

Structure électronique et propriétés structurales de dépôts de terres rares sur métaux de transition

François Bertran

▶ **To cite this version:**

François Bertran. Structure électronique et propriétés structurales de dépôts de terres rares sur métaux de transition. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1992. Français. NNT : 1992NAN10003 . tel-01747715

HAL Id: tel-01747715
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747715

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE de NANCY I

UFR STMP

Thèse présentée par François BERTRAN

pour obtenir le grade de:

Docteur de l'Université de Nancy I en Science des Matériaux

Structure électronique et propriétés structurales de dépôts de terres rares sur métaux de transition



Soutenue publiquement devant la commission d'examen

le vendredi 7 février 1992

Jury: W. Felsch (Président)

B. Carrière (Rapporteur)

M. Piecuch (Rapporteur)

G. Krill

G. Marchal

Remerciements

La quasi totalité des résultats présentés dans ce mémoire a été obtenue au service de photoémission du laboratoire de Physique du Solide de Nancy dont je tiens à remercier le directeur A. George, ainsi que son prédécesseur M. Gerl qui m'y a accueilli, pour avoir mis à ma disposition le coûteux appareillage nécessaire.

Ce travail de thèse m'a été proposé et a été dirigé par G. Krill à qui je tiens à exprimer toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et pour son aide permanente. Ses conseils et ses encouragements m'ont été d'un grand secours au long de ces deux années, et il a su me communiquer sa passion pour la recherche.

G. Marchal m'a également beaucoup apporté grâce à sa grande connaissance des techniques de l'ultra-vide. Ses conseils m'ont très souvent permis de comprendre les problèmes rencontrés et d'y remédier.

Je remercie également W. Felsch d'avoir bien voulu présider le jury, ainsi que B. Carrière et M. Piecuch qui ont accepté d'être les rapporteurs de ce travail.

Je remercie tout particulièrement T. Gourieux qui a participé à toute l'étude présentée ici et qui a, en particulier, effectué le dépouillement informatique des résultats. Ce fut toujours un grand plaisir de travailler avec lui.

Ce travail doit également beaucoup à F. Curin dont l'aide a été précieuse lors du traitement des spectres.

Je remercie P. Schmitt, responsable technique du service de photoémission, dont le travail est souvent ingrat mais qui a toujours fait l'impossible pour que le dispositif expérimental soit opérationnel et pour l'améliorer.

Je remercie les techniciens du laboratoire, J. Latriche et F. Mouginet, qui ont toujours accepté de me dépanner, parfois en dernière minute, ainsi que les techniciens de l'atelier de Physique, J.M. Stein, F. Grandjean et M. Greco, qui ont fabriqué de nombreuses pièces mécaniques d'une grande qualité. Merci également à N. Nussmann qui m'a très souvent aidé à résoudre divers problèmes administratifs.

Les premières expériences RHEED ont été réalisées au laboratoire M. Letort de Villers-lès-Nancy, en collaboration avec J.J. Ehrhardt et M. Alnot que je remercie pour leur accueil et leur aide précieuse.

Je remercie également pour sa collaboration M.F. Ravet, du laboratoire mixte CNRS-St Gobain de Pont-à-Mousson, qui a effectué les expériences de diffraction de rayons X sur le composé épitaxié.

Merci à J.P. Kappler et G. Schmerber de l'IPCMS de Strasbourg qui ont fabriqué les composés polycristallins $EuPd_x$ que nous avons étudiés.

Je remercie enfin tout mes collègues du laboratoire de Physique du Solide de Nancy pour les encouragements et les conseils qu'ils ont pu me donner et pour l'excellente ambiance qui règne au sein de ce laboratoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I: INTRODUCTION

I - Epitaxie métal - métal 3

A - Définition - Généralités 3

B - Modes de croissance 4

C - Relations d'épitaxie 5

D - Films épitaxiés contraints 8

E - Phases métastables obtenues par épitaxie 13

F - Alliages de surface épitaxiés 18

II - Les systèmes à base de terres rares 22

A - Généralités 22

B - Le phénomène de changement de valence 22

C - Deux exemples: les systèmes à base d'ytterbium et de samarium 23

D - Une terre rare particulière: le cérium 34

Références du chapitre I 38

CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Description de l'appareillage 43

A - Introduction 43

B - Système de pompage et ultra-vide 43

C - La chambre de préparation 47

D - L'enceinte MBE 47

1° - Le canon à ions 49

2° - Les sources d'évaporation 49

3° - Les microbalances à quartz 51

4° - Le spectromètre Auger 51

5° - Le RHEED 52

E - La chambre d'analyse 53

1° - La lampe UV 53

2° - Le tube à rayons X 53

3° - L'analyseur hémisphérique 54

II - Processus physiques intervenant dans les techniques d'analyse 55

A - Le libre parcours moyen des électrons dans la matière 55

B - La spectroscopie Auger 56

1° - L'effet Auger 56

2° - Informations obtenues en spectroscopie Auger 58

C - La photoémission 60

1° - Principe 60

2° - Photoémission sur les niveaux de cœur 61

a - Approche à un électron 61

i - Règles de sélection 61

ii - Effets multiplets 63

b - Effets à N corps 67

i - Asymétrie des raies internes de photoémission 67

ii - Effets d'états finals 68

3° - Photoémission des bandes de valence 69

D - La diffraction d'électrons rapides (RHEED) 73

1° - Théorie succinte de la diffraction 73

2° - Informations obtenues 75

Références du chapitre II 79

CHAPITRE III: ETUDE DU SYSTEME Eu/Pd(111)

I - Introduction 81

II - Le système Eu/Pd 82

III - Résultats expérimentaux 90

A - Procédure expérimentale 90

B - Etude du palladium (111), de l'europium métal et des composés définis EuPd, $EuPd_2$, $EuPd_3$ et $EuPd_5$ 92

1° - Préparation 92

2° - Structure cristallographique 92

3° - Photoémission UV (He I et He II) des bandes de valence 92

4° - Etude des bandes de valence en photoémission X 96

5° - Etude des niveaux de cœur Pd 3d 97

6° - Etude des niveaux de cœur Eu 3d 101

7° - Mesures d'intensités 103

C - Etudes des interfaces Eu/Pd(111) 105

1° - Epaisseurs inférieures à 2 ML - Température ambiante 106

2° - Epaisseurs supérieures à 2 ML - Température ambiante 112

D - Formation du composé $EuPd_3$ en épitaxie sur Pd(111) 121

1° - Caractérisation structurale 121

2° - Etude en photoémission de la phase épitaxiée 127

C- Formation du sandwich épitaxié Pd(111)/$EuPd_3$/Pd(111) 131

Références du chapitre III 133

CONCLUSION 135

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des systèmes épitaxiés a débuté il y a quelques dizaines d'années avec la réalisation de structures artificielles de semi-conducteurs. Plus récemment, les techniques développées pour ces systèmes ont été appliquées aux métaux en vue d'obtenir des objets aux propriétés, notamment magnétiques, remarquables. Jusqu'à présent, les systèmes terres rares-métaux de transition ont été principalement étudiés sous forme de multicouches amorphes ou polycristallines, présentant des interfaces non abruptes entre les couches en raison de la forte interdiffusion de ces éléments entre eux. Une idée, jusqu'à présent peu exploitée, est de mettre à profit cette forte tendance à l'interdiffusion pour tenter de réaliser l'épitaxie en phase solide d'un composé intermétallique qui alternerait avec un élément pur pour former des superréseaux d'un nouveau type.

Ce mémoire de thèse comporte trois parties bien distinctes. Le premier chapitre est une introduction au phénomène de l'épitaxie métal-métal. Après avoir rappelé brièvement quelques définitions et généralités concernant la croissance cristalline et les relations d'épitaxie, nous présentons des exemples extraits de la littérature récente illustrant les différentes propriétés particulières que peuvent présenter les systèmes épitaxiés. Ainsi, nous montrons que dans le cas de métaux comme le palladium et le vanadium, des calculs théoriques prévoient l'apparition d'un moment magnétique pour des contractions de quelques pour-cent des distances interatomiques. La croissance épitaxiée sur un substrat présentant un paramètre adapté pourrait donc permettre d'observer un moment magnétique sur des atomes de palladium et de vanadium, mais nous montrons que des divergences subsistent concernant les études expérimentales. D'autres systèmes, naturellement magnétiques, présentent des modifications de leurs caractéristiques lorsqu'ils sont épitaxiés (valeur du moment magnétique, température de Curie...). Nous présentons également quelques systèmes pour lesquels la croissance en épitaxie a permis de stabiliser de nouvelles structures cristallographiques dans des phases métastables. Enfin, nous présentons les quelques exemples de formation d'alliages de surface qui ont été observés à ce jour. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux interfaces terre rare/métal de transition, et nous décrivons en détail les deux seuls systèmes qui ont fait l'objet d'études très complètes.

Le second chapitre est consacré aux techniques expérimentales, la première partie présentant le dispositif expérimental original que nous avons utilisé. Dans la seconde partie de ce chapitre, les processus physiques intervenant dans nos techniques d'analyse sont discutés, et quelques exemples illustrant les possibilités de ces techniques sont présentés.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude expérimentale du système Eu/Pd(111) et des composés définis EuPd, $EuPd_2$, $EuPd_3$ et $EuPd_5$. Nous montrons, après une présentation de ce système, que lors de la croissance d'europium sur palladium (111), il est nécessaire de distinguer trois régimes en fonction de la quantité d'europium déposé et de la température. Les résultats de diffraction d'électrons rapides et les mesures des intensités Auger indiquent que la première étape consiste en une croissance épitaxiée dans une structure p(2x2) de deux monocouches d'europium. Pour des épaisseurs d'europium plus importantes, un régime de diffusion réactive, mis en évidence par diverses modifications de la structure électronique du palladium et de l'europium, intervient. Il est alors possible, par comparaison fine des spectres de photoémission obtenus sur les composés définis et sur les interfaces formées, de vérifier que la composition de l'alliage est fonction de la quantité d'europium initialement déposé. Nous montrons enfin qu'un recuit de l'interface à 550°C ou un dépôt sur le substrat maintenu à 550°C conduit, quelle que soit la quantité d'europium déposé, à la formation d'un composé épitaxié sur Pd(111) très proche de $EuPd_3$. Ce composé présentant, dans le plan, un paramètre double de celui du palladium, il est possible d'obtenir la croissance épitaxiée sur le composé de palladium (111), ce qui constitue la première étape de la fabrication d'un superréseau alternant un métal de transition et un composé terre rare-métal de transition.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

I - Epitaxie métal - métal

A - Définition - Généralités

L'épitaxie est définie comme la croissance ordonnée d'un cristal (le dépôt) sur un autre cristal (le substrat), les deux cristaux présentant des relations cristallographiques bien définies qui peuvent concerner les distances interatomiques et/ou les directions cristallographiques. Si le dépôt adopte, dans le plan parallèle à la surface, les paramètres de réseau du substrat, l'épitaxie est dite pseudomorphe ou cohérente. Il peut également arriver que les réseaux du substrat et du dépôt ne présentent pas de relations de coïncidence et il s'agit alors d'une épitaxie incommensurable. Enfin, un empilement de couches alternées de deux matériaux différents en épitaxie constitue un superréseau.

La réalisation de structures épitaxiées a débuté il y a une vingtaine d'années pour les semi-conducteurs avec la croissance de silicium et de composés III-V [1]. La technique d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy) a été considérablement développée dans le domaine de la micro-électronique pour l'élaboration d'hétérostructures, et ce en vue d'applications très intéressantes dans le domaine de la microélectronique ou de la nanoélectronique et de l'informatique (composants à l'échelle atomique, puits quantiques, superréseaux pour l'optoélectronique...).

Depuis quelques années, l'expérience acquise sur ces systèmes commence à être appliquée aux systèmes métalliques. Les interfaces métal-métal sont étudiées en tant qu'éléments de base des superréseaux métalliques. Ceux-ci ont des applications potentielles dans le domaine de l'enregistrement magnétique où l'anisotropie perpendiculaire, due à des effets d'interface, permet une augmentation des capacités de stockage par enregistrement perpendiculaire. Par ailleurs, le phénomène de magnétorésistance géante lié au couplage antiferromagnétique entre deux couches magnétiques à travers une couche non magnétique, permet d'envisager la réalisation de têtes de lecture plus petites et plus performantes. Toutes les propriétés de ces superréseaux magnétiques résultent des effets d'interface et du couplage entre couches.

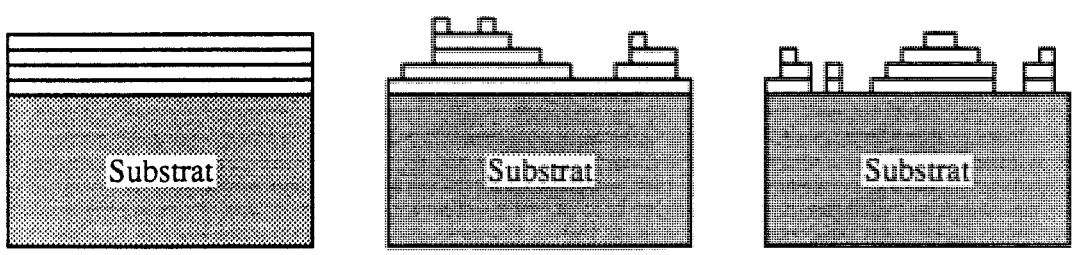
Les interfaces métal-métal sont également intéressantes pour leurs propriétés intrinsèques: état magnétique des dépôts ultra-minces de métal sur métal, anisotropie magnétique perpendiculaire au plan, apparition de nouvelles propriétés dues à la bidimensionnalité du système, nouvelles phases métastables contraintes par le substrat... Pour les systèmes métalliques, les restrictions concernant les

désaccords de réseau et de structures cristallographiques sont moins sévères que pour les semi-conducteurs [2]. Ainsi, il est possible d'obtenir, en épitaxie, un film ultra-mince d'un matériau présentant des distances interatomiques ou une structure différentes du matériau massif dans les mêmes conditions de température et de pression.

B - Modes de croissance

Lors du dépôt d'un matériau A sur un matériau B, deux cas peuvent se présenter. Si les matériaux ont tendance à interdiffuser, on assistera à la formation d'un alliage ou d'un composé A-B dont la composition et la structure peuvent dépendre de la nature des matériaux, de la température, de la structure du substrat B (amorphe, surface rugueuse, plan plus ou moins dense)... Il ne s'agit pas, dans ce cas, à proprement parler d'un phénomène de croissance sauf si la diffusion est bloquée à un moment donné et laisse place à la croissance de A sur la phase diffusée. L'autre situation que nous allons discuter concerne les systèmes sans diffusion, présentant une interface abrupte. Dans ce cas, les trois modes de croissance possibles sont:

- une croissance couche par couche purement bidimensionnelle dite Frank van der Merwe
- une croissance en îlots tridimensionnels dite Volmer-Weber
- une situation mixte, où des îlots 3D se développent au dessus d'une ou plusieurs monocouches, dite Stranski-Krastanov



Frank van der Merwe Stranski-Krastanov Volmer-Weber

Figure I-1: Représentation schématique des trois modes de croissance

Un modèle simple, mais macroscopique, permet de prévoir le mode de croissance, à partir de l'énergie interfaciale γ_{AB} et des tensions de surface de A et B, γ_A et γ_B:

$\gamma_B = \gamma_{AB} + \gamma_A \cos\varphi$ où φ est l'angle de mouillage entre le dépôt et le substrat [3]

- si $\gamma_B < \gamma_A + \gamma_{AB}$ alors $\varphi > 0$ et la croissance est tridimensionnelle (VW)

- si $\gamma_B \geq \gamma_A + \gamma_{AB}$ alors $\varphi = 0$ et la croissance est bidimensionnelle (FVDM)

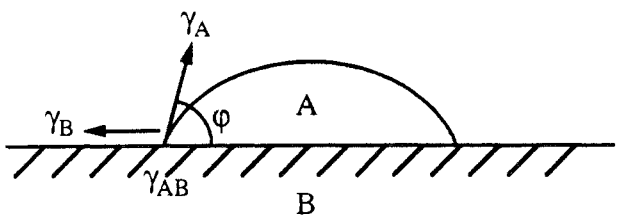


Figure I-2: Mouillage du substrat B par le dépôt A

Le mode de croissance Stranski-Krastanov peut également être expliqué dans ce modèle. Le début de la croissance est bidimensionnel et, après la formation de quelques monocouches, la tension de surface γ_A du dépôt devient trop importante, notamment pour des raisons de contraintes élastiques, et la croissance en îlots débute lorsque $\gamma_A > \gamma_B - \gamma_{AB}$

On peut également noter que, pour pouvoir faire croître un superréseau A-B, il est nécessaire que les croissances de A sur B et de B sur A soient toutes deux bidimensionnelles. Au vu des relations précédentes, cela nécessite une énergie interfaciale faible et des tensions de surface de A et de B du même ordre de grandeur.

C - Relations d'épitaxie

Les études générales qui ont été faites concernent principalement l'épitaxie des faces denses de métaux de transition cubiques centrés (bcc), cubiques à faces centrées (fcc) et hexagonaux compacts (hcp).

Le cas le plus simple concerne les systèmes fcc-fcc avec des distances interatomiques comparables. La croissance se fait alors en épitaxie parallèle: $(111)_d // (111)_s$ et $[1\bar{1}0]_d // [1\bar{1}0]_s$. Si les distances interatomiques du dépôt sont supérieures de plus de 15% à celles du substrat, les possibilités d'épitaxie sont alors plus variées. Par exemple, pour le plomb sur l'argent, les relations sont:

$(111)_d//(001)_s$, $[1\bar{1}0]_d//[100]_s$ ou $[010]_s$ [4]. Inversement, si les distances interatomiques du dépôt sont inférieures à celles du substrat, comme par exemple le cas nickel sur argent à température ambiante, on obtient une épitaxie avec: $(110)_d//(001)_s$ et $[1\bar{1}\bar{1}]_d//[100]_s$ ou $[010]_s$ [4].

Une autre situation très étudiée est celle que l'on rencontre dans les systèmes fcc-bcc. Pour la croissance d'un matériau fcc sur un substrat bcc (110), comme pour un matériau bcc sur fcc(111), on observe dans la quasi-totalité des cas, si le rapport des distances interatomiques $\rho = \frac{d_{bcc}}{d_{fcc}}$ est compris entre 0.82 et 1.15, un arrangement $(111)_{fcc}//(110)_{bcc}$. Il existe alors deux possibilités d'orientation mutuelle de ces plans (Fig. I-3) où la rangée $[1\bar{1}0]$, la plus dense du plan (111)fcc, est alignée avec l'une des rangées denses du plan (110)bcc:

- orientation Kurdjumov-Sachs (KS): $[1\bar{1}0]_{fcc}//[\bar{1}11]_{bcc}$ ou $[1\bar{1}1]_{bcc}$
- orientation Nishiyama-Wassermann (NW): $[1\bar{1}0]_{fcc}//[001]_{bcc}$

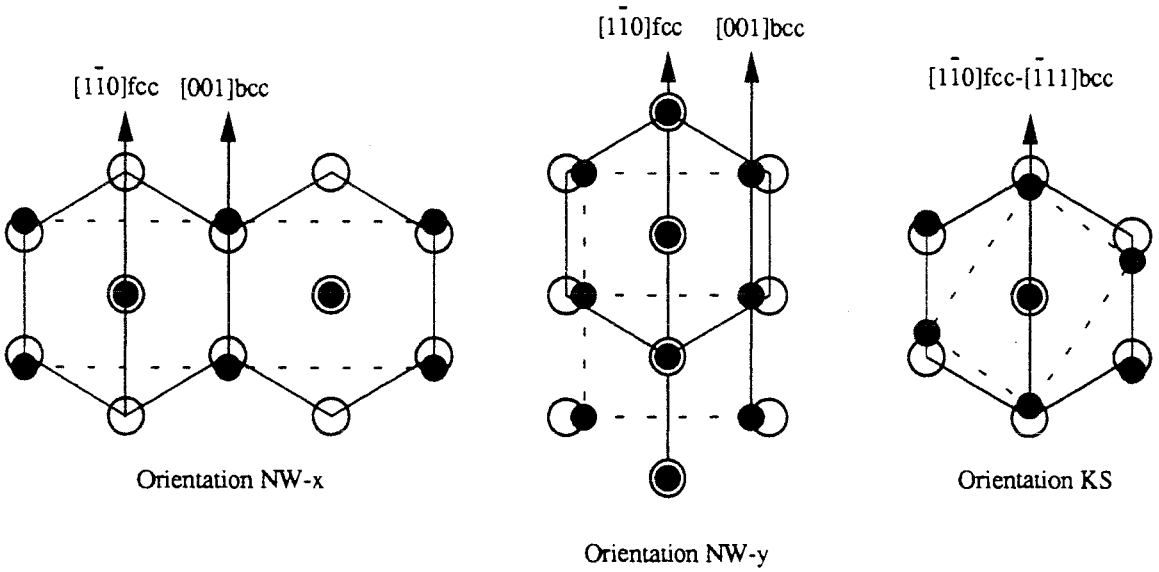


Figure I-3: Orientations mutuelles de réseaux fcc et bcc en épitaxie

Bruce et Jaeger [5] ont pu prédire, à partir de considérations géométriques, et suivant la valeur du rapport ρ des distances interatomiques, les orientations pour toutes les paires métalliques fcc-bcc (Fig. I-4).

Les systèmes répondant à ces conditions peuvent donc, du point de vue géométrique, croître en épitaxie l'un sur l'autre. Cependant, les deux orientations n'autorisent une coïncidence parfaite des réseaux que pour des valeurs bien précises

de ρ qui sont déterminées par la géométrie du système [2]. Ainsi, l'orientation KS implique que l'on ait: $\frac{\sqrt{3}}{2} d_{fcc} = \frac{\sqrt{8}}{3} d_{bcc}$ soit $\rho = 0.9185$.

L'orientation NW, correspondant à l'alignement de deux directions denses de la face (110)bcc, est rigoureuse pour deux valeurs de ρ:

- l'orientation NW-x pour $\frac{\sqrt{3}}{2} d_{fcc} = \sqrt{\frac{2}{3}} d_{bcc}$ soit $\rho = 1.0607$
- l'orientation NW-y pour $d_{fcc} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{bcc}$ soit $\rho = 0.8660$

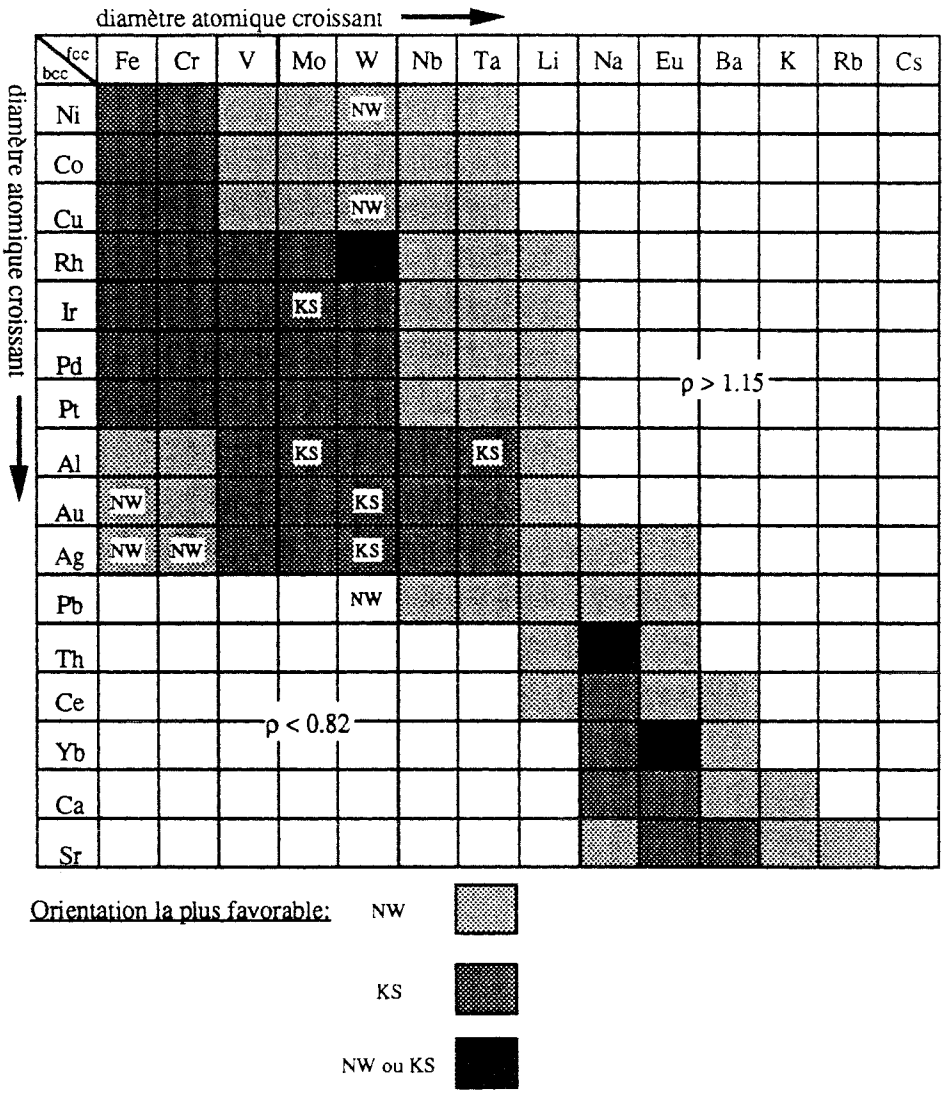


Figure I-4: Prédictions d'orientation pour les épitaxies bcc/fcc (d'après [5])

Bien sûr, ces valeurs exactes ne correspondent pas à des couples de métaux dans leur état stable. Ainsi, pour pouvoir croître suivant l'une ou l'autre de ces orientations, un dépôt doit accommoder, par des déformations, son réseau à celui du substrat afin de se rapprocher d'une de ces valeurs de ρ. L'orientation choisie va donc être celle qui minimise l'énergie élastique, cependant l'épitaxie

$(111)_{fcc}//(110)_{bcc}$ ne devrait être possible que dans le cas où le rapport ρ des deux éléments n'est pas trop éloigné de ces valeurs. Le film épitaxié aura alors un paramètre dilaté ou comprimé par rapport à celui de la phase stable. On a donc une simulation d'une pression négative ou, au contraire, d'une pression très élevée. Les propriétés électroniques de ces films contraints peuvent alors être très différentes de celles du même matériau non contraint. Si, par contre, l'épitaxie dans la structure d'équilibre n'est pas possible, à cause par exemple d'un désaccord de paramètre trop important, on peut observer une croissance dans une phase différente, dont la structure cristallographique est plus en accord avec celle du substrat.

D - Films épitaxiés contraints

Les propriétés électroniques, et donc magnétiques de films ultra-minces épitaxiés sont susceptibles d'être très différentes de celles des mêmes matériaux massifs. Ainsi, la modification des distances interatomiques peut entraîner l'apparition d'un moment sur des atomes proches du magnétisme (Fig. I-5) [6] ou la structure du film peut modifier les propriétés d'ordre d'un matériau naturellement ferromagnétique.

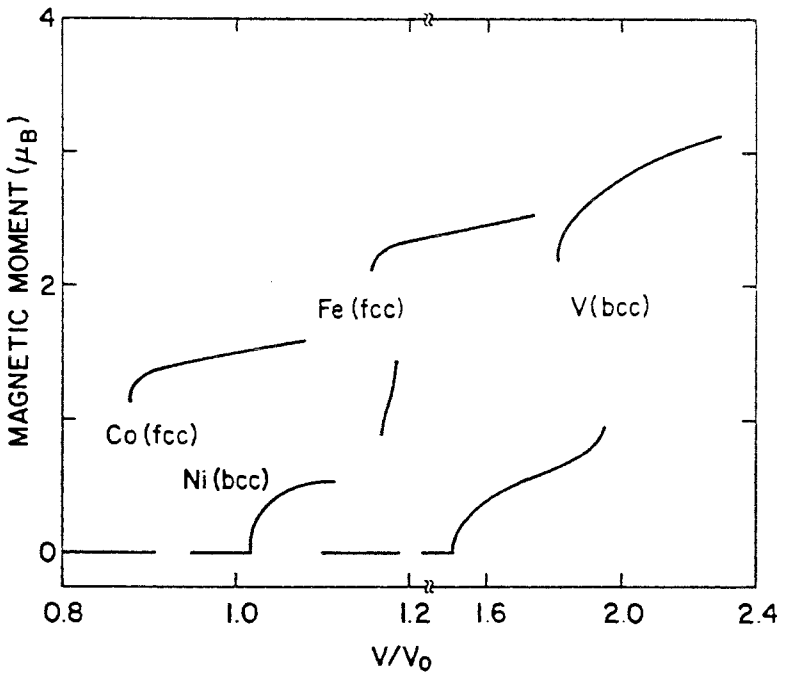


Figure I-5: Moments magnétiques calculés pour Ni bcc, Co fcc, V bcc et Fe fcc en fonction du volume atomique réduit, où V_0 est le volume d'équilibre (d'après [6])

Le fort intérêt suscité par ces problèmes est, par exemple, bien illustré par les nombreuses études expérimentales et théoriques réalisées sur les films ultra-minces

de vanadium. En effet, à l'état atomique, chaque atome de vanadium porte un moment de spin de 3 μ_B [7] et la forme métallique est presque magnétique. Cependant, dans le vanadium massif, la formation de la bande 3d réduit la localisation des états d, et explique l'existence d'une phase paramagnétique de forte susceptibilité. Cependant, quelle que soit la température, ce métal ne présente pas d'ordre ferromagnétique. Des études théoriques prévoient, pour le vanadium épitaxié sur argent (100), un renforcement du moment local et un ordre ferromagnétique [8,9]. D'autres études prévoient, pour le même système, un ordre antiferromagnétique avec une structure c(2x2) (Fig. I-6) [10] et un moment de 2 μB par atome de vanadium [11]. Par ailleurs, des études expérimentales ont été réalisées, présentant également des résultats contradictoires. Des études en spectroscopie de capture d'électrons ont montré qu'une monocouche de vanadium p(1x1) sur Ag(100) était ferromagnétique avec une aimantation dans le plan de la couche [12]. Des mesures d'impédance de surface de couches de vanadium sur Ag, Pb, Al et Au [13] ont montré que, pour les faibles taux de couverture, les interactions étaient antiferromagnétiques, tandis que pour une monocouche complète, le vanadium était ferromagnétique avec, sur Au et Ag, un moment comparable à celui des atomes de fer isolés. Par contre, la photoémission résolue en spin, technique qui a déjà permis de mettre en évidence le ferromagnétisme d'une monocouche de fer fcc ou de cobalt fcc sur cuivre (001) [14,15], n'a pas permis d'observer d'ordre ferromagnétique dans des films de 1 à 3 monocouches de vanadium sur Ag(001) [16].

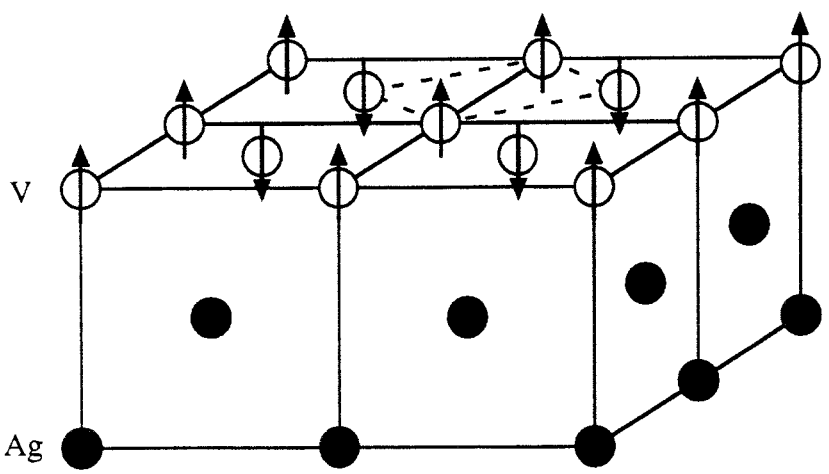


Figure I-6: Structure antiferromagnétique c(2x2) prévue théoriquement pour V/Ag(001) (d'après [10])

Enfin, des expériences d'effet Kerr magnéto-optique (MOKE, SMOKE) ont été réalisées sur des films de vanadium p(1x1) sur Ag(100) jusqu'à 5 monocouches [7]. Pour des champs appliqués jusqu'à 0.3 T et une température de 40K, ces études n'ont pas permis de mettre en évidence l'existence d'un ordre ferromagnétique. Cette technique n'est pas adaptée à l'observation d'un ordre antiferromagnétique, mais les études de diffraction d'électrons lents (LEED) n'ont pas révélé de structure c(2x2) antiferromagnétique. Cependant, les auteurs précisent qu'il ne s'agit pas d'une preuve certaine de l'absence d'antiferromagnétisme. On voit donc que malgré les nombreuses études entreprises sur ce système, les divergences demeurent nombreuses tant du point de vue théorique qu'expérimental.

Le palladium, bien que moins étudié, constitue également un bon candidat à l'apparition d'un état magnétique dans des films contraints. Dans son état d'équilibre, le palladium, de structure fcc, ne porte pas de moment magnétique. Cependant, le palladium et le nickel sont isoélectroniques et le nickel est ferromagnétique avec un moment de 0.6 μ_B par atome. Ainsi, on peut penser que le palladium, sous contrainte, pourrait lui aussi être magnétique. En effet, l'existence d'un état magnétique dépend de la densité d'états au niveau de Fermi, et le degré d'hybridation s-d dépend fortement du paramètre de réseau. Une étude théorique très complète sur le palladium fcc [17] a montré qu'une transition ferromagnétique survenait pour un paramètre dilaté de 5.5% et que le moment par atome atteignait sa valeur maximale de 0.35 μ_B pour une dilatation de 10% (Fig. I-7).

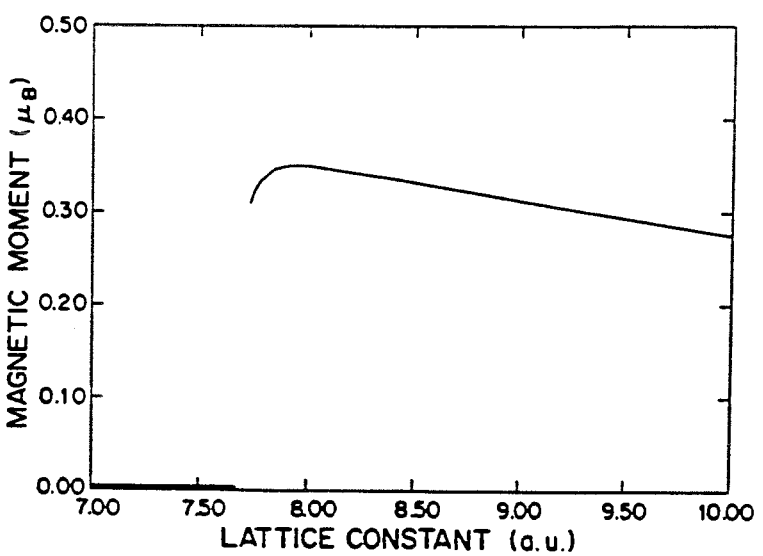


Figure I-7: Moment magnétique par atome de palladium fcc, calculé en fonction du paramètre de réseau (d'après [17])

Par contre, les résultats expérimentaux sont à nouveau contradictoires [7]. Une étude préliminaire en spectroscopie de capture d'électrons a donné des indications d'un ordre ferromagnétique à la surface de films minces de palladium épitaxiés sur Ag(100). A l'inverse, les études d'effet Kerr magnéto-optique, comme pour le vanadium, n'ont pas révélé de ferromagnétisme. D'après les prédictions théoriques, un film de palladium avec le paramètre de réseau de l'argent doit être ferromagnétique. Il est donc possible que la qualité imparfaite des films (comme le précisent les auteurs) soit en cause ou que les mesures réalisées n'aient pas eu une sensibilité suffisante.

Enfin, l'exemple le plus récent est l'étude de monocouches de rhodium épitaxiées sur Au(001) et Ag(001). Des calculs théoriques prévoient pour une monocouche de rhodium non supportée un moment de 1.56 μ_B par atome, et pour une monocouche épitaxiée sur Au(001), un moment de 1.09 μ_B [18]. Par ailleurs, Eriksson et al. prévoient un ordre ferromagnétique pour une monocouche de rhodium sur Ag(001) [19]. Une étude expérimentale en LEED et spectroscopie Auger [20] montre que, sur Au(001), le rhodium croît en épitaxie non pseudomorphe, dans sa structure fcc d'équilibre. Par contre, sur Ag(001), la croissance est pseudomorphe mais avec une légère interdiffusion ou un recouvrement du rhodium par une couche d'argent. Les auteurs ont ensuite étudié en photoémission les propriétés magnétiques d'une monocouche de rhodium sur Au(001) et Ag(001) en enregistrant les spectres 4s du rhodium. Dans le cas de Rh/Au(001), la structure 4s du rhodium est superposée à celles des états 4f de l'or, rendant impossible toute étude fine. Par contre, dans le cas de Rh/Ag(001) (Fig. I-8), ils observent un dédoublement du pic 4s. En effet, à coté de la structure principale située à $E_B \approx 80$eV, apparait un satellite situé à $E_B \approx 85$eV. Ce satellite, d'intensité comparable au pic principal pour une monocouche de rhodium, diminue continûment avec la quantité de rhodium déposée pour finalement disparaître à 8 monocouches. Les auteurs proposent deux interprétations pour ce satellite. La première serait l'existence de deux types de sites d'adsorption pour le rhodium, conduisant à un déplacement chimique dû à la différence d'environnement des deux sites. Cependant, ils excluent cette possibilité, car un tel processus entraînerait le même dédoublement sur les autres structures du rhodium alors que les pics 4p situés à $E_B = 47.2$ et 50.2 eV ne présentent pas de satellites. La deuxième interprétation possible est un dédoublement d'origine magnétique du type de celui discuté pour les niveaux 3s du fer dans le paragraphe "effets multiplets" du chapitre II. H. Li et al. concluent donc, à partir de l'observation de ce satellite, à la présence

d'un moment local sur les atomes de rhodium dans les premiers stades de la croissance, confirmant les prédictions théoriques de Eriksson et al. [19].

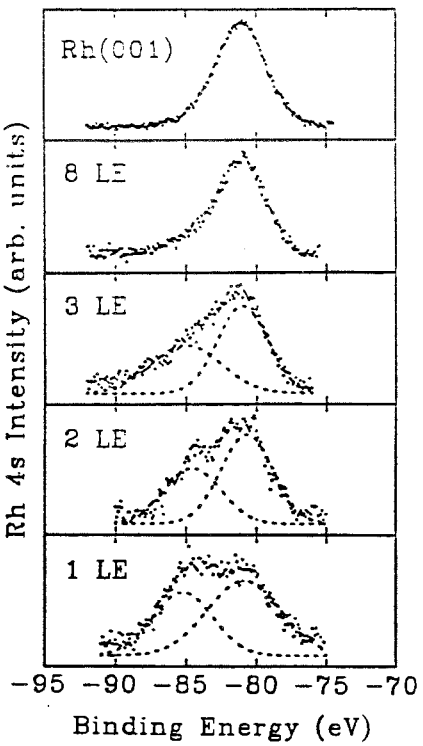


Figure I-8: Spectres de photoémission 4s de films ultra-minces de rhodium sur Ag(001) et comparaison avec Rh(001) (d'après [20])

On peut cependant faire une remarque concernant cette conclusion. En effet, le satellite est trouvé à une énergie de liaison de 85 eV avec des photons de hν = 165 eV, ce qui correspond à une énergie cinétique de 80 eV, c'est à dire exactement à la même énergie qu'une transition Auger NVV de l'argent. Cette possibilité, non évoquée par les auteurs, expliquerait la décroissance progressive de l'intensité du satellite avec le recouvrement en rhodium. En effet, si le rhodium n'est magnétique que pour une monocouche, le satellite, s'il est directement lié à un moment magnétique, devrait disparaître dès la complétion de la deuxième monocouche et non pas diminuer progressivement en intensité.

D'autres propriétés magnétiques peuvent être également considérablement modifiées dans les films minces épitaxiés. Ainsi, des films de fer de 1 à 10 monocouches épitaxiés sur Ag(100) et Cu(100) présentent des propriétés différentes du fer massif [21]. Les films sur Ag(100) ont une structure bcc et ceux sur Cu(100) sont fcc; dans les deux cas le fer est ferromagnétique. Sur Ag(100), pour plus de 5 monocouches, la température de Curie est identique à celle du fer massif (T_C = 1043K) tandis que sur Cu(100), elle n'est que de 350K. Enfin, à

basse température, sur les deux substrats, le fer présente une aimantation perpendiculaire au plan des couches.

E - Phases métastables obtenues par épitaxie

Dans de nombreux cas, les contraintes imposées par le substrat sont si importantes que les distorsions qui en résultent, donnent naissance à une nouvelle structure. Un exemple de ce processus concerne les réseaux fcc qui, sous l'effet des tensions de contrainte dans le plan dues au substrat, se transforment en structures tétragonales centrées (bct). C'est par exemple le cas du système Mn/Pd(001) étudié en LEED par D. Tian et al. [22]. Ils observent la croissance sur 21 monocouches d'une phase tétragonale centrée. Ils interprètent cette structure comme une distorsion de la phase γ-Mn fcc due aux contraintes de tension dans le plan causées par le substrat de palladium. A partir des mesures de paramètre dans ces films épitaxiés, et en déterminant les contraintes imposées, ils ont pu déterminer que le paramètre d'équilibre de la phase γ-Mn était de 3.80 Å. Cette valeur est bien supérieure à celle prédite pour un état non-magnétique, ce qui laisse penser que cette phase métastable pourrait être magnétique. L'épitaxie a donc permis, pour ce système, de stabiliser une phase qui ne peut l'être à température ambiante.

Un autre cas de croissance pseudomorphe dans une phase métastable a été observé pour le système Cu/Co($10\bar{1}0$) [23]. Les études en LEED et en spectroscopie Auger montrent que la croissance du cuivre se fait couche par couche et que, jusqu'à 10 monocouches, le cuivre adopte, dans le plan, les paramètres du cobalt (c/a = 1.62). Par ailleurs, l'étude des variations d'intensité du pic de photoémission Cu $2p_{3/2}$, en fonction de l'angle polaire d'émission (polar intensity plots ou PIPs), a permis de déterminer la structure des couches perpendiculairement à la surface. Par comparaison avec les mêmes mesures sur du cuivre fcc et sur le substrat Co($10\bar{1}0$), les auteurs ont pu conclure qu'il s'agissait d'une phase de cuivre hexagonale compacte métastable. Enfin, les mesures de photoémission angulaire UV (ARUPS) des bandes de valence sont en bon accord avec les calculs de structure de bandes pour du cuivre hcp avec c/a = 1.62.

Un autre cas de croissance dans une phase métastable a même conduit à l'élaboration de superréseaux, il s'agit du système Fe/Ru [24]. Dans sa phase ε-Fe obtenue au-dessus de 130 kbar, le fer a une structure hexagonale compacte (hcp) que l'on suppose non magnétique, et le ruthénium présente, à la pression ambiante, une structure hcp de paramètres a = 2.71 Å et c = 4.28 Å. L'idée était donc d'obtenir la croissance de fer hcp par épitaxie pseudomorphe sur le ruthénium,

malgré la forte différence de paramètre. En effet, une phase hypothétique de fer hexagonal aurait, à la pression ambiante, des paramètres a = 2.53 Å et c = 4.06 Å. Par contre, les valeurs des enthalpies d'adsorption pour ce système sont plus favorables, puiqu'elles prévoient une bonne stabilité de l'interface. Maurer et al. ont donc tout d'abord étudié, en RHEED, la croissance de fer sur Ru(0001). Jusqu'à des épaisseurs déposées de 13 Å, la croissance se fait couche par couche, avec une symétrie hexagonale, mais, à partir de 14 Å, les diagrammes RHEED indiquent le développement d'îlots tridimensionnels. Les études de diffraction de rayons X ont démontré que le paramètre c était également fortement dilaté par rapport aux prédictions pour une phase hcp puisqu'il est de c = 4.15 Å. Enfin, la quasi absence d'interdiffusion aux interfaces, estimée à moins de 2/3 de monocouches par spectroscopie Auger, a rendu possible l'obtention de superréseaux Fe/Ru de très bonne qualité. En conclusion, une phase hexagonale de fer a ainsi pu être stabilisée, malgré le très fort désaccord de réseaux, avec un volume atomique supérieur de 10% à celui des phases compactes habituelles. Maurer et al. ont également étudié les propriétés magnétiques remarquables du fer dans ces superréseaux [25].

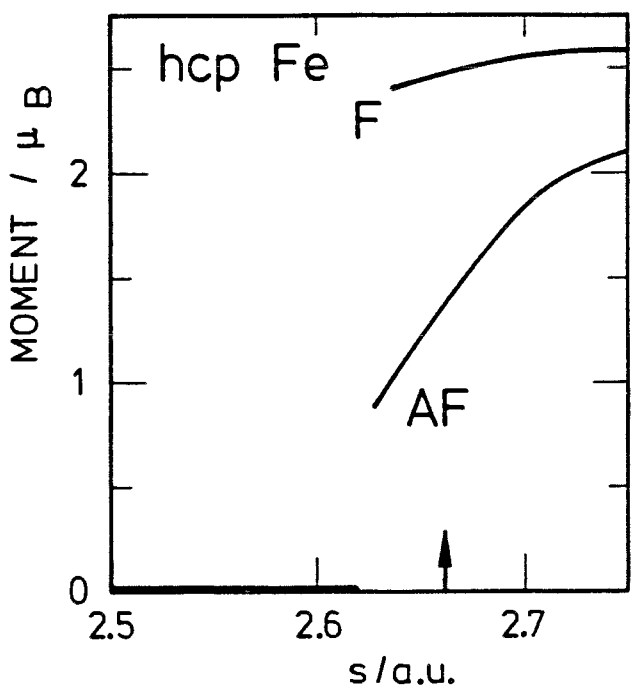


Figure I-9: Moment magnétique par atome de fer calculé en fonction du rayon s de la cellule de Wigner-Seitz dans du fer hcp (c/a=1.633).
F: ferromagnétique - AF: antiferromagnétique (d'après [27])

En effet, le fer, magnétique dans sa structure d'équilibre bcc à pression ambiante, ne l'est pas dans les structures fcc et hcp à hautes pressions. Cependant, des études théoriques prévoient l'apparition d'un état magnétique pour des expansions de l'ordre de 5% du volume atomique dans les phases fcc et hcp (Fig. I-9) [26,27]. Ainsi, dans ces superréseaux, le fer hcp, dont le volume atomique présente une expansion de 10%, devrait être magnétique. Les mesures de spectroscopie Mössbauer et d'aimantation effectuées confirment partiellement ces prédictions mais, donnent des résultats dépendant fortement des épaisseurs de fer constituant les superréseaux. Ainsi, pour des couches d'épaisseurs inférieures ou égales à 4 monocouches, le fer n'est pas magnétique et, toute monocouche supplémentaire présente un moment de 2 μB par atome, tandis que les deux monocouches situées à chacunes des interfaces restent non magnétiques.

Ce système a également été étudié par Liu et al. en faisant croître du fer sur Ru(0001). Ils ont conclu, d'après les mesures de LEED, à une croissance pseudomorphe dans la structure fcc, avec des distances interatomiques dans le plan de 2.70 Å [28]. Les mesures de SMOKE démontrent l'absence d'ordre ferromagnétique, au dessus de 100K, pour une et deux monocouches de fer. Par contre, pour des épaisseurs comprises entre deux et dix monocouches, les films présentent un ordre ferromagnétique, avec une anisotropie dans le plan entre 2 et 4 monocouches, puis perpendiculaire au-delà (Fig. I-10).

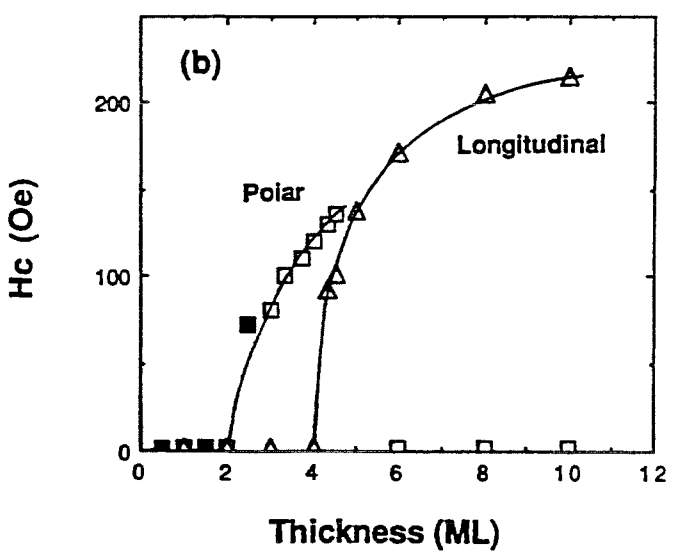


Figure I-10: Champ coercitif pour le système Fe/Ru(0001). Symboles pleins: croissance à 100K et symboles vides: croissance à température ambiante (d'après [28])

Dans ces deux études, la présence de deux couches de fer mortes magnétiquement à l'interface peut s'expliquer par une hybridation des bandes d incomplètes du ruthénium et du fer. En effet, des atomes de fer dilués dans une matrice de ruthénium perdent leur moment magnétique pour cette raison.

D'autres études, concernant la croissance de cuivre sur palladium, démontrent l'importance de la face cristallographique du substrat. Des calculs sur la stabilité du cuivre tétragonal centré ont montré des minima d'énergie pour différents couples de valeurs de a (paramètre de la base carrée de la cellule tétragonale) et de c (hauteur de la cellule) [29]. Le minimum absolu en énergie est trouvé pour a = 2.55 Å et c = $a\sqrt{2}$ = 3.61 Å, ce qui correspond à la structure d'équilibre fcc et il y a un minimum relatif pour a = c = 2.86 Å correspondant à la structure bcc (Fig. I-11).

