



HAL
open science

**Structures électroniques des céramiques
supraconductrices Y BA₂ CU₃
O_{7- δ} et des interfaces terres
rares/palladium. Etudes par photoémission, absorption
et spectroscopie Auger**

Thierry Gourieux

► **To cite this version:**

Thierry Gourieux. Structures électroniques des céramiques supraconductrices Y BA₂ CU₃ O_{7- δ} et des interfaces terres rares/palladium. Etudes par photoémission, absorption et spectroscopie Auger. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1990. Français. NNT: 1990NAN10009 . tel-01748132

HAL Id: tel-01748132

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748132v1>

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
U.F.R. STMP

THESE
présentée à
l'UNIVERSITE DE NANCY I



Pour obtenir
le titre de docteur de l'Université de Nancy I
en Science des Matériaux

par
Thierry GOURIEUX

Soutenue publiquement devant la commission d'examen
le 16 février 1990

Structures électroniques des céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$
et des interfaces terres rares/palladium.
Etudes par photoémission, absorption et spectroscopie Auger

Membres du Jury:

M.M. G. Krill - Président

B. Carrière

W. Felsch

A. Fontaine

G. Marchal

M. Maurer

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Nancy I. Je remercie le directeur M. Gerl de m'y avoir accueilli.

La direction scientifique de cette thèse a été assurée par G. Krill. L'attention constante qu'il a portée à mon travail, les remarques et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de ces deux années, m'ont été d'un grand secours et je lui en suis profondément reconnaissant.

Je tiens à remercier G. Marchal qui m'a fait profiter de toutes ses compétences dans l'art de l'évaporation. Les nombreux problèmes survenus lors du démarrage expérimental du bâti d'évaporation sous ultra-vide, ont été résolus grâce à ses judicieux et généreux conseils.

L'aide et le soutien que m'a apporté W. Felsch lors de nos différentes rencontres se doivent d'être soulignés. Je me permet d'insister sur son extrême gentillesse et le remercie d'avoir accepté de juger mon travail.

Ma gratitude va également à A. Fontaine pour son sympathique accueil lors de mes voyages à Orsay et sa grande compétence scientifique dont il m'a fait profiter. Je lui suis reconnaissant de faire partie du jury de cette thèse. Je n'oublie pas toute l'équipe qui l'entoure, en particulier H. Tolentino et F. Baudalet avec qui les nuits au L.U.R.E. ont paru moins longues!

Je remercie sincèrement B. Carrière pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble et l'accueil qu'il m'a fait à Strasbourg. Il a accepté de participer au jury, ce dont je le remercie.

Je tiens à remercier M. Maurer qui a bien voulu s'intéresser à mon travail et prendre place dans le jury, et avec qui les contacts scientifiques ont toujours été très amicaux et intéressants.

Je désire remercier tout spécialement F. Bertran, sans qui une grosse partie de ce travail ne serait pas. Son aide précieuse, ses remarques, son souci du travail bien fait, et sa continuelle bonne humeur m'ont soutenu tout au long de ces deux ans.

Les nombreux conseils, ainsi que les discussions passionnées et passionnantes que j'ai eues avec D. Malterre, C. Brouder et C. Dufour m'ont apporté beaucoup et plus encore.

Je voudrais témoigner de l'aide constante que m'a prodiguée P. Schmitt grâce à ses grandes qualités d'ingénieur électronicien mais aussi à ses qualités humaines. Qu'il en soit ici remercié. Je pense aussi à F. Mouginet et J. Latriche grâce à qui les problèmes techniques, quels qu'ils soient, sont toujours résolus de la meilleure façon et dans les délais les plus courts. Je tenais à le noter et les en remercie vivement.

J.M. Stein, M. Greco et F. Granjean ne sont pas oubliés. J'ai apprécié la qualité de leur travail et leur sympathie.

Une pensée particulière va à R. Stumm von Bordwehr, le physicien masqué, dont la devise est 'cantonnier honni rest' (voilà, c'est fait, il me doit une bouteille de champagne!).

PLAN DU MEMOIRE

INTRODUCTION	1
Chapitre I: DISPOSITIF EXPERIMENTAL	4
I - 1 - LA STATION XAS DISPERSIF DU L.U.R.E.....	4
I - 2 - L'APPAREILLAGE DE PHOTOEMISSION ET D'EVAPORATION SOUS ULTRA-VIDE.....	6
I - 2 - 1 - Introduction.....	6
a) - La chambre de préparation.....	6
b) - L'évaporateur ultra-vide.....	6
c) - La chambre d'analyse.....	8
I - 2 - 2 - Le système de pompage.....	9
a) - Dans la chambre de préparation.....	9
b) - Dans l'évaporateur.....	9
c) - Dans la chambre d'analyse.....	9
I - 2 - 3 - Nettoyage des surfaces.....	10
a) - Lime en diamant.....	10
b) - Le canon à ions argons à faible focalisation.....	10
c) - Le canon à balayage.....	10
I - 2 - 4 - Sources de photons et d'électrons pour l'analyse des surfaces... 12	
a) - Sources de photons.....	12
- <i>Source de rayons X</i>	12
- <i>Source UV</i>	12
b) - Source d'électrons.....	13
I - 2 - 5 - Détection d'électrons.....	13
a) - Analyseur hémisphérique.....	13

b) - Spectromètre à miroir cylindrique.....	15
c) - Moyens informatiques.....	16
I - 2 - 6 - Les sources d'évaporation.....	16
a) - Sources thermiques.....	17
b) - Le canon à focalisation électrostatique.....	17
I - 2 - 7 - Méthode et contrôle des évaporations.....	18
a) - Méthode d'évaporation.....	18
b) - Contrôle du dépôt.....	18
I - 2 - 8 - Les problèmes rencontrés et les remèdes apportés	19
Bibliographie.....	20

Chapitre II: METHODES ET PROCESSUS SPECTROSCOPIQUES:

PRINCIPES DE BASE.....	21
II - 1 - PHOTOEMISSION (XPS,UPS).....	22
II - 1- 1 - Formes de raies des niveaux de coeur (XPS).....	23
II - 1 - 2 - Effets d'états finals.....	24
II - 1 - 3 - Effets multiplets.....	26
II - 1- 4 - Photoémission des bandes de valence (XPS,UPS).....	28
II - 2 - ABSORPTION X (XAS).....	29
II- 3 - SPECTROSCOPIE AUGER.....	31
II- 3 - 1 - Généralités.....	31
II- 3 - 2 - Caractérisation des modes de croissance.....	34
Bibliographie.....	37

Chapitre III: PHOTOEMISSION ET ABSORPTION X SUR LES NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE

CRITIQUE.....	39
III - 1 - PROPRIETES GENERALES DES NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS.....	39
III - 1 - 1 - Introduction.....	39

III - 1 - 2 - Théorie succincte de la supraconductivité.....	41
III - 1 - 3 - Les nouveaux supraconducteurs à haute température critique.....	43
a) - Historique.....	43
b) - Propriétés générales.....	44
III - 1 - 4 - La famille de céramiques Y-Ba-Cu-O.....	46
a) - Aspect structural.....	46
b) - Propriétés de l'état supraconducteur.....	48
- <i>L'effet isotopique</i>	48
- <i>Existence d'un gap</i>	48
- <i>Chaleur spécifique</i>	49
c) - Substitution des éléments constitutifs de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$	49
- <i>Substitutions de l'yttrium par des terres rares</i>	49
- <i>Substitution du cuivre par des éléments de transition</i>	50
III - 2 - INVESTIGATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ PAR LES METHODES SPECTROSCOPIQUES.....	52
III - 2 - 1 - Généralités.....	52
a) - Le problème de la valence du cuivre.....	52
b) - Les corrélations.....	53
c) - Modèle.....	53
III - 2 - 2 - Photoémission des niveaux de coeur 2p du cuivre.....	57
III - 2 - 3 - Absorption X.....	58
a) - Seuils L_{2-3} du cuivre.....	59
b) - Seuil K du cuivre.....	60
- Cu_2O	60
- CuO	61
- $NaCuO_2$	62
- $YBa_2Cu_3O_{7.8}$	62
c) - Seuil K de l'oxygène.....	63

III - 3 - PHOTOEMISSION SUR LES CERAMIQUES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	65
III - 3 - 1 - Conditions expérimentales.....	65
a) - Préparation des échantillons.....	65
b) - Caractérisation des échantillons.....	66
- Teneur en oxygène , mesure de δ	66
- Structure cristalline.....	67
- Mesures magnétiques.....	68
c) - Conditions expérimentales.....	69
III - 3 - 2 - Résultats généraux.....	69
a) - Contamination de surface.....	69
b) - Echantillons isolants.....	70
c) - Spectres 2p du cuivre.....	71
- Etude qualitative.....	71
- Dépendance des spectres en fonction de δ	72
d) - Spectres 1s de l'oxygène.....	74
III - 3 - 3 - Discussion.....	75
III - 3 - 4 - Conclusion.....	79
III - 4 - ABSORPTION X SUR LES CERAMIQUES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	80
III - 4 - 1 - Conditions expérimentales.....	80
III - 4 - 2 - Résultats sur poudre.....	82
a) - Désoxygénation à 450 °C.....	82
b) - Désoxygénation à 600 °C.....	84
c) - Réoxygénation et équilibre thermodynamique.....	84
III - 4 - 3 - Résultats sur monocristal.....	85
III - 4 - 4 - Discussion.....	86
III - 5 - CONCLUSION.....	88
Bibliographie.....	90

Chapitre IV: ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES INTERFACES

TERRES RARES/METAUX DE TRANSITION.....	97
IV - 1 - INTRODUCTION.....	97
IV - 1 - 1 - Généralités.....	97
IV - 1 - 2 - Intérêt technologique des systèmes TR-MT.....	100
IV - 1 - 3 - Le système Yb-Pd.....	101
IV - 1 - 4 - Le système Eu-Pd.....	102
IV - 2 - ETUDE DE L'INTERFACE Yb/Pd.....	104
IV - 2 - 1 - Conditions et méthodes expérimentales.....	105
a) - Conditions expérimentales.....	105
b) - Echantillons co-évaporés.....	107
IV - 2 - 2 - Comportement des interfaces Yb/Pd à 300 et 77 K (rôle de la cinétique).....	110
a) - Dépôts de 40 Å d'ytterbium à 300 et 77 K (cas des fortes épaisseurs)....	111
- <i>Problème de la ségrégation de surface</i>	112
b) - Dépôt de 10 Å d'ytterbium à 300 K (cas des faibles épaisseurs).....	113
IV - 2 - 3 - Formation de l'interface Yb/Pd.....	114
a) - Dépôts à la température de 77 K.....	115
- <i>Dépôts ≤ 15 Å</i>	115
- <i>Dépôts ≥ 15 Å</i>	116
b) - A la température de 300 K.....	117
IV - 2 - 4 - Approche quantitative.....	118
IV - 2 - 5 - Discussion.....	120
IV - 3 - ETUDE DE L'INTERFACE Eu/Pd.....	122
IV - 3 - 1 - Conditions expérimentales.....	123
IV - 3 - 2 - Résultats donnés par la spectroscopie Auger.....	123
a) - Comportement de l'interface Eu/Pd pour des dépôts épais.....	123
- <i>Ségrégation de surface</i>	126
b) - Croissance.....	127

IV - 3 - 3 - Résultats de la photoémission.....	129
a) - Photoémission 3d du palladium.....	129
b) - Photoémission 3d et 4d de l'euporium.....	130
- Valence de l'euporium selon le taux de couverture.....	130
- Position des spectres en énergie.....	132
c) - Photoémission des bandes de valence.....	135
IV - 3 - 4 - Discussion.....	136
- Dépôts inférieurs à 6 Å d'euporium déposés.....	136
- Dépôts supérieurs à 6 Å d'euporium déposés.....	140
Bibliographie.....	143
CONCLUSION	146
ANNEXE: Modèle de l'alliage à l'interface	149

INTRODUCTION

Les techniques spectroscopiques, dites de hautes énergies, telles la photoémission X et UV, ainsi que l'absorption X sont aujourd'hui couramment utilisées pour la détermination des propriétés électroniques des matériaux. La photoémission, ainsi que l'effet Auger, sont réservées à l'étude des surfaces dans la mesure où l'on détecte des électrons; par contre l'absorption X permet d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques de volume. Durant ces dix dernières années, en particulier grâce au développement de nouvelles sources de rayonnement synchrotron, ces techniques spectroscopiques ont énormément progressé tant du point de vue expérimental que théorique. En particulier, il a été démontré que la photoémission X et l'absorption X permettent d'obtenir des informations intéressantes sur les propriétés électroniques de systèmes fortement corrélés. Ainsi, les études spectroscopiques des systèmes valence intermédiaires et, plus récemment, celles effectuées sur les nouveaux composés supraconducteurs, ont-elles été particulièrement fructueuses. Dans cette thèse nous avons voulu mettre à profit ces possibilités, en appliquant l'ensemble de ces techniques spectroscopiques à l'étude de tels systèmes.

Dans le premier chapitre, nous décrivons les moyens mis en oeuvre pour mener à bien cette étude; en particulier, figure une description complète du bâti expérimental d'évaporation sous ultra-vide, qui a été installé au laboratoire en février 1988. Ce sont les premières expériences faites dans cet appareil qui sont présentées dans cette thèse.

Le chapitre II est un rappel sur les principes des méthodes spectroscopiques utilisées dans cette thèse. La façon dont on peut tirer

parti de telles techniques est illustrée par des exemples choisis en fonction des problèmes abordés par la suite.

Le chapitre III est consacré aux nouvelles céramiques supraconductrices du type : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Un rappel des principales propriétés de ces matériaux est brièvement présenté. Nous décrivons ensuite comment la photoémission et l'absorption X peuvent apporter des éclaircissements sur la structure électronique du cuivre dans ces matériaux, tout en mettant en évidence le problème des corrélations qu'il est nécessaire de prendre en compte afin d'interpréter les spectres obtenus. On sait maintenant que le cuivre est un élément fondamental dans ces céramiques, de même que la teneur ($7-\delta$) en oxygène. Pour obtenir une systématique du comportement électronique des atomes de cuivre en fonction de δ , les expériences de photoémission X ont été effectuées sur une série d'échantillons à teneur variable en oxygène. A partir de ces données et au vu des résultats obtenus, l'existence d'une configuration électronique du cuivre (dont la présence dépend de δ) pour laquelle cet atome est assimilable à un ion trivalent est mise en évidence. Pour conclure cette partie, nous présentons les résultats obtenus à partir de mesures d'absorption X effectuées in-situ, sur un échantillon à teneur variable en oxygène grâce au contrôle de la température et de la pression d'oxygène ambiantes. Ces expériences, qui ont été menées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique sur la station XAS dispersif ont permis d'étudier la cinétique de la transformation du cuivre monovalent (présent en grande quantité dans les matériaux où δ est voisin de 1), en cuivre formellement trivalent ($\delta \approx 0$).

Dans le chapitre IV, nous abordons l'étude de la structure électronique des interfaces terre rare/métal de transition (TR/MT). C'est un domaine encore peu connu qui soulève le problème de l'influence de l'environnement local sur le comportement électronique des terres rares.

Le choix des systèmes Yb/Pd(111) et Eu/Pd nous a paru naturel dans la mesure où les alliages amorphes $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$ et $\text{Eu}_x\text{Pd}_{1-x}$ ont déjà été étudiés au laboratoire sur une large gamme de concentrations. Les moyens d'étude de ces interfaces ont été la spectroscopie Auger et la photoémission X et UV (pour Eu/Pd). Le plan de ce chapitre est le suivant: après un rappel des propriétés connues des systèmes TR-MT (plus particulièrement Yb-Pd et Eu-Pd), nous présentons les résultats obtenus sur ces deux systèmes. Dans le cas Yb/Pd(111), il est confirmé que le système diffuse à la température ambiante et que cette diffusion est bloquée à 77 K. Toutefois nous verrons que dans tous les cas un alliage se crée à l'interface de façon quasi instantanée, et que la croissance d'Yb pur sur Pd(111) est liée à l'apparition d'Yb divalent en volume au cours du dépôt. Dans le second cas (Eu/Pd), on assiste à une croissance couche par couche pour des dépôts inférieurs à 6 Å d'Eu, puis une diffusion pour des dépôts plus épais. Ce système diffuse rapidement à 300 K comme à 77 K. Nous essayerons de donner quelques tentatives d'interprétation de ce mécanisme de croissance particulier, bien qu'à l'évidence des expériences complémentaires soient encore nécessaires si l'on prétend aboutir à une conclusion définitive.

Chapitre I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans ce chapitre nous décrivons l'ensemble des appareillages utilisés pour réaliser les différentes expériences. En premier lieu, nous présentons la station d'absorption X (XAS) en mode dispersif du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique d'Orsay (L.U.R.E.), sur laquelle ont été effectuées les expériences XAS sur les céramiques supraconductrices.

Nous décrivons ensuite les techniques de préparation in-situ par évaporations de matériaux ainsi que les dispositifs d'analyses spectroscopiques de surface dont nous disposons au Laboratoire de Physique du Solide de Nancy. L'appareillage de photoémission a été utilisé à la fois pour l'étude des céramiques supraconductrices et celle des interfaces terre rare/métal de transition.

I -1 - LA STATION XAS DISPERSIF DU L.U.R.E.

Contrairement à la détection classique de l'absorption X, où les spectres sont enregistrés points par points après monochromatisation du rayonnement synchrotron, la technique dispersive permet un enregistrement instantané du coefficient d'absorption sur un large domaine d'énergie. Pour ce faire [1,2], le faisceau blanc est tout d'abord

focalisé sur l'échantillon grâce à un monocristal courbé Si (111) ou (311) selon le domaine d'énergie choisi (figure I-1). Le signal, après absorption, est détecté grâce à un ensemble de photodiodes constitué de 1024 éléments.

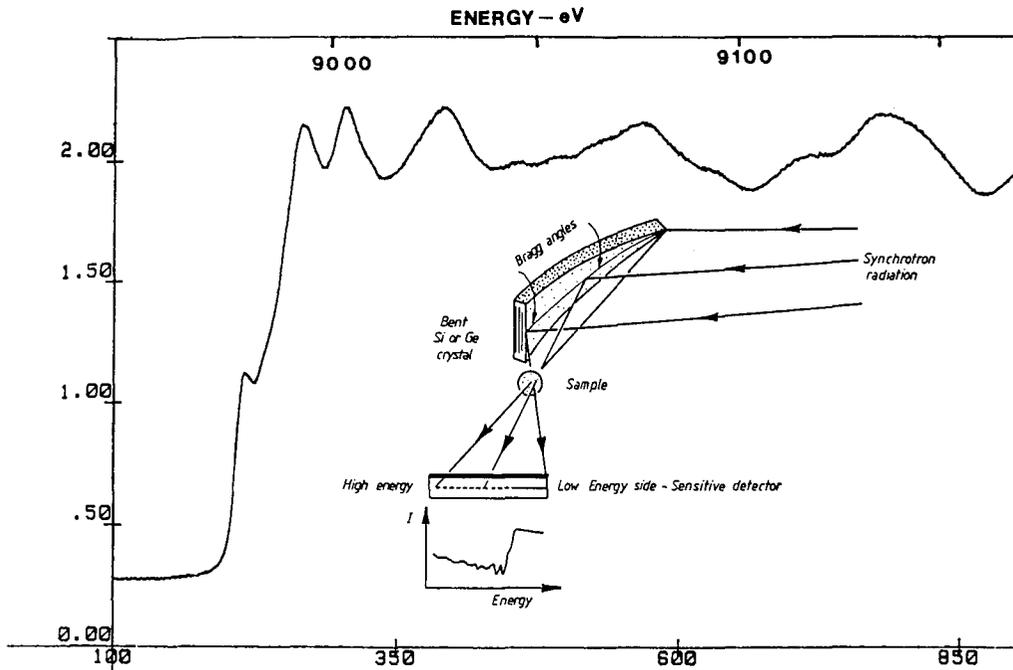


Figure I-1: Schéma du mode d'enregistrement du seuil K du cuivre en XAS dispersif (d'après [1]).

Les principaux avantages de cette méthode sont:

- un temps d'enregistrement très court comparé à celui de la méthode classique, puisqu'il suffit d'environ 1 seconde pour enregistrer le spectre du seuil K du cuivre (présenté sur la figure I-1) dans un domaine d'énergie de 150 eV. Ce temps d'acquisition est de l'ordre de 10 mn dans le cas d'une expérience effectuée sur un montage classique.

