



**HAL**  
open science

# Elaboration, caractérisation et interaction avec l'eau de couches minces d'oxyde de fer déposées sur Cu(111), MgO(001) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012)

Christian Ruby

► **To cite this version:**

Christian Ruby. Elaboration, caractérisation et interaction avec l'eau de couches minces d'oxyde de fer déposées sur Cu(111), MgO(001) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1997. Français. NNT : 1997NAN10280 . tel-01747551

**HAL Id: tel-01747551**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747551>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Université Henri Poincaré (Nancy I)**

**Laboratoire de Chimie Physique pour L'Environnement  
LCPE UMR-9992 CNRS**

**UFR:** Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy (ESSTIN)  
**ED:** PROMEMA

**THESE**

présentée

A L'UNIVERSITE DE NANCY I

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I**

**Spécialité:** "Physique et chimie des matériaux"

par

**Christian RUBY**

**Elaboration, caractérisation et interaction avec l'eau de couches minces  
d'oxyde de fer déposées sur Cu(111), MgO(001) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012).**

soutenue le 14 novembre 1997 devant la Commission d'Examen

Président : Michel Piccuch  
Rapporteurs : Bernard Carrière  
: Jean Pierre Jolivet  
Examineurs : Jean Fusy  
: Jean Jacques Ehrhardt  
: Jean Marie Génin

## AVANT PROPOS

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement de Nancy (UMR 9992 CNRS) à Villers-lès-Nancy sous la direction de Monsieur Jean-Marie Génin, professeur à l'Ecole Supérieure des Sciences et Technologies de l'Ingénieur de Nancy. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je suis également reconnaissant envers Monsieur Jean Jacques Ehrhardt, directeur du LCPE, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir veillé au bon déroulement de ce travail.

Monsieur Jean Fusy a suivi l'évolution de mon travail tout au long de ces trois années. Par ses conseils et l'intérêt scientifique qu'il a porté à ce travail, il a amplement contribué aux résultats de cette thèse, et je tiens à le remercier.

Je suis reconnaissant envers Marc Alnot pour m'avoir initié aux techniques de la sciences des surfaces et pour son aide durant la réalisation de nombreuses expériences.

Je suis reconnaissant envers Michel Picuch, professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy, de m'avoir accordé l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je remercie Jean Pierre Jolivet, professeur à l'Université Pierre et Marie Curie; ainsi que Bernard Carrière, directeur de recherche à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. J'exprime ma gratitude à Messieurs Jean Fusy, Jean Jacques Ehrhardt et Jean Marie Génin pour l'honneur qu'il me font de participer à ce jury et de juger mon travail.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du Laboratoire de Chimie Physique pour l'Environnement pour leur sympathie. Je remercie en particulier Monsieur M. Abdelmoula pour toutes les expériences de spectrométrie Mössbauer faites ensemble, Monsieur G. Antoine pour son aide et ses compétences techniques, Monsieur P. Kissienne pour son aide en informatique, Monsieur J. Lambert pour toutes les expériences XPS réalisées ensemble, Monsieur B. Humbert pour les expériences de spectroscopie Raman, Monsieur J. Menaucourt pour les expériences A.F.M., Monsieur B. Bigeard pour ses compétences dans le domaine de l'ultravide; Monsieur D. Mulot pour ses travaux à l'atelier mécanique, Monsieur P. Refait pour ses compétences scientifiques, Monsieur P. Bacher pour son aide en cristallographie, Mademoiselle S. Vouriot pour son travail de D.E.A. et Mesdames C. Charbaut et M.R. Tempère pour leurs gentillesse.

## RESUME

Dans ce travail, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer plusieurs types de surface modèle d'oxyde de fer. La caractérisation in situ des films minces est réalisée à l'aide des techniques RHEED, LEED, AES et XPS. La spectroscopie Raman a également permis d'analyser plusieurs échantillons remis à l'air. Les substrats utilisés sont Cu(111), MgO(001), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012) et une lame de fer pur polycristalline.

A 300 K, l'oxydation sous basse pression d'oxygène du fer déposé sur Cu(111) conduit à un oxyde de fer d'épaisseur maximale de l'ordre de 10 Å. Sur MgO(001), des surfaces de wüstite Fe<sub>(1-x)</sub>O(001) et de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) ont été élaborées en évaporant du fer sous pression partielle d'oxygène. Les surfaces de wüstite sont néanmoins très instables et se transforment entièrement en magnétite suite à une exposition de 1000 L d'oxygène.

Sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012), une image de diffraction RHEED correspond à l'épitaxie souhaitée de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012). Les résultats ne sont cependant pas reproductibles et par XPS, on identifie une phase de type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

L'étude de l'oxydation d'une lame de fer polycristalline nous a montré que pour obtenir une surface de composition Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est nécessaire d'effectuer l'oxydation à 600 K sous pression atmosphérique d'oxygène. Ce traitement peut être appliqué à l'interface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO et on observe une transformation de phase de surface de type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Enfin, l'interaction avec H<sub>2</sub>O des surfaces de magnétite obtenues a été étudiée par XPS. L'interaction avec la vapeur d'eau est faible et on observe peu d'évolution sur le spectre O1s. Lorsque les surfaces sont immergées dans l'eau distillée, la forme du spectre O1s évolue sensiblement. On attribue cette évolution à l'adsorption d'environ 3 MC d'espèces hydroxyles et d'eau moléculaire.

**MOTS CLES:** Epitaxie / Couches minces / RHEED / Oxyde de fer / Surface / XPS / AES / Adsorption / H<sub>2</sub>O.

A Pascale et à ma famille.

## Liste des chapitres

A) Introduction	1
B) Structure des oxydes de fer	7
C) Techniques expérimentales	17
D) Oxydation de couches minces de fer déposées sur Cu(111)	55
E) Couches minces d'oxyde de fer déposées sur MgO(001)	93
F) Couches minces d'oxyde de fer déposées sur $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1012)$	139
G) Préparation de surface de stoechiométrie $\text{Fe}_2\text{O}_3$	169
H) Interaction des surfaces de magnétite avec $\text{H}_2\text{O}$ : premières observations par XPS	195
Annexe	221
Conclusion - perspectives du travail de thèse	225

---

## Table des matières détaillée

<b>A) Introduction</b>	<b>1</b>
<b>B) Structure des oxydes de fer</b>	<b>7</b>
<b>I L'hématite <math>\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>8</b>
<b>II La magnétite <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math></b>	<b>10</b>
<b>III La wüstite <math>\text{Fe}_{1-x}\text{O}</math></b>	<b>10</b>
<b>C) Techniques expérimentales</b>	<b>17</b>
<b>I Montages expérimentaux</b>	<b>18</b>
I-1 La chambre RHEED	18
I-2 La chambre Auger	20
I-3 La chambre XPS	24
I-4 Points communs aux trois chambres	27
<b>II Descriptions des techniques utilisées</b>	<b>29</b>
II-1 La diffraction RHEED	29
a) Caractéristiques du faisceau incident	29
b) Images de diffraction d'une surface plane	30
c) Images de diffraction d'une surface rugueuse	34
II-2 La diffraction LEED	38
II-3 La spectroscopie Auger	40
a) Energie d'un électron Auger	40
b) Intensité d'une transition Auger-Mesure quantitative	41
c) Spectre Auger $M_{2,3}VV$	43
II-4 La spectroscopie XPS	45
a) Energie d'un photoélectron	45
b) Le déplacement chimique	46
c) Couplage spin-orbite	47
d) Effets de l'état final	47
II-5 Les autres techniques utilisées	48
a) La spectroscopie de diffusion Raman	48
b) La microscopie à force atomique (AFM)	49
c) La spectroscopie Mössbauer	49



<b>D) Oxydation de couches minces de fer déposées sur Cu(111)</b>	<b>55</b>
<b>I Croissance du fer sur Cu(111)</b>	<b>56</b>
I-1 Résultats expérimentaux	56
a) Observations en RHEED	56
b) Evolution des signaux Auger	61
I-2 Discussion	63
a) Structure et mode de croissance du fer	63
b) Interprétation de la disposition des modulations RHEED	67
c) comparaison avec les résultats bibliographiques	70
<b>II Oxydation du fer pur à 300 K</b>	<b>70</b>
II-1 Résultats expérimentaux	70
a) Observations en RHEED	70
b) Observations en LEED	72
c) Résultats Auger	73
<i>c-1) Estimation des épaisseurs de dépôt</i>	73
<i>c-2) Evolution de l'intensité des signaux Auger hautes énergies</i>	74
<i>c-3) Evolution des signaux Auger basse énergies</i>	74
<i>c-4) Bombardement ionique des dépôts</i>	77
II-2 Discussion	79
a) Structure de l'oxyde formé	79
b) Stoechiométrie des oxydes formés	80
<i>b-1) Cas des dépôts d'épaisseur inférieure à 2,5 MC</i>	80
<i>b-2) Cas des dépôts d'épaisseur supérieure à 2,5 MC</i>	80
<i>b-3) Comparaison avec la bibliographie</i>	81
c) Epaisseur des oxydes formés	81
<i>c-1) Première évaluation Auger</i>	81
<i>c-2) Deuxième évaluation Auger</i>	83
<i>c-3) Evaluation par le bombardement ionique</i>	83
<i>c-4) Conclusion et comparaison avec la bibliographie</i>	85
d) Evolution du signal Auger du fer pendant le bombardement ionique	85
<b>III Conclusion</b>	<b>88</b>
<b>E) Couches minces d'oxyde de fer déposées sur MgO(001)</b>	<b>93</b>
<b>I Propriétés du support MgO(001)</b>	<b>94</b>
I-1 Adéquation du support avec les dépôts envisagés	94
a) Cas des oxydes de fer	94
b) Cas du fer métallique	95

I-2 Propriétés structurales	95
a) Résultats expérimentaux	95
- Observations en RHEED	95
- Observations en LEED	96
b) Interprétation des résultats	97
I-3 Résumé	100
<b>II Evaporation de fer sous pression partielle d'oxygène</b>	<b>100</b>
II-0 Conditions expérimentales	100
II-1 Influence de la pression d'oxygène imposée	100
a) Résultats expérimentaux	100
- <i>Spectrométrie Auger</i>	100
- <i>RHEED</i>	101
- <i>LEED</i>	104
b) Interprétation et discussion	106
<i>b-1) Structures des dépôts à <math>P \geq 4.10^{-8}</math> mbar</i>	106
<i>b-2) Structures des dépôts à <math>P = 1,5.10^{-8}</math> mbar</i>	110
<i>b-3) Résultats Auger</i>	110
II-2 Stabilité des surfaces d'oxydes de fer	111
a) Résultats expérimentaux	111
a-1) Evolution observée en présence d'oxygène	111
a-2) Stabilité en température de l'interface $Fe_3O_4 / MgO$	115
b) Interprétation-discussion	116
II-3 Résumé	117
<b>III Etude de l'oxydation d'un dépôt de fer pur</b>	<b>117</b>
III-1 Croissance du fer pur sur $MgO(001)$	117
a) Résultats RHEED	117
b) Interprétation des résultats RHEED	119
III-2 Oxydation du dépôt de fer pur	121
a) Résultats expérimentaux	121
- Auger	121
- RHEED	123
- LEED	123
b) Interprétation-discussion	123
- oxydation à 600 K	123
- oxydation à 300 K	126
III-3 Résumé	126

<b>IV Caractérisation par XPS, Raman et AFM</b>	<b>127</b>
IV-1 Analyse XPS	127
IV-2 Analyse Raman	129
IV-3 Analyse AFM	130
<b>V Conclusion</b>	<b>133</b>
<b>F) Couches minces d'oxyde de fer déposées sur <math>\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1012)</math></b>	<b>139</b>
<b>I Propriétés du substrat <math>\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1012)</math></b>	<b>140</b>
I-1 Structure des plans (-1012) dans $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1012)$	140
I-2 Diffractions RHEED et LEED du substrat	144
<b>II Evaporation de fer sous pression partielle d'oxygène</b>	<b>144</b>
II-0 Conditions expérimentales	144
II-1 Résultats expérimentaux	146
a) Diffraction RHEED	146
b) Résultats XPS	148
b-1) Influence de la pression d'oxygène pendant l'évaporation	148
b-2) Evolution des signaux O1s et Fe2p	150
c) Résultats Auger	154
II-2 Interprétation des résultats	156
a) Structure des dépôts	156
b) Influence de la pression d'oxygène sur la stoechiométrie des dépôts	158
b-1) Analyse des résultats XPS	158
b-2) Analyse des résultats Auger	160
c) Bilan des résultats et comparaison avec la bibliographie	160
<b>III Conclusion</b>	<b>164</b>
<b>G) Préparation de surface de stoechiométrie <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	<b>169</b>
<b>I Oxydation d'une lame de fer polycristalline- Etude XPS</b>	<b>170</b>
I-0 Conditions expérimentales	170
I-1 Résultats expérimentaux	171
a) Préparation d'une surface de fer métallique	171
b) Oxydation du fer	172

I-2 Composition chimique des oxydes formés	175
a) Exploitation des spectres Fe2p et Fe3p	175
b) Exploitation des rapports R2p et R3p	176
I-3 Résumé	179
<b>II Cas des dépôts de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO(001)</b>	<b>179</b>
II-1 Résultats expérimentaux	179
a) Observations visuelles	161
b) XPS	180
- échantillon d'épaisseur 50 Å	180
- échantillon d'épaisseur 250 Å	180
c) Raman	183
II-2 Discussion	184
a) Echantillon d'épaisseur 50 Å	184
b) Echantillon d'épaisseur 250 Å	185
c) Ajustement des spectres Fe3p	186
<b>III Conclusion</b>	<b>189</b>
<b>H) Interaction des surfaces de magnétite avec H<sub>2</sub>O: premières observations par XPS</b>	<b>195</b>
<b>I Conditions expérimentales</b>	<b>196</b>
<b>II Interaction avec la vapeur d'eau</b>	<b>198</b>
I-1 Résultats expérimentaux	198
a) Désorption thermique	198
b) XPS	199
b-1) Spectres O1s de référence	199
b-2) Exposition à la vapeur d'eau	200
II-2 Discussion	202
a) Désorption thermique	202
b) XPS	203
c) Comparaison avec la littérature	204
<b>III Interaction avec l'air et l'eau distillée</b>	<b>204</b>
III-1 Résultats expérimentaux XPS	204
a) Interaction avec l'air	204
b) Interaction avec l'eau	207
III-2 Discussion	210

a) Positions en énergies des espèces adsorbées	210
b) Interaction avec l'air	210
c) Interaction avec l'eau distillée et comparaison des quantités adsorbées	211
<b>IV Conclusion</b>	<b>216</b>
<b>Annexe</b>	<b>221</b>
<b>Conclusion - perspectives du travail de thèse</b>	<b>225</b>
<b>I Conclusion</b>	<b>225</b>
<b>II Perspectives</b>	<b>227</b>

---

## Abbreviations/Notations

**AES:** Auger Electron Spectroscopy.

**AFM:** Atomic Force Microscopy

**cc:** cubique centré.

**cfc:** cubique à faces centrées.

**CEMS:** Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy.

**CMA:** Cylindrical Mirror Analyser.

**CHA:** Concentric Hemispherical Analyser

**Cps/s:** Coups par seconde.

**EELS:** Electron Energy Loss Spectroscopy.

**L:** Langmuir (unité d'exposition égale à  $10^{-6}$  Torr pendant une seconde).

**LEED:** Low Energy Electron Diffraction.

**MC:** Monocouche(s).

**P<sub>O<sub>2</sub></sub>:** Pression d'oxygène.

**RHEED:** Reflection High Energy Electron Diffraction.

**T:** Température.

**UPS:** Ultra violet Photoelectron Spectroscopy.

**XPS:** X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

**[23-27]:** de la référence [23] à la référence [27].

**[23,27]:** références [23] et [27].

**[110]:** direction [110]

**<110>:** directions équivalentes de type [110].

**[110]\*:** direction [110] dans le réseau réciproque.

**(110):** plan (110)

**(110)\*:** plan (110) dans le réseau réciproque



**A**

**INTRODUCTION**

## A: Introduction

Les oxydes de fer sont présents dans tous les compartiments de notre écosystème, en particulier dans l'écorce terrestre, les sols et les milieux aquatiques. Ainsi l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  est présente dans les roches et les sols (par exemple les sols rouges tropicaux [1]). La magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ainsi que d'autres composés de type titanomagnétite  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$  sont situés essentiellement dans les roches magmatiques [2]. Les oxyhydroxydes, et en particulier la goéthite  $\alpha\text{FeOOH}$ , sont des phases répandues dans les milieux humides, tels que les sols, les sédiments ou sous forme de particules en suspension dans les milieux aqueux [3].

Dans ces divers milieux, les minéraux sont en perpétuelles interactions avec leurs environnements. Plusieurs types de processus physico-chimique peuvent alors avoir lieu. Ceux-ci sont soit à l'origine de la formation des minéraux (nucléation, croissance, précipitation...), soit provoquent la transformation de ceux-ci (réaction d'oxydo-réduction, dissolution, adsorption...). Pour l'ensemble de ces processus, les propriétés physico-chimiques de l'extrême surface du minéral jouent un rôle primordial. Ces propriétés de surface sont la composition chimique, la structure cristalline et la microtopographie (rugosités, marches atomiques, terrasses...). Ainsi, il est nécessaire de caractériser expérimentalement ces propriétés et de mieux connaître leurs influences respectives sur les mécanismes d'interaction des surfaces minérales avec leur environnement. A l'heure actuelle l'influence de tels paramètres a essentiellement été mis en évidence lors des études concernant l'interaction gaz-solide. Par exemple d'un point de vue structural, Somorjai et coll. [4] ont démontré que la présence de marches sur une surface de platine Pt(111) pouvait favoriser la dissociation du monoxyde de carbone CO. D'un point de vue chimique J.K. Sass et coll. ont montré que la présence d'adsorbat électronégatif tel que l'oxygène [5] ou le brome [6] pouvait favoriser la dissociation de vapeur d'eau sur une surface de cuivre Cu(110). Aussi comme le précise M.F. Hochella [7], il existe un réel besoin d'étendre ce type d'investigation aux surfaces minérales.

Dans ce cadre général, une des solutions consiste à synthétiser les surfaces les plus "simples" possibles, c'est à dire ayant une composition chimique unique, un minimum d'impuretés et une structure cristalline qui soient bien définies. Ces surfaces peuvent ensuite servir de modèle pour étudier leurs interactions dans des conditions proches des milieux naturels. Suite à certains travaux antérieurs dans notre laboratoire [8,9], il a été démontré qu'il était possible de réaliser l'épitaxie de films minces de platine par évaporation sous ultravide sur des monocristaux orientés. Dans certains cas le film déposé s'épitaxie sur le substrat, ce qui confère au dépôt des caractéristiques structurales bien définies. Nous avons donc décidé d'élargir l'utilisation de ces techniques à l'élaboration de couches minces d'oxyde de fer. Un des



avantages d'une telle approche est la possibilité de suivre l'évolution des caractéristiques du dépôt in-situ (en particulier en temps réel par RHEED) au cours de sa croissance. De plus, il est possible d'agir sur un nombre important de paramètres expérimentaux (nature et température du substrat, nature et quantités des gaz réactifs, recuit...) et on peut donc ainsi espérer obtenir plusieurs types de surface suivant la procédure expérimentale utilisée.

Si on examine la littérature concernant l'élaboration et la caractérisation de films minces d'oxyde, on constate que ce sujet est encore très récent et la plupart des articles sont parus après 1990 (voir par exemple les rappels bibliographiques présentés en 1995 par R.J. Lad [10]). En ce qui concerne les oxydes de fer, c'est essentiellement la volonté de mieux connaître les propriétés magnétiques des couches minces d'oxyde de fer qui est à l'origine d'un certain nombre de travaux effectués. On distingue d'une part les travaux de Fujii et coll. [11-14] qui ont montré que des substrats tels que MgO(001) et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pouvaient être de bons candidats pour la croissance de films de magnétite et d'hématite. Ceci explique les études menées aux chapitres **E** et **F** de cette thèse. D'autre part, une autre série de travaux a été réalisée sur Pt(111) par Somorjai et coll. [15-17]. Dans ce cas la structure de type spinelle de la magnétite formée est caractérisée de manière très fine par LEED (spectres d'intensités des taches de diffraction). Au sein de notre laboratoire, ce travail représente une première tentative dans l'élaboration et la caractérisation de couches minces d'oxyde de fer. Les objectifs que nous nous étions fixés étaient les suivants:

- réussir à élaborer des films d'oxyde de fer qui soient si possible en épitaxie sur les monocristaux utilisés.
- réussir à caractériser ces surfaces à l'aide du maximum de techniques disponibles dans notre laboratoire. Du point de vue structural, nous utiliserons principalement les techniques RHEED et LEED, et du point de vue chimique les techniques AES et XPS.
- à partir de ces caractérisations, il s'agira de démontrer qu'il est possible de faire varier la composition et la structure des oxydes formés en changeant certains paramètres expérimentaux.
- utiliser les surfaces obtenues pour étudier leurs interactions avec une molécule simple telle que H<sub>2</sub>O.

Ainsi, avant de répondre à ces objectifs à partir de nos résultats expérimentaux (Chapitres **D,E,F,G,H**), nous présenterons préalablement la structure des oxydes de fer (Chapitre **B**) et les techniques expérimentales utilisées (Chapitre **C**).

## Références bibliographiques de l'introduction

- [1] J.L. Rajot , Dissolution des oxydes de fer (hématite et goethite) d'un sol ferrallitique des Llanos de Colombie par des bactéries ferri-réductrices- Implication sur le jaunissement des matériaux pédologiques rouges. Thèse Doct. (1992) Université de Nancy I.
- [2] R.M. Cornell and U. Schwertman, The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses, VCH publishers Inc. (1996), p. 376.
- [3] J. Buffle and H.P. Van Leeuwen Environmental Particles Volume 1, Environmental Analytical and Physical Chemistry Series, Lewis Publishers,(1992) p.315.
- [4] Y. Iwasawa, R. Mason, M. Textor and G.A. Somorjai, Chem. Phys. Letters, 44 (1976) 468-470.
- [5] K. Bange, D.E. Grider, T.E. Madey and J.K. Sass, Surf. Sci. 137 (1984) 38.
- [6] J.K. Sass, K. Bange, R. Döhl, E. Piltz and R. Unwin, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 88 (1984) 354.
- [7] M.F. Hochella, Jr and Art F. White, Editors, Mineralogical Society of America, Reviews in mineralogy, Mineral-water interface geochemistry, Series Editor Paul H. Ribbe ,Vol. 23 (1990) p116.
- [8] J. Bernard, J.J. Ehrhardt, H. Azzouzi and M. Alnot, Surf. Sci. 93 (1989) 740.
- [9] J. Fussy, J. Menaucourt, M. Alnot, C. Huguet and J.J. Ehrhardt, Appl. Surf. Sci. 93 (1996) 211.
- [10] R.J. Lad, Surface Review and Letters, Vol. 2, N° 1 (1995) 109-126.
- [11] T. Fujii, M. Takano, R. Kakano, Y. Bando and Y. Isozumi, Journal of Appl. Phys. 66 (7) (1989) 3168.
- [12] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y. Bando and Y. Isosumi, Journal of Crystal Growth 99 (1990) 606.
- [13] T. Fujii, M. Takano, R. Kakano, Y. Isozumi and Y. Bando, Journal of Magn. and Magn. Materials 135 (1994) 231-236.
- [14] T. Fujii, D. Alders, F.C. Voogt, T. Hibma, B.T. Thole and G.A. Sawatzky, Surf. Sci. 366 (1996) 579- 586.
- [15] G.H. Vurens, M. Salmeron and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 201 (1988) 129-144.
- [16] W. Weiss and G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. A 11(4) (1993) 2138-2144.
- [17] W. Weiss, A. Barbieri, Van Hove and G.A. Somorjai, Phys. Rev. Letters 71,12 (1993) 1848.



# B

## Structure des oxydes de fer



## **B: Structure des oxydes de fer**

Ce chapitre est destiné à donner une représentation de la structure des différents oxydes rencontrés dans la suite de ce travail. Pour l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nous donnerons une représentation cotée en projection. Aussi surprenant que cela puisse paraître, il est difficile de trouver ce type de représentation dans la littérature, où l'on trouve souvent des images en trois dimensions des structures. Lorsque la structure est assez compliquée (par exemple pour la magnétite), il est très difficile à partir de ce type de représentation de donner la position exacte des atomes dans la maille considérée. La projection cotée de la structure est un outil indispensable pour l'interprétation des résultats RHEED ou LEED. En effet, elle permet de trouver la disposition des atomes dans les différents plans (h,k,l) de la structure.

Une partie importante des données d'ordre structurale présentées ci-dessous a été obtenue à partir du travail de Cornell et Schwertman [1], dans lequel on trouve plusieurs types de représentation de la structure des oxydes de fer. Pour  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  [2-4] et pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [2,5], d'autres ouvrages ou publications donnent des renseignements complémentaires intéressants .

## I L'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$

La maille primitive de l'hématite est rhomboédrique et contient deux motifs  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par maille. Ces paramètres sont  $\mathbf{a}_r = 5,427 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55,3^\circ$ . En général la structure de l'hématite est décrite dans une maille hexagonale triple (6 motifs par maille) de paramètres  $\mathbf{a} = 5,034 \text{ \AA}$  et  $\mathbf{c} = 13,752 \text{ \AA}$  plus facile d'utilisation. Comme le précise Laue et coll. [6], il existe deux types d'orientation notée "obverse" et "reverse" de la maille rhomboédrique dans la maille hexagonale. Nous avons choisi de nous placer dans l'orientation habituelle de type "obverse" défini par les relations suivantes:

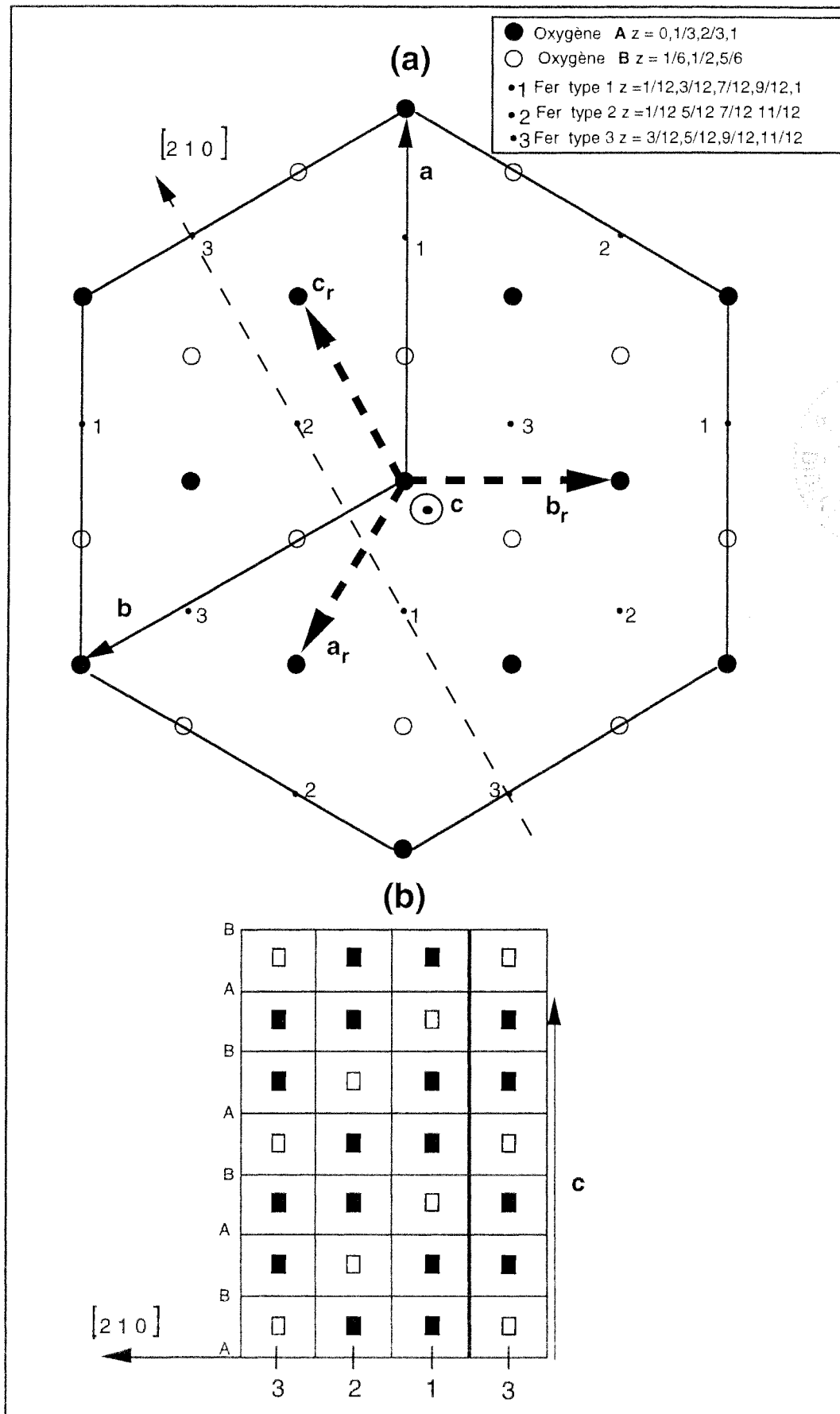
$$\begin{aligned} * \quad \vec{a} &= -\vec{a}_r + \vec{c}_r \\ * \quad \vec{b} &= \vec{a}_r - \vec{b}_r \\ * \quad \vec{c} &= \vec{a}_r + \vec{b}_r + \vec{c}_r \end{aligned}$$

(+ permutations circulaires sur  $(\vec{a}_r, \vec{b}_r, \vec{c}_r)$  avec  $(\vec{a}_r, \vec{b}_r, \vec{c}_r)$  et  $(\vec{a}, \vec{b})$  en orientation directe)

On peut aisément retrouver ces relations sur la figure B-1 en sachant que les vecteurs  $(\vec{a}_r, \vec{b}_r, \vec{c}_r)$  ne sont pas dans le plan de la figure. La projection de ces vecteurs sur l'axe  $\vec{c}$  est de  $z = 1/3$ .

La nature et la position des atomes dans la maille hexagonale est également donnée sur la figure B-1. Les atomes d'oxygène s'empilent selon un mode d'empilement hexagonal quasi-compact de type A,B,A,B,... . En effet, les atomes d'oxygène peuvent être décrits à l'aide d'une maille hexagonale de paramètre  $\mathbf{a}' = \mathbf{a}/\sqrt{3}$  et  $\mathbf{c}' = \mathbf{c}/3$  tournée de  $30^\circ$  par rapport à la maille  $(\vec{a}, \vec{b})$  ( $\mathbf{c}'/\mathbf{a}' = 1,58 \approx 1,63 = (8/3)^{1/2}$  valeur d'une maille hexagonale compacte idéale).

Dans cet empilement, il existe entre les plans A et B un ensemble de sites octaédriques (autant que d'atomes d'oxygène) et de sites tétraédriques ( 2 fois le nombre d'atomes d'oxygène). Dans la structure  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ce sont uniquement les sites octaédriques qui sont occupés. Pour obtenir la stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , il faut donc que 2/3 des sites octaédriques soit occupé. Comme le montre la figure B-1-b, on constate qu'en partant de la première intercouche d'atome de fer situé en  $z = 1/12$ , il existe trois séquences d'empilement, notés 1,2 et 3, selon la direction  $\vec{c}$ . Ces trois séquences respectent bien la proportion 2/3-1/3 pour les atomes de fer et les lacunes de fer respectivement.



**Figure B-1:** Représentations de la structure cristallographique de l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ : (a) perpendiculairement au vecteur  $c$ , (b) parallèlement au vecteur  $c$ . La figure (b) est un plan de type  $(-1\ 2\ -1\ 0)$  dont la trace est représentée par un trait pointillé sur la figure (a).



## II La magnétite $\text{Fe}_3\text{O}_4$

La magnétite cristallise selon un réseau cubique à faces centrées de paramètre  $a = 8,39 \text{ \AA}$  (figure B-2). Cette maille contient 32 atomes d'oxygène qui constituent un empilement cfc de type A,B,C,A,B,C... selon la direction [111]. A ces 32 atomes d'oxygène correspondent 32 sites octaédriques et 64 sites tétraédriques.

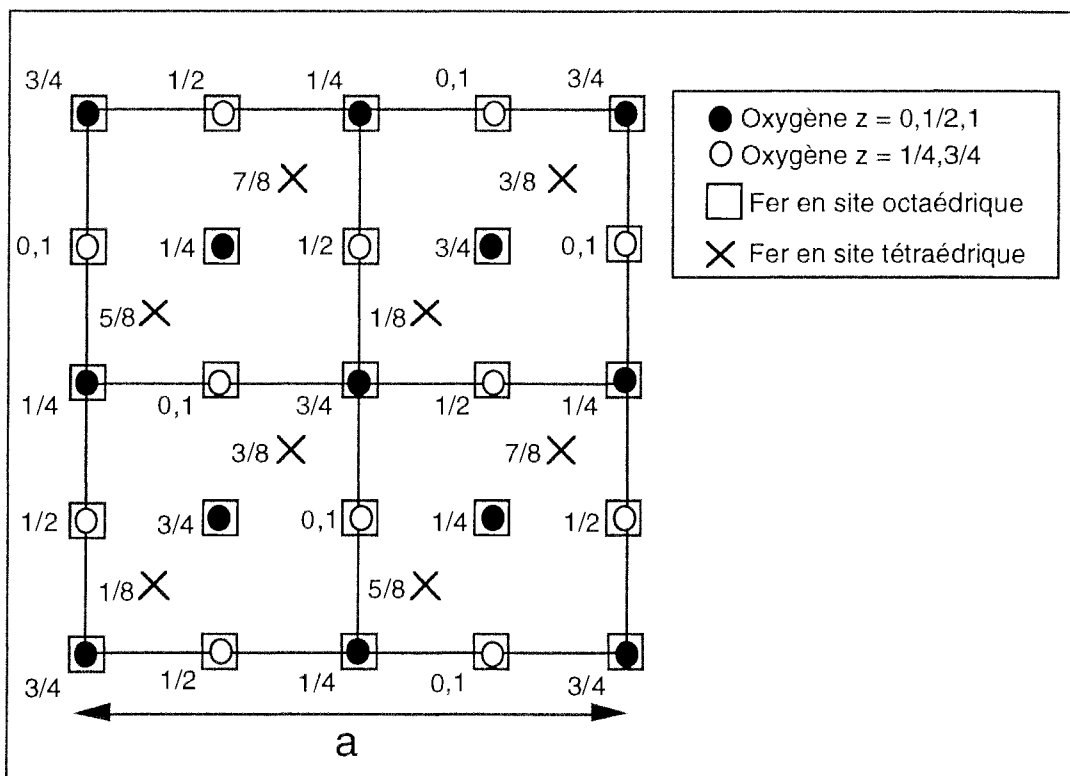
La structure de la magnétite est de type spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) que l'on peut encore écrire sous la forme générale  $\text{XY}_2\text{O}_4$ , où X représente l'espèce de degré d'oxydation +2 et Y l'espèce de degré d'oxydation +3. Dans la maille à 32 atomes d'oxygène, il s'agit donc de répartir 8 atomes de type X et 16 atomes de type Y sur l'ensemble des sites tétraédriques et octaédriques. Dans la structure spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  les 8 espèces X ( $\text{Mg}^{2+}$ ) sont situées sur des sites tétraédriques et les 16 espèces Y ( $\text{Al}^{3+}$ ) sont placées sur des sites octaédriques. La structure de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est qualifiée de spinelle inverse car les 8 espèces X ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sont situées sur des sites octaédriques. La moitié des espèces Y ( $8 \text{ Fe}^{3+}$ ) est située sur des sites octaédriques et l'autre moitié ( $8 \text{ Fe}^{3+}$ ) est placée sur des sites tétraédriques. La disposition exacte des atomes dans la maille est donnée sur la figure B-2.

La magnétite est souvent non stoechiométrique et peut alors s'écrire sous la forme  $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ . Dans cette magnétite une partie du fer ferreux s'est oxydée en fer ferrique. Cette transformation est accompagnée par un surplus de charge électrique compensé par l'introduction de lacunes de fer caractérisées par la quantité  $x$  ( $0 \leq x \leq 1/3$  [7]). Dans le cas extrême où  $x = 1/3$ , on obtient la maghémite  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La structure exacte de la maghémite est encore sujet à débat et semble avoir plusieurs variantes (ordonnancement ou distribution aléatoire des lacunes de fer) selon le mode de préparation (voir Cornell et Schwertmann [1]).

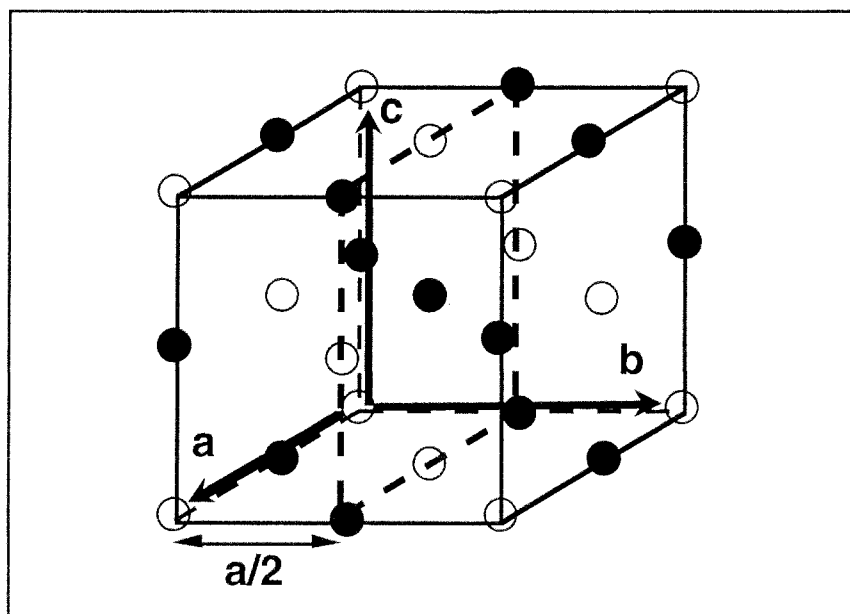
## III La wüstite $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$

Dans la formule  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ,  $x$  peut varier entre  $x = 0,05$  et  $x = 0,17$ . La phase  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  est toujours sous stoechiométrique par rapport à la composition  $\text{FeO}$ , où le fer serait uniquement sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$ . En fait dans la wüstite, une partie minoritaire du fer ferreux s'oxyde pour former du fer ferrique. Comme pour la magnétite non stoechiométrique, cette transformation est compensée par la création de lacunes de fer caractérisées par le paramètre  $x$ .

Une représentation en 3 dimensions de la structure idéale de  $\text{FeO}$  est donnée sur la figure B-3. Dans cette structure de type NaCl, les atomes d'oxygène et de fer sont situés sur deux réseaux cfc décalés entre eux de  $a/2$ . Le paramètre  $a$  varie entre  $a = 4,28 \text{ \AA}$  et  $a = 4,31 \text{ \AA}$  suivant la concentration en lacunes.



**Figure B-2:** Représentation de la structure cristallographique de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ : plans (001).



**Figure B-3:** Représentation de la structure cristallographique de la wüstite "FeO": le réseau cfc des atomes de fer (ronds noirs) est décalé de  $a/2$  par rapport à celui des atomes d'oxygène (ronds blancs).



## Bibliographie du chapitre B

- [1] R.M. Cornell and U. Schwertman, The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses VCH publishers Inc. (1996).
- [2] A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Third Edition, Oxford at the Clarendon Press (1962), p.127, p.487.
- [3] T. Hsu and Y. Kim, Surf. Sci. 258 (1991) 119-130.
- [4] E. Gillet, C. Legressus et M. Gillet, Journal de Chimie Physique 84 N°2 (1987) 167-174.
- [5] W. Weiss, A. Barbieri, M. A. Van Hove and G.A. Somorjai, Phys. Rev. Letters Vol 71 N°12 (1993) 1848-1851.
- [6] International Tables for Crystallography, edited by Theo Hahn, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland (1989).
- [7] F.C. Voogt, T. Hibma, G.L. Zhang, M. Hoefman, L. Niesen, Surf. Sci. 331-333 (1995) 1508-1514.



# C

## Techniques expérimentales



## C: Techniques expérimentales

L'élaboration et la caractérisation in-situ des couches minces d'oxyde de fer ont été effectuées dans trois chambres ultravide différentes. Aussi, pour pouvoir faire référence à l'une ou l'autre de ces chambres, nous avons décidé de les nommer de la façon suivante:

- chambre RHEED
- chambre Auger
- chambre XPS

Ces dénominations correspondent aux techniques les plus employées dans chaque chambre.

Pour obtenir les conditions ultravide, c'est à dire une pression résiduelle de l'ordre de quelques  $10^{-9}$  mbar, il est nécessaire d'effectuer un étuvage des enceintes à  $250^{\circ}\text{C}$ . Ces conditions de vide permettent d'éviter une contamination trop rapide des surfaces. En particulier, le substrat peut ainsi être préparé de façon à présenter le minimum d'impuretés avant chaque dépôt. De plus comme nous le verrons par la suite, ces conditions de vide permettent également de doser des pressions isotropes de gaz très faibles dans l'enceinte (par exemple de l'oxygène dans la gamme  $10^{-8}$  mbar au chap. E ).

Dans les trois paragraphes suivants nous allons décrire les trois chambres utilisées indépendamment. Les chiffres qui apparaissent dans le texte correspondent aux numéros des éléments présentés sur les figures des montages expérimentaux. Les points communs à ces trois chambres seront décrits au § I-4.



# I Montages expérimentaux

## I-1 La chambre RHEED

Une représentation schématique de la chambre RHEED est donnée sur la figure C-1. Les échantillons sont introduits (15) dans la chambre de préparation (3) et sont placés sur un carrousel (2) à quatre échantillons. A l'aide d'une pompe à sorption et d'une pompe ionique, cette chambre est remise sous vide ( $10^{-7}$ - $10^{-8}$  mbar). La barre de transfert (1) permet ensuite de placer manuellement un échantillon sur le manipulateur (16) de la chambre principale. Cet échantillon peut alors être positionné devant les différents éléments de cette chambre. On distingue notamment:

- un système RHEED (5,6,7,16)

Un canon (5) (LEG 300 Electron Gun VG Microtech) produit des électrons accélérés sous une tension de l'ordre de 30 kV. Le courant maximum du filament émetteur est de 2,5 A pour un courant d'émission de 0,3 mA. A l'aide du manipulateur (16), le faisceau d'électrons est placé en incidence rasante de quelques degrés par rapport à la surface de l'échantillon (18). Le manipulateur permet également de tourner l'échantillon dans le plan perpendiculaire au plan de la figure (rotation azimut). La surface du cristal peut ainsi être observée selon plusieurs directions.

L'image de diffraction est récoltée sur un écran fluorescent (6). Grâce à un système Vidéo (7), l'image peut alors être numérisée et visualisée sur un écran d'ordinateur. Ce système permet d'une part d'effectuer les différents réglages (déflexion du canon, position échantillon) de façon plus commode. D'autre part, celui-ci facilite également le suivi et l'enregistrement en temps réel des images de diffraction. Pour certaines expériences effectuées au début de ce travail de thèse (chap. D), les images ont été photographiées.

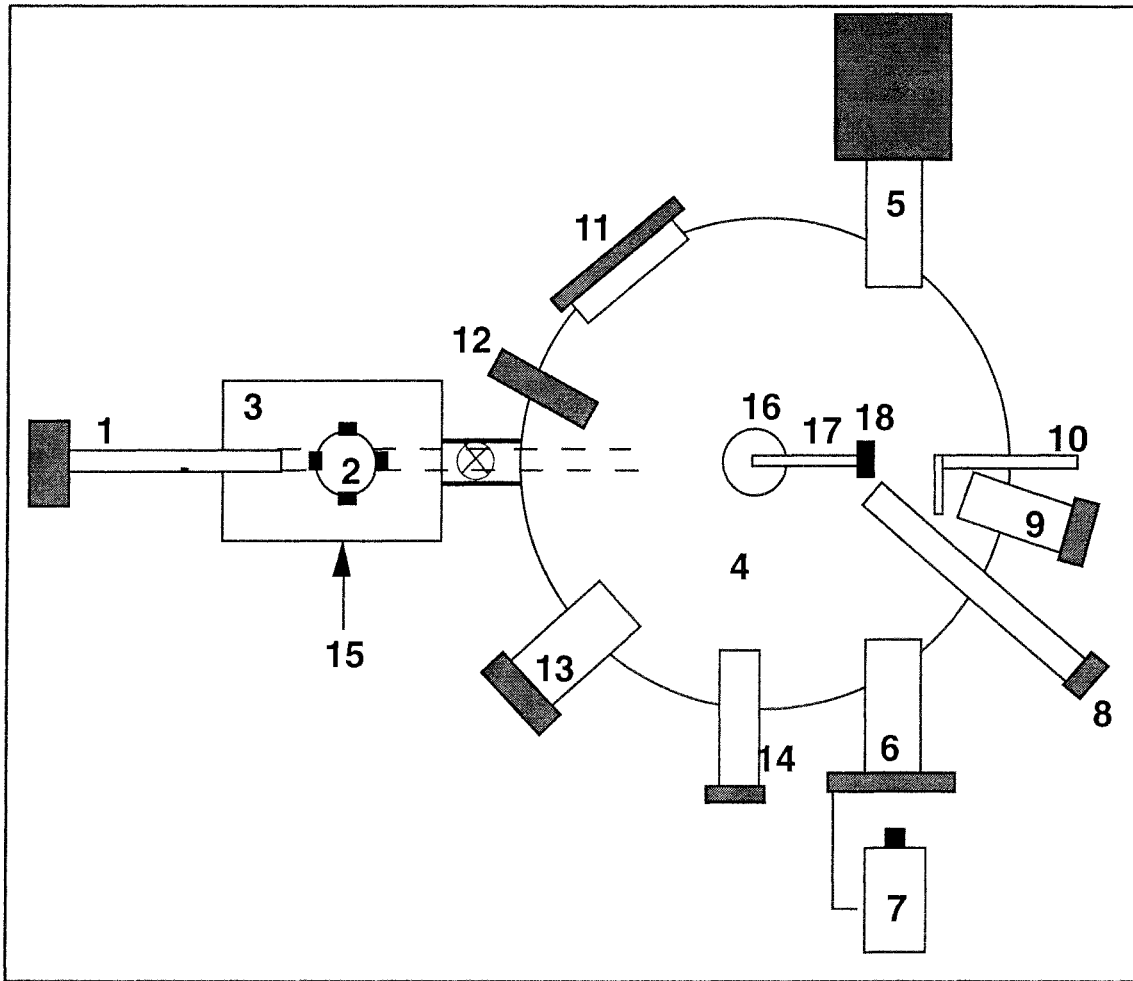
On constate que l'échantillon en position RHEED est situé en face de la cellule d'évaporation (9). Le système RHEED a été conçu de manière à pouvoir suivre en temps réel l'évolution des images de diffraction pendant la croissance du dépôt.

- une microbalance à quartz (8)

Un mouvement linéaire permet de translater le quartz devant la cellule d'évaporation à la place de l'échantillon. La mesure de la variation de la fréquence d'oscillation du quartz peut être reliée à la variation de sa masse, ce qui permet d'estimer la vitesse de croissance du dépôt en Å/min.

- un analyseur Auger (CMA Varian) (13)

Le principe de fonctionnement de cet analyseur est identique à celui décrit pour la chambre Auger ci-dessous.



**Figure C-1:** Schéma du montage expérimental de la chambre RHEED (vue de dessus):

- |  |   |
|--|---|
| 1 Barre de transfert                                     | 10 Volet de fermeture                     |
| 2 Carrousel à quatre échantillons                        | 11 Hublot                                 |
| 3 Chambre de préparation (vide $\approx 5.10^{-8}$ mbar) | 12 Canon à ions                           |
| 4 Chambre principale (vide $\approx 1.10^{-9}$ mbar)     | 13 Canon à électrons Auger                |
| 5 Canon à électrons RHEED                                | 14 Spectromètre de masse                  |
| 6 Ecran fluorescent RHEED                                | 15 Introduction des échantillons          |
| 7 Caméra ou appareil photo                               | 16 Manipulateur XYZ et rotations          |
| 8 Microbalance à quartz                                  | 17 Canons à électrons (chauffage cristal) |
| 9 Cellule d'évaporation                                  | 18 Echantillon                            |

## I-2 La chambre Auger

Une représentation schématique de la chambre Auger est donnée sur la figure C-2. Le vide de cette chambre ( $\approx 1,5 \cdot 10^{-9}$  mbar) est maintenu à l'aide d'un piège à azote liquide en série avec un sublimateur de titane et une pompe ionique. On distingue notamment:

- un analyseur Auger (CMA Riber) (4)

Une représentation du schéma électrique d'un tel analyseur est donnée sur la figure C-3-a. Un canon produit des électrons accélérés par des tensions variant de 1 à 3 kV. En pratique le courant d'émission utilisé est de l'ordre de  $1 \mu\text{A}$ . La position idéale de l'échantillon devant le canon est optimisée en examinant l'intensité et la forme du pic élastique (électrons rétro diffusés avec la même énergie que le faisceau incident).

L'analyseur des électrons Auger est composé de deux cylindres coaxiaux. Le cylindre interne est à la masse. Le cylindre externe est placé à un potentiel négatif  $-V$ , ce qui génère un champ électrique de symétrie cylindrique. En faisant varier le potentiel  $-V$  du cylindre externe, on recueille uniquement à la sortie les électrons d'énergie  $E = K^* \cdot V$  sur une plage d'énergie étroite  $\Delta E$  (analyseur électrostatique dispersif en énergie).  $K^*$  est une constante qui ne dépend que des caractéristiques géométriques du CMA. Etant donné que  $\Delta E$  est proportionnel à l'énergie  $E$  pour un CMA [1], l'intensité du courant collecté à la sortie de l'analyseur peut s'écrire [2]:

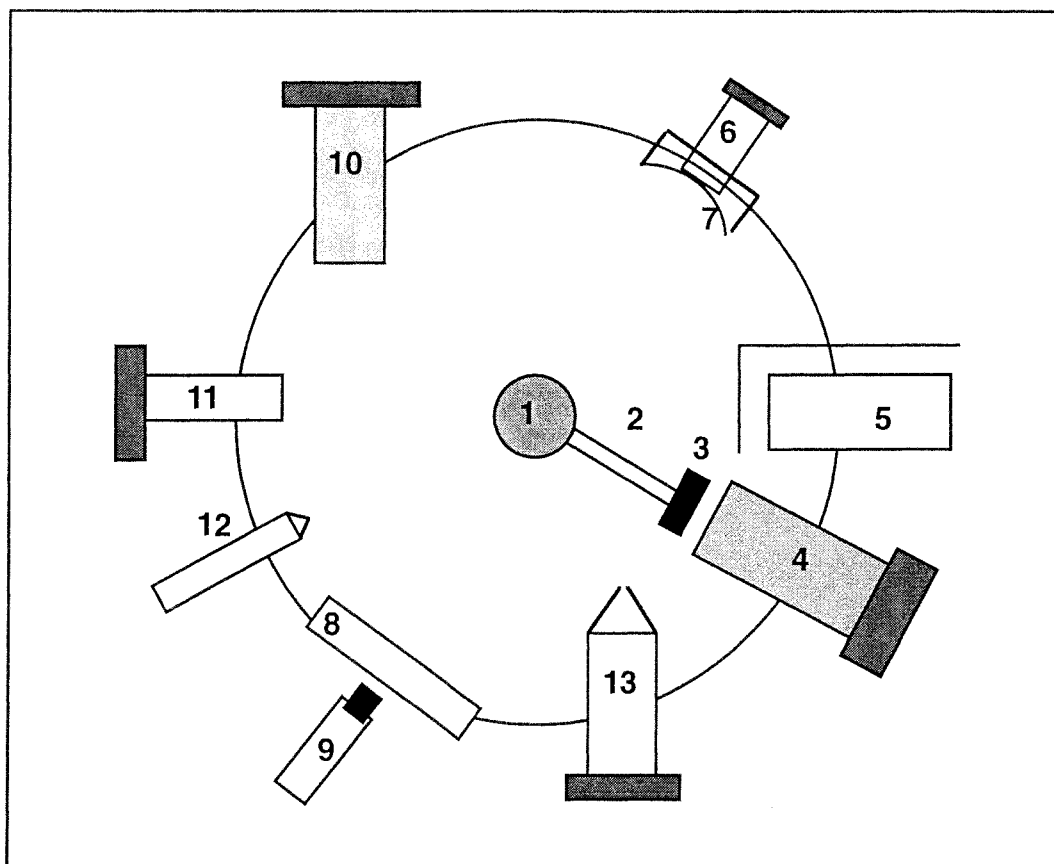
$$- \quad I(E) \propto \Delta E \cdot N(E) \propto R \cdot E \cdot N(E)$$

avec  $R$  une constante qui est la résolution relative de l'analyseur ( $\approx 0,5 \%$ ) et  $N(E)$  est la distribution énergétique des électrons rétro diffusés.

Cependant d'un point de vue expérimental, le courant  $I(E)$  est de faible intensité (figure C-3-b) et il est pratique d'obtenir son signal dérivé pour augmenter le rapport signal sur bruit. On applique alors la technique de la modulation du signal collecté. Cette méthode est décrite en détail dans le travail de thèse de Mane Mane [2]. Elle consiste à superposer une tension de modulation sinusoïdale de faible amplitude ( $V_0 \sin(\omega \cdot t)$ ) à la tension  $-V$  appliquée sur le cylindre extérieur. Le courant à la sortie de l'analyseur sera alors également modulé et à l'aide d'un amplificateur "lock-in", on peut extraire la partie du courant qui a pour pulsation  $\omega$ . On peut montrer à l'aide de développement en série de Taylor que ce dernier courant est proportionnel au signal dérivé de  $I(E)$  et à  $V_0$ :

$$- \quad I'(E) \propto V_0 \frac{dI(E)}{dE}$$

L'augmentation de la tension de modulation correspond cependant à une diminution de la résolution de l'analyseur. Dans la pratique on choisit des tensions de modulation de l'ordre de 1 Volt pour les pics Auger de basses énergies ( $< 100$  eV) et de 5 Volt pour les pics Auger de plus hautes énergies. De plus, l'intensité en mode dérivé est généralement mesurée en prenant la hauteur pic à pic (figure C-3-c). Les expériences de R.E. Weber et A.L. Johnson [3] ont montré que cette hauteur était effectivement proportionnelle à la quantité de matière produisant le signal Auger lorsque la forme du signal intégral est proche d'une gaussienne. L'énergie de la transition est par convention mesurée au niveau du minimum à haute énergie du pic dérivé.



**Figure C-2:** Schéma du montage expérimental de la chambre Auger (vue de dessus):

- |  |   |
|--|---|
| 1 Manipulateur XYZ et rotation           | 8 Hublot                                      |
| 2 Canons à électrons (chauffage cristal) | 9 Caméra ou appareil photo                    |
| 3 Echantillon                            | 10 Canon à ions                               |
| 4 Canon à électrons Auger (CMA)          | 11 Spectromètre de masse<br>(analyse des gaz) |
| 5 Cellule d'évaporation                  | 12 Doseur                                     |
| 6 Canons à électrons LEED                | 13 Spectromètre de masse<br>(désorption)      |
| 7 Ecran fluorescent LEED                 |   |

- un système LEED (Varian) (6,7,8,9)

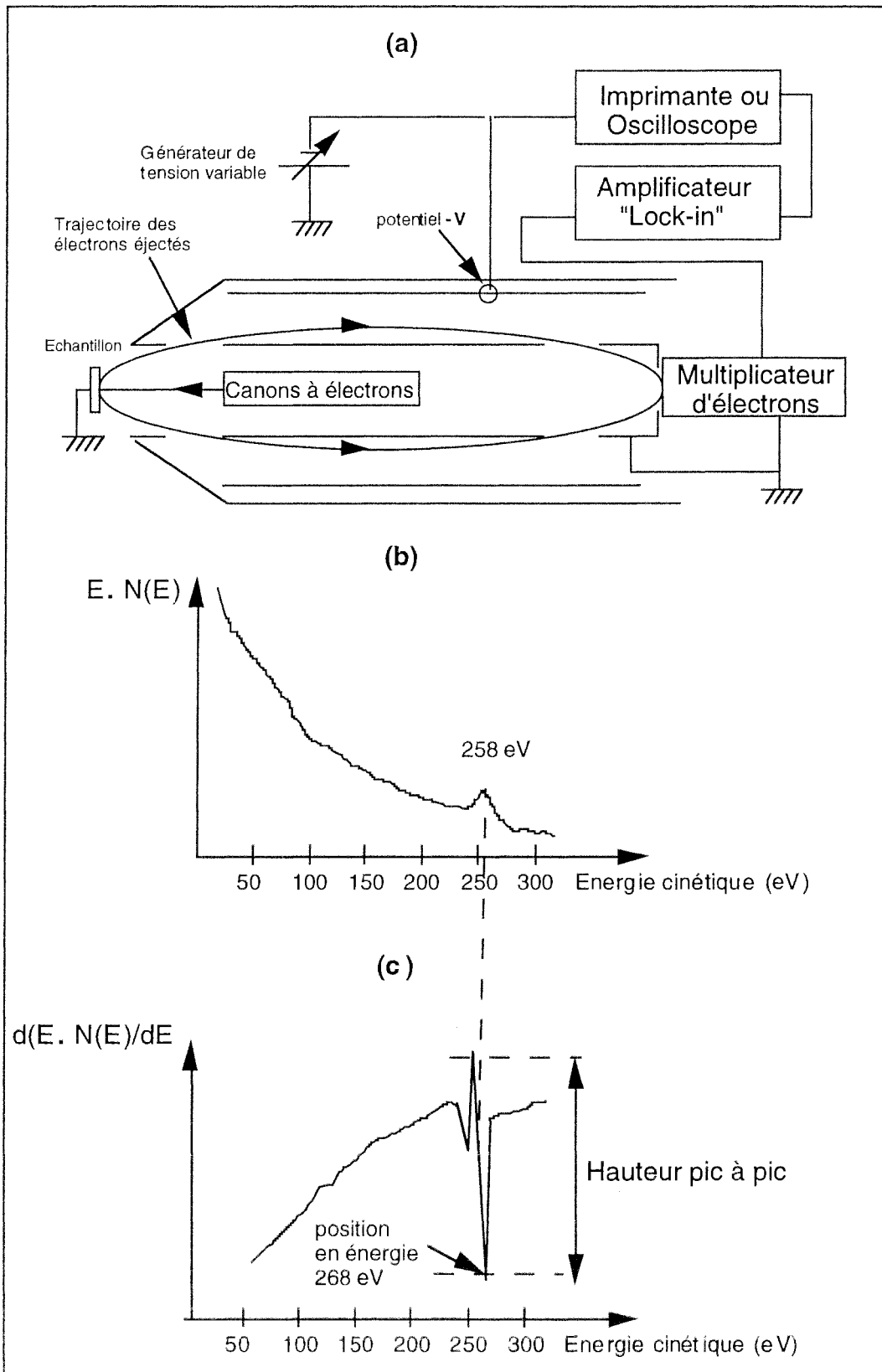
Le système LEED est constitué d'un canon à électrons (6) aligné sur l'axe central d'un écran fluorescent hémisphérique (7). L'énergie des électrons incidents varie typiquement entre 50 eV et 250 eV pour un courant d'émission de l'ordre de 0,5  $\mu$ A. L'échantillon est placé en face du canon (incidence normale) à une position proche du centre de la sphère passant par l'écran fluorescent. L'écran est soumis à un potentiel de l'ordre de 5 kV de manière à attirer fortement les électrons rétrodiffusés par la surface. Avant que les électrons n'atteignent l'écran fluorescent, ceux-ci sont filtrés par plusieurs grilles hémisphériques. La deuxième grille rencontrée par les électrons est placée à un potentiel de quelques Volt inférieur à la tension d'accélération des électrons incidents (réglage du suppresseur). Cette grille permet de sélectionner uniquement les électrons qui ont une énergie supérieure au potentiel appliqué, c'est à dire essentiellement les électrons rétrodiffusés de façon élastique [4]. L'image de diffraction est observée par l'expérimentateur au travers d'un hublot (8) situé dans l'axe du canon derrière l'échantillon. Comme pour les expériences de diffraction RHEED, les images sont soit photographiées soit enregistrées à l'aide d'une caméra vidéo (9).

- un système de désorption thermique (2,12,13)

Dans les expériences de désorption thermique l'échantillon est soumis dans un premier temps à une certaine exposition de gaz. Cette exposition peut se faire de façon isotrope ou par l'intermédiaire d'un doseur (12). Ce dernier permet de soumettre localement la surface à des pressions de gaz environ 100 fois supérieures à la pression isotrope de la chambre. Cette adsorption peut se faire à basse température ( $\approx 100$  K) grâce à un système de refroidissement à l'azote liquide. L'échantillon peut ensuite être chauffé par bombardement électronique (2). La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple W-Re-5%-26% soudé sur l'échantillon.

L'expérience consiste à mesurer la nature et la quantité des gaz désorbés en fonction de la température de l'échantillon. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse (Balzers). La face avant de l'échantillon est placée devant une boîte contenant la source d'ions du spectromètre de masse. Un analyseur de masse quadripolaire permet ensuite de trier les ions en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/e$ ).

Ce système présente l'avantage de mesurer essentiellement la désorption des gaz provenant de la face avant de l'échantillon. De plus, le confinement des gaz désorbés à l'intérieur de la boîte contenant la source d'ions permet d'augmenter sensiblement le rapport signal sur bruit.

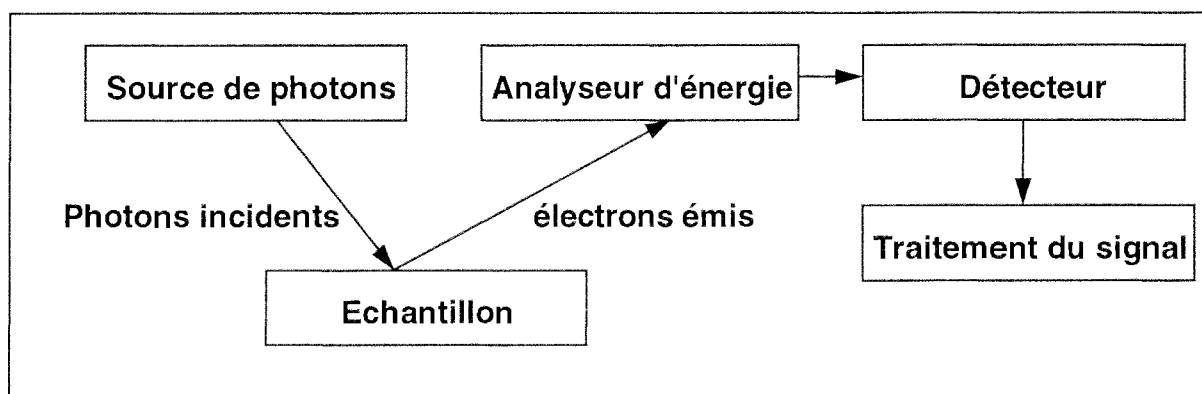


**Figure C-3:** (a) Schéma électrique de l'analyseur Auger CMA. Distribution énergétique des électrons obtenus sur une surface de graphite [7]; (b) mode  $E \cdot N(E)$ , (c) mode différentiel  $d(E \cdot N(E))/dE$ .

### I-3 La chambre XPS

Une représentation schématique de la chambre XPS est donnée sur la figure C-4. Comme pour l'enceinte RHEED, la chambre XPS est munie d'une barre de transfert (16) qui permet de faire passer des échantillons de l'atmosphère (17) à la chambre d'analyse (3) en quelques minutes. Le premier compartiment traversé nommé chambre "haute" pression (1) permet de soumettre la surface dans des gammes de pression variant de  $10^{-2}$  à  $10^3$  mbar. En effet cette chambre peut être pompée à l'aide d'une pompe à palettes, c'est à dire jusqu'à un vide résiduel de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar. Le deuxième compartiment rencontré est la chambre de préparation (2) qui est généralement utilisée pour laisser dégazer les échantillons avant de les introduire dans la chambre d'analyse (3). L'analyse XPS peut être réalisée sur un échantillon placé soit sur la barre de transfert (18), soit sur un manipulateur (9). Dans cette chambre, le vide résiduel est de quelques  $10^{-10}$  mbar après étuvage. Ce vide est maintenu par la mise en série d'un piège à azote liquide et d'un sublimateur de titane, d'une pompe turbomoléculaire et d'une pompe à diffusion d'huile. Dans cette chambre plusieurs techniques d'analyse sont disponibles (XPS, UPS, LEED). Dans ce travail, seul l'XPS a été utilisé et nous nous limiterons donc à la description de cette technique.

Pour réaliser une expérience XPS, il est nécessaire de posséder cinq éléments principaux schématisés sur la figure C-5.

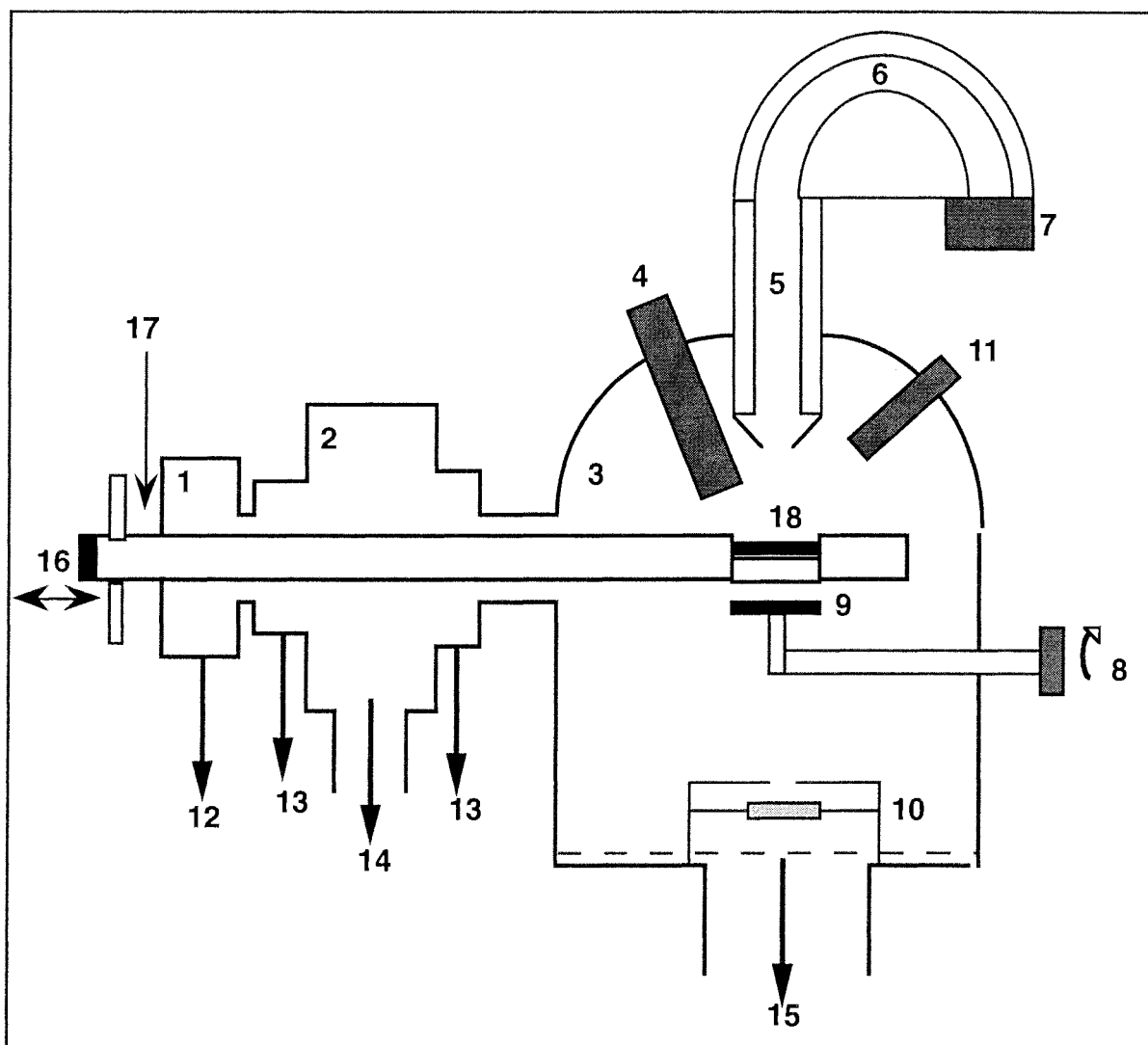


**Figure C-5:** Schéma synoptique d'une expérience XPS (d'après J.J. Ehrhardt [5])

On distingue donc:

- une source de photons X (4)

Le principe de fonctionnement de la source XPS est identique à celui utilisé dans les tubes à rayons X classiques. Il s'agit d'effectuer le bombardement électronique d'une anode. Ce bombardement effectué avec une tension d'accélération de 15 kV est suffisamment puissant pour provoquer l'ionisation de certains niveaux de coeur (couches K,L...) de l'anode. Les électrons d'énergie de liaison supérieure viennent alors occuper les niveaux de coeur vides et l'énergie ainsi récupérée provoque l'émission de photons X. Pour une source classique à deux anodes Mg et Al utilisée dans notre laboratoire, la raie



**Figure C-4:** Schéma du montage expérimental de la chambre XPS (vue de côté):

- |  |   |
|--|---|
| <b>1</b> Chambre "haute" pression ( $10^{-3}$ mbar- $10^3$ mbar) | <b>10</b> Source d'évaporation de fer           |
| <b>2</b> Chambre de préparation ( $10^{-9}$ mbar)                | <b>11</b> Spectromètre de masse                 |
| <b>3</b> Chambre d'analyse ( $10^{-10}$ mbar)                    | <b>12</b> Vers pompes à palettes ou atmosphère  |
| <b>4</b> Sources d'excitation ("X", "UV", électrons, ions)       | <b>13</b> pompage d'isolement                   |
| <b>5</b> Lentille retardatrice                                   | <b>14</b> Vers pompe à diffusion                |
| <b>6</b> Analyseur d'électrons                                   | <b>15</b> Vers pompe turbomoléculaire           |
| <b>7</b> Détecteur-compteur d'électrons                          | <b>16</b> Barre de transfert                    |
| <b>8</b> Manipulateur  | <b>17</b> Introduction échantillons             |
| <b>9</b> Echantillon (+ chauffage et refroidissement)            | <b>18</b> Echantillon sur la barre de transfert |





d'émission majoritaire est la raie  $K\alpha_1\alpha_2$  (transitions  $2p^{1/2} \rightarrow 1s$  et  $2p^{3/2} \rightarrow 1s$ ) située respectivement à 1253,6 eV et 1486,6 eV. Cependant le spectre d'émission d'une telle source ne correspond pas à un rayonnement purement monochromatique. Celui-ci est en effet constitué d'un ensemble de raies parasites ( $K\alpha_3, K\alpha_4, \dots$ ) et d'un bruit de fond de freinage continu (Bremstrahlung, voir par exemple [6]).

Etant donné la puissance reçue par l'anode ( $\approx 500$  Watt), celle-ci est continuellement refroidie par un système de circulation d'eau.

- l'échantillon (9,18)

Celui-ci est relié à la masse pour faciliter l'écoulement des charges électrostatiques en surface. Néanmoins, lorsque l'échantillon est isolant, une charge électrostatique permanente reste présente en surface. Cette charge provoque un déplacement en énergie (quelques Volt) de l'ensemble du spectre. La valeur de ce déplacement est estimée en utilisant la position d'une transition de référence (par exemple la transition C1s du carbone de contamination à 284,6 eV).

- un analyseur d'énergie (5,6)

Comme pour le CMA en spectrométrie Auger, l'analyseur (CHA) utilisé en XPS est de type électrostatique dispersif en énergie. Ce type d'analyseur est constitué de deux hémisphères concentriques (6). On applique une différence de potentiel  $\Delta V$  entre les deux hémisphères. L'énergie des électrons est sélectionnée par une relation du type  $E = K^* \cdot V$ , où  $K^*$  ne dépend que des caractéristiques géométriques du CHA. De plus l'analyseur hémisphérique est précédé d'une lentille retardatrice (5) qui a pour fonction de ralentir les électrons ayant une énergie initiale  $E_1$  jusqu'à ce que leur énergie finale soit égale à  $E_2$ . Le facteur de retard de la lentille est défini par  $F = E_1/E_2$  [5]. L'analyseur peut fonctionner selon deux modes:

(1) à *résolution relative constante*  $\Delta E/E = K$

Le facteur de retard  $F$  est maintenu constant et la sélection en énergie est réalisée par l'analyseur hémisphérique.

(2) à *résolution absolue constante*  $\Delta E = K$

Le facteur de retard  $F$  est variable. La sélection en énergie est effectuée par la lentille retardatrice de manière à ce que l'énergie  $E_2$  ( $= E_1/F$ ) des électrons dans l'analyseur hémisphérique soit constante.

Dans ce travail, nous avons uniquement utilisé le mode (2) dénommé encore FAT ou CAT pour "Fixed Analyser Transmission" ou "Constant Absolute Transmission" respectivement [7].

- un détecteur d'électrons (7)

Ce dispositif permet de détecter et d'amplifier le signal reçu grâce à un système de multiplicateur d'électrons (Chanelplates multidétections à 16 canaux)). Chaque électrons frappant le détecteur génère un "pulse" d'électrons amplifié par un gain de l'ordre de  $10^6$  à  $10^8$ .

- le traitement du signal

Les séries de "pulse" obtenus à la sortie du détecteur sont transformés en un signal numérique. Le spectre ainsi obtenu correspond à un nombre de coups par secondes

(cps/s) représenté en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Un logiciel informatique permet d'effectuer plusieurs opérations telles que:

\* Le lissage des courbes pendant l'acquisition du spectre. Cette opération est réalisée en effectuant plusieurs balayages en énergie et en moyennant le signal obtenu entre deux passages. Le lissage permet d'augmenter le rapport signal sur bruit.

\* Le traitement informatique des spectres obtenus. Diverses opérations sont possibles telles que la détermination de la position d'une ligne de base, le calcul de l'aire d'un pic, l'ajustement des spectres à l'aide d'une ou plusieurs composantes de forme standard (Gaussienne, Lorentzienne...).

#### I-4 Points communs aux trois chambres

##### - une cellule d'évaporation

Cette cellule contient un filament de fer pur (Goodfellow 99,99 %) qui est chauffé électriquement par un courant de l'ordre de 4 A. Dans ces conditions, la pression de vapeur du filament est suffisamment élevée pour générer un flux de fer sur l'échantillon de l'ordre de 1 Å/min. La distance entre le filament et le substrat est de quelques centimètres et varie suivant la chambre d'analyse (respectivement environ 1 cm, 5 cm et 15 cm pour les chambres XPS, Auger et RHEED). La durée de vie d'un tel filament est de l'ordre de 10 heures. Pour les chambres RHEED et Auger, les parois de la cellule sont refroidies à l'eau ou à l'azote liquide, ce qui permet de réduire le vide résiduel pendant l'évaporation.

##### - un canon à ions

Ce canon est utilisé pour effectuer le nettoyage des surfaces par bombardement ionique. Le gaz utilisé est de l'Argon pur (Air liquide pureté > 99,95 %). L'Argon est ionisé sous forme Ar<sup>+</sup> par un filament émetteur d'électrons. Pour les chambres Auger et XPS, les ions sont accélérés par des tensions de l'ordre de 3 kV et le faisceau qui est focalisé effectue un balayage sur l'ensemble de la surface. Pour la chambre RHEED, la tension d'accélération est de 0,5 kV, mais le canon ne dispose pas d'un système de focalisation. Dans ce cas le faisceau est suffisamment large pour pulvériser toute la surface de l'échantillon.

Pour les dépôts réalisés sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou MgO, nous avons pu constater que les vitesses de pulvérisation étaient relativement lentes ( $\approx 0,1$  Å/min. soit 8 heures de bombardement pour enlever un dépôt d'épaisseur 50 Å).

##### - un système de chauffage d'échantillon

Le chauffage des échantillons placés dans les chambres d'analyse est effectué par bombardement électronique. Un filament émetteur d'électrons est placé derrière le porte échantillon. On applique alors une différence de potentiel (0,5 à 1 kV) entre le porte échantillon et le filament émetteur. Les courants d'émission sont de l'ordre de 10 mA et une température maximale d'environ 1800 K peut être atteinte. Pour ce mode de chauffage, il est préférable d'appliquer un potentiel positif sur l'échantillon, ce qui permet d'éviter le bombardement électronique de l'enceinte.

- un spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est utilisé pour contrôler la nature des gaz présents dans le vide résiduel. En particulier après étuvage, il permet de déceler la présence éventuelle de fuite. Il est également utilisé pour contrôler la pureté des gaz introduits dans la chambre d'analyse.

- un rampe d'introduction des gaz

Cette rampe est constituée de plusieurs réserves de gaz reliées à l'enceinte ultravide. A l'aide d'une vanne fuite, on peut alors introduire une faible pression de gaz ( $10^{-5}$  à  $10^{-9}$  mbar) à l'intérieur de l'enceinte ultravide.

- un manipulateur d'échantillon

Le manipulateur permet de placer l'échantillon devant les différents outils d'analyse de la chambre principale. Les manipulateurs utilisés ont toujours plusieurs degrés de liberté (translation, rotation).

- une jauge à ionisation

Elle permet une lecture en continu de la pression isotrope régnant dans la chambre d'analyse.

- les substrats monocristallins

Les monocristaux utilisés dans ce travail sont Cu(111),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (-1012) et MgO(001). Les substrats  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et MgO (10 x 10 x 0,5 cm) sont fabriqués et polis par la société CRYSTAL se trouvant à Berlin. Le fabricant fournit un certificat de rugosité qui indique une rugosité moyenne  $R_a = 0,6$  nm ( $R_a = 1/l \cdot \int |y(x)| dx$  où  $y(x)$  sont les points du profil de rugosité réalisé sur une longueur  $l$ ).

Les matériaux utilisés pour le porte-échantillon sont le tantale ou le molybdène. Ce dernier présente l'avantage d'avoir une bonne tenue mécanique à haute température.

