

of diffuse intensity in short-range-ordered ZnS and CsCl-derivative structures. It is essential that these predictions be verified by experimental studies. We are actively pursuing this problem. Experimental determination of diffuse intensity in TiO by Castles, Cowley & Spargo (1971) has indicated a surface quite different from the ones discussed here. Fermi-surface effects were used to explain the particular shape, but it would be interesting to know if some other explanation based on a simple geometrical ordering principle might not be possible.

The authors are greatly indebted to Dr Brunel and Dr de Bergevin who presented the guide lines upon which this work is based.

#### References

- ALLPRESS, J. G. (1971). *J. Mater. Sci.* **6**, 313–318.  
 BELL, P. S. & LEWIS, M. H. (1971). *Phil. Mag.* **24**, 1247–1251.  
 BERGEVIN, F. DE & BRUNEL, M. (1968). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **91**, 621–626.  
 BILLINGHAM, J., BELL, P. S. & LEWIS, M. H. (1972a). *Phil. Mag.* **25**, 661–671.  
 BILLINGHAM, J., BELL, P. S. & LEWIS, M. H. (1972b). *Acta Cryst.* **A28**, 602–606.  
 BRUNEL, M., DE BERGEVIN, F. & GONDRAND, M. (1972). *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1927–1941.  
 CASTLES, J. R., COWLEY, J. M. & SPARGO, A. E. C. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 376–383.  
 COWLEY, J. M. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 527–540.  
 FROIDEVAUX, C. & ROSSIER, D. (1967). *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 1197–1209.  
 GORETZKI, H. (1967). *Phys. Stat. Sol.* **20**, K141–K143.  
 GUERIN, Y. & DE NOVION, C. H. (1971). *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **8**, 311–315.  
 HIRAGA, K. (1973). *Phil. Mag.* **27**, 1301–1312.  
 JANSEN, M. & HOPPE, R. (1973). *Z. anorg. allgem. Chem.* **397**, 279–289.  
 LANG, G. (1954). *Z. anorg. allgem. Chem.* **276**, 77–94.  
 LANG, G. (1966). *Z. anorg. allgem. Chem.* **348**, 246–256.  
 PARTHÉ, E. & GARIN, J. (1971). *Monatsh. Chem.* **102**, 1192–1208.  
 PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. 3rd ed., p. 547. Ithaca: Cornell Univ. Press.  
 SAUVAGE, M. & PARTHÉ, E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 607–616.  
 SAUVAGE, M. & PARTHÉ, E. (1973). *Extended Abstracts of IV. International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, University of Geneva*, 9–13 April 1973.  
*Structure Reports for 1957* (1964). Vol. 21, 349.  
*Strukturbericht* (1928–1932). Vol. 2, 346.  
 VENABLES, J. D., KAHN, D. & LYE, R. G. (1968). *Phil. Mag.* **18**, 177–192.  
 VENABLES, J. D. & MEYERHOFF, M. H. (1972). NBS Symposium on Novel High Temperature Materials, Gaithersburg, Md.

*Acta Cryst.* (1974). **A30**, 246

## Sur la Modulation des Franges Entourant la Raie 111 Donnée par un Empilement de Couches Minces Au–Cu–Au

PAR J. P. CHAUVINEAU ET C. PARISSET

*Institut d'Optique, Laboratoire associé du C.N.R.S., Université de Paris-Sud XI, 91405 Orsay, France*

(Reçu le 17 juillet 1973, accepté le 8 octobre 1973)

Thin-film specimens having the layered polycrystalline structure Au–Cu–Au have been prepared for study by X-ray diffraction. When there is approximately only one atomic plane of copper between two similar gold films of thicknesses  $\approx 200 \text{ \AA}$ , it is found that the upper layers of Cu and Au grow epitaxially on the first gold deposit, all their crystals having a common [111] axis nearly perpendicular to the surface plane. Photographs of the 111 line given by such specimens reveal secondary fringes, the spacing and intensity of which are shown to depend on the spacing  $\delta$  introduced by the copper layer between the two gold films. A comparison of the two fringe patterns obtained respectively before and after copper diffusion into the gold yields the value:  $\delta = (2 - 0,16 \pm 0,02)d_{111}(\text{Au})$  for a copper layer equivalent to one atomic plane grown epitaxially between two (111) gold planes. This result is compared with the theoretical value deduced from a 'hard spheres' model for the structure of the Au–Cu–Au layered system.