- une bonne résolution expérimentale voisine de 1 eV à 9 keV ainsi qu'une stabilité absolue de l'échelle en énergie (de l'ordre de 50 meV)

- une focalisation du faisceau sur un domaine restreint ($350 \mu\text{m}^2$), qui

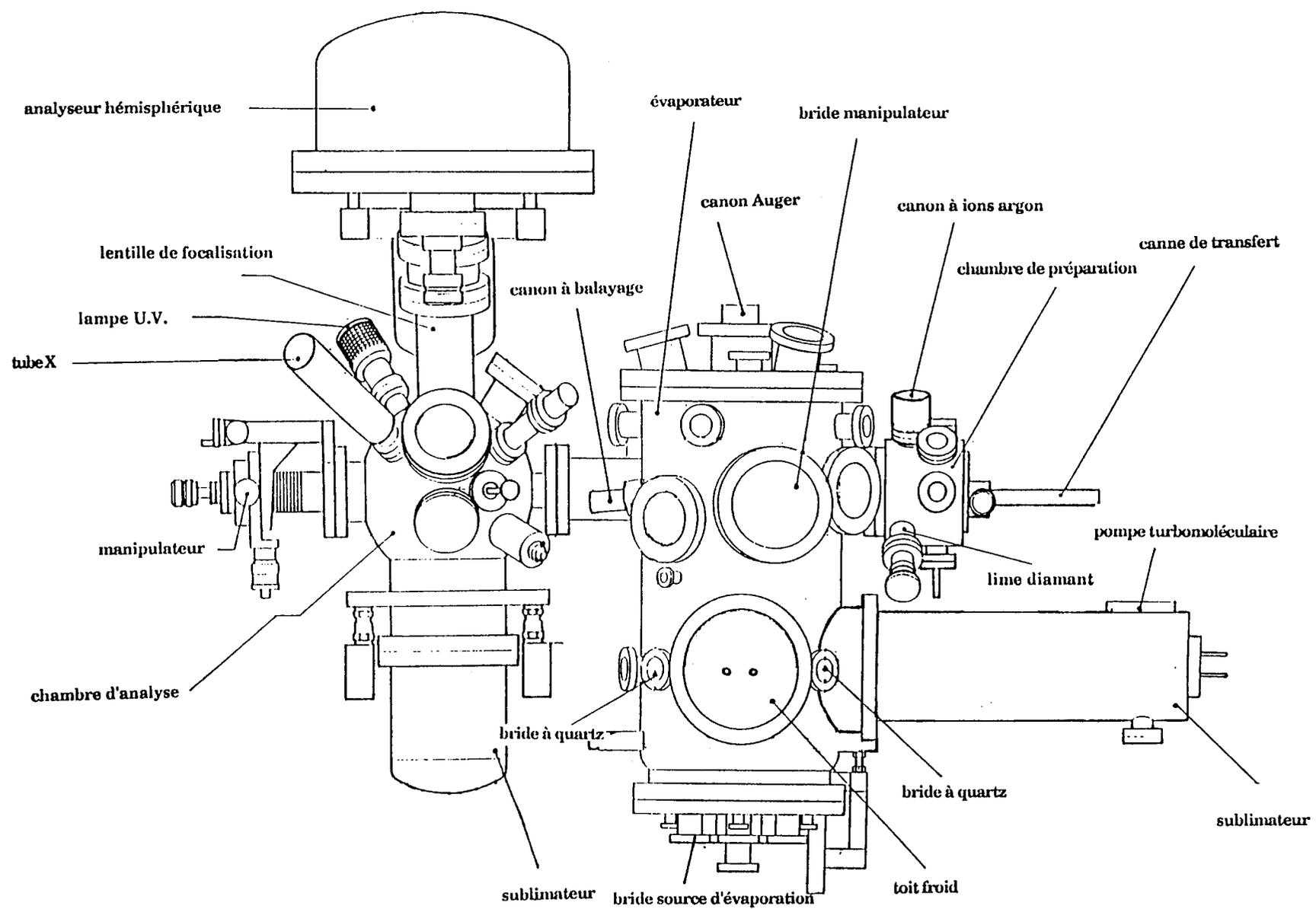


Figure I-2: Le bâti d'analyse et d'évaporation sous ultra-vide.

permet d'effectuer les mesures sur de petits échantillons

Ces trois avantages permettent, en particulier, de suivre des cinétiques de réaction in-situ.

I - 2 - L'APPAREILLAGE DE PHOTOEMISSION ET D'EVAPORATION SOUS ULTRA-VIDE

I - 2 - 1 - Introduction

Une partie non négligeable de ce travail de thèse a été consacrée au démarrage et à la mise au point, à Nancy, de l'évaporateur ultra-vide qui a été couplé directement au bâti de photoémission. L'évaporateur, conçu par G. Marchal, a été réalisé par la société MECA 2000, et couplé à l'appareil de photoémission au début de l'année 1988. Les premières évaporations ont pu être effectuées dès le mois de juillet 1988.

L'ensemble expérimental, à savoir évaporateur et photoémission, est représenté sur la figure I-2. Il se compose de trois parties distinctes:

- la chambre de préparation et d'introduction des échantillons (ou des substrats)
- l'évaporateur proprement dit
- la chambre d'analyse où s'effectuent les analyses XPS et UPS.

Les échantillons peuvent être transférés d'une chambre à l'autre au moyen d'un mécanisme de transfert manuel.

a) - La chambre de préparation

Elle est équipée d'une lime en diamant et d'un canon à ions argon. Cette chambre sert de sas d'introduction pour les échantillons à analyser.

b) - L'évaporateur ultra-vide.

Dans cette partie, on distingue:

- une double paroi refroidie à l'azote liquide, dont le but est

d'améliorer sensiblement le vide résiduel régnant dans l'enceinte (jusqu'à 4.10^{-11} mbar en statique), en particulier pendant les évaporations où elle fait office de piège cryogénique.

- un manipulateur de précision (x, y, z, + rotation sur 270°) qui permet toutes les opérations mécaniques, de centrage en particulier. Le porte-échantillon disposé sur ce manipulateur est équipé d'une céramique chauffante ainsi que d'un dispositif à circulation d'azote liquide qui nous permettent de couvrir les gammes de température 100 K - 1100 K.

- quatre brides disposées de façon symétrique, à la base de l'évaporateur, qui sont destinées à l'installation de quatre sources d'évaporation différentes. Pour ce travail de thèse, seules deux sources ont été utilisées. Actuellement, une troisième source est en cours de montage.

- Au dessus des sources, est disposé un toit hémisphérique refroidi par circulation d'eau ou d'azote liquide, qui remplit les mêmes fonctions que celles de la double paroi et qui réduit de façon appréciable la quantité de matériau déposée sur les parois de l'évaporateur. Huit passages circulaires (deux pour chaque source) permettent d'une part l'évaporation et, d'autre part, le contrôle des vitesses d'évaporation. Les quatre passages d'évaporation sont munis de caches amovibles contrôlés manuellement depuis l'extérieur. La distance sources-substrat est de 250 mm.

En plus des moyens d'évaporation, nous disposons:

- d'un système d'analyse Auger (canon à électrons + CMA) disposé à l'aplomb du porte échantillon

- d'un canon à ions argon de faible énergie (200 à 3 keV) muni d'un dispositif de balayage

- d'un spectromètre de masse (quadrupole) pour l'analyse des gaz résiduels

- d'un ensemble de micro-balances à quartz destiné à contrôler les évaporations

Pour une source donnée, le substrat, le passage du toit froid et le centre de la source sont situés sur une même droite (figure I-3).

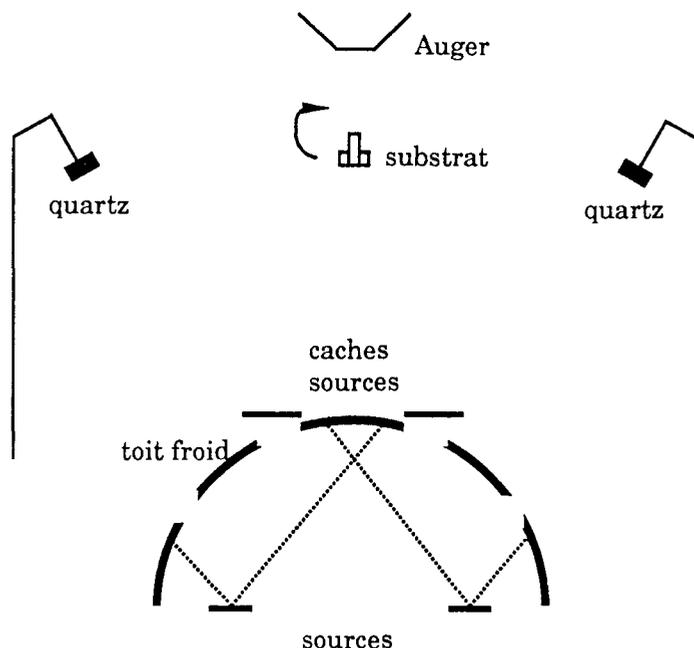


Figure I-3: Coupe schématique du toit froid. La source, le trou dans le toit froid et le substrat sont alignés; de même pour le quartz.

c) - La chambre d'analyse (ESCALAB VG Scientific)

Elle est constituée, outre l'élément ultra-vide, par:

- une source à rayons X destinée à produire les rayonnements Al et Mg $K\alpha$
- une lampe à décharge sans fenêtre pour la production des rayonnement ultra violets (He, Ne, etc...)
- un analyseur hémisphérique permettant l'analyse en énergie du faisceau d'électrons photoémis
- un manipulateur à trois degrés de liberté plus une rotation qui permettent le positionnement de l'échantillon à analyser. Un refroidissement par circulation d'azote liquide autorise les expériences dans la gamme de températures 100 à 300 K.

I - 2 - 2 - Le système de pompage

a) - Dans la chambre de préparation,

L'ultra-vide est obtenu à l'aide d'une pompe à diffusion d'huile (600 l/s) de très faible pression de vapeur (Santovac 5: 10^{-10} mbar à 20 °C). Pour améliorer le vide, et éviter toute rétrodiffusion d'huile dans la chambre ultra-vide, cette pompe est munie d'un piège à azote liquide. Les vides obtenus dans cette chambre sont généralement compris entre 10^{-9} et 10^{-10} mbar. La "limitation" du vide dans cette chambre est principalement due aux ouvertures répétées nécessitées par l'introduction d'échantillons, mais également au fait que cette pompe assure le pompage secondaire des gaz rares (hélium et argon) alimentant la source UV et les canons à ions. Le système de pompage primaire est assuré par une pompe à palettes.

b) - Dans l'évaporateur,

Une pompe turbomoléculaire (27000 tours/mn, 400 l/s) est associée à un sublimateur de titane dont les parois peuvent être refroidies à l'azote liquide. Ce système nous a permis d'obtenir un vide limite avoisinant les 8.10^{-11} mbar. Le choix de la pompe turbomoléculaire a été guidé par le fait que ce type de pompage n'est pas sélectif; le vide que nous avons est donc de meilleure qualité que celui de la chambre de préparation, ou de la chambre d'analyse, pour lesquelles les gaz résiduels sont des hydrocarbures. Il faut noter également que la pompe à sublimation de titane assure un débit élevé pour les gaz réactifs lors des évaporations.

Une autre pompe turbomoléculaire (27000 tours/mn, 100 l/s) est installée sur l'étage secondaire du canon à balayage.

Le pompage primaire est là aussi, assuré par deux pompes à palettes. En principe, la remise à l'air de l'évaporateur ne s'effectue que lors du rechargement des sources d'évaporation.

c) - Dans la chambre d'analyse,

Le système de pompage est assuré par une seconde pompe à diffusion

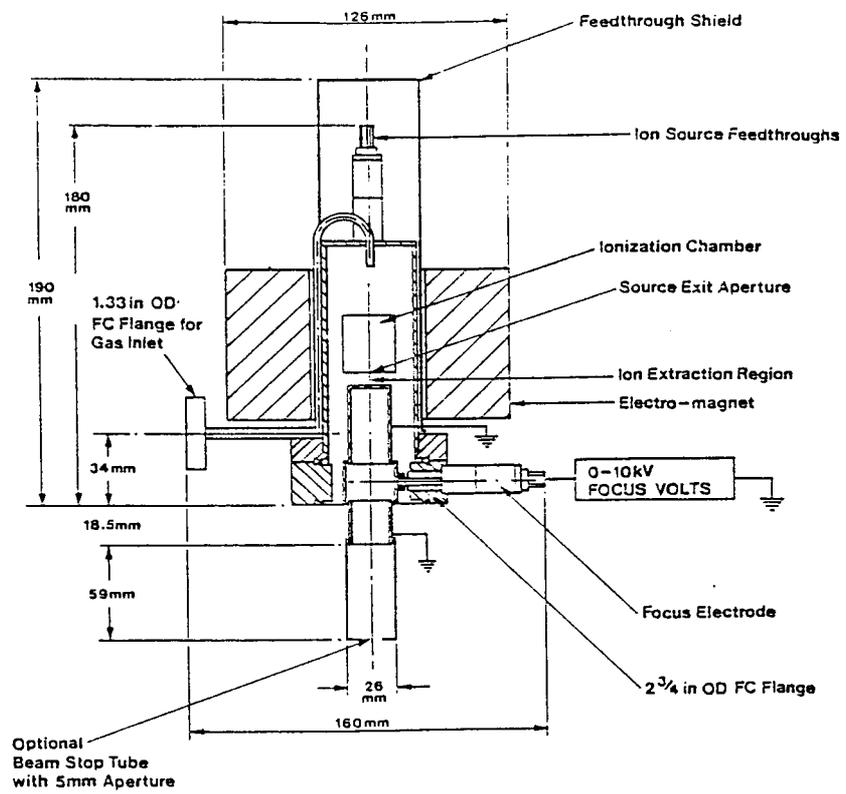


Figure I-4: Canon à ions argon situé dans la chambre de préparation.

d'huile du même type que celle installée sur la chambre de préparation. Pour compléter le pompage, nous disposons d'un sublimateur de titane. Les pressions limites sont comprises entre 3.10^{-11} et 3.10^{-10} mbar. Cette chambre n'est remise à l'air qu'en cas d'incident technique.

La source à rayons X est équipée d'un pompage supplémentaire (pompe ionique classique) qui empêche la détérioration des anodes d'aluminium ou de magnésium.

Périodiquement, et après chaque remise à l'air de l'évaporateur, l'ensemble est étuvé pour une durée d'environ 72 heures à 175 °C.

I - 2 - 3 - Nettoyage des surfaces

a) - La lime en diamant

Elle est située dans la chambre de préparation, et permet l'abrasion d'échantillons massifs. De cette façon, on peut éviter les effets de pulvérisation préférentielle liée au bombardement argon sur de telles surfaces (le taux de pulvérisation peut être très différent d'un élément à l'autre).

b) - Le canon à ions argon à faible focalisation,

C'est une source d'ions à cathode froide (figure I-4) qui peut produire des courants allant jusqu'à 50 μ A pour des énergies de 10 keV. Un électroaimant de forme cylindrique entoure la chambre d'ionisation et permet d'améliorer la décharge et la focalisation du faisceau. Cette dernière est obtenue sur une surface de l'ordre de 1 cm². Des vitesses de pulvérisation de plusieurs dizaines d'Å/mn peuvent être facilement obtenues. Ce canon est utilisé pour le nettoyage de grandes surfaces et pour un décapage de couches épaisses (100 - 1000 Å).

c) - Le canon à balayage,

Le schéma de principe est présenté figure I-5, et il est situé dans l'évaporateur. L'argon ou tout autre gaz neutre, pénètre dans la chambre

d'ionisation par l'intermédiaire d'une vanne pointeau. Pour éviter une trop forte entrée de gaz dans l'évaporateur, deux étages de pompage sont installés: l'un est branché sur la pompe à diffusion de la chambre de préparation, l'autre (étage secondaire) est assuré par la pompe turbomoléculaire 100 l/s.

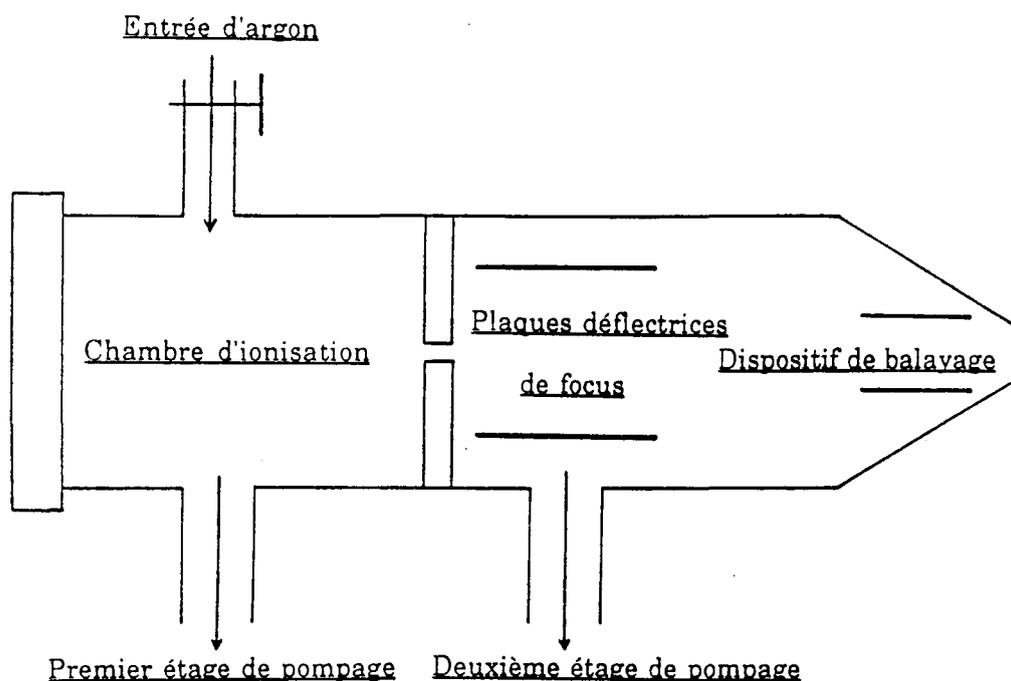


Figure I-5: Canon à ions argon à balayage situé dans l'évaporateur.

L'argon est ionisé grâce à des électrons émis par un filament. Ce courant d'émission peut varier de 0.1 à 10 mA. Le gaz ionisé est ensuite accéléré jusqu'à des énergies de 5 keV puis focalisé sur l'échantillon à bombarder. L'avantage de ce canon est que le faisceau incident est très fin (qq μm^2), ce qui permet une analyse locale si on l'utilise conjointement avec le spectromètre Auger. En particulier, moyennant une petite modification de la géométrie actuelle (hauteur du canon Auger), il devrait être possible d'étudier les profils de concentration ainsi que la structure électronique d'échantillons multicouches.

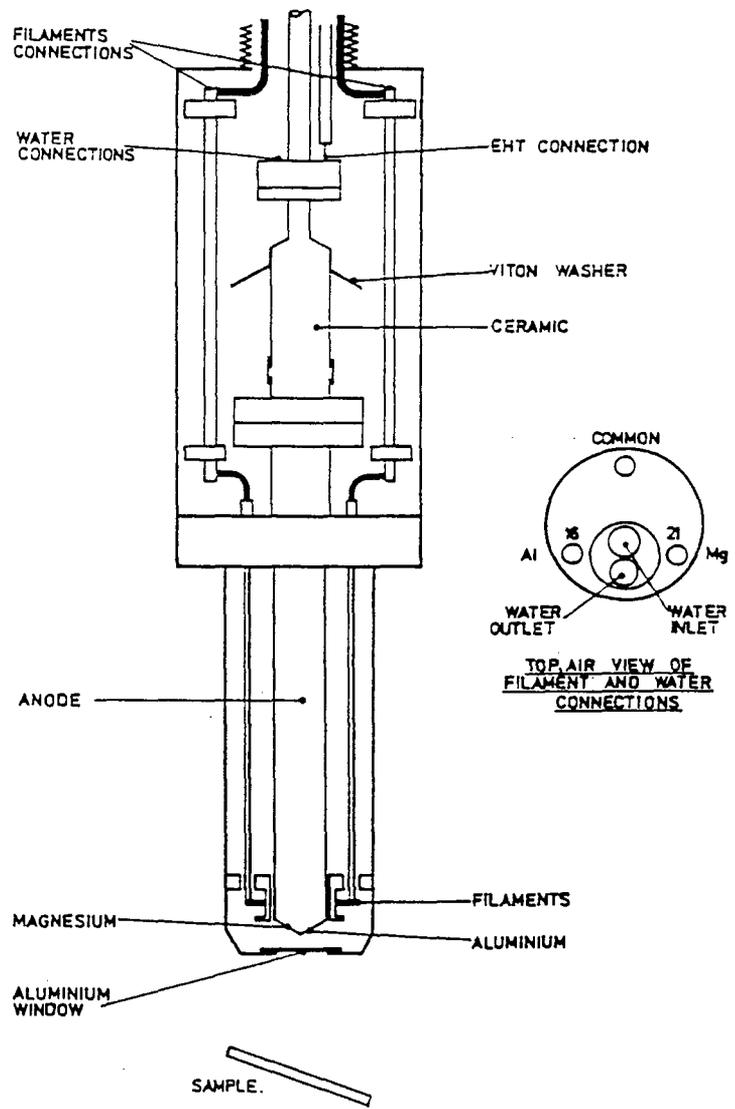


Figure I-6: Tube à rayons X.

