit à 145°C pendant 37,28 jours, voir Figure IV.22 :

On observe essentiellement une diminution de l'intensité des pics de Bragg que l'on attribue à une diffusion aux interfaces. Le relevé des valeurs de réflectivité des trois premiers pics de Bragg permet le calcul du coefficient de diffusion et de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'interface (équation (IV.1)). On aboutit à $D_{\text{Ni/Ti}} = 1 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et une demi-épaisseur d'interface $\sigma_{\text{Ni/Ti}} = 13 \text{Å}$. L'ajustement à la courbe de réflectivité de neutrons donne $\sigma_{\text{Ni/Ti}} = 10 \text{Å}$. Cette valeur est sous-estimée car la décroissance de la courbe calculée aux fortes valeurs de q est moins rapide que celle de la courbe expérimentale. Par conséquent, les valeurs d'épaisseurs d'interface déterminées par ajustement et par calcul sont en bon accord. La valeur $D_{\text{Ni/Ti}} = 1 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ peut être comparée avec la valeur de $D_{\text{Ni/Ti}} = 7 \times 10^{-20} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ obtenue sur des échantillons Ni/Ti de période 100Å recuit à une température de 185°C par Boukhi et al ²⁵ : la différence peut être expliquée par les températures de recuit.

Il semble cohérent que la diffusion aux interfaces entraîne une diminution des densités de longueurs de diffusion cohérente par rapport à l'état de référence : Nb(Ti) passe de $-2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ à $-1 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ et Nb(Ni) passe de $8,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ à $7 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$. Toutefois cette comparaison doit être faite avec prudence car l'ajustement de l'échantillon recuit n'est pas entièrement satisfaisant.

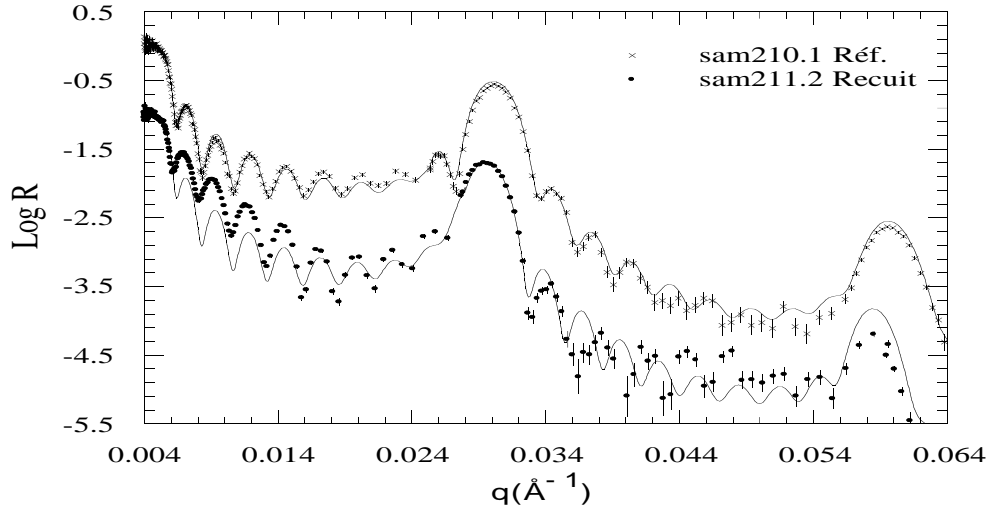


Figure IV.22 : Courbe de réflectivité de neutrons pour les échantillons du groupe 5 (gr5;100Å;x₁) sam210.1 (Référence) et sam211.2 (recuit). Pour plus de clarté, la courbe de l'échantillon recuit est décalée de -1 en ordonnées par rapport à l'origine. Traits continus : courbes calculées ; croix et points : courbes expérimentales. Les rapports $R_{m,T}/R_{m,réf}$ (m est l'ordre du pic, T la température de recuit) d'intensité des pics de Bragg permettant le calcul du coefficient de diffusion et de l'ordre de grandeur de l'interface sont : $R_{1,145}/R_{1,réf}=0,717$, $R_{2,145}/R_{2,réf}=0,244$, $R_{3,145}/R_{3,réf}=0,156$.

Les principaux paramètres de simulations sont :

réf. :	$d=105,5 \text{Å}$;	$\text{Nb(Ni)}=8,4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$;	$\sigma_{\text{Ni/Ti}}=8 \text{Å}$
recuit:	$d=107,5 \text{Å}$;	$\text{Nb(Ni)}=7 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$;	$\sigma_{\text{Ni/Ti}}=10 \text{Å}$
		$\text{Nb(Ti)}=-2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$;	
		$\text{Nb(Ti)}=-1 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$;	

Echantillons 10 bicouches, période de 200Å, (groupe 6) :**Traitements OR1/300 et OR1/5 :**

L'évolution des deux courbes "irradiées" par rapport à la courbe de référence ainsi que les ajustements numériques sont semblables, c'est pourquoi nous ne montrons, sur la Figure IV.23, que les courbes de l'échantillon de référence et de l'échantillon sam156-OR1/300. Seule la partie de la courbe la plus intéressante (jusqu'à $q=0,035\text{\AA}^{-1}$) est montrée. Au delà de cette valeur, les réponses des trois échantillons ont été mesurées jusqu'à $q=0,1\text{\AA}^{-1}$. On ne distingue alors plus les franges de Kiessig, seul les pics de Bragg (ordres 3 à 6) sont visibles : ceux des échantillons irradiés sont parfaitement superposables à ceux de l'échantillon de référence en intensité comme en position. Sur la Figure IV.23, on remarque que les positions des franges de Kiessig sont différentes entre la courbe "irradiée" et la courbe "référence" : l'écart entre deux franges successives est plus important sur la première que sur la seconde. Ceci est observé aussi bien pour les franges comprises entre la coupure et le premier pic de Bragg que pour les franges entre le premier et le second pic. On peut aussi remarquer sur ces courbes une baisse de la réflectivité des franges entre la coupure et le premier pic de Bragg et une augmentation sur les franges entre les deux pics de Bragg. Le profil permettant d'ajuster la courbe expérimentale "irradiée" est constitué de 10 bicouches ($d=207\text{\AA}$, $d_{\text{NiC}}/d=0,49$, $\text{Nb}_{\text{NiC}}=9,3\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$, $\text{Nb}_{\text{Ti}}=-2,0\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$) dont la dernière couche de NiC est modifiée en 20Å de NiC à $\text{Nb}=9,3\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$ et 80Å à $\text{Nb}=1\times 10^{-6}\text{\AA}^{-2}$.

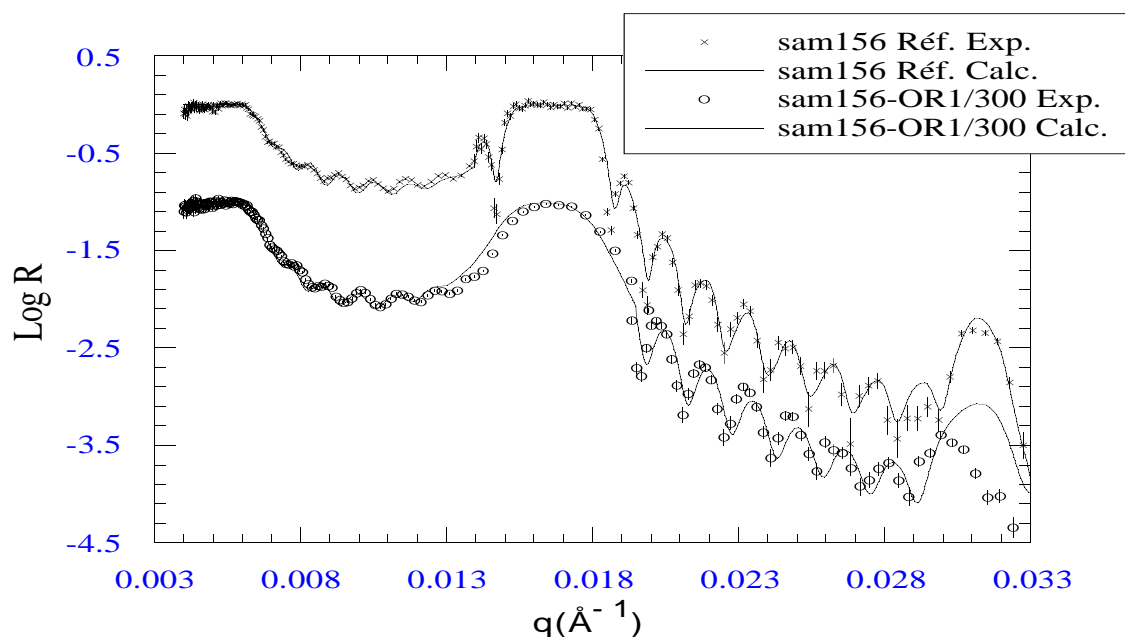


Figure IV.23 : Superposition des courbes de réflectivité de neutrons pour les échantillons du groupe 6 (20 couches, $d=200\text{\AA}$) : sam156 avant irradiation (Réf.) et sam156 OR1/300. Pour plus de clarté, la courbe de l'échantillon irradié est décalée de -1 par rapport à l'origine des ordonnées.

Le cas du traitement OR1/7 n'est pas discuté ici, en effet, vue l'allure très imprécise de la courbe (due à un état de surface très endommagé), la superposition avec la courbe de référence n'apporte aucun élément intéressant.

Recuit à 270°C pendant 6 heures :

On observe une forte diminution de l'intensité des pics de Bragg attribuée à une diffusion aux interfaces. Comme dans le cas de l'échantillon sam211.2 Recuit (gr5;100Å; x_1), on calcule le

coefficient de diffusion ($D_{\text{Ni/Ti}}=1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et la demi épaisseur de l'interface $\sigma_{\text{Ni/Ti}}=33 \text{ \AA}$. Cette dernière valeur ne peut pas être comparée à celle obtenue par la courbe de réflectivité calculée car cette courbe ne permet pas l'ajustement de l'intensité expérimentale des pics. Le coefficient de diffusion est en parfait accord avec celui obtenu par Hollanders et al²⁷ pour un échantillon Ni/Ti de 240 \AA de période recuit à 250°C et qui est égal à $D_{\text{Ni/Ti}}=1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Echantillons 10 bicouches, période de 200 \AA , sans carbone dans le nickel (groupe 7) :

Traitement ORI :

La courbe de l'échantillon irradié ne permet pas de distinguer chaque frange de Kiessig en raison du mauvais état de surface de l'échantillon. Seuls les pics de Bragg sont bien marqués. Dans ces conditions, la visualisation des courbes "irradiée" et "référence" ne présente pas d'intérêt. L'évolution de la courbe référence à la courbe irradiée sera seulement décrite de la façon suivante : on observe un décalage de la position des pics de Bragg vers les petits q (*augmentation de la période*), et une diminution de la valeur de réflectivité sur les parties de la courbe situées entre deux pics de Bragg (*diminution de $\Delta N b$*). La comparaison des ajustements numériques montre que la période est passée de 207 à 201 \AA , et que l'écart entre les deux Nb est passé de $\Delta N b = 11 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ à $9,6 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

Recuit à 145°C pendant 37,28 jours, voir Figure IV.24 :

Comme pour les autres échantillons recuits, on observe une diminution de l'intensité des pics de Bragg attribuée à une *diffusion aux interfaces*. Cette diminution permet d'estimer le coefficient de diffusion ($D_{\text{Ni/Ti}}=2 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et la demi épaisseur de l'interface $\sigma_{\text{Ni/Ti}}=15 \text{Å}$. Cette dernière valeur est en très bon accord avec la valeur déterminée par ajustement numérique à la courbe expérimentale $\sigma_{\text{Ni/Ti}}=17 \text{Å}$. Le coefficient de diffusion est parfaitement en accord avec celui calculé pour l'échantillon sam211.2 Recuit (gr5;100Å;x₁) : $D_{\text{Ni/Ti}}=1 \times 10^{-21} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Contrairement aux deux autres échantillons recuits, cette diffusion ne s'accompagne pas d'un changement sur les valeurs des densités de longueur de diffusion des deux éléments. Ceci s'explique par le fait que l'épaisseur de diffusion (30Å) est plus faible devant la période (196Å) que pour les autres échantillons.

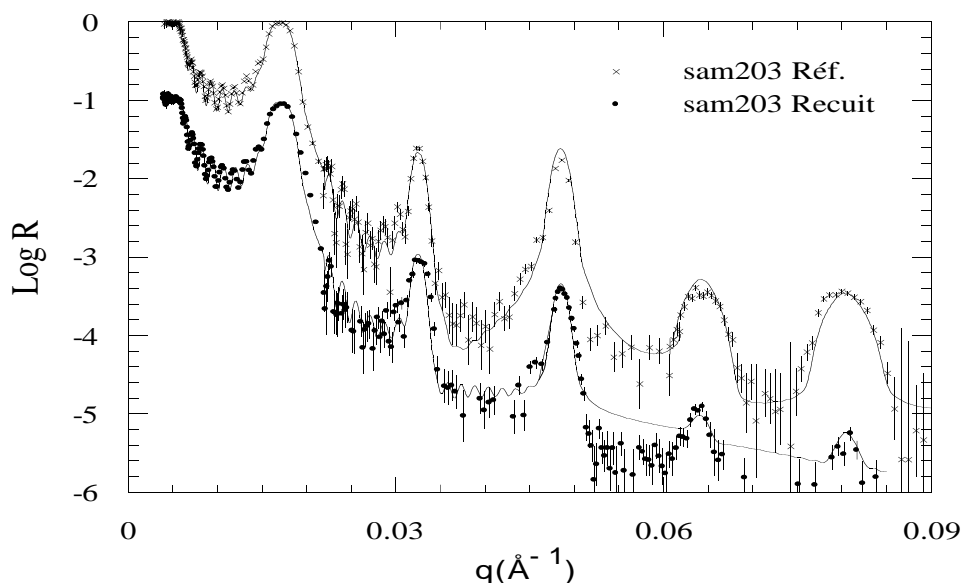


Figure IV.24 : Courbe de réflectivité de neutrons des échantillons du groupe 7 (gr7;200Å;x₀) sam203 (référence) et sam203R (recuit à 145°C pendant 37,28 jours). Pour plus de clarté, la courbe de l'échantillon recuit est décalé de -1 par rapport à l'origine des ordonnées.

Les principaux paramètres de simulations sont :

réf. :	$d=196 \text{Å}$;	$\text{Nb}(\text{Ni})=8,6 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$	$\text{Nb}(\text{Ti})=-2,1 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$;	$\sigma_{\text{Ni/Ti}}=9 \text{Å}$
recuit:	$d=196 \text{Å}$;	$\text{Nb}(\text{Ni})=9 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$	$\text{Nb}(\text{Ti})=-2,2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$;	$\sigma_{\text{Ni/Ti}}=17 \text{Å}$

Les résultats de réflectivité de neutrons sur les différents échantillons monochromateurs irradiés montrent que l'intensité des pics de Bragg n'est pas diminuée sous irradiation. Ceci est un résultat très important. En effet, les monochromateurs sont les empilements se rapprochant le plus des supermiroirs. L'intensité des pics de Bragg ne diminuant pas sous irradiation, celle des pics d'interférence formant la prolongation artificielle des supermiroirs ne se sera pas non plus modifiée. Ces intensités sont en effet dues à l'écart de Nb entre les deux matériaux nickel et titane. On en conclut que les propriétés réfléchissantes des supermiroirs ne seront pas diminuées sous irradiation.

Ces mesures de réflectivité ont néanmoins montré que certaines parties des courbes (essentiellement les franges de Kiessig qui ne concernent pas directement les supermiroirs) évoluent sous irradiation. Ceci nous a amené à faire d'autres mesures sur ces mêmes échantillons afin de comprendre le nouvel état des échantillons. Nous présentons ci-dessous les résultats de ces mesures par réflectivité et diffraction de rayons X, par EXAFS, et par METHR.

Réflectivité des rayons X

Les résultats des mesures par réflectivité de rayons X faites sur les échantillons 1 couche et 10 bicouches irradiés sont présentés dans le Tableau IV.17. Ces résultats sont en très bon accord avec ceux de réflectivité de neutrons.

Echantillons irradiés ; nom de l'irradiation subie	Nombre de couches ; Groupe	Résultat des mesures par réflectivité de rayons X Épaisseur totale pour les simples couches ou période de la bicouche pour les monochromateurs ; angle critique du dépôt
sam213.1 ; OSI	1c ; 2	634 Å ; 6,5 mrad
sam209.2 ; OR1/2	20c ; 5	112 Å ; 6,0 mrad
sam209.1 ; OR1	20c ; 5	102 Å ; 6,0 mrad
sam210.2 ; OSI	20c ; 5	107 Å ; 6,3 mrad
sam211.2 ; Recuit	20c ; 5	107 Å ; 5,9 mrad
sam156 ; OR1/300	20c ; 6	192 Å ; 6,1 mrad
sam157 ; Recuit	20c ; 6	196 Å ; 5,9 mrad
sam203 ; Recuit	20c ; 7	195 Å ; 5,9 mrad

Tableau IV.17 : Résultats des mesures par réflectivité de rayons X sur les échantillons 1 couche et 10 bicouches irradiés.

Les résultats de réflectivité de neutrons ayant montré des écarts différents entre deux franges de Kiessig successives entre certains échantillons monochromateurs irradiés et leur référence, cette comparaison sur les FK est faite sur les courbes obtenues par réflectivité de rayons X. Les courbes ayant une résolution suffisante pour distinguer les franges sont les suivantes :

groupe 5 (20c;d=100Å;x₁), échantillon référence : sam210.1 :

sam209.1-OR1 : les franges situées entre la coupure et le premier pic de Bragg montrent un écart entre deux franges plus important sur l'échantillon irradié ; les franges situées entre le premier et le deuxième pic ainsi que celles situées entre le deuxième et le troisième pic de Bragg montrent une très bonne superposition. En réflectivité de neutrons les franges situées entre la coupure et le premier pic ainsi que celles situées entre le premier et le deuxième pic ne sont pas superposables, les autres ne sont pas visibles.

sam210.2-OSI et sam211.2-recuit : l'écart entre deux franges de Kiessig successives est le même pour les échantillons traités et l'échantillon référence, et ce, sur toute la gamme de θ .

groupe 6 (20c;d=200Å;x₁), échantillons référence : sam157 et sam156 :

sam157 et sam157-recuit : seules les franges au delà du pic de Bragg d'ordre 3 sont visibles. Elles montrent le même écart entre deux franges consécutives pour les deux échantillons.

sam156 et sam156-OR1/300 : seules les franges au delà du pic de Bragg d'ordre 3 sont nettes. Celles comprises entre les pics d'ordre 4 et 5 puis 5 et 6 sont parfaitement superposables à celles de l'échantillon de référence sam156. Les franges situées entre les pics de Bragg d'ordre 3 et 4 de l'échantillon traité sont moins nettes que les autres. Leur superposition aux mêmes franges de l'échantillon de référence semble cependant montrer un écart entre deux franges consécutives différent d'une courbe à l'autre.

Les deux cas où les franges semblent montrer un écart différent sont les échantillons sam209.1 et sam156-OR1/300. Cependant cette différence entre échantillons irradiés et leur référence n'est pas aussi marquée que celle observée sur les courbes de réflectivité de neutrons.

Diffraction X

La plupart des échantillons irradiés ont été étudiés par diffraction de rayons X. Les résultats sont indiqués dans le Tableau IV.18.

Groupe ; Nomb re de couche s	Echantillons ; irradiation	Position des pics ; $d_{hkl} \exp$	Attribution	Intensité I	Largeur à mi hauteur $\Delta\theta_{1/2h}$ (°)	Diamètre moyen des grains d_g (Å)	
2;1c 3;2c	sam213.1 ; OSI sam208.1 ; OR1/2 Mesuré avec $\lambda=1,421\text{Å}$	22,27° ; 2,03Å	d_{111} Ni cfc	314	0,48	99	
		14,85° ; 2,75Å	d_{200} Si cd				
		15,66° ; 2,61Å			0,60	70	
		17,32° ; 2,36Å	d_{002} Ti hcp		0,49	87	
		18,32° ; 2,23Å	d_{011} Ti hcp		1,28	33	
		19,94 ; 2,05Å	d_{111} Ni cfc		0,88	49	
4;4c	sam215.1 ; OR1/2	16,48° ; 2,72Å	d_{200} Si cd				
		17,5° ; 2,56Å	d_{100} Ti hcp	995	0,29	160	
		19,14° ; 2,35Å	d_{002} Ti hcp	2255	0,41	114	
5;20c	sam209.2 ; OR1/2	17,10° ; 2,62Å		1183	0,99	47	
		22,14° ; 2,04Å	d_{111} Ni cfc	772	1,07	44	
	sam209.2 ; OR1/2 mesuré sur autre diffractomètre	épaulement à 18,5°;2,43Å	17,27° ; 2,60Å		736	1,00	46
			22,15° ; 2,04Å	d_{111} Ni cfc	483	1,13	42
	sam209.1 ; OR1	16,59° ; 2,70Å	d_{200} Si cd				
		19,09° ; 2,36Å	d_{002} Ti hcp	1563	1,00	47	
		21,98° ; 2,06Å	d_{111} Ni cfc	655	1,07	44	
	sam210.2 ; OSI	19,09° ; 2,36Å	d_{002} Ti hcp	1528	0,98	48	
		22,08° ; 2,05Å	d_{111} Ni cfc	802	1,15	41	
	sam211.2 ; recuit	18,91° ; 2,38Å	d_{002} Ti hcp	1408	1,47	32	
22,11° ; 2,05Å		d_{111} Ni cfc	704	0,99	48		
6;20c	sam156 ; OR1/7	16,59° ; 2,70Å	d_{200} Si cd				
		19,14° ; 2,35Å	d_{002} Ti hcp	1253	0,59	79	
		22,29° ; 2,03Å	d_{111} Ni cfc	615	0,59	81	
	sam156 ; OR1/5	17,42° ; 2,57Å		853	0,70	66	
		19,14° ; 2,35Å	d_{002} Ti hcp	3029	0,60	78	
		22,37° ; 2,03Å	d_{111} Ni cfc	2474	0,66	72	
	sam156 ; OR1/5 mesuré sur autre diffractomètre	17,5° ; 2,56Å		93	0,57	81	
		19,05° ; 2,36Å	d_{002} Ti hcp	2413	0,53	88	
	sam157 ; recuit	22,25° ; 2,04Å	d_{111} Ni cfc	1206	0,67	71	
		19,11° ; 2,36Å	d_{002} Ti hcp	164	1,72	27	
22,16° ; 2,04Å		d_{111} Ni cfc	491	1,35	35		
7;20c	sam203 ; recuit	19,04° ; 2,36Å	d_{002} Ti hcp	1445	0,66	71	
		22,34° ; 2,03Å	d_{111} Ni cfc	11377	0,57	83	

Tableau IV.18 : Résultats des mesures par diffraction X sur les échantillons irradiés et recuits. Groupe 5 : $d=100\text{Å}$; x_1 , groupe 6 : $d=200\text{Å}$; x_1 . OR : irradiations aux neutrons thermiques, la valeur suivant les lettres OR indique la fluence en fraction de la fluence maximale $OR1=1,3 \times 10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$; OSI : neutrons thermiques (fluence OR1) + rapides ($1,9 \times 10^{20} \text{ n.cm}^{-2}$).

Taille des grains

La comparaison des tailles de grain dans le sens de croissance des couches entre les échantillons traités et les échantillons de référence montre :

- une augmentation importante sur le NiC (+55%) pour l'échantillon 1 couche OSI, une augmentation (+20%) sur les grains de NiC de l'échantillon irradié sam156-OR1/7, une augmentation du même ordre (+19% en moyenne sur le NiC) est remarquée sur tous les échantillons traités (irradié et recuit) du groupe 5.
- une diminution sur le titane (-17%) pour l'échantillon 2 couches, une diminution sur le titane (-36%) pour l'échantillon de période 100Å recuit à 145°C, un diminution sur le titane (-13%) pour l'échantillon de période 200Å recuit à 145°C,
- une diminution (de l'ordre de -50% sur le NiC et le titane) pour l'échantillon recuit à 250°C, sam157.

Les autres échantillons ne montrent pas d'évolution de la taille des grains en comparaison aux échantillons de référence.

Dans le cas des échantillons recuits, on peut remarquer que la diminution de taille de grains du titane est moins importante dans le cas de l'échantillon recuit à 145°C et de période 200Å. Ce résultat est à mettre en parallèle avec le fait que parmi les trois recuits, seul celui-ci ne présente pas de variation de densité de longueur de diffusion cohérente.

Paramètres de maille

En ce qui concerne la position des pics de Bragg, la plupart des échantillons présentent les pics 002 du titane et 111 du nickel. Le calcul des paramètres de maille moyens sur les échantillons traités donne $a(\text{Ni cfc})=3,53\text{Å}$ et $c(\text{Ti hcp})=4,72\text{Å}$. Ces deux valeurs sont rigoureusement identiques à celles déterminées sur les échantillons de référence. Certains échantillons traités ne montrent cependant pas les mêmes spectres que leurs références :

- L'échantillon 4 couches-OR1/2 ne présente plus le pic du nickel cfc, ce qui doit être rapproché des résultats de réflectivité de neutrons où l'on observait la perte des franges de faibles fréquence, ce qui était attribué à la destruction des couches de nickel de faibles épaisseurs.
- Dans le cas de l'échantillon 2 couches-OR1/2, le pic 111 du nickel apparaît après irradiation, il n'était pas visible avant. Le pic 002 du titane est encore observé après irradiation, et un pic très intense apparaît à $d_{\text{hkl}}=2,61\text{Å}$.

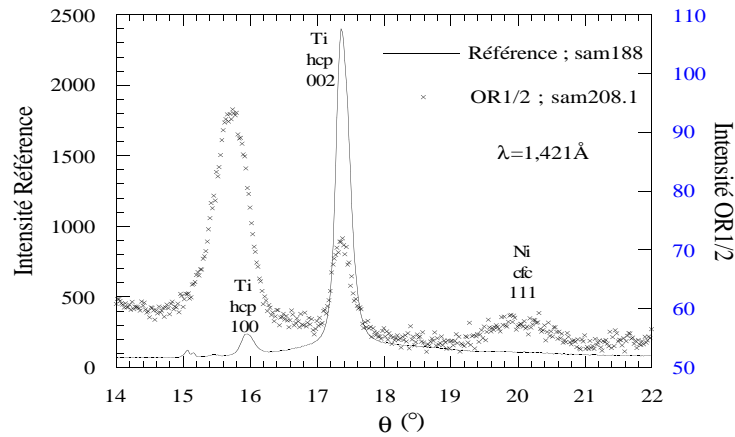


Figure IV.25 : Diffraction X sur les échantillons 2 couches de référence (sam188) et irradié OR1/2 (sam208.1) avec une longueur d'onde incidente $\lambda=1,421\text{\AA}$. Sur l'échantillon de référence, le pic 002 du titane est beaucoup plus intense que le 100. Sur l'échantillon irradié, c'est le pic à $\theta=15,66^\circ$ soit $d_{hkl}=2,61\text{\AA}$ qui est beaucoup plus intense que le pic 002 du titane hcp. Le pic 111 du nickel apparaît après irradiation.