## II Description des techniques utilisées

Dans ce paragraphe, nous allons décrire de manière un peu plus théorique les techniques expérimentales utilisées. Nous avons essentiellement utilisé des techniques spécifiques à l'analyse de surface (profondeur d'analyse  $< 50 \text{ \AA}$ ). Nous décrivons dans l'ordre:

- les techniques d'analyse de structure: (RHEED et LEED)
- les techniques d'analyse de composition chimique (AES, XPS)

Quelques analyses ont également été effectuées par d'autres techniques qui sont la spectroscopie de diffusion Raman, l'AFM et la spectroscopie Mössbauer. Nous les décrivons brièvement au paragraphe II-5.

### II-1 La diffraction RHEED

Dans la littérature, il existe à notre connaissance encore peu d'ouvrages donnant une description détaillée de la technique RHEED. Une partie importante des renseignements fournis dans ce paragraphe a été obtenue dans les cours de Stéphane Andrieu [8] et de Jean Massies [9]. La description présentée ci-dessous portera sur la détermination de la direction des faisceaux diffractés dans le cadre du modèle cinématique. Ce modèle fait appel à l'approximation de Born qui suppose que le faisceau incident est peu perturbé par les orbitales électroniques et interagit uniquement avec le potentiel Coulombien symétrique du noyau de l'atome [4]. Etant donné que le faisceau incident en RHEED est constitué de particules chargées, cette approximation n'est en toute rigueur pas valable. Cependant, comme nous le verrons par la suite dans ce travail de thèse, l'approche cinématique est suffisante pour rendre compte de la disposition des raies ou des taches de diffraction RHEED. En particulier, elle nous permettra de prédire les réflexions possibles et les extinctions des figures de diffraction obtenues.

Suivant l'état de surface, c'est à dire une surface plane ou rugueuse à l'échelle atomique, on s'attachera à mettre en évidence les entités du réseau direct (famille de rangées ou de plans d'atomes) participant au phénomène de diffraction.

#### a) Caractéristiques du faisceau incident

L'énergie des électrons utilisée se situe aux environs de 25 KeV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde  $\lambda \approx 0,08 \text{ \AA}$ . Cette longueur d'onde est donc proche

( $\approx 1$  ordre de grandeur inférieur) des distances interatomiques, ce qui rend possible les phénomènes de diffraction.

Par ailleurs, il est également possible d'estimer la longueur de cohérence du faisceau incident à environ 100 Å [8]. Cette distance donne l'échelle sur laquelle les phénomènes d'interférence peuvent avoir lieu. Ainsi, seuls les atomes séparés d'une distance inférieure à 100 Å pourront participer collectivement au phénomène de diffraction. Pour des distances supérieures à 100 Å entre deux atomes, on montre (voir [10] dans le cas du LEED) que l'incertitude sur la différence de phase de l'onde incidente devient trop importante ( $\approx \Pi$ ), ce qui perturbe les phénomènes d'interférence constructive (= diffraction). Cette distance ne doit pas être confondue avec la taille de la surface analysée qui est beaucoup plus grande. En effet, compte tenue de l'incidence très rasante du faisceau ( $\approx 1^\circ$ ), on peut considérer que l'échantillon est analysé sur toute sa longueur ( $\approx 1$  cm) dans la direction du faisceau incident.

Un autre paramètre important est la profondeur de pénétration du faisceau incident. Le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons de 27 KeV est de l'ordre de 100 Å. Pour un angle d'incidence  $\alpha = 1^\circ$ , on obtient donc une profondeur de pénétration  $P \approx \lambda \alpha \approx 2$  Å. On peut donc considérer que, pour une surface rigoureusement plane, seul le dernier plan atomique (éventuellement les deux derniers) participent à l'image de diffraction RHEED.

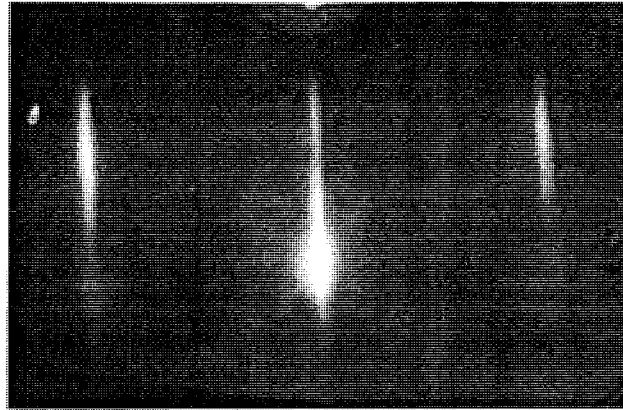
#### b) Images de diffraction d'une surface plane

Lorsque l'on effectue une expérience de diffraction RHEED sur une surface suffisamment plane à l'échelle atomique, on obtient un ensemble de raies de diffraction (figure C-6-a).

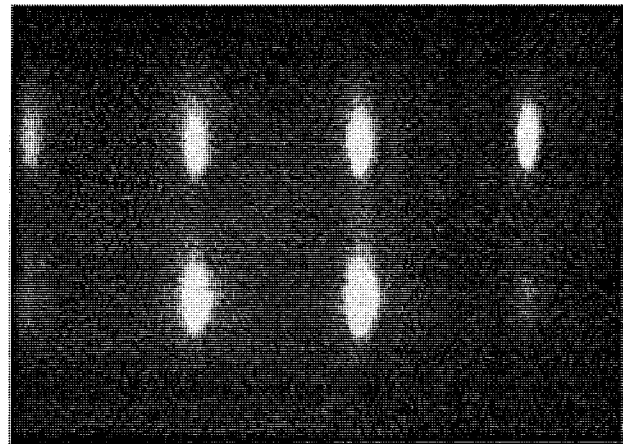
Pour une surface plane, nous avons vu que la zone qui participe à la diffraction est de très faible épaisseur ( $\approx 2$  Å). Il est donc possible de modéliser la surface par un plan d'atomes bidimensionnel. La direction des faisceaux diffractés peut être déterminée géométriquement à l'aide de la construction d'Ewald (figure C-7). Dans cette construction, il faut respecter les dimensions du problème, à savoir que le rayon de la sphère d'Ewald ( $12,5 \text{ \AA}^{-1}$ ) est sensiblement plus grand que la distance entre noeuds du réseau réciproque ( $d^* < 1,25 \text{ \AA}^{-1}$  pour notre écran). De plus, étant donné la dispersion angulaire et énergétique du faisceau incident, la sphère d'Ewald a une épaisseur finie.

Au réseau bidimensionnel  $(\vec{a}, \vec{b})$  considéré correspond un réseau réciproque de droite infinie perpendiculaire au plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  et passant par les noeuds du réseau réciproque bidimensionnel  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ . En fait pour une surface plane réelle, les zones pouvant être considérées comme une surface bidimensionnelle ont une taille finie. Dans le plan de la surface, cette taille est liée à la présence de défauts; par exemple une marche d'atomes entre deux

(a)



(b)



**Figure C-6:** Deux types d'images de diffraction RHEED: (a) sous forme de raies pour une surface plane, (b) sous forme de taches pour une surface rugueuse.

terrasses. Ainsi le réseau réciproque réel d'une surface plane doit être considéré comme un réseau de tiges d'épaisseur et de longueur finie.

Si on effectue la construction d'Ewald dans le plan perpendiculaire à la surface de l'échantillon (figure C-7-a), on constate que la tige considérée du réseau réciproque est en intersection avec la sphère d'Ewald sur une certaine longueur. Ceci permet d'expliquer la formation de raies de diffraction sur l'écran.

Dans le plan de l'échantillon (figure C-7-b), on constate que l'intersection de la sphère d'Ewald avec le réseau réciproque se réalise selon la rangée de tiges perpendiculaire au faisceau incident. A partir de cette construction, il est alors facile de trouver la relation qui existe entre la distance  $L$  entre raies de diffraction mesurées expérimentalement et la distance  $d$  entre les rangées d'atomes placées selon la direction du faisceau incident. Soit  $\alpha = 2\theta$  l'angle entre le faisceau incident  $\vec{k}$  et le faisceau diffracté  $\vec{k}'$ . On peut alors écrire:

$$\begin{aligned} - \quad \text{Tan } \alpha &\approx \alpha \quad (\alpha = \text{quelques degrés}) \\ &\Rightarrow \alpha = L/D = d^* \cdot \lambda \end{aligned}$$

où  $d^*$  est la distance entre noeuds de la rangée du réseau réciproque perpendiculaire à  $\vec{k}$ .  $D$  est la distance séparant l'échantillon de l'écran.

$$\text{or } d^* = 1/d \quad (\text{propriété du réseau réciproque})$$

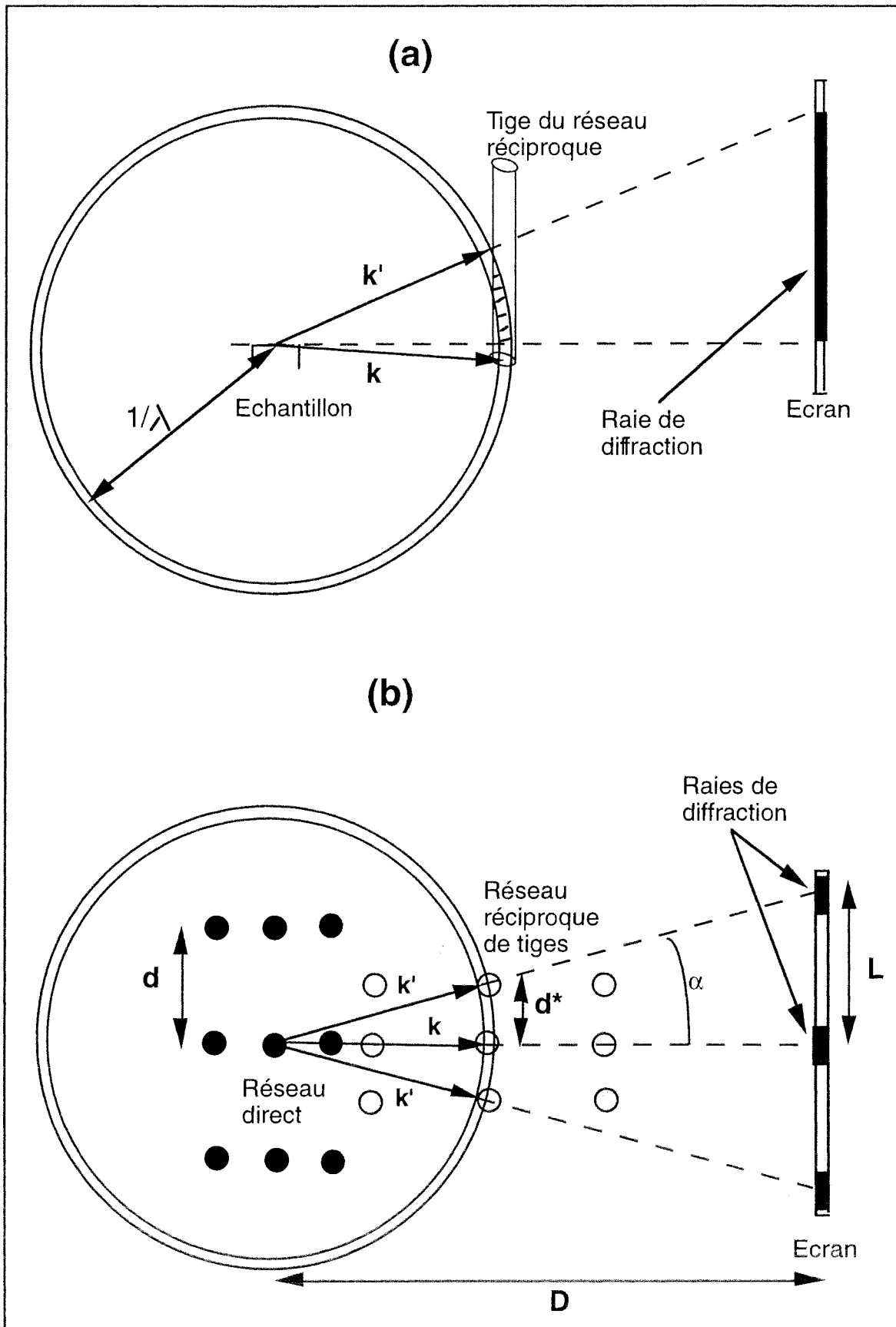
$\Rightarrow$

$$\boxed{d = \lambda \cdot D/L}$$

Ainsi la distance entre raies de diffraction  $L$  est inversement proportionnelle à la distance  $d$  entre rangées d'atomes placées selon la direction du faisceau incident. De plus, on peut remarquer que la relation obtenue peut se mettre sous la forme de la loi de Bragg classique  $2 \cdot d \sin\theta = \lambda$  :

$$- \quad d = \lambda \cdot D/L \Rightarrow d \cdot \alpha = \lambda \Rightarrow 2 \cdot d \cdot \theta = \lambda \quad (\text{loi de Bragg aux petits angles})$$

A  $\lambda$  constant, on peut donc considérer que les directions de diffraction ( $\theta$ ) sont uniquement déterminées par la distance  $d$  entre rangées d'atomes placées selon la direction du faisceau incident. Néanmoins, le phénomène physique ne peut pas être considéré rigoureusement comme une réflexion de Bragg [8], car le faisceau incident ne fait pas un angle  $\theta$  ( $\theta = 0^\circ$ ) avec la famille de rangées qui diffractent.

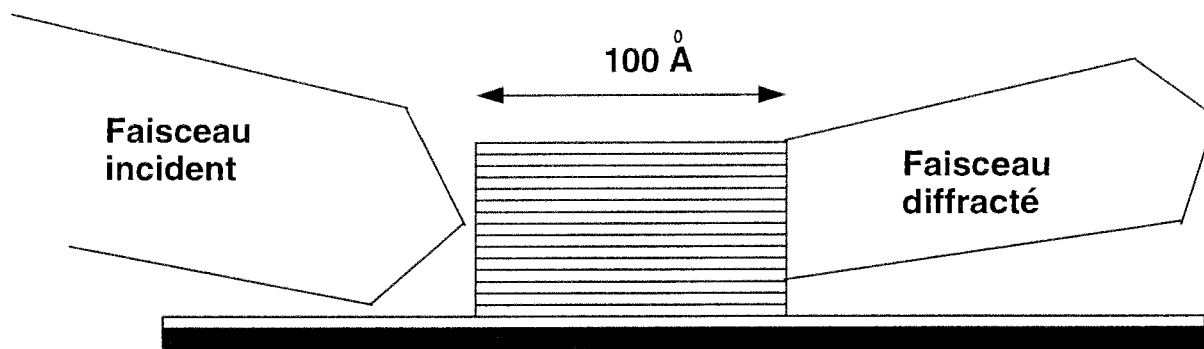


**Figure C-7:** Constructions d'Ewald dans le cas de la diffraction RHEED sur une surface plane: (a) selon la perpendiculaire à la surface de l'échantillon, (b) dans le plan de l'échantillon.



### c) Images de diffraction d'une surface rugueuse

Lorsque l'on effectue une expérience de diffraction RHEED sur une surface rugueuse à l'échelle atomique, on obtient un ensemble de taches de diffraction (figure C-6-b). Les différentes taches observées sur cette image correspondent à la diffraction de plusieurs familles de plans cristallins. Dans ce cas, le faisceau incident doit interagir avec un volume de matière plus important que dans le cas d'une surface plane. La présence de rugosités à l'échelle atomique sur la surface offre cette possibilité, notamment lorsque les dimensions des rugosités sont inférieures au libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons RHEED ( $\lambda \approx 100 \text{ \AA}$ ). Le faisceau d'électrons RHEED peut alors traverser les rugosités et interagir avec un nombre de plans cristallins beaucoup plus important que dans le cas d'une surface plane (Figure C-8).



**Figure C-8:** Passage du faisceau incident au travers d'une rugosité d'environ  $100 \text{ \AA}$ . Le faisceau incident peut uniquement interagir avec les plans représentés en blanc.

Ainsi dans la littérature, les images sous forme de taches de diffraction portent souvent le nom d'images RHEED en transmission [11-13].

Pour interpréter ce type d'image de diffraction, il est nécessaire de connaître le réseau réciproque à trois dimensions de la structure étudiée. Celui-ci est constitué d'un ensemble de noeuds défini par la relation:

$$\vec{R}^* = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

où  $h, k, l$  sont des nombres entiers et  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*)$  est la base réciproque de  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ .

Dans le cadre du modèle cinématique, l'ensemble des réflexions possibles peut être déterminé par un calcul de facteur de structure du type:

$$F_{hkl} = \sum f_i e^{2\pi i (hx+ky+lz)}$$

où

- $\sum$  est la somme sur tous les atomes  $i$  de la maille,
- $f_i$  est le facteur de diffusion de l'atome  $i$ ,
- $x, y, z$  sont les cotes de l'atome  $i$  dans la maille  $(\bar{a}, \bar{b}, \bar{c})$ .

L'intensité de la tache de diffraction  $h, k, l$  est alors déterminée par:

$$I_{hkl} = F_{hkl} \cdot F_{hkl}^*$$

où  $F_{hkl}^*$  est le nombre complexe conjugué de  $F_{hkl}$ .

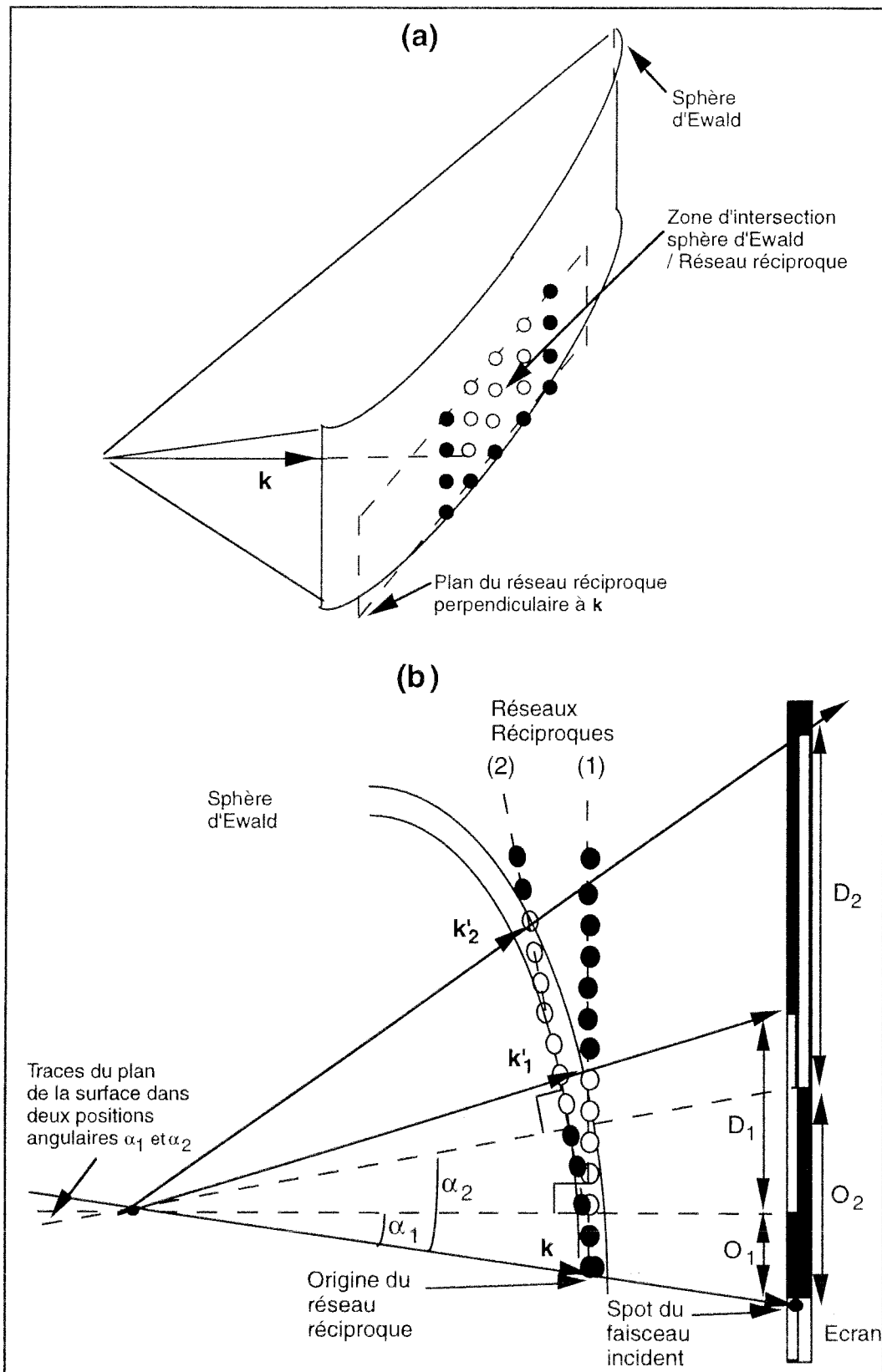
En particulier si  $F_{hkl} = 0$ , on a alors une extinction de la tache  $h, k, l$ . Par contre si  $F_{hkl} \neq 0$ , la diffraction sur le plan  $(h, k, l)$  est alors possible.

Ainsi, si on connaît toutes les positions  $x, y, z$  des atomes dans la maille, il est possible de calculer  $F_{hkl}$  et de trouver les conditions sur  $h, k, l$  correspondant aux réflexions possibles. Si on connaît le groupe spatial de la structure étudiée et les positions spéciales des atomes dans la maille (classées grâce au symbole de Wyckoff), ces conditions peuvent être directement obtenues en utilisant les Tables Internationales de la Cristallographie [14]. Il est alors possible d'effectuer une représentation (en 3 dimensions ou en projection) du réseau réciproque contenant l'ensemble des réflexions possibles déterminées précédemment.

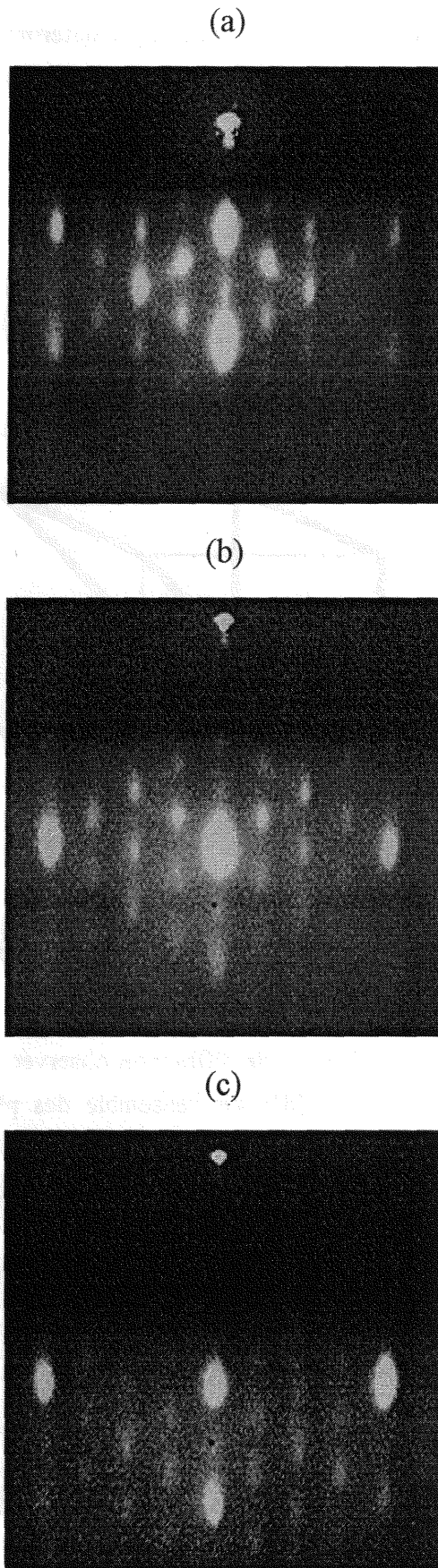
Si on effectue la construction d'Ewald, on constate que les directions de diffraction correspondent à l'intersection de la sphère d'Ewald avec le plan du réseau réciproque perpendiculaire au faisceau incident. L'image de diffraction correspond donc à une certaine zone de ce plan (figure C-9-a). En faisant varier l'angle d'incidence à l'aide du manipulateur, il est alors possible d'observer différentes zones de ce plan. Lorsque l'on augmente l'angle d'incidence, on explore alors une zone du plan qui est plus éloignée de l'origine du réseau réciproque comme le montre la figure C-9-b. Une illustration expérimentale de ce phénomène est représentée sur la figure C-10.

Ainsi pour connaître l'image de diffraction RHEED en transmission lorsque l'on observe le cristal dans une direction  $\bar{R} [u, v, w]$ , il faut trouver le plan du réseau réciproque perpendiculaire à cette direction. A partir des définitions du réseau réciproque, on peut montrer que ce plan n'est rien d'autre que le plan  $(u, v, w)^*$ , où la notation  $*$  correspond à un plan du réseau réciproque défini par les trois points  $\bar{a}^*/u, \bar{b}^*/v, \bar{c}^*/w$ . On a donc toujours:

$$(u, v, w)^* \perp [u, v, w]$$



**Figure C-9:** (a) Représentation de l'intersection de la sphère d'Ewald avec le plan du réseau réciproque perpendiculaire au faisceau incident dans le cas d'une diffraction RHEED sur une surface rugueuse. (b) construction d'Ewald dans le plan perpendiculaire à la surface de l'échantillon. On montre l'influence de la position angulaire de l'échantillon sur l'image de diffraction. Sur l'écran, O représente une zone d'ombre et D une zone où la diffraction a lieu.

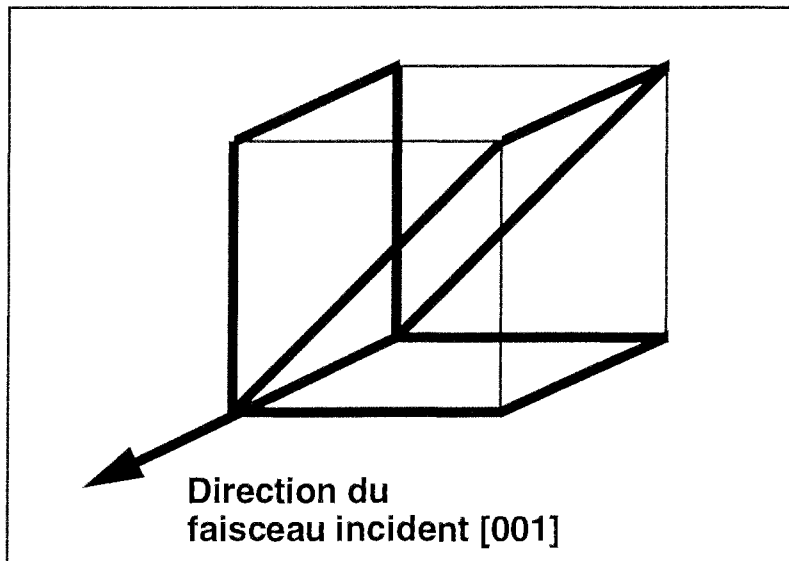


**Figure C-10:** Evolution d'une image de diffraction RHEED en transmission en fonction de l'angle d'incidence. De (a) à (c) l'angle d'incidence augmente.

A partir de la représentation du réseau réciproque déterminée précédemment, on peut alors tracer le plan  $(u,v,w)^*$  correspondant à l'image de diffraction. Les noeuds  $h,k,l$  du plan  $(u,v,w)^*$  respectent donc la relation:

$$- \vec{R} * \vec{R} = 0 \Rightarrow hu + kv + lw = 0$$

Ces noeuds  $h,k,l$  correspondent à l'ensemble des plans  $(h,k,l)$  de zone de la direction d'observation  $[u,v,w]$ . Une représentation de trois plans de zone de la direction  $[100]$  d'un réseau cubique est donnée sur la figure C-11



**Figure C-11:** Représentation de trois plans de zone correspondant à la direction  $[100]$  d'un réseau cubique.

On peut donc considérer que l'image de diffraction observée selon  $[u,v,w]$  correspond à la "réflexion" (angle d'incidence =  $0^\circ$  [8]) sur l'ensemble des plans de zone  $(h,k,l)$  de la direction  $[u,v,w]$ . La distance mesurée sur l'image RHEED entre taches de diffraction selon une direction  $[h,k,l]^*$  sera inversement proportionnelle à la distance entre plans  $(h,k,l)$  perpendiculaire à cette direction. En particulier en mesurant la distance entre taches de diffraction sur la raie centrale, on peut ainsi mesurer la distance entre plans équivalents parallèles à la surface.

## II-2 La diffraction LEED

L'énergie du faisceau incident en LEED est de l'ordre de 100 eV, soit une longueur d'onde associée  $\lambda \approx 1,2 \text{ \AA}$ . La profondeur d'échappement ( $\approx 5 \text{ \AA}$ ) de ces électrons est beaucoup plus faible comparée à la diffraction RHEED. Ainsi, malgré l'incidence normale du

faisceau sur la surface, seules les dernières couches atomiques vont participer au phénomène de diffraction.

On peut faire la construction d'Ewald en supposant que seul le dernier plan atomique participe à la diffraction (figure C-12).

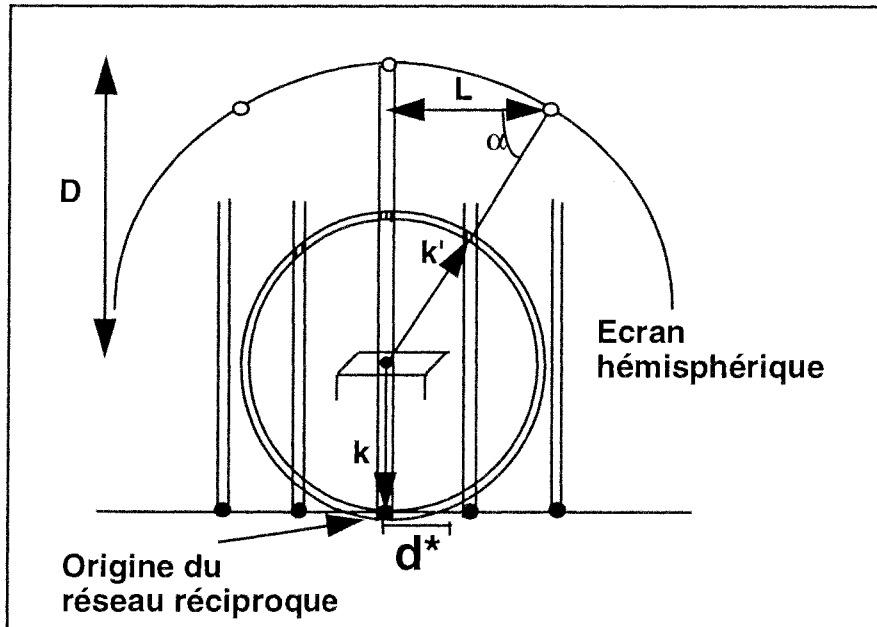


Figure C-12: Construction d'Ewald en LEED (vue perpendiculaire à la surface de l'échantillon).

Le réseau réciproque de la surface est alors constitué d'un ensemble de tiges passant par les noeuds du réseau réciproque bidimensionnel  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ . On peut alors facilement relier la distance entre taches de diffraction  $L$  sur l'image photographique (rangées passant par la tache centrale) à la distance entre rangées d'atomes  $d$  dans une direction  $\vec{R}$  de la surface:

$$- \cos \alpha = d^* \lambda = L/D$$

où

-  $\alpha$  est défini sur la figure C-12,

-  $D$  est la distance entre l'échantillon et l'écran hémisphérique,

-  $d^*$  est la distance entre noeuds de la rangée du réseau réciproque perpendiculaire à  $\vec{R}$ .

$$\text{Or } d^* = 1/d$$

$\Rightarrow$

$$d = \lambda D/L \quad (1)$$

On peut constater que la formule (1) est identique à celle obtenue en RHEED. En LEED toutes les tiges situées à une distance inférieure à  $1/\lambda$  de l'origine du réseau réciproque (sur les  $360^\circ$  de la surface) ont un point d'intersection avec la sphère d'Ewald. Sur l'écran, on obtient donc une image du réseau réciproque  $(\vec{a}^*, \vec{b}^*)$ . On peut alors aisément retrouver le réseau

direct  $(\vec{a}, \vec{b})$ . Lorsque l'on augmente l'énergie du faisceau incident ( $\lambda$  diminue), on constate à partir de la relation (1) que la distance entre taches de diffraction diminue et on peut ainsi obtenir un nombre de taches de diffraction plus important sur l'écran. En effectuant cette opération, on observe également que l'intensité de chaque tache dépend fortement de l'énergie du faisceau incident. Pour une énergie donnée, on peut même observer l'extinction de certaines taches de diffraction. En fait dans le cas du LEED, le profil d'intensité le long d'une tige du réseau réciproque n'est pas uniforme, mais passe par plusieurs minima et maxima. Pour une tache de diffraction donnée, la prédiction de l'évolution de l'intensité de la tache de diffraction en fonction de l'énergie du faisceau incident fait appel à la théorie dynamique de la diffraction [4].

## II-3 La spectroscopie Auger

### a) Energie d'un électron Auger

Le principe de production d'un électron Auger est schématisé sur le diagramme d'énergie de la figure C-13 ci dessous.

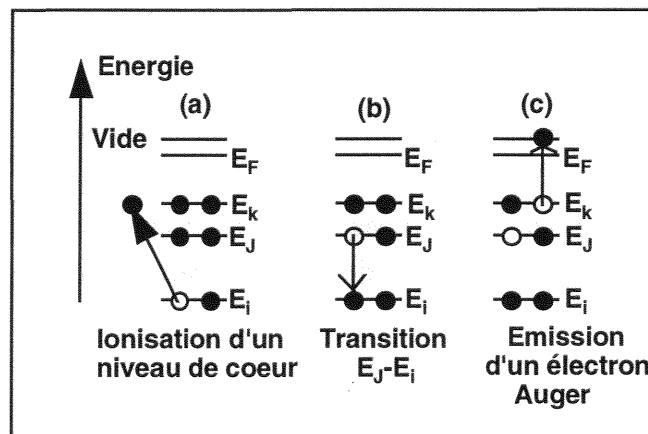


Figure C-13: Les trois étapes nécessaires à l'émission d'un électron Auger.

Le faisceau incident est suffisamment énergétique pour ioniser un niveau de coeur d'énergie  $E_i$ . Le système minimise son énergie par le passage d'un électron d'énergie supérieure  $E_J$  vers le niveau vide  $E_i$ . Cette transition libère une quantité d'énergie ( $E_i - E_J$ ). Cette quantité d'énergie peut alors se dissiper de deux façons différentes:

- un photon d'énergie  $h\nu = E_i - E_J$  est émis et il s'agit alors d'un rayonnement de fluorescence,
- le niveau d'énergie  $E_k$  est ionisé, ce qui entraîne l'éjection d'un électron Auger dans le vide.

L'état final de l'atome est donc doublement ionisé. Une transition Auger pourra faire intervenir jusqu'à trois niveaux d'énergie différents. La nomenclature de cette transition correspond aux trois lettres des niveaux d'énergie mis en jeu (ex:  $KL_{2,3}L_{2,3}$ ,  $L_3M_{2,3}V$  où V désigne la bande de valence du solide). En appliquant le principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique d'un électron Auger correspondant à une transition I,J,K pourra donc en première approximation se calculer grâce à la relation:

$$- E_{ijk} = E_i - E_J - E_k - \Phi \quad (1)$$

où  $\Phi$  (de l'ordre de 1 eV) est le potentiel de sortie de l'échantillon, c'est à dire l'énergie à fournir à un électron situé au niveau de Fermi pour le faire arriver au niveau d'énergie du vide.  $E_i, E_J, E_k$  sont les énergies de liaison de l'atome considéré qui sont tabulées [7]. En général la formule (1) donne des valeurs légèrement inférieures aux valeurs expérimentales. Les niveaux d'énergies  $E_J$  et  $E_k$  de l'atome ionisé sont en effet plus grande que celle de l'atome non-ionisé trouvée dans les tables (Champ coulombien plus important). D'autres formules [15,16] ont été proposées qui permettent de prédire avec plus de précision l'énergie d'une transition Auger IJK.

Dans la pratique, il est donc possible d'identifier la nature chimique des atomes présents à la surface à partir des différentes transitions observées sur le spectre Auger. Une identification rapide peut être réalisée en comparant le spectre obtenu avec des spectres de référence trouvés dans le Handbook of Auger Electron Spectroscopy [17].

#### b) Intensité d'une transition Auger- Mesure quantitative

Pour une surface d'oxyde de fer donnée (magnétite), nous avons mesuré l'intensité des transitions Auger  $KL_{2,3}L_{2,3}$  de l'oxygène à 510 eV et  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  du fer à 651 eV en fonction de l'énergie du faisceau incident (figure C-14). On constate que l'intensité des pics Auger augmente jusqu'à une énergie de l'ordre de 2000 eV. Pour des énergies supérieures, l'intensité varie peu.

L'intensité du courant Auger d'une transition donnée provenant d'un atome A dans une matrice M dépend de plusieurs paramètres et peut se mettre sous la forme [7]:

$$- I_A \propto \sigma_A \cdot (1+r_M) \cdot \lambda_M \cdot \cos\theta \cdot N_A \quad (2)$$

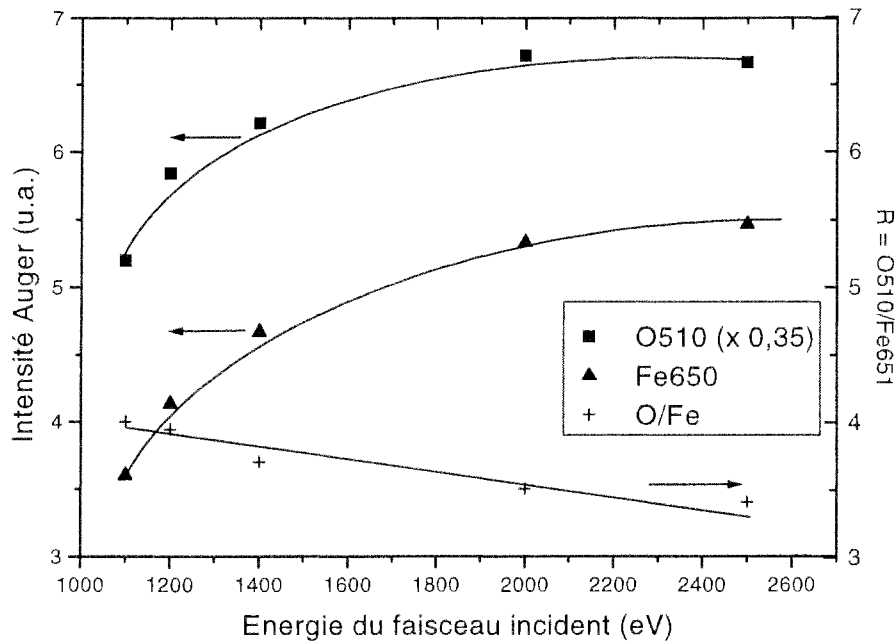
où

-  $\sigma_A$  ( $\text{cm}^2$ ) est la section efficace d'ionisation de l'atome A,





- $(1+r_M)$  est un terme lié à la rétrodiffusion des électrons,
- $\lambda_M$  (Å) est le libre parcours moyen des électrons,
- $\theta$  est l'angle d'éjection par rapport à l'axe perpendiculaire à la surface,
- $N_A$  (at/cm<sup>3</sup>) est la densité atomique de l'atome A



**Figure C-14:** Evolution de l'intensité des signaux Auger du fer et de l'oxygène en fonction de l'énergie du faisceau incident. L'évolution du rapport  $R = O510/Fe651$  est également représentée (surface de magnétite).

Le terme qui dépend fortement de l'énergie primaire  $E_p$  des électrons est la section efficace d'ionisation  $\sigma_A$ . Expérimentalement [18] et d'un point de vue théorique [19], on montre que si l'on considère une transition Auger d'énergie  $E_A$ ,  $\sigma_A$  augmente sensiblement jusqu'à un rapport  $E_p/E_A \approx 3$ . Pour des rapports  $E_p/E_A > 3$ , la valeur de  $\sigma_A$  évolue peu. Ainsi, si l'on considère par exemple la transition du fer à 650 eV, on obtient une énergie primaire critique  $E_p \approx 1950$  eV, en bon accord avec la valeur expérimentale de 2000 eV.

En spectroscopie Auger, lorsque l'on veut faire une mesure quantitative, on utilise souvent le rapport d'intensité entre deux transitions. Il peut être utile de connaître l'évolution de ce rapport en fonction de l'énergie primaire des électrons. En effet, comme nous le verrons au chapitre F sur des matériaux isolants, il est parfois nécessaire de diminuer l'énergie primaire des électrons en cours d'expérience pour atténuer les effets de charge. De plus les résultats obtenus dans la littérature sont parfois obtenus à des énergies primaires différentes. Dans ce travail de thèse nous avons utilisé le rapport  $R = O510/Fe651$  pour quantifier la stoechiométrie

des oxydes de fer obtenus. L'évolution du rapport R en fonction de l'énergie primaire des électrons est également représentée sur la figure C-14. On constate que ce rapport augmente légèrement lorsque l'on passe de  $E_p = 2500$  eV à  $E_p = 1100$  eV (variation relative  $\approx 15$  %).

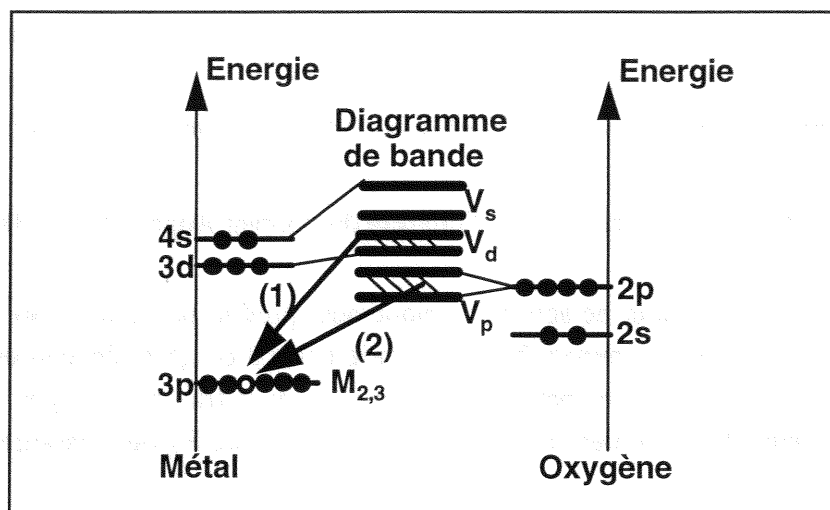
A partir de la formule (2), on constate que l'intensité du courant Auger dépend d'autres termes:

- $r_M$ ; les électrons Auger ne sont pas uniquement produit par le faisceau incident, mais également par le faisceau rétrodiffusé.  $r_M$  varie entre 0 et 1,5 et dépend essentiellement de la masse des atomes de la matrice et de l'énergie de la transition Auger.  $r_M$  augmente pour des valeurs de Z (numéro atomique) croissantes et de  $E_A$  décroissantes [7],
- $\lambda_M$ ; ce terme dépend essentiellement de l'énergie de la transition Auger et dans une moindre mesure de la nature des atomes dans la matrice M. La variation de  $\lambda_M$  est proportionnelle à  $E_A^{1/2}$ ,
- $N_A$ ; le courant Auger est donc proportionnel à la quantité de matière exprimée en at/cm<sup>3</sup>.

Si on mesure l'intensité de deux transitions Auger  $I_A$  et  $I_B$  d'un alliage binaire  $A_nB_m$ , il est alors à priori possible de prédire la valeur du rapport n/m à partir du rapport  $I_A/I_B$ . Néanmoins l'incertitude sur l'ensemble des paramètres cités précédemment est importante. Dans la pratique, on effectue plutôt des mesures semi-quantitatives en comparant les rapports  $I_A/I_B$  de surfaces  $A_nB_m$  de composition chimique différente.

### c) Spectre Auger M<sub>2,3</sub>VV

L'ensemble des métaux de transition de la couche 3d (Sc 3d<sup>1</sup> → Cu 3d<sup>10</sup>) sont caractérisés par un spectre M<sub>2,3</sub>VV à une composante située à basse énergie entre 20 et 70 eV. Weissmann et coll. [20] ont montré que les spectres Auger M<sub>2,3</sub>VV des oxydes correspondants aux métaux 3d Cr, Mn, Fe, Co et Ni sont constitués de deux composantes d'amplitudes comparables. Les énergies de ces deux composantes sont situées de part et d'autre de celle correspondant au métal pur. Weissmann et coll. ont expliqué l'origine de ces deux transitions pour l'oxyde à partir du diagramme énergétique de la figure C-15 ci dessous.



**Figure C-15:** Représentation des deux transitions électroniques (1) et (2) à l'origine des deux composantes observées sur le spectre Auger  $M_{2,3}VV$  de l'oxyde d'un métal 3d.

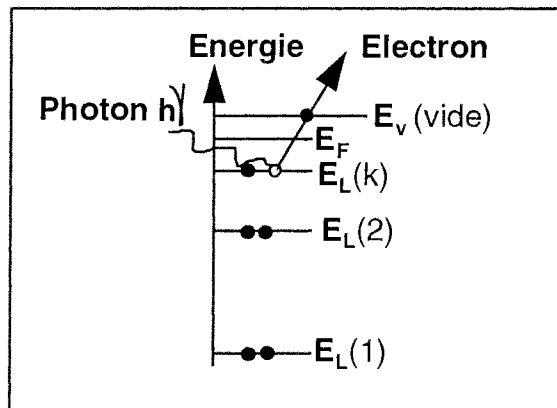
Les deux niveaux 3d et 4s se transforment en deux bandes d'énergie; une bande d'énergie  $V_d$  pleine et une bande  $V_s$  vide. Une autre bande pleine  $V_p$  provenant essentiellement du niveau d'énergie 2p de l'oxygène est présente à plus basse énergie. Suite à l'ionisation du niveau  $M_{2,3}$ , il est alors possible d'obtenir deux transitions électroniques notés (1) et (2) à partir des niveaux  $V_d$  et  $V_p$  qui sont à l'origine des deux composantes observées sur le spectre Auger  $M_{2,3}VV$ .

En ce qui concerne les oxydes de fer, des spectres  $FeM_{2,3}VV$  à deux composantes ont effectivement été observés par plusieurs auteurs [21-24]. Suivant la stoechiométrie de l'oxyde formé ( $FeO$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ), les résultats de Seo et coll. [21] et de Smentkowski et coll. [22] montrent que l'on observe des changements de forme importants sur le spectre  $FeM_{2,3}VV$ . Néanmoins l'origine de ces changements de forme n'est pas claire, et a fait l'objet de publications encore récentes de la part de H. den Daas et coll. [25,26]. En particulier, ces auteurs soulignent que la contribution éventuelle de fer métallique dans les spectres  $FeM_{2,3}VV$  de référence présentés par Seo (spectres obtenus après bombardement ionique) et par Smentkowski (fer sous-jacent à l'oxyde) ne peut pas être exclue.

## II-4 La spectroscopie XPS

### a) Energie d'un photoélectron

Le principe de production d'un photoélectron représenté sur la figure C-16 est beaucoup plus simple que celui d'un électron Auger. L'énergie du photon incident est suffisante pour ioniser les niveaux d'énergie de liaison  $E_L < h\nu$  et provoque l'éjection directe d'un photoélectron.



**Figure C-16:** Processus d'émission d'un photoélectron.

En appliquant le principe de conservation de l'énergie, on obtient alors que:

$$* E_{LV}(k) = h\nu - E_c(k) \quad (1)$$

où

- $E_{LV}(k)$  est l'énergie de liaison de l'électron de l'orbitale  $k$  (dans l'état ionisé) par rapport au niveau du vide  $E_v$ ,
- $E_c(k)$  est l'énergie cinétique du photoélectron émis

L'énergie de liaison peut également être définie par rapport au niveau de Fermi  $E_F$ . On a la relation :

$$** E_v = E_F + \Phi_e \quad \text{où } \Phi_e \text{ est le potentiel de sortie de l'échantillon.}$$

Donc l'énergie de liaison du photoélectron par rapport au niveau de Fermi peut s'écrire:

$$*** E_{LF}(k) = h\nu - E_c(k) - \Phi_e$$

Si l'analyseur est en contact électrique avec l'échantillon, les niveaux de Fermi de ces derniers sont identiques. Cependant les potentiels de sortie de l'échantillon  $\Phi_e$  et de l'analyseur  $\Phi_a$  ne sont pas identiques et l'énergie cinétique mesurée expérimentalement  $E_{cM}(k)$  obéit à la relation [2]:

$$**** E_{cM}(k) + \Phi_a = E_c(k) + \Phi_e$$

On en déduit donc que l'énergie de liaison d'un photoélectron d'un niveau  $k$  par rapport au niveau de Fermi est déterminé expérimentalement par la relation:

$$***** E_{LF}(k) = h\nu - E_{cM}(k) - \Phi_a \quad (2)$$

$\Phi_a$  est déterminé expérimentalement par une procédure d'étalonnage. Ainsi la mesure de l'énergie cinétique  $E_{cM}(k)$  des photoélectrons effectué par l'analyseur permet de calculer les énergies de liaisons des électrons à la surface du solide. Dans la pratique, le spectre expérimental est donc directement donné en énergie de liaison par le système informatique. Celui-ci permet de faire une identification rapide de la nature chimique des éléments présents en surface.

#### b) Le déplacement chimique

La position en énergie de liaison des niveaux de coeur examinés par XPS dépend de l'environnement chimique de l'atome considéré. Tout changement d'état chimique entraîne une perturbation importante sur les électrons de valence qui se répercute sur les électrons des niveaux de coeur. K. Siegbahn et coll. [27] ont proposé le modèle du potentiel de charge pour rendre compte des valeurs des déplacements chimiques observées expérimentalement. Dans ce modèle on montre que le déplacement chimique d'un niveau de coeur d'un atome  $i$  passant d'un état chimique (1) à un état (2) peut s'écrire sous la forme:

$$* \Delta E(i) = k [q_i(2) - q_i(1)] + [V_i(2) - V_i(1)]$$

Le premier terme correspond à la variation de la charge de valence de l'atome  $i$ . Ainsi ce terme montre que lorsque la charge de valence d'un atome augmente (ex:  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ), l'énergie de liaison des électrons du niveau considéré devient plus grande. C'est effectivement ce que l'on observe expérimentalement pour les spectres Fe2p du fer, mais cette règle n'est pas générale (ex:  $Co2p^{3/2}$ ).

Le second terme ( $V_i = \sum_j q_j / R_{ij}$ ) correspond à la contribution des atomes voisins  $j$  de charge  $q_j$  au potentiel de l'atome  $i$ . En pratique on constate que lorsque l'électronégativité (ou affinité électronique  $\chi$ ) d'un atome voisin augmente, l'énergie de liaison du niveau de coeur considéré a tendance à augmenter.

### c) Couplage spin-orbite

La position et la vitesse de l'électron autour du noyau sont caractérisés par le vecteur moment cinétique orbital  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \wedge m \mathbf{v}$ . L'électron possède également un moment cinétique intrinsèque qui est le spin  $\mathbf{s}$ . Les valeurs de  $|\mathbf{l}|$  et de  $|\mathbf{s}|$  sont quantifiées et sont caractérisées par les nombres quantiques  $l = 0, 1, 2, \dots$  et  $s = 1/2$  pour les électrons. Pour connaître tous les niveaux d'énergie possibles, il faut tenir compte du couplage entre le moment cinétique orbital et le spin. Dans le cadre de la théorie du couplage j-j [7], le moment cinétique total d'un électron est  $\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$ . Ce dernier est caractérisé par un nombre quantique  $j$  tel que:

$$* \quad |l - s| \leq j \leq |l + s|$$

où  $j$  prend des valeurs discrètes dans l'intervalle  $[|l - s|, |l + s|]$  par saut de une unité.

Connaissant les valeurs de  $n$  (nombre quantique principal) et de  $l$  pour un électron, on en déduit alors facilement tous les niveaux d'énergie possibles:  $1s^{1/2}$ ,  $2s^{1/2}$ ,  $2p^{1/2}$ ,  $2p^{3/2}$ ,  $3s^{1/2}$ ,  $3p^{1/2}$ ,  $3p^{3/2}$ ,  $3d^{3/2}$ ,  $3d^{5/2}$ ... où le nombre quantique  $j$  du moment cinétique total apparaît en exposant.

La séparation entre deux niveaux d'énergie de nombre quantique  $j$  différent varie selon l'élément chimique considéré. Par exemple dans le cas du fer, les niveaux  $2p^{1/2}$  et  $2p^{3/2}$  se distinguent très bien, car ils sont séparés d'environ 13 eV. Le rapport d'intensité théorique du doublet  $2p^{1/2}$ - $2p^{3/2}$  est donné par le quotient de la dégénérescence  $(2j+1)$  [7] des deux niveaux, soit un rapport d'intensité respectif de 1:2.

### d) Effets de l'état final

Au paragraphe II-4-a, seule l'énergie  $[\hbar\omega - E_L(k)]$  se transforme en énergie cinétique pour le photoélectron. On s'attend alors à observer sur le spectre XPS, une seule composante centrée autour de l'énergie  $E_L(k)$ . Cependant dans certains cas, on observe la présence de composantes secondaires autour de la composante principale qui correspondent à plusieurs états finals possibles pour l'atome ionisé. On distingue:

- *les éclatements multiplets*: ces phénomènes apparaissent lorsque l'atome possède des électrons non-appariés (non-couplé à un spin opposé) dans la bande de valence; c'est le cas par exemple dans les niveaux  $d$  des métaux de transitions. Après ionisation d'un niveau de coeur, il peut se produire un phénomène de couplage entre les électrons non-appariés de la bande de valence et l'électron non-apparié présent sur le niveau ionisé [35]. Ce couplage peut donner lieu à plusieurs configurations de spins de l'état ionisé d'énergies différentes. Il est possible de prédire le nombre de configurations possibles pour un niveau d'énergie donné [35]. Le cas le plus simple correspond aux niveaux

d'énergie pour lesquels le nombre quantique  $l = 0$  (1s, 2s, 3s...), et on peut prédire deux états finals possibles correspondant à un électron de spin "down" ou "up" sur le niveau s ionisé.

- *les pics de "shake up"*: le départ du photoélectron du niveau de coeur provoque le passage d'un électron de valence vers un niveau d'énergie vide supérieur. Ce processus nécessite une énergie quantifiée qui n'est plus disponible pour le photoélectron, c'est à dire que son énergie cinétique diminue. On observe alors un pic satellite situé à une énergie de liaison plus élevée par rapport au pic principal,

- *les pics de "shake off"*: l'éjection du photoélectron est accompagné d'une ionisation supplémentaire due au départ d'un électron de valence. L'état final de l'atome est doublement ionisé. Un pic satellite apparaît à une énergie de liaison plus élevée que celle du pic principal (séparation en énergie plus importante que pour le "shake up"). Néanmoins ces transitions sont peu visible pour les matériaux solides car la perte d'énergie n'est plus quantifiée.

Les processus du type éclatements multiplets et "shake up" sont visibles sur les spectres Fe2p, Fe3p et Fe3s des oxydes de fer [28,35]. Expérimentalement, cela se traduit par l'apparition de pics satellites et par un élargissement considérable du spectre Fe2p des oxydes de fer par rapport au fer métallique.

## II-5 Les autres techniques utilisées

### a) La spectroscopie de diffusion Raman

L'effet Raman est un phénomène secondaire de diffusion de la lumière, où l'on observe un changement de fréquence de la lumière diffusée par rapport à la lumière excitatrice. Contrairement à la diffusion élastique Rayleigh, les photons incidents cèdent de l'énergie aux molécules rencontrées. En effet, dans le matériau étudié, les atomes sont susceptibles de vibrer (translation, rotation) à différentes fréquences et peuvent ainsi absorber de l'énergie. Ces fréquences de vibrations sont définies habituellement par leurs nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ) et se situent dans le domaine de l'infrarouge (typiquement quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$  pour les matériaux solide).

L'énergie du faisceau incident produit par un laser qui se situe dans le domaine du visible est sensiblement plus élevée que les énergies de vibration étudiées. Le spectromètre T64000 de Jobin Yvon [29] permet de compter le nombre de photons diffusés par effet Raman en fonction de la fréquence de vibration excitée dans le matériau. Les spectres obtenus sont caractéristiques du matériau étudié et pour les oxydes de fer tel que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  [30,31], on obtient des séries de fréquences de vibration très différentes. Ainsi, en se

comparant à des spectres standard trouvés dans la littérature, il est possible d'identifier la nature de l'oxyde de fer analysé. Les fréquences de vibrations possibles sont en effet très sensibles aux propriétés structurales (centre de symétrie, axe de rotation...) du matériau étudié.

#### b) La microscopie à force atomique (AFM)

Une pointe ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) très fine placée au bout d'un bras en forme de V (cantilever) est mise en contact avec la surface étudiée. Un système de céramiques piézo-électriques permet d'effectuer le déplacement de la pointe parallèlement et perpendiculairement à la surface. La pointe subit une force de type Van der Waals, ce qui génère une certaine déflexion du cantilever. Un système d'asservissement [32] qui utilise la réflexion de la lumière d'un laser sur le cantilever permet de bouger la pointe perpendiculairement à la surface afin de maintenir la déflexion du cantilever constante. Ainsi la pointe va balayer toutes les rugosités de la surface en subissant une force constante. Un système informatique permet d'obtenir une image de la rugosité Z (nm) de la surface pour une certaine zone de balayage XY variant de  $10^{-2}$   $\mu\text{m}$  à  $10^2$   $\mu\text{m}$ .

#### c) La spectroscopie Mössbauer

Une source radioactive ( $^{57}\text{Co}$ ) montée sur un vibreur émet un rayonnement d'énergie située autour 14,4 KeV. Les expériences peuvent se réaliser en transmission ou en réflexion.

En transmission, les noyaux de  $^{57}\text{Fe}$  (isotope  $\approx 2\%$  du fer naturel) du matériau rentre en résonance pour certaines énergies provoquant une absorption sélective. Un photoscintillateur permet de compter le nombre de photons transmis. Le spectre d'absorption obtenu sera composé du nombre de "coups" enregistré par le photoscintillateur en fonction de l'énergie du faisceau incident. La relation entre la vitesse de la source et l'énergie étant immédiate [33], les spectres sont habituellement exprimés en fonction de la vitesse de la source en mm/s.

En réflexion (CEMS), la résonance du noyau provoque l'émission simultanée d'électrons de conversion d'énergie différentes, en particulier celle des électrons K d'énergie 7,3 KeV. Un détecteur (type channeltron ou compteur proportionnel à gaz) permet de compter le nombre d'électrons éjectés en fonction de la vitesse de la source. La profondeur d'analyse peut dans ce cas être estimée à environ 3000 Å.



La spectroscopie Mössbauer est très sélective puisqu'elle est uniquement sensible à l'élément chimique Fe. Les spectres obtenus sont fortement dépendant des propriétés magnétiques du composé étudié. En particulier, on montre [34] que si le matériau possède un champ magnétique interne, la dégénérescence des niveaux nucléaires provoque l'apparition d'un sextuplet sur le spectre Mössbauer. Pour les matériaux paramagnétiques, on observe un singulet ou un doublet. Etant donné que les propriétés magnétiques varient pour les différents oxydes de fer, cette technique permet une identification précise des matériaux analysés.

L'analyse de couches minces ( $< 250 \text{ \AA}$ ) peut être envisagée par la technique CEMS. Il est alors avantageux d'enrichir les dépôts réalisés en  $^{57}\text{Fe}$  à l'aide d'une source d'évaporation de fer ne contenant que cet isotope. L'enrichissement du fer permet en effet d'augmenter le signal d'un facteur  $\approx 50$ . Les quelques résultats obtenus dans ce travail de thèse seront présentés en annexe.

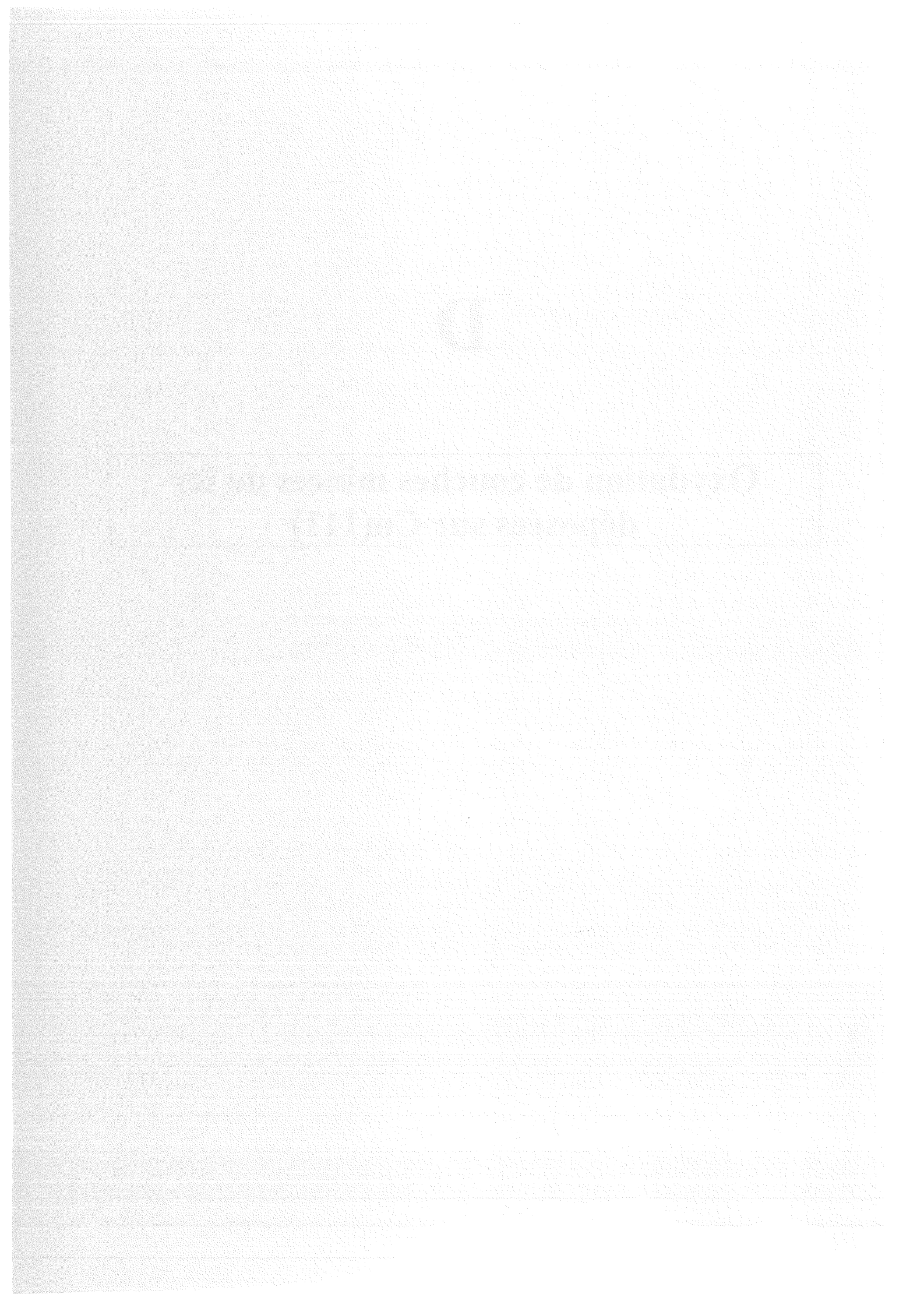
## Bibliographie du chapitre C

- [1] C. Le Gressus, Techniques de l'ingénieur, Analyse et caractérisation P4 P2620-1-20.
- [2] Mane Mane, Thèse présentée à l'Université de Nancy I (avril 1993) p 169-170, schéma p34.
- [3] R.E. Weber and A.L. Johnson, Journal of Appl. Phys. 40,1 (1968) 314-318.
- [4] L.J. Clarke, Surface Crystallography, An Introduction to Low Energy Electron Diffraction (1985) p75, p116, John Wiley and Sons Editors.
- [5] J.J. Ehrhardt, Introduction à la spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X-ESCA, (1979) Centre de Perfectionnement des Industries Chimiques, ENSIC Nancy.
- [6] M.O. Krause, J.G. Ferreira, J. Phys. B 8 (1975) 2007.
- [7] D. Briggs and M.P. Seah, Practical surface analysis edited by D. Briggs and M.P. Seah (1983) p83, Appendix 6, p186, p184, p88, p113.
- [8] S. Andrieu, La diffraction d'électron de hautes énergie en incidence rasante, Cours de D.E.A. de Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux, (1996), Université de Nancy I.
- [9] J. Massies, The use of RHEED for real time control of molecular beam epitaxy, Ecole multicouches métallique Aussois 14/22 septembre 1989.
- [10] J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Techniques of Physics Series N°2 (1974) p5-6, Academic Press London and New York.
- [11] R.J. Lad, Surface Review and Letters Vol 2 N°1 (1995) 109-126.
- [12] B. Hader and O. Weiss, Surf. Sci. 220 (1989) 118-130.
- [13] T. Fujii, D. Alders, F.C. Voogt, T. Hibma, B.T. Thole and G.A. Sawatzky, Surf. Sci. 366 (1996) 579- 586.
- [14] International Tables for Crystallography, edited by Theo Hahn, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland (1989).
- [15] M.F. Chung and L.H. Jenkins, Surf. Sci. 21 (1970) 253.
- [16] W.A. Coghlan and R.E. Clausing, Atomic Data 5 (1973) 317.
- [17] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R. E. Weber and N.C. Mac Donald, Handbook of Auger Electron Spectroscopy (Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN 1972).
- [18] D.M. Smith and T.E. Gallon J. Phys. D 7 (1974) 151.
- [19] M. Gryzinski Phys. Rev. A 138 (1965) 305.
- [20] R. Weissmann and K. Müller, Surf. Sci. Reports 1 (1981) 251-309.

- [21] M. Seo, J.B. Lumsden and R.W. Staehle Surf. Sci. 50 (1975) 541.
- [22] V.S. Smentkowski and J.T. Yates Surf. Sci. 232 (1990) 113.
- [23] T. Miyano, Y.S. Sakisaka, T. Komeda and M. Onchi, Surf. Sci 169 (1986) 197-215.
- [24] M. Arbab and J.B. Hudson, Surf. Sci. 206 (1988) 317-337.
- [25] H. den Daas, O.L.J. Gijzeman and J. W. Geus, Surf. Sci. 290 (1993) 26.
- [26] H. den Daas, M. Passacantado, L. Lozzi, S. Santucci and P. Picozzi Surf. Sci. 317 (1994) 295.
- [27] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Hohanson, J. Hedman, P.F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, T. Bergmark, L.O. Werme, R. Manne, Y. Baer, "ESCA: Applied to free molecules" North Holland Amsterdam (1969).
- [28] K. Wandelt, Surf. Sci. Reports 2 (1982) 1-121.
- [29] J.F. Daumas, Mémoire de D.E.A de Physique et de Chimie de la Matière et des Matériaux (Juin 1997), Université de Nancy I
- [30] H.E. Townsend, T.C. Simpson and G.L. Johnson, Corr. Sci 50 (1994) 546.
- [31] D. Thierry, D. Persoson, C. Leygraf, D. Delichere, S. Joiret, C. Palotta, A. Hugot-Le Goff, J.Electrochem. Soc. 135,2 (1988) 305-310.
- [32] D. Naudin, Mémoire de D.E.A de Chimie et de Physico-Chimie Moléculaires (Juin 1997), Université de Nancy I.
- [33] Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Edited by V.I. Goldansky and R.H. Herber (1968) p215.
- [34] C. Ruby, Mémoire de D.E.A de Sciences et Génie des Matériaux (1993), Université de Nancy I.
- [35] T.A. Carlson, Photoelectron and Auger spectroscopy (1975), Plenum Press.

# D

**Oxydation de couches minces de fer  
déposées sur Cu(111)**



## D: Oxydation de couches minces de fer déposées sur Cu(111)

Dans le but de réaliser des surfaces modèles d'oxyde de fer, il est intéressant d'étudier dans un premier temps la réactivité du fer sous basse pression d'oxygène. Ce type de travail peut être réalisé sur différents supports de fer pur tels que les monocristaux orientés [1-5], les polycristaux [6,7], ou les films de fer pur dont la structure est plus ou moins bien définie [8-12].

Les résultats obtenus concernant la structure et la composition des oxydes formés à température ambiante restent néanmoins encore assez controversés. Par exemple sur Fe(100), Sewell et coll. [2] ainsi que Leygraf et coll. [5] observent par RHEED et par LEED une structure de type spinelle  $Fe_3O_4$ . Par contre, Leibrandt et coll. [1] pour le même système concluent que la composition de l'oxyde formé est proche de FeO.

La croissance du fer sur le cuivre a fait l'objet d'un nombre important de travaux (voir par exemple [13-17]). En effet la structure du cuivre possède la particularité d'être très proche de celle du fer  $\gamma$  (cfc). Malgré le fait que le fer  $\gamma$  soit thermodynamiquement instable à température ambiante, Jesser et Matthews [13] ont les premiers montré qu'il était possible de faire croître du fer  $\gamma$  à 25 °C sur Cu(001). De plus, comme nous le verrons, le substrat Cu(111) utilisé dans notre étude est également caractérisé par une maille voisine de celle que l'on peut trouver dans les plans (110) de fer  $\alpha$ .

Ainsi, l'oxydation de films de fer déposés sur cuivre a déjà fait l'objet de quelques travaux récents [8-11] auxquels nous pourrions faire référence dans ce travail. Cependant, on constate que l'on dispose encore de peu de renseignements (mis à part dans [1] et [11]) sur l'épaisseur des oxydes formés sous basse pression d'oxygène à 300 K. Dans ce but, nous avons décidé de réaliser des dépôts de fer d'épaisseur variable sur Cu(111) et d'étudier ensuite l'oxydation de ces dépôts sous basse pression d'oxygène. Nous avons donc tout d'abord étudié (& I) la croissance du fer sur Cu(111) par RHEED. Dans un second temps (& II), les dépôts sont oxydés sous basse pression d'oxygène et l'évolution des spectres Auger et des images RHEED et LEED est suivie. Dans ce travail, nous montrerons que ces techniques d'analyse de surface nous permettront d'obtenir un certain nombre de renseignements sur la composition, la structure et l'épaisseur des phases formées.

# I Croissance du fer sur Cu(111)

## I-0 Conditions expérimentales

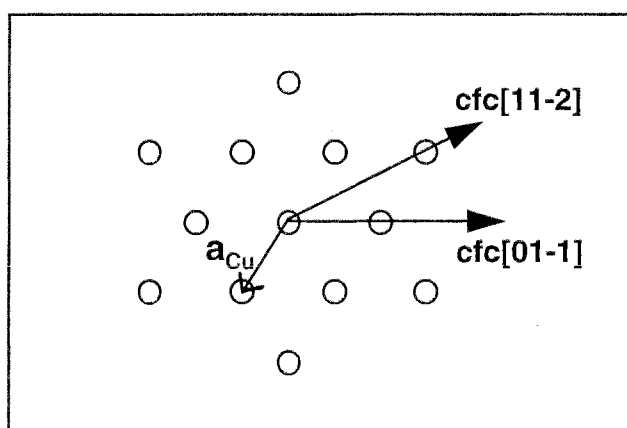
Les expériences sont réalisées dans les chambres Auger et RHEED (voir chap. C). Le substrat sur lequel sont réalisés les dépôts est un monocristal orienté Cu(111). Avant chaque expérience, le substrat est traité par bombardement ionique à l'argon. Ensuite, on effectue un recuit du substrat à 850 K pendant 1 minute. A ce stade, le pic Auger du carbone à 270 eV est confondu avec le bruit de fond.

L'énergie des électrons incidents en RHEED est de 24 keV et celle des électrons Auger est de 1,5 keV. Le flux de fer dans les deux chambres est du même ordre de grandeur et se situe aux environs de 0,5 Å/min. L'épaisseur des films de fer est donnée en monocouches (MC) avec la relation 1 MC = 2,05 Å. Cette distance est la valeur intermédiaire de la distance existant entre les plans (111) du fer  $\gamma$  (2,08 Å) et celle des plans (110) de fer  $\alpha$  (2,02 Å).

## I-1 Résultats expérimentaux

### a) Observations en RHEED

L'évolution des images de diffraction RHEED a été suivie selon les azimuts  $\text{cfc}[01-1]$  et  $\text{cfc}[11-2]$  du substrat Cu(111) qui sont représentés sur la figure D-1.



**Figure D-1:** Représentation d'un plan (111) de cuivre où  $a = 2,556 \text{ \AA}$ . Les deux azimuts  $\text{cfc}[01-1]$  et  $\text{cfc}[11-2]$  étudiés sont représentés.

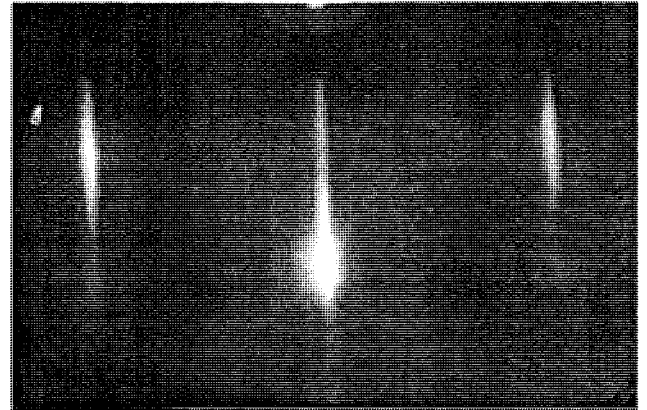
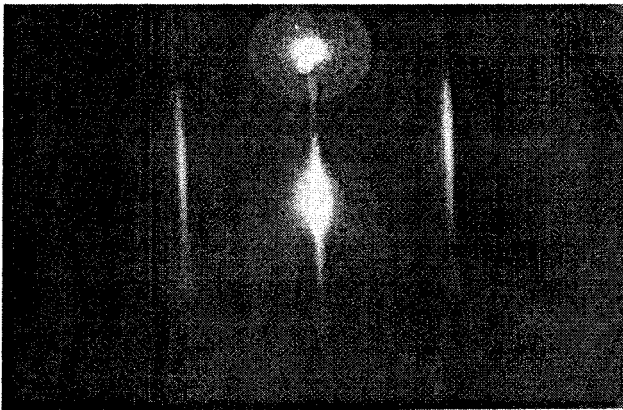
L'évolution des images de diffraction (Figure D-2) a été suivie pour des épaisseurs comprises entre 1 et 10 monocouches. Afin de pouvoir estimer les distances entre rangées d'atomes du dépôt de fer, nous avons supposé que  $a_{\text{Cu}} = 2,556 \text{ \AA}$ , où  $a_{\text{Cu}}$  est le

AZIMUT [01-1]

AZIMUT [11-2]

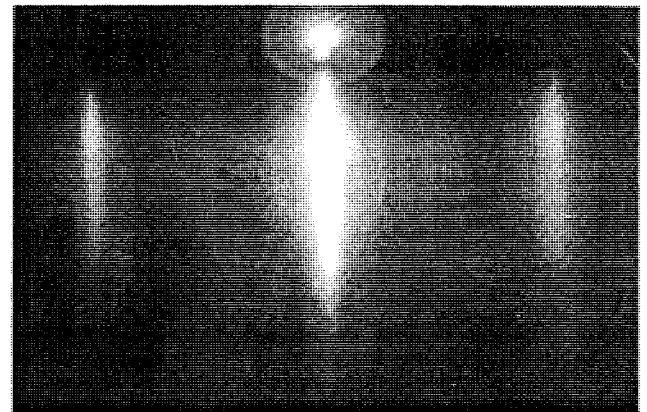
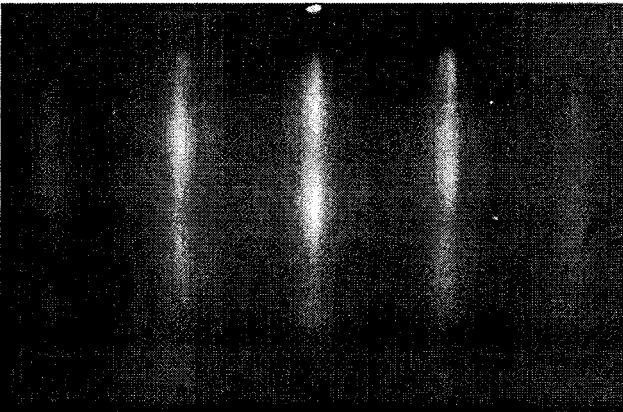
(a)

(b)



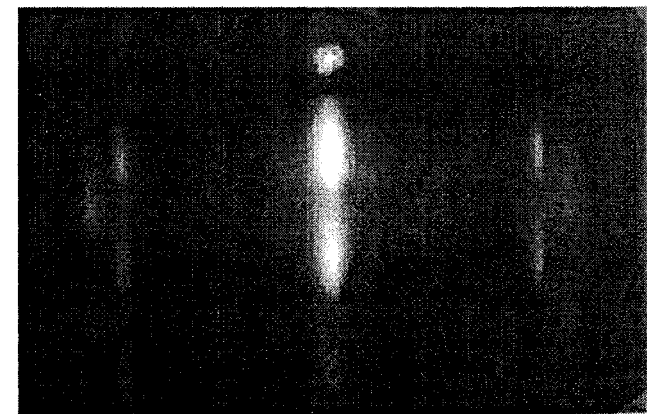
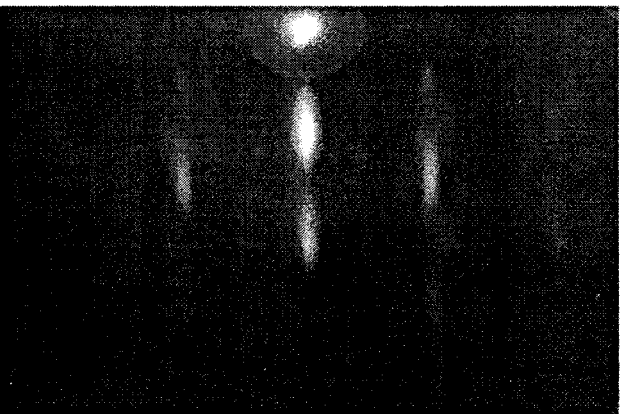
(c)

(d)



(e)

(f)



**Figure D-2:** Evolution des raies de diffraction RHEED selon les azimuts  $cfc[01-1]$  et  $cfc[11-2]$  du substrat de cuivre en fonction de l'épaisseur du dépôt de fer: (a) et (b) cuivre propre, (c) et (d) 3 MC de fer, (e) et (f) 10 MC de fer.