Un dispositif de balayage du faisceau (1 cm sur 1 cm) est incorporé au système, ce qui permet de nettoyer également de grandes surfaces sur une faible profondeur et de pouvoir ainsi utiliser la photoémission comme autre moyen d'analyse. Des études préalables [3] faites selon ce procédé ont montré que le taux de pulvérisation est de l'ordre de 1 à quelques Å/mn pour une tension d'accélération de 2 kV et un courant d'ions arrivant sur l'échantillon de 1 μ A.

I - 2 - 4 - Sources de photons et d'électrons pour l'analyse des surfaces

a) - Sources de photons.

- *Source de rayons X* - Le tube à rayons X (figure I-6) opère avec un filament (source d'électrons) mis à la terre et une anode (refroidie à l'eau) mise à un potentiel positif allant jusqu'à 15 kV. L'anode est en aluminium sur une face et en magnésium sur l'autre, ce qui permet d'obtenir deux rayonnements X à 1486.6 et 1253.6 eV respectivement. Ces raies d'émission présentent des largeurs naturelles relativement étroites (Al $K\alpha$: 0.83 eV et Mg $K\alpha$: 0.68 eV), et sont les deux sources classiques typiquement utilisées en photoémission X. La surface du faisceau X incident est de 70 mm².

- *Source UV* - La source (figure I-7) est constituée d'une lampe à décharge sans fenêtre. Pour éviter une remontée trop importante de la pression, le système comporte deux étages de pompage différentiel: un pompage primaire (pompe à palette) et un pompage secondaire via la pompe à diffusion de la chambre de préparation. Des vides compris entre 10⁻⁹ et 10⁻¹⁰ mbar sont ainsi obtenus en fonctionnement courant (He_I, He_{II}). L'hélium utilisé pour l'alimentation de la source est préalablement desséché dans un piège à azote liquide.

Les radiations utilisées sont principalement les raies He_I (21.2 eV) et He_{II} (40.8 eV) dont les largeurs naturelles sont de l'ordre de 5 meV. La

dimension du faisceau UV sur l'échantillon est voisine de 3 à 4 mm².

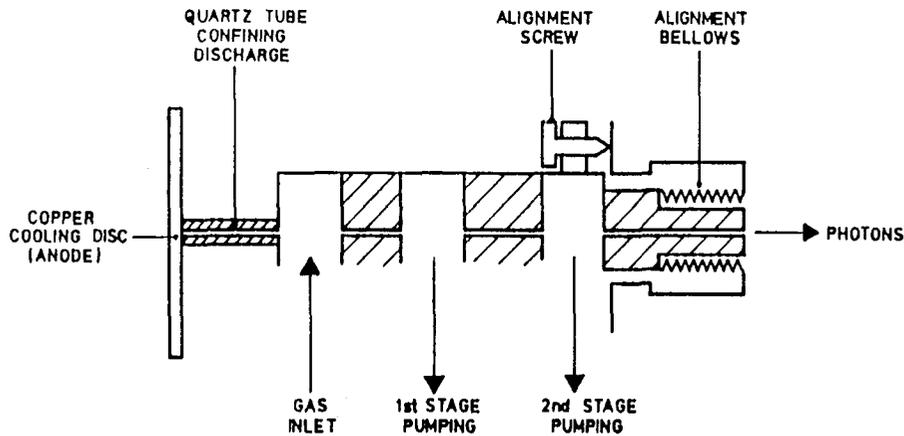


Figure I-7: Lampe à décharge.

b) - Source d'électrons.

Le spectromètre Auger (voir la figure I-9) possède un canon à électrons classique (avec possibilité de balayage). L'intensité dans le filament est réglée en comparant la chute de tension due au courant d'émission aux bornes d'une résistance à une tension de référence. Le signal d'erreur agit sur la commande de chauffage du filament. Les énergies incidentes peuvent aller de 0 à 3 keV pour des faisceaux d'électrons régulés en intensité de 0 à 100 μ A. Le diamètre du faisceau est estimé inférieur à 0.2 mm.

I - 2 - 5 - Détection d'électrons

Les trois spectroscopies (XPS, UPS et Auger) que nous utilisons, consistent à détecter un courant électronique en provenance de la surface de l'échantillon et à analyser l'énergie cinétique des photoélectrons. Deux types de spectromètres sont utilisés:

a) - Analyseur hémisphérique (photoémission X et UV).

En ce qui concerne la photoémission, la détection d'électrons se fait

grâce à un analyseur hémisphérique dont le schéma de principe est présenté sur la figure I-8. A leur entrée dans l'analyseur, les photoélectrons sont soumis à un champ électrique radial constant, qui incurve leur trajectoire. Seuls les électrons d'énergie requise arriveront dans le détecteur. Ceux de plus grande énergie subissent des chocs inélastiques sur les parois, ceux de moindre énergie ne pouvant pénétrer dans l'analyseur du fait de la présence d'une grille portée à un potentiel négatif. En faisant varier ce potentiel retardateur on obtient la distribution en énergie des photoélectrons.

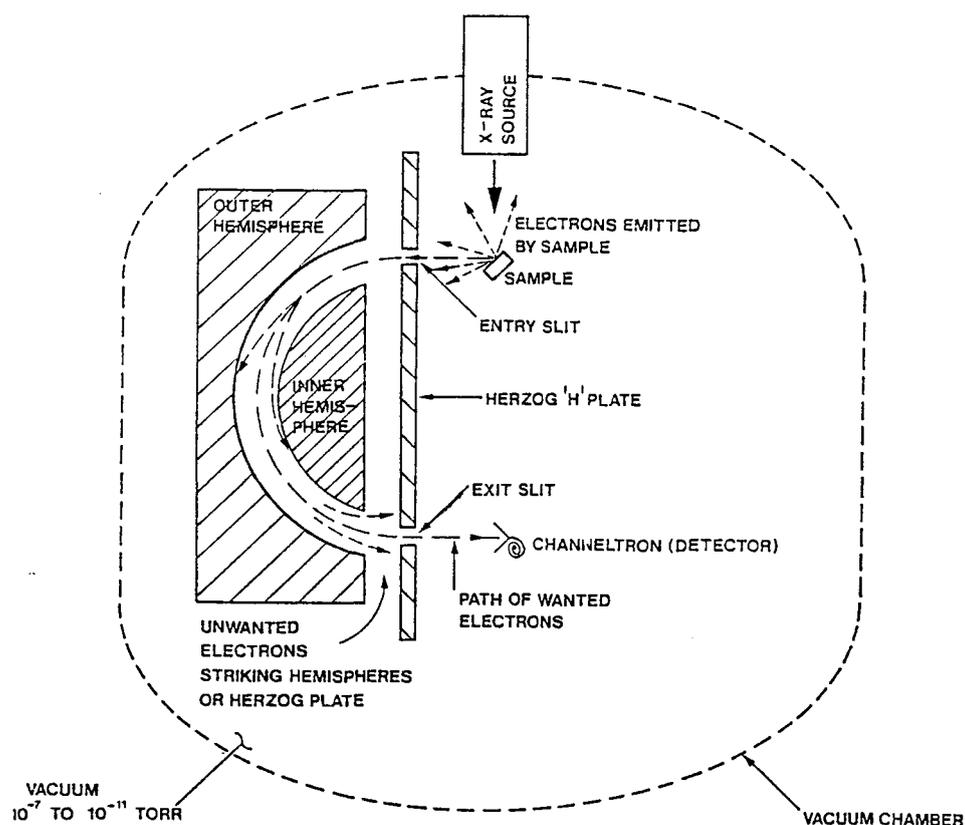


Figure I-8: Schéma de principe de l'analyseur hémisphérique.

La résolution intrinsèque de ce type de spectromètre avoisine les 100 meV [4]. Les temps d'enregistrement des spectres sont typiquement de

l'ordre de la dizaine de minutes pour une plage de 50 eV; le nombre de coups par canal varie entre 10^4 et 10^6 selon le matériau étudié et selon l'anode utilisée.

b) - Le spectromètre à miroir cylindrique (CMA)

Il est couplé au canon Auger comme indiqué sur la figure I-9. Le CMA est composé de deux cylindres coaxiaux dont l'un (interne) est relié à la terre et l'autre (externe) est mis à un potentiel négatif V . Les électrons Auger émis par l'échantillon, d'énergie cinétique E_c , qui pénètrent dans le spectromètre, vont alors suivre une trajectoire parabolique déterminée par la tension V .

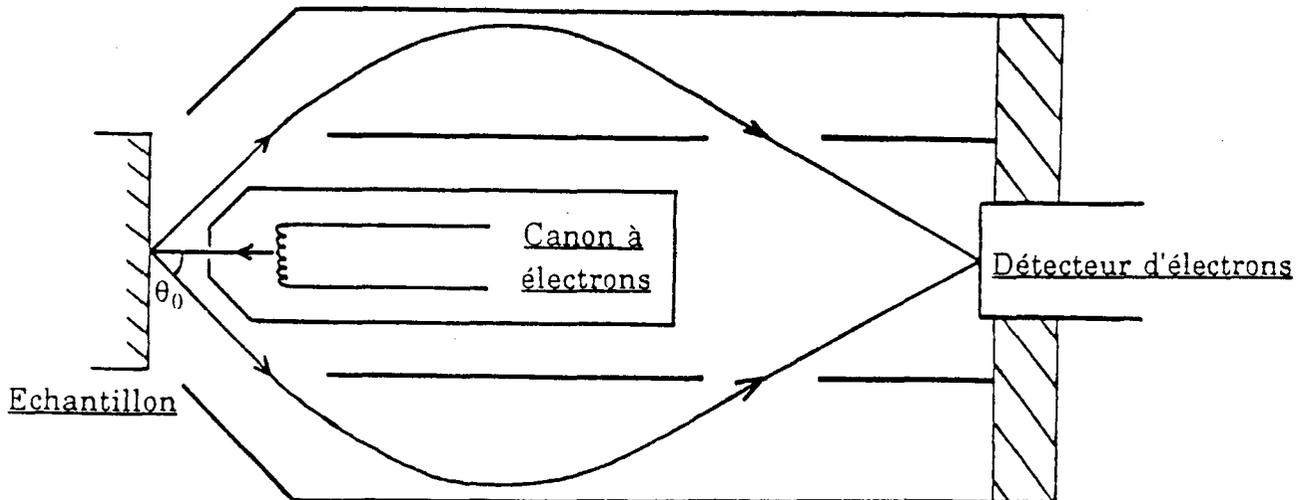


Figure I-9: Schéma de principe du spectromètre à miroir cylindrique.

Ces électrons, s'ils ont l'énergie E_c requise (dépendant de V), vont traverser le cylindre interne et se focaliser sur l'axe du spectromètre. Le spectromètre est réglé électrostatiquement, de façon à ce que seuls les électrons incidents dont le vecteur vitesse fait un angle $\theta_0 = 42^\circ 18'$ avec la normale à l'axe puissent effectivement traverser le cylindre. On peut en effet montrer [5] qu'avec ce réglage, une focalisation au second ordre est obtenue. A la sortie du spectromètre, le signal est amplifié par un

multiplicateur d'électrons. En faisant varier le potentiel V on obtient ainsi une analyse en énergie des électrons émis.

Les électrons Auger se manifestent sur la courbe de distribution par de faibles structures greffées sur un fond continu; aussi, est-il commode d'enregistrer le signal dérivé $\frac{dN(E)}{dE}$ de la distribution, en superposant au potentiel V une tension sinusoïdale de faible amplitude, puis en détectant le signal à l'aide d'un "lock-in amplifier" de façon à améliorer le rapport signal sur bruit. Dans une telle configuration, la résolution de l'appareil est de 3 %.

c) - Moyens informatiques.

L'acquisition des données en mode analogique (en ce qui concerne les spectres Auger), et en mode comptage (pour les spectres de photoémission) est effectuée grâce à un logiciel (A.E.I. Cybernetics, Luminy Instruments) installé sur un micro-ordinateur IBM (PS 2). Ce logiciel permet le suivi dans le temps de 8 pics simultanément, ce qui nous permet l'étude des cinétiques de façon rapide et commode. Une fois les spectres enregistrés, ils sont transférés sur un ordinateur Digital (PDP 11/73). Sur cet ordinateur sont installés les programmes de dépouillement que nous avons réalisés: calculs d'aire, de dérivée, d'intégrale, mais aussi retrait de la partie inélastique des spectres, déconvolution (méthode de Van Cittert), addition ou soustraction de spectres, et ajustement des spectres de photoémission avec des fonctions de Doniach-Sunjić (voir le chapitre suivant) selon une méthode de moindres carrés non linéaire.

I - 2 - 6 - Les sources d'évaporation

Nous utilisons deux types de sources en fonction des matériaux utilisés. Les métaux de transition sont évaporés à l'aide d'un canon à électrons. Les terres rares (Yb, Eu) n'ont pas pu être évaporées de cette façon du fait de leurs propriétés thermodynamiques très différentes:

l'ytterbium et l'euporium se subliment trop rapidement. Nous avons alors choisi d'évaporer ces matériaux avec des sources thermiques.

a) - Sources thermiques.

Pour l'ytterbium, une source thermique classique par effet Joule a été utilisée avec succès après conditionnement du creuset. Celui-ci était en tungstène et permettait l'introduction d'environ 1 cm^3 de matériau. Toutefois, malgré les faibles vitesses d'évaporation désirées (de l'ordre de $1 \text{ \AA}/\text{mn}$), des pressions d'évaporation de quelques 10^{-9} mbar n'ont été obtenues qu'après des dégazages répétés de plusieurs heures (dégazage de la source elle même mais aussi des nombreuses impuretés gazeuses présentes dans le matériau).

Pour l'euporium, qui s'oxyde très rapidement, une source thermique différente a été employée de façon à pouvoir disposer de plus de matière à évaporer. Le matériau (quelques cm^3) était mis dans une cellule d'évaporation équipé d'un creuset en nitrure de bore pyrolytique (tube de 10 cm de long sur 2 cm de rayon). Pour des vitesses d'évaporations de $1 \text{ \AA}/\text{mn}$ nous avons obtenu jusqu'à présent des pressions avoisinant les 10^{-8} mbar.

Pour ces deux matériaux à forte tension de vapeur, et qui se subliment, les pressions élevées durant l'évaporation sont dues, d'une part à un mauvais dégazage du matériau (on ne peut le maintenir à l'état fondu durant le dégazage), et d'autre part, à une fraction des atomes de terre rare qui se comportent comme une vapeur (perturbation de la mesure du vide).

b) - Le canon à focalisation électrostatique

Ce canon permet d'atteindre des températures de 3700°C pour des pressions inférieures à 10^{-8} mbar et des vitesses d'évaporation de l'ordre de la centaine d' $\text{\AA}/\text{mn}$. Cette performance est due à la focalisation des électrons sur une faible surface du matériau à évaporer ($\approx 9 \text{ mm}^2$) ainsi qu'aux dégazages répétés du filament et des électrodes à haute

température. Pendant l'évaporation, la base du matériau est refroidie à l'eau afin d'éviter un échauffement général. Pour les vitesses d'évaporation que nous désirons ($\approx 1 \text{ \AA}/\text{mn}$), nous avons déjà pu évaporer le palladium et l'argent à des pressions inférieures à $2 \cdot 10^{-10}$ mbar.

I - 2 - 7 - Méthode et contrôle des évaporations

a) - Méthode d'évaporation.

Avant de commencer l'évaporation, nous préparons la surface du substrat. Si l'échantillon est polycristallin un bombardement argon est généralement suffisant pour enlever les impuretés telles que l'oxygène ou le carbone. Si l'échantillon est monocristallin nous devons procéder à des cycles de bombardement puis de chauffage afin de recristalliser la surface.

La double paroi et le toit froid sont refroidis à l'azote liquide (ou à l'eau pour le toit froid). La source d'évaporation est alors préchauffée, les caches mobiles au dessus du toit froid étant fermés. Une fois atteinte la vitesse d'évaporation désirée, le substrat, placé sur le manipulateur, est retourné de 180° présentant ainsi sa surface vers la source d'évaporation. Le cache mobile de la source en question est ouvert manuellement et refermé de la même façon, une fois que la quantité voulue de matériau à déposer a été obtenue.

b) - Contrôle du dépôt.

La quantité de matériau à déposer est contrôlée en masse par une micro-balance à quartz refroidie à l'eau qui est située sur la même sphère d'évaporation que le substrat. L'alignement des quartz et des sources a été effectué à l'aide d'un montage optique utilisant une source lumineuse au niveau des sources d'évaporation et une photorésistance à la place du quartz à centrer. Le centrage idéal était alors celui qui rendait cette résistance maximale.

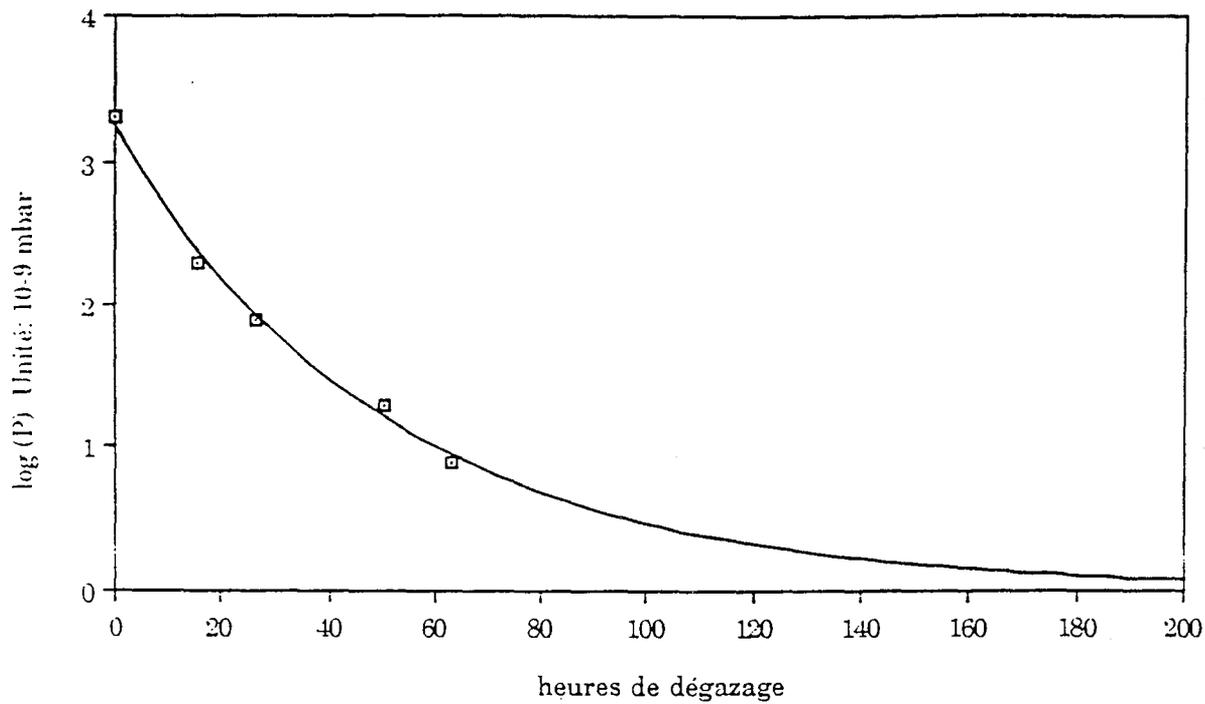


Figure I-10: Evolution de la pression régnant dans l'évaporateur au cours du premier dégazage du canon à focalisation électrostatique après son installation.

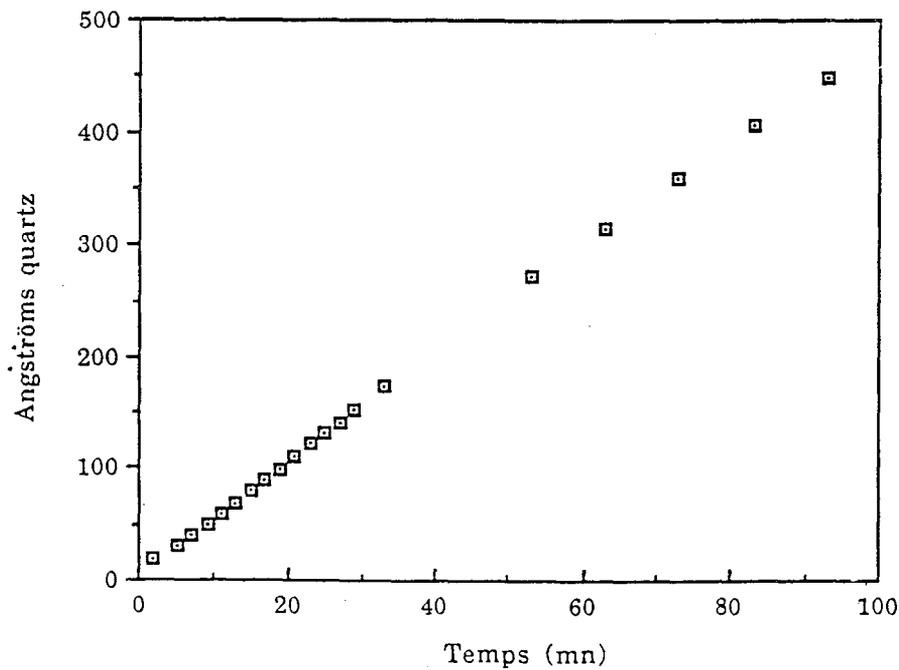


Figure I-11: Représentation du taux d'évaporation au cours du temps (source thermique). Celui-ci reste constant pendant des plages minimales d'une demi-heure. Pour le canon à focalisation électrostatique, c'est le cas sur une plage plus réduite en temps (10 - 15 mn).