- L'échantillon sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2 ne montre plus le pic 002 du titane, pourtant très intense sur l'échantillon de référence ; un autre pic intense apparaît à $\theta=17,18^\circ$ soit $d_{hkl}=2,61\text{\AA}$ (valeurs moyennées sur les deux mesures, cf tableau de résultats). Voir Figure IV.26.c.
- L'échantillons sam156(gr6;200Å;x₁)-OR1/5 montre, en plus des deux pics 002 du titane α et 111 du nickel cfc existant sur les échantillons de référence, un pic à $\theta=17,46^\circ$ soit $d_{hkl}=2,57\text{\AA}$ (valeurs moyennées sur les deux mesures, cf tableau de résultats) (Figure IV.26.b).

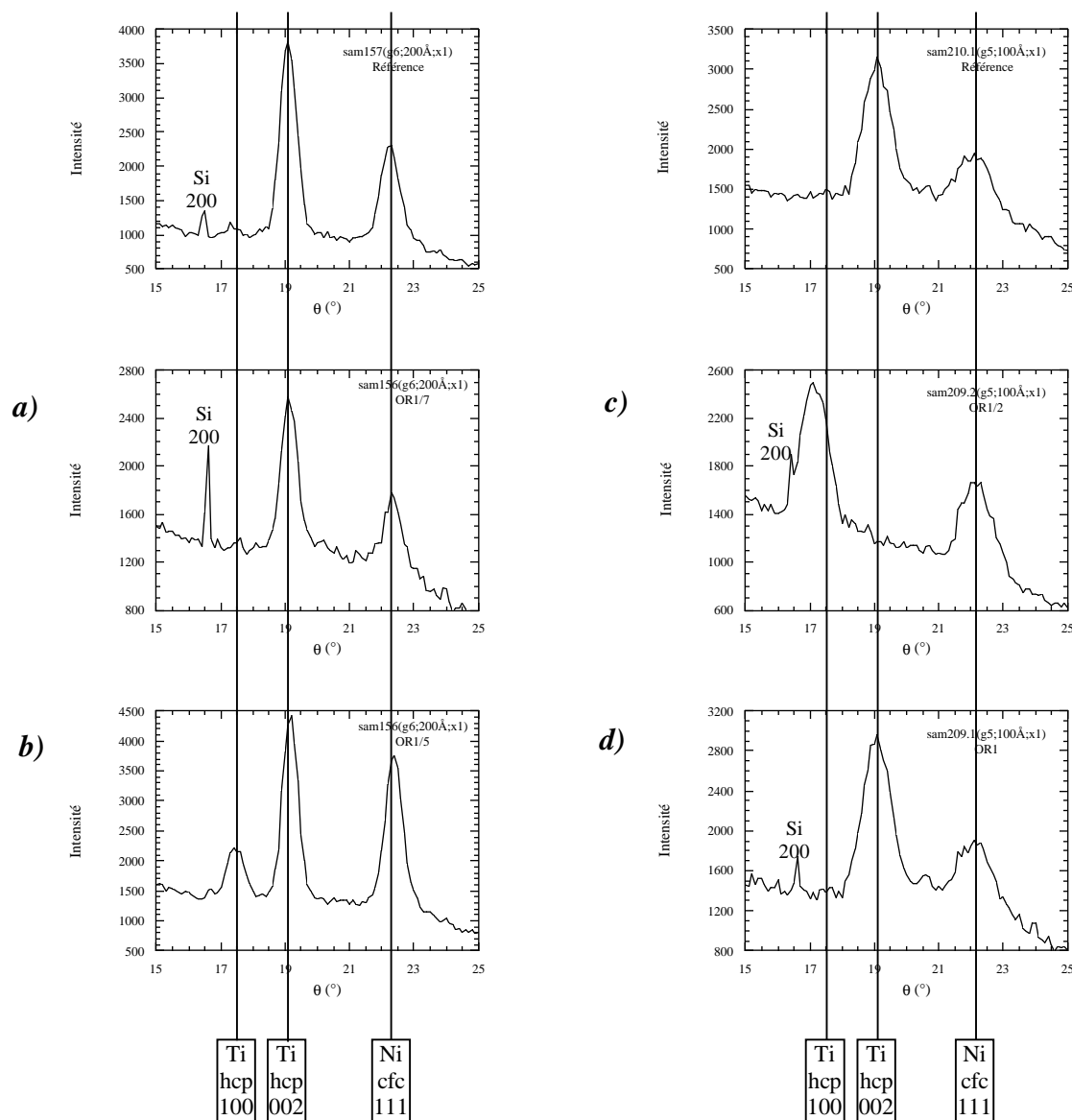


Figure IV.26 : Diffraction X sur les échantillons monochromateurs de référence et irradiés dans Orphée (neutrons thermiques uniquement). La colonne de gauche présente les échantillons de période 200Å, celle de droite les échantillons de période 100Å (on remarque la différence de forme des pics due à la taille des grains). La première ligne montre les échantillons de référence. Les spectres *a*), *b*), *c*) et *d*) sont ceux des échantillons irradiés dans l'ordre croissant de la fluence reçue. Les spectres *a* et *b* ont été obtenus à partir du même échantillon de départ, coupé en deux avant irradiation : le moins irradié (*a*) ne présente pas le pic supplémentaire autour de $\theta=17,25^\circ$ ($d_{hkl}=2,6\text{\AA}$), ce pic est donc attribué à un effet d'irradiation.

Remarquons que le pic apparaissant sur ces trois derniers échantillons irradiés n'a jamais été observé sur les échantillons monochromateurs de référence. En particulier, parmi les échantillons irradiés sam156-OR1/7 et sam156-OR1/5 qui proviennent du même échantillon de référence, coupé en deux juste avant les irradiations, l'échantillon le moins irradié des deux (sam156-OR1/7) ne montre pas ce pic à $2,59\text{\AA}$ (voir Figure IV.26.a et b). L'apparition de ce pic est donc attribuée à un effet d'irradiation.

Bien que les positions du nouveau pic soient légèrement différentes d'un échantillon à l'autre, son apparition ayant lieu dans des conditions très proches, il semble que ce pic soit à attribuer à la même raie hkl.

Enfin, cette raie ($d_{hkl}=2,59\text{\AA}$, valeurs moyennées sur les trois échantillons) est assez proche de la raie 100 du titane hcp ($\theta=17,565^\circ$; $d_{100}=2,555\text{\AA}$). Cependant, cette seule observation n'est pas suffisante pour attribuer ce pic à la raie d_{100} du titane hcp.

Les échantillons sam209.2(gr5;100 \AA ;x1)-OR1/2 et sam156(gr6;200 \AA ;x1)-OR1/5 ont été mesurés par diffraction X rasante. Comme dans le cas de l'échantillon de référence, aucun pic de diffraction n'a été observé. Les couches sont donc encore très texturées après irradiation.

L'échantillon sam209.1-OR1 (gr5;100 \AA ;x1), irradié deux fois plus que l'échantillon du même groupe montrant le nouveau pic et dont le pic 002 du titane a disparu (sam209.2-OR1/2 (gr5;100 \AA ;x1)), montre un spectre identique à l'échantillon de référence (voir Figure IV.26.c et d). Il semble donc qu'il y ait eu "retour" vers l'état initial.

En conclusion, seuls les échantillons irradiés OR1/5 et OR1/2 montrent, par diffraction X, une évolution sous irradiation. Ces évolutions sont les suivantes :

- *le pic 111 du nickel de l'échantillon 4 couches-OR1/2 a disparu*
- *le pic 111 du nickel de l'échantillon 2 couches-OR1/2 réapparaît après irradiation*
- *le pic 002 du titane de l'échantillon sam209.2(gr5;100 \AA ;x1)-OR1/2 a disparu*
- *l'échantillon 2c-OR1/2 et deux échantillons monochromateurs sam209.2(gr5;100 \AA ;x1)-OR1/2 et sam156(gr6;200 \AA ;x1)-OR1/5 montrent l'apparition d'un nouveau pic de diffraction ($d_{hkl}=2,59\text{\AA}$) sous irradiation aux neutrons thermiques ; ce pic est proche de la raie 100 du titane hcp mais ne peut, à elle seule, lui être catégoriquement attribué.*

EXAFS

Les échantillons irradiés et recuits mesurés par la technique EXAFS sont les suivants :

au seuil du nickel : sam213.1-OSI, sam209.2-OR1/2, sam209.1-OR1, sam210.2-OSI, sam156-O1/7, sam156-OR1/5, sam211.2-rec, sam157-rec

au seuil du titane : sam208.1-OR1/2, sam208.2-OR1, sam209.2-OR1/2, sam209.1-OR1, sam210.2-OSI, sam156-OR1/5, sam156-OR1/7, sam202.1 OR1, sam211.2-rec, sam157-rec

Exafs au seuil du nickel :

La Figure IV.27 présente les spectres expérimentaux des échantillons monochromateurs du groupe 5 : référence, les trois taux d'irradiation, et le recuit. Cette courbe montre un très bon accord des phases entre tous les spectres. Un même accord des phases est obtenu lorsque l'on superpose les courbes des échantillons de référence, irradiés et recuit pour chacun des groupes 2 et 6. Le nickel a donc conservé sa structure cfc et un paramètre de maille proche de celui de

l'échantillon de référence. Les ajustements numériques (voir les résultats Tableau IV.19 et un exemple sur la Figure IV.28) menés sur chacun des spectres expérimentaux de tous les échantillons mesurés confirment ce résultat.

Ces résultats d'ajustement montrent deux choses :

- les distances premiers voisins simulées pour les échantillons irradiés sont plus proches de la valeur théorique que ne l'était celle des échantillons de référence ($R_{Ni}^{th}=2,492\text{\AA}$, $R_{Ni}^{ref}=2,477\text{\AA}$, $R_{Ni}^{irr}=2,49\text{\AA}$ en moyenne). (Lorsque les simulations ne font intervenir qu'une seule distance inter-atomique, celle-ci est déterminée à environ $\pm 0,002\text{\AA}$ près et les ajustements sont d'une grande précision. Dans le cas d'un ajustement à 2 ou 3 distances inter-atomiques, la précision sur les valeurs R_i (environ $\pm 0,005\text{\AA}$) et celle des ajustements sont moins bonnes).
- le nombre de premiers voisins est passé de l'ordre de $N_{Ni}=7$ dans les échantillons monochromateurs des groupes 5 et 6 à $N_{Ni}=10$ dans les échantillons irradiés des mêmes groupes. Cette augmentation de N_{Ni} n'est pas perceptible sur l'échantillon simple couche mais ce résultat n'est pas surprenant dans la mesure où la valeur de départ (échantillon de référence) est déjà très élevée et proche de la valeur théorique : $N_{Ni}^{th}=12$, $N_{Ni}^{ref}=11,6$, $N_{Ni}^{irr}=11,5$.

Ces deux points sont à rapprocher de l'augmentation de la taille des grains de nickel observé sur les mêmes échantillons par diffraction X. En effet, on a déjà vu que le nombre de premiers voisins est lié au nombre d'atomes dans le volume du grain, et donc à la taille des grains (voir page 131). Ces résultats amènent à conclure à une restauration du nickel sous irradiation aux neutrons. Celle-ci se traduit par :

- une augmentation de la taille des grains,
- une diminution du rapport "nombre d'atomes aux joints de grains sur nombre d'atomes dans le volume du grain",
- un paramètre de maille plus proche du paramètre du matériau massif.

Dans le cas des échantillons recuits, les spectres sont simulés avec des distances Ni-Ti à $2,55\text{\AA}$ en plus grand nombre que pour les échantillons de référence, confirmant ainsi l'interdiffusion.

Echantillon, nombre de couches, groupe	N_{Ni}	σ_{Ni}	$R_{Ni}(\text{\AA})$	N_{Ti}	σ_{Ti}	$R_{Ti}(\text{\AA})$
sam213.1-OSI, 2	11,5	0,071	2,485			
sam209.2-OR1/2, 5	9,8	0,087	2,49			
sam209.1-OR1, 5	9,5	0,086	2,495			
sam210.2-OSI, 5	9,3	0,088	2,495			
sam211.2-Recuit, 5	5,8	0,085	2,49	3,0	0,08	2,56
sam156-OR1/7, 6	10,7	0,08	2,482			
sam156-OR1/5, 6	9,5	0,068	2,49			
sam157-Recuit, 6	3,5	0,06	2,495	3,5	0,08	2,56

Tableau IV.19 : Résultats des simulations numériques sur les spectres EXAFS premiers voisins au seuil du nickel des échantillons irradiés et recuits.

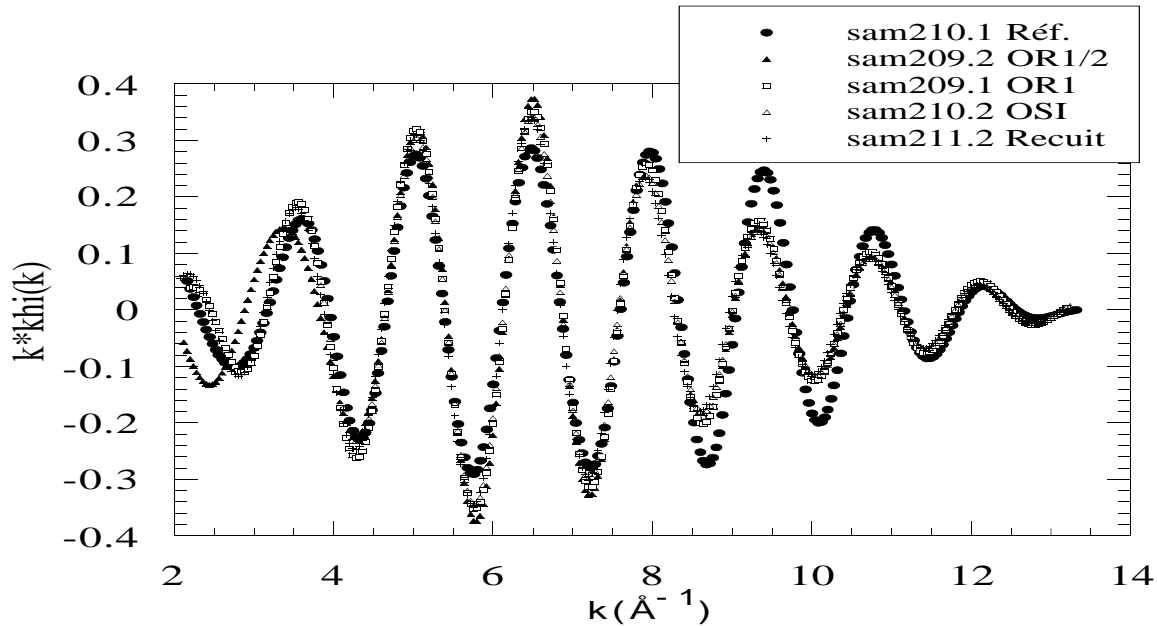


Figure IV.27 : Courbes expérimentales EXAFS premiers voisins au seuil du nickel pour les échantillons du groupe 5 (monochromateurs 20 couches de période 100Å) : référence, irradiés et recuit.

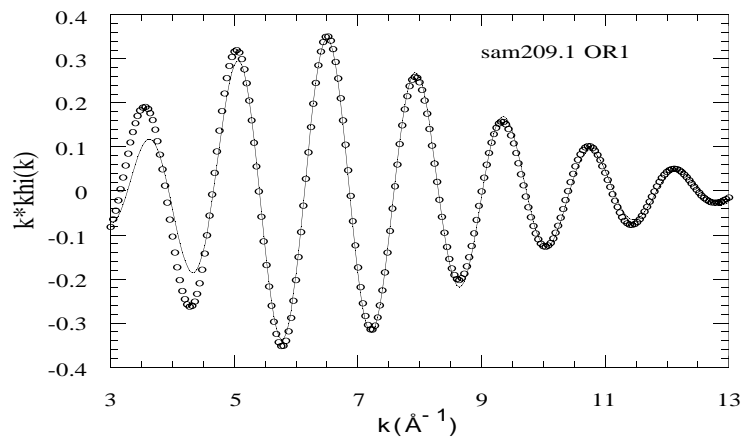


Figure IV.28 : Courbes expérimentales (points) et calculées (trait continu) du spectre EXAFS premiers voisins au seuil du nickel pour l'échantillon sam209.1 irradié OR1. Les résultats de la simulation sont : $N_{Ni}=9,5$ at, $\sigma_{Ni}=0,086$, $R_{Ni}=2,495\text{\AA}$.

EXAFS au seuil du titane :

Parmi les échantillons mesurés par la technique EXAFS au seuil du titane, trois montrent des signaux non superposables aux signaux de référence. Il s'agit des échantillons sam208.1(2c)-OR1/2, sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2 et sam156(gr6;200Å;x₁)-OR1/5. Remarquons déjà que ces mêmes échantillons ont montré, par diffraction X, une évolution de l'axe de texture du titane.

Dans le cas des deux échantillons monochromateurs, la superposition à l'échantillon de référence (voir Figure IV.29) montre la présence d'un battement vers $k=10\text{\AA}^{-1}$, provoquant le décalage des oscillations aux faibles valeurs de k . Ce battement se traduit par une diminution de la période des

oscillations autour de $k=10\text{\AA}^{-1}$. On rappelle que la période des oscillations est fonction des distances premiers voisins. Une telle diminution de la période nécessite une grande distance premiers voisins pour être simulée. L'ajustement numérique des spectres EXAFS des deux échantillons monochromateurs peut être obtenu en introduisant, en plus de la distance classique du titane hcp moyennée à $2,90\text{\AA}$, une distance titane-titane égale à environ $3,1\text{\AA}$. Ce résultat est donné plus précisément dans le Tableau IV.20. Le titane est la seule espèce chimique qui permette l'ajustement d'un tel signal. En particulier, des liaisons nickel-titane ne sont pas envisageables puisque les signaux EXAFS des mêmes échantillons au seuil du nickel ne peuvent pas être ajustés avec une distance égale à $3,1\text{\AA}$. D'autre part, le carbone se trouve en trop petite quantité dans les échantillons pour induire un tel phénomène.

Dans le cas de l'échantillon 2 couches, le battement n'est pas visible, mais les oscillations sont décalées par rapport à celles des échantillons de référence, et en phase avec celles des deux échantillons précédents (voir Figure IV.29). Un très bon ajustement numérique peut être réalisé en introduisant une seule distance titane-titane premiers voisins à $3,1\text{\AA}$.

Dans le cas des échantillons recuits, on retrouve le résultat obtenu au seuil du nickel : les signaux sont simulés avec des distances nickel-titane montrant l'interdiffusion des deux matériaux.

Echantillon, nombre de couches, groupe	N_{Ti1}	σ_{Ti1}	$R_{\text{Ti1}}(\text{\AA})$	N_{Ti2}	σ_{Ti2}	$R_{\text{Ti2}}(\text{\AA})$	N_{Ni}	σ_{Ni}	$R_{\text{Ni}}(\text{\AA})$
sam208.1-OR1/2, 3	9,3	0,083	3,10						
sam208.2-OR1, 3	4,4	0,073	2,872	4,4	0,073	2,932			
sam209.2-OR1/2, 5	2,0	0,051	2,89	5,8	0,077	3,05			
sam209.1-OR1, 5	1,7	0,046	2,88	1,7	0,046	2,93			
sam210.2-OSI, 5	2,3	0,07	2,88	2,3	0,07	2,91			
sam211.2-Recuit, 5	2,65	0,1	2,90	2,65	0,1	2,94	0,9	0,07	2,50
sam156-OR1/7, 6	3,0	0,08	2,88	3,0	0,008	2,92			
sam156-OR1/5, 6	4,0	0,08	2,90	6,4	0,07	3,085			
sam157-Recuit, 6	1,9	0,085	2,92	1,9	0,085	2,95	1,9	0,06	2,51
sam202.1-OR1, 7	1,5	0,08	2,87	1,5	0,08	2,91			

Tableau IV.20 : Résultats des simulations sur les spectres EXAFS au seuil du titane pour les échantillons traités.

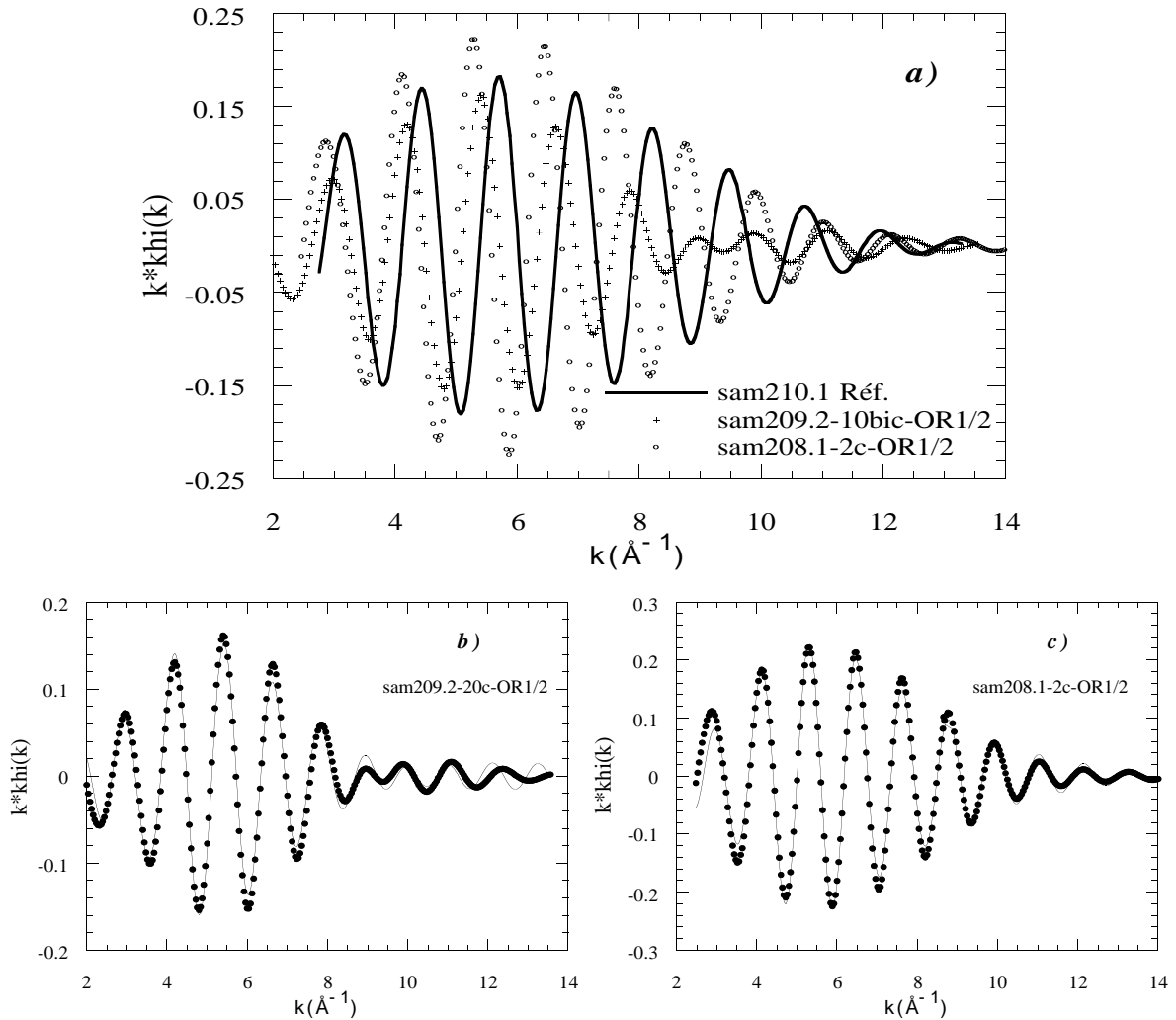


Figure IV.29 : **a)** Signaux EXAFS premiers voisins au seuil du titane des échantillons de référence (sam210.1(gr5;100Å;x₁)), et irradiés (sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2 et sam208.1(2c)-OR1/2). **b)** Spectres expérimental (points) et calculé (trait continu) de l'échantillon irradié sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2 montré en a). **c)** Spectres expérimental (points) et calculé (trait continu) de l'échantillon irradié sam208.1(2c)-OR1/2 montré en a). Les paramètres de simulations de ces deux derniers graphes sont indiqués dans le Tableau IV.20.

Les résultats EXAFS confirment l'augmentation de la taille des grains de nickel sous irradiation, ils montrent l'apparition d'une nouvelle distance premiers voisins titane-titane égale à 3,1Å.

A ce niveau des descriptions des résultats expérimentaux, l'apparition d'une distance titane-titane à 3,1Å est un résultat très important, qui doit être rapproché des résultats obtenus par diffraction X et par réflectivité de neutrons sur les mêmes échantillons. On voit en effet ici qu'une série d'échantillons se détache des autres. Il s'agit des échantillons irradiés aux taux OR1/5 et OR1/2 qui présentent une raie supplémentaire à $d_{hkl} \approx 2,59\text{Å}$, une distance premiers voisins titane-titane égale à 3,1Å, une diminution de la densité de longueur de diffusion cohérente du titane de $-2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ à $-4 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ environ, et une augmentation des épaisseurs de dépôt. La similitude de ces résultats d'un échantillon à l'autre permet de penser qu'ils sont liés à un unique phénomène d'irradiation. Elle montre d'autre part la reproductibilité de ce phénomène.

METHR

La microscopie électronique en transmission est une technique lourde, notamment en raison de la préparation des échantillons. C'est pourquoi quelques échantillons seulement ont été sélectionnés pour être étudiés par cette technique. Il s'agit de deux des échantillons présentant le plus d'évolutions sous irradiation (décrites ci-dessus) et d'un échantillon recuit :

- sam208.1-2c-OR1/2
- sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2
- sam157(gr6;200Å;x₁)-recuit à 270°C pendant 6 heures.

Les informations plus particulièrement recherchées par la microscopie sur les deux échantillons irradiés sont les suivantes :

- vérification du nombre de couches,
- existence d'une couche de surface ?,
- recherche d'une texture du titane selon une distance égale à environ 2,59Å,
- recherche d'une structure cristalline du titane différente de la structure α -hcp.