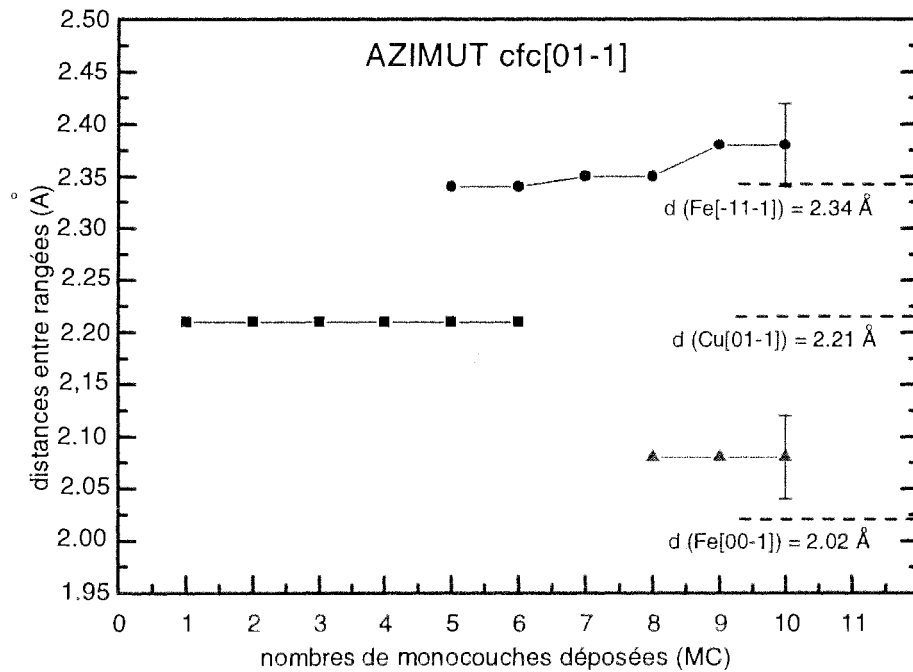
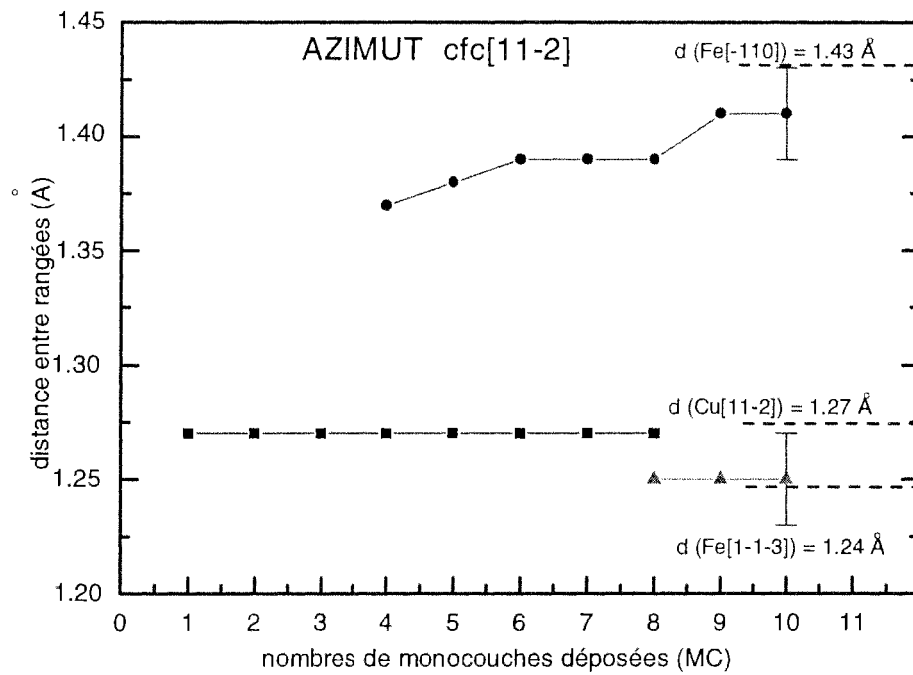


paramètre de maille du plan (111) du substrat calculé à partir du paramètre de maille du réseau cubique tridimensionnel [18]. Les images de diffraction obtenues sur le substrat (Figures D-2-a et D-2-b) sont donc utilisées comme référence pour le calcul des distances.

L'évolution des distances entre rangées d'atomes de fer correspondant à ces images est donnée sur la figure D-3. Pour des épaisseurs de fer inférieures à 4 MC, aucun changement notable n'est observé sur les figures de diffraction, c'est à dire que les distances entre rangées d'atomes de fer sont les mêmes aux incertitudes près ( erreur relative  $\approx \pm 2 \%$ ) que celles correspondant aux rangées cfc[01-1] et cfc[11-2] du substrat Cu(111).

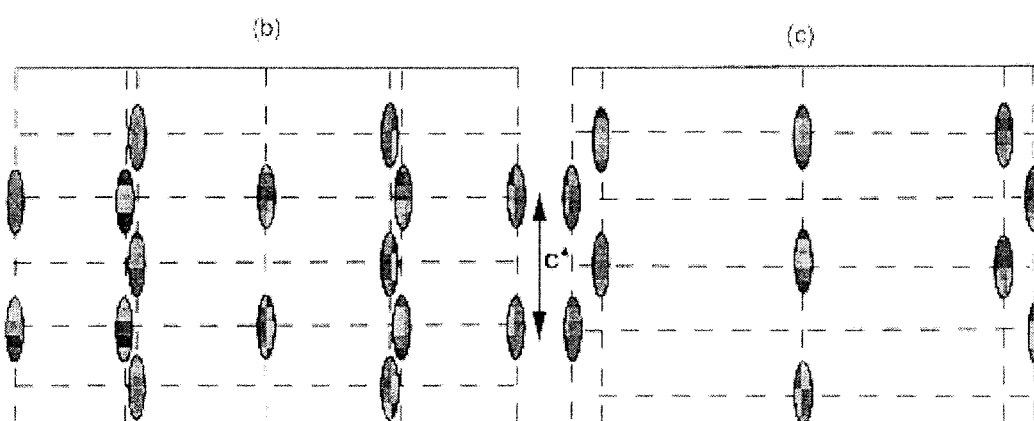
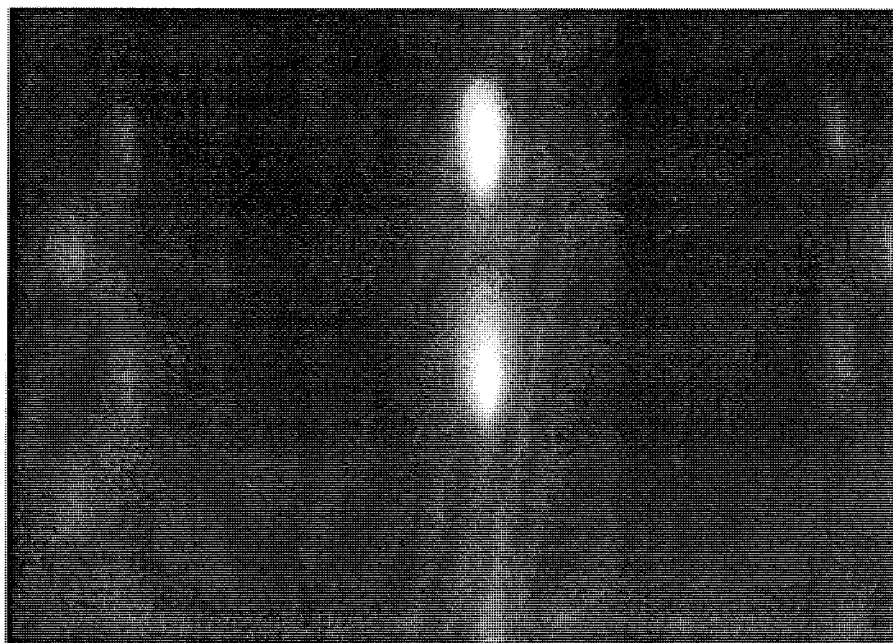
Pour des épaisseurs de fer supérieures à 4 MC, de nouvelles raies de diffraction apparaissent progressivement selon les deux azimuts. Les raies de diffraction initiales disparaissent complètement pour des épaisseurs de l'ordre de 7 à 8 MC. Pour une épaisseur de 10 MC, on constate que pour chaque azimut, deux types de raies de diffraction apparaissent situées de part et d'autre de la position des raies de diffraction initiales. Sur la figure D-3, on observe donc selon chaque azimut l'apparition de deux types de distances entre rangées d'atomes de fer.

On observe également la présence de modulations d'intensité le long des raies de diffraction. Sur la figure D-4-a est représentée une image agrandie de ces modulations selon l'azimut cfc[11-2]. Une représentation schématique des modulations observées est donnée sur les figures D-4-b et D-4-c. On constate que pour toutes les raies la distance entre modulations  $R^*$  est relativement constante. On peut estimer la valeur de  $R^* = 0,48 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ .  $R^*$  correspond à une distance entre plans d'atomes  $d = 2,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Selon les deux azimuts, les modulations de certaines raies de diffraction sont décalées de  $\approx R^*/2$  par rapport à celles observées sur la raie centrale.



**Figure D-3:** Evolution des distances entre rangées d'atomes de fer en fonction du nombre de monocouches déposées selon l'azimut cfc[11-2] et cfc[01-1] du cuivre. Les distances entre rangées d'atomes de fer pour les directions de type  $\langle -11-1 \rangle$ ,  $\langle 00-1 \rangle$ ,  $\langle -110 \rangle$  et  $\langle 1-1-3 \rangle$  du plan (110) de fer  $\alpha$  sont également indiquées à droite des figures.

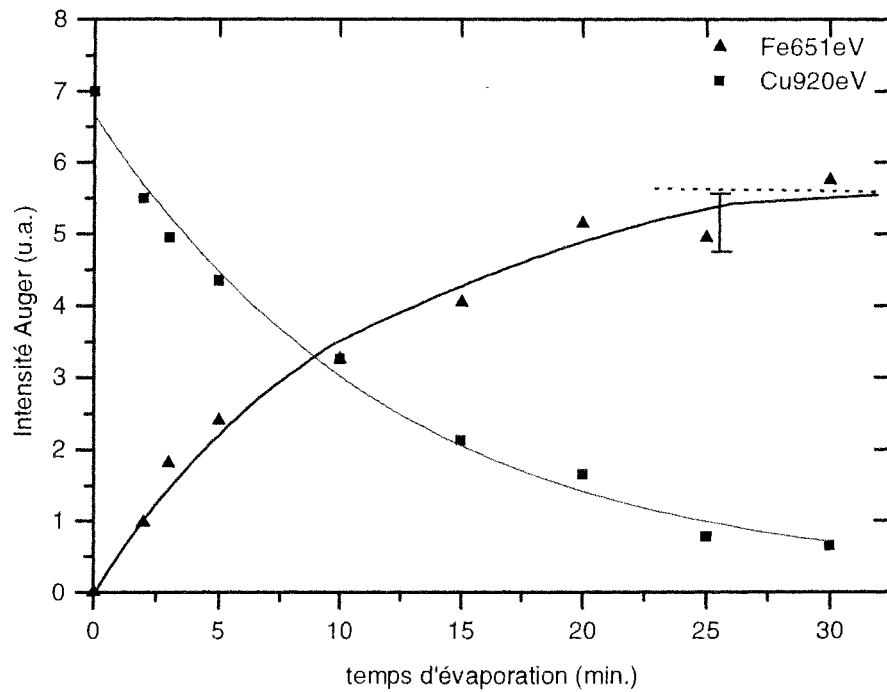
(a)



**Figure D-4:** (a) Agrandissement des modulations observées selon l'azimut  $cfc[11-2]$  pour un dépôt de 10 MC de fer. (b) et (c) représentation schématique des modulations observées selon les azimuts  $cfc[01-1]$  et  $cfc[11-2]$  respectivement.

## b) Evolution des signaux Auger

L' évolution des signaux Auger du fer à 650 eV et du cuivre à 920 eV en fonction du temps d'évaporation obtenue dans la chambre Auger est représentée sur la figure D-5.



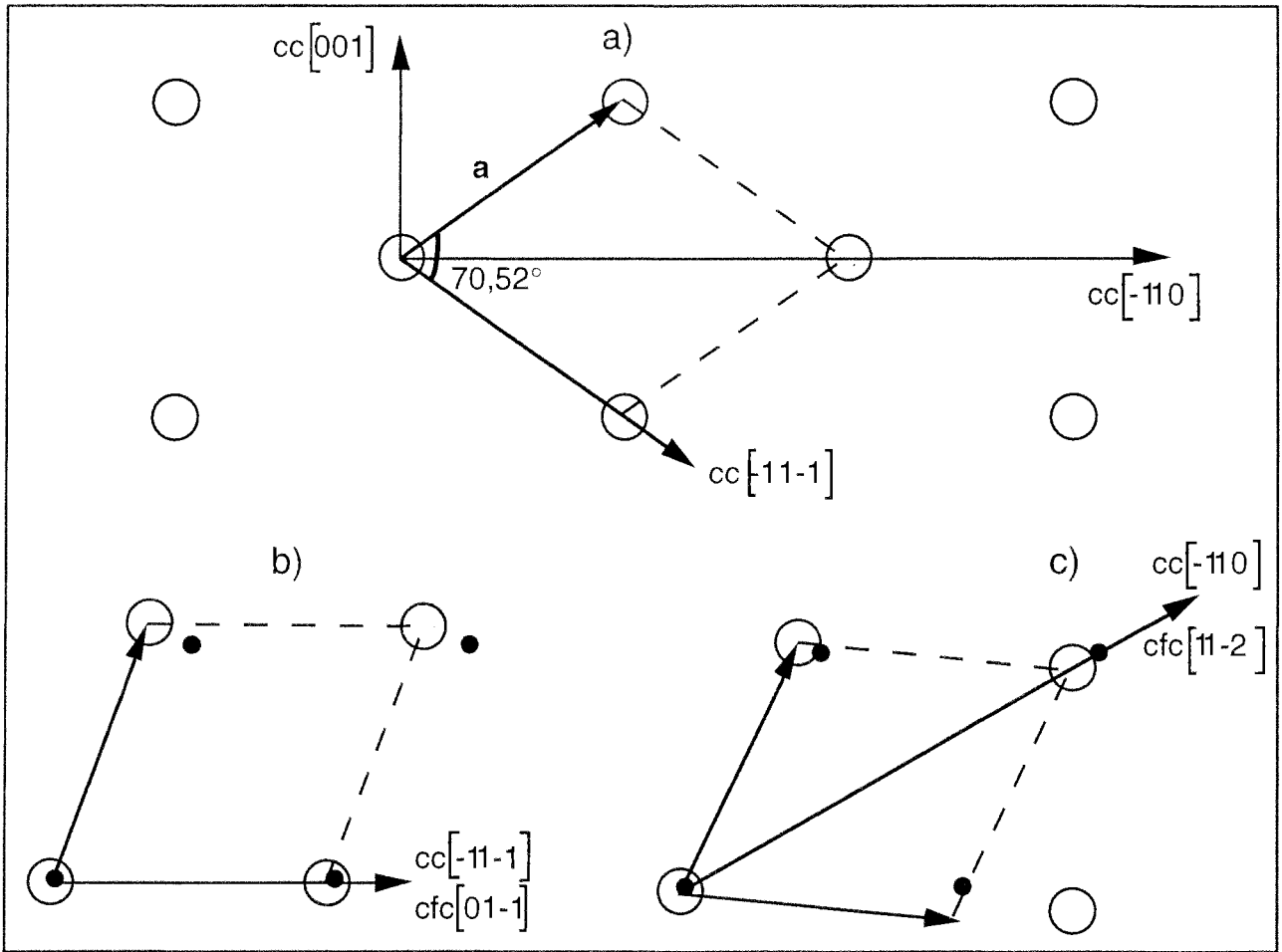
**Figure D-5:** Evolution des signaux Auger du fer à 651 eV et du cuivre à 920 eV en fonction du temps d'évaporation de fer.

Pour des épaisseurs croissantes de fer, le signal du substrat est atténué et diminue progressivement selon une fonction du type exponentielle décroissante:

$$- I = I_0 \exp(- A.t).$$

où

- $I_0$  est l'intensité du signal du cuivre pour le substrat nu
- $A$  est une constante ( $A = 0,08 \pm 0,02$ )
- $t$  est le temps d'évaporation



**Figure D-6:** (a) Représentation du plan (110) de fer  $\alpha$  où  $a = 2.48 \text{ \AA}$ . Représentations d'un plan (110) de fer  $\alpha$  placé soit selon l'orientation de Kurdjumov-Sachs (b), soit selon l'orientation de Nishiyama-Wasserman (c) sur un plan cfc(111) de cuivre.

## I-2 Discussion

### a) Structure et mode de croissance du fer

Pour des épaisseurs de fer inférieures à 4 MC, on constate que le dépôt de fer adopte la même structure que le substrat Cu(111). Si on exclut tout phénomène d'interdiffusion, on peut donc considérer que la croissance initiale du fer est pseudomorphique (même structure) et correspond à la formation de plans (111) de fer  $\gamma$  légèrement contraints. La structure cfc du fer  $\gamma$  ( $a = 3,59 \text{ \AA}$ ) est effectivement très voisine de celle du cuivre ( $a = 3,615 \text{ \AA}$ ).

Pour des épaisseurs de fer supérieures à 4 MC, le dépôt adopte progressivement une autre structure. Pour un dépôt de 10 monocouches, nous avons pu vérifier (voir tableau D-1) que les distances entre rangées d'atomes de fer obtenues étaient en assez bon accord avec celles que l'on peut trouver dans un plan (110) de fer  $\alpha$ .

type de rangée	distance entre rangées calculée ( $\text{\AA}$ )	distance entre rangées expérimentale ( $\text{\AA}$ )	Azimut
cc<-11-1>	2,34	$2,38 \pm 0,04$	cfc[01-1]
cc<00-1>	2,02	$2,08 \pm 0,04$	cfc[01-1]
cc<-110>	1,43	$1,41 \pm 0,02$	cfc[11-2]
cc<1-1-3>	1,24	$1,25 \pm 0,02$	cfc[11-2]

**Tableau D-1:** Dans les 2 premières colonnes: distances entre différents type de rangées d'atomes de fer dans un plan (110) de fer  $\alpha$  calculées à partir du paramètre de maille tridimensionnel. 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> colonnes: distances entre rangées obtenues expérimentalement selon les azimuts cfc[01-1] et cfc[11-2].

On peut donc considérer que pour une épaisseur de 10 MC, le dépôt de fer n'est quasiment plus sous contrainte sous forme de plans (110) de fer  $\alpha$ . De plus on constate que pour 1 azimut on observe 2 types de rangées appartenant au plan (110) de fer  $\alpha$ . On a les relations d'épitaxie suivantes:



Pour expliquer ce phénomène, il doit donc au moins y avoir deux relations d'épitaxie différentes entre le plan cc(110) et le plan cfc(111). En fait, il existe deux types d'orientation connues d'un plan cc(110) sur un plan cfc(111) qui sont les orientations de Nishiyama-Wasserman (NW) et de Kurdjumov-Sachs (KS) [19,20]. Une représentation de ces deux orientations est donnée sur la figure D-6.

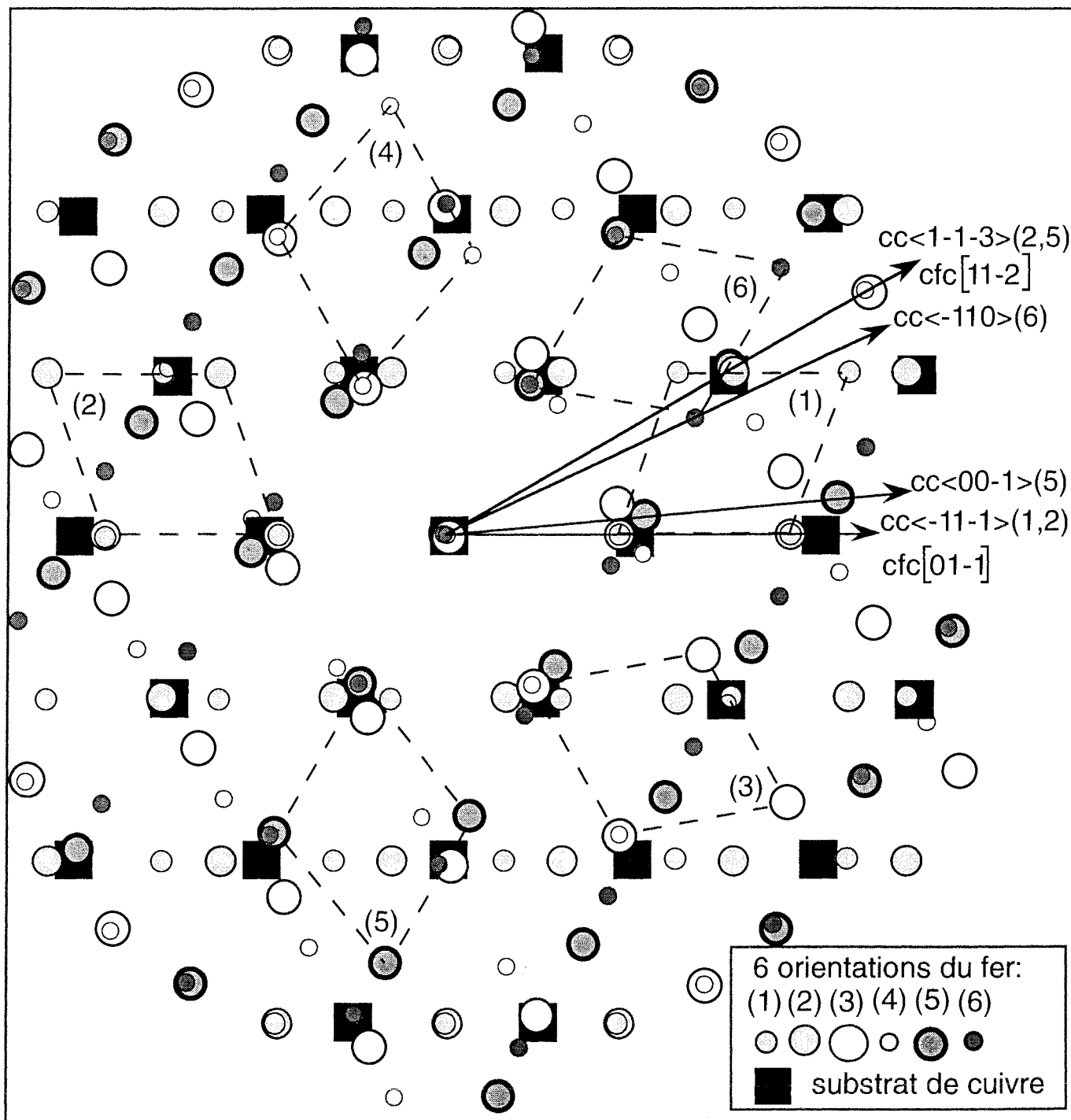
Elles sont définies par les relations d'épitaxie suivantes:

- KS:  $cc[-11-1] // cfc[01-1]$
- NW:  $cc[-110] // cfc[1\ 1\ -2]$  (ou à  $90^\circ$   $cc[001] // cfc[-101]$ )

Etant donné que le plan  $cfc(111)$  possède six directions équivalentes du type  $\langle 01-1 \rangle$ , il est possible d'envisager 6 types de domaines incohérents d'orientation différente pour les plans (110) de fer  $\alpha$  placés selon l'orientation de KS (figure D-7) et 3 selon l'orientation de NW (figure D-8). On constate que pour les deux orientations (NW et KS), il existe des directions  $cc\langle 00-1 \rangle$  et  $cc\langle -11-1 \rangle$  de domaines différents qui sont soit confondues, soit très proches ( $5, 26^\circ$ ) de la direction  $cfc[01-1]$ , et de même pour les directions  $cc\langle -11-3 \rangle$  et  $cc\langle -110 \rangle$  avec la direction  $cfc[11-2]$ . Ces deux orientations sont donc toutes deux compatibles avec les relations d'épitaxies expérimentales obtenues précédemment .

En ce qui concerne le mode de croissance du fer, on peut donc considérer qu'il existe deux étapes. La première ( $< 4$  MC) correspond à une croissance pseudomorphique de fer  $\gamma$ . D'après les résultats Auger, c'est à dire la décroissance exponentielle de l'intensité du pic Cu à 920 eV [21], et l'absence de modulation sur les raies de diffraction RHEED, on peut considérer que la croissance initiale est plutôt du type couche par couche.

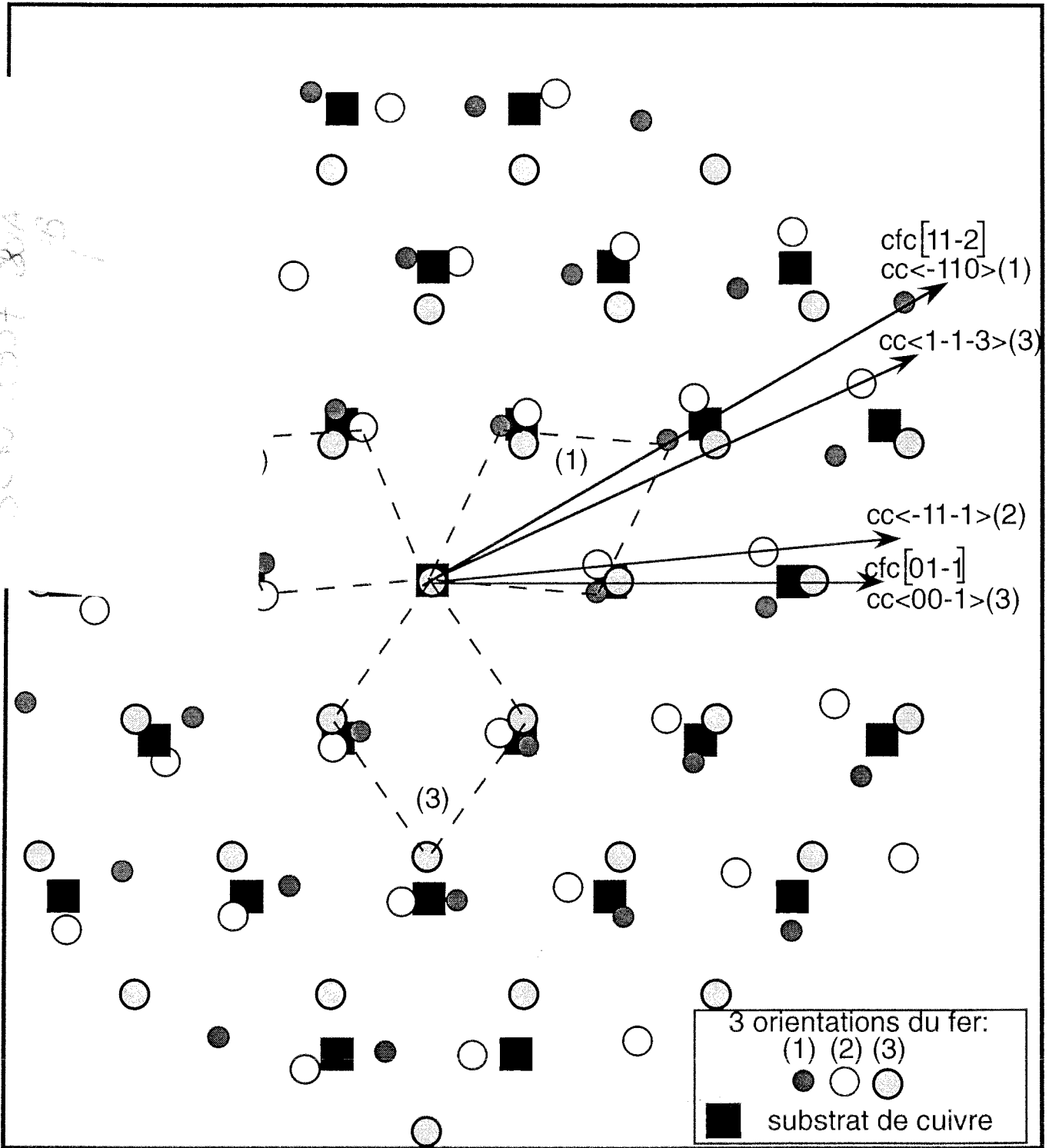
La deuxième étape ( $> 4$  MC) correspond à la relaxation du dépôt de fer sous forme de plans (110) dans une orientation de type KS ou NW. La présence de modulations sur les raies de diffraction RHEED indique l'existence de rugosités à l'échelle nanométrique. Il est probable que ces rugosités soient liées au mode de distribution des domaines d'orientations cristallines différentes présents sur la surface à ce stade de la croissance.



**Figure D-7:** Représentation des six orientations possibles de plan (110) de fer (numérotées de (1) à (6)) placées selon l'orientation de K.S. sur le plan (111) de cuivre (carrés noirs). Certaines directions de type  $cc\langle -11-1 \rangle$ ,  $cc\langle 00-1 \rangle$ ,  $cc\langle -110 \rangle$  et  $cc\langle 1-1-3 \rangle$  sont également représentées; le numéro de l'orientation figure entre parenthèses. Exemple:  $cc\langle 00-1 \rangle (5)$  correspond à la direction de type  $\langle 00-1 \rangle$  de l'orientation N°5.



021-4567 N 25  
 SW 1557 20/19



**Figure D-8:** Représentation des trois orientations possibles de plan (110) de fer placées selon l'orientation de N.W. sur le plan (111) de cuivre.

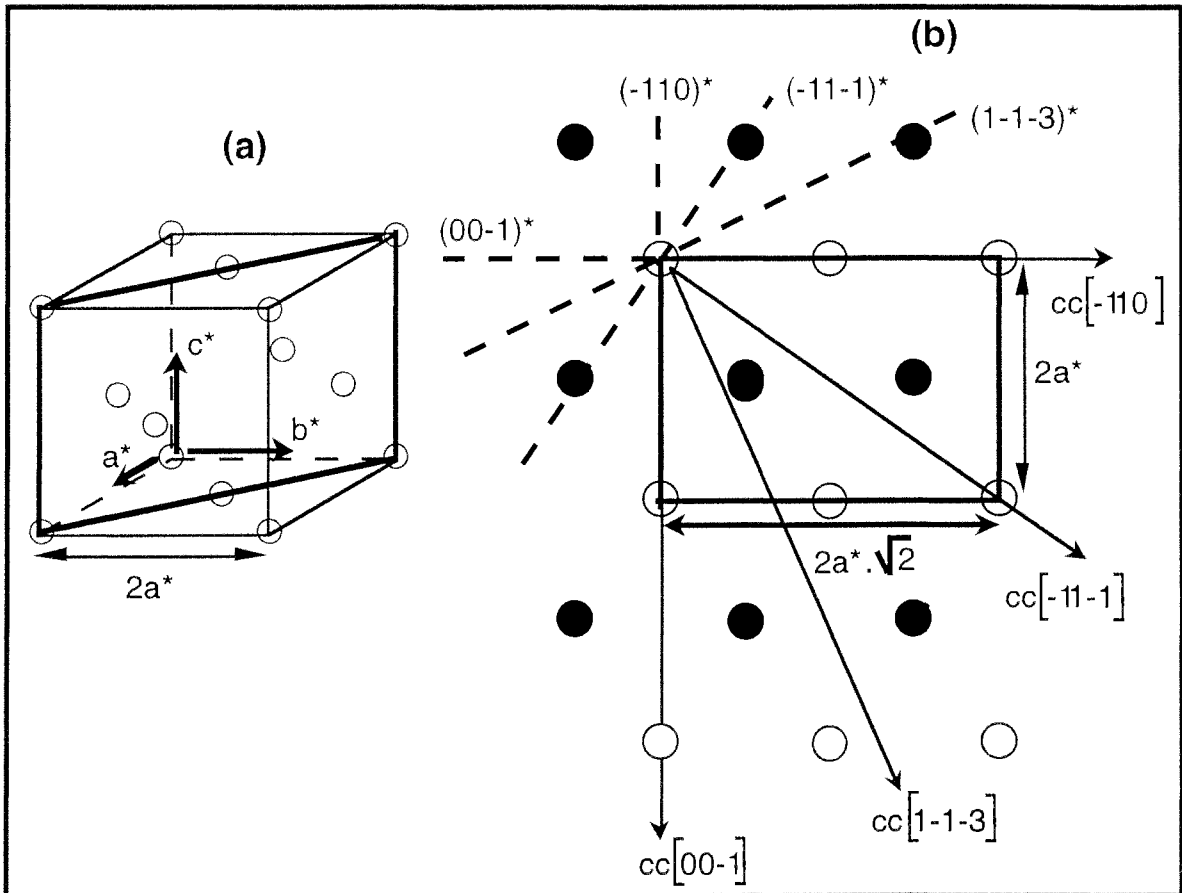
## b) Interprétation de la disposition des modulations RHEED

Il est possible de donner une explication simple à propos de la disposition des modulations observées sur les images de la figure D-4. Nous avons vu que pour l'orientation KS ou NW, les directions  $cc\langle 00-1 \rangle$  et  $cc\langle -11-1 \rangle$  de domaines différents sont soit confondues, soit très proches ( $5,26^\circ$ ) de la direction  $cfc[01-1]$ , et de même pour les directions  $cc\langle -11-3 \rangle$  et  $cc\langle -110 \rangle$  avec la direction  $cfc[11-2]$ . L'apparition de modulations le long des raies de diffraction nous montre que, pour cette épaisseur de dépôt, la rugosité de la surface est suffisante pour donner lieu à une image de diffraction RHEED en transmission.

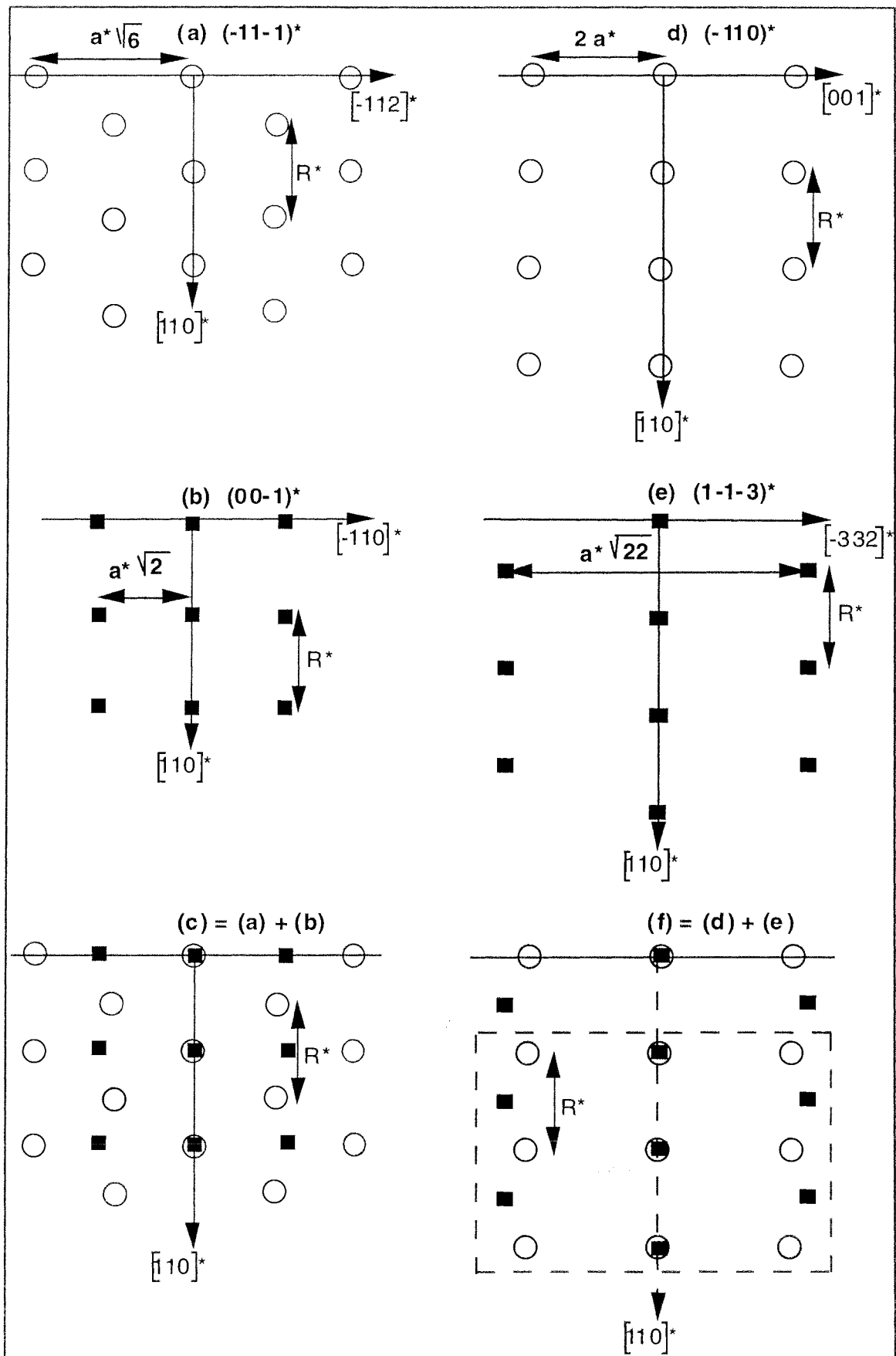
Le fer  $\alpha$  cristallise dans un réseau cc de paramètre  $a$  ( $a = 2,86 \text{ \AA}$ ) pour lequel les réflexions possibles sont du type  $h + k + l = 2n$ . Ces règles correspondent à un réseau réciproque cfc de paramètre  $2 a^*$  (figure D-9-a). Etant donné que l'on considère le plan (110) de fer  $\alpha$ , il est intéressant de tracer une projection des plans (110)\* du réseau réciproque selon la direction  $[110]^*$  perpendiculaire à ces plans (figure D-9-b). Dans les plans (110)\* ou (110) qui sont parallèles dans un réseau cubique on trouve les directions  $cc[-110]$ ,  $cc[-11-1]$ ,  $cc[00-1]$  et  $cc[1-1-3]$ . Dans cette projection, on peut donc facilement représenter les traces des plans  $(-110)^*$ ,  $(-11-1)^*$ ,  $(1-1-3)^*$  et  $(00-1)^*$  respectivement perpendiculaires aux directions mentionnées précédemment et passant par l'origine du réseau réciproque.

Ainsi, nous pouvons facilement tracer la représentation de ces quatre plans (figure D-10 a,b,d,e). On peut alors vérifier que la disposition des modulations observées selon l'azimut  $cfc[01-1]$  correspond effectivement à la superposition des plans  $(-11-1)^*$  et  $(00-1)^*$  (figure D-10-c), et celle observée selon l'azimut  $cfc[11-2]$  à la superposition des plans  $(-110)^*$  et  $(1-1-3)^*$  (figure D-10-f). En particulier, on retrouve bien les décalages de  $R^*/2$  par rapport à la raie centrale pour certaines raies de diffraction. La distance  $R^*$  correspond à une distance entre plans  $d = 2,1 \pm 0,1 \text{ \AA}$ . Cette valeur est en bon accord avec la distance ( $2,02 \text{ \AA}$ ) entre plans (110) que l'on peut calculer à partir du paramètre de maille du fer  $\alpha$ . Ceci est donc une confirmation supplémentaire de l'épitaxie de plans (110) de fer  $\alpha$ .

Selon chaque azimut, on peut donc conclure que la disposition des différents domaines de fer  $\alpha$  permet l'observation d'images RHEED en transmission des plans (110) selon deux types de directions. Les figures de diffraction correspondent donc à la superposition des deux plans du réseau réciproque perpendiculaires à ces deux directions.



**Figure D-9:** (a) Réseau réciproque du fer  $\alpha$ . (b) Projection selon la direction  $[110]^*$  du réseau réciproque de fer  $\alpha$ ; si  $z^*$  est l'axe perpendiculaire au plan de la figure les cercles blancs sont placés en  $z^* = 0$  et  $z^* = \sqrt{2} a^*$  et les cercles noirs en  $\sqrt{2}/2 a^*$ . Les directions du plan (110) de fer  $\alpha$  envisagées et les traces des plans du réseau réciproque perpendiculaires à ces directions sont représentées.



**Figure D-10:** Représentation des quatre plans du réseau réciproque  $(-11-1)^*$ ,  $(00-1)^*$ ,  $(-110)^*$  et  $(1-1-3)^*$  en (a), (b), (d) et (e) respectivement. (c) est la superposition des plans représentés en (a) et (b) et (f) celle des plans (d) et (e). En (f) la partie encadrée correspond à l'image observée sur la figure D-4-(a).

### c) Comparaison avec les résultats bibliographiques

Les résultats expérimentaux obtenus par RHEED sont en bon accord avec ceux obtenus en LEED par D. Tian [17] et plus anciennement, Gradmann et Tillmans [16] qui prévoient une croissance initiale de fer  $\gamma$  pseudomorphique sur Cu(111). Pour des épaisseurs supérieures, ils montrent que le réseau cristallin se relaxe pour former des plans (110) de fer  $\alpha$  placés selon l'orientation de KS.

S. Andrieu et coll. [22] ont fait une étude détaillée en RHEED de la croissance du fer sur Ru(0001) et Ir(111). Ils montrent que le mode de croissance est très analogue à celui rencontré sur Cu(111). Leur étude met clairement en évidence le caractère progressif de la relaxation des paramètres de maille lors de la transition du fer pseudomorphique au fer  $\alpha$  (110). Comme dans notre étude la relaxation commence après un dépôt de quelques couches atomiques de fer. Dans leur cas, ils montrent que la relaxation du fer  $\alpha$  est complètement achevée pour des dépôts d'épaisseur importante ( $\approx 50$  MC). En fait, les paramètres de maille de Ru(0001) (2,706 Å) et de Ir(111) (2,715 Å) sont sensiblement plus élevés que celui de Cu(111) (2,556 Å). La différence de paramètre de maille de Ru(0001) et de Ir(111) avec  $\alpha$ Fe(110) (2,48 Å) est donc plus importante que pour Cu(111). Il n'est donc pas étonnant que la relaxation du fer  $\alpha$  soit quasiment achevée pour Cu(111) pour un nombre de monocouches sensiblement plus faible ( $\approx 10$  MC), car la contrainte imposée par ce substrat est beaucoup moins importante. Ces auteurs observent également le même type de modulations sur les raies de diffraction RHEED correspondant au fer  $\alpha$  en orientation KS.

## **II Oxydation des dépôts de fer à 300 K**

### II-1 Résultats expérimentaux

Dans les chambres RHEED et Auger, une série de dépôts de fer d'épaisseurs comprises entre 1 et 13 MC ont été soumis à une exposition de 300 L d'oxygène.

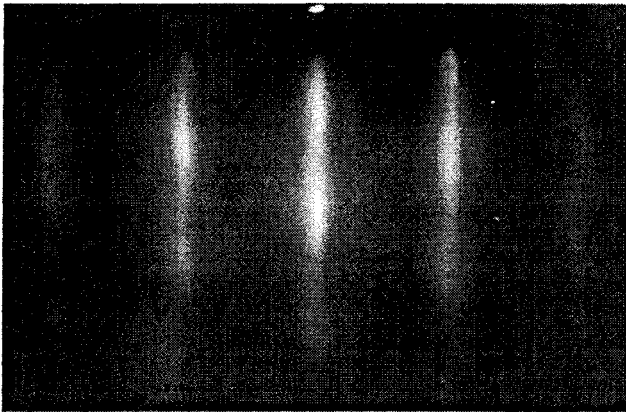
#### a) Observations en RHEED

Quelle que soit l'épaisseur, on observe alors de nouvelles raies de diffraction plus resserrées que celles obtenues sur les dépôts de fer (figure D-11). Les différents azimuts observés sont situés aux mêmes positions angulaires du cristal que celles du substrat Cu(111).

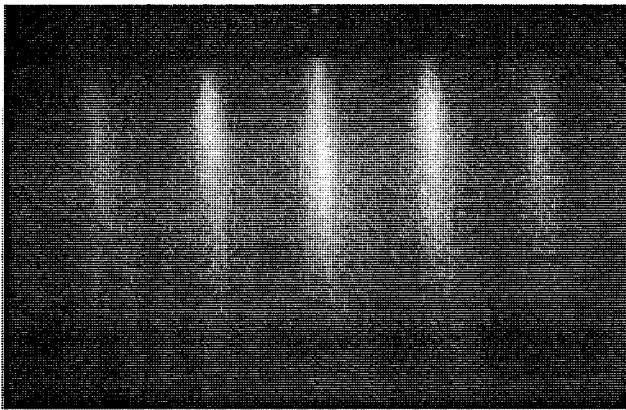
Le plan observée a donc une structure hexagonale. Le paramètre de maille  $a_0$  du réseau

AZIMUT [01-1]

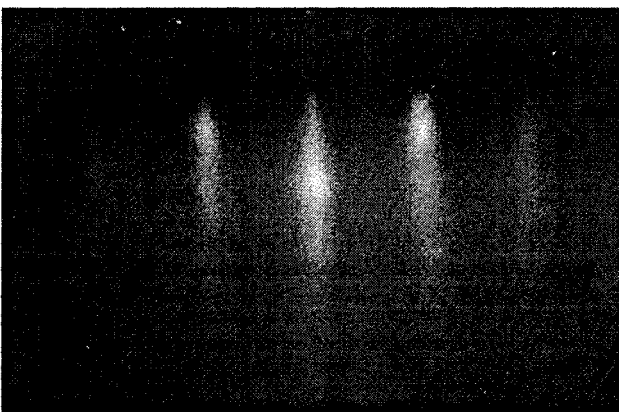
(a)



(c)

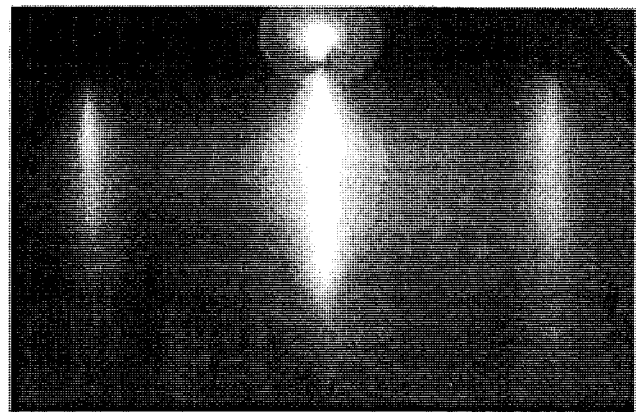


(e)

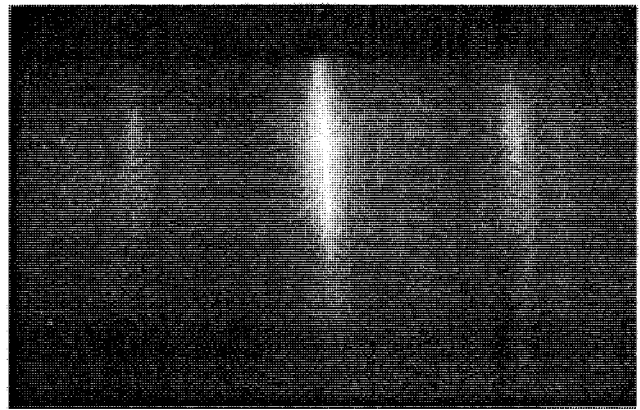


AZIMUT [11-2]

(b)



(d)



(f)



**Figure D-11:** Evolution des raies de diffraction RHEED selon les azimuts  $cfc[01-1]$  et  $cfc[11-2]$  au cours de l'oxydation d'un dépôt de fer soumis à une exposition de 300 L d'oxygène: (a) et (b) 3 MC de fer, (c) et (d) 3 MC de fer oxydé, (e) et (f) 13 MC de fer oxydé.

hexagonal est  $a_0 = 3,14 \pm 0,06 \text{ \AA}$  en prenant comme référence un paramètre de maille pour Cu(111) égal à  $2,556 \text{ \AA}$  [18].

#### b) Observations en LEED

Pour les dépôts oxydés à 300 K, il ne nous a pas été possible d'obtenir des images de diffraction réellement exploitables. Ceci suggère que les expériences de diffraction LEED nécessiteraient un degré d'ordre supérieur aux expériences RHEED. Néanmoins, en effectuant un recuit à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  du dépôt de plus faible épaisseur (1 MC), nous avons pu observer l'image LEED de la figure D-12. On distingue clairement deux mailles hexagonales.



**Figure D-12:** Image LEED obtenue pour un dépôt de fer oxydé (0.6 MC de fer) après un recuit à  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le petit hexagone correspond à la maille du dépôt oxydé et le grand hexagone à celle du substrat de cuivre.

L'hexagone de plus grande taille correspond à Cu(111) qui est encore clairement visible pour un dépôt d'épaisseur 1 MC. Le deuxième hexagone correspond au dépôt de fer oxydé. Comme pour l'expérience RHEED, en prenant pour référence Cu(111), le paramètre de maille du réseau hexagonal de l'oxyde de fer est égal à  $a_0 = 3,19 \pm 0,05 \text{ \AA}$ .

## c) Résultats Auger

### *c-1) Estimation des épaisseurs de dépôts*

L'estimation de l'épaisseur des dépôts de fer pur et oxydé est réalisée en utilisant l'atténuation des pics Auger du cuivre. On suppose un modèle couche par couche pour lequel l'épaisseur  $d$  du dépôt peut être calculé à partir de la formule suivante [21]:

$$- d = - \lambda \cdot \cos 42^\circ \cdot \ln(I/I_0)$$

où

- $\lambda$  est la profondeur d'échappement des électrons provenant du cuivre
- $I$  est l'intensité du signal Auger du cuivre mesuré pour un dépôt de fer d'épaisseur  $d$
- $I_0$  est l'intensité du signal Auger du cuivre pour le substrat nu.

Pour les dépôts de fer pur, nous avons choisi  $\lambda \approx 13 \text{ \AA}$  pour la transition Auger du cuivre à 920 eV. Cette valeur de  $\lambda$  correspond à une valeur moyenne de résultats trouvés dans la littérature [23]. Nous estimons que l'erreur relative sur la valeur de  $\lambda$ , et donc également sur  $d$ , est de l'ordre de 30 %. Par exemple, la formule de Seah et coll. [24] conduit à une valeur de  $\lambda = 16,4 \text{ \AA}$ .

Pour les dépôts de fer oxydé le problème est plus compliqué. En effet, l'échantillon est soit complètement oxydé, soit formé par la superposition d'une zone oxydée sur une zone non oxydée. Or, il est connu que la profondeur d'échappement des électrons peut dépendre de la nature du matériau traversé [25]. En particulier, des différences sont souvent observées entre métaux purs et les oxydes correspondant. Seah et coll. [24] propose une formule pour les composés inorganiques qui conduit à  $\lambda = 21 \text{ \AA}$  pour un oxyde  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ , soit une augmentation de 28 % par rapport à la valeur du fer pur  $\lambda = 16,4 \text{ \AA}$ .

Néanmoins l'épaisseur de l'ensemble des dépôts de fer oxydé a été estimée en prenant comme référence la même valeur de  $\lambda$  (13  $\text{\AA}$ ) que pour les dépôts de fer pur. En effet, comme nous le verrons la plupart des dépôts de fer oxydé sont formés par la superposition d'un d'oxyde sur une zone de fer non oxydé. Or, on ne connaît pas à priori la proportion d'oxyde et de fer non oxydé. Il est donc difficile de tenir compte de la différence de profondeur d'échappement entre l'oxyde de fer et le fer pur.



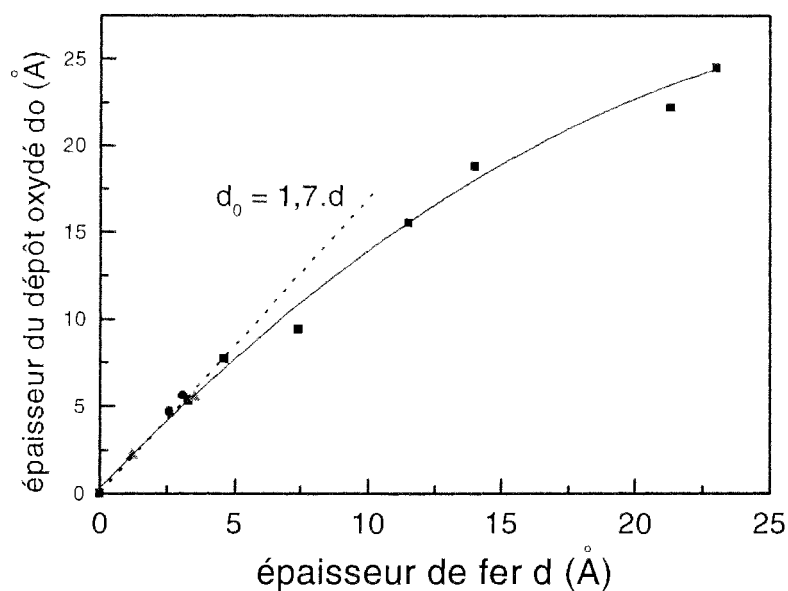
Sur la figure D-13 est représentée l'évolution de l'épaisseur des dépôts oxydés  $d_O$  en fonction de l'épaisseur des dépôts de fer pur  $d$ . Pour les dépôts de faible épaisseur, les estimations obtenues à partir des transitions Auger du cuivre à 105 eV ( $\lambda \approx 5 \text{ \AA}$ ) et à 62 eV ( $\lambda \approx 4 \text{ \AA}$ ) sont également représentées. Pour des épaisseurs inférieures à 5  $\text{\AA}$ , l'évolution est quasiment linéaire. La valeur de la pente de cette zone linéaire est  $d_O/d \approx 1,7$ . Pour des épaisseurs de fer supérieures à 5  $\text{\AA}$ , l'évolution n'est plus linéaire. Dans cette zone, les valeurs de  $d_O/d$  diminuent progressivement pour des épaisseurs croissantes de fer.

### *c-2) Evolution de l'intensité des signaux Auger hautes énergies*

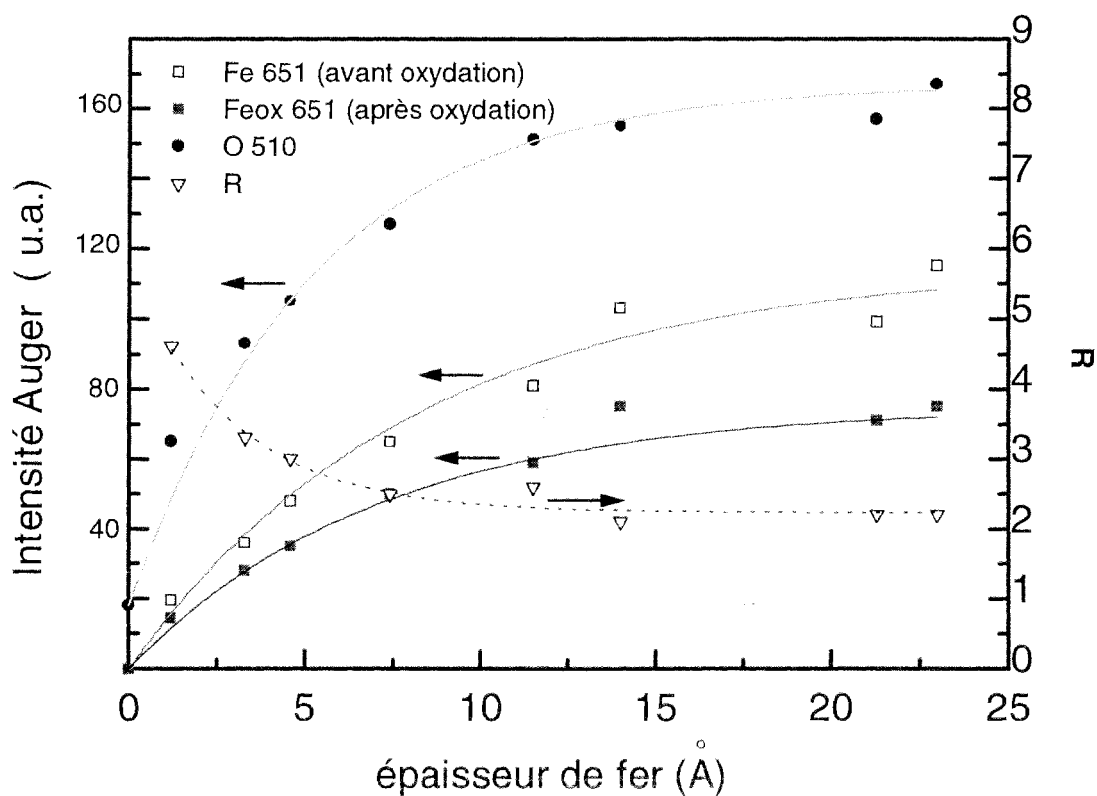
La figure D-14 représente l'évolution de l'intensité de la transition  $L_3M_{2,3}M_{4,5}$  à 651 eV du fer pur ( $I_{Fe}$ ) et du fer oxydé ( $I_{FeOx}$ ) et de celle de la transition  $KL_{2,3}L_{2,3}$  de l'oxygène ( $I_O$ ) à 510 eV. Toutes les courbes atteignent une valeur limite pour une épaisseur de fer de l'ordre de 15  $\text{\AA}$ . Sur cette figure on peut observer une diminution sensible du rapport  $R = I_O/I_{FeOx}$  pour des épaisseurs croissantes de dépôt ( $R = 4,6$  pour 0,6 MC et  $R = 2,2$  pour 11 MC).

### *c-3) Evolution des signaux Auger basses énergies*

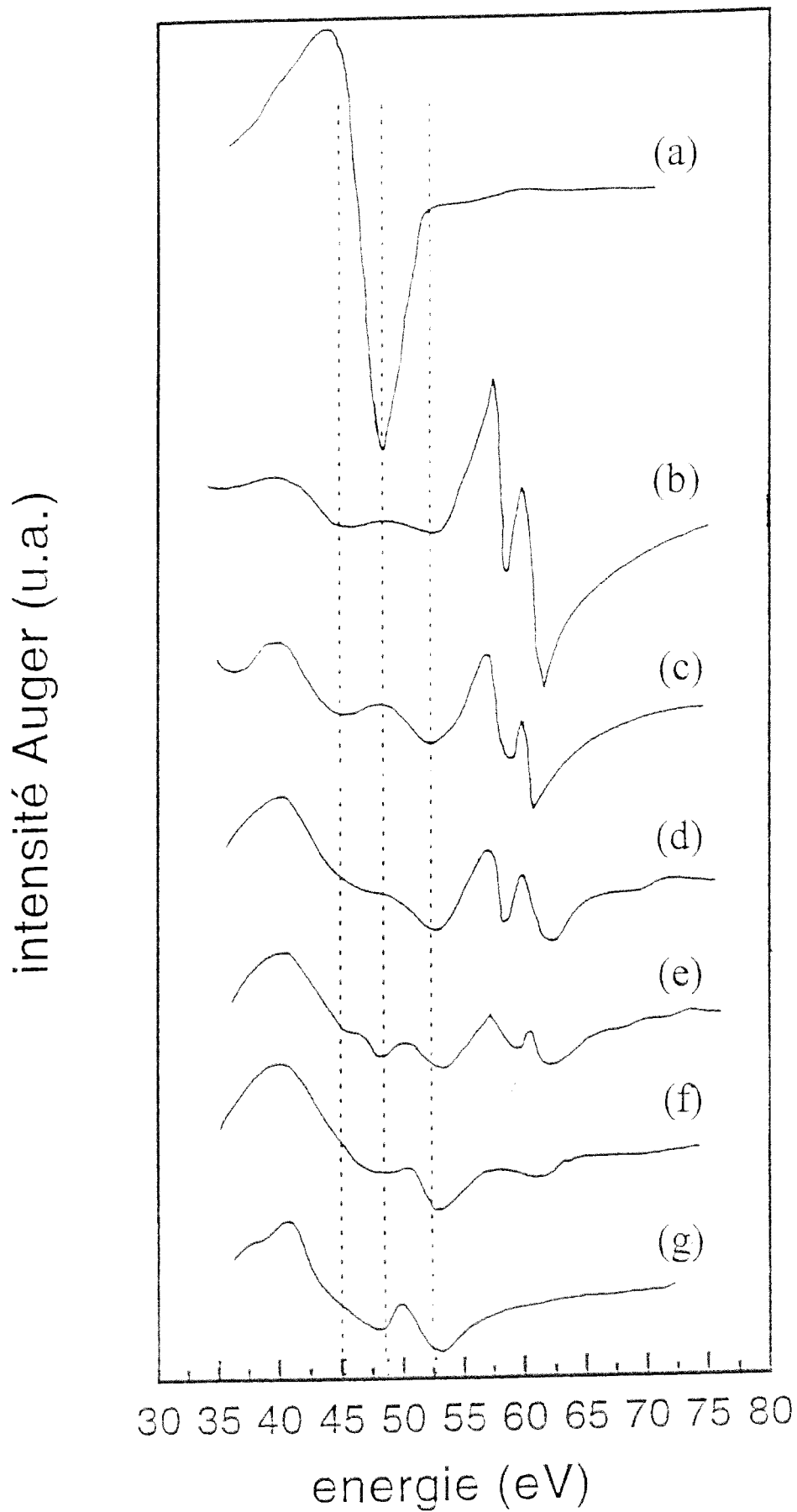
Pour tous les dépôts de fer réalisés, on peut constater sur la figure D-15 qu'une exposition à 300 L d'oxygène entraîne un changement de forme important du pic basse énergie du fer métallique (transition  $M_{2,3}VV$  situé à 48 eV dans notre expérience). On distingue deux types de spectre en fonction de l'épaisseur déposée. En effet, pour des épaisseurs de fer inférieures à 2,5 MC le spectre est formé de deux composantes situées à 45 eV et à 52,5 eV. Pour des épaisseurs supérieures à 2,5 MC, on observe une composante supplémentaire aux environs de 48 eV.



**Figure D-13:** Evolution de l'épaisseur du dépôt de fer oxydé  $d_o$  en fonction de l'épaisseur de du dépôt de fer pur avant oxydation  $d$ .



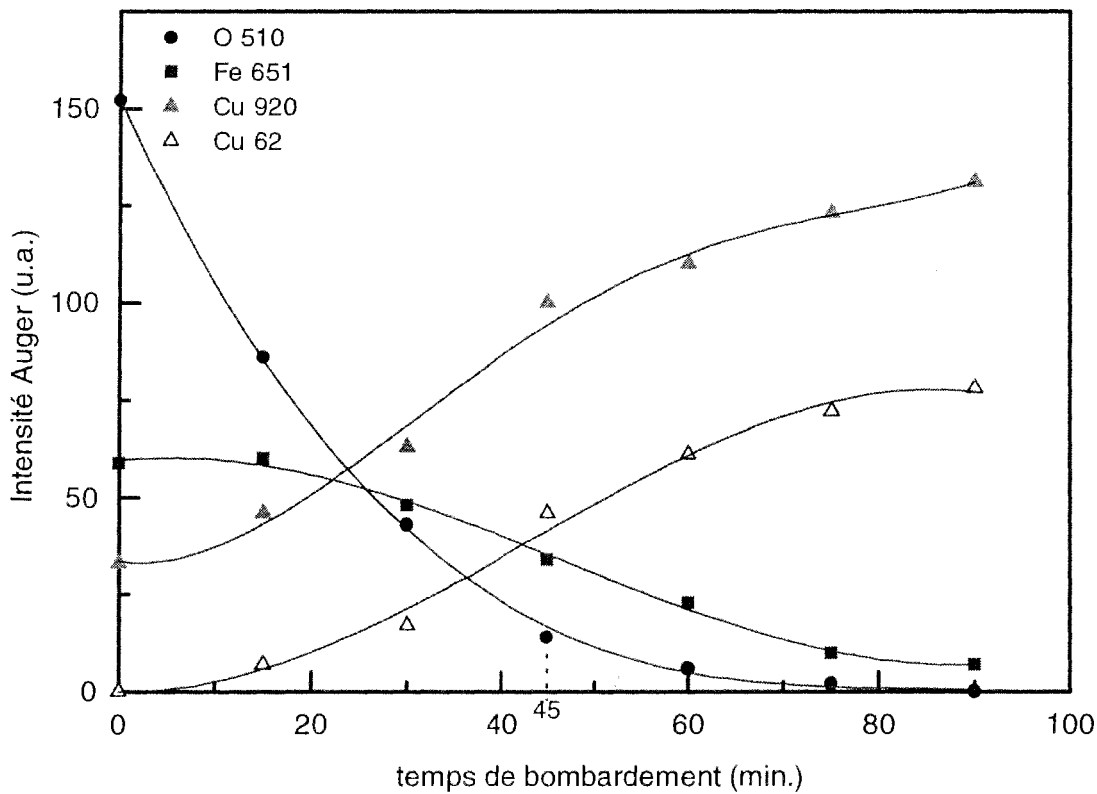
**Figure D-14:** Evolution de l'intensité des signaux Auger en fonction de l'épaisseur de fer. L'évolution du rapport  $R = I_{Feox} / I_o$  (voir texte) est également représentée.



**Figure D-15:** Evolution de la forme du spectre Fe  $M_{2,3}VV$  en fonction de l'épaisseur du dépôt de fer. En (a) 11 MC de fer avant oxydation et les autres spectres ont été obtenu suite à une exposition de 250 L d'oxygène: (b) 0.6 MC, (c) 1.5 MC, (d) 2.5 MC, (e) 3.5 MC, (f) 7 MC et (g) 11 MC.

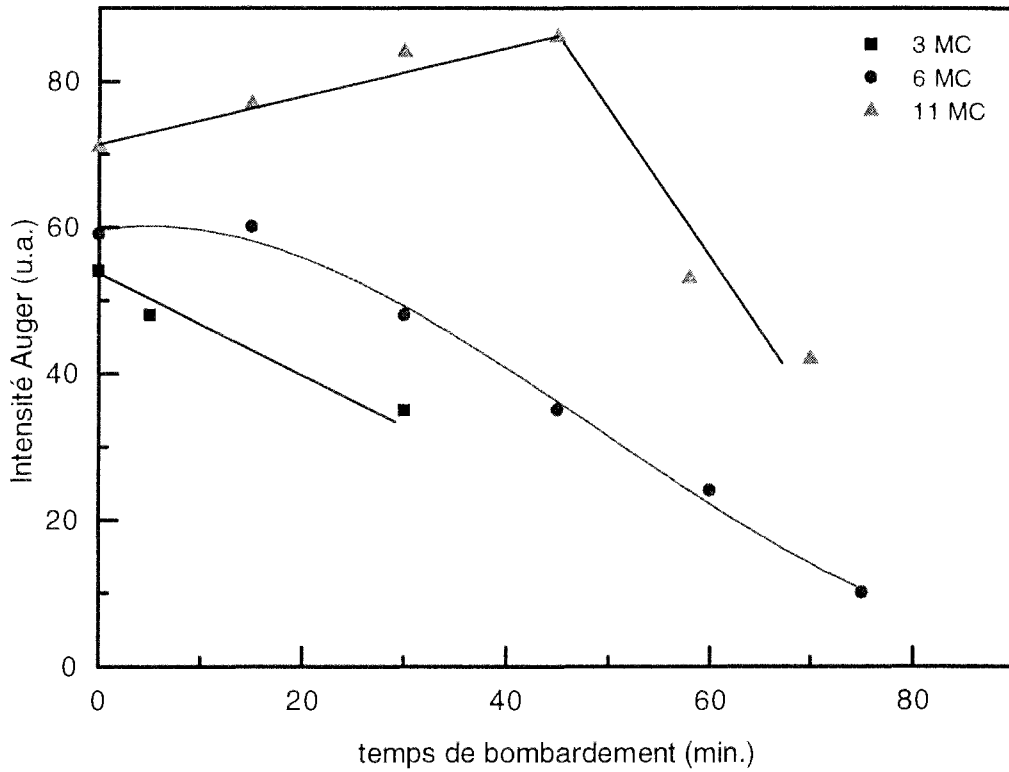
c-4) Bombardement ionique des dépôts

Afin de pouvoir estimer le profil de concentration du fer et de l'oxygène dans les différents dépôts de fer oxydé, nous avons suivi l'évolution des signaux Auger lors d'un bombardement ionique à l'Argon sur trois de nos échantillons (3,5 MC, 6 MC, 10,5 MC). Un exemple d'évolution est donnée sur la figure D-16 pour l'échantillon d'épaisseur 6 MC. Dans une première étape l'intensité du signal oxygène à 510 eV diminue fortement. Ensuite cette diminution se ralentie sensiblement pour un temps de bombardement de l'ordre de 45 min. Pour ce temps, l'intensité du signal du fer à 651 eV indique qu'une certaine épaisseur de fer est toujours présente sur la surface.



**Figure D-16:** Evolution de l'intensité des signaux Auger au cours d'un bombardement ionique d'un dépôt de fer oxydé (épaisseur de fer de 6 MC).

L'évolution de l'intensité du signal du fer à 651 eV dépend sensiblement de l'épaisseur du dépôt de fer comme le montre la figure D-17. Pour un échantillon d'épaisseur 11 MC, l'intensité du signal augmente dans un premier temps pendant 45 min., et diminue ensuite. Pour un échantillon d'épaisseur 3,5 MC l'intensité du signal diminue immédiatement.



**Figure D-17:** Evolution de l'intensité du signal Auger du fer à 651 eV pendant le bombardement ionique de trois échantillons d'épaisseur différente (3 MC, 6 MC, 11 MC).

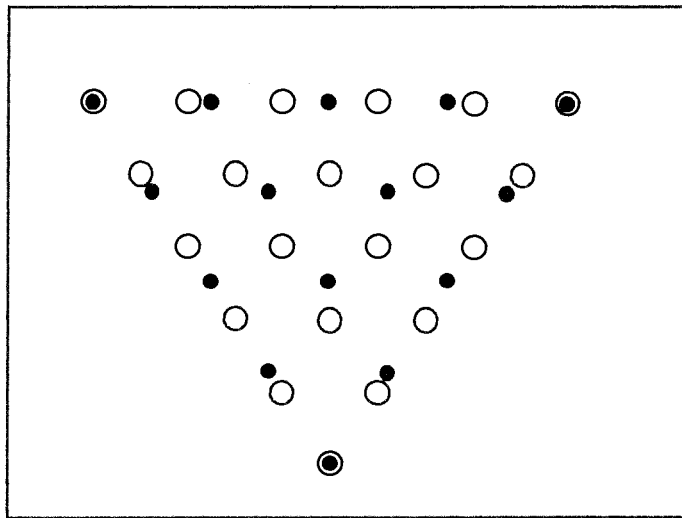
L'augmentation progressive des signaux Auger du cuivre correspond à la diminution de l'épaisseur du dépôt oxydé pendant le bombardement ionique. Pour l'échantillon d'épaisseur 11 MC l'intensité des signaux Auger du cuivre à 62 eV et à 105 eV n'est détectée qu'après 30 min. de bombardement ionique. On peut donc considérer que ce bombardement provoque une diminution relativement homogène de l'épaisseur du dépôt (pas de "trous" faisant apparaître immédiatement des zones de substrat nu).

## II-2 Discussion

### a) Structure de l'oxyde formé

Les résultats structuraux RHEED et LEED mettent en évidence la formation d'un plan de symétrie hexagonale dont le paramètre est  $a_0 = 3,17 \pm 0,06 \text{ \AA}$ . Si on trace (figure D-18) une représentation de ce plan sur celui correspondant au substrat Cu(111), on constate que les deux réseaux se superposent avec une relation du type:

$$- 4 \cdot a_0 \approx 5 \cdot a_{\text{Cu}} \text{ (en tenant compte des incertitudes sur } a_0\text{)}$$



**Figure D-18:** Représentation schématique de la position des anions d'oxygène (rond blanc) dans les couches d'oxyde de fer obtenues par rapport au plan (111) de cuivre (rond noir).

On peut également constater que le paramètre  $a_0$  est du même ordre de grandeur que celui que l'on peut trouver dans les plans d'oxygène (111) de FeO (3,06 Å), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2,97 Å) et  $\gamma$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,95 Å) et (0001) de  $\alpha$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,91 Å) [26]. Néanmoins la valeur  $a_0$  est supérieure à l'ensemble des paramètres mentionnés. Il apparaît donc que le substrat influence la structure de l'oxyde et il est impossible de donner la stoechiométrie de l'oxyde formé à partir de la valeur de  $a_0$ . Un phénomène similaire a déjà été observé par Somorjai et coll. [27] qui étudient en LEED la croissance d'oxyde de fer sur Pt(111). Pour un dépôt d'oxyde de fer d'épaisseur 1 MC, ces auteurs observent également une structure hexagonale avec une valeur  $a_0 = 3,2 \text{ \AA}$  très proche de nos résultats. Dans le cas de Pt(111) ( $a_{\text{Pt}} = 2,77 \text{ \AA}$ ), la relation entre les paramètres de maille est du type  $7 \cdot a_0 \approx 8 \cdot a_{\text{Pt}}$ . Dans une étude STM sur le même système FeO/Pt(111) Galloway et coll. [28] ont également montré que le paramètre de maille de l'oxyde de fer est légèrement plus élevé ( $a_0 = 3,09 \text{ \AA}$ ) par rapport à celui que l'on peut trouver dans le réseau tridimensionnel de FeO.

## b) Stoechiométrie des oxydes formés

### *b-1) Cas des dépôts d'épaisseur inférieure à 2,5 MC*

Pour ces dépôts, on constate que le spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  (figure D-15) est formé uniquement de deux composantes bien séparées situées à 45 eV et à 52,5 eV. L'absence de composante à 48 eV, nous montre que pour cette gamme d'épaisseur le dépôt est entièrement oxydé car il ne reste plus de fer métallique.

Pour une surface de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la forme du spectre Auger basse énergie présenté par certains auteurs [21,29] est voisine de celle que nous observons. Par ailleurs, comme nous le verrons au chap. E, les surfaces de composition  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ont également un spectre basse énergie qui a une forme voisine de celle obtenue. Par contre, la forme du spectre Auger basse énergie d'une surface de composition  $\text{FeO}$ , c'est à dire une composante principale proche de la position du fer métallique à 48 eV (voir chap.E et [21,29]) ne correspond pas au spectre obtenu. Ainsi, à partir du spectre Auger basse énergie on peut conclure que les dépôts ont une stoechiométrie proche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et exclure une composition de type  $\text{FeO}$ .

Il est également possible d'obtenir une indication sur la stoechiométrie de l'oxyde à partir du rapport R (figure D-14) entre les signaux Auger de l'oxygène à 510 eV et du fer à 651 eV. Pour les deux épaisseurs de dépôt étudiées, c'est à dire 0,6 MC et 1,5 MC, on obtient des valeurs de R très différentes, en l'occurrence respectivement  $R = 4,6 \pm 0,6$  et  $R = 3,3 \pm 0,2$ . Comme nous le verrons au chap. E, les surfaces de composition  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{FeO}$  sont caractérisées par un rapport très différent,  $R \approx 3,4$  et  $R \approx 1,5$  respectivement. La valeur de R pour un oxyde de stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est certainement légèrement supérieure à celle de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  car entre ces deux oxydes le rapport entre nombre d'atomes de fer et d'oxygène est voisin (différence de l'ordre de 12 %). La valeur de R obtenue pour l'échantillon d'épaisseur 1,5 MC confirme donc que l'oxyde formé a une composition proche de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

La valeur de R sensiblement plus élevée obtenue pour l'échantillon de très faible épaisseur (0,6 MC) peut être expliquée par la présence d'atomes d'oxygène adsorbés sur des zones du substrat  $\text{Cu}(111)$  non recouvert par le dépôt d'oxyde de fer. En effet, pour un substrat  $\text{Cu}(111)$  nu soumis à une exposition de 300 L d'oxygène, nous avons pu estimer un taux de recouvrement du substrat en oxygène non négligeable ( $\theta \approx 0,25$  MC).

### *b-2) Cas des dépôts d'épaisseur supérieure à 2,5 MC*

Pour ces dépôts, on observe une composante supplémentaire à 48 eV sur le spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  du fer. Cette composante peut être attribuée, soit à la présence de fer métallique non oxydé, soit à la formation d'une phase de stoechiométrie  $\text{FeO}$  sous-jacente à l'oxyde

superficiel ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). La première hypothèse est la plus probable, car comme nous le verrons (& I-2-c), les résultats Auger obtenus s'interprètent correctement en supposant la présence d'une zone de fer non oxydé sous-jacente à l'oxyde superficiel.

### *b-3) Comparaison avec la bibliographie*

On peut comparer nos résultats avec ceux concernant l'oxydation de films de fer sur Cu(100), puisqu'à notre connaissance il n'y a pas de résultat pour le système Fe/Cu(111). En oxydant plusieurs dépôts de fer de faible épaisseur ( $< 2,5$  MC) déposés sur Cu(100) H. den Dass et coll [8,9] montrent que la stoechiométrie de l'oxyde est  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La forme du spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  obtenu par ces auteurs est identique à la nôtre. Les mêmes auteurs dans une étude XPS [11] confirment leurs résultats précédents puisqu'ils n'observent en fin d'oxydation que du fer sous forme  $\text{Fe}^{3+}$ . Dans ces travaux les oxydations ont été réalisées pour des expositions en oxygène de l'ordre de  $2 \cdot 10^4$  L. Kishi et coll [10] observent par XPS la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour une exposition voisine de la nôtre (700L).

Ainsi nos résultats sont en accord avec ceux de la littérature où dans des conditions expérimentales proches des nôtres, les surfaces d'oxyde obtenues ont des compositions comprises entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### *c) Epaisseur des oxydes formés*

Nous avons utilisé trois approches pour estimer ces épaisseurs. Les deux premières utilisent les résultats Auger obtenus directement sur les dépôts de fer avant et après oxydation. La troisième utilise les résultats Auger obtenus au cours du bombardement ionique.