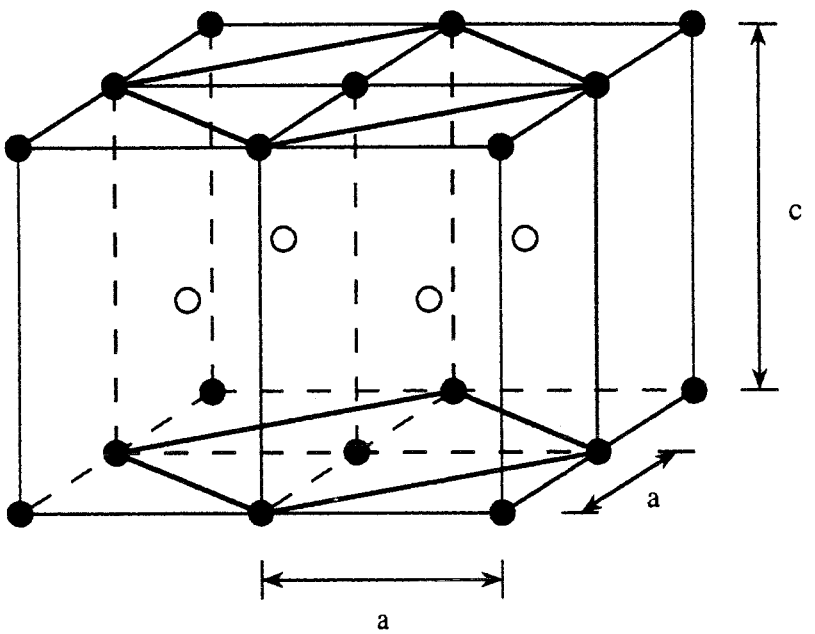


Figure I-11: Relation entre les cellules tétragonales centrées et à faces centrées (bct et fct). Les atomes aux centres des cellules bct sont représentés en blanc pour plus de clarté (d'après [29])

Enfin, une nouvelle structure tétragonale intermédiaire est obtenue pour a = 2.76 Å et c = 3.09 Å. Cette phase a été baptisée α-bct et les auteurs envisagent la possibilité de la stabiliser par épitaxie sur un substrat cubique de paramètre 2.76 Å. Le palladium, cubique à faces centrées, présentant sur la face (001) une cellule carrée de côté 2.75 Å, était bien adapté pour tenter d'obtenir cette nouvelle phase. H. Li et al. ont donc étudié en LEED, spectroscopie Auger et photoémission angulaire, la croissance de cuivre sur palladium (001) [30]. La croissance du cuivre

est pseudomorphe jusqu'à 10 monocouches, les diagrammes LEED indiquant que le cuivre a, dans le plan, une maille carrée de côté a = 2.75 Å. D'autre part, une analyse fine des intensités LEED a permis de déterminer la distance entre plans et de montrer que la structure était bien tétragonale centrée avec c/a = 1.18. Par ailleurs, les spectres de photoémission de la bande de valence du cuivre dans ces couches présentent des différences sensibles avec ceux du cuivre fcc (Fig. I-12).

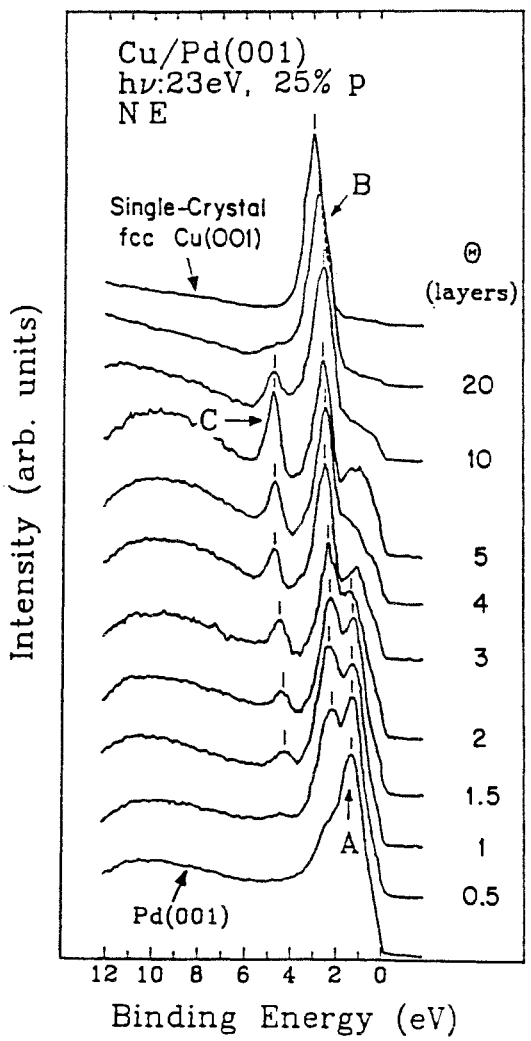


Figure I-12: Evolution des spectres de photoémission en fonction de l'épaisseur lors de la croissance de cuivre sur Pd(001) et comparaison avec les spectres des éléments purs. La structure notée C est attribuée à un état de surface du cuivre (d'après [30])

Il y a notamment un état de surface, apparaissant à une demi monocouche de cuivre, qui n'existe pas dans le cuivre fcc. Les auteurs concluent donc à la

stabilisation d'une nouvelle phase de cuivre, correspondant à une contraction de 0.4% de la phase α-Cu prédite théoriquement. Les mêmes auteurs ont également étudié en LEED la croissance de cuivre sur Pd(111) [31]. La situation est totalement différente puisque, si la croissance est toujours épitaxiée, elle n'est plus pseudomorphe et le cuivre croît dans sa structure fcc d'équilibre. La conclusion de cette étude est que, pour une même paire métallique, le rapport des interactions dépôt-dépôt et dépôt-substrat varie avec la face du substrat considérée. Ainsi, dans le cas de la face (001), les interactions dépôt-dépôt sont plus faibles que celles dépôt-substrat qui vont forcer la croissance du cuivre dans la phase métastable. Par contre, dans le cas de la face dense (111), ce sont les interactions dépôt-dépôt qui gouvernent la croissance dans la structure d'équilibre.

Enfin, une étude sur les systèmes Co/Fe(001), Cu(001), Ag(001) [32] montre l'influence de la nature du substrat sur la structure du dépôt. Des films de cobalt déposés sur des monocristaux de cuivre (001) et d'argent (001), ainsi que sur des couches de fer (001) épitaxiées sur Ag(001), ont été étudiés par LEED et par diffraction de photoélectrons et d'électrons Auger. Sur le cuivre (001) et sur le fer (001), la croissance du cobalt est parfaitement pseudomorphe sur environ 3 monocouches. En effet, on obtient sur Cu(001) du cobalt fcc(001) avec $\Delta a/a$ = 1.7%, et sur Fe(001) du cobalt bcc(001) avec $\Delta a/a$ = 1.6%. Par contre, bien que le système Co-bcc(001)/Fe-bcc(001)/Ag-fcc(001) soit stable, la croissance de cobalt sur Ag(001) n'est pas pseudomorphe et ne se fait pas dans la structure bcc. En effet, les diagrammes LEED présentent un fond diffus mais les résultats de photodiffraction sont en bon accord avec une structure tétragonale centrée, dont les paramètres vérifient c/a = 1.15, intermédiaire entre la structure bcc (c/a = 1) et la structure fcc (c/a = $\sqrt{2}$). Les auteurs concluent donc que, puisque le système Co-bcc(001)/Fe-bcc(001) est stable avec 1.6% de contraintes alors que Co-bcc(001)/Ag-fcc(001), qui nécessiterait 2.5% de contraintes pour une croissance pseudomorphe, ne l'est pas, le cobalt bcc présente une limite de stabilité à environ 2% de contraintes.

F - "Alliages" de surface épitaxiés

Un alliage de surface est défini comme une monocouche mixte résultant de la réaction entre des atomes adsorbés et le substrat, n'affectant pas le volume sous la première monocouche.

Un premier exemple de système présentant, en surface, un alliage ordonné est l'interface formée par un dépôt d'or sur un monocristal de cuivre (001). Une première étude purement structurale [33] en LEED avait conclu à la formation d'une

couche mixte, ordonnée en surface. Wang et al. ont repris une étude structurale de ce système par LEED [34] et en ont étudié la structure électronique par photoémission en rayonnement synchrotron [35]. Ils ont tout d'abord étudié la surface (001) du composé monocristallin $AuCu_3$ afin d'avoir des éléments de comparaison. Le dépôt d'une demi monocouche d'or sur le monocristal de cuivre, à température ambiante, produit en LEED une structure c(2x2) qui disparait pour laisser place à une structure (2x1) pour des dépôts plus importants. Les analyses quantitatives d'intensité ont montré que le plan à la surface était constitué de 50% d'atomes d'or et de 50% d'atomes de cuivre et qu'il était "gauchi", tandis que le deuxième plan était constitué uniquement de cuivre. Cet arrangement est identique à celui observé sur la face (001) du composé $AuCu_3$. La distance entre le premier et le deuxième plan, dans l'alliage de surface, déduite des calculs d'intensité LEED, est la même que celle trouvée à la surface de $AuCu_3$ qui est supérieure de 4.2% à celle rencontrée en volume dans le composé. D'autre part, le paramètre, dans le plan, de cet alliage de surface, identique à celui du substrat de cuivre, est trouvé 4% plus petit que celui du composé $AuCu_3$ (3.615 Å contre 3.7594 Å). On en conclut donc que l'interface ainsi formée constitue un alliage de surface reproduisant les deux premiers plans du composé $AuCu_3$, malgré les différences de paramètre dans le plan et de structure électronique. En effet, les résultats de photoémission, pour différentes énergies de photons, montrent que la bande 5d de l'or est sensiblement plus étroite et moins fortement liée pour l'alliage de surface que pour le composé $AuCu_3$ surface+volume. Ce résultat est en accord avec celui de DiCenzo et al. [36] qui observent, dans le spectre de la bande 5d de l'or dans $AuCu_3$, une composante de surface à plus faible énergie de liaison. Les auteurs interprètent ce résultat comme une confirmation du modèle de Citrin et Wertheim [37] selon lequel, en surface, on doit assister à un rétrécissement de la bande et à un déplacement de son centre de gravité dus à la diminution du nombre de coordination. Ils précisent également que la différence de paramètre entre cet alliage de surface et le composé $AuCu_3$ ne peut expliquer ce rétrécissement. En effet, si on peut relier la valeur du paramètre à la largeur de la bande, le système ayant le plus grand paramètre (ici $AuCu_3$) devrait avoir la bande la plus étroite, contrairement aux observations. A partir des spectres obtenus en émission normale à différentes énergies de photons, ils présentent la courbe de dispersion E(k) de la bande Δ_1 du cuivre pour l'alliage de surface. Par rapport à celle du cuivre pur, la courbe présente des différences qu'ils attribuent à des différences de densité électronique locale due au doublement de la maille en surface, et affectant le volume. Enfin, ils présentent, à partir d'enregistrements réalisés à différentes énergies de photons et suivant un angle

d'émission de 62° par rapport à la normale, les relations de dispersion expérimentales $E(k_{//})$ selon deux azimuts de la zone de Brillouin bidimensionnelle de l'alliage.

Parallèlement, Hansen et al. ont étudié avec les mêmes techniques l'influence de la température sur ce système [38]. Pour une demi monocouche d'or déposée, les diagrammes LEED présentent, pour des températures inférieures à 223K, une structure p(1x1), et la structure c(2x2) déjà discutée, pour des températures supérieures. A partir d'une monocouche déposée, la structure devient une c(14x2) pour les basses températures et on observe une structure hexagonale au dessus de 223K. Palmberg et Rhodin [33] avaient proposé comme interprétation de la structure c(14x2) une maille d'or hexagonale légèrement contrainte, commensurable avec le substrat de cuivre dont la surface n'était pas modifiée par l'adsorbat. Hansen et al. ont suivi en photoémission l'évolution avec la température de la structure électronique d'une demi monocouche et d'une monocouche d'or. Pour une demi monocouche, la transition p(1x1) - c(2x2) à 223K s'accompagne d'une diminution de 6% du rapport des intensités Auger Au/Cu et de 12% de l'intensité Au $4f_{5/2}$ en photoémission. Parallèlement, un décalage de 0.33 eV du pic Au $4f_{5/2}$ se produit lors de cette transition et ces deux résultats vont tout à fait dans le sens de la formation d'un alliage de surface à 223K. Il faut noter que la transition est irréversible puisqu'un refroidissement, à partir de la structure c(2x2), ne permet de retrouver ni la structure p(1x1), ni la position initiale du pic Au $4f_{5/2}$. Pour des dépôts d'une monocouche à basse température (structure c(14x2)), les mesures de photoémission angulaire, et avec différentes énergies de photons, montrent une dispersion de la bande de valence dans le plan mais pas perpendiculairement à la surface. Ce résultat, renforcé par l'observation, en émission normale, de l'état de surface de l'or (111), permet de conclure qu'il s'agit d'un système parfaitement bidimensionnel, c'est à dire une monocouche d'or adsorbée sur le cuivre (001). Cette étude est donc la première où il a été possible de suivre la structure électronique d'un dépôt métallique lors de la transition adsorbat - alliage de surface.

Le second système bien connu pour former des alliages de surface est l'interface Pd/Cu(001). Ce système présente de grandes similitudes avec Au/Cu(001) décrit précédemment avec tout de même deux différences. Lu et al. ont étudié par LEED et photoémission la formation de cet alliage de surface [39]. Au cours du dépôt de palladium, le diagramme LEED (1x1) du cuivre (001) laisse la place, à partir d'une demi monocouche déposée, à une structure c(2x2) présentant un maximum de finesse et d'intensité pour 0.8 monocouche. Cette structure persiste ensuite jusqu'à environ 2 monocouches. Les calculs d'intensité montrent

que la couche est constituée de 50% de palladium et 50% de cuivre. D'autre part, ces calculs révèlent que l'alliage est pratiquement plan, contrairement à l'alliage Au-Cu qui est "gauchi". La seconde différence concerne la stoechiométrie de l'alliage puisque sa formation nécessite un excès de palladium (0.8 monocouches pour former une monocouche d'alliage à 50%). Les auteurs pensent donc que les atomes de palladium excédentaires se situent soit au dessus, soit en dessous de la couche d'alliage, alors que dans le cas de Au-Cu, tous les atomes d'or déposés participent à l'alliage. Enfin, en photoémission les spectres de la bande de valence présentent une structure attribuée à la contribution de la bande du palladium superposée à la bande du cuivre. Celle-ci est décalée vers les fortes énergies de liaison par rapport à la bande du cuivre pur, signe supplémentaire de la formation d'un alliage.

Ces deux systèmes sont, à ce jour, les deux seuls exemples de formation d'un alliage métallique de surface stricto sensu. Un autre exemple de formation d'alliage épitaxié, plus semblable à nos études, a été rapporté pour le système Al/Ni [40]. Le diagramme de phase de ce système est très riche, puisque 4 composés stables existent: $NiAl_3$, Ni_2Al_3, NiAl et Ni_3Al. Seuls les deux derniers ont une structure cubique mais NiAl a un paramètre de réseau très différent de celui du nickel ou de l'aluminium (2.89 Å), tandis que Ni_3Al a un paramètre de 3.566 Å, très proche de celui du nickel (3.524 Å) mais 13% inférieur à celui de l'aluminium (4.05 Å). L'étude de la croissance de nickel sur Al(001) montre sur les diagrammes de LEED une augmentation continue du fond diffus puis la disparition, pour 4 monocouches déposées, des spots de diffraction. Un recuit à 250-300°C entraîne la réapparition de la structure (1x1) initiale, interprétée comme une diffusion vers le volume de tout le nickel, libérant ainsi une surface propre d'aluminium (001). Par contre, la croissance d'aluminium sur Ni(001) présente des caractéristiques différentes. Au cours du dépôt d'aluminium à température ambiante, la géométrie des diagrammes LEED n'est pas modifiée mais l'intensité du fond diffus augmente continûment et, à partir de 2 monocouches, les spots de diffraction deviennent très faibles. Un recuit à 550°C pendant 5 mn produit une structure c(2x2) d'intensité importante sur un fond faible. Par comparaison des spectres d'intensité de plusieurs spots en fonction de l'énergie incidente (spectres I-V) obtenus sur cette phase c(2x2) avec ceux obtenus sur un monocristal de Ni_3Al (en particulier sur la face (001)) [41-43], il a été possible de conclure qu'il ne s'agissait pas simplement d'un alliage de surface mais réellement d'un alliage d'épaisseur finie. Cet alliage est donc épitaxié sur le nickel avec un paramètre légèrement différent de celui du composé Ni_3Al massif, et il s'étend sur 4 à 6 monocouches "à l'intérieur" du nickel.

II - Les systèmes à base de terres rares

A - Généralités

Les systèmes terres rares - métaux de transition (notamment les interfaces TR-MT) font l'objet de nombreuses études en raison de leur grand intérêt technologique et fondamental. Ces systèmes présentent tout d'abord d'intéressantes propriétés catalytiques en raison de la forte réactivité des terres rares. Ces propriétés dépendent fortement de la géométrie de la surface et de l'arrangement atomique. Il est donc capital de connaître la structure électronique de ces systèmes, ainsi que leur structure cristallographique. Un autre thème d'étude de ces systèmes concerne leurs propriétés magnétiques. Des alliages amorphes terre rare - métal de transition sont déjà utilisés industriellement comme support dans des disques de stockage magnéto-optique. Les métaux de transition présentent un magnétisme de bandes d ou itinérant. Les terres rares sont totalement différentes puisqu'elles présentent un magnétisme localisé dû aux états 4f. Du fait de la faible extension spatiale de ces orbitales, le couplage entre moments est assuré via les électrons de conduction (5d6s), assurant des interactions à plus longue portée que dans les métaux de transition. Ainsi, on peut s'attendre à observer, dans des superréseaux à base de terres rares, de nouvelles propriétés magnétiques engendrées par la périodicité artificielle. D'autre part, il est intéressant d'étudier l'influence réciproque entre un substrat de métal de transition et un film ultra-mince de terre rare magnétique et les changements de propriétés magnétiques (température critique, moments...) ainsi engendrés. Ces systèmes sont notamment de bons candidats à l'apparition d'une anisotropie perpendiculaire, très recherchée pour augmenter la densité de stockage dans les systèmes d'enregistrement magnétique.

B - Le phénomène de changement de valence

L'étude de la structure électronique de films ultra-minces de terres rares présente un grand intérêt fondamental puisque, d'une part, les propriétés discutées ci-dessus y sont directement liées, et que, d'autre part, certaines terres rares sont susceptibles de changer de valence en fonction de l'environnement local. Le cérium, le samarium, l'europium, le thullium et l'ytterbium sont les terres rares pour lesquelles un changement de valence a été rapporté. Dans ces éléments, l'hybridation entre les états 4f localisés et la bande (5d6s) conduit à deux états, correspondant aux configurations $4f^n(5d6s)^m$ et $4f^{n-1}(5d6s)^{m+1}$, très proches en énergie, c'est à dire à deux états de valence. Ainsi, suivant l'environnement local

(nombre de coordination, nature des voisins, distances interatomiques) et les conditions macroscopiques (pression, température), ces éléments peuvent présenter une valence différente. Celle-ci peut être entière, mais on peut également observer une valence moyenne intermédiaire. On doit alors distinguer deux types de valence intermédiaire (ou mixte); celle-ci peut être de nature inhomogène ou homogène. Un système à valence mixte inhomogène présente en fait deux types de sites de terres rares, l'un étant occupé par des atomes dans l'état $4f^n(5d6s)^m$ et l'autre par des atomes $4f^{n-1}(5d6s)^{m+1}$. Une mesure macroscopique donne donc pour résultat une moyenne pondérée sur les deux types de sites. Un exemple de cette situation est donné par le samarium. A l'état atomique, le samarium est divalent ($4f^6(5d6s)^2$) mais lorsqu'il est condensé à l'état métallique, l'état trivalent $4f^5(5d6s)^3$ devient plus favorable énergétiquement. Cependant, les atomes de surface présentent un nombre de coordination plus faible, ce qui suffit à inverser les positions énergétiques relatives des deux configurations et à rendre la surface divalente [44-47]. Ainsi, une mesure simple de photoémission montre une valence moyenne comprise entre 2 et 3. Il y a de nombreux autres cas de systèmes présentant en surface une valence différente de celle du volume, comme par exemple les composés $EuPd_3$ et $EuPd_5$, trivalents en volume et divalents en surface [48]. La valence intermédiaire homogène est un phénomène totalement différent, bien que présentant dans de nombreuses expériences des résultats similaires, de la valence mixte hétérogène. Chaque atome de terre rare présente une valence non entière qui résulte en fait d'un mélange quantique des deux configurations extrêmes. Une mesure sur un seul atome donnera pour résultat l'une ou l'autre des configurations avec certaines probabilités. Lors d'une mesure sur un grand nombre d'atomes, les nombres d'atomes présentant l'une ou l'autre des configurations seront dans les proportions de ces probabilités et on mesurera une valence moyenne intermédiaire. Il est donc intéressant d'étudier le comportement d'une terre rare lorsqu'elle est déposée sur un métal de transition: diffusion, formation d'un alliage de surface, croissance épitaxiée... et de voir comment la valence réagit à ces processus.

C - Deux exemples: les systèmes à base d'ytterbium et de samarium

Les deux interfaces qui ont fait, à notre connaissance, l'objet d'études très complètes, tant pour leur caractérisation structurale que pour leur structure électronique sont, les systèmes Yb/Ni(110) et (100) et Sm/Mo(110). Nous allons donc présenter les différents résultats obtenus sur ces interfaces.

Chorkendorff et al. ont tout d'abord comparé les caractéristiques des interfaces Yb/Ni(110), Yb/Al(110) et Yb/Si(111) [49]. A température ambiante, les mesures d'intensité Auger montrent qu'il y a une légère interdiffusion avec Al(110) et Si(111) (ou une croissance en îlots), tandis que la croissance sur Ni(110) a lieu en couche par couche. Pour les systèmes Yb/Ni(110) et Yb/Al(110), des recuits, à 700 et 800K respectivement, entraînent une forte interdiffusion mais les mesures de photoémission révèlent d'importantes différences. Le spectre des bandes de valence pour Yb/Al(110) présente deux doublets 4f près du niveau de Fermi, correspondant à de l'ytterbium divalent, et des structures plus complexes, entre 4 et 11 eV d'énergie de liaison, correspondant à une configuration trivalente (Fig. I-13).

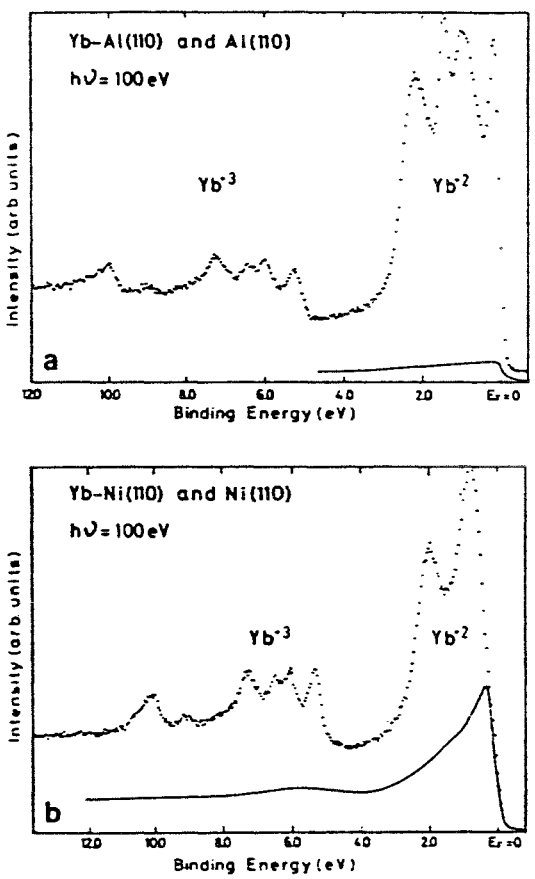


Figure I-13: Spectres des bandes de valence des systèmes Yb/Al(110) et Yb/Ni(110). Les spectres des substrats seuls sont représentés en trait plein. (d'après [49])

Un des doublets près du niveau de Fermi correspond à de l'ytterbium divalent en volume, et le deuxième, décalé en énergie en raison de la diminution du nombre de coordination, est attribué à de l'ytterbium divalent de surface. Ainsi, la présence

conjointe sur le spectre de structures divalentes et trivalentes en volume démontre que l'alliage Yb-Al est à valence mixte, tandis que l'ytterbium de surface reste divalent en raison de sa faible coordination.

Pour le système Yb/Ni(110), on n'observe qu'un doublet 4f ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$) d'ytterbium divalent de surface et les structures d'ytterbium trivalent de volume, indiquant que l'alliage Yb-Ni est purement trivalent. Des recuits plus importants des interfaces (1100K pour Yb/Si(111) et 900K pour Yb/Ni(110)) conduisent à l'apparition de structures ordonnées à la surface, observées en LEED. Dans le même temps, les intensités Auger de l'ytterbium diminuent de façon conséquente et le signal d'ytterbium trivalent dans l'alliage Yb-Ni disparait.

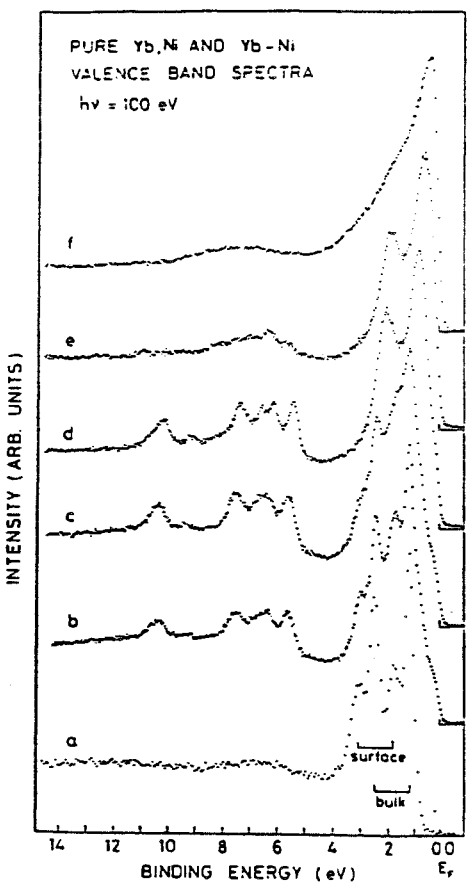


Figure I-14: Evolution des spectres des bandes de valence dans le système Yb-Ni (a: Yb pur - b→e: dilution d'ytterbium croissante - f: Ni pur). Les structures entre 0 et 4 eV sont les états 4f de l'ytterbium 2^+ et les structures 4f des atomes 3^+ sont situées entre 5 et 11 eV. (d'après [50])

L'interprétation de ces résultats est une dilution à de très faibles concentrations de l'ytterbium dans le volume des substrats avec le maintien en surface d'une couche de ségrégation d'ytterbium divalent ordonné, dans une structure (2x1).

Les mêmes auteurs ont ensuite utilisé cette possibilité de contrôler la dilution par recuits de durées variables pour étudier la structure électronique d'alliages Yb-Ni de concentrations variables [50]. Ils remarquent que même à température ambiante, il y a réaction entre le nickel et l'ytterbium puisque les spectres de bandes de valence présentent déjà une contribution d'ytterbium trivalent. Les recuits successifs entraînent alors une forte accentuation du processus de diffusion, mis en évidence par une réduction du signal d'ytterbium divalent de surface, un déplacement vers les basses énergies de liaison du signal divalent de surface et un renforcement du signal trivalent de volume (Fig. I-14). Lorsque la dilution devient très importante, ces structures trivalentes de volume décroissent, cependant que l'intensité d'ytterbium divalent de surface demeure constante. Lors de la formation de l'alliage on assiste à un rétrécissement de la structure Auger L_3VV du nickel interprété comme un signe de la localisation de la bande de valence sous l'effet du "transfert" d'un électron 4f de l'ytterbium dans celle-ci.

Ce système a ensuite été étudié avec la face (100) du nickel, sur laquelle on assiste à la formation d'un composé Yb-Ni. Une étude préliminaire en spectroscopie Auger, spectroscopie de diffusion d'ions (ISS) et en LEED a permis de distinguer trois régimes lors de la croissance d'ytterbium sur Ni(100) à 400°C [51]. Pour les très faibles taux de couverture, les atomes d'ytterbium s'adsorbent à la surface du nickel dans une structure hexagonale, incommensurable avec la maille de Ni(100). A partir d'environ une demi monocouche d'ytterbium, il se forme un composé intermétallique de surface, ordonné dans une structure c(10x2), représentant la cellule de coïncidence d'une maille hexagonale distordue avec la maille élémentaire de la surface (100) du nickel. Pour des épaisseurs plus importantes, le composé croît tridimensionnellement, les diagrammes LEED présentant toujours la même structure de surface. Ce composé, dans sa phase bidimensionnelle (épaisseur comprise entre une demi et une monocouche), a été étudié en photoémission UV, notamment pour déterminer la valence de l'ytterbium [52]. Le spectre enregistré à $h\nu = 40.8$ eV est dominé entre 0 et 3 eV d'énergie de liaison par la bande 3d du nickel (Fig. I-15). Sur celle-ci se superposent deux structures correspondant au doublet 4f de l'ytterbium divalent (transition $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}$) et, entre 5 et 11 eV, on trouve les structures 4f d'ytterbium trivalent (transition $4f^{13} \rightarrow 4f^{12}$).

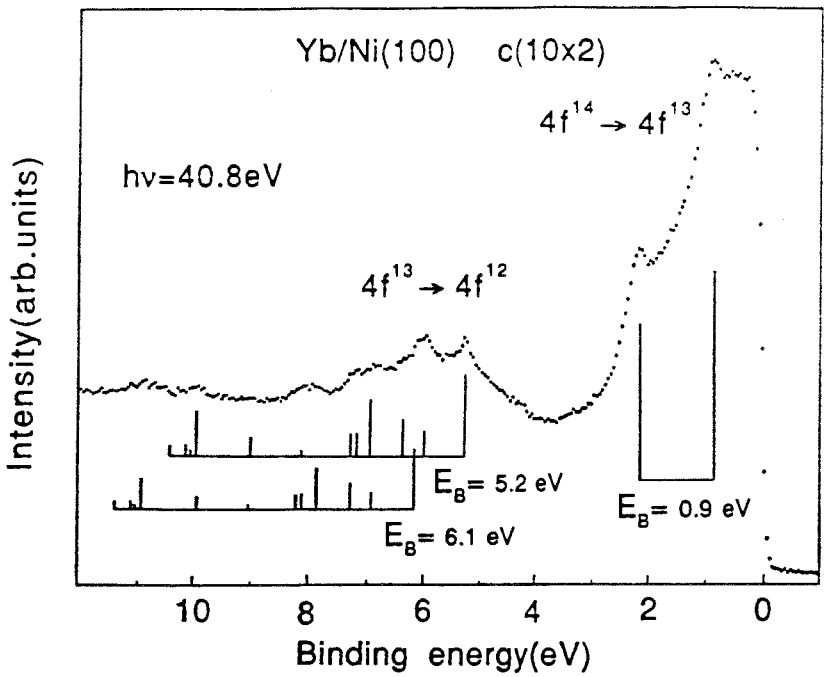


Figure I-15: Spectre de la bande de valence du composé intermétallique dans la structure c(10x2). Les positions en énergie des multiplets ont été calculées à partir de résultats obtenus sur Tm^{2+}. (d'après [52])

Les auteurs estiment que cette valence mixte est de nature inhomogène car l'énergie de liaison des états $4f_{7/2}$, déterminée sur ce spectre, est de 0.9 eV alors que ces états, dans le cas d'une valence mixte homogène, devraient être plus près du niveau de Fermi (à moins de 0.4 eV d'énergie de liaison). Il existe donc des sites d'ytterbium non équivalents, les sites divalents étant situés à la surface et les sites trivalents, probablement de deux types, se trouvent en retrait sous la surface avec un nombre de coordination plus important. Ensuite, lorsque, pour des dépôts plus importants, le composé se développe, il est trivalent en volume et les atomes d'ytterbium de la surface sont divalents. A partir de mesures précises des énergies de liaison et des largeurs à mi-hauteur des structures 4f divalentes et trivalentes, il a été possible de compléter les informations structurales [53]. A 400°C, lors des premiers stades de la croissance, les atomes adsorbés sont tous divalents. Pour des taux de couverture supérieurs, une structure incommensurable apparaît, contenant des sites divalents et des sites trivalents. Ensuite, la diffusion intervient, conduisant à la structure c(10x2) qui contient, en surface, quatre sites divalents et deux sites trivalents et, en volume, quatre à six sites trivalents. Quand le composé devient tridimensionnel, il adopte une structure hexagonale distordue ne contenant plus

qu'un site divalent en surface et un site trivalent en volume. Dans le cas de la croissance à température ambiante, la diffusion est beaucoup moins marquée. Les deux premières monocouches semblent croître en couche par couche, la première, située à l'interface avec le nickel, devenant trivalente lors de la formation de la deuxième. Ceci est sans doute dû à une légère interdiffusion limitée à la première monocouche. Pour des dépôts plus importants, l'ytterbium croît dans le mode Stranski-Krastanov et demeure divalent. En conclusion de cette étude, il faut noter que les auteurs n'ont pas été en mesure de déterminer la nature du composé formé, mais ils estiment qu'un tel processus de formation de composé intermétallique doit intervenir dans de nombreux cas de films ultra-minces de terres rares.

Enfin, ce système a été étudié sous la forme de composés bidimensionnels épitaxiés sur une face (110) de molybdène [54]. Ces composés sont obtenus par coévaporation de nickel et d'ytterbium à température ambiante, dans des proportions définissant la stoechiométrie du composé, puis par recuit à 250°C. Les études de LEED et de photoémission révèlent que deux composés différents peuvent exister suivant les quantités respectives de nickel et d'ytterbium, l'un avec une structure (7x2), l'autre en (3x2) (Fig. I-16).

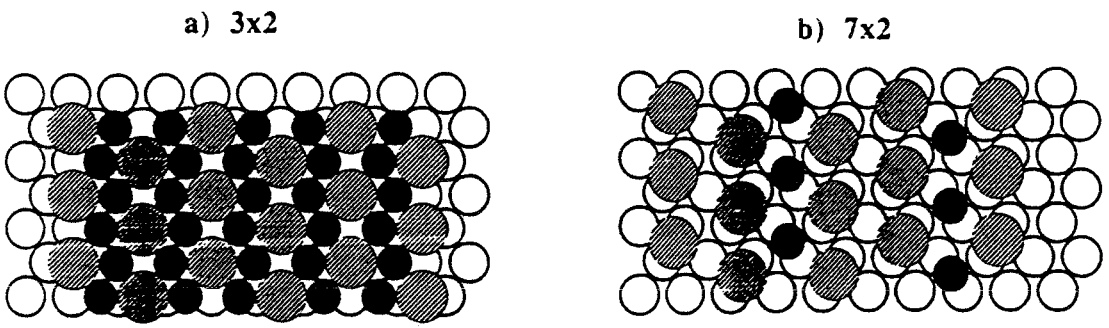


Figure I-16: Structures des phases (3x2) (a) et (7x2) (b) du système Yb-Ni sur Mo(110). Les atomes de nickel sont en noir et ceux d'ytterbium en grisé. (d'après [54])

Le composé de structure (7x2) (I) n'existe que pour des quantités déposées proches de valeurs bien précises, dans les proportions de Yb_2Ni. Par ailleurs, la photoémission 4f sur cette phase va également dans le sens de la formation de Yb_2Ni. Le deuxième composé (II) existe pour une plus large plage de quantités déposées, ce qui implique sa coexistence avec une autre phase, formée à partir du nickel ou de l'ytterbium en excès par rapport à sa concentration. Ainsi, pour déterminer la concentration précise de II, l'évolution des spectres de photoémission

4f a été suivie lors du dépôt de nickel supplémentaire, en partant de la phase Yb_2Ni. Tant que les deux composés coexistent, le spectre 4f contient deux composantes, car, dans chacun des deux composés, les atomes d'ytterbium ont des environnements différents. Au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en nickel, la composante du spectre attribuée aux atomes d'ytterbium de Yb_2Ni diminue, pour finalement disparaître lorsque la quantité de nickel déposée correspond à une stoechiométrie proche de celle de $YbNi_2$. A ce moment, le spectre 4f ne contient qu'une composante, montrant que la phase est homogène et qu'il s'agit donc du composé $YbNi_2$. Par ailleurs, la structure (3x2), dont la qualité est la meilleure pour ces proportions de nickel et d'ytterbium, correspond à la structure du composé massif $YbNi_2$ (phase de Laves) légèrement déformée, pour accommoder les hexagones asymétriques du plan (110)bcc du molybdène. On a donc coexistence des deux phases Yb_2Ni et $YbNi_2$, en épitaxie sur Mo(110), dans des proportions dépendant des quantités de nickel et d'ytterbium déposées (Fig. I-17). Les composés bidimensionnels ainsi formés sont tous deux divalents bien que tous les composés Yb-Ni connus soient trivalents en volume. Ceci est dû à la diminution du nombre de coordination induit par la surface libre qu suffit à stabiliser l'état divalent de l'ytterbium.

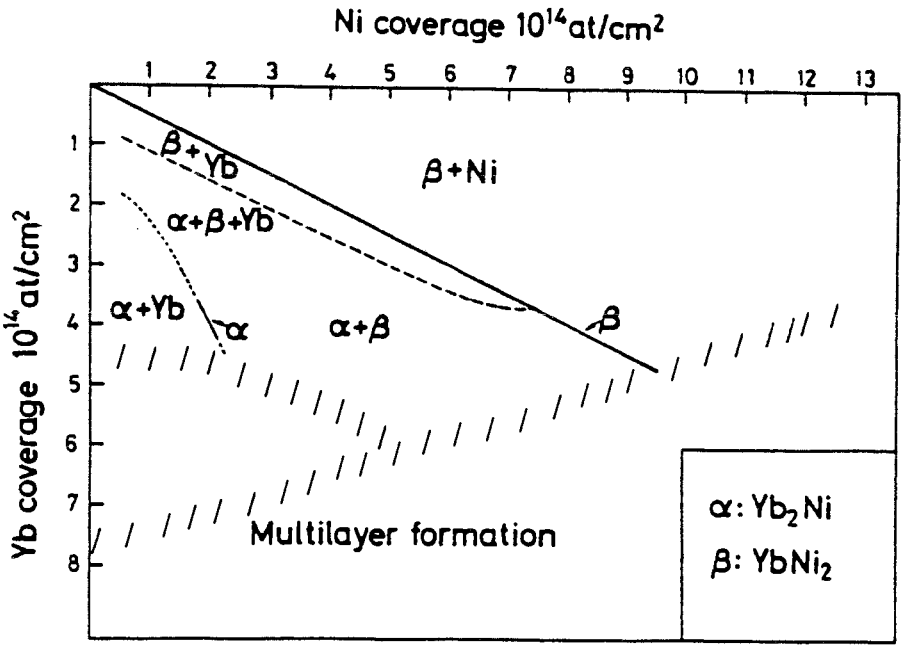


Figure I-17: Diagramme de phase du système Yb-Ni sur Mo(110). Phase α: Yb_2Ni de structure (7x2) et phase β: $YbNi_2$ de structure (3x2). (d'après [54])

Les propriétés du samarium en films ultra-minces ont également été étudiées et, en particulier, les problèmes de valence ont donné lieu à de nombreuses discussions. En effet, comme nous l'avons dit précédemment, le samarium est

divalent à l'état atomique, et trivalent à l'état condensé. Ainsi, lors de la croissance ordonnée du samarium sur Cu(001) et Al(001), il a été montré que la valence moyenne du samarium augmente au cours de la formation de la première monocouche, pour atteindre une valeur limite à environ 0.4 monocouche [55,56]. Dans le cas de Al(001), cette valeur est de 2.95 et, si on attribue le résidu de divalent observé à un processus de shake-down dans l'état final, on peut conclure que le samarium est trivalent. Dans le cas d'une croissance désordonnée, par exemple sur substrat refroidi, le samarium est trouvé totalement divalent. Par contre, sur Cu(001), la valence moyenne limite est de 2.7 (Fig. I-18) et l'ordre cristallographique n'a aucune influence sur cette valeur.

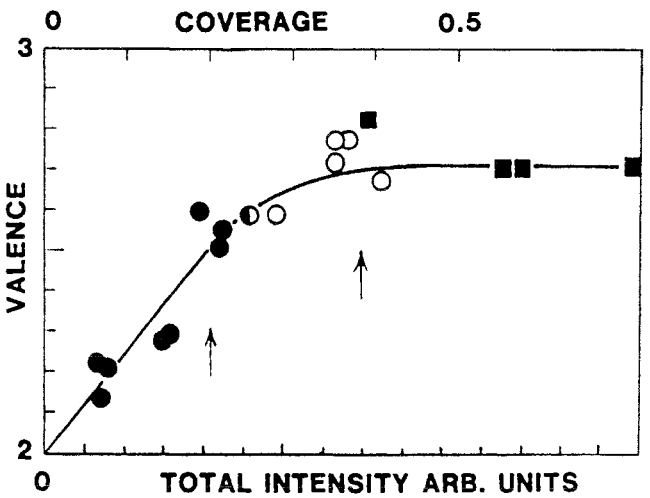


Figure I-18: Evolution de la valence moyenne du samarium sur Cu(001). (d'après [55])

Par ailleurs, le comportement des diagrammes LEED avec le taux de couverture laisse penser que les atomes de samarium sont répartis de façon homogène à la surface, et que tous les sites sont équivalents. Les auteurs concluent donc à une valence intermédiaire homogène dans le cas de Sm/Cu(001).

Les études les plus importantes concernant la croissance du samarium ont été effectuées sur Mo(110). Tout d'abord, des études de structure très fines ont été réalisées pour les premiers stades de la croissance [57,58]. La croissance se fait en couche par couche jusqu'à 2 ou 3 monocouches, mais seule la première présente une structure ordonnée. Cette première monocouche, avant sa complétion, est constituée d'îlots bidimensionnels de structure (7x2) à partir de 0.3 et jusqu'à 0.69 monocouche, puis, par une compression progressive dans le plan, et en passant par diverses structures (nx2), on arrive à une structure hexagonale à partir de 0.78

monocouche (Fig. I-19). Lorsqu'elle est complète, la première monocouche conserve la structure hexagonale, et, par des mesures de désorption thermique et des considérations de distances interatomiques, les auteurs montrent que les atomes de samarium sont trivalents.

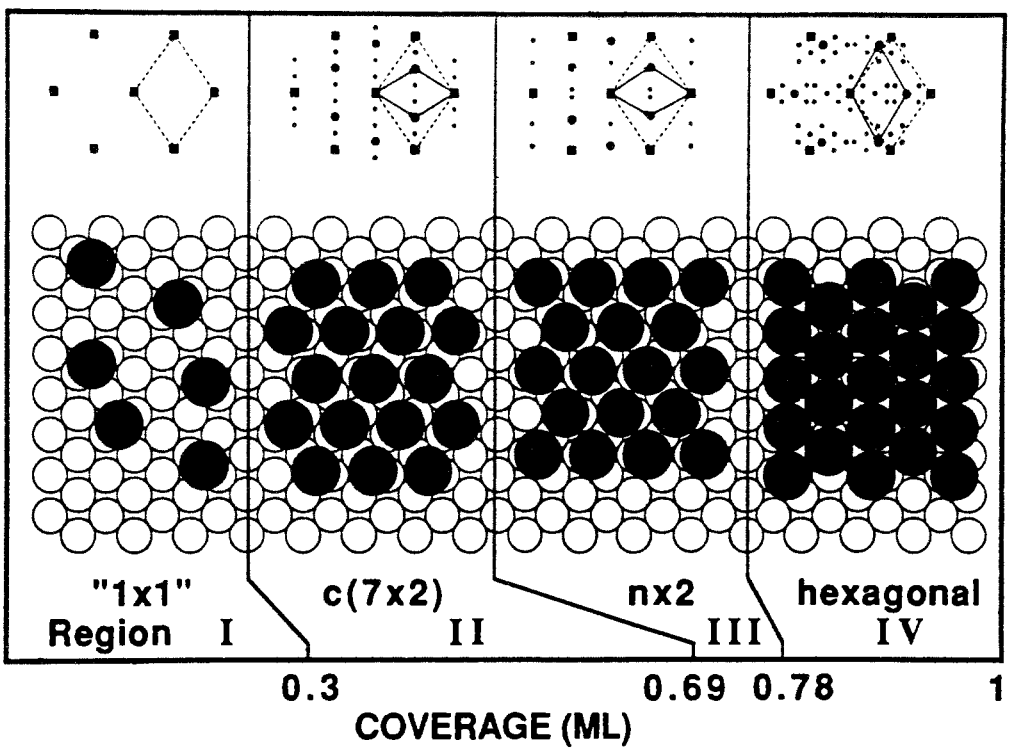


Figure I-19: Diagramme de phase du système Sm/Mo(110). L'évolution des diagrammes de diffraction LEED et les structures correspondantes sont présentées en fonction du taux de couverture. (d'après [60])

Des épaisseurs plus importantes de samarium (supérieures à 6 monocouches) épitaxiées sur Mo(110) ont également été étudiées [59]. Pour ces fortes épaisseurs de samarium (0001), la structure hexagonale est toujours présente mais, à une température de 80K, les diagrammes LEED révèlent une reconstruction (5x5) de la surface (Fig. I-20) qui disparait à température ambiante. Cette structure correspond à une expansion de 25% de la structure hexagonale et les résultats de photoémission montrent que ces atomes de surface sont divalents, tandis que dans le volume, où les distances interatomiques sont plus faibles, le samarium demeure trivalent. Cependant, les distances observées à la surface sont supérieures de 9% à celles attendues dans une couche compacte de samarium divalent, ce qui peut expliquer la mauvaise stabilité thermique de cette reconstruction. Il s'agit donc de la première observation d'une reconstruction de surface induite par une transition de valence.

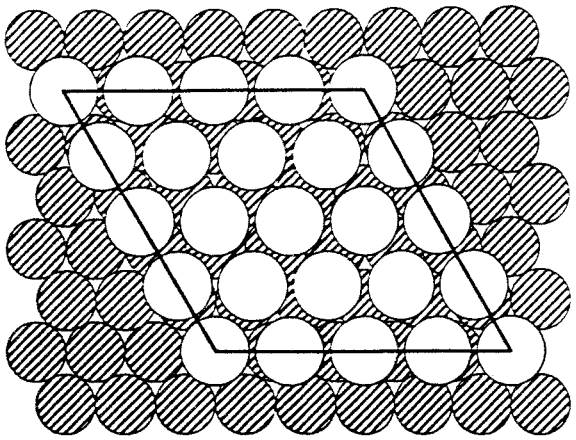


Figure I-20: Reconstruction (5x5) à la surface de Sm(0001). Les atomes hachurés sont les Sm^{3+} du volume, et les atomes clairs sont les divalents. (d'après [59])

Enfin, des études de photoémission ont été réalisées pour suivre l'évolution de la valence au sein de la première monocouche lors des différentes étapes de sa formation décrites précédemment (Fig. I-21) [60]. Les tout premiers atomes de samarium déposés sont dispersés à la surface et sont divalents. Petit à petit, quand le taux de couverture croît, l'énergie de liaison de la composante 4f divalente diminue, signe de l'accroissement de la densité d'atomes à la surface. Lorsque les îlots (7x2) se développent, les atomes de samarium qui les composent sont dans un état de valence intermédiaire, en équilibre avec les zones d'atomes dispersés qui restent divalents. Les auteurs ne précisent pas si cette valence intermédiaire est de nature homogène ou hétérogène. En effet, certains résultats sont contradictoires à ce sujet. Ainsi, la maille élémentaire (7x2) semble contenir des sites de nature différente, ce qui serait en faveur d'une valence mixte hétérogène. Par contre, les états 4f divalents sont situés à 0.34 eV d'énergie de liaison, ce qui, comme dans le cas du système Yb/Ni décrit précédemment, serait plutôt en faveur d'une valence intermédiaire homogène. A partir de la fin de l'extension des îlots (7x2) et au cours de la phase de contraction (entre 0.69 et 0.78 monocouche), le signal divalent diminue rapidement pour, finalement, disparaître dans la structure hexagonale qui est purement trivalente jusqu'à une monocouche.