METHR en mode image

Echantillon sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2

L'image en grandissement 300K (voir Figure IV.30) amène les constatations suivantes :

- les épaisseurs de couches sont très régulières sur une distance de 0,94µm,
- dans le sens de croissance, on compte 9 bicouches dont le contraste entre le nickel (foncé) et le titane (clair) est bien marqué.
- on peut estimer la valeur de la période sur ces 9 bicouches à 115Å. Ce résultat est en parfait accord avec celui de réflectivité de neutrons (114Å).
- **la dernière bicouche côté air semble, en revanche, mélangée** : elle est d'un ton gris intermédiaire entre les gris du nickel et du titane du reste de l'empilement. L'épaisseur totale de cette dernière bicouche est l'ordre de grandeur de la période des autres bicouches.

Bien que le modèle de la couche de surface (voir les résultats de réflectivité de neutrons sur les échantillons sam209.1(gr5;100Å;x₁)-OR1, sam156(gr6;200Å;x₁)-OR1/300 et sam156(gr6;200Å;x₁)-OR1/5) n'ait pas été envisagé sur cet échantillon, celle-ci existe et a une épaisseur de l'ordre de grandeur de la période de l'empilement, ce qui avait effectivement été déterminé par réflectivité sur les échantillons cités dans la parenthèse ci-dessus.

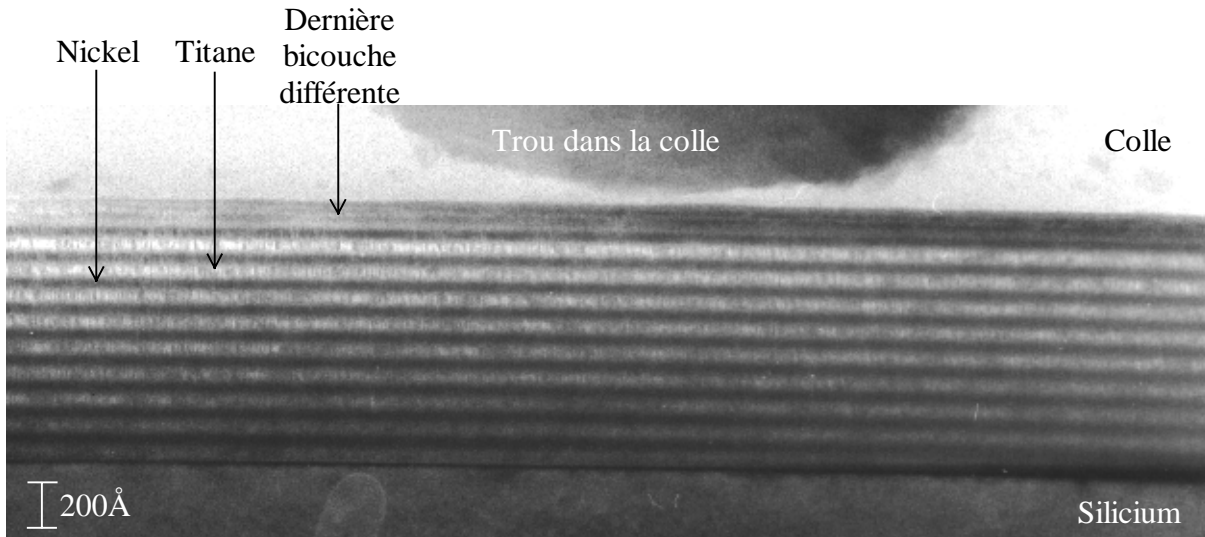


Figure IV.30 : Image en METHR de l'échantillon sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2 en grandissement 300K. On y voit les 9 premières bicouches bien contrastées et une dernière bicouche dont le contraste est différent.

Une image du même échantillon en grandissement 1M permet de mieux distinguer la dernière bicouche :

- Elle apparaît divisée en deux couches de même épaisseur (de l'ordre de 61Å chacune). L'épaisseur de nickel est donc plus importante dans cette bicouche que dans le reste du dépôt.
- Le nickel, qui devrait apparaître en foncé, est en fait plus clair que la couche de titane.
- Les plans cristallins ne sont plus visibles sur la dernière couche de nickel. Quelques plans sont visibles sur la dernière couche de titane.

Une diminution de la densité du nickel permettrait d'expliquer la différence de contraste. Elle pourrait s'accompagner d'une amorphisation ou diminution de la taille des grains du nickel, d'un mélange des deux couches ou encore d'une oxydation du nickel.

L'image en grandissement 2,4M (voir Figure IV.32) ne permet pas de voir cette dernière bicouche, l'échantillon étant trop érodé sur cette zone d'observation. En revanche, elle permet de voir les colonnes d'atomes et de mesurer les distances inter-réticulaires :

Grains de nickel :

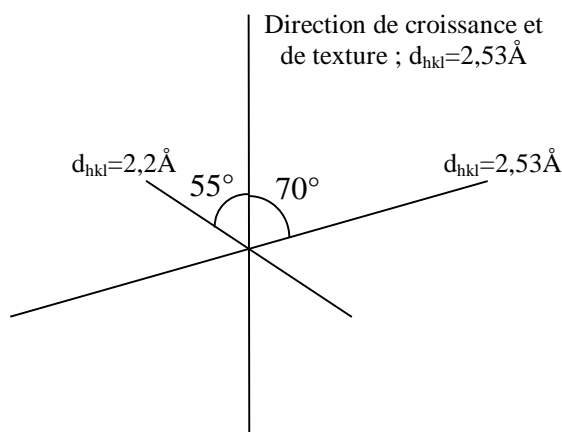
- La texture selon la raie 111 du nickel, déjà observée par diffraction X est confirmée.

Grains de titane :

- Aucune texture selon la raie 002 du titane hcp n'est mesurée. *Ceci confirme la perte de la texture selon la raie 002, observée en diffraction X pour cet échantillon.*
- *Selon la direction de croissance des couches, la distance inter-réticulaire est de 2,53Å. De très nombreux grains de titane montrent une texture selon cette direction. Ce résultat, très important, montre que la raie supplémentaire observée en diffraction X à $d_{hkl}=2,59\text{Å}$ est à attribuer au titane.*

- Selon une direction faisant un angle de 70° avec la direction de croissance, on mesure $d_{hkl}=2,53\text{\AA}$.
- Selon une direction faisant un angle de 55° avec la direction de croissance, on mesure $d_{hkl}=2,2\text{\AA}$.

Sur le schéma ci-dessous sont reportés les angles et les distances mesurés selon ces trois directions :



Ce schéma, que l'on retrouve sur de nombreux grains du titane, n'est pas caractéristique d'un plan du titane hcp. Il est en revanche tout à fait compatible avec un empilement cubique à faces centrées. En effet, d'une part, le rapport des deux distances $2,53/2,2$ est proche du rapport $2/\sqrt{3}$, ce dernier étant caractéristique d'une structure cubique face centrée où les seules distances autorisées sont d_{111} et d_{200} , avec $d_{111}/d_{200}=2/\sqrt{3}$; il s'agirait donc du plan (011) contenant ces deux directions. D'autre part, les angles mesurés entre les trois directions sont parfaitement compatibles avec cette indexation en (011) d'une structure cfc comme le montre la Figure IV.31. Enfin, la distance $2,53\text{\AA}$ dans la direction de texture correspondrait donc à la distance d_{111} de la structure cfc : les plans denses (111) de la structure cfc resteraient parallèles aux plans denses (002) du titane hcp de l'état de référence.

La précision sur la distance inter-réticulaire de $2,53\text{\AA}$ selon l'axe de croissance est estimée à $0,03\text{\AA}$. Si cette distance est attribuée à la raie 111 d'une maille cfc du titane, le calcul du paramètre de cette maille aboutit à : $a=4,38\pm 0,05\text{\AA}$.

On a déjà vu que ce résultat est compatible avec ceux de diffraction X montrant une forte texture selon la raie $d_{hkl}=2,59\text{\AA}$. Il est également tout à fait compatible avec le résultat d'EXAFS montrant une distance premiers voisins de $3,1\text{\AA}$. En effet, dans la structure cfc déterminée ici, la distance entre plus proches voisins est de $R_{Ti-Ti}=a/\sqrt{2}=3,10\pm 0,04\text{\AA}$. Enfin, le passage d'une texture selon la raie 002 ($d_{hkl}=2,34\text{\AA}$) du titane hcp à la raie 111 ($d_{hkl}=2,53\text{\AA}$)

d'une maille de titane cfc se traduit par une augmentation relative de la distance inter-réticulaire selon la direction de croissance de 7,5%. Cette augmentation est parfaitement en accord avec celle constatée par réflectivité de neutrons, de rayons X et par METHR en mode image sur la période de l'empilement (8%).

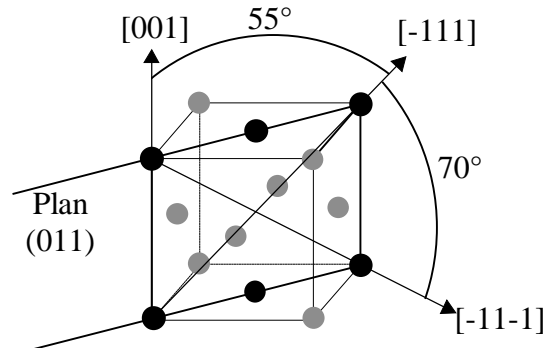


Figure IV.31 : Représentation du plan (011) de la maille cubique à faces centrées, des principales directions de ce plan et des angles entre ces directions.

Outre ces importants résultats sur la structure et la texture du titane, ce grandissement permet de déterminer plus précisément les épaisseurs de couches, d'interface, et les tailles de grains. Comme pour les échantillons de référence, une statistique est effectuée sur plusieurs mesures et aboutit aux points suivants :

- l'épaisseur de SiO_2 est de $17 \pm 2 \text{ \AA}$
- la taille des grains est de l'ordre de grandeur des épaisseurs des couches pour les deux matériaux. Dans le sens longitudinal, on peut estimer la taille des grains à environ 70 à 100 \AA de diamètre, mais à ce grandissement, il est difficile de distinguer les joints de grains. On remarque toutefois que certains grains sont très longs : la même texture est parfois observée sur des longueurs de l'ordre 200 \AA .
- l'épaisseur de la bicouche est de $110 \pm 2 \text{ \AA}$
- le rapport d'épaisseur $\frac{d_{\text{Ni}}}{d_{\text{Ni+Ti}}}$ est égal à 0,47
- la demi-épaisseur des interfaces est de $\sigma_{\text{Ni/Ti}} = 4 \pm 2 \text{ \AA}$

Ces trois derniers résultats sont en bon accord avec ceux obtenus sur le même échantillon par réflectivité de neutrons.

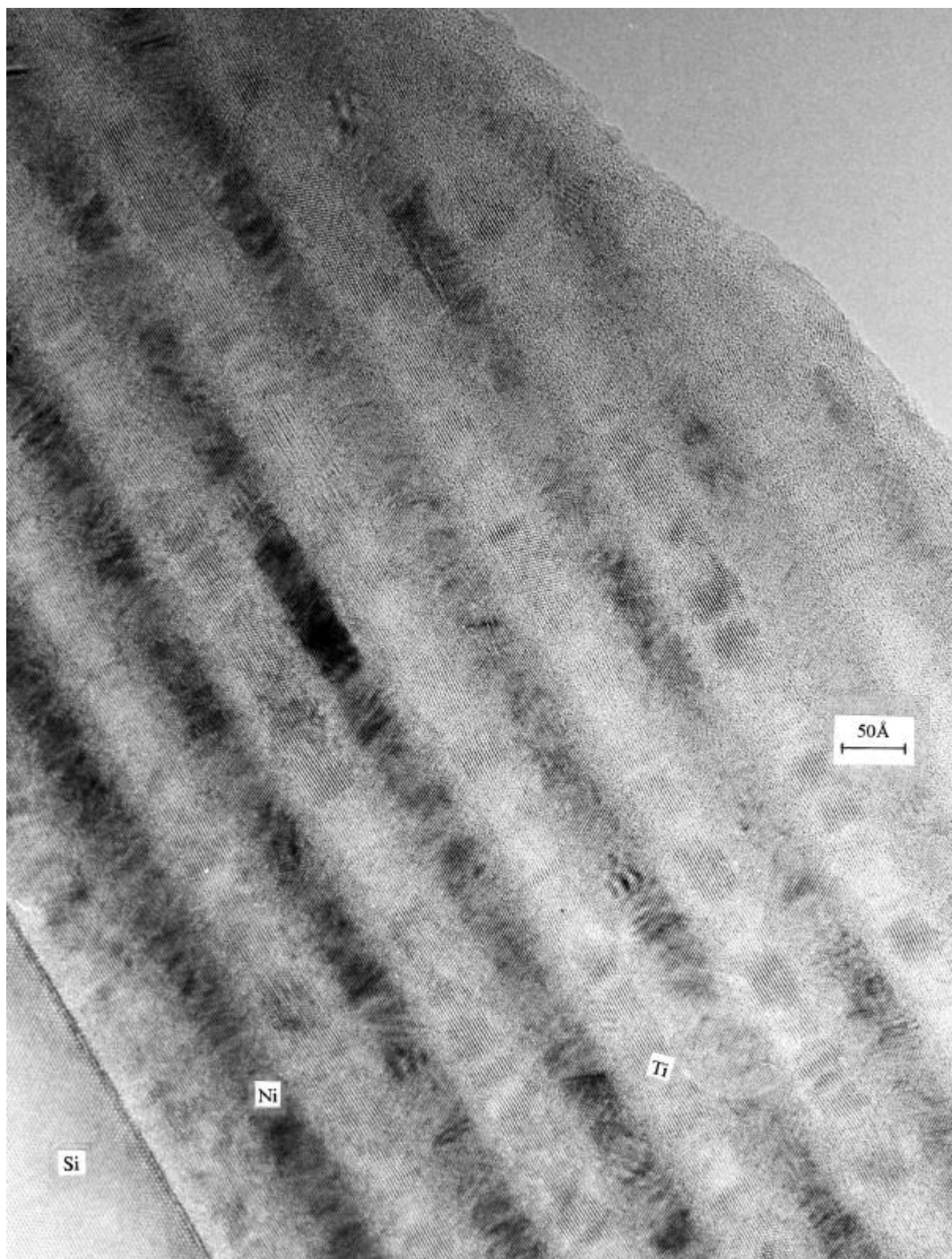


Figure IV.32 : Image en METHR de l'échantillon sam209.2(gr5;100Å; x_0 -OR1/2 en grandissement 2.4M.

Echantillon sam208.1-2c-OR1/2

L'observation en mode image de cet échantillon permet d'obtenir les éléments suivants :

- l'état cristallin de la couche de titane est confirmé.
- l'épaisseur de SiO₂ est de l'ordre de 20Å, soit une augmentation de plus de 50% par rapport à l'état de référence (13Å), ce qui est en accord avec l'augmentation déterminée par réflectivité de neutrons sur la rugosité côté substrat.
- les clichés obtenus ne permettent pas de voir la surface de l'échantillon. Celui-ci a été trop érodé lors de la préparation pour l'observation par microscopie. L'épaisseur de dépôt visible est de l'ordre de 500Å, alors que la réflectivité de neutrons donnait une épaisseur de titane de 625Å. *Il est donc impossible de voir l'état de la couche de nickel.*
- plusieurs clichés ont été réalisés en grandissement 2,4M. Ils permettent de déterminer la texture du titane selon l'axe de croissance par la visualisation des colonnes d'atomes. ***De nombreuses zones montrent que la direction de croissance est selon une distance interatomique égale à 2,53Å. Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu sur l'échantillon décrit précédemment. Il montre, là aussi, que la raie supplémentaire observée en diffraction X à $d_{hkl}=2,59\text{Å}$ sur cet échantillon 2 couches est à attribuer au titane.*** Suite à cette observation nous avons cherché si l'on retrouvait les distances et les angles d'un plan (011) d'une maille cfc. ***Ce plan a effectivement pu être mis en évidence dans de nombreuses zones de la photo, confirmant que l'évolution du titane est identique dans les deux échantillons.***

Comme pour l'échantillon précédent, la présence d'une phase cfc du titane est compatible avec les autres résultats expérimentaux :

- pic de diffraction X à $d_{hkl}=2,61\text{Å}$ attribué à la raie 111 de cette phase ;
- premiers voisins à 3,1Å en EXAFS ;
- augmentation de l'épaisseur de titane en réflectivité de neutrons. Remarquons que la seule augmentation de la distance d_{hkl} selon la direction de texture de 7,5% (due au passage de la texture selon la raie 002 du titane hcp vers la 111 d'un titane cfc) ne peut expliquer l'augmentation importante (24%) constatée par réflectivité de neutrons. On peut envisager des contraintes telles que toute l'augmentation de volume entre la maille de titane hcp et la maille de titane cfc envisagée est reportée sur le seul axe de croissance. L'augmentation du volume par atome de titane entre la maille de titane hcp et la maille de titane cfc envisagée est de 19%, ce qui nous rapproche de la valeur de 24% évoquée plus haut. Des mesures de contraintes seraient bien sûr nécessaires pour valider un tel modèle.

La microscopie électronique en mode image apporte trois réponses importantes aux questions soulevées par les autres techniques expérimentales au sujet des échantillons irradiés aux faibles doses par neutrons thermiques :

- *la raie supplémentaire, observée par diffraction X (en moyenne à $d_{hkl}=2,59\text{Å}$) sur plusieurs échantillons, doit être attribuée au titane : la METHR a montré, dans les couches de titane de deux de ces échantillons, une forte texture selon une distance proche.*
- *la METHR permet de proposer un modèle d'évolution de la structure du titane hcp vers une structure cfc de paramètre $a=4,38\text{Å}$. Ce modèle est compatible avec les résultats de diffraction X, de réflectivité de neutrons, d'EXAFS, et de METHR en mode image.*

- le modèle d'ajustement des courbes de réflectivité de neutrons proposant une dernière couche de nickel (pour deux échantillons irradiés OR1/300 et OR1/5) ou une dernière bicouche (pour un échantillon irradié OR1) endommagé peut être validé : la METHR montre que la dernière bicouche de l'échantillon monochromateur irradié OR1/2 est différente des autres (épaisseur, densité, et cristallinité).

Echantillon sam157(gr6;200Å;x₁)-recuit à 270°C pendant 6 heures

La Figure IV.33 montre le cliché en mode image sur lequel on remarque immédiatement l'état très perturbé des couches de titane (claires) alors que les couches de NiC (foncées) sont cristallines. A partir du substrat de silicium visible dans le bas de la photo, on voit :

- la couche de SiO₂ de 20±2Å,
- puis une couche de titane cristallin de 37±2Å,
- une couche de titane perturbé de 54±2Å,
- une couche de NiC de 75±4Å,
- puis une succession de bicouches (titane perturbé de 110±5Å + NiC cristallin de 75±4Å).

Cet empilement montre bien le phénomène de diffusion du nickel dans le titane²⁴ : en effet, la première couche de titane comprise entre le silicium et le nickel n'a été perturbée que du côté du nickel. D'autre part, la première épaisseur de titane perturbé permet d'estimer l'épaisseur de diffusion (54Å). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle déterminée par réflectivité de neutrons ($2\sigma_{\text{Ni/Ti}}=66\text{Å}$). Les demi-épaisseurs des interfaces sont : $\sigma_{\text{Si/SiO}_2}=2\text{Å}$, $\sigma_{\text{SiO}_2/\text{Ti crist.}}=4\text{Å}$, $\sigma_{\text{Ti crist./Ti pert.}}=6\text{Å}$, $\sigma_{\text{Ti pert./NiC}}=6\pm 3\text{Å}$. Remarquons que sur le cliché en mode image au grandissement x900K, la régularité des épaisseurs sur toute la hauteur du dépôt et sur sa longueur a pu être vérifiée.

Le recuit a donc provoqué la diffusion du nickel dans le titane, l'évolution du titane vers une texture à petits grains, une diminution des épaisseurs de NiC de 104 à 75Å, et l'augmentation des épaisseurs de titane de 92 à 110Å. Le recuit a provoqué une diminution de l'épaisseur des bicouches et donc de l'épaisseur totale du dépôt.

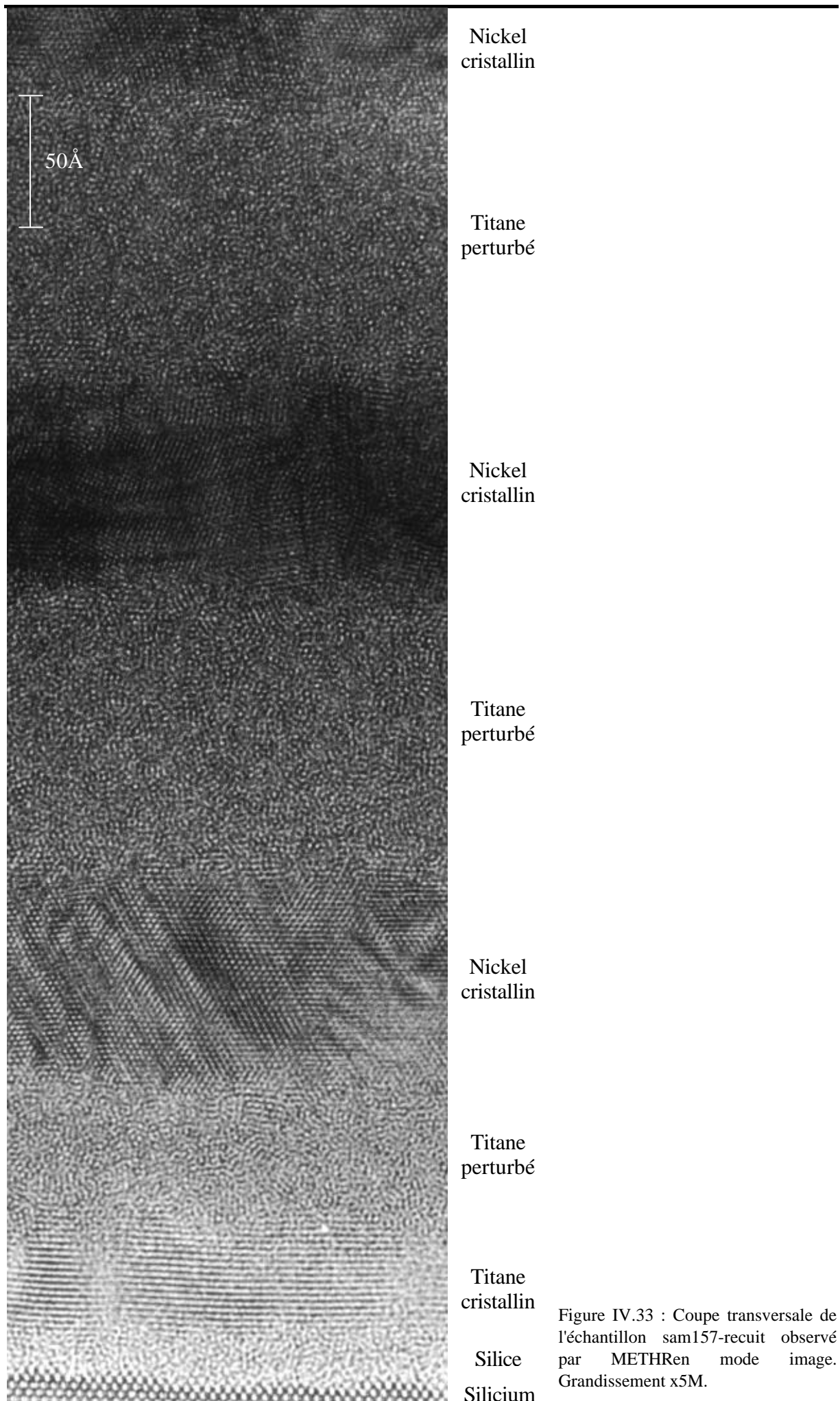


Figure IV.33 : Coupe transversale de l'échantillon sam157-recuit observé par METHRen mode image. Grandissement x5M.

METHR en mode diffraction

Echantillon sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2

Le cliché de diffraction électronique sur cet échantillon montre des taches amorçant des cercles. Certaines taches sont renforcées dans une direction donnée : la direction 100 du silicium, c'est à dire la direction de croissance des couches. Les distances d_{hkl} relevées sont indiquées dans le Tableau IV.21 et comparées aux distances déterminées sur l'échantillon de référence sam157(gr6;200Å;x₁) par la même méthode. Ces résultats montrent :

- la forte texture du nickel selon la raie 111 ;
- la forte texture de la distance 2,53Å ;
- que 4 raies peuvent être indexées selon la structure envisagée du titane cfc. Parmi elles, 2 ne peuvent pas être indexées par des raies du titane hcp ; une incertitude entre le titane hcp et le titane cfc existe pour les 2 autres ;
- que de nombreuses raies du titane hcp existant sur l'échantillon de référence ne sont plus visibles sur l'échantillon irradié. C'est pourquoi, dans le cas des 2 incertitudes sur l'indexation en titane hcp ou titane cfc, nous avons indexé sur la maille cfc : la raie mesurée à 2,53Å est attribuée à la raie 111 du titane cfc, et la raie mesurée à 1,29Å est attribuée à une moyenne sur les raies 311 et 222 du titane cfc.

Echantillon sam208.1-2c-OR1/2

Ce cliché de diffraction est assez semblable au précédent :

- les taches amorcent des cercles ;
- 4 raies peuvent être indexées selon la structure cfc du titane, dont 2 catégoriquement ;
- 3 raies peuvent être indexées selon la structure hcp du titane, mais aucune catégoriquement ;
- de nombreuses raies du titane hcp apparaissant sur l'échantillon de référence n'existent plus ici, dont la raie très intense 002 ;
- 2 raies sont attribuées au nickel cfc ; elles sont de très faible intensité.

D'après ces observations, il semble que les deux structures (structure hcp initiale et nouvelle structure du titane après irradiation) coexistent, ce qui est en accord avec les résultats de diffraction X. Les résultats de mesure des distances d_{hkl} sont indiqués dans le Tableau IV.21.