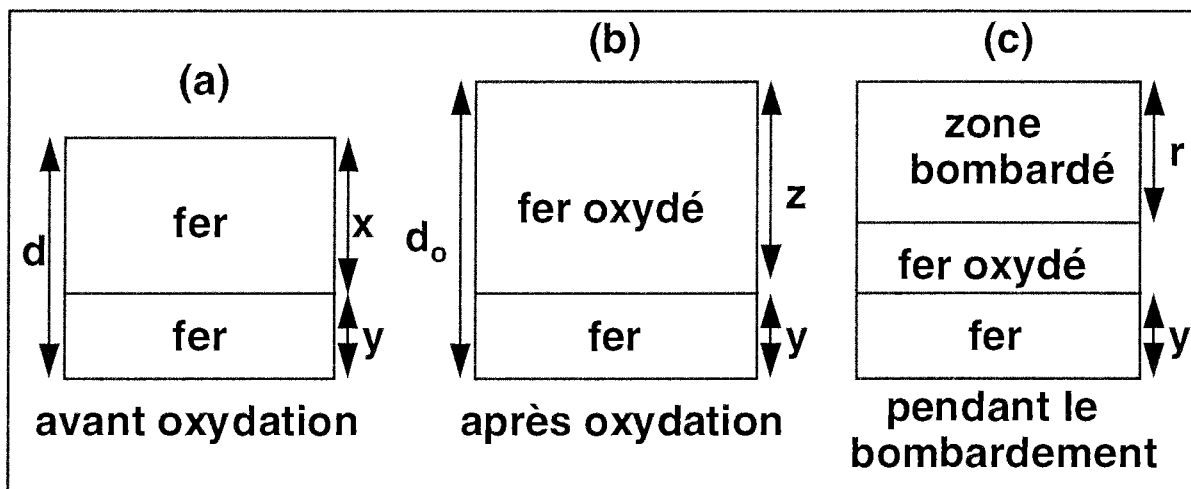
#### *c-1) Première évaluation Auger*

Nous avons fait cette évaluation à partir des valeurs  $d_o$  et  $d$  de la figure D-13. Quand l'épaisseur du dépôt est inférieure à 2,5 MC, nous avons montré grâce au spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  que tout le dépôt est oxydé. Ce résultat est en accord avec le comportement linéaire de  $d_o$  en fonction de  $d$  pour les faibles épaisseurs. En fait, la valeur  $d_o/d = 1,7$  correspond au coefficient d'expansion correspondant à la transformation totale  $\text{Fer} \rightarrow \text{Oxyde}$ . Une valeur théorique du coefficient d'expansion peut être calculé à partir des valeurs des densités atomiques du fer [30] dans le fer métallique ( $8,5 \cdot 10^{22}$  at./ $\text{cm}^3$ ) et dans les oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $4 \cdot 10^{22}$  at./ $\text{cm}^3$ ) ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $4,3 \cdot 10^{22}$  at./ $\text{cm}^3$ ). On aboutit donc à un coefficient d'expansion théorique  $d_o/d = 2,1$  ou  $d_o/d = 2$  pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  respectivement, soit une différence par rapport à la valeur expérimentale de l'ordre de 15 %. Une valeur expérimentale  $d_o/d = 2$  aurait été obtenue en choisissant pour le calcul  $d_o$  une valeur de  $\lambda$  légèrement supérieure



( $\lambda \approx 15,5 \text{ \AA}$ ), ce qui confirme que la profondeur d'échappement dans l'oxyde de fer est vraisemblablement un peu plus grande que dans le fer métallique (voir & II-1-c-1).

Pour des épaisseurs de fer supérieures à  $5 \text{ \AA}$ , nous avons vu que  $d_o$  ne varie plus linéairement en fonction de  $d$  et le rapport  $d_o/d$  diminue progressivement. Ce fait expérimental peut être attribué à l'existence d'une couche de fer non-oxydée sous-jacente à l'oxyde superficiel. La présence d'une zone de fer non-oxydée a en effet pour conséquence de ralentir la dilatation de l'épaisseur du dépôt oxydé par rapport à celle du dépôt de fer pur initial. Supposons que pour un dépôt de fer d'épaisseur  $d$ , une partie d'épaisseur  $x$  s'oxyde et une partie d'épaisseur  $y$  ne s'oxyde pas (figure D-19).



**Figure D-19:** Représentation schématique des grandeurs  $x, y, z, d, d_o$  et  $r$  (voir texte).

Si on nomme  $z$ , l'épaisseur de l'oxyde obtenu, on peut écrire:

- $z = 1.7 x$
- $d = x + y$
- $d_o = z + y$

ce qui implique que:

$$- z = (d_o - d)/0,44 \text{ et } y = d_o - z$$

A partir des valeurs de la courbe lissée de la figure 13, on obtient ainsi une estimation de l'épaisseur d'oxyde  $z$  et de l'épaisseur de fer non-oxydé  $y$ . Les résultats sont présentés sur la figure D-20 jusqu'à une épaisseur de fer de 12 Å. Pour des épaisseurs supérieures, c'est à dire les points expérimentaux situés dans la gamme d'épaisseur de fer 20-25 Å de la figure D-13, l'erreur commise dans l'estimation des valeurs  $d_o$  et  $d$  est trop importante pour pouvoir estimer des valeurs cohérentes de  $z$  et  $y$  (signal du cuivre à 920 eV faible).

### *c-2) Deuxième évaluation Auger*

Dans la couche d'oxyde, il existe un certain rapport  $R$  entre les signaux Auger de l'oxygène à 510 eV et du fer à 651 eV. Pour une épaisseur de film de 1,5 MC que l'on sait complètement oxydée, ce rapport  $R$  vaut 3,3. Cette valeur se rapproche des valeurs trouvées dans la littérature pour des oxydes de stoechiométrie comprises entre  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$  [4] et des résultats expérimentaux trouvés au chapitre E pour  $Fe_3O_4$ .

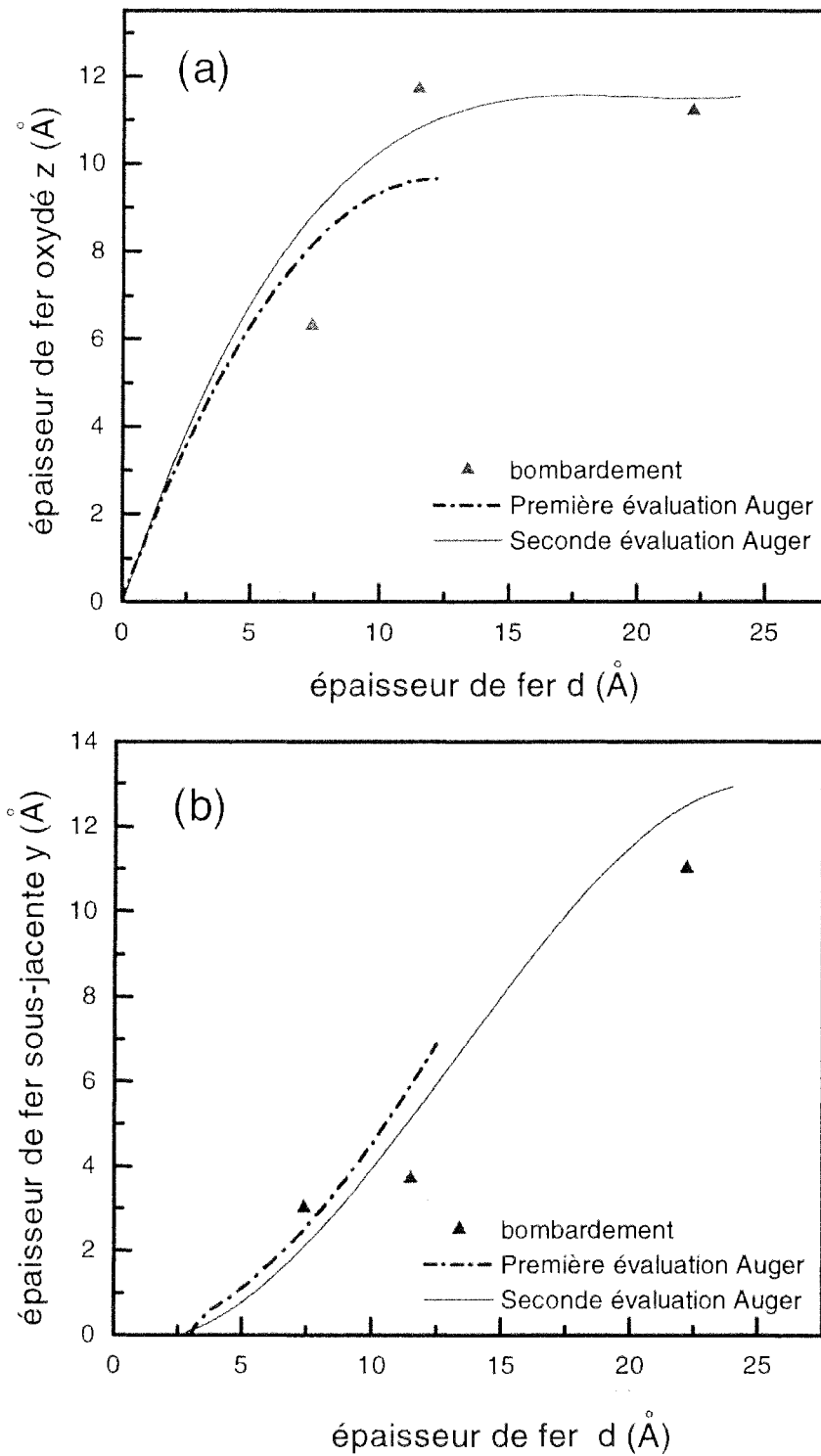
Si l'on suppose que les oxydes formés ont la même stoechiométrie, c'est à dire le même rapport  $R = 3,3$ , on peut obtenir la valeur de l'intensité du signal du fer  $I_o/3,3$  provenant de la zone oxydée. Le signal  $I_{Fe} = I_{Feox} - I_o/3,3$  provenant de la couche de fer pur sous-jacente peut également s'écrire:

$$- I_{Fe} = I_{Fe}(y) * \exp(- (d_o - y) / (\lambda \cos 42))$$

$I_{Fe}(y)$  est le signal d'une couche de fer d'épaisseur  $y$  obtenue expérimentalement sur la figure D-14.  $\lambda$  est la profondeur d'échappement des électrons d'énergie 651 eV ( $\lambda \approx 11$  Å). Cette équation est résolue graphiquement en faisant varier la valeur de  $y$ . L'épaisseur de l'oxyde  $z$  est calculée grâce à la relation  $z = d_o - y$ . L'évolution de ces deux grandeurs est représentée sur la figure D-20.

### *c-3 Evaluation par le bombardement ionique*

Nous avons vu que dans un premier temps le signal Auger de l'oxygène à 510 eV chute très fortement au cours du bombardement ionique (figure D-16). Ce phénomène correspond à la disparition de la couche d'oxyde superficielle. Il est connu que le rendement de pulvérisation des oxydes est très élevé, environ un facteur 100 fois plus élevé que celui du métal pur correspondant [31,32]. Dans un second temps la diminution du pic oxygène est sensiblement plus faible et nous l'attribuons plutôt à la disparition progressive d'impuretés d'oxygène présentes sur la couche de fer non-oxydée sous-jacente. En effet, pour des dépôts de



**Figure D-20:** Evolution de l'épaisseur d'oxyde  $z$  (a) et de l'épaisseur de fer sous-jacente  $y$  (b) en fonction de l'épaisseur de fer initiale  $d$  pour les trois types d'évaluations réalisées (voir texte).

fer pur, nous avons pu constater comme d'autres auteurs [33-35] que des impuretés d'oxygène sont fréquemment observées à la surface. Or, l'ordre de grandeur de l'intensité du pic oxygène à 510 eV sur ces dépôts de fer pur est le même que celui observé sur les dépôts oxydés après un temps de bombardement supérieur à 45 min. (dépôt d'épaisseur 6 MC de la figure D-16).

Ainsi, il est possible d'estimer le temps de bombardement nécessaire pour enlever l'oxyde superficiel. Pour ce temps, les valeurs de l'intensité du fer à 651 eV toujours présent sur la surface permettent d'estimer la valeur  $y$  de l'épaisseur de fer sous-jacente. La valeur de l'épaisseur de l'oxyde est simplement donnée par  $z = d_{O} - y$ . Les résultats obtenus pour les trois échantillons étudiés sont également représentés sur la figure D-20.

#### *c-4) Conclusion et comparaison avec la bibliographie*

L'ensemble des résultats présentés sur la figure D-20 sont cohérents. En fonction de l'épaisseur de fer initiale  $d$ , on constate les faits suivants:

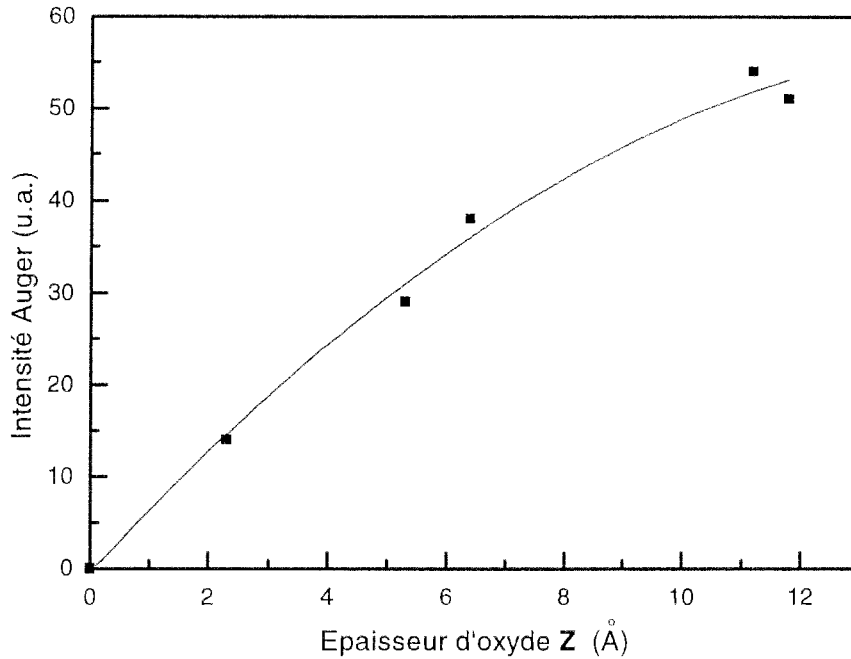
- pour  $d < 3 \text{ \AA}$ , la couche de fer est entièrement oxydée.
- pour entre  $3 \text{ \AA} < d < 12 \text{ \AA}$ , l'épaisseur du film d'oxyde continue à croître, mais une partie du fer de plus en plus importante n'est pas oxydée.
- pour  $d > 12 \text{ \AA}$ , l'épaisseur d'oxyde atteint une valeur limite ( $\approx 11 \text{ \AA}$ ) et la zone de fer non-oxydée augmente toujours.

D'autres auteurs ont montré que l'oxydation à 300 K du fer sous basse pression d'oxygène reste limitée à quelques couches atomiques. C'est le cas de Leibrandt et coll. [1] qui étudient par ellipsométrie et EELS, l'oxydation de monocristaux de fer Fe(100). Ils estiment l'épaisseur de la couche limite d'oxyde à environ  $10 \text{ \AA}$ , en bon accord avec nos résultats. H. den Daas et coll. qui étudient par XPS l'oxydation de couches minces de fer déposées sur Cu(100) [11], montrent également que les dépôts sont entièrement oxydés jusqu'à des épaisseur de fer de l'ordre de 3 MC. Pour des épaisseurs supérieures, ils observent clairement la présence de fer métallique sur les spectres Fe2p.

#### d) Evolution du signal Auger du fer pendant le bombardement ionique

A partir des valeurs expérimentales de  $y$  et  $z$  déterminées (& II-2-c-3) et des valeurs de l'intensité du signal fer des deux échantillons entièrement oxydés (0,6 MC et 1,5 MC), nous

avons pu estimer l'évolution de l'intensité du signal du fer à 651 eV  $I_{\text{Ox}}(z)$  en fonction de l'épaisseur de l'oxyde  $z$  (figure D-21).

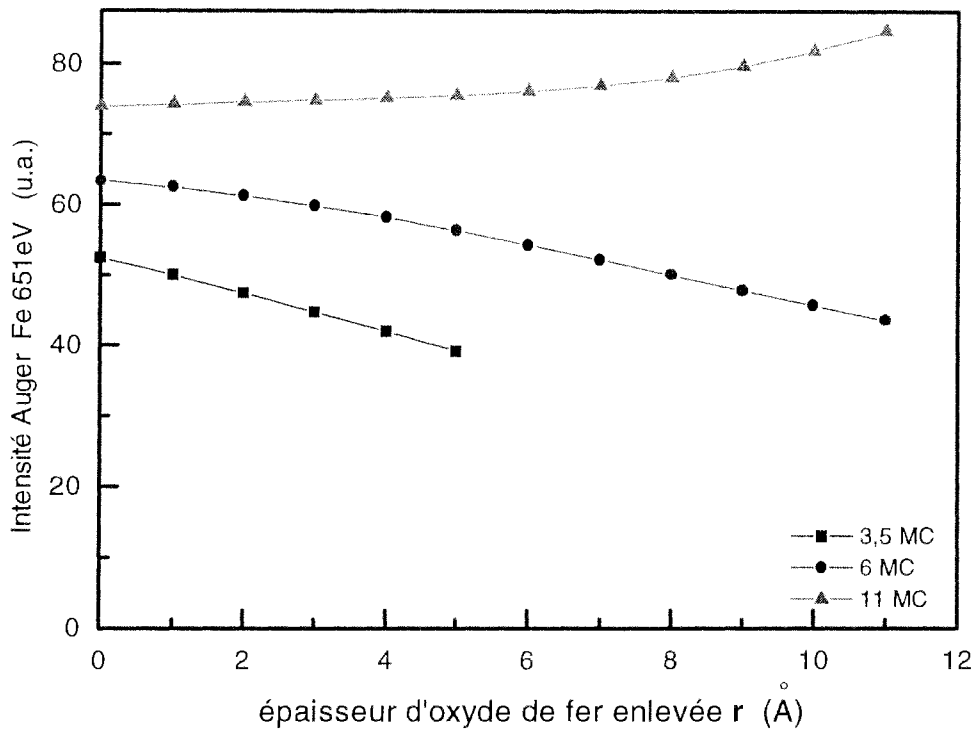


**Figure D-21:** Evolution de l'intensité du signal Auger du fer à 651 eV dans l'oxyde de fer formé en fonction de  $z$ .

Si on nomme  $r$  l'épaisseur de l'oxyde enlevée par le bombardement ionique (figure D-19), l'évolution du signal du fer à 651 eV pendant le bombardement ionique peut écrire:

$$-I = I_{\text{Ox}}(z-r) + I_{\text{Fe}}(y) \cdot \exp(-(z-r)/(\lambda \cos 42^\circ))$$

La figure D-22 présente l'évolution de  $I$  en fonction de  $r$ . On constate que les évolutions observées pour les trois échantillons sont en bon accord avec les résultats expérimentaux de la figure D-17. En particulier, ce modèle explique l'augmentation du signal du fer pour l'échantillon d'épaisseur 11 MC, pour lequel l'épaisseur de fer non-oxydé est la plus importante ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ).



**Figure D-22:** Simulation de la variation de l'intensité du pic à 651 eV en fonction de l'épaisseur d'oxyde de fer  $r$  enlevée pendant le bombardement ionique pour trois échantillons d'épaisseur différentes: 3,5 MC, 6 MC et 11 MC.

### III Conclusion

La croissance du fer sur Cu(111) a été étudiée par RHEED. Les résultats mettent en évidence une croissance initiale pseudomorphique sous forme de plans (111) fer  $\gamma$ . Pour des épaisseurs supérieures à 4 MC le fer se relaxe sous forme de plans (110) de fer  $\alpha$  placés dans une orientation de type Kurdjumov-Sachs ou Nyshiyama-Wasserman. Pour un dépôt de 10 MC, les raies de diffraction présentent un ensemble de modulations dont la disposition est directement liée à l'existence, selon chaque azimut, de deux types de rangées appartenant au plan (110) de fer  $\alpha$ .

Lorsque ces dépôts sont soumis à une exposition de 300 L d'oxygène, les expériences RHEED et LEED montrent la formation d'un plan de symétrie hexagonale dont le paramètre de maille est supérieur à celui habituellement rencontré dans les plans denses d'oxygène ((111) ou (0001)) des différents oxydes de fer.

Les résultats Auger, en particulier lors du bombardement ionique des dépôts, mettent en évidence l'existence d'une zone de fer non oxydé. L'épaisseur d'oxyde maximale dans ces conditions d'exposition est de l'ordre de 10 Å et la stoechiométrie de l'oxyde se situe entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Par cette méthode, il est donc possible d'oxyder au maximum environ 2 MC de fer pur.

## Bibliographie Chapitre D

- [1] G.W.R. Leibbrandt, S. Deckers, M. Wiegel and F.H.P.M. Habraken, Surf. Sci. Letters 244 (1991) L101-L106.
- [2] P.B. Sewell, D.F. Mitchell and M. Cohen, Surf. Sci 33 (1972) 535-552.
- [3] V.S. Smentkowski and J.T. Yates Surf. Sci. 232 (1990) 113.
- [4] M. Langell and G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. 21(3) (1982) 858-865.
- [5] C. Leygraaf and S. Ekelund, Surf. Sci. 40 (1973) 609-635.
- [6] G. Ertl and K. Wandelt, Surf. Sci. 50 (1975) 479-492.
- [7] C.R. Brundle, Surf. Sci 66 (1977) 581-595.
- [8] H. den Daas, O.L.J. Gijzeman and J. W. Geus, Surf. Sci. 285 (1993) 15.
- [9] H. den Daas, O.L.J. Gijzeman and J. W. Geus, Surf. Sci. 290 (1993) 26.
- [10] K. Kishi and J. Nishioka, Surf. Sci. 227 (1990) 97.
- [11] H. den Daas, M. Passacantado, L. Lozzi, S. Santucci and P. Picozzi Surf. Sci. 317 (1994) 295.
- [12] J.S. Corneille, J.-W. He and D.W. Goodman, Surf. Sci. 338 (1995) 211-224.
- [13] W.A. Jesser and J.W. Matthews, Phil. Mag.,15 (1967)1097.
- [14] M. Wuttig, B. Feldmann, J. Thomassen F. May, H. Zilgen, A. Brodee, H. Hanneman and H. Neddermeyer, Surface Sci. 291 (1993) 14.
- [15] H. Magnan, D. Chandesris, B. Vilette, O. Heckmann and J. Lecante, Phys. Rev. Lett. 67 (1991) 859.
- [16] V. Gradman and P. Tillmans, Phys. Stat. Sol. (a) 44 (1977) 539.
- [17] D. Tian, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B 45 (1992) 11126.
- [18] Handbook of Chemistry and Physics 76<sup>th</sup>. Edition (1995-1996) David R. Lide Editor-in-Chief CRC PRESS.
- [19] J.H. Van der Merwe and M.W.H. Braun, Appl. Surf. Sci. 22/23 (1985) 545.
- [20] Y. Gotoh, M. Uwaha and Isao Arai, Appl. Surf. Sci. 33/34 (1988) 443.
- [21] C. Argile and G.E. Rhead, Surf. Sci. Rep. Vol. 10 N°6/7 (1989) 277-356.
- [22] S. Andrieu, M. Piecuch and J.F. Bobo, Phys. Rev. B Vol. 46, N°8 (1992) 4909-4916.



- [23] Methods of Surface Analysis, S.P. Wolsky and A.W. Czanderna (1975) p.108 A.W. Czanderna/Editor, Elsevier Scientific Publishing Company.
- [24] M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. and Interf. Analysis 1 (1979),2.
- [25] C. J. Powell, J. Vac. Sci. Technol. A 3 (3) (1985) 1338-1342.
- [26] Constitution of Binary Alloys, Hansen, Metallurgy and Metalurgical engineering series, McGraw-Hill Book company, New York Toronto London (1958).
- [27] W. Weiss and G.A. Somorjai, J. Vac. Sci. Technol. A 11(4) (1993) 2138.
- [28] H.C. Galloway, J.J. Benitez and M. Salmeron Surf. Sci. 298 (1993) 127.
- [29] M. Seo, J.B. Lumsden and R.W. Staehle Surf. Sci. 50 (1975) 541.
- [30] The Oxide Handbook edited by G.V. Samsonov IFI/Plenum (1973).
- [31] H.W. Werner, Surf. Sci. 47 (1975) 301.
- [32] A. Benninghoven and A. Mueller, Phys. Lett. 40A (1972) 169.
- [33] G.H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 268 (1992) 170.
- [34] Y. Darici, J. Marcano, H. Min and P.A. Montano, Surf. Sci. 195 (1988) 566.
- [35] J. Thomassen, B. Feldmann and M. Wuttig, Surf. Sci. 264 (1992) 406.

**E**

**Couches minces d'oxyde de fer déposées  
sur MgO(001)**



## E: Couches minces d'oxyde de fer déposées sur MgO(001)

La possibilité de réaliser l'épitaxie de film mince de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur un substrat MgO(001) a été mise en évidence, à notre connaissance, en 1990 par T. Fujii et coll. [1]. Les films d'oxyde de fer sont élaborés en évaporant du fer (flux de l'ordre de  $4 \text{ \AA/s}$ ) sous une pression d'oxygène de l'ordre de  $10^{-4}$  mbar. La caractérisation des films d'épaisseur environ  $1000 \text{ \AA}$  est effectuée par spectrométrie Mössbauer en réflexion (CEMS) et par diffraction des rayons X (XRD).

Plus récemment F.C. Voogt et coll.[2] ont montré qu'il était possible d'obtenir sur MgO(001) des films de stoechiométries différentes en utilisant comme agent oxydant du dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  à la place de l'oxygène. Les différentes phases synthétisées  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  sont caractérisées par CEMS. A l'aide des techniques RHEED et LEED [3], ces auteurs aboutissent à la conclusion que les surfaces de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$  subissent une reconstruction de surface.

Enfin dernièrement, une étude STM de J.M. Gaines et coll. [4] a montré qu'il était possible d'observer à l'échelle atomique des dépôts de magnétite déposés sur MgO(001).

Ainsi, d'après les premiers résultats trouvés dans la littérature, il apparaît que le substrat MgO(001) est un bon candidat pour faire croître des dépôts de magnétite. Nous expliquerons d'un point de vue structural l'adéquation du substrat MgO avec les dépôts envisagés au **& I-1**.

Dans cette étude nos objectifs étaient les suivants:

- étudier dans un premier temps la structure de la surface de MgO(001) (**& I-2**),
- obtenir des dépôts d'oxyde de fer en épitaxie sur MgO(001) dont la structure soit caractérisée in situ par les techniques RHEED ou LEED,
- savoir si par nos méthodes expérimentales, il est possible d'obtenir des dépôts d'oxyde de fer de stoechiométries et structures différentes et dans ce cas observer d'éventuels changements sur le spectre Auger basse énergie du fer  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$ .
- caractériser les dépôts après remise à l'air à l'aide d'autres techniques expérimentales, en l'occurrence l'XPS, la spectroscopie Raman et l'AFM (**& IV**).

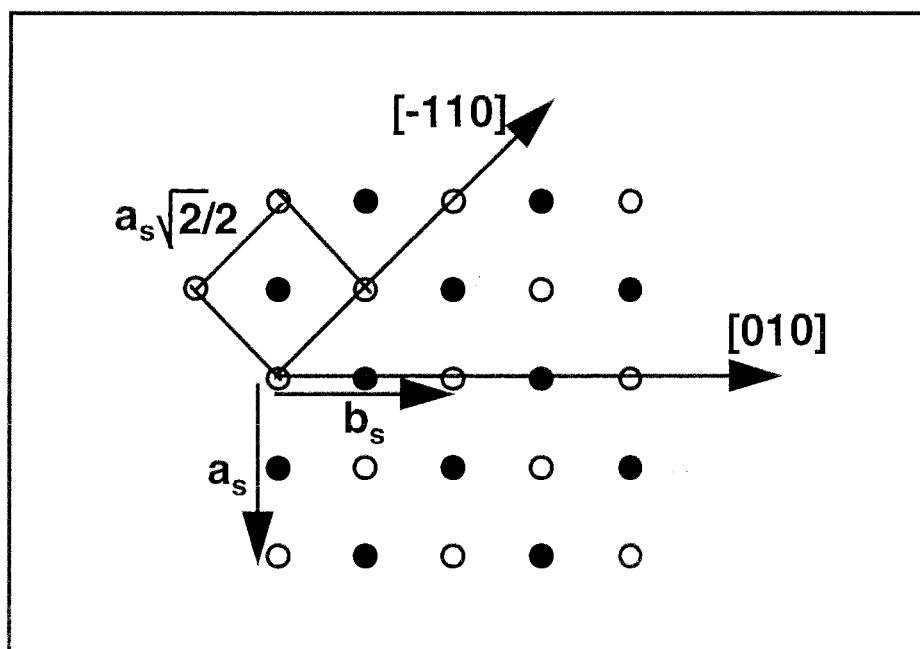
Pour ce faire nous avons essayé deux méthodes d'élaboration différentes. La première consiste à évaporer du fer sous pression d'oxygène (& II). La seconde consiste à oxyder un dépôt de fer pur (& III).

## I Propriétés du substrat MgO(001)

### I-1 Adéquation du substrat avec les dépôts envisagés

#### a) Cas des oxydes de fer

L'oxyde de magnésium MgO, dénommé également périclase [5] a une structure de type NaCl. Une représentation de cette structure pour FeO a été donnée sur la figure B-3. Les atomes d'oxygène et de magnésium sont situés sur deux réseaux cubiques à faces centrées décalés entre eux de  $a_s/2$  où  $a_s = 4.21 \text{ \AA}$  est le paramètre de maille du réseau cubique du substrat. Le plan d'orientation de type (001) du substrat utilisé est caractérisé par une maille carrée de paramètre  $a_s \cdot \sqrt{2} / 2 = 2.98 \text{ \AA}$  (figure E-1).



**Figure E-1:** Représentation d'un plan de type (001) de MgO avec les deux azimuts étudiés . Les anions  $O^{2-}$  sont représentés par les ronds blancs et les cations  $Mg^{2+}$  par les ronds noirs.

Les atomes d'oxygène des différents oxydes de fer de structure cubique  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sont placés sur un réseau cfc de paramètre  $a = 4,3 \text{ \AA}$ ,  $4,2 \text{ \AA}$  et  $4,17 \text{ \AA}$  respectivement. Ces dimensions sont très proches du paramètre de maille du réseau cfc de  $\text{MgO}$  ( $4,21 \text{ \AA}$ ). En effet, cela représente une différence de paramètre de maille maximale par rapport à  $\text{MgO}$  de 2 % pour  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ . Ainsi, l'épitaxie de plan de type (001) de ces trois oxydes de fer est à priori favorisée par la structure du plan (001) du substrat  $\text{MgO}$ .

## b) Cas du fer métallique

Le plan de type (001) de  $\text{MgO}$  a également une structure cristallographique relativement proche du plan (001) de fer  $\alpha$ . En effet, ce dernier est caractérisé par une maille carrée de paramètre de maille  $a_{\text{Fe}} = 2,86 \text{ \AA}$ , soit une différence de paramètre de maille de 4 %. Ainsi l'épitaxie d'un plan de type (001) de fer  $\alpha$  est aussi à priori favorisée par la structure du plan (001) du substrat  $\text{MgO}$ .

## I-2 Propriétés structurales

### a) Résultats expérimentaux

#### - Observations en RHEED

Nous avons suivi l'évolution des images de diffraction RHEED obtenues sur un substrat  $\text{MgO}$  au cours des différentes opérations de bombardement ionique à l'argon et de recuit habituellement utilisées pour enlever le carbone de contamination (bombardement) et recristalliser la surface (recuit). Les images de diffraction RHEED obtenues sur un substrat  $\text{MgO}$  brut, c'est à dire sans aucun traitement, sont présentés sur les figures E-2-a et E-2-b. On distingue essentiellement un ensemble de lignes de Kikuchi. Cependant les raies ou les taches de diffraction correspondant au plan (001) de  $\text{MgO}$  ne sont pas clairement visible sur ce support non traité.

Le bombardement ionique de la surface (énergie des ions de 600 eV) permet d'obtenir des images de diffraction très différentes (figures E-2-c et E-2-d). On distingue clairement un ensemble de rangées de taches de diffraction. Selon l'azimut  $[-110]$ , on peut observer un motif losange et selon l'azimut  $[010]$  un motif carré.

Ensuite, nous avons effectué une succession de recuit de 1 min à 1000 K, 1300 K et 1500 K. Jusqu'à 1300 K, on n'observe peu de changement sur les images de diffraction. A

AZIMUT [-110]

AZIMUT [010]

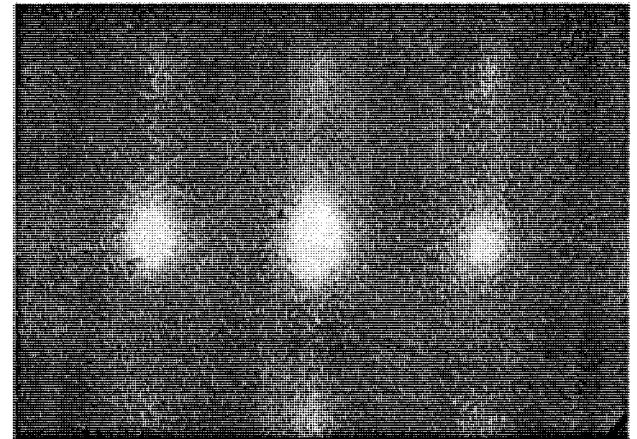
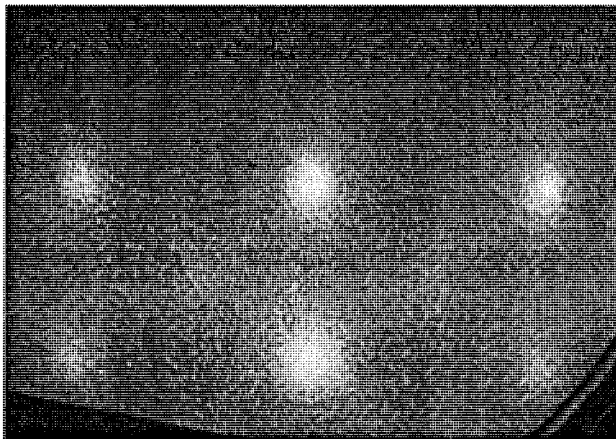
(a)

(b)



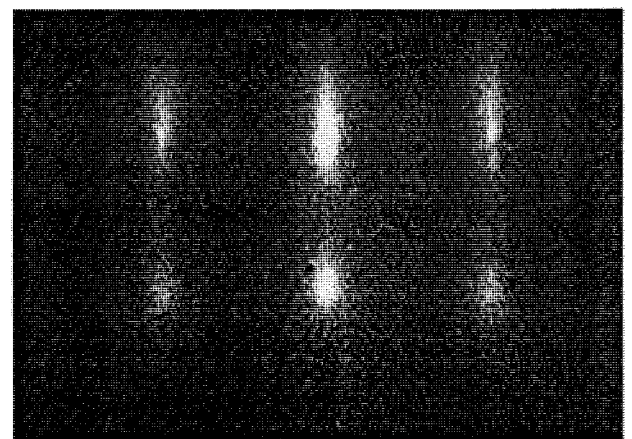
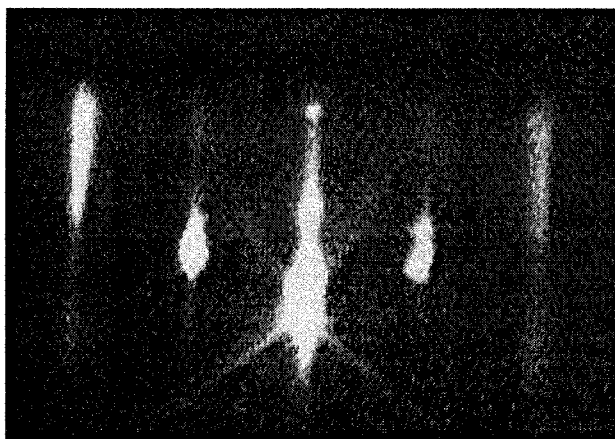
(c)

(d)



(e)

(f)



**Figure E-2:** Evolution des images de diffraction RHEED obtenues sur un monocristal de MgO(001) selon les azimuts [-110] et [010] suite à différents traitements: (a) et (b) MgO sans traitement, (c) et (d) après bombardement ionique, (e) et (f) après un recuit sous vide à 1500 K.

1500 K, on constate un allongement significatif de l'ensemble des taches de diffraction selon les deux azimuts (figures E-2-e et E-2-f).

#### - Observations en LEED

Malgré le caractère isolant de MgO, il est possible d'obtenir des images de diffraction LEED sur ce substrat pour des énergies d'électrons variant de 70 à 200 eV (figure E-3). Ces images ont été obtenues sur un substrat recuit à 1100 K. Si on effectue un bombardement ionique de la surface de plusieurs heures (énergie des ions 3 KeV), les clichés de diffraction LEED sont toujours de bonne qualité. L'intensité de chaque tache dépend fortement de l'énergie des électrons incidents (figure E-3) et pour certaines énergies convenablement choisies, il est possible d'observer un ensemble de spots de diffraction situé sur une maille carrée (figure E-3-a et E-3-c).

#### b) Interprétations des résultats

##### - LEED

En ce qui concerne les résultats LEED obtenus sur une surface recuite à 1100 K, le motif carré observé correspond bien à la symétrie des atomes dans un plan de type (001) de MgO. Suite à un bombardement ionique important, la surface conserve un degré d'ordre cristallin suffisant pour que l'on puisse toujours observer des clichés de diffraction LEED.

##### - RHEED

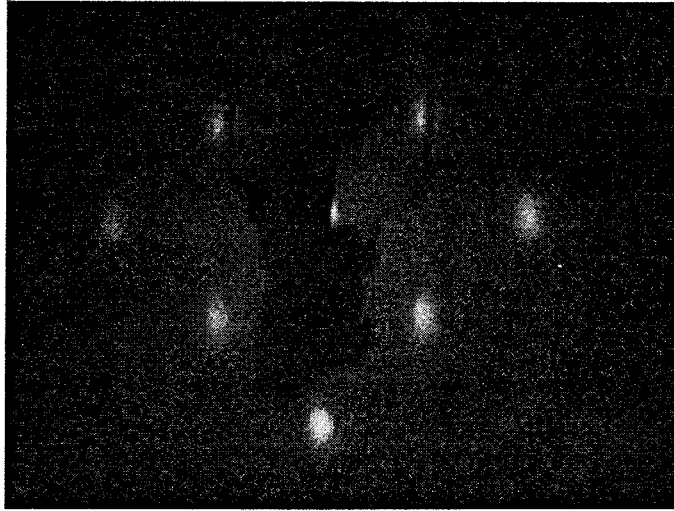
La présence de taches de diffraction sur les images RHEED du substrat bombardé est caractéristique d'un mode de diffraction en transmission. A ce stade, le bombardement ionique perturbe la surface de telle sorte que celle-ci ne soit pas suffisamment lisse pour que l'on puisse observer des raies de diffraction.

La liste  $h,k,l$  des réflexions possibles de MgO est celle d'un réseau cubique à faces centrées, c'est à dire que  $h,k$  et  $l$  doivent être de même parité. Elle correspond à un réseau réciproque cubique centré de paramètre de maille  $2.a_g^*$  (figure E-4-a). Nous avons pu vérifier que les images de diffraction obtenues sur les figures E-2-c et E-2-d correspondent bien aux images attendues lorsque l'on observe la surface (001) de MgO selon les directions  $[-110]$  et  $[100]$ , c'est à dire aux plans  $(-110)^*$  et  $(100)^*$  représentés sur les figures E-4-b et E-4-c respectivement. Nous avons par exemple pu vérifier que l'on retrouve bien un rapport d'environ  $\sqrt{2}$  entre les taches de diffraction correspondant aux directions  $[110]^*$  et  $[001]^*$ .

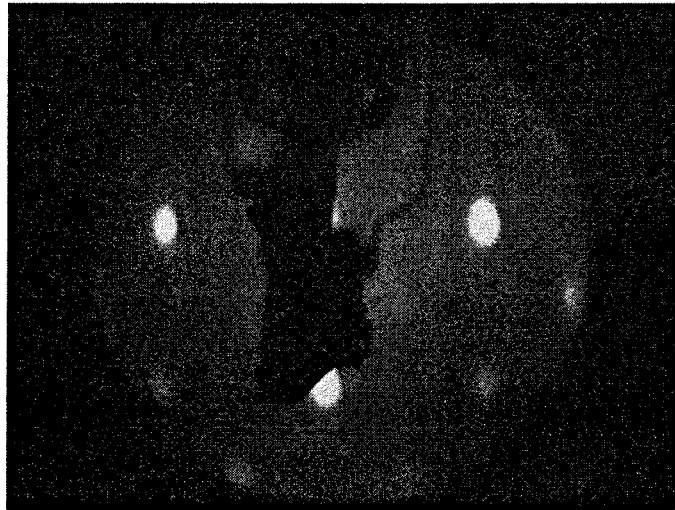
Lorsque l'on chauffe le cristal à une température voisine de 1500 K, les taches de diffraction s'allongent et sont progressivement remplacées par des raies. A cette température la diffusion des atomes en surface est beaucoup plus importante qu'à 300 K et permet d'obtenir après recuit une surface moins rugueuse.



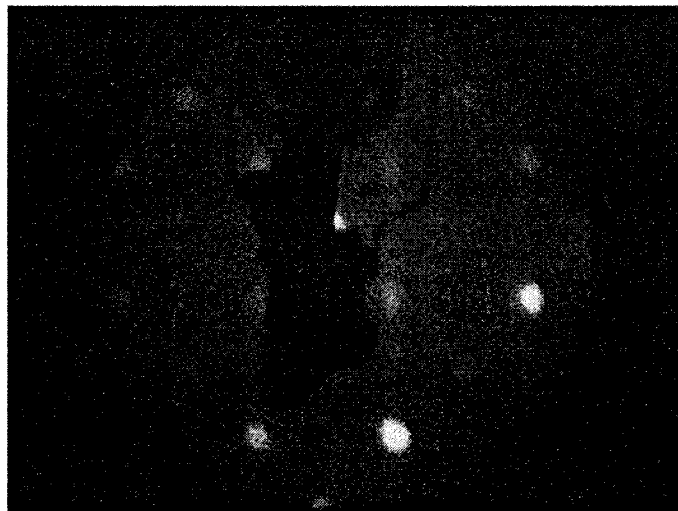
(a)



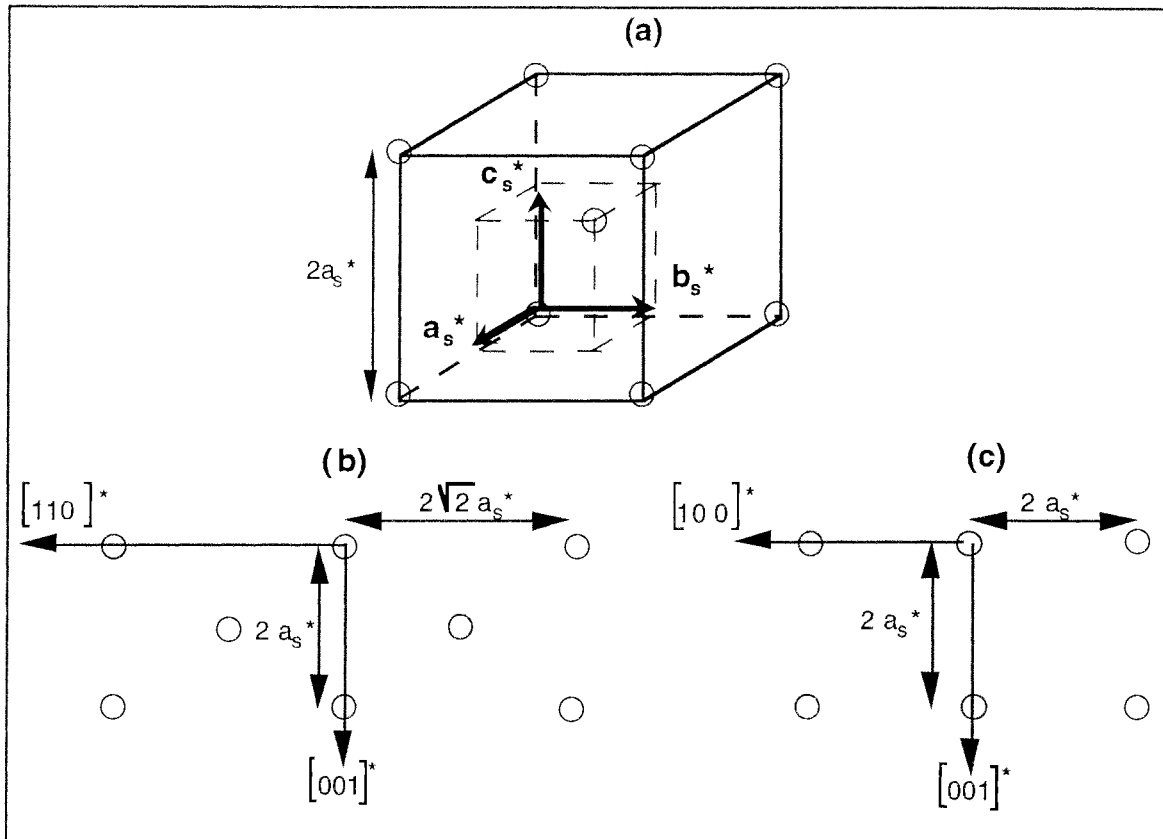
(b)



(c)



**Figure E-3:** Images de diffraction LEED obtenues sur un monocristal de MgO(001) bombardé et recuit à 800 °C pour différentes énergies des électrons incidents: **(a)** 70 eV, **(b)** 120 eV, **(c)** 170 eV.



**Figure E-4:** Représentation du réseau réciproque de MgO (a) et des plans de type  $(-110)^*$  (b) et  $(010)^*$  (c) perpendiculaires aux azimuts  $[-110]$  et  $[010]$ .

## I-3 Résumé

Nous avons vu que d'un point de vue structural le substrat MgO(001) est à priori un bon candidat pour obtenir l'épitaxie de films d'oxyde de fer ou de fer pur. De plus, il est possible d'obtenir sur ce support isolant à la fois des images de diffraction RHEED et LEED de bonne qualité, ce qui nous permet d'envisager une étude structurale des dépôts obtenus sur cette surface par ces deux techniques. L'étude du support MgO nous a montré que l'on obtient rapidement des images de diffraction RHEED en transmission suite à un bombardement ionique de la surface.

## II Evaporation de fer sous pression partielle d'oxygène

### II-0 Conditions expérimentales

Pour tous les dépôts réalisés sur MgO le substrat est préalablement bombardé par des ions Argon pendant plusieurs heures. En fin de processus le pic Auger du carbone à 270 eV est confondu avec le bruit de fond. Avant chaque dépôt le support est recuit pendant deux minutes à 1100 K. La vitesse de croissance des dépôts estimée par l'atténuation du pic Auger du magnésium à 1170 eV est de l'ordre de  $1 \pm 0.4 \text{ \AA}/\text{min}$ .

En règle générale, par spectrométrie Auger nous n'avons pas observé d'effet de charge très important sur les dépôts de fer ou d'oxyde de fer réalisées sur MgO et l'on constate que le pic KLL de l'oxygène se situe à  $510 \pm 3 \text{ eV}$ .

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre concerne des dépôts d'épaisseurs comprises entre 40 et 60 Å pour lesquels le pic Auger du magnésium à 1170 eV est complètement atténué. On peut donc admettre que la contribution de l'oxygène du substrat MgO à l'intensité du signal Auger de l'oxygène à 510 eV observée sur les dépôts est négligeable. En effet d'après Seah [6], la profondeur d'échappement des électrons d'énergie cinétique 510 eV provenant de l'oxygène du substrat est environ 1.5 fois plus faible que celle des électrons énergie cinétique 1170 eV provenant du magnésium.

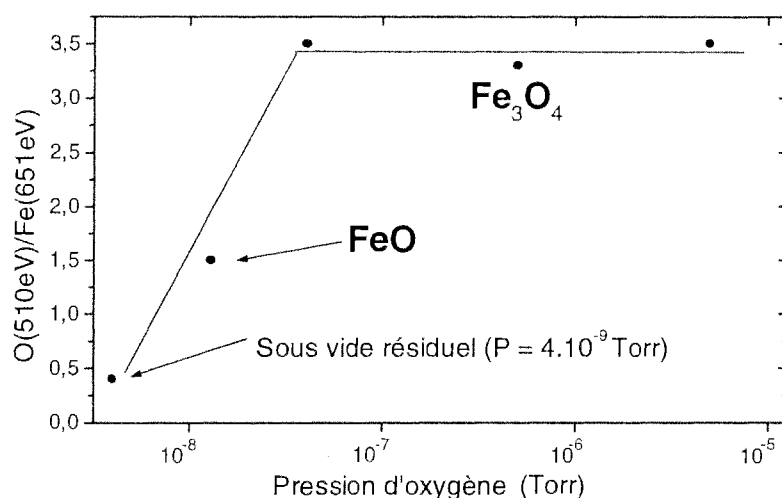
### II-1 Influence de la pression d'oxygène imposée

#### a) Résultats expérimentaux

##### - Spectrométrie Auger

Nous avons réalisé un ensemble de quatre dépôts de fer sous différentes pressions partielles d'oxygène:  $1,5 \cdot 10^{-8}$  mbar,  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar,  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar et  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar. L'évolution du

rapport  $R = O510 / Fe651$  en fonction de la pression d'oxygène imposée est présentée sur la figure E-5.



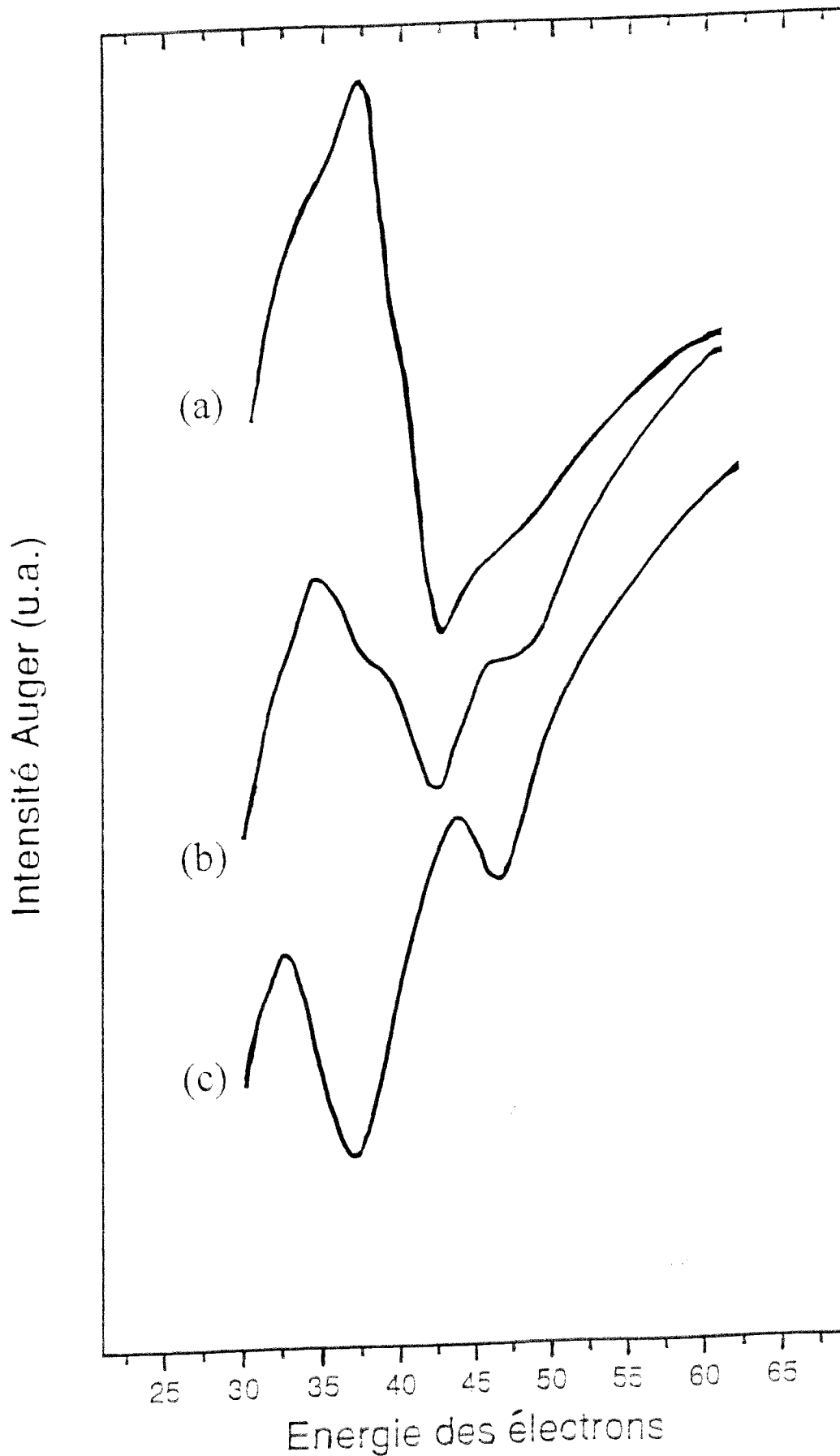
**Figure E-5:** Evolution du rapport entre intensité des signaux Auger O510 / Fe651 en fonction de la pression d'oxygène imposée pendant l'évaporation du fer. Les couches d'oxyde de fer ont une épaisseur de 50 Å et la vitesse de croissance du dépôt de  $1 \pm 0.4$  Å/min.

La valeur de R obtenue lors d'une évaporation de fer sans apport d'oxygène est également donnée sur cette figure. Pour des pressions P comprises entre  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar et  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar la valeur de R peut être considérée comme constante et vaut  $R = 3.4 \pm 0.1$ . On constate qu'il existe une pression critique aux environs de  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar en dessous de laquelle la valeur de R décroît brutalement. Pour une pression  $P = 1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar on obtient une valeur de  $R = 1.5$ .

On observe également d'importants changements de forme du spectre Auger basse énergie  $FeM_{2,3}VV$  en fonction de la pression imposée (figure E-6). Pour un dépôt réalisé sans apport d'oxygène on obtient un spectre qui a une seule composante principale située à 43 eV. Pour les dépôts réalisés à  $P \geq 4 \cdot 10^{-8}$  mbar le spectre est constitué de deux composantes situées à 37 eV et à 46 eV et n'évolue pas suivant la pression. Le spectre obtenu pour une pression de  $1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar est constitué d'une composante principale située à 42 eV et deux autres composantes dont les énergies sont voisines de celles obtenues à  $P \geq 4 \cdot 10^{-8}$  mbar.

#### - RHEED

Pour ces différents dépôts, nous avons également pu obtenir de belles images de diffraction RHEED comme le montre la figure E-7. En haut de cette figure sont représentées les images obtenues selon les azimuts  $[-110]$  et  $[010]$  sur le substrat MgO. On distingue

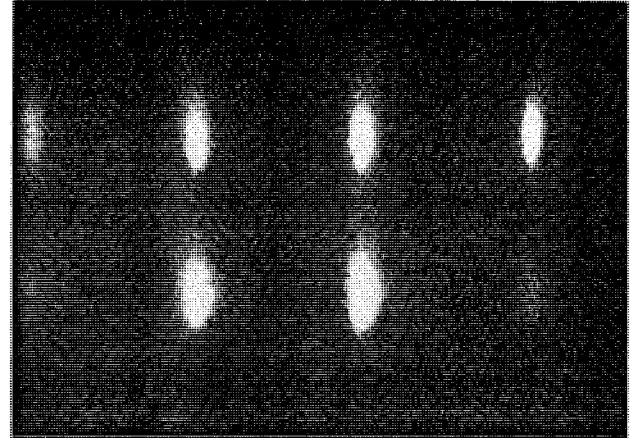
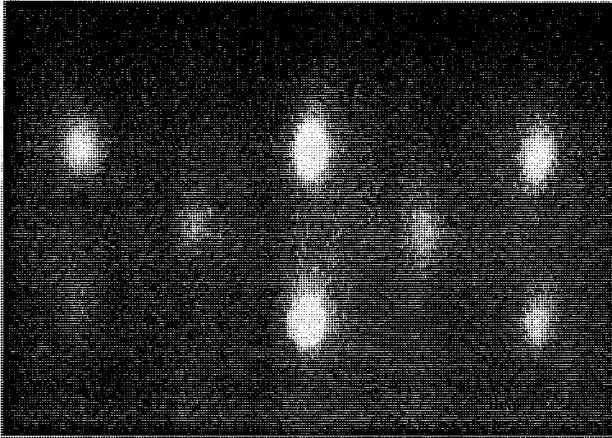


**Figure E-6:** Evolution de la forme du spectre Auger basse énergie  $\text{FeM}_{2.3}\text{V}$  en fonction de la pression d'oxygène imposée pendant l'évaporation de fer: (a) sans oxygène, (b)  $P = 1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar, (c)  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar  $< P < 5 \cdot 10^{-7}$  mbar.

(a)

MgO

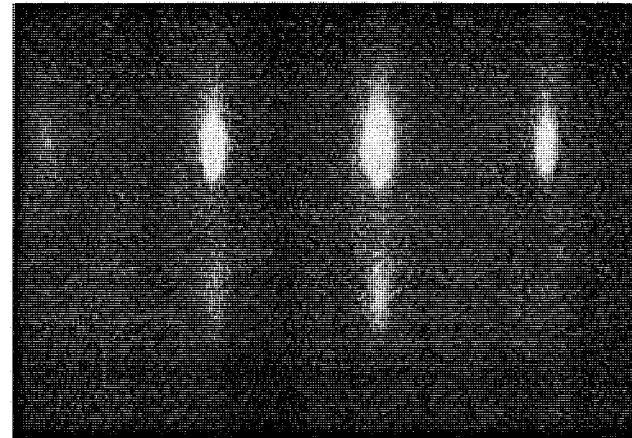
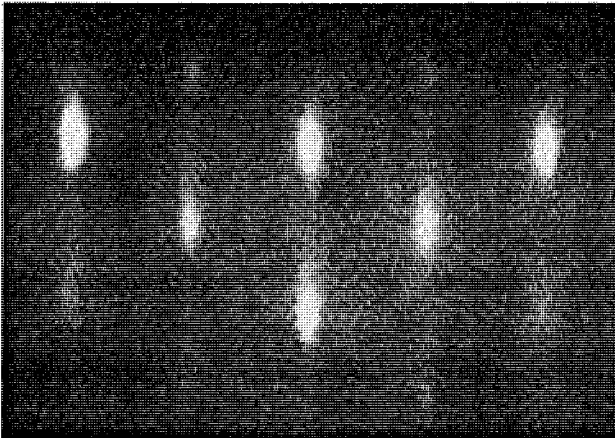
(b)



(c)

FeO

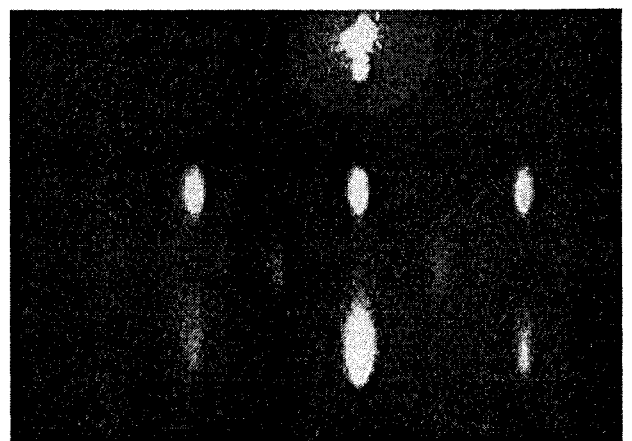
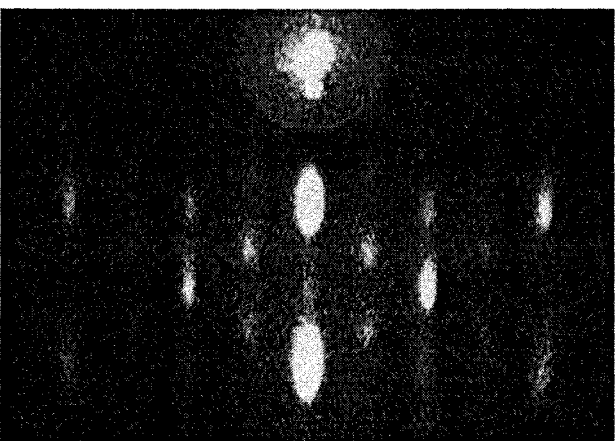
(d)



(e)

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

(f)



**Figure E-7:** Images de diffraction RHEED obtenues selon les azimuts [-110] et [010] pour différentes pressions d'oxygène imposées pendant l'évaporation de fer: (a) et (b) MgO avant dépôt, (c) et (d)  $P = 1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar après dépôt, (e) et (f)  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar  $< P < 5 \cdot 10^{-6}$  mbar après dépôt.

clairement les motifs losange et carré caractéristiques d'une diffraction en transmission sur cette surface.

Si on réalise une évaporation de fer sous une pression de  $1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar, on obtient des images de diffraction analogues à celles que l'on obtient sur le substrat MgO (figures E-7-c et E-7-d). Pour des pressions  $P \geq 4 \cdot 10^{-8}$  mbar, on constate l'apparition de nouvelles taches de diffraction (en bas de la figure E-7). Selon les deux azimuts, on distingue des rangées verticales de taches de diffraction environ deux fois plus serrées que celles de MgO. Selon l'azimut  $[-110]$  (figure E-7-e), on peut distinguer différents types de successions de taches de diffraction selon la verticale de l'image. Si on nomme **T** une tache de diffraction et **E** une extinction on observe les séquences suivantes en partant de la raie centrale: **(T-E-E-E-T)**, **(E-T-E-T-E)**, **(T-E-T-E-T)**, **(E-T-E-T-E)**, **(T-E-E-E-T)**.

#### - LEED

Nous avons réalisé un dépôt d'oxyde de fer pour une température de substrat de 300 K et une pression d'oxygène  $P = 5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Les images obtenues sur le substrat MgO avant le dépôt sont présentées en haut de la figure E-8. On obtient bien le motif carré caractéristique du plan (001) de MgO. Après dépôt, en effectuant un balayage en énergie entre 70 et 200 eV, on observe d'une manière générale beaucoup moins de taches de diffraction que sur le substrat MgO. Pour une énergie de 83 eV (figure E-8-c), les taches obtenues sont aux mêmes positions que les taches de type (1, 1) du substrat MgO.

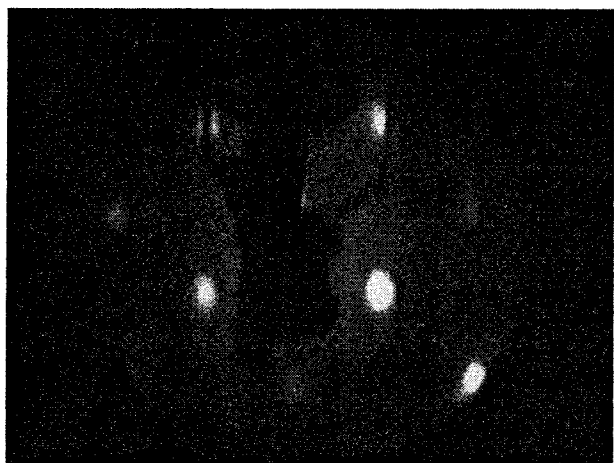
Nous avons pu montrer que pour obtenir des images LEED de meilleures qualités, il est nécessaire de réaliser le dépôt sur un substrat placé à une température de 700 K. En effet, les images obtenues dans ces conditions sont présentées au bas de la figure E-8. On observe alors une maille carré  $p(2 \times 2)$  deux fois plus petite que celle observée sur le substrat MgO.

E = 83 eV

E = 123 eV

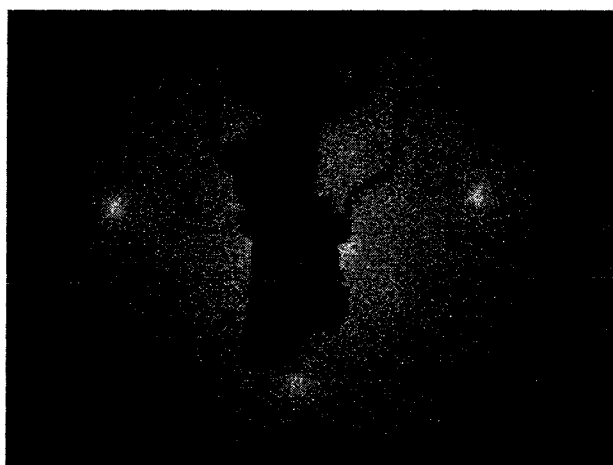
(a)

(b)



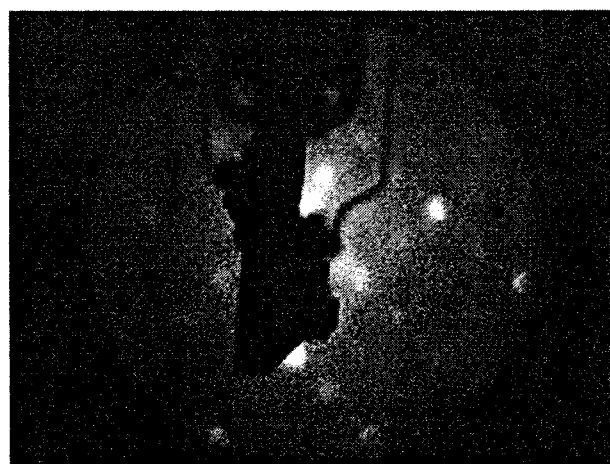
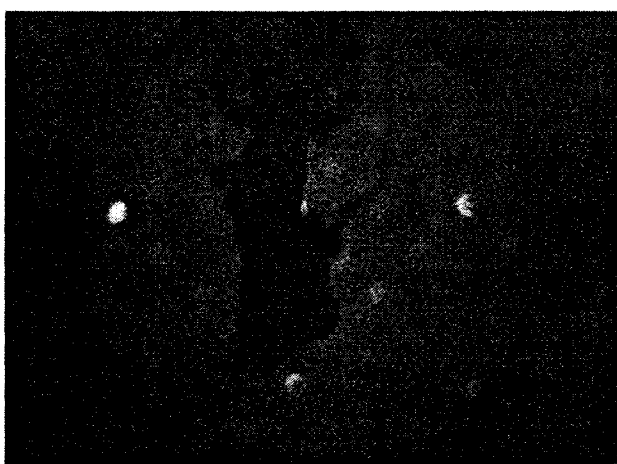
(c)

(d)



(e)

(f)



**Figure E-8:** Images de diffraction LEED obtenues pour une pression d'oxygène de  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar ( $E = 83$  eV en (a), (c) et (e) et  $E = 123$  eV en (b), (d) et (f)). (a) et (b) MgO avant dépôt, (c) et (d) après dépôt pour une température du substrat  $T = 300$  K, (e) et (f) après dépôt à  $T = 700$  K.



## b) interprétation et discussion

### *b-1) Structure des dépôts à $P \geq 4 \cdot 10^{-8}$ mbar*

Pour des pressions  $P \geq 4 \cdot 10^{-8}$  mbar les images de diffraction RHEED obtenues peuvent être interprétée par la formation d'une structure de type spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  orienté selon la face (001). En effet, nous avons pu vérifier que les images de diffraction obtenues au bas de la figure E-7 correspondent bien aux plans  $(-110)^*$  et  $(010)^*$  du réseau réciproque de la magnétite. En effet les réflexions possibles de la magnétite sont données par les conditions générales ([7] groupe N°227) suivantes:

- hkl:  $h+k = 2n, k+l = 2n, h+l = 2n$  c'est à dire que h,k,l sont de même parité (réseau cfc).
- hk0:  $h+l = 4n$  (+ permutations circulaires).

La liste des h,k,l respectant ces conditions est donnée dans la première colonne du tableau E-1.

Les atomes d'oxygène occupent les positions spéciales 32e avec  $x \approx 1/4$  ( $x = 0,2548$  [5]). Les conditions spéciales qui limitent les réflexions possibles [7] sont les suivantes:

$$- h + k = 4n, k + l = 4n, h + l = 4n$$

Ces conditions sur h,k,l correspondent au règle de sélection du réseau cfc (h,k,l de même parité) multipliée par 2. En effet, les atomes d'oxygène sont situés sur un réseau cfc deux fois plus petit que celui correspondant aux atomes de fer. Les réflexions possibles correspondant aux atomes d'oxygène sont données dans la deuxième colonne du tableau E-1.

Les atomes de fer en sites octaédriques occupent les positions spéciales 16d et les atomes de fer en sites tétraédriques les positions spéciales 8a [5] qui génèrent des extinctions supplémentaires. Les conditions spéciales qui limitent les réflexions possibles [7] sont les suivantes :

$$\begin{array}{l} h = 2n + 1 \quad h = 4n + 2 \quad h = 4n \\ - hkl: \quad k = 2n + 1 \quad \text{ou} \quad k = 4n + 2 \quad \text{ou} \quad k = 4n \quad (\text{conditions d}) \\ \quad \quad \quad l = 2n + 1 \quad \quad \quad l = 4n + 2 \quad \quad \quad l = 4n \end{array}$$

et

$$- hkl: \quad h + k + l = 2n + 1 \text{ ou } 4n \quad (\text{conditions a})$$

cond. gén. <b>h k l</b>	conditions <b>e</b> ( $x = 1/4$ ) [7]	conditions <b>d</b>	conditions <b>a</b>	reflexions poss. <b>h k l</b>
1 1 1	Extinction			1 1 1
2 2 0	<b>E</b>	<b>E</b>		2 2 0
2 2 2			<b>E</b>	2 2 2
3 1 1	<b>E</b>			3 1 1
3 3 1	<b>E</b>			3 3 1
3 3 3	<b>E</b>			3 3 3
4 0 0				4 0 0
4 2 2	<b>E</b>	<b>E</b>		4 2 2
4 4 0				4 4 0
4 4 2	<b>E</b>	<b>E</b>	<b>E</b>	<b>E</b>
4 4 4				4 4 4
5 1 1	<b>E</b>			5 1 1
5 3 1	<b>E</b>			5 3 1
5 3 3	<b>E</b>			5 3 3
5 5 1	<b>E</b>			5 5 1
5 5 3	<b>E</b>			5 5 3
5 5 5	<b>E</b>			5 5 5
6 2 0	<b>E</b>	<b>E</b>		6 2 0
6 2 2			<b>E</b>	6 2 2
6 4 2	<b>E</b>	<b>E</b>		6 4 2
6 4 4	<b>E</b>	<b>E</b>	<b>E</b>	<b>E</b>
6 6 0	<b>E</b>	<b>E</b>		6 6 0
6 6 2			<b>E</b>	6 6 2
6 6 4	<b>E</b>	<b>E</b>		6 6 4
6 6 6			<b>E</b>	6 6 6
7 1 1	<b>E</b>			7 1 1
7 3 1	<b>E</b>			7 3 1
7 3 3	<b>E</b>			7 3 3
7 5 1	<b>E</b>			7 5 1
7 5 3	<b>E</b>			7 5 3
7 5 5	<b>E</b>			7 5 5
7 7 1	<b>E</b>			7 7 1
7 7 3	<b>E</b>			7 7 3
7 7 5	<b>E</b>			7 7 5
7 7 7	<b>E</b>			7 7 7
8 0 0				8 0 0

**Tableau E-1:** Etablissement de la liste des h,k,l correspondant aux réflexions possibles de la magnétite (dernière colonne). Les h,k,l respectant les conditions générales figurent en première colonne. Les extinctions générées par les conditions spéciales sont mentionnées par la lettre **E** dans les autres colonnes.

Les extinctions générées par les conditions **d** et **a** sont données dans la troisième et la quatrième colonne du tableau E-1.

Les extinctions effectivement observées sont les extinctions communes aux conditions **e,d** et **a**. On en déduit alors la liste des h,k,l correspondant aux réflexions possibles qui est donnée dans la dernière colonne du tableau E-1.

Cette liste h,k,l de réflexions possibles correspond à un réseau réciproque cubique de paramètre de maille  $4 a_M^*$  (figure E-9-a), où  $a_M = 8,4 \text{ \AA}$  est le paramètre de maille du réseau cubique de la magnétite. On constate que les images de diffraction présentées sur les figures E-7-e et E-7-f correspondent bien respectivement aux plans  $(-110)^*$  et  $(010)^*$  du réseau réciproque de la magnétite (figures E-9-b et E-9-c). En particulier, les successions des taches de diffraction et les extinctions observées sur la verticale des images se retrouvent bien le long des rangées  $[001]^*$ . Par exemple sur la raie centrale, on retrouve bien une succession du type **(TEEET)**.

On peut noter qu'à ce stade de l'étude, il n'est pas possible d'exclure l'éventualité de la formation d'une phase de type maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  plutôt que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En effet bien que la structure cristallographique de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  semble varier suivant les auteurs [5], il est généralement admis que celle-ci est très voisine de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les résultats XPS et Raman qui seront présentés ultérieurement au & IV tendent à exclure cette éventualité.

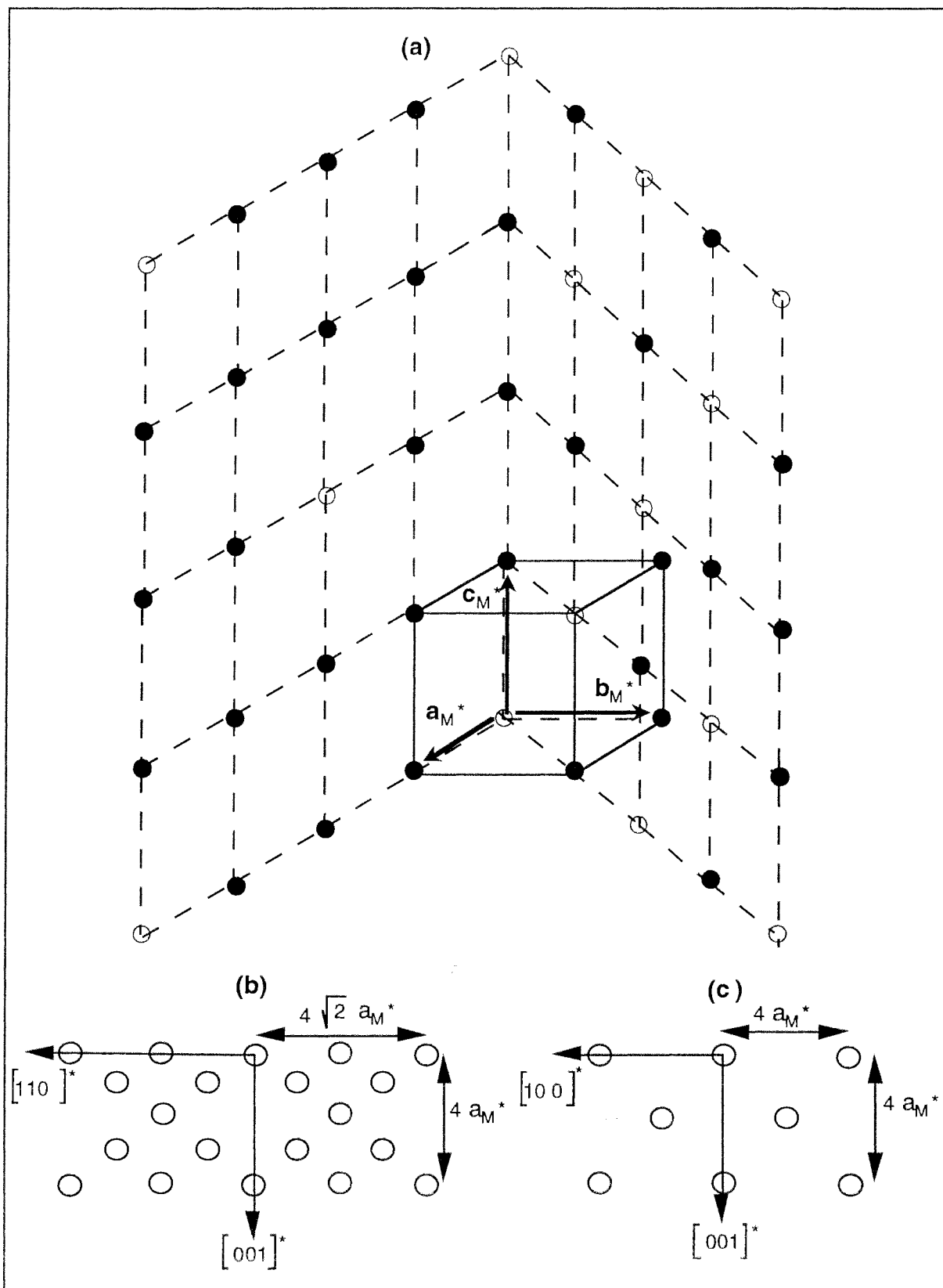
Pour interpréter les résultats LEED, il faut examiner la disposition des atomes d'oxygène et de fer dans les plans de type (001) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (voir figure B-2). On constate que les atomes d'oxygène sont situés sur une maille carrée de paramètre  $\mathbf{a}_0 = \mathbf{a}_M \cdot \sqrt{2} / 4$ . Cette maille est quasiment identique à celle que l'on peut trouver dans le plan (001) de MgO (voir & I-1).

Les atomes de fer en sites tétraédriques sont situés sur une maille carrée de paramètre  $2 \cdot \mathbf{a}_0$  de même orientation que la maille carrée des atomes d'oxygène.

En ce qui concerne les atomes de fer en sites octaédriques, on constate que ceux-ci sont situés sur une maille rectangle de côtés  $\mathbf{a}_0$  et  $2 \cdot \mathbf{a}_0$ .

Sur l'image diffraction LEED d'un dépôt de magnétite, on peut donc compter obtenir une maille carrée deux fois plus petite que celle observée sur MgO (en particulier à cause des atomes de fer en sites tétraédriques). C'est effectivement ce que l'on observe pour un dépôt réalisé sur un substrat placé à une température égale à 700 K (figure E-8-e et E-8-f). On peut constater sur ces images que ce sont les taches de type (2,2) qui sont les plus intenses. Il est probable que pour une température de substrat égale à 300 K, l'ordre cristallin du dépôt obtenu ne soit pas suffisant pour observer toutes les taches de diffraction de la magnétite. Sur ce dépôt, on observerait uniquement les taches les plus intenses de la magnétite de type (2,2) (voir figure E-8-c, celles-ci ont la même position que les taches de type (1,1) de MgO).

On peut essayer de comparer nos résultats à ceux de Voogt et coll. [3]. Dans certaines conditions de pression, ils aboutissent également à la formation de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4(001)$ . Contrairement à nos résultats RHEED, ces auteurs observent selon l'azimut  $[010]$  des raies de diffraction 4 fois plus serrées que celles observées sur  $\text{MgO}(001)$ . Dans toutes nos expériences, nous n'avons jamais observé de phénomène de reconstruction de surface sur les dépôts de magnétite obtenus. Il faut noter que l'état de surface du substrat MgO avant dépôt est



**Figure E-9:** Représentation du réseau réciproque de la magnétite (a) avec en trait pointillé les plans de type  $(010)^*$  et  $(-110)^*$ . En (b) et (c) sont représentés les plans  $(-110)^*$  et  $(010)^*$  respectivement.

certainement différent dans le cas de Voogt et coll.. En effet, ces auteurs obtiennent des raies de diffraction RHEED (et non pas un ensemble de taches) caractéristiques d'une surface moins rugueuse que la nôtre.