Le contrôle du dépôt se faisant indépendamment de l'ouverture ou de la fermeture des caches mobiles, nous sommes certains de l'équilibre thermodynamique du quartz avec le flux de chaleur provenant de la source. Ceci nous préserve de toute fluctuation thermique du quartz.

I - 2 - 8 - Les problèmes rencontrés et les remèdes apportés

Nous voudrions terminer ce chapitre en présentant quelques résultats très sommaires obtenus lors des premiers essais d'évaporation sous ultra-vide. Ces essais ont permis de nous rendre compte des points suivants:

- les problèmes de dégazage des sources (figure I-10). Des dégazages de plusieurs heures sont souvent nécessaires pour obtenir une pression correcte.

- la stabilité de la vitesse d'évaporation des sources thermiques (figure I-11) pendant un temps assez long

- la stabilité de la vitesse d'évaporation du canon à électron, mais pendant un temps moins long (10 à 15 mn) pour les taux d'évaporation désirés (1 Å/mn)

- la reproductibilité des évaporations en fonction de l'épaisseur déposée vérifiée par croissance Auger (figure I-12)

- la nécessité de travailler à un courant électronique constant (et faible) si nous voulons exploiter les intensités brutes des spectres obtenus et non simplement les rapports (figure I-13).

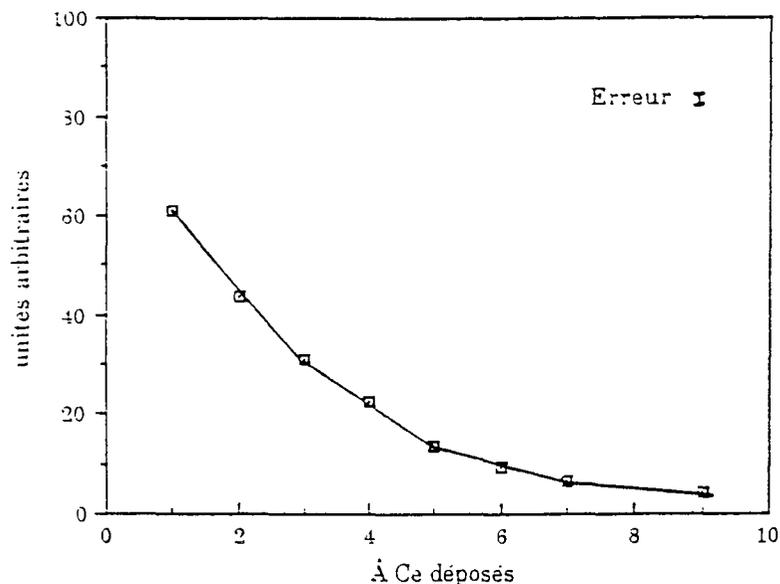


Figure I-12: Interface non diffusante Ce/V(110): on distingue clairement la croissance couches par couches, montrant par là la reproductibilité des évaporations en fonction de l'épaisseur déposée: les points de la courbe ont été obtenus par intervalles de 15 mn.

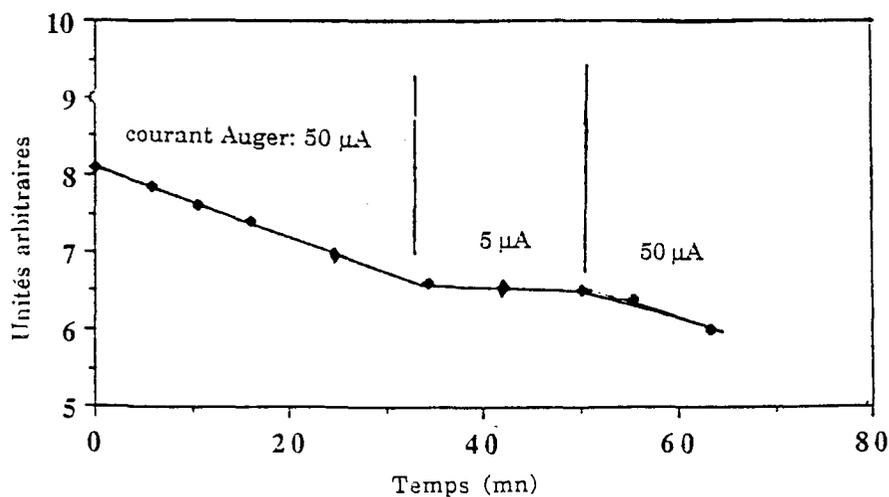


Figure I-13: Evolution du signal Auger de l'argent (lors de l'évaporation Ag/Pd) en fonction du courant d'électrons incident au cours du temps (énergie incidente: 2 keV): à 50 μA la surface se modifie, tandis qu'à 5 μA on n'enregistre pas de différence significative.

Bibliographie

- [1] - E. Dartyge, C. Depautex, J.M. Dubuisson, A. Fontaine, A. Jucha, P. Leboucher and G. Tourillon, Nucl. Inst. and Meth. **A246**, 452 (1986)
- [2] - H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine and G. Tourillon, J. App. Crys. **21**, 15 (1988)
- [3] - T. Gourieux, rapport de D.E.A. Université de Nancy I (1987)
- [4] - H. Siegbahn and L. Karlsson, Handbuch der Physik Vol. XXXI p 215 (1982)
- [5] - P.W. Palmberg, G.K. Bohn and J.C. Tracy, Appl. Phys. Lett. **15**, 254 (1969)

Chapitre II

METHODES ET PROCESSUS SPECTROSCOPIQUES: PRINCIPES DE BASES

L'objet de ce chapitre est de décrire les processus de bases associés aux méthodes spectroscopiques et de dégager le type de renseignements que l'on peut en extraire: type de croissance de dépôts ultra-minces, et structure électronique des matériaux que nous étudions.

Parmi les techniques que nous avons utilisées: spectroscopie Auger, photoémission X (XPS) et UV (UPS), absorption X (XAS), les deux premières sont des techniques de surface. Cette limitation (ou cet avantage) provient essentiellement du fait que ce sont des méthodes de détection d'électrons. Or le libre parcours moyen des électrons dans la matière, pour les énergies mises en jeu, n'excède jamais quelques dizaines d'Ångströms (figure II-1).

Une première complémentarité des trois techniques, XAS, XPS, et UPS, réside précisément dans la différence des profondeurs analysées dans chacun des cas (XAS ~ 10 - 100 μm , XPS ~ 10 - 20 Å, UPS ~ 5 - 10 Å) [1].

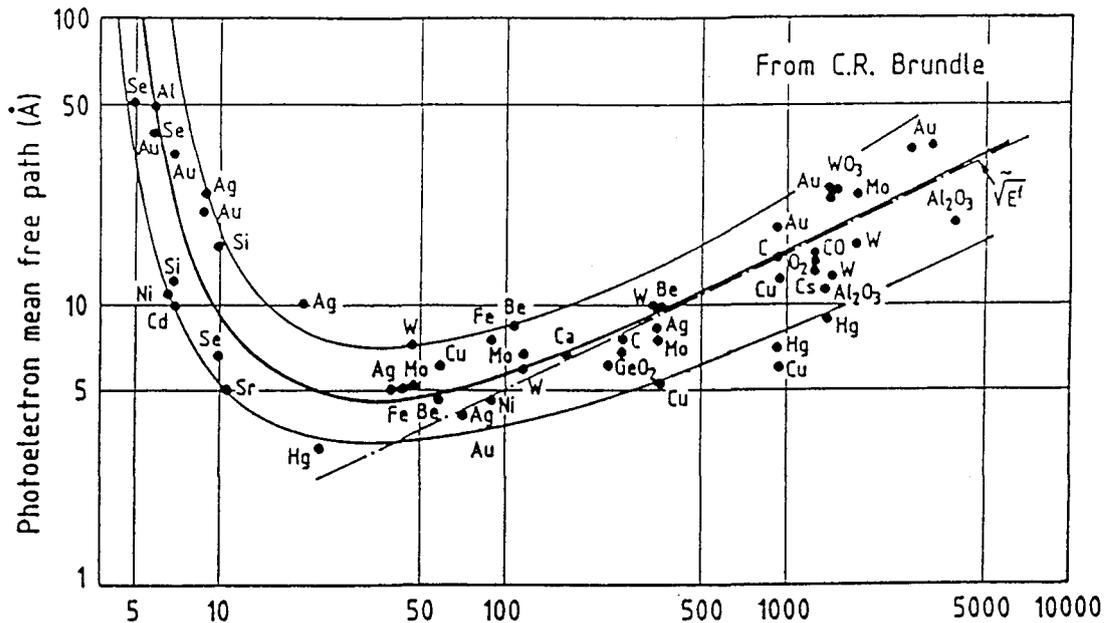


Figure II-1: Libre parcours moyen des électrons dans la matière en fonction de l'énergie cinétique (d'après C.R. Brundle).

II - 1 - PHOTOEMISSION (XPS, UPS)

Dans une théorie à un électron il est commode de décrire une expérience de photoémission grâce au modèle "à trois étapes" [2].

1 - Excitation optique d'un électron vers un état photoélectronique caractéristique de l'échantillon utilisé.

2 - Transit du photoélectron jusqu'à la surface de l'échantillon avec possibilité de diffusion inélastique durant ce parcours.

3 - Passage du photoélectron au travers de la surface de l'échantillon, puis analyse dans le spectromètre.

Dans ce modèle, il est possible de distinguer deux contributions au signal de photoémission: la première représente les électrons ayant été diffusés inélastiquement, la seconde englobe les électrons qui n'ont subi

que des diffusions élastiques. L'estimation du premier terme a été récemment étudiée par S. Tougaard [3,4] dans une série d'articles. Le second terme est reproduit par des lorentziennes (règle d'or de Fermi) ou des fonctions de Voigt pour rendre compte de la résolution expérimentale; ceci dans le cas de la photoémission X sur les niveaux de coeur. En ce qui concerne la photoémission UV, il faut introduire des calculs de structure de bande relativement complexes pour reproduire l'expérience.

II - 1 - 1 - Formes de raies des niveaux de coeur (XPS)

L'asymétrie des raies des niveaux internes des métaux souvent observée en photoémission X, a fait l'objet de nombreux travaux. Doniach et Sùnjic [5] ont montré que cette asymétrie a pour origine la relaxation électronique consécutive à la création du trou de coeur (effet à N corps). Ces auteurs, s'appuyant sur les travaux de Nozières et Dominicis [6], ont démontré que la section efficace de photoionisation pouvait s'écrire:

$$\sigma_{\alpha,\gamma}(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos \left[\frac{\pi \alpha}{2} + (1-\alpha) \operatorname{Arctg} \left(\frac{E}{\gamma} \right) \right]}{\left(E^2 + \gamma^2 \right)^{\frac{1-\alpha}{2}}}$$

E est la position du niveau en énergie, γ est la largeur naturelle de la raie et α est lié aux déphasages partiels ($\alpha < 0.5$) δ_l introduits par le potentiel du trou de coeur:

$$\alpha = \sum_1 2(2l+1) \left(\frac{\delta_l}{\pi} \right)^2$$

α est donc étroitement lié à la densité d'états au niveau de Fermi: plus α est élevé, plus cette densité d'états est élevée. On comprend dès lors que la détermination expérimentale de ce paramètre peut s'avérer très utile (figure II-2) à l'étude des structures électroniques des surfaces.

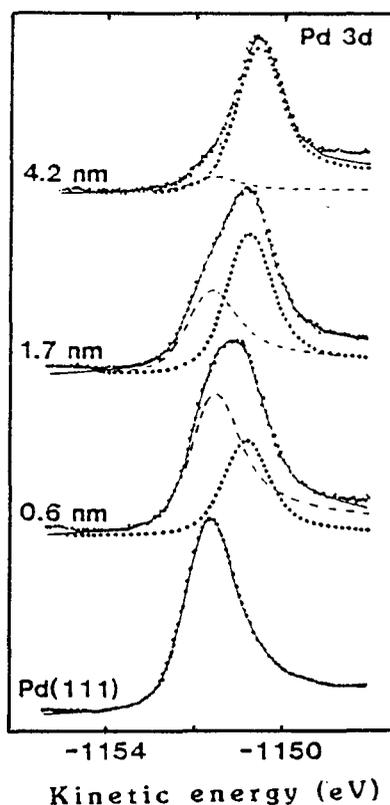


Figure II-2: Interface Yb/Pd(111): évolution des spectres XPS ($h\nu = 1486.6$ eV) 3d du palladium (111) pour différents dépôts d'ytterbium. Les spectres ont été ajustés à l'aide de deux fonctions de Doniach-Sunjić, l'une représentant le substrat (trait pointillé), et l'autre la contribution de l'alliage qui s'est formé à l'interface (voir le chapitre IV). (d'après E. Beaupaire et al.)

II - 1 - 2 - Effets d'états finals

Dans le cas de matériaux tels que les terres rares ou encore certains oxydes de métaux de transition, les spectres de photoémission des niveaux internes présentent souvent des structures satellites qui ont suscité de nombreuses études. Ces structures sont des effets d'états finals. Un

exemple [7] en est donné sur la figure II-3: la structure à 360.8 eV d'énergie cinétique sur le spectre de l'euprium provient de la configuration $4f^7$, tandis que la structure à 352.7 eV est un "shake up" caractérisé par un nombre d'occupation 6 de l'orbitale 4f dans l'état final. La différence d'énergie (8 eV) entre ces deux configurations est en bon accord avec les calculs de Herbst et Wilkins [8], et on peut noter l'importance de cette valeur comparée aux différences observées selon les degrés d'oxydation sur les autres métaux (plus près de 2 eV). Dans le cas de l'oxyde Eu_2O_3 , c'est le phénomène inverse de "shake down" qui se produit, où on assiste à un accroissement du nombre d'occupation de l'orbitale 4f dans l'état final.

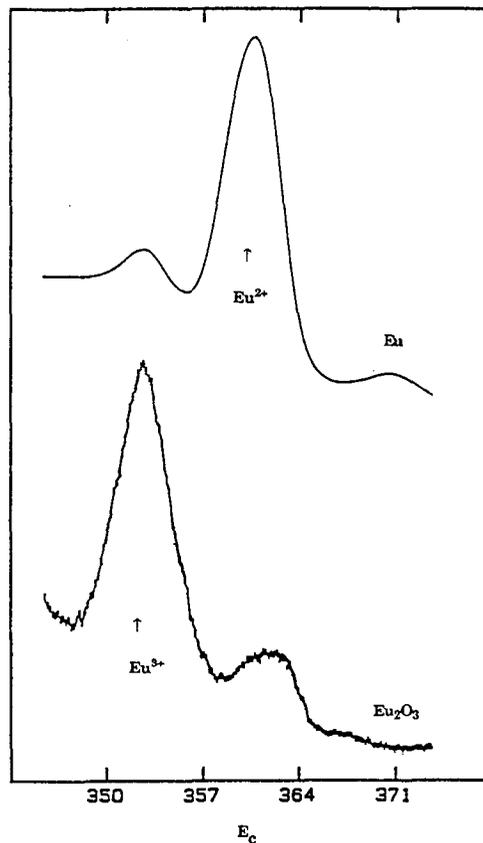


Figure II-3 : Spectres de photoémission 3d de l'euprium et de son oxyde Eu_2O_3 montrant les effets d'états finals que l'on peut rencontrer dans certains matériaux (voir le texte).

Ces effets de shake up ou de shake down, qui sont la traduction de réels phénomènes à N corps, peuvent apparaître comme de sérieux handicaps pour la détermination de la structure électronique, en particulier dans le cas de composés fortement corrélés dans lesquels de tels processus deviennent très probables. Il est clair qu'il devient difficile, dans de tels cas, de remonter, à partir d'expériences spectroscopiques, à la nature exacte de l'état fondamental (état initial).

Toutefois, malgré de sérieuses difficultés liées au traitement d'un problème à N corps, les techniques de calculs de ce genre de spectres ont connu un grand développement durant ces dernières années. Les modèles utilisés [9-13] sont des modèles simplifiés (modèles d'impureté) du type de celui présenté lors de l'étude qui va suivre sur les nouvelles céramiques supraconductrices. Malgré leur apparente simplicité, ces interprétations rendent compte de façon satisfaisante de la plupart des résultats obtenus dans ces systèmes corrélés (ex: les composés des terres rares [14]).

II - 1 - 3 - Effets multiplets

L'état final de la photoémission (et de l'absorption X) est essentiellement régi par les règles de sélection dipolaires déduites à partir des propriétés fondamentales de l'Hamiltonien d'interaction photon-électron [1]. Ces règles de sélection sont d'une importance pratique considérable, et découlent de l'approximation dipolaire électrique (i.e. approximation des grandes longueurs d'ondes): $\exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r}) \approx 1 - i\vec{k}\cdot\vec{r}$. Elles stipulent que le photoélectron doit se trouver dans une symétrie bien définie: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m_l = 0, \pm 1$. Une situation intéressante est celle où les électrons des couches de valence sont bien localisés et contribuent au moment cinétique orbital et de spin de l'atome. Dans ce cas, il y a couplage entre le trou de coeur et les électrons de valence et chaque valeur du

moment cinétique et du spin total, autorisée par les règles de sélection, va donner lieu à une transition particulière.

Ces effets multiplets observés dans le cas de couches incomplètes localisées sont, bien sûr, présents dans les spectres des terres rares (couches 4f). La photoémission 4d (figure II-4) de l'euporium [15] nous en fournit un bon exemple: on voit la raie se scinder en deux parties principales que l'on peut assimiler à une photoémission $4d_{3/2}$ et $4d_{5/2}$. En fait, il s'agit des états spectroscopiques 7D et 9D . Ces deux états sont formés de plusieurs structures qui résultent de la levée de dégénérescence en J sous l'effet du spin orbite.

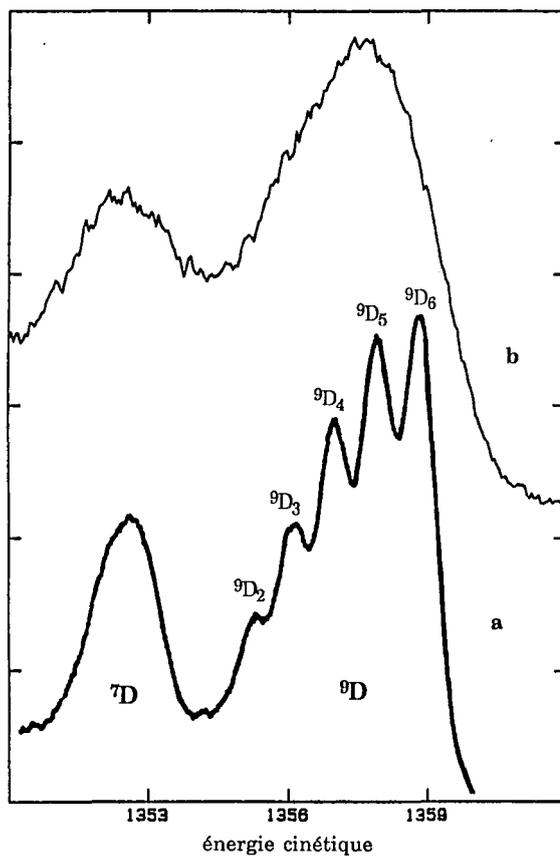


Figure II-4: a) Structure multiplets dans la photoémission 4d de l'euporium (d'après [15]). b) Le même spectre pris avec notre appareil qui ne possède pas de monochromateur, montrant ainsi l'effet d'une moins bonne résolution.

II - 1 - 5 - Photoémission des bandes de valence (XPS, UPS)

La photoémission des bandes de valence ne fait plus intervenir un trou de coeur mais un trou dans la bande elle même, que le gaz d'électrons va venir écranter. Il en résulte des effets à N corps qu'on ne peut plus négliger, comme cela arrive souvent pour les raies internes. Dans le cas de la photoémission X, l'énergie cinétique du photoélectron est suffisante pour que l'état final soit décrit par un continuum non structuré et de ce fait, le spectre reproduit la structure de bande du système à l'état initial. Pour la photoémission UV (0 - 200 eV), ce raisonnement n'est plus valable et on mesure la densité d'état jointe [2]. Malgré cette "déformation" de la densité d'état observée à ces énergies, cette technique n'en demeure pas moins une méthode d'investigation très puissante de la structure électronique. Elle nous permet d'avoir une vision très nette de toute modification électronique accompagnant la formation d'alliages ou de composés définis à la surface des échantillons étudiés (figure II-5).