<i>Nickel cfc théorique :</i> $d_{hkl}(\text{Å}) ; hkl$	Titane α hcp théorique : $d_{hkl}(\text{Å}) ; hkl$	sam157 (gr6;200Å;x ₁) référence : $d_{hkl}(\text{Å})\text{exp}$	sam209.2 (gr5;100Å;x ₁) OR1/2 : $d_{hkl}(\text{Å})\text{exp}$	sam208.1-2c- OR1/2 : $d_{hkl}(\text{Å})\text{exp}$	Titane cfc calculé a=4,38Å $d_{hkl}(\text{Å}) ; hkl$
	2,55 ; 100 2,34 ; 002 2,24 ; 101	2,55 F 2,35 F text. 2,25 F	<u>2,53 F text.</u>	2,56 F text.	<u>2,53 ; 111</u>
<i>2,03 ; 111</i> <i>1,76 ; 200</i>	1,73 ; 102	<i>2,05 F text.</i> <i>1,77 m</i>	<u>2,19 f</u> <i>2,05 F text.</i> <i>1,8 f</i>	<u>2,21 F</u> <i>1,8 f</i>	<u>2,19 ; 200</u>
	1,475 ; 110 1,33 ; 103 1,28 ; 200 1,25 ; 112 1,23 ; 201 1,17 ; 004 1,12 ; 202 1,06 ; 104	1,46 m 1,33 m <i>1,25 m</i> 1,18 F text. <i>1,07 m</i>	<u>1,56 f</u> <u>1,29 F text.</u>	<u>1,57 F text.</u> 1,34 F 1,1 f	<u>1,55 ; 220</u> <u>1,32 ; 311</u> <u>1,26 ; 222</u> <u>1,09 ; 400</u>
<i>1,25 ; 220</i> <i>1,06 ; 311</i> <i>1,02 ; 222</i>		<i>1,02 F text.</i>	<i>1,03 f text.</i>	<i>1,01 f</i>	

Tableau IV.21 : Comparaison des positions des raies de diffraction électronique (en Å) avant et après irradiation sur les échantillons suivants : référence : sam157(gr6;200Å;x₁) ; irradiés : sam209.2(gr5;100Å;x₁)-OR1/2 et sam208.1-2c-OR1/2. Comparaison aux raies des structures hcp du titane α et d'une structure cfc de paramètre a=4,38Å. L'intensité des raies expérimentales est indiquée par les sigles suivants : F=Forte, m=moyenne, f=faible. La texture selon l'axe de croissance est indiquée par "text.". L'attribution des raies expérimentales est indiquée par la fonte des caractères se rapportant à chacun des trois systèmes envisagés. Certaines raies peuvent être attribuées à deux structures différentes. Comme indiqué dans le texte, la raie 1,29Å du sam209.2 est attribuée au titane cfc (moyenne des deux raies à 1,32 et 1,26Å) car aucune autre raie du titane α n'existe sur cet échantillon.

Les résultats de diffraction électronique sur les deux échantillons irradiés au taux OR1/2 sont tout à fait en accord avec l'existence d'une phase cfc du titane de paramètre de maille a=4,38Å.

Echantillon sam157(gr6;200Å;x₁)-recuit à 270°C pendant 6 heures

Le cliché de diffraction de cet échantillon montre clairement que le titane n'est pas amorphe, mais bien cristallin : on y voit des taches organisées en cercles, cliché caractéristique d'un échantillon à très petits grains. Ceci est en accord avec l'EXAFS qui montrait un échantillon cristallin. L'indexation du cliché de diffraction a permis de mettre en évidence la présence de nickel cfc et de titane hcp comme dans le cas de l'échantillon de référence. Aucune phase Ni_{1-x}Ti_x n'a pu être mise clairement en évidence (plusieurs composés stœchiométriques ont été envisagés, aucun n'a permis d'indexer parfaitement le cliché). La diffusion du nickel dans le titane a donc perturbé le titane de telle sorte que la structure du titane est restée hcp mais avec une texture en très petits grains.

IV.5.2.2. Résumé des effets de recuit et d'irradiation observés

La caractérisation des échantillons recuits montre une diffusion du nickel dans le titane avec diminution de la taille des grains du titane.

Les différents effets observés sur les échantillons irradiés sont résumés dans le Tableau IV.22. Ces effets sont différents de l'effet de recuit.

Technique	Effet observé	Echantillon sur lequel l'effet est observé
RN	Variation de ΔNb et \overline{Nb} Modification de la couche de surface	2c-OR1/2, OR1, OSI g5, OR1/2 g5, OR1 g6, OR1/300 et OR1/5
RN et RX	Variation d'épaisseur	1c-OSI 2c-OR1/2 et OR1 4c-OR1 et OSI g5-OR1/2
DX	Disparition du pic 002 du titane hcp Apparition du pic à $d_{hkl}=2,59\text{Å}$ Augmentation de la taille des grains du NiC	g5-OR1/2 2c-OR1/2 g5-OR1/2 g6-OR1/5 1c-OSI g5-OR1/2, OR1 et OSI g6-OR1/7
EXAFS Ni	Restauration du nickel	1c-OSI g5-OR1/2, OR1, OSI gr6-OR1/7 et OR1/5
EXAFS Ti	Nouvelle distance à $3,1\text{Å}$	2c-OR1/2 g5-O1/2 g6-OR1/5
METHR	Texture du titane selon la distance $d_{hkl}=2,53\text{Å}$ Structure cfc du titane avec $a=4,38\text{Å}$ Couche de surface	2c-OR1/2 g5-OR1/2 g5-OR1/2

Tableau IV.22 : Résumé des effets d'irradiation observés sur les différents échantillons. Les dénominations des échantillons sont : 2c=2 couches, 4c=4 couches, g5 = groupe 5 = (20c;d=100Å;x1), g6 = groupe 6 = (20c;d=200Å;x1).

UN POINT SUR LES ECHANTILLONS RESSORTANT PARTICULIEREMENT DE CES CARACTERISATIONS

D'après tous les résultats expérimentaux exposés précédemment, il apparaît clairement qu'un lot d'échantillons se distingue des autres : ce sont les échantillons irradiés aux neutrons thermiques, aux taux d'irradiations OR1/5 et OR1/2. Ils montrent tous une évolution semblable du titane sous irradiation. Les échantillons en question sont repris ci-dessous. Le rappel de leur caractérisation montrent qu'ils sont à regrouper. Par la suite nous tenterons surtout de comprendre les phénomènes ayant eu lieu sur ces échantillons précisément.

- *sam208.1-2c-OR1/2* : la texture du titane est majoritairement orientée selon la distance mesurée à $d_{hkl}=2,53\text{\AA}$ par METHR en mode image, $2,56\text{\AA}$ par diffraction électronique et $2,61\text{\AA}$ par diffraction X ; la texture selon la raie 002 du titane hcp existe encore (diffraction X). Le signal EXAFS est simulé avec une seule distance titane-titane premiers voisins égale à $3,1\text{\AA}$. La réflectivité de neutrons montre une diminution très importante de la valeur de la densité de longueur de diffusion du titane et une augmentation de l'épaisseur du titane.
- *sam209.2(gr5;100\AA;x1)-OR1/2* : la texture selon la raie 002 du titane hcp a disparu ; elle est "remplacée" par une texture selon la distance mesurée à $d_{hkl}=2,53\text{\AA}$ par METHR (mode image et diffraction) et $2,61\text{\AA}$ par diffraction X. Une nouvelle distance premiers voisins R_{Ti-Ti} égale à $3,05\text{\AA}$ apparaît en plus de la distance caractéristique du titane hcp. La réflectivité de neutrons montre là aussi une diminution du Nb du titane et une augmentation de la période de l'empilement. La METHR montre que la dernière bicouche (côté air) est endommagée.
- *sam156(gr6;200\AA;x1)-OR1/5* : la texture du titane est passée de la simple texture selon la raie 002 du titane hcp à une structure double : 002 plus la distance $d_{hkl}=2,57\text{\AA}$ (diffraction X). Le signal EXAFS est simulé avec un modèle similaire à celui de l'échantillon précédent, comportant une distance titane-titane égale à $3,085\text{\AA}$. La réflectivité de neutrons montre une dernière couche de nickel (côté air) endommagée.

Tous ces résultats (excepté la diminution de la valeur de densité de longueur de diffusion cohérente du titane sur laquelle nous reviendrons) **sont compatibles avec un modèle proposant une évolution de la structure du titane hcp vers une structure cubique à faces centrées de paramètre de maille $a=4,38\text{\AA}$** . De plus, si l'évolution du titane est effectivement due à une transformation de phase hcp \rightarrow cfc, alors cette transformation se fait **en conservant l'orientation des plans denses (plans (002) du titane hcp et (111) du titane cfc) parallèlement aux couches**. De ce fait, les plans denses sont toujours perpendiculaires à la direction de texture des échantillons.

IV.5.2.3. Description de l'état des dépôts après traitements

Les différents paramètres de dépôt définis pour les échantillons de référence (voir page 142) sont repris ici pour les échantillons recuits et irradiés.

Traitement de recuit

Structure et paramètres cristallins

Le nickel reste cfc. Le paramètre de maille moyenné sur toutes les mesures faites par diffraction X et par EXAFS vaut 3,53Å. Il n'y a pas d'évolution de ce paramètre sous recuit (échantillons référence : $a=3,53\text{Å}$; valeur théorique : $a=3,524\text{Å}$).

Le titane est resté hcp. Le paramètre c moyenné sur toutes les mesures faites par diffraction X et par EXAFS vaut 4,73Å. Déterminés par EXAFS uniquement, le paramètre a vaut 2,945Å. Les valeurs de référence sont $a=2,93\text{Å}$ et $c=4,69\text{Å}$. La faible augmentation (+0,8%) observée sur le paramètre c est comprise dans l'intervalle d'incertitude, elle n'est pas significative.

Les résultats d'EXAFS et de METHR montrent une diffusion du nickel dans le titane. Aucun composé $\text{Ni}_{1-x}\text{Ti}_x$ n'a pu être mis en évidence par diffraction X et METHR, il semble qu'une solution solide Ni-Ti se forme.

Grains : taille et orientation

La diffusion du nickel dans le titane provoque une diminution de la taille des grains du titane : à l'état de référence, le diamètre des grains est de l'ordre de l'épaisseur des couches (50Å pour la référence du recuit à 145°C et 80Å pour celle du recuit à 250°C) ; après recuit, il est de l'ordre de 30Å pour les deux échantillons recuits. La taille des grains de NiC a augmenté de 30% dans le cas du recuit à 145°C, elle a diminué de moitié pour le recuit à 250°C.

Les couches des échantillons recuits restent texturées selon 002 pour le titane et 111 pour le nickel.

Interfaces : épaisseurs

L'épaisseur de la couche de SiO_2 sur le substrat de silicium est évaluée par METHR, et donc sur une zone très restreinte de l'échantillon, à $20\text{Å}\pm 2$ (état de référence : $13\pm 3\text{Å}$). Cependant, la rugosité substrat/première couche de titane est simulée, en réflectivité de neutrons, avec la même valeur sur les échantillons de référence et les échantillons recuits. Il semble donc que la couche de SiO_2 n'ait pas évolué sous recuit.

Les épaisseurs des rugosités aux interfaces n'ont pas évolué après recuit (ajustements du paramètre $\sigma_{\text{NiC/Ti}}$ des courbes de réflectivité de neutrons). La METHR montre cependant que la morphologie des interfaces a changé. En effet, dans les échantillons référence, l'interface NiC/Ti est une zone amorphe due au mauvais accord des paramètres cristallins des deux matériaux. Dans le cas des échantillons recuits, et en raison de la diffusion du nickel dans le titane, l'interface amorphe est confondue avec la couche de titane aux très petits grains. L'interface n'est plus matérialisée par une zone de transition cristal-NiC/amorphe/cristal-Ti mais par une ligne courbe dessinée par les derniers atomes de nickel appartenant à un cristal avant le passage à la couche de titane. Les coefficients de diffusion déterminés par réflectivité de neutrons sont en bon accord avec ceux de la littérature.

Couches : épaisseurs et valeurs des densités de longueur de diffusion cohérente

La valeur du Nb du titane a augmenté dans deux des échantillons recuits ($-1,15 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$) par rapport à l'état de référence ($-2,2 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$), ce qui est en accord avec une diffusion du nickel dans le titane. Nous avons expliqué plus haut que l'un des échantillons (sam203Recuit(gr7;200Å;x₀)) ne montre pas cette augmentation de Nb(Ti) parce qu'à la température de recuit subie (145°C) et avec cette période d'empilement (200Å), l'épaisseur de diffusion (30Å) est faible devant la période.

Les valeurs des Nb du NiC déterminées sur les échantillons recuits, montrent, par rapport à l'état de référence, une diminution dans le cas de l'échantillon de période 100Å recuit à 145°C, aucune évolution pour l'échantillon sans carbone de période 200Å recuit à 145°C et une augmentation pour l'échantillon de période 200Å recuit à 250°C. Seule la courbe de réflectivité de neutrons de l'échantillon ne montrant pas d'évolution du Nb(Ni) est ajustée de façon satisfaisante. Le mauvais ajustement de deux des échantillons ne permet pas de discuter l'évolution des valeurs de Nb(Ni) en sens inverse par rapport à la référence.

Les résultats de mesure d'épaisseur obtenus par réflectivité de neutrons et de rayons X et par METHR sur les échantillons recuits sont en très bon accord. Les épaisseurs des couches de NiC et titane n'ont pas changé après le recuit à 145°C. Dans le cas du recuit à 250°C, la période moyennée sur les trois types de mesure donne 193Å contre 203Å pour le même échantillon avant recuit. L'épaisseur des couches de titane est passée de 102Å à 115Å, celle des couches de NiC de 100Å à 78Å.

Traitements d'irradiations

Après avoir donné tous ces résultats expérimentaux obtenus sur les différents échantillons irradiés, nous allons décrire leur état cristallin. Nous savons déjà que trois échantillons présentent une évolution particulière du titane. Nous serons amenés, au cours de ce paragraphe, à discuter les résultats afin de tenter de déterminer le nouvel état cristallin des couches. C'est au paragraphe suivant (IV.IV.6.) que nous chercherons par quels mécanismes ces transformations ont pu avoir lieu.

Structure et paramètres cristallins

Le nickel reste cfc. Le paramètre de maille moyen obtenu sur toutes les mesures faites par diffraction X et par EXAFS vaut 3,53Å. En moyenne, ce paramètre n'a pas évolué sous irradiations aux neutrons (échantillons référence : $a=3,52 \text{Å}$; valeur théorique : $a=3,524 \text{Å}$). Cependant, les valeurs obtenues par EXAFS sur les échantillons irradiés sont plus proches des valeurs théoriques que celles obtenues sur les échantillons de références. Les spectres ayant été traités de la même façon, et ce résultat étant vu sur tous les échantillons mesurés par EXAFS, nous le rapprochons de l'augmentation de la taille des grains de nickel pour conclure à une restauration du nickel sous irradiation.

Les résultats de diffraction X, d'EXAFS (excepté pour le sam208.1(2c)-OR1/2), et de METHR montrent tous une structure hcp du titane. Les paramètres de maille moyennés sur toutes les mesures faites par diffraction X et EXAFS sont : $a=2,93\text{\AA}$ et $c=4,69\text{\AA}$. Ces valeurs sont égales à celles des paramètres de référence.

Les spectres EXAFS au seuil du titane, la diffraction X, la METHR en modes image et diffraction montrent, sur la série des trois échantillons irradiés OR1/5 et OR1/2 dits "remarquables", une évolution de la structure du titane. Nous proposons d'expliquer les observations faites par les différentes techniques par une transformation de phase du titane hcp vers une structure cubique à faces centrées de paramètre $a=4,38\pm 0,05\text{\AA}$. Une telle phase est compatible avec les résultats de toutes les techniques citées précédemment. Dans la suite du texte, l'hypothèse sera faite que cette phase existe bien dans ces trois échantillons.

Discussion sur l'état cristallin des couches

Les différents résultats exposés précédemment ont montré que le titane de certains échantillons a évolué sous irradiation aux neutrons thermiques. L'intensité des pics de Bragg sur les courbes de réflectivité, la présence de pics de Bragg en diffraction X et l'intensité des oscillations en EXAFS montrent que le titane est sous forme cristalline et non amorphe. Le changement de structure du titane s'accompagne d'une modification de la texture. Cette nouvelle structure montre une distance titane-titane premiers voisins égale à $3,1\text{\AA}$. Nous avons proposé, pour expliquer ces phénomènes, l'existence d'une phase cfc du titane. Or le titane pur n'existe pas sous la structure cfc. Nous reprenons ci-dessous, dans "Première hypothèse", les différentes phases du titane pur et montrons qu'elles ne sont pas compatibles avec nos résultats expérimentaux : le changement de structure du titane observé sous irradiation n'est pas une transformation vers une des phases du titane pur. Nous avons tenté d'expliquer l'état cristallin du titane en supposant que celui-ci s'est combiné avec des atomes de petite taille tels l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, l'hélium ou le carbone qui pourraient provenir de l'air contenu dans les navettes d'irradiation ou d'une pollution de l'échantillon et/ou des navettes. En effet, de nombreux composés du titane avec ces atomes cristallisent selon une maille cfc ayant un paramètre proche de celui que nous avons calculé (voir le paragraphe "Deuxième hypothèse").

Première hypothèse

Les trois phases connues du titane sont les phases α , β (cubique centré, $a=3,32\text{\AA}$, à haute température) et ω (hexagonal, $a=4,62\text{\AA}$, $c=2,82\text{\AA}$, à haute pression)^{31,32,33}. Le calcul des distances inter-réticulaires d_{hkl} (voir Tableau IV.23) et des distances premiers voisins R_{Ti-Ti} (voir Tableau IV.24) dans chacun des systèmes ne donne pas des valeurs proches des distances observées sur nos échantillons ($d_{hkl}=2,53$ à $2,61\text{\AA}$; $R_{Ti-Ti}=3,1\text{\AA}$). La phase que nous observons n'est donc pas l'une des phases du titane pur. Bien que le phénomène de transformation de phase du titane sous irradiation soit décrit dans la littérature³⁴, la solution d'une transformation de phase du titane α vers le titane β ou ω n'est pas retenue.

hkl Ti ω	hkl Ti β	d_{hkl}
100 (extinction)		4,001
	100	3,32
001		2,82
	110	2,35
110		2,31

Tableau IV.23 : Distances inter-réticulaires des phases β et ω du titane calculées à partir des paramètres de maille suivants (en Å) : Ti ω : a=4,62 et c=2,82, Ti β : a=3,32.

Ti ω		Ti β	
2,67	$a / \sqrt{3}$	2,875	$a\sqrt{3} / 2$
2,82	c	3,32	a
3,02	$\sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}}$		

Tableau IV.24 : Distances premiers voisins calculées pour les phases ω et β du titane. Les expressions sont déterminées à partir des structures de chacune des phases (types AlB₂ pour le titane ω et W pour le titane β).

Deuxième hypothèse

De nombreuses combinaisons du titane avec des atomes de petites tailles tels l'azote, l'oxygène, l'hydrogène ou le carbone cristallisent, sous certaines conditions de température et de pression, dans une phase cfc avec un paramètre proche de 4,3Å. Cette phase est appelée γ . Des exemples trouvés dans la littérature^{35,36} sont répertoriés dans le Tableau IV.25. Celui-ci indique également le résultat du calcul de la raie 111 et de la distance premiers voisins. Dans ces phases, les structures Ti₁X₁ sont le plus souvent du type NaCl (chaque type d'atome est en position cfc, formant deux mailles cfc qui sont décalées d'une par rapport à l'autre de a/2). Les structures Ti₁X₂ sont de type CaF₂, c'est à dire que les atomes de titane sont situés sur les sites cfc, et les atomes de petites tailles sont dans les 8 petits cubes de côté a/2 contenus dans la maille cfc.

On voit dans ce tableau que les deux composés ayant les paramètres les plus proches de notre paramètre calculé sont TiC et TiH. Le calcul montre que le nombre d'atomes de carbone présent dans le Ni_{1-x}C_x (et qui pourraient diffuser dans le titane) est trop faible (en particulier dans l'échantillon deux couches à 500Å de titane et 60Å de Ni_{1-x}C_x) pour former la phase TiC_{0,25}. Un tel composé ne pourrait éventuellement se former qu'à partir du carbone provenant d'une pollution extérieure aux échantillons. Un calcul approximatif de la quantité d'eau et donc d'atomes d'hydrogène contenus dans la navette d'irradiation montre que la proportion d'atomes d'hydrogène contenus dans cette navette sur le nombre d'atomes de titane contenus dans les trois échantillons irradiés dans la navette OR1/2 est proche de 9. Cette proportion est largement suffisante pour former des composés Ti_{1-x}H_x sur toute l'épaisseur du dépôt. La présence de composés Ti_{1-x}H_x irait dans le sens d'une diminution du Nb(Ti) observée par réflectivité de neutrons, la longueur de diffusion cohérente de l'hydrogène étant très négative (voir plus loin le calcul).

Composé TiX	paramètre de maille (Å) de la phase stoechiométrique Ti ₁ N ₁	d ₁₁₁ (Å)	R _{Ti-Ti} (Å)	domaine d'existence de la phase en % atomique de l'élément X
TiO	4,17	2,41	2,95	42 à 54%, soit TiO _{0,7} à TiO _{1,2}
TiN	4,24	2,45	3,00	27 à 55 %, soit Ti ₁ N _{0,4} à Ti ₁ N _{1,2}
TiC	4,33	2,50	3,06	22 à 50%, soit TiC _{0,25} à TiC
TiH	4,392 pour TiH 4,44 pour TiH ₂	2,536 à 2,56	3,106 à 3,14	50 à 70 %, soit TiH à TiH ₂

Tableau IV.25 : Exemples de composés du titane avec des atomes de petite taille (pouvant provenir de l'air des navettes ou d'une pollution de la surface des échantillons) cristallisant avec une structure cfc avec un paramètre proche de 4,3Å.

Nous poursuivons ci-dessous la description des paramètres des échantillons irradiés pour les comparer à ceux des échantillons de référence :

Grains : taille et orientation

En dehors des trois échantillons dont les couches de titane ont été endommagées, les couches de titane et de NiC sont, comme dans le cas des références, très texturées selon l'axe 002 du titane et l'axe 111 du nickel.

Sur les trois échantillons remarquables, la texture du titane a évolué sous irradiation : deux d'entre eux montrent une double texture 002 du titane hcp et 111 du titane cfc ; l'un d'entre eux a totalement perdu la texture selon l'axe 002 du titane hcp et est passé en 111 du titane cfc. Ces résultats, observés par diffraction X, ont été confirmés par METHR.

Les mesures de taille des grains par diffraction X et par EXAFS montrent une augmentation sur les grains de NiC pour un grand nombre d'échantillons irradiés. Il s'agit des échantillons sam213.2(1c), de tous les échantillons irradiés du groupe 5 (20c;d=100Å;x₁) ainsi que du sam156(gr6;200Å;x₁)-OR1/7 et du sam156(gr6;200Å;x₁)-OR1/5. Ces résultats montrent une restauration du nickel avec diminution du rapport "nombre d'atomes aux joints de grains sur nombre d'atomes dans le grain".

L'échantillon 2 couches est le seul échantillon irradié à montrer, par diffraction X, une évolution (diminution) de la taille des grains de titane dans le sens de croissance.

Interfaces : épaisseurs

La valeur de la rugosité silicium/titane de la plupart des échantillons irradiés obtenue par simulation des courbes de réflectivité de neutrons est égale à 0. La rugosité côté substrat n'a donc pas augmenté sous irradiation pour la majorité des échantillons. Les deux échantillons qui

montrent une augmentation de cette rugosité sont sam213.1-1c et sam208.1-2c (augmentation relative de 155 et 78% respectivement par réflectivité de neutrons).

Les rugosités aux interfaces NiC/Ti n'ont pas été modifiées après le traitement d'irradiation. Les valeurs obtenues par simulation des courbes de réflectivité de neutrons sont contenues dans l'encadrement $[1,5;14] \pm 1 \text{ \AA}$. Cet encadrement contient la valeur déterminée par METHR sur l'un des échantillons irradiés. La valeur moyenne calculée à partir des résultats de réflectivité de neutrons est de 9 \AA . L'encadrement et la valeur moyenne des échantillons de référence sont respectivement de $[0;14] \pm 1 \text{ \AA}$ et 10 \AA ; la différence est non significative.

La rugosité côté air évaluée par RN est de $6 \pm 2 \text{ \AA}$ pour les monochromateurs et de $8 \pm 2 \text{ \AA}$ pour les échantillons 1 et 2 couches. Ces valeurs ne montrent pas de différence significative par rapport aux échantillons de référence.

Couches : épaisseurs et valeurs des densités de longueur de diffusion cohérente

Les spectres de réflectivité de neutrons de trois échantillons monochromateurs ont été ajustés avec un modèle comportant des couches de surface dont le Nb est proche de $1 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. La METHR a montré, pour un autre échantillon, que la bicouche côté air est différente du reste de l'empilement.

Des mesures par des techniques d'analyse de surface permettraient de valider ce modèle de couche de surface et de déterminer qualitativement la nature de cette couche.

Entre tous les échantillons irradiés, un seul montre une valeur de Nb(NiC) très différente des valeurs des échantillons de référence (sam208.2(2c)-OR1 ; Nb(NiC) = $2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Il semble que cette valeur soit à relier à l'existence d'une couche de surface. Les autres échantillons irradiés donnent des Nb(NiC) compris dans l'intervalle $([6,0 ; 9,3] \pm 0,2) \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, la valeur moyenne étant de $7,5 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$.

Quatre des échantillons irradiés montrent des Nb(Ti) proches des valeurs de référence (valeur moyenne sur ces échantillons : $-2,0 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, valeur moyenne sur les références : $-2,2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Quatre échantillons montrent des valeurs très inférieures à celles de référence ($-4,2$ à $-3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Parmi ces quatre échantillons, deux font partie du groupe d'échantillons dits remarquables. **C'est pourquoi nous cherchons à relier cette diminution du Nb(Ti) au changement de structure vers le titane cfc envisagé. Comme on l'a vu plus haut, un composé du titane avec l'hydrogène permettrait d'expliquer la diminution sur le Nb(Ti), ce dernier élément ayant une valeur de longueur de diffusion cohérente très faible ($b(H) = -3,74 \text{ fm}$). Le calcul du Nb(TiH) cristallisé en cfc avec un paramètre $a = 4,38 \text{ \AA}$ donne Nb(TiH) = $-3,3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. Les valeurs de Nb déterminées pour chacun d'entre eux sont $-4,2 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ et $-4,3 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, ce qui correspond, théoriquement, à des compositions de $\text{TiH}_{1,45}$ et $\text{TiH}_{1,5}$ soit 59% à 60% d'atomes d'hydrogène respectivement. La phase γ cfc existant pour des proportions d'hydrogène entre 50 et 70%, et la quantité d'hydrogène dans la navette étant suffisamment importante, il est n'est pas impossible que cette phase $\text{TiH}_{1,4}$ se soit formée dans les échantillons.**

Des variations d'épaisseur des couches par rapport aux références ont été mesurées sur les échantillons irradiés. La différence la plus significative est observée sur l'échantillon monochromateur du groupe 5(20c;100Å;x₁) sam209.2-OR1/2 dont l'épaisseur de la période a augmenté de 8%. Cette augmentation peut être expliquée par le changement de texture induit par le changement de structure que nous envisageons : lors du passage de la texture hcp-002 à cfc-

111, la distance entre les plans parallèles aux couches augmente de $d_{002}=2,34\text{\AA}$ à $d_{100}=2,53\text{\AA}$, soit une augmentation de 7,5%.