#### *b-2) Structure des dépôts à $P = 1.5 \cdot 10^{-8}$ mbar*

Les résultats RHEED obtenus pour cette pression indique que la structure du dépôt d'oxyde de fer est analogue à celle du substrat MgO(001), c'est à dire que l'on a formation d'un dépôt de wustite  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}(001)$ .

#### *b-3) Résultats Auger*

D'après nos résultats en RHEED, le rapport entre signaux Auger  $R = 3.4 \pm 0.1$  à  $P \geq 4 \cdot 10^{-8}$  mbar peut donc servir de valeur de référence pour une surface d'oxyde de fer de stoechiométrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Il est à noter que cette valeur de R est compatible avec la valeur de  $R = 3.3$  que l'on peut calculer à partir du rapport entre sections efficaces des transitions Auger de l'oxygène à 510 eV et du fer à 651 eV [8]. De plus Langell et coll. [9] donne une valeur expérimentale de  $R = 3.7$  pour la magnétite qui est en bon accord avec nos résultats.

Le spectre basse énergie  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  obtenu sur la figure E-6-c peut donc servir de spectre de référence pour une surface d'oxyde de fer de stoechiométrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Le spectre consiste en deux composantes séparées de  $9 \pm 1$  eV. Ce résultat est en contradiction avec d'anciens résultats publiés par Seo et coll. [10]. Suite à différents bombardements ioniques de surfaces de référence, ces auteurs proposent pour une stoechiométrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  un spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  formé de deux composantes séparées de 4,5 eV dont la composante principale est située à une énergie proche de la transition  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  du fer métallique. Récemment, les résultats de Seo et coll. ont été critiqué par H. den Daas et coll. [11] en s'appuyant sur divers résultats trouvés dans la littérature et sur des résultats expérimentaux AES. A notre connaissance, nos résultats se distinguent par rapport aux résultats présentés par d'autres auteurs [10,12,13,14] par le fait que le spectre Auger basse énergie du fer d'une surface de magnétite est clairement associé à des résultats structuraux (RHEED).

Pour une pression  $P = 1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar on obtient bien un rapport  $R = 1.5$  sensiblement plus faible que celui obtenu pour la magnétite ce qui confirme la formation de  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  observée en RHEED. Le spectre Auger basse énergie de cet oxyde est également très différent de celui obtenu sur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puisqu'il est essentiellement formé d'une seule composante situé à 42 eV (figure E-6-b). Le spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  du fer est donc un bon indicateur pour différencier les phases  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . On peut remarquer que la composante principale du spectre basse énergie de  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  est situé à une valeur en énergie très proche de celle du fer métallique. Ce résultat est en accord avec les résultats de Seo et coll. [10] qui proposent un spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  pour  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  très analogue au nôtre.

## II-2 Stabilité des surfaces d'oxydes de fer

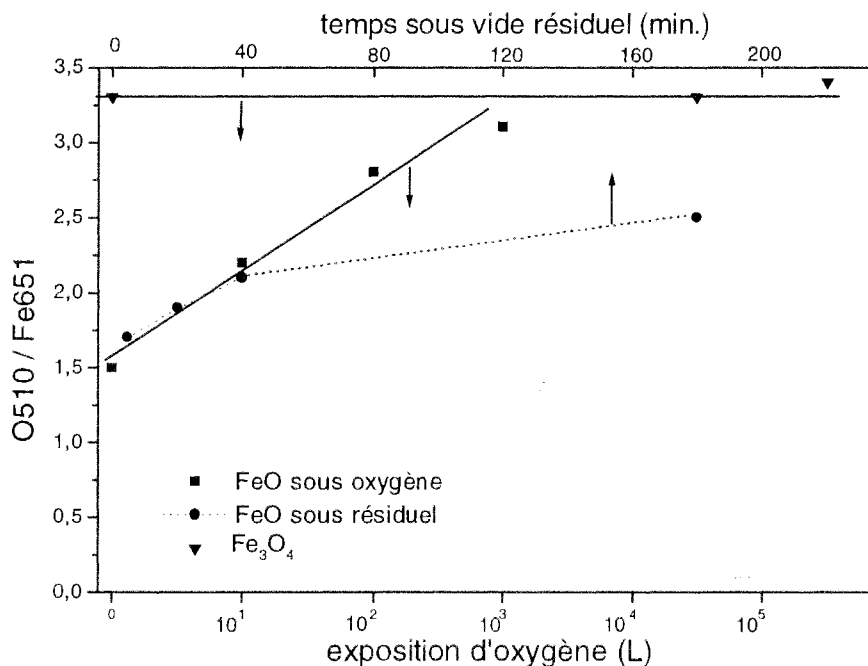
### a) Résultats expérimentaux

#### a-1) évolutions observées en présence d'oxygène

Expérimentalement on constate qu'il est possible d'obtenir une surface de type  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  uniquement si la pression d'oxygène imposée ( $1.5 \cdot 10^{-8}$  mbar) pendant l'évaporation est immédiatement coupée en fin d'expérience. Dans le cas contraire, on observe une évolution très rapide des images de diffraction RHEED, du rapport R et du spectre Auger  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  du fer. Ainsi, nous avons décidé d'étudier de manière systématique l'influence de différentes expositions d'oxygène sur les deux surfaces d'oxyde obtenues:  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

#### - cas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Nous avons soumis la surface de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à des expositions d'oxygène de l'ordre de  $5 \cdot 10^5$  L. On observe aucun changement au niveau des images de diffraction RHEED, le rapport R n'évolue pas (figure E-10) et la forme du spectre Auger  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  ne change pas.



**Figure E-10:** Evolution du rapport entre intensité des signaux Auger O510 / Fe651 pour les dépôts  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en fonction de l'exposition d'oxygène. L'évolution de ce rapport pour  $\text{FeO}$  en fonction du temps passé sous vide résiduel ( $3 \cdot 10^{-9}$  mbar) est également représentée.

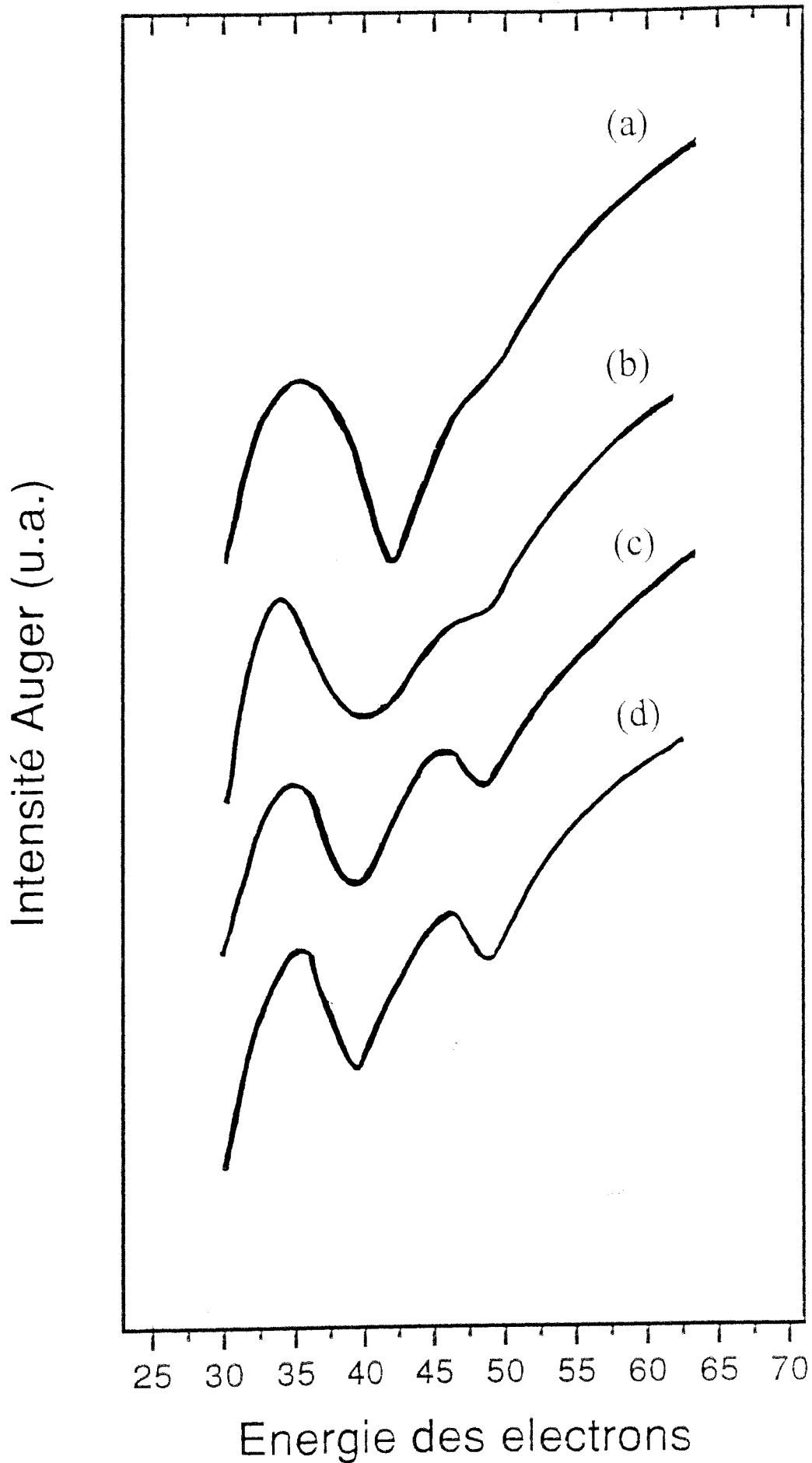
L'échantillon a également été remis à l'air pendant quelques minutes. Ensuite celui-ci est à nouveau placé sous vide. Comme précédemment, aucun changement sensible n'est observé en spectrométrie Auger ou en diffraction RHEED.

- cas de  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$

On constate que le rapport R évolue très rapidement même lorsque le dépôt est soumis à de faible exposition d'oxygène (figure E-10). En effet, pour une exposition de 10 L,  $R = 2.2$  soit une valeur sensiblement plus élevée que la valeur  $R = 1.5$  initiale. On observe qu'il suffit d'exposer ce dépôt à 1000 L d'oxygène pour que R atteigne une grandeur comparable à celle que l'on obtient sur un dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En ce qui concerne le spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  du fer, on observe également une rapide évolution comme le montre la figure E-11. La forme du spectre évolue progressivement et se transforme en un spectre à deux composantes identique à celui correspondant à un dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Nous avons également suivi l'évolution des images de diffraction RHEED pendant ces différentes expositions (figure E-12). On observe alors l'apparition progressive de nouvelles taches de diffraction caractéristiques de celles obtenues sur un dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Durant les expériences, nous avons également pu constater que les dépôts de  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  sont également instables sous vide résiduel (dans notre cas de l'ordre de  $10^{-9}$  mbar). En effet, sur la figure E-10 est représentée l'évolution croissante du rapport R pour ce dépôt en fonction du temps passé sous vide résiduel. En RHEED, on observe le même type d'évolution que pour les dépôts de  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  placés sous oxygène.



**Figure E-11:** Evolution de la forme du spectre Auger basse énergie  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  pour un dépôt  $\text{FeO}$  en fonction de l'exposition d'oxygène: (a) après dépôt, (b) 10 L, (c) 100 L, (d) 1000 L

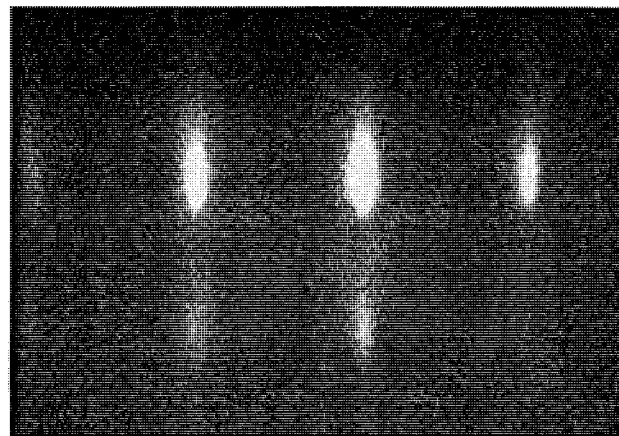
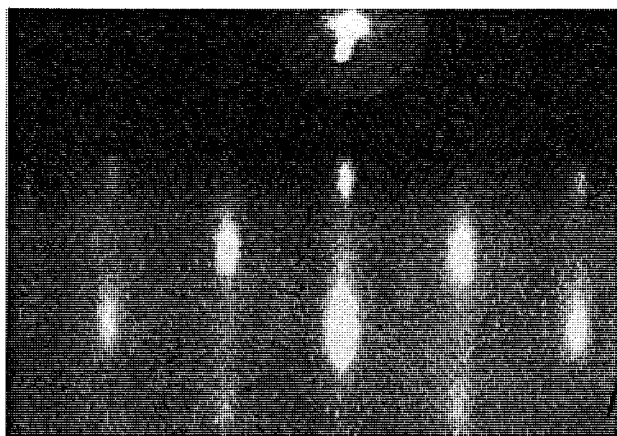


AZIMUT [-110]

AZIMUT [010]

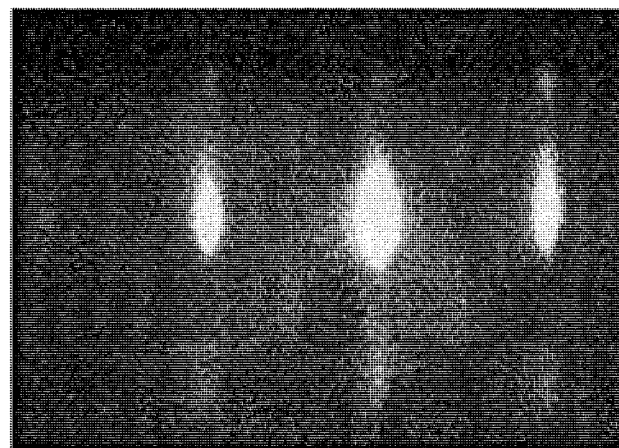
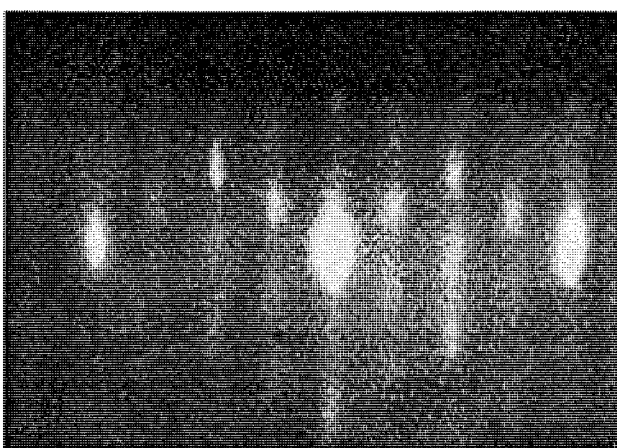
(a)

(b)



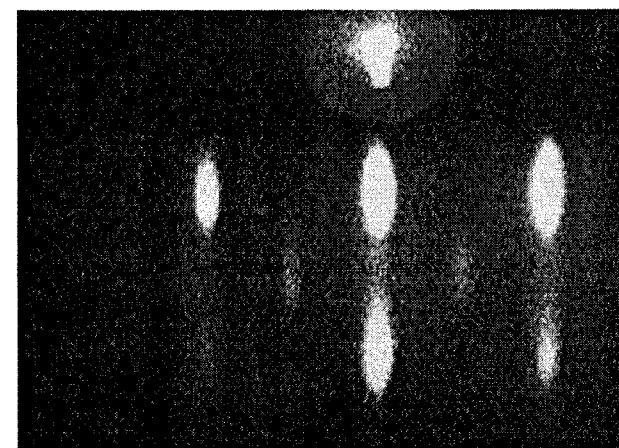
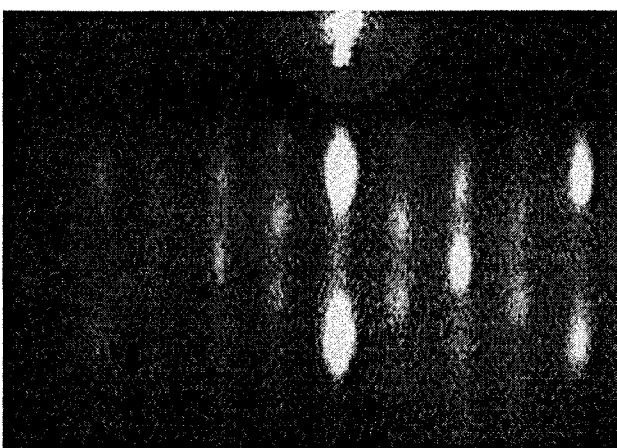
(c)

(d)



(e)

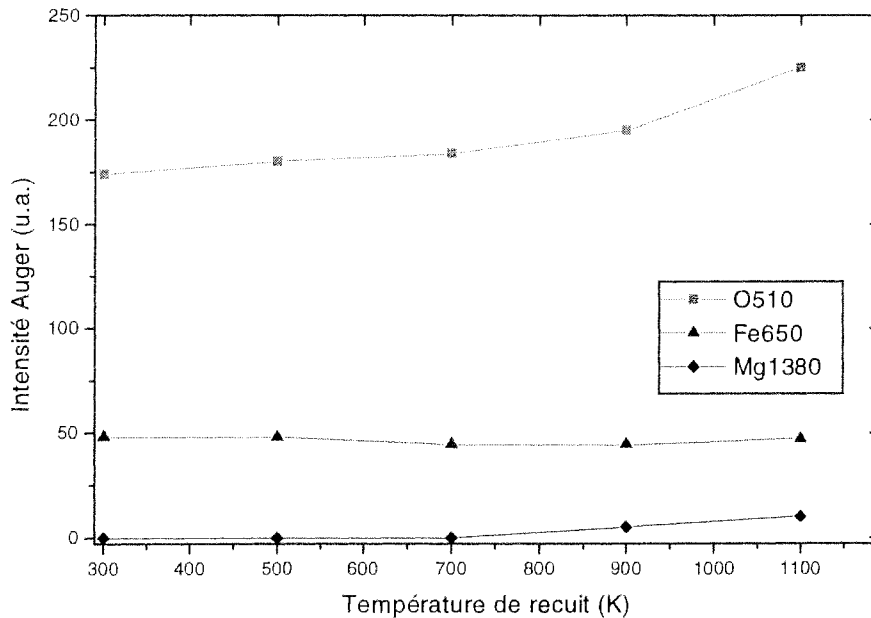
(f)



**Figure E-12:** Evolution des images de diffraction RHEED pour FeO soumis à différentes expositions d'oxygène: (a) et (b) FeO après dépôt, (c) et (d) exposition de 100 L d'oxygène, (e) et (f) 1000 L.

a-2) stabilité en température de l'interface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO

Pour un des dépôts de magnétite obtenu, nous avons effectué une série de recuits sous vide (durée 1 minute) à 500 K, 700 K, 900 K et 1100 K. L'évolution de l'intensité absolue des signaux Auger du fer, de l'oxygène et du magnésium est représentée sur la figure E-13.



**Figure E-13:** Evolution des intensités Auger de l'interface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ MgO (épaisseur de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> d'environ 50 Å) pour différentes températures de recuit.

Au départ, l'intensité du pic magnésium à 1170 eV est nulle puisque le substrat est recouvert d'une couche d'oxyde de fer suffisamment épaisse. On constate que pour des températures de recuit inférieures à 700 K, on observe peu d'évolution sur les trois signaux. Pour des températures de recuit supérieure à 700 K, l'intensité des pics magnésium et oxygène augmentent sensiblement.

Suite à un recuit à 1100 K, l'intensité du pic magnésium obtenu représente environ 25 % de la valeur obtenue sur un substrat MgO propre. On obtient alors un rapport  $R = 4.7$  en augmentation d'un facteur 1.3 par rapport à la valeur de  $R = 3.5$  obtenue sur un dépôt de magnétite non recuit.

## b) Interprétation-discussion

### - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Du point de vue des techniques de diffraction RHEED et de spectrométrie Auger, il apparaît que les surfaces de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtenues sont stables sous différentes pressions d'oxygène pouvant aller jusqu'à la pression atmosphérique (remise à l'air). Il est clair qu'un changement de phase du type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'a pas lieu lorsqu'on remet l'échantillon à l'air. En effet, une telle transformation devrait générer des changements au niveau des images de diffraction RHEED.

L'étude de la stabilité en température de l'interface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO nous montre qu'il existe une température critique de l'ordre de 700 K. Au dessus de 700 K, l'apparition du pic magnésium et l'augmentation du rapport R peuvent être interprétée de deux façons différentes:

- Les ions Mg<sup>2+</sup> du substrat diffusent dans le dépôt de magnétite. On peut envisager une substitution des ions Fe<sup>2+</sup> par les ions Mg<sup>2+</sup> qui conduirait à la formation d'un composé du type magnésioferrite MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui a une structure spinelle équivalente à la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [5]. L'augmentation d'un facteur 1.3 du rapport R obtenu est du même ordre de grandeur que la valeur théorique de 1.5 attendue lors de la transformation Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

- La montée en température provoque l'agglomération de certaines zones du dépôt de magnétite. Le substrat MgO n'est plus recouvert dans sa totalité d'une couche de magnétite suffisamment épaisse et les signaux Auger provenant du substrat ne sont plus négligeables. Un tel processus aurait également pour conséquence une augmentation du rapport R.

### - FeO

Si on analyse le diagramme thermodynamique d'équilibre de phases du système Fe-O [15], on constate que la phase de wustite Fe<sub>(1-x)</sub>O est instable en dessous de 830 K. Ceci est en accord avec nos résultats expérimentaux qui montrent que les dépôts de stoechiométrie Fe<sub>(1-x)</sub>O obtenus sont très instables. En effet pour une exposition de quelques Langmuir d'oxygène, on constate qu'une transformation de phase de surface du type Fe<sub>(1-x)</sub>O → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> débute. Pour des expositions ≤ 1000 L, la valeur de R = 3.5 d'un dépôt épais de magnétite n'est pas encore atteinte. A ce stade, l'épaisseur de la couche de magnétite formée est inférieure à environ 15 Å. On peut en effet estimer que 90 % du signal Auger pour des électrons d'énergie cinétique 500 eV proviennent d'une profondeur d'environ 15 Å.

Pour une exposition de l'ordre de 1000 L, l'épaisseur de la couche de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est égale à environ 15 Å car la valeur de R = 3.1 obtenue est comparable à celle de la magnétite. Pour cette exposition on obtient bien les images de diffraction RHEED et le spectre Auger FeM<sub>2,3</sub>VV caractéristiques d'une surface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Nos résultats montrent que la transformation  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  a également lieu sous vide résiduel. Après 3 heures sous vide résiduel, la transformation reste limitée à quelques couches atomiques puisqu'on obtient une valeur de  $R = 2.5$  encore sensiblement inférieure à la valeur  $R = 3.5$  d'un dépôt épais de magnétite.

## II-3 Résumé

Nous avons vu qu'en faisant varier la pression partielle d'oxygène pendant l'évaporation de fer, il est possible d'obtenir deux surfaces d'oxyde de fer différentes, en l'occurrence  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ . Ceci nous a permis de proposer des spectres Auger  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  de référence pour ces deux surfaces d'oxyde.

Les surfaces de wustite  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  formées sont très instables même en présence de faible quantité d'oxygène et se transforment entièrement en magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

## III Etude de l'oxydation d'un dépôt de fer pur

Nous avons déjà réalisé ce type d'expérience pour le système  $\text{Fe}/\text{Cu}(111)$  décrit dans le chapitre **D**. Les expériences présentées ci-dessous se différencient par le fait que d'une part nous avons soumis le dépôt de fer à des expositions plus importantes (60000 L à  $T = 300$  K). D'autre part, nous verrons que lorsque l'oxydation est réalisée à 600 K, les résultats obtenus sont sensiblement différents.

### III-1 Croissance du fer pur sur $\text{MgO}(001)$

#### a) Résultats RHEED

Les images RHEED obtenues selon les azimuts  $[-110]$  et  $[010]$  sur la surface de  $\text{MgO}$  sont présentées en haut de la figure E-14. On reconnaît les motifs losange et carré caractéristiques d'une diffraction en transmission sur cette surface. Ensuite nous avons suivi l'évolution de l'image RHEED selon l'azimut  $[-110]$  en fonction du temps d'évaporation.

Jusqu'à une épaisseur de fer de  $5 \text{ \AA}$ , on observe peu de changement au niveau de la figure de diffraction. Pour une épaisseur de  $7 \text{ \AA}$ , de nouvelles tâches de diffraction apparaissent et deviennent clairement visibles aux environs de  $10 \text{ \AA}$  (figure E-14-c). Pour cette épaisseur de fer.

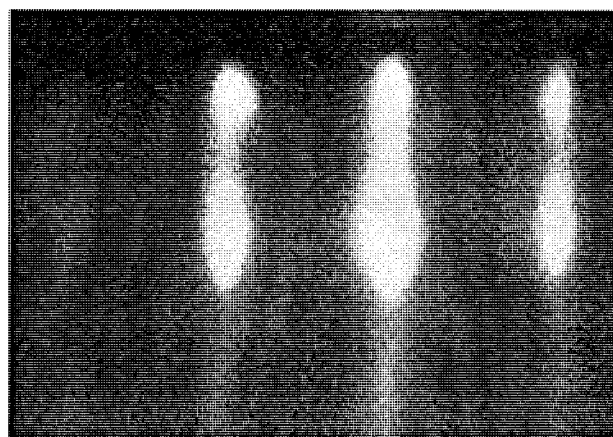
AZIMUT [-110]

AZIMUT [010]

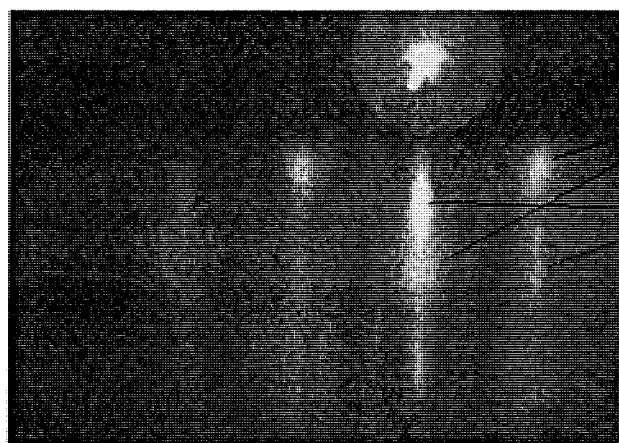
(a)



(b)



(c)



Taches de diffraction du fer

Taches de diffraction de MgO

(d)



(e)



**Figure E-14:** Evolution des images de diffraction RHEED selon les azimuts [-110] et [010] au cours de l'évaporation de fer sur MgO(001): (a) et (b) MgO bombardé et recuit à 800 °C, (c) épaisseur de fer de 10 Å, (d) et (e) 25 Å.

on observe encore clairement les taches de diffraction du support MgO. Celles ci disparaissent complètement pour une épaisseur de l'ordre de 20 Å.

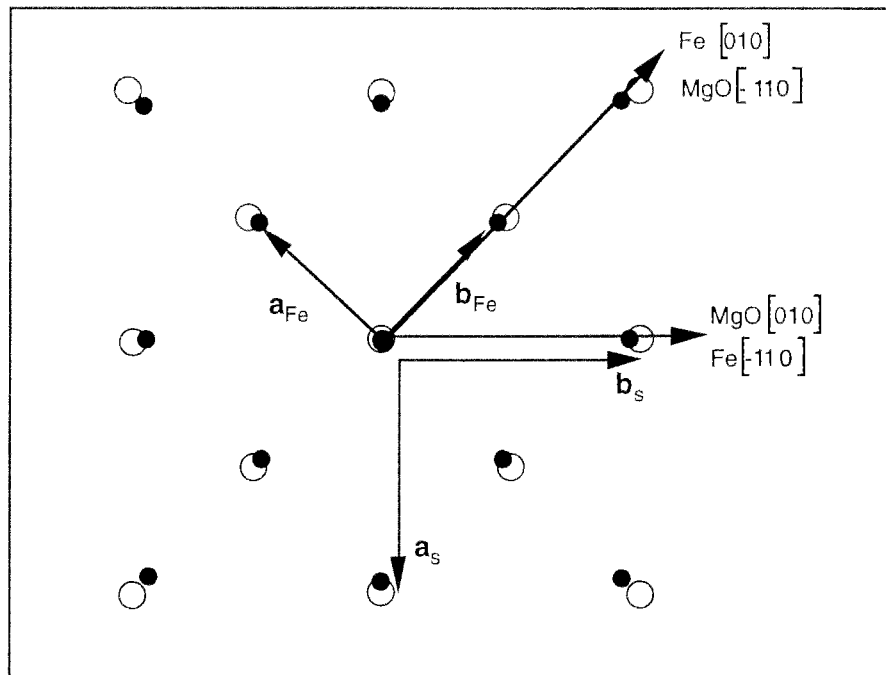
Les images obtenues selon les deux azimuts [-110] et [010] pour un dépôt de fer pur d'épaisseur 25 Å sont présentées en bas de la figure E-14. On constate que les motifs observés sont très différents par rapport au substrat MgO, puisqu'on observe un motif carré tourné de 45° par rapport à la verticale selon l'azimut [-110] et un motif rectangulaire selon l'azimut [010]. De plus on peut constater que la distance entre taches de diffraction selon la verticale est sensiblement plus importante pour le dépôt de fer pur par rapport au substrat. On mesure un rapport expérimental très approximatif étant donnée la longueur des taches de  $1.6 \pm 0.3$ .

#### b) Interprétation des résultats RHEED

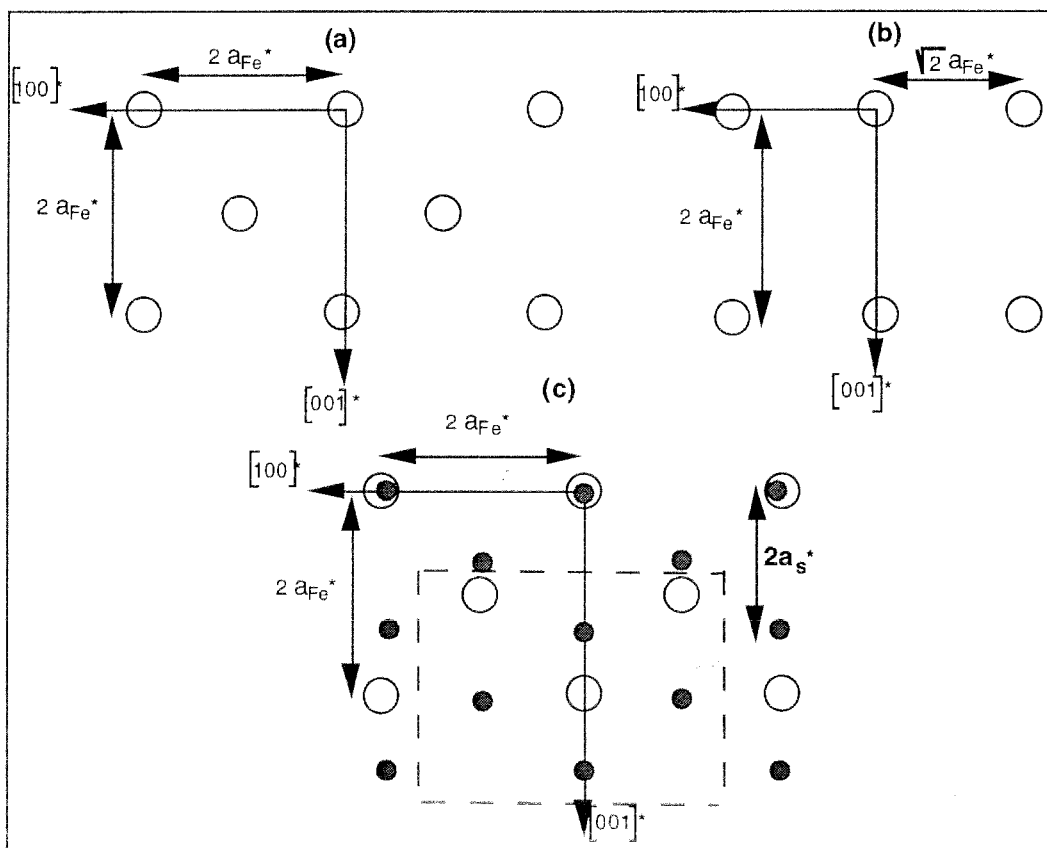
Nous avons vérifié que les figures de diffraction obtenues sur un dépôt de fer pur correspondent à l'épitaxie d'un plan (001) de fer  $\alpha$  sur le plan (001) de MgO. Une représentation schématique de la relation d'épitaxie du dépôt de fer par rapport au substrat est donné sur la figure E-15. On constate que l'on a les relations suivantes: MgO[-110] // Fe[010] et MgO[010] // Fe[-110].

Nous avons donc vérifié que les images de diffraction observées sur un dépôt de fer (au bas de la figure E-14) selon les azimuts MgO[-110] et MgO[010] correspondent bien respectivement au plans (010)\* et (-110)\* du réseau réciproque de fer  $\alpha$  (figures E-16-a et E-16-b). On obtient une distance entre les noeuds du réseau réciproque selon la direction Fe[001]\* de  $2.a_{Fe}^* = 0.70 \text{ \AA}^{-1}$  qui est effectivement plus importante que celle que l'on obtient selon la direction MgO[001]\* =  $2.a_s^* = 0,48 \text{ \AA}^{-1}$ . Ceci conduit à un rapport entre ces deux valeurs de 1.46 en bon accord avec la valeur expérimentale de  $1,6 \pm 0.3$ . En fait physiquement, la distance entre tâches de diffraction selon la direction [001]\* est inversement proportionnelle à la distance entre plans (001). Les plans (001) de fer  $\alpha$  sont effectivement 1.46 fois plus serrés que les plans (001) de MgO (1.43 Å et 2.1 Å respectivement).

Pour une épaisseur de fer plus faible de l'ordre de 10 Å, l'image de diffraction observée sur la figure E-14-c correspond en fait à la superposition du plan (-110)\* de MgO et du plan (010)\* du fer. Une représentation de cette superposition est donnée sur la figure E-16-c.



**Figure E-15:** Représentation de la relation d'épitaxie entre le plan (001) de fer (rond noir) et le plan (001) de MgO (rond blanc).



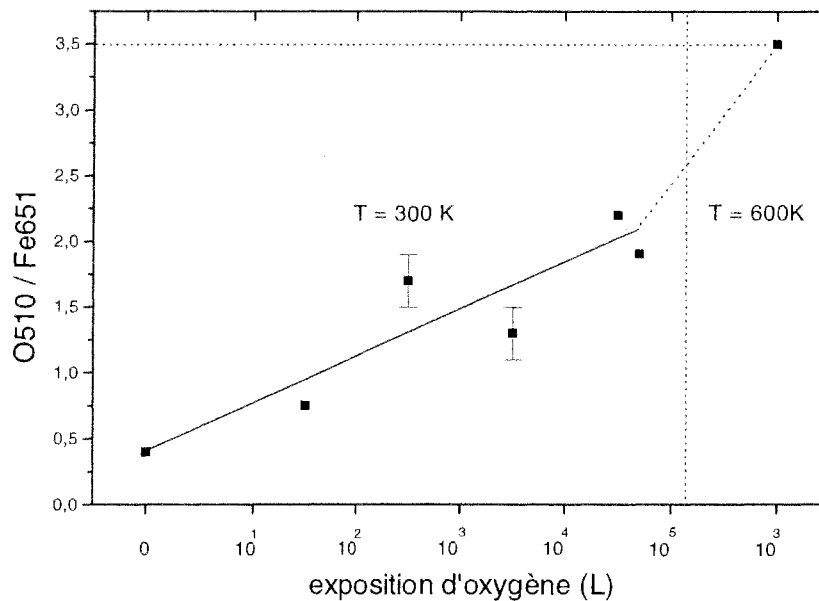
**Figure E-16:** Représentation des plans  $(010)^*$  et  $(-110)^*$  du réseau réciproque de fer en (a) et (b) respectivement. En (c) est représentée la superposition des plans  $(010)^*$  du fer (cercle blanc) et du plan  $(-110)^*$  de MgO (cercles gris). La partie encadrée correspond à l'image de diffraction de la figure E-5-c.

### III-2 Oxydation du dépôt de fer pur

#### a) Résultats expérimentaux

##### - Auger

Dans un premier temps le dépôt de fer d'épaisseur 30 Å est soumis à des expositions croissantes d'oxygène variant de 30 L à 60000 L ( $T = 300$  K). Suite à ces expositions nous avons mesuré le rapport  $R = O510 / Fe651$  (figure E-17).

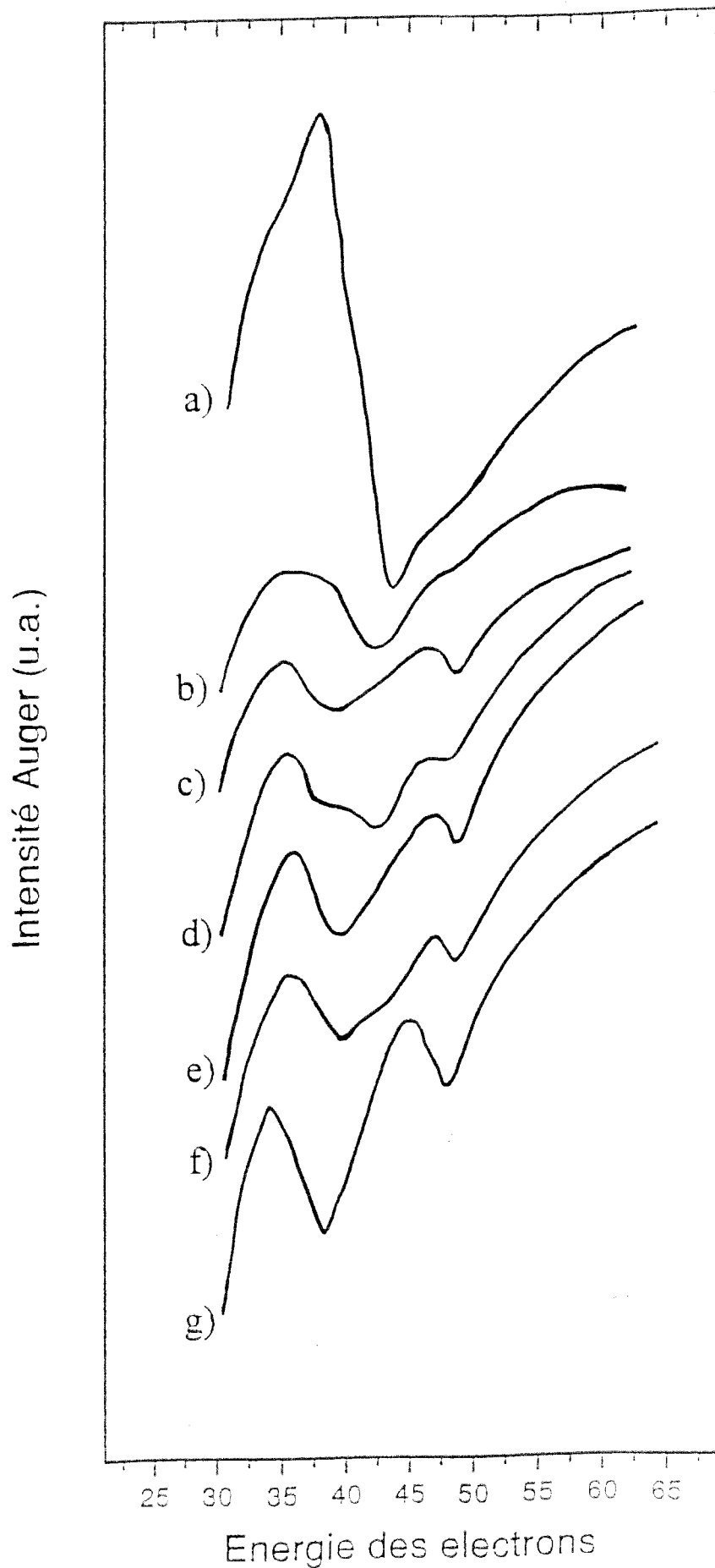


**Figure E-17:** Evolution du rapport entre l'intensité des signaux Auger O510 / Fe651 en fonction de l'exposition d'oxygène à 300 K. A droite figure le rapport obtenu pour une exposition de 1000 L à 600 K.

On constate que d'une manière globale le rapport augmente pour des expositions croissantes et atteint une valeur de  $R = 2 \pm 0,2$  pour une exposition de l'ordre de 50000 L. Néanmoins on constate des fluctuations importantes du rapport  $R$ , notamment une possible diminution de celui-ci pour une exposition de 3000 L; la variation observée entre 300 et 3000 L est néanmoins de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure. Nous avons également suivi l'évolution du spectre basse énergie du fer  $FeM_{2,3}VV$  durant cette oxydation (figure E-18 de (a) à (f)). D'une manière globale, on constate que le pic principal du fer situé à  $43 \pm 1$  eV se transforme en deux composantes situées à 38 eV et 47 eV. De plus pour certaines expositions, notamment à 3000 L, une composante centrale aux environs de 42 eV est clairement visible.

Dans un second temps, nous avons soumis ce dépôt ainsi oxydé ( $T = 300$  K à 60000 L) à une exposition supplémentaire de 1000 L à 600 K. On constate alors d'une part une augmentation très importante du rapport  $R$  (à droite de la figure E-17) qui atteint une valeur





**Figure E-18:** Evolution du spectre Auger basse énergie  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  en fonction de l'exposition d'oxygène à 300 K: (a) avant exposition, (b) 30 L, (c) 300 L, (d) 3000 L, (e) 30000L, (f) 60000 L. En (g) est représenté le spectre obtenu après une exposition de 1000 L à 600 K.

$R = 3,5$ . D'autre part, le spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  du fer est constitué de deux composantes à 38 eV et 47 eV et la composante aux environs de 42 eV disparaît complètement (figure E-18-g).

#### -RHEED

L'évolution des images de diffraction RHEED selon les azimuts  $[-110]$  et  $[010]$  a également été suivie au cours de l'oxydation (figure E-19). Jusqu'à 3000 L, on constate une disparition progressive des taches de diffraction du fer. Pour une exposition de 30000 L, de nouvelles taches de diffraction apparaissent selon l'azimut  $[010]$  (figure E-20-d), et l'on retrouve un motif quasi-carré qui ressemble à celui obtenu dans cette direction sur MgO. Selon l'azimut  $[-110]$ , on n'obtient pas d'image de diffraction très claire (figure E-19-c). Cependant, durant l'expérience, nous avons pu soupçonner la présence de rangées verticales de taches de diffraction deux fois plus serrées que celles de MgO.

Lorsque le dépôt est oxydé à 600 K, de nouvelles taches de diffraction apparaissent très clairement (figure E-19-e et E-19-f). Les images observées sont identiques à celles obtenues par évaporation sous pression d'oxygène  $\geq 4 \cdot 10^{-8}$  mbar (figure E-7-e et E-7-f).

#### - LEED

Les résultats obtenus pour des électrons incidents énergie 140 eV sont présentés sur la figure E-20 et concerne un dépôt de fer d'épaisseur 7 Å. L'image obtenue pour un dépôt de fer pur est identique à celle du substrat MgO(001) mis à part que l'intensité de l'ensemble des taches est sensiblement plus faible. Suite à un recuit à 700 K sous oxygène (exposition d'environ 1000 L), des taches de diffractions apparaissent sur un réseau carré de paramètre de maille deux fois plus serrés que celui correspondant à MgO.

### b) Interprétation-discussion

#### - oxydation à 600 K

Lorsque l'on oxyde un dépôt de fer pur à 600 K, il est clair que nous obtenons une couche d'oxyde relativement épaisse ( $\geq 15$  Å) de magnétite d'orientation (001). En effet, les images de diffraction RHEED et LEED sont analogues à celles obtenues lorsqu'on évapore du fer à des pressions  $P \geq 4 \cdot 10^{-8}$  mbar. De plus la valeur de  $R = 3.5$  et la forme du spectre basse énergie obtenues sont également caractéristiques d'une telle phase (voir & II-1-b).

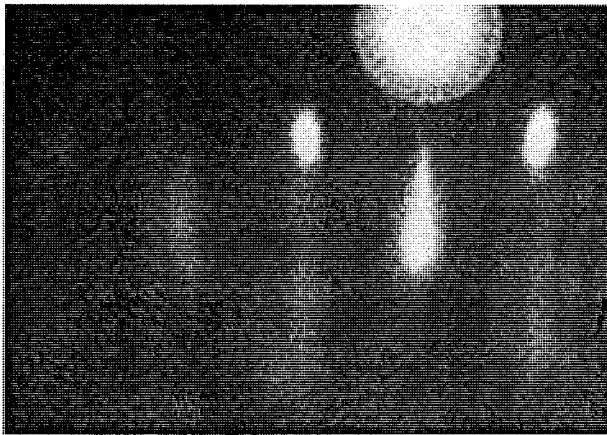
Nos résultats rejoignent ceux de Smentkowski et coll. [12] qui affirment que lorsqu'on oxyde un monocristal de fer (110) à 600 K à des expositions d'oxygène supérieures à 800 L, on obtient une couche "épaisse" (plusieurs couches atomiques) de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Par contre nos résultats sont un peu en contradiction avec ceux de Leibrandt et coll. [16] qui ont étudié l'oxydation d'un monocristal Fe(100) à différentes températures comprises entre 300 et 600 K. Pour une température de 500 K, ils montrent que la cinétique d'oxydation

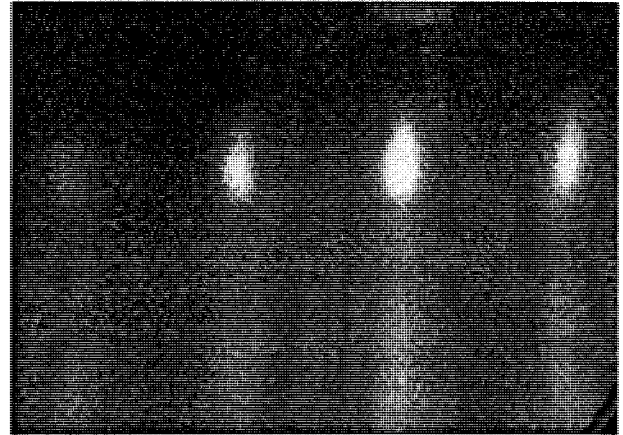
AZIMUT [-110]

AZIMUT [010]

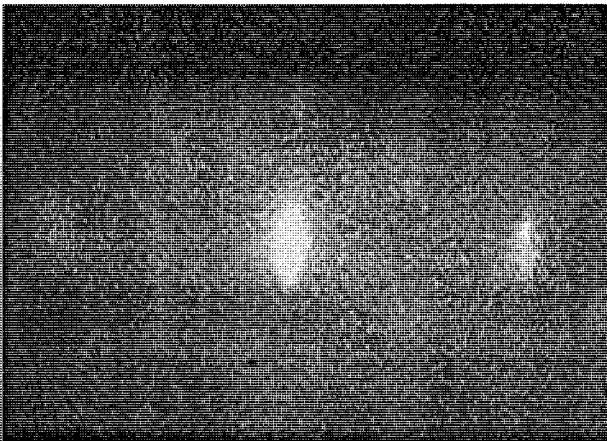
(a)



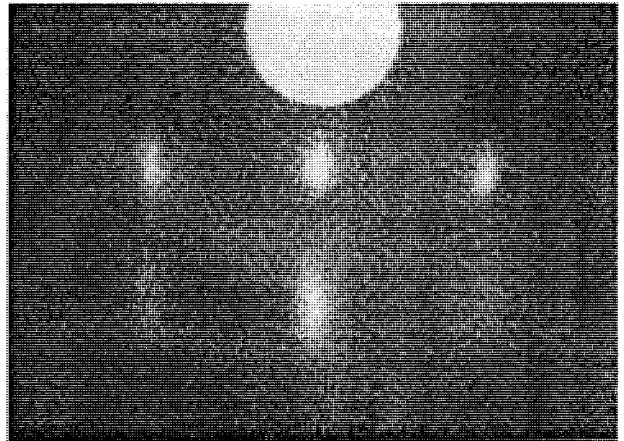
(b)



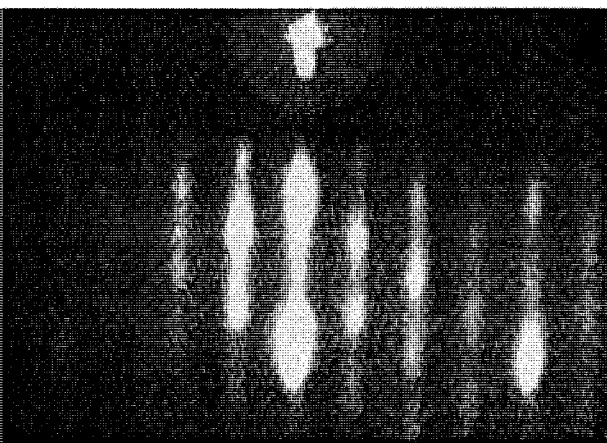
(c)



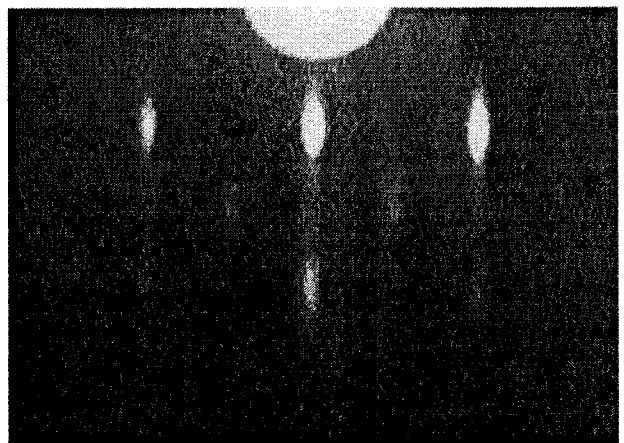
(d)



(e)

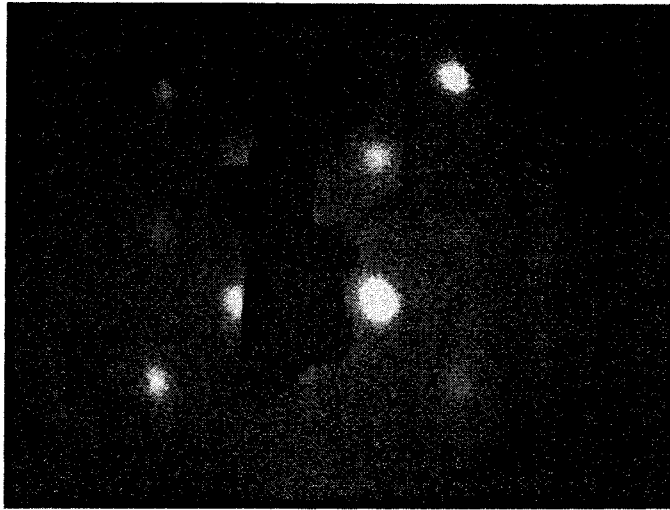


(f)



**Figure E-19:** Evolution des images de diffraction RHEED au cours de l'oxydation d'un dépôt de fer: (a) et (b) dépôt de fer avant oxydation, (c) et (d) exposition de 60000 L à 300 K, (e) et (f) exposition de 1000 L à 600 K.

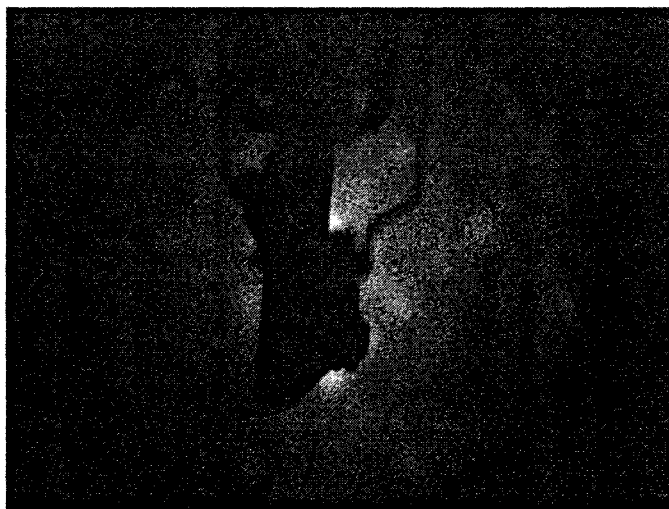
(a)



(b)



(c)



**Figure E-20:** Evolution des images de diffraction LEED ( $E= 140$  eV) au cours de l'oxydation d'un dépôt de fer déposé sur MgO: **(a)** MgO avant dépôt, **(b)** dépôt de fer d'épaisseur 0.7 nm, **(c)** exposition à 1000 L d'oxygène à 700 K.

est sensiblement plus rapide qu'à 300 K. Néanmoins pour ces deux températures, ces auteurs démontrent que la stoechiométrie de l'oxyde formé est identique et proche de  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ .

#### - oxydation à 300 K

Les résultats de diffraction RHEED obtenus ne permettent pas de conclure sur la nature exacte de l'oxyde formé à 300 K. Selon l'azimut [010], on obtient une image qui peut être interprétée comme la formation d'un oxyde de fer de structure identique à  $\text{MgO}$ , c'est à dire  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ . Par contre la présence de rangées verticales de taches de diffraction deux fois plus serrées selon l'azimut [-110] est plutôt à mettre en relation avec la formation d'une structure spinelle  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (paramètre de maille du réseau cubique deux fois plus grand que  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ ).

Le rapport  $R=2$  obtenus après une exposition à 60000 L d'oxygène est sensiblement inférieur à celui que l'on obtient sur une couche de magnétite obtenues après oxydation à 600 K. Cette valeur plus faible de  $R$  peut être interprétée, soit comme nous l'avons vu pour le système  $\text{Fe}/\text{Cu}(111)$  par la présence d'une zone de fer non-oxydé sous-jacente au dépôt d'oxyde, soit par la présence d'une phase de type  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  qui abaisserait la valeur de  $R$ .

L'évolution du spectre basse énergie du fer en fonction d'expositions croissantes d'oxygène présentée sur la figure E-18 n'est pas très simple. D'une manière générale, le spectre Auger  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  obtenu en fin d'oxydation ressemble à celui obtenu sur une surface  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Néanmoins, il apparaît que l'on ne passe pas de manière continue du spectre du fer pur à une composante principale (figure E-18-a), à un spectre à deux composantes pour le dépôt oxydé (figure E-18-e). Pour des expositions de 30 L, 3000 L, et 60000 L on observe plus ou moins clairement une composante aux environs de 42 eV. Cette composante peut être interprétée par la formation à ces stades de l'oxydation d'une phase de type  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  (voir & II-1-b).

Il est donc envisageable que l'oxyde formé à 300 K consiste en la coexistence de deux phases:  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou bien  $\text{Fe}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### III-3 Résumé

Nous avons vu qu'il est possible d'élaborer un dépôt de fer pur en épitaxie sur un substrat de  $\text{MgO}$  à 300 K. Lorsqu'on oxyde ce dépôt sous basse pression à une température de 600 K, il se forme un composé de surface de type magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Par contre, la structure et la stoechiométrie de l'oxyde formé à 300 K ne sont pas clairement identifiées par les techniques d'analyse utilisées.

## IV Caractérisation par XPS, Raman et AFM

Nous avons réalisé deux échantillons d'épaisseur 50 et 250 Å en évaporant du fer sous une pression d'oxygène de  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Cette pression est largement supérieure à la pression critique de  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar, et on obtient bien en RHEED et par spectrométrie Auger toutes les caractéristiques de la formation d'un dépôt de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### IV-1 Analyse XPS

L'échantillon d'épaisseur 50 Å est analysé suite à une remise à l'air d'environ 30 minutes. Les spectres ont été obtenus en utilisant la raie  $\text{MgK}\alpha$  d'énergie 1253,6 eV. En effectuant un balayage en énergie de liaison entre 0 et 1100 eV, les espèces chimiques identifiées en surface sont le fer, l'oxygène, le magnésium et le carbone (mise à l'air). Les spectres ont été calibrés en énergie en utilisant comme référence le pic C1s de contamination situé à une énergie de liaison de 284,6 eV [16]. L'effet de charge mesuré est de 2,7 eV.

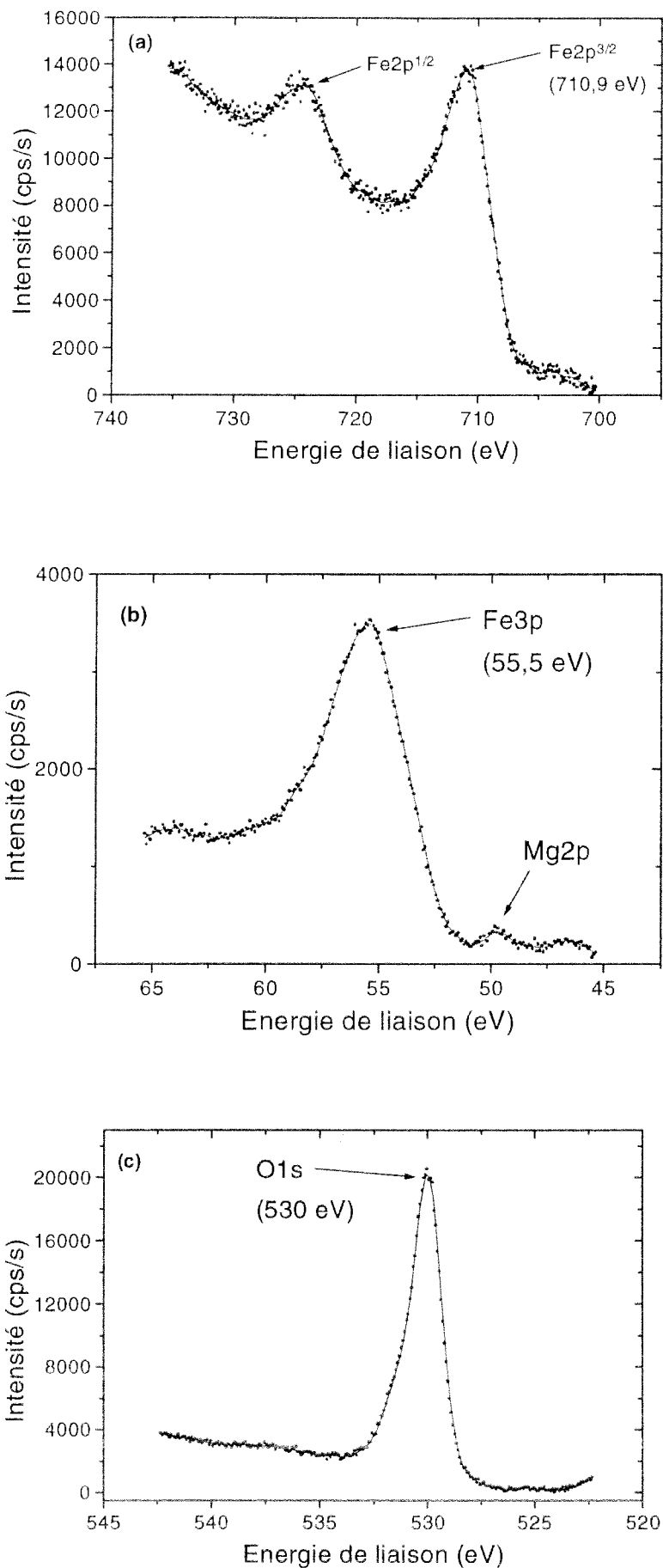
Les spectres Fe2p, Fe3p, Mg2p et O1s obtenus sont présentés sur la figure E-21. L'aire du pic Mg2p représente environ 6 % de l'aire du pic Mg2p d'un substrat de MgO propre. Ceci donne une autre estimation de l'épaisseur du dépôt d'environ 40 Å (dans un modèle de croissance couche par couche) en bon accord avec l'épaisseur de 50 Å estimée à partir de la microbalance à quartz.

Les positions en énergie des pics Fe2p<sup>3/2</sup>, Fe3p et O1s sont respectivement 710.9 eV, 55,5 eV et 530 eV. Ces valeurs sont en bon accord avec celles proposées dans la littérature pour les oxydes de fer de stoechiométrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (voir le récapitulatif bibliographique donné par Kuivila et coll. [18]).

Sur notre spectre Fe2p, l'absence d'un pic shake up aux environs de 718 eV est en accord avec une stoechiométrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [18]. De plus, on peut mesurer une largeur à mi-hauteur du pic Fe3p d'environ 4 eV. Comme nous le verrons par la suite au chapitre G, la largeur à mi-hauteur du spectre Fe3p d'un oxyde de fer de stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est sensiblement plus faible (environ 3 eV). Dans le cas de la magnétite, cet élargissement du spectre Fe3p peut être mis en relation avec la présence dans cette phase de deux degrés d'oxydation du fer  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

L'échantillon d'épaisseur 250 Å a également été analysé et on obtient le même type de spectre Fe2p et Fe3p.

Pour conclure, on peut dire que l'analyse XPS des deux échantillons confirme une stoechiométrie de surface de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pour les dépôts réalisés sur MgO.

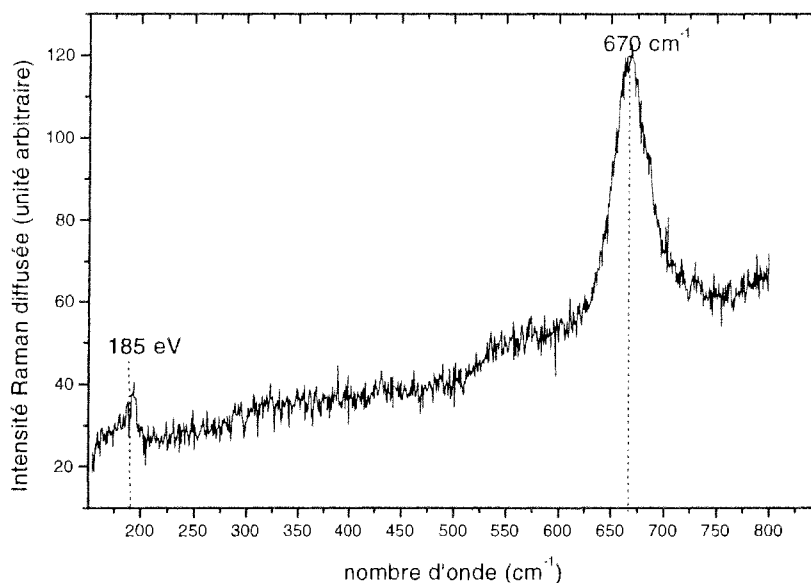


**Figure E-21:** Spectre XPS Fe 2p, Fe 3p et O1s obtenu pour un dépôt de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposé sur MgO (épaisseur 50 Å).

## IV-2 Analyse Raman

Le substrat MgO est un bon candidat pour l'analyse des dépôts obtenus par spectroscopie Raman. En effet, expérimentalement on n'observe aucune raie de diffusion caractéristique de MgO lorsqu'on analyse le substrat nu. Les raies de diffusion Raman observées sur les films d'oxyde de fer déposés sur MgO seront donc uniquement attribuées au dépôt.

Pour l'échantillon d'épaisseur 250 Å, nous avons pu obtenir un spectre de diffusion Raman présenté sur la figure E-22.



**Figure E-22:** Spectre de diffusion Raman obtenu pour un dépôt de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposé sur MgO (épaisseur 50 Å).

On distingue une raie principale à 670 cm<sup>-1</sup> et une raie plus petite à 185 cm<sup>-1</sup>. On peut éventuellement aussi observer une large bande aux environs de 560 cm<sup>-1</sup>. La raie principale à 670 cm<sup>-1</sup> et la bande aux environs de 560 cm<sup>-1</sup> sont caractéristiques d'une phase de type magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (voir par exemple le récapitulatif bibliographique donné par H.E. Townsend et coll. [19]).

Ainsi la phase identifiée par spectroscopie Raman est encore une fois la magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ceci rejoint les conclusions obtenues jusqu'à présent avec les techniques RHEED, Auger et XPS. Néanmoins, dans la littérature les auteurs ne font pas mention d'une raie à 185 cm<sup>-1</sup> pour la magnétite. Nous n'avons pour l'instant pas d'explications sur l'origine de cette raie.



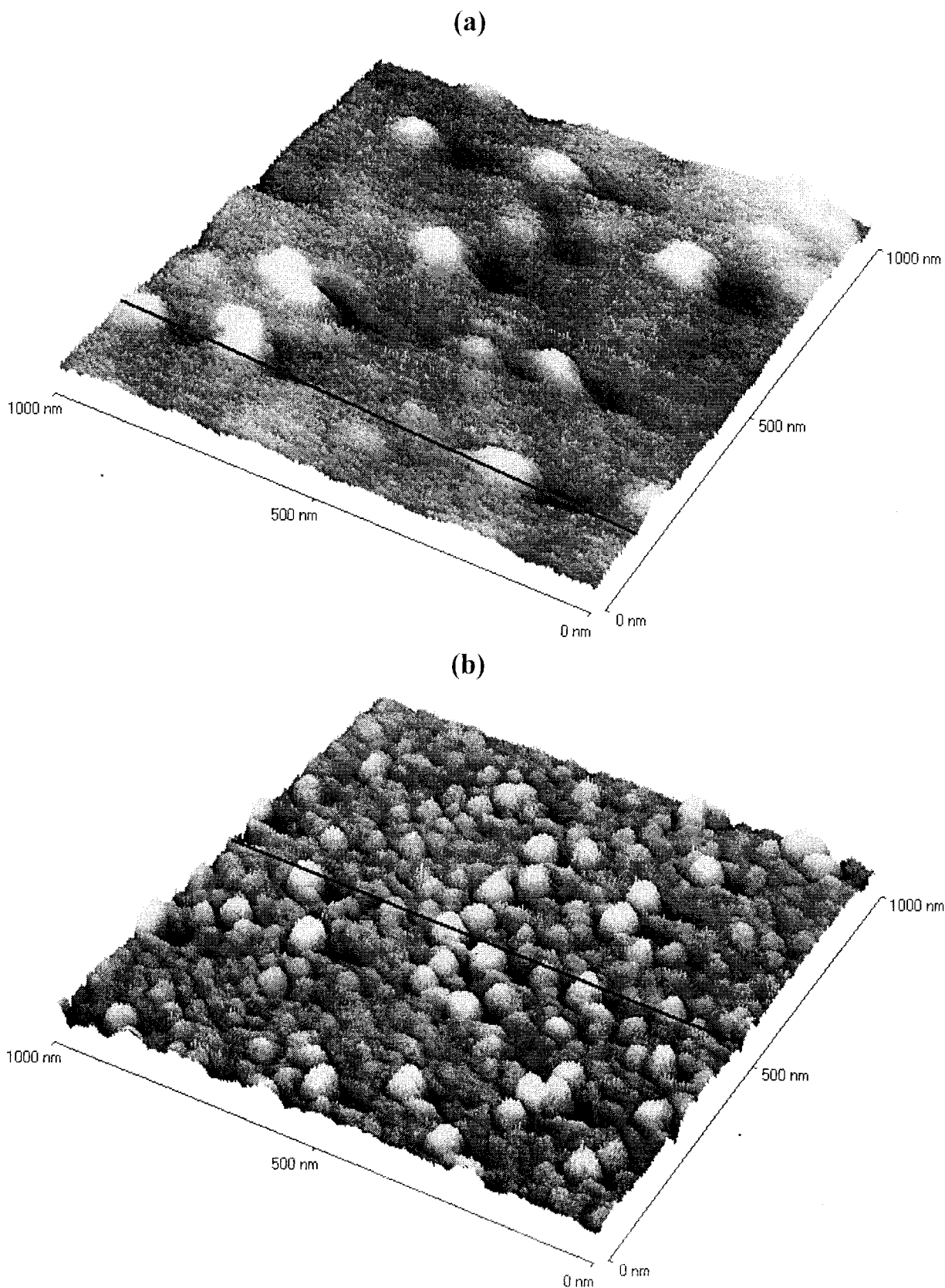
### IV-3 Analyse AFM

Un substrat de MgO est recuit à 1500 K ( $\approx$  1 heure). Il présente alors une image de diffraction RHEED telle que celle présentée sur la figure E-2-e. On observe des taches de diffraction allongées sous forme de raies. Un dépôt de magnétite d'épaisseur 250 Å est réalisé sur ce substrat. On obtient bien l'image de diffraction RHEED de la figure E-7-e correspondant à la magnétite. On observe clairement une image RHEED en transmission caractérisée par un ensemble de taches de diffraction.

Les images AFM obtenues sur une plage de  $1 \mu\text{m}^2$  pour le substrat recuit et pour le dépôt de magnétite sont présentées sur la figure E-23. On constate que la concentration en rugosités est beaucoup plus importante pour le dépôt de magnétite par rapport au substrat recuit.

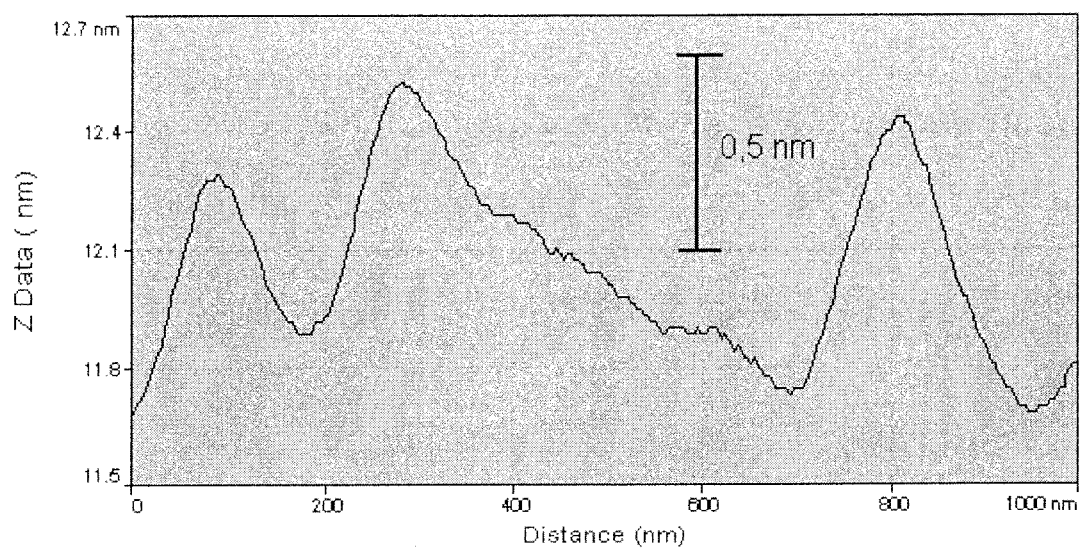
L'ordre de grandeur des rugosités observées est représenté sur la figure E-24. Pour le substrat, on observe que les rugosités sont larges par rapport à leurs hauteurs. En effet on mesure des largeurs (à la base) de l'ordre de 200 nm à 300 nm pour des hauteurs de l'ordre de 0,5 nm. Pour le dépôt de magnétite, la largeur moyenne des rugosités est plus faible ( $\approx$  100 nm à la base et 50 nm à mi-hauteur) et les hauteurs sont plus grandes d'un facteur 3 (1,5 nm).

L'image AFM de MgO recuit nous montre que la surface est relativement plane à l'échelle atomique, ce qui est en bon accord avec l'image RHEED obtenue ( $\approx$  raies de diffraction). Pour le dépôt de magnétite la concentration en rugosité observée en AFM est plus importante, ce qui est en bon accord avec l'image de diffraction RHEED en transmission observée. En effet, la largeur à mi-hauteur (500 Å) de ces rugosités est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons RHEED ( $\lambda \approx$  100 Å). Il est donc possible que le faisceau RHEED traverse les rugosités observées par AFM.

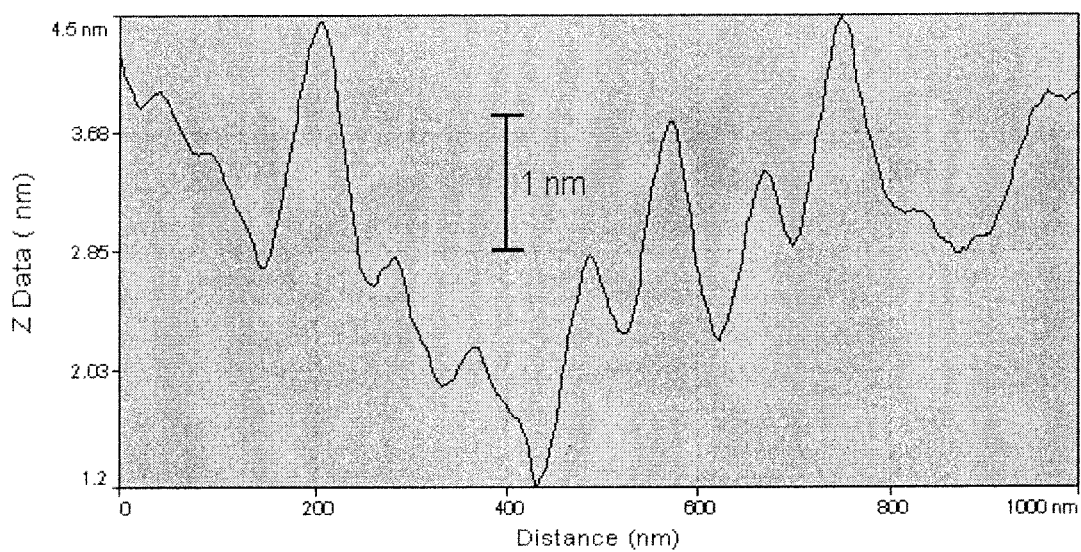


**Figure E-23:** (a) Image AFM obtenues pour sur un substrat de MgO recuit. (b) Idem pour un film de magnétite d'épaisseur 250 Å déposé sur ce substrat. Les gris clairs correspondent à des zones situées plus haut que les gris foncés. Les profils de rugosité correspondant aux deux lignes noires sont représentés au verso sur la figure E-24.

(c)



(d)



**Figure E-24:** Profil de rugosité en AFM obtenu sur substrat de MgO recuit (a) et pour un film de magnétite d'épaisseur 250 Å (b) déposé sur ce substrat. La ligne correspondant à chaque profil est représentée sur la figure E-23.

## V Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que sur un substrat MgO(001), il est possible d'élaborer des surfaces de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par deux méthodes différentes.

La première consiste à évaporer du fer en présence d'oxygène. Durant l'évaporation, des images RHEED et des spectres Auger caractéristiques de la formation de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apparaissent très rapidement. En faisant varier le temps d'évaporation, on peut donc espérer réaliser des dépôts homogènes de magnétite d'épaisseurs variables. Dans les conditions expérimentales actuelles, il est possible de réaliser des dépôts d'épaisseur maximale de l'ordre de 250 Å (limite liée à la durée de vie du filament de fer utilisée comme source d'évaporation). Par cette méthode, il est également possible de réaliser des dépôts de wustite  $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ , mais ceux-ci sont très instables.

La seconde consiste à élaborer dans un premier temps un dépôt de fer pur et d'oxyder dans un second temps ce dépôt à 600 K sous basse pression d'oxygène. Pour une exposition de 1000 L d'oxygène l'épaisseur de la couche de magnétite obtenue est supérieure à 15 Å. A ce stade de l'étude, nous ne savons pas quelle épaisseur de fer il est possible d'oxyder par cette méthode.

La formation d'un dépôt de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est confirmée par deux autres techniques expérimentales, en l'occurrence les spectroscopies XPS et Raman.



## Bibliographie du chapitre E

- [1] T. Fujii, M. Takano, R. Katano, Y Bando and Y. Isosumi, *Journal of Crystal Growth* 99 (1990) 606.
- [2] F.C. Voogt, T. Fujii, T. Hibma, M. Hoefman, P.J.M. Smulders, G.H.Wijnja, G.L. Zhang and Niesen, *Hyperfine Interactions* 97/98 (1995) 99-108.
- [3] F.C. Voogt, T Hibma, G.L. Zhang, M. Hoefman and L. Niesen, *Surf. Sci.* 331-333 (1995) 1508.
- [4] J.M. Gaines, P.J.H. Bloemen, J.T Kohlhepp, C.W.T. Bulleliuwana, R.M. Wolf, A.Reinders, R.M. Jungblut, P.A.A. VandeHeidjen, J.T.W.M. VanEemeren, J. VanderStegge, and W.J.M. Dejonge, *Surf. Sci* 373 (1997) 85.
- [5] H. Donald and D.H. Lindsley, *Reviews in Mineralogy Vol. 25 (1991) Oxide Minerals: Petrological and Magnetic Significance*, Mineralogical Society of America, Paul H. Ribbe Series Editor.
- [6] M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979) 2.
- [7] *International Tables for Crystallography*, edited by Theo Hahn, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland (1989).
- [8] P.W. Palmberg, G.E. Riach, R. E. Weber and N.C. Mac Donald, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, MN 1972)
- [9] M. Langell and G.A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (3) (1982) 858.
- [10] M. Seo, J.B. Lumsden and R.W. Staehle *Surf. Sci.* 50 (1975) 541.
- [11] H. den Daas, O.L.J. Gijzeman and J. W. Geus, *Surf. Sci.* 290 (1993) 26.
- [12] V.S. Smentkowski and J.T. Yates *Surf. Sci.* 232 (1990) 113.
- [13] Y. Sakisaka, T. Miyano and M. Onchi, *Phys. Rev. B* 30,12 (1984) 6849.
- [14] G. Ertl and K. Wandelt *Surf. Sci.* 50 (1975) 479.
- [15] M. Hansen, *constitution of binary alloys* Mc-Graw-Hill book company (1958).
- [16] G.W.R. Leibbrandt, G. Hoogers and F.H.P.M. Habraken *Phys. Rev. Letters* 68,12 (1991) 1992.
- [17] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical surface analysis* edited by D. Briggs and M.P. Seah (1983).
- [18] C.S. Kuivila, J.B. Butt and P.C. Stair, *Appl. Surf. Sci* 32 (1988) 99.
- [19] H.E. Townsend, T.C. Simpson and G.L. Johnson, *Corr. Sci* 50 (1994) 546.