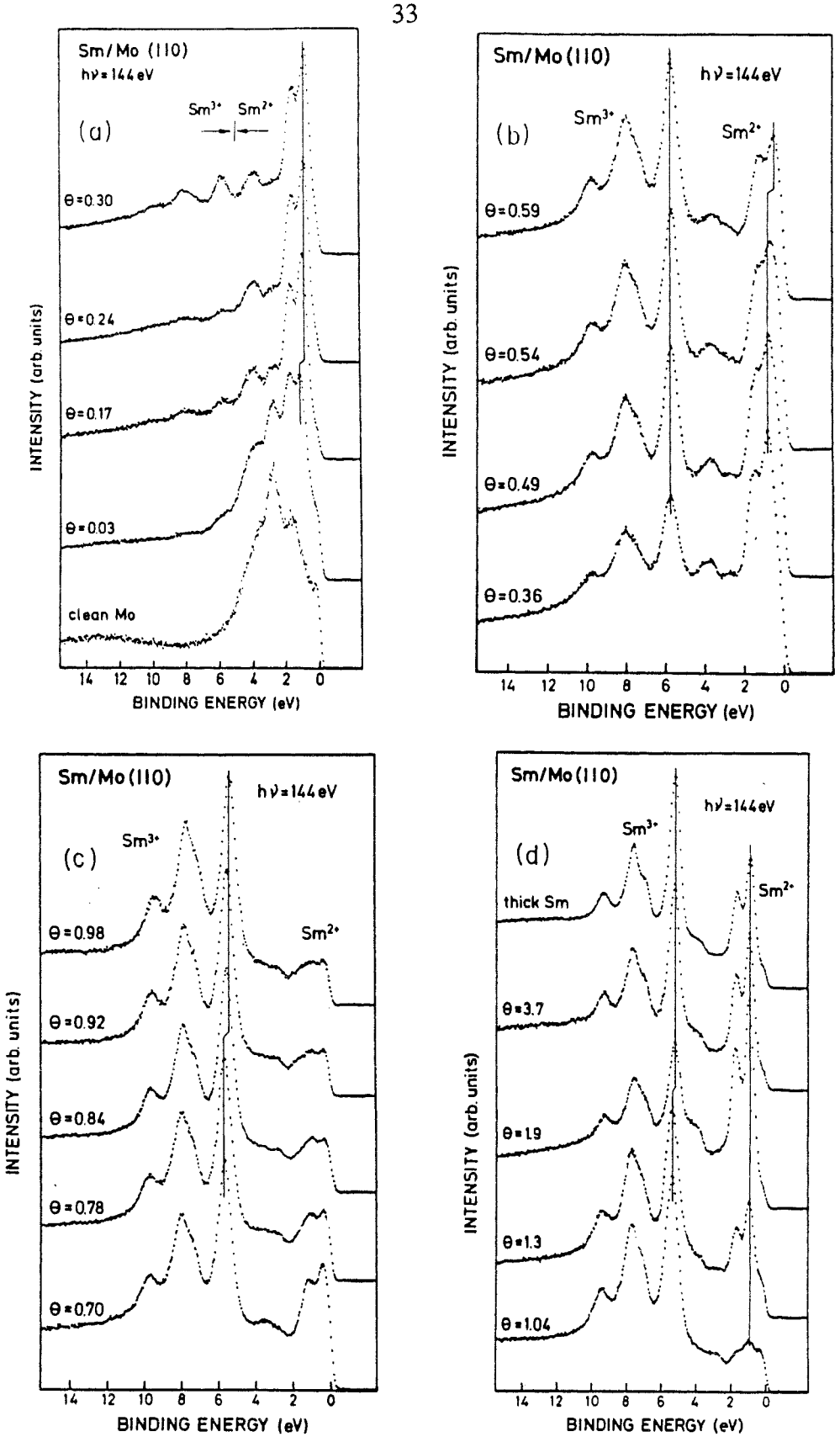


Figure I-21: Evolution des spectres de bande de valence du système Sm/Mo(110) pour les différentes régions de taux de couverture (a: 0-0.3 ML, b: 0.3-0.69 ML, c: 0.69-1.0 ML, d: >1 ML). (d'après [60])

A partir de la formation de la deuxième monocouche, un signal divalent réapparait, correspondant à la couche de surface, dont l'intensité relative culmine à la fin de la deuxième monocouche. Dès lors, on assiste à une croissance en couche par couche dans la structure hexagonale, le "volume" étant trivalent et la couche de surface divalente.

Enfin des études similaires ont également été réalisées pour le samarium sur d'autres substrats métalliques: Sm/W(011) [61], Sm/Al(001) [62,63], Sm/Al(111) [64], Sm/Pd(001) [65], Sm/Cu [66] et Sm/Cu(100) [67] mais également sur des semi-conducteurs: Sm/Si(111) [68,69], Sm/Si(001) [70,71] et Sm/Ge(111) [69].

D - Une terre rare particulière: le cérium

Le cérium, trivalent à pression et température ambiantes ($4f^1(5d6s)^3$), présente à haute pression (7.10^8 Pa) une transition de phase Ce-$\gamma \rightarrow$ Ce-α (Fig. I-22). Ces deux phases ont une structure fcc, mais la phase Ce-α présente un volume atomique inférieur d'environ 17%. La phase Ce-α peut également être obtenue à pression ambiante en refroidissant à environ 100K, mais on passe alors par une phase intermédiaire hexagonale, Ce-β.

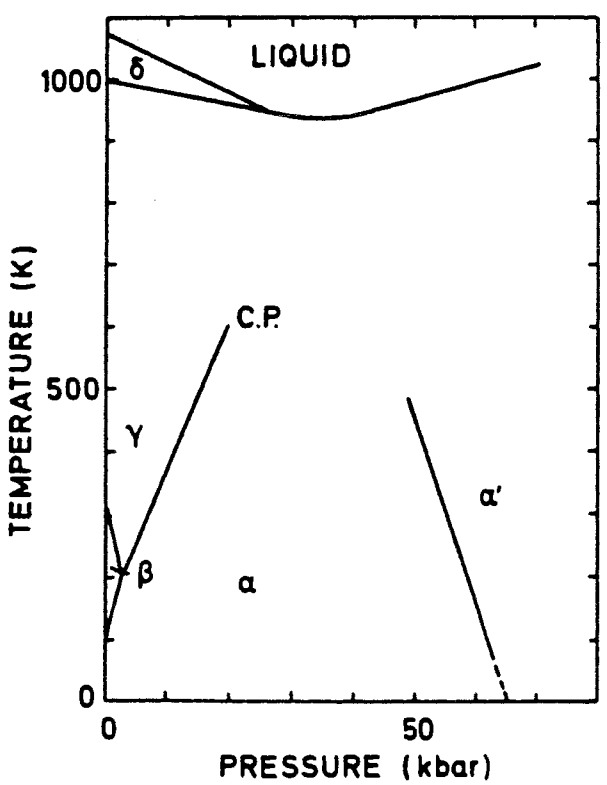


Figure I-22: Diagramme de phase du cérium. (d'après [74])

Les modifications de structure électronique intervenant lors de la transition $\gamma \rightarrow \alpha$ ont fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales [par ex. 72-76]. Les spectres de photoémission 4f des deux phases présentent chacun deux structures séparées d'environ 1.5 eV. Le pic au niveau de Fermi étant attribué à un état final bien écranté où le trou 4f est "comblé" par un électron de valence, tandis que la deuxième structure correspond à un écrantage partiel du trou par les électrons de valence. Les différentes études réalisées ont démontré que la transition de phase s'accompagne d'une modification des intensités relatives des deux structures 4f (Fig. I-23), traduisant une légère diminution du nombre d'électrons 4f, mais sans pour autant que le Ce-α ne soit quadrivalent.

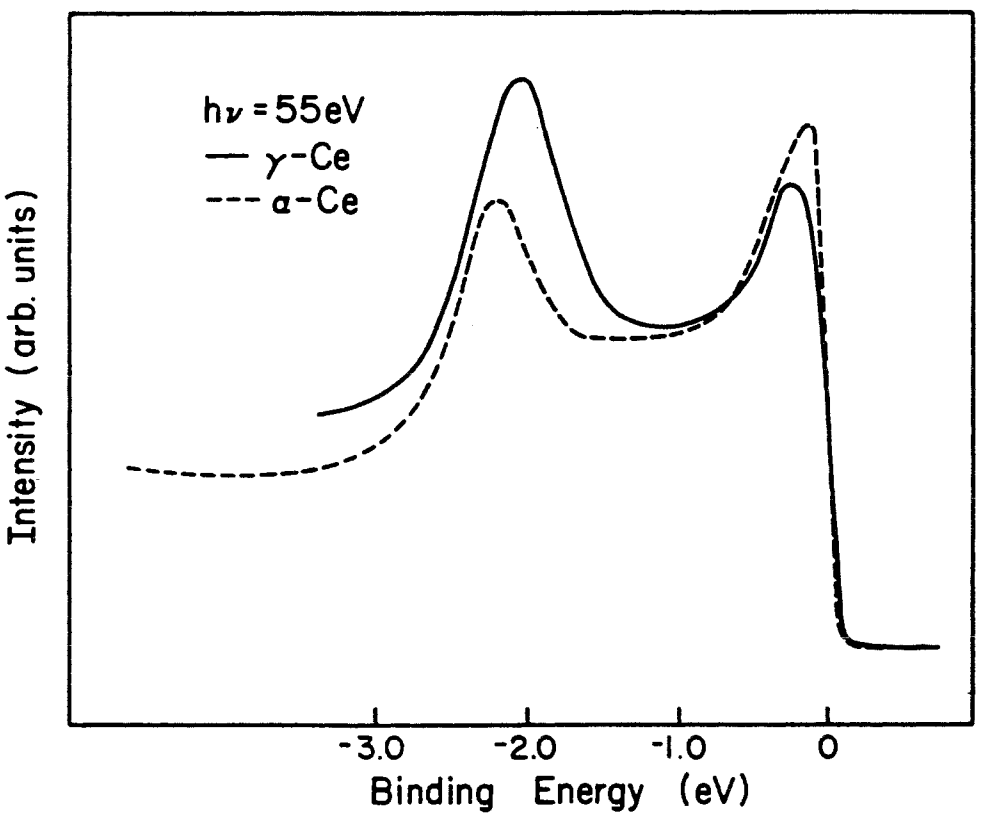


Figure I-23: Spectres de photoémission de Ce-γ et Ce-α. Les spectres ont été normalisés à l'intensité de E_B = -1eV. (d'après [76])

Le système Ce/W(110) présente un grand intérêt pour ses propriétés fondamentales, et il a fait l'objet d'une étude récente en photoémission [77]. Au cours de la croissance du cérium sur W(110), les diagrammes LEED montrent que les distances interatomiques dans le plan de cérium diminuent progressivement, en passant par une série de structures (nx1). Pour un taux de couverture de 0.5, la structure observée est une (2x1) correspondant à des distances interatomiques

supérieures de 9% à celles de la face (111) de Ce-γ (Fig. I-24). A ce stade, le spectre de photoémission 4f est très similaire à ceux observés dans le cas de petits agrégats lorsqu'ils deviennent métalliques. A partir de 0.5 monocouche, la structure change radicalement et devient hexagonale, les distances interatomiques diminuant continûment lorsque le taux de couverture augmente.

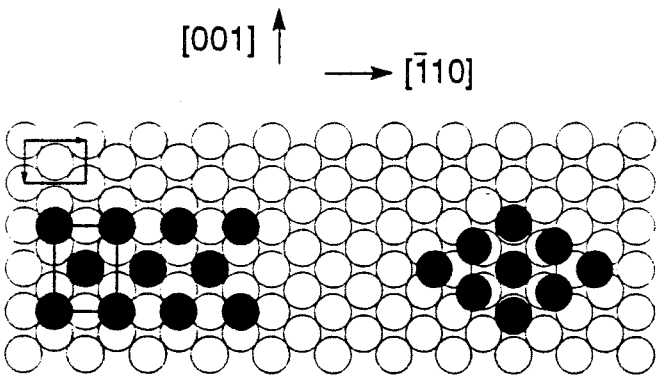


Figure I-24: Structures du cérium épitaxié sur W(110). A gauche, structure (2x1) et à droite, structure hexagonale. (d'après [77])

Au cours de cette contraction des distances, les spectres de photoémission évoluent peu à peu, pour ressembler de plus en plus à celui de Ce-α (Fig. I-24). Enfin, la structure la plus dense observée corespond à un plan atomique dont les distances interatomiques sont inférieures d'environ 3% à celles de la phase Ce-α. Pour des dépôts plus importants, l'épitaxie est perdue, sans doute en raison des contraintes trop importantes imposées. Ce système présente donc un grand intérêt pour l'étude de la structure électronique, en particulier de l'hybridation 4f-bande de valence, en fonction du volume atomique lorsqu'il varie continûment.

Enfin, pour conclure ce survol des interfaces impliquant des terres rares, et sans parler des systèmes impliquant l'europium qui seront présentés dans le chapitre III, on peut mentionner les études suivantes: Yb/Mo(110) [58,78-80], Yb/Al [81], Yb/Pd(111) [82-84], Nd/Cu(111) [85] et Nd/Cu(100) [86], Tb/W(110) [87], Ce/Cu [88], Gd/Ni(111) [89], Nd,Gd,Tb,Dy/Fe(001) [90], Ce,Pr/Mg [91] et Ce/Au, Ce/Cu, Ce/Al, La/Mg [92].

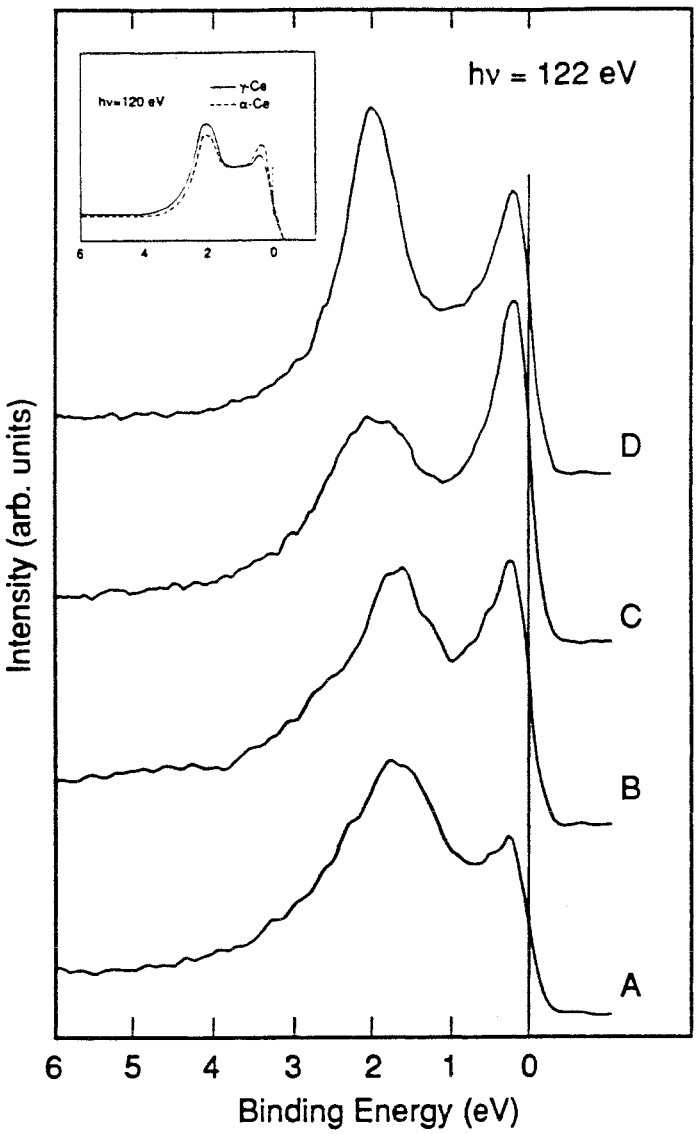


Figure I-25: Evolution des spectres de photoémission 4f de Ce sur W(110) en fonction de la structure (A: structure (2x1), B: structure hexagonale avec les distances interatomiques de Ce-γ, C: structure hexagonale avec les distances interatomiques de Ce-α, D: structure desordonnée pour 7.5 Å de cérium déposé). En insert, sont présentés les spectres de Ce-γ et Ce-α. (d'après [77])

REFERENCES du CHAPITRE I

1 - B.A. Joyce, J. Phys. Chem. Solids **49**, (1988) 237

2 - E. Bauer and Jan H. van der Merwe, Phys. Rev. B **33**, (1986) 3657

3 - K. Reichelt, Vacuum **38**, (1988) 1083

4 - L.A. Bruce and H. Jaeger, Philos. Mag. **36**, (1977) 1331

5 - L.A. Bruce and H. Jaeger, Philos. Mag. A **38**, (1978) 223

6 - V.L. Moruzzi, Phys. Rev. Lett. **57**, (1986) 2211

7 - R.L. Fink, C.A. Ballentine, J.L. Erskine and J.A. Araya-Pochet, Phys. Rev. B **41**, (1990) 10175

8 - C.L. Fu, A.J. Freeman and T. Oguchi, Phys. Rev. Lett. **54**, (1985) 2700

9 - S. Ohnishi, C.L. Fu and A.J. Freeman, J. Magn. Magn. Mater. **50**, (1985) 161

10 - S. Blügel, M. Weinert and P.H. Dederichs, Phys. Rev. Lett. **60**, (1988) 1077

11 - A.J. Freeman and C.L. Fu, J. Appl. Phys. **61**, (1987) 3356

12 - C. Rau, G. Xing and M. Robert, J. Vac. Sci. Technol. A **6**, (1988) 579

13 - J.S. Moodera and R. Meservey, Phys. Rev. B **40**, (1989) 8541

14 - D. Pescia, G. Zampieri, M. Stampanoni, G.L. Bona, R.F. Willis and F. Meier, Phys. Rev. Lett. **58**, (1987) 933

15 - D. Pescia, M. Stampanoni, G.L. Bona, A. Vaterlaus, R.F. Willis and F. Meier, Phys. Rev. Lett. **58**, (1987) 2126

16 - M. Stampanoni, A. Vaterlaus, D. Pescia, M. Aeschlimann, F. Meier, W. Dürr and S. Blügel, Phys. Rev. B **37**, (1988) 10380

17 - H. Chen, N.E. Brener and J. Callaway, Phys. Rev. B **40**, (1989) 1443

18 - Ming J. Zhu, D.M. Bylander and Leonard Kleinman, Phys. Rev. B **43**, (1991) 4007

19 - Olle Eriksson, R.C. Albers and A.M. Boring, Phys. Rev. Lett. **66**, (1991) 1350

20 - H. Li, S.C. Wu, D. Tian, Y.S. Li, J. Quinn and F. Jona, Phys. Rev. B **44**, (1991) 1438

21 - M. Stampanoni, A. Vaterlaus, M. Aeschlimann, F. Meier and D. Pescia, J. Phys. Colloq. **49**, (1988) C8-1661

22 - D. Tian, S.C. Wu, F. Jona and P.M. Marcus, Solid State Commun. **70**, (1989) 199

23 - C.J. Barnes, M. Valden and A. Vuoristo, Solid State Commun. **74**, (1990) 811

24 - M. Maurer, J.C. Ousset, M.F. Ravet and M. Piecuch, Europhys. Lett. **9**, (1989) 803

25 - M. Maurer, M. Piecuch, M.F. Ravet, J.C. Ousset, J.P. Sánchez, C. Aaron, J. Dekoster, D. Raoux, A. De Andres, M. De Santis, A. Fontaine, F. Baudelet, J.L. Rouvière and B. Dieny, J. Magn. Magn. Mater. **93**, (1991) 15

26 - V.L. Moruzzi, P.M. Marcus and J. Kübler, Phys. Rev. B **39**, (1989) 6957

27 - J. Kübler, Solid State Commun. **72**, (1989) 631

28 - C. Liu and S.D. Bader, Phys. Rev. B **41**, (1990) 553

29 - I.A. Morrison, M.H. Kang and E.J. Mele, Phys. Rev. B **39**, (1989) 1575

30 - H. Li, S.C. Wu, D. Tian, J. Quinn, Y.S. Li, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B **40**, (1989) 5841

31 - H. Li, D. Tian, F. Jona and P.M. Marcus, Solid State Commun. **77**, (1991) 651

32 - Hong Li and B.P. Tonner, Phys. Rev. B **40**, (1989) 10241

33 - P.W. Palmberg and T.N. Rhodin, J. Chem. Phys. **49**, (1968) 134

34 - Z.Q. Wang, Y.S. Li, C.K.C. Lok, J. Quinn, F. Jona and P.M. Marcus, Solid State Commun. **62**, (1987) 181

35 - Z.Q. Wang, C.K.C. Lok, J. Quinn, Y.S. Li and F. Jona, J. Phys. C, Solid State Phys. **21**, (1988) 653

36 - S.B. DiCenzo, P.H. Citrin, E.H. Hartford, Jr. and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B **34**, (1986) 1343

37 - P.H. Citrin and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B **27**, (1983) 3176

38 - J.C. Hansen, J.A. Benson, W.D. Clendening, M.T. McEllistrem and J.G. Tobin, Phys. Rev. B **36**, (1987) 6186

39 - S.H. Lu, Z.Q. Wang, S.C. Lu, C.K.C. Lok, J. Quinn, Y.S. Li, D. Tian, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B **37**, (1988) 4296

40 - S.H. Lu, D. Tian, Z.Q. Wang, Y.S. Li, F. Jona and P.M. Marcus, Solid State Commun. **67**, (1988) 325

41 - D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B **33**, (1986) 900

42 - D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B **34**, (1986) 6770

43 - D. Sondericker, F. Jona and P.M. Marcus, Phys. Rev. B **34**, (1986) 6775

44 - G.K. Wertheim and G. Crecelius, Phys. Rev. Lett. **40**, (1978) 813

45 - B. Johansson, Phys. Rev. B **19**, (1979) 6615

46 - J.K. Lang and Y. Baer, Solid State Commun. **31**, (1979) 945

47 - J.W. Allen, L.I. Johansson, I. Lindau and S.B. Hagstrom, Phys. Rev. B **21**, (1980) 1335

48 - V. Murgai, L.C. Gupta, R.D. Parks, N. Mårtensson and B. Reihl in Valence Instabilities (ed. by P. Wachter and H. Boppart), North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1982) 299

49 - I. Chorkendorff, J. Kofoed and J. Onsgaard, Surf. Sci. **152/153**, (1985) 749

50 - I. Chorkendorff, J. Onsgaard, J. Schmidt-May and R. Nylhom, Surf. Sci. **160**, (1985) 587

51 - J.N. Andersen, J. Onsgaard, A. Nilsson, B. Eriksson, E. Zdansky and N. Mårtensson, Surf. Sci. **189/190**, (1987) 399

52 - A. Nilsson, B. Eriksson, N. Mårtensson, J.N. Andersen and J. Onsgaard, Phys. Rev. B **36**, (1987) 9308

53 - A. Nilsson, B. Eriksson, N. Mårtensson, J.N. Andersen and J. Onsgaard, Phys. Rev. B **38**, (1988) 10357

54 - J.N. Andersen, O. Björneholm, M. Christiansen, A. Nilsson, C. Wigren, J. Onsgaard, A. Stenborg and N. Mårtensson, Surf. Sci. **232**, (1990) 63

55 - Å. Fäldt and H.P. Myers, Phys. Rev. Lett. **52**, (1984) 1315

56 - Å. Fäldt and H.P. Myers, J. Magn. Magn. Mater. **47&48**, (1985) 225

57 - A. Stenborg and E. Bauer, Surf. Sci. **185**, (1987) 394

58 - A. Stenborg and E. Bauer, Surf. Sci. **189/190**, (1987) 570

59 - A. Stenborg, J.N. Andersen, O. Björneholm, A. Nilsson and N. Mårtensson, Phys. Rev. Lett. **63**, (1989) 187

60 - A. Stenborg, O. Björneholm, A. Nilsson, N. Mårtensson, J.N. Andersen and C. Wigren, Phys. Rev. B **40**, (1989) 5916

61 - A. Ciszewski and A.J. Melmed, J. Phys. Colloq. **45**, (1984) C9-39

62 - Å. Fäldt and H.P. Myers, Solid State Commun. **48**, (1983) 253

63 - Å. Fäldt and H.P. Myers, Phys. Rev. B **30**, (1984) 5481

64 - Å. Fäldt and H.P. Myers, Phys. Rev. B **34**, (1986) 6675

65 - Å. Fäldt, D.K. Kristensson and H.P. Myers, Phys. Rev. B **37**, (1988) 2682

66 - David M. Wieliczka and Clifford G. Olson, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, (1990) 891

67 - J.N. Andersen, I. Chorkendorff, J. Onsgaard, J. Ghijsen, R.L. Johnson and F. Grey, Phys. Rev. B **37**, (1988) 4809

68 - A. Franciosi, J.H. Weaver, P. Perfetti, A.D. Katnani and G. Margaritondo, Solid State Commun. **47**, (1983) 427

69 - A. Franciosi, P. Perfetti, A.D. Katnani, J.H. Weaver and G. Margaritondo, Phys. Rev. B **29**, (1984) 5611

70 - Å. Fäldt and H.P. Myers, Phys. Rev. B **33**, (1986) 1424

71 - J. Onsgaard, J. Ghijsen, R.L. Johnson, F. Ørskov, I. Chorkendorff and F. Grey, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **52**, (1990) 67

72 - Warren E. Pickett, A.J. Freeman and D.D. Koelling, Phys. Rev. B **23**, (1981) 1266

73 - D. Wieliczka, J.H. Weaver, D.W. Lynch and C.G. Olson, Phys. Rev. B **26**, (1982) 7056

74 - R. Podloucky and D. Glötzel, Phys. Rev. B **27**, (1983) 3390

75 - E. Wuilloud, H.R. Moser, W.-D. Schneider and Y. Baer, Phys. Rev. B **28**, (1983) 7354

76 - D. Wieliczka, C.G. Olson and D.W. Lynch, Phys. Rev. B **29**, (1984) 3028

77 - C. Gu, X. Wu, C.G. Olson and D.W. Lynch, Phys. Rev. Lett. **67**, (1991) 1622

78 - A. Stenborg and E. Bauer, Phys. Rev. B **36**, (1987) 5840

79 - N. Mårtensson, A. Stenborg, O. Björneholm, A. Nilsson and J.N. Andersen, Phys. Rev. Lett. **60**, (1988) 1731

80 - A. Stenborg, O. Björneholm, A. Nilsson, N. Mårtensson, J.N. Andersen and C. Wigren, Surf. Sci. **211/212**, (1989) 470

81 - T. Greber, J. Osterwalder and L. Schlapbach, Phys. Rev. B **40**, (1989) 9948

82 - T. Gourieux, Thèse de l'Université Nancy I (1990)

83 - E. Beaurepaire, B. Carrière, D. Chandesris, C. Brouder, G. Krill, P. Légaré and J. Lecante, J. Phys. Colloq. **49**, (1988) C8-1719

84 - E. Beaurepaire, B. Carrière, P. Légaré, G. Krill, C. Brouder, D. Chandesris and J. Lecante, Surf. Sci. **211/212**, (1989) 448

85 - Roger M. Nix, Robert W. Judd and Richard M. Lambert, Surf. Sci. **203**, (1988) 307

86 - Roger M. Nix, Robert W. Judd and Richard M. Lambert, Surf. Sci. **215**, (1989) L316

87 - C. Rau, C. Jin and M. Robert, Phys. Lett. A **138**, (1989) 334

88 - N.A. Braaten, J.K. Grepstad and S. Raaen, Phys. Rev. B **40**, (1989) 7969

89 - D. LaGraffe, P.A. Dowben and M. Onellion, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, (1990) 2738

90 - C. Carbone, R. Rochow, L. Braicovich, R. Jungblut, T. Kachel, D. Tillmann and E. Kisker, Phys. Rev. B **41**, (1990) 3866

91 - N.A. Braaten and S. Raaen, Phys. Scr. **43**, (1991) 430

92 - S. Raaen, C. Berg and N.A. Braaten, à paraître dans Surf. Sci. (Proceeding ECOSS-12)

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

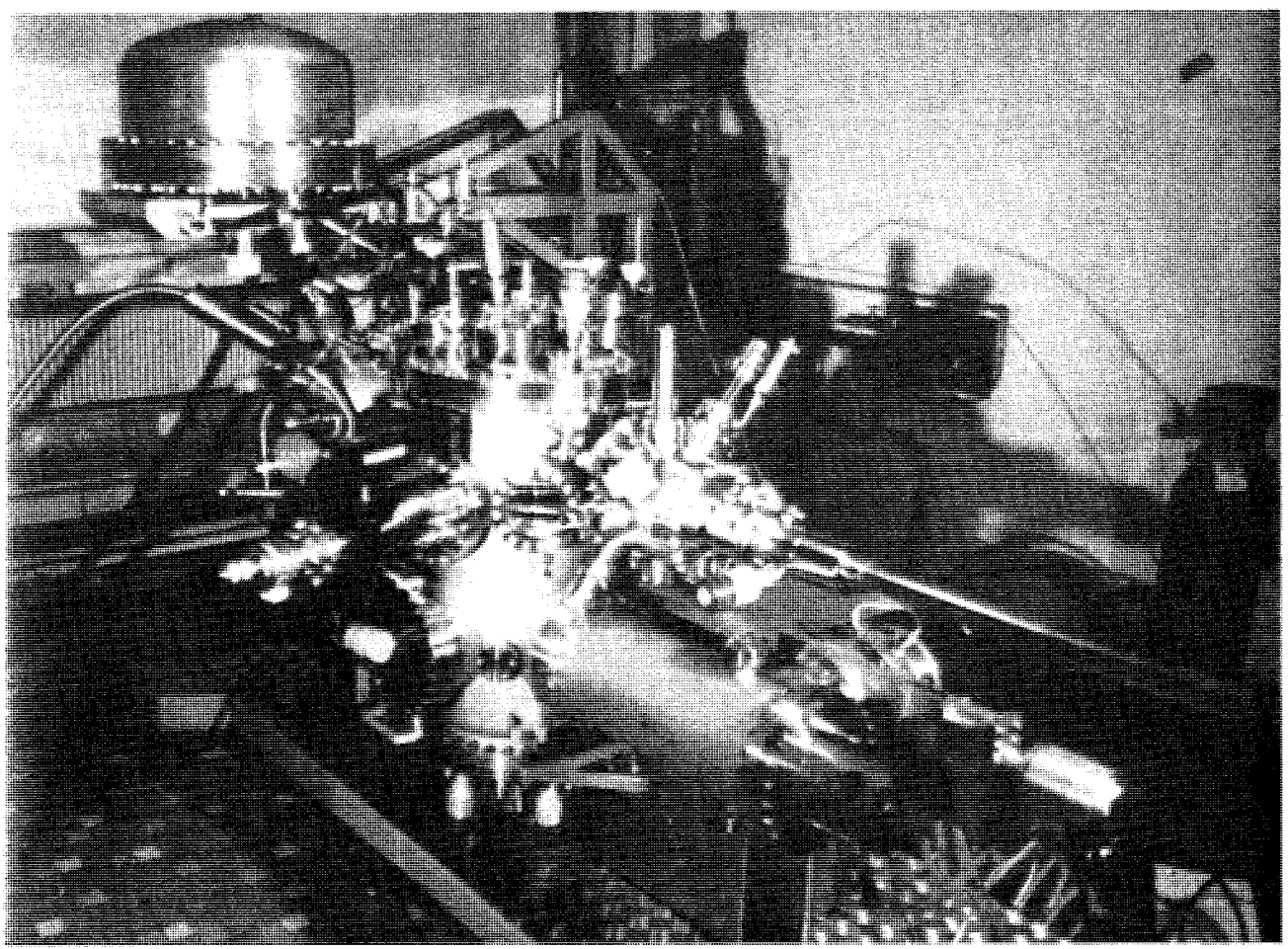


Figure II-1: Dispositif expérimental

I - Description de l'appareillage

A - Introduction

Tout le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au service commun de photoémission du laboratoire de Physique du Solide de Nancy. Ce service est équipé d'un dispositif expérimental comprenant un appareil de photoémission VG Escalab II acquis en 1984, couplé à une enceinte d'évaporation de type MBE pour l'élaboration in-situ des échantillons (opérationnel depuis 1987 - thèse T. Gourieux), ainsi qu'une chambre de préparation servant également de sas pour l'introduction des substrats. Tout au long de mon travail de thèse, j'ai poursuivi le développement de cette partie MBE, et l'essentiel des résultats présentés dans ce mémoire a été obtenu sur cet appareillage.

B - Système de pompage et ultra-vide

Les techniques d'analyse utilisées et la nature des expériences entreprises nécessitent de travailler sous ultra-vide (UHV). En effet, les techniques d'analyse nécessitent de bombarder les échantillons avec des électrons (RHEED et spectroscopie Auger) ou de collecter les électrons émis par les échantillons (photoémission et Auger); dans les deux cas les électrons doivent se propager au sein de l'appareil qui doit donc être sous vide. Par ailleurs, nos expériences consistant à étudier des films ultra-minces, la propreté à l'échelle atomique du substrat ainsi que la qualité du dépôt sont très importantes. Ce dernier point est particulièrement critique lors de l'étude de systèmes à base de terres rares (europium et cérium en particulier) qui sont extrêmement sensibles à l'oxydation. C'est pourquoi nous devons nous attacher à travailler dans un très bon vide mais également veiller à la qualité de celui-ci. Par exemple, quelques monocouches de terre-rare peuvent être très rapidement oxydées (ou hydroxydées) par les résidus de vapeur d'eau qui peuvent subsister dans une enceinte (5 à 10 mn sous 10^{-9} hPa).

Un ensemble de pompes secondaires et primaires permet donc de maintenir le dispositif sous ultra-vide, les pressions étant contrôlées par des jauges à ionisation. L'ensemble du montage doit être périodiquement étuvé (au moins à chaque ouverture de l'une des enceintes). Des caissons isothermes équipés de résistances permettent de porter les parois à plus de 150°C et ainsi de désorber les molécules d'eau et d'autres gaz qui sont adsorbées sur les parois.

La chambre de préparation est équipée d'une pompe à diffusion d'huile Edwards (débit 600 $l.s^{-1}$) qui assure un vide limite inférieur à 10^{-10} hPa. Il s'agit d'une pompe secondaire qui doit être elle-même pompée en primaire. A la base de la pompe, de l'huile Santovac à très faible tension de vapeur (10^{-10} hPa à 20°C) est vaporisée, s'élève et est canalisée par des tuyères dirigées vers le bas. Les molécules de l'enceinte à pomper pénétrant dans la pompe vont, au contact de cette vapeur d'huile, recevoir une composante de quantité de mouvement vers le bas et se diriger vers l'orifice de refoulement pompé en primaire par une pompe à palettes. La vapeur d'huile va se condenser sur les parois de la pompe et ruisseler vers le bas pour être à nouveau vaporisée (Fig. II-2). L'efficacité de ce type de pompe varie peu avec la nature du gaz à pomper mais l'enceinte ainsi pompée peut présenter des résidus d'hydrocarbure provenant du cracking de l'huile utilisée. Afin de limiter ce phénomène, mais également pour améliorer la capacité de pompage par adsorption sur les parois froides, notre pompe est équipée d'un piège refroidi à l'azote liquide.

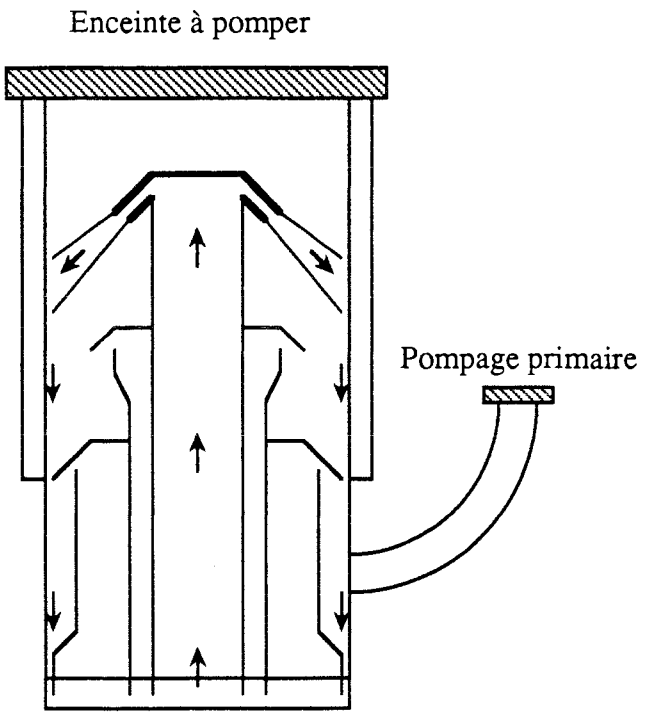


Figure II-2: Schéma de principe d'une pompe à diffusion d'huile

Le pompage de l'enceinte MBE est assuré par une pompe turbomoléculaire Alcatel (débit 400 $l.s^{-1}$, 27000 $tours.mn^{-1}$). Elle est constituée d'une succession de disques fixes et mobiles comportant des ailettes de taille croissante formant une suite d'étages de compression. Les molécules de l'enceinte à pomper sont évacuées vers l'orifice de refoulement pompé en primaire par communication de quantité de

mouvement lors des contacts avec les disques. L'efficacité dépend de la masse des molécules à pomper et le gaz résiduel est principalement constitué d'hydrogène mais est totalement exempt d'hydrocarbures.

Cette pompe est assistée d'un sublimateur de titane très efficace pour l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Un filament de titane est porté à sa température de sublimation et le titane ainsi dégagé va se condenser en films minces sur les parois avoisinantes refroidies à l'eau. Ces films minces ont la propriété de chimisorber les molécules de gaz venant frapper les parois. Le débit ainsi obtenu est de l'ordre de 10 $l.s^{-1}$ par cm^2 de titane fraîchement déposé. Il faut cependant noter que l'efficacité est quasiment nulle pour les gaz rares.

Enfin, pour compléter le dispositif de pompage, cette chambre est équipée d'une double paroi pouvant être refroidie à l'azote liquide qui permet d'améliorer sensiblement le vide limite par adsorption de molécules. Cependant, il ne s'agit pas à proprement parler d'une pompe puisque, lorsque la paroi se réchauffe, elle "relâche" les molécules adsorbées. Ce dispositif permet d'améliorer temporairement le vide limite, notamment lors des évaporations.

Cet ensemble de pompes permet d'obtenir un vide limite de l'ordre de la limite des jauges de mesure, c'est à dire $2\text{-}3.10^{-11}$ hPa.

Nous disposons également d'un spectromètre de masse (Spectramass-RGA 100D) destiné à contrôler la composition du gaz résiduel. Il est du type quadripolaire, et permet la détection de molécules de masse molaire jusqu'à 100 $g.mol^{-1}$ avec une sensibilité maximale de 2.10^{-13} hPa de pression partielle. Les molécules de gaz sont d'abord ionisées par un faisceau électronique de 70 eV émis par un filament. Au cours de cette étape, les molécules complexes peuvent être dissociées et certaines espèces atomiques peuvent être doublement ionisées. Par exemple, un résidu de vapeur d'eau donnera un pic à 18 $g.mol^{-1}$ mais également à 17 (OH) d'intensité quatre fois inférieure, un pic à 16 (O) et un autre à 2 (H_2). En fait, les ions ne sont pas triés par masse mais suivant leur rapport m/e. Ainsi, les atomes d'argon, par exemple, peuvent être doublement ionisés et un spectre d'argon présentera un pic principal à 40 et un pic secondaire à 20, d'intensité dix fois plus faible, qui correspond aux ions Ar^{++}.

Les ions sont ensuite filtrés en masse par le dispositif quadripolaire. Celui-ci est constitué de quatre cylindres en acier disposés symétriquement autour de l'axe du filtre, les pôles en opposition étant connectés deux à deux. L'une des paires est portée à un potentiel U+V où U est une tension continue et V une tension alternative haute fréquence, l'autre paire étant au potentiel -(U+V). Le rapport U/V détermine l'intervalle de masse Δm, tandis que l'amplitude de V détermine la "masse" m/e des

ions qui auront une trajectoire stable et qui ressortiront du filtre. Les ions qui n'ont pas le rapport m/e adapté auront une trajectoire instable et seront collectés par les cylindres du quadripôle. On effectue donc un balayage en masse en variant continûment la valeur de l'amplitude de V, tout en maintenant la fréquence et le rapport U/V constants. Les ions ayant été sélectionnés arrivent au détecteur où ils sont accélérés et donnent lieu à une émission en cascade d'électrons secondaires. Le courant ainsi créé est environ 1000 fois supérieur au courant d'ions collectés. Enfin, l'appareil est relié à une table traçante permettant l'enregistrement de spectres $P_{partielles} = f(m/e)$.

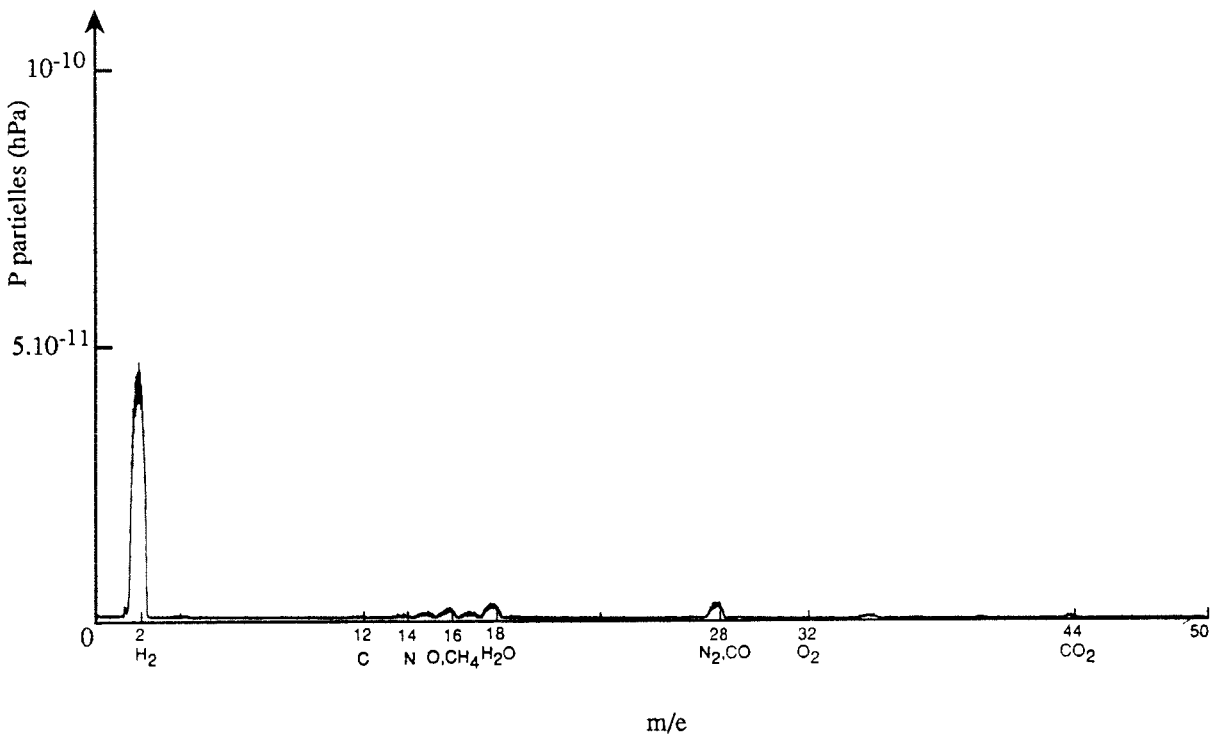


Figure II-3: Spectre de gaz résiduel ($P_{totale} = 6.10^{-11}$ hPa)

Le pompage de la chambre d'analyse (ou de photoémission) est assuré par une pompe à diffusion d'huile identique à celle déjà décrite et par une pompe ionique. Cette dernière est en fait un perfectionnement du sublimateur de titane et en reprend le principe. Schématiquement, une importante différence de potentiel est appliquée entre une cathode en titane et une anode, l'ensemble étant placé dans un champ magnétique. Les électrons arrachés à la cathode sont accélérés vers l'anode et suivent une trajectoire hélicoïdale très longue sous l'effet du champ magnétique. Sur leur parcours, ils rencontrent des molécules du gaz résiduel qui sont alors ionisées et accélérées vers la cathode. Une fraction des ions ainsi formés est chimisorbée par le titane de la cathode, l'autre fraction provoquant une pulvérisation

de celle-ci. On assiste alors à la formation d'ions titane beaucoup plus réactifs que le titane atomique. Le pompage des gaz rares est amélioré par rapport au sublimateur puisque ces atomes peuvent être "enfouis" sous un dépôt de titane pulvérisé. La géométrie est en fait plus complexe pour améliorer les performances. Cette pompe ne nécessite pas de pompage primaire mais, pour que la décharge soit entretenue, elle ne peut fonctionner que lorsque la pression est déjà inférieure à 10^{-2} hPa.

Cet ensemble est complété par un sublimateur de titane et permet d'obtenir un vide limite de $2\text{-}3.10^{-11}$ hPa.

C - La chambre de préparation

Cette chambre sert tout d'abord de sas pour l'introduction des substrats ou des échantillons à étudier, et évite ainsi de casser le vide dans tout le dispositif expérimental. Une canne de transfert permet ensuite de placer l'échantillon dans l'une des deux autres chambres.

Elle sert également à la préparation des échantillons avant leur transfert. Nous disposons d'une lime diamant à grain fin permettant le nettoyage par abrasion mécanique d'échantillons polycristallins. Ce système n'est bien sûr pas adapté aux échantillons monocristallins puisqu'il détruirait irrémédiablement l'ordre à grande distance. Par contre, il est très approprié au nettoyage de composés polycristallins car, grâce à une abrasion homogène, la stoechiométrie de la surface n'est pas modifiée.

Elle est également équipée, pour le nettoyage de la surface des échantillons, d'un canon à ions argon AG2 (VG Instruments) à faible focalisation. Ce canon produit un courant ionique pouvant atteindre 200 µA pour des énergies comprises entre 2 et 10 keV. Une lentille électrostatique permet de focaliser le faisceau sur environ 1 cm^2. Les vitesses de décapage obtenues sont de quelques dizaines d'angströms par minute.

Un dispositif de chauffage par bombardement électronique permet de recristalliser la surface des échantillons monocristallins après un bombardement ionique. Un filament de tungstène, porté à -600 V, émet des électrons qui sont accélérés vers l'échantillon qui est à la masse. On atteint ainsi des températures allant jusqu'à 1000°C en quelques secondes.

D - L'enceinte MBE

Cette chambre est dévolue à l'élaboration in-situ d'échantillons et à leur caractérisation. Elle est équipée d'un second canon à ions, de sources

d'évaporation, de microbalances à quartz pour le contrôle des dépôts, d'un spectromètre de masse pour l'analyse du vide résiduel, d'un spectromètre Auger pour la caractérisation du dépôt et d'un RHEED pour les études structurales (Fig. II-4).

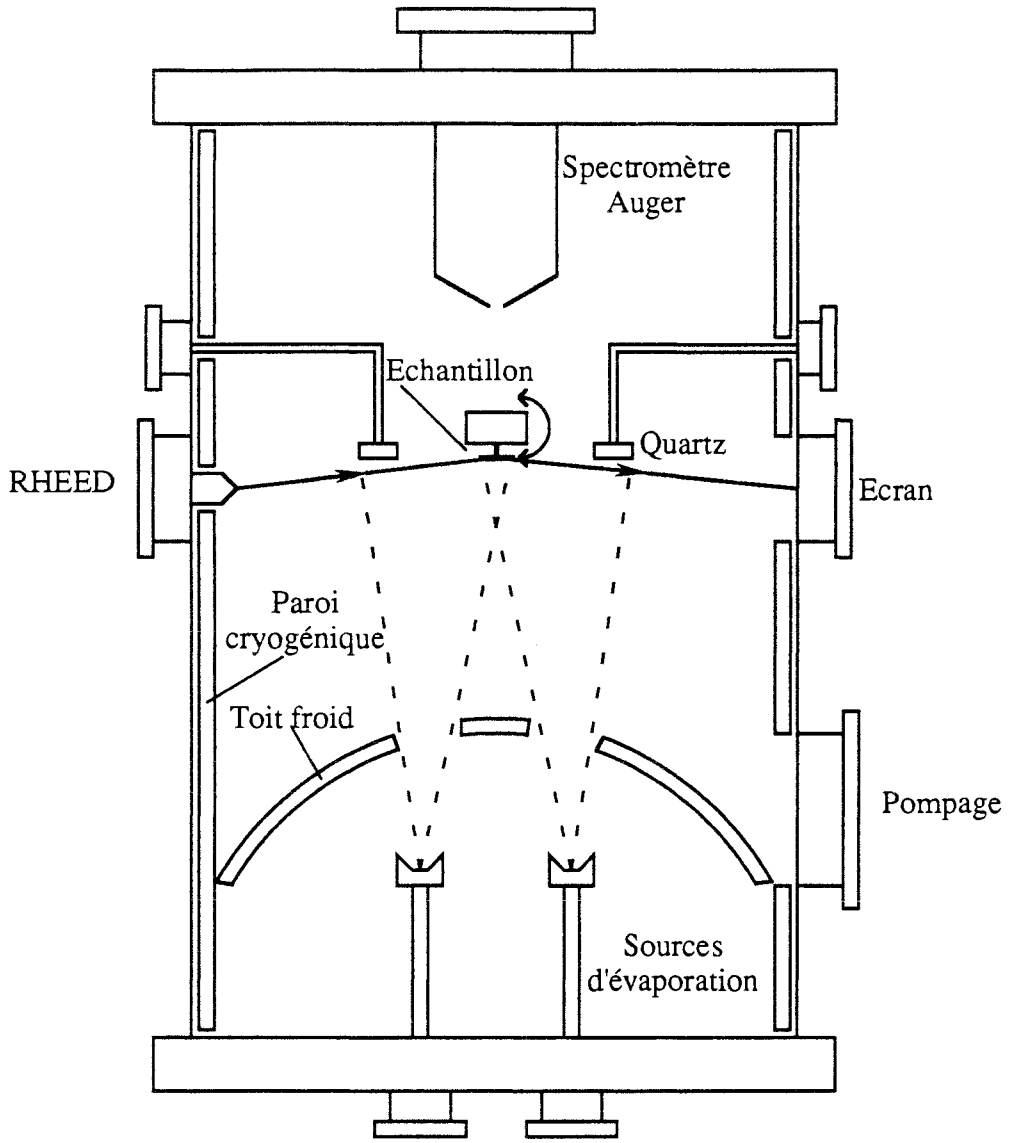


Figure II-4: Schéma de principe de l'enceinte MBE

L'échantillon est placé sur un manipulateur de précision à trois axes de translation et une rotation. Nous disposons, pour les expériences demandant des études de photoémission, d'un manipulateur permettant le transfert de l'échantillon vers la chambre d'analyse. Ce manipulateur est également équipé d'une résistance

pour chauffer l'échantillon jusqu'à 1000°C et d'une circulation d'azote liquide permettant les expériences à 100K. La mesure de ces températures est possible grâce à un thermocouple Chromel-Alumel placé sur le porte-échantillon.

Pour les expériences de diffraction en RHEED, nous avons dû installer un nouveau manipulateur disposant en plus d'une rotation azimutale permettant l'exploration des différentes directions cristallographiques de la surface des échantillons. Ce manipulateur est équipé d'un chauffage par bombardement électronique permettant d'atteindre 1200°C. Deux thermocouples permettent le contrôle de la température et sa régulation. Cependant, ce manipulateur n'est pas compatible avec notre système de transfert d'échantillons, ce qui interdit les études conjointes de photoémission et de diffraction.

1° - Le canon à ions

Ce canon est utilisé dans la dernière phase de préparation des substrats et pour décaper un dépôt après une expérience. Il produit un faisceau très fin (quelques μm^2) permettant des études de profilométrie de concentration; il est également équipé d'un dispositif de balayage pour le décapage de surfaces jusqu'à $1 cm^2$. La vitesse de décapage est de quelques angströms par minute pour un courant ionique de 10 µA à 2 keV. Il dispose d'un pompage différentiel assuré par une pompe turbomoléculaire (100 $l.s^{-1}$) et par la pompe à diffusion de la chambre de préparation. Cela permet de maintenir une pression de 10^{-8} hPa dans l'enceinte quand la pression d'argon est de 10^{-6} hPa dans le canon.