IV.6.Interprétation des résultats

IV.6.1.Durée de vie des guides de neutrons

Les résultats de réflectivité de neutrons montrent que la qualité optique des couches appliquées aux supermiroirs n'est pas affectée par les traitements d'irradiation :

Les deux paramètres essentiels des supermiroirs sont :

- l'angle de coupure,
- la valeur de réflectivité du plateau (ou encore l'intensité des pics de Bragg qui forment ce plateau).

Parmi les systèmes étudiés, ceux se rapprochant le plus des supermiroirs sont les monochromateurs. On a vu que l'intensité des pics de Bragg des monochromateurs irradiés n'est pas diminuée par les traitements d'irradiation. Les qualités réfléchissantes des supermiroirs sont donc conservées sous irradiation aux neutrons thermiques et rapides. Les guides de neutrons équipés de supermiroirs ont des durées de vie au moins égales à plusieurs dizaines et jusqu'à plusieurs centaines d'années selon le flux.

Les mesures par réflectivité de neutrons sur des échantillons multicouches NiC/Ti irradiés aux neutrons ont montré que les supermiroirs conservent leurs hautes qualités réfléchissantes après irradiation. Cependant, ces mesures ont montré une évolution des courbes de réflectivité au niveau des franges de Kiessig. La qualité d'un supermiroir étant essentiellement due aux pics de Bragg, l'évolution de ces franges n'a pas un rapport direct avec la durée de vie des guides de neutrons. Cependant, nous avons voulu connaître la raison de cette évolution, c'est pourquoi des mesures complémentaires ont été faites. Ces mesures ont mis en évidence une évolution de la microstructure des couches, et particulièrement une évolution de la structure cristallographique du titane. Nous proposons, comme nouvelle structure du titane, une phase proche de la composition $\text{TiH}_{1,5}$, de structure cubique à faces centrées dite γ . L'existence d'une telle phase dans nos échantillons est compatible avec de très nombreux résultats obtenus par différentes techniques expérimentales. Si une telle transformation de phase a effectivement eu lieu, il s'agit de comprendre comment l'irradiation a provoqué une diffusion d'hydrogène vers les couches de titane. Les paragraphes suivants présentent les différents phénomènes ayant eu lieu au cours de l'irradiation et susceptibles d'avoir provoqué une évolution, quelqu'elle soit, dans les échantillons (évolution de la structure du titane comme nous l'envisageons ou autre).

IV.6.2.Nombre de défauts créés par les neutrons thermiques

On a vu au paragraphe précédent que la structure du titane est modifiée sous irradiation aux neutrons thermiques. Pour tenter d'expliquer les observations décrites dans les paragraphes précédents, il convient de revoir les différents phénomènes pouvant avoir lieu pendant l'irradiation aux neutrons thermiques. Ces derniers sont trop peu énergétiques pour provoquer

eux-mêmes des déplacements d'atomes. Les phénomènes possibles sont donc de deux types distincts : un effet thermique pouvant provoquer une diffusion, et des réactions nucléaires.

Diffusion

La diffusion du nickel dans le titane ne peut être envisagée, les résultats EXAFS ne montrant aucune liaison Ni-Ti dans les échantillons irradiés.

La diffusion du carbone depuis le $Ni_{1-x}C_x$ vers le titane peut être envisagée. Cependant, bien que le carbure de titane TiC, qui cristallise dans le système cubique faces centrées ($a=4,33\text{\AA}$), présente des distances premiers voisins Ti-Ti de $3,06\text{\AA}$, valeur proche de la distance observée en EXAFS ($\cong 3,1\text{\AA}$), la quantité de carbone contenu dans le nickel est beaucoup trop faible pour induire un effet si important sur le signal EXAFS. En particulier, dans le cas de l'échantillon 2 couches (sam208.1;OR1/2) dont le signal EXAFS du titane est simulé avec cette seule distance de $3,1\text{\AA}$ (le composé TiC se serait formé sur toute l'épaisseur de titane de l'échantillon soit 600\AA), la concentration en carbone dans le $Ni_{1-x}C_x$ étant de 5%at environ et l'épaisseur de NiC dans cet échantillon de 60\AA , le nombre d'atomes de carbone est de $2,7 \times 10^{15} \text{at/cm}^2$ (densité du nickel de $9 \times 10^{22} \text{at/cm}^3$), pour un nombre d'atomes de titane de $3,4 \times 10^{17} \text{at/cm}^2$ ($5,6 \times 10^{22} \text{at./cm}^3$ sur l'épaisseur de 600\AA). Par conséquent, le composé TiC ne peut se former que sur une épaisseur de 5\AA de titane, c'est à dire qu'il reste à l'interface. Pour cette raison, et même si les irradiations induisent une diffusion du carbone dans le titane, la seule formation de TiC à partir du carbone contenu dans les couches de nickel ne peut expliquer les différents résultats observés sur les échantillons traités. En revanche, une pollution par du carbone venant de l'extérieur n'est pas à exclure.

Réactions nucléaires

Avec les atomes de nickel, titane, carbone, et silicium, et sous irradiation aux neutrons thermiques, seules les réactions de types (n, α) et (n, γ) existent. On a vu au début de ce chapitre qu'elles peuvent produire d'une part des éléments isotopiques, d'autre part des produits de réactions de grandes énergies pouvant eux-mêmes induire des déplacements atomiques. Les paragraphes suivants présentent les calculs du nombre d'éléments isotopiques formés et de déplacements atomiques en tenant compte des flux subis par les échantillons.

Variation de la concentration isotopique

Le calcul d'ordre de grandeur (voir équation IV.23) du nombre d'isotopes formés (ou d'atomes d'He) par atome X et par réaction peut être mené en supposant $x_{\frac{1}{2}X} = 1$ et $\sigma_{\text{eff}} = 10^{-24} \text{cm}^2$, qui sont des ordres de grandeur maximum (voir référence ⁷). On obtient alors un nombre N_p de produits isotopiques (ou d'atomes d'He) de 10^{-4} par atome X, proportion beaucoup trop faible pour qu'un effet de ces isotopes soit détectable sur les valeurs de Nb.

Réactions (n, α), nombre de déplacements créés par les produits de la réaction

Les produits α et Y des réactions (n, α) (voir équation IV.18) peuvent atteindre des énergies très importantes et créer des défauts atomiques par collision. Parmi les éléments nickel, titane, silicium, et carbone contenus dans les échantillons, la réaction (n, α) ne peut avoir lieu qu'avec trois des isotopes du nickel : ^{58}Ni ($\sigma_{\text{eff}}=0,7\text{mb}$), ^{59}Ni ($\sigma_{\text{eff}}=12\text{b}$), ^{61}Ni ($\sigma_{\text{eff}}=0,05\text{b}$). Le produit Y est, dans les trois cas, un atome de Fe. Le calcul des énergies des α et des Fe produits (voir équations (IV.19) et (IV.20)), est fait pour les trois isotopes du nickel. Le nombre de produits Y (ou α) est calculé avec un flux de $5,8 \times 10^{19} \text{n/cm}^2$ (irradiation OR1/2) et pour un échantillon monochromateur 10 bicouches 42\AA de NiC et 58\AA de titane (soit $3,8 \times 10^{17} \text{Ni/cm}^2$ et $3,2 \times 10^{17} \text{Ti/cm}^2$) et de section $1,5 \times 5 \text{cm}^2$. Les ordres de grandeur des énergies et du nombre de produits sont les mêmes pour les trois isotopes ^ANi : le nombre total de α (ou de Fe) est de $5,5 \times 10^{10} \alpha/\text{cm}^2$, pour une énergie moyenne des α de 4MeV et de 280keV pour les Fe.

Produits α : le parcours moyen R_p de ces α est de $7\mu\text{m}$ dans le nickel et de $11\mu\text{m}$ dans le titane.

Le nombre de déplacements atomiques ν_d créés par un α est de 233 dans le nickel et de 217 dans le titane (valeurs obtenues par le programme TRIM⁵). En supposant le dépôt homogène (et non en multicouches), on utilise les ordres de grandeur de $R_p=10\mu\text{m}$ et $\nu_d=200$. La proportion de α s'arrêtant dans le dépôt est de 1/400, d'où un nombre total de défauts créés par les α de $2,7 \times 10^{10}$ défauts/cm². Ce résultat est à comparer au nombre total d'atomes dans le dépôt qui vaut $7 \times 10^{17} \text{at/cm}^2$ soit $3,8 \times 10^{-8}$ défaut par atome.

Produits Fe : le nombre de déplacements par atome de Fe est de $5,6 \times 10^3$, soit $3,1 \times 10^{14}$ défauts.cm⁻², et une proportion de $4,4 \times 10^{-4}$ atome déplacé par atome du dépôt. On constate que le nombre de défauts créés par ces atomes est beaucoup plus important que celui dû aux α de très forte énergie.

Réactions (n, γ)

Elles existent pour tous les atomes présents dans les échantillons, et pour de nombreux isotopes de ces atomes. Les énergies de recul des produits des réactions (n, γ) sur les atomes de nickel, titane, silicium et carbone sont tabulées dans la référence ¹⁷. Le calcul aboutit à une proportion de 3×10^{-3} atome déplacé par atome de dépôt.

Le nombre total de défauts créés par les produits des réactions (n, α) et (n, γ) est donc de $3,4 \times 10^{-3}$ par atome du dépôt. Cette proportion est trop faible pour qu'un effet de ces défauts soit mesurable avec les techniques utilisées ici, on estime en effet à 2×10^{-2} la proportion nécessaire pour détecter l'un des effets décrits dans le paragraphe IV.IV.2.IV.2.1.IV.2.1.3. *Effets d'irradiation sur les matériaux*.

L'évolution de la structure cristalline ne trouve donc pas d'explication dans un effet d'irradiation dû aux neutrons thermiques. Pour expliquer la transformation de phase du titane α vers le $\text{TiH}_{1,4}$ γ observée sous irradiation aux neutrons thermiques, nous cherchons à déterminer la provenance de l'hydrogène. Nous nous orientons pour cela, vers une décomposition de l'atmosphère contenu dans la navette d'irradiation.

IV.6.3. Radiolyse, sous rayonnement γ , de l'air et de l'eau contenus dans la navette d'irradiation

La radiolyse de l'air et de l'eau sous rayonnement γ sont des phénomènes connus. Les irradiations ayant été faites sous atmosphère d'air, et cet air contenant de la vapeur d'eau, nous pensons que l'hydrogène contenu dans les échantillons après irradiation provient de la décomposition de la vapeur d'eau contenue dans les navettes. Le calcul d'ordre de grandeur du nombre d'atomes d'hydrogène formés par radiolyse γ sur le nombre d'atomes de titane contenus dans les échantillons de la navette irradiée au taux OR1/2 montre que cette hypothèse doit être sérieusement considérée. Le calcul est le suivant :

A l'emplacement des navettes dans le réacteur Orphée, l'échauffement dû au rayonnement γ est de 0,12 Watt/g. L'irradiation au taux OR1/2 ayant duré 13,5 jours, l'énergie absorbée est de $8,7 \times 10^{23} \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1}$.

Le rendement de la radiolyse de l'eau par rayonnement γ est de 0,5 molécule de H_2 formée pour 100 eV d'énergie due au rayonnement γ , absorbés par l'eau.³⁷ Dans le cas de l'irradiation au taux OR1/2, on a donc formé $4,4 \times 10^{21} \text{ H}_2 \cdot \text{g}^{-1}$.

En supposant un taux d'humidité de l'air égal à 80%, la quantité d'eau contenue dans la navette est estimée à 3×10^{19} molécules H_2O . Cette quantité correspond à une masse de $9 \times 10^{-4} \text{ g}$ d'eau, d'où un nombre de molécules de H_2 formées dans la navette égal à 4×10^{18} , ou encore 8×10^{18} atomes d'hydrogène.

La quantité d'atomes de titane contenue dans les trois échantillons de la navette OR1/2 est de l'ordre de 7×10^{18} , d'où un rapport atomes d'hydrogène sur atomes de titane de l'ordre de 1,1. Cet ordre de grandeur est donc en accord avec la proportion estimée de la phase formée sous irradiation : $\text{TiH}_{1,4}$.

La microscopie a montré que cette phase cfc du titane existe pour toutes les couches de l'empilement, y compris les plus profondes. L'épaisseur sur laquelle diffuse l'hydrogène dans un empilement Ni/Ti peut être estimée à partir des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans chacun des deux matériaux. Pour une température atteinte pendant les irradiations dans le réacteur Orphée estimée à 60°C, ces coefficients de diffusion sont de l'ordre de $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et de $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour la diffusion dans le titane et le nickel respectivement.³⁸ Pour une durée d'irradiation de 13,5 jours, on aboutit à un ordre de grandeur de 600 μm d'épaisseur sur laquelle l'hydrogène diffuse. Cet ordre de grandeur est très largement supérieur à l'épaisseur des dépôts (environ 1000 Å), il est possible que l'hydrogène formé par radiolyse de l'eau ait diffusé jusqu'aux couches de titane les plus profondes.

Outre la radiolyse de l'eau, les rayonnements γ provoquent aussi celle de l'air, les produits de réaction étant de l'ozone, élément chimique très réactif (corrosif) et des produits nitrés tels que NO_2 . La réaction du NO_2 sur l'eau donne de l'acide nitrique H_2NO_3 . La réaction de cet acide sur les couches pourrait éventuellement induire l'introduction d'hydrogène dans les couches, celle de l'ozone, une oxydation des couches de surface.

Il semble donc que la présence d'air dans les navettes ait joué un rôle important dans les effets d'irradiation constatés sur nos échantillons. Des expériences reprenant les mêmes conditions de flux, de temps d'irradiations et d'échantillons mais sous atmosphère neutre (de type hélium) sont donc maintenant nécessaires pour vérifier si l'air est à l'origine des effets d'irradiations observés.

IV.6.4. Nombre de défauts créés par les neutrons rapides

Dans le cas des irradiations aux neutrons rapides, le nombre d'atomes déplacés par ces neutrons est calculé pour chacun des matériaux nickel et titane. L'énergie transmise au réseau par gramme de cible et par unité de flux est de $1387 \text{ eV} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{n}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour le nickel et de 2060 pour le titane (valeurs calculées par le programme P.I.³⁹). Remarquons que ces valeurs de l'énergie tiennent compte de la probabilité de déplacement $\sigma_{\text{dpl}}(E_1)$. Elles sont donc égales à $T\sigma_{\text{dpl}}(E_1)$ (voir équations IV.16 et IV.17). La fluence en neutrons thermiques de l'irradiation OSI étant de $1,9 \times 10^{19} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2}$ et les masses atomiques du nickel et du titane de $9,8 \times 10^{-23} \text{ g} \cdot \text{at}^{-1}$ et $7,95 \times 10^{-23} \text{ g} \cdot \text{at}^{-1}$ respectivement, le nombre de déplacements atomiques est de 0,05 par atome de nickel et 0,06 par atome de titane, soit en moyenne 0,055 atome déplacé par atome du dépôt.

IV.6.5. Evolution en fonction de la fluence

L'étude du comportement des multicouches en fonction de la fluence reçue pour une même énergie des neutrons incidents et pour un groupe donné d'échantillons peut être faite sur les irradiations suivantes et dans l'ordre croissant de la fluence : OR1/300, OR1/7, OR1/5, OR1/2 et OR1. Parmi les 7 groupes d'échantillons étudiés, les monochromateurs des groupes 5 ($d=100\text{\AA}; x_1$) et 6 ($d=200\text{\AA}; x_1$) sont les mieux caractérisés. A eux seuls, ces deux groupes englobent les 5 taux énoncés précédemment.

L'échantillon OR1/300 (le plus faiblement irradié) comparé à l'état de référence montre une évolution des franges de Kiessig de la courbe de réflectivité. Le OR1/7 ne montre pas d'évolution structurale (diffraction X et EXAFS), sa courbe de RN n'est pas exploitable. Le OR1/5 montre la même évolution que le OR1/300 sur la courbe de réflectivité, et une évolution structurale du titane vers la phase $\text{TiH}_{1,5} \gamma$. Le OR1/2 montre une évolution beaucoup plus marquée sur la courbe de réflectivité (coupure et position des pics de Bragg, diminution du $\text{Nb}(\text{Ti})$) doublée d'une évolution structurale importante (disparition complète de la texture 002 du titane α , distance $R_{\text{Ti-Ti}}=3,1\text{\AA}$) ; tous ces résultats sont compatibles avec une transformation de la phase α du titane en une phase $\gamma \text{TiH}_{1,5}$. Le OR1 montre une évolution sur la courbe RN du même type que les faibles fluences (franges de Kiessig) mais pas d'évolution structurale.

L'observation de ces phénomènes semble montrer que l'effet n'est pas monotone. On peut penser qu'au delà d'une certaine fluence, il y a écroulement des effets et retour à un état proche de l'état de référence.

Un phénomène semble pourtant commun à tous ces échantillons. En effet, la plupart d'entre eux montre une couche de surface différente du reste de l'empilement : par réflectivité de neutrons pour trois d'entre eux, par METHR pour un quatrième.

IV.6.6. Evolution en fonction de l'énergie des neutrons

L'étude en fonction de l'énergie des neutrons incidents peut être réalisée à partir des échantillons du groupe 5 ($100\text{\AA}; x_1$) irradiés OR1 (neutrons thermiques uniquement) et OSI (neutrons

thermiques et rapides). La fluence en neutrons thermiques est la même pour les deux taux d'irradiation. Les échantillons en question sont les sam209.1-OR1 et sam210.2-OSI. Aucun des deux échantillons ne montre d'évolution structurale. Alors que l'échantillon OR1 montre une nette évolution de la courbe RN après irradiation que l'on attribue à une couche de surface, on ne peut affirmer que la faible évolution vue sur l'échantillon OSI soit due à un effet d'irradiation.

La même comparaison peut être faite sur les échantillons ayant subi les mêmes taux d'irradiation mais comportant deux couches seulement (sam208.2-OR1 et sam212.2-OSI). Les courbes RN présentent des allures différentes mais les ajustements montrent que ce sont les Nb qui varient par rapport à l'état de référence. Cette évolution des Nb est compatible avec une diffusion d'hydrogène dans les couches de titane.

Il semble que pour les deux groupes d'échantillons l'effet sur l'irradiation OSI soit moins marqué que sur le taux OR1. Une meilleure compréhension du rôle des neutrons rapides ne pourra cependant se faire que lorsque les effets dus aux thermiques seront éclaircis.

IV.6.7. Discussion et perspectives

Les mesures de réflectivité de neutrons ont montré que le pouvoir réflecteur des supermirrors n'est pas modifié sous irradiation aux neutrons thermiques et rapides.

Les différents résultats ont mis en évidence une restauration du nickel, une évolution de la structure des couches de titane et l'existence d'une couche de surface différente des autres couches des empilements.

L'évolution de la structure du titane peut être expliquée par une transformation de phase Ti α vers TiH γ . Les difficultés rencontrées pour expliquer le mécanisme aboutissant à cette évolution de la structure du titane ne remettent pas en cause la réalité physique des résultats :

- la forte évolution de la période de l'un des monochromateurs (sam209.2, (gr5;100Å;x₁), OR1/2) a été mesurée plusieurs fois (mesures à des angles différents pour obtenir les différents pics de Bragg) et sur plusieurs spectromètres (EROS et ISIS). Toutes les courbes ainsi obtenues sont parfaitement superposables.
- les mêmes phénomènes d'évolution des structures cristallines (changement de texture et distance premiers voisins $R_{Ti-Ti}=3,1\text{Å}$) ont été observés sur des échantillons différents (monochromateurs de périodes différentes et 2 couches), irradiés par des moyens différents (OR1/5 par l'intermédiaire de canaux pneumatiques du Lab. Pierre Süe, et OR1/2 directement dans la piscine du réacteur), et caractérisés par des techniques différentes (diffraction X, EXAFS, METHR).

La littérature donne quelques exemples de structure cfc du titane lorsqu'il est déposé en couches minces.^{40,41,42} La cristallisation du titane dans l'une ou l'autre des deux phases hcp et cfc semble dépendre de la température du substrat, de sa nature et de son orientation cristalline. Cependant, dans le cas de nos échantillons, cette phase cfc n'existe pas à l'origine dans les couches, mais apparaît sous l'irradiation aux neutrons. En effet, on peut noter les points suivants :

- Parmi tous les échantillons de référence caractérisés par différentes techniques, aucun n'a jamais montré cette structure.
- Dans le cas de l'échantillon sam156, nous avons effectué des mesures de diffraction X aux taux d'irradiation OR1/7 et OR1/5 (on précise qu'il s'agit d'un unique échantillon, coupé en plusieurs morceaux avant d'avoir été irradié). Ces mesures montrent qu'au plus faible taux

d'irradiation, le titane est cristallisé selon la structure hcp, alors qu'au fort taux d'irradiation, il est cristallisé selon la structure cfc (voir Figure IV.26).

- Dans le cas de l'échantillon sam209.2, on dispose de deux mesures de réflectivité de neutrons : l'une a été faite sur cet échantillon avant tout traitement d'irradiation ; les résultats de la simulation numérique montre que cet échantillon n'est pas différent des autres échantillons de référence. L'autre mesure a été réalisée sur le même échantillon irradié au taux OR1/2, la simulation numérique montre une importante évolution par rapport à la première mesure, évolution attribuée au changement de phase du titane.

Certaines mesures complémentaires d'analyse de surface et d'analyse en profondeur semblent maintenant nécessaires pour :

- vérifier l'existence des couches de surface proposée dans l'ajustement des courbes de certains monochromateurs irradiés, et déterminer la composition chimique de ces couches,
- vérifier s'il existe une pollution en profondeur par du carbone ou tout autre élément,
- vérifier la présence d'hydrogène dans les couches de titane : des mesures par ERDA⁴³ (Elastic Recoil Detection Analysis) permettraient d'obtenir les profils de concentration d'hydrogène en fonction de la profondeur d'échantillon. Le principe consiste à envoyer un faisceau d'ions He²⁺, lesquels, par collision élastique sur les atomes d'hydrogène, les éjectent de l'échantillon. Selon l'énergie des ions H⁺ sortant, on détermine à quelle profondeur ils ont été arrachés. Une telle mesure est faisable sur un spectromètre de type RBS. On pourrait, par exemple, conjuguer une analyse des profils de concentration du titane et du nickel par RBS à une analyse de l'hydrogène par ERDA.

On peut également envisager de refaire ces traitements d'irradiation sur des échantillons beaucoup plus épais, voire massifs. Sur de tels échantillons, non texturés, on pourrait détecter d'autres raies par diffraction X et mieux comprendre la structure du titane. On pourrait alors vérifier la présence d'hydrogène par de nouvelles mesures de spectrométrie de neutrons.

De nouvelles irradiations aux neutrons thermiques à des taux intermédiaires de ceux déjà effectués sont également envisageables.

IV.7.Conclusion

Une étude des effets d'irradiation aux neutrons sur les systèmes multicouches métalliques NiC/Ti a été entreprise dans le but de déterminer la durée de vie des guides de neutrons dont le revêtement réflecteur est constitué de supermiroirs NiC/Ti. Des échantillons à 1, 2 4 et 20 couches déposées sur substrat de silicium ainsi qu'un substrat seul ont été irradiés sous flux de neutrons thermiques et rapides avec des fluences allant de $4,5 \times 10^{17}$ à $1,3 \times 10^{20}$ n.cm⁻². Des mesures par réflectivité de neutrons et de rayons X, par diffraction X, par EXAFS et par METHR faites sur les mêmes échantillons non irradiés ont permis de définir un état de référence. Les mesures par les mêmes techniques faites sur les échantillons irradiés ont été comparées à celles faites sur les références.

Cette étude permet de répondre aux trois questions posées dans l'introduction de ce chapitre : Les systèmes multicouches NiC/Ti subissent des dommages d'irradiation aux neutrons (nous

reviendrons sur ce point). Cependant, les mesures de réflectivité de neutrons sur les multicouches irradiées aux neutrons thermiques et rapides ont montré que ces dégâts ne diminuent pas les qualités réfléchissantes des supermiroirs. La durée de vie des supermiroirs sous irradiation aux neutrons est au moins égale à plusieurs dizaines d'années voire quelques centaines (pour des flux dans les guides de l'ordre de 10^{10} n.cm⁻².s⁻¹).

L'étude ayant permis d'apporter les réponses exposées ci-dessus a mis en évidence une évolution des courbes de réflectivité de neutrons sur des parties de ces courbes qui n'intéressent pas directement les supermiroirs (les franges de Kiessig). Les mesures par diffraction X, EXAFS et METHR ont permis de compléter les résultats de RN. Les effets d'irradiation observés ont été classés en deux catégories : les effets à l'échelle des épaisseurs des couches, et les effets à l'échelle des distances inter-atomiques.

Les effets à l'échelle des épaisseurs des couches sont mesurés par réflectivité de neutrons et de rayons X. Les courbes montrent des évolutions par rapport aux courbes de référence. Des modèles permettant d'ajuster numériquement les courbes expérimentales sont proposés pour expliquer ces évolutions : ils montrent une évolution des Nb en profondeur, des variations d'épaisseur des couches ainsi qu'une couche de surface différente des autres couches de l'empilement. Par METHR, la couche de surface a été vue sur un échantillon.

Les effets à l'échelle des distances inter-atomiques sont :

- une restauration du nickel,
- une évolution de la texture du titane qui passe de $d_{hkl}=2,34\text{\AA}$ (002 du titane α) à $d_{hkl}=2,53\text{\AA}$,
- l'apparition d'une distance premiers voisins de $R_{Ti-Ti}=3,1\text{\AA}$ montrant une évolution de la structure cristalline du titane.

Nous proposons d'expliquer tous ces phénomènes (exceptée la couche de surface) par une transformation de phase du titane α vers un composé $TiH_{1,5}$ de structure γ cubique à faces centrées de paramètre de maille $a=4,38\text{\AA}$. Une telle structure, en effet, est compatible avec tous les résultats résumés ci-dessus (exceptée la couche de surface que nous pensons être un phénomène indépendant du changement de structure). Le processus ayant permis cette transformation n'est pas encore compris.