# **F**

**Couches minces d'oxyde de fer  
déposées sur  $\text{Al}_2\text{O}_3(-1012)$**





## F: Couches minces d'oxyde de fer déposées sur $\text{Al}_2\text{O}_3$ (-1012)

Nous avons vu que l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  cristallise dans un réseau rhomboédrique (groupe spatial R-3c). La structure cristalline de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  est analogue à celle de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  [1]. Il paraît donc naturel d'envisager d'effectuer l'épitaxie d'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur un monocristal de type saphir  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans le chapitre précédent sur  $\text{MgO}(001)$ , il est clair nous avons pas pu obtenir d'hématite et une question importante de cette étude était de savoir si en utilisant un autre substrat que  $\text{MgO}$ , il nous serait possible d'obtenir un dépôt orienté d'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Un substrat de type saphir  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  a effectivement été utilisé par Bando et coll. [2] afin d'obtenir des dépôts orientés d'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ces auteurs ont utilisé des substrats d'orientations cristallines différentes ((0 0 0 1), (1 1 -1 0) et (1 0 -1 2)), et l'orientation des dépôts obtenus est toujours identique à celle du substrat. Les échantillons d'épaisseur 1000 Å sont caractérisés par CEMS, et dans certaines conditions [3], ces auteurs obtiennent également des dépôts orientés de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4(111)$  sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ .

Récemment Voogt et coll. [4] ont également étudié la croissance initiale de dépôt d'hématite sur saphir  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$  par RHEED et XPS. Les dépôts sont réalisés en utilisant comme oxydant le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ . Ces auteurs montrent que le mode de croissance est du type Stranski-Krastanov, c'est à dire que l'on a une évolution rapide d'un mode de croissance couche par couche vers un mode de croissance en îlot. Le changement de mode de croissance se fait après avoir déposé quelques couches atomiques (< 10 couches). La formation d'hématite est confirmée par la présence très nette d'un pic satellite aux environs de 719 eV sur le spectre XPS du fer  $\text{Fe}2p$ .

Dans ce chapitre, nous étudierons dans un premier temps le substrat  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1 0 1 2)$ . Nous donnerons (& I-1) la disposition des atomes dans les plans de type (-1 0 1 2). Nous mettrons en évidence qu'il existe deux modes d'empilement pour ces plans. Les résultats RHEED obtenus sur le substrat pourront alors être interprétés (& I-2).

Ensuite nous présenterons (& II) les résultats obtenus par trois techniques différentes (RHEED, Auger et XPS) sur les différents dépôts réalisés. Cette étude se différencie par rapport à celle effectuée sur  $\text{MgO}$  par le fait qu'elle présente un certain nombre de résultat XPS in situ (chambre XPS). En interprétant ces résultats expérimentaux nous tenterons donc d'identifier les phases formées et notamment la présence éventuelle d'hématite.

## I Propriétés du substrat $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (-1012)

### I-1 Structure des plans (-1012) dans $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$

La représentation de la structure de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  en projection selon l'axe  $c$  de la maille triple hexagonale a été donnée sur la Figure B-1. Pour  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  la structure est identique mais les paramètres de la maille hexagonale sont inférieurs ( $a = 4.76 \text{ \AA}$  et  $c = 12.99 \text{ \AA}$  [1]). Une représentation d'un plan de type (-1 0 1 2) est donnée sur la figure F-1-a. On constate que dans cette maille hexagonale, il est possible d'envisager 6 plans équivalents de type (-1 0 1 2): (-1 0 1 2), (1 -1 0 2), (0 1 -1 2), (1 0 -1 2), (-1 1 0 2), (0 -1 1 2).

A partir de la position des différents atomes d'aluminium et d'oxygène donnée sur la Figure B-1, il est possible de déduire l'arrangement des atomes d'oxygène et de fer dans les plans de type (-1 0 1 2). Une représentation du plan (-1 0 1 2) des atomes d'oxygène est donnée sur la figure F-1-b. On constate que les atomes d'oxygène sont placés sur une maille rectangle quasi carrée de paramètre  $a_1 = 4.76 \text{ \AA}$  et  $b_1 = 5.12 \text{ \AA}$  en bon accord avec la maille proposée par d'autres auteurs [5]. On peut montrer que l'ensemble des 6 plans d'oxygène cités précédemment sont équivalents.

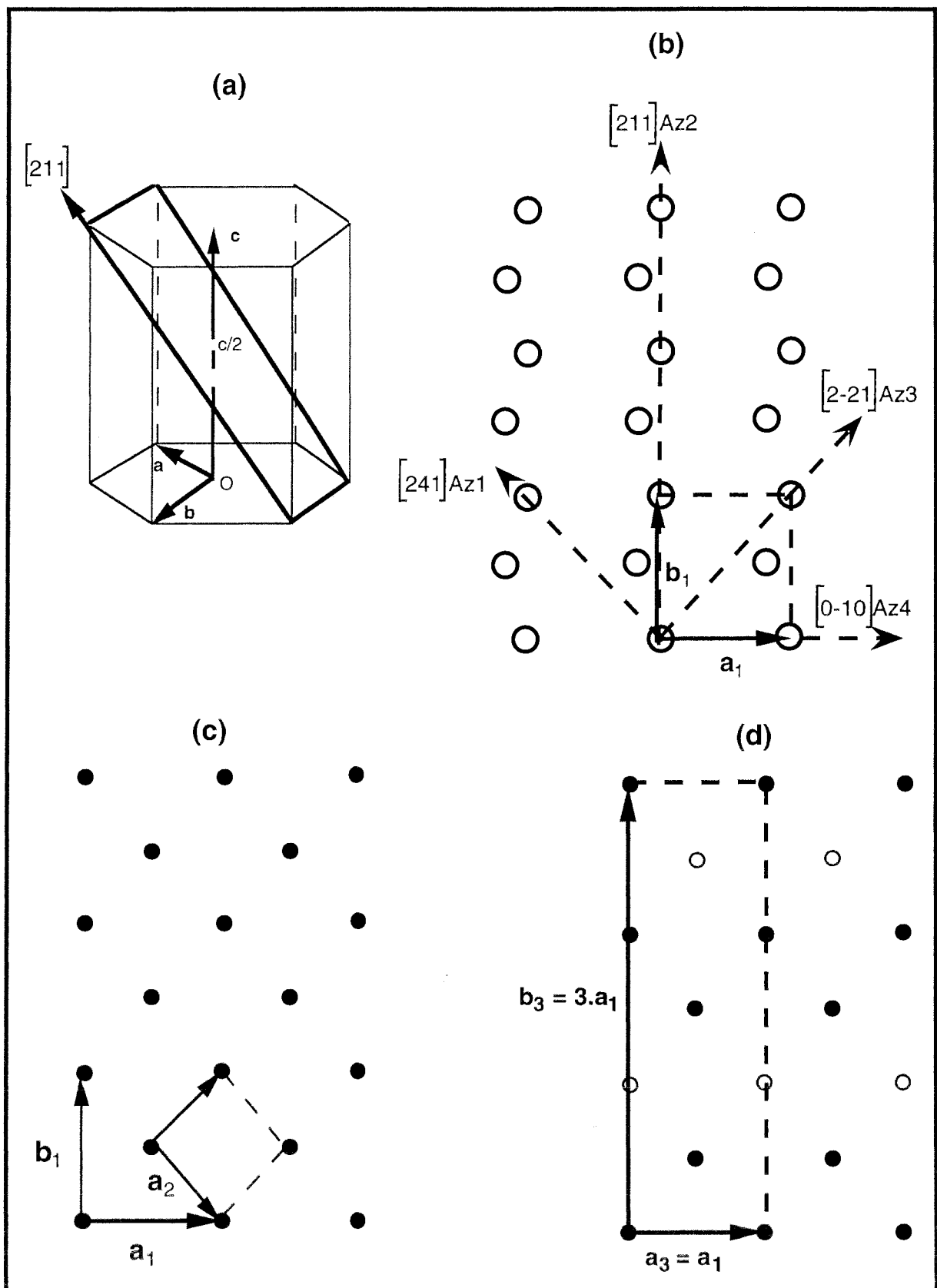
En ce qui concerne les atomes d'aluminium, il n'en n'est pas de même et on distingue deux groupes de plans:

- groupe **a**: (-1 0 1 2), (1 -1 0 2), (0 1 -1 2)
- groupe **b**: (1 0 -1 2), (-1 1 0 2), (0 -1 1 2)

Les représentations des plans de type (-1 0 1 2) d'aluminium du groupe **a** et du groupe **b** sont données sur les figures F-1-c et F-1-d respectivement.

Les atomes d'aluminium du groupe **a** sont situés sur une maille losange quasi carrée ( $a_2 = 3.49 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 94^\circ$ ) tourné de  $42^\circ$  par rapport à la maille quasi-carrée des atomes d'oxygène. Une représentation analogue du plan (-1 0 1 2) des atomes d'aluminium est donnée par d'autres auteurs [5,6].

Par contre les atomes d'aluminium du groupe **b** sont situés sur une maille rectangle de paramètre de maille  $a_3 = a_1$  et  $b_3 = 3 \cdot b_1$ . De plus, on observe la présence de lacunes de fer selon la direction  $a_1$  en accord avec une représentation du plan (1 0 -1 2) d'aluminium donnée par Gillet et coll. [7].



**Figure F-1:** (a) Représentation d'un plan de type  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  dans la maille hexagonale de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . (b) Disposition des atomes d'oxygène dans un plan de type  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  et représentation des azimuts considérés. (c) Disposition des atomes d'aluminium dans un plan de type  $(-1\ 0\ 1\ 2)$ . (d) Disposition des atomes d'aluminium dans un plan de type  $(1\ 0\ -1\ 2)$ .

Etant donné que la densité d'atomes par unité de surface est sensiblement différente pour ces deux types de plans d'aluminium, on doit observer des différences dans l'empilement de ces plans pour conserver la stoechiométrie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . C'est effectivement ce que l'on peut observer en utilisant une vue de côté de l'empilement A,B,A,B des atomes d'oxygène (plan  $(-1\ 2\ -1\ 0)$  de la figure F-2). On observe alors, en examinant l'empilement des directions  $[2\ 1\ 1]$  communes aux plans  $(-1\ 2\ 1\ 0)$  et  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  du groupe **a**, que l'on a une séquence du type  $a,a,v,a,a,v$  où  $a$  et  $v$  représentent respectivement une rangée  $[2\ 1\ 1]$  d'atomes d'aluminium pleine et vide.

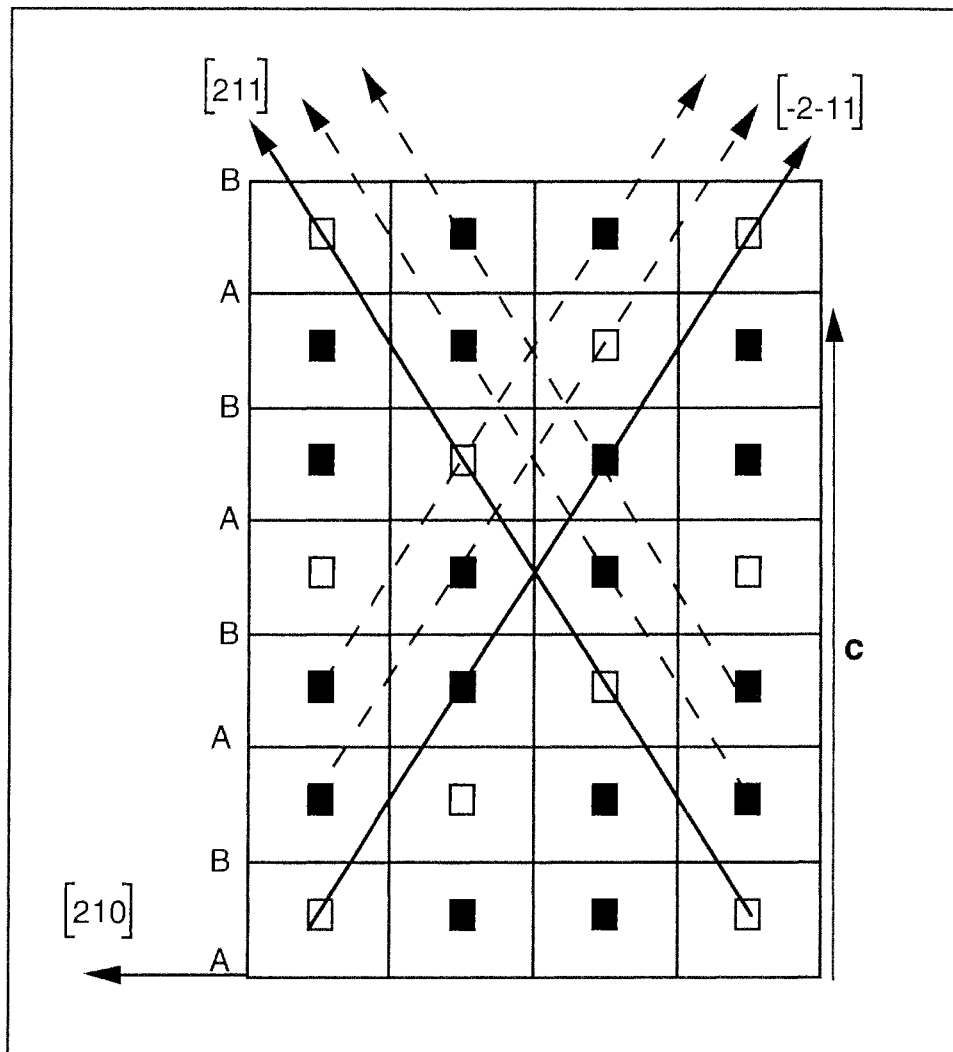
Par contre, en examinant l'empilement des directions  $[-2\ -1\ 1]$  communes aux plans  $(-1\ 2\ 1\ 0)$  et  $(1\ 0\ -1\ 2)$  du groupe **b**, on observe une séquence du type  $b,b,b,b$  où  $b$  représente une rangée d'atome d'aluminium contenant en proportion  $2/3$  d'atome d'aluminium et  $1/3$  de lacune.

En fait le raisonnement effectué sur une rangée est valable pour les plans  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  et  $(1\ 0\ -1\ 2)$ . D'une part les plans  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  d'aluminium s'empilent selon une séquence du type  $a,a,v,a,a,v$  où  $a$  représente un plan d'atome du groupe **a** et  $v$  un plan de lacunes. La présence de plan de lacunes est effectivement mentionné par Henrich et Coll. [6]. D'autre part les plans  $(1\ 0\ -1\ 2)$  d'aluminium s'empilent selon une séquence du type  $b,b,b,b$  où  $b$  représente un plan d'atome du groupe **b** qui contient en proportion  $2/3$  d'atome d'aluminium et  $1/3$  d'atome de lacune.

Aussi comme le précise Chuan C. Chang dans un ancien article [8], lorsqu'on utilise une maille hexagonale à la place de la maille rhomboédrique primitive, il est nécessaire de préciser la relation vectorielle qui existe entre ces deux mailles pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïté sur la définition d'un plan  $(h\ k\ i\ l)$ . Comme nous l'avons vu au §I du chapitre B, nous avons choisi la relation de type "obverse" défini par Laue [9]. Cette orientation conduit à une règle du type  $(-h) + k + l = 3n$  sur les indices  $(h\ k\ i\ l)$  des réflexions possibles générées par la maille rhomboédrique primitive.

Les plans  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  de l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont une structure analogue à ceux présentés sur la figure F-1 pour  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cependant les paramètres  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{b}_1$  sont sensiblement plus grands puisque  $\mathbf{a}_1 = 5,04\ \text{Å}$  et  $\mathbf{b}_1 = 5,43\ \text{Å}$ , ce qui représente une différence de paramètre de maille de 6 % par rapport à  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Il est donc possible d'envisager l'épitaxie des plans de type  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$   $(-1\ 0\ 1\ 2)$ . De plus, étant donné la similitude des plans  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  et  $(1\ 0\ -1\ 2)$  d'oxygène, il est également possible d'envisager l'épitaxie des plans de type  $(1\ 0\ -1\ 2)$  de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$   $(-1\ 0\ 1\ 2)$ .



**Figure F-2:** Représentation du plan  $(-1\ 2\ -1\ 0)$  des atomes d'aluminium (carrés noirs). Les carrés blancs correspondent à des sites octaédriques vides. Les directions  $[2\ 1\ 1]$  et  $[-2\ -1\ 1]$  sont également représentées.

## I-2 Diffraction RHEED et LEED du substrat

Les images de diffraction RHEED obtenues sur un substrat préalablement bombardé par des ions Argon et ensuite recuit à 1300 K sont présentées sur la figure F-3. Les images observées selon 4 directions séparées de  $45^\circ$  correspondent effectivement à quatre azimuts trouvés dans le plan  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  notés Az1, Az2, Az3 et Az4 sur la figure F-1-b. En particulier, on peut noter que selon Az4, on observe des raies de diffraction qui sont environ deux fois ( $1.9 \pm 0.1$ ) plus écartées que selon Az2 (figures F-3-a et F-3-c). Ce fait est en bon accord avec la structure des plans  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  d'oxygène et d'aluminium. En effet, selon Az2 la distance entre raies de diffraction observée correspond à la distance de  $4,76\ \text{\AA}$  entre les rangées d'atomes d'oxygène. Selon Az4, les rangées d'atome d'aluminium et d'oxygène sont effectivement distantes de  $2,56\ \text{\AA}$ , ce qui correspond à des raies de diffraction plus écartées dans un rapport 1,86 en bon accord avec la valeur expérimentale de  $1.9 \pm 0.1$ .

Si on chauffe le substrat à 1800 K, nous avons pu observer dans certains cas l'apparition d'une reconstruction de surface de type  $(2 \times 1)$  en référence à la maille quasi-carrée de paramètres  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{b}_1$ . Cela se caractérise par l'apparition de raies de faibles intensités deux fois plus serrées selon Az2 comme le montre la figure F-4-a. Récemment Gillet et coll. [5] ont proposé un modèle structural basé sur la création de rangées de lacunes d'oxygène pour expliquer ce type de reconstruction.

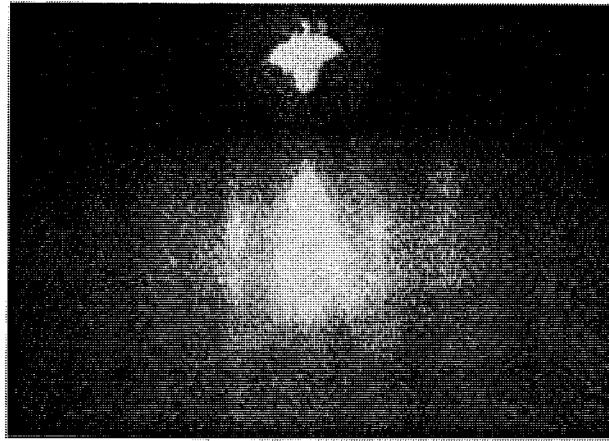
Nous avons essayé d'observer des images de diffraction LEED sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le substrat se charge électriquement quasi instantanément lorsqu'il est soumis à un faisceau d'électrons d'énergie située entre 50 et 200 eV et aucune image ne peut être observée. Nous avons tenté d'effectuer de la diffraction LEED en utilisant un canon à électrons auxiliaire d'énergie de l'ordre de 800 eV. Celui-ci permet effectivement de compenser les charges de surface, mais il génère également un bruit de fond lumineux très important au niveau de l'écran fluorescent qui dégrade sensiblement la qualité des images.

## II Evaporation de fer sous pression partielle d'oxygène

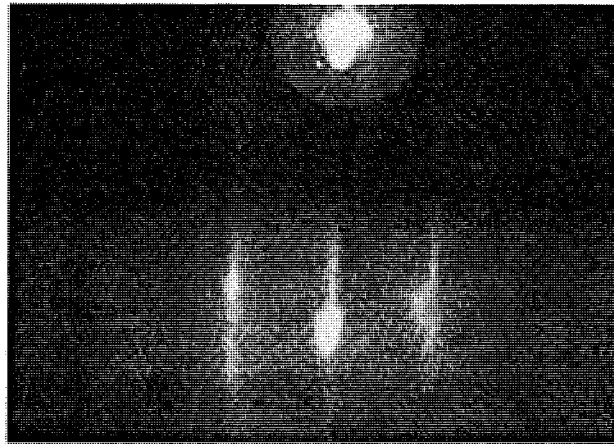
### II-0 Conditions expérimentales

Les expériences décrites ci-dessous ont été réalisées dans trois appareils différents suivant la technique utilisée : chambres RHEED, AES et XPS. Les vitesses de croissance des dépôts sont de l'ordre de  $0.5 \pm 0.2\ \text{\AA}/\text{min}$  quelle que soit la chambre. Les épaisseurs sont

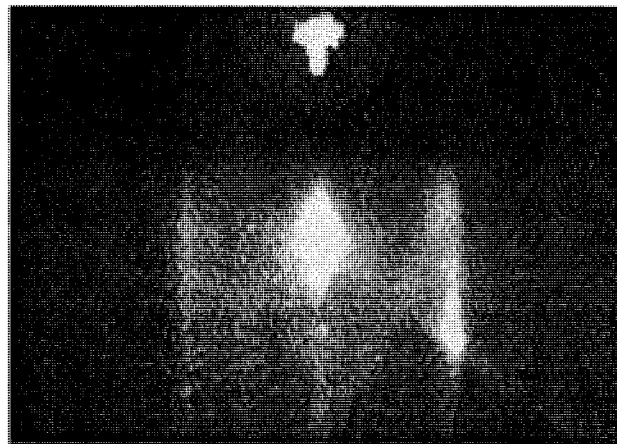
(a)



(b)



(c)



**Figure F-3:** Images de diffraction RHEED obtenues sur un saphir recuit à 1000 °C selon différents azimuts définis sur la figure F-1-b: **(a)** Az2, **(b)** Az1 ou Az3, **(c)** Az4.



estimées par l'atténuation de l'intensité des pic aluminium du substrat. Pour l'XPS, on utilise le pic Al2p d'énergie cinétique 1179 eV et pour l'AES la transition  $KL_{2,3}L_{2,3}$  d'énergie cinétique 1390 eV. L'énergie des électrons incidents est de 2,5 keV en AES et de 27 keV en RHEED. En XPS, on utilise comme source la raie  $MgK\alpha$  à 1253.6 eV.

Pour les chambres RHEED et AES, avant chaque dépôt le substrat est nettoyé par bombardement ionique à l'argon et recuit à 1500 K. Le pic Auger du carbone à 270 eV est confondu avec le bruit de fond, aussi bien pour le substrat nu que pour les dépôts.

Pour la chambre XPS, avant chaque dépôt le substrat est nettoyé par bombardement ionique à l'argon. Le pic C1s diminue sensiblement pour atteindre une valeur limite correspondant à un rapport  $C1s/O1s = 0.03$ . Les conditions expérimentales d'évaporation ne permettent pas d'éviter une augmentation de la contamination de surface pour des épaisseurs croissantes de dépôt. Typiquement pour un dépôt d'épaisseur 20 Å, on atteint le rapport  $C1s/O1s = 0.2$ .

Que ce soit en XPS ou en AES, des effets de charge en surface sont observés sur le substrat nu ou recouvert d'un dépôt d'oxyde de fer. En AES, on constate que les effets de charge augmentent avec l'épaisseur du dépôt et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 100 eV. Les spectres  $FeM_{2,3}VV$  présentés ont été déplacés en énergie en prenant comme référence la transition KLL de l'oxygène à une énergie de 510 eV. Dans certains cas, l'effet de charge est trop important et la détection des pics Auger est impossible. Une méthode consiste alors à diminuer l'énergie des électrons incidents (typiquement 1,1 keV au lieu de 2,5 keV). Nous avons parfois utilisé cette méthode pour obtenir une valeur de  $R = O510/Fe651$ . Toutes les valeurs de R données ci dessous ont été le cas échéant recalibrées à des valeurs correspondant à une énergie de 2500 eV (voir courbe de calibration sur la figure C-14).

En XPS, l'effet de charge sur le substrat nu est typiquement de l'ordre de 6 eV et diminue ensuite avec des épaisseurs de dépôt croissantes. Les énergies de l'ensemble des pics XPS ont été déplacées en utilisant comme référence le pic C1s placé à une énergie de 284.6 eV [10].

## II-1 Résultats expérimentaux

### a) Diffraction RHEED

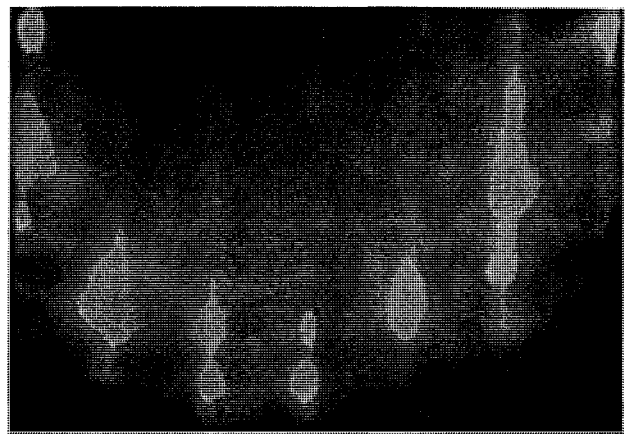
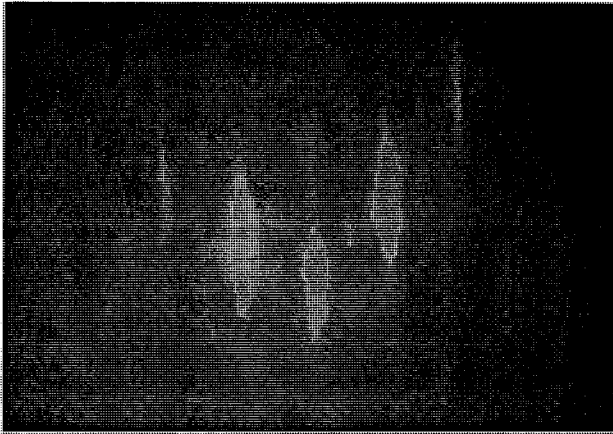
Les images de diffraction RHEED obtenues selon  $Az_2$  et  $Az_3$  sur un substrat recuit à 1800 K sont présentées en haut de la figure F-4. Lorsqu'on dépose du fer sous une pression d'oxygène de  $10^{-6}$  mbar, on constate d'une manière générale une dégradation assez rapide des

Azimut 2

Azimut 3

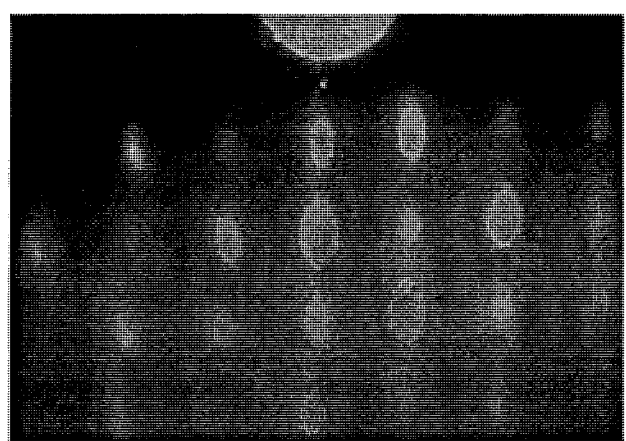
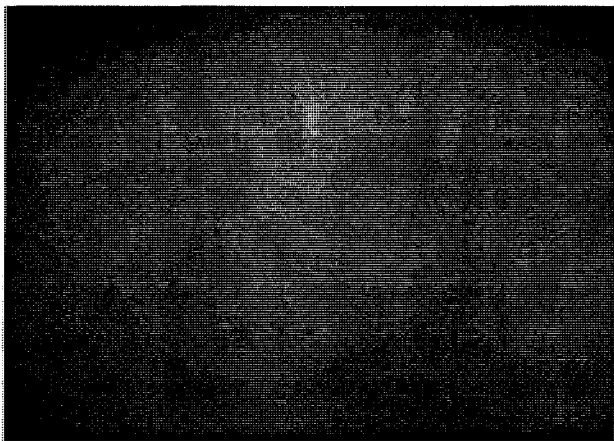
(a)

(b)



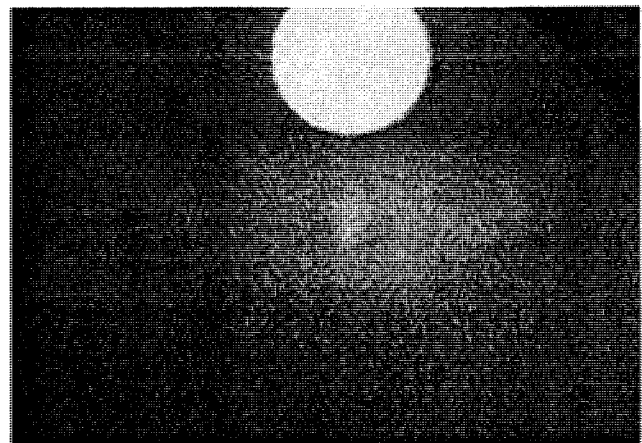
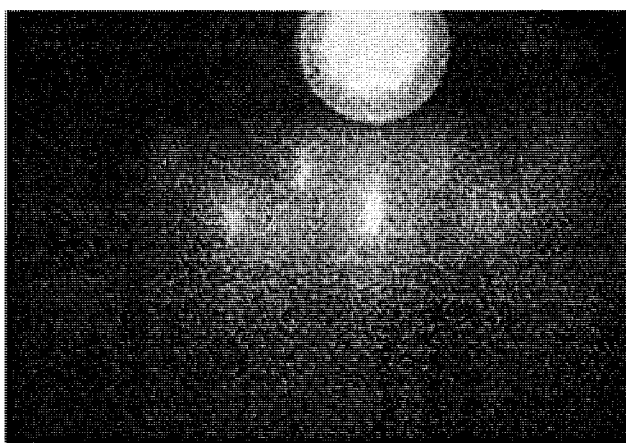
(c)

(d)



(e)

(f)



**Figure F-4:** Evolution des images de diffraction RHEED pour des évaporations de fer effectuées sous une pression d'oxygène de  $10^{-6}$  mbar: (a) et (b) Saphir avant dépôt ou l'on peut observer la reconstruction de type (2x1) selon l'azimut 2, (c), (d), (e) et (f) après un dépôt d'épaisseur environ 50 Å.

images de diffraction. Les raies de diffraction initiales sont progressivement remplacées par des taches de diffraction plus ou moins bien visibles.

Les images obtenues pour un dépôt d'épaisseur 50 Å déposé sur un substrat recuit à 1800 K sont présentées au milieu de la figure F-4. Selon Az2, les raies de diffraction ont disparu. Par contre selon Az3, on observe un ensemble de taches de diffraction bien visibles. La distance entre les rangées verticales de taches de diffraction est légèrement plus serrées que celle observée entre raies sur le substrat. On mesure un rapport de  $r = 0.96 \pm 0.2$ . On peut également constater que les taches sont situées sur une maille losange quasi-carrée. En prenant comme référence les paramètres de maille du plan (-1 0 1 2) de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , on peut montrer que la distance entre taches de diffraction selon la verticale de l'image correspond à une distance entre plans  $d = 3,6 \pm 0,2$  Å.

Nous avons essayé de reproduire l'expérience décrite ci-dessus sur un saphir  $\text{Al}_2\text{O}_3(-1 0 1 2)$  provenant d'un lot différent. Les images obtenues sont présentées au bas de la figure F-4. On observe quelques taches de diffraction et la présence d'anneaux très diffus passant par ces taches. En particulier, on ne retrouve pas l'image obtenue précédemment selon Az3.

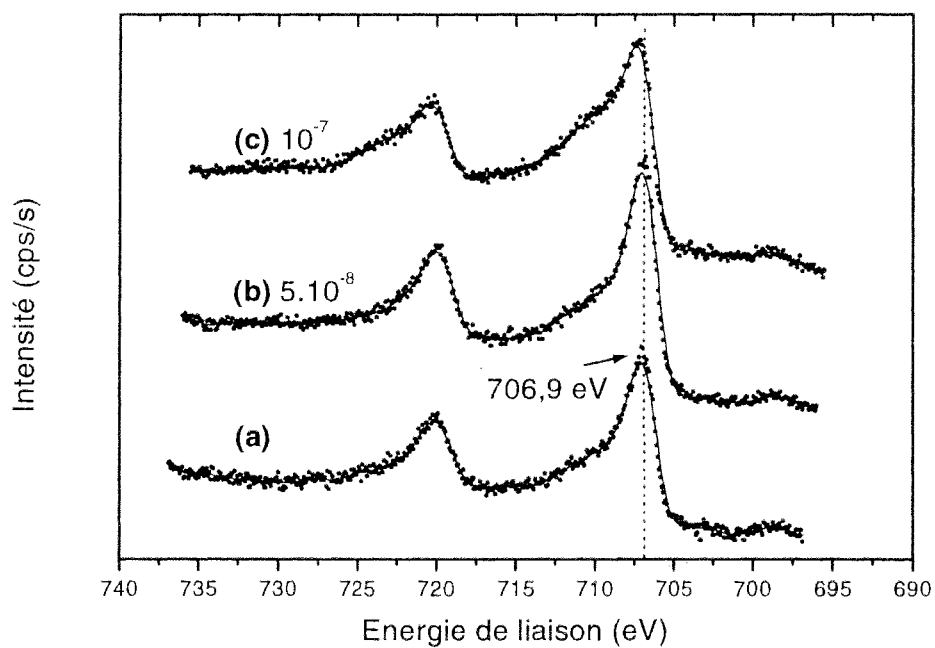
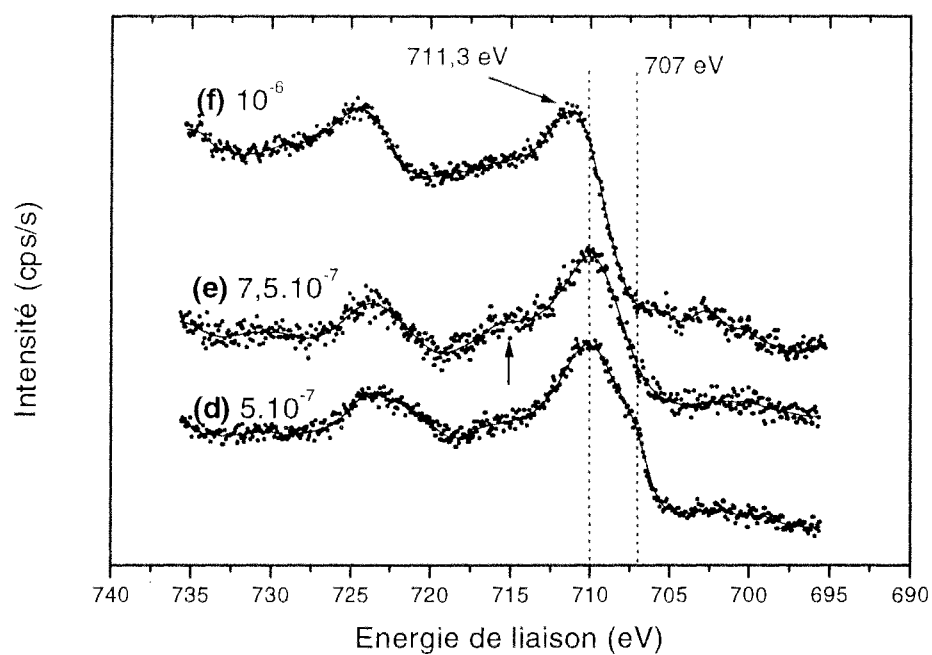
## b) Résultats XPS

### *b-1) Influence de la pression d'oxygène pendant l'évaporation*

Nous avons réalisé une série de dépôt de faible épaisseur ( $6 \pm 2$  Å) à différentes pressions d'oxygène:  $5 \cdot 10^{-8}$ ,  $10^{-7}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-7}$  et  $10^{-6}$  mbar. Nous avons également effectué un dépôt de fer pur sans ajout d'oxygène. L'évolution des spectres Fe2p obtenus en fonction de la pression imposée est représentée sur la figure F-5. Sur la figure F-5-a, on mesure une position en énergie du pic Fe2p<sup>3/2</sup> du fer pur égale à 706,9 eV.

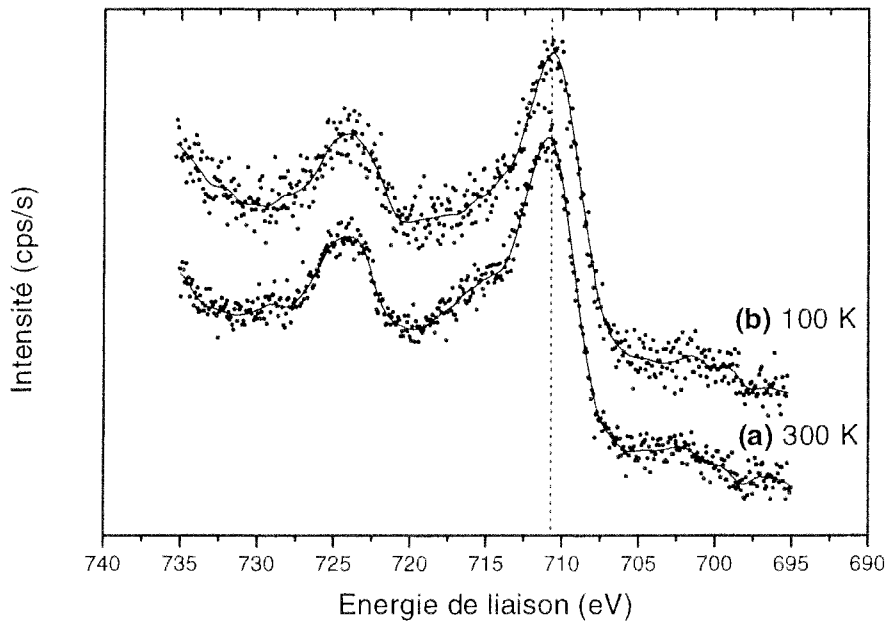
Lorsqu'on évapore du fer sous pression d'oxygène, on constate que pour des pressions  $P < 7,5 \cdot 10^{-7}$  mbar, les pics Fe2p<sup>1/2</sup> et Fe2p<sup>3/2</sup> sont constitués de deux composantes: une composante fer métallique à 707 eV et une composante fer oxydé aux environs de 710 eV. Pour une pression de  $7,5 \cdot 10^{-7}$  mbar, la composante fer métallique à 707 eV a complètement disparu, le maximum du pic Fe2p<sup>3/2</sup> est situé à une énergie de 710,1 eV et on observe la présence d'un pic satellite aux environs de  $715 \pm 1$  eV.

Pour une pression  $P = 10^{-6}$  mbar, la position du maximum du pic Fe2p<sup>3/2</sup> est 711,3 eV et le pic satellite à 716 eV n'est plus clairement visible. Afin d'augmenter le rendement de choc des atomes d'oxygène vis à vis du fer, nous avons également réalisé un dépôt sur un substrat placé à une température de 100 K sous une pression  $P = 10^{-6}$  mbar. La comparaison de la



**Figure F-5:** Evolution de la forme des spectres XPS Fe2p suivant la pression d'oxygène imposée pendant l'évaporation de fer. Les dépôts ont des épaisseurs de  $6 \pm 2$  Å et la vitesse de croissance des dépôts est de  $0,4 \pm 0,1$  Å/min.

position du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  et de la forme des spectres  $\text{Fe}2p$  obtenus à 300 K et à 100 K qui est donnée sur la figure F-6 montre que l'on observe peu de différences entre les deux spectres.



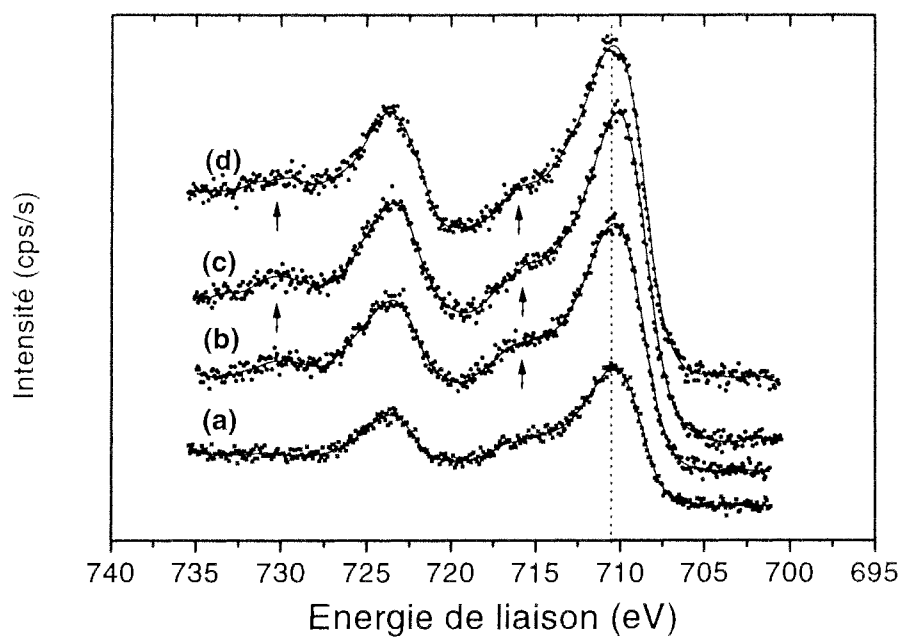
**Figure F-6:** Comparaison de la forme des spectres  $\text{Fe}2p$  obtenus suite à une évaporation de fer sous une pression d'oxygène de  $10^{-6}$  mbar pour une température de substrat de 300 K **(a)** et de 100 K **(b)**.

#### *b-2) Evolution des signaux $\text{O}1s$ et $\text{Fe}2p$*

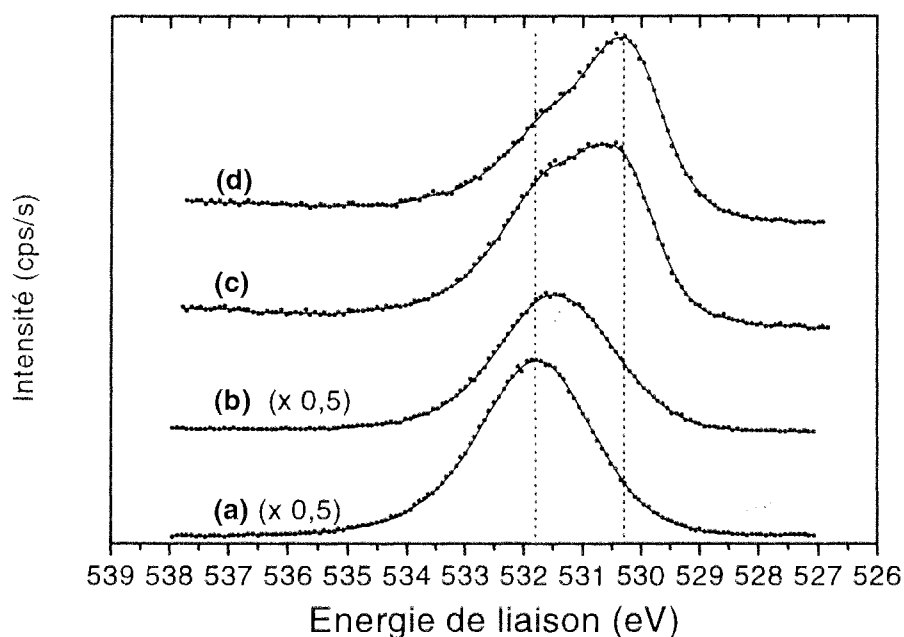
Dans un second temps nous avons élaboré un dépôt de plus forte épaisseur (entre 20 et 25 Å) en nous plaçant dans des conditions suffisamment oxydante, c'est à dire sous une pression  $P = 10^{-6}$  mbar. L'évolution des signaux  $\text{O}1s$  et  $\text{Fe}2p$  en fonction de l'épaisseur du dépôt est donnée sur la figure F-7.

On constate que l'intensité du pic  $\text{Fe}2p$  augmente rapidement jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 15 Å et ensuite atteint un palier. L'allure et la position en énergie des pics  $\text{Fe}2p$  est constante en fonction de l'épaisseur. On mesure une position moyenne du maximum du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  égale à  $710,3 \pm 0,2$  eV. On observe également la présence de deux pics satellites aux environs de  $716 \pm 1$  eV et de  $730 \pm 1$  eV.

Le pic  $\text{O}1s$  du substrat propre est située à 531,8 eV comme le montre la figure F-8-a. . On constate que lorsque l'épaisseur du dépôt augmente, la composante à 531,8 eV du substrat diminue pour laisser place à une autre composante aux environs de 530 eV. Pour un dépôt de

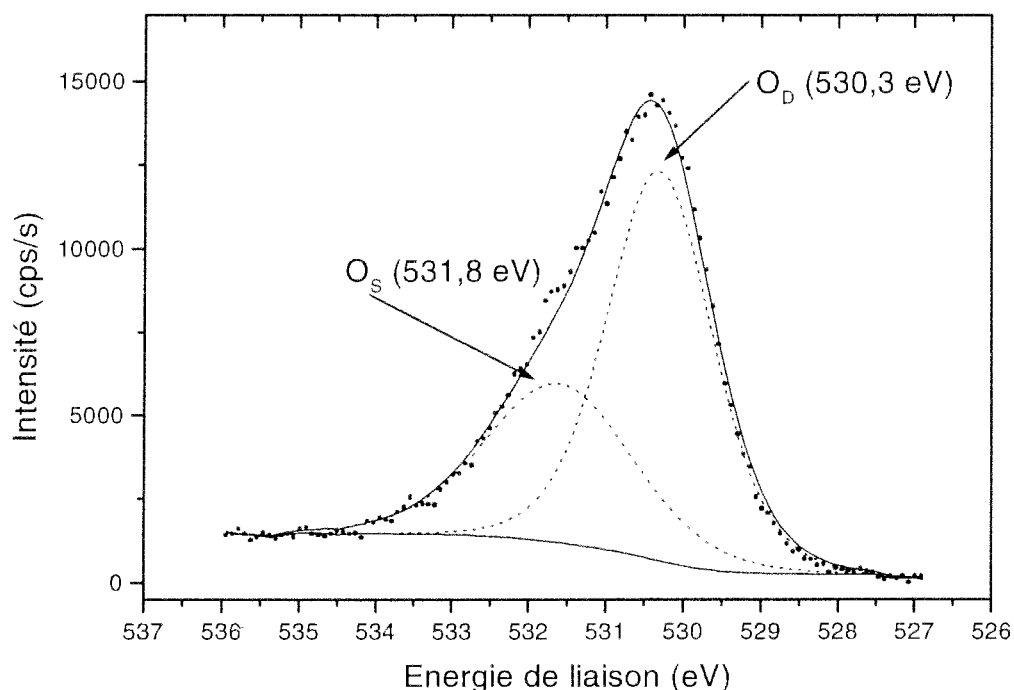


**Figure F-7:** Spectres XPS Fe2p obtenus lors de l'évaporation de fer sous une pression de  $10^{-6}$  mbar d'oxygène (vitesse de croissance du dépôt d'environ  $0,4 \text{ \AA}/\text{min}$ ) pour des épaisseurs croissantes d'oxyde de fer: **(a)**  $4 \text{ \AA}$ , **(b)**  $9 \text{ \AA}$ , **(c)**  $14 \text{ \AA}$  et **(d)**  $22 \text{ \AA}$ .



**Figure F-8:** Spectres XPS O1s obtenus lors de l'évaporation de fer sous une pression de  $10^{-6}$  mbar d'oxygène (vitesse de croissance du dépôt d'environ  $0,4 \text{ \AA}/\text{min}$ ) pour des épaisseurs croissantes d'oxyde de fer: **(a)**  $0 \text{ \AA}$ , **(b)**  $4 \text{ \AA}$ , **(c)**  $14 \text{ \AA}$  et **(d)**  $22 \text{ \AA}$ .

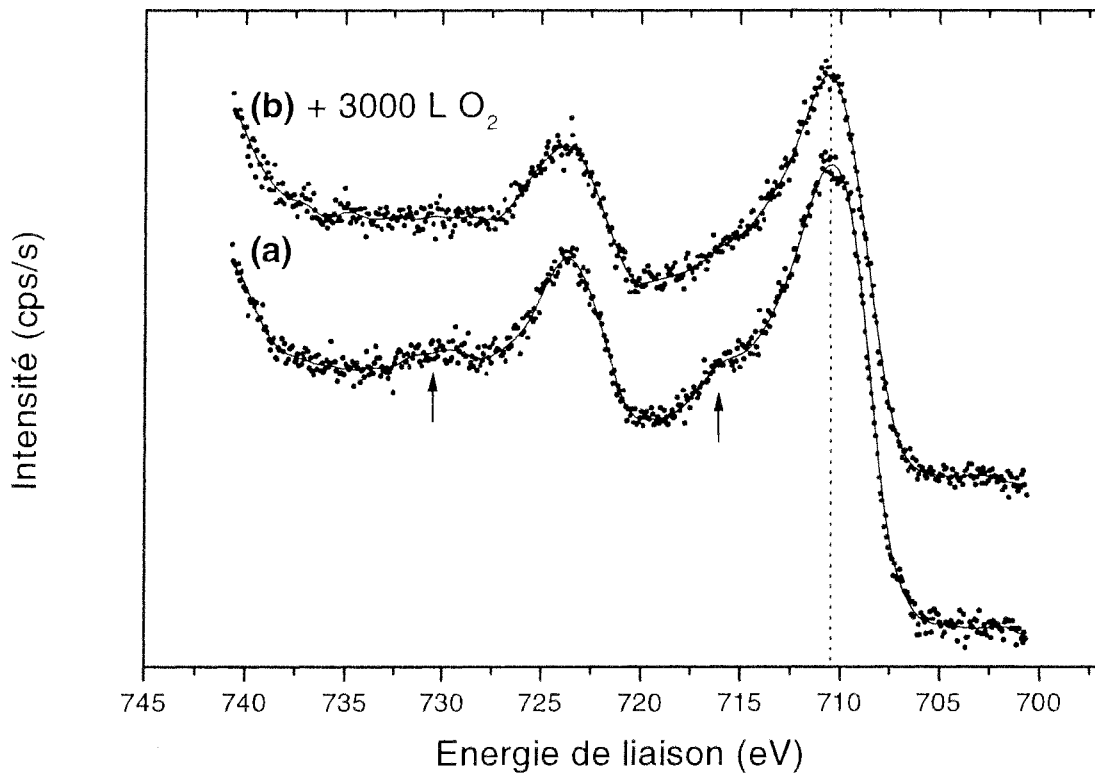
22 Å, cette composante est majoritaire et son maximum est situé à 530,3 eV. Pour cette épaisseur, nous avons effectué une décomposition du pic O1s (figure F-9).



**Figure F-9:** Décomposition du pic O1s pour un dépôt d'oxyde de fer d'épaisseur 22 Å. Les composantes O<sub>S</sub> et O<sub>D</sub> représentent respectivement les signaux provenant du substrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du dépôt.

La composante O<sub>S</sub> dont la largeur et la position en énergie (531,8 eV) sont maintenues fixe correspond au substrat. La composante O<sub>D</sub> correspondant au dépôt est laissée libre et se place à une énergie égale à 530,3 eV. La forme des pics est un mélange Gaussienne-Lorentzienne à 50 %. Cette décomposition permet de donner une indication sur le rapport entre nombre d'atomes d'oxygène et de fer dans le dépôt. On peut ainsi calculer le rapport entre l'intensité XPS du fer Fe2p et celle de l'oxygène du dépôt O<sub>D</sub> :  $R_{2p} = 3$  ( $R_{2p} = Fe_{2p}/O_D$ ). Ce rapport est supérieur aux valeurs obtenues sur des couches d'oxyde de référence (voir chap. G, tableau G-1) de stoechiométrie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $R_{2p} = 2,2$ ) ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ( $R_{2p} = 2,5$ ).

Le dépôt ainsi obtenu a été soumis à une exposition supplémentaire de 3000 L d'oxygène. On observe alors une évolution sur le spectre Fe2p comme le montre la figure F-10.



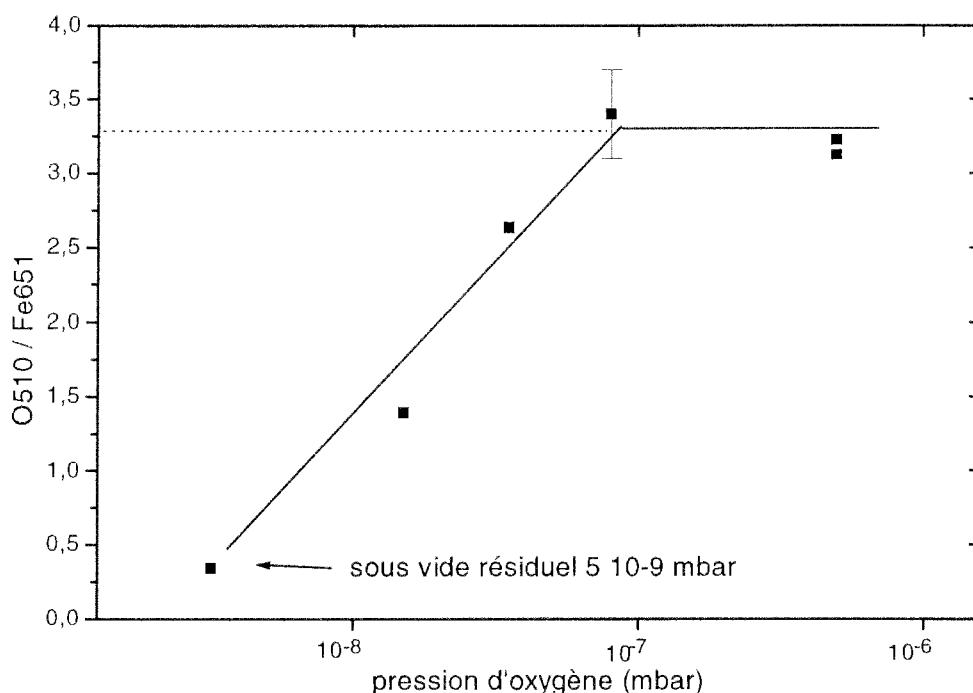
**Figure F-10:** Evolution du spectre Fe2p, suite à une exposition de 3000 L d'oxygène, d'un dépôt d'oxyde de fer dont le spectre présente un pic satellite aux environs de 716 eV .

On constate la disparition des deux pics satellites à 716 eV et 730 eV et un léger déplacement du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  de + 0,3 eV. De plus le rapport R2p diminue et on mesure  $R2p = 2,6$  (diminution d'environ 15 %).



### c) Résultats Auger

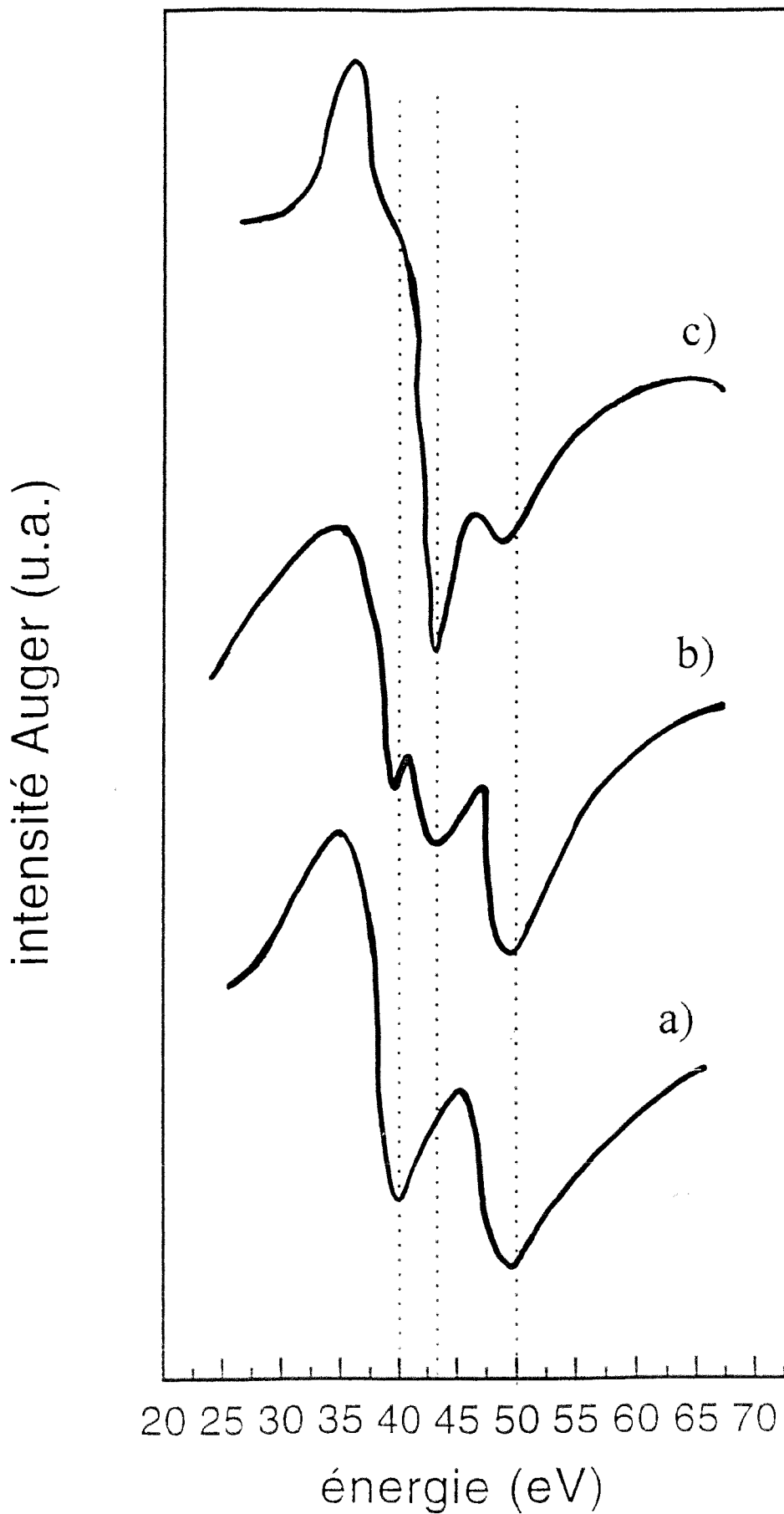
Dans la chambre "Auger", nous avons réalisé une série de dépôts d'épaisseur de l'ordre de 40 Å sous quatre pressions d'oxygène  $P$  différentes:  $1,5 \cdot 10^{-8}$ ,  $3,5 \cdot 10^{-8}$ ,  $8 \cdot 10^{-8}$  et  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar. Nous avons suivi en fonction de cette pression l'évolution du rapport  $R = O510 / Fe651$  (figure F-11) et de la forme du spectre basse énergie  $FeM_{2,3}VV$  du fer (figure F-12).



**Figure F-11:** Evolution du rapport entre intensité des signaux Auger O510 / Fe651 en fonction de la pression d'oxygène imposée pendant l'évaporation du fer. Les dépôts d'oxyde de fer ont une épaisseur d'environ 30 Å et la vitesse de croissance des dépôts est de  $0,4 \pm 0,2$  Å/min.

L'évolution de  $R$  est très analogue à celle obtenue sur MgO (figure E-5). Le rapport  $R$  atteint une valeur palier de  $R = 3,4 \pm 0,2$  pour des pressions  $P \geq 8 \cdot 10^{-8}$  mbar. Dans cette gamme de pression le spectre  $FeM_{2,3}VV$  est constitué de deux composantes bien séparées à 40 et 50 eV (figure F-12-a).

Pour  $P < 8 \cdot 10^{-8}$  mbar, le spectre possède une composante supplémentaire à 43 eV qui augmente lorsque la pression diminue (figure F-12-b et F-12-c).



**Figure F-12:** Evolution du spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{V}$  du fer en fonction de la pression d'oxygène imposée pendant l'évaporation: (a)  $5 \cdot 10^{-7}$  mbar, (b)  $3,5 \cdot 10^{-8}$  mbar, (c)  $1,5 \cdot 10^{-8}$  mbar.

## II-2 Interprétation des résultats

### a) Structure des dépôts

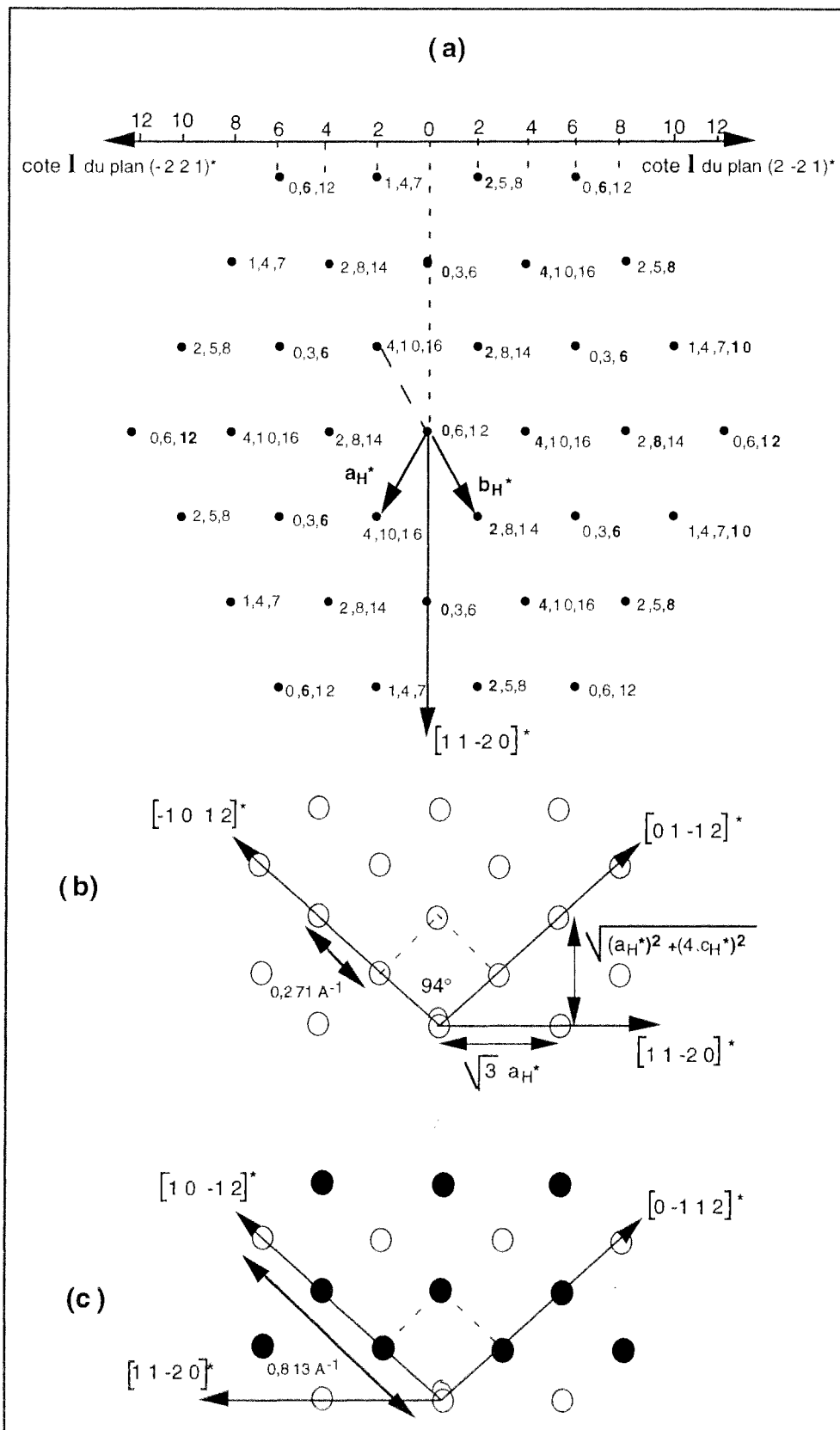
Les résultats de diffraction RHEED montrent que d'une manière générale la structure des dépôts obtenus sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1\ 0\ 1\ 2)$  n'est pas clairement définie. En effet, la seule image de diffraction réellement exploitable (figure F-3-d) n'a pas pu être obtenue de manière reproductible. La présence d'anneaux diffus sur les figures F-3-e et F-3-f montre que le dépôt a un caractère polycristallin [11].

Contrairement au dépôt de magnétite en épitaxie sur MgO, la différence de paramètre de maille entre  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  est relativement importante (6%). Cette différence est apparemment suffisamment grande pour empêcher l'épitaxie d'avoir lieu.

La figure F-4-d peut cependant être exploitée et nous allons montrer que cette image correspond bien à l'épitaxie de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3(-1\ 0\ 1\ 2)$  sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1\ 0\ 1\ 2)$ :

- Premièrement, nous avons vu que les raies de diffraction du dépôt sont plus serrées que celle du substrat ( $r = 0,96 \pm 0,2$ ). La distance entre les rangées  $[2\ -2\ 1]$  ( $Az3$ ) du plan  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  est effectivement supérieure à celle trouvée dans la même direction dans le plan  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . A partir des paramètres de maille de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , on calcule un rapport  $r = 0,94$  ( $3,69\ \text{Å} / 3,48\ \text{Å}$ ) en bon accord avec la valeur expérimentale.
- Deuxièmement, nous avons mesuré une distance  $d = 3,6 \pm 0,2\ \text{Å}$  entre les plans de diffraction du dépôt placés parallèlement au plan  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  de  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme nous l'avons vu au § I-1, l'empilement des plans  $(-1\ 0\ 1\ 2)$  d'atomes de fer dans  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  suit une séquence du type a,a,v,a,a,v où v est un plan de lacunes. La périodicité de cet empilement correspond à une distance  $d = 3,68\ \text{Å}$  ( $d \rightarrow a,a,v,a$ ) en bon accord avec la valeur expérimentale.
- Troisièmement, si l'épitaxie envisagée a lieu, on s'attend à observer le plan  $(2\ -2\ 1)^*$  de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  perpendiculaire à l'azimut considéré. Sur la figure F-13, nous avons donné une représentation du réseau réciproque de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  en projection par rapport à l'axe  $c_H^*$  de la maille réciproque hexagonale. Les réflexions possibles qui apparaissent sur cette figure sont données par les conditions générales du groupes R-3c [9]:

- h k l:  $-h + k + l = 3n$  (réseau rhomboédrique en orientation "obverse")
- h -h 0 l, 0 k -k l et h 0 -h l:  $l = 2n$



**Figure F-13:** (a) Représentation du réseau réciproque de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  en projection selon la direction  $c_{\text{H}}^*$ . Les chiffres correspondent à la cote  $l$  des réflexions  $h,k,l$  possibles. En haut de la figure sont représentées les cotes  $l$  atteintes par les plans  $(2 -2 1)^*$  et  $(-2 2 1)^*$  passant par l'origine du réseau réciproque. Les cotes  $l$  des noeuds  $(h,k,l)$  contenus dans ces plans sont représentées en gras. (b) Représentation du plan  $(2 -2 1)^*$  où figure la direction  $[-1 0 1 2]^*$  perpendiculaire au plan  $(-1 0 1 2)$ . (c) Représentation du plan  $(-2 2 1)^*$  où les ronds blancs et noirs représentent respectivement des réflexions possibles et des extinctions.

Les atomes d'oxygène et de fer qui sont placés respectivement sur les positions spéciales 18e et 12c [1] ne génèrent pas d'extinctions supplémentaires [9].

A partir de cette figure, il est possible de tracer le plan  $(2 -2 1)^*$  qui est représenté sur la figure F-13-b. On constate que la maille élémentaire de ce plan est effectivement un losange quasi-carré comme sur l'image de diffraction de la figure F-4-d. La distance entre noeuds selon la direction  $[-1 0 1 2]^*$  qui est la direction perpendiculaire au plan  $(-1 0 1 2)$  est égale à  $0,271 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui correspond bien à une distance entre plans de  $3,68 \text{ \AA}$ . On peut en conclure que l'image de diffraction observée sur la figure F-4-d correspond bien à un plan  $(2 -2 1)^*$  de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . On observe donc bien le dépôt selon la direction  $[2 -2 1]$  du plan  $(-1 0 1 2)$  de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  en épitaxie sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1 0 1 2)$ .

On peut signaler que si on avait eu l'épitaxie des plans  $(1 0 -1 2)$  de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1 0 1 2)$ , l'image de diffraction attendue serait sensiblement différente. Dans ce cas, on observerait le cristal selon une direction  $[-2 2 1]$  et l'image de diffraction correspondrait au plan  $(-2 2 1)^*$  qui est représenté sur la figure F-13-c. On constate que la périodicité selon la direction  $[1 0 -1 2]^*$  est égale à  $0,813 \text{ \AA}^{-1}$  ( $0,271 \times 3$ ), ce qui correspond à une distance entre plans  $(1 0 -1 2)$  égale à  $1,23 \text{ \AA}$ . Ceci est à mettre en relation avec la périodicité de l'empilement des plans  $(1 0 -1 2)$  d'atome de fer qui est trois fois plus faible que celle des plans  $(-1 0 1 2)$  (voir & I-1), soit une distance de  $3,68/3 = 1,23 \text{ \AA}$ .

## b) Influence de la pression d'oxygène sur la stoechiométrie des dépôts

### *b-1) analyse des résultats XPS*

Si on examine l'évolution des spectres Fe2p en fonction de la pression d'oxygène, on constate qu'il existe une pression critique  $P_c = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  (pour un flux de fer  $\approx 0,4 \text{ \AA}/\text{min}$ ).

Pour  $P < P_c$ , le dépôt formé est constitué d'un mélange de fer métallique et d'oxyde de fer en proportion variable. La proportion d'oxyde devient majoritaire par rapport à la proportion de fer métallique pour une pression de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$  (figure F-7-d).

Pour  $P \geq P_c$ , c'est à dire dans notre cas  $7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \leq P \leq 10^{-6} \text{ mbar}$ , le dépôt est entièrement oxydé et la composante fer métallique a complètement disparu. Dans cette zone, il apparaît que la stoechiométrie de l'oxyde formé évolue rapidement en fonction de la pression. On peut décrire les deux cas suivants:

- Pour  $P = 7,5 \cdot 10^{-7}$  mbar, la position du maximum du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  (710,1 eV) et la présence d'un pic satellite aux environs de 715 eV indiquent que le fer est majoritairement sous la forme  $\text{Fe}^{2+}$  [12,13], c'est à dire que la stoechiométrie de surface est proche de  $\text{FeO}$ .

Ce fait est confirmé par l'analyse du dépôt de plus forte épaisseur (résultats présentés au & II-1- b-2) pour lequel le spectre  $\text{Fe}2p$  obtenu est très voisin, soit une position du maximum du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  placé à 710,3 eV et la présence d'un pic satellite aux environs de 716 eV. En effet, la décomposition du pic  $\text{O}1s$  de ce dépôt nous montre que la composante  $\text{O}_D$  due à l'oxyde de fer est situé à 530,3 eV. Cette valeur qui est sensiblement différente de celle obtenue sur le substrat (531,8 eV) est en bon accord avec les valeurs données dans la littérature pour les différents oxydes de fer  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [12,13]. Cette décomposition nous permet de calculer les valeurs de  $R_{2p} = \text{Fe}2p/\text{O}_D$ . En accord avec une surface de stoechiométrie  $\text{FeO}$ , la valeur obtenue ( $R_{2p} = 3$ ) est effectivement supérieure à la valeurs attendue pour une stoechiométrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $R_{2p} = 2,5$ , voir tableau G-1).

Cette surface est instable sous oxygène car lorsqu'on la soumet à une exposition supplémentaire de 3000 L d'oxygène, on observe un déplacement chimique du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  et une diminution du rapport  $R_{2p}$  ( $R_{2p} = 2,6$ ) qui se rapproche de la valeur de référence obtenue pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . De manière analogue à ce que l'on a observé pour les dépôts de  $\text{FeO}$  sur  $\text{MgO}(001)$ , on a une transformation du type  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  en surface.

- Pour une pression de  $10^{-6}$  mbar et une température de substrat égale à 300 K ou 100 K, la position du maximum du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  se déplace de 1,2 eV (711,3 eV) et le pic satellite aux environs de 715 eV n'est plus clairement visible. On peut en conclure que l'espèce majoritaire est  $\text{Fe}^{3+}$  [12,13]. De plus la position en énergie du pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  et la forme du spectre  $\text{Fe}2p$  obtenu sont très proches de celles obtenues sur les dépôts de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur  $\text{MgO}(001)$  (voir figure E-21). Si l'on compare le spectre obtenu à ceux présentés dans la littérature [12,13], il est clair que celui-ci ne correspond pas aux spectres de référence donnés pour une surface d'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; en particulier cette surface est caractérisée par la présence d'un pic satellite aux environs de 718 eV qui n'est pas visible dans notre cas. Ainsi pour  $P = 10^{-6}$  mbar, nous avons réalisé un dépôt de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

On peut donc en conclure que dans la chambre XPS, la stoechiométrie des dépôts d'oxyde se situe entre  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Sous basse pression d'oxygène ( $10^{-6}$  mbar), il n'est pas possible de synthétiser une surface de stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## b-2) Analyse des résultats Auger

Si on examine l'évolution du rapport R et de la forme du spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$ , on constate qu'il existe une pression critique  $P_c = 8.10^{-8}$  mbar.

Pour  $P \geq P_c$ , c'est à dire dans notre cas  $8.10^{-8}$  mbar  $\leq P \leq 5.10^{-7}$  mbar, la valeur du rapport R ( $3,4 \pm 0,2$ ) et la présence de deux composantes séparées de 9 eV sur le spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  sont en bon accord avec les résultats Auger obtenus pour un dépôt de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  déposé sur MgO (voir figures E-5 et E-6-c). Néanmoins contrairement à l'XPS, il n'est à notre avis pas possible à partir des seuls résultats Auger d'exclure une stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En effet, nous ne disposons pas pour l'instant de spectre Auger de référence pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  qui nous permettrait éventuellement d'affirmer que le rapport R et la forme du spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  de cette surface sont sensiblement différents de ceux obtenus pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Pour des pressions  $P < P_c$ , c'est à dire dans notre cas  $1,5.10^{-8}$  mbar  $\leq P < 8.10^{-8}$  mbar la stoechiométrie de l'oxyde varie rapidement car le rapport R diminue sensiblement dans cette gamme de pression. On peut décrire les deux cas suivants:

- Pour  $P = 1,5.10^{-8}$  mbar, la valeur  $R = 1,4$  et la forme du spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  sont en bon accord avec les résultats Auger obtenus pour un dépôt de wüstite FeO déposée sur MgO (voir figures E-5 et E-6-b). Néanmoins contrairement à l'XPS, la présence éventuelle de fer métallique en faible quantité ne peut pas être exclue car la position en énergie des composantes principales des spectres  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  de FeO et du fer pur sont très proches (différence de l'ordre de 1 à 2 eV).
- Pour  $P = 3,5.10^{-8}$  mbar, la valeur  $R = 2,6$  correspond à une stoechiométrie intermédiaire entre FeO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . La forme du spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  peut être décrit comme la superposition du spectre de FeO (figure F12-c) et du spectre de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (figure F12-a).

## c) bilan des résultats et comparaison avec la bibliographie

Si on compare les résultats XPS et Auger, on constate tout d'abord que l'on a environ un facteur 10 entre les pressions critiques  $P_c$  obtenues dans les deux chambres. Il est clair que dans la chambre AES pour une pression  $P = 8.10^{-8}$  mbar le dépôt obtenu est entièrement oxydé, alors que pour une même pression dans la chambre XPS celui-ci est encore majoritairement sous forme de fer métallique. On peut noter que la pression critique obtenue dans la chambre AES ( $8.10^{-8}$  mbar) est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans la

chambre RHEED sur MgO ( $4 \cdot 10^{-8}$  mbar). Goodman et coll. [13] qui ont travaillé avec un flux de fer équivalent au notre obtiennent également une pression critique ( $5 \cdot 10^{-8}$  mbar) de cet ordre de grandeur. Cette différence observée dans la chambre XPS peut éventuellement être reliée à la présence d'une quantité de gaz résiduel plus importante pendant l'évaporation, ce qui se traduit expérimentalement par une augmentation de l'intensité du pic C1s.

Il est possible d'estimer de manière théorique pour un flux de fer donné, la pression d'oxygène qu'il est nécessaire d'imposer pour obtenir un oxyde de stoechiométrie FeO. On peut tout d'abord estimer le nombre d'atomes de fer arrivant sur la surface:

$$- N_{\text{Fe}} = \rho \cdot F \cdot N / M_{\text{Fe}} \Rightarrow N_{\text{Fe}} \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ part/cm}^2/\text{s}$$

où

- \*  $N_{\text{Fe}}$  = nombre de particule de fer /  $\text{cm}^2/\text{s}$ .
- \*  $\rho$  = masse volumique du fer ( $7,86 \text{ g/cm}^3$ ).
- \*  $F$  = vitesse de croissance d'un dépôt de fer pur (de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-11} \text{ cm/s}$ ).
- \*  $N$  = Nombre d'Avogadro ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ).
- \*  $M_{\text{Fe}}$  = masse molaire du fer pur ( $55,8 \text{ g/mole}$ )

Ensuite on peut estimer le nombre d'atome d'oxygène arrivant sur la surface:

$$- N_{\text{O}} = 2N_{\text{O}_2} = 1/\sqrt{2\pi mkT} \cdot P_{\text{O}_2} \Rightarrow N_{\text{O}} \approx 5,4 \cdot 10^{20} \cdot P_{\text{O}_2} \text{ part/cm}^2/\text{s}$$

où

- \*  $N_{\text{O}}$  = nombre de particule d'oxygène atomique /  $\text{cm}^2/\text{s}$  arrivant sur la surface.
- \*  $T = 300 \text{ K}$
- \*  $m$  = masse d'un atome d'oxygène et  $k$  = constante de Boltzmann

Pour fabriquer FeO et en supposant que l'on ait un rendement de choc égal à 1 entre les atomes de fer et d'oxygène (d'après Yates et coll. [15], ce rendement varie 0,7 et 1 pour des températures variant de 300 K à 90 K), on doit avoir  $N_{\text{Fe}} = N_{\text{O}}$ . On aboutit à une pression  $P_{\text{O}_2} \approx 1 \cdot 10^{-8}$  mbar qui est du même ordre de grandeur que la pression critique observée dans la chambre Auger.