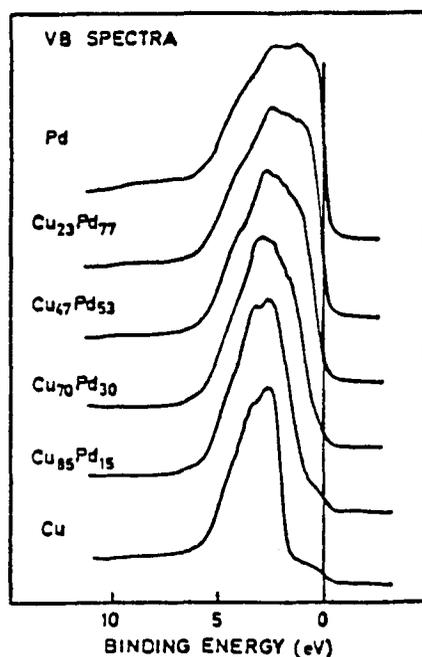


Figure II-5: Spectres XPS de bande de valence des composés Pd-Cu. Ces spectres indiquent clairement le remplissage progressif de la bande 4d du palladium lorsque la concentration en cuivre augmente (d'après N. Martenson et al.).

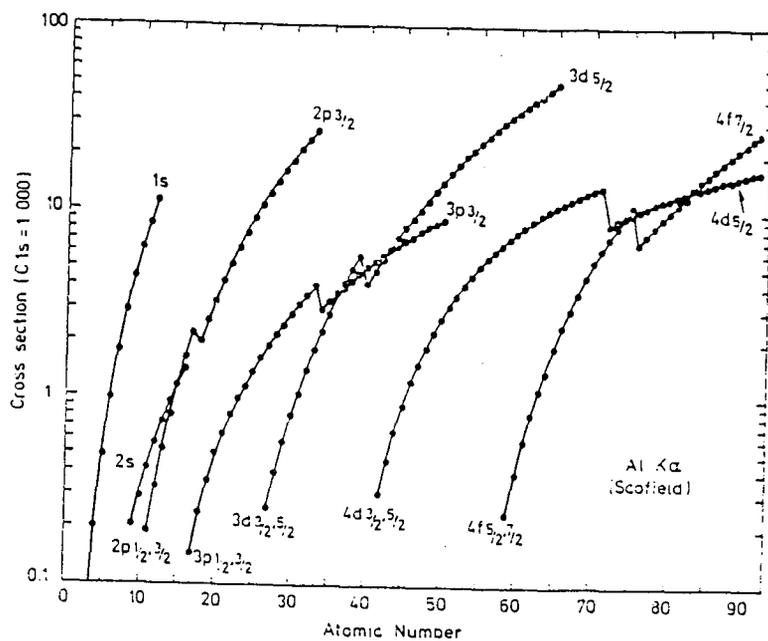


Figure II-6: Sections efficaces calculées pour la radiation Al $K\alpha$ relative à la section efficace du carbone 1s (d'après Scofield)

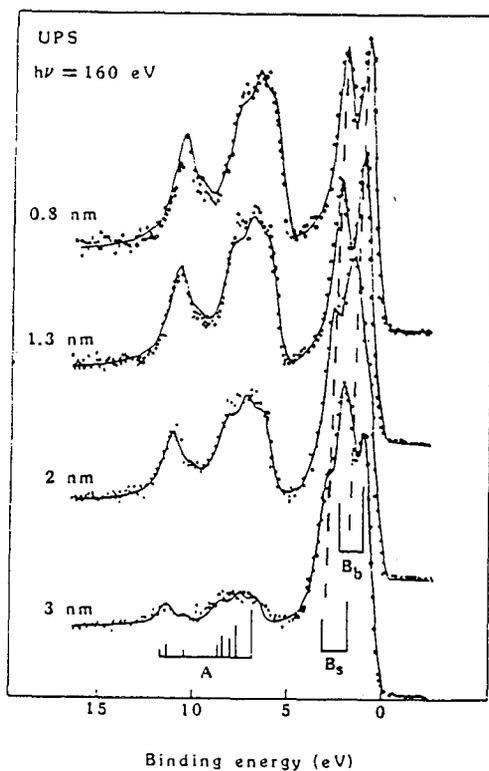


Figure II-7: Etude de l'interface Yb/Pd(111) en photoémission UV ($h\nu = 160$ eV). A cette énergie incidente, la section efficace 4d du palladium est dans un minimum de Cooper, ce qui permet de n'observer que les états 4f de l'ytterbium. Les structures indexées B_S et B_B sont associées aux atomes d'ytterbium divalents de surface et de volume respectivement. Les structures notées A sont celles associées aux atomes d'ytterbium trivalents (d'après E. Beaurepaire et al.)

Les différences de section efficace en fonction de la symétrie des électrons (s, p, d ou f) et de l'énergie incidente peuvent s'avérer très utiles (figure II-6). De même, il est possible de tirer parti de la différence de profondeur analysée par XPS et UPS. Ainsi, si les sections efficaces 4f sont élevées en XPS, où nous travaillons dans un domaine en énergie pour lequel nous sommes sensibles au volume (40-50 Å), elles deviennent beaucoup plus faibles en UPS, et ce sont les électrons de symétrie d ou p qui finissent par dominer le spectre de valence; particulièrement dans le cas de l'utilisation de l'hélium I ($h\nu = 21.2$ eV). La sensibilité à la surface devient très importante dans le cas des grandes longueurs d'ondes (i.e. $h\nu \sim 50 - 120$ eV) (figure II-7).

II - 2 - ABSORPTION X (XAS)

Un spectre d'absorption X consiste à déterminer le coefficient d'absorption μ des photons dans la matière, à partir d'une mesure du flux de photons transmis par un échantillon d'épaisseur donnée, d , et ce, en fonction de l'énergie (E) des photons:

$$I(E) = I_0 \exp(-\mu(E).d)$$

Les expériences XAS nécessitent toujours l'utilisation d'un faisceau blanc (synchrotron de préférence pour des questions de flux et de polarisation) dans la mesure où l'énergie des photons doit pouvoir être modifiée continûment.

Ces spectres sont la conséquence du processus d'absorption d'un photon par un électron de coeur lorsque l'énergie du photon devient supérieure ou égale à l'énergie de liaison de l'électron. De façon plus ou

moins arbitraire, on distingue généralement deux régions dans le régime d'absorption: la première, est celle située loin du seuil d'absorption (> 50 eV): c'est le domaine de l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structures) dans lequel le photoélectron subit des rétrodiffusions simples par les premiers voisins environnant l'atome qui a absorbé le photon. La seconde région (de 0 à 50 eV après le seuil) dénommée XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structures) est le résultat des diffusions multiples subies par le photoélectron du fait de son grand libre parcours moyen (voir la figure II-1). Les structures d'absorption observées dans cette seconde région contiennent des informations sur la structure électronique du matériau étudié. La différence fondamentale entre XANES et XPS provient du fait qu'en absorption, le photoélectron reste quasiment lié à l'atome et peut de ce fait participer activement à l'écrantage du trou. Ce photoélectron va aller sonder les états inoccupés situés immédiatement au dessus du niveau de Fermi.

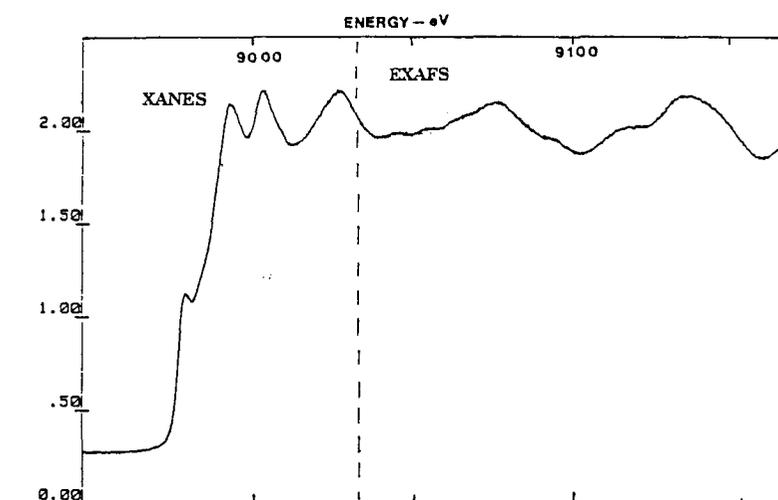


Figure II-8: Seuil K du cuivre

Par exemple, l'absorption sur le seuil K du cuivre (figure II-8), qui consiste à créer un trou sur le niveau 1s de l'atome, va permettre un

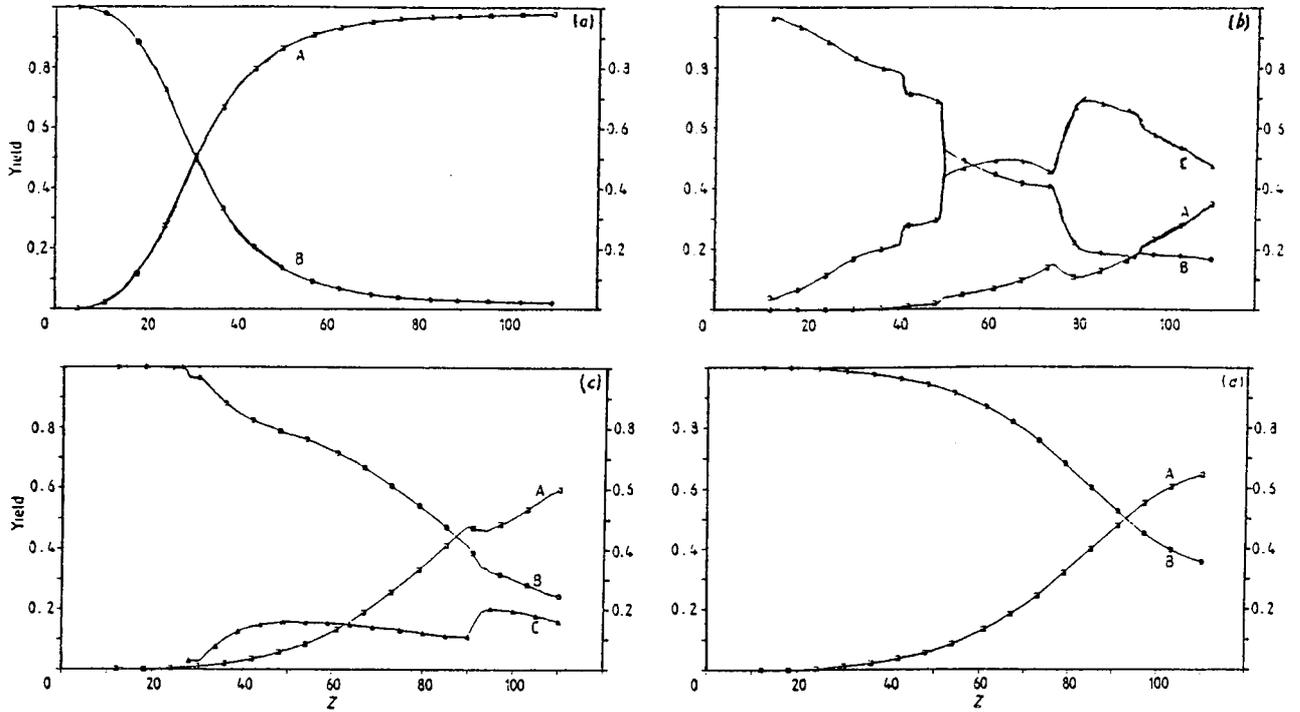
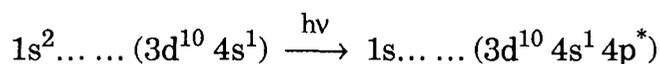


Figure II-9: Rendements de fluorescence (A), Auger (B), et Coster Kronig (C) en fonction du numéro atomique pour a) la sous-couche K, b) la sous-couche L₁, c) la sous-couche L₂ et d) la sous-couche L₃ (d'après Krause)

remplissage des états vides 4p, en vertu de la règle [1] de sélection dipolaire $\Delta l = \pm 1$. Résultat que l'on peut écrire sous la forme:



la notation * signifiant que nous avons à faire à un état excité en présence du trou 1s. Si on conserve une image à un électron, les différentes structures observées près du seuil d'absorption reflètent la densité d'états inoccupés 4p [16-18].

II - 3 - SPECTROSCOPIE AUGER

II - 3 - 1 - Généralités

L'avantage de la spectroscopie Auger est une sensibilité 10 à 100 fois plus grande que les autres techniques. On peut donc détecter la présence d'éléments en faible quantité à la surface d'un échantillon. L'aspect local de l'analyse Auger (un faisceau électronique de quelques μm^2 , contre un faisceau de lumière de 1 cm^2 pour la photoémission X classique) doit être également souligné.

L'effet Auger, découvert par Pierre Auger en 1925 [19], est un processus de désexcitation non radiative d'un atome ionisé. Cet atome a en effet deux possibilités de se désexciter: soit émettre un photon (fluorescence) avec une probabilité ω , soit émettre un électron (effet Auger) avec une probabilité σ ($\sigma + \omega = 1$). Le rendement Auger (σ) dépend du numéro atomique de l'atome considéré et du trou de coeur initial (figure II-9).

Une transition Auger XYZ fait intervenir trois niveaux électroniques X, Y et Z de la façon suivante (figure II-10): le trou de coeur du niveau X

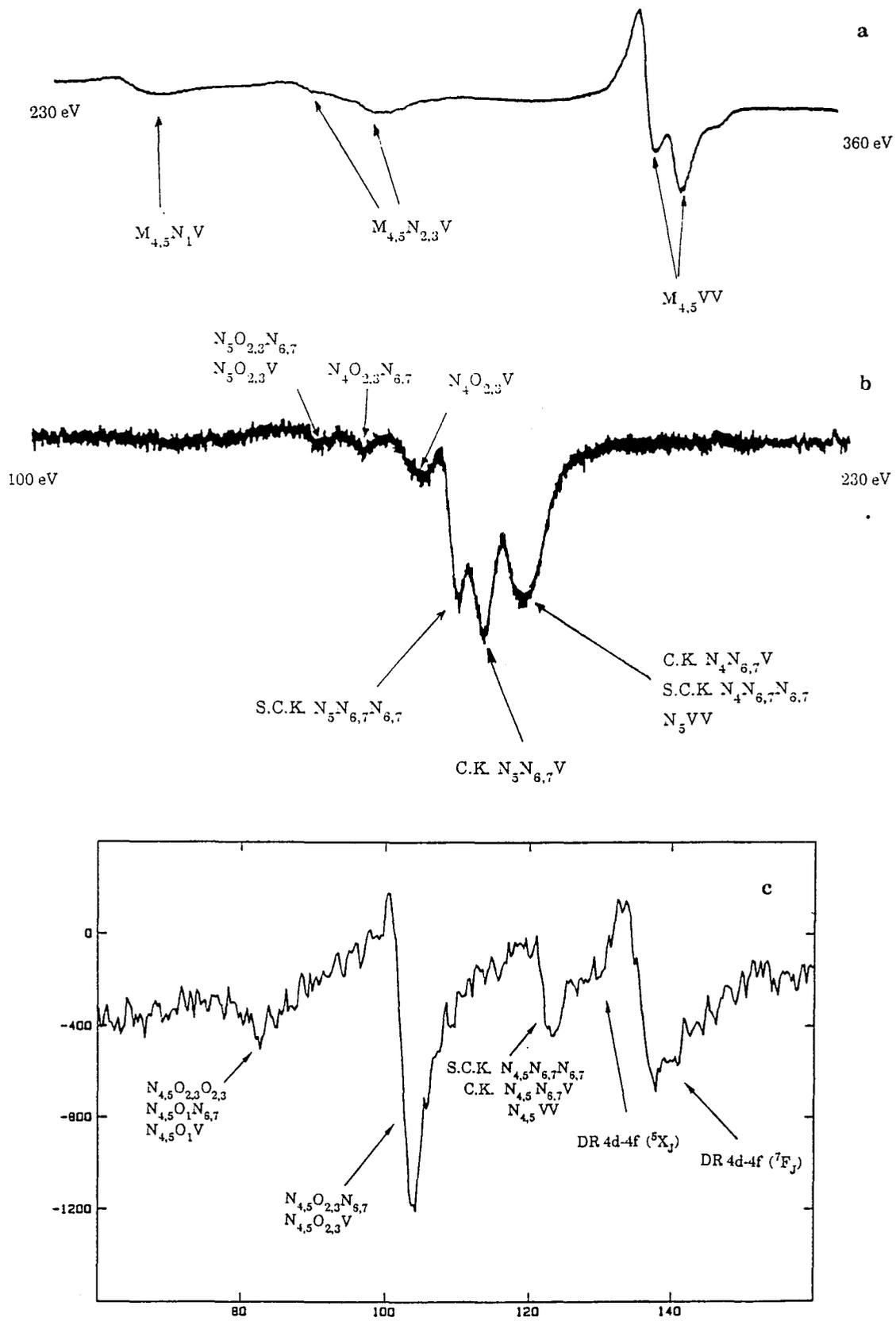


Figure II-11: Spectres Auger indexés a) du palladium, b) de l'ytterbium et c) de l'euporium. Dans ce dernier cas, on observe également des recombinaisons directes (DR) 4d-4f: dans ce processus, l'électron 4d ne quitte pas immédiatement l'atome mais va dans la sous-couche 4f. (les échelles ne sont pas respectées).

est comblé par un électron d'un niveau supérieur Y; l'excédent d'énergie ($E_Y - E_X$) sert à éjecter un électron (électron Auger) d'un niveau Z qui aura une énergie cinétique $E_Y - E_X + E_Z$. Dans le cas où les niveaux Y et/ou Z sont des niveaux externes (bande de valence) on convient de les noter: V.

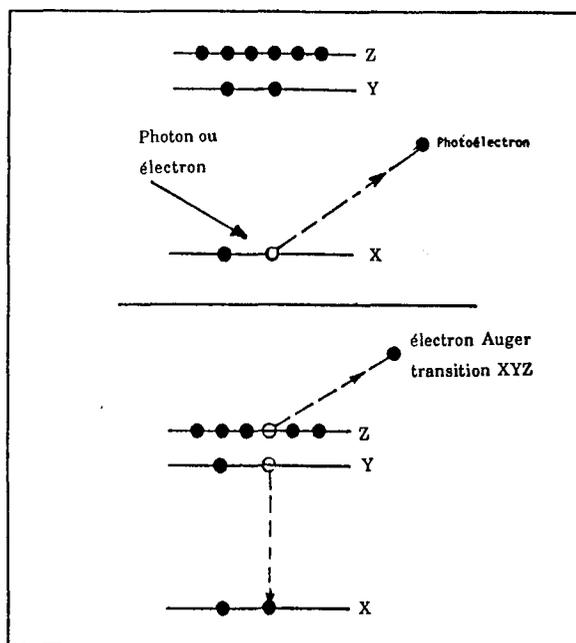


Figure II-10: Effet Auger: transition XYZ

On peut ainsi obtenir des transitions du type XYV ou XVV (figure II-11 a)). Lorsque cela est énergétiquement possible, on peut même obtenir des transitions du type XXY (Coster-Kronig (CK)), voire XXX (Super Coster-Kronig (SCK)) qui sont des processus de désexcitation environ 10 fois plus rapides [20] qu'une transition "classique" (figure IV-11 b) et c)). La règle de sélection dipolaire, si précieuse en photoémission et absorption X, n'est plus applicable en spectroscopie Auger dans la mesure où l'Hamiltonien d'interaction est simplement la répulsion Coulombienne e^2/r_{ij} . Si bien qu'une transition peut pratiquement se produire entre n'importe quelle couche ou sous-couche atomique pourvu qu'elle soit énergétiquement possible.

A partir de la position en énergie et de la forme de raie d'une transition Auger on peut espérer obtenir des informations sur l'environnement chimique d'un élément [21]. En ce qui concerne la position en énergie, la relation trop simpliste $E = E_Y - E_X + E_Z$ doit évidemment être modifiée [20,21] du fait que l'atome n'a que $Z-1$ électrons dans l'état initial, sans oublier les effets de relaxation et de corrélations. La nature de la transition doit également être prise en compte: les transitions XYZ faisant intervenir trois niveaux internes sont très peu sensibles à l'environnement local, tandis que des transitions faisant intervenir la bande de valence le sont certainement plus. Dans ce dernier cas, Cini et Sawatsky [22] ont développé un critère pour déterminer si une transition XVV présente un caractère quasi atomique (insensible à l'environnement local) ou un caractère de bande: un spectre quasi atomique est attendu si la quantité $U_{\text{eff}} = E_Y - E_X + E_Z - E$ est très supérieure la largeur de bande Γ . Lorsque $U_{\text{eff}} \ll \Gamma$, l'effet inverse est attendu (figure II-12). U_{eff} peut être obtenu expérimentalement par des mesures XPS et Auger.