Ces effets ne sont pas systématiquement observés sur tous les échantillons, mais pour plusieurs d'entre eux, ce qui élimine l'hypothèse de l'artefact expérimental. L'un des échantillons montre également la disparition totale de la texture 002 du titane α en diffraction X. Les échantillons montrant une évolution de la structure du titane sont ceux ayant été irradiés aux neutrons thermiques et aux doses de $2,5$ à $5,8 \times 10^{19}$ n.cm⁻².

Des mesures d'analyse de surface pourraient maintenant apporter des renseignements complémentaires sur la couche de surface. Des mesures en profondeur sont proposées pour déterminer une éventuelle pollution des échantillons par de l'hydrogène ou encore du carbone. Il reste toujours à déterminer la nature de la couche de surface, ainsi qu'à comprendre le ou les mécanismes d'irradiation ayant abouti tant à cette couche qu'à l'évolution de la structure du titane.

Références du Chapitre IV

- ¹. P. Lucasson, F. Maury, P. Moser, *Ann. Chim. Fr.*, **9**, pp.15-47, 1984
- ². L. Zuppiroli, *Défauts ponctuels dans les solides*, (Chap. 4 : Production par irradiation), Ecole d'été de Confolant, 5-16 Sept. 1977, Les éditions de Physique, Orsay, 1978
- ³. E. Balanzat and S. Bouffard, *Materials under Irradiation*, Solid State Phenomena, Ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Trans Tech Publication, **30 & 31**, pp.14-30, 1993
- ⁴. R. Leguay, Thèse de l'Université Paris XI, pp.8-13, 1994
- ⁵. J.P. Biersack, L.G. Hagmark, *Nuc. Inst. and Methods*, **174**, 257, 1980
- ⁶. E. Troubetsky and H. Goldstein, *Nucleonics*, **18**, 171, 1960
- ⁷. S.F. Mughabghab, D.I. Garber, *Neutron Cross Sections*, Volume I, Resonance Parameters, Third Edition, Edited by Brookhaven National Laboratory - Associated Universities Inc., 1973
- ⁸. W. Schilling and H. Ullmaier, in *Materials Science and Technology*, A comprehensive Treatment, Ed. R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, **10B**, Nuclear Materials Part II, Vol. Ed. B.R.T. Frost, VCH, Weinheim, pp.230-235, 1994
- ⁹. J. Gittus, *Irradiation Effects in Crystalline Solids*, Applied Science Publishers LTD, London, 1978
- ¹⁰. V. Naundorf, *Int. J. Modern Phys. B*, **6**, 18, pp.2925-2986, 1992
- ¹¹. *Phase Stability During Irradiation*, Proc. of a symposium of the Metallurgical Society of AIME, Pittsburg, October 5-9, 1980, Ed. J.R. Holland, L.K. Mansur, D.I. Potter, The Metallurgical Society of AIME, 1981
- ¹². A. Barbu and G. Martin, *Materials under Irradiation*, Solid State Phenomena, Ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Trans Tech Publications, **30 & 31**, pp.179-228, 1993
- ¹³. *Effets d'Irradiation dans les Matériaux*, 26ème Colloque de Métallurgie de Saclay, 20-22 Juin 1993, MASSON, Paris, 1983
- ¹⁴. H. Dammak, Thèse de l'Ecole Polytechnique, 1994
- ¹⁵. W. Schule, E. Lessmann and R. Scholz, in *Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals*, Proc. , USERDA, Conf-751006-p2, Gatlinburg, U.S.A. 6-10 Oct., pp.333-340, 1975
- ¹⁶. R.R. Coltman, C.E. Klabunde, and J.K. Redman, *Phys. Rev.*, **156**, 3, pp.715-734, 1967
- ¹⁷. R.R. Coltman, C.E. Klabunde, D.L. McDonald, and J.K. Redman, *J. Appl. Phys.*, **33**, 12, pp.3509-3522, 1962
- ¹⁸. J.F. Stubbins, F.A. Garner, *J. of Nucl. Mat.*, 191-194, pp.1295-1299, 1992
- ¹⁹. S. Gupta, S. Messoloras, R.J. Stewart, CC. Wilson, R.D. Brown and J. Bradbury, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **116**, pp.299-306, 1991
- ²⁰. J.P. André, A. Silvent, F. Ferrieux, J. Frenkel, J. Lemaire, P. Morgan and G. Sainfort, in *Fragilité et Effets de l'Irradiation*, 10ème Colloque de Métallurgie, Saclay, 23-23 Juin 1966, PUF, Paris, pp.199-215, 1967
- ²¹. R.J. Gaboriaud, J. Delage and F. Abel, *Thin Solid Films*, **200**, pp.275-282, 1991
- ²². R.S. Bhattacharya and A.K. Rail, *J. Appl. Phys.*, **58**, 1, pp.248-252, 1985
- ²³. P. Wodniecki, T. Corts, K.P. Lieb and M. Uhrmacher, *Nuc. Inst. and Methods in Phys. Res. B62*, pp.394-399, 1992
- ²⁴. M. Maaza, C. Sella, J.P. Ambroise, M. Kaabouchi, M. Miloche, F. Wehling and M. Groos, *J. Appl. Cryst.*, **26**, pp.334-342, 1993
- ²⁵. M. Bouhki, A. Bruson and P. Guilmin, *Solid State Comm.*, **80**, 9, pp.663-667, 1991
- ²⁶. M. Bouhki, A. Bruson and P. Guilmin, *Solid State Comm.*, **83**, 1, pp.5-9, 1992
- ²⁷. M. A. Hollanders, B.J. Thijsse and E.J. Mittemeijer, *Phys. Rev. B*, **42**, 9, pp.5481-5494, 1990
- ²⁸. J.J. Bessot, *Techniques de l'Ingénieur*, **M 1 657**, 1985
- ²⁹. B. Vidal, J. Jiang, F. Samuel, *Neutron Optical Devices and Applications*, SPIE Proc. **1738**, pp.30-41, 1992
- ³⁰. J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, *Métallurgie Générale*, 2ème édition, Masson, Paris, p. 116, 1984

-
- ³¹. D.A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, University of California Press, p170, 1991
- ³². P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, **3**, Ed. American Society for Metals, p3238, 1985
- ³³. S.K. Sikka, Y.K. Vohra and R. Chidambaram, *Prog. in Mat. Sc.*, **27**, pp245-310, 1982
- ³⁴. H. Dammak, A. Barbu, A. Dunlop, D. Lesueur and N. Lorenzelli, *Phil. Mag. Let.*, **67**, 4, pp253-259, 1993
- ³⁵. P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, **9**, Masson et Cie Editeurs, Paris, 1963
- ³⁶. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1958
- ³⁷. B. Hickel, Communication Privée
- ³⁸. E.A. Brandes, G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, Seventh Edition, Butterworth-Heinemann Ltd Ed., Oxford, p.13-85 et 13-86, 1992
- ³⁹. R. Beaugé, P. Bouvard, J.P. Genthon, CEA.N.1842, Sept. 1975
- ⁴⁰. F.E. Wawner and K.R. Lawless, *J. Vac. Sci. Technol.*, **6**, 4, pp.588-590, 1969
- ⁴¹. Y. Yamada and K. Yoshida, *Appl. Surf. Sci.*, **33-34**, pp.465-474, 1988
- ⁴². A.F. Jankowski and M.A. Wall, *J. Mater. Res.*, **9**, 1, pp.31-38, 1994
- ⁴³. J. Tirira, J.P. Frontier, P. Trocellier, *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, Articles, **130**, 2, pp.279-286, 1989

CHAPITRE

V.

**APPLICATION A LA CONSTRUCTION DE GUIDES EN
SUPERMIROIRS**

V. APPLICATION A LA CONSTRUCTION DE GUIDES EN SUPERMIROIRS	201
V.1. Introduction.....	203
V.2. Le déviateur G5bis : présentation de l'article : B. Ballot, F. Samuel, B. Farnoux, "Supermirror neutron guide", SPIE Proc. 1738, San Diego California, 22-24 July 1992, pp. 159-165, 1992.....	204
V.3. Le déviateur G3bis.....	206
V.3.1. Mesures des éléments en supermiroirs du déviateur G3bis par réflectivité de neutrons.....	206
V.3.2. Mesures de flux sur le déviateur G3bis	207
V.3.3. Augmentation des gammes de R et de q mesurables sur le réflectomètre EROS	208

APPLICATION A LA CONSTRUCTION DE GUIDES EN SUPERMIROIRS

V.1.Introduction

L'utilisation de guides de neutrons permet d'augmenter le nombre de postes expérimentaux disposés autour d'un réacteur nucléaire. Un guide de neutrons est un tube de section rectangulaire dont la surface interne est recouverte d'un matériau réflecteur de neutrons. On parle de guide droit ou courbe selon qu'il présente ou non une courbure et de guide multicanal (ou feuilleté) lorsqu'à l'intérieur du guide sont disposées (parallèlement aux parois du guide) des feuilles de verre elles-mêmes recouvertes de matériau réflecteur.^{1,2,3}

L'insertion de monochromateurs dans le guide permet d'extraire les neutrons d'une longueur d'onde donnée uniquement. On peut ainsi disposer, le long d'un guide, plusieurs emplacements expérimentaux utilisant ces faisceaux monochromatiques. Les faisceaux blancs, quant à eux, ne sont disponibles qu'en fin de guide, leur nombre est donc limité. La construction de déviateurs permet d'en augmenter le nombre. Un déviateur est un guide courbe greffé sur un guide principal. Son rayon de courbure permet de le séparer rapidement du guide principal et de dégager un espace suffisant entre ce guide principal et la fin du déviateur pour l'installation d'un poste expérimental. Trois déviateurs ont ainsi été construits au LLB. Ce sont G1bis, G3bis et G5bis greffés sur les guides G1, G3 et G5 respectivement.

Les matériaux réflecteurs de neutrons les plus couramment utilisés pour le revêtement des guides ont été tout d'abord le nickel naturel puis le ^{58}Ni en raison de leur forte densité de longueur de diffusion cohérente (Nb) et de leur angle critique de réflexion totale élevé.⁴ Les supermiroirs permettent d'augmenter cet angle critique grâce à l'empilement multicouche (voir chapitre I) et au choix des matériaux. Le déviateur G1bis du LLB est un multicanal réalisé en ^{58}Ni . G3bis, à l'origine du même type que G1bis, a été très récemment remplacé (été 94) par un multicanal dont tous les éléments (tube rectangulaire et éléments du multicanal) ont un revêtement en supermiroirs. G5bis a été construit en 1991.⁵ Le revêtement de la face convexe du tube est en supermiroir, celui de la face concave est en ^{58}Ni . Ce fut le premier déviateur utilisant la technologie supermiroir au laboratoire.

Ce chapitre s'articule en deux parties :

- La première, constituée par la présentation d'un article, présente les résultats des mesures faites par réflectivité de neutrons sur les supermiroirs ayant servi à la construction de G5bis ainsi que les mesures de flux réalisées en fin du déviateur. Ces mesures de flux sont comparées aux flux de guides classiques. L'article est donné en annexe.
- La seconde présente les mesures de flux sur le déviateur nouvellement reconstruit en supermiroirs : G3bis.

Nous ne comparerons pas les performances des deux guides de neutrons en supermiroirs ainsi construits, pas plus que les qualités des supermiroirs ayant servis à chaque guide. En effet, ces supermiroirs n'ont pas été fabriqués dans les mêmes conditions. La construction du guide G5bis a démontré que ces guides présentent un réel intérêt, celle de G3bis montre que les très grandes performances que l'on pouvait espérer après G5bis ont été atteintes.

V.2. Le déviateur G5bis : présentation de l'article : B. Ballot, F. Samuel, B. Farnoux, "Supermirror neutron guide", SPIE Proc. 1738, San Diego California, 22-24 July 1992, pp. 159-165, 1992

Les résultats de mesures de flux en fin du déviateur G5bis en supermiroir ont été présentés lors de la conférence internationale "Neutron Optical Devices and Applications" qui s'est tenue à San Diego, Californie, USA, du 22 au 24 Juillet 1992. Cette présentation est résumée dans un article paru dans le proceeding de cette conférence. Nous le présentons en annexe. Il s'articule autour des paragraphes suivants :

RESUME

1. INTRODUCTION

2. MESURES DE REFLECTIVITE

2.1. Principes de la réflectivité

2.2. Calcul de la transmission de G5bis

2.3. Mesures des supermiroirs par réflectivité de neutrons

3. LE DEVIATEUR G5BIS : DESCRIPTION ET MESURES DE FLUX

3.1. Description

3.2. Mesures de flux en fin du déviateur G5bis

3.2.1. Mesure du flux total intégré

3.2.2. Distribution en longueur d'onde

4. COMPARAISONS AVEC LE GUIDE G5 ET LE DEVIATEUR G3BIS

CONCLUSION

REFERENCES

Dans un premier temps (§ 2.1.) sont définis l'angle critique de réflexion totale θ_c (voir aussi chapitre I), l'angle critique en unité de longueur d'onde $\alpha = \frac{\theta_c}{\lambda}$ et la longueur d'onde caractéristique du déviateur $\lambda^* = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{2a}{\rho}}$; (a est la largeur du tube, ρ son rayon de courbure).

Le calcul du flux transmis par le déviateur G5 bis est ensuite présenté (§2.2.). L'expression de la transmission $T_{DN}(\lambda)$ d'un déviateur dépend de la longueur d'onde λ des neutrons entrant dans

le guide :

$$T_{DN}(\lambda) = 2 / 3(\lambda / \lambda^*)^2 \quad \text{pour } \lambda \leq \lambda^* \quad (V.1)$$

$$T_{DN}(\lambda) = 2 / 3(\lambda^* / \lambda)[(\lambda / \lambda^*)^3 - [(\lambda / \lambda^*)^2 - 1]^{3/2}] \quad \text{pour } \lambda > \lambda^*$$

Dans ces expressions, λ^* fait intervenir les caractéristiques (a et ρ) du guide ainsi que celle du revêtement réflecteur de neutrons (par le Nb). Dans le cas du déviateur G5bis ($a=25\text{mm}$, $\rho=155\text{m}$), le calcul est effectué en supposant trois configurations différentes concernant le revêtement :

1. revêtement en ^{58}Ni
2. déviateur multicanal en ^{58}Ni
3. déviateur monocanal, le revêtement est en supermiroirs $\text{Ni}_{1-x}\text{C}_x/\text{Ti}$ $2\alpha_c$ ($\alpha_c=1,73 \times 10^{-3} \text{ rad.}\text{\AA}^{-1}$ est l'angle critique du nickel naturel).

Le calcul présenté dans l'article tient compte des pertes dues à des défauts du revêtement (rugosités, épaisseurs des interfaces...) qui induisent une baisse de la réflectivité sur le plateau de réflexion totale, ainsi que les pertes dues à la géométrie du guide (défauts de parallélisme et angulaires)⁶. Ce sont ces pertes qui provoquent l'abaissement de la transmission aux grandes valeurs de λ sur la figure 1 de l'article. Cette figure montre le gain obtenu avec un déviateur en supermiroir plutôt qu'en ^{58}Ni .

Le paragraphe 2.3. présente les mesures de réflectivité de neutrons des supermiroirs utilisés dans le déviateur G5bis. La figure 2 de l'article montre les courbes de réflectivité des supermiroirs (expérimentale et calculée) ainsi que la courbe calculée d'un revêtement simple couche de 1200\AA de nickel naturel. Elle permet d'apprécier le gain sur l'angle critique obtenu avec un supermiroir par rapport à un miroir en nickel : l'angle critique des supermiroirs est de $1,95\alpha_c$.

Le paragraphe 3.1. décrit les géométries du guide G5 et du déviateur G5bis, ainsi que celles de G3 et G3bis pour comparaison.

Les mesures de flux en fin du déviateur G5bis (§3.2.) sont ensuite présentées. Le flux intégré est de $1,22 \times 10^9 \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ pour une puissance du réacteur de 14MW (le flux est de $1,88 \times 10^9 \text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ en fin du guide G5). La distribution géométrique (sur la largeur de l'ouverture du déviateur) de ce flux est discutée. La distribution du flux en fonction de la longueur d'onde est comparée à celles du déviateur G3bis (en revêtement ^{58}Ni) et du guide G5 (figure 6).

Enfin (§4) ces mesures de flux sont discutées dans une comparaison entre les différents guides G5, G5bis et G3bis : comparaison des flux, des transmissions et de la valeur de la plus petite longueur d'onde transmise. En particulier, le flux en fin de G5bis est 1,7 fois plus élevé que le flux en fin de G3bis.

V.3.Le déviateur G3bis

G3bis est un déviateur multicanal. Ses caractéristiques géométriques (rayon de courbure, largeur et hauteur du tube, largeur d'un canal) sont décrites sur la figure 5 de l'article présenté précédemment. Comme on peut le voir sur cette figure, le revêtement utilisé lors de la construction du guide en 1988 était le ^{58}Ni . Lors de l'été 1994, le guide a été entièrement reconstruit avec des éléments (tube et multicanal) revêtus de supermiroirs. La géométrie initiale du guide a été conservée.

Nous présenterons tout d'abord les mesures de réflectivité de neutrons sur les éléments supermiroirs ayant servi à la reconstruction du déviateur G3bis. Les flux mesurés en fin du déviateur avant (1988) et après (1994) la reconstruction en supermiroir sont ensuite données. Enfin, on comparera les mesures de réflectivité faites sur le réflectomètre EROS installé en fin du déviateur G3bis avant et après sa reconstruction en supermiroirs : nous verrons que les gammes en R et en q ont augmenté du fait de l'utilisation des supermiroirs.

V.3.1. Mesures des éléments en supermiroirs du déviateur G3bis par réflectivité de neutrons

Les éléments en supermiroirs ayant servi à la reconstruction du déviateur G3bis ont été étudiés par réflectivité de neutrons sur le réflectomètre EROS du L.L.B. Ce sont des supermiroirs $2\alpha_c$ (on rappelle que $\alpha_c=1,73 \times 10^{-3} \text{ rad.}\text{\AA}^{-1}$ est l'angle critique du nickel naturel, voir le début de ce chapitre). La Figure V.1 présente la courbe de réflectivité de l'un d'entre eux et la compare à la courbe calculée d'un supermiroir $2\alpha_c$. La coupure du supermiroir mesuré est égale à $1,9\alpha_c$, la valeur de la réflectivité à la coupure est de 90,5%.

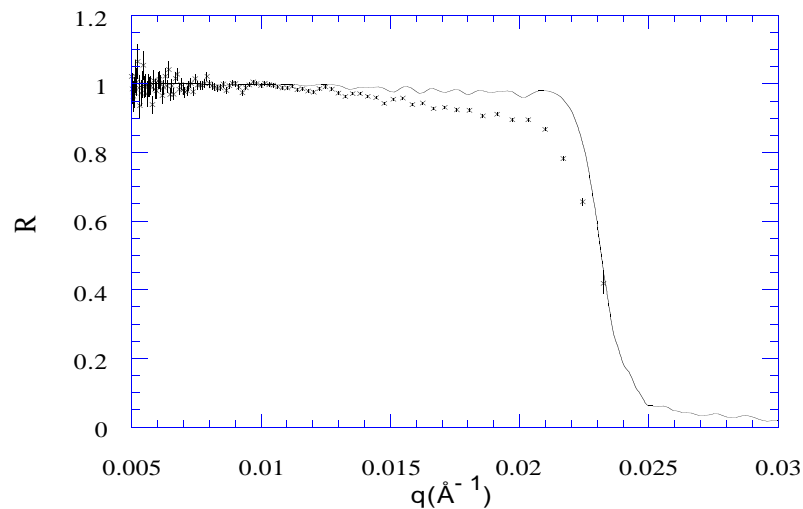


Figure V.1 : Courbe de réflectivité de neutrons en fonction de q de l'un des supermiroirs ayant servi à la construction du déviateur G3bis (croix) et courbe de réflectivité calculée pour un supermiroir 2θ (trait continu).

V.3.2. Mesures de flux sur le déviateur G3bis

Des mesures de flux intégré et de distribution de flux en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées en fin du déviateur G3bis à deux dates différentes :

- En Juillet 1988, après la construction du déviateur en ^{58}Ni ,
- En Septembre 1994, après la reconstruction du déviateur en supermiroirs.

Les résultats des mesures de flux intégré (F.I.) sont les suivantes :

- Juillet 1988 : F.I. = $0,73(\pm 0,02) \times 10^9 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
- Septembre 1994 : F.I. = $1,1 \times 10^9 \text{ n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

Ces résultats montrent que l'utilisation de revêtement en supermiroirs a permis d'obtenir un gain de 50% par rapport au même déviateur en ^{58}Ni .

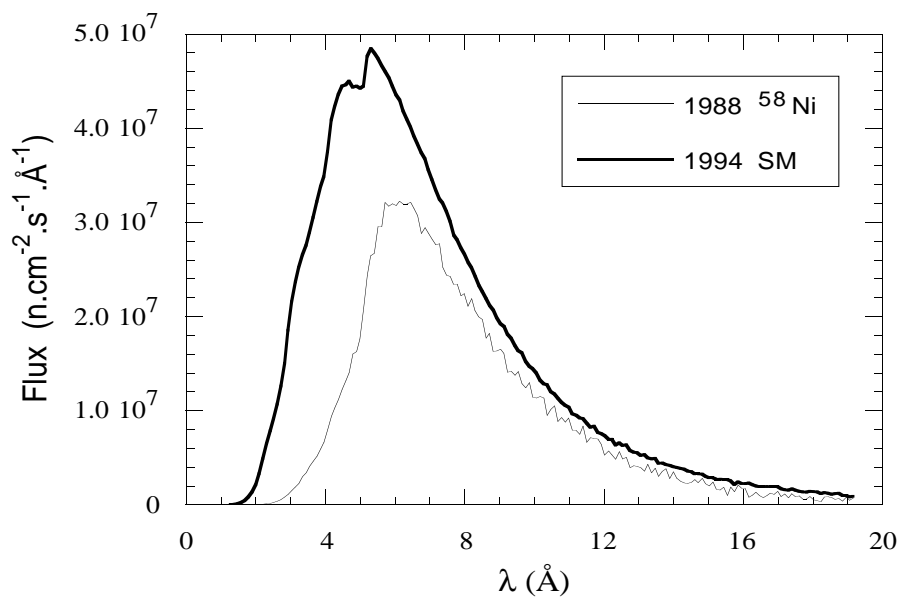


Figure V.2 : Distribution en longueur d'onde des flux sur le déviateur G3bis : trait fin : Juillet 1988 revêtement en ^{58}Ni ; trait épais : Septembre 1994 revêtement en supermiroirs.

Les distributions de flux en fonction de la longueur d'onde des neutrons mesurées en 1988 et 1994 sont représentées sur la Figure V.2. (Les différences remarquées entre la courbe de flux de G3bis en ^{58}Ni présentée ici et celle présentée dans l'article en annexe proviennent du fait que ici, des corrections de divergences ont été appliquées.) Ces courbes permettent de remarquer que l'utilisation de supermiroirs a permis :

- un gain très important sur les faibles longueurs d'onde
- l'élargissement de la gamme en longueurs d'onde disponibles en fin du déviateur. Les longueurs d'onde à $I_{\text{max}}/2$ sont de 4,5 et 3,2Å avant et après la reconstruction en supermiroirs respectivement. La gamme de λ disponibles est donc passée de [4,5;20]Å à [3,1;20]Å.

V.3.3. Augmentation des gammes de R et de q mesurables sur le réflectomètre EROS

Ce gain de flux aux courtes longueurs d'ondes et cette augmentation de l'intervalle vers les courtes λ implique un gain important sur les valeurs de q et de réflectivité que l'on peut mesurer : avant la construction en supermiroirs, les valeurs de réflectivité minimum mesurables sur EROS étaient de 3×10^{-5} pour des valeurs maximum de q de $0,065 \text{Å}^{-1}$; aujourd'hui on peut mesurer des réflectivités de 1×10^{-5} et jusqu'à des q de $0,085 \text{Å}^{-1}$. Le gain de flux se concrétise également par un gain sur le temps d'acquisition ainsi que sur la précision des mesures.

Un exemple concret est donné sur la Figure V.3. Elle présente des mesures faites sur un même échantillon constitué d'une couche de nickel d'environ 500Å déposé sur un substrat de verre. Entre $q=0$ et $q=0,03 \text{Å}^{-1}$, les trois courbes a), b) et c) présentent la même mesure réalisée en Octobre 1993 avec un angle de $1,5^\circ$. Au delà de $q=0,03 \text{Å}^{-1}$, la mesure a) a été faite en Octobre

1993, alors que le guide était en ^{58}Ni , les mesures *b*) et *c*) ont été faites en Octobre 1994, le guide étant en supermiroir. Ces mesures pour $q > 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ sont commentées ci-dessous :

Les mesures *a*) et *b*) ont été faites avec la même configuration du spectromètre (résolution et angle de mesure $\theta=2,7^\circ$) et sur un même temps de comptage. On constate immédiatement que :

- les barres d'erreur ont diminué de façon remarquable, d'où un gain sur la précision de la mesure, ou encore sur le temps de comptage.
- la valeur de q maximum mesurable pour cet échantillon et dans ces conditions est passée de $0,065 \text{ \AA}^{-1}$ à $0,08 \text{ \AA}^{-1}$.

La mesure *c*) a été faite avec un grand angle ($\theta=3,1^\circ$) de façon à atteindre la plus forte valeur de q mesurable pour cet échantillon. La mesure peut de cette façon être étendue jusqu'à $q=0,085 \text{ \AA}^{-1}$.

La diminution des barres d'erreur ainsi que l'extension de la gamme de q mesurables permet de préciser les valeurs des rugosités σ_{air} et σ_s , puisque les effets de ces paramètres sont essentiellement visibles à grands q . Les simulations des courbes *a*), *b*) et *c*) de la Figure V.3 illustrent ce point : la minimisation du X^2 est obtenue avec $\sigma_s=0 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{air}}=4 \text{ \AA}$ en *a*), avec $\sigma_s=6 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{air}}=4 \text{ \AA}$ en *b*) et $\sigma_s=8 \text{ \AA}$ et $\sigma_{\text{air}}=6 \text{ \AA}$ en *c*).