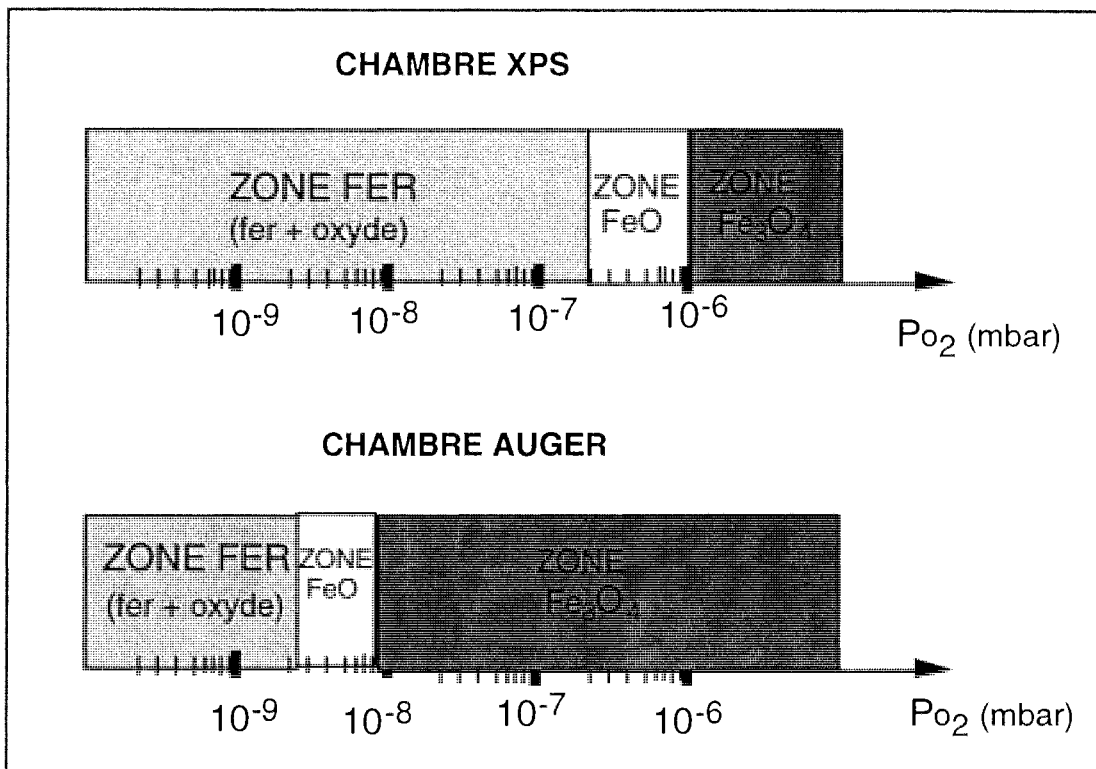
Les différentes phases identifiées dans les chambres Auger et XPS en fonction de la pression d'oxygène imposée sont schématisées sur la figure F-14. Pour les deux chambres on distingue trois zones:

- Une "zone fer" où le dépôt est constitué d'un mélange de fer métallique et d'oxyde.
- Une "zone FeO" où nous avons montré que la stoechiométrie de surface de l'oxyde formé se situe entre FeO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (la stoechiométrie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  n'est pas encore atteinte). En spectroscopie Auger, cela se traduit par une valeur de R telle que  $1,5 \leq R < 3,4$  et un spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  qui possède une composante plus ou moins marquée d'énergie 43 eV. En spectroscopie XPS, on observe un pic  $\text{Fe}2p^{3/2}$  situé aux environs de 710 eV avec un pic satellite situé aux environs de 716 eV.
- Une "zone  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ " où la stoechiométrie de surface identifiée par XPS est  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Contrairement à l'expérience réalisée dans l'appareil RHEED, nous n'avons pas pu mettre en évidence la présence d'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ce dernier résultat est un peu contradictoire avec ceux présentés par Bando et coll. [2] ainsi que Voogt et coll. [4] qui réussissent à synthétiser de l'hématite sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Voogt et coll. réalisent leurs dépôts en utilisant comme agent oxydant le dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$  à la place de  $\text{O}_2$ . Ces auteurs affirment que  $\text{NO}_2$  est un gaz plus oxydant que  $\text{O}_2$ , ceci pourrait en effet expliquer le fait qu'il réussissent à obtenir plus facilement de l'hématite dans laquelle le fer est entièrement sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ .

Bando et coll. [2] utilisent de l'oxygène comme gaz oxydant. On peut néanmoins signaler que ces auteurs effectuent un recuit des dépôts obtenus à 973 K à l'air pendant un jour "pour améliorer leur qualité" avant d'effectuer l'analyse par spectrométrie Mössbauer. Il est clair qu'un tel traitement peut modifier la nature de l'oxyde formé précédemment sous vide comme nous le verrons au chapitre G.

Goodman et coll. [14] ont fait des expériences analogues aux nôtres sur un substrat de molybdène Mo(100). A 300 K, ils concluent également qu'il n'est pas possible d'obtenir de l'hématite pur même en allant jusqu'à des pressions d'oxygène égale à  $10^{-5}$  mbar. Contrairement à nos résultats, en évaporant du fer sur un substrat placé à 100 K, ils réussissent à élaborer une surface d'hématite.



**Figure F-14:** Schématisation des phases obtenues en fonction de la pression d'oxygène imposée pendant l'évaporation dans les chambres XPS et AUGER.

## Conclusion

Cette étude nous a montré que l'épitaxie de couches minces d'hématite sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  n'est pas facile à réaliser. Les phases identifiées par XPS et par AES sont la wüstite FeO et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les résultats de diffraction RHEED nous montrent néanmoins que l'épitaxie d'hématite orientée peut avoir lieu. Pour obtenir de l'hématite orientée sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  de manière reproductible, un certain nombre d'expériences complémentaires seraient nécessaires pour trouver les conditions optimales d'élaboration de cette phase. L'influence des paramètres expérimentaux tels que la température du substrat pendant l'évaporation, la nature du gaz oxydant à utiliser ( $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2\text{O}$ ) devront être étudiés.

## Bibliographie du chapitre F

- [1] H. Donald and D.H. Lindsley, Reviews in Mineralogy Vol. 25 (1991) Oxide Minerals: Petrological and Magnetic Significance, Mineralogical Society of America, Paul H. Ribbe Series Editor.
- [2] T. Fujii, M. Takano, R. Kakano, Y. Isozumi and Y. Bando, Journal of Magn. and Magn. Materials 135 (1994) 231-236.
- [3] T. Fujii, M. Takano, R. Kakano, Y. Bando and Y. Isozumi, Journal of Appl. Phys. 66 (7) (1989) 3168.
- [4] T. Fujii, D. Alders, F.C. Voogt, T. Hibma, B.T. Thole and G.A. Sawatzky, Surf. Sci. 366 (1996) 579- 586.
- [5] E. Gillet and B. Ealet, Surf. Sci. 273 (1992) 427-436.
- [6] Victor E. Henrich, Rep. Prog. Phys. 48 (1985) 1481-1541.
- [7] E. Gillet, C. Legressus and M. Gillet, Journal de Chimie Physique 84 (1987) N°2 167-174.
- [8] Chuan C. Chang, Journal of Vac. Sci. and Techn. Vol. 8 N°3 (1970) 500.
- [9] International Tables for Crystallography, edited by Theo Hahn, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holland (1989).
- [10] D. Briggs and M.P. Seah, Practical surface analysis edited by D. Briggs and M.P. Seah (1983).
- [11] S. Andrieu, P. Frécharde Surf. Sci. 360 (1996) 289-296.
- [12] C.S. Kuivila, J.B. Butt and P.C. Stair, Appl. Surf. Sci. 32 (1988) 99.
- [13] K. Wandelt, Surf. Sci. Rep. 2 (1982) 1.
- [14] Jason S. Corneille, Jian-Wei He and D. Wayne Goodman, Surf. Sci. 338 (1995) 211-224.
- [15] V.S. Smentkowski and J.T. Yates Surf. Sci. 232 (1990) 113.



# G

**Préparation de surface de stoechiométrie  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$**



## G: Préparation de surfaces de stoechiométrie $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Jusqu'à présent les expériences d'oxydation du fer ont été réalisées sous basse pression d'oxygène ( $\text{PO}_2 \leq 10^{-6}$  mbar). Les résultats expérimentaux obtenus nous ont montré que ces conditions de pression ne permettent pas d'obtenir aisément des dépôts d'oxyde de fer de stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  quel que soit le substrat utilisé, MgO ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans ce but, nous souhaitons trouver une autre procédure expérimentale qui permette d'élaborer une telle surface.

Dans la littérature, on constate qu'il n'y a pas réellement de compromis sur la méthode à employer. Un certain nombre d'auteurs ont réussi à synthétiser des surfaces de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous basse pression d'oxygène. C'est le cas de G.C. Allen et coll. [1] qui ont étudié par XPS l'oxydation d'une feuille de fer pur. Ils montrent que la formation de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sous basse pression d'oxygène peut avoir lieu à 600 K. L'exposition d'oxygène nécessaire est néanmoins importante ( $\approx 10^6$  L soit  $10^{-6}$  Torr pendant 280 heures !). G.W.R. Leibrandt et coll. [2,3,4,5] ont étudié par Ellipsométrie et HEIS (High Energy Ion Scattering) la stoechiométrie et l'épaisseur des phases formées suite à l'oxydation de monocristaux de fer d'orientations différentes Fe(100) et Fe(110). Les expositions d'oxygène sont de l'ordre de  $10^4$  L et la température du substrat varie entre 300 K et 500 K. Ces auteurs concluent notamment que quelle que soit l'orientation considérée, l'oxydation à 300 K reste limitée à quelques couches atomiques. L'épaisseur des oxydes formés est de l'ordre de 10 Å. Ils montrent que la stoechiométrie de l'oxyde formé à 300 K dépend de l'orientation du monocristal. Sur Fe(100), l'oxyde a une composition proche de FeO, alors que sur Fe(110) celle-ci est proche de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A 500 K, l'épaisseur des oxydes formés augmente considérablement ( $> 40$  Å), mais cette fois-ci la stoechiométrie de l'oxyde est proche de FeO indépendamment de l'orientation du monocristal.

Ces quelques résultats bibliographiques confirment la difficulté d'élaborer une surface d'oxyde de fer de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ayant une épaisseur "convenable" ( $\approx 50$  Å c'est à dire la profondeur d'analyse de l'XPS) sous basse pression d'oxygène. Ainsi, pour obtenir des surfaces de référence de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , un certain nombre d'auteurs ont utilisé des pressions d'oxygène beaucoup plus importante. C'est le cas de Seo et coll. [6] ainsi que Langell et coll. [7] qui obtiennent une surface de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en oxydant une feuille de fer respectivement à 800 et à 500 K sous pression atmosphérique d'oxygène. Plus récemment, Th. Schedel-Niedrig et coll. [8] ont étudié les propriétés électroniques de différentes couches minces ( $< 10$  MC) d'oxyde de fer (FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les surfaces de wüstite FeO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sont obtenues par oxydation sous basse pression d'oxygène de couches minces de fer déposées sur Pt(111). Afin



d'obtenir une surface de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ces auteurs effectuent également un traitement thermique à plus haute pression:  $P_{\text{O}_2} = 30 \text{ mbar}$  et  $T = 1000 \text{ K}$ .

Il apparaît donc que pour obtenir une surface de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , une solution consiste à se placer à plus haute pression d'oxygène ( $30 \text{ mbar} \leq P \leq 1000 \text{ mbar}$ ). La température du substrat est très variable suivant les auteurs ( $500 \text{ K} \leq T \leq 1000 \text{ K}$ ).

Dans ce chapitre, nous avons donc décidé dans un premier temps (**& I**) de comparer l'oxydation d'une lame de fer sous basse pression d'oxygène ( $10^{-6} \text{ mbar}$ ) et sous pression atmosphérique d'oxygène. Nous voulions vérifier que le traitement à plus haute pression permet effectivement d'obtenir une surface plus riche en oxygène de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Nous avons choisi de commencer nos expériences sur une lame de fer car celle-ci présente l'avantage de ne pas poser de problèmes d'interdiffusion (diffusion d'éléments étrangers tel que Mg ou Al pour les substrats MgO et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) entre le substrat et le dépôt d'oxyde de fer.

Dans un second temps (**& II**), nous appliquerons le traitement thermique déterminé pour la lame de fer aux dépôts de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  pour observer un éventuel changement de stoechiométrie.

## **I Oxydation d'une lame de fer polycristalline- Etude XPS**

### **I-0 Conditions expérimentales**

Les expériences décrites ci-dessous ont été réalisées dans la chambre XPS. L'échantillon est une lame de fer polycristalline de pureté 99,98 %. Celle-ci est placée dans un porte échantillon en inox dans lequel on peut faire passer un courant électrique par l'intermédiaire d'une barre de transfert adaptée . Par effet Joule, le porte échantillon sert donc également de four et un thermocouple placé au contact de celui-ci permet de faire la lecture de la température. La barre de transfert permet de passer facilement de la chambre principale (vide de l'ordre de  $10^{-9} \text{ mbar}$ ) à la chambre "haute" pression qui peut facilement être mise en contact avec l'air ambiant (voir figure C-4). La chambre haute pression est connectée à une bouteille d'air synthétique (mélange  $\text{O}_2$  75 % +  $\text{N}_2$  25 %). En imposant une légère surpression par rapport à la pression atmosphérique, l'air ambiant de la chambre haute pression est facilement évacué. On obtient alors un débit continu d'air synthétique dans cette chambre.

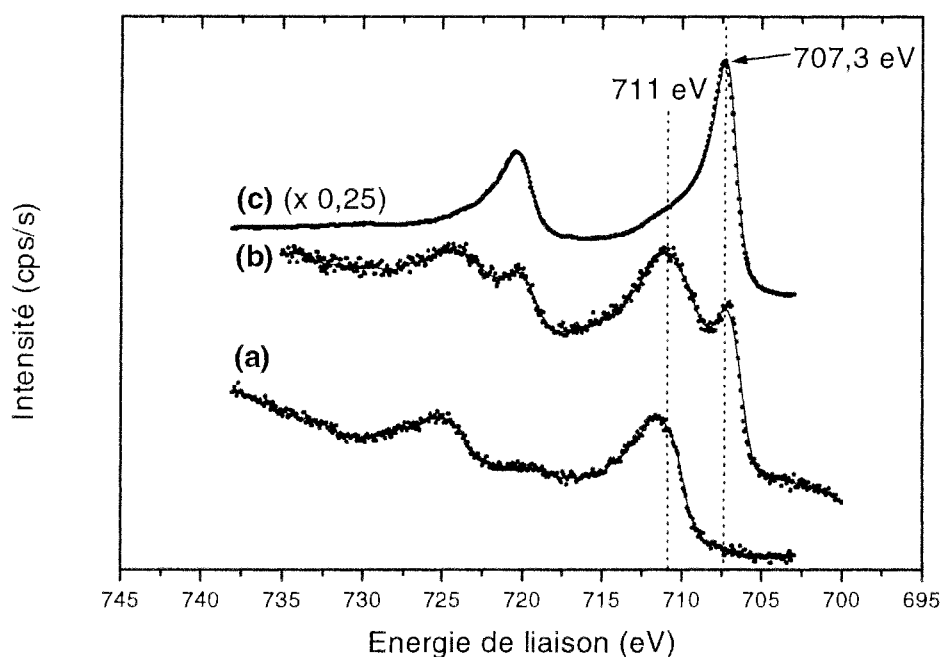
L'utilisation d'air synthétique à la place de l'air ambiant permet de limiter la contamination en surface , en particulier sous la forme d'hydrocarbure ( $\text{C}1\text{s} = 284,6 \text{ eV}$ ), de carbonate ( $\text{C}1\text{s} \approx 289 \text{ eV}$ ) ou d'hydroxyle OH ( $\text{O}1\text{s} \approx 531,5 \text{ eV}$ ). Avant d'introduire la lame de fer sous vide, celle-

ci est polie manuellement sur différentes feuilles abrasives de grains de plus en plus fins; puis celle-ci est nettoyée aux ultrasons dans de l'éthanol.

## I-1 Résultats expérimentaux

### a) Préparation de la surface de fer métallique

L'évolution des spectres XPS obtenus suite aux différents traitements effectués sur la lame de fer est présentée sur la figure G-1.



**Figure G-1:** Evolution du spectre Fe2p au cours de différents traitements de surface d'une lame de fer laissée à l'air: **(a)** avant traitement, **(b)** après polissage, **(c)** après bombardement ionique.

Sur la figure G-1-a est présenté le spectre Fe2p de la lame de fer sans aucun traitement. Le fer se trouve essentiellement sous la forme  $Fe^{3+}$  puisque l'on observe un pic  $Fe2p^{3/2}$  situé à 711,5 eV et la présence d'un pic satellite aux environs de 719 eV. La surface est donc entièrement oxydée sur une profondeur supérieure ou égale à la profondeur d'analyse ( $\approx 50\text{\AA}$ ). Nous souhaitons commencer nos expériences à partir d'une surface de fer métallique. Il s'agit donc d'éliminer l'oxyde présent en surface de la lame. Après polissage, nous avons effectivement constaté l'apparition de fer métallique comme le montre la figure G-1-b. On constate que le spectre  $Fe2p^{3/2}$  est constitué de deux composantes, l'une située à 707,1 eV et l'autre à 711 eV, qui correspondent respectivement au fer métallique et au fer oxydé. Pour obtenir une surface de

départ composée uniquement de fer métallique, il est nécessaire d'effectuer un bombardement ionique à l'argon de plusieurs heures. On obtient alors le spectre Fe2p de la figure G-1-c où l'on observe une composante principale Fe2p<sup>3/2</sup> situé à 707,3 eV. A ce stade, la proportion d'oxyde de fer résiduel correspond à un rapport entre signaux XPS O1s / Fe2p = 0,03.

#### b) Oxydation du fer

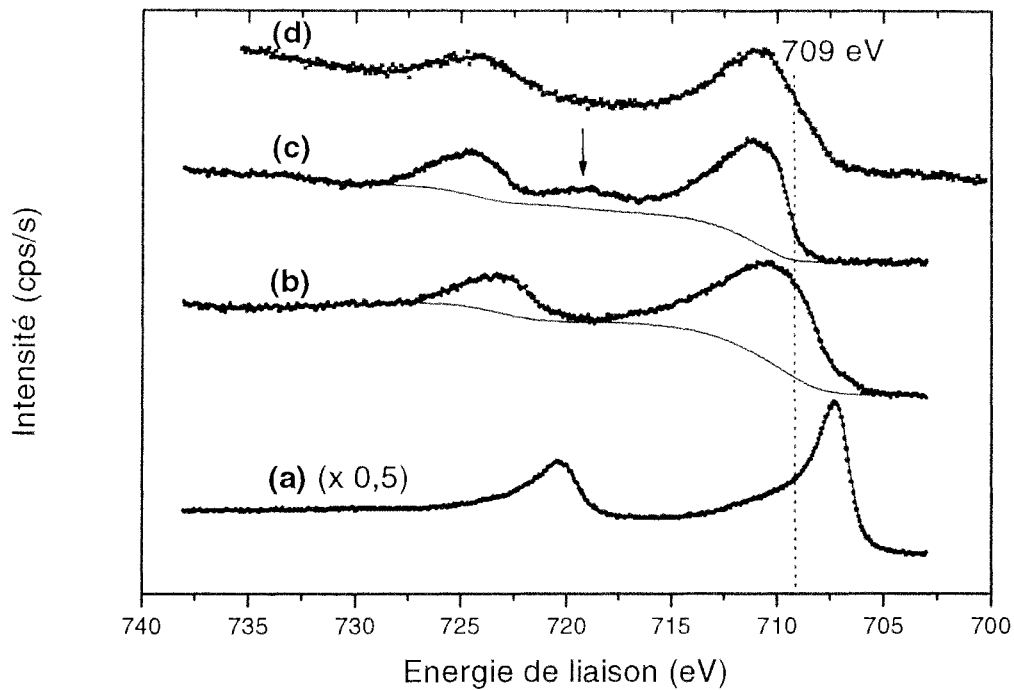
Dans un premier temps la surface est oxydée sous basse pression d'oxygène (10<sup>-6</sup> mbar, 1000 L), à une température de 500 K. L'évolution des spectres Fe2p et Fe3p est représentée sur les figures G-2 et G-3. On constate que ce traitement permet d'oxyder entièrement la surface sur une profondeur au moins égale à la profondeur d'analyse (absence de Fe<sup>0</sup> à 707 eV sur le pic Fe2p<sup>3/2</sup>). Les pics Fe2p et Fe3p subissent un déplacement chimique respectivement de l'ordre de 3,5 eV et de 2,5 eV et leurs largeurs à mi-hauteur deviennent relativement importantes (L2p ≈ 5 eV et L3p ≈ 4,5 eV). Si on effectue l'opération une deuxième fois les spectres évoluent peu.

Dans un second temps, la surface ainsi formée est déplacée dans la chambre haute pression où l'on réalise une oxydation supplémentaire à 600 K sous pression atmosphérique d'air synthétique. Les spectres Fe2p et Fe3p évoluent encore une fois comme le montre les figures G-2-c et G-3-c. Les largeurs à mi-hauteur des pics Fe2p<sup>3/2</sup> (≈ 3,5 eV) et Fe3p (≈ 2,75 eV) diminuent de façon sensible. Le pic Fe2p<sup>3/2</sup> se déplace encore un peu à plus haute énergie et son maximum est situé à 711 eV. A titre de comparaison, nous avons également représenté sur les figures G-2-d et G-3-d les spectres Fe2p et Fe3p obtenus pour un dépôt de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposé sur MgO(001).

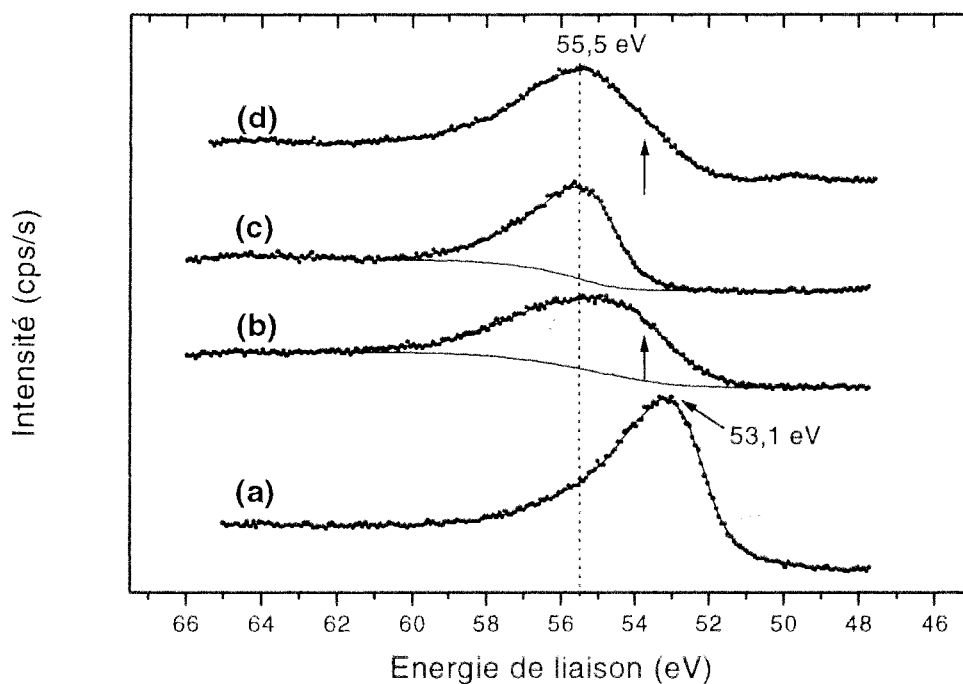
Après chaque oxydation, nous avons mesuré les rapports entre les intensités des signaux provenant du fer et de l'oxygène R2p = Fe2p/O1s et R3p = Fe3p/O1s (tableau G-1).

	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe 10 <sup>-6</sup> mbar 500 K	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe 1000 mbar 600 K	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe Air ambient	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MgO Air ambient
<b>R2p</b>	2,4 - 2,6	2,2	1,6 - 1,7	1,1 - 1,3
<b>R3p</b>	0,23	0,17	0,20 - 0,23	0,21- 0,23

**Tableau G-1:** Valeurs des rapports R2p et R3p obtenues après oxydation sous basse pression et sous pression atmosphérique d'air synthétique de la lame de fer (2 premières colonnes). Les résultats obtenus pour des dépôts de magnétite mis à l'air ambient sont donnés dans les deux dernières colonnes.



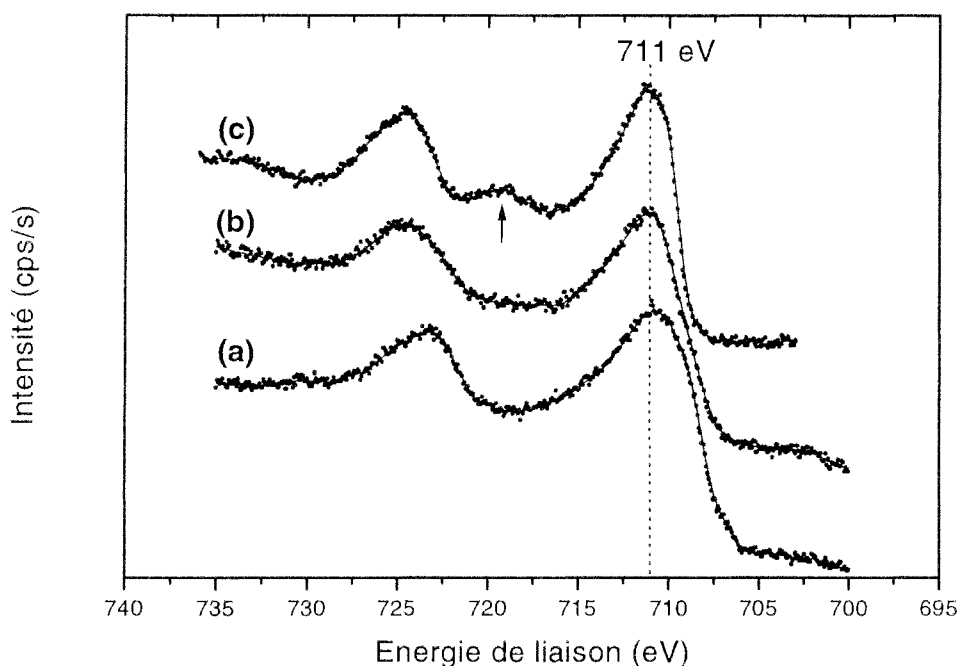
**Figure G-2:** Evolution du spectre Fe2p au cours de différents traitements thermiques: **(a)** avant traitement, **(b)** après oxydation à 500 K sous une pression de  $10^{-6}$  mbar d'oxygène, **(c)** après oxydation sous pression atmosphérique d'air synthétique. **(d)** spectre Fe2p obtenu sur un dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  d'épaisseur 50 Å.



**Figure G-3:** Evolution du spectre Fe3p au cours de différents traitements thermiques: **(a)** avant traitement, **(b)** après oxydation à 500 K sous une pression de  $10^{-6}$  mbar d'oxygène, **(c)** après oxydation sous pression atmosphérique d'air synthétique. **(d)** spectre Fe3p obtenu sur un dépôt de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}$  d'épaisseur 50 Å.

L'intensité des transitions est mesurée en prenant des lignes de base de type Shirley [9]. (des exemples de ligne de base de ce type pour les spectres Fe2p et Fe3p sont donnés sur les figures G-2 et G-3) . Les valeurs de ces rapports pour des surfaces de magnétite mises à l'air ambiant (temps > 12 heures) sont également données dans le tableau G-1.

Lorsque les échantillons de magnétite sont mis à l'air ambiant, on constate une évolution relativement faible du spectre Fe2p (figure G-4).



**Figure G-4:** Evolution du spectre Fe2p d'un film de magnétite lors de sa mise à l'air: **(a)** après élaboration sous vide, **(b)** après mise à l'air ambiant. En **(c)** est représenté à titre de comparaison le spectre Fe2p correspondant à une surface d'oxyde de composition  $Fe_2O_3$ .

On observe un petit déplacement chimique de + 0,3 eV du pic  $Fe2p^{3/2}$  et l'épaulement du spectre aux environs de 709 eV est un peu moins marqué. Sur la figure G-4-c est également représenté à titre de comparaison le spectre de la lame de fer oxydé à 600 K sous pression atmosphérique d'oxygène ( $Fe_2O_3$ ).

## I-2 Composition chimique des oxydes formés

### a) exploitation des spectres Fe2p et Fe3p

Les dépôts de magnétite déposés sur MgO(001) qui ont été caractérisés par plusieurs techniques expérimentales (chapitre E) peuvent maintenant nous servir de surface de référence. On constate qu'il existe des similitudes entre les spectres Fe2p et Fe3p de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO(001) avec ceux obtenus sur la lame de fer oxydée sous basse pression d'oxygène:

\* pour le spectre Fe2p

- un épaulement aux environs de 709 eV du pic Fe2p<sup>3/2</sup>
- l'absence d'un pic satellite aux environs de 719 eV
- une largeur à mi-hauteur du pic Fe2p<sup>3/2</sup> du même ordre de grandeur:  $4 \text{ eV} < L < 5 \text{ eV}$ .

\* pour le spectre Fe3p

- un épaulement aux environs de 53,5 eV
- une largeur à mi-hauteur du même ordre de grandeur:  $4 \text{ eV} < L < 4,5 \text{ eV}$ .

Par contre, le dépôt oxydé sous pression atmosphérique d'air synthétique a des caractéristiques très différentes des spectres précédents:

\* pour le spectre Fe2p

- une largeur à mi-hauteur du pic Fe2p<sup>3/2</sup> plus faible ( $\approx 3,5 \text{ eV}$ )
- la présence d'un pic satellite aux environs de 719 eV.

\* pour le spectre Fe3p

- une largeur à mi-hauteur plus faible ( $\approx 2,75 \text{ eV}$ ).

On peut donc en conclure que l'oxyde formé sur la lame de fer après oxydation sous basse pression d'oxygène a une stoechiométrie proche de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. L'oxydation sous pression atmosphérique d'air synthétique permet d'obtenir un oxyde qui ne contient plus que du fer ferrique Fe<sup>3+</sup> (largeur à mi-hauteur plus faible et présence d'un pic satellite aux environs de 719 eV), c'est à dire une surface de stoechiométrie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les caractéristiques des spectres mentionnées ci-dessus sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres auteurs [10].

On peut rappeler que les phases Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> identifiés par XPS correspondent à une épaisseur maximale de 50 Å. L'épaisseur totale des oxydes de fer obtenus reste inconnue à ce stade de l'étude. En particulier lors du traitement sous pression atmosphérique d'oxygène, l'apport d'oxygène augmente considérablement par rapport aux conditions basse pression. Ces

conditions permettent sans doute d'augmenter l'épaisseur du film d'oxyde. Il est clair qu'il n'est absolument pas sûr que le film d'oxyde formé soit homogène sous forme d'une seule phase sur toute son épaisseur. En effet, certains auteurs ont montré que l'oxydation à l'air d'une feuille de fer entre 1000 K et 1300 K [11] pouvait conduire à la formation de trois phases superposées qui sont dans l'ordre depuis la surface jusqu'au métal  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}/\text{Fe}$ . L'épaisseur du film d'oxyde est dans ce cas de l'ordre du  $\mu\text{m}$ . Dans le cas d'une oxydation plus modérée à 450 K, T. Ohtsuka et coll. [12] ont montré par spectroscopie Raman et par Ellipsométrie que l'épaisseur du film d'oxyde formé était sensiblement plus faible (de l'ordre de 100 Å). Ce film est composé en grande partie de magnétite et d'une proportion plus faible d'hématite. Il est donc également probable que dans notre expérience le film formé soit formé de deux phases, une phase superficielle d'hématite identifiée par XPS et une phase de magnétite en contact avec le fer métallique non visible. Cette supposition reste à confirmer par spectroscopie Mössbauer par réflexion ou par spectroscopie Raman qui sont des techniques qui permettent d'analyser l'échantillon sur une profondeur plus importante.

#### b-2) Exploitation des rapports R2p et R3p

Le passage à un oxyde de degré d'oxydation plus élevé ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) suite au traitement sous pression atmosphérique d'air synthétique est confirmé par la diminution des rapports R2p et R3p dont les valeurs sont données dans le tableau G-1. Le passage de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  correspond en effet à une diminution théorique du rapport entre nombre d'atomes de fer et d'atomes d'oxygène de 11 % (en référence à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

Nous avons également cherché à savoir si les rapports R2p et R3p pouvait servir de grandeurs quantitatives pour déterminer la stoechiométrie des surfaces d'oxyde. D'une manière générale pour un composé binaire  $\text{A}_n\text{B}_m$ , on peut utiliser les intensités relatives des corps purs A et B (calculées à partir des coefficients de Scofield [9]) des transitions XPS pour essayer d'estimer le rapport n/m. Dans une première approche, on peut calculer  $R_1 = n/m$  de la façon suivante:

$$R_1 = (I_A / I_B) \times (I_B^\infty / I_A^\infty) \quad (1)$$

où  $I_A$  et  $I_B$  représentent les intensités des pics XPS mesurées sur le composé  $\text{A}_n\text{B}_m$ .  $I_A^\infty$  et  $I_B^\infty$  sont les intensités relatives calculées pour les composés purs A et B respectivement.

Après avoir analysé par XPS les monocristaux  $\text{MgO}(001)$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3(-1\ 0\ 1\ 2)$  brut dont nous disposons, nous avons pu constater que la formule (1) permet effectivement dans ce cas de

calculer le rapport n/m avec une précision de l'ordre de 5 % (calcul fait à partir des transitions O1s, Mg2p et Al2p).

En ce qui concerne les surfaces d'oxyde de fer, nous avons donc également calculer les valeurs de  $R_1$  à partir de la formule (1) et des valeurs expérimentales  $R_{2p}$  et  $R_{3p}$  obtenues sur la lame de fer oxydée (tableau G-2). Dans ce cas  $R_1 = n/m$  pour un oxyde de type  $Fe_nO_m$ .

	$Fe_3O_4$	$Fe_2O_3$
R (théorique)	0,75	0,67
$R_1$ (à partir de $R_{2p}$ )	0,49 - 0,53	0,45
$R_1$ (à partir de $R_{3p}$ )	0,25	0,33
$R_2$ (à partir de $R_{3p}$ )	0,69 - 0,74	0,63
$R_2$ (à partir de $R_{3p}$ )	0,35	0,46

**Tableau G-2:** Valeurs théoriques R des rapports entre nombre d'atomes de fer et d'oxygène de dans la magnétite et l'hématite.  $R_1$  et  $R_2$  sont les valeurs calculées à partir des rapports expérimentaux  $R_{2p}$  et  $R_{3p}$  (voir formules (1) et (2) dans le texte).

On constate que les valeurs de  $R_1$  sont sensiblement plus faibles que les valeurs théoriques attendues qui sont  $R = 0,75$  et  $R = 0,67$  pour  $Fe_3O_4$  et  $Fe_2O_3$  respectivement. Il apparaît donc que contrairement aux résultats obtenus sur MgO et sur  $Al_2O_3$ , il n'est pas possible d'obtenir une valeur cohérente de  $R_1$  à partir de la formule (1), ce qui montre les limites d'une telle approche. Dans le cas du spectre Fe2p, cette différence pourrait éventuellement être attribuée à une incertitude sur la position de la ligne de base plus importante que celle des spectres Mg2p et Al2p (spectre plus simple à 1 seule composante). Cependant, à partir des travaux de Briggs et Seah [9], on peut tenter de donner une autre explication à cette différence. En effet ces auteurs ont montré que le rapport n/m peut se calculer de façon plus générale sous la forme:

$$R_2 = F_{AB} \times I_A / I_B \times I_B^\infty / I_A^\infty \quad (2)$$

$$\text{avec } F_{AB} = (M_B/\rho_B \times \rho_A/M_A)^{1/2}$$

où  $F_{AB}$  est le facteur de matrice qui est une constante sans dimension qui ne dépend que des caractéristiques des composés A et B purs. M et  $\rho$  sont respectivement la masse molaire (kg/mole) et la densité (kg/m<sup>3</sup>) des corps purs A ou B. La quantité  $M/\rho$  correspond donc au volume occupé par une mole de corps pur.



Nous avons calculé les facteurs de matrice des composés  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et les résultats sont présentés dans le tableau G-3 ci-dessous.

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou $\text{Fe}_3\text{O}_4$
$F_{AB}$	1,18	1,00	1,40

**Tableau G-3:** Facteur de matrice  $F_{AB}$  (voir texte) des composés  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

On peut constater que pour  $\text{MgO}$ , et dans une moindre mesure pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le facteur de matrice est proche de l'unité. Ainsi il n'est pas trop étonnant d'obtenir un rapport  $R_1$  en bon accord avec le rapport théorique directement à partir de la formule (1) pour ces deux composés.

Pour les oxydes de fer le facteur de matrice (1,4) ne peut pas être négligé pour calculer le rapport n/m. La correction apportée par ce terme va dans le bon sens puisque l'on obtient des valeurs de  $R_2$  sensiblement plus élevées que  $R_1$  (voir tableau G-2). Pour le calcul fait à partir des transitions  $\text{Fe}2p$ , les valeurs de  $R_2$  sont relativement proches ( $< 8\%$ ) des valeurs théoriques. Par contre pour le calcul fait à partir des transitions  $\text{Fe}3p$ , la correction n'est pas suffisante.

Lorsque les échantillons de magnétite sont mis à l'air ambiant, on constate une diminution importante du rapport  $R_{2p}$ . Les valeurs sont assez dispersées et se situent entre 1,1 et 1,7. On peut constater que ces valeurs sont sensiblement inférieures à celles obtenues sur des surfaces de composition  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  fabriquées sous vide. Ainsi, la diminution du rapport  $R_{2p}$  ne peut pas être attribuée uniquement à une transformation en surface de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'évolution de la forme du spectre  $\text{Fe}2p$  observée (figure G-4) ne correspond d'ailleurs pas à cette transformation. En fait, lorsque les échantillons sont mis à l'air, certaines espèces chimiques (par exemple des groupements hydroxyles provenant de la dissociation de la vapeur d'eau) peuvent s'adsorber sur la surface. On observe alors un épaulement plus ou moins marqué sur le pic  $\text{O}1s$  aux environs de 531,5 eV (voir chapitre H). La diminution du rapport  $R_{2p}$  est à notre avis plutôt liée à l'adsorption de ces espèces contenant de l'oxygène. Dans ces conditions le rapport  $R_{2p}$  peut difficilement être utilisé directement pour donner une indication sur la stoechiométrie de l'oxyde.

En revanche dans le tableau G-1, on constate que le rapport  $R_{3p}$  des échantillons de magnétite varie peu entre les échantillons fabriqués sous vide ou remis à l'air. Les valeurs de  $R_{3p}$  restent supérieures à celle obtenue pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,17). De plus, les valeurs obtenues sur les films de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  sont cohérentes avec celles de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ . En fait le rapport  $R_{3p}$  est peu perturbé par l'adsorption des espèces de type hydroxyle lors de la mise à l'air car il correspond à l'analyse d'un volume de matière plus important que le rapport  $R_{2p}$ . En effet, la profondeur d'échappement des électrons  $3p$  du fer ( $E_c \approx 1200$  eV) est supérieure à celle des électrons  $2p$

( $E_c \approx 530$  eV) [13]. Ainsi, pour des échantillons remis à l'air le rapport R3p est un bon indicateur de la stoechiométrie de la surface.

### I-3 Résumé

Nous venons de montrer que lorsqu'on oxyde une lame de fer sous pression atmosphérique d'air synthétique, on peut obtenir une surface de stoechiométrie  $Fe_2O_3$ . On obtient alors des spectres Fe2p et Fe3p caractéristiques de cette phase qui sont sensiblement différents de ceux obtenus pour la magnétite. Les concentrations des atomes d'oxygène et de fer dans ces deux phases peuvent être reliées aux rapports R2p et R3p pour des échantillons restés sous vide. Lorsque les échantillons sont remis à l'air, l'adsorption d'espèces contenant de l'oxygène provoquent une diminution sensible du rapport R2p.

## II Cas des dépôts de $Fe_3O_4$ / $MgO(001)$

Nous venons de déterminer sur une lame de fer polycrystalline les conditions expérimentales d'oxydation (air synthétique à 600 K) permettant d'obtenir un oxyde de stoechiométrie  $Fe_2O_3$ . Nous avons décidé d'appliquer ce type de traitement aux dépôts de magnétite déposés sur  $MgO(001)$  afin d'observer un éventuel changement de stoechiométrie de la surface. Ces expériences ont été réalisées sur deux dépôts d'épaisseurs différentes (50 Å et 250 Å). Les conditions expérimentales dans la chambre XPS sont les mêmes que celles décrites dans le paragraphe I-0 pour la lame de fer. Les échantillons ont également été analysés par spectroscopie Raman avant et après traitement.

### II-1 Résultats expérimentaux

#### a) Observations visuelles

La coloration du dépôt d'épaisseur 250 Å est visible à l'oeil nu et on observe une teinte noire. Après avoir effectué le traitement à 500 K sous air synthétique, la teinte du dépôt change légèrement et on observe une teinte brune.

b) XPS

- échantillon d'épaisseur 50 Å

Cet échantillon est traité à 600 K sous pression atmosphérique d'air synthétique. L'évolution des spectres Fe2p, Fe3p et Mg2p est présentée sur la figure G-5. Avant traitement, les spectres Fe2p et Fe3p ont bien les caractéristiques d'une surface de magnétite, c'est à dire notamment une largeur à mi-hauteur importante de 4 à 5 eV et l'absence de pic satellite aux environs de 719 eV pour le spectre Fe2p. Etant donné l'épaisseur du dépôt, on observe également une composante Mg2p provenant du substrat MgO ( 6 % de l'intensité Mg2p de MgO brut).

Après traitement, on constate que les spectres Fe2p et Fe3p ont une évolution similaire à celle observée sur la lame de fer (voir énoncé des caractéristiques au & I-2-a). Cependant, on constate également sur la figure G-5 que l'intensité du pic Mg2p augmente fortement (facteur 6,5) et atteint une valeur du même ordre de grandeur que celle observée sur le substrat MgO brut (40 % du signal Mg2p mesuré sur MgO brut). Nous avons mesuré l'évolution du rapport R3p au cours de ce traitement et les valeurs sont présentées dans le tableau G-4.

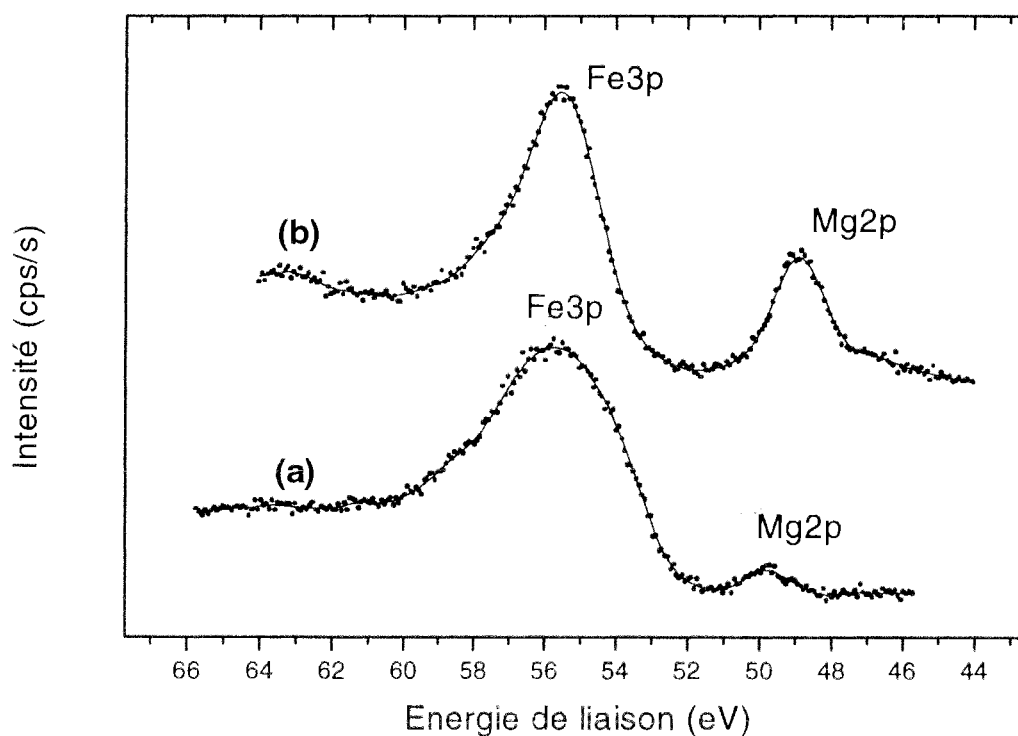
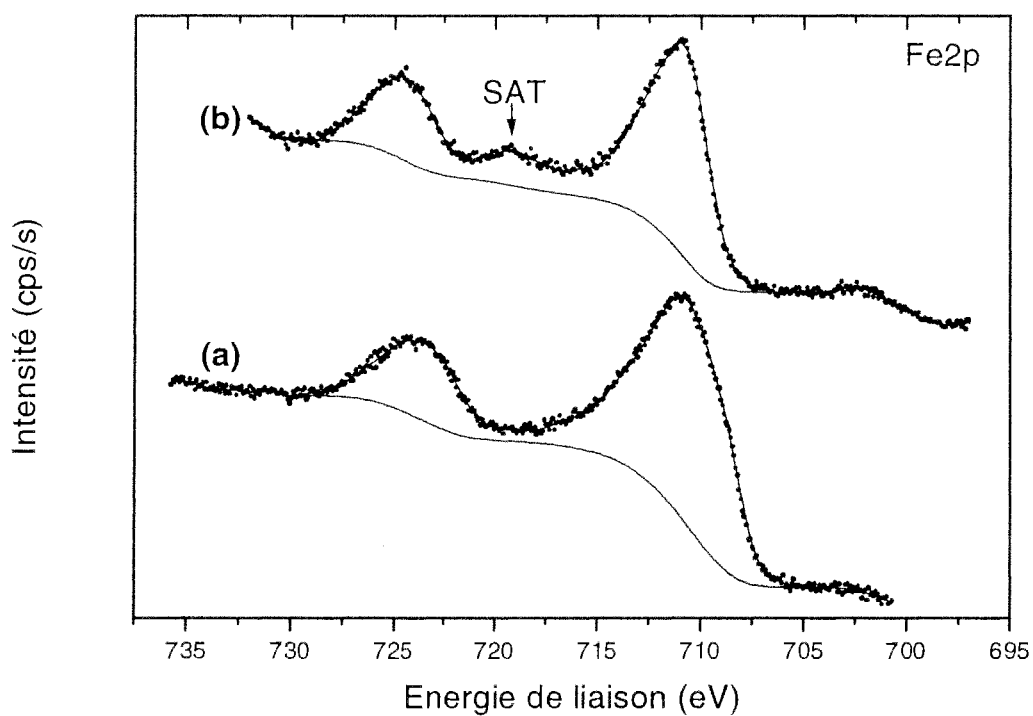
	R3p <b>Avant</b> traitement	R3p <b>Après</b> traitement
Echantillon 50 Å	0,21	0,10
Echantillon 250 Å	0,21	0,17

**Tableau G-4:** Valeurs de R3p obtenues avant et après traitement thermique (500 K - 600 K) sous air synthétique de deux dépôts de magnétite d'épaisseurs différentes.

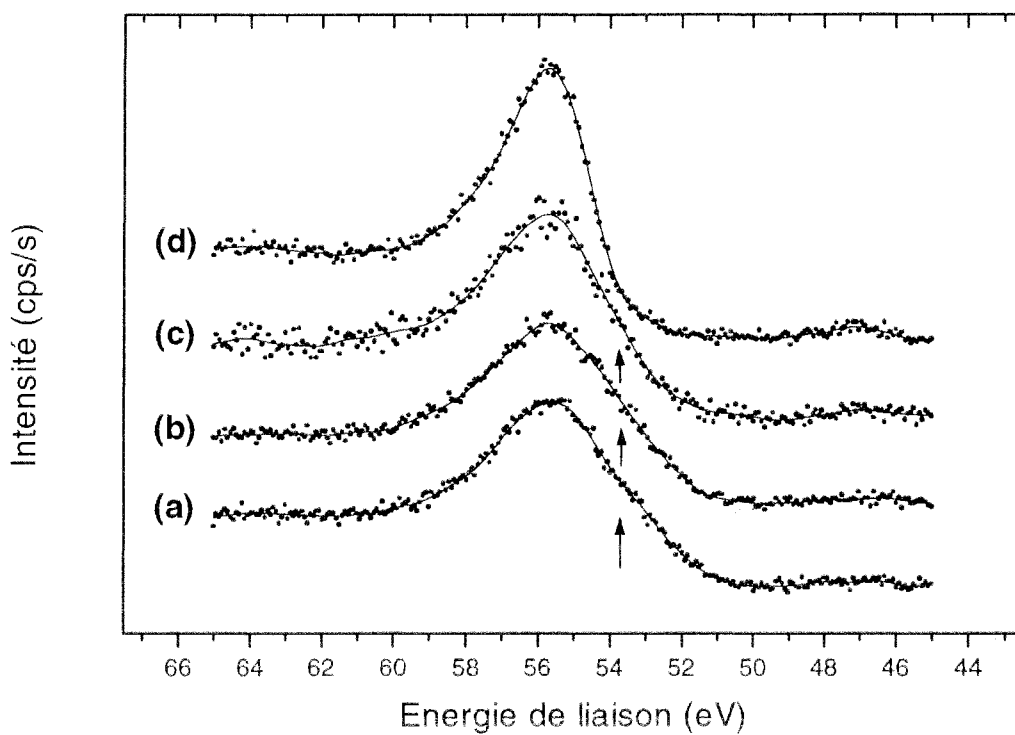
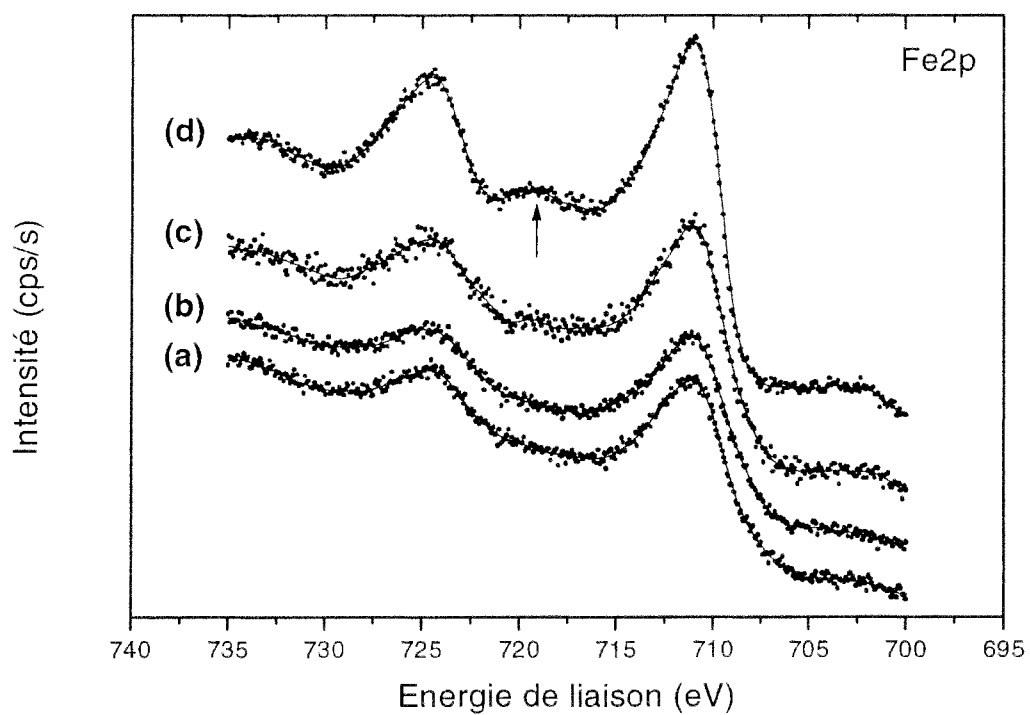
- échantillon d'épaisseur 250 Å

Les spectres Fe2p et Fe3p du dépôt avant et après traitement sont présentés sur la figure G-6. On constate l'absence du pic Mg2p car celui-ci est entièrement atténué pour une épaisseur de dépôt de 250 Å. Suite aux résultats obtenus sur l'échantillon de 50 Å, nous avons décidé de traiter l'échantillon plus progressivement. L'échantillon est chauffé sous air synthétique à 400 K, 450 K et 500 K. Après chaque traitement la surface est analysée en XPS. Jusqu'à 450 K, on observe peu d'évolution sur les spectres Fe2p et Fe3p. Après un traitement de 10 minutes à 500 K, on observe l'évolution attendue des spectres Fe2p et Fe3p. Celle-ci est similaire à celle observée à 600 K sur l'échantillon d'épaisseur 50 Å.

Les valeurs du rapport R3p obtenues avant et après traitement sont également données dans le tableau G-4.



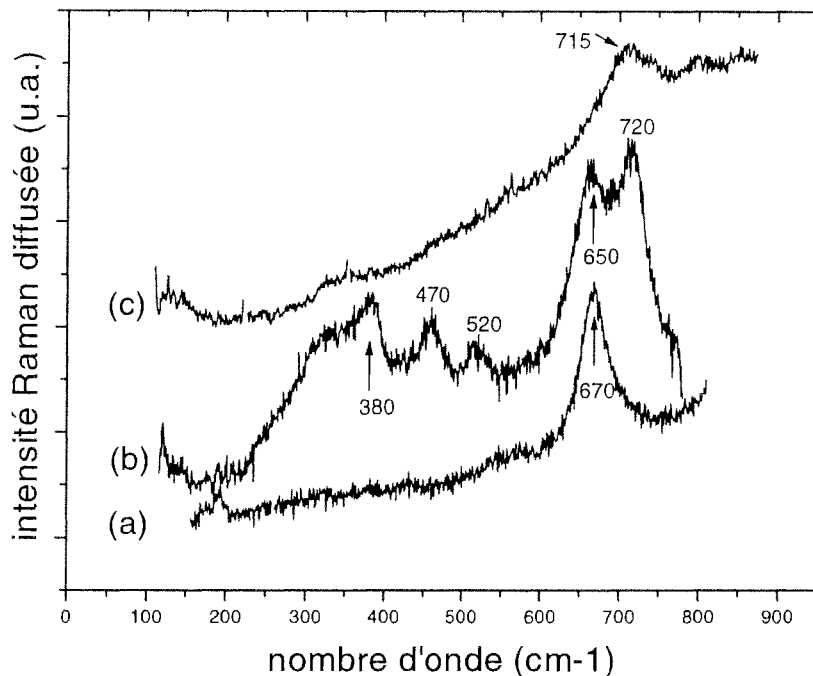
**Figure G-5:** (a) Spectres XPS Fe2p, Fe3p et Mg2p d'un dépôt de magnétite (épaisseur 50 Å) déposé sur MgO(001). (b) après recuit à  $T = 600$  K sous pression atmosphérique d'air synthétique.



**Figure G-6:** (a) Spectres XPS Fe2p, Fe3p d'un dépôt de magnétite (épaisseur 250 Å) déposé sur MgO (001). L'échantillon est recuit sous pression atmosphérique d'air synthétique à différentes températures: (b) 400 K, (c) 450 K, (d) 500 K.

### c) Raman

L'échantillon d'épaisseur 250 Å a été analysé avant et après traitement sous air synthétique (figure G-7).



**Figure G-7:** (a) Spectre de diffusion Raman obtenu sur une couche mince de magnétite (épaisseur 250 Å) et en (b) après traitement à 500 K sous pression d'air synthétique. (c) après le même traitement à 600 K sur un échantillon d'épaisseur 50 Å.

Avant traitement, le spectre est essentiellement composé d'une composante principale à 670  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [14].

Après traitement, le spectre évolue sensiblement puisque l'on observe la présence d'au moins 6 composantes:

- une large bande située entre 220 et 320  $\text{cm}^{-1}$ ,
- 5 autres composantes dont les maximums sont plus clairement identifiés à 380, 470, 520, 650 et 720  $\text{cm}^{-1}$ .

L'échantillon de 50 Å obtenu après traitement a également été analysé. Le spectre obtenu est présenté sur la figure G-7-c. On observe essentiellement une large composante aux environs de 715  $\text{cm}^{-1}$ .

## II-2 Discussion

### a) Echantillon d'épaisseur 50 Å

De manière analogue à ce que l'on avait observé sur la lame de fer, on constate qu'après un traitement à 600 K sous air synthétique, les caractéristiques des spectres Fe2p et Fe3p correspondent à une surface d'oxyde de fer qui contient uniquement du fer ferrique. Néanmoins la concentration en magnésium à la surface augmente très fortement. A partir de l'intensité du signal Mg2p de MgO brut, on peut estimer que la concentration en atomes de magnésium à la surface est de l'ordre de 20 % ( $40/100 \times 50/100$ ) après traitement. On peut donc penser que dans ce cas la transformation de la surface n'est pas simplement du type  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ , mais correspond plutôt à la formation d'un composé ternaire tel que  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . Il est donc fort probable que le traitement effectué provoque la diffusion d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  provenant du substrat à l'intérieur de l'oxyde de fer. La formation d'un composé de type  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  est envisageable pour trois raisons:

- sa structure cristalline est identique à la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et le paramètre de maille du réseau cubique à faces centrées est identique ( $\approx 8,4 \text{ \AA}$ )[16].
- le fer est uniquement sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , en accord avec les spectres Fe2p et Fe3p.
- on mesure un rapport R3p (0,10) sensiblement plus faible que ceux mesurés sur  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0,21) ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,17). Dans  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ , le rapport entre nombre d'atomes de fer et d'oxygène (0,5) est effectivement plus faible que dans les composés  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (0,75) ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,66).

En spectroscopie Raman, on constate tout d'abord qu'il est possible d'obtenir un signal caractéristique du dépôt malgré sa faible épaisseur (50 Å). Ce résultat est intéressant car cette technique n'est pas a priori une technique d'analyse de surface aussi sensible que l'XPS puisque les profondeurs analysées sont supérieures (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ ). Le résultat obtenu est cohérent avec les résultats XPS. On constate en effet que la bande caractéristique de la magnétite à  $670 \text{ cm}^{-1}$  a quasiment disparu pour laisser place à une large bande située à  $715 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui montre que le dépôt de magnétite a subi une transformation. A ce stade de l'étude, nous ne disposons pas encore de références sur le spectre Raman d'un composé de type  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  pour confirmer les hypothèses émises d'après les résultats XPS.

Cet essai nous montre donc que le traitement utilisé sur la lame de fer (600 K, air synthétique) ne conduit pas au même type de surface lorsqu'on l'applique à un dépôt de magnétite d'épaisseur 50 Å déposé sur MgO(001). L'oxyde formé en surface contient une concentration importante en magnésium due à la diffusion d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ . La température utilisée

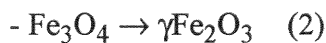
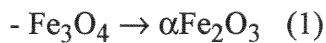
(600 K) est du même ordre de grandeur que la température critique (700 K) déterminée précédemment pour des recuits sous vide (chapitre E, & II-2-b).

#### b) Echantillon d'épaisseur 250 Å

On constate par cette expérience que la transformation  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  peut déjà avoir lieu à 500 K au lieu de 600 K. Le changement de couleur observé, c'est à dire le passage d'une teinte noire à une teinte brune, est en accord avec une transformation de ce type. En effet la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  a une couleur noire, alors que la maghémite  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont une couleur se situant entre le rouge et le brun [16]. La température de 500 K limite certainement la diffusion des ions  $\text{Mg}^{2+}$  à l'intérieur du dépôt d'oxyde de fer. En effet, on n'observe pas l'apparition de pic Mg2p après traitement, ce qui veut dire que les ions  $\text{Mg}^{2+}$  n'ont pas suffisamment diffusé pour arriver à la surface de l'oxyde de fer. Il est clair que pour ce dépôt d'épaisseur 250 Å, la distance ( $\approx 200$  Å) que doivent parcourir les ions  $\text{Mg}^{2+}$  pour arriver à la surface est plus importante que pour le dépôt d'épaisseur 50 Å. La surface obtenue ne contient donc pas d'atomes de magnésium sur une profondeur d'au moins 50 Å et le fer est uniquement sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$ .

Le rapport R3p obtenu après traitement (0,17) est bien inférieur à celui mesuré sur la surface de magnétite avant traitement (0,21), ce qui confirme une transformation du type  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cette valeur est d'ailleurs identique à celle obtenue sur la lame de fer au paragraphe précédent.

D'un point de vue structural deux types de transformations sont envisageables:



Si on examine les structures cristallographiques de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la transformation (2) nécessite certainement une énergie moins importante car les structures de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont très voisines [16]. La spectroscopie XPS ne permet pas à notre connaissance de distinguer  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  étant donné que le degré d'oxydation du fer est identique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) pour ces deux phases.

Du point de vue de la spectroscopie Raman les caractéristiques du spectre de l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont clairement établies par plusieurs auteurs [14]. Les nombres d'onde correspondant aux raies principales de  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont situés à 225, 295 et 415  $\text{cm}^{-1}$ . Nous en déduisons donc que le spectre obtenu après traitement ne peut pas correspondre à l'hématite et on l'attribue donc plutôt à un spectre de maghémite  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Notre résultat peut être comparé avec ceux de Ohtsuka et coll. [12] et de Thierry et coll. [17] qui ont effectué des spectres Raman de référence



sur des poudres commercial de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le spectre proposé par ces auteurs présente un certain nombre d'analogies avec celui que nous avons obtenu. D'une part, ils observent comme nous que la maghémite est constitué d'un nombre de raies beaucoup plus important que la magnétite (7 ou 8 dans leurs cas). Néanmoins l'accord sur la position exacte de l'ensemble des raies n'est pas parfait comme cela est résumé dans le tableau G-5

	Positions des bandes Raman de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ( $\text{cm}^{-1}$ )									
Ref. [12]	-	265	300	345	395	-	515	<b>645</b>	<b>670</b>	<b>715</b>
Ref. [17]	193	263	-	350	380	-	505	<b>650</b>	-	<b>740</b>
Notre travail	220-320			-	380	470	520	<b>650</b>	-	<b>720</b>

**Tableau G-5:** Positions des bandes Raman obtenues dans la littérature sur des poudres de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2 premières colonnes). Dans la dernière colonne est donnée la position des bandes obtenues dans notre travail pour un dépôt de magnétite chauffé à 500 K sous air synthétique. Les chiffres en gras représentent les bandes de plus fortes intensités.

Par ailleurs Schwertman et coll. [16] ont résumé l'ensemble des résultats concernant les transformations de phase sous air sec de type  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1) et  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2). La transformation (1) a lieu à des températures modérées de l'ordre de 500 K alors que la transformation (2) se produit à plus haute température ( $T > 700$  K). Etant donné que nous avons travaillé à des températures inférieures à 700 K, ces données bibliographiques confirment le fait que la phase identifiée soit la maghémite  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  plutôt que l'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pour pouvoir former de l'hématite, il faudrait donc augmenter la température d'oxydation à  $T > 700$  K. Cependant, nous avons vu qu'une température de cette ordre de grandeur provoque également la diffusion d'atomes de magnésium dans le dépôt d'oxyde de fer et rend donc difficile une telle opération.

### c) Ajustement des spectres Fe3p

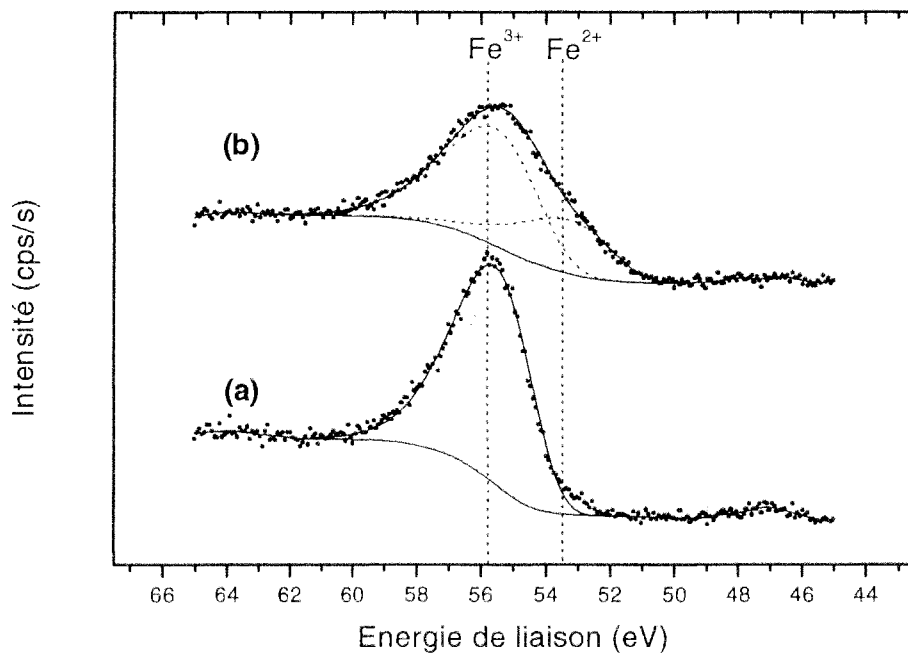
L'ajustement des spectres Fe3p a été choisi plutôt que celui des spectres Fe2p car, d'un point de vue pratique, on constate que le positionnement de la ligne de base (de type Shirley) sous les spectres Fe3p est en général plus facile à réaliser.

Nous venons de voir que l'oxydation sous pression atmosphérique d'oxygène des dépôts de magnétite conduit à une surface de stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Le spectre Fe3p de cette surface peut donc maintenant nous servir de référence (position du maximum et forme du spectre) pour la composante correspondant au fer ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ . La forme de cette composante est la conséquence de deux phénomènes physiques: le couplage spin-orbite et les éclatements multiplets. Le couplage spin orbite n'est pas aussi bien résolu que sur les spectres Fe2p puisqu'il correspond à la présence de deux composantes situées dans un rapport d'intensité théorique de

1:2 et séparées d'environ 1,6 eV (valeur trouvée dans la littérature pour le fer métallique). De plus, des phénomènes d'éclatements multiplets en cinq nouvelles composantes des spectres  $3p^{1/2}$  et  $3p^{3/2}$  sont prévisibles [20], soit au total un ensemble de 10 composantes. Nous avons rendu compte de l'ensemble de ces 10 composantes en ajustant le spectre à l'aide d'une seule gaussienne asymétrique dont les caractéristiques sont données dans le tableau G-6 et une représentation sur la figure G-8. Dans le tableau G-6,  $\alpha$  représente le coefficient d'asymétrie [18] de la gaussienne.

Paramètres	Fe <sup>3+</sup>				Fe <sup>2+</sup>			
	E <sub>L</sub>	L	$\alpha$	%	E <sub>L</sub>	L	$\alpha$	%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / MgO	55,6	2,85	-0,25	100	-	-	-	-
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / MgO	55,6	3,35	-0,25	69	53,3	3,35	-0,25	31

**Tableau G-6:** Valeurs des paramètres obtenus suite à l'ajustement des spectres Fe3p des dépôts de composition Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Les paramètres sont E<sub>L</sub> (énergie de liaison), L (largeur à mi-hauteur),  $\alpha$  (coefficient d'asymétrie) et % (proportion de la composante Fe<sup>3+</sup> ou Fe<sup>2+</sup>).



**Figure G-8:** Ajustement des spectres Fe3p d'un dépôt de composition Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b).

Dans un second temps nous avons donc pu ajuster le spectre Fe3p correspondant au dépôt de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> déposé sur MgO(001). Ce spectre est décomposé à l'aide de deux gaussiennes asymétriques qui correspondraient au fer ferrique et au fer ferreux présents dans

spectre, il est nécessaire d'utiliser une largeur à mi-hauteur des composantes  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  (3,35 eV) supérieure à celle trouvée sur  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2,85 eV). Une représentation de la décomposition du spectre  $\text{Fe}3p$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est donnée sur la figure G-8-b et les paramètres obtenus sont dans le tableau G-5. L'énergie de liaison de la composante  $\text{Fe}^{2+}$  (53,3 eV) obtenu par l'ajustement est sensiblement plus faible que celle de la composante  $\text{Fe}^{3+}$  (55,6 eV).

On constate que la proportion entre ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  se situe dans un rapport proche de 2 : 1 (2,2). Ce résultat est en accord avec la proportion existant réellement dans une magnétite stoechiométrique que l'on peut encore écrire sous la forme  $(\text{Fe}^{2+},2\text{Fe}^{3+}\text{O}_4)$ . Il est par ailleurs différent que celui que l'on peut obtenir en spectroscopie Mössbauer à 300 K sur la magnétite stoechiométrique [19], où l'on obtient une composante  $\text{Fe}^{3+}$  et une composante  $\text{Fe}^{2,5+}$  qui représente respectivement 1/3 et 2/3 de l'aire totale. Par cette technique, on observe une composante  $\text{Fe}^{2,5+}$  car dans la magnétite il existe un processus d'échange électronique très rapide entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  placés dans les sites octaédriques qui ne permet pas de différencier les deux composantes par effet Mössbauer. G.C. Allen et coll. [1] ont tenté de donner une explication physique à cette différence en comparant les échelles de temps des processus XPS et Mössbauer.

### III- Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir une surface de stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en effectuant un traitement thermique des surfaces à 500 K sous pression d'air synthétique. La méthode employée peut être appliquée à une lame de fer ou à des films de magnétite déposés sur  $\text{MgO}(001)$ . Dans ce dernier cas la nature de la phase formée est la maghémite  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Pour des dépôts de faible épaisseur ( $\approx 50 \text{ \AA}$ ), la température du substrat doit être inférieure à 600 K pour éviter la diffusion d'ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans le dépôt d'oxyde de fer. Les surfaces de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenues nous ont servi de référence pour la forme des spectres Fe3p correspondant au fer ferrique. On peut ainsi ajuster le spectre Fe3p d'une surface de magnétite à l'aide de deux gaussiennes asymétriques correspondant aux ions ferriques et ferreux de cette phase.



## Bibliographie chapitre G

- [1] G.C. Allen , P.M. Tucker and R.K. Wild , *Philosophical Magazine B* Vol. 46 (1982), N° 5, 411-421.
- [2] G.W.R. Leibbrandt, S. Deckers, M. Wiegel and F.H.P.M. Habraken, *Surf. Sci. Letters* 244 (1991) L101-L106.
- [3] G.W.R. Leibbrandt, G. Hoogers and F.H.P.M. Habraken *Phys. Rev. Letters* 68,12 (1991) 1992.
- [4] G.W.R. Leibbrandt, L.H. Spiekman. and F.H.P.M. Habraken, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 245-249.
- [5] G.W.R. Leibbrandt, L.H. Spiekman. and F.H.P.M. Habraken, *Surf. Sci.* 287/288 (1993) 250-254.
- [6] M. Seo, J.B. Lumsden and R.W. Staehle *Surf. Sci.* 50 (1975) 541.
- [7] M. Langell and G.A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (3) (1982) 858.
- [8] Th. Schedel-Niedrig, W. Weiss and R. Schlögl, *Phys. Rev. B* 52, 24 (1995) 17449-17460.
- [9] D. Briggs and M.P. Seah, *Practical surface analysis* edited by D. Briggs and M.P. Seah (1983).
- [10] C.S. Kuivila, J.B. Butt and P.C. Stair, *Appl. Surf. Sci* 32 (1988) 99.
- [11] Y. Adda, J.M. Dupouy, J. Philiber, Y. Quere, *Éléments de Métallurgie Physique*, Tome 6 (1982) édité par le C.E.A.
- [12] T. Ohtsuka, K. Kubo and N. Sato, *Corrosion*, 42, Vol. 8 (1986) 476.
- [13] M.P. Seah and W.A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979) 2.
- [14] H.E. Townsend, T.C. Simpson and G.L. Johnson, *Corr. Sci* 50 (1994) 546.
- [15] H. Donald and D.H. Lindsley, *Reviews in Mineralogy* Vol. 25 (1991) *Oxide Minerals: Petrological and Magnetic Significance*, Mineralogical Society of America, Paul H. Ribbe Series Editor.
- [16] R.M. Cornell and U. Schwertman, *The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses* VCH publishers Inc. (1996).
- [17] D. Thierry, D. Persoon, C. Leygraf, D. Delichere, S. Joiret, C. Palotta, A. Hugot-Le Goff, *J. Electrochem. Soc.* 135,2 (1988) 305-310.
- [18] R.D.B. Fraser, E. Suzuki, "Spectral Anal. : Methods Tech" Chap. 5 (1969) 171-211, Edited by Blackburn, James A. Marcel Dekker Inc.: New York.
- [19] *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Edited by V.I. Goldansky and R.H. Herber (1968) p215.



# H

**Interaction des surfaces de magnétite avec H<sub>2</sub>O:  
premières observations par XPS**





## H: Interaction des surfaces de magnétite avec H<sub>2</sub>O, premières observations par XPS

Jusqu'à présent notre étude concernait uniquement la préparation et la caractérisation de surfaces d'oxyde de fer. Nous avons vu que nous sommes capables d'élaborer des surfaces de magnétite de deux manières différentes, soit par évaporation de fer en présence d'oxygène sur MgO (Chap. E), soit par oxydation d'une lame de fer sous basse pression d'oxygène (chap. G). Nous avons donc décidé d'utiliser ces surfaces pour étudier leurs interactions avec H<sub>2</sub>O sous forme gazeuse ou liquide. L'étude de l'interaction des surfaces d'oxyde de fer avec H<sub>2</sub>O est d'une importance évidente, car toute surface placée dans des conditions réelles, c'est à dire à l'air ambiant ou dans divers milieux aqueux est toujours en contact avec cette molécule. Par ailleurs, en milieu liquide les différents processus chimiques qui se produisent sur une surface dépendent fortement de la nature et de la configuration des espèces adsorbées à l'interface solide-liquide. En particulier les groupements hydroxyles qui peuvent provenir directement de l'interaction de la surface avec l'eau, jouent un rôle très important dans ces processus [1]. Il est donc nécessaire de connaître les mécanismes et la cinétique d'adsorption de H<sub>2</sub>O à la surface des oxydes de fer. Dans ce but, on peut trouver un certain nombre d'études que nous avons tenté de rassembler suivant les conditions expérimentales utilisées.

Une première catégorie d'études concerne des surfaces d'oxyde de type monocristal dont l'orientation cristalline est définie. L'ordre cristallin de la surface est suffisant pour donner lieu à des images de diffraction LEED. Certains auteurs utilisent des monocristaux  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$  [2,3], d'autres [4] des films d'oxyde de fer déposés sur Pt(111) ou encore des monocristaux Fe(100) [5] et Fe(110) [6] préalablement oxydés sous basse pression d'oxygène. Les techniques utilisées sont la désorption thermique, l'UPS, l'XPS et l'EELS. Les surfaces sont en général soumises à de basse pression de vapeur d'eau ( $< 10^{-6}$  mbar). Malgré le fait que les conditions expérimentales dans ce type d'expérience soient relativement bien définies, les résultats obtenus sont parfois contradictoires. En effet, certains auteurs montrent sur plusieurs types de surface [3,4,5], que l'interaction des surfaces d'oxyde de fer avec H<sub>2</sub>O est faible. Ils observent uniquement l'adsorption d'eau moléculaire à basse température, et concluent que l'eau ne se dissocie pas pour former des espèces hydroxyles adsorbés OH<sub>a</sub>. Pour des expériences du même type, d'autres auteurs [2,6] identifient par UPS la présence d'espèces OH<sub>a</sub> provenant de la dissociation de l'eau.

D'autres types de travaux ont été réalisés en présence de vapeur d'eau à des pressions situées dans la gamme  $10^{-6}$  mbar - 25 mbar. En règle générale, les matériaux utilisés sont sous

forme divisée (souvent de la poudre d'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Les techniques utilisées sont la spectroscopie IR [7], la BET [8,9], l'analyse thermogravimétrique et l'XPS [10]. Les analyses XPS et IR mettent en évidence la présence d'espèces  $\text{OH}_a$  et  $\text{H}_2\text{O}_a$  à la surface des poudres étudiées et différents types d'isotherme d'adsorption sont observées par BET. Ainsi, la tendance observée (dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$ ) sur des poudres semble être assez différente de celle obtenue sur des surfaces bien ordonnées de type monocristal.

Le dernier type d'étude concerne les études réalisées dans des conditions ambiantes, c'est à dire sous air sec, air humide (100 % d'humidité) ou directement en milieu liquide, c'est à dire l'interaction avec de l'eau distillée. Un rappel des quelques études parues dans ce domaine concernant les surfaces d'hématite est donnée par Hochella et coll. [11]. Ces auteurs concluent à l'aide de l'XPS que les surfaces d'hématite naturelles clivées à l'air (orientation (0001)) ou immergées entièrement dans de l'eau distillée sont recouvertes d'espèces  $\text{OH}_a$  et  $\text{H}_2\text{O}_a$ . Contrairement à d'autres auteurs [12], ils excluent la formation d'une phase superficielle (quelques couches atomiques) de goethite  $\alpha\text{FeOOH}$ .

Dans ce chapitre, nous avons décidé de faire une première approche de l'interaction de surface de magnétite avec  $\text{H}_2\text{O}$  à l'aide essentiellement de la technique XPS. Le principe consiste à commencer les expériences à partir d'une surface qui ne possède pas d'espèces adsorbées provenant de la vapeur d'eau. Les conditions ultravide permettent d'obtenir une telle surface. Ensuite, la surface est soumise à des conditions de pression de vapeur d'eau de plus en plus élevée (& I). Dans un second temps (& II), les surfaces sont placées dans des situations plus proches des conditions naturelles, c'est à dire à l'air ambiant ou dans de l'eau distillée. Pour ces différents types d'exposition à  $\text{H}_2\text{O}$ , nous souhaitons en particulier connaître les changements que l'on pourrait observer au niveau du spectre  $\text{O}1s$ . Comme, nous le verrons ces changements donnent une première indication sur les espèces adsorbées présentes à la surface.

## **I Conditions expérimentales**

La plupart des expériences sont effectuées dans la chambre XPS (raies  $\text{MgK}\alpha$  à 1253,6 eV). Les surfaces de magnétite utilisées sont soit des dépôts de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  (Chap. E), soit des films de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  obtenus par oxydation d'une lame de fer sous basse pression d'oxygène (chap. G).

En ce qui concerne les expériences d'interaction avec la vapeur d'eau sous vide, celle-ci est obtenue à partir de quelques centilitres d'eau distillée. La pression de vapeur saturante de l'eau à 25 °C ( $\approx 25$  mbar) permet de remplir une réserve reliée à l'enceinte ultravide. Dans la chambre principale les pressions de vapeur d'eau imposées peuvent varier entre  $10^{-9}$  et  $10^{-6}$  mbar. Nous avons également réalisé des expositions de l'ordre de 25 mbar dans la chambre "haute pression". Le vide résiduel présent dans cette chambre avant l'introduction de la vapeur d'eau est de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar (vide de pompe à palettes). La surface est ensuite directement mise en contact avec la pression de vapeur de l'eau à 25 °C. En chauffant l'eau à 60 °C, il est possible d'augmenter la pression de vapeur saturante de l'eau aux environs de 130 mbar.