### Introduction

Croce, Gandais & Marraud (1961) ont montré que l'on pouvait déterminer expérimentalement l'épaisseur de films métalliques minces polycristallins à partir du système de franges qui apparaissent dans certaines conditions autour de la raie 111 du diagramme de

diffraction de rayons X obtenu par un montage en réflexion (montage de Brentano).

Rappelons que cette mesure est possible lorsque les grains constituant le film sont monocristallins en épaisseur, avec un plan (111) sensiblement parallèle à la surface du support, et que, d'autre part, leurs dimensions latérales sont suffisamment grandes devant leur

épaisseur. Ces conditions sont réalisées en particulier avec des couches minces d'or de quelques centaines d'Å d'épaisseur, déposées sur un support amorphe (verre poli) et recuites entre 150 et 200°C pendant une

heure environ. L'intensité de la tache de diffraction 111 obtenue avec ces couches est modulée suivant la direction [111] par la fonction  $(\sin \pi se / \pi se)^2$ , où  $e$  est l'épaisseur moyenne des plaquettes cristallines diffractantes et  $s$  l'abscisse du point d'observation par rapport au noeud 111. Notons que ce phénomène peut apparaître malgré la présence de déformations élastiques importantes et d'irrégularités de surface dans les films métalliques minces polycristallins (Croce & Nevot, 1974).

Le but de cet article est de montrer que l'on peut adapter cette méthode à l'étude d'un système de couches superposées pour déterminer en particulier la distance séparant deux films sensiblement identiques lorsque celle-ci est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Nous donnerons ensuite quelques résultats expérimentaux concernant un empilement Au-Cu-Au réalisé par évaporations successives sous vide, dans lequel la masse de cuivre équivaut environ à une couche monoatomique compacte.

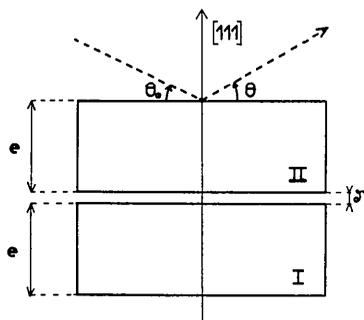


Fig. 1. Plaquettes monocristallines identiques superposées avec un décalage.

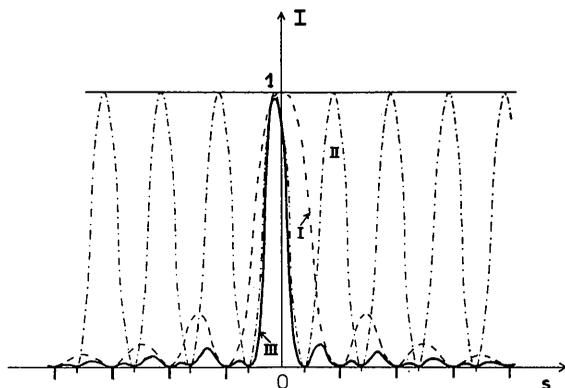


Fig. 2. Courbe III. Distribution de l'intensité diffractée suivant la direction [111] par le système de couches superposées de la Fig. 1 (les hauteurs relatives théoriques des maxima ne sont pas respectées). Les courbes I et II représentent respectivement les fonctions:  $\sin^2 \pi se / (\pi se)^2$  et  $\cos^2 \pi [se + \epsilon / d_{111}]$ .

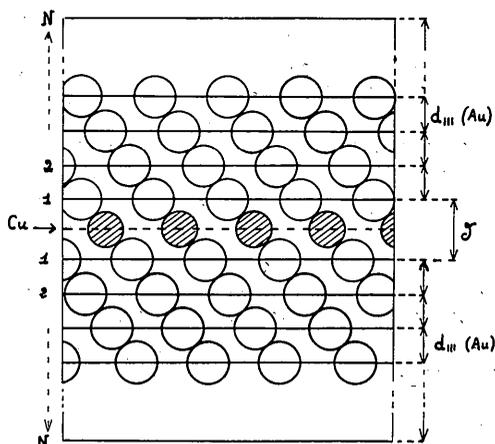


Fig. 3. Modèle de structure atomique de l'empilement Au-Cu-Au représenté dans un plan (110).