2° - Les sources d'évaporation

Le bâti est conçu pour être équipé de quatre sources d'évaporation différentes mais actuellement trois seulement sont installées. Le choix du type de source se fait en fonction du matériau à évaporer et de ses caractéristiques.

Le palladium est un métal qui s'évapore à partir de la phase liquide mais près du point de fusion (environ 1600°C). Nous avons donc choisi pour ce matériau un canon d'évaporation par bombardement électronique. Il est constitué d'une coupelle en cuivre refroidie à l'eau dans laquelle est placé le matériau à évaporer, d'un filament de tungstène porté à un potentiel négatif qui émet des électrons et d'une grille destinée à focaliser le faisceau. Grâce à ce dispositif de focalisation électrostatique, le matériau ne chauffe qu'en un point et la pression ne remonte jamais au dessus de 10^{-8} hPa, même pour une vitesse d'évaporation de l'ordre de

100 Å.mn^{-1}. Pour le flux que nous utilisons couramment (quelques Å.mn^{-1}), la pression est inférieure à 5.10^{-10} hPa.

Pour le cérium, la situation est très différente puisque son point de fusion se situe à 795°C et qu'il s'évapore à environ 1800°C. Nous avons donc choisi un creuset en tungstène chauffé par effet Joule. Le cérium est porté au delà de son point de fusion jusqu'à obtenir un flux de quelques angströms par minute pour une intensité d'environ 300 A et une tension de l'ordre de 0.7 V.

Le principal problème posé par ce type de source est la source de rayonnement thermique qu'il constitue. En effet, tout l'environnement de la source est porté à une température entraînant un important dégazage et une forte remontée de pression dans l'enceinte. Pour limiter les problèmes de pollution du dépôt dus à ce phénomène, nous avons placé le creuset dans un tunnel à double paroi de molybdène destiné à piéger le rayonnement. Nous devons également, avant d'entreprendre une évaporation, faire fonctionner la source près du point d'évaporation pendant plusieurs jours pour la dégazer. Malgré ces précautions, la pression est d'environ 10^{-8} hPa au cours d'une évaporation et nous avons pu vérifier, grâce au quadripôle, qu'il s'agissait principalement d'hydrogène.

Pour l'europium la situation est encore différente: ce métal se sublime vers 500°C alors que sa température de fusion est de 826°C. Nous avons donc choisi une cellule d'effusion de Knudsen. Elle comporte un creuset cylindrique en nitrure de bore pyrolytique autour duquel est enroulée une résistance chauffante. Le sommet du cylindre est obstrué par un cache en tantale percé d'un trou de 5 mm de diamètre. Dans le cas idéal où les dimensions de l'ouverture sont négligeables devant celles du creuset, le flux d'évaporation, pour un matériau donné, ne dépend que de la température et pas de la quantité de matière dans le creuset [1]. Dans notre cas, le principal avantage de ce système est que la température est homogène dans tout le creuset. L'europium s'évaporant à partir de la phase solide, il serait difficile d'obtenir un chauffage homogène avec un creuset comme celui utilisé pour le cérium. L'inconvénient de cette méthode est la grande inertie thermique due aux dimensions de la cellule.

Toutes ces sources sont situées dans le bas de l'enceinte, au dessous du manipulateur supportant l'échantillon. Ainsi, il suffit d'effectuer une rotation de 180° pour passer de la position "évaporation" à la position "caractérisation Auger".

Entre l'échantillon et les sources est intercalé un toit hémisphérique pouvant être refroidi par circulation d'eau ou d'azote liquide. Son rôle est, d'une part, de

piéger le rayonnement thermique afin de limiter la remontée de pression due au dégazage et, d'autre part, d'éviter une métallisation générale de l'enceinte. Ce toit est percé de huit ouvertures. Quatre sont situées sur les axes source-échantillon et peuvent être fermées par des caches mobiles permettant de définir correctement le début et la fin d'un dépôt. Les quatre autres ouvertures sont placées de manière à permettre la vision directe et permanente des sources par les quartz pour réguler le flux d'évaporation et déterminer l'épaisseur des dépôts.

3° - Les microbalances à quartz

Il s'agit d'oscillateurs à quartz dont la fréquence de vibration dépend de la masse déposée. Ainsi, à partir de la densité et sachant que la surface du quartz est de 1 cm^2, un calculateur détermine l'épaisseur déposée. Cependant, la densité de couches ultra-minces n'est pas forcément la même que celle du matériau massif et il est préférable de raisonner en nombre d'atomes déposés par cm^2. Les quartz sont refroidis à l'eau mais, étant directement exposés au rayonnement des sources, il se pose un problème de dérive thermique. En effet, la fréquence de vibration dépend également de la température et il est donc nécessaire d'attendre l'équilibre thermique. Les trois quartz sont placés à la même distance des sources que l'échantillon et nous supposons que le flux est isotrope puisque l'angle entre les directions des quartz et de l'échantillon est petit. Un dernier problème peut provenir d'une différence de coefficient de collage entre le quartz et l'échantillon, principalement si leurs températures sont différentes. Cependant, nous avons pu estimer, grâce aux résultats obtenus en spectroscopie Auger lors de la croissance de deux monocouches d'Eu sur Pd(111), que l'erreur due à toutes ces incertitudes restait inférieure à 10%.

4° - Le spectromètre Auger

Le spectromètre Auger (RIBER-OPC105) est placé au dessus du manipulateur, ce qui permet l'enregistrement d'un spectre après un dépôt par simple retournement de l'échantillon. Il comporte un canon à électrons produisant un faisceau de 0.5 mm de diamètre dont l'intensité est de 0 à 10 μA à des énergies de 500 à 3000 eV. L'analyse en énergie des électrons Auger se fait grâce à un CMA (cylindrical mirror analyzer) dont la résolution est environ de 0.3% (Fig. II-5). Il est constitué de deux cylindres coaxiaux entre lesquels est appliquée une différence de potentiel. Les électrons émis par l'échantillon pénètrent entre les deux cylindres où ils suivent une trajectoire parabolique dont la courbure dépend de leur énergie cinétique et de la tension appliquée. Pour une différence de potentiel donnée, seuls

les électrons ayant une énergie bien précise seront focalisés vers le multiplicateur d'électrons. Ainsi, en variant continûment la tension appliquée, on obtient un balayage de la gamme en énergie désirée. Il faut noter que la géométrie de l'analyseur ne permet qu'aux électrons émis à $\theta = 42° 18'$ de la normale de l'échantillon, de pénétrer entre les deux cylindres; il faut donc tenir compte d'un facteur $1/\cos\theta$ pour les mesures quantitatives faisant intervenir la profondeur d'analyse.

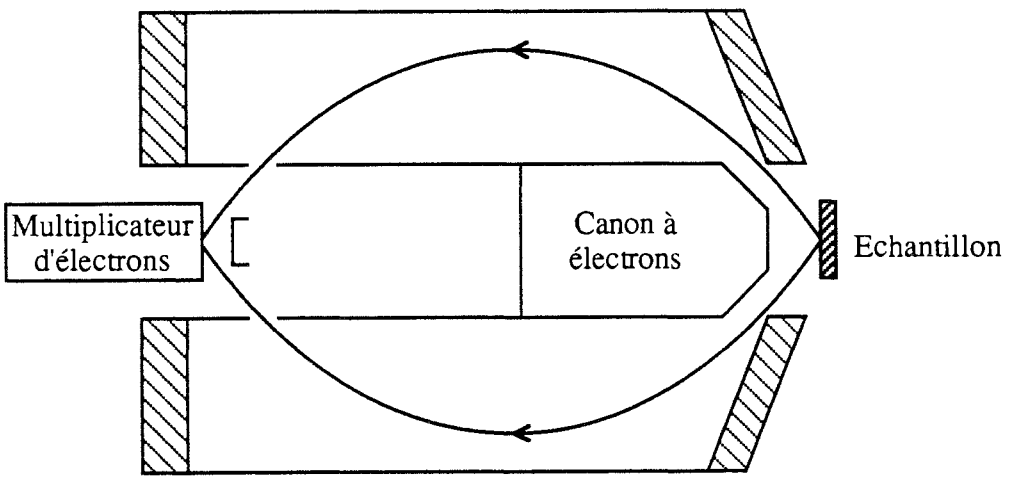


Figure II-5: Schéma de principe de l'analyseur cylindrique (CMA) du spectromètre Auger.

Le signal recueilli à la sortie du multiplicateur d'électrons est ensuite amplifié et dérivé par un "lock-in". En effet, les structures Auger s'inscrivent sur un fond continu et ressortent beaucoup mieux en mode $\frac{dN(E)}{dE}$. Le spectre est ensuite enregistré sur un micro-ordinateur IBM PS2 grâce à un logiciel d'acquisition et de pilotage AEI.

5° - Le RHEED

Le RHEED (reflection high energy electron diffraction) est un canon d'électrons à très haute énergie destiné à l'étude de la structure cristallographique des surfaces (VG Instruments-LEG300). Un faisceau monocinétique d'électrons de 10 à 30 keV est envoyé sur l'échantillon sous un angle d'incidence de 1 à 3°. A ces énergies, le libre parcours moyen est de l'ordre de $\lambda = 100$ Å [SEA], ce qui correspond à une profondeur de pénétration de $\lambda.\sin 1° \approx 1.8$ Å, soit à peine un plan atomique. Cette technique est donc essentiellement sensible à la première

monocouche. Les électrons diffractés viennent ensuite frapper un écran recouvert de ZnS dopé au cuivre où se forment les figures de diffraction par électroluminescence.

E - La chambre d'analyse (VG Instruments-ESCALAB MKII)

Cette chambre est réservée aux études de la structure électronique par photoémission. Les échantillons élaborés dans l'enceinte d'évaporation ou nettoyés dans la chambre de préparation sont placés sur un manipulateur de précision grâce au dispositif de transfert.

Elle est équipée pour les études de photoémission en rayonnement UV (UPS) ou X (XPS); l'analyseur est de type hémisphérique.

1° - La lampe UV

Il s'agit d'une lampe à décharge pourvue de deux étages de pompage destinés à limiter la remontée de pression dans l'enceinte (de l'ordre de 10^{-9} hPa). Nous utilisons de l'hélium N55 qui est préalablement asséché dans un piège à azote liquide avant d'être introduit dans le tube de décharge. Le rayonnement obtenu dépend de la pression d'hélium introduite:

- He I ($h\nu$ = 21.2 eV) pour une pression de l'ordre de 10^{-1} hPa
- He II ($h\nu$ = 40.8 eV) pour une pression de l'ordre de 10^{-2} hPa

D'autres gaz rares peuvent être employés pour obtenir d'autres longueurs d'onde mais l'hélium est le plus courant. La largeur naturelle de ces raies est de 5 meV.

2° - Le tube à rayons X

Il est constitué d'une anode dont l'extrémité en cuivre est recouverte de quelques µm de magnésium sur une face et d'aluminium sur l'autre. Elle est refroidie à l'eau afin d'éviter un échauffement trop important qui entraînerait une détérioration des dépôts. L'anode est portée à un potentiel positif de 10 à 15 keV afin d'accélérer les électrons émis par l'un des deux filaments de tungstène situés autour de l'anode. Ces électrons, en frappant l'un des dépôts, vont induire des transitions entraînant une émission caractéristique du matériau:

- Mg K_α $h\nu$ = 1253.3 eV de largeur naturelle 0.68 eV
- Al K_α $h\nu$ = 1486.6 eV de largeur naturelle 0.83 eV

Ces raies principales sont accompagnées d'autres rayonnements parasites d'intensités environ 10 fois plus faibles situés à 8-10 eV de plus que la transition principale. On retrouve l'effet de ces rayonnements parasites sur un spectre de photoémission sous forme de satellites situés à plus forte énergie cinétique que le pic principal.

3° - L'analyseur hémisphérique

Son rôle est de sélectionner en énergie les photoélectrons qui seront détectés. Les photoélectrons émis par l'échantillon sont focalisés par une lentille électrostatique vers l'entrée de l'analyseur où est appliqué un potentiel retardateur. Celui-ci a pour effet de bloquer les électrons de faible énergie et de ralentir les autres. Ils pénétrent ensuite dans un passage hémisphérique où règne un champ électrique radial. Les électrons sont déviés par ce champ et leur rayon de courbure dépend de leur énergie. Ainsi, seuls ceux qui ont une énergie bien précise (pass energy), dépendant du champ appliqué, traverseront tout le passage et seront détectés par le channeltron. Deux modes de balayage en énergie sont possibles:

- le potentiel retardateur est fixe mais le champ appliqué entre les hémisphères varie continûment, changeant ainsi le pass energy. On a dans ce cas $\frac{\Delta E}{E}$ = cste.

- le pass energy est fixe et la résolution dépend de sa valeur mais reste constante (ΔE = cste). On obtient alors le balayage en variant le potentiel retardateur.

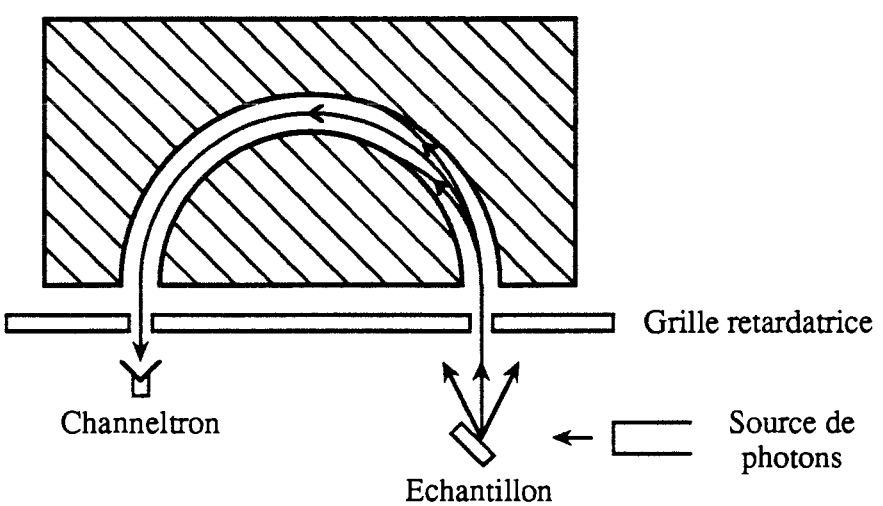


Figure II-6: Schema de principe de l'analyseur hémisphérique

Toutes nos études ont été réalisées dans le mode ΔE = cste et, en XPS, généralement avec un pass energy de 20 eV, ce qui donne une résolution globale (incluant la largeur naturelle du rayonnement) d'environ 1 eV. Dans le cas des études UPS, la largeur naturelle des radiations utilisées est très faible, et c'est l'analyseur seul qui détermine la résolution totale. En He I, nous utilisons un pass energy de 1 eV pour une résolution de 0.2 eV et, en He II, le pass energy est de 5 eV pour une résolution de 0.3 eV.

Les électrons arrivant dans le channeltron vont générer une cascade puis une impulsion électrique. Celle-ci sera amplifiée puis comptabilisée par le micro-ordinateur qui pilote également le balayage en énergie comme en spectroscopie Auger.

II - Processus physiques intervenant dans les techniques d'analyse

A - Le libre parcours moyen des électrons dans la matière

Toutes les techniques que nous utilisons (XPS, UPS, AES, RHEED) font intervenir, d'une façon ou d'une autre, le libre parcours moyen des électrons. Nous sommes donc amenés à prendre en compte l'atténuation d'un faisceau électronique dans la matière. Le libre parcours moyen λ détermine la distance moyenne parcourue par un électron entre deux chocs inélastiques. Il intervient dans la formule d'atténuation:

$$\frac{dN}{dx} = -\lambda N \Leftrightarrow N = N_0 \exp(-\frac{x}{\lambda})$$

N étant le nombre d'électrons en fonction de la profondeur d'échappement x.

Seah et Dench [2] ont proposé, à partir d'une compilation de résultats expérimentaux, une expression universelle semi-empirique pour λ en fonction de l'énergie. Pour des énergies inférieures à 15 eV, la dépendance est en E^{-2} et, au dessus de 75 eV, en $E^{1/2}$. L'expression, valable pour les éléments purs, tient compte de la nature du matériau via l'épaisseur a d'une monocouche:

$$\lambda = \frac{538}{E^2} + 0.41(aE)^{1/2} \text{ (en monocouches)}$$

Cette expression est couramment utilisée dans la littérature pour estimer les libres parcours moyens (Fig II-7). Malheureusement, les terres rares sont des éléments particuliers pour lesquels cette formule ne convient pas.

Aux énergies que nous utilisons (20 à 1500 eV), le libre parcours moyen est de l'ordre de 5 à 30 Å. Ainsi, les informations obtenues par nos techniques spectroscopiques ne concernent que les 10 à 20 premiers angströms de l'échantillon, et on voit l'importance capitale de la propreté de la surface étudiée.

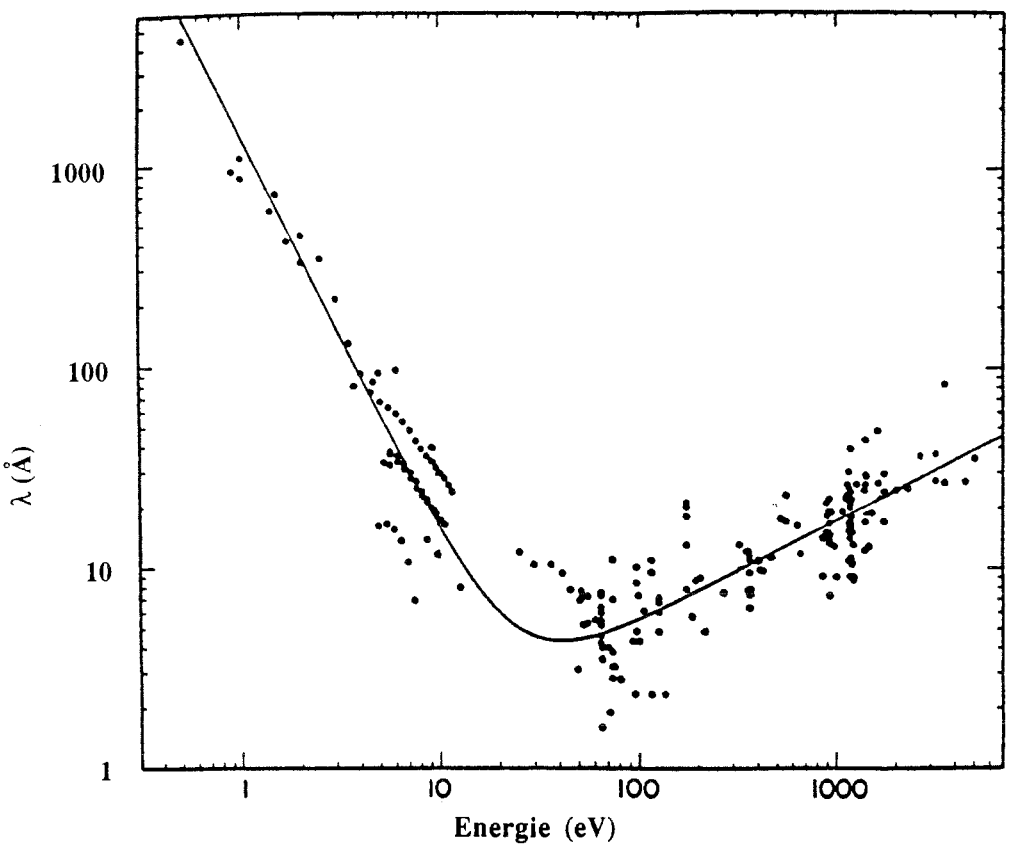


Figure II-7: Courbe universelle semi-empirique et compilation de valeurs expérimentales pour le libre parcours moyen des électrons dans la matière. (d'après [2])

B - La spectroscopie Auger

1° - L'effet Auger

En 1922, Meitner observa qu'un atome, ayant émis une particule ß sous l'action de rayons gamma, pouvait relaxer par émission d'un électron. En 1923, Rosseland décrivit théoriquement [3] la possibilité d'un tel mécanisme. La même année, Wilson observa également ce phénomène. Il énonça l'hypothèse que "les deux particules étaient émises par le même atome, la particule ß étant éjectée par

l'électron le plus rapide, au cours de sa course" [4]. C'est finalement en 1925 que Pierre Auger qui travaillait sur l'émission secondaire et tertiaire, comprit et expliqua les observations de Wilson [5,6].

Un atome ionisé (trou de cœur) peut se désexciter par émission d'un photon (fluorescence) ou par émission d'un électron (effet Auger). La somme des probabilités des deux événements est de un, mais l'effet Auger est prépondérant pour les éléments légers tandis que la fluorescence est importante pour les éléments lourds.

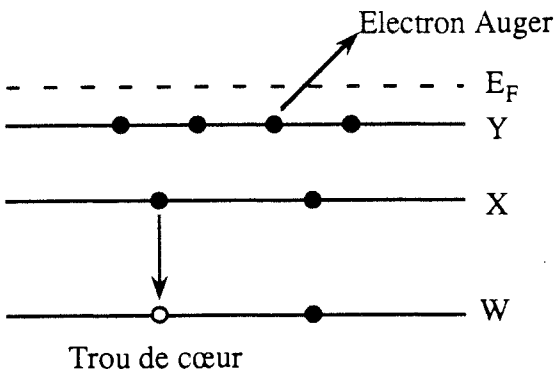


Figure II-8: Représentation d'un processus Auger WXY

Lors d'une transition Auger, le trou de cœur d'un niveau W est comblé par un électron d'une couche X plus externe. L'énergie ainsi dégagée, $E_W - E_X$, va servir à arracher un électron d'un troisième niveau Y. Celui-ci, appelé électron Auger, sera émis avec une énergie cinétique E_A indépendante de l'énergie qui a servi à produire le trou de cœur. Pour un atome de numéro atomique Z, elle sera, en première approximation, égale à:

$$E_A = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z)$$

Dans le cas d'un solide, il convient de retrancher à cette expression le travail de sortie du solide ϕ. Dans la pratique, c'est la différence ϕ_A entre le travail de sortie de l'analyseur et ϕ qui intervient. On a alors, pour l'énergie mesurée:

$$E_A = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z) - \phi_A$$

En réalité, cette relation n'est pas exacte car les énergies à considérer sont celles d'un atome ionisé. La différence $E_W - E_X$ n'est pas beaucoup modifiée par la présence du trou de cœur, mais l'électron Auger qui quitte l'ion va ressentir ce trou. Tout se passe comme si l'électron Auger provenait d'une couche Y d'un atome de charge Z+1. On obtient alors:

$$E_A = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+1) - \phi_A$$

Cette relation permet une bonne estimation des énergies des transitions Auger, mais elle est loin d'être exacte car elle néglige totalement les effets multiélectroniques induits par l'existence du trou de cœur (voir photoémission).

La transition est notée du nom des trois niveaux WXY intervenant dans le processus. On peut avoir des transitions WWX qui sont appelées Coster-Kronig ou WWW dites Super Coster-Kronig. La bande de valence peut également intervenir et les transitions sont alors notées WXV ou WVV.

Toutes les transitions sont a priori possibles à condition que $E_X - E_Y > E_Z$. En effet, les règles de sélection dipolaire, régissant les transitions d'absorption et/ou de photoémission, n'interviennent pas dans l'effet Auger, où seul l'hamiltonien d'interaction coulombienne $\left(\frac{e^2}{r_{ij}}\right)$ joue un rôle.

2° - Informations obtenues en spectroscopie Auger

Dans notre travail, nous utilisons la spectroscopie Auger pour obtenir deux types d'informations essentielles:

- la composition chimique de la surface
- le mode de croissance

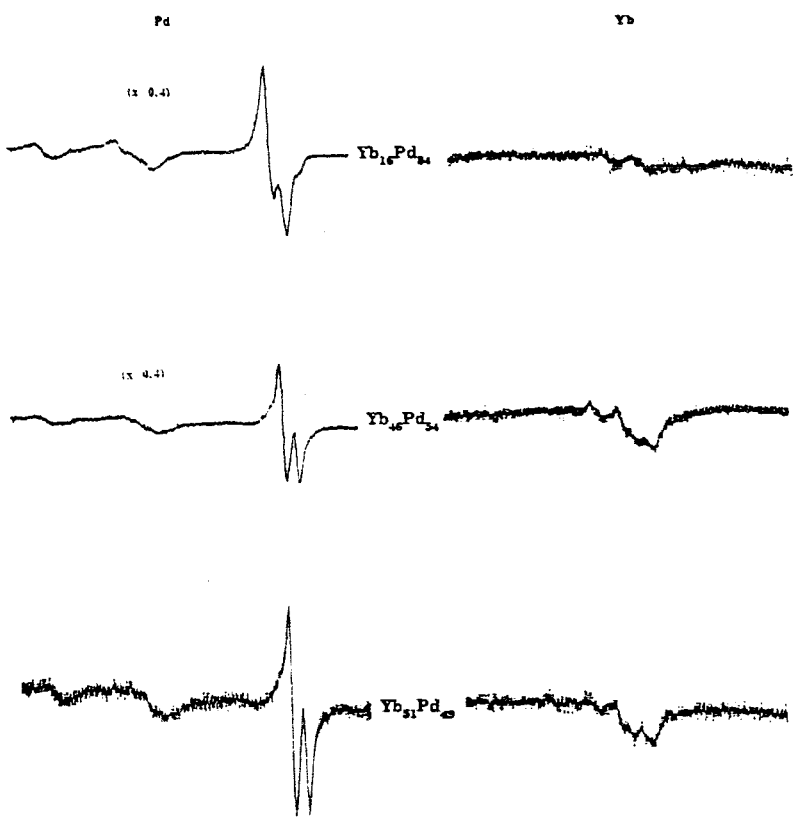


Figure II-9: Evolution des structures Auger MVV du palladium dans les alliages Yb_xPd_{1-x} en fonction de la concentration. (d'après [8])

La composition chimique est obtenue par l'analyse quantitative d'un spectre et des structures qu'il contient. Les énergies des transitions de chaque élément sont répertoriées [par ex. 7], ce qui permet l'indexation de tous les pics d'un spectre. Un deuxième niveau d'analyse concerne le déplacement chimique ou la structure fine d'un pic Auger. En effet, le transfert de charges dû aux liaisons chimiques formées par un atome avec son environnement va entraîner un déplacement des niveaux internes et donc un déplacement en énergie des transitions Auger.

La forme d'un pic Auger peut également être modifiée par l'environnement chimique. Les transitions faisant intervenir la bande de valence sont particulièrement sensibles à cet effet puisque les liaisons formées modifient les états de la bande de valence. Par exemple, la structure $M_{4,5}VV$ du palladium subit d'importants changements dans les alliages amorphes Yb_xPd_{1-x} [8]. Le rapport d'intensité des deux structures présentes dans le spectre de palladium s'inverse progressivement au cours de l'enrichissement en ytterbium (Fig II-9).

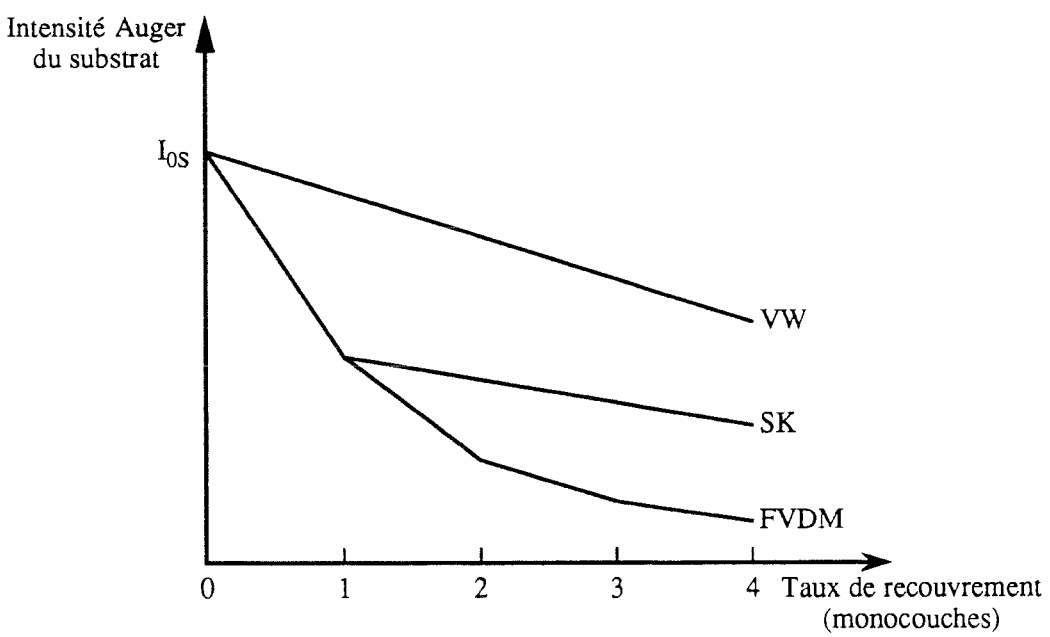


Figure II-10: Variation de l'intensité Auger du substrat en fonction du recouvrement et du mode de croissance. (VW: Volmer-Weber, SK: Stranski-Krastanov, FVDM: Frank van der Merwe)

Une autre utilisation de la spectroscopie Auger est l'étude du mode de croissance d'un dépôt en suivant l'évolution de l'intensité Auger I_s du substrat (ou

de l'adsorbat) en fonction de l'épaisseur x du dépôt. La forme générale pour I_S est donnée par:

$$I_S = I_{0S} \exp\left(-\frac{x}{\lambda\cos\theta}\right)$$

Cependant, la variation de l'intensité dépend du mode de croissance du dépôt (Fig. II-10). Par exemple, pour une croissance en couche par couche (Frank Van der Merwe), la décroissance se fait par segments (correspondant à la formation de chaque monocouche) qui sont inscrits sur une enveloppe exponentielle donnée par l'expression ci-dessus.

Les autres modes de croissance sont également associés à une variation caractéristique de I_S, mais ils sont plus difficiles à mettre en évidence expérimentalement. Ils sont notamment difficiles à différencier des cas d'interdiffusion du dépôt et du substrat.

C - La photoémission

1° - Principe

Cette technique consiste à irradier l'échantillon d'un flux de photons monoénergétiques et à analyser en énergie les électrons émis par effet photoélectrique. Le processus peut être décrit dans un modèle à trois étapes:

- absorption du photon par un électron et transfert de celui-ci dans un continuum
- transfert du photoélectron vers la surface de l'échantillon
- sortie du matériau et détection dans l'analyseur

Le photoélectron émis a une énergie cinétique qui s'exprime, en fonction de son énergie de liaison et en première approximation, sous la forme:

$E_C = h\nu - E_B - \phi_S$ où ϕ_S est le travail de sortie de l'échantillon

Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre s'égalisent si l'échantillon est mis à la masse; on obtient alors pour l'énergie cinétique effectivement mesurée:

$E'_C = h\nu - E_B - \phi_{spec}$ où ϕ_{spec} est le travail de sortie du spectromètre

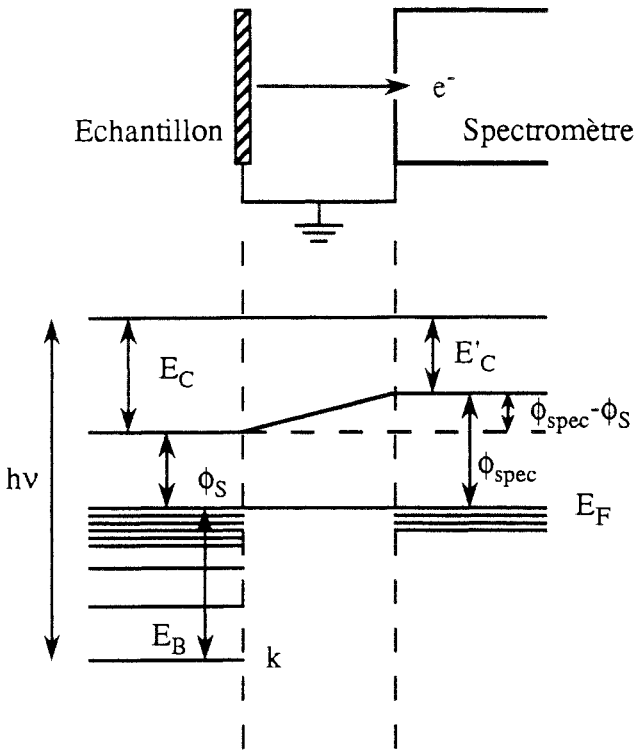


Figure II-11: Diagramme des niveaux d'énergie, pour la photoémission sur un niveau k, dans le cas d'un échantillon métallique mis à la masse. (d'après [17])

2° - Photoémission sur les niveaux de cœur

a - Approche à un électron

Si on néglige les phénomènes de relaxation dans une approximation à un électron, la position en énergie d'une raie de photoémission est égale à l'énergie de liaison de l'orbitale concernée; il s'agit du théorème de Koopmans : $E_B = -\varepsilon_\alpha$

• i - Règles de sélection

Dans le cadre de l'approximation à un électron, les règles de sélection dipolaires définissent les états finals autorisés. En effet, la probabilité du processus de photoémission est proportionnelle à l'élément de matrice de l'hamiltonien d'interaction rayonnement-matière entre l'état initial et l'état final. Dans le cadre de l'approximation dipolaire, consistant à ne considérer que le premier ordre du développement de l'hamiltonien d'interaction, cet élément de matrice n'est non nul que pour certains états finals.

L'hamiltonien d'un électron dans un champ électromagnétique s'écrit:

$$H = \frac{(\vec{p} - q\vec{A})^2}{2m} + V(\vec{r}) = H_0 + H_{int}$$

avec $H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$ et où $\vec{A}$ est le potentiel vecteur

En se plaçant en jauge de Coulomb ($\vec{\nabla}.\vec{A} = 0$), on arrive à: $\hat{H}_{int} = i\hbar\frac{q}{m}\hat{A}\vec{\nabla}$

On peut développer les composantes A_j de $\vec{A}$: $A_j(\vec{r}) = A_j(0) + \vec{r}\frac{\partial A_j(0)}{\partial x_j} + \cdots$

En se limitant au premier ordre, l'hamiltonien s'écrit alors comme la somme de deux termes:

- dipolaire électrique: $\hat{H}_{int(1)} = \frac{i\hbar qA(0)}{m}(\vec{\varepsilon}_r.\vec{\nabla})$
- quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique: $\hat{H}_{int(2)} = \frac{i\hbar q}{m}\vec{r}.\vec{\nabla}\ (\hat{A}_0.\vec{\nabla})$

avec $\hat{A}_0 = A(0)\vec{\varepsilon}_r$ et $\vec{\varepsilon}_r$ un vecteur unitaire dans la direction du potentiel vecteur.

L'approximation dipolaire consiste à ne considérer que $\hat{H}_{int(1)}$ et mène à:

$$\langle f \mid \hat{H}_{int(1)} \mid i\rangle = \frac{iA_0(E_f - E_i)}{\hbar}\langle f \mid \vec{\varepsilon}_r.q\vec{r} \mid i\rangle$$

On arrive alors, pour que cet élément de matrice soit non nul, aux règles de sélections dipolaires pour le photoélectron:

$\Delta l = \pm 1$, $\Delta j = \pm 1$, $\Delta s = 0$

la règle de sélection sur m dépend de la polarisation des photons:

-polarisation linéaire: $\Delta m = 0$

-polarisation circulaire gauche: $\Delta m = +1$

-polarisation circulaire droite: $\Delta m = -1$

Ainsi, en utilisant du rayonnement synchrotron polarisé circulairement, il devient possible d'étudier les propriétés magnétiques des matériaux. En effet, l'hélicité des photons polarisés, lors de leur absorption, se comporte comme un spin ± 1.

Dans le cas de la photoémission, le photoélectron est arraché à l'atome et envoyé dans un continuum. Les nombres quantiques du photoélectron doivent vérifier les règles de sélection et la loi de conservation, du spin total et du moment orbital total, permet d'obtenir les règles de sélection pour l'ion:

$\Delta L = 0,\pm1,\pm2,...,\pm l$ et $\Delta S = \pm\frac{1}{2}$

• ii - Effets multiplets

On rencontre principalement ces effets dans le cas d'atomes où une couche de valence est incomplète et, de surcroît, très localisée (c'est, par exemple, le cas des états 4f dans les terres rares). Ce sont ces électrons qui construisent les moments cinétiques orbital ($\vec{L}$) et de spin ($\vec{S}$) de l'atome dont le couplage engendre le moment total $\vec{J}$.

Il y a alors, dans l'état final, un couplage entre le trou de cœur laissé par le photoélectron et cette couche incomplète qui vont construire un moment cinétique total $|\vec{J}| \neq |\vec{J}|$. Dans un spectre de photoémission (ou d'absorption), nous allons observer toutes les transitions $\vec{J} \rightarrow \vec{J}'$ compatibles avec les règles de sélection dipolaires énoncées plus haut.

Une manifestation importante de ces effets se rencontre sur les niveaux internes de matériaux magnétiques. En 1969, C.S. Fadley et al. ont, les premiers, mis en évidence un "splitting" sur les niveaux 3s de différents composés de fer et de manganèse [9]. Ce dédoublement est dû au fait que les deux états finals, correspondant à une situation où le spin de l'électron 3s est soit parallèle, soit antiparallèle aux spins 3d responsables du magnétisme, sont séparés en énergie par les interactions d'échange. Ces auteurs ont également observé des dédoublements sur les niveaux 3p mais ceux-ci ne peuvent être interprétés simplement en terme d'interactions d'échange. Un an plus tard, C.S. Fadley et D.A. Shirley montrèrent l'existence de cet effet sur les niveaux 3s du fer, du cobalt et du nickel [10]. Ils notèrent également que, dans le cas du fer, ce phénomène se manifeste au dessous et au-dessus de la température de Curie, dans l'état ferromagnétique et dans l'état paramagnétique (Fig. II-12). Cet effet peut donc être relié à la présence d'un moment local, mais absolument pas à un quelconque ordre magnétique. La séparation en énergie des deux composantes des niveaux 3s est proportionnelle à l'intégrale d'échange 3s-3d. Ainsi, S. Hüfner et G.K. Wertheim ont, par des calculs type Hartree-Fock, calculé théoriquement la séparation en énergie qu'ils ont comparée aux résultats expérimentaux pour MnF_2 et FeF_2 [11]. L'accord est très bon pour les niveaux 2s, mais il y a un facteur 2 entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux pour les niveaux 3s. Ils attribuent cet écart à des effets de corrélation et de relaxation, dus à la présence du trou de cœur, qui ne sont pas pris en compte dans les calculs.

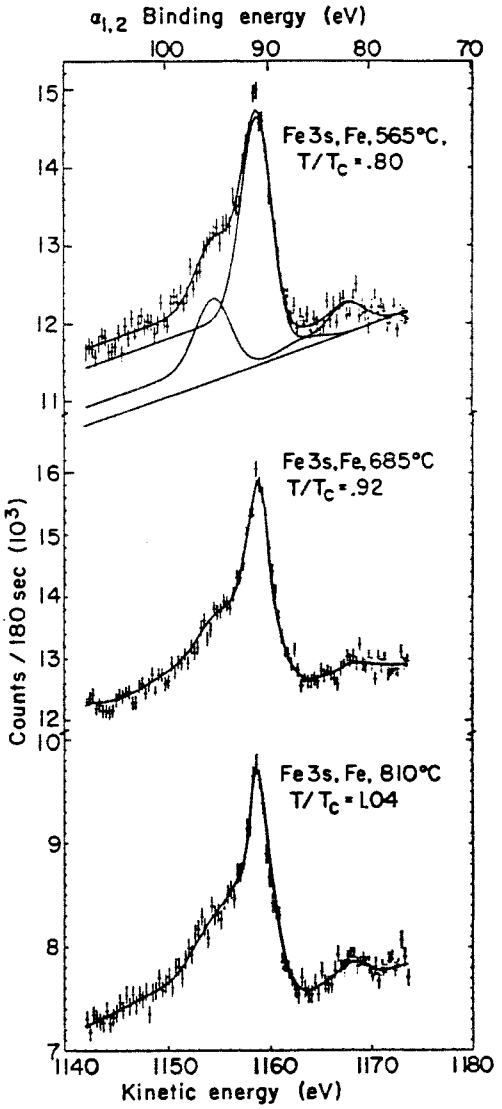


Figure II-12: Spectres de photoémission de Fe 3s au-dessus et en-dessous de la température de Curie. (d'après [10])

McFeely et al. ont alors tenté de relier la séparation en énergie à la valeur du moment local dans la phase paramagnétique α du manganèse [12]. On a en effet, dans le cas d'échange 3s-3d:

$$\Delta E(3s) = (2S+1)\frac{G^2(3s3d)}{5}$$

Ainsi, si l'intégrale d'échange $G^2(3s3d)$ est connue, une mesure de ΔE permet d'obtenir la valeur du spin total dans l'état initial. En fait, la détermination de l'intégrale d'échange demeure le principal problème puisque, dans un métal, les électrons 3d ont un caractère itinérant et les électrons des bandes de conduction s-p vont écranter les interactions 3s-3d. McFeely et al. ont cependant pu estimer le

moment local à 2.5 μB par atome, ce qui est en bon accord avec la valeur de 2.37 μB obtenue par des mesures de susceptibilité. Les auteurs concluent enfin que, vu les approximations faites, ce bon accord pourrait être fortuit!

Cet effet a également été utilisé pour déterminer le moment porté par le fer dans la série de composés Gd_xFe_y [13]. En supposant une relation linéaire entre ΔE et S (et donc μ), et en mesurant ΔE dans du fer massif dont on connait le moment par atome, ils ont pu montrer que le moment par atome de fer dans les composés était de 1.76 μB contre 2.2 μB dans le fer massif. Ils attribuent cette baisse du moment à une réduction de -1.9 à -1.6 eV de la séparation d'échange des deux sous bandes de spins majoritaires et minoritaires, due à la diminution du nombre de coordination des atomes de fer.

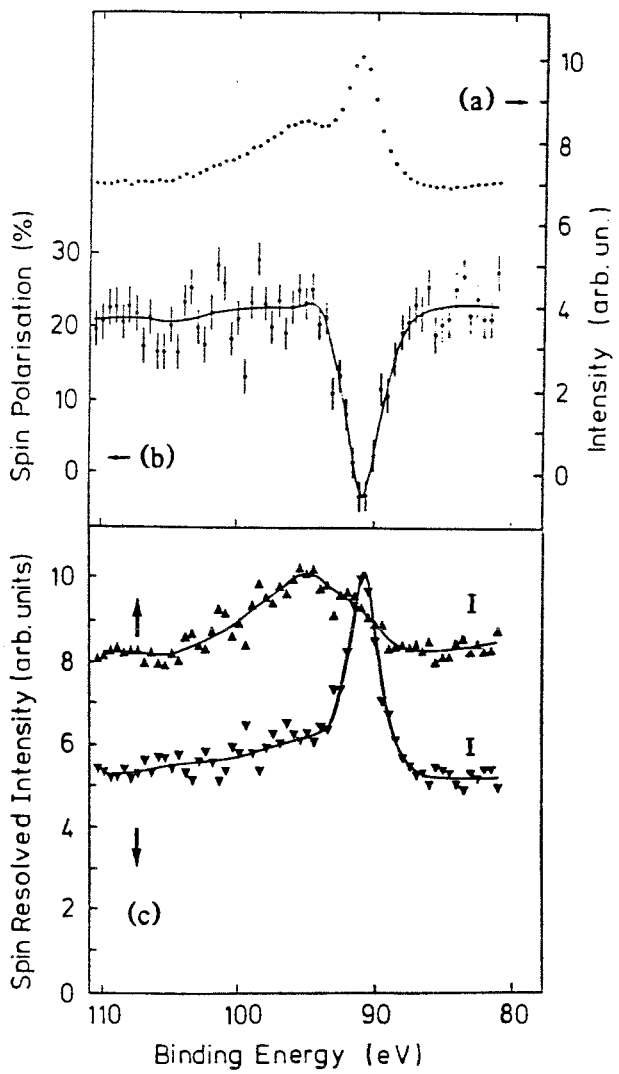


Figure II-13: (a) spectre de photoémission de Fe 3s non résolu en spin, (b) polarisation en spin du spectre, (c) spectres résolus en spin (spins majoritaires ↑). (d'après [15])

Van Acker et al. ont présenté une compilation de résultats sur la séparation du niveau 3s du fer dans de nombreux composés magnétiques [14]. Leur conclusion est qu'il n'y a pas de relation évidente entre la valeur de ΔE et le moment porté par le fer, déterminé par d'autres techniques. Pour eux, une description correcte de cet éclatement doit prendre en compte, bien sûr les interactions d'échange déjà discutées, mais également l'interaction coulombienne entre électrons de cœur et de valence avec les effets d'écrantage, les corrélations entre électrons de valence, ainsi que le moment local porté par l'atome.

Enfin, des études de photoémission résolue en spin ont permis d'identifier les deux composantes de la raie 3s du fer obtenue en photoémission classique [15]. Le satellite situé à plus haute énergie de liaison correspond aux spins majoritaires, tandis que le pic principal, situé 4.5 eV à plus basse énergie de liaison, présente un caractère de spin minoritaire (Fig. II-13).

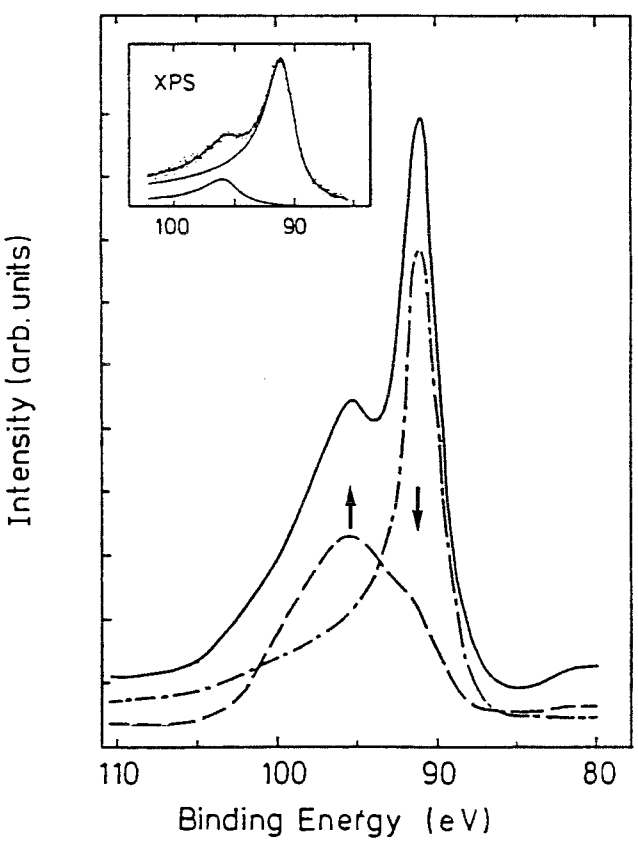


Figure II-14: Spectre de Fe 3s non résolu en spin (trait plein) et spectres résolus en spin (traits pointillés) après soustraction du bruit de fond et lissage. En insert, déconvolution d'un spectre non résolu en spin en deux lorentziennes asymétriques, sous-estimant la contribution des spins majoritaires. (d'après [15])

Cette étude montre également, en ayant permis de les isoler, que les deux composantes n'ont pas du tout la même géométrie. En effet, le pic principal est une lorentzienne de largeur 2.3 eV avec une forte asymétrie (du type de celle discutée ci-dessous) du côté des fortes énergies de liaison, et il est semblable aux pics 3s de matériaux non magnétiques (comme le cuivre). Par contre, le satellite, correspondant principalement aux spins majoritaires, a une largeur totale d'environ 10 eV et présente, du côté des basses énergies de liaison, un épaulement à l'emplacement des spins minoritaires. Cette largeur importante n'est donc pas simplement due au temps de vie du trou, mais au fait que le satellite comporte deux composantes. Ainsi, les deux composantes, habituellement extraites des spectres de photoémission conventionnelle, par ajustement numérique sous forme de deux lorentziennes asymétriques, ne correspondent pas à la réalité (Fig II-14). En particulier, cette méthode sous-estime la contribution des spins majoritaires puisqu'elle donne un rapport d'intensité de 4.5 [14], tandis que les deux composantes des spectres résolus en spin sont dans un rapport de 1.16. Cette dernière valeur est plus proche du rapport 1, attendu dans un modèle d'états d purement délocalisés (magnétisme itinérant), que de la valeur de $(S+1)/S = 1.9$ prévue dans un modèle de moment localisé sur chaque atome.

En conclusion, on voit donc que l'origine de cet effet n'est pas encore bien comprise, et que, s'il y a certainement un lien avec la présence d'un moment local sur l'atome (ou d'un moment effectif), rien ne permet, à l'heure actuelle, de déterminer la valeur du moment à partir de ΔE ou du rapport d'intensité.

Tous ces phénomènes peuvent être décrits, en première approximation, dans une approche à un électron. Cependant, les effets à N corps, résultant de la réaction du système électronique à la présence du trou de cœur, peuvent compliquer de façon importante ces structures multiplets.

b - Effets à N corps

• i - Asymétrie des raies internes de photoémission

Cette asymétrie est observée sur les raies de cœur des métaux présentant une forte densité d'états au niveau de Fermi. Elle est due à des transitions internes à la bande qui sont liées aux phénomènes de relaxation de l'atome invoqués précédemment. Il s'agit d'une infinité de satellites, du type de ceux discutés ci-dessous, très proches en énergie, dont la succession crée l'asymétrie des niveaux de cœur.

Doniach et Šunjić ont montré [16] que, pour tenir compte de cet effet, la section efficace de photoionisation pouvait s'écrire:

$$\sigma_{(\alpha,\gamma)}(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha)\cos\left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha)\,\mathrm{Arctg}\left(\frac{E}{\gamma}\right)\right]}{\left(E^2+\gamma^2\right)^{\frac{1-\alpha}{2}}} \quad \text{avec} \quad \alpha = \sum_l 2(2l+1)\left(\frac{\delta_l}{\pi}\right)^2$$

Le coefficient d'asymétrie α ($0 \leq \alpha < 0.5$) est lié aux déphasages partiels δ_l induits par le trou. E est la position en énergie du niveau et, $\gamma \propto \frac{1}{\tau}$ où τ est le temps de vie du trou.