Quelques expériences de désorption thermique ont été réalisées dans la chambre Auger. Les surfaces sont des films de fer déposés sur Cu(111) et préalablement soumis à une exposition de 300 L d'oxygène. La composition exacte du film ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) n'est pas connue (chap. D). Dans cette enceinte sous vide, l'eau peut être introduite à l'aide d'un doseur placé à une distance de l'ordre de 1 cm de l'échantillon. Ce système permet de doser des pressions de vapeur d'eau de l'ordre de  $10^{-7}$  mbar sur l'échantillon tout en maintenant le vide résiduel aux environs de  $3 \cdot 10^{-9}$  mbar. Ainsi après chaque introduction de vapeur d'eau, le vide résiduel reprend sa valeur initiale ( $\approx 1 \cdot 10^{-9}$ ) en quelques secondes. L'échantillon peut être refroidi à des températures voisines de 120 K est ensuite chauffé par bombardement électronique jusqu'à 500 K à des vitesses de l'ordre de  $3 \text{ K s}^{-1}$ . Pour effectuer les expériences de désorption thermique, l'échantillon est placé en face d'un spectromètre de masse quadripolaire.

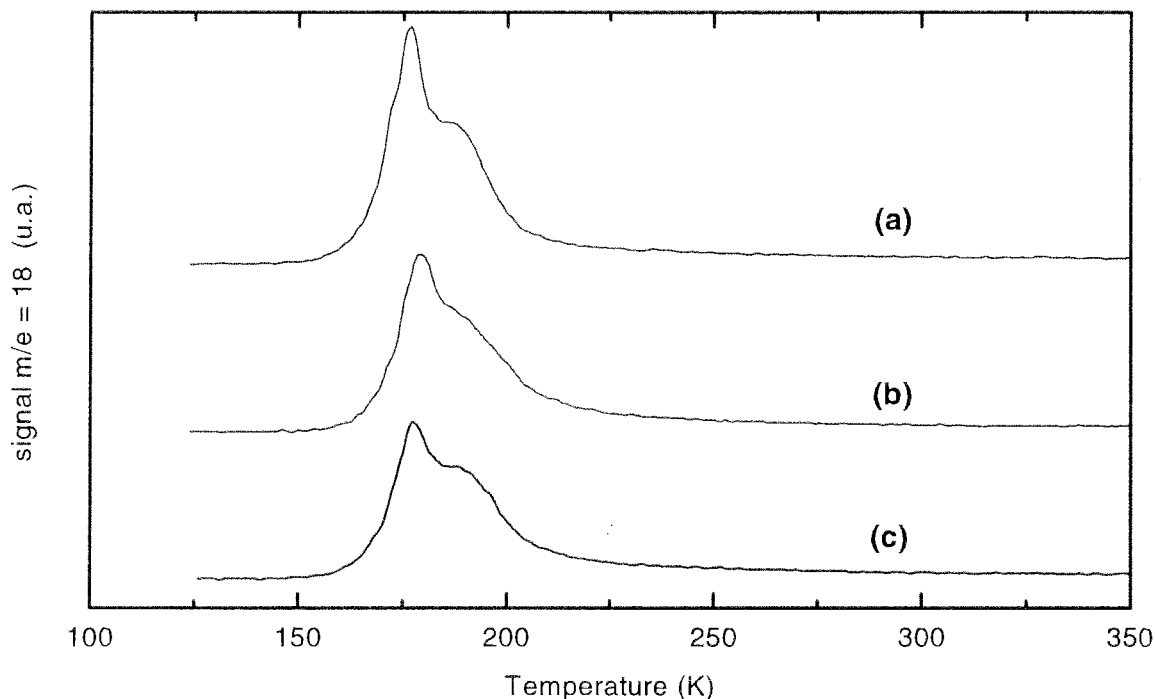
Lors des expériences réalisées à l'air ambiant, le degré d'humidité relative dans la pièce est de 36 % (en référence à la pression de vapeur saturante de l'eau). En ce qui concerne les expériences réalisées dans de l'eau distillée, les échantillons sont entièrement immergés et sont ensuite séchés à l'air avant d'être introduit dans la chambre d'analyse XPS.

## II Interaction avec la vapeur d'eau

### II-1 Résultats expérimentaux

#### a) Désorption thermique

Trois dépôts préalablement oxydés et d'épaisseur 3,5 MC, 7 MC et 11 MC sont soumis à une exposition de 1,5 L de vapeur d'eau à 120 K. Les spectres de désorption thermique de H<sub>2</sub>O obtenus sont présentés sur la figure H-1. On constate que le spectre est constitué de deux composantes, l'une située à  $180 \pm 3$  K et l'autre plus large aux environs de 190 K. La position des maximums et la forme générale du spectre sont indépendantes de l'épaisseur des dépôts.



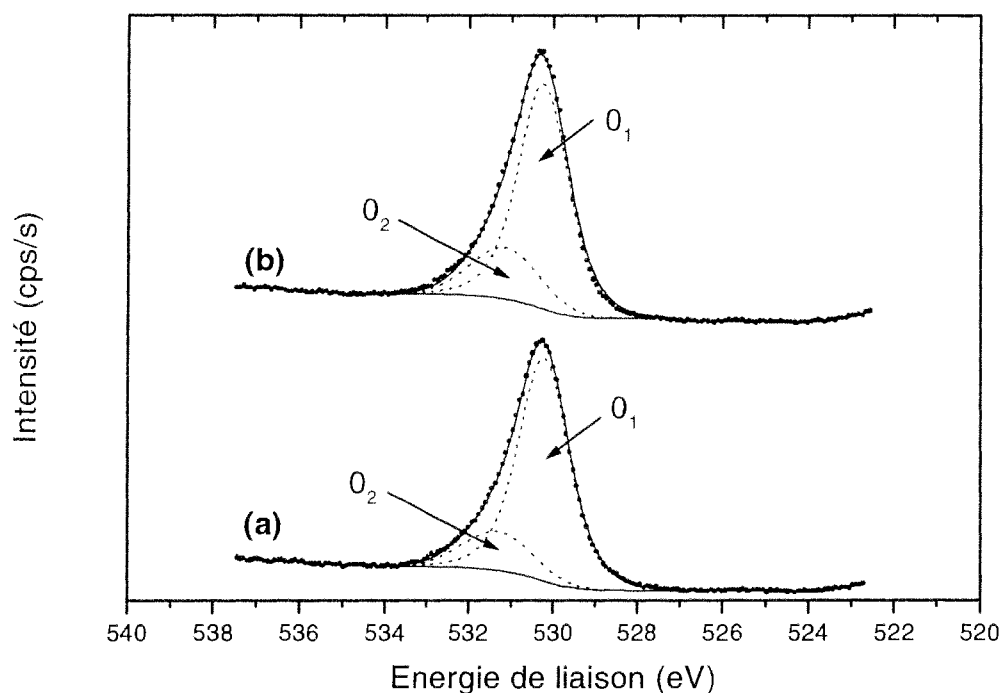
**Figure H-1:** Spectres de désorption thermique de H<sub>2</sub>O obtenus suite à une exposition de 1.5 L de vapeur d'eau à 120 K. Les spectres (a) (b) et (c) ont été obtenus pour des dépôts de fer pur d'épaisseur 3,5 MC, 7 MC et 11 MC respectivement. Avant chaque expérience de désorption les dépôts sont préalablement soumis à 250 L d'oxygène.

La désorption éventuelle d'hydrogène H<sub>2</sub> a également été suivie. Pour les trois échantillons nous n'avons pas observé de désorption de H<sub>2</sub> entre 120 et 400 K.

## b) XPS

### b-1) Spectres O1s de référence

La forme du spectre O1s (figure H-2-a) des surfaces  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  fabriquées sous vide peut nous servir de référence.



**Figure H-2:** Ajustement du spectre O1s de surfaces de magnétite obtenues par deux méthodes différentes: **(a)** oxydation à 600 K sous une pression de  $10^{-6}$  mbar d'une lame de fer pur, **(b)** film de magnétite déposés sur MgO(001).

Ce spectre correspond à une surface qui n'a pas été au contact de la vapeur d'eau, c'est à dire qui ne possède à priori pas d'espèces hydroxyles adsorbés  $\text{OH}_{\text{ad}}$ . Sur le pic C1s, on observe également l'absence d'espèces de type carbonate adsorbé (pas de composante à  $\approx 289$  eV). Toutes ces espèces qui contiennent de l'oxygène peuvent transformer la forme du spectre O1s.

Pour ajuster convenablement ce spectre de référence, il est nécessaire d'utiliser deux composantes car le spectre n'est pas parfaitement symétrique.

On utilise une composante  $\text{O}_1$  qui est un mélange de Gaussienne-Lorentzienne [13] dans des proportions respectives 40%-60%.  $\text{O}_1$  permet d'ajuster la partie principale du spectre à 530,2 eV. La deuxième composante  $\text{O}_2$  est une Gaussienne placée à 531,3 eV qui sert simplement à ajuster la légère dissymétrie du pic O1s. Les différents paramètres optimisés sont présentés dans le tableau H1.

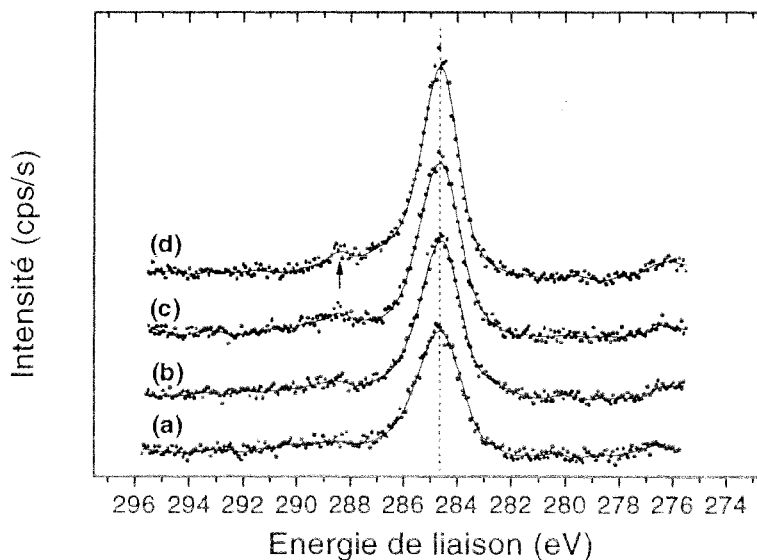
La forme du spectre O1s (figures H-2-b) des dépôts de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO mis à l'air peut également servir de spectre de référence lorsque ces dépôts sont préalablement traités sous vide (chauffage à environ 200 °C ou léger bombardement ionique). On vérifie alors que la forme du spectre O1s est voisine de celle obtenue précédemment sur les films Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe. Le spectre peut en effet être ajusté avec des paramètres très voisins (tableau H-1).

	O <sub>1</sub>			O <sub>2</sub>		
	E <sub>L</sub> (eV)	L (eV)	A (%)	E <sub>L</sub> (eV)	L (eV)	A (%)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Fe	530,2	1,43	82	531,3	1,94	18
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /MgO	530,3	1,43	78	531,2	1,94	22

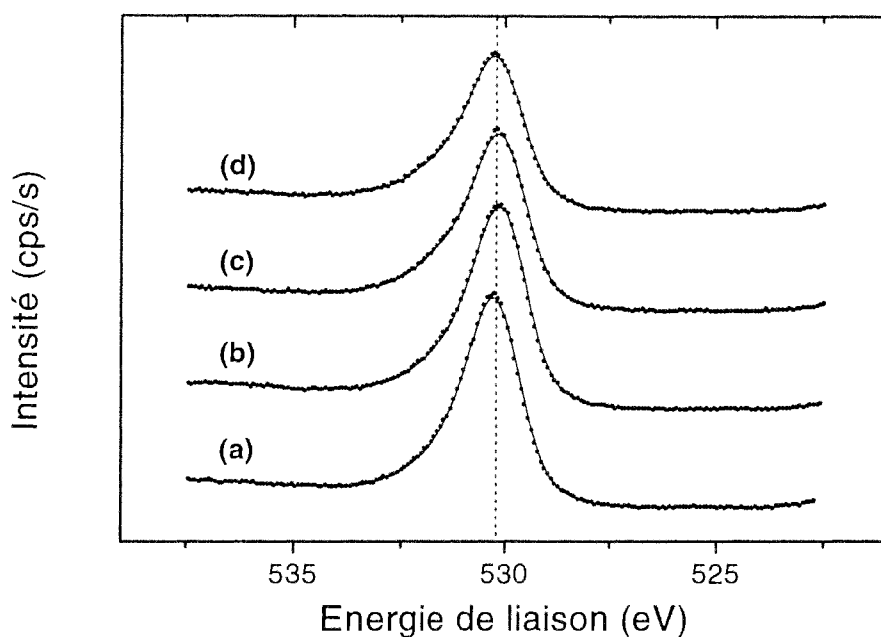
**Tableau H-1:** Paramètres XPS des deux composantes O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> du spectre O1s pour un film de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe fabriqué sous vide et pour un dépôt de magnétite déposé sur MgO et traité sous vide. Les paramètres sont: l'énergie de liaison E<sub>L</sub>, la largeur à mi-hauteur L, l'aire relative A (%) de O<sub>1</sub> et O<sub>2</sub> par rapport à l'aire totale du spectre O1s.

*b-2) Exposition à la vapeur d'eau*

L'expérience est réalisée sur un dépôt de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO qui présente le spectre O1s de référence mentionné précédemment. L'échantillon est tout d'abord exposé à une basse pression de vapeur d'eau: 600 L à 10<sup>-6</sup> mbar. Ensuite, celui-ci est soumis à une pression de vapeur d'eau beaucoup plus importante, en l'occurrence 25 mbar (≈ 30 min et 15 heures.) et 130 mbar (≈ 30 min.). L'évolution des spectres C1s et O1s est représentée sur les figures H-3 et H-4.



**Figure H-3:** Evolution du spectre O1s obtenu sur une couche mince de magnétite soumise à différentes pressions de vapeur d'eau. (a) sous vide résiduel, (b) 10<sup>-6</sup> mbar, (c) 25 mbar, (d) 130 mbar.



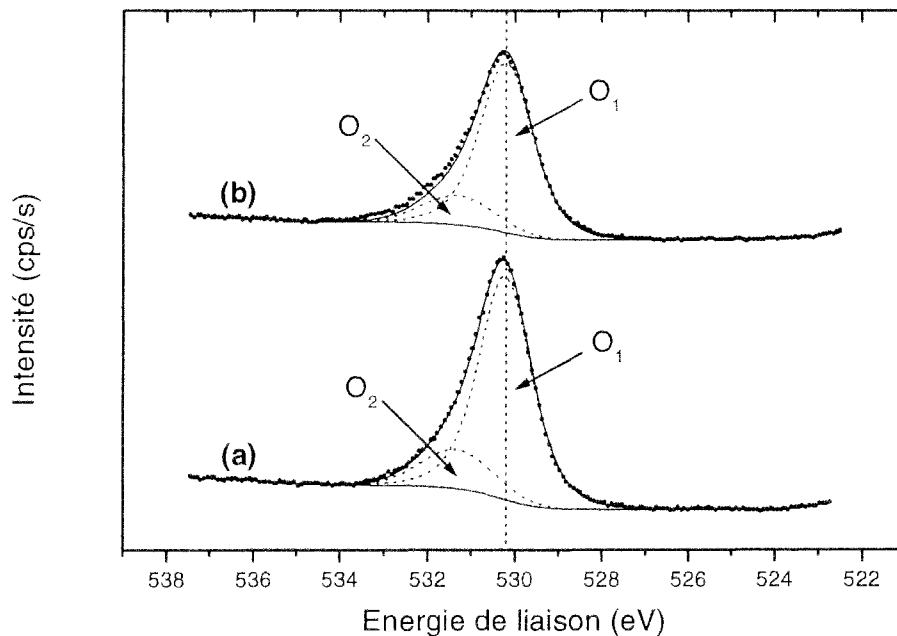
**Figure H-4:** Evolution du spectre O1s obtenu sur une couche mince de magnétite soumise à différentes pressions de vapeur d'eau. **(a)** sous vide résiduel, **(b)**  $10^{-6}$  mbar, **(c)** 25 mbar, **(d)** 130 mbar.

On observe que l'intensité du pic C1s à 284,6 eV augmente pour des expositions croissantes de vapeur d'eau. Cette augmentation n'est pas liée à l'addition de quantité d'eau plus importante, mais à l'augmentation de la pression du vide résiduel notamment pour les expériences à 25 mbar où le vide résiduel est de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar. On constate également l'apparition d'une petite composante aux environs de 288,5 eV sur les figures H-3-c et H-3-d.

L'augmentation de la contamination de la surface est en relation avec la diminution de l'intensité totale du spectre O1s de la figure H-4. On peut constater que la forme du spectre O1s évolue peu pour des expositions croissantes de vapeur d'eau. Nous avons confirmé cette hypothèse en effectuant un ajustement des spectres avec les deux composantes  $O_1$  et  $O_2$  dont tous les paramètres du tableau H-1 sont maintenus fixes. Par cette décomposition on constate que l'ensemble des spectres de la figure H-4 peuvent convenablement être ajusté dans ces conditions.



Un exemple de décomposition est donnée sur la figure H-5-b pour l'échantillon exposé à 130 mbar de vapeur d'eau.



**Figure H-5:** Ajustement des spectres O1s d'une surface de magnétite. (a) sous vide résiduel, (b) après une exposition de 130 mbar de vapeur d'eau. Les deux spectres sont ajustés à l'aide de deux composantes O<sub>1</sub> (530,2 eV) et O<sub>2</sub> (531,3eV) identiques.

On observe une très légère différence entre le spectre O1s expérimental et le spectre optimisé, ce qui confirme que le spectre n'a quasiment pas changé de forme. L'intensité globale du spectre est simplement atténuée par l'augmentation de la contamination sous forme d'hydrocarbure en surface.

## II-2 Discussion

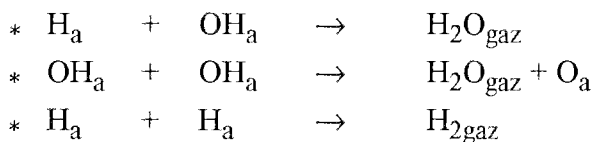
### a) Désorption thermique

Thiel et coll. [14] ont fait une recherche très approfondie qui détaille les différents travaux concernant l'interaction de la vapeur d'eau avec les surfaces métalliques et les oxydes. Ces auteurs montrent comment l'analyse des spectres de désorption thermique permet de donner une première indication sur le caractère dissociatif d'une surface vis à vis de H<sub>2</sub>O. Suite à une adsorption d'eau de quelques Langmuir aux environs de 120 K, on observe toujours un premier pic de désorption aux environs de 160 K [14] correspondant à l'eau moléculaire

adsorbée sous forme de multicouches de glace. Cette eau est faiblement liée au substrat, ce qui explique le fait que sa température de désorption soit la plus basse. Ce phénomène se produit dans tous les cas indépendamment de la surface utilisée. Le premier pic de désorption obtenu expérimentalement à 180 K correspond donc à ce type d'adsorption.

Le deuxième pic de désorption à 190 K est en général attribué à l'eau moléculaire adsorbée directement en contact d'un point de vue chimique avec la surface d'oxyde de fer. Cette eau est en général plus fortement liée que l'eau sous forme de multicouches de glace, ce qui explique que sa température de désorption soit plus haute.

En général, le caractère dissociatif d'une surface en désorption thermique est identifié par la présence de pics de désorption de H<sub>2</sub>O et/ou de H<sub>2</sub> entre 300 K et 400 K. Par exemple Bernasek et coll. [5] ont montré par EELS et par désorption thermique que la surface d'un monocristal de fer Fe(001) dissocie H<sub>2</sub>O. Ils observent effectivement des pics de désorption thermique de H<sub>2</sub>O et de H<sub>2</sub> entre 300 et 400 K. Ces pics sont en général attribués à la désorption de molécules provenant de réaction de recombinaison du type:



où H<sub>a</sub> et OH<sub>a</sub> sont les espèces adsorbées provenant de la dissociation partielle de H<sub>2</sub>O, c'est à dire H<sub>2</sub>O<sub>a</sub> → H<sub>a</sub> + OH<sub>a</sub>.

Sur les spectres obtenus, on observe uniquement deux composantes situées à 180 K et 190 K. Entre 300 K et 400 K, nous n'observons pas de désorption de H<sub>2</sub>O ou de H<sub>2</sub>. On peut donc en conclure que les surfaces d'oxyde de fer utilisées ne dissocient pas l'eau adsorbée à basse pression à 120 K.

## b) XPS

Les résultats XPS confirment la tendance observée en désorption thermique. On constate en effet que la forme du spectre O1s évolue très peu lorsqu'une surface de magnétite est soumise à des pressions de vapeur d'eau pouvant varier de 10<sup>-6</sup> à 130 mbar. En effet lorsque la vapeur d'eau se dissocie en surface, il y a formation d'hydroxyles adsorbés OH<sub>ad</sub>. L'énergie de liaison de ces espèces est située aux environs de 531,5 ± 0,5 eV (voir résumé bibliographique dans [15]). La présence de ces espèces provoquent un changement de forme plus ou moins marqué du pic O1s autour de cette énergie. On en conclue donc que dans les limites de

sensibilité de l'XPS, on observe pas l'apparition d'espèces  $\text{OH}_{\text{ad}}$  sur nos surfaces de magnétite en présence de vapeur d'eau.

### c) Comparaison avec la littérature

Nos observations sont en accord avec la tendance observée par d'autres travaux qui montrent que sur des surfaces bien ordonnées de type monocristal, on n'observe pas de dissociation de vapeur d'eau. On peut citer Hendenwerk et coll. [3] qui étudient par UPS et désorption thermique l'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}$  sur un monocristal  $\text{Fe}_2\text{O}_3(0001)$ . Ils concluent que cette surface ne dissocie pas  $\text{H}_2\text{O}$  et observent un seul pic de désorption thermique à basse température. Ces auteurs montrent également qu'il est nécessaire d'effectuer un bombardement ionique de la surface pour observer la dissociation de l'eau. Cette expérience montre que le caractère dissociatif de la surface est certainement lié à la concentration en défauts (lacunes d'oxygène, marches...). Au niveau de ces défauts, les atomes de fer ont en effet une coordinence plus faible (par rapport à la surface parfaite), et on peut penser que la réactivité des molécules d'eau est conditionnée par la concentration en défauts. Dans notre cas cette concentration est apparemment trop faible pour que l'on puisse observer une dissociation de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bernasek et coll. [5] par EELS et désorption thermique ont montré que  $\text{H}_2\text{O}$  se dissocie sur un monocristal de fer  $\text{Fe}(001)$ . Lorsque celui-ci est légèrement oxydé ( $\approx 1 \text{ MC}$ ), le caractère dissociatif de la surface disparaît immédiatement. La même tendance est observée sur des couches minces d'oxyde de fer déposées sur  $\text{Pt}(100)$  et  $\text{Pt}(111)$  [4].

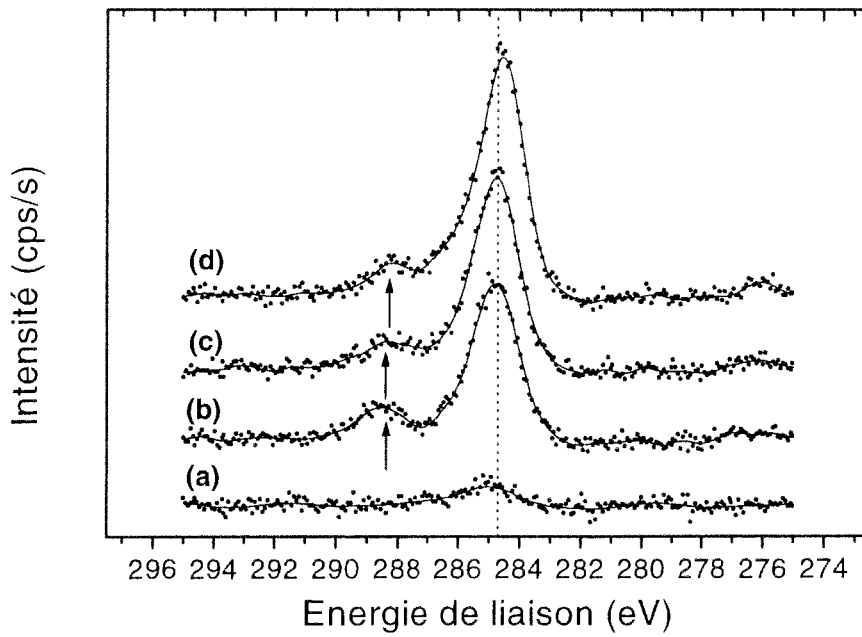
## **III Interaction avec l'air et l'eau distillée**

### III-1 Résultats expérimentaux XPS

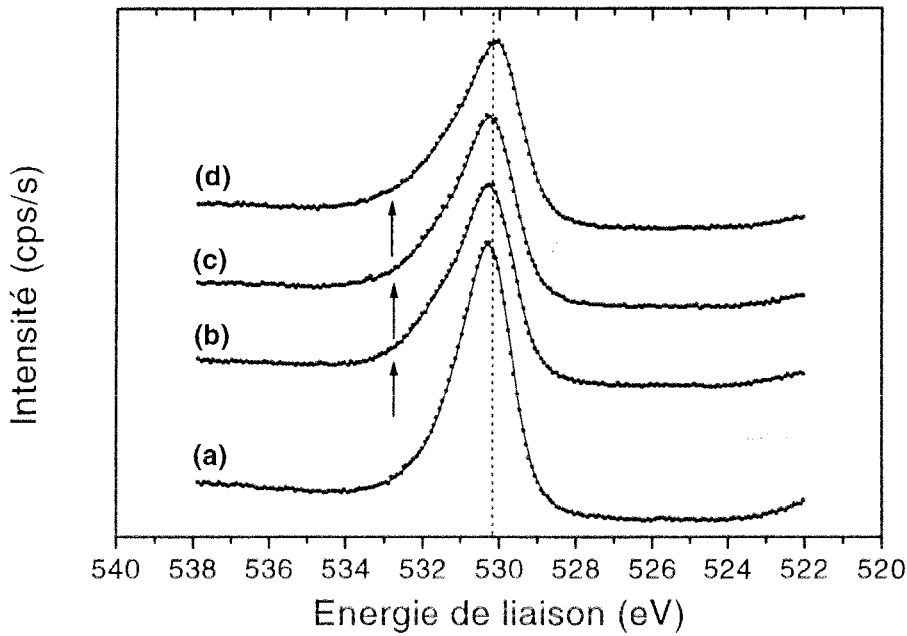
#### a) interaction avec l'air

Nous avons préparé et analysé par XPS un échantillon de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}$  sous vide (chap. G). Ensuite l'échantillon est placé à l'air ambiant pour des durées variant de 5 min. à 18 heures.

Les spectres C1s et O1s obtenus suite à différentes durées d'exposition à l'air ambiant sont présentés respectivement sur les figures H-6 et H-7.



**Figure H-6:** Evolution du spectre C1s obtenu sur un film de magnétite mis à l'air ambiant (a) sous vide résiduel, (b) 5 min. à l'air, (c) 2 heures, (d) 18 heures.

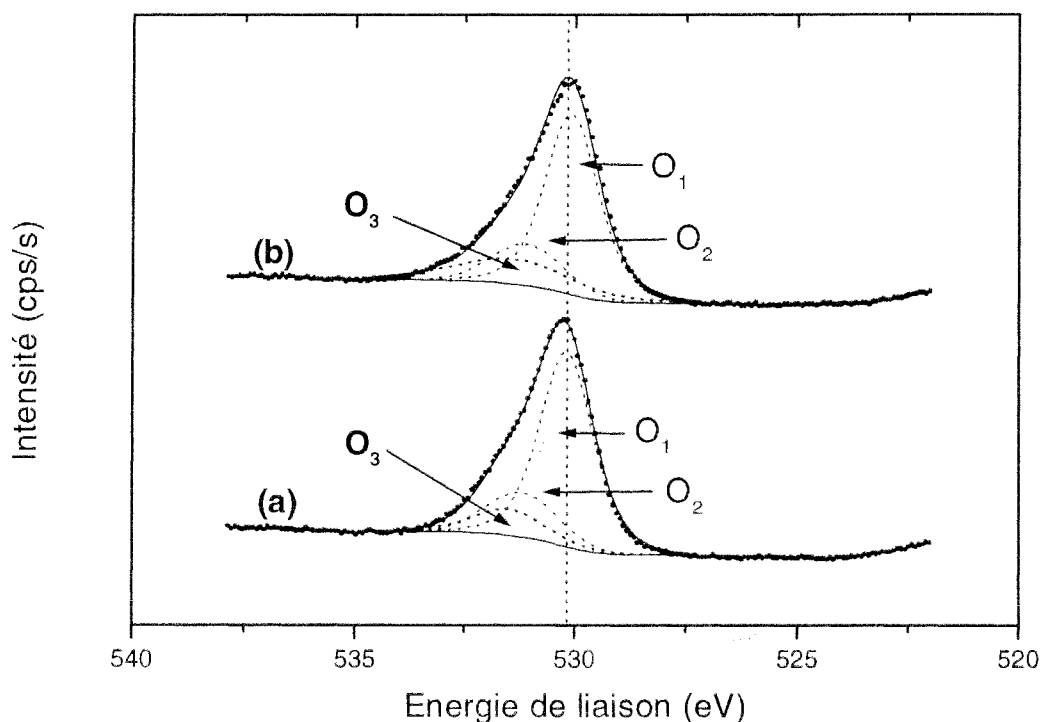


**Figure H-7:** Evolution du spectre O1s obtenu sur un film de magnétite mis à l'air ambiant (a) sous vide résiduel, (b) 5 min. à l'air, (c) 2 heures, (d) 18 heures.

Sur les spectres C1s, on constate que la mise à l'air provoque l'apparition immédiate d'une composante située à 288,5 eV. Par ailleurs la composante principale à  $284,6 \pm 0,1$  eV augmentent progressivement en fonction du temps laissé à l'air.

En ce qui concerne le spectre O1s, mis à part la diminution globale de l'intensité du spectre, il est possible d'observer une évolution dans la forme du spectre. On observe en effet que la base du spectre correspondant à une exposition à l'air de 18 heures (figure H-7-d) est plus importante que celle du spectre obtenu sous vide (figure H-7-a). L'élargissement a lieu vers les hautes énergies de liaison ( $\approx 532$ -533 eV). Nous avons confirmé cette observation en effectuant un ajustement des spectres O1s. Contrairement à la tendance observée sous pression de vapeur d'eau, on constate alors qu'il n'est pas possible d'ajuster convenablement le spectre simplement avec les deux composantes  $O_1$  et  $O_2$ . En particulier, cette remarque est valable pour la surface exposée seulement 5 min. à l'air, ce qui montre que la mise à l'air provoque un changement de forme immédiat du spectre O1s.

Pour ajuster ces spectres nous avons donc ajouté à  $O_1$  et  $O_2$  une troisième composante  $O_3$  de forme identique à  $O_1$  située à une énergie fixe de 531,5 eV (figure H-8).



**Figure H-8:** Ajustement des spectres O1s d'une surface de magnétite. **(a)** après une exposition de 5 min. à l'air, **(b)** 18 heures à l'air. Les spectres sont ajustés à l'aide de trois composantes  $O_1$  (530,2 eV),  $O_2$  (531,3eV) et  $O_3$  (531,5 eV).

La largeur à mi-hauteur de  $O_3$  peut varier pour compenser l'élargissement du spectre aux hautes énergies de liaison. L'aire relative des composantes  $O_1$ ,  $O_2$ ,  $O_3$  et la largeur à mi-hauteur de  $O_3$  sont optimisées. Les résultats sont présentés dans le tableau H-2.

temps de séjour dans l'air (heures)	$O_1$ (530,3 eV)	$O_2$ (531,2 eV)	$O_3$ (531,5 eV)	
	A(%)	A(%)	A (%)	L (eV)
0 (sous vide)	78	22	0	0
0,08 (5 min.)	68,5	19,5	12	1,9
1	68	20	12	1,8
2	68	19	13	2,3
18	63	18	19	3,1

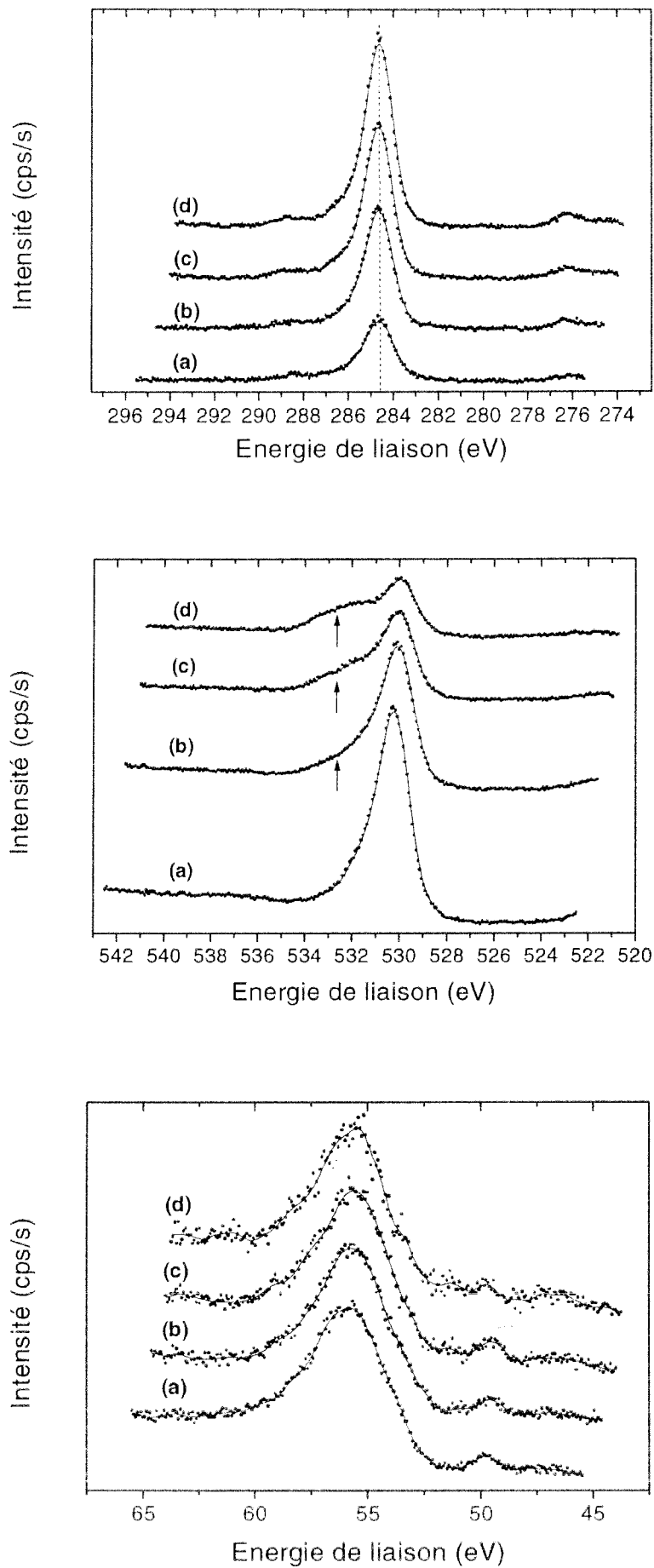
**Tableau H-2:** Valeurs des paramètres optimisés des composantes  $O_1$ ,  $O_2$  et  $O_3$  des spectres O1s d'une surface de magnétite mis à l'air. Les paramètres sont l'aire relative A (%) (par rapport à l'aire totale du spectre O1s) et la largeur à mi-hauteur L de  $O_3$ .

On constate une augmentation lente en fonction du temps de l'intensité de la composante  $O_3$ . La largeur à mi-hauteur augmente sensiblement pour compenser l'élargissement de la base du pic évoqué précédemment.

#### b) interaction avec l'eau

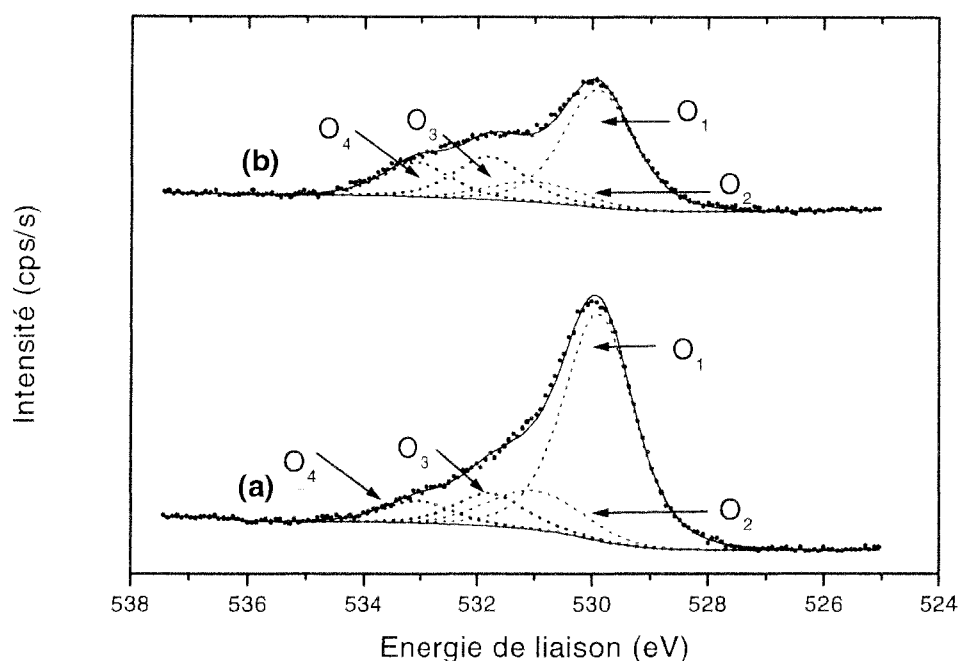
Une surface de  $Fe_3O_4$  /MgO préalablement exposée à 100 Torr de vapeur d'eau (& I-1-b) sous vide est entièrement immergée dans de l'eau distillée pendant des périodes croissantes variant de 30 minutes à 20 heures. L'évolution des pics C1s, O1s et Fe3p est présentée respectivement sur la figure H-9. Les spectres Fe3p ont été normalisés à la même hauteur pour pouvoir comparer leurs formes.

De manière analogue à la remise à l'air, on constate une augmentation de l'intensité du pic C1s à  $284,6 \pm 0,1$  eV en fonction du temps d'exposition. Le spectre O1s s'élargit fortement dans la zone d'énergie comprise entre 531,5 eV et 534 eV. Etant donné l'ampleur de l'élargissement observé, il est raisonnable d'utiliser deux composantes supplémentaires  $O_3$  et  $O_4$  pour ajuster convenablement ces spectres O1s.  $O_3$  et  $O_4$  ont même forme et même largeur à mi-hauteur que  $O_1$  et sont situés respectivement à une énergie fixe de  $531,8 \pm 0,1$  eV et de  $533,2 \pm 0,1$  eV.



**Figure H-9:** Evolution des spectres C1s, O1s, Fe3p obtenus sur une couche mince de magnétite immergée dans l'eau distillée. **(a)** sous vide résiduel, **(b)** 0,5 heure dans l'eau , **(c)** 4,5 heures, **(d)** 18 heures.

Par cette méthode on ajuste les spectres O1s de manière convenable comme le montre la figure H-10.



**Figure H-10:** Ajustement des spectres O1s d'une surface de magnétite. **(a)** après une exposition de 2 heures à l'eau distillée, **(b)** 20 heures. Les spectres sont ajustés à l'aide de quatre composantes O<sub>1</sub> (530,2 eV), O<sub>2</sub> (531,3eV), O<sub>3</sub> (531,8 eV) et O<sub>4</sub> (533,2 eV).

Les paramètres optimisés sont donc uniquement les aires relatives des 4 composantes présentées dans le tableau H-3.

temps de séjour dans l'eau (heures)	O <sub>1</sub> (530,2 eV) A(%)	O <sub>2</sub> (531,3 eV) A(%)	O <sub>3</sub> (531,8 eV) A(%)	O <sub>4</sub> (533,2eV) A(%)
0 (sous vide)	82	18	0	0
0,5	72,5	15,5	7	5
1,5	68,5	14,5	10	7
4,5	64	14	14	9
20	53	11	20	16

**Tableau H-3:** Evolution de l'aire relative A (%) des composantes O<sub>1</sub>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et O<sub>4</sub> pour des temps se séjour croissants dans l'eau.



On constate une augmentation continue de l'aire relative des composantes O<sub>3</sub> et O<sub>4</sub> pour des durées croissantes de séjour dans l'eau distillée.

## II-2 Discussion

### a) positions en énergies des espèces adsorbées

Que ce soit dans l'air ou dans l'eau distillée, on observe une évolution de la forme du spectre O1s. Les espèces susceptibles de transformer le spectre O1s sont les suivantes:

- les carbonates adsorbés HCO<sub>3ad</sub> ou CO<sub>3ad</sub> qui se distinguent clairement sur le pic C1s, car ils ont une énergie de liaison ( $\approx 288,5$  eV) sensiblement plus élevée que le carbone de contamination à 284,6 eV. Pour estimer l'énergie de liaison au niveau du pic O1s, nous avons utilisé celles que l'on obtient expérimentalement sur des carbonates (Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 530,6 eV, BaCO<sub>3</sub>: 531,3 eV, CaCO<sub>3</sub>: 531,2 eV). L'énergie de liaison des carbonates adsorbés se situerait donc aux environs de  $531 \pm 0,4$  eV

- les hydroxyles adsorbés OH<sub>ad</sub> provenant de la dissociation de H<sub>2</sub>O. L'énergie de liaison de ces espèces se situe aux environs de 531,5 eV [15].

- l'eau moléculaire adsorbée H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub>. Pour estimer la valeur de l'énergie de liaison H<sub>2</sub>O<sub>ad</sub>, on peut utiliser celle obtenue pour l'eau moléculaire adsorbée dans des conditions ultravide à 100 K sur divers substrats. Dans ce cas, l'énergie de liaison est sensiblement plus élevée que l'oxygène lié au fer et se situe aux environs de 533-534 eV suivant les auteurs [15].

- il faut également préciser que l'augmentation du carbone de contamination à 284,6 eV ne provoque pas de changement de forme sensible au niveau du pic O1s. (cela a été observé sous vide, voir & II-b-2).

D'après ces résultats, on constate qu'il est à priori très difficile de distinguer les espèces OH<sub>ad</sub>, HCO<sub>3ad</sub> et CO<sub>3ad</sub> du point de vue de leurs énergie de liaison sur le spectre O1s. Par contre l'eau moléculaire se distingue assez bien, car son énergie de liaison est sensiblement plus élevée.

### b) Interaction avec l'air

Lorsque la surface de magnétite est mise à l'air, on constate une évolution immédiate de la forme du spectre O1s. Sur le spectre C1s, on constate l'apparition immédiate d'espèce de type carbonate. Ces espèces ont certainement pour origine le CO<sub>2</sub> présent dans l'air à une concentration de l'ordre de 0,03 % en volume. A partir des valeurs des sections efficaces des transitions C1s et O1s, nous avons vérifié que l'intensité absolue du pic carbonate à 288,5 eV

pouvait effectivement induire un changement de forme du spectre O1s du même ordre de grandeur que celui observé. Il est donc possible de relier ce premier changement de forme à l'adsorption d'espèces carbonates.

Pour des temps de séjour à l'air plus longs entre 2 et 18 heures, on observe une autre évolution de la forme du spectre O1s qui s'élargit lentement vers des énergies de liaison plus élevées (largeur de la composante O<sub>3</sub> dans le tableau H-2). L'intensité du pic C1s à 288,5 eV n'augmente plus pendant ce temps (figure H-6). Nous pouvons attribuer cette lente évolution à un début d'interaction de la surface avec la vapeur d'eau présente dans l'air. L'élargissement observé est compatible avec l'adsorption d'hydroxyle (à 531,5 eV).

Ils semblerait donc que l'interaction des surfaces de magnétite avec H<sub>2</sub>O dans l'air soit plus importante qu'en présence de vapeur d'eau isolée. En effet, lors des expériences réalisées sur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO (& II) en présence de vapeur d'eau, nous n'avons pas observé d'évolution sensible au niveau du spectre O1s. L'ordre de grandeur de la pression de vapeur d'eau dans l'air peut être estimée à 9 mbar à partir du taux d'humidité mesuré. Cette pression est donc inférieure à celle imposée sous vide (130 mbar), ce qui ne permet donc pas d'expliquer la différence observée. Il faut cependant rester prudent dans cette comparaison car les deux surfaces utilisées ont des caractéristiques structurales différentes (polycristal-monocristal) et on peut penser que la concentration en défauts sur le polycristal (joint de grain) est plus importante.

### c) interaction avec l'eau distillée et comparaison des quantités adsorbées

Dans l'eau distillée la forme des spectres O1s se transforme de façon très importante au niveau des hautes énergies de liaison. En particulier l'élargissement du spectre O1s s'étend jusqu'à 534,5 eV, ce qui ne peut être justifié que par la présence d'eau moléculaire sur la surface. La proportion d'eau moléculaire est représentée par la composante O<sub>4</sub> à 533,2 eV. Pour ajuster le spectre dans la zone 531-532,5 eV, il est nécessaire d'utiliser la composante O<sub>3</sub> à 531,8 eV. Cette composante est située à une énergie qui est en bon accord avec la position habituellement obtenue pour des hydroxyles adsorbés.

La proportion de ces espèces adsorbées augmente progressivement en fonction du temps. Nous avons estimé le nombre de monocouches  $\theta$  d'espèces adsorbées à partir des différentes composantes du spectre O1s. Pour cela, on émet l'hypothèse que les espèces s'adsorbent selon un modèle couche par couche. Il est probable que cette hypothèse ne soit pas entièrement vérifiée, car il est généralement admis que les molécules d'eau adsorbées ont tendance à se réunir sous forme d'amas (cluster) par liaisons hydrogène. Néanmoins, d'après

Thiel et coll. [14], cette tendance serait plus marquée sur des surfaces métalliques que sur des surfaces d'oxyde. Ainsi, dans l'hypothèse d'un modèle couche par couche, on peut écrire que:

$$\begin{aligned}
 - \quad I_{ad} &= I_{ad}^{\infty} \cdot (1 - \exp(-\theta d/\lambda)) \\
 &\Rightarrow \theta = \lambda/d \cdot \ln [ 1 + ((I_{ad}/I_v) \cdot (I_v^{\infty}/I_{ad}^{\infty})) ] \\
 - \quad I_v &= I_v^{\infty} \cdot \exp(-\theta d/\lambda)
 \end{aligned}$$

où

-  $I_v$  et  $I_{ad}$  représentent l'intensité des composantes du spectre O1s correspondant respectivement au volume et aux espèces adsorbées. L'intensité  $I_v$  est proportionnelle à l'aire relative des composantes ( $O_1 + O_2$ ) du spectre O1s. L'intensité  $I_{ad}$  est proportionnelle à l'aire relative des composantes ( $O_3 + O_4$ ).

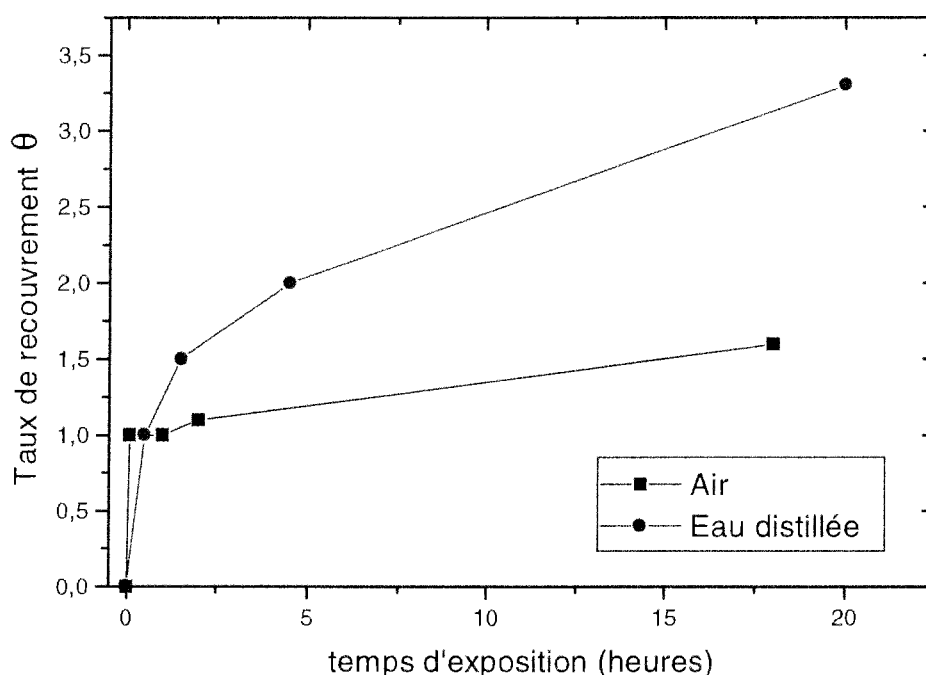
-  $I_{ad}^{\infty}$  et  $I_v^{\infty}$  représentent respectivement l'intensité du spectre O1s d'une couche d'adsorbat d'épaisseur infinie et celle du substrat propre  $Fe_3O_4$ . Les intensités  $I_{ad}^{\infty}$  et  $I_v^{\infty}$  sont proportionnelles respectivement aux nombre d'atomes d'oxygène par  $cm^3$  dans l'adsorbat et dans le substrat. Nous avons donc choisi  $(I_v^{\infty}/I_{ad}^{\infty}) \approx (N_v/N_{ad})$  où  $N_v$  et  $N_{ad}$  représentent respectivement le nombre d'atome d'oxygène par  $cm^3$  dans l'eau (glace) et dans  $Fe_3O_4$ . On trouve que  $(N_v/N_{ad}) \approx 1,7$ . En réalité, la concentration volumique exacte en atomes d'oxygène dans la couche adsorbée est difficile à estimer car elle correspond à un mélange d'espèce hydroxyle et d'eau moléculaire.

-  $d$  est la distance entre deux monocouches d'espèces adsorbées. Cette distance est également difficile à estimer car on ne connaît pas la structure exacte adoptée par les espèces adsorbées. Sur les surfaces d'oxyde, plusieurs modèles d'adsorption ont été proposés [14]. Il est généralement admis que les espèces hydroxyles sont adsorbés sur la première couche atomique en contact direct avec le substrat. Les cations ferriques ou ferreux qui ont leurs couches 3d incomplètes jouent le rôle d'accepteurs d'électrons et peuvent ainsi s'associer aux espèces  $OH_a$  provenant de la dissociation de  $H_2O$ . L'eau moléculaire s'adsorbe en formant des liaisons hydrogène soit directement avec l'oxygène du substrat ( $HOH---O_S$ ), soit avec l'hydrogène des espèces  $OH_a$  ( $H_2O---HO$ ) ou avec d'autres molécules d'eau déjà adsorbées. Dans un cas de figure plus simple qui est celui de l'adsorption de vapeur d'eau à 100 K sur des monocristaux orientés tel que Ru(0001) ou Pt(111), certains auteurs [16,17] ont montré que l'eau adsorbée pouvait prendre une structure proche de celle de la glace. Dans la glace, chaque atome d'oxygène est lié à 4 autres atomes d'oxygène proches voisins par des liaisons hydrogène. La distance entre chaque atome d'oxygène est de 2,76 Å à 273 K [14], ce qui donne un bon ordre de grandeur de la longueur d'une liaison hydrogène. Etant donné que dans les modèles proposés les molécules d'eau s'adsorbent toujours en formant des liaisons hydrogène, la

distance entre 2 monocouches est choisie égale à celle d'une liaison hydrogène dans la glace, soit  $d = 2,76 \text{ \AA}$ .

-  $\lambda$  est le libre parcours moyen inélastique des électrons O1s dont l'énergie cinétique est de l'ordre de 720 eV, soit  $\lambda \approx 13,5 \text{ \AA}$  [18].

Ainsi, nous avons pu tracer (figure H-11) l'évolution du taux de recouvrement  $\theta$  en fonction du temps de séjour à l'air ou dans l'eau.



**Figure H-11:** Evolution du taux de recouvrement  $\theta$  en nombres de monocouches d'eau adsorbées sur une surface de magnétite en fonction du temps d'exposition à l'air ambiant et à l'eau distillée.

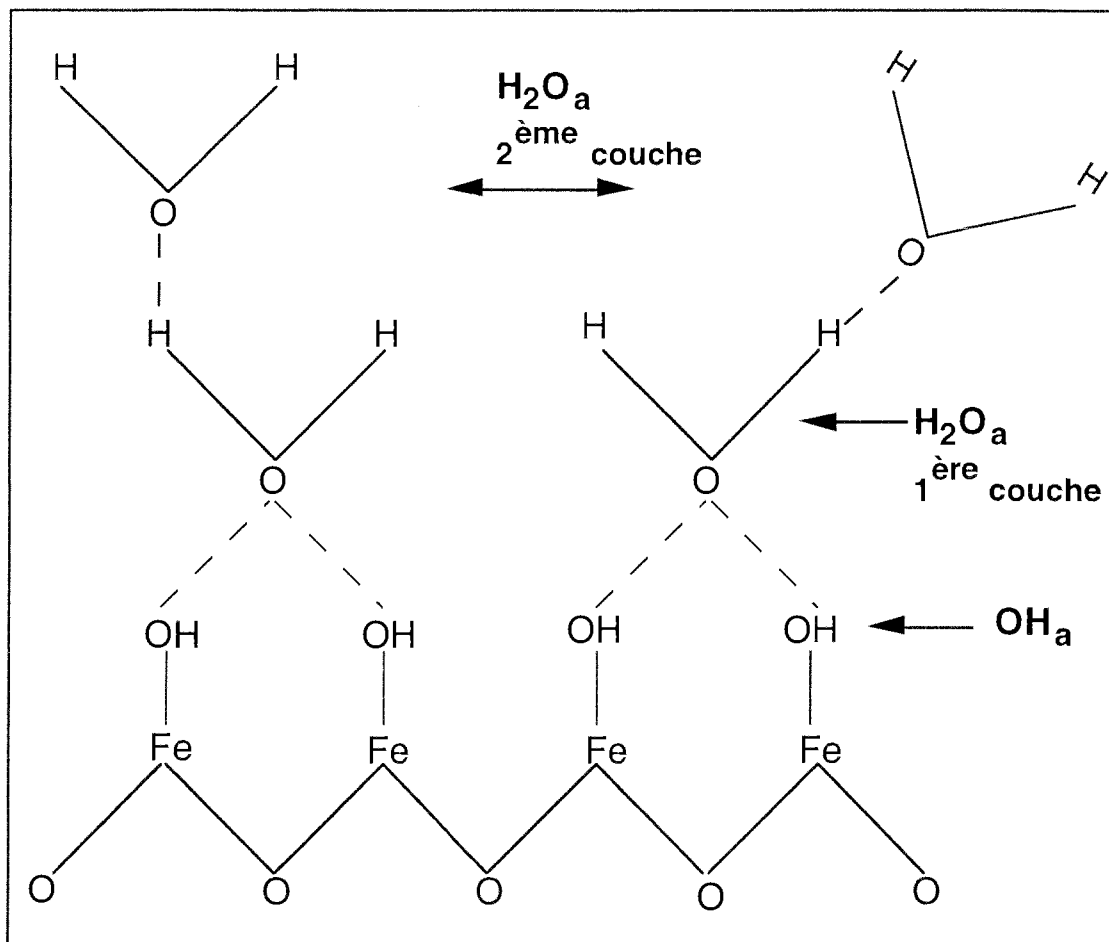
Etant donné le nombre d'hypothèses émises précédemment, les valeurs de  $\theta$  doivent être considérées comme un ordre de grandeur.

On constate que la surface se recouvre plus rapidement dans l'eau que dans l'air. Après 20 heures de séjour dans l'eau, l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche adsorbée est de 3 MC. Que ce soit dans l'air ou dans l'eau, il est impossible d'affirmer que le phénomène d'adsorption est arrivé à saturation. Des expériences de plus longues durées seraient nécessaire pour répondre à cette question.

La valeur  $\theta = 3$  est compatible avec le modèle proposé par McCafferty et coll [9] où la couche d'adsorption serait formée d'une première couche d'hydroxyle adsorbée sur laquelle

viendrait se greffer deux couches d'eau moléculaire par liaison hydrogène (figure H-12). Dans ce modèle, les molécules d'eau de la première couche forment des liaisons hydrogène doubles avec les hydroxyles adsorbées. Les molécules d'eau de la deuxième couche forment une liaison hydrogène simple avec les molécules d'eau de la première couche.

Nos résultats sont également cohérents avec ceux de Bérubé et coll. [12] qui, par des mesures de titration potentiométrique, concluent à l'existence d'une couche hydratée sur une poudre d'hématite placée dans l'eau. L'épaisseur correspondrait à l'équivalent de 4 monocouches d'eau moléculaire adsorbée. Ces auteurs avancent l'hypothèse que cette couche pourrait en fait correspondre à la formation d'une couche de goethite superficielle, mais les résultats plus récents de Hochella et coll. [11] excluent l'existence d'une telle couche de goethite. En ce qui nous concerne, l'absence de changement de forme au niveau du spectre Fe3p tendrait également à montrer que la surface de magnétite est stable lorsqu'elle est immergée dans l'eau. En particulier, si la surface  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  se transformait en un composé de stoechiométrie  $\text{FeOOH}$ , on pourrait s'attendre à une diminution de la largeur à mi-hauteur de la composante Fe3p. En effet, de manière analogue à la transformation  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  **(1)**, la transformation  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeOOH}$  **(2)** correspond également à un changement de degré d'oxydation du type  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Or nous avons vu (chap. G) que la transformation **(1)** se traduisait par une diminution de la largeur à mi-hauteur du spectre Fe3p et un tel changement n'est pas observé dans notre cas. Néanmoins un spectre Fe3p d'une surface de goethite de référence serait nécessaire pour confirmer ces hypothèses.



**Figure H-12:** Modèle d'adsorption de l'eau sur une surface d'hématite selon McCafferty et coll. [9].

## IV Conclusion

L'évolution du spectre O1s pour des surfaces de magnétite placées sous pression de vapeur d'eau, à l'air ambiant et dans l'eau distillée, a été suivie par XPS. On observe des différences importantes entre ces trois types d'exposition.

Sous pression de vapeur d'eau pouvant aller jusqu'à 130 mbar, l'interaction avec la surface est très faible.

A l'air, la surface interagit avec le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau et on observe l'apparition d'espèces carbonates et d'hydroxyles. Après 20 heures d'exposition les quantités adsorbées se situent aux environs de 1 monocouche.

Dans l'eau distillée, les quantités adsorbées sont plus importantes et sont voisines de 3 monocouches d'eau après 20 heures d'exposition. La cinétique d'adsorption est plus rapide que dans l'air.

Que se soit dans l'air ou dans l'eau, les phénomènes d'adsorption d'eau semblent s'étaler sur des durées relativement longues et il n'est pas certain que le processus soit arrivé à saturation après 20 heures d'exposition.

## Bibliographie du chapitre H

- [1] J.P. Jolivet, De la solution à l'oxyde : condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes. (1994), Interéditions CNRS éditions.
- [2] R.L. Kurtz and V.E. Henrich Phys. Rev. B 36 (1987) 3413.
- [3] M. Hendenwerk, M. Salmeron and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 172 (1986) 544.
- [4] G.H. Vurens, V. Maurice, M. Salmeron and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 268 (1992) 170.
- [5] W.H. Hung, J. Schwartz and S.L. Bernasek, Surf. Sci. 294 (1991) 21-32.
- [6] D.J. Dwyer, S.R. Kelemen and A. Kaldor, J. Chem. Phys. 76 (1982) 1832.
- [7] C.H. Rochester and S.A. Topham, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 75 (1979a) 1073-1088.
- [8] T. Morimoto, Y. Yokota and M. Nagao, Journal of Colloid and Interf. Sci. 64,1 (1978) 188-191.
- [9] E. McCafferty and A.C. Zettlemoyer, Discuss. Faraday Soc. 52 (1971) 239.
- [10] N.S. Clarke and P.G. Hall, Langmuir 7 (1991) 678-682.
- [11] J. L. Junta-Rosso and M.F. Hochella Jr, Geochimica and Cosmochimica Acta N°60,2 (1996) 305-314.
- [12] Y.G. Bérubé, G.Y. Onoda, Jr and P.L. De Bruyn, Surf. Sci. 8 (1967) 448-461.
- [13] R.D.B. Fraser, E. Suzuki, "Spectral Anal. : Methods Tech" Chap. 5 (1969) 171-211, Edited by Blackburn, James A. Marcel Dekker Inc.: New York.
- [14] P.A. Thiel and T.E. Madey, Surf. Sci. Reports 7 (1987) 211.
- [15] S.W. Knipe, J.R. Mycroft, A.R. Pratt, H.W. Nesbitt and G.M. Bancroft, Geo. and Cosmochimica Acta 59,6 (1995) 1079-1090.
- [16] D. Doering and T.E. Madey, Surf. Sci. 123 (1982) 305.
- [17] L.E. Firment and G.A. Somorjai, Surf. Sci. 84 (1979) 275.
- [18] M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. Interf. Anal. 1 (1979) 2.





# ANNEXE



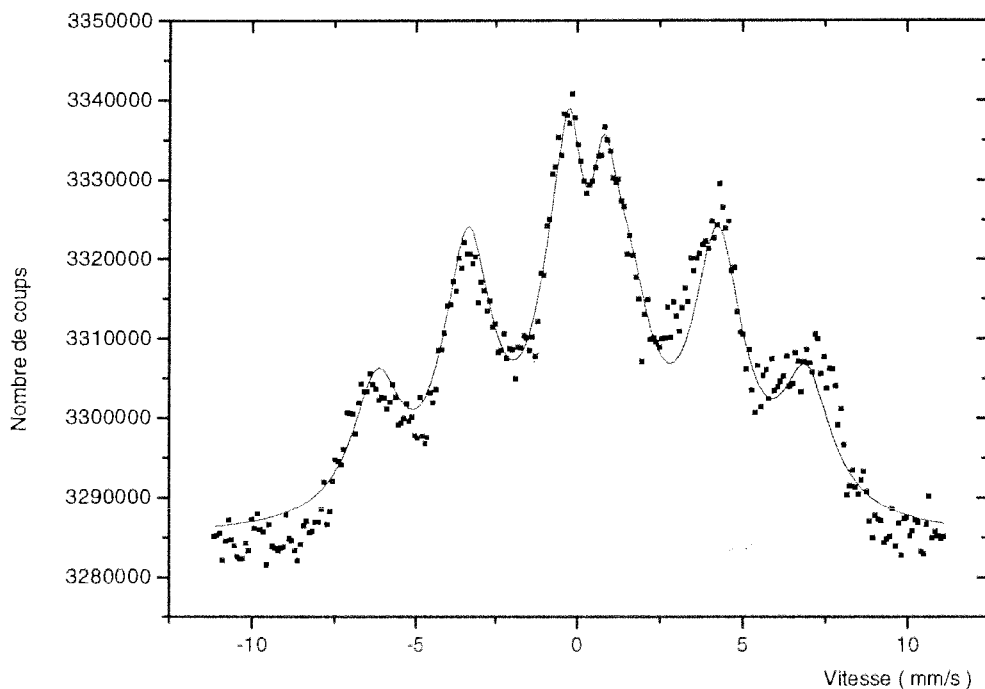
## Annexe

Au cours de ce travail de thèse, nous avons également essayé d'analyser par spectrométrie Mössbauer en réflexion (CEMS) deux dépôts d'oxyde de fer enrichis à 100 % avec l'isotope Fe57 du fer. Le fer 57 est évaporé à partir d'une feuille ultra-mince d'épaisseur 2  $\mu\text{m}$  soudée sur un support en tantale chauffé par effet Joule.

Le premier dépôt effectué sur  $\text{Al}_2\text{O}_3(-1012)$  a une épaisseur d'environ 50 Å. Pour ce dépôt, il ne nous a pas été possible d'obtenir de signal Mössbauer. Deux facteurs pourraient expliquer ce problème expérimental:

- le caractère isolant de l'interface (charge de surface qui ralentirait l'éjection des électrons),
- la taille de l'échantillon relativement faible (10 x 5 mm).

Le deuxième dépôt effectué sur Cu(111) a une épaisseur d'environ 250 Å. Pour ce dépôt il nous a été possible d'obtenir le spectre Mössbauer à 300 K de la figure présentée ci-dessous.



On obtient un sextuplet qui correspond à un champ magnétique très faible de l'ordre de 410 KOe. La largeur des 6 pics est de l'ordre de 1,5 à 2 eV. Celle-ci est très importante par rapport aux largeurs que l'on obtient habituellement sur des échantillons massifs ( $\approx 0,4$  à  $0,6$  mm/s). Il est clair que ce dépôt n'a pas les caractéristiques magnétiques que l'on peut trouver à

300 K dans des composés massifs tels que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $H > 460$  Koe). Il est connu que les propriétés magnétiques des matériaux dépendent fortement de leurs tailles. Il semble donc que l'épaisseur du dépôt soit suffisamment faible pour observer un comportement de type superparamagnétique [1]. Des spectres très analogues ont par exemple été obtenus par Tronc et coll. [2] qui étudient le comportement magnétique de très petites particules de  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $30 \text{ \AA} < D < 100 \text{ \AA}$ ) piégées dans une matrice polymère. A ce stade, il n'est donc pas possible d'identifier la phase obtenue par spectrométrie Mössbauer.

**Références:**

[1] W.F. Brown, Jr, Phys. Rev. 130 (1963) 1677.

[2] P. Prené, E. Tronc, J.P. Jolivet and J.L. Dorman Conference Proceedings ICAME-95 Vol. 50, 485-488.

# **Conclusion - Perspectives du travail de thèse**



# Conclusion-Perspectives du travail de thèse

## I Conclusion

Les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail de thèse nous ont montré qu'il est possible d'élaborer différents types de surfaces d'oxyde de fer. Deux méthodes d'élaboration ont été utilisées.

La première consiste à déposer du fer sur un monocristal par évaporation sous pression partielle d'oxygène. Sur MgO(001), nous avons montré que cette méthode permet d'obtenir des dépôts de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou de wustite FeO. Par contre sur  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3(-1012)$ , les résultats sont plus mitigés, et la formation d'hématite  $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3(-1012)$  souhaitée n'est pas clairement établie.

La seconde consiste à essayer d'oxyder du fer pur dans différentes conditions de température et de pression d'oxygène. Les essais ont été réalisés sur des dépôts de fer pur déposés sur Cu(111) ou MgO(001) et sur une lame de fer polycristalline. Sous basse pression d'oxygène et à 300 K, les résultats présentés pour le système Fe/Cu(111) montrent que l'oxyde formé a une épaisseur maximale de l'ordre de 10 Å. Pour obtenir un oxyde d'épaisseur plus importante, une solution consiste à effectuer l'oxydation à 600 K. Que se soient pour le système Fe/MgO(001) ou pour la feuille de fer polycristalline, on obtient alors un oxyde de composition  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . L'épaisseur de l'oxyde formé dans ces conditions est supérieure à la profondeur d'analyse de l'XPS ( $\approx 50$  Å). Lorsque les dépôts de magnétite ainsi formés sont placés sous pression atmosphérique d'oxygène à une température de l'ordre de 500-600 K, une transformation de phase en surface du type  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$  a lieu. Dans le cas du système  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ , l'analyse par spectroscopie Raman montre qu'il s'agit d'une phase de type maghémite  $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Ce travail montre également que, malgré le caractère isolant de certains substrats utilisés tels que MgO ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les techniques d'analyse employées permettent de caractériser convenablement les dépôts obtenus. Néanmoins sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les effets de charge perturbent rapidement les analyses de type LEED ou Auger.

Du point de vue de l'analyse de la structure des dépôts, la technique RHEED s'avère être la plus adaptée à ce type d'interface. De nombreuses images RHEED en transmission ont été



obtenues. Celles-ci sont caractérisées par un ensemble de taches de diffraction dont la disposition peut aisément être interprétée à l'aide de considérations géométriques faisant appel à la construction du réseau réciproque des phases en présence. On constate alors que les règles des réflexions possibles (et donc des extinctions) correspondant à une approche cinématique de la diffraction permettent de rendre compte des différents motifs observés sur les images RHEED. Ainsi, toutes les images RHEED en transmission obtenues au cours de ce travail ont été interprétées, notamment dans les cas plus complexes tels que des dépôts de fer en orientation de type Kurdjumov-Sachs sur Cu(111) ou des dépôts d'hématite d'orientation (-1 0 1 2) sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Du point de vue de l'analyse de la composition chimique des dépôts, les techniques AES et XPS utilisées in situ nous ont donné un nombre important d'informations. Les spectres XPS Fe2p et Fe3p permettent de distinguer clairement les phases de stoechiométrie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ce fait a été mis en évidence lors de l'oxydation à 500-600 K de surfaces de magnétite sous pression atmosphérique d'oxygène. En AES, on distingue les dépôts de composition  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et FeO obtenus sur MgO(001). Ces deux phases possèdent en effet un spectre basse énergie  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  et un rapport  $R = \text{O510/Fe651}$  très différents. En ce qui concerne le spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$ , c'est à notre connaissance la première fois que ce spectre est associé à des résultats structuraux de type RHEED. Malgré le fait que le sujet soit encore controversé d'après certains travaux assez récents (ref. [11] du chapitre E ), il apparaît donc que la forme du spectre  $\text{FeM}_{2,3}\text{VV}$  varie en fonction de la composition de l'oxyde.

Dans le cas du système  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$ , la spectroscopie Raman s'avère être une technique d'analyse très sensible, malgré la faible épaisseur de certains échantillons ( $\approx 50 \text{ \AA}$ ). Ainsi, la transformation de phase de surface du type  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$  est identifiée à la fois en XPS et en spectroscopie Raman.

Enfin dans une dernière étape, nous avons montré que les surfaces de magnétite ainsi obtenues peuvent être utilisées pour étudier leurs interactions avec  $\text{H}_2\text{O}$ . Une première approche par l'XPS dans des milieux aussi variés que la vapeur d'eau, l'air et l'eau distillée, a été réalisée. A partir des changements observés sur le spectre O1s, on s'aperçoit que l'interaction est particulièrement importante lorsque les échantillons sont placés dans l'eau distillée. L'évolution observée est attribuée à l'adsorption d'environ 3 monocouches d'espèces hydroxyles et d'eau moléculaire.

## II Perspectives

En ce qui concerne l'élaboration des couches minces sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , d'autres types d'expériences devraient être envisagés afin d'élaborer des surfaces d'hématite. D'après nous, deux voies sont possibles. La première, relativement simple à mettre en oeuvre, consisterait à effectuer des recuits ( $500 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$ ) sous pression atmosphérique d'oxygène de dépôts de fer pur ou d'oxyde de fer préalablement obtenus sous vide. La seconde consisterait à essayer de modifier les conditions expérimentales directement lors de l'évaporation sous vide. Dans ce cas on peut penser à un changement de température du substrat ou du gaz oxydant ( $\text{NO}_2$  à la place de  $\text{O}_2$ ).

De plus, si on examine les résultats de spectrométrie Mössbauer obtenus, il serait intéressant d'utiliser une autre technique d'évaporation (cellule de Knudsen, bombardement électronique...) permettant de réaliser des dépôts d'oxyde de fer d'épaisseur supérieure ( $> 1000 \text{ \AA}$ ). On pourrait alors envisager de coupler les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer avec des mesures de susceptibilité magnétique (SQUID).

L'interaction des surfaces obtenues avec différents types de molécules, que ce soit en phase gazeuse ou liquide pourraient maintenant être étudiée. Un premier exemple d'étude avec  $\text{H}_2\text{O}$  a été effectué dans ce travail. Dans le cas du système  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MgO}(001)$  immergé dans l'eau distillée, il semblerait que la couche d'adsorption d'espèces hydroxyle et d'eau moléculaire se forme sur une échelle de temps assez longue. On pourrait par exemple envisager d'étudier les éventuels changements de topographie de surface correspondant à cette couche d'adsorption par AFM (in situ en milieu liquide). Aussi pour obtenir plus d'information sur l'interaction de  $\text{H}_2\text{O}$  avec les surfaces d'oxyde de fer, il serait nécessaire d'utiliser des techniques d'analyse de vibration (EELS, infrarouge, Raman), particulièrement adaptées à l'étude de cette molécule.

**Tableau récapitulatif**

Composé	Structure	Spectroscopie Auger				Spectroscopie XPS					
	( <sup>T</sup> ) en site tétra ( <sup>O</sup> ) en site octa.	E = énergie cinétique du pic en mode dérivé				E = énergie de liaison du maximum d'intensité L = Largeur à mi-hauteur du pic sat. = pic satellite					
		R = O510/Fe651		Fe M <sub>2,3</sub> VV		O1s		Fe2p <sup>3/2</sup>		Fe3p	
		Thèse	Biblio.	Thèse	Biblio	Thèse	Biblio [Kuivila]	Thèse	Biblio [Kuivila]	Thèse	Biblio [Kuivila]
<b>Fe Métal</b>	αFe: cc a = 2,86 Å γFe: cfc a = 3,69 Å	0	-	E = 43 eV (/ MgO)	E = 46 eV [den Daas]	-	-	E = 707 ± 0,3 eV L ≈ 1,7 eV	E = 707 ± 0,3 eV	E = 53,1 ± 0,2 eV L ≈ 2,7 eV	E = 53,0 ± 0,1 eV
<b>Fe<sub>(1-x)O</sub> Wüstite</b>	type NaCl cfc 4,28 Å < a < 4,31 Å (Fe <sup>2+</sup> ) <sup>O</sup>	1,5 ± 0,1	-	E = 42 eV (/ MgO)	E = 46,5 eV [Seo]	E = 530 ± 0,3 eV	E = 530 ± 0,3 eV	E = 710,3 ± 0,3 eV L ≈ 4,5 eV sat. 716 eV	E = 709,5 ± 0,2 eV sat. 715 eV	-	E = 53,7 eV ou E = 54,9 eV
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnétite</b>	spinelle inverse cfc a = 8,39 Å (Fe <sup>3+</sup> ) <sup>T</sup> (Fe <sup>2+</sup> +Fe <sup>3+</sup> ) <sup>O</sup> O <sub>4</sub>	3,4 ± 0,2	3,7 [Langell]	E <sub>1</sub> = 37 eV E <sub>2</sub> = 46 eV (/MgO)	E <sub>1</sub> = 46,5 eV E <sub>2</sub> = 51 eV [Seo]	E = 530 ± 0,3 eV	E = 530 ± 0,3 eV	E = 710,9 ± 0,3 eV L ≈ 4,5 eV épaulement à 709 eV	E = 710,8 ± 0,4 eV	E = 55,5 ± 0,2 eV L ≈ 4,2 eV épaulement à 53,5 eV	E = 56,0 ± 0,2 eV
<b>γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Maghémite</b>	spinelle cfc a = 8,35 Å (Fe <sup>3+</sup> ) <sup>T</sup> ( <sub>5/3</sub> Fe <sup>3+</sup> + <sub>1/3</sub> L) <sup>O</sup> O <sub>4</sub> L: lacune de fer	-	-	-	E <sub>1</sub> = 43 eV E <sub>2</sub> = 51 eV [den Daas]	E = 530 ± 0,3 eV	-	E = 710,9 ± 0,3 eV L ≈ 3,5 eV sat. 719 eV	-	E = 55,5 ± 0,2 eV L ≈ 2,7 eV	-
<b>αFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hématite</b>	maille rhomboédrique a <sub>r</sub> = 5,43 Å, α = 55,3 ° maille triple hexagonale a = 5,43 Å, c = 13,75 Å (Fe <sup>3+</sup> ) <sup>O</sup>	-	4,1 [Langell]	-	-	-	E = 530 ± 0,3 eV	-	E = 711,0 ± 0,2 eV sat. 719 ± 1 eV	-	E = 55,5 ± 0,2 eV

Références: [Langell] : J. Vac. Sci. Technol. 21(3) (1982) 858-865; [Seo] : Surf. Sci. 50 (1975) 541; [den Daas] Surf. Sci. 290 (1993); [Kuivila] : Appl. Surf. Sci 32 (1988) 99.



Nom: **RUBY**

Prénom: **Christian**

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I**

en **SCIENCES DES MATERIAUX**

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 27 NOV 1997 n° 134

Le Président de l'Université



3C-F9

## RESUME

Dans ce travail, nous avons montré qu'il est possible d'élaborer plusieurs types de surface modèle d'oxyde de fer. La caractérisation in situ des films minces est réalisée à l'aide des techniques RHEED, LEED, AES et XPS. La spectroscopie Raman a également permis d'analyser plusieurs échantillons remis à l'air. Les substrats utilisés sont Cu(111), MgO(001), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012) et une lame de fer pur polycristalline.

A 300 K, l'oxydation sous basse pression d'oxygène du fer déposé sur Cu(111) conduit à un oxyde de fer d'épaisseur maximale de l'ordre de 10 Å. Sur MgO(001), des surfaces de wüstite Fe<sub>(1-x)</sub>O(001) et de magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(001) ont été élaborées en évaporant du fer sous pression partielle d'oxygène. Les surfaces de wüstite sont néanmoins très instables et se transforment entièrement en magnétite suite à une exposition de 1000 L d'oxygène.

Sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012), une image de diffraction RHEED correspond à l'épitaxie souhaitée de α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(-1012). Les résultats ne sont cependant pas reproductibles et par XPS, on identifie une phase de type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

L'étude de l'oxydation d'une lame de fer polycristalline nous a montré que pour obtenir une surface de composition Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il est nécessaire d'effectuer l'oxydation à 600 K sous pression atmosphérique d'oxygène. Ce traitement peut être appliqué à l'interface Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO et on observe une transformation de phase de surface de type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Enfin, l'interaction avec H<sub>2</sub>O des surfaces de magnétite obtenues a été étudiée par XPS. L'interaction avec la vapeur d'eau est faible et on observe peu d'évolution sur le spectre O1s. Lorsque les surfaces sont immergées dans l'eau distillée, la forme du spectre O1s évolue sensiblement. On attribue cette évolution à l'adsorption d'environ 3 MC d'espèces hydroxyles et d'eau moléculaire.

**MOTS CLES:** Epitaxie / Couches minces / RHEED / Oxyde de fer / Surface / XPS / AES / Adsorption / H<sub>2</sub>O.