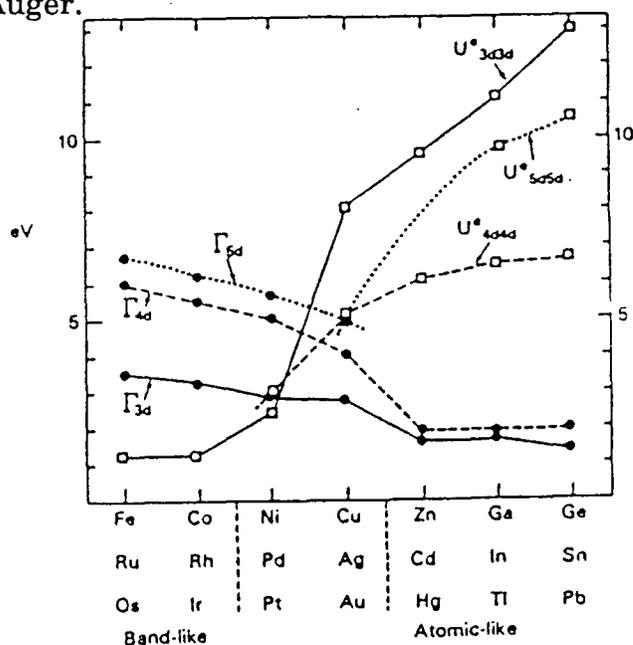


Figure II-12: Comparaison de Γ et U_{eff} pour les métaux dont la configuration électronique va de $d^6 s^2$ à $d^{10} s^2 p^2$ (d'après D.E. Ramaker).

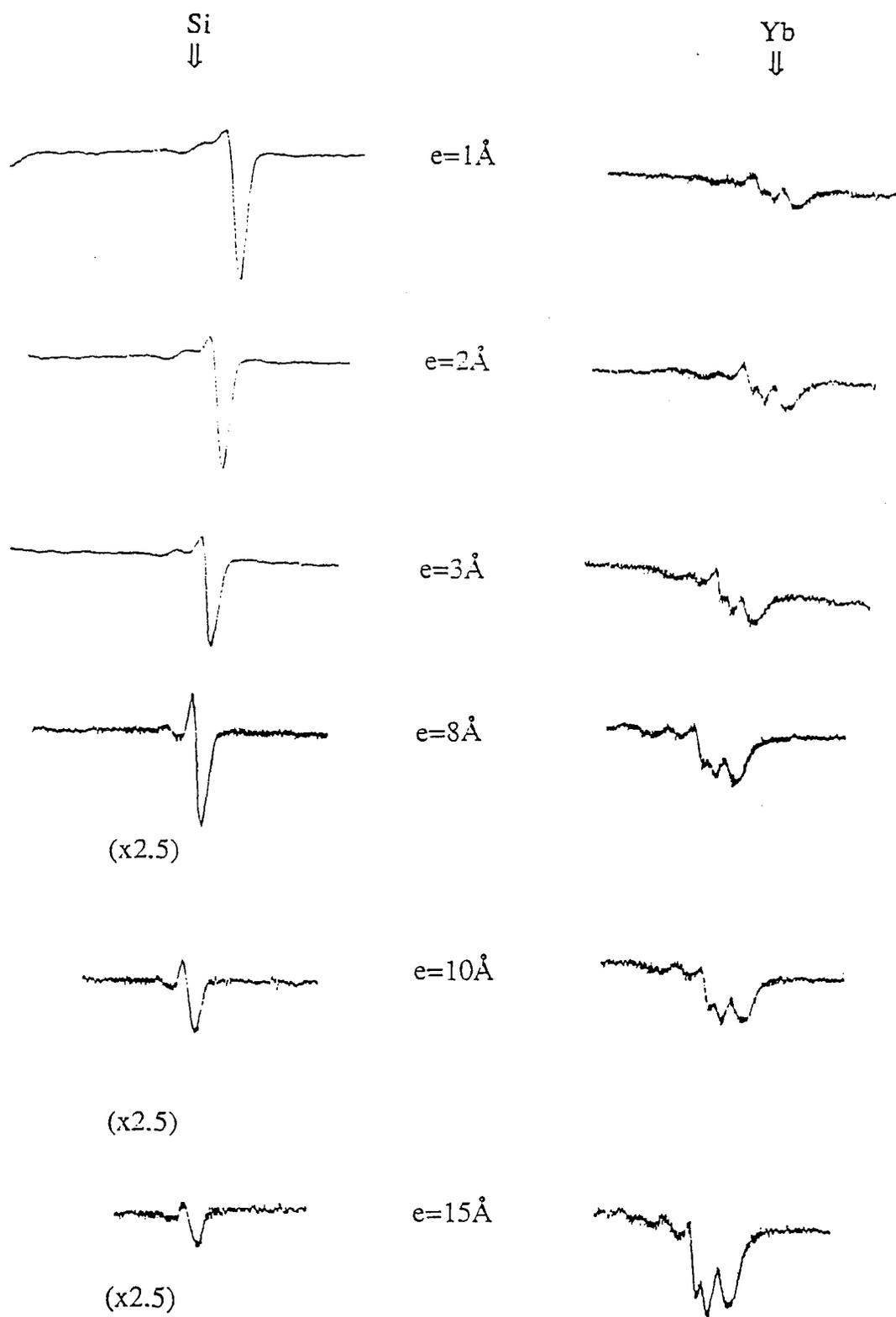


Figure II-13: Interface Yb/Si: évolution des structures Auger du silicium et de l'ytterbium en fonction de l'épaisseur d'ytterbium déposée. Ces variations indiquent de profonds changements dans la bande p du silicium.

Dans la pratique, l'approche expérimentale consiste à observer les variations de position ou de forme d'une transition Auger associée à un élément en fonction de son environnement chimique à partir d'un spectre de référence, qui peut être l'élément pur par exemple (figure II-13). Dans le cas des terres rares, vu la complexité des spectres [23] et le manque de modèle théorique, seule une information qualitative sur l'état de valence est envisageable.

II - 3 - 2 - Caractérisation des modes de croissance

L'obtention de spectres Auger de bonne qualité sur une profondeur qui est de l'ordre du libre parcours moyen des électrons (5 à 10 Å pour des énergies de 100 à 500 eV), constitue un avantage important si l'on désire analyser la croissance de couches ultra-minces sur un substrat. Selon le mode de croissance, le signal du substrat sera plus ou moins atténué et celui du dépôt sera plus ou moins apparent. Cette possibilité de déterminer les modes de croissances à partir d'une analyse Auger est basée sur la décroissance exponentielle de l'intensité I du signal en fonction de la profondeur x :

$$I = I^1 \exp \left(- \frac{x}{\lambda \cos \theta} \right)$$

I^1 est l'intensité produite par une monocouche du matériau et θ est l'angle d'ouverture du spectromètre (dans notre cas $\cos \theta = 0.74$). A partir de cette hypothèse, un calcul simple permet d'obtenir les différentes variations d'intensité que l'on peut observer dans les trois situations classiques d'équilibre [24] lors du dépôt d'un matériau sur un substrat étranger (figure II-14), à savoir:

- une croissance de type Frank-Van der Merwe (FVM) qui est un dépôt couche par couche
- une croissance de type Volmer-Weber (VW) dans laquelle le dépôt forme des îlots à la surface du substrat
- une croissance du type Stranski-Krastanov (SK) qui est un cas intermédiaire où il y a formation d'une ou plusieurs monocouches suivie d'une croissance par îlots

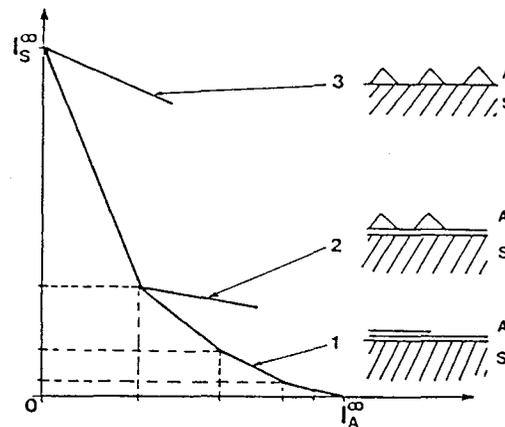


Figure II-14: Variation de l'intensité Auger du substrat en fonction de l'épaisseur déposée pour différents modes de croissance: 1: FVM, 2: SK, 3: VW. (d'après [21])

Dans le cas d'une croissance de type FVM, les intensités Auger du substrat et du dépôt lors de la croissance de la nième monocouche s'écrivent:

$$I_S(n,f) = I_S^0 \left[1 - f + f \exp \left(- \frac{d_D}{\lambda_S} \right) \right] \exp \left(- (n-1) \frac{d_D}{\lambda_S} \right)$$

$$I_D(n,f) = I_D^0 - I_D^0 \left[1 - f + f \exp \left(- \frac{d_D}{\lambda_D} \right) \right] \exp \left(- (n-1) \frac{d_D}{\lambda_D} \right)$$

I_S^0 et I_D^0 sont les intensités des matériaux "infinis", d_D est l'épaisseur d'une monocouche du dépôt, et λ_S, λ_D sont les libres parcours moyens des électrons du substrat et du dépôt modulés par le facteur $\cos \theta$; f est le taux de recouvrement d'une monocouche ($0 \leq f \leq 1$).

Pour exploiter les courbes expérimentales, il est nécessaire de connaître l'épaisseur du dépôt en chaque point (ou le temps de déposition), les libres parcours moyens (pour lesquels il subsiste encore des indéterminations à l'heure actuelle), et enfin les intensités des matériaux purs, ou au moins le rapport I_S^0 / I_D^0 .

Un dernier problème est celui de la mesure des intensités Auger: le signal intégré est souvent "parasité" par un fond continu qu'il faut soustraire avant de calculer l'aire, or les techniques pour enlever cette contribution ne sont pas encore tout à fait sûres. Dans le cas d'un signal acquis en mode dérivé (ce qui est notre cas), des problèmes de changement de forme des pics analysés peuvent introduire des erreurs importantes.

Bibliographie

- [1] - G. Krill, Electron spectroscopies, Ecole Multicouches Métalliques, Aussois (France) (1989)
- [2] - C.S. Fadley, in Electron Emission Spectroscopy, p. 151 (1973)
- [3] - S. Tougaard, Surf. Sci. **216**, 343 (1989)
- [4] - S. Tougaard, Surf. Int. Analys. **11**, 453 (1988) et les références jointes
- [5] - S. Doniach and M. Sùnjic, J. Phys. C **3** 285 (1970)
- [6] - P. Nozières and C.T. de Dominicis, Phys. Rev. **178**, 1097 (1969)
- [7] - W.D. Schneider, C. Laubschat, I. Nowik and G. Kaindl, Phys. Rev. B **24**, 5422 (1981)
- [8] - J.F. Herbst and J.W. Wilkins, Phys. Rev. Lett. **43**, 1760 (1979)
- [9] - Y. Hammoud, J.C. Parlebas and F. Gautier, J. Phys. F **17**, 503 (1987)
- [10] - A. Kotani and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **35**, 915 (1986)
- [11] - A. Kotani, T. Jo and J.C. Parlebas, Adv. Phys. **37**, 37 (1988)
- [12] - O. Gunnarson and K. Schönhammer, Phys. Rev. B **28**, 4315 (1983)
- [13] - O. Gunnarson and K. Schönhammer, Phys. Rev. B **31**, 4815 (1985)
- [14] - D. Malterre, Thèse d'état, Université de Nancy I, et les références jointes (1988)
- [15] - D.A. Shirley, Photoemission in solids I, part. 4, éditeurs M. Cardona and L. Ley, New York (1978)
- [16] - J.E. Müller, O. Jepsen and J.W. Wilkins, Sol. Stat. Comm. **42**, 365 (1982)
- [17] - L.A. Grunes, Phys. Rev. B **27**, 2111 (1983)
- [18] - J.E. Müller and J.W. Wilkins, Phys. Rev. B **29**, 4331 (1984)
- [19] - P. Auger, J. Phys. Radium **6**, 205 (1925)
- [20] - I.F. Fergusson, Auger Microprobe Analysis, Adam Hilger éditeur, New York (1989)
- [21] - B. Carrière, Electron Spectroscopies (Part 3), Ecole Multicouches Métalliques, Aussois (France) (1989) et les références jointes

- [22] - G.A. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **39**, 504 (1977); M. Cini, Phys. Rev. B **17**, 2788 (1978)
- [23] - J.C. Rivière, F.P. Netzer, G. Rosina and G. Strasser, J. Elec. Spect. Rel. Phen. **36**, 331 (1985)
- [24] - J.M. Bermond and A. Masson, Nucleation and growth, Ecole Multicouches Metalliques, Aussois (France) (1989)

Chapitre III

PHOTOEMISSION ET ABSORPTION X SUR LES NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE

III - 1 - PROPRIETES GENERALES DES NOUVEAUX SUPRACONDUCTEURS

III - 1 - 1 - Introduction

C'est depuis la découverte de H. Kamerlingh Onnes [1] en 1911 que l'on connaît une nouvelle propriété de la matière: la supraconductivité. A cette époque, Onnes remarqua que pour une température inférieure à 4.2 K, l'échantillon de mercure qu'il étudiait devenait un conducteur parfait. Cette perte de toute résistance en dessous d'une certaine température critique T_c , est l'une des deux propriétés fondamentales de l'état supraconducteur.

La seconde propriété est le diamagnétisme parfait (effet Meissner) des supraconducteurs, découvert en 1933 par Meissner et Ochsenfeld [2]. Ces derniers ont en effet montré que, sous l'influence d'un champ magnétique extérieur, les lignes d'induction étaient expulsées du supraconducteur; ceci en dessous de T_c , et en dessous d'une valeur critique du champ, $H_c(T)$, pour laquelle la supraconductivité disparaît.

L'état supraconducteur est caractérisé par ces deux propriétés réunies. Il existe en fait deux types de supraconducteurs:

- d'une part, les supraconducteurs de type I, pour lesquels le champ

extérieur ne pénètre pas dans la masse du matériau jusqu'à ce que la supraconductibilité soit détruite (l'effet Meissner est dit complet). Ce type de supraconductivité se rencontre généralement dans les métaux purs.

- d'autre part, les supraconducteurs de type II (alliages, métaux dopés, polymères, multicouches...) , qui ont un effet Meissner incomplet à partir d'un champ critique inférieur H_{c1} (figure III-1) mais qui gardent une résistance électrique nulle jusqu'à un champ critique supérieur H_{c2} . Entre ces deux champs, le supraconducteur est dans un état vortex: Le champ extérieur pénètre dans l'échantillon sous la forme de courants tourbillonnaires qui entourent une zone non supraconductrice.

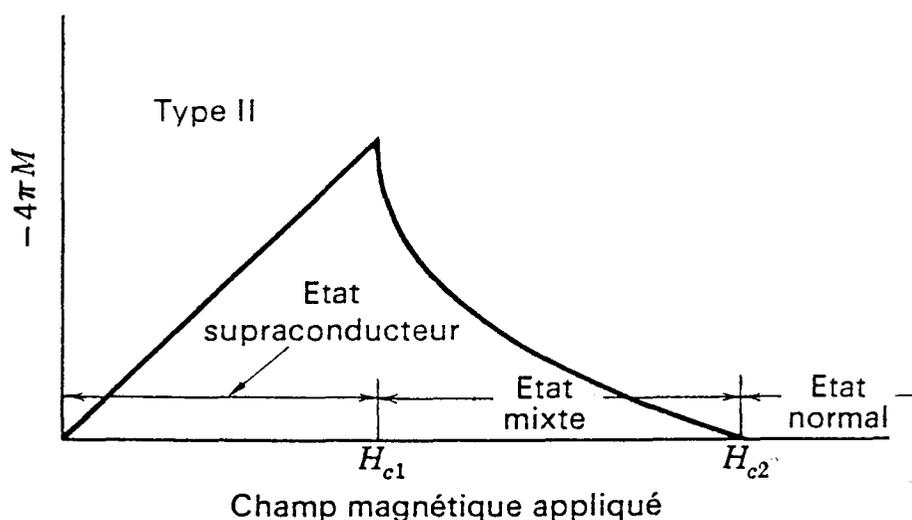


Figure III-1: courbe d'aimantation d'un supraconducteur du type II. Le flux commence à pénétrer dans l'échantillon pour un champ H_{c1} . Entre H_{c1} et H_{c2} , l'échantillon est dans un état mixte (vortex) et il a des propriétés électriques supraconductrices jusqu'à H_{c2} (d'après C. Kittel).

Les champs critiques obtenus dans les supraconducteurs de type I sont au maximum de l'ordre de 1 à 2 Teslas; tandis que dans ceux de type II, les champs critiques supérieurs peuvent se mesurer en dizaines de

Teslas (on a trouvé un H_{c2} voisin de 40 T pour le composé Nb_3Ge). C'est ce qui fait l'intérêt de ces derniers, en particulier pour la construction de bobines supraconductrices à grands champs.

Outre les deux propriétés fondamentales décrites ci-dessus, les mesures de propriétés telles que la capacité calorifique, l'effet tunnel ou encore l'atténuation ultrasonore dans les supraconducteurs en dessous de T_c , ont montré l'existence d'une bande interdite à faible gap (de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} eV). L'origine de ce gap n'est clairement comprise que dans la théorie BCS comme nous allons le voir.

Le comportement discontinu de la chaleur spécifique à T_c et l'absence de chaleur latente indiquent que la transition vers l'état supraconducteur est du second ordre en l'absence de champ magnétique. D'autre part, l'entropie est plus faible dans l'état supraconducteur que dans l'état normal: l'état supraconducteur est donc plus ordonné.

III - 1 - 2 - Théorie succincte de la supraconductivité

La plupart des propriétés associées à la supraconductivité peuvent être expliquées de façon phénoménologique dans le cadre d'une théorie thermodynamique régie par les équations de London [3] et de Ginzburg-Landau [4]. Deux longueurs caractéristiques apparaissent de façon naturelle lors de la résolution de ces équations:

- à partir de l'équation de London, on peut définir la profondeur de pénétration λ_L comme étant la distance au bout de laquelle le champ extérieur est divisé par e à l'intérieur d'un supraconducteur semi-infini. On peut montrer qu'en fait, λ_L est reliée à la concentration n de porteurs de charge q et de masse m selon la relation:

$$\lambda_L^2 = \frac{m}{n \mu_0 q^2}$$

Les équations de Ginzburg-Landau, quant à elles, sont bâties sur un modèle semi-quantique permettant de prendre en compte les variations, à l'échelle locale, de la densité des porteurs de charge dans l'état supraconducteur (paramètre d'ordre). La notion de longueur de cohérence (ξ) est alors dégagée comme étant l'extension spatiale au dessus de laquelle on assiste à une variation du paramètre d'ordre en présence d'une perturbation (champ extérieur).

L'étude du rapport $K = \frac{\lambda_L}{\xi}$ permet de distinguer les supraconducteurs de type I de ceux de type II: Lorsque K dépasse la valeur critique $K_0 = 0.707$, il peut apparaître des régions non supraconductrices pour des champs extérieurs supérieurs au champ critique H_c : c'est le comportement des supraconducteurs de type II. Lorsque K est inférieur à K_0 le supraconducteur est de type I.

La supraconductivité en elle même n'est toutefois pas expliquée, tout comme l'existence d'un gap, posée à priori. Ce n'est qu'en 1957 que Bardeen, Cooper et Schrieffer [5] donnent une explication quantique de ce phénomène via l'interaction électron-phonon: il est possible d'obtenir une interaction attractive électron-électron par échange de phonons virtuels d'énergie $\hbar\omega_p$ supérieure à la différence d'énergie des deux niveaux électroniques. L'état supraconducteur est obtenu lorsque cette interaction l'emporte sur la répulsion coulombienne. Deux électrons de spins et de vecteurs \vec{k} opposés vont alors former une paire virtuelle (paire de Cooper). L'ensemble de ces paires va se comporter de façon coopérative à l'image de bosons. L'existence d'un gap centré sur le niveau de Fermi et dont la largeur correspond à l'énergie de liaison d'une paire de Cooper s'en déduit, de même que les propriétés thermodynamiques et électromagnétiques rencontrées dans les supraconducteurs. La température critique d'un matériau est donnée par la relation maintenant bien connue:

$$T_C = 1.14 \Theta_D \exp \left[- \frac{1}{N(E_F) V} \right] \quad (1)$$

où Θ_D est la température de Debye, $N(E_F)$ la densité d'état pour un spin au niveau de Fermi et V l'interaction électron-phonon. Cette relation n'étant valable que dans la limite d'un faible couplage ($T_c \ll \Theta_D$ i.e. $N(E_F).V < 1$). La théorie BCS a réussi, jusqu'à présent, à expliquer de façon satisfaisante l'ensemble des résultats connus sur les matériaux supraconducteurs. Nous allons voir quels sont les problèmes posés par la découverte des nouveaux supraconducteurs à haute température critique.