L'importance expérimentale du coefficient d'asymétrie α vient du fait qu'il est fortement lié à la densité d'états au niveau de Fermi; plus celle-ci est élevée, plus α est grand. Ainsi, la détermination expérimentale de α, par ajustement numérique, nous renseigne, par exemple, sur le remplissage de la bande lors de la formation d'un alliage. En effet, schématiquement, pour une bande plus que demi-pleine, un remplissage partiel conduira à une diminution de la densité d'états au niveau de Fermi (puisque celui-ci se déplace) et donc à une symétrisation des raies internes. A l'inverse, pour une bande moins que demi-pleine, un remplissage s'accompagne d'une augmentation de α.

Il faut cependant noter que ce modèle a été établi avec l'hypothèse simple d'une bande rectangulaire, c'est à dire avec une densité d'états constante au voisinage du niveau de Fermi. Ce modèle, s'il est satisfaisant dans le cas de bandes s, peut donc se révéler insuffisant pour les systèmes présentant une forte variation de la densité d'états, par exemple pour une bande d. Malgré tout, ce modèle permet d'obtenir de bonnes informations qualitatives, notamment en suivant l'évolution du paramètre d'asymétrie pour un même système.

• ii - Effets d'états finals

Il s'agit également d'effets à N corps qui se manifestent sous forme de satellites, en particulier dans les spectres de niveaux internes des terres rares. L'hybridation des états 4f avec les électrons de conduction conduit à plusieurs possibilités pour écranter le trou de cœur.

Par exemple, dans le cas de l'europium trivalent, le trou peut être écranté par les électrons 5d ou par un électron 4f supplémentaire. Les deux modes correspondent à deux structures séparées d'environ 8 eV sur le spectre de photoémission $3d_{5/2}$ (Fig. II-15). La première, indexée $4f^6$, correspond à un écrantage par les électrons 5d seuls. La deuxième, indexée $4f^7$ et correspondant à

l'écrantage par un électron 4f supplémentaire, est située à plus basse énergie de liaison. En effet, l'écrantage par un électron 4f est plus efficace et l'énergie de l'état final est donc abaissée.

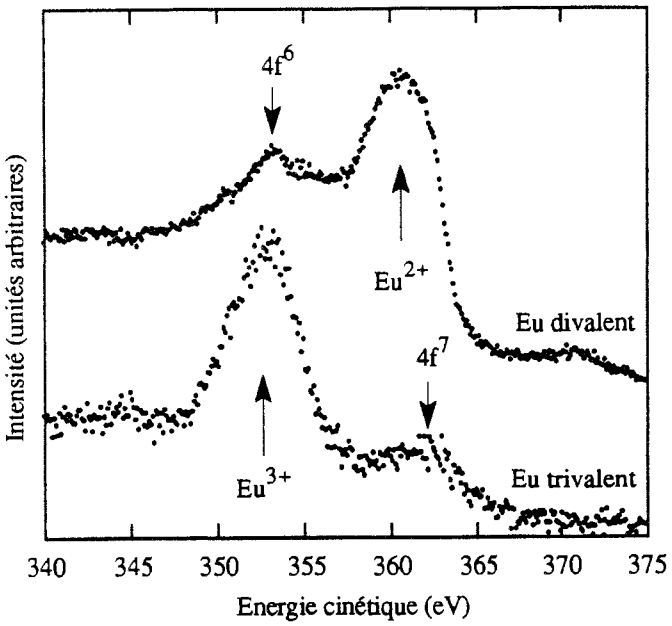


Figure II-15: Spectres de photoémission $3d_{5/2}$ d'europium divalent et d'europium trivalent. Les structures $4f^6$ dans Eu divalent et $4f^7$ dans Eu trivalent correspondent à des effets d'états finals.

3° - Photoémission des bandes de valence

Dans un processus de photoémission, la probabilité de transition, pour un électron, d'un état d'énergie E (énergie de liaison négative) et de vecteur d'onde $\vec{k}$ vers un état E', $\vec{k'}$, est proportionnelle à l'élément de matrice dipolaire à un électron entre l'état initial et l'état final et peut s'écrire:

$$P_{E,\vec{k}\rightarrow E',\vec{k'}} \propto \left|\langle E,\vec{k}\left|\vec{r}\right|E',\vec{k'}\rangle\right|^2 \propto \sigma_{E,\vec{k}}(h\nu)$$

si l'on suppose que $\sigma_{E,\vec{k}}(h\nu)$, la section efficace d'effet photoélectrique, ne dépend que de hν.

Pour obtenir la distribution $N(E_c)$ en énergie cinétique des photoélectrons, il faut sommer cette probabilité sur tous les états initiaux occupés de la bande de valence, sur tous les états finals inoccupés et sur tous les vecteurs d'onde:

$$N(E_c) = N(h\nu - E - \phi_{spec}) \propto \sum_{bandes} \int \sigma_{E,\vec{k}}(h\nu)\, \delta(E'-E-h\nu)\, \delta(\vec{k}'-\vec{k})\, d^3k$$

les fonctions delta tiennent compte des règles de conservation de l'énergie (E' = E + hν) et de conservation du vecteur d'onde ($\vec{k}' = \vec{k}$).

On suppose alors [17] que cette distribution peut être mise sous la forme du produit d'une section efficace moyenne sur tous les $\vec{k}$ pour les états initiaux d'énergie E par une densité d'états initiaux occupés d'énergie E et par une densité d'états finals inoccupés d'énergie E+hν. On obtient alors:

$$N(E_c) = N(h\nu - E - \phi_{spec}) \propto \bar{\sigma}_E(h\nu)\, \mathcal{D}(E)\, \mathcal{D}(E+h\nu)$$

Ainsi, un spectre de photoémission qui est un balayage en énergie de cette distribution, sera proportionnel au produit de convolution:

$$\int \mathcal{D}(E)\mathcal{D}(E+h\nu)\, dE$$ appelé densité d'états jointe.

Dans le cas de la photoémission de bandes de valence en rayonnement X, la densité d'états finals $\mathcal{D}(E+h\nu)$ peut être considérée comme constante. En effet, le photoélectron est envoyé avec une énergie de l'ordre de 1000 eV dans le continuum d'électrons libres où la densité d'états varie en $\sqrt{E_c}$. Par exemple, en rayonnement MgK_α (hν = 1253.6 eV), des électrons émis du bas de la bande auront une énergie cinétique de l'ordre de 1240 eV ($\sqrt{E_c}$ = 35.21) tandis que ceux qui proviennent du haut de la bande auront une énergie cinétique de 1250 eV ($\sqrt{E_c}$ = 35.36). Dans le cas de la photoémission en rayonnement ultra-violet (UPS), on ne peut plus supposer la densité d'états finals constante. En effet, les états vides concernés sont proches du niveau de Fermi et sont beaucoup plus structurés (la technique de photoémission inverse ou BIS consiste d'ailleurs à étudier ces états inoccupés). Ainsi, un spectre de bande de valence sera en fait une composition de la bande elle-même et de la densité d'états inoccupés. Eastman [18] a montré, en enregistrant des spectres de la bande de valence de l'or polycristallin à différentes énergies de photons, l'influence importante de cette densité d'états vides. Pour des énergies de photons inférieures à 20 eV, les spectres présentent d'importantes différences imputées aux modifications de la densité d'états vides à E+hν. Par contre, à partir de hν = 30 eV, les spectres commencent à être très proches de ceux obtenus en XPS [19] et ne reproduisent que la densité d'états occupés.

La photoémission des bandes de valence, lorsqu'elle est résolue angulairement (ARUPS), permet également d'obtenir la structure de bande de l'échantillon, c'est à dire les relations de dispersion $E = f(\vec{k})$. Les photoélectrons sont alors collectés suivant des angles polaire (θ) et azimutal (ϕ) avec une résolution de quelques degrés.

Dans un processus de photoémission, lors de la traversée de la surface de l'échantillon par le photoélectron, les règles de conservation pour le vecteur d'onde imposent la conservation des composantes parallèles:

$$\vec{K}_{//} = \vec{k}_{//} + \vec{G}_{//}$$

où $\vec{K}$ est le vecteur d'onde du photoélectron à l'extérieur de l'échantillon, $\vec{k}$ le vecteur d'onde de l'électron, d'énergie $E(\vec{k})$, dans le solide et $\vec{G}$ un vecteur du réseau réciproque. L'énergie cinétique du photoélectron est liée au vecteur d'onde $\vec{K}$ et est donnée par:

$$E_c = E(\vec{k}) + \hbar\omega - E_v = \frac{\hbar^2(K_\perp^2 + K_{//}^2)}{2m}$$

On obtient donc la relation: $\frac{\hbar^2 K_\perp^2}{2m} = \left[E(\vec{k}) + \hbar\omega - E_v\right] - \frac{\hbar^2(k_{//} + G_{//})^2}{2m}$

où E_v est le niveau du vide et $\hbar\omega$ l'énergie des photons.

Ainsi, si on connait les relations de dispersion $E(\vec{k})$ ainsi que E_v, $K_\perp$ et $K_{//}$ sont déterminés. Expérimentalement, on souhaiterait donc, en mesurant $K_\perp$ et $K_{//}$, remonter à $E(\vec{k})$. Malheureusement, $k_\perp$ n'apparaissant dans aucune des équations ci-dessus, la composante perpendiculaire de $\vec{k}$ reste indéterminée dans la plupart des cas.

Deux situations particulières permettent de s'affranchir de ce problème:

- on ne collecte que les électrons émis à la normale de l'échantillon. Ainsi, $K_{//} = 0$ et $\vec{K} = \vec{K}_\perp$ et, en changeant continûment l'énergie des photons $\hbar\omega$ (grâce au rayonnement synchrotron), on peut obtenir les relations de dispersion $E(\vec{k})$ en associant à chaque valeur de $|\vec{K}^2|$ (et donc de E_c et $\hbar\omega$) un point de la zone de Brillouin.

- l'échantillon présente un caractère bidimensionnel, par exemple une ou deux monocouches épitaxiées. Dans ce cas, la dispersion de l'énergie n'est que suivant $k_{//}$ et il n'y a plus à considérer la composante $k_\perp$. Ainsi, en changeant continûment

l'angle polaire θ, on réalise un balayage des $k_{//}$, sans changer l'énergie du rayonnement, d'après la relation:

$$k_{//} = \sqrt{\frac{2mE_c}{h^2}}\ \sin\theta$$

On obtient alors les courbes de dispersion pour des directions bien précises de la zone de Brillouin bidimensionnelle.

Une illustration de cette technique est donnée par l'étude réalisée sur le système Ni(111)/W(110) [20]. Pour 0.7 monocouche de nickel déposé, les spectres de bandes de valence, en émission normale, ne présentent pas de variation avec l'énergie des photons, indiquant le caractère bidimensionnel du système. Les auteurs ont ainsi pu, en variant l'angle polaire de détection, établir les courbes de dispersion en fonction de $k_{//}$ (Fig. II-16 et II-17).

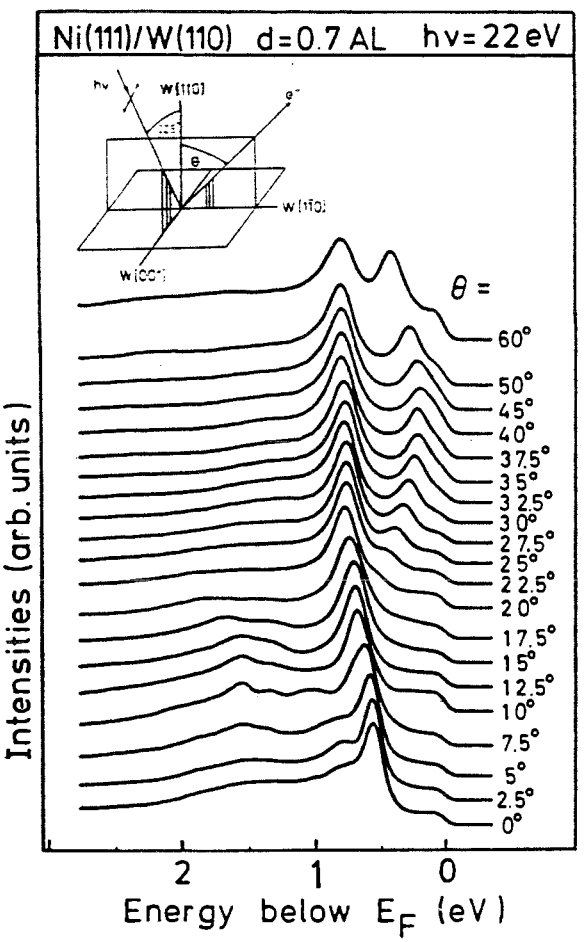


Figure II-16: Spectres de photoémission de bandes de valence pour 0.7 monocouche de Ni(111) sur W(110) suivant différents angles d'émission et selon la géométrie présentée en insert. (d'après [20])

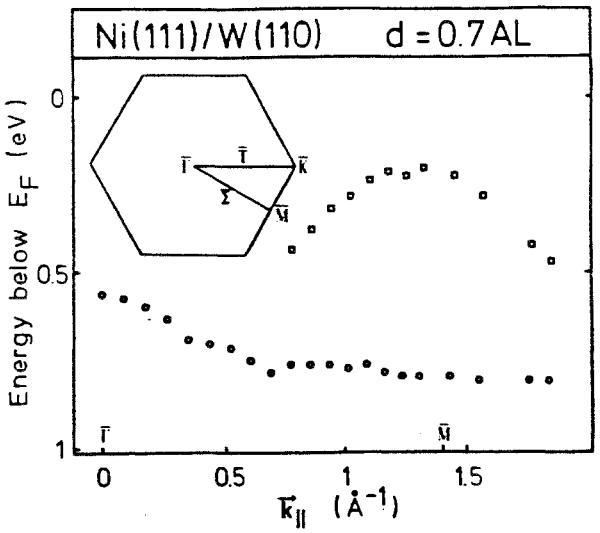


Figure II-17: Courbes de dispersion $E(k_{//})$ (déduites des spectres de la figure II-16) le long de la direction $\bar{\Gamma}$-$\bar{M}$ de la zone de Brillouin bidimensionnelle de 0.7 monocouche de Ni(111) sur W(110). (d'après [20])

Pour 2 monocouches déposées, les spectres ne sont plus indépendants de l'énergie des photons incidents, ce qui montre que le système commence à devenir tridimensionnel puisque la dépendance en $k_{\perp}$ commence à intervenir. Enfin, à partir de 5 monocouches déposées, les courbes de dispersion étant très similaires à celles du nickel (111) massif, le système est totalement tridimensionnel.

D - La diffraction d'électrons rapides (RHEED)

Cette technique a été développée dans les enceintes MBE destinées à l'élaboration de structures artificielles de semi-conducteurs (puits quantiques...) afin d'en contrôler, en continu, le mode de croissance. Elle est utilisée pour suivre la structure au cours du dépôt mais également, grâce au phénomène des oscillations d'intensité, pour calibrer la vitesse de croissance. Cette technique est également de plus en plus utilisée pour les études concernant les métaux (films ultra-minces épitaxiés, superréseaux...).

1° - Théorie succincte de la diffraction

Soit un cristal périodique dont les positions des nœuds du réseau sont données par:

$$\vec{r}_j = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}$$

où m_1, m_2 et m_3 sont entiers et $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ sont les vecteurs de base du réseau.

Sur chaque nœud se trouve une base contenant plusieurs atomes dont les positions sont données par:

$$\vec{\rho}_n = u_n\vec{a} + v_n\vec{b} + w_n\vec{c} \quad \text{avec } u_n, v_n, \text{ et } w_n < 1$$

Pour un vecteur de diffusion $\vec{S} = \vec{k} - \vec{k}_0$, l'amplitude de l'onde diffusée s'écrit:

$$A(\vec{S}) = \sum_{j,n} f_n(\theta,E) \exp\left[i\,\vec{S}.(\vec{r}_j + \vec{\rho}_n)\right]$$

La somme s'effectue sur tous les sites j du réseau et sur les atomes n de la base. $f_n(\theta,E)$ est le facteur de diffusion du $n^{\underline{ème}}$ atome, E l'énergie du rayonnement et θ le demi angle de diffusion. L'amplitude peut également s'écrire:

$$A(\vec{S}) = F(\theta,E)\sum_j \exp i\,(\vec{S}.\vec{r}_j)$$

où $F(\theta,E) = \sum_n f_n(\theta,E) \exp i\,(\vec{S}.\vec{\rho}_n)$ est le facteur de structure

L'intensité est alors donnée par:

$$I(\vec{S}) = A(\vec{S})A^*(\vec{S}) = |F(\theta,E)|^2 \mathcal{J}(\vec{S}) \quad \text{où } \mathcal{J}(\vec{S}) \text{ est la fonction d'interférence}$$

On définit alors le réseau réciproque dont les vecteurs sont de la forme:

$$\vec{G}_{hkl} \text{ avec } |\vec{G}_{hkl}| = \frac{n2\pi}{d_{hkl}} \text{ où } d_{hkl} \text{ est la distance entre 2 plans (hkl)}$$

La fonction d'interférence $\mathcal{J}(\vec{S})$ est périodique avec $\vec{G}_{hkl}$ et, pour un vecteur de diffusion $\vec{S}$, peut s'écrire en fonction du paramètre de déviation $\vec{s} = \vec{S} - \vec{G}_{hkl}$:

$$\mathcal{J}(\vec{G}_{hkl}+\vec{s}) = \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}N_1(\vec{G}_{hkl}+\vec{s}).\vec{a}\right]}{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\vec{G}_{hkl}+\vec{s}).\vec{a}\right]} \times \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}N_2(\vec{G}_{hkl}+\vec{s}).\vec{b}\right]}{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\vec{G}_{hkl}+\vec{s}).\vec{b}\right]} \times \frac{\sin^2\left[\frac{1}{2}N_3(\vec{G}_{hkl}+\vec{s}).\vec{c}\right]}{\sin^2\left[\frac{1}{2}(\vec{G}_{hkl}+\vec{s}).\vec{c}\right]}$$

où N_1a, N_2b et N_3c sont les dimensions du cristal. Cette fonction est maximale quand $\vec{S}$ vérifie les conditions de Laue $\vec{S} = \vec{G}_{hkl}$ ($\vec{s} = \vec{0}$) ou:

$$\vec{S}.\vec{a} = 2\pi h\ ,\ \vec{S}.\vec{b} = 2\pi k\ ,\ \vec{S}.\vec{c} = 2\pi l$$

Ces conditions dans les trois directions de l'espace font que le réseau réciproque est constitué de points.

Dans le cas de la diffraction par une surface, $N_3 = 1$ et le troisième terme de $\mathcal{J}(\vec{S})$ est égal à 1. Les conditions de Laue n'existent donc que suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$ et la fonction d'interférence est constante le long de $\vec{c}$. Le réseau réciproque est donc constitué de "bâtonnets" normaux à la surface.

La figure de diffraction est ensuite obtenue par l'intersection du réseau réciproque et de la sphère d'Ewald de rayon $r = |\vec{k_0}| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$. Le diagramme est constitué de raies car, d'une part, la sphère présente une épaisseur finie due à la divergence du faisceau et à la dispersion en énergie et, d'autre part, les imperfections du réseau entraînent un élargissement des "bâtonnets" du réseau réciproque (Fig. II-18).

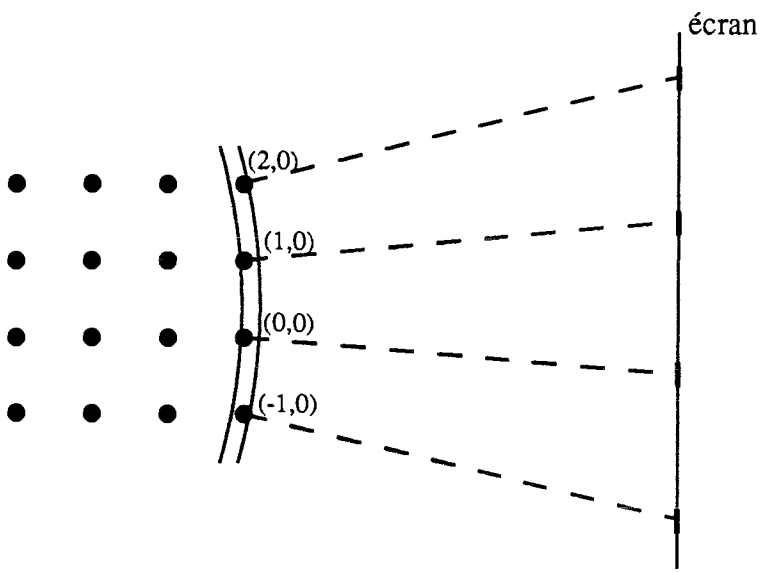


Figure II-18: Intersections des bâtonnets du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald d'épaisseur finie, et projection sur l'écran dans le cas d'une expérience RHEED.

La contribution des plans sous la surface est faible et se manifeste simplement par une modulation d'intensité sur les raies.

2° - Informations obtenues

Cette technique est bien adaptée pour suivre l'évolution d'une structure connue à l'avance ou ses défauts. Il est par contre difficile de déterminer la nature d'une structure inconnue.

Ainsi, dans le cas d'une croissance épitaxiée, après avoir exploré les différents azimuts du substrat connu, on suit l'évolution des figures de diffraction dans ces directions au cours de la croissance. Plusieurs cas peuvent alors se présenter:

- il y a formation d'une interface amorphe (en général dans les situations de diffusion); dans ce cas, dans tous les azimuts, les figures se brouillent très rapidement et présentent un fond diffus.

- la croissance est tridimensionnelle avec formation d'îlots polycristallins. Les figures de diffraction sont alors constituées de points ou de taches plus ou moins allongées, résultant d'un mélange de diffraction 2D et 3D. En effet, le faisceau peut alors être réfléchi (diffraction 2D) ou transmis à travers les cristallites (diffraction 3D).

- la croissance est bidimensionnelle et ordonnée. Les figures de diffraction permettent alors d'étudier les relations d'épitaxie avec le substrat. Le cas le plus simple est celui où l'accord des réseaux est réalisé pour l'orientation et pour le paramètre de maille. Cet accord est parfois obtenu au prix de contraintes dans le dépôt, entraînant des relaxations au delà d'une certaine épaisseur. On assiste alors à un changement des distances, parfois difficilement détectable, entre les raies de diffraction.

L'épitaxie peut également se faire avec une rotation des directions cristallographiques du dépôt. On observe alors des figures de diffraction suivant des azimuts différents de ceux du substrat.

D'autre part, la maille de l'adsorbat peut être multiple de celle du substrat. Des raies de diffraction viennent alors s'intercaler entre celles du substrat (par exemple en $\frac{1}{3}$ pour une maille triple).

Enfin, le dépôt peut croître dans une structure incommensurable avec le substrat. Dans ce cas, les distances entre raies de diffraction n'ont aucun rapport avec celles du substrat et les azimuts peuvent également être différents.

Une autre utilisation de cette technique concerne le contrôle de la qualité d'une surface, par exemple lors de la préparation d'un substrat.

La méthode habituelle de préparation consiste en des cycles de bombardements ioniques et de recuits destinés à reconstruire la surface. Les figures de diffraction obtenues après un bombardement ionique sont caractéristiques d'une surface polycristalline à grande rugosité. En effet, comme dans le cas d'une croissance en îlots 3D, on observe des taches provenant d'une diffraction à travers les irrégularités de la surface. Un bombardement ionique n'entraîne donc pas une

amorphisation de la surface mais une désorientation et certainement l'apparition de nombreuses lacunes.

L'échantillon doit alors être porté au dessus de sa température de recristallisation pendant une dizaine de minutes pour reconstruire la surface. Les figures de diffraction doivent alors présenter des raies très fines, d'intensité à peu près uniforme et sans surstructures. Il est parfois nécessaire, en particulier lors du premier traitement de décontamination d'un monocristal, de compléter ce traitement par un dépôt de quelques angströms du même matériau sur la surface (homoépitaxie). En effet, l'énergie thermique n'est pas toujours suffisante pour retrouver une surface parfaitement lisse et cet apport de matière aide à combler les "vallées".

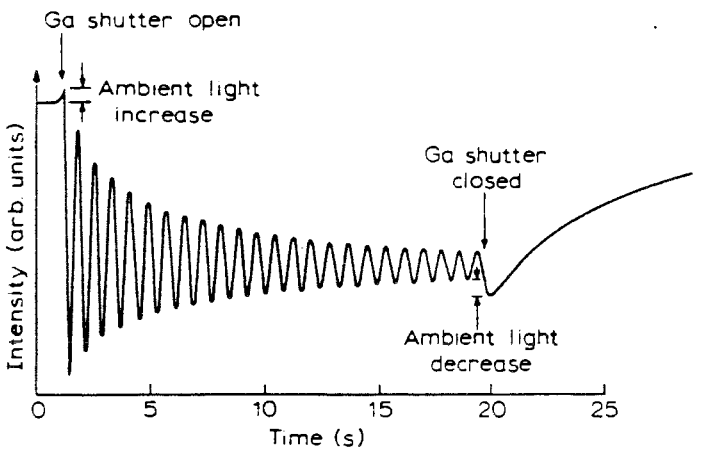


Figure II-19: Oscillations d'intensité de la réflexion directe d'un diagramme RHEED au cours de la croissance de GaAs. La période des oscillations correspond à la formation d'une monocouche de Ga+As. (d'après [23])

La présence d'une très faible contamination sur une surface peut également modifier les figures de diffraction. Les molécules de gaz adsorbées sur la surface peuvent présenter un ordre à grande distance en accord avec le réseau du substrat. On observe alors des surstructures entre les raies du substrat, comme dans le cas d'une épitaxie avec une maille multiple, mais d'intensité inférieure à celle des raies principales. On assiste, par exemple, à ce phénomène dans le cas de la préparation d'une face (110) de vanadium. Certains auteurs [21] ont reporté la persistance d'une structure c(2x6) d'oxygène sur des diagrammes LEED, malgré l'absence de signal d'oxygène en spectroscopie Auger. En RHEED, nous avons également observé des structures ($\frac{1}{3}$ dans un azimut et $\frac{1}{2}$ dans l'autre) sans détecter de pollution en Auger.

Une surface peut également présenter une reconstruction spontanée. En effet, les atomes de la surface n'ont pas l'environnement de ceux du volume et présentent

notamment des liaisons pendantes. Il peut alors arriver que, pour minimiser l'énergie du système, les atomes de la surface s'apparient et forment une maille multiple de celle du volume. Ce phénomène, courant dans les semi-conducteurs, a par exemple été observé pour l'holmium et le terbium dont les faces $(11\bar{2}0)$ présentent une reconstruction (7x1) [22].

Une dernière utilisation concerne l'étude des oscillations d'intensité de la raie (00) au cours de la croissance d'un dépôt. En effet, il a été démontré [23,24] que la période de ces oscillations, ne se manifestant que lors d'une croissance 2D, correspondait à la formation d'une monocouche (Fig. II-19). Ces oscillations d'intensité sont interprétées comme des variations de réflectivité de la surface [25]. Celle-ci serait maximale pour une monocouche complète et minimale pour une demi monocouche, quand la densité de marches est la plus forte.

Ces oscillations sont maintenant couramment observées sur les semi-conducteurs et commencent à l'être dans les systèmes métalliques (Fig. II-20) [par ex. 26-28].

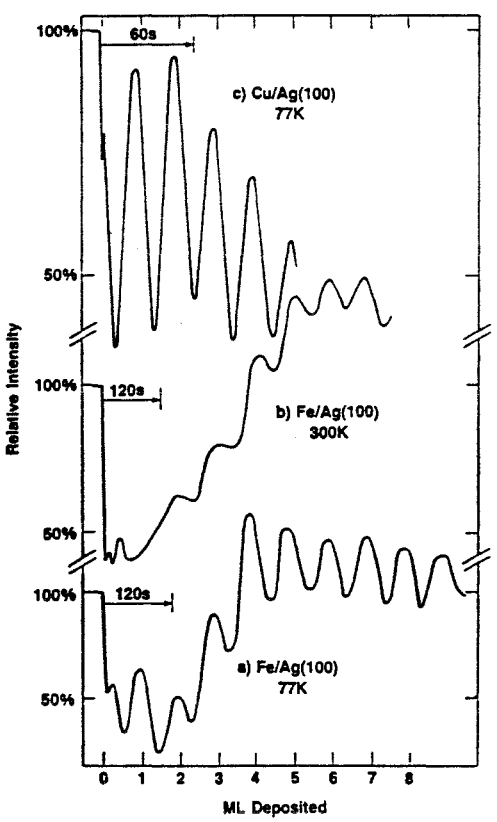


Figure II-20: Oscillations d'intensité RHEED dans le cas de la croissance de fer et de cuivre sur Ag(110) à différentes températures. (d'après [28])

REFERENCES du CHAPITRE II

1 - R. Glang in Handbook of Thin Film Technology (ed. by L.I. Maissel and R. Glang), McGraw-Hill (1970) 1-3

2 - M.P. Seah and W.A. Dench, Surf. Interface Anal. **1**, (1979) 2

3 - S. Rosseland, Z. Phys. **14**, (1923) 173

4 - C.T.R. Wilson, Proc. R. Soc. A **104**, (1923) 1

5 - P. Auger, C. R. Acad. Sci. Paris **180**, (1925) 65

6 - P. Auger, J. Phys. Radium **6**, (1925) 205

7 - I.F. Ferguson, Auger Microprobe Analysis, ed. Adam Hilger (Bristol and New York) 1989

8 - T. Gourieux, Thèse de l'Université Nancy I (1990)

9 - C.S. Fadley, D.A. Shirley, A.J. Freeman, P.S. Bagus and J.V. Mallow, Phys. Rev. Lett. **23**, (1969) 1397

10 - C.S. Fadley and D.A. Shirley, Phys. Rev. A **2**, (1970) 1109

11 - S. Hüfner and G.K. Wertheim, Phys. Rev. B **7**, (1973) 2333

12 - F.R. McFeely, S.P. Kowalczyk, L. Ley and D.A. Shirley, Solid State Commun. **15**, (1974) 1051

13 - J. Azoulay and L. Ley, Solid State Commun. **31**, (1979) 131

14 - J.F. van Acker, Z.M. Stadnik, J.C. Fuggle, H.J.W.M. Hoekstra, K.H.J. Buschow and Stroink, Phys. Rev. B **37**, (1988) 6827

15 - F.U. Hillebrecht, R. Jungblut and E. Kisker, Phys. Rev. Lett. **65**, (1990) 2450

16 - S. Doniach and M. Šunjić, J. Phys. C, Solid State Phys. **3**, (1970) 285

17 - C.S. Fadley, in Electron Emission Spectroscopy (ed. by W. Dekeyser et al.), D. Reidel Publ. Co, Dordrecht-Holland (1973) 151

18 - D.E. Eastman, in Electron Spectroscopy (ed. by D.A. Shirley), North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1972) 487

19 - D.E. Eastman and J.K. Cashion, Phys. Rev. Lett. **24**, (1970) 310

20 - K.-P. Kämper, W. Schmitt, G. Güntherodt and H. Kuhlenbeck, Phys. Rev. B **38**, (1988) 9451

21 - D.L. Adams and H. B. Nielsen, Surf. Sci. **107**, (1981) 305

22 - S.D. Barrett, R.I.R. Blyth, A.M. Begley, S.S. Dhesi and R.G. Jordan, Phys. Rev. B **45**, (1991) 4573

23 - J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson and N. Norton, Appl. Phys. A **31**, (1983) 1

24 - J.M. Van Hove, C.S. Lent, P.R. Pukite and P.I. Cohen, J. Vac. Sci. Technol. B **1**, (1983) 741

25 - Ch. Chatillon and J. Massies in Metallic Multilayers, Materials Science Forum **59&60**, (1990) 229

26 - S.T. Purcell, B. Heinrich and A.S. Arrott, Phys. Rev. B **35**, (1987) 6458

27 - B. Heinrich, K.B. Urquhart, J.R. Dutcher, S.T. Purcell, J.F. Cochran, A.S. Arrott, D.A. Steigerwald and W.F. Egelhoff, Jr., J. Appl. Phys. **63**, (1988) 3863

28 - W.F. Egelhoff, Jr. and I. Jacob, Phys. Rev. Lett. **62**, (1989) 921

CHAPITRE III

ETUDE DU SYSTEME Eu/Pd(111)

I - Introduction

L'europium est un élément de milieu de série des terres rares (Z = 63) dont la structure d'équilibre, à température et pression ambiantes, est cubique centrée avec un paramètre a = 4.58 Å. Cet élément est particulier puisque, comme l'ytterbium, et alors que toutes les autres terres rares sont trivalentes (au moins en volume), il est divalent à l'état métallique avec une configuration $4f^7(5d6s)^2$. Cependant, la configuration trivalente $4f^6(5d6s)^3$ étant proche en énergie, 21 kcal/mole [1] soit environ 0.9 eV/atome, l'europium est trivalent dans un certain nombre de composés de métaux de transition, notamment lorsque la stoechiométrie en europium est faible. C'est en particulier le cas pour le système Eu-Pd, comme nous le verrons plus loin. L'europium peut également présenter un état de valence intermédiaire homogène dans quelques composés: $EuPd_2Si_2$, $EuFe_4Al_8$, $EuRh_2$ [2] et $EuCu_2Si_2$ [3].

La croissance d'europium a déjà été étudiée, en particulier sous son aspect structural, sur des substrats de rhénium (hcp, a = 2.761 Å et c = 4.458 Å) et de tungstène (bcc, a = 3.165 Å). Ainsi, en microscopie électronique à émission de champ, il a été observé une croissance d'europium bcc sur W, et un mélange de phases bcc et fcc sur Re [4,5]. D'autre part, sur W(110), des études de LEED, de spectroscopie Auger et de désorption thermique ont montré que la première monocouche était épitaxiée et que, pour des dépôts plus importants, la croissance était tridimensionnelle [6]. La première monocouche présente, à partir de $\theta = 0.25$, une structure (3x2) qui, en se contractant suivant l'axe [001], se transforme en une série de structures (nx2) pour finalement devenir (7x2) à $\theta = 0.43$. Pour des taux de recouvrement plus importants, la structure devient hexagonale et se contracte progressivement dans les deux directions du plan, pour finalement atteindre la saturation de la monocouche à $\theta = 0.53$.

L'europium a également été étudié sous forme de superréseaux Eu/Yb et de multicouches Eu/Mn [7,8]. Dans le cas des superréseaux Eu/Yb, une couche de départ d'europium (110)bcc est obtenue par épitaxie sur un substrat de NaCl (100) et le superréseau Eu-bcc/Yb-bcc croît alors sur ce buffer. C'est la première fois qu'un métal a pu être stabilisé dans une structure différente de celle d'équilibre sur une épaisseur aussi importante. En effet, l'ytterbium, cubique à faces centrées (a = 5.485 Å) à l'équilibre, croît en épitaxie sur le buffer dans la structure bcc, avec un paramètre a = 4.433 Å, jusqu'à 1500 Å. Cette phase épitaxiée a pu être stabilisée sur une épaisseur aussi importante sans doute parce que les distances

interatomiques y sont proches de celles de la phase fcc ainsi que de celles rencontrées dans la phase bcc obtenue à haute pression (a = 4.440 Å), ce qui minimise les contraintes responsables de la perte de l'épitaxie. Les multicouches Eu/Mn présentent pour leur part un intérêt en raison de leurs propriétés magnétiques remarquables: anisotropie unidirectionnelle et caractère de verre de spin. Ces propriétés sont liées, d'une part aux interactions existant entre les zones amorphes d'europium et de manganèse situées aux interfaces, et, d'autre part, aux interactions entre couches d'europium et à la superpériodicité du système.

L'europium n'a donc pas fait l'objet d'un très grand nombre d'études, et, bien qu'il ne présente pas d'applications directes évidentes, nous avons choisi le système Eu-Pd comme système modèle. En effet, nous voulions étudier la possibilité de former des composés terre rare-métal de transition épitaxiés sur métal de transition, susceptibles de déboucher sur des superréseaux alternant un métal de transition pur et un composé terre rare-métal de transition. L'intérêt de tels systèmes réside dans les propriétés magnétiques remarquables que peuvent présenter les composés terre rare-métal de transition. Nous avions donc besoin d'un système à forte diffusion et formant de nombreux composés intermétalliques sur une large gamme de concentration. Le système Eu-Pd présente toutes ces caractéristiques, et, de plus, comme nous allons le voir, la dépendance de la valence de l'europium en fonction de la stoechiométrie du composé ainsi que la connaissance préalable des alliages amorphes nous seront d'un grand secours.

II - Le système Eu/Pd

Le diagramme de phase de ce système (Fig. III-1) présente, sur toute la gamme de concentration, un nombre important de composés intermétalliques: Eu_5Pd_2, Eu_3Pd_2, EuPd, $EuPd_2$, $EuPd_3$, $EuPd_5$ et $EuPd_7$ [9]. Cette série de composés présente, entre $EuPd_2$ et $EuPd_3$, une transition de valence, passant de l'état divalent à l'état trivalent. Murgai et al. ont suivi l'évolution de la valence de l'europium sur cette série de composés, de EuPd à $EuPd_5$, en enregistrant les spectres de photoémission 4f (Fig. III-2) [10]. Dans les composés divalents, EuPd et $EuPd_2$, ils observent une composante de surface dans le spectre 4f, décalée de 0.8 eV vers les fortes énergies de liaison, engendrée par la diminution du nombre de liaisons Eu-Pd à la surface. Dans les composés trivalents, $EuPd_3$ et $EuPd_5$, cette composante de surface est divalente, toujours sous l'effet de la baisse du nombre de coordination. Ces deux composés sont donc des matériaux non magnétiques

(Eu^{3+}), présentant en surface, sur quelques angströms, des atomes d'europium divalents, de configuration $4f^7$, porteurs d'un moment magnétique.

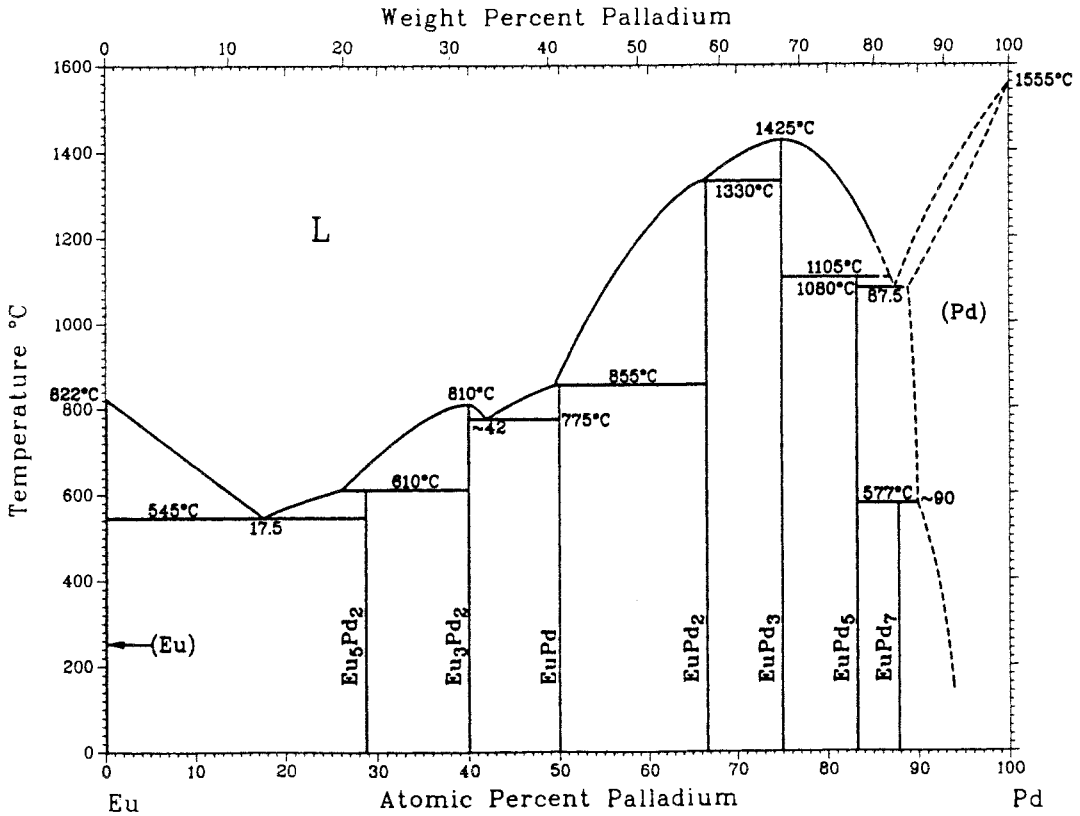


Figure III-1: Diagramme de phase du système Eu-Pd. (d'après [9])

Schneider et al. ont étudié, pour différents composés intermétalliques d'europium divalents et trivalents (dont $EuPd_3$), les spectres de photoémission des niveaux de cœur 3d et 4d de l'europium, et notamment leur sensibilité à la valence [11]. Chaque structure ($3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ et $4d_{3/2}$, $4d_{5/2}$) de ces spectres présente, que l'europium soit divalent ou trivalent, un satellite (Fig. III-3). Dans le cas de l'europium divalent ($EuAl_2$ ou Eu métal), le satellite est situé du côté des fortes énergies de liaison, tandis que dans le cas de l'europium trivalent (par exemple $EuPd_3$) il se trouve aux basses énergies de liaison. Ces satellites, interprétés en termes de processus de, respectivement, shake-up et shake-down dans l'état final ou en termes d'états finals, respectivement mal écrantés ou bien écrantés, correspondent à des états finals $4f^6$ ou $4f^7$ (voir discussion du chapitre II sur les effets d'états finals en photoémission). On voit donc que, si l'on suppose que les intensités des satellites dus à ces effets d'états finals sont les mêmes que dans Eu métal, il est possible, en mesurant les intensités relatives de chacune des composantes, de déterminer la valence moyenne dans l'état initial.

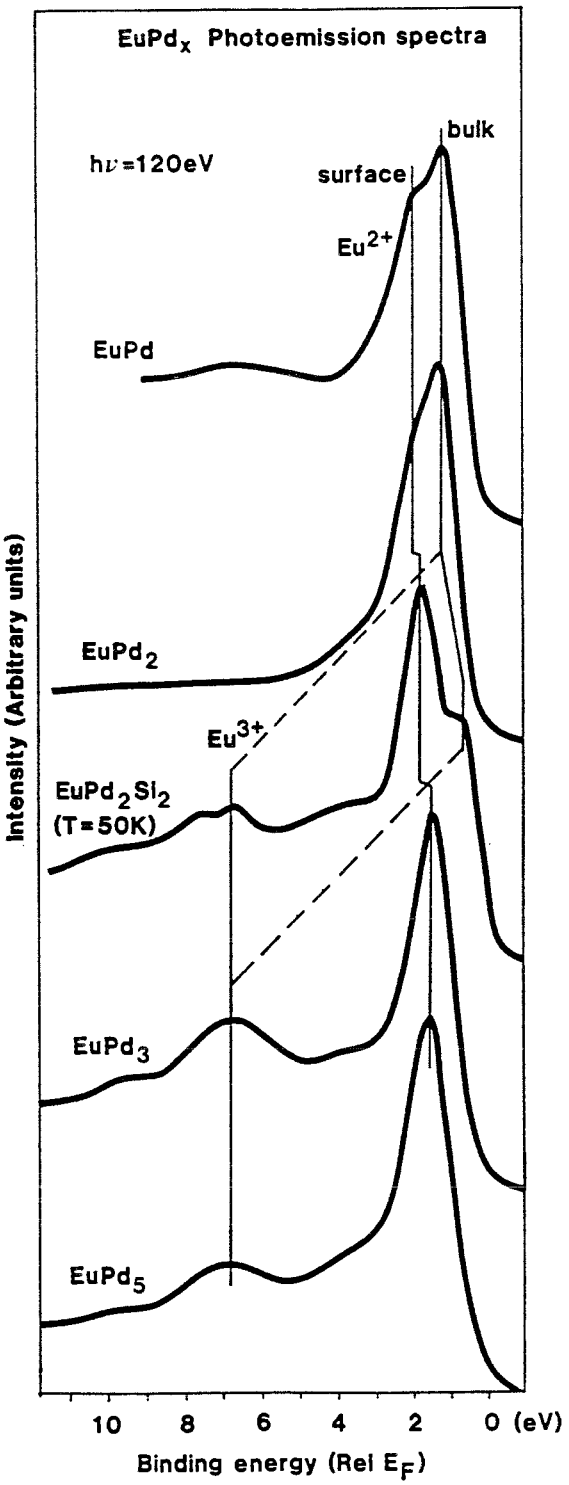


Figure III-2: Spectres de photoémission 4f dans les composés $EuPd_x$. Les spectres sont dominés par les états 4f de l'europium car, à cette énergie de photons, la bande 4d du palladium présente un minimum de section efficace. (d'après [10])

Laubschat et al. ont étudié les spectres de photoémission des mêmes niveaux de cœur sur une série de composés $EuMT_5$ (MT = Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag) [12]. Les spectres présentent également deux composantes correspondant à des configurations $4f^6$ et $4f^7$. Dans le cas des composés divalents $EuCu_5$ et $EuAg_5$, le satellite $4f^6$ est uniquement dû à des effets d'états finals. Par contre, pour tous les autres composés, trivalents, le satellite $4f^7$ a deux composantes. L'une provient des atomes situés à la surface qui ont une configuration initiale divalente, comme il est discuté précédemment pour $EuPd_5$, l'autre composante étant attribuée à un effet d'état final. Ces auteurs ont pu montrer, dans le cas des composés trivalents, l'existence de la contribution d'état final grâce à la différence des valences moyennes déduites des spectres 3d et 4d. En effet, s'il ne s'agissait que d'effets d'états finals, les rapports d'intensités $4f^6/4f^7$ devraient être les mêmes pour les spectres 3d et 4d. Par contre, en raison de la différence de libre parcours moyen des photoélectrons 3d et 4d, la couche de surface divalente n'a pas le même poids dans chacun des spectres, et la valence moyenne déduite des spectres 4d (plus grand libre parcours moyen) est supérieure à celle obtenue avec les spectres 3d.

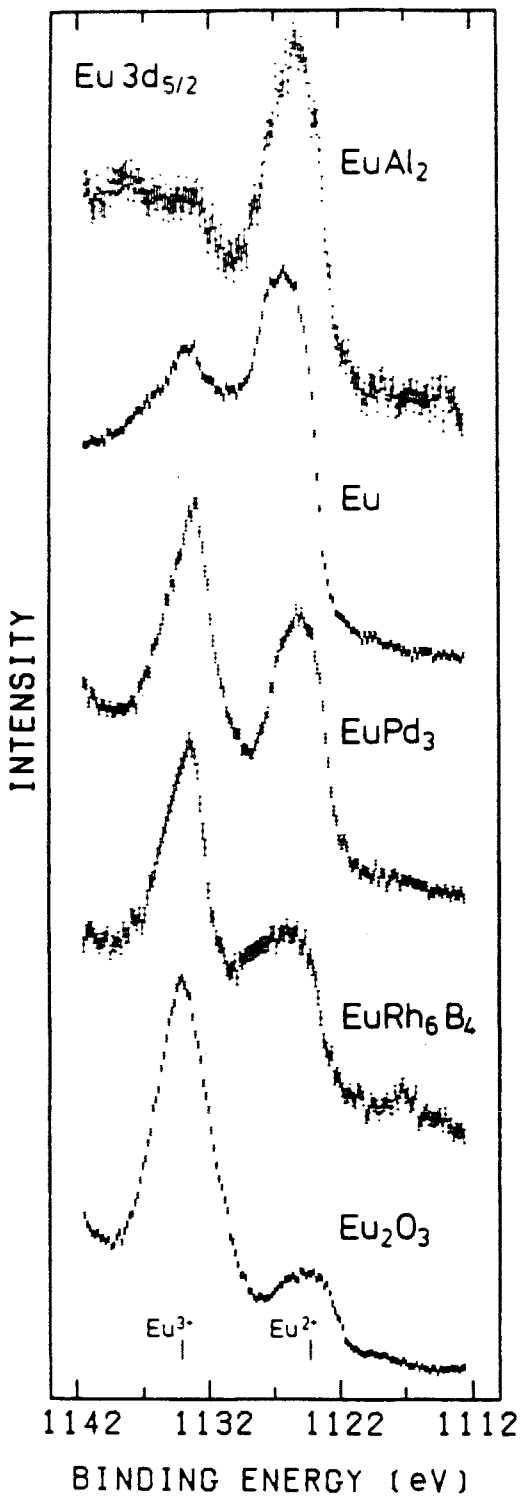


Figure III-3: Spectres de Eu $3d_{5/2}$ dans différents composés. La structure à 1138 eV dans $EuAl_2$ est due à une perte par plasmons. (d'après [11])

Les résultats présentés par Mårtensson et al. [13] sont légèrement contradictoires avec cette conclusion concernant le satellite dans $EuPd_3$. En effet, ces auteurs mettent en évidence une couche d'europium divalent en surface, mais, grâce aux résultats de photoémission inverse (BIS) sur les états 4f vides, ils estiment que la composante $4f^7$ des spectres est presque exclusivement due à cette couche divalente, et que le processus de shake-down dans l'état final est très peu probable. Par ailleurs, ils montrent que cette composante divalente du spectre est très sensible à une oxydation de la surface puisque 3 Langmuir d'oxygène (≈ 3 monocouches) suffisent à la faire disparaître (Fig. III-4). On peut noter le contraste entre ce système, où une oxydation mène à un oxyde d'europium trivalent, et le cas de l'europium métal pour lequel, lorsqu'il est oxydé à température ambiante, il se forme un oxyde à valence mixte inhomogène (Eu_3O_4).

D. Malterre a étudié l'évolution de la valence dans les alliages amorphes Eu_xPd_{1-x} en fonction de la concentration x [14]. Nous avons vu qu'une transition brutale se produisait, pour les composés définis, entre x = 0.25 ($EuPd_3$ trivalent) et x = 0.33 ($EuPd_2$ divalent) mais l'étude des alliages amorphes permet de faire varier

continûment la stoechiométrie. Ainsi, il observe, grâce à la spectroscopie Mössbauer et l'absorption X au seuil L_{III} de l'europium, une transition progressive de la valence étendue sur une plage de concentration allant de x = 0.20 à x = 0.30 (Fig. III-5).