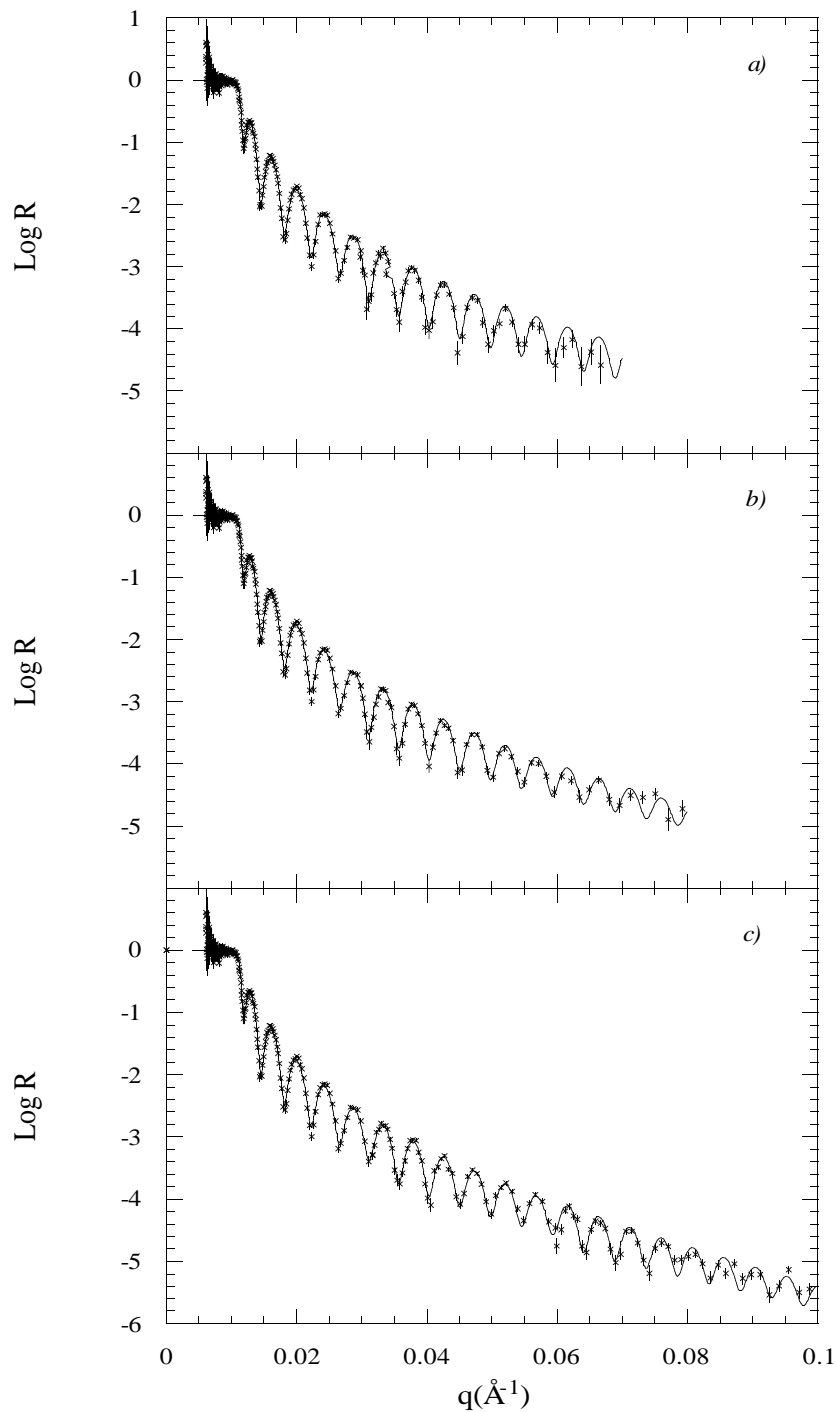


Figure V.3 : Mesures par réflectivité de neutrons sur le réflectomètre EROS installé en fin du déviateur G3bis d'un échantillon d'environ 500\AA de nickel sur verre. Pour $0 < q < 0,03\text{\AA}^{-1}$: $\theta = 1,5^\circ$, mesures *a*), *b*) et *c*) faites en Octobre 1993 alors que le guide est en ^{58}Ni . Pour $q > 0,03\text{\AA}^{-1}$: *a*) : $\theta = 2,7^\circ$, 20 heures de comptage, mesure faite en Octobre 1993 ; *b*) : $\theta = 2,7^\circ$, 20 heures de comptage, mesure faite en Octobre 1994 ; *c*) : $\theta = 5,55^\circ$, mesure faite en Octobre 1994. Les ajustements des trois courbes sont obtenus avec les paramètres suivants : $D = 647\text{\AA}$, $\text{Nb} = 9,25 \times 10^{-6} \text{\AA}^{-2}$ et *a*) : $\sigma_s = 0\text{\AA}$, $\sigma_{\text{air}} = 4\text{\AA}$, *b*) : $\sigma_s = 6\text{\AA}$, $\sigma_{\text{air}} = 4\text{\AA}$, *c*) : $\sigma_s = 8\text{\AA}$, $\sigma_{\text{air}} = 6\text{\AA}$.

Références du chapitre V

- ¹ . C. J. Carlile, M.W. Johnson, W.G. Williams, Rutherford Appleton Laboratory Report RL-79-084, 1979
- ² . B. Farnoux, B. Hennion, J. Fagot, *Neutron Inelastic Scattering*, Conf. Proc. IAEA, **2**, pp.353-80, Vienna, 1968
- ³ . B. Jacrot, *Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research*, Conf. Proc. IAEA, pp.225-47, Vienna, 1970
- ⁴ . F. Samuel, *Thin Film Neutron Optical Devices*, SPIE Proc. **983**, pp.59-74, 1988
- ⁵ . F. Samuel, B. Farnoux, B. Ballot, B. Vidal, *Neutron Optical Devices and Applications*, SPIE Proc. **1738**, San Diego California, 22-24 July 1992, pp.54-66, 1992
- ⁶ . D.F.R. Mildner, B. Hammouda, J. Appl. Cryst., **25**, pp.39-45, 1992

CONCLUSION

CONCLUSION

Deux études constituent le travail principal de cette thèse. La première vise à améliorer le pouvoir réfléchissant des supermiroirs en augmentant la valeur de densité de longueur de diffusion cohérente du nickel. Les alliages de nickel-carbone et nickel-azote permettent, théoriquement, d'augmenter cette valeur. Nous avons repris une étude précédente sur le matériau $Ni_{1-x}C_x$ en étudiant l'effet de la variation de la concentration en carbone sur la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente. Cette valeur reste constante par rapport à celle du nickel pur après addition de carbone. L'addition de carbone dans le nickel permet, en revanche, de diminuer la taille des grains, contribuant ainsi à la diminution des rugosités d'interfaces. Nous avons montré que l'addition d'azote dans le nickel permet d'augmenter de façon significative la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente par rapport au nickel pur : elle passe de $9,25 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$ à $9,75 \times 10^{-6} \text{Å}^{-2}$, soit une augmentation relative de 5%.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude en augmentant la quantité de carbone ou d'azote ajouté afin de déterminer si les qualités de ces matériaux réflecteurs peuvent être encore améliorées. ||

La seconde étude porte sur le vieillissement des supermiroirs sous irradiation aux neutrons. Nous avons montré, dans un premier temps, que les propriétés réfléchissantes des supermiroirs ne sont pas modifiées pour des doses de l'ordre de 10^{20}n.cm^{-2} , ce qui correspond à une durée de vie de plusieurs dizaines d'années sous un flux de $10^{10} \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Cependant, des évolutions au niveau de la microstructure du nickel et du titane ont été mises en évidence : une évolution de la structure et de la texture du titane, une restauration du nickel et l'endommagement de la couche de surface ont été observées sous irradiation aux neutrons thermiques pour des doses de $2,5$ à $5,8 \times 10^{19} \text{n.cm}^{-2}$. La microscopie électronique en transmission haute résolution a permis d'identifier l'évolution sur le titane comme étant une transformation de la phase hexagonale compacte vers une phase cubique à faces centrées. De nombreux autres résultats obtenus par des techniques différentes (EXAFS, Diffractions électronique et de rayons X, réflectivité de neutrons) ont confirmé cette transformation. La réflectivité

de neutrons indique que cette structure cfc serait due à la présence d'hydrogène dans le titane, avec une composition de l'ordre de $TiH_{1,4}$.

Des mesures complémentaires s'avèrent maintenant nécessaires pour vérifier la présence d'hydrogène, comprendre le processus d'irradiation ayant permis ces évolutions, mais aussi déterminer la nature de la couche de surface. On propose en particulier de faire des mesures d'ERDA et d'analyse de surface, mais aussi de refaire des essais d'irradiation sous gaz neutre et non plus sous air ou encore d'irradier des échantillons déposés sur verre et non plus sur substrat de silicium.

La réflectivité de neutrons reste la technique la plus adaptée à l'étude de multicouches pour miroirs de neutrons. Elle est, en particulier, la seule permettant de déterminer expérimentalement les valeurs de densités de longueur de diffusion cohérente sur de tels empilements. Le traitement des données se faisant par ajustement numérique d'un certain jeu de paramètres, le problème de l'unicité de la solution se pose. Cependant, les nombreuses caractéristiques des courbes expérimentales et la liaison étroite existant entre certaines parties des courbes et certains paramètres, fait que, lorsque la courbe calculée simule la courbe expérimentale, alors le jeu de paramètres obtenu décrit très bien l'échantillon. Ceci est particulièrement vrai dans le cas d'échantillons de référence (n'ayant subi aucun traitement) dont les simulations sont d'une très grande qualité. D'autre part, leurs caractérisations par d'autres techniques confirment les résultats obtenus par réflectivité de neutrons.

La mise au point d'une nouvelle méthode de mesure par multiréflexion de neutrons permet aujourd'hui de caractériser de façon précise les empilements supermiroirs. En effet, la diminution des barres d'erreur apportée par cette technique est très importante sur la prolongation du plateau de réflexion totale, partie de la courbe de réflectivité la plus importante en vue de l'application technologique des supermiroirs.

Enfin, une partie des résultats de cette thèse (notamment la multiréflexion) a été utilisée pour la construction de deux guides en supermiroirs au Laboratoire Léon Brillouin. En particulier, la reconstruction, en 1994, du guide G3bis qui était initialement en ^{58}Ni , a permis d'obtenir un gain de 50% sur le flux disponible.

ANNEXES

(Attention la saisie électronique des documents cités y a introduit quelques erreurs. Il est vivement conseillé au lecteur de se référer aux documents originaux)



Characterization of neutron optics elements using neutron multireflections experiment

B. Ballot^a, A. Menelle^{a,*}, F. Samuel^b, K. Al Usta^b, B. Farnoux^a

a-Lab. Leon Brillouin (CEA-CNRS), CE-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, France
b-CILAS, Compagnie Industrielle des Lasers, Route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

Abstract

Metallic multilayers are more and more used in the fabrication of efficient neutron optics elements. Neutron reflectivity is the ideal tool for the characterization of these multilayer devices. However, for these developments, the most interesting part of the reflectivity curve is situated in regions where the reflectivity coefficient R is close to one. In that part of the curve, a good precision in the measurement of the reflectivity is difficult to obtain using the classical one reflection measurements since differences between the incoming and the reflected beams are weak. At the Léon Brillouin Laboratory in Saclay, we have developed a neutron multireflections experiment. Compared with one reflection measurement, it enables us to increase the accuracy on the deviation from 1 of the reflectivity by a factor up to 12. This technique has been used on classical ^{58}Ni neutron guide elements as well as on two multilayer systems. These new measurements have been compared with classical reflectivity experiments performed on the same elements.

1. Introduction

High-quality neutron optics metallic multilayers such as supermirrors are needed to improve the performances of neutron guides. Supermirrors are made of aperiodic layers of alternately deposited low index (reflectant) and high index (spacer) layers [1]. Compared to classical nickel coated mirrors, supermirrors allow to extend the total reflection plateau. This extension is created by a succession of Bragg peaks that correspond to the different thicknesses of the bilayers present in the aperiodic multilayers. Our systems are made with $\text{Ni}_{0.95}\text{C}_{0.05}/\text{Ti}$ layers where nickel carbide is the reflectant material and titanium is the spacer. Supermirrors were used in the building of a new neutron guide at the Laboratoire Léon Brillouin

(LLB). They enable a spectacular increase of the transmitted flux [2].

For technological applications, the most interesting part of the reflectivity curves is situated in regions where the reflectivity value is close to one, that is on the extended plateau, just before the apparent cut off of the mirror. Using a standard single-reflection experiment, a very long counting time is required in order to obtain the statistical accuracy needed to measure variations of reflectivity less than 1 %. In order to improve the precision of the measurements on the extended plateau, we have installed a time of flight neutron multireflection experiment at the LLB [3]. A fixed angle experiment exists also at PSI Zurich [4]. In a multireflection experiment with N reflections the measured value is $N \cdot R$ instead of R for a single-reflection experiment. The precision of the measurement is all the more important since the number of reflections N is high.

* Corresponding author.

Principles of multireflectivity

In the case of a single reflection, the reflected intensity I is proportional to the intensity of the incident beam I_0 for a value of the momentum transfer $2q$. The proportional coefficient is the reflectivity value of the mirror R :

$$I = R(q)I_0 \tag{1}$$

$$q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$$

$$I = I_0 R^N \tag{2}$$

For a multireflection experiment and for a number of reflections, the intensity measured is

$$I(q) = R^N I_0(q)$$

So that the value of multireflectivity R' is defined as a function of the single reflectivity value R :

$$R' = R^N \tag{4}$$

where N is a function of the length of the mirrors L , the incident angle θ , and the spacing of the two mirrors e . Experimentally, the angle θ is chosen so that the number of reflections is integer:

$$N = \frac{2L}{e} \tan \theta$$

Using slits of 1 mm (see Fig. 1), the divergence of the incident beam will induce a variation in the number of reflections of $\pm 1.5\%$ that will be neglected.

Experimental set-up

The measurements have been done on the reflectometer EROS at the LLB (Saclay). It is a time-of-flight (TOF) neutron spectrometer. Compared with a monochromatic experiment, TOF allows to keep constant the angle θ and thus the number of reflections N during a measurement. The wavelength range is $\lambda = 3$ to 231 Å. The two identical mirror surfaces are parallel and separated with three metallic spacers of 1 mm thick put on the edge of the mirrors. The mirrors are deposited on boron glass substrates that allows us to use the mirrors as slits. This set-up allows a very good measurement reproducibility. Mirrors are inclined at angles $+\theta$ and $-\theta$ chosen in order to obtain an entire number of reflections N . The incident beam is measured for $\theta = 0$. The experimental set-up is described in Fig. 1. The beam intensity is measured as a function of λ .

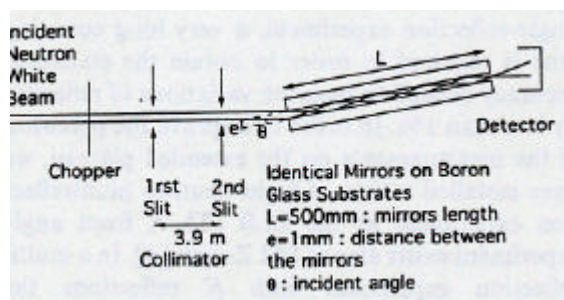


Fig. 1. Schéma of the experimental set-up.

flight (TOF) neutron spectrometer. Compared with a monochromatic experiment, TOF allows to keep constant the angle θ and thus the number of reflections N during a measurement. The wavelength range is $\lambda = 3$ to 231 Å. The two identical mirror surfaces are parallel and separated with three metallic spacers of 1 mm thick put on the edge of the mirrors. The mirrors are deposited on boron glass substrates that allows us to use the mirrors as slits. This set-up allows a very good measurement reproducibility. Mirrors are inclined at angles $+\theta$ and $-\theta$ chosen in order to obtain an entire number of reflections N . The incident beam is measured for $\theta = 0$. The experimental set-up is described in Fig. 1. The beam intensity is measured as a function of λ .

4. Systems

Three different pairs of mirrors have been measured by classical one-reflection and multireflection methods. They are the following

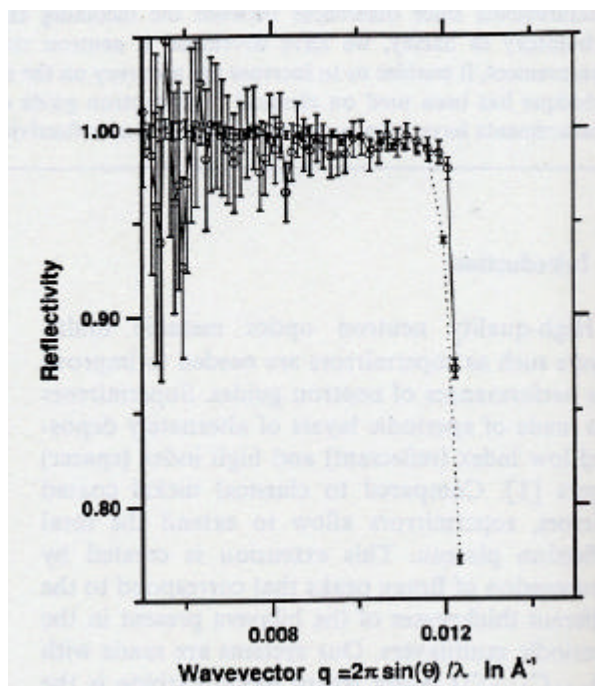


Fig. 2. Reflectivity R by single reflection (solid line) and calculated R' (dotted line) from measured multireflection for 7 reflections on a "Ni mirror.

a 1200 Å ⁶⁰Ni single layer, (ii) multilayers (NiC/Ti), (iii) supermirrors (NiC/Ti). The multilayers are made of series of bilayers NiC/Ti. The total reflection plateau (that ends in q_c) is due to a thick Ni layer deposited on the top of the stack. The bilayers periodicity has been calculated so that the corresponding Bragg peak is situated just after q_c . It creates thus an extension of the total reflection plateau. θ and e have been chosen in order to maximize the precision. This leads to a value of $N=7$.

Figure 2 displays the experimental reflectivity curve $R(q)$ of the classical single-reflection measurement. The seventh root ($\sim R'$) of the measured reflectivity R' resulting from multireflection is also plotted in Fig. 2 as a function of q . These two curves have been obtained with the ⁶⁰Ni singlelayer sample. The reflectivity value on the total reflection plateau is larger than 0.98 in the two cases. This value of the reflectivity shows the very good quality of the ⁶⁰Ni mirror. One can see in Fig. 2 that, using a similar counting time, the

experimental error is decreased by the use of multireflection. The precision of the reflectivity measurement in the region of the plateau is thus markedly increased.

In addition to a better precision in the measurement of reflectivity on the plateau, multireflection experiments emphasise variations of reflectivity. It enables thus to visualise small features of the curve. As an example, Fig. 3 presents the reflectivity measurements obtained on the multilayer by the classical single reflection R and by multireflection R' . On R' , the reflectivity value is 0.84 on the extended plateau. This value is 15.6% lower than 1. On R , this value is only 2.4%. Multireflection measurements allow thus to see clearly the important step between the total reflection plateau and the extended one. This step on $R'(q)$ allows to visualise clearly the two distinguished phenomena which are responsible of the plateau: the first part of the plateau is due to a thick layer of the reflectant material NiC while the second is characteristic of the multilayers stack. Multireflection experiment

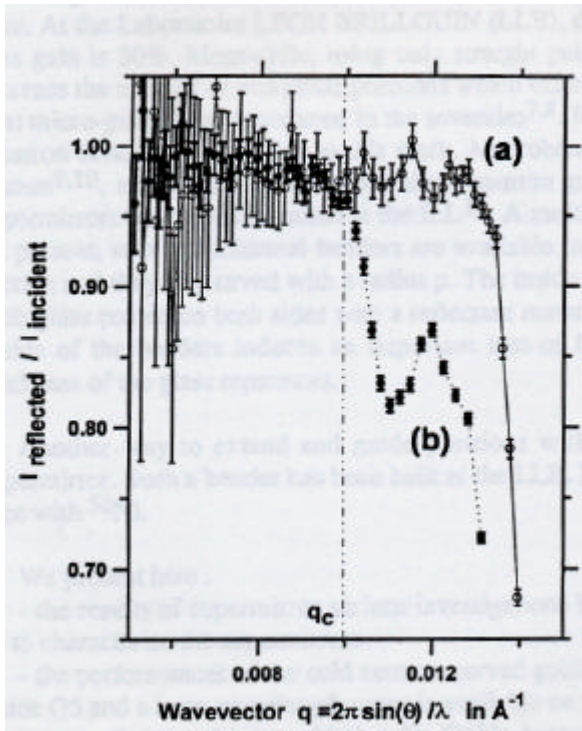


Fig. 3. Reflected to incident intensity obtained on multilayers NiC/Ti; (a) single reflection R ; (b) 7 reflections R' .

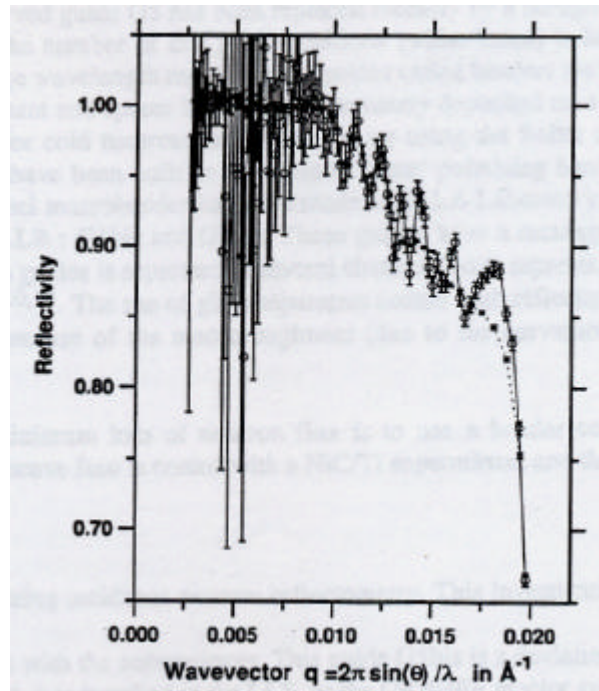


Fig. 4. Reflectivity R by single reflection (solid line) and calculated R' (dotted line) from measured multireflections for 7 reflections on supermirrors.

emphasises the characteristic answer of the mirror. The interest is thus to determine unambiguously the performances of the mirrors.

The experimental results on supermirror are shown in Fig. 4. The important decrease of the experimental error allows a much better precision on the measurement of the reflectivity value on the supermirror extended plateau.

5 Conclusion

We have developed a time of flight neutron multireflection measurement method at the Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, France). The measurements have been made on three different systems: Ni single layer, multilayer and supermirror. Compared to a classical single-reflection

measurement, they show the important increase of the precision on the extended plateau reflectivity value obtained by multireflection. This measurement method allows us to measure the actual behaviour of a neutron guide.

References

- [1] J.B. Hayter and H.A. Mook, *Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 35-41.
- [2] B. Ballot, F. Samuel and B. Fameux, *SPIE Proc.* 1738 (1992) 159-165.
- [3] B. Ballot, A. Menelle, K. Al Usta, B. Farnoux and F. Samuel, Presented at ICSAS IX, April 1993, Saclay, France, to be published in *J. Phys. Coll.*
- [4] P. BSni, I.S. Anderson, P. Buffat, O. Elsenhans, H.P. Friedli, H. Grimmer, R. Hauert, K. Leifer, J. Penfold and J. Söchtig, presented at ICANS-XII, June 1993, Abingdon, UK, to be published.

Bénédicte BALLOT², François SAMUEL², Bernard FARNOUX¹

¹. Lab. LEON BRILLOUIN (CEA-CNRS), CE-Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE
². CELAS, Compagnie industrielle des lasers, Route de Nozay, 91460 MARCOUSSIS. FRANCE

ABSTRACT

We present the results of investigations by grazing incidence neutron reflectometry of supermirrors NiC/Ti. Their effective critical angle is 1.9 times the critical angle of natural Nickel. With these supermirrors, a curved neutron guide has been installed in the neutron guide hall of the ORPHEE reactor (CE Saclay, FRANCE). This guide called G5bis has a radius of 155 m. The total flux measured at the guide exit is 1.2210^9 n.cm⁻².s⁻¹. The layout and performances of the new guide are compared to the guide G5 and to a classical multichannel bender.

1. INTRODUCTION

Neutron guides are boron glass tubes of rectangular cross section. Their internal surfaces are coated with materials of which coherent scattering amplitude is positive. On these materials, neutrons have the property of total reflection for incident angles lower than the critical angle of the coating material. With a critical angle $\alpha = 2.05 \cdot 10^{-3}$ rad.A⁻¹, ⁵⁸Ni is the best reflector of neutrons and often used as a coating material in modern neutron guides²⁻³.

The use of curved neutron guides induces a filtering effect^{4,5,6} : short wavelength neutrons are transmitted by many garland reflections so that a loss effect is induced, fast neutrons are absorbed in the guide. In order to avoid this loss of short wavelength and therefore the flux loss, it is possible to use straight guides if the neutron beam tube is tangential to the reactor core. At the Laboratoire LÉON BRILLOUIN (LLB), the curved guide G5 has been replaced recently by a straight one : the flux gain is 30%¹⁰. Meanwhile, using only straight guides, the number of end guide positions (white beam) is limited. To increase the number of end guide positions which offer a large wavelength range, curved guides called benders are used. The first micro-guides were produced in the seventies^{7,8}. Reflectant and spacer layers were alternately deposited on a substrate. Neutron conduction was due to this stack. Macrobenders for cold neutrons have been set up using the Soller collimator system^{9,10}, macrobenders and supermirror neutron guides have been built in Geesthacht¹, and polarising benders using supermirrors have been installed at the ILL¹². A multichannel macrobender has been made in ELLA Laboratory, Jülich³. At present, two multichannel benders are available in the LLB : G1bis and G3bis. These guides have a rectangular cross section and they are curved with a radius ρ . The inside of the guides is separated in several channels, each separation is made with glass coated on both sides with a reflectant material^{9,10,13}. The use of glass separators coated with reflectant material inside of the benders induces an important loss of flux because of the macroroughness (due to the curvature) and the thickness of the glass separators.

Another way to extend end guide positions with a minimum loss of neutron flux is to use a bender coated with supermirror. Such a bender has been built at the LLB. Its concave face is coated with a NiC/Ti supermirror, and the convex face with ⁵⁸Ni.

We present here

- the results of supermirror surface investigations by grazing incidence neutron reflectometry. This investigation enabled us to characterize the supermirrors.
- the performances of the cold neutron curved guide built with the supermirrors. This guide G5bis is a deviation from the guide G5 and a large wavelength range is available on its end. It is installed in the LLB, in the ORPHEE reactor guides hall - we will then compare this bender G5bis coated by these supermirrors with the multichannel bender G3bis (flux, intensity distribution as a function of wavelength) and with the guide G5.