### Diffraction par deux films identiques superposés

#### 1. Résultats théoriques

Considérons (Fig. 1) le système formé par deux plaquettes monocristallines I et II identiques d'épaisseur  $e$  petite par rapport aux dimensions latérales et de même orientation cristallographique, superposées avec un décalage  $\delta \ll e$ . Les plans (111) des deux cristaux sont parallèles entre eux et de plus l'axe [111] coïncide avec la normale commune aux surfaces. Si chacune des plaquettes contient  $N$  plans réticulaires (111) supposés équidistants, l'épaisseur  $e$  équivaut à  $(N-1) d_{111}$ , et  $\delta$  représente la distance entre le plan supérieur de I et le plan inférieur de II. On posera  $\delta = n d_{111} + \epsilon$  avec  $n$  entier  $\ll N$ , et  $|\epsilon| \leq d_{111}/2$ .

Le calcul de la transformée de Fourier de la répartition électronique dans ce système montre que l'amplitude de l'onde diffractée au voisinage de la réflexion 111 varie suivant la direction [111] comme le facteur:

$$\frac{\sin \pi se}{\pi se} \cdot \cos \pi \left( se + \frac{\epsilon}{d_{111}} \right)$$

avec:

$$s = (\theta - \theta_0) \frac{\cos \theta_0}{\lambda}$$

L'intensité résultante est donc proportionnelle à l'intensité diffractée par une seule plaquette de largeur  $e$ :

$$\frac{\sin^2 \pi se}{(\pi se)^2}$$

(courbe en pointillés I, Fig. 2), multipliée par un facteur sinusoïdal de période fixe  $\Delta s = 1/e$ , mais dont la phase dépend du décalage:

$$\epsilon = (\delta - n d_{111}) \quad (\text{courbe II, Fig. 2}).$$

Si

$$\epsilon = 0, \quad (\delta_0 = n d_{111}).$$

l'intensité est alors :

$$I_0 \propto \left( \frac{\sin \pi s e}{\pi s e} \right)^2 \cdot \cos^2 \pi s e = \left( \frac{\sin 2\pi s e}{2\pi s e} \right)^2,$$

correspondant à une couche homogène d'épaisseur  $2e$ . Par rapport à cette configuration, la présence d'un décalage tel que  $\varepsilon \neq 0$  entraîne donc :

(1) un déplacement et une modulation en intensité de tous les maxima de la figure de diffraction. Ce déplacement est variable d'un maximum à l'autre, car les pics secondaires de la fonction  $(\sin \pi s e)^2 / (\pi s e)^2$  ne sont pas rigoureusement équidistants.

(2) une translation uniforme  $\Delta s = (\delta_0 - \delta_\varepsilon) = 1/e \times \varepsilon / d_{111}$  des minima de la fonction sinusoidale. Par contre, la position des minima de l'autre fonction n'est pas modifiée.

On voit néanmoins que par la mesure de ces déplacements on ne pourra déterminer le décalage entre les deux plaquettes qu'à un multiple près de la distance interréticulaire  $d_{111}$ .

## 2. Expériences

Une approche pratique du modèle théorique ci-dessus est obtenue par la superposition de deux films d'or sensiblement identiques séparés par un dépôt de cuivre très mince. On réalise cet échantillon de la façon suivante :

(a) un premier film d'or d'épaisseur  $e \simeq 200$  Å évaluée à partir de la variation de fréquence d'un quartz oscillant est préparé par évaporation sous vide sur un support de verre poli maintenu à 20°C. On provoque ensuite une recristallisation du métal par un recuit d'une heure environ entre 150 et 200°C, afin d'obtenir un dépôt d'épaisseur assez homogène, avec une texture de fibre très prononcée. Les surfaces libres des cristaux sont alors voisines d'un plan compact du type (111), et peuvent être représentées selon le modèle de Kossel par des terrasses (111) relativement parfaites séparées par des marches.

(b) sur ce premier film maintenu sous ultra-vide ( $10^{-9}$  torr) à une température comprise entre 100 et 130°C, on dépose successivement :

– du cuivre en quantité telle que le nombre d'atomes par  $\text{cm}^2$  soit voisin du nombre d'atomes d'or par  $\text{cm}^2$  dans un plan (111).

– une seconde couche d'or, de même épaisseur  $e$  que la première.