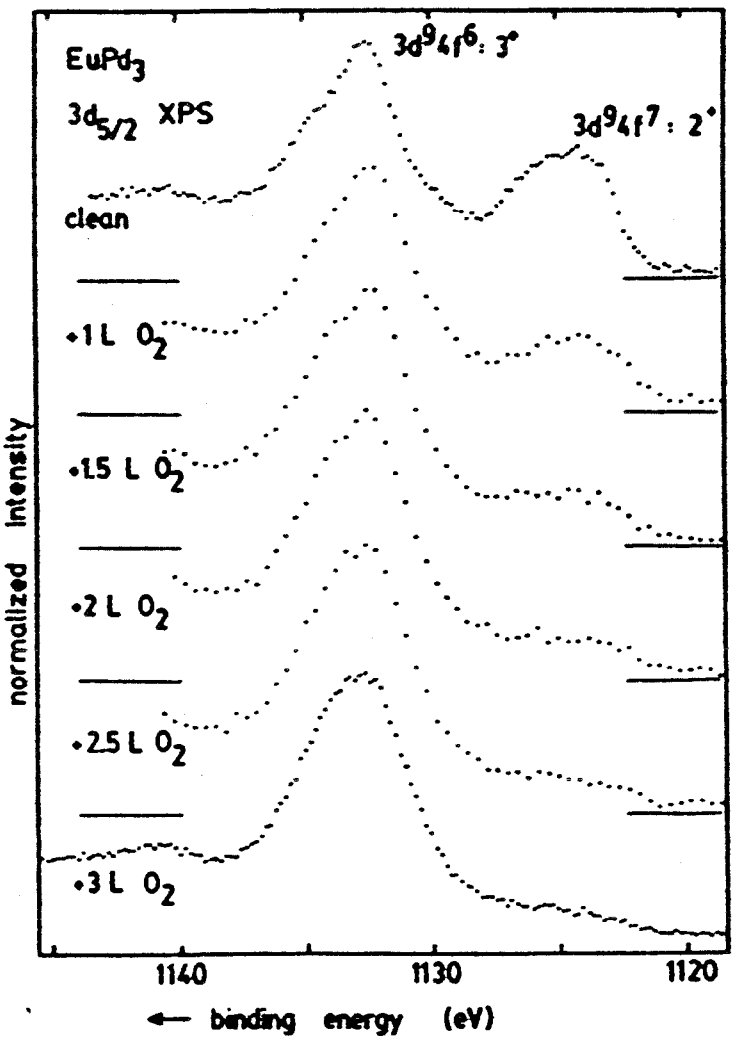


Figure III-4: Spectres de photoémission Eu $3d_{5/2}$ dans $EuPd_3$ en fonction de l'oxydation. (d'après [13])

Dans ce domaine de concentration, l'europium est donc dans un état de valence mixte qui est de nature inhomogène puisque les spectres Mössbauer présentent simultanément des structures divalentes et trivalentes. Ainsi, suivant leur environnement, les atomes présentent l'un ou l'autre des états de valence et la valence mixte révèle simplement une distribution des deux types d'environnement. Il faut noter que pour le composé défini $EuPd_3$ qui correspond à x = 0.25, la valence est de 3, tandis que, pour la même concentration, les alliages amorphes

présentent déjà un certain nombre de sites divalents, puisque la valence moyenne est d'environ 2.6. Cette étude nous permet donc, pour nos résultats, et à partir de la valence moyenne observée, d'avoir une estimation de la zone de concentration dans laquelle nous nous trouvons.

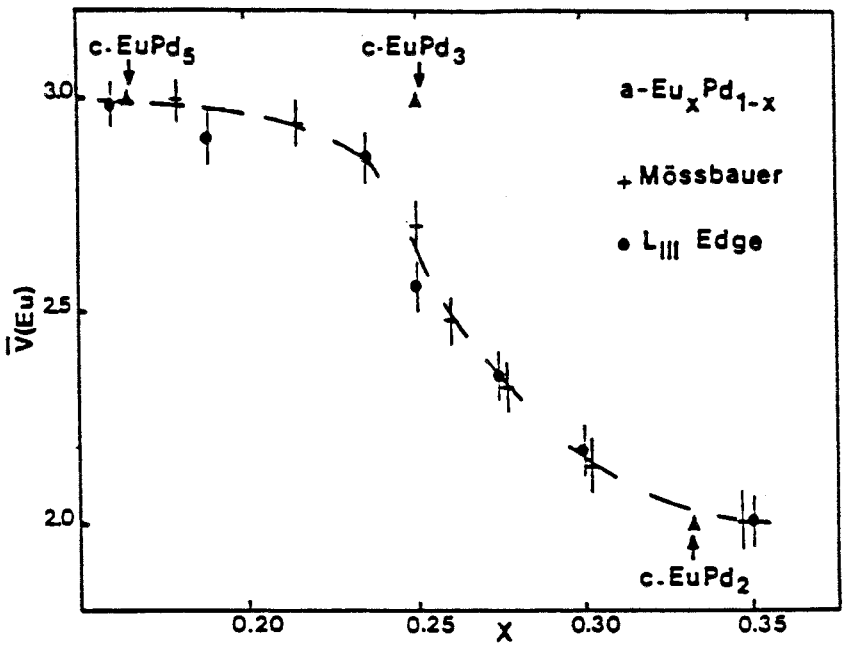


Figure III-5: Evolution de la valence moyenne de l'europium dans les alliages amorphes Eu_xPd_{1-x} en fonction de la concentration x en europium. (d'après [14])

Une étude sur des interfaces Eu/Pd a été publiée récemment [15], alors que nos travaux étaient déjà bien avancés. Les résultats présentés sont obtenus pour des dépôts d'europium allant jusqu'à 10 Å, sur un substrat de palladium polycristallin mais concordent qualitativement avec ce que nous avons pu observer. Selås et Raaen observent que, dès les premiers stades de la croissance, une diffusion intervient et qu'un signal d'europium trivalent est présent, son intensité augmentant jusqu'à 2.5 Å déposés, avant de diminuer. Cette valence mixte est de nature inhomogène, certains sites d'europium, plus fortement coordinés au palladium, étant trivalents, les autres sites restant divalents. La présence de différents sites d'europium peut s'expliquer, soit par l'existence d'un certain gradient de concentration au sein de l'interface, soit par la nature polycristalline de l'interface. Un recuit à 750K effectué sur une interface obtenue par un dépôt de 8.8 Å, entraîne la réapparition d'europium trivalent, le spectre de photoémission Eu $3d_{5/2}$ ressemblant à celui obtenu sur $EuPd_3$. Pour des recuits plus importants (900K), ce

signal d'europium trivalent décroît avec la durée de recuit, pour finalement disparaître à 1000K (Fig. III-6). Le spectre de palladium présente, à 750K, une seule composante mais, à partir de 900K, une seconde composante apparait à 1.1 eV du côté des plus fortes énergies de liaison. La présence de deux composantes est sans doute un signe de la coexistence de deux phases. A 1000K, seule la composante décalée reste présente et, comme l'europium est purement divalent, les auteurs pensent que le composé $EuPd_2$ s'est formé.

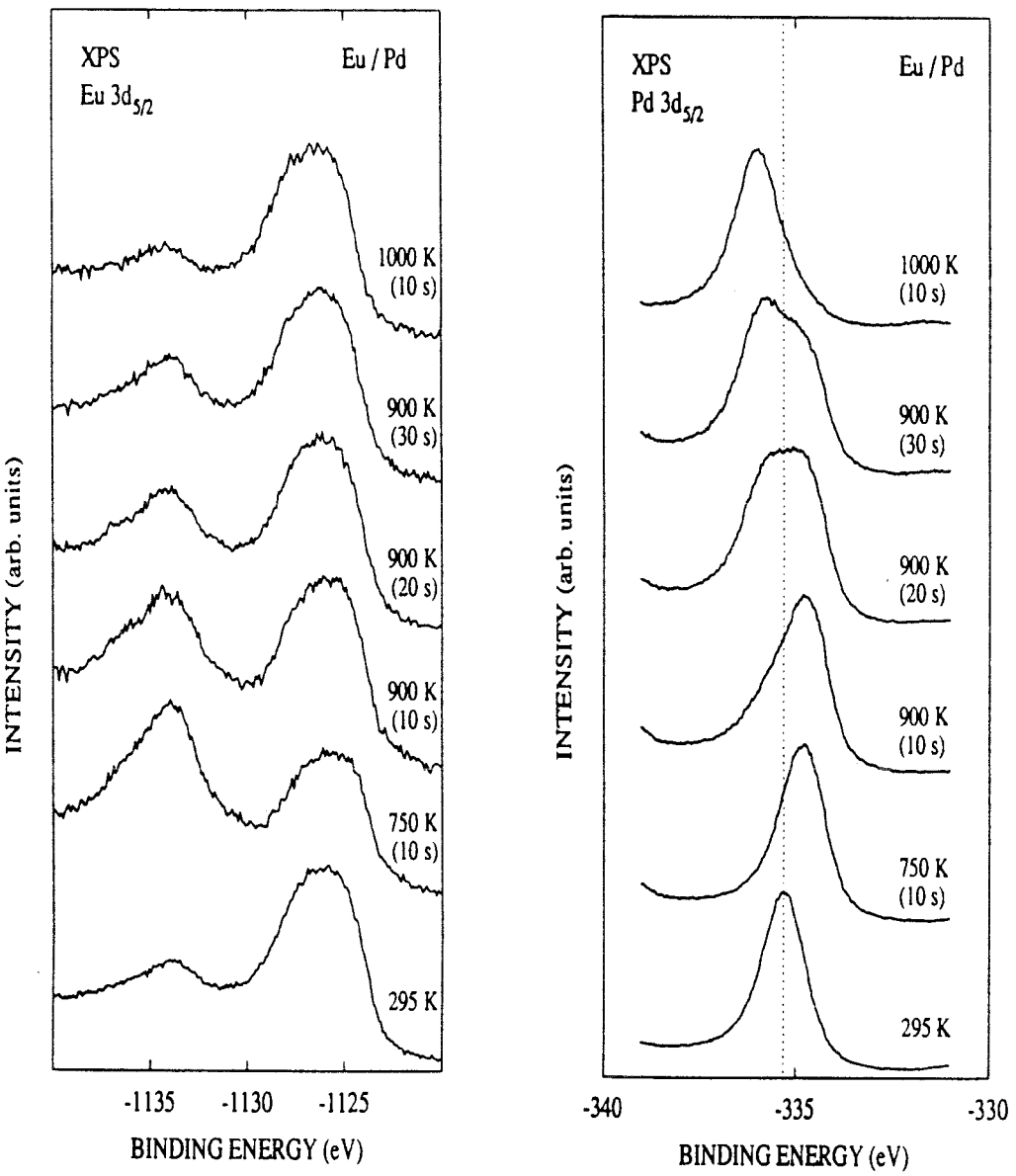


Figure III-6: Spectres de Eu 3d et Pd 3d pour un dépôt de 8.8 Å d'europium et différents recuits. (d'après [15])

Les résultats préliminaires que nous avons obtenus sur l'interface Eu/Pd faisaient partie du travail de thèse de T. Gourieux [16]. Ces premiers résultats avaient été obtenus sur un substrat de palladium polycristallin. Nous avions alors pu mettre en évidence deux régimes de croissance. Pour les faibles dépôts d'europium, les intensités Auger semblaient indiquer une croissance couche par couche, tandis que les spectres de photoémission 3d et Auger $M_{4,5}VV$ du palladium ne subissaient aucune modification, signe de l'absence d'interdiffusion. De plus, les spectres de bande de valence, enregistrés en He II, montraient la disparition, pour 3 Å déposés, d'un état de surface du palladium, caractéristique d'une surface libre, indiquant un recouvrement homogène de la surface. Ce régime prenait fin aux environs de 6 Å d'europium (soit environ deux monocouches denses), et laissait place à un processus d'interdiffusion. Ce phénomène était clairement mis en évidence par un écart de la courbe des intensités Auger, par rapport à un modèle de croissance en couche par couche, mais surtout par la modification importante des structures Auger $M_{4,5}VV$ du palladium, due au remplissage de sa bande de valence lors de la formation de l'alliage Eu-Pd. Les résultats de photoémission sur le palladium, en particulier sur les niveaux 3d qui subissent un déplacement chimique (allant jusqu'à 0.7 eV pour 50 Å d'europium déposés) caractéristique des composés TR-MT, allaient également dans ce sens. Nous avions également pu montrer que ce processus d'interdiffusion intervenait même sur un substrat maintenu à 77K, ce qui est une situation peu courante.

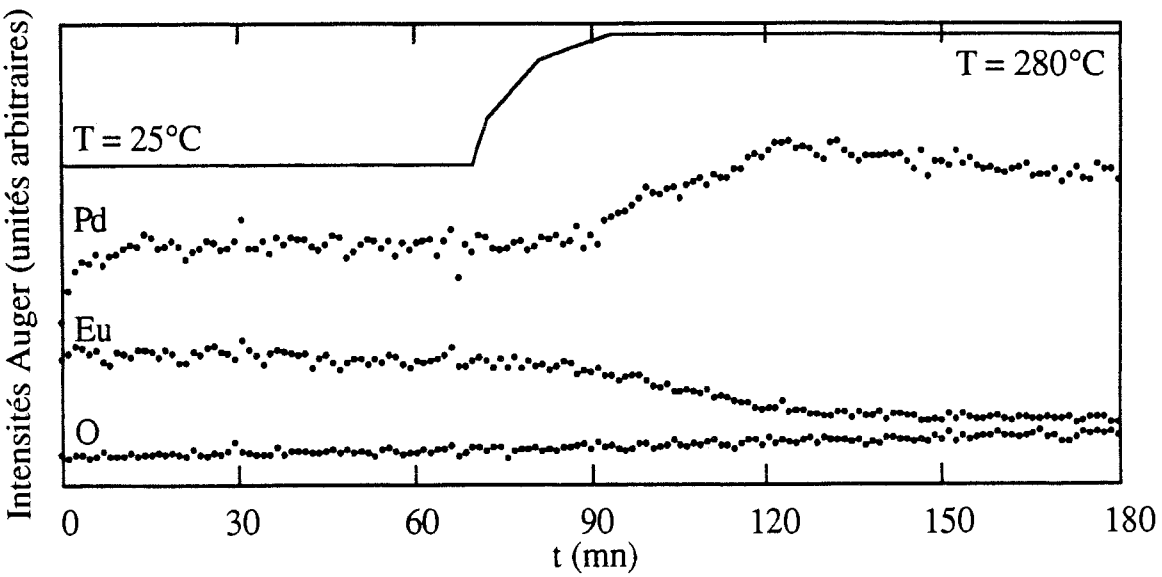


Figure III-7: Evolution des intensités Auger d'europium et de palladium en fonction du temps et de la température pour un dépôt de 50 Å d'europium à température ambiante. La contamination progressive en oxygène peut expliquer la diminution du signal de palladium à partir de t ≈ 150 mn.

Par ailleurs, il avait été démontré, d'une part la rapidité de stabilisation de l'interface puisque, pour un dépôt de 50 Å à température ambiante, l'équilibre est atteint après moins de 5 mn et, d'autre part, l'importance de la température sur cet état d'équilibre. En effet, un recuit à 280°C de l'interface stabilisée conduit rapidement à un nouvel état d'équilibre, pour lequel les concentrations respectives ont évolué dans le sens d'un enrichissement en palladium (Fig. III-7). Enfin, les spectres de photoémission 3d et 4d de l'europium ont permis de déterminer la valence en fonction de la quantité d'europium déposé. Ainsi, jusque 4 Å, la valence moyenne est de 2 puis, un signal trivalent apparait et croît jusque 6 Å pour atteindre une intensité maximale correspondant à une valence moyenne d'environ 2.4. Pour des dépôts plus importants, la valence diminue progressivement à 2.

Suite à ces résultats préliminaires, nous avons donc décidé d'entreprendre une étude plus complète, en particulier en utilisant un substrat de palladium monocristallin et en utilisant des moyens de caractérisation structurale. Nos buts étaient, premièrement de caractériser plus finement les premiers stades de la croissance, mais surtout d'étudier de façon poussée les structures électronique et cristallographique des phases diffuses à température ambiante et après recuits. Nous avons préalablement étudié la structure électronique de la série de composés définis de EuPd à $EuPd_5$ afin d'obtenir des résultats de référence et d'avoir des éléments de comparaison avec nos interfaces.

III - Résultats expérimentaux

A - Procédure expérimentale

Toutes nos études ont été réalisées sur un monocristal de Pd(111) qui était décapé de son dépôt d'europium avant chaque nouvelle expérience. Le nettoyage était effectué par un bombardement d'ions argon (N56) d'énergie 1.5 keV, le courant ionique sur l'échantillon étant de l'ordre de 10 μA, sur le substrat chauffé à 600°C. Enfin, la reconstruction de la surface était obtenue en maintenant le monocristal à 600°C pendant environ 10 mn après la fin du bombardement. La propreté de la surface était contrôlée par spectroscopie Auger, en s'assurant qu'aucun signal d'europium ou de pollution (C, O, S) n'était présent sur les spectres (la sensibilité peut être estimée à environ 1/10 monocouche). La monocristallinité de la surface était contrôlée, soit par visualisation des diagrammes RHEED lors des expériences de caractérisation structurale, soit en s'assurant de l'existence d'une dispersion angulaire des spectres de bandes de valence en photoémission UV, preuve d'un ordre à grande distance, lors des expériences de

photoémission. En effet, comme nous l'avons déjà discuté, il nous est impossible d'effectuer des expériences de diffraction et de photoémission simultanément. L'europium (pureté 99.9%) était alors évaporé à partir d'une cellule décrite au chapitre II, et, pour les dépôts importants, la quantité déposée était directement contrôlée par une microbalance à quartz. Dans le cas de la caractérisation de la croissance pour les très faibles épaisseurs, il était nécessaire de déposer des quantités très faibles. Comme le quartz est constamment en position de mesurer le flux d'évaporation, nous avons relevé, pendant toute la durée de l'expérience (environ 2 heures), la quantité d'europium déposé et reporté celle-ci en fonction du temps (Fig. III-8). En ajustant la courbe ainsi obtenue par une loi linéaire, la quantité déposée est directement donnée par la durée de chaque dépôt, puisque la vitesse d'évaporation est égale à la pente de la droite.

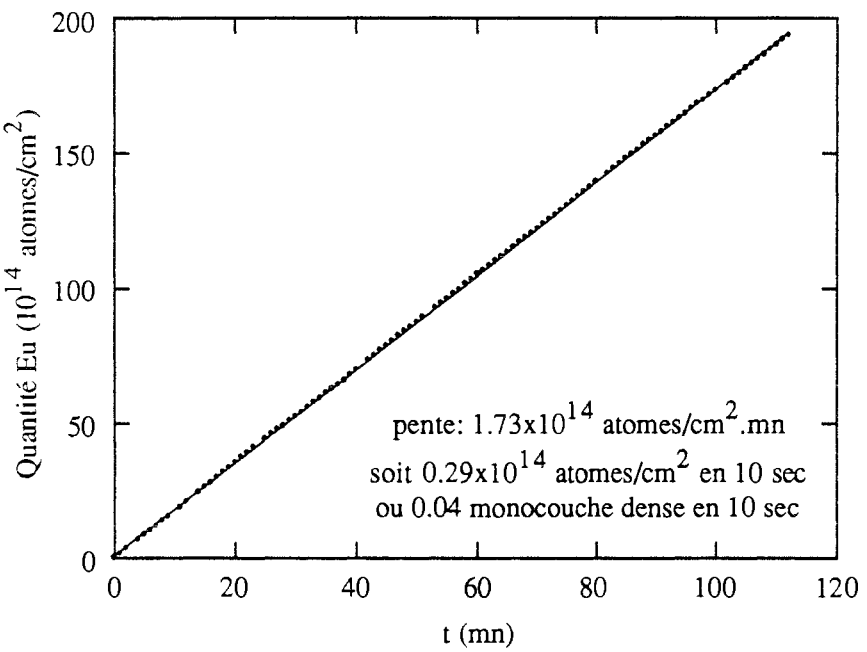


Figure III-8: Quantité d'europium évaporée en fonction du temps.

Dans le cas des composés, un nettoyage de la surface par bombardement ionique n'était pas adapté. En effet, en raison des problèmes de pulvérisation préférentielle, la surface, après un bombardement, n'aurait plus présenté la même stoechiométrie qu'en volume. Nous avons donc utilisé une lime diamant, différente pour chaque composé afin de ne pas rapporter à la surface de matière provenant de l'abrasion d'un précédent échantillon, pour nettoyer les surfaces mécaniquement.

B - Etude du palladium (111), de l'europium métal et des composés définis EuPd, $EuPd_2$, $EuPd_3$ et $EuPd_5$

1° - Préparation

Les composés polycristallins $EuPd_x$ ont été élaborés à l'IPCMS de Strasbourg. De l'europium 3N et du palladium 5N ont été fondus et mélangés, dans des proportions correspondant à la stoechiométrie désirée, dans un four à arc. Ces échantillons ont ensuite été contrôlés par diffraction de rayons X, pour s'assurer de la présence d'une seule phase.

Un échantillon d'europium pur polycristallin a été fabriqué par évaporation de 122 Å d'europium sur une surface d'acier inoxydable préalablement décontaminée du carbone et de l'oxygène, afin d'obtenir des spectres de référence pour l'europium métal.

2° - Structure cristallographique

La structure de ces composés est maintenant bien connue, sauf pour $EuPd_5$ au sujet duquel des controverses subsistent. EuPd a une structure orthorhombique, type BCr, $EuPd_2$ a une structure phase de Laves (type $MgCu_2$), cubique de paramètre a = 7.763 Å, et $EuPd_3$ est cubique type $AuCu_3$, avec un paramètre a = 4.101 Å [17] (nous verrons que des incertitudes existent au sujet de cette valeur). On a longtemps cru que $EuPd_5$ était cubique avec une structure type $CaCu_5$, mais, dernièrement, une structure orthorhombique, type $SmPt_5$, a été reportée pour ce composé, avec les paramètres a = 5.268 Å, b = 8.984 Å et c = 25.53 Å [18]. Le palladium est cubique à faces centrées avec un paramètre a = 3.89 Å et l'europium est cubique centré avec un paramètre a = 4.58 Å.

3° - Photoémission UV (He I et He II) des bandes de valence

Les spectres enregistrés en He I, pour différents angles polaires, sur Pd(111) sont présentés Fig. III-9. On peut noter que, malgré la mauvaise résolution angulaire de notre appareillage, les spectres présentent une forte dispersion. Nous avons pu vérifier que ce phénomène ne se produisait pas sur le monocristal non reconstruit. Ainsi, en enregistrant les spectres à 0° et 35°, il était possible d'avoir un contrôle indirect de la qualité de la surface. Le spectre He II de Pd(111) a également une caractéristique remarquable puisque, comme nous le verrons plus loin (Fig. III-22), il présente une structure située au niveau de Fermi correspondant à un état de surface, caractéristique d'une surface libre [19-21].

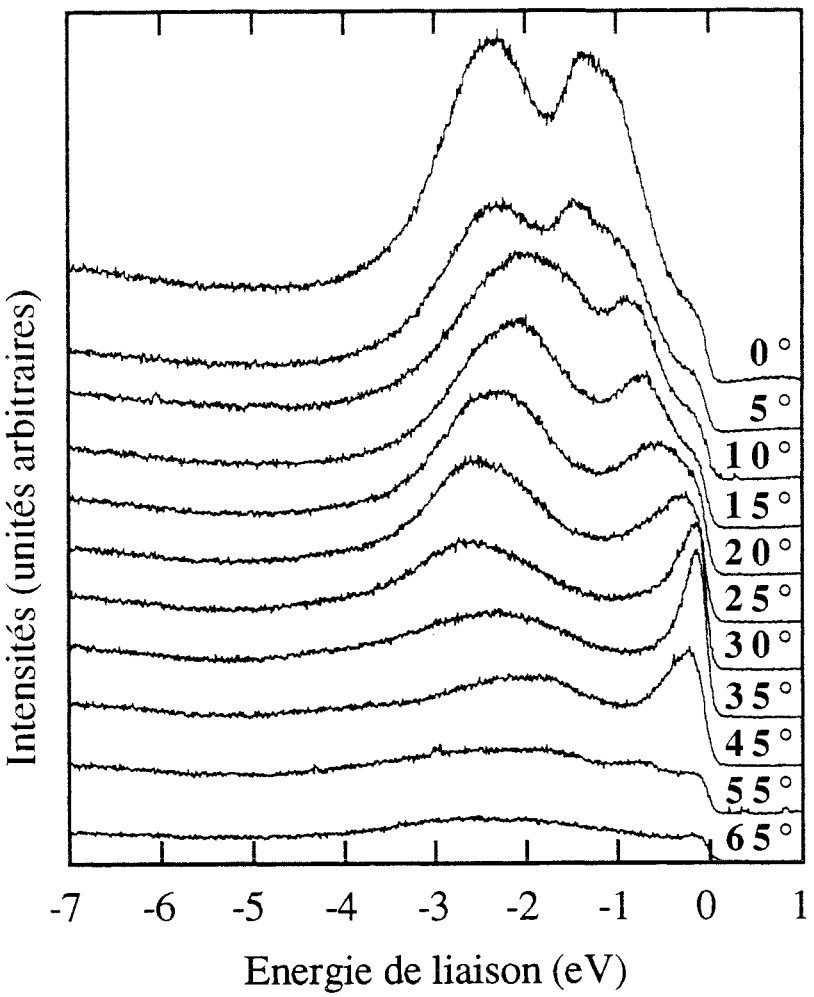


Figure III-9: Evolution des spectres de bandes de valence de Pd(111) enregistrés en He I ($h\nu$ = 21.2 eV) en fonction de l'angle polaire de détection θ.

Les spectres d'europium métal en He I et He II, présentés Fig. III-10, sont très différents l'un de l'autre. En effet, le spectre He I est dominé par une structure très large et très intense, située à environ 6 eV d'énergie de liaison (E_c = 15 eV). Celle-ci provient d'un processus type Auger mais à un seul électron, dans lequel l'écrantage d'un trou $5p_{3/2}$ entraîne l'émission d'un électron de valence [22]. La section efficace de ce processus présente un maximum à $h\nu$ = 23 eV, et il est donc encore intense à $h\nu$ = 21.2 eV. Plus près du niveau de Fermi, le spectre est composé de la bande $6s^2$, sur laquelle se superposent, entre 2 et 3 eV d'énergie de liaison, les états 4f. Le spectre en He II présente la même structure type Auger, mais avec une très faible intensité, ainsi que la bande s. Ce spectre est surtout dominé par les états 4f, très intenses; en effet la section efficace de photoionisation 4f est quatre fois plus importante, à cette énergie, qu'en rayonnement He I [23].

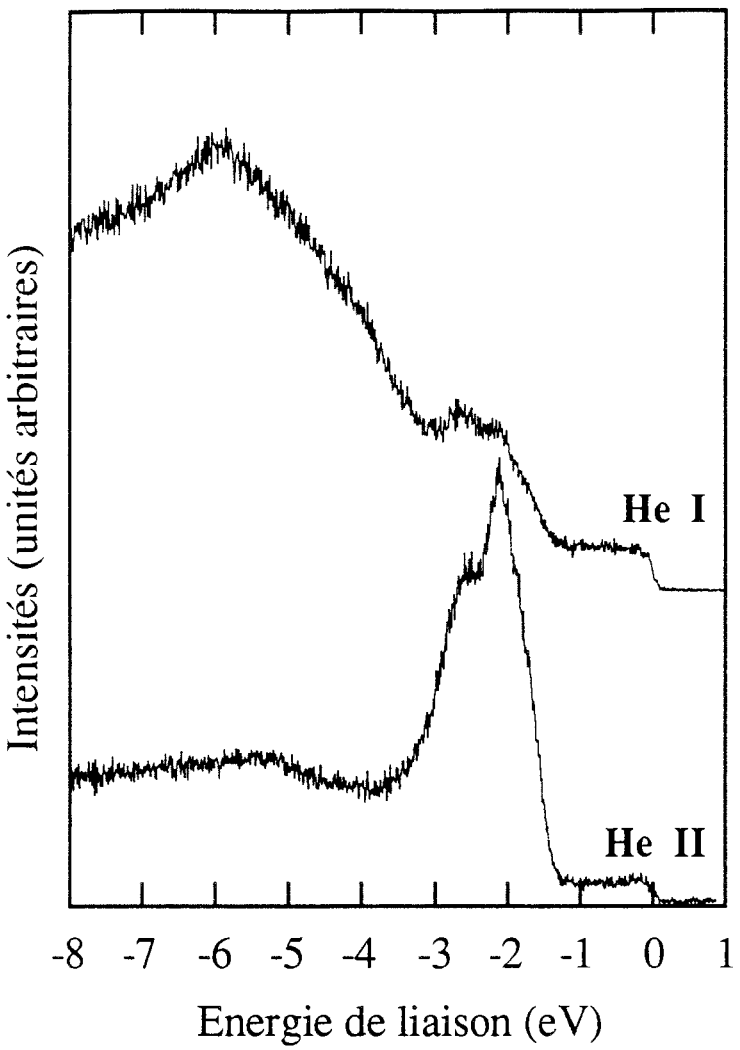


Figure III-10: Spectres d'europium métal enregistrés en He I et en He II.

Dans la série des composés $EuPd_x$, les spectres He I montrent une diminution très nette de la densité d'états au niveau de Fermi en allant de $EuPd_5$ à EuPd, signe de l'enfoncement en énergie de la bande de valence et de son remplissage par les électrons provenant de l'europium (Fig. III-11). En effet, en raison de la différence d'électronégativité entre l'europium et le palladium, lors de la formation d'un alliage ou d'un composé, on assiste à un transfert de charges de la bande 6s de l'europium vers la bande 4d du palladium. La structure $4f_{5/2}$ commence à apparaître à 3 eV d'énergie de liaison sur le spectre de $EuPd_2$ et les deux composantes 4f sont clairement visibles sur le spectre de EuPd. Les spectres He II (Fig. III-12) présentent sensiblement la même évolution, la bande s'enfonçant en énergie et sa largeur semblant diminuer en raison de son remplissage. Les états 4f de l'europium sont nettement visibles à 2 et 3 eV d'énergie de liaison sur le spectre de EuPd.

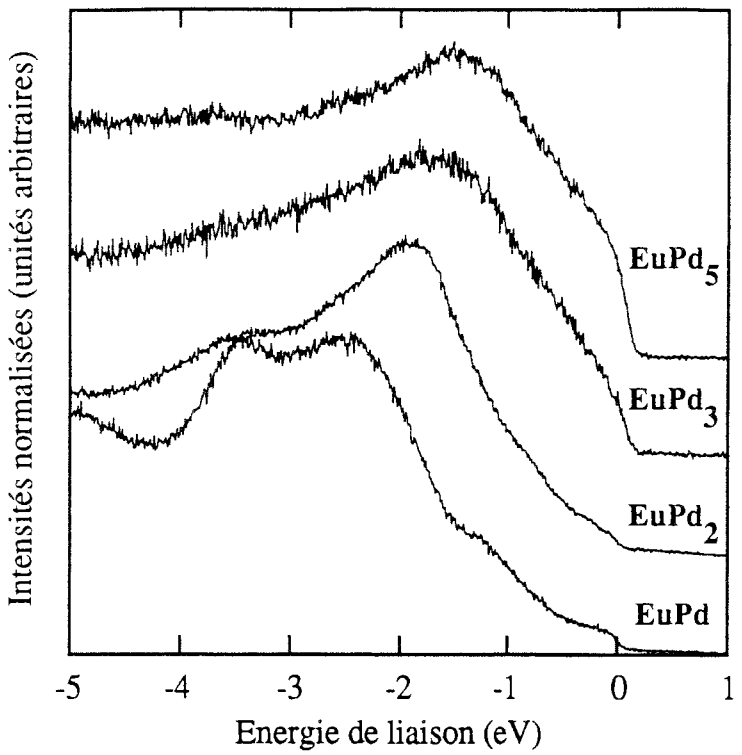


Figure III-11: Spectres de bandes de valence enregistrés en He I dans la série des composés Eu-Pd.

Nous devons également noter, principalement sur les spectres He I, un phénomène qui limitera, par la suite, nos possibilités de comparaison entre les polycristaux et nos interfaces. En effet, dans le composé $EuPd_5$, la concentration en europium n'étant pas encore très importante, la structure électronique du palladium ne doit pas être très différente de celle du palladium massif. Cependant, le spectre He I de $EuPd_5$, qui présente une très large structure centrée à environ 1 eV d'énergie de liaison, est totalement différent de celui de Pd(111) enregistré en émission normale, qui présente deux structures plus étroites entre 1 et 3 eV d'énergie de liaison. Ces structures sont purement liées à la structure de bande, puisque, comme nous l'avons vu, elles subissent d'importantes modifications en fonction de l'angle d'émission. Nous voyons donc ici qu'il est très difficile, voire dangereux, de tenter de comparer des spectres d'échantillons amorphes ou polycristallins à des spectres de monocristaux.

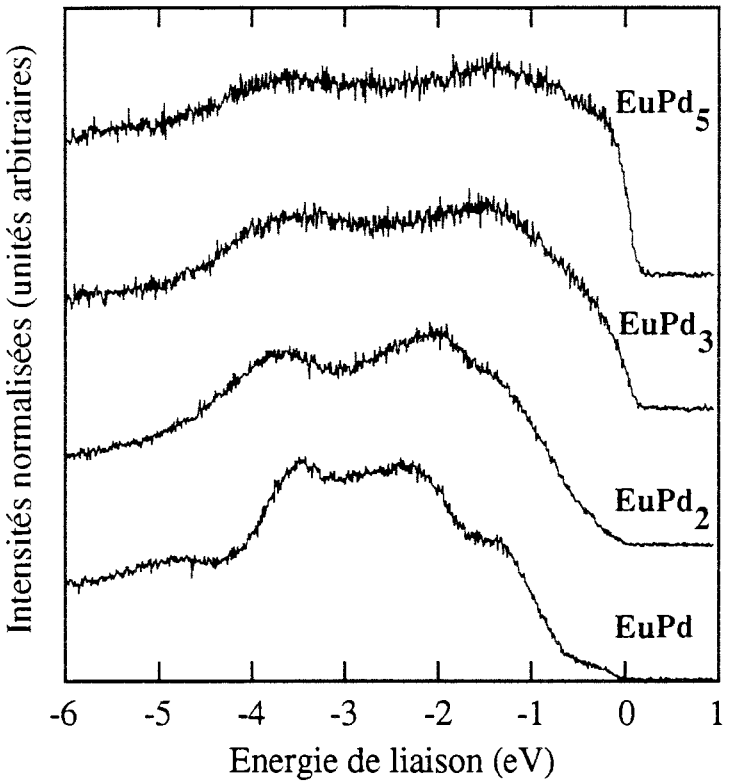


Figure III-12: Spectres de bandes de valence enregistrés en He II dans la série des composés Eu-Pd.

4° - Etude des bandes de valence en photoémission X

Les spectres de bandes de valence enregistrés en rayonnement Al K_α présentent sensiblement la même évolution que les spectres UV, c'est à dire diminution de la largeur de bande, diminution de la densité d'états au niveau de Fermi et enfoncement en énergie (Fig. III-13). Ces spectres sont principalement constitués, pour les composés, d'une superposition de la bande 4d du palladium et des états $4f^7$ de l'europium, plus étroits mais d'intensité plus faible. Ainsi, la diminution de largeur globale, en passant du palladium pur à EuPd, s'explique principalement par un rétrécissement de la bande 4d du palladium, comme dans les spectres He II. Des effets similaires ont été reportés pour une grande quantité d'alliages intermétalliques à base de nickel et de palladium [24].

On peut noter également, sur les spectres de $EuPd_3$ et $EuPd_5$, la présence, à environ 6 eV d'énergie de liaison, des structures $4f^6$ correspondant à l'europium trivalent [10].

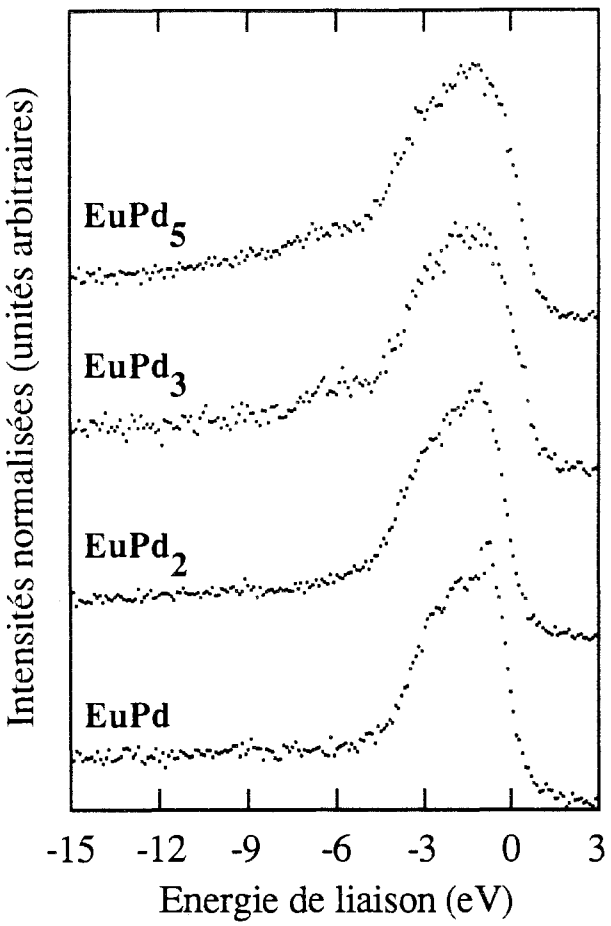


Figure III-13: Spectres de bandes de valence enregistrés en rayonnement Al K_α dans la série des composés Eu-Pd.

5° - Etude des niveaux de cœur Pd 3d

L'étude du spectre 3d de Pd(111) permet d'obtenir, en ajustant le spectre par des fonctions de Doniach-Šunjić convoluées par une gaussienne rendant compte de la résolution expérimentale, les caractéristiques de référence du palladium pur. Nous avons alors constaté que chacune des structures $3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$ était constituée d'une composante de volume et d'une composante de surface, la composante de surface prenant une importance relative croissante, en inclinant la normale de l'échantillon de manière à augmenter la sensibilité à la surface. Les ajustements ont été obtenus avec les paramètres $\alpha = 0.20 \pm 0.01$ et $\gamma = 0.24 \pm 0.04$ eV identiques pour les composantes de surface et de volume. Les résultats des ajustements sont présentés Fig. III-14 et dans le tableau ci-dessous; ils sont en bon accord avec ceux publiés récemment par Andersen et al. sur Pd(001) [25,26].

Angle de détection	θ = 0°	θ = 50°	θ = 70°
Poids du pic de surface	10%	38%	53%
Ec(vol.)-Ec(surf.)	0.40 eV		

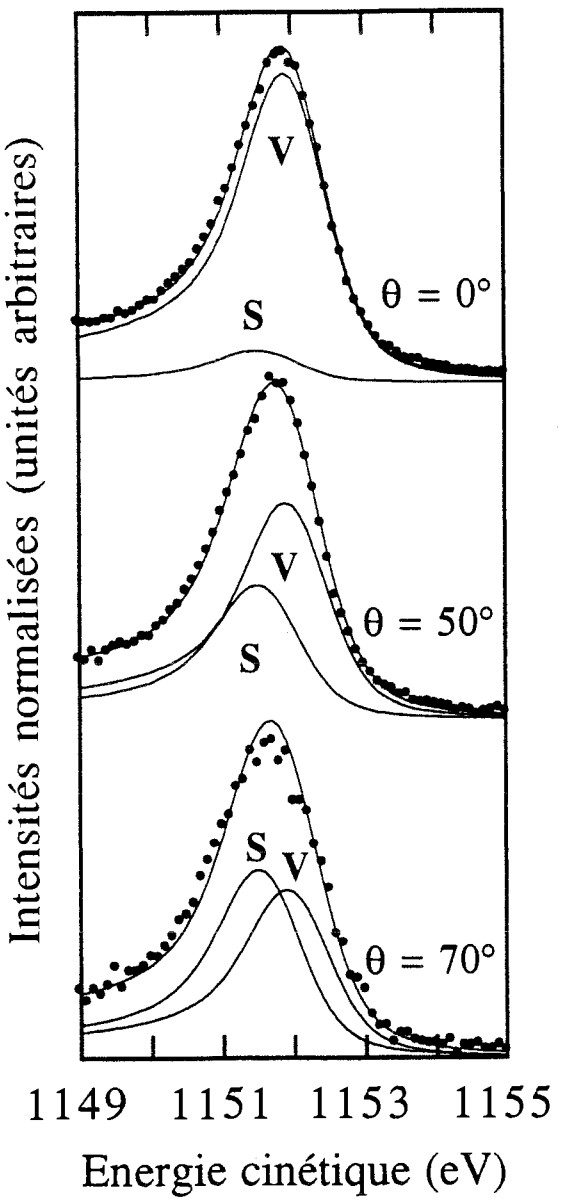


Figure III-14: Decomposition de la raie $3d_{5/2}$ de Pd(111) en une contribution de surface (S) et une contribution de volume (V). En variant l'angle de détection, on privilégie la contribution de surface.

L'étude des spectres de palladium dans la série de composés apporte également de précieuses informations. On peut tout d'abord, en observant les spectres (Fig. III-15), remarquer un déplacement continu vers les basses énergies cinétiques (fortes énergies de liaison) des niveaux 3d, en passant du palladium pur à EuPd. D'autre part, l'asymétrie du côté des basses énergies cinétiques diminue sensiblement. Ces tendances sont confirmées par les ajustements des spectres dont

les résultats, obtenus en conservant la valeur de $\gamma = 0.24 \pm 0.04$ eV trouvée sur Pd(111) qui ne présente aucune sensibilité à la formation d'un alliage, sont reportés dans le tableau ci-dessous.

	E_c (eV) Pd $3d_{5/2}$	Paramètre d'asymétrie α
Pd(111)	1151.90 ± 0.15	0.20 ± 0.01
$EuPd_5$	1151.70 ± 0.15	0.16 ± 0.01
$EuPd_3$	1151.70 ± 0.15	0.16 ± 0.01
$EuPd_2$	1151.25 ± 0.15	0.12 ± 0.01
EuPd	1151.15 ± 0.15	0.13 ± 0.01

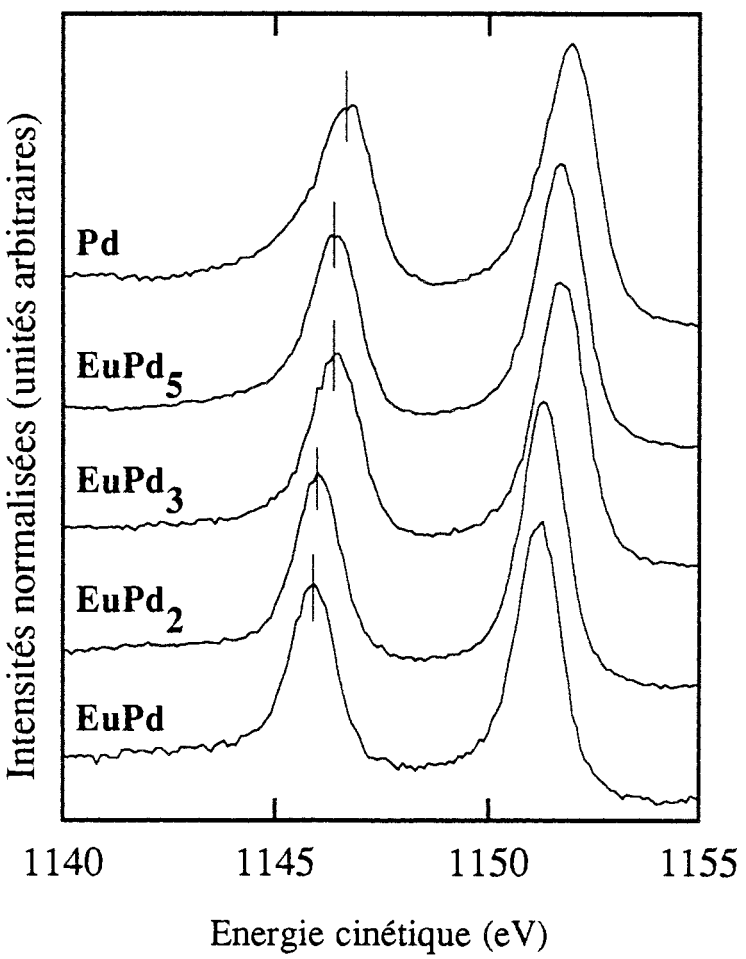


Figure III-15: Spectres de palladium 3d dans la série de composés Eu-Pd.

Le déplacement chimique des niveaux 3d du palladium est lié au transfert de charges de l'europium vers le palladium, d'autant plus important que la

concentration en europium est grande. La diminution du paramètre d'asymétrie est, comme nous l'avons discuté au chapitre II, liée à la diminution de la densité d'états au niveau de Fermi, observée sur les spectres de bande de valence, et consécutive au remplissage de la bande du palladium.

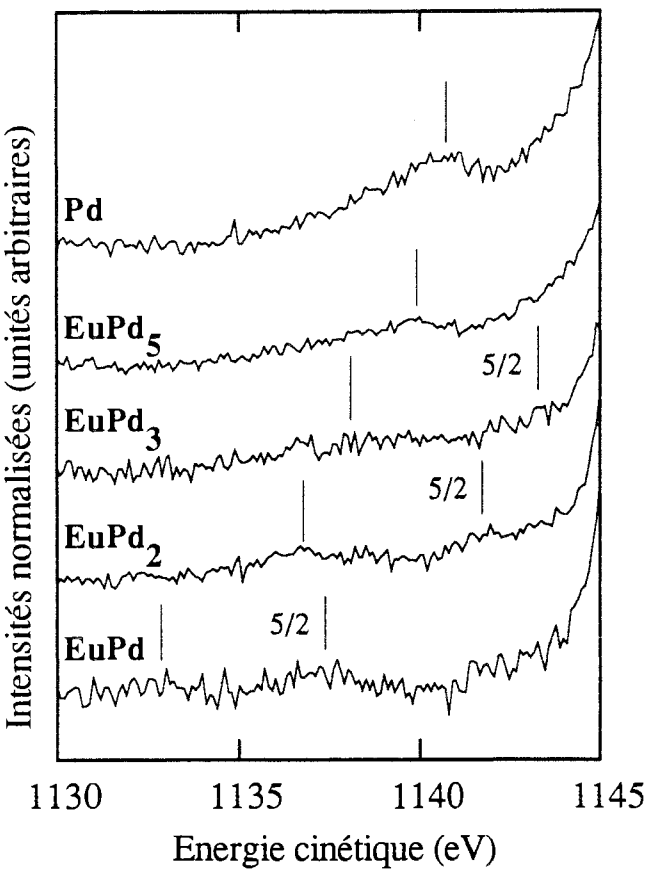


Figure III-16: Evolution de la position du satellite de la raie $3d_{3/2}$ du palladium dans la série des composés Eu-Pd. Le deuxième satellite apparaissant à plus haute énergie cinétique à partir de $EuPd_3$ correspond à la raie $3d_{5/2}$.

Les spectres de palladium 3d présentent, du côté des basses énergies cinétiques, un satellite dont la position et l'intensité varient avec la stoechiométrie. Hillebrecht et al. ont, comme pour les bandes de valence, étudié ces satellites sur les spectres $2p_{3/2}$ du nickel et $3d_{5/2}$ du palladium dans des alliages intermétalliques [27]. Dans le cas du nickel, le satellite est attribué à une configuration $3d^9$, l'état initial étant en fait un mélange de configurations $3d^9$ et $3d^{10}$ puisque le nickel pur comporte 9.6 électrons d dans l'état initial. On pourrait donc envisager de relier directement l'intensité du satellite au nombre de trous de la bande 3d dans les différents alliages. Cependant, un certain nombre de complications, comme des

problèmes d'hybridation, interdisent une étude quantitative. Tout de même, qualitativement, le satellite dépend de l'environnement chimique et, pour un alliage avec un même élément électropositif, l'intensité du satellite décroît avec la concentration en nickel (donc lorsque le transfert de charges augmente), atteignant une valeur limite pour une certaine concentration. Dans le cas du palladium, ces auteurs ont montré, par des études de spectroscopie de pertes d'énergie (ELS), que, superposés à ces satellites d'origine intrinsèque, des processus extrinsèques intervenaient. Ces processus, type plasmons, ne sont pas directement liés à la structure électronique mais peuvent dépendre fortement de la structure cristallographique. Ainsi, comme pour les bandes de valence en UPS, il est difficile de comparer les satellites de polycristaux à ceux que l'on peut observer sur des monocristaux. Cependant, dans la série de composés $EuPd_x$, nous avons pu observer une variation continue, avec la stoechiométrie, de la position du satellite de la structure $3d_{5/2}$ de palladium (Fig. III-16). Cette position représente en fait la différence d'énergie entre les deux états finals, liée à l'énergie d'interaction U_{dd} qui elle-même dépend de la largeur de bande W. Ainsi, qualitativement, en fonction de son remplissage, la largeur de bande varie et le satellite voit sa position changer. Les positions en énergie ΔE des satellites, par rapport à la structure principale, sont reportées ci-dessous.

	Pd(111)	$EuPd_5$	$EuPd_3$	$EuPd_2$	EuPd
ΔE (eV)	6.0 ± 0.5	6.7 ± 0.5	7.4 ± 0.9	9.3 ± 0.5	13.1 ± 0.6

6° - Etude des niveaux de cœur Eu 3d

Les composés EuPd et $EuPd_2$ étant divalents comme l'europium métal, tandis que $EuPd_3$ et $EuPd_5$ sont trivalents, les spectres 3d (Fig. III-17) correspondants sont très différents et nous allons les décrire séparément.