III - 1 - 3 - Les nouveaux supraconducteurs à haute température critique

a) - *Historique.*

La découverte par Bednorz et Müller [6] en 1986 d'une céramique du type Ba-La-Cu-O supraconductrice à 30 K a relancé, avec un vif intérêt, la recherche de températures critiques encore plus élevées. Jusqu'à cette date historique, la plus haute T_c connue après plus de 70 ans de recherches n'était que de 23.7 K dans le composé Nb_3Ge [7]. L'engouement déclenché par cette découverte n'a pas tardé à porter ses fruits, puisqu'en quelques semaines on a réussi [8] à porter ce record aux alentours de 50 K dans des céramiques "dopées" $(La_{1-x}M_x)_2CuO_{4-y}$ ($M = Ba, Sr$ ou Ca). En février 1987, Chu et ses collaborateurs [9] annoncent l'incroyable: une température critique de 92 K est enregistrée dans une céramique de composition chimique: $YBa_2Cu_3O_{7.8}$. La supraconductivité à des températures supérieures à celle de l'azote liquide est donc maintenant atteinte et l'intérêt technologique est évident. Au cours de ces deux dernières années, d'autres composés plus complexes ont révélé des

propriétés supraconductrices à des températures du même ordre, voire plus élevées: les systèmes [10] $\text{Bi}_2\text{CaSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8-y}$ ont des phases supraconductrices à 110 K, tandis que les systèmes [11] $\text{Tl}_2\text{Ca}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11-y}$ le sont aux environs de 125 K. Le maximum atteint à cette date est un dérivé des systèmes au Bismuth [12]: $\text{Bi}_{1.9-x}\text{Pb}_x\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ supraconducteur à 132K.

b) - Propriétés générales.

Le point commun à cette nouvelle génération de supraconducteurs de type II est que tous sont des céramiques à base d'oxyde de cuivre, et tous ont une structure de type perovskite contenant des plans carrés CuO_2 (figure III-2). Une relation liant le nombre de plans CuO_2 dans la cellule unité à la température critique à même été avancée [13]. Le plus ou moins grand déficit en oxygène est également un paramètre critique sur lequel nous reviendrons pour la famille Y-Ba-Cu-O en particulier. Du fait de leur structure, tous ces matériaux possèdent des propriétés très anisotropes qui rendent difficile la mesure des paramètres liés à la supraconductivité. L'une des questions importantes est de savoir si le mécanisme de paire décrit par la théorie BCS est toujours valable dans ces nouveaux supraconducteurs. Des expériences [14] basées sur l'effet Josephson ont permis de répondre par l'affirmative sur ce point: nous avons bien à faire à des paires de Cooper. Toutefois, les mesures d'effet Hall [15,16] ont montré que le transport de charges est assuré par des trous* et non par des électrons. En outre, ces mêmes mesures ont montré l'existence d'une faible concentration en porteurs de charges ($\approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, pour une même concentration la T_c est 2 à 3 fois plus grande que dans les

* Ceci est vrai pour les échantillons granulaires. En ce qui concerne les échantillons monocristallins YBaCuO, il semble que la conduction se fasse par trous dans les plans carrés, et par électrons le long de l'axe c [16].

supraconducteurs classiques), et par conséquent, une faible densité d'états au niveau de Fermi. Ce résultat est confirmé par les mesures de chaleur spécifique. Si l'on se fie à la relation (1), cela peut signifier que l'interaction électron-phonon est plus importante dans ces matériaux que dans les supraconducteurs classiques.

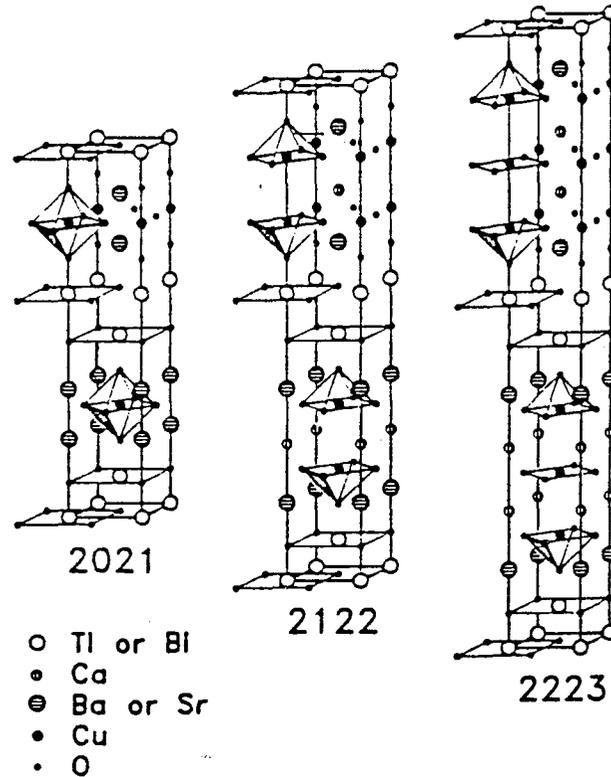


Figure III-2: Structures cristallines des familles supraconductrices (Tl, Bi)-(Ba,Sr)-Ca-Cu-O. Les plans carrés cuivre-oxygène sont dessinés (d'après [17]).

L'importance des champs critiques supérieurs constitue une autre particularité des nouveaux supraconducteurs: les valeurs extrapolées de H_{c2} ($T=0$) dans Y-Ba-Cu-O sont de l'ordre de 100 T (33 T pour Nb_3Ge). Ceci donne lieu à des longueurs de cohérence très faibles comparables à la taille de la maille élémentaire (qqz Å) (soit environ plus petites de 2 voire 3

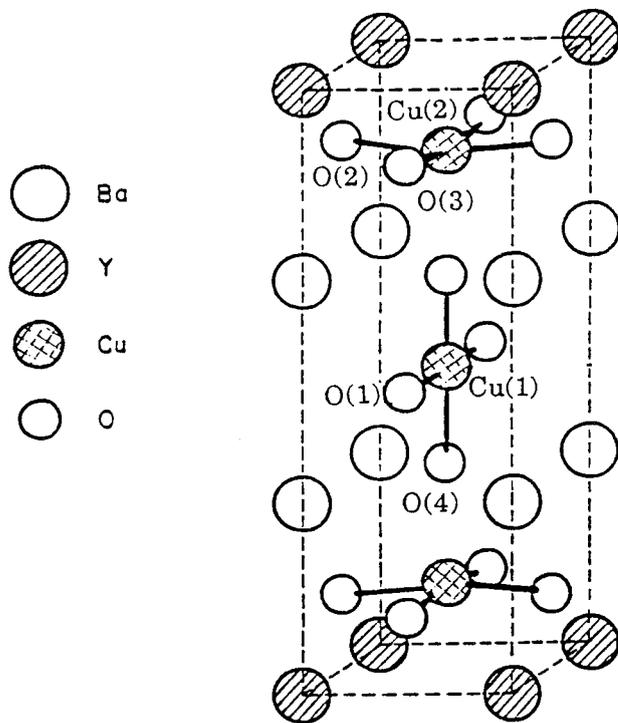


Figure III-3: Structure cristalline de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

ordres de grandeur que dans les supraconducteurs classiques). On obtient ainsi un "volume de cohérence" si petit, qu'il ne peut contenir que quelques paires de Cooper: les fluctuations (chimiques, structurales, champs extérieurs...) doivent donc jouer un grand rôle dans ces matériaux, et de ce fait en rendre l'utilisation délicate.

Pour passer en revue les autres paramètres importants (effet isotopique, existence d'un gap,...), nous allons nous intéresser plus particulièrement à la famille Y-Ba-Cu-O, laquelle a été la plus étudiée jusqu'à présent.

III - 1 - 4 - La famille de céramiques Y-Ba-Cu-O

a) - *Aspect structural.*

La phase supraconductrice dans les céramiques à base d'oxyde de cuivre de type Y-Ba-Cu-O a été identifiée [17] comme étant de composition chimique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, possédant une structure orthorhombique de type perovskite (figure III-3). L'existence de chaînes O-Cu-O le long de l'axe b, et de plans carrés CuO_2 légèrement déformés dans le plan ab se remarque très clairement. Chaque atome de cuivre Cu(1), formant les chaînes O-Cu-O, est entouré de 4 atomes d'oxygène: deux voisins de la chaîne, nommés O(1), à une distance de 1.94 Å, et deux autres, O(4), le long de l'axe c à une distance de 1.85 Å. les atomes de cuivre Cu(2) composant les plans carrés ont leurs plus proches voisins, O(2) et O(3), à des distances de 1.93 et 1.96 Å respectivement. La grande distance Cu(2)-O(4) (2.34 Å) suggère que les sites Cu(1) et Cu(2) sont assez fortement découplés. L'absence d'oxygène dans les plans d'yttrium sépare le matériau en couches Cu-O₂/Ba-O/Cu-O/Ba-O/CuO₂, ce qui induit une forte anisotropie des propriétés électriques et magnétiques.

En fait, il a été montré que la stoechiométrie O₇ n'est obtenue que pour des conditions particulières de préparation des échantillons: plus la

température de trempe* est élevée, plus la structure est déficitaire en oxygène en comparaison de la structure idéale de la figure III-3. Lorsque suffisamment d'oxygène a été enlevé, on assiste même à la transformation d'une phase [17] orthorhombique vers une phase tétragonale** correspondant à la stoechiométrie O_6 . Le matériau passe également d'un état métallique à un état isolant antiferromagnétique (figure III-4).

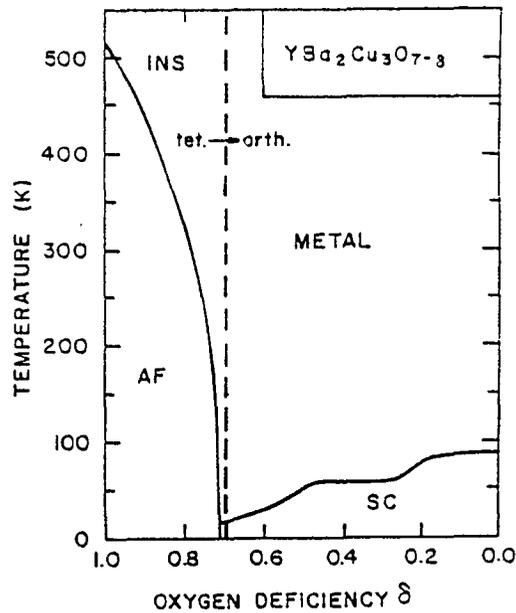


Figure III-4: Diagramme de phase de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (d'après [46]).

Le déficit δ ($0 < \delta < 1$) en oxygène joue donc un rôle primordial dans ces

* La méthode de préparation de ces matériaux sera explicitée un peu plus loin dans la partie expérimentale.

** Il a été suggéré que cette transformation de phase (perte de la symétrie orthorhombique) était responsable de la perte de la supraconductivité dans les échantillons déficients en oxygène. Toutefois, des expériences [18] basées sur des substitutions du cuivre au voisinage de la stoechiométrie O_7 contredisent cette hypothèse.

céramiques. Cette perte en oxygène se situe principalement sur les sites O(1) des chaînes, mais l'ordre des lacunes [17,19] affecte grandement les propriétés supraconductrices de ces matériaux.

b) - Propriétés de l'état supraconducteur.

Nous voulons maintenant faire un rapide exposé des principales propriétés de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et envisager dans quelle mesure la théorie BCS permet de les expliquer.

- *L'effet isotopique* - La variation de la température critique en fonction de la masse isotopique est un bon moyen pour dégager l'importance que peuvent avoir les phonons sur la supraconductibilité. Empiriquement, une variation en $M^{-\alpha}$ de la T_c est obtenue. La théorie BCS donne $\alpha = 1/2$ dans un calcul simplifié où l'interaction de Coulomb est négligée. Dans tous les cas, cette valeur diminue si un mécanisme purement électronique est pris en compte.

Les substitutions isotopiques de l'oxygène [20-22] dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ donnent des décroissances de la T_c de l'ordre de 0.4 K pour 100% d'isotope 18. La valeur de α n'est donc que de quelques pour-cents et ceci suggère que la formation des paires de Cooper n'est pas simplement régie par les phonons.

- *Existence d'un gap* - Les expériences [23] d'absorption infra-rouge et d'effet tunnel faites sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ montrent toutes l'existence d'un gap. Toutefois, la grande anisotropie de ce matériau rend difficile la détermination précise de ce gap. Des valeurs de Δ de l'ordre de 15 meV sont toutefois généralement obtenues donnant un rapport $2\Delta/kT_c$ d'environ 4. La valeur de ce rapport donnée par BCS est de 3.53 dans la limite d'un faible couplage; un couplage plus important augmenterait cette valeur.

Les expériences [24] d'effet tunnel faites sur des films orientés ont montré que le gap était beaucoup plus grand dans les plans ab ($2\Delta_{ab}/kT_c \approx 6$) que le long de l'axe c ($2\Delta_c/kT_c \approx 3.6$). Les mécanismes engendrant la

supraconductivité ne sont donc pas les mêmes dans toutes les directions. Ce résultat est à rapprocher des études faites sur l'effet Hall [16] dans lesquelles une conduction par trous dans les plans ab et une conduction par électrons le long de l'axe c a été mise en évidence.

- *Chaleur spécifique* - Un autre paramètre fondamental est la mesure de la chaleur spécifique, dans la mesure où une discontinuité de cette dernière est attendue à $T=T_c$. Dans les supraconducteurs "normaux", la chaleur spécifique à $T \leq T_c$, est dominée par le terme électronique en γT qui décroît moins rapidement que le terme de réseau, proportionnel à $(T/\Theta_D)^3$. Dans les nouveaux supraconducteurs c'est ce dernier terme qui l'emporte du fait de la haute T_c de ces matériaux. Malgré cette difficulté le saut ΔC de la chaleur spécifique à T_c est observé [25-28]. Les valeurs expérimentales de $\Delta C/\gamma T_c$ varient entre 1.2 et 1.5, ce qui est proche de la valeur théorique de 1.52 prédite par BCS. A basse température ($T \ll T_c$), l'allure de la capacité calorifique donne un paramètre électronique γ voisin de 2.8 mJ/mole.K² (à comparer avec la valeur de 30 mJ/mole.K² dans Nb₃Ge), et une température de Debye de l'ordre de 350 à 500 K selon les échantillons analysés; ceci montre la difficulté d'obtenir des échantillons comparables. En dépit de cela, le rapport kT_c/Θ_D est de l'ordre de 0.25 et on peut se demander si nous sommes toujours dans la limite d'un faible couplage?

c) - Substitutions des éléments constitutifs de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

- *Substitutions de l'yttrium par des terres rares* - La complète substitution [17,29] de l'yttrium par une terre rare ne détruit pas la structure perovskite et ne modifie quasiment pas la T_c exception faite du lanthane ($T_c \approx 56$ K), du cérium, du terbium et du praséodyme pour lesquels l'état supraconducteur disparaît (en ce qui concerne le cérium et le terbium la structure n'a pas pu être synthétisée). On peut attribuer ce comportement à la délocalisation des orbitales 4f de ces éléments, ayant

pour effet de perturber les liaisons Cu-O responsables de la supraconductivité. Un désaccord existe toutefois dans le cas du praséodyme [17] entre les mesures de susceptibilité, estimant que la majorité des ions Pr sont dans un état Pr^{4+} , et les mesures des paramètres de réseau s'accordant avec une valeur du rayon ionique de Pr^{3+} . Pour expliquer ce désaccord, on peut invoquer la difficulté de fabriquer des échantillons homogènes dont on est sûr que tous les atomes de terre rare se sont effectivement substitués à l'yttrium.

Le fait que la présence d'une terre rare même magnétique comme le gadolinium ou l'holmium n'a pas d'effet sensible sur la T_c est un argument très fort pour affirmer que la supraconductivité est liée aux liaisons Cu-O.

- *Substitutions du cuivre par des éléments de transition* - Toutes les substitutions [17,18,30-33] opérées sur le cuivre (généralement par Fe, Co ou Ni) entraînent une chute dramatique de la T_c . De gros efforts ont été faits pour tenter de déterminer les sites préférentiels de la substitution (Cu(1) ou Cu(2)). Malgré les nombreux désaccords à ce sujet, un consensus semble se dégager dans lequel les éléments trivalents (Fe, Co, Al) occuperaient plus facilement les sites Cu(1), tandis que les éléments divalents comme Zn ou Ni occuperaient les sites Cu(2). Dans tous les cas, la distribution des oxygènes dans les plans carrés serait fortement modifiée.

En conclusion de ce bref aperçu des propriétés supraconductrices et structurales des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nous pouvons retenir deux points essentiels:

- Malgré les hautes températures critiques enregistrées dans ces matériaux, il semble qu'une description du type BCS soit toujours

envisageable ou, en tout cas, ne soit pas à rejeter*. Pour preuve: la formation de paires [14], les mesures de chaleur spécifique, d'absorption infra-rouge et d'effet tunnel. Toutefois, ces mêmes mesures associées aux expériences sur l'effet isotopique suggèrent fortement d'inclure les corrélations électroniques pour obtenir une description correcte de la supraconductivité à haute température.

- Les différentes expériences de substitutions qui ont eu lieu jusqu'à présent, indiquent que le cuivre joue un rôle fondamental en relation avec les liaisons Cu-O₂ et Cu-O dans les plans et dans les chaînes respectivement. L'anisotropie du gap, de l'effet hall, et les différentes substitutions du cuivre tendent à montrer que la supraconductivité apparaît de façon préférentielle dans le plan ab; le site Cu(2) serait donc le principal concerné. Ceci est conforté par l'idée que la supraconductivité serait défavorisée dans les chaînes à une dimension ou un seul défaut pourrait bloquer le passage des paires de Cooper. La conduction dans le plan serait un critère favorable au mouvement sans perte des électrons. Ajoutons à cela que les nouvelles céramiques au bismuth et au thallium ne renferment pas de chaînes O-Cu-O.

L'investigation de la structure électronique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, en particulier les liaisons CuO_2 , est donc nécessaire pour comprendre le mécanisme même de la supraconductivité à haute T_c . Les expériences de photoémission et d'absorption X sont des moyens privilégiés pour envisager une telle étude. Avant de discuter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, il est utile de faire un rapide exposé sur les principales approches théoriques faites dans ce domaine en liaison avec

* La quasi absence d'effet isotopique ne prouve en aucun cas que la théorie BCS est inapplicable: cela suggère simplement qu'il faut prendre en compte les termes d'interaction électrons-électrons

les expériences de photoémission et d'absorption; c'est l'objet du paragraphe suivant.

III - 2 - INVESTIGATION DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PAR LES METHODES SPECTROSCOPIQUES

Dans ce paragraphe, nous discutons des possibilités qu'offrent les spectroscopies hautes énergies pour étudier la structure électronique de ces matériaux, en abordant la façon dont les spectres de photoémission ou d'absorption X sont interprétés et quelles sont les informations que l'on peut en extraire. Auparavant, nous dégagons sommairement deux points essentiels, à savoir, la valence du cuivre et les corrélations.

III - 2 - 1 - Généralités

a) - Le problème de la valence du cuivre

Pour assurer la neutralité de charges dans la cellule élémentaire de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, on doit attribuer une valence moyenne de 2.33 aux atomes de cuivre. La présence de cuivre sous la forme Cu^{3+} (i.e. une configuration $3d^8$) a donc été invoquée. Les spectroscopies haute énergie font partie des méthodes les plus aptes à confirmer ou infirmer une telle assertion du fait de leur grande sensibilité à l'environnement chimique. Un travail considérable a alors été fourni par de nombreux groupes de recherche [34-44] dans ce domaine. Toutes ces expériences sont unanimes pour écarter l'hypothèse d'une configuration $3d^8$ dans l'état initial des atomes de cuivre: que ce soit en photoémission X et UV ou en absorption X (en particulier les seuils L_{2-3} du cuivre), aucune structure n'a été observée à l'énergie attendue pour une telle configuration.

b) - Les corrélations

Le fait de passer d'un état isolant antiferromagnétique à un état de métal supraconducteur via une variation de la stoechiométrie en oxygène est la propriété la plus remarquable de ces nouvelles céramiques. La phase isolante antiferromagnétique pour des δ voisins de 1 ne manque pas de rappeler le comportement des oxydes des métaux de transition de fin de série comme NiO ou CuO, dans lesquels il existe une forte répulsion coulombienne U_{dd} comparable à la largeur de bande W de ces matériaux. L'idée que les interactions électron-électron sont loin d'être négligeables a alors été suggérée par Anderson [45]. Les expériences citées ci-dessus ont effectivement permis de démontrer la nécessité d'introduire ces corrélations dans la description de l'état fondamental de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; citons par exemple la similitude des spectres de photoémission 2p du cuivre (voir la figure III-7) de ce composé avec celui de CuO.