L'observation au microscope électronique de l'empilement Au-Cu-Au ainsi réalisé montre que les grains sont monocristallins en épaisseur, donc que la cohérence cristallographique est conservée malgré la présence du cuivre; par ailleurs, des études de variation de résistivité électrique indiquent que les atomes de cuivre d'une part ne diffusent pratiquement pas dans l'or, et d'autre part ne forment pas d'amas disjoints sur la couche d'or (Chauvineau & Pariset, 1973). On peut donc supposer que le cuivre forme une couche sensiblement monoatomique, épitaxiée sur les faces (111) des cristaux d'or. Ce phénomène de croissance

pseudomorphique par monocouches successives a été observé par d'autres auteurs pour plusieurs couples de métaux (Gueguen, Cahoreau & Gillet, 1973). Le rayon atomique du cuivre étant inférieur à celui de l'or de 10% environ, il est vraisemblable que la distance entre la monocouche de cuivre et les plans (111) d'or adjacents est inférieure à la distance  $d_{111}$  normale de l'or. Ceci a pour effet de décaler la couche d'or supérieure par rapport à la couche inférieure d'une quantité légèrement différente d'un multiple entier de  $d_{111}$  (Fig. 3).

## Résultats expérimentaux

Les clichés de diffraction de rayons X sont obtenus dans un montage en réflexion qui a été décrit par ailleurs (Croce *et al.*, 1961). La raie 111 du diagramme fourni par l'empilement Au-Cu-Au décrit ci-dessus est représentée sur la Fig. 4(a).

Alors que dans une couche homogène, la décroissance de l'intensité des maxima visibles autour de la tache centrale est monotone [Fig. 4(b)] on constate ici des inversions de contraste dans la variation d'amplitude de ces pics secondaires. De plus, l'examen de la courbe obtenue au microdensitomètre optique à partir de la Fig. 4(a) révèle que les distances entre minima successifs sont alternativement larges et étroites, la somme de deux intervalles consécutifs étant sensiblement constante (Fig. 6), et correspondant à l'interfrange donné par une couche unique d'épaisseur  $e = 228 \pm 3$  Å. On note donc une concordance qualitative assez bonne entre ces résultats expérimentaux et la courbe théorique déduite du modèle simple des couches superposées avec un décalage.

Si le cuivre est bien à l'origine du phénomène observé on doit s'attendre à ce que celui-ci disparaisse si on réussit à disperser les atomes de cuivre dans toute l'épaisseur de la couche, par diffusion thermique. Après un premier recuit de l'échantillon à 230°C pendant 24 h, on a constaté une atténuation de l'écart entre franges larges et étroites; un second traitement thermique à 250°C pendant 72 h a provoqué la disparition complète du phénomène et le diagramme obtenu [Fig. 4(b) et Fig. 5(b)] correspond à celui d'une couche homogène d'épaisseur  $2e = 456 \pm 5$  Å.

Nous avons également réalisé un empilement épitaxial Au-Ag-Au dans lequel la quantité d'argent était équivalente à une monocouche atomique (111). La tache de diffraction 111 observée était alors identique à celle d'une couche d'or homogène d'épaisseur  $2e$ , car la différence de taille entre les mailles de l'argent et de l'or est très faible. Par contre, l'étude de cet empilement par une méthode utilisant la réflexion spéculaire de rayons X sous incidence rasante permet dans ce cas de déceler la présence du plan atomique d'argent entre les deux couches d'or (Croce, Nevot & Pardo, 1972; Croce & Nevot, 1974).

## 4. Interprétation

La comparaison des Figs. 5(a) et 5(b) doit en principe permettre d'évaluer le terme  $\varepsilon$  du décalage total