Pour les spectres divalents, le satellite à 354 eV d'énergie cinétique est indexé $4f^6$ et est attribué à un effet d'état final ou shake-up, tandis que la structure principale $4f^7$ est située à 362 eV d'énergie cinétique. Le spectre d'europium métal semble beaucoup plus asymétrique et plus large que ceux des composés divalents mais, en raison de la présence de nombreux multiplets, un ajustement numérique qui permettrait de déterminer α est impossible. On peut également noter que le satellite dans $EuPd_2$ est légèrement plus intense que celui de EuPd, ce qui indiquerait que, soit notre échantillon contient une petite quantité de phase trivalente, soit l'intensité du processus de shake-up dépend de l'environnement chimique. Enfin, en passant de Eu à $EuPd_2$, on observe un déplacement des

spectres vers les fortes énergies cinétiques (basses énergies de liaison) dû au transfert de charges vers le palladium.

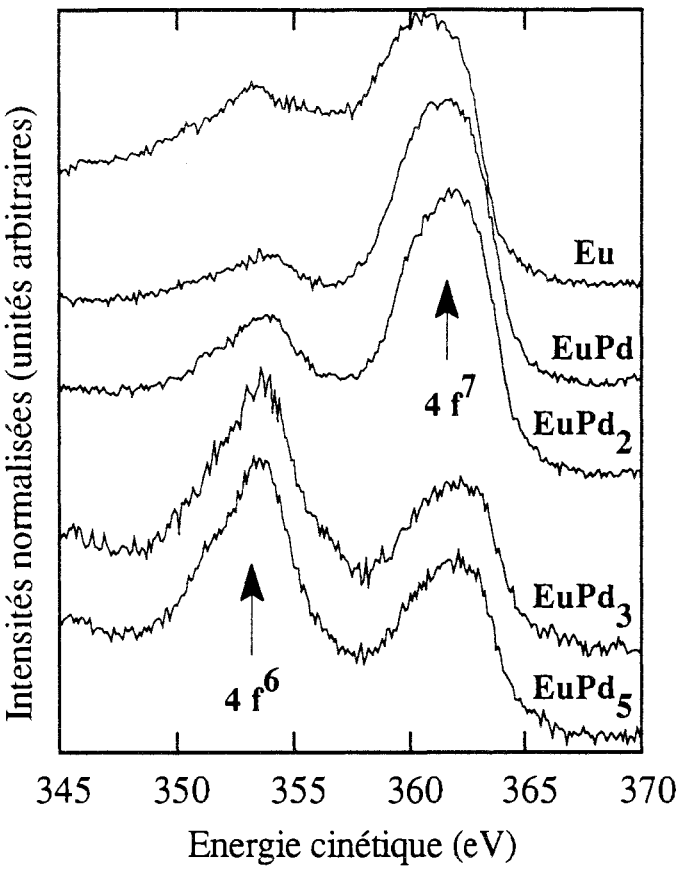


Figure III-17: Spectres de photoémission Eu $3d_{5/2}$ dans les différents composés Eu-Pd et dans Eu métal.

Les spectres des composés trivalents $EuPd_3$ et $EuPd_5$ sont parfaitement identiques et se trouvent aux mêmes énergies, comme les spectres de palladium 3d correspondants. Ceci est sans doute dû au fait que le transfert de charges a atteint une valeur limite, comme dans le cas des alliages de nickel discuté précédemment. Ces deux spectres présentent une forte contribution trivalente $4f^6$, située à 353.5 eV d'énergie cinétique, et une structure indexée $4f^7$ située à 362 eV. Pour vérifier l'origine de cette structure, qui peut être due à des atomes divalents de surface ou à un processus de shake-down dans l'europium trivalent, nous avons enregistré les spectres pour différents angles de détection, afin de privilégier le signal provenant de la surface. Les spectres enregistrés sur $EuPd_5$ sont présentés Fig. III-18, et on observe un renforcement de l'intensité de la structure $4f^7$ lorsque l'angle de détection augmente. Nous avons ainsi la preuve de l'existence, à la surface de ces

composés trivalents, d'une couche d'europium divalent. Par ailleurs, nous avons pu vérifier que sur les échantillons volontairement oxydés, la structure $4f^7$ avait fortement diminué. Ce résultat apporte deux informations: d'une part, l'europium divalent a été transformé en europium trivalent (Eu_2O_3) et, d'autre part, la contribution du processus de shake-down à la structure $4f^7$ des composés trivalents est faible. Ces résultats sont donc en bon accord avec ceux de Mårtensson et al. [13] présentés plus haut, et on a une preuve directe, grâce aux études angulaires, de la présence en surface de la couche divalente.

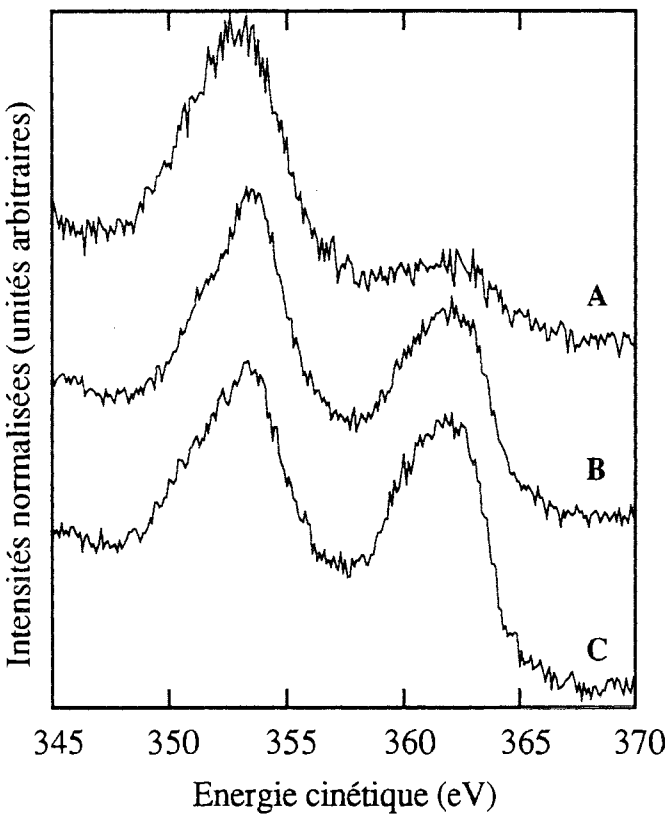


Figure III-18: Spectres de photoémission Eu $3d_{5/2}$ de $EuPd_5$.
A: couche divalente de surface oxydée
B: échantillon propre - détection à la normale ($\theta = 0°$)
C: échantillon propre - détection à $\theta = 50°$

7° - Mesures d'intensités

Dans l'absolu, les intensités de photoémission étant directement proportionnelles au nombre d'atomes de l'espèce considérée, il devrait être possible de déterminer les concentrations en europium et en palladium à partir des spectres

de ces éléments. Cependant, de nombreux problèmes pratiques interviennent pour la mesure de ces intensités, et il est nécéssaire de connaître les sections efficaces de photoionisation. Dans le cas des composés, la stoechiométrie est bien sûr connue, et nous allons déterminer le rapport des sections efficaces de l'europium et du palladium en mesurant les intensités, afin de pouvoir l'utiliser sur les interfaces que nous fabriquons.

L'intensité étant proportionnelle au nombre d'atomes, elle est sensible aux dimensions de l'échantillon et pour s'affranchir de ce problème nous considérerons les rapports d'intensités I_{Eu3d}/I_{Pd3d}. Les mesures de rapport permettent également de compenser les éventuels écarts d'intensité artificiels, d'un échantillon à l'autre, dus au positionnement de l'échantillon et aux variations du flux de photons incidents. Avant de mesurer les intensités, nous retranchons aux spectres un bruit de fond dû aux électrons ayant subi des pertes inélastiques. Ce bruit de fond, calculé numériquement d'après la méthode de Shirley, est proportionnel, pour chaque valeur de l'énergie cinétique, à l'intensité totale correspondante $I(E_c)$.

L'intensité du palladium est déterminée par la mesure totale de l'aire du spectre 3d, en incluant les satellites. Dans le cas de l'europium, la composante $3d_{3/2}$ étant superposée aux structures Auger MVV du palladium, nous mesurons l'intensité par l'aire de la composante $3d_{5/2}$, contributions $4f^6$ et $4f^7$ inclues. Les valeurs obtenues sur les composés polycristallins sont reportées dans le tableau suivant:

	$EuPd_5$	$EuPd_3$	$EuPd_2$	EuPd
Concentration en europium x	0.17	0.25	0.33	0.50
I_{Eu}/I_{Pd}	0.60 ± 0.05	0.82 ± 0.05	1.29 ± 0.05	2.92 ± 0.05

Le rapport d'intensités des éléments purs $R_0 = I_{0Eu}/I_{0Pd}$ peut donc être obtenu, à partir de ces résultats. En effet, pour un composé homogène de concentration x en europium, les intensités de photoémission de l'europium et du palladium sont données par:

$$I_{Eu} = xI_{0Eu} \text{ et } I_{Pd} = (1-x)I_{0Pd} \text{ ainsi, } \frac{I_{Eu}}{I_{Pd}} = \frac{x}{1-x}R_0$$

La courbe expérimentale des rapports d'intensités en fonction de $\frac{x}{1-x}$ est présentée Fig.III-19 et on peut noter que les points sont correctement alignés. La pente de cette droite est donc égale au rapport d'intensités R_0, et un ajustement de moindres carrés permet d'obtenir: $R_0 = 2.83$

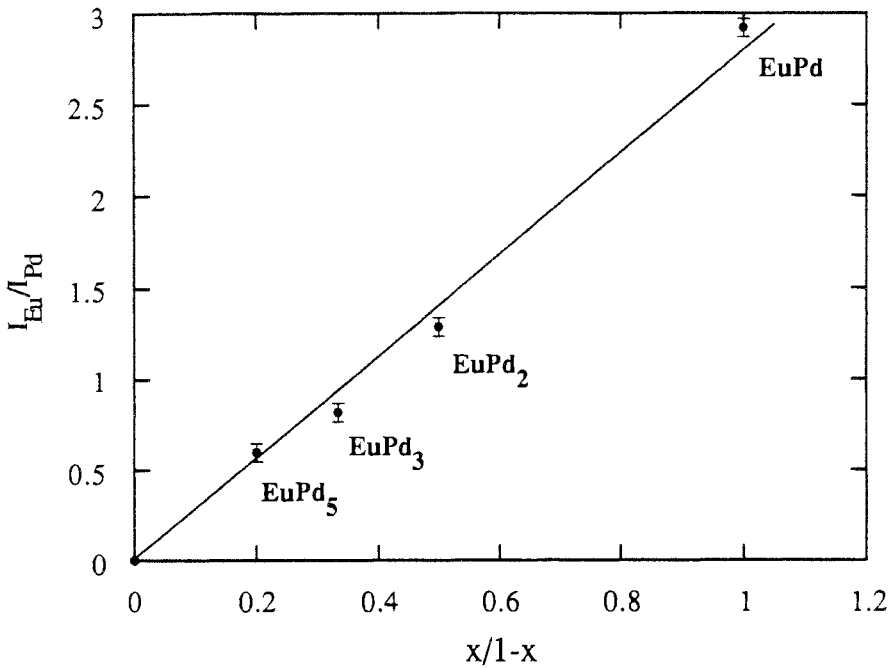


Figure III-19: Rapports d'intensités $I_{Eu_{3d}}/I_{Pd_{3d}}$ dans les composés Eu-Pd en fonction de x/1-x, où x est la concentration en europium.

Les légers écarts à la droite moyenne des points expérimentaux peuvent avoir deux origines, et nous allons discuter le cas de $EuPd_3$. Une première source d'erreur peut être liée à la façon de mesurer les intensités, par mesure de l'aire des spectres, puisque, entre les composés divalents et les composés trivalents, nous avons vu que les spectres d'europium 3d subissaient de profonds bouleversements. D'autre part, les abscisses reportées sur la courbe supposent une stoechiométrie parfaite de nos échantillons, ce qui n'est pas forcément le cas. En effet, certains auteurs rapportent l'existence du composé $EuPd_3$ sur une plage de concentration de 23 à 26%, le paramètre moyen évoluant alors de 4.07 à 4.09 Å [28]. Pour des concentrations plus éloignées de la valeur exacte de 25%, on peut également avoir coexistence de deux phases: le composé défini et une solution solide. Les différents écarts observés peuvent donc être dus à ces différents problèmes, et, en utilisant une moyenne sur les quatre composés étudiés pour la valeur du rapport R_0, nous minimisons leurs effets.

C - Etudes des interfaces Eu/Pd(111)

Les différents résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de la croissance à température ambiante en spectroscopie Auger et en RHEED nous ont

amenés à distinguer deux régimes bien distincts: jusqu'à deux monocouches, que nous définirons, d'europium et au-delà de deux monocouches.

1° - Epaisseurs inférieures à 2 ML - Température ambiante

Afin de déterminer précisément le mode de croissance dans cette gamme d'épaisseurs, nous avons mesuré les intensités Auger du palladium et de l'europium pour des épaisseurs d'europium variant par pas d'environ 0.1 Å en effectuant des dépôts successifs de 10 secondes chacun (Fig. III-20). Les intensités sont reportées en fonction du nombre d'atomes déposés par cm^2, puisque, comme nous l'avons discuté au chapitre II, la balance à quartz mesure la masse déposée et, pour des très faibles épaisseurs, la densité peut être très différente de celle du volume. La courbe de l'intensité du signal d'europium présente une cassure de pente très marquée, pour 4.10^{14} atomes/cm^2 deposés. L'intensité de palladium présente également, pour la même quantité d'europium, une cassure, mais qui est moins marquée. Cette cassure étant la signature de la complétion d'une monocouche dans le mode de croissance Frank van der Merwe, nous définissons un taux de recouvrement de $\theta = 1$ pour 4.10^{14} atomes/cm^2 (soit environ 2 Å en utilisant la densité du volume d = 5.25).

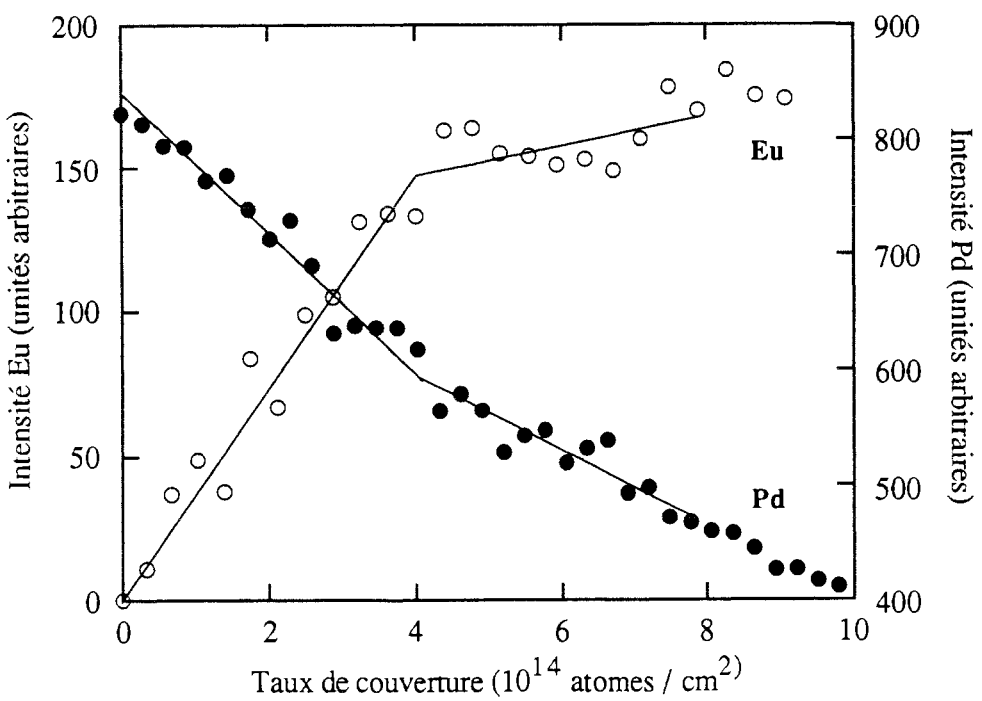


Figure III-20: Intensités Auger de l'europium et du palladium en fonction du nombre d'atomes d'europium déposés.

Les intensités Auger sont donc cohérentes avec une croissance en couche par couche jusqu'à 8.10^{14} atomes/cm^2, soit $\theta = 2$. Nous allons voir que les résultats RHEED confortent totalement ce modèle. Pour $\theta = 0.5$, on observe l'apparition, sur les figures de diffraction, de surstructures situées entre les raies du palladium, en 1/2. Les figures de diffraction obtenues suivant deux azimuts, sur le substrat Pd(111) et pour $\theta = 1.5$, sont présentées sur la figure III-21. Il faut noter qu'un comportement identique est observé suivant un troisième azimut. Ces surstructures étant présentes suivant tous les azimuts, elles démontrent le doublement de la périodicité suivant toutes les directions du réseau direct, dans le plan.

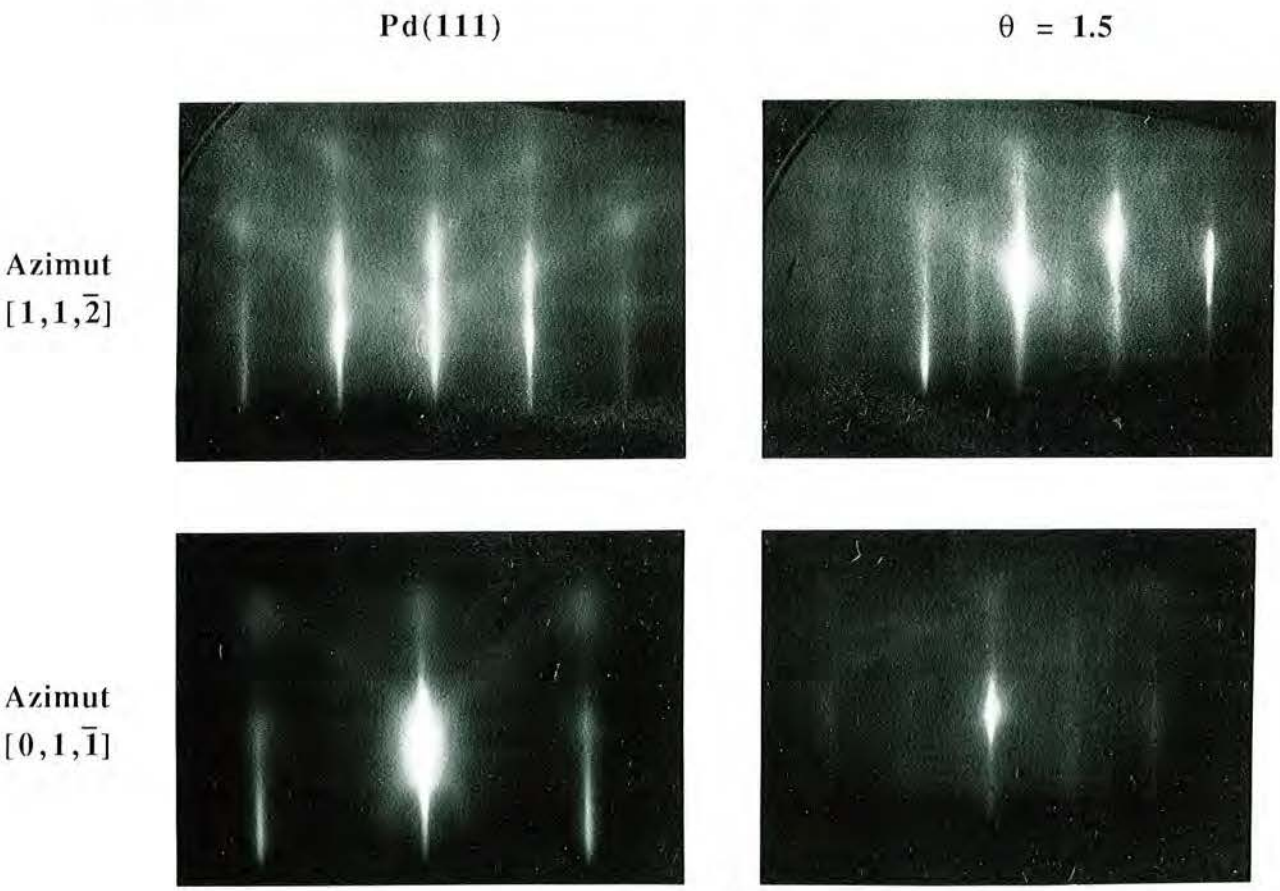


Figure III-21: Figures de diffraction RHEED suivant les azimuts [1,1,$\bar{2}$] et [0,1,$\bar{1}$] sur Pd(111) et pour 1.5 monocouche d'europium déposé.

On assiste donc à la formation d'une maille élémentaire de surface double de celle de Pd(111), c'est à dire une structure p(2x2). D'autre part, la finesse des raies et la faible intensité du fond diffus confortent l'idée d'une croissance

bidimensionnelle. La maille de Pd(111) comporte $15.4x10^{14}$ atomes/cm^2, soit autant de sites d'adsorption. Ainsi, une monocouche (2x2), occupant 1/4 des sites, comporte sur cette face $3.85x10^{14}$ atomes/cm^2, ce qui est en bon accord avec la quantité d'europium de 4.10^{14} atomes/cm^2 nécessaire à la formation d'une monocouche déterminée en Auger. Ces résultats nous permettent donc, par ailleurs, de vérifier que les mesures de nos balances à quartz sont correctes et d'estimer leur erreur à moins de 10%.

Au delà de $\theta = 2$, les courbes d'intensités Auger s'écartent d'un modèle de croissance en couche par couche et, dans le même temps, les raies de diffraction s'estompent, pour finalement disparaître à $\theta = 2.3$ et laisser place à un fond diffus. Nous entrons alors dans un second régime, que nous discuterons au paragraphe suivant.

Les spectres de photoémission de bandes de valence enregistrés en He II permettent de confirmer le caractère bidimensionnel de la croissance (Fig. III-22).

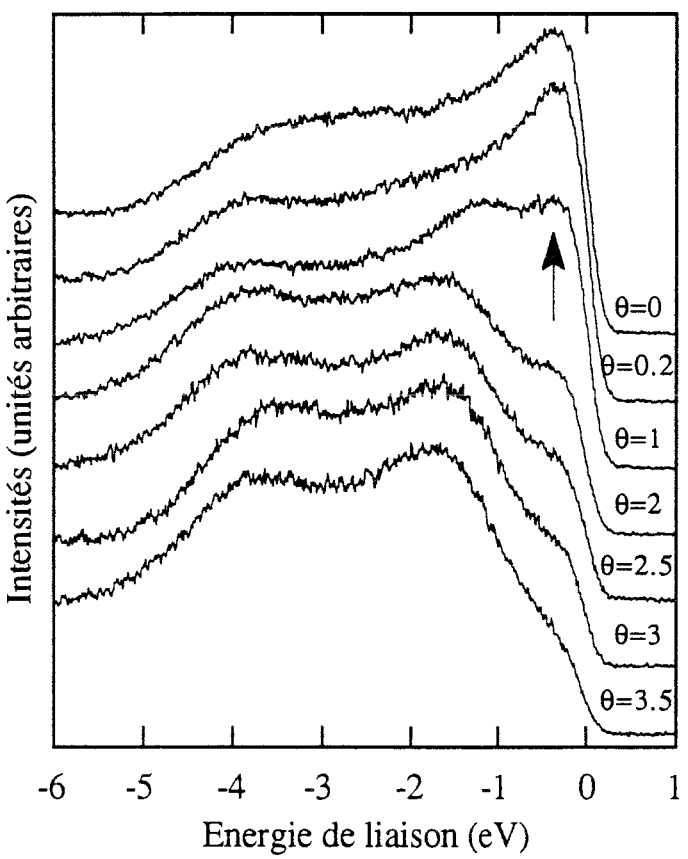


Figure III-22: Spectres enregistrés en He II pour différents taux de couverture. L'état de surface au niveau de Fermi disparait pour $\theta > 1$.

Nous avons vu que le spectre de palladium (111) en He II présente, au niveau de Fermi, un état de surface. Cette structure est très sensible à l'adsorption d'atomes puisqu'elle est caractéristique d'une surface libre. Nous voyons que son intensité décroît fortement avec le taux de recouvrement et qu'elle disparaît entre θ = 1 et θ = 1.5. C'est donc une preuve supplémentaire d'un bon mouillage de la surface par l'europium et d'une croissance bidimensionnelle.

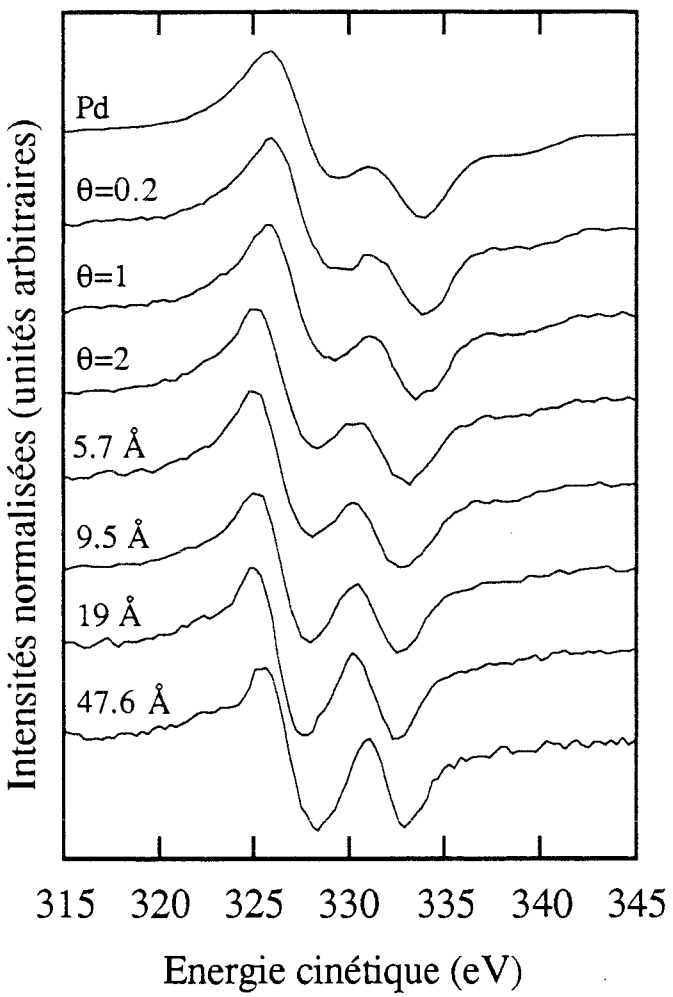


Figure III-23: Evolution des structures Auger $M_{4,5}VV$ du palladium. La quantité d'europium déposé est donnée en taux de couverture tant que cela à un sens et en angströms au-delà.

L'étude des spectres Auger et de photoémission nous renseigne également sur la nature de l'interface. Les structures Auger $M_{4,5}VV$ du palladium ne présentent aucune modification jusque θ = 2 (Fig. III-23), comme les spectres de photoémission 3d du palladium (Fig. III-24) qui demeurent à la même position en

énergie et ne subissent pas de changement du paramètre d'asymétrie. Tout laisse donc penser que le palladium ne ressent que très faiblement l'adsorption d'europium et que sa structure électronique ne s'en trouve pas affectée.

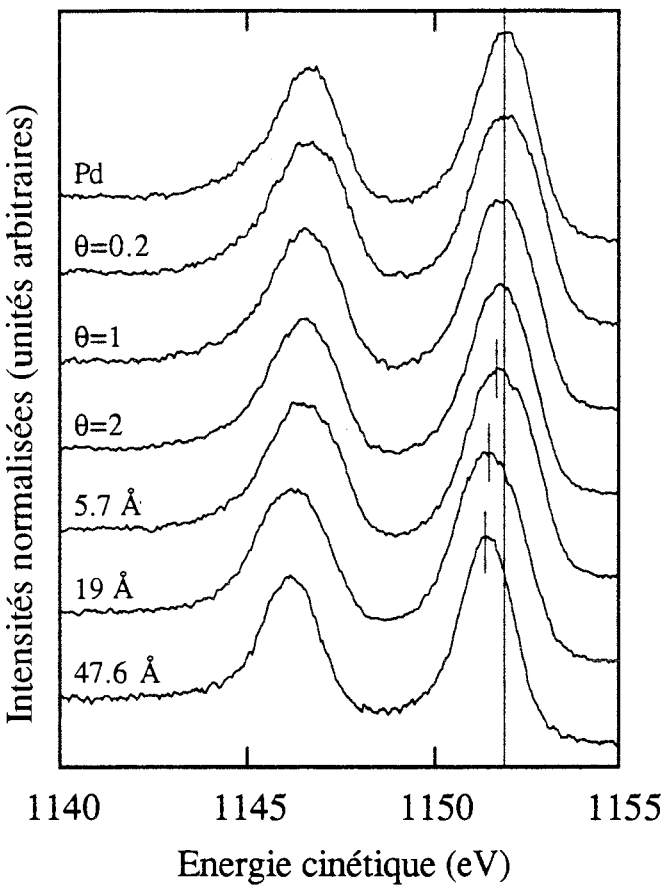


Figure III-24: Spectres de photoémission 3d du palladium en fonction de la quantité d'europium déposé.

Enfin, les spectres de photoémission 3d ou 4d de l'europium montrent que celui-ci demeure divalent jusque $\theta = 2$ (Fig. III-25). Les spectres de photoémission 3d sont malgré tout différents de celui de l'europium métal, notamment moins asymétriques, peut-être en raison de la faible densité de la couche.

En conclusion, tous les résultats démontrent la croissance épitaxiée d'europium, sur deux monocouches, dans une structure p(2x2) (Fig. III-26).

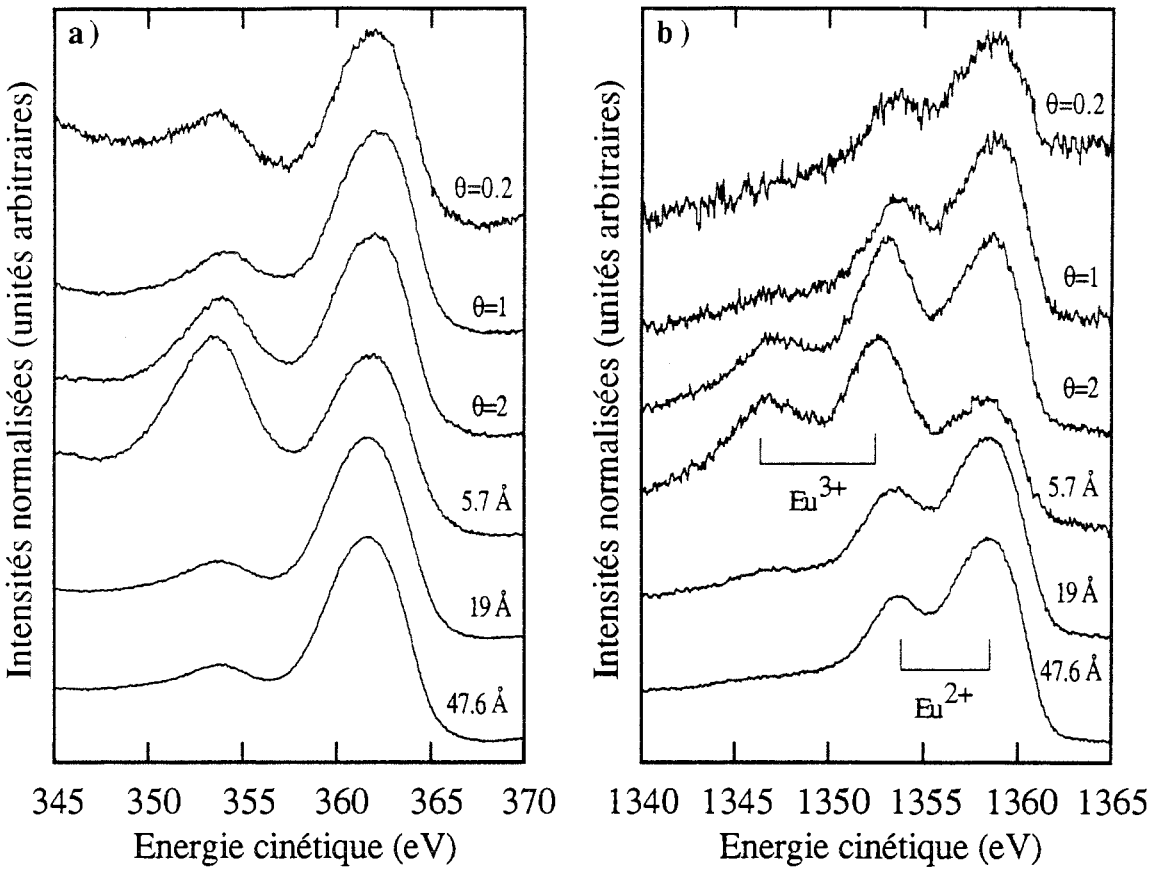


Figure III-25: Spectres de photoémission 3d (a) et 4d (b) de l'europium en fonction de la quantité d'europium déposé. Les composantes trivalentes présentent un maximum d'intensité pour 5.7 Å.

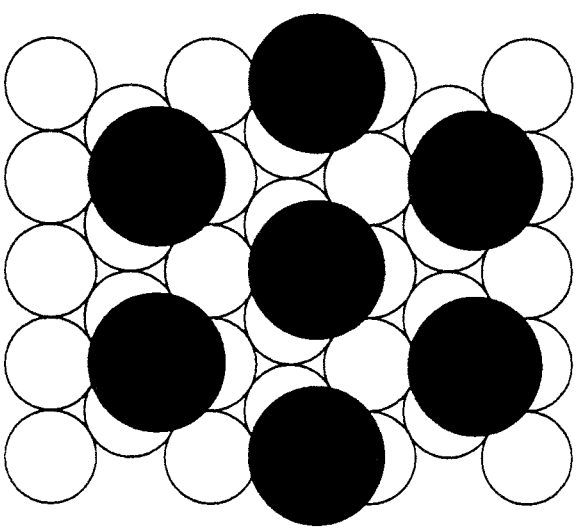


Figure III-26: Structure p(2x2) pour θ = 1; les atomes d'europium en noir et de palladium en blanc sont représentés à l'échelle.

2° - Epaisseurs supérieures à 2 ML - Température ambiante

Nous avons vu que, pour θ = 2.3, les diagrammes de diffraction en RHEED étaient perdus, indiquant une disparition de l'ordre à grande distance. D'autre part, les courbes d'intensités Auger s'éloignent d'un modèle de croissance en couche par couche au delà de θ = 2. L'étude des spectres Auger $M_{4,5}VV$ du palladium et des spectres de photoémission 3d du palladium et de l'europium au début de ce second régime de croissance va nous permettre de déterminer les mécanismes mis en jeu. Comme nous allons le voir, la définition du taux de recouvrement que nous avons utilisée perd tout son sens, et nous allons désormais définir les dépôts d'europium par leur épaisseur calculée à partir de la densité de l'europium massif (d = 5.25). Les valeurs ainsi obtenues sont arbitraires et n'ont peut-être pas une signification absolue, mais elles permettent d'avoir une bonne appréciation des quantités déposées. La correspondance entre les diverses notations est donnée par:

$$\theta = 1 \equiv 4.10^{14} \text{ atomes/cm}^2 \equiv 1.92 \text{ Å}$$

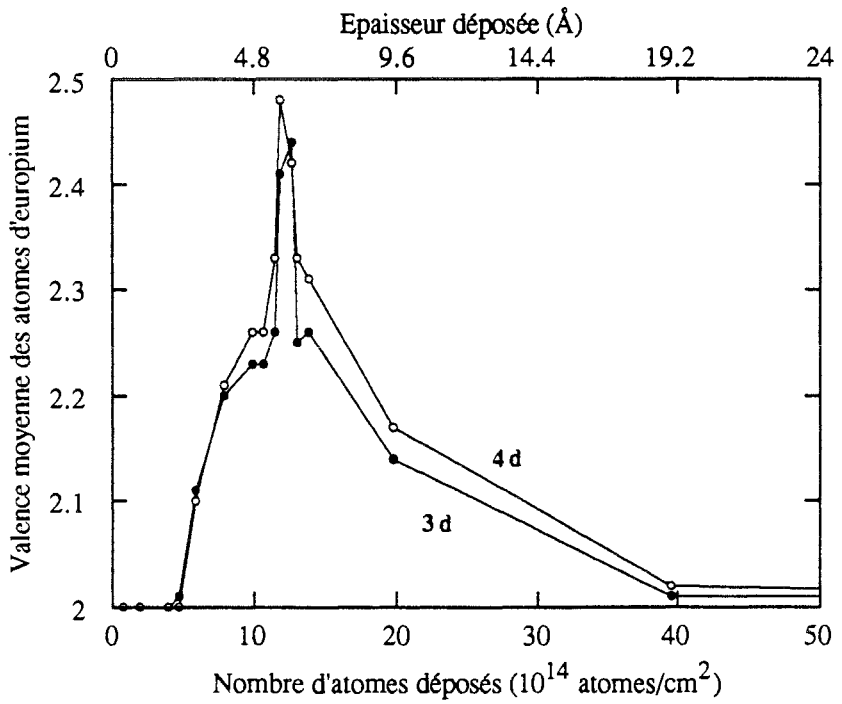


Figure III-27: Evolution de la valence moyenne de l'europium, déduite des spectres 3d (symboles pleins) et 4d (symboles vides), en fonction de la quantité d'europium déposé.

Au début de ce second régime, ce sont les spectres d'europium 3d et 4d qui présentent l'évolution la plus spectaculaire. Dès 4 Å d'europium déposés, les

composantes trivalentes $4f^6$ des spectres voient leur intensité augmenter brutalement pour atteindre un maximum à 6 Å déposés (Fig. III-25). La valence moyenne correspondante déduite de ces spectres est de 2.48 ± 0.03, et, pour des épaisseurs plus importantes, elle décroît vers 2 (Fig. III-27). Cette valence mixte est très certainement de nature inhomogène puisque, en présence de palladium, l'europium ne présente jamais de valence intermédiaire homogène. La valence qui est déduite des spectres 3d est, pour chaque épaisseur, légèrement inférieure à celle obtenue grâce aux spectres 4d. L'origine de cette différence se situe dans un effet de libre parcours moyen. En effet, en raison de leur plus grande énergie cinétique, les photoélectrons 4d ont un libre parcours moyen environ double de celui des photoélectrons 3d. Ainsi, l'information portée par les spectres 4d est plus "volumique" que celle des spectres 3d. La valence déduite des spectres 4d étant légèrement plus grande, on peut conclure que les atomes trivalents sont situés plutôt "en volume", tandis que les atomes divalents sont plutôt en surface, ce qui confirme la nature inhomogène de la valence mixte. Cette évolution de la valence est liée à l'apparition d'un processus de diffusion réactive. Au tout début de ce processus, la phase alliée présente une concentration en europium inférieure à 20%, valeur du début de la transition de valence obtenue par D. Malterre dans les alliages amorphes [14], et les atomes d'europium doivent être dans un environnement proche de celui rencontré dans $EuPd_3$ ou $EuPd_5$. La diminution de la valence pour des dépôts plus importants s'explique donc par un enrichissement progressif en europium, pour dépasser la concentration de 30%, qui marque la fin de la transition de valence dans les études de D. Malterre.

L'évolution des spectres Auger $M_{4,5}VV$ et de photoémission 3d du palladium confirme ces résultats, en mettant en évidence un transfert de charges de l'europium vers le palladium. La transition Auger $M_{4,5}VV$ faisant intervenir à deux reprises la bande de valence, elle est très sensible à ses modifications. Ainsi, l'inversion des intensités respectives des deux structures qui est observée (Fig. III-23) est consécutive à une diminution de leur largeur, elle-même causée par un rétrécissement de la bande de valence. Comme dans le cas des composés, ce rétrécissement est dû au remplissage de la bande par les électrons de l'europium. Dans le même temps, les spectres de photoémission 3d du palladium subissent un décalage vers les basses énergies cinétiques, toujours en raison du transfert de charges, et voient leur asymétrie diminuer, sous l'effet de la diminution de la densité d'états au niveau de Fermi.

Après la mise en évidence, qualitativement, de l'apparition de ce processus d'interdiffusion, nous allons étudier de manière plus approfondie la phase alliée

pour quatre épaisseurs d'europium choisies arbitrairement: 10, 21, 64 et 122 Å. La perte des diagrammes de diffraction indiquant l'apparition d'un état amorphe ou polycristallin, il sera possible de comparer les résultats à ceux obtenus précédemment sur les composés définis polycristallins.

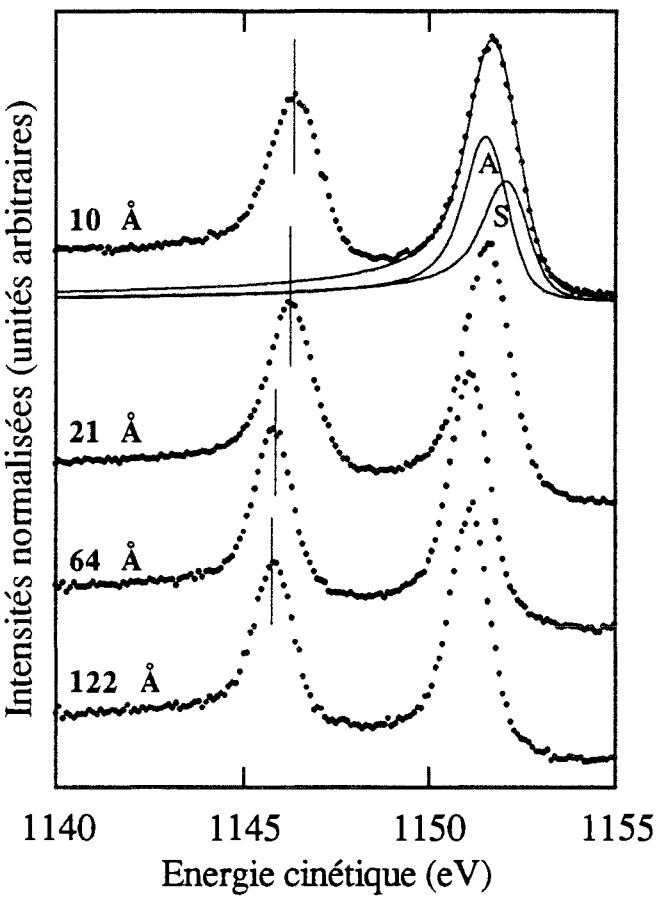


Figure III-28: Spectres de photoémission de palladium 3d pour 10, 21, 64 et 122 Å d'europium déposés. Pour le spectre à 10 Å, un ajustement de la composante $3d_{5/2}$ avec une contribution due au substrat (S) et une contribution d'alliage (A) est présenté en traits pleins.

La première observation que l'on peut faire, concernant tous les spectres de bandes de valence ou de niveaux de cœur enregistrés sur ces interfaces, est que l'on assiste, lorsque la quantité d'europium déposé augmente, à une évolution semblable à celle rencontrée dans la série des composés, en passant de $EuPd_5$ à EuPd. Ainsi, qualitativement, il semblerait que la concentration d'europium à l'interface augmente avec la quantité d'europium déposé.

Les mesures d'intensité vont bien sûr nous permettre de confirmer cette impression. Dans le cas des dépôts de 10 et 21 Å, les libres parcours moyens pour les niveaux de cœur étant de l'ordre de 10 à 20 Å, les spectres de palladium contiennent une contribution due aux atomes du substrat, non affectés par la diffusion. Ainsi, de manière à retrancher cette contribution, nous avons effectué des ajustements des spectres de palladium 3d à deux composantes: l'une provenant du substrat avec les paramètres (α, position en énergie) de Pd(111) et l'autre attribuée aux atomes de palladium de l'alliage (Fig. III-28). Les paramètres caractéristiques de l'alliage sont donc ceux obtenus pour cette seconde composante, et les mesures d'intensité sont des valeurs corrigées ne prenant en compte que la contribution de l'alliage. Pour les deux autres épaisseurs, les ajustements à deux composantes ne donnent pas de résultats, et il est donc raisonnable, vu les libres parcours moyens, de considérer que le substrat ne contribue pas aux spectres. Les résultats des ajustements sur les raies principales et les positions du satellite sont présentés dans le tableau suivant (nous rappelons également les résultats obtenus sur les composés):

Epaisseur Eu déposé	Position Pd $3d_{5/2}$ (eV)	ΔE Satellite (eV)	Paramètre asymétrie α
10 Å	1151.60 ± 0.15	7.2 ± 0.6	0.15 ± 0.01
21 Å	1151.55 ± 0.15	8.5 ± 0.5	0.14 ± 0.01
64 Å	1151.20 ± 0.15	14.1 ± 0.8	0.13 ± 0.01
122 Å	1151.10 ± 0.15	Non mesurable	0.12 ± 0.01
$EuPd_5$	1151.70 ± 0.15	6.7 ± 0.5	0.16 ± 0.01
$EuPd_3$	1151.70 ± 0.15	7.4 ± 0.9	0.16 ± 0.01
$EuPd_2$	1151.25 ± 0.15	9.3 ± 0.5	0.12 ± 0.01
EuPd	1151.15 ± 0.15	13.1 ± 0.6	0.13 ± 0.01

A partir de ces résultats, nous pouvons donc tenter de comparer les interfaces aux composés polycristallins:

- dépôt de 10 Å: la position en énergie des niveaux 3d et la valeur du paramètre α sont intermédiaires entre celles de $EuPd_3$ et $EuPd_2$, mais plus proches des valeurs de $EuPd_3$, tandis que la position du satellite est voisine de celle rencontrée dans $EuPd_3$.

- dépôt de 21 Å: les positions en énergie de la raie principale et du satellite, ainsi que le paramètre α, sont situés entre les valeurs de $EuPd_3$ et $EuPd_2$.

- dépôt de 64 Å: la position en énergie des niveaux 3d est située entre celles de $EuPd_2$ et EuPd, la position du satellite est proche de celle de EuPd et la valeur du paramètre α est identique à celle de EuPd.

- dépôt de 122 Å: les niveaux 3d sont à une énergie inférieure à celle mesurée pour EuPd, le satellite présente un ΔE plus grand que dans EuPd et le paramètre α est identique à celui de $EuPd_2$.

Des comparaisons du même type peuvent être faites sur les bandes de valence (Fig. III-29), concernant la densité d'états au niveau de Fermi, la largeur de bande ainsi que sa position en énergie.

- dépôt de 10 Å: le spectre enregistré en He I se situe, pour toutes ses caractéristiques, entre ceux de $EuPd_3$ et de $EuPd_2$, mais ressemble plus à celui de $EuPd_2$. Le spectre en He II présente une position et une largeur de bande intermédiaires entre celles de $EuPd_3$ et de $EuPd_2$, mais il est plus proche de celui de $EuPd_2$. Par contre, la densité d'états au niveau de Fermi est la même que dans $EuPd_3$. Enfin, la comparaison du spectre enregistré en XPS révèle une largeur comprise entre celles de $EuPd_5$ et de $EuPd_3$, tandis que la densité d'états au niveau de Fermi ressemble à celle de $EuPd_3$. Ces résultats concernant le spectre XPS nécessitent deux commentaires, également valables pour le dépôt de 21 Å. D'une part, le spectre ressemble fortement à celui de $EuPd_3$, mais sans présenter de contribution d'europium trivalent. Cela peut sembler contradictoire, mais nous avons vu que dans le cas d'un alliage amorphe, pour une concentration identique à celle de $EuPd_3$ qui est trivalent, la valence moyenne n'est que de 2.3. La deuxième remarque est que, ces spectres faisant intervenir des électrons dont le libre parcours moyen est de l'ordre de l'épaisseur de l'alliage, il doit y avoir, comme pour les niveaux 3d, une contribution des atomes de palladium non affectés par le processus de diffusion. Ainsi, cette contribution tend à faire ressembler le spectre XPS de l'interface à celui d'un composé plus riche en palladium qu'elle ne l'est réellement. Par contre, les spectres UPS, qui n'explorent que l'alliage en raison du plus faible libre parcours moyen des photoélectrons impliqués, donnent une image plus directe de la réalité de l'interface.

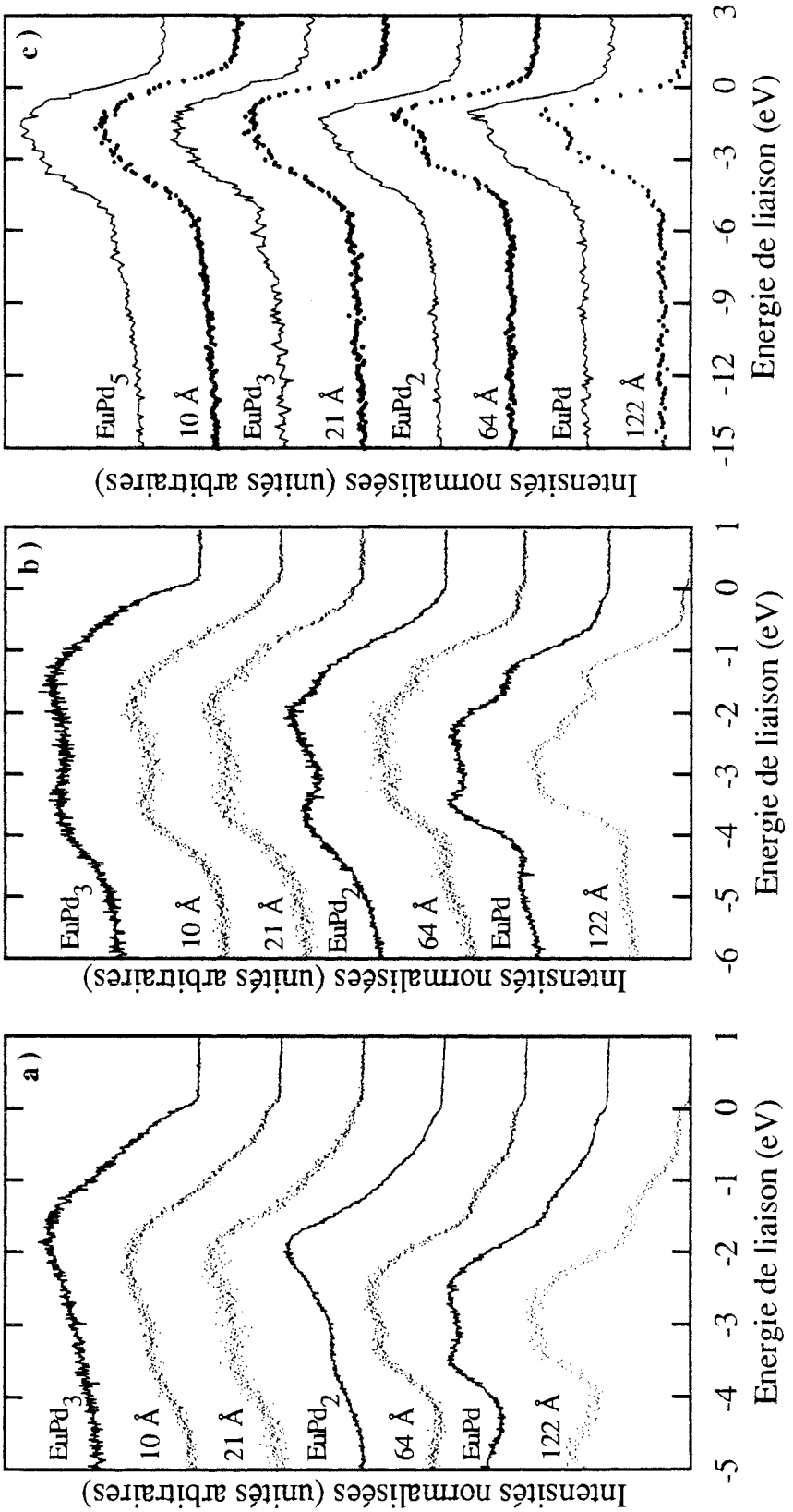


Figure III-29: Spectres de photoémisssion pour les bandes de valences enregistrés en He I (a), He II (b) et Al K_α (c). Les spectres des interfaces formées à partir de dépôts d'europium de 10, 21, 64 et 122 Å sont comparés à ceux obtenus sur les composés définis (traits pleins).