Le problème de la valence du cuivre et les corrélations sont en fait très liés, et nous allons voir comment une valence formelle 3^+ peut être obtenue via les corrélations. Auparavant, nous voulons introduire les notations utilisées pour décrire la structure électronique de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en présentant un modèle qui permet de rendre compte de l'état électronique de l'oxyde de cuivre CuO, qui présente certaines ressemblances structurales avec $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (les plans carrés CuO_2 de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sont analogues à ceux de CuO).

c) - Modèle

Les premiers calculs ab initio sur la structure de bande [46] de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dans des modèles à un électron ont tous montré la prédominance d'états fortement hybridés Cu3d-O2p, ainsi que le caractère 1D des chaînes O-Cu-O et 2D des plans CuO_2 . Une description à partir d'orbitales moléculaires bâties sur un modèle de cluster CuO_4 permet de visualiser d'une façon qualitative l'allure des états pd hybridés (figure III-

5). Ces calculs restent toutefois limités, puisqu'ils ne permettent généralement pas d'interpréter correctement les expériences de photoémission ou d'absorption X. En fait les mêmes problèmes se posent pour les matériaux dans lesquels il existe de fortes corrélations.

L'image de clusters donnée par les théories à un électron conserve malgré tout l'avantage d'introduire les corrélations via l'interaction de configuration [47-49]. D'un point de vue général [50], une telle approche est connue pour décrire correctement les systèmes fortement corrélés, dans lesquels l'énergie de Coulomb est du même ordre de grandeur que les largeurs de bande, comme c'est le cas pour beaucoup de dihalogénures [47,51] des métaux de transition.

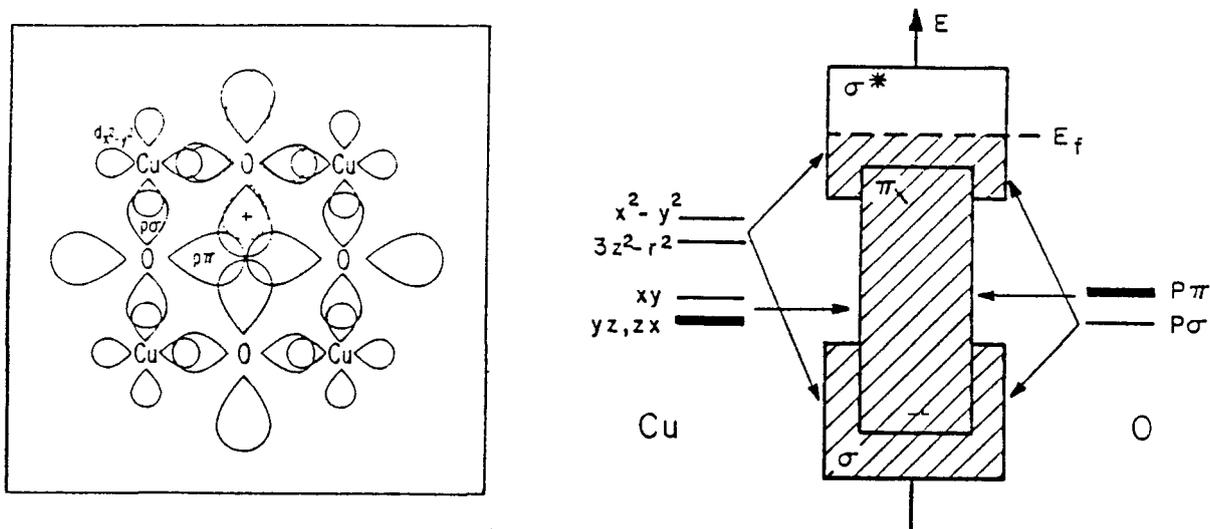


Figure III-5: Représentation schématique de la structure de bande des plans CuO_2 (d'après [46]).

Dans ce type de modèle on prend en compte les processus de fluctuations de charge du type $d_i^n d_j^n \leftrightarrow d_i^{n-1} d_j^{n+1}$ (i et j sont les sites du métal de transition, n est le nombre d'électrons d), ainsi que les transferts de charge du type $d_i^n \leftrightarrow d_i^{n+1} \underline{L}$, où \underline{L} signifie un trou dans la bande de

valence de l'anion, mettant en jeu une énergie Δ liée à l'électronégativité de l'anion et au potentiel de Madelung. Le transfert de charge est assuré par l'élément de matrice $T = \langle d_i^n | H | d_i^{n+1} \underline{L} \rangle$, où H est l'hamiltonien du cluster. Une grande simplification peut être faite en négligeant les fluctuations de charges entre les différents sites du métal (i.e. on néglige le recouvrement des fonctions d'ondes 3d), c'est-à-dire en isolant chaque cluster.

Ce modèle est donc, en essence, un modèle d'impureté d'Anderson où il y a hybridation entre les états p de l'oxygène et les états d du cuivre, mais où la largeur de bande p de l'oxygène est négligée. Zaanen, Sawatzky et Allen ont montré [52] que, dans ce modèle, la distinction entre un isolant de type Mott-Hubbard et un isolant de type transfert de charge se faisait à l'aide du paramètre $(U_{dd} - \Delta)$ (U_{dd} est l'interaction de coulomb entre les électrons d). Lorsque $(U_{dd} - \Delta) > 0$, la bande p est incomplète (i.e. les trous sont localisés dans la bande p de l'anion); l'isolant est de type transfert de charge. Lorsque $(U_{dd} - \Delta) < 0$, c'est la bande d qui est incomplète et il s'agit d'un isolant de type Mott-Hubbard.

La simplicité de ce modèle peut être mise en évidence sur l'exemple instructif de CuO étudié avec succès par Larsson [53]: en effet, les plans carrés CuO_2 présents dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont sensiblement la même structure que ceux de CuO, la distance Cu-O étant de 1.95 Å dans les deux cas (on néglige le fait que les plans carrés dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ne sont pas vraiment plans).

La comparaison avec CuO peut être poussée plus avant dans la mesure où CuO est un isolant de type transfert de charge [52,54] et que les expériences d'EELS et de XAS sur le seuil K de l'oxygène ont montré la présence d'états vides O 2p comme nous le verrons.

Dans un tel schéma, l'état fondamental (figure III-6) de CuO est donné par le mélange de configurations suivant* :

$$|\psi_G\rangle = \cos\theta |2p^6 d^9\rangle - \sin\theta |2p^6 d^{10} \underline{L}\rangle$$

avec une intégrale de transfert $T = \langle 2p^6 d^9 | H | 2p^6 d^{10} \underline{L} \rangle$, et une énergie liée au transfert de charges: $\Delta = E(2p^6 d^{10} \underline{L}) - E(2p^6 d^9)$. Le calcul qui s'en suit donne aisément $\text{tg}(2\theta) = 2T/\Delta$ et une énergie:

$$E_G = \frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{2}\sqrt{\Delta^2 + 4T^2}$$

Une indication du degré d'hybridation ($\cos^2\theta$) peut être obtenue via la photoémission comme nous allons le voir.

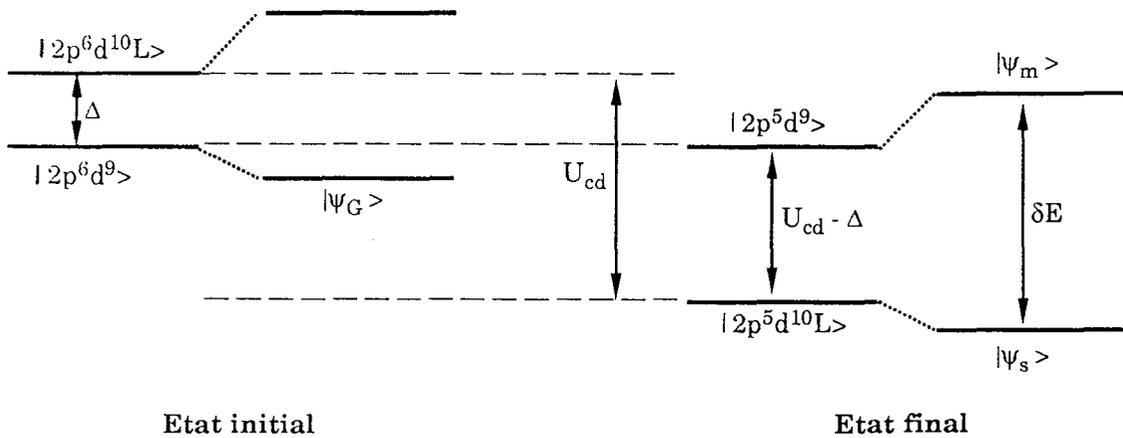


Figure III-6: Etats $|3d^9\rangle$ et $|3d^{10} \underline{L}\rangle$ hybridés dans l'état initial, et l'effet de shake down dans l'état final de la photoémission. Pour la commodité on a gardé l'état $|3d^9\rangle$ au même niveau dans l'état initial et dans l'état final

* Nous ajoutons la couche 2p dans nos notations pour plus de clarté lors de la discussion sur la photoémission 2p du cuivre

III - 2 - 2 - Photoémission des niveaux de coeur 2p du cuivre

Nous regardons principalement la photoémission $2p_{3/2}$ du cuivre sur ce matériau. Les états finals sont décrits cette fois par des combinaisons linéaires $|\psi_m\rangle$ et $|\psi_s\rangle$ des configurations $|2p^5 d^9\rangle$ et $|2p^5 d^{10} \underline{L}\rangle$, à la différence toutefois que le trou de coeur 2p a déplacé le niveau $|2p^5 d^{10} \underline{L}\rangle$ d'une quantité U_{cd} en plus par rapport au niveau $|2p^5 d^9\rangle$ (figure III-7). La configuration $|2p^5 d^{10} \underline{L}\rangle$ est donc plus stable (tant que $U_{cd} > \Delta$) que la configuration $|2p^5 d^9\rangle$, contrairement à ce qui se passait dans l'état initial, où c'est la configuration $|2p^6 d^9\rangle$ qui était plus stable que la configuration $|2p^6 d^{10} \underline{L}\rangle$: c'est ce qu'on appelle le phénomène de "shake down".

Cette fois, $\text{tg}(2\theta')$ est donnée par $2T/(\Delta - U_{cd})$ et la différence d'énergie entre les deux états $|\psi_m\rangle$ et $|\psi_s\rangle$ prend la forme:

$$\delta E = \sqrt{(\Delta - U_{cd})^2 + 4T^2}$$

directement mesurable par l'expérience. D'autre part, la détermination expérimentale du rapport des intensités des deux raies fournit une seconde équation qui permet d'expliciter les paramètres Δ et U_{cd} en fonction de l'hybridation T , puisque, dans l'approximation soudaine, le rapport d'intensité des raies s'écrit:

$$\frac{I_s}{I_m} = \left(\frac{\langle \psi_G | \psi_s \rangle}{\langle \psi_G | \psi_m \rangle} \right)^2 = \text{tg}^2(\theta' - \theta)$$

La détermination des deux paramètres δE et $\frac{I_s}{I_m}$ permet d'accéder au degré d'hybridation des différentes configurations dans l'état final et dans l'état initial (i.e. $\cos^2\theta$ et $\cos^2\theta'$).

La structure associée à l'état $|\psi_m\rangle$, d'intensité I_m , est celle située à

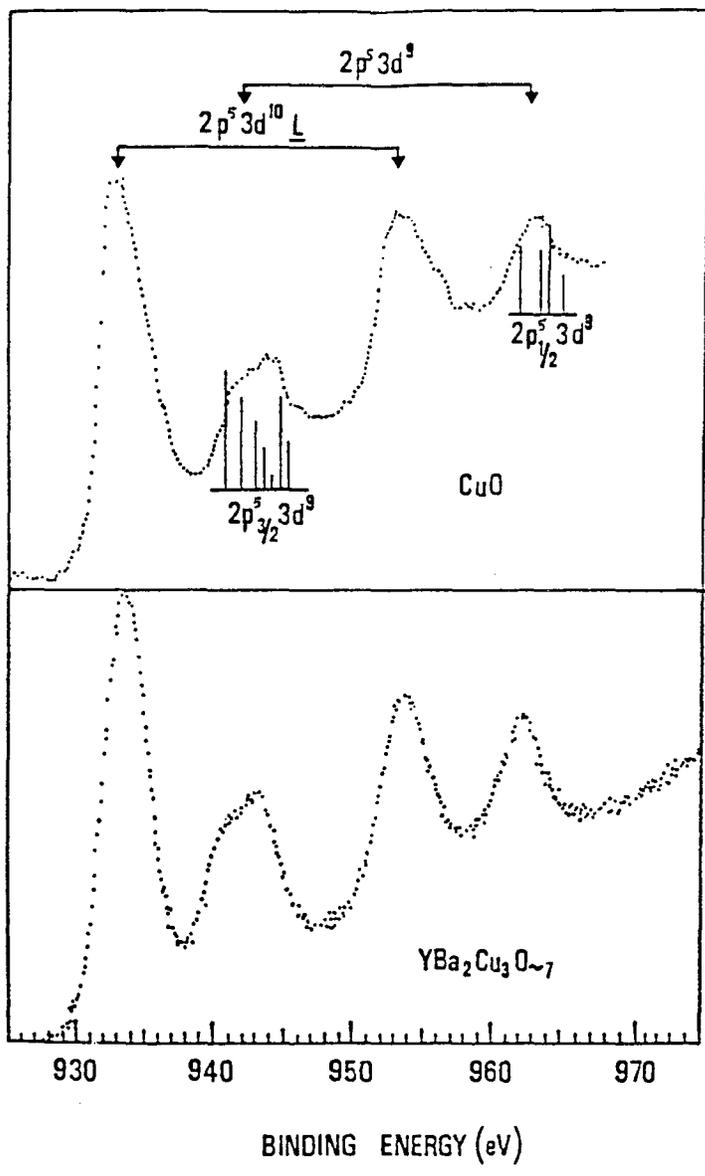


Figure III-7: Spectres de photoémission 2p du cuivre dans CuO et YBa₂Cu₃O_{7-δ} (pour comparaison). Les barres indiquent les multiplets associés à la configuration 3d⁹.

plus faible énergie de liaison (-933 eV, voir la figure III-7). Par abus de langage, on associe également cette structure à la configuration $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$ dans la mesure où elle est majoritaire dans l'état $|\psi_m \rangle$ (i.e. $\cos^2\theta' > \sin^2\theta'$). De même, la structure associée à l'état $|\psi_s \rangle$ est identifiée à la configuration $|2p^5 d^9 \rangle$. Il ne faut toutefois pas perdre de vue que les deux structures résultent d'un mélange des deux configurations $|2p^5 d^9 \rangle$ et $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$, et que le rapport $\frac{I_s}{I_m}$ ne reflète donc pas directement la proportion de ces configurations dans l'état final (ceci ne serait vérifié que dans la limite $T \ll \Delta - U_{cd}$). Notons que nous négligeons les effets de champ cristallin ainsi que les termes multiplets dont la contribution devrait être prise en compte pour expliquer la largeur de la structure associée à la configuration $|2p^5 d^9 \rangle$ [47].

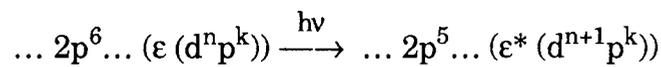
Ce modèle, très simple, est celui généralement utilisé pour interpréter les spectres de photoémission X et UV ainsi que d'absorption X et qui permet de décrire l'état fondamental de CuO. En ce qui concerne $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, il subsiste des divergences quant au mélange de configurations présent dans l'état fondamental comme nous allons le voir lors de la discussion de nos résultats expérimentaux. En particulier, nous démontrerons l'existence d'une contribution à haute énergie dans la structure assignée $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$. Ce résultat ne peut s'expliquer dans le modèle présenté ci-dessus. De même, les spectres d'absorption X, dont nous allons maintenant discuter, diffèrent notablement de ceux de CuO.

III - 2 - 3 - Absorption X

Dans ce paragraphe nous discutons les résultats obtenus sur les principaux seuils (à savoir les seuils L_{2-3} et K du cuivre et K de l'oxygène) en insistant plus sur les seuils K du cuivre puisque notre étude a été faite sur ces derniers.

a) - Seuils $L_{2,3}$ du cuivre

L'une des premières expériences d'absorption X sur $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a été effectuée sur les seuils $L_{2,3}$ du cuivre [38] correspondants aux transitions du niveau de coeur 2p vers les états vides 3d et 4s comme le dicte la règle de sélection dipolaire $\Delta l = \pm 1$. Nous pouvons résumer le processus d'absorption selon le schéma suivant (en négligeant pour la simplicité les transitions vers les états inoccupés 4s):



où la notation $(\epsilon (d^n p^k))$ traduit l'hybridation de la bande d du cuivre avec la bande p de l'oxygène, et la notation ϵ^* signifiant que nous avons à faire à des états excités.

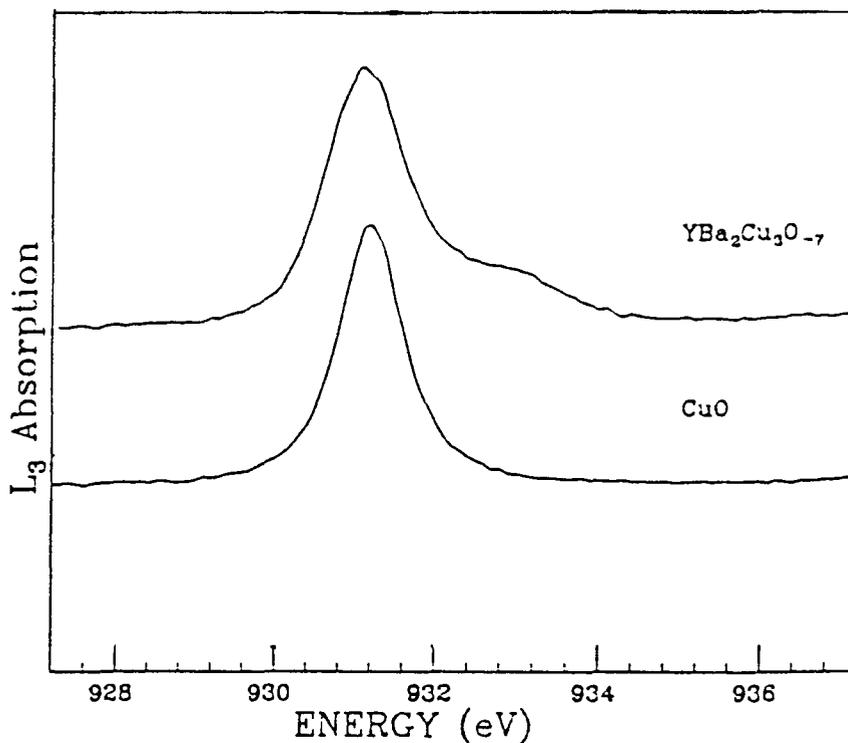


Figure III-8: Comparaison des seuils L_3 du cuivre dans CuO et $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ on observe une structure supplémentaire assignée à un état $|3d^9 \underline{L}\rangle$ présent dans l'état initial et assimilable à une valence 3 du cuivre (d'après [38]).

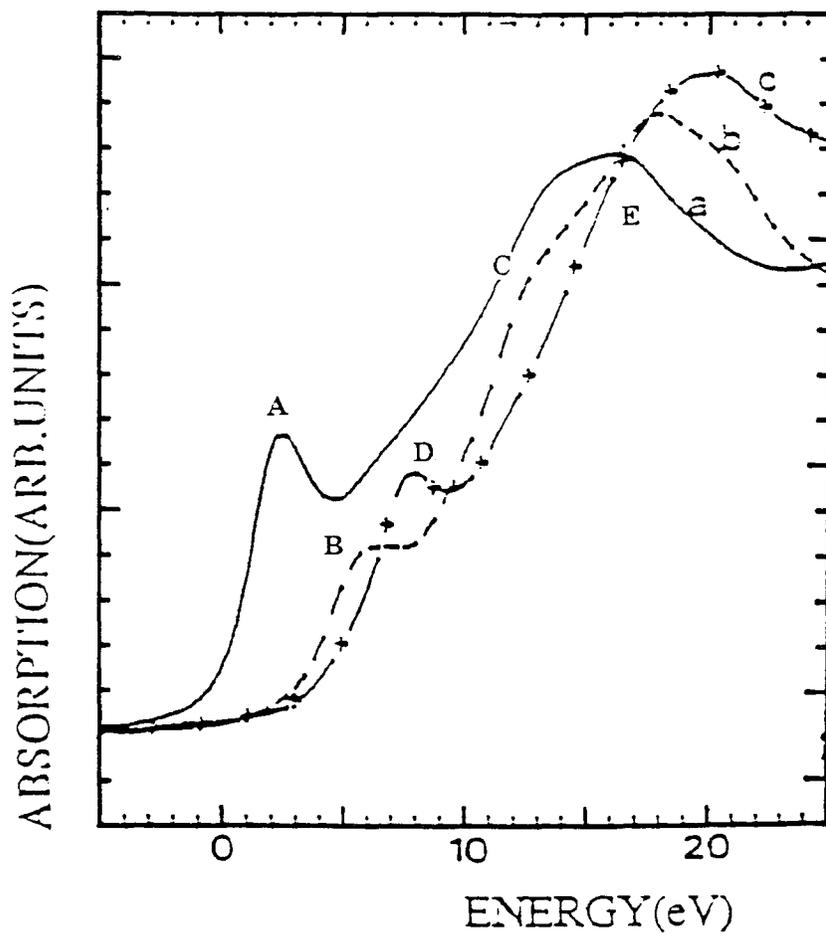