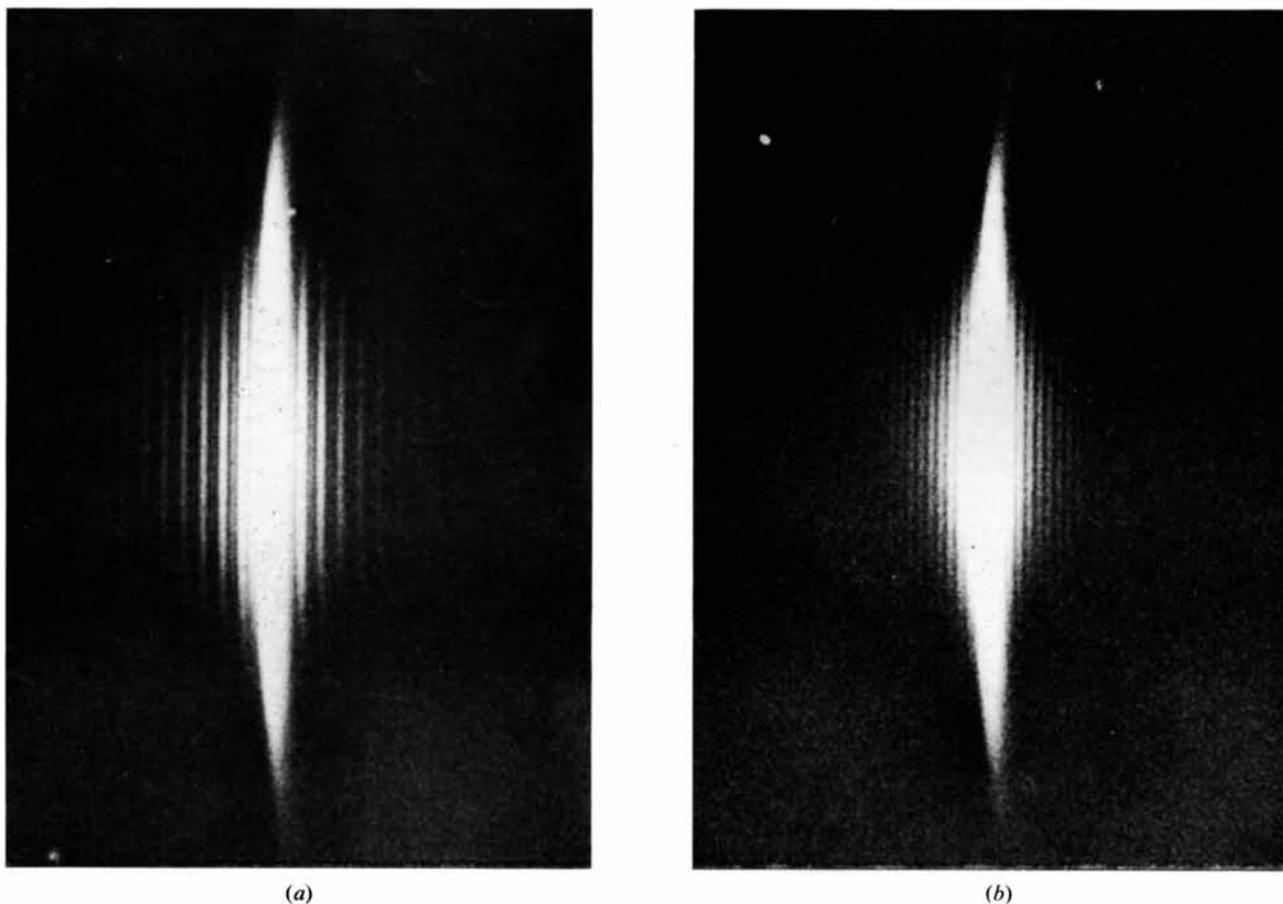
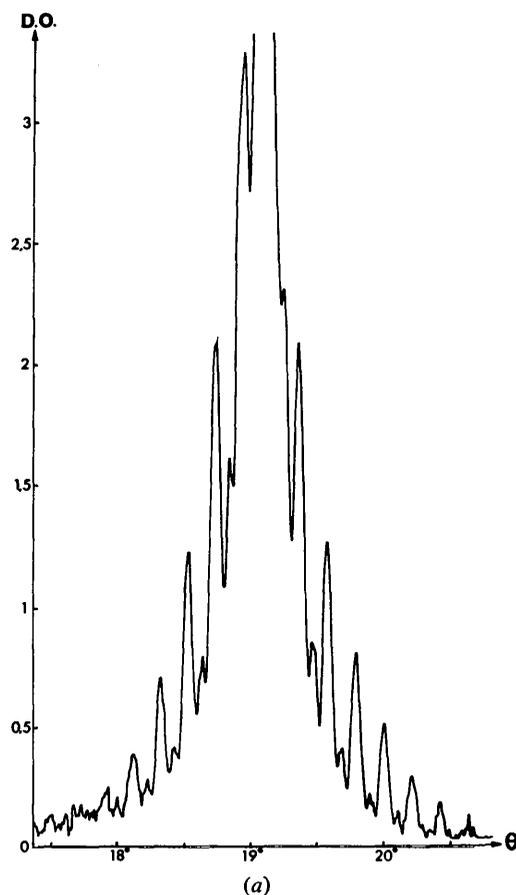


Fig.4. (a) Tache de diffraction 111 donnée par un empilement Au-Cu-Au. (b) Aspect de la tache après la diffusion du cuivre.