2. REFLECTIVITY MEASUREMENTS

2.1. Principles of reflectivity

The wave properties of neutrons allow to define for a material its neutron refractive index n [14,15]

$$n = 1 - \frac{Nb}{2\pi} \lambda^2 \quad (1)$$

where λ is the neutron wavelength, N is the number of scattering centers in the material per unit volume and b is the coherent scattering length. For most of materials, the refractive index n is lower than unity and so, according to Descartes' law, the neutron beam will be totally reflected if the incident angle θ between the surface and the neutron beam is lower than the critical angle θ_c , defined as

$$\theta_c = \sqrt{2(1-n)} = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda = \alpha \lambda \quad (2)$$

As mentioned above, ^{58}Ni is the best natural neutron reflector with a critical angle $\alpha = 2.05 \cdot 10^{-3} \text{ rad.Å}^{-1}$.

2.2. Calculated transmission of G5bis

For a curved guide a characteristic wavelength λ^* is defined and is a function of the radius of curvature ρ , the width a (guide section $a \times b \text{ mm}$, $a < b$) and the critical angle α of the coating material¹:

$$\lambda^* = \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{2a}{\rho}} \quad (3)$$

The length for which all incoming neutrons will be reflected at least once is called direct view length L_1 . It depends on the characteristic wavelength λ^*

$$L_1 = 2\rho \alpha \lambda^* \quad (4)$$

These ways to decrease the characteristic wavelength of a guide (and thus to increase the wavelength range) are, according to the formula (3) i) to increase the radius ρ , ii) to increase the critical angle α , and iii) to decrease the width a . The radius ρ is fixed by the available area around the experiment, and by the necessary removal from the main guide. With multichannel macrobender, the width a is decreased by the use of separators. But these latter induce a loss of **flux** due to i) the quality of very thin glass substrate and also the quality of films coated on this substrate ii) the screening caused by the separators. The use of supermirrors as a coating material on neutron guides allows to increase α and thus to decrease λ^* without the use of the inside separators.

Figure 1 presents the Calculated transmission for the bender G5bis in the 3 following

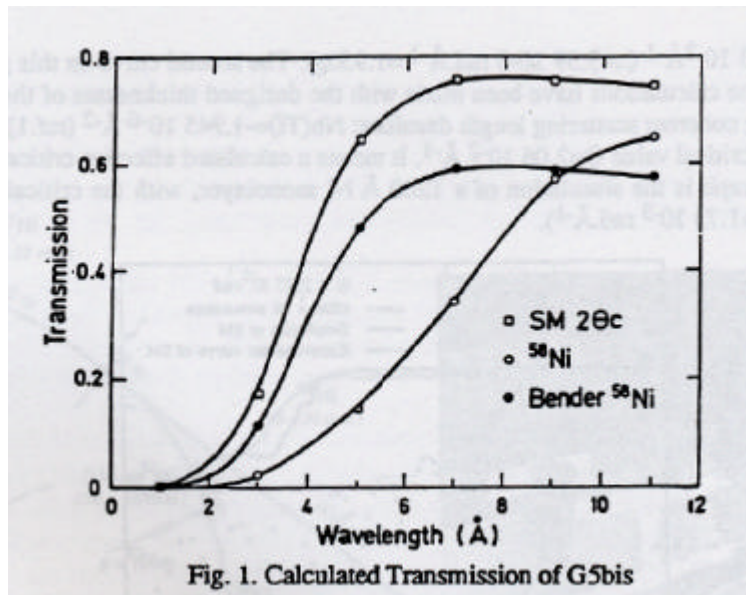
cases 1. Totally coated with ^{58}Ni

2. Equipped with a multichannel bender in ^{58}Ni

3. Totally coated with NiC/Ti supermirror with α_c ($\alpha_c = 1.7310^{-3} \text{ rad.Å}^{-1}$ is the critical angle of natural nickel)

Calculations have been done considering losses (95% reflectivity, flatness, parallelism and angular position of reflectant elements of the guide). On this figure, the geometrical configuration is a constant, so the radius ρ has been kept the same in the calculation. We can clearly see here the effect of the supermirror $2\alpha_c$ coating compared to the multichannel ^{58}Ni bender and the simple ^{58}Ni coating : $2\alpha_c$ supermirror coating allows to increase not only the transmitted wavelength range, but also the total transmitted intensity.

With regard to this theoretical behaviour of G5bis, the NiC/Ti supermirror of $2\alpha_c$ critical angle can meet needs of an end guide equipment : it increases the wavelength range and the transmitted **flux**.



Supermirror surface investigations

On a periodic multilayer, neutron beam is diffracted according to Bragg's law. Supermirrors are designed with periodic multilayers so that Bragg condition is verified for different thicknesses. Thin films with increasing thicknesses alternately spacer (low Nb, $n < 1$) and reflectant (high Nb, $n > 1$) materials are deposited on a glass substrate. The supermirrors reflectivity prescribes a succession of Bragg peaks with high intensity and thus the multilayer behaves as a mirror with an effective critical angle α_{eff} higher than the critical angle α of a simple reflectant layer on a substrate.

The results presented in this paper are included in our general research on supermirrors. This work started with the study of the substrate. The choice has been done for a glass containing boron in order to absorb non reflected neutrons (BORON glass¹⁶). A special polishing technique has been perfected and it allows to obtain a high quality surface for coatings: the roughnesses are 20 Å RMS for ⁵⁸Ni coating and less than 5 Å RMS for supermirrors. The thickness of the BORON glass is 15 mm.

A previous study on different elements showed that NiC (mirror) and TiH (spacer) were the best materials to use in order to realize high performances supermirrors¹⁶. The stack has been determined using the Hayter's algorithm in order to obtain a 95% reflectivity with an effective critical angle of twice the critical angle of natural Ni, $\alpha_{eff}/\alpha = 2$ (refs. 6,17). The coherent scattering length densities used for the calculations are $Nb = 6 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ for TiH and $Nb = 11.6 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ for NiC. But the neutron bender G5bis has been realized with NiC and Ti. We did not make the reactive scattering of Ti with hydrogen because of a pollution on NiC target. Therewith, the coherent scattering length density of NiC previously measured was $Nb = 11.2 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$. A careful measurement with improved resolution gives the result of $9.95 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$. This value has been checked on different monolayers and monochromators^{18,19}.

The supermirrors have been investigated by grazing angle neutron reflectivity on the reflectometer EROS in the LLB. The experimental set up is a time of flight equipment. Two different incident angles have been used: $\theta = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ rad}$, $\theta = 3 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$ and $\theta = 2.2710^2 \text{ rad}$, $\theta = 5 \cdot 10^{-4} \text{ rad}$. Measurements have been made on 12 different supermirror elements of G5bis, and on different areas of the surface. The mean reflectivity value calculated with all the results is the following: the supermirror elements prescribe a total reflectivity $R=1$ up to the critical angle $\alpha_c = 1.73 \cdot 10^{-3} \text{ rad.Å}^{-1}$ and a decreasing reflectivity down to 77% for an effective critical angle $\alpha_{eff} = 1.9 \alpha_c$. The different results are quite homogeneous and we can explain the divergences between experimental and expected 95% reflectivities with the use of instead of TiH and the theoretical stack calculations made with $Nb = 11.210 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ instead of the real value $9.9510 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ for NiC.

Figure 2 shows the logarithm of reflectivity as a function of the momentum transfer $Q = 2a (\sin \theta) / \lambda$. The measurement has been made with the incident angle $\theta = 2.27 \cdot 10^{-2} \text{ rad}$. On this figure is presented the measured reflectivity on one of the supermirrors used for the guide G5bis where one can see the results mentioned above and with an effective critical value

of the supermirror reflectivity. The calculations have been made with the designed thicknesses of the supermirror used for the guide G5bis, and the following coherent scattering length densities: Nb(Ti)= $1.945 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ (ref.1), Nb(NiC)= $9.95 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$. The calculated curve shows a critical value $Q=2.06 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. It means a calculated effective critical angle $a_{\text{eff}}/a_c=1.89$. The last curve presented on this graph is the simulation of a 1200 \AA Ni monolayer, with the critical value of the momentum transfer $Q_c=1.09 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ($a_c=1.73 \cdot 10^{-3} \text{ rad.\AA}^{-1}$).

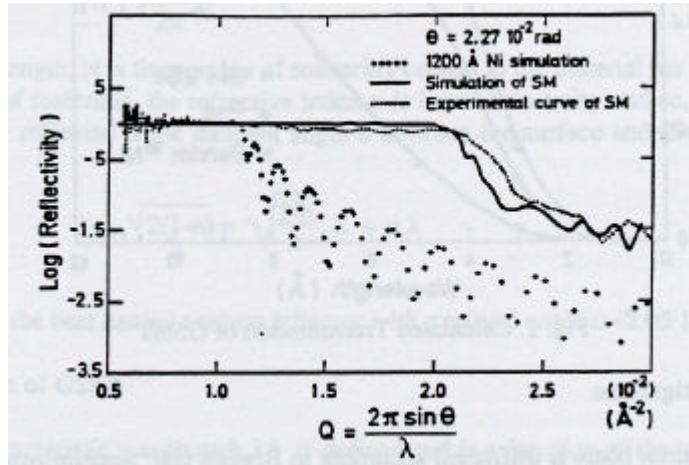


Fig. 2. Logarithm of reflectivity as a function of wavelength : measurement and simulation of a supermirror (SA, simulation of natural nickel.

Investigations of NiC/Ti supermirror surface by specular reflectivity show that we obtained supermirrors with an effective critical angle near to the expected value of twice the natural Ni critical angle ($a_{\text{eff}}/a_c=2$). These supermirrors have been used to build the bender G5bis. We describe below its geometrical characteristics, and its layout and performances as a neutron guide.

3. THE BENDER G5BIS : DESCRIPTION AND MEASUREMENTS

3.1. Description

The guide G5bis is grafted on the main guide G5. Figure 3 shows their characteristics. A 2 m long straight guide takes place in the beam hole reactor. Then, a first curved guide with a radius of curvature $p = 4167 \text{ m}$ exits from the reactor. It is made with natural Ni coated on BORKRON glass substrate. It is 12.5 m long, its rectangular cross section is $150 \times 25 \text{ mm}$, and its characteristic wavelength is $1^{\circ}=2 \text{ \AA}$. Then, a straight part of 1.2 m long is made with S^8Ni . At the end of these 1.2 m begin the guides G5 and G5bis

- The guide G5 is coated with S^8Ni , its cross section is $85 \times 25 \text{ mm}$ and its total length is 40.6 m.

- As shown on figure 4, the guide G5bis comes under the guide G5. It is composed with two different parts : a curved and a straight ones. The curved part is 8 m long with a radius $p = 155 \text{ m}$. The concave face is made with the supermirrors measured above, the convex face and the top and bottom horizontal elements are made with BORKRON glass coated with 1400 \AA S^8Ni deposited on 200 \AA Ti. The straight part is 1.5 m long and coated with S^8Ni on all sides. The cross section of the total G5bis guide is $50 \times 25 \text{ mm}$. The distance between G5 and the exit of G5bis is 0.30 m. This separation is enough to install a new experimental set up.

The coatings of both G5 and G5bis are made on the BORKRON glass substrate. The thickness of the substrate is 15 mm for vertical elements and 25 mm for horizontal elements of the guide. These thicknesses allow to use the guide as a vacuum chamber.

One can see on figure 4, the separation of the two guides G5 and G5bis, and their positions, *several meters* after the separation, due to the radius of curvature of G5bis.

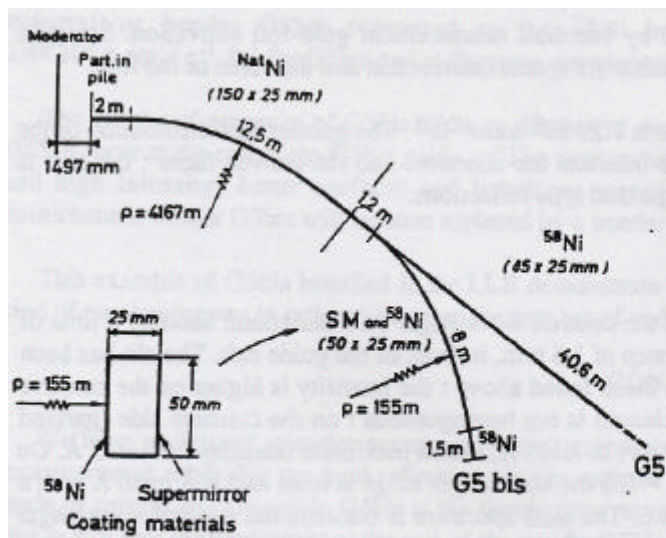


Fig. 3. Sketch of G5 and G5bis experimental set up and section of the bender G5bis.

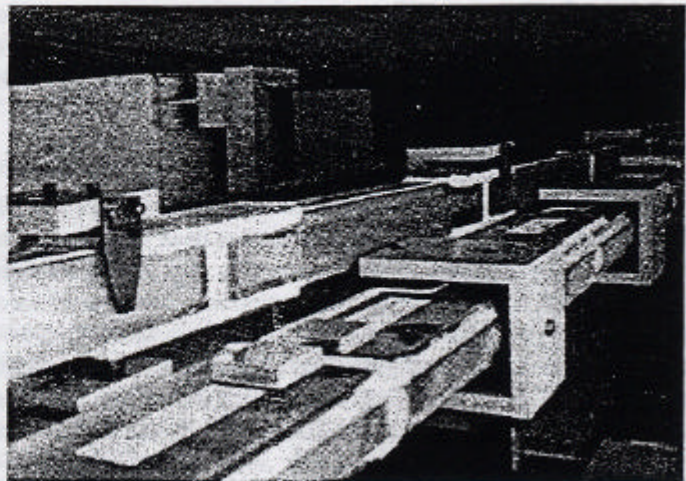


Fig. 4. Separation of G5 and G5bis

In order to compare the performances of the new bender G5bis and the multichannel bender G3bis, we give here a description of the latter

After a 12.44 m long guide exiting from the reactor, the guides G3 and G3bis begin with a common guide element of 1 m long and a rectangular cross section of 150*25 mm. This common part is divided in two different sections

- The upper beam G3 is curved with a radius of 4167 m. Its total length is 26.145 m and its cross section is 50*25 mm.
- The lower beam G3bis is made with a curved and a straight parts
 - The curved part is 3 m long, its radius is $p=50$ m, and its cross section is 50*25 mm. The 25 mm width are divided in 5 sections of 4.6 mm each with 4 internal separators. These separators are 0.5 mm thick and made with boron free glass coated with $S^{8}Ni$ on both sides. See figure 5.
 - The length of the straight part is 6 m. Its cross section is 50*25 mm.

The distance between the guide G3 and the exit of the bender G3bis is 0.50 m. For both G3 and G3bis, the reflectant

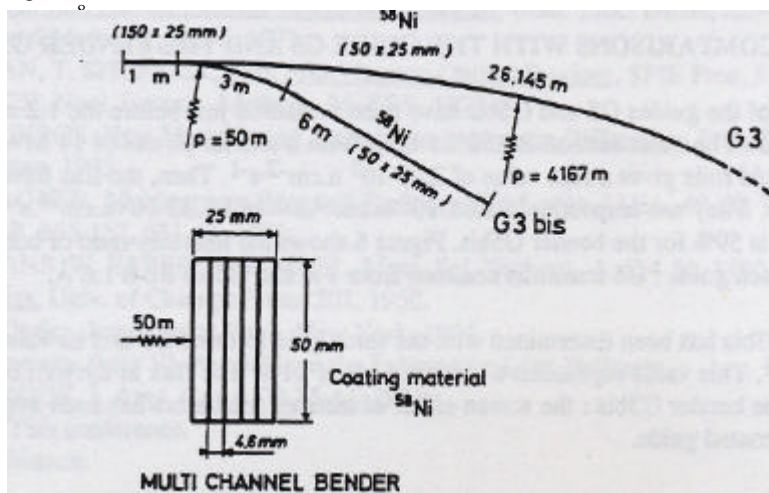


Fig. 5. Sketch of G3 and G3bis experimental set up and section of the multichannel bender G3bis.

3.2. Measurements at the end of the tender G5bis

32J. Measurement of the total flux

The flux at the exit of the guide G5bis has been measured by standard measurement gold-foil activation. Six gold detectors are placed in front of the tender exit. We can thus determine the spatial distribution and the value of the flux. With 14 MW reactor power the mean flux of the tender G5bis is $122 \cdot 10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. The geometrical distribution of the flux is quite homogeneous, we can only note a small difference between the concave and the convex faces : the flux is slightly higher on the concave side, where the neutrons exit after garland type reflections.

322. Wavelength distribution

The intensity distribution has been measured as a function of the neutron wavelength on a horizontal band by a time of flight technique. A 1.5 mm diameter slit has been moved, with a step of 1.5 mm, in front of the guide exit. The slit has been shifted from the concave to the convex side. The results confirm those found above : the intensity is higher on the concave side. In addition, the intensity distribution as a function of wavelength is not homogeneous : on the concave side (garland reflections on the supermirror), the wavelength range is from 1.6 Å to 15 Å, with a maximum intensity for $\lambda = 4.3 \text{ Å}$. On the convex side (zigzag reflections on alternately supermirror and ^{58}Ni) the wavelength range is from 2.9 Å to 20 Å with a maximum at 5.7 Å. The cumulated spectrum is shown on figure 6. The total spectrum is between the neutron wavelength 1.5 Å and $\lambda = 20 \text{ Å}$. The largest intensity is between 4.2 Å and 6.1 Å.

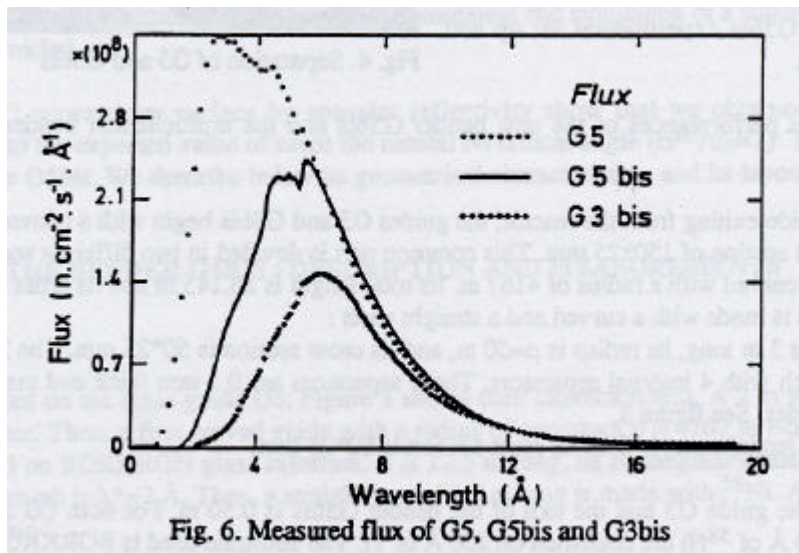


Fig. 6. Measured flux of G5, G5bis and G3bis

4. COMPARISONS WITH THE GUIDE GS AND THE BENDER G3BIS

The flux at the entrance of the guides G5 and G5bis have been measured just before the 1.2 m straight guide in ^{58}Ni , at the beginning of the guide hall. The cross section is 150*25 mm. With a reactor power of 14 MW, the average of 18 points measured by activation of gold foils gives a flux value of $2.08 \cdot 10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Then, the flux have been measured at the end of the guides G5 and G5bis. They are respectively $1.88 \cdot 10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ and $1.22 \cdot 10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. The transmission of the guide G5 is 90% and it is 59% for the tender G5bis. Figure 6 shows the intensity ratio of both guides and the minimum wavelength transmitted by each guide: G5 transmits neutrons from 1 Å and G5bis from 1.6 Å.

The flux of the tender G3bis has been determined with the same gold foil method and its value is, for a reactor power of 14 MW, $725 \cdot 10^8 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. This value represents a transmission of 31%. The flux at the exit of G5bis is 1.7 times higher than the flux at the exit of the tender G3bis : the screen effect of internal separators has been avoided for the tender G5bis, with the use of supermirror coated guide.

The distribution intensity as a function of neutron wavelength is represented on figure 6. The characteristic wavelength of G5bis and G3bis are respectively 3 and 6.6 Å. This gain in short transmitted wavelengths is verified experimentally : on figure 6, one can see that the transmission of the bender G5bis begins at 1.6 Å while the bender G3bis transmits neutrons from 2.5 Å. The different intensities transmitted by both of them for one wavelength shows the gain made with the Ni/Ti supermirror bender G5bis compared to the S^8Ni bender G3bis. For example, the flux value at $\lambda=5.4\text{Å}$ is $2.44 \cdot 10^8 \text{ n.cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$ for G5bis and at the same wavelength only $1.39 \cdot 10^8 \text{ n.cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Å}^{-1}$ for G3bis.

The good performances of G5bis allow to dispose of one more neutron guide end position. The neutron reflectometer DÉSIR, now at the end of the G1bis guide, will be soon moved on G5bis and will then permit (due to large wavelength range and high intensity) better surfaces and interfaces investigations with a shorter aim of experiment. Therewith, the multichannel bender G3bis will be soon replaced by a bender coated with supermirrors Ni/Ti.

This example of G5bis installed in the LLB demonstrates the efficiency of 20c_c supermirror coating and the interests this kind of coating present in order to increase the number of end guides.

CONCLUSION

We have performed specular neutron reflectivity measurements from 25 Ni/Ti aperiodic bilayers supermirrors. These measurements show that the total reflection plateau extends up to an effective critical angle which is 1.9 times the critical angle of natural Ni. The guide G5bis is the first bender set up entirely with supermirrors produced by an industrial process. Our in situ flux measurements at the exit of the bender G5bis at the LLB, which is equipped with these supermirrors, proved that the wavelength range and the intensity are indeed increased compared to a classical S^8Ni bender. These evidences that end guides installations would benefit from such supermirror guides, but also that high critical angle supermirrors will allow the built neutron guides for thermal neutrons.

Further experiments are now in progress in our laboratories to improve the actual properties of our supermirrors. By achieving a finer control of the sputtering methods, one expects to decrease the roughness of the deposited layers, and thus to increase the reproducibility in their thickness. The influence of carbon concentration in Ni on the coherent scattering length density will also be studied.

REFERENCES

1. V.F. SEARS, Neutron Optics, Oxford University press, Oxford, 1989.
2. F. SAMUEL, Thin Film Neutron Optical Devices, SPIE Proc. 983, 59-74, 1988.
3. K. WERNER, T. SPRINGER, J. DUPPICH, Neutron Scattering in the 'nineties, Conf. Proc. IAEA, 393-7, Vienna, 1985. 4. H. MAIER-LEIBNITZ, T. SPRINGER, Reactor Science and Technology (J. of Nuclear Energy Parts A), 17, 217-25, 1963.
5. B. FARNOUX, B. HFNNION, J. FAGOT, Neutron Inelastic Scattering, Conf. Proc. IAEA, 2, 353-80, Vienna, 1968. 6. B. JACROT, Instrumentation for Neutron Inelastic Scattering Research, Conf. Proc. IAEA, 225-47, Vienna, 1970. 7. D. MARX, Nuclear Instr. and Meth., 94, 533-6, 1971.
8. B. ALEFELD, HJ. FABIAN, T. SPRINGER, Thin Film Neutron Optical Devices, SPIE Proc. 983, 120-128, 1988. 9. M. FRIEDMAN, H. RAUCH, Nucl. Instrum. Methods, 86, 55-9, 1970.
10. C.J. SUTHERLAND, H. WROE, New Methods and Techniques in Neutron Diffraction, Proc. Neutron Diffraction Conf., Report RCN-234, 557-70, Petten, 1975.
11. R. KAMPMANN, R. WAGNER, Multipurpose Research Reactors, Conf. proc. IAEA, 49-66, Vienna, 1988. 12. O. SCHAERPF, Physica B, 156-157, 631-46, 1989.
13. A. SHIRMER, P. HEITJANS, W. FABER, F. SAMUEL, Meas. Sci. Technol., 1, 654-56, 1990.
14. E. FERMI, Nuclear Physics, Univ. of Chicago Press, 201, 1950.
15. DJ. HUGUES, Neutron Optics, Interscience Publ., New York, 1954.
16. M. MAAZA, Thesis, University Paris VI, Available at the Laboratoire Léon Brillouin
17. D. J.B. HAYTER, H.A. MOOK, J. Appl. Cryst., 22, 35-41, 1989.
18. E. B. VIRAL, Z. JIANG, This conference.
19. F. F. SAMUEL, This conference.

RESUME

L'étude porte sur les multicouches Nickel / Titane, appelées "supermiroirs", et utilisées dans les guides de neutrons. Elles permettent, par l'augmentation de la valeur de l'angle critique apparent de réflexion totale, d'accroître la transmission des guides.

Nous avons mis au point une nouvelle technique de caractérisation des supermiroirs : la multiréflexion de neutrons. Elle permet d'obtenir rapidement une grande précision sur la mesure du plateau de réflexion totale et de son extension.

Nous avons montré que l'addition d'azote dans le nickel permet d'augmenter la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente par rapport au nickel pur, ce qui augmente le pouvoir réflecteur de ce matériau. L'addition de carbone dans le nickel diminue la taille des grains, contribuant ainsi à la diminution des rugosités d'interfaces.

Afin d'estimer la durée de vie des guides, des échantillons de une, deux, quatre et vingt couches ont été irradiés par des neutrons thermiques et rapides, sous différentes fluences. Sur plusieurs échantillons, les effets suivants ont été observés : endommagement de la couche de surface, restauration du nickel et évolution de la structure du titane. Cependant, les propriétés réfléchissantes des supermiroirs ne sont pas diminuées sous irradiation. L'interprétation proposée pour expliquer l'évolution du titane est une transformation de la phase hexagonale compacte du titane pur, vers une phase TiH de structure cubique à faces centrées de paramètre $a=4,38$ Ångstroms. Cette interprétation explique la plupart des observations expérimentales obtenues par réflectivité de neutrons, diffraction X, EXAFS, Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (modes image et diffraction).

Certains résultats de cette étude ont été utilisés pour la réalisation des deux premiers guides de neutrons en supermiroirs au Laboratoire Léon Brillouin. Les résultats des mesures de flux montrent que l'utilisation des supermiroirs permet d'obtenir un gain d'un facteur deux par rapport au même guide uniquement revêtu de nickel.

Mots clés : Nickel
Titane
Couches Minces
Réflectivité de Neutrons
Irradiation aux Neutrons
Guides de Neutrons
Supermiroirs
Caractérisation Structurale