- dépôt de 21 Å: le spectre en He I ressemble très fortement, à tous points de vue, à celui de $EuPd_2$. Le spectre en He II est similaire à celui enregistré pour le dépôt de 10 Å, c'est à dire une position et une largeur de bande entre celles de $EuPd_3$ et de $EuPd_2$, mais plus proches de celles de $EuPd_2$, tandis que la densité d'états au niveau de Fermi est identique à celle de $EuPd_3$. Enfin, la bande de valence en XPS présente une largeur intermédiaire entre celles de $EuPd_3$ et de $EuPd_2$ et une densité d'états au niveau de Fermi semblable à celle de $EuPd_3$.

- dépôt de 64 Å: le spectre en He I est identique à celui de EuPd, tandis que le spectre en He II présente la même largeur de bande que celui de EuPd alors que la position de la bande est comprise entre celles de $EuPd_2$ et de EuPd. Le spectre de bande de valence en XPS est identique à celui de EuPd.

- dépôt de 122 Å: les spectres de bande de valence, obtenus en UPS comme en XPS, ont tous une allure similaire à celle des spectres de EuPd mais avec une largeur de bande plus faible, et une position en énergie plus éloignée du niveau de Fermi, ce qui va dans le sens d'une concentration en europium supérieure à celle de EuPd.

Tous les résultats qualitatifs sur les bandes de valence et leur comparaison avec celles des composés sont résumés dans le tableau ci-dessous:

	Spectres He I Ec ≈ 19 eV λ = 5-10 Å	Spectres He II Ec ≈ 38 eV λ = 4-7 Å	Spectres XPS Ec ≈ 1485 eV λ = 10-30 Å
10 Å	Intermédiaire entre $EuPd_3$ et $EuPd_2$, plus proche de $EuPd_2$	Intermédiaire entre $EuPd_3$ et $EuPd_2$	Intermédiaire entre $EuPd_5$ et $EuPd_3$
21 Å	Similaire à $EuPd_2$	Intermédiaire entre $EuPd_3$ et $EuPd_2$	Intermédiaire entre $EuPd_3$ et $EuPd_2$
64 Å	Similaire à EuPd	Intermédiaire entre $EuPd_2$ et EuPd	Similaire à EuPd
122 Å	Plus riche en Eu que EuPd	Proche de EuPd	Plus riche en Eu que EuPd

On peut noter que, mis à part dans le cas du dépôt de 10 Å pour lequel nous avons vu qu'une contribution du substrat au spectre XPS faussait l'analyse, les résultats sont très semblables en UPS et XPS malgré la grande différence de libres parcours moyens, et donc la différence de sensibilité à la surface. Ce comportement semble donc indiquer, pour une épaisseur de dépôt donnée, l'existence d'un alliage

relativement homogène, sans gradient de concentration important. Ainsi, les concentrations que nous allons déduire des mesures d'intensité sont bien représentatives de l'ensemble de l'alliage, et ne sont pas de simples valeurs moyennes.

Dans le cas des dépôts de 64 et 122 Å, nous avons vu que le palladium du substrat ne contribuait pas aux spectres. Ainsi, pour la photoémission, il s'agit d'un alliage d'épaisseur infinie, et les rapports d'intensité, comme dans le cas des composés définis, sont donnés par:

$\frac{I_{Eu}}{I_{Pd}} = \frac{x}{1-x} R_0$ où R_0 est le rapport des sections efficaces déterminé grâce aux composés ($R_0 = 2.83$)

Dans le cas des dépôts de 10 et 21 Å, les alliages de l'interface présentent, pour la photoémission, des épaisseurs finies et les intensités sont données par:

$$I_{Eu} = xI_{0Eu}(1-\exp(-d/\lambda_{Eu}) \text{ et } I_{Pd} = (1-x)I_{0Pd}(1-\exp(-d/\lambda_{Pd}) + I_{0Pd}\exp(-d/\lambda_{Pd})$$

où λ_{Eu} et λ_{Pd} sont les libres parcours moyens des photoélectrons aux énergies des niveaux 3d de l'europium et du palladium et où d représente l'épaisseur de l'alliage. Le deuxième terme dans l'expression de I_{Pd} représente la contribution du substrat, et, si l'on ne considère que la partie effectivement due à l'alliage, on obtient:

$$\frac{I_{Eu}}{I_{Pd\ all.}} = R_0 \times \frac{x}{1-x} \times \frac{1 - \exp(-d/\lambda_{Eu})}{1 - \exp(-d/\lambda_{Pd})}$$

Le principal problème dans cette expression est la détermination des libres parcours moyens. On peut considérer que la valeur de λ_{Eu} se situe entre 4 et 10 Å et que la valeur de λ_{Pd} est 2 à 3 fois plus importante. Ainsi, ces plages pour les valeurs des libres parcours moyens conduisent à une certaine incertitude sur les concentrations déduites des mesures des rapports d'intensités. L'épaisseur d de l'alliage intervenant dans l'expression est obtenue, en supposant une loi de Vegard pour la densité de l'alliage ($\rho_{all} = x\rho_{Eu} + (1-x)\rho_{Pd}$), en fonction de la concentration x en europium grâce à:

$$d = \frac{d_0}{x} \times \frac{\rho_{Eu}}{M_{Eu}} \times \frac{x\,M_{Eu} + (1-x)\,M_{Pd}}{x\,\rho_{Eu} + (1-x)\,\rho_{Pd}}$$

où d_0 est l'épaisseur d'europium initialement déposé, ρ_{Eu} et ρ_{Pd} les densités, M_{Eu} et M_{Pd} les masses molaires.

Les spectres de palladium allié pour les dépôts de 10 et de 21 Å sont alors obtenus en soustrayant au spectre expérimental la contribution du substrat, déterminée par ajustement comme nous l'avons décrit précédemment. L'intensité due à l'alliage est alors mesurée par l'aire du spectre résultant.

Les résultats des mesures d'intensités (Fig. III-30) et les concentrations qui en sont déduites sont reportés dans le tableau suivant:

Quantité Eu déposé	10 Å	21 Å	64 Å	122 Å
I_{Eu} / I_{Pd}	1.85 ± 0.10	2.10 ± 0.20	3.20 ± 0.20	4.30 ± 0.30
Concentration x	0.30 ± 0.04	0.37 ± 0.04	0.52 ± 0.02	0.60 ± 0.02

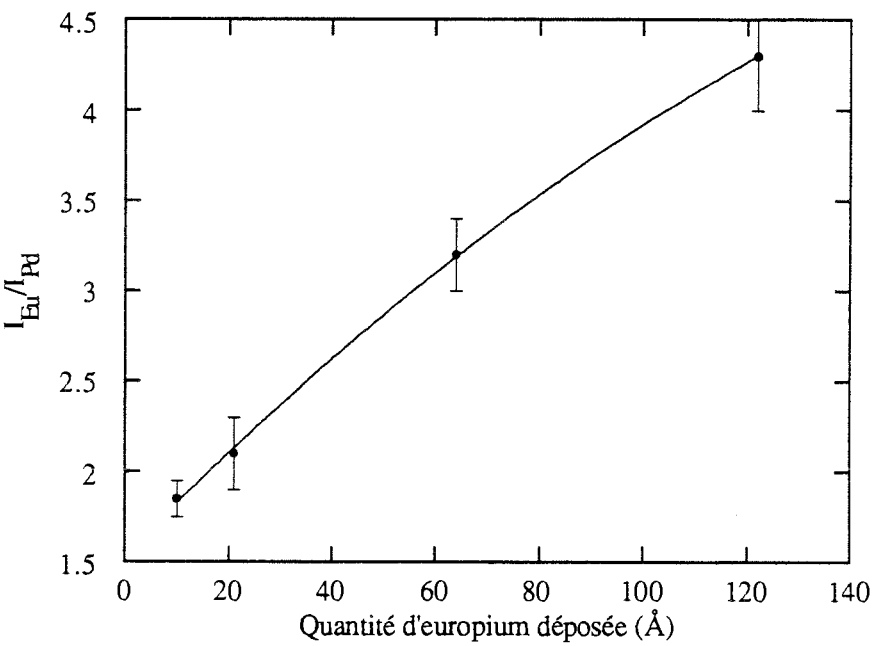


Figure III-30: Rapports d'intensités I_{Eu} / I_{Pd} en fonction de la quantité d'europium déposé.

Ces résultats concordent donc tout à fait avec ceux obtenus en comparant qualitativement les spectres avec ceux des composés définis:

- pour le dépôt de 10 Å, l'alliage d'interface est proche de $EuPd_2$ mais légèrement moins riche en europium

- pour le dépôt de 21 Å, l'interface est également proche de $EuPd_2$ mais un peu plus riche en europium

- pour le dépôt de 64 Å, l'interface est similaire à EuPd

- pour le dépôt de 122 Å, l'interface est plus concentrée en europium que EuPd.

Nous avons donc ainsi montré que, à température ambiante, il se formait à l'interface un alliage, probablement amorphe, résultant d'un processus de diffusion réactive, et dont la concentration dépend de la quantité d'europium déposé. Par contre, il n'est pas possible de prévoir, à partir de nos résultats, si pour des dépôts plus importants on continuerait à former un alliage homogène de concentration donnée ou croissante ou si, à partir d'une certaine concentration, la diffusion serait bloquée pour laisser place à la croissance d'europium pur au dessus de l'alliage.

D - Formation du composé $EuPd_3$ en épitaxie sur Pd(111)

Nous avons voulu étudier, une fois les caractéristiques de la phase à température ambiante bien connues, l'influence de la température sur la stabilité de l'interface. Nous pouvions nous attendre, au vu des expériences préliminaires effectuées sur un dépôt de 50 Å (Fig. III-7), à observer une accentuation de la diffusion, dans le sens d'un enrichissement de l'interface en palladium. Nous allons voir qu'en fait, cette tendance est bien confirmée, mais que l'on assiste à une profonde réorganisation de l'interface.

1° - Caractérisation structurale

Les interfaces formées à partir de dépôts d'europium d'épaisseurs identiques à celles étudiées à température ambiante ont été recuites à 550°C pendant 5 minutes. On assiste alors à une réapparition de diagrammes de diffraction RHEED, signes de l'existence d'un ordre à grande distance (Fig. III-31). Quelle que soit la quantité d'europium initialement déposé, les diagrammes présentent, suivant deux azimuts, des raies de diffraction avec une périodicité double de celle du palladium (111) suivant les mêmes directions. Nous avons également vérifié que, pour des très faibles épaisseurs (jusque 4 Å) comme pour des quantités plus importantes (190 Å), cette réorganisation avait bien lieu. Il s'agit donc d'un processus d'épitaxie en phase solide (EPS) déjà observé dans le cas de systèmes à base de semi-conducteurs. Dans le cas des épaisseurs importantes (à partir d'une cinquantaine d'angströms), un recuit à environ 700°C permettait d'améliorer la qualité des diagrammes de diffraction, notamment la finesse des raies. Par ailleurs, il est important de noter que si le dépôt est effectué sur le substrat de palladium maintenu

à 550°C, on obtient directement la croissance de la même phase ordonnée. Les expériences RHEED permettent donc de conclure à la formation, à haute température, d'une interface ordonnée dans une structure de surface hexagonale avec des distances interatomiques de 5.5 Å.

Pd(111) **Dépôt de 122 Å recuit à 700°C**

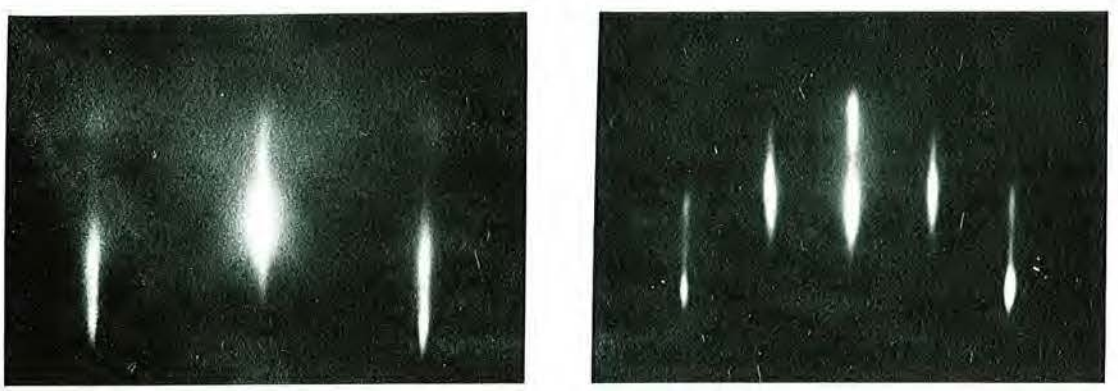


Figure III-31: Figures de diffraction RHEED suivant l'azimut [0,1,$\bar{1}$] sur Pd(111) et pour un dépôt d'europium de 122 Å recuit à 700°C pendant 2mn.

Afin d'obtenir des informations structurales suivant la direction perpendiculaire à la surface, complémentaires des résultats RHEED, nous avons entrepris une étude de diffraction de rayons X au laboratoire mixte CNRS-Saint Gobain de Pont-à-Mousson. Le dispositif expérimental est constitué d'un diffractomètre Philips haute résolution, particulièrement adapté à l'étude des systèmes épitaxiés. Le rayonnement utilisé est la radiation Co $K_{\alpha 1}$ (λ = 1.78892 Å) filtrée par un monochromateur à 4 cristaux de germanium (220), permettant d'obtenir $\Delta\lambda/\lambda = 2.3 \times 10^{-5}$. L'échantillon est placé sur une platine de grande précision disposant des mouvements de translation et de rotations autour de l'axe du goniomètre et dans le plan de l'échantillon. Ces mouvements sont pilotés par un micro-ordinateur qui enregistre également les spectres. Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés dans les modes $\theta/2\theta$ et 2θ avec des pas de $2\theta = 0.02°$ et une fente de détection de 0.3°, et les "rocking curves" ont été obtenues dans le

mode ω (angle d'incidence) par pas de 0.01° et avec une acceptance angulaire du détecteur, maintenu en position de Bragg, de 4°. Les expériences ont été réalisées sur un échantillon obtenu par dépôt de 190 Å d'europium et recuit à 700°C pendant 5 mn puis protégé par un dépôt de 40 Å de palladium.

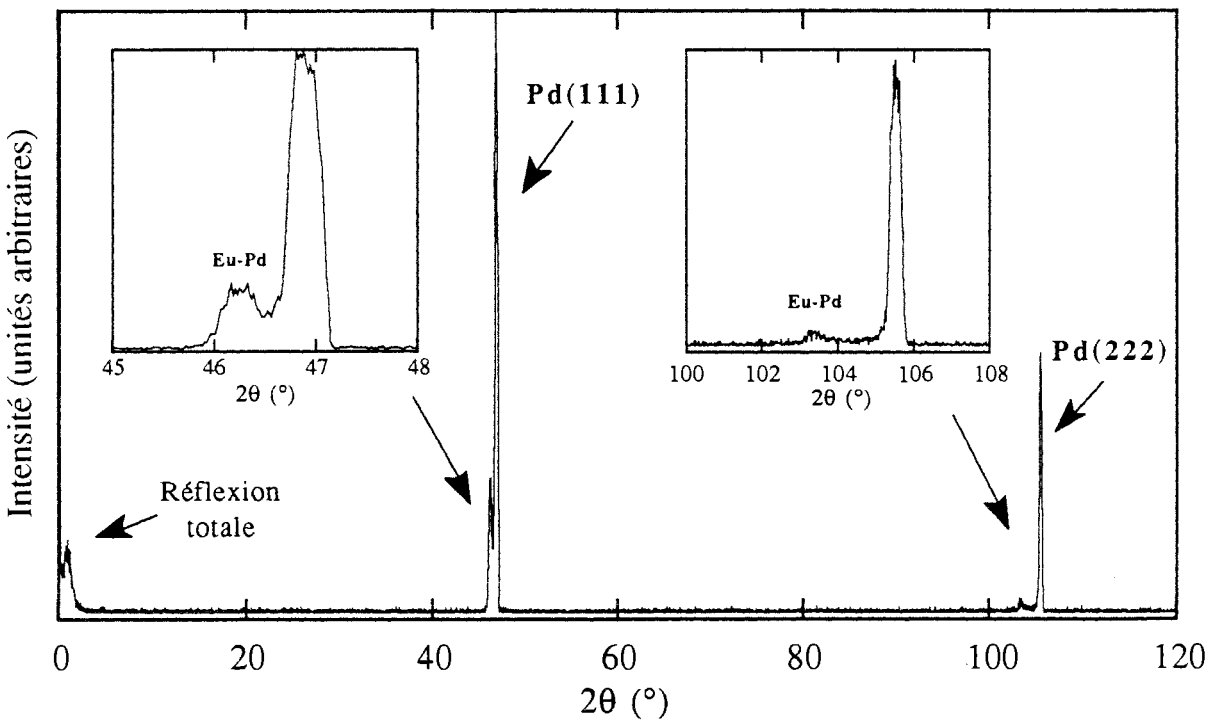


Figure III-32: Diagramme de diffraction de rayons X en mode θ/2θ. Les zones des pics de diffraction sont présentées agrandies en insert.

La diffraction de rayons X, dans la géométrie adoptée, étant sensible aux plans cristallographiques parallèles à la surface, seuls les pics de Bragg de la famille de plans (111) du substrat apparaissent sur le diagramme de diffraction en mode θ/2θ (Fig. III-32). Les pics situés à θ = 23.43° et θ = 52.76° correspondent donc aux plans (111) et (222) et donnent des distances entre plans de 2.250 et 1.124 Å respectivement, en bon accord avec les valeurs de 2.246 et 1.123 Å calculées à partir du paramètre de réseau a = 3.89 Å. Chacun de ces pics dus au substrat de palladium est accompagné d'un autre pic, moins intense et situé à un angle légèrement inférieur, attribué à la phase épitaxiée Eu-Pd. Ils sont indexés comme les pics de palladium, Eu-Pd(111) et Eu-Pd(222), et correspondent à des distances entre plans de 2.278 et 1.140 Å respectivement.

Les enregistrements des "rocking curves" ont été effectués dans le mode ω pour différents angles R de rotation de l'échantillon dans son plan. Pour chaque valeur de R, et pour le substrat Pd(111) comme pour la phase Eu-Pd, la largeur à mi-hauteur est de $\Delta\omega \approx 1°$, indiquant que la mosaïcité de la phase épitaxiée est du même ordre que celle du palladium (111). D'autre part, les positions des maxima des "rocking curves", reportées dans le tableau suivant, se déplacent par rapport à l'angle de Bragg (θ = 23.4°) lorsque l'angle R varie (Fig. III-33), indiquant l'existence d'un angle de tilt entre la surface physique de l'échantillon et les plans cristallographiques (111).

angle R	-150°	-120°	-90°	-60°	-30°	0°	30°	60°	90°	120°	150°
ω max Pd(111)	-	23.0	23.9	23.6	22.8	24.3	24.3	23.7	24.4	24.5	22.9
ω max Eu-Pd	22.3	23.0	22.1	21.8	22.8	22.6	23.1	23.7	22.9	22.6	22.9

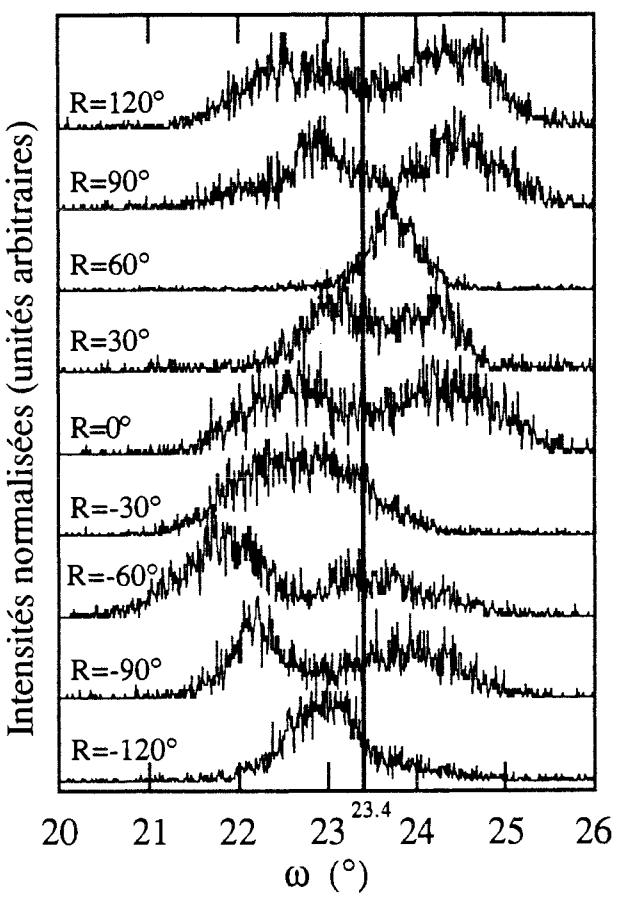


Figure III-33: "Rocking curves", enregistrées en faisant varier l'angle d'incidence ω et en utilisant une grande ouverture pour le détecteur maintenu en position de Bragg de Pd(111), pour différentes valeurs de l'angle R de rotation de l'échantillon dans son plan.

L'écart maximum à l'angle de Bragg, environ 1°, représente l'angle entre la normale à l'échantillon et la direction cristallographique [111], c'est à dire l'angle entre la surface et les plans (111). D'autre part, pour chaque valeur de R, les "rocking curves" du palladium (111) et de Eu-Pd sont situées de part et d'autre de l'angle de Bragg, sauf tous les 90° où elles se trouvent superposées. Cela indique que les "tilts" de 1° des plans (111) par rapport à la surface, pour le palladium (111) et pour Eu-Pd, sont en sens inverse.

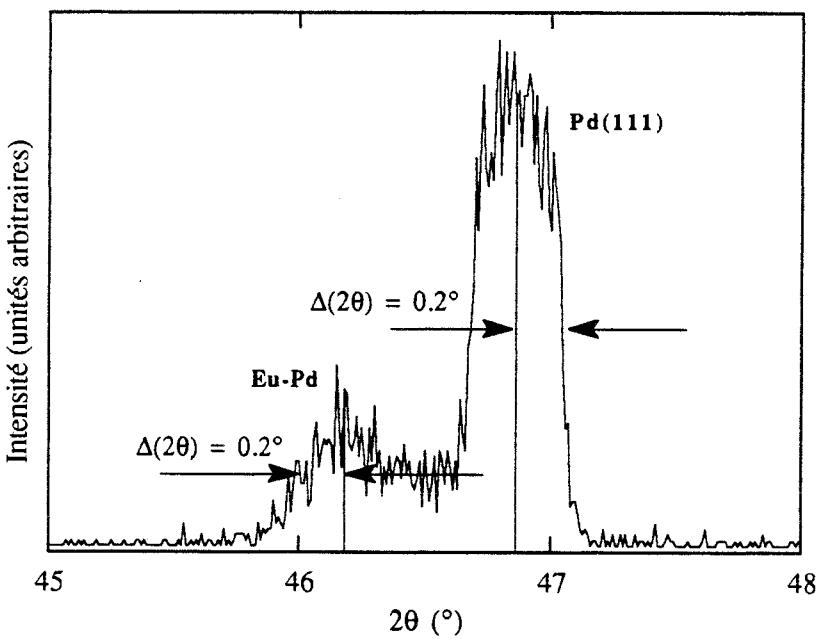


Figure III-34: Diagramme de diffraction obtenu pour R = -30° en fixant l'angle d'incidence ω à la valeur du maximum de la rocking curve et en variant l'angle de détection.

Enfin, dans le but d'estimer la dispersion autour de la valeur moyenne des distances entre plans, nous avons orienté l'échantillon suivant une valeur de R pour laquelle les deux "rocking curves" sont confondues et maintenu l'angle d'incidence ω à la valeur donnée par leur maximum. Les enregistrements effectués dans le mode 2θ autour des positions de Bragg (111) montrent une très faible largeur de raie ($\Delta 2\theta = 0.2°$) (Fig. III-34), pour Eu-Pd comme pour le substrat, ce qui indique une très faible dispersion des valeurs des distances entre plans, et donc que la phase épitaxiée n'est que faiblement contrainte. Par contre, la présence d'un faible signal

entre les pics (222) de palladium et de la phase Eu-Pd semble indiquer une contribution de quelques plans (dont les distances seraient intermédiaires) qui pourraient correspondre à une zone de transition entre le substrat et la couche épitaxiée.

Tous ces résultats, de diffraction d'électrons et de rayons X, démontrent donc la formation d'une phase épitaxiée sur une épaisseur de plus de 200 angströms, présentant une structure hexagonale avec un paramètre de 5.5 Å dans les plans (111), une distance moyenne entre plans de 2.278 Å et des contraintes faibles. Il semble donc que les recuits entraînent la formation d'un composé intermétallique Eu-Pd monocristallin en épitaxie sur Pd(111). Parmi les composés existant dans le diagramme de phase et dont nous avons étudié la structure électronique, seuls $EuPd_3$ et $EuPd_2$ ont une structure cubique et présentent un plan à maille hexagonale susceptible de s'accorder avec la surface (111) de palladium. En effet, le plan (111) de $EuPd_3$, qui est cubique simple (structure $AuCu_3$), a un motif hexagonal de paramètre $a\sqrt{2}$ = 5.8 Å et le plan (111) de $EuPd_2$, qui est cubique à faces centrées (structure $MgCu_2$), présente également une structure hexagonale de paramètre $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ = 5.5 Å. Ces deux possibilités concordent avec les résultats RHEED mais la diffraction de rayons X va nous permettre de trancher. S'il s'agissait de $EuPd_2$, le pic principal observé, et correspondant à une distance entre plans de 2.278 Å, serait dû à une réflexion (222). Le second pic devrait alors être attribué à une réflexion (333) mais sa position correspond à des distances entre plans de 1.140 Å alors que la valeur attendue pour cette famille de plans est de 1.491 Å. Cela permet donc d'éliminer l'hypothèse de la formation de $EuPd_2$ type $MgCu_2$. D'autre part, bien que le composé $EuPd_2$ n'ait jamais été observé dans cette structure, il pourrait s'agir d'une structure hexagonale type $MgZn_2$ qui résulte d'un empilement de plans A-B-A-..., tandis que $MgCu_2$ correspond à un empilement A-B-C-A-... Dans ce cas, le pic principal correspondrait à une reflexion (0004) dans une maille de paramètre c≈9 Å, mais nous devons également éliminer cette hypothèse puisque les reflexions d'ordres inférieurs (notamment (0002)) ne sont pas observées expérimentalement. Il reste donc la possibilité de la formation de $EuPd_3$ pour lequel les distances entre plans (111) sont de 2.368 Å, à comparer à la valeur de 2.278 Å mesurée expérimentalement. Cependant, il semble peu probable qu'une épitaxie puisse être conservée sur plus de 200 Å avec des contraintes de 5% dans le plan et suivant la direction perpendiculaire. D'autre part, la mesure de la dispersion des distances a montré qu'au contraire les contraintes étaient faibles, mais nous devons tout de même conclure qu'il doit s'agir d'un composé proche de $EuPd_3$ type $AuCu_3$. La formation du composé $EuPd_3$ avec une sous-stoechiométrie en Pd

entrainant une diminution du paramètre moyen et permettant d'accommoder celui du palladium aurait pu expliquer la croissance sur 200 Å sans contraintes. Cependant, les modifications de paramètre cristallin, induites par ces effets de stoechiométrie, qui sont généralement observées, ne dépassent jamais 0.5 à 1% et sont donc insuffisantes dans notre cas (nous avons vu précédemment que des auteurs avaient rapporté une variation de 4.07 à 4.09 Å dans $EuPd_3$ lorsque la concentration en europium passe de 23 à 26%). Des études complémentaires, notamment de diffraction aux petits angles sur des échantillons plus gros, devraient nous permettre de comprendre la structure cristallographique de ce composé épitaxié.

2° - Etude en photoémission de la phase épitaxiée

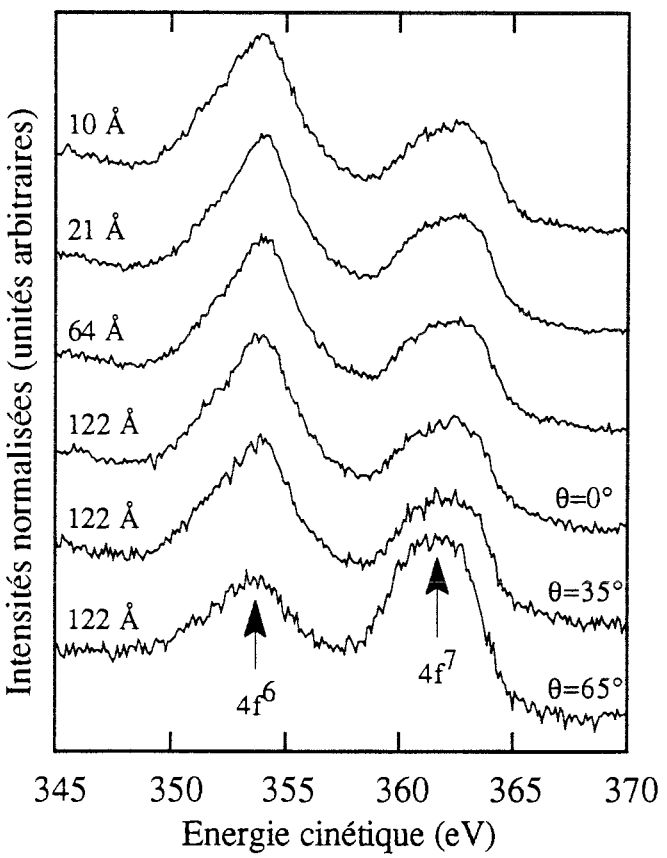


Figure III-35: Spectres de photoémission Eu 3d pour des dépôts de 10, 21, 64 et 122 Å recuits à 550°C. L'évolution des composantes $4f^7$ et $4f^6$ en fonction de l'angle de détection est présentée pour le dépôt de 122 Å.

Nous avons vu que les résultats RHEED étaient identiques quelle que soit la quantité d'europium initialement déposé, ce qui indique la formation d'une phase unique. Nous allons voir que les enregistrements de photoémission sont également

identiques pour les différentes épaisseurs. Cependant, comme nous l'avons précédemment expliqué, il ne sera pas possible de comparer les bandes de valence ou les paramètres qui en dépendent avec ceux obtenus sur les polycristaux, puisque le composé formé ici est monocristallin.

L'évolution la plus spectaculaire lors de la formation de ce composé est celle subie par les spectres 3d et 4d de l'europium qui indiquent sans ambiguïté que l'europium est devenu trivalent. Les spectres d'europium 3d sont présentés Fig. III-35 et on peut noter qu'ils sont rigoureusement identiques pour les quatre épaisseurs. La contribution divalente $4f^7$ est, comme pour les composés polycristallins, due aux atomes d'europium de surface. En effet, l'intensité relative $4f^7$ augmente lorsque l'angle de détection croît et que le signal de surface est privilégié. Nous pouvons donc conclure que, le composé formé étant trivalent, il doit être proche de $EuPd_3$ ou $EuPd_5$.

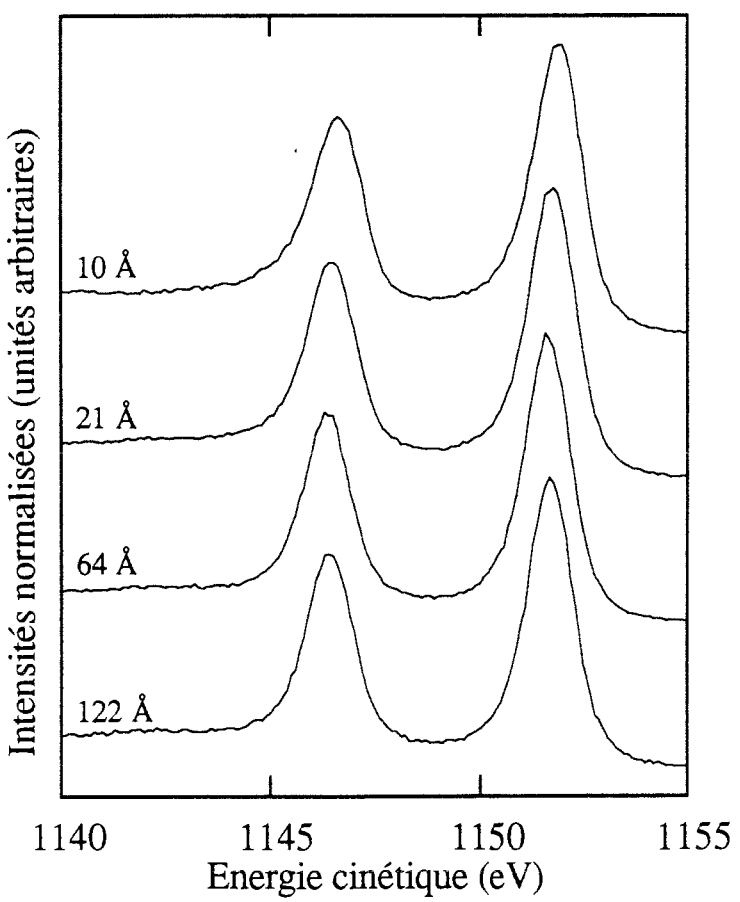


Figure III-36: Spectres de photoémission de Pd 3d pour des dépôts d'europium de 10, 21, 64 et 122 Å recuits à 550°C. Pour 10 et 21 Å, les spectres n'ont pas été corrigés de la contribution du substrat.

Comme dans le cas des phases à température ambiante, les spectres de palladium dus au composé, utilisés pour les ajustements, sont obtenus, pour les dépôts de 10 et de 21 Å, en retranchant au spectre brut la contribution du substrat. Comme pour l'europium, les spectres sont identiques pour les différentes épaisseurs (Fig. III-36). Les résultats des ajustements et les rapports d'intensités (Fig. III-37) ainsi mesurés sont reportés dans le tableau ci-dessous:

Epaisseur Eu	10 Å	21 Å	64 Å	122 Å
Position Pd $3d_{5/2}$ (eV)	-	1151.70±0.15	1151.6±0.15	1151.65±0.15
ΔE Satellite (eV)	-	9.3 ± 0.5	9.4 ± 0.5	9.5 ± 0.5
Paramètre asymétrie α	-	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.11 ± 0.01
I_{Eu} / I_{Pd}	0.8 ± 0.2	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1

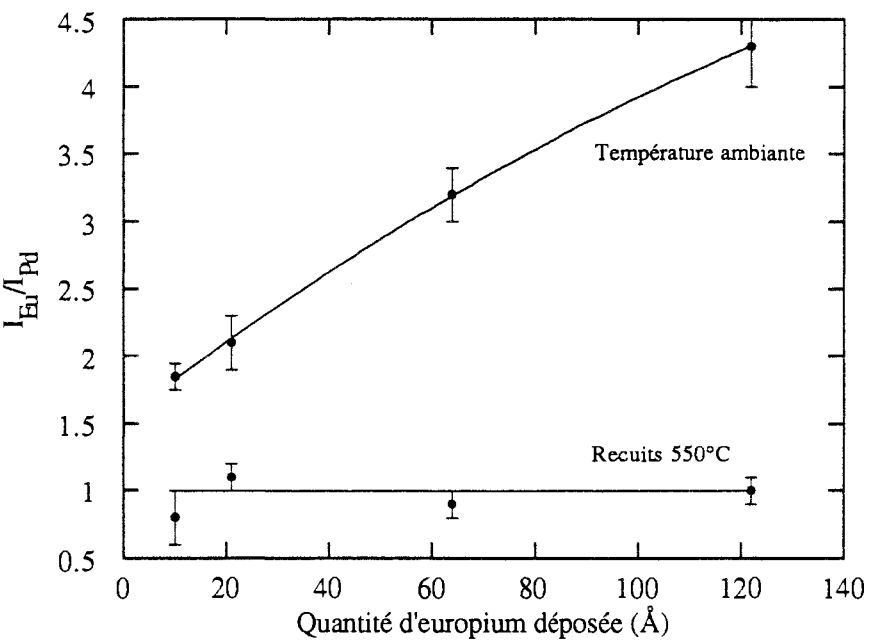


Figure III-37: Rapports d'intensités I_{Eu} / I_{Pd} à température et ambiante et après recuit à 550°C en fonction de la quantité d'europium déposé. La droite représente la valeur moyenne obtenue pour les recuits.

Les positions en énergie trouvées pour la phase épitaxiée sont donc similaires à celles des composés polycristallins $EuPd_3$ et $EuPd_5$. Par contre, le paramètre d'asymétrie est inférieur à tous ceux qui ont pu être mesurés sur les polycristaux,

mais α étant un paramètre lié à la densité d'états au niveau de Fermi, il est impossible de faire des comparaisons. Il en va de même pour la position du satellite qui, comme nous l'avons vu, peut être affectée par la structure cristallographique.

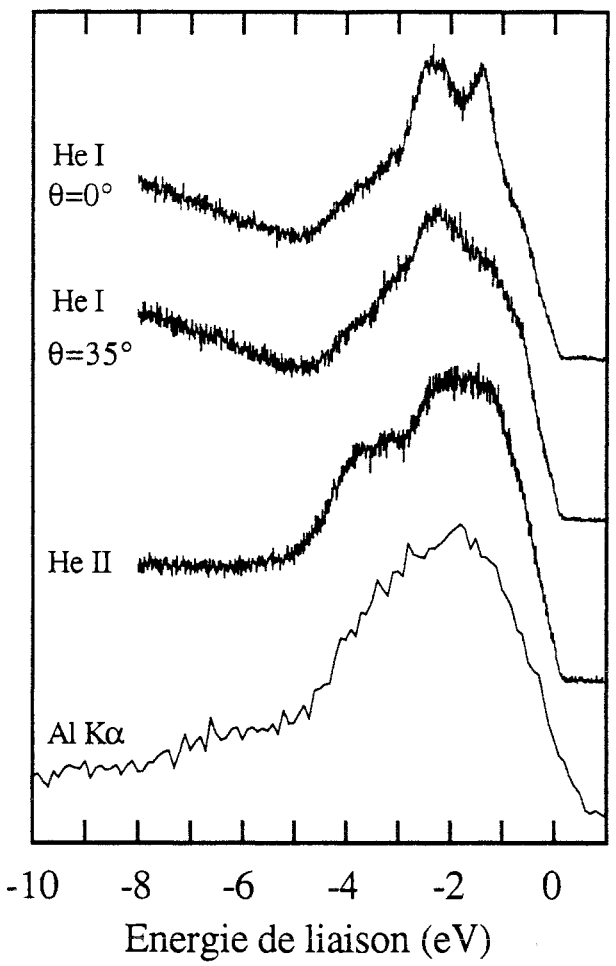


Figure III-38: Spectres de bandes de valence enregistrés en He I, He II et Al K_α sur un dépôt de 64 Å recuit à 550°C. Les spectres enregistrés en He I présentent une dispersion angulaire semblable à celle observée sur Pd(111) (Fig. III-9).

Le rapport d'intensités mesuré pour le dépôt de 10 Å est entaché d'un certain doute car les ajustements ne donnent pas de résultats satisfaisants, peut-être en raison d'une mauvaise calibration en énergie lors de l'enregistrement des spectres. Néanmoins, si on écarte cette mesure, on obtient une valeur moyenne de $I_{Eu} / I_{Pd} = 1.0 \pm 0.2$. On trouve alors, en utilisant le rapport des sections efficaces $R_0 = 2.83$ obtenu avec les composés polycristallins, une concentration en europium de $x = 0.26 \pm 0.02$, ce qui correspond à $EuPd_3$.

La bande de valence enregistrée en XPS est similaire à celle de $EuPd_2$, en ce qui concerne sa largeur et la densité d'états au niveau de Fermi, avec, en plus, la présence d'une contribution $4f^6$ d'europium trivalent située à 6 eV d'énergie de liaison. En UPS, le spectre He II est intermédiaire entre ceux de $EuPd_3$ et $EuPd_2$, mais le spectre He I est caractéristique d'un système monocristallin. En effet, on retrouve deux structures à environ 1.3 et 2.3 eV d'énergies de liaison, similaires à celles observées sur Pd(111), qui n'existent pas sur les polycristaux et qui présentent une dispersion angulaire (Fig III-38).

En conclusion, les résultats de photoémission (niveaux de cœur et mesures d'intensités) montrent qu'il se forme, après recuit à 550°C ou lors d'un dépôt à cette température, le composé $EuPd_3$ en épitaxie sur Pd(111). Les expériences de diffraction de rayons X et de RHEED n'ont pas permis de déterminer la structure cristallographique exacte de ce composé. Elles ont tout de même montré que s'il s'agit de la structure type $AuCu_3$, il y a une contraction des distances dans le plan et entre plans d'environ 5%.

D - Formation du sandwich épitaxié Pd(111) / $EuPd_3$ / Pd(111)

Pd(111) **Dépôt de 50 Å de Pd sur $EuPd_3$**

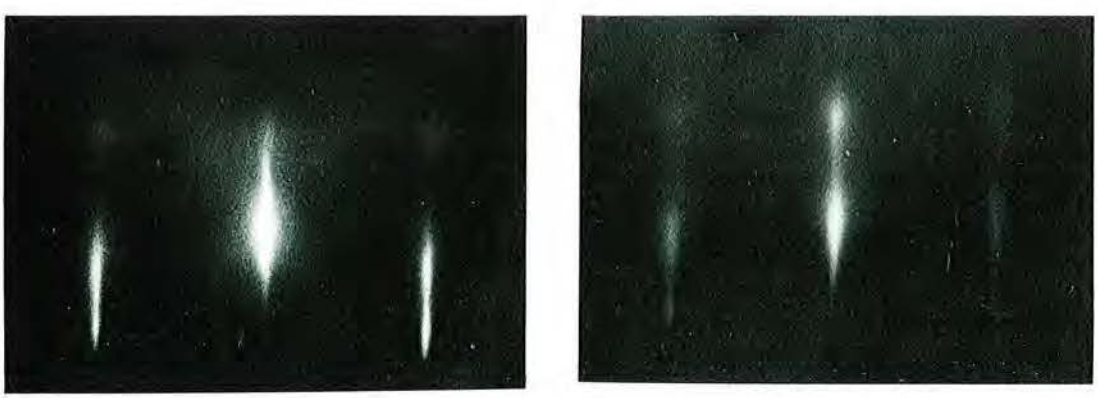


Figure III-39: Figures de diffraction RHEED suivant l'azimut $[0,1,\bar{1}]$ sur Pd(111) et pour un dépôt de 50 Å de palladium, sur le composé $EuPd_3$, recuit à 400°C.

Le composé $EuPd_3$ que nous obtenons étant épitaxié dans une structure identique, dans le plan, à celle du palladium, mais avec une maille double, il devrait permettre d'obtenir la croissance de Pd(111). Nous avons effectué un dépôt, à

température ambiante, de 50 Å de palladium sur une interface formée à partir d'un dépôt de 190 Å d'europium recuit 5 mn à 550°C, puis 2 mn à 725°C, pour améliorer les diagrammes de diffraction. Les diagrammes RHEED observés sur le dépôt de palladium (Fig. III-39) montrent que celui-ci est ordonné et que l'on retrouve des plans (111). Les modulations d'intensité observées sur les raies de diffraction indiquent qu'il y a sans doute formation d'îlots tridimensionnels. Un recuit de 2 mn à 400°C permet alors d'obtenir un meilleur mouillage mis en évidence par une nette amélioration de la qualité des diagrammes de diffraction. Enfin, les spectres Auger enregistrés sur ce dépôt de palladium sont tout à fait similaires à ceux du palladium métal et ne présentent aucun signe de formation d'un alliage.

14 - D. Malterre, A. Siari, P. Delcroix, J. Durand, G. Krill and G. Marchal, J. Magn. Magn. Mater. **63/64**, (1987) 521

15 - T.Ø. Selås and S. Raaen, J. Phys.: Condens. Matter **2**, (1990) 7679

16 - T. Gourieux, Thèse de l'Université Nancy I (1990)

17 - P. Villars and L.D. Calvert in Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, American Society for Metals, (1985) 2150

18 - K.G. Zhang and L.L. Chen, Acta Metall. Sin. **24**, (1988) B65

19 - Steven G. Louie, Phys. Rev. Lett. **40**, (1978) 1525

20 - Steven G. Louie, Phys. Rev. Lett. **42**, (1979) 476

21 - P.O. Nilsson, C.G. Larsson and W. Eberhardt, Phys. Rev. B **24**, (1981) 1739

22 - J.J. Yeh, J. Nogami, G. Rossi and I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, (1984) 969

23 - J.J. Yeh and I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables **32**, (1985) 1

24 - John C. Fuggle, F. Ulrich Hillebrecht, R. Zeller, Zygmunt Zołnierek, Peter A. Bennett and Ch. Freiburg, Phys. Rev. B **27**, (1983) 2145

25 - J.N. Andersen, O. Björneholm, A. Sandell, R. Nyholm, J. Forsell, L. Thånell, A. Nilsson and N. Mårtensson, Synchr. Rad. News **4**, (1991) 15

26 - J.N. Andersen, M. Qvarford, R. Nyholm, S.L. Sorensen and C. Wigren, Phys. Rev. Lett. **67**, (1991) 2822

27 - F. Ulrich Hillebrecht, John C. Fuggle, Peter A. Bennett, Zygmunt Zołnierek and Ch. Freiburg, Phys. Rev. B **27**, (1983) 2179

28 - I.R. Harris and G. Longworth, J. Less-Common Met. **23**, (1971) 281

CONCLUSION

Le but de ce travail était, à travers l'étude du système modèle Eu/Pd(111) présentant une forte interdiffusion, d'étudier la possibilité de réaliser, par épitaxie en phase solide, des superréseaux d'un type nouveau, où alternent un métal de transition (MT) et un composé terre rare-métal de transition (TR-MT).

Dans le cas du système Eu/Pd(111), nous avons montré que pour des dépôts jusqu'à deux monocouches, à température ambiante, il y avait épitaxie de l'europium dans une structure p(2x2). Pour des dépôts plus importants, toujours à température ambiante, on assiste à une diffusion réactive et à la formation à l'interface d'un alliage dont la concentration est fonction de la quantité d'europium déposé.

Le résultat majeur de cette étude, qui répond à nos objectifs, est observé après recuit à 550°C des interfaces ou lorsque le dépôt d'europium est effectué sur le substrat maintenu à cette température. En effet, on obtient alors, quelle que soit la quantité d'europium déposé, un composé proche de $EuPd_3$ en épitaxie sur Pd(111) avec un paramètre dans le plan double de celui du palladium. Nous avons ensuite réussi à faire croître du palladium en épitaxie sur ce composé. Ainsi, pour la première fois, nous avons obtenu l'élément de base d'un superréseau MT/MT-TR/MT...

La continuation logique de ce travail sera bien entendu d'appliquer cette technique à des éléments intéressants pour leur propriétés magnétiques. Dans cette perspective, nous allons donc nous intéresser aux systèmes Fe/TR (Gd, Tb, Dy).

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : Monsieur BERTRAN François

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I
SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX - PHYSIQUE DU SOLIDE

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 22 JAN. 1992 n° 36

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

M. BOULANGÉ

Résumé

Ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés de l'interface Eu/Pd(111) obtenue par dépôts d'europium (de 0 à 190 Å) sur un monocristal de palladium (111). La structure électronique a été étudiée par des techniques spectroscopiques (photoémission X et UV et spectroscopie Auger) et la caractérisation structurale a été obtenue par diffraction d'électrons rapides (RHEED) et diffraction de rayons X.

Lors de la croissance de l'europium, il est nécessaire de distinguer trois régimes en fonction de la quantité d'europium déposé et de la température.

Pour les très faibles dépôts, on assiste, à température ambiante, à une croissance épitaxiée dans une structure p(2x2) jusqu'à deux monocouches d'europium.

Pour des épaisseurs plus importantes, toujours à température ambiante, le système bascule dans une phase de diffusion réactive et il se forme un alliage Eu-Pd amorphe ou polycristallin dont la concentration dépend de la quantité d'europium initialement déposé.

Le résultat majeur de cette étude est obtenu après un recuit à 550°C de l'interface. Il se forme alors un composé défini $EuPd_3$, légèrement contraint par rapport à sa structure d'équilibre, épitaxié sur le monocristal de palladium. Il faut noter que ce résultat est obtenu quelle que soit la quantité d'europium déposé et également si le dépôt est directement effectué sur le monocristal maintenu à 550°C. Enfin, il est possible de faire croître, sur ce composé épitaxié, du palladium (111) en épitaxie, ce qui est la première étape de la formation d'un nouveau type de superréseau où alternent un métal de transition et un composé terre rare-métal de transition.

Mots clés

Photoémission - Spectroscopie Auger - Diffraction d'électrons rapides
Epitaxie - Composé terre rare-métal de transition