$\delta$  dû au cuivre dans l'échantillon avant le traitement thermique. Une méthode consiste par exemple à superposer les deux courbes et faire coïncider les minima qui ne sont pas déplacés lorsque  $\delta$  varie. On peut alors mesurer le déplacement relatif soit de tous les maxima – mais dans ce cas la loi de variation de ces déplacements en fonction de l'ordre des pics n'est pas simple, surtout pour les franges voisines du pic central – soit des minima dont la position dépend de  $\delta$  (Fig. 6). La théorie prévoit pour ces minima une translation proportionnelle à  $\varepsilon$  et environ deux fois plus grande que la valeur moyenne des déplacements des maxima; les valeurs expérimentales des déplacements relatifs des minima, compte tenu des incertitudes sur les mesures, confirment les prévisions théoriques. Il faut noter cependant que la précision sur la mesure des écarts est assez faible ( $\approx 10\%$ ) et ne permet pas dans l'état actuel de nos techniques de mettre en évidence, sauf peut-être au voisinage immédiat du pic central un éventuel déplacement des minima dû à l'élargissement de la raie 111 par la diffusion thermique ou les courbures des cristallites.

On calcule ainsi, à partir du déplacement mesuré:

$$\varepsilon = [-0,16 \pm 0,02]d_{111}(\text{Au})$$



soit

$$\varepsilon = -0,37 \pm 0,05 \text{ \AA}.$$

La détermination du décalage total  $\delta = nd_{111} + \varepsilon$  nécessite la connaissance de  $n$ ; pour calculer ce paramètre, nous pouvons faire appel à un modèle théorique de la structure atomique de la couche au niveau du plan de cuivre, qui nous donnera une valeur approchée de  $\delta$ . Nous avons choisi un modèle d'empilement épitaxial de sphères dures (Fig. 3) en prenant pour rayons respectifs du cuivre et de l'or les valeurs 1,28 et 1,44 Å; cette hypothèse est assez bien justifiée dans le cas des métaux nobles (Mott & Jones, 1958). Ce modèle donne un décalage théorique:

$$\delta_{\text{th}} = (2 - 0,17)d_{111}(\text{Au}).$$

On peut donc sans ambiguïté prendre  $n = 2$ ; soit, pour la valeur expérimentale du décalage entre les deux films d'or:

$$\delta_{\text{exp}} = [2 - 0,16 \pm 0,02]d_{111}(\text{Au}).$$

### 5. Discussion

Malgré la concordance des valeurs théorique et expérimentale de  $\delta$  constatée ci-dessus, on ne peut conclure définitivement sur la validité du modèle utilisé

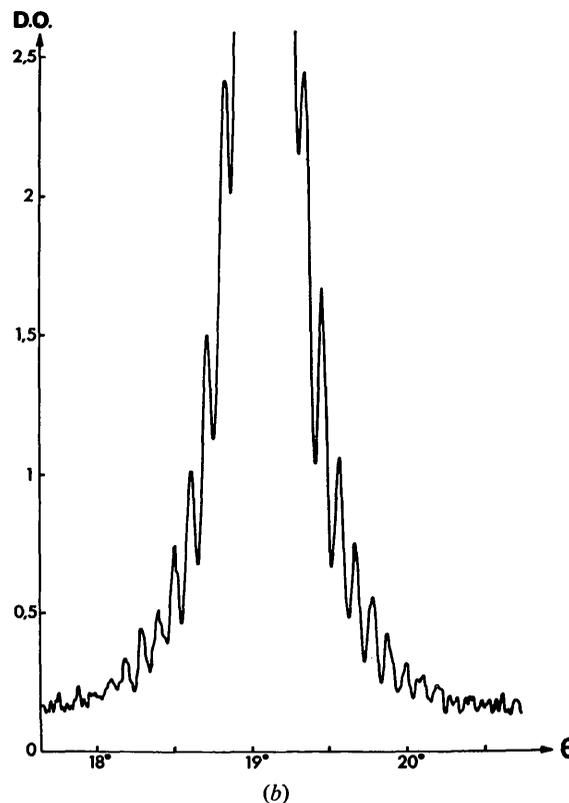


Fig. 5. (a) Distribution de l'intensité dans les franges latérales de la tache de diffraction de la Fig. 4(a). (b) Distribution de l'intensité des franges latérales d'une couche homogène [Fig. 4(b)].

pour décrire la structure de l'empilement Au-Cu-Au. On pourrait en effet s'attendre à ce que la zone déformée qui contribue au décalage ne soit pas limitée au voisinage immédiat du plan de cuivre, mais s'étende de part et d'autre sur quelques plans d'or; cette hypothèse est suggérée par les études faites sur les déformations par les zones de Guinier-Preston dans les alliages Al-Cu en particulier (Guillot, 1973). Or nous avons constaté que si le nombre de distances interréticulaires  $d_{111}$  modifiées au voisinage du cuivre reste faibles devant le nombre total de plans atomiques dans une couche d'or, le calcul de l'intensité diffractée au voisinage de la tache 111 montre que la position des maxima et minima n'est sensiblement pas modifiée par rapport au premier modèle lorsque l'on conserve la même valeur pour le décalage total  $\delta$ . Seule la hauteur des pics est légèrement affectée et il faudrait une analyse très élaborée pour mettre éventuellement ce phénomène en évidence sur la courbe expérimentale.

### Conclusion

Cette étude a porté essentiellement sur le système Au-Cu-Au. Cependant, il a été montré que de nombreux autres métaux en couches minces sur des supports amorphes donnaient des taches de diffraction 111 présentant des franges (Ehrhart & Marraud, 1964); on peut donc espérer élargir l'application du phénomène présenté ici à d'autres types d'empilements susceptibles d'être réalisés par le même procédé d'évaporation sous vide.

La sensibilité de la mesure du décalage est de l'ordre du dixième d'Å; la précision dépend surtout de la bonne qualité cristalline des échantillons. On doit noter cependant qu'en principe la méthode décrite ne nécessite pas une cohérence tridimensionnelle parfaite des grains superposés. Il suffit en effet que les plans cristallographiques qui diffractent dans la direction d'obser-

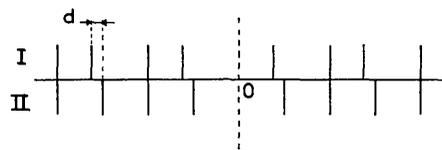


Fig. 6. Principe de la mesure du déplacement  $d$  des minima. Les traits verticaux marquent la position des minima: en I pour l'empilement Au-Cu-Au [Fig. 5(a)], et en II pour la couche homogène de même épaisseur totale [Fig. 5(b)].

vation soient du même type dans les deux cristaux, et parallèles entre eux. Ceci n'a cependant pas encore été vérifié expérimentalement dans la mesure où dans le système étudié ici la couche monoatomique de cuivre, malgré la différence de rayons atomiques importante, se dépose en épitaxie sur la surface (111) de l'or dans les conditions de fabrication que nous avons adoptées.

Nous remercions M Croce pour sa collaboration aux discussions concernant l'interprétation des résultats expérimentaux, ainsi que M le Professeur Guinier pour ses remarques et suggestions relatives à ce travail.

### Références

- CHAUVINEAU, J. P. & PARISET, C. (1973). *Le Vide-Les Couches Minces*, n° 163-165, 12-14.
- CROCE, P., GANDAIS, M. & MARRAUD, A. (1961). *Rev. Opt.* **40**, 555-562.
- CROCE, P. & NEVOT, L. (1974). En préparation.
- CROCE, P., NEVOT, L. & PARDO, B. (1972). *Nouv. Rev. Opt. Appl.* **3**, 37-50.
- EHRHART, J. & MARRAUD, A. (1964). *Rev. Opt.* **1**, 33-35.
- GUEGUEN, P., CAHOREAU, M. & GILLET, M. (1973). *Thin. Sol. Films*, **16**, 27-36.
- GUILLOT, J. P. (1973). Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Poitiers.
- MOTT, N. F. & JONES, H. (1958). *Theory of the Properties of Metals and Alloys*, pp. 173-174. New York: Dover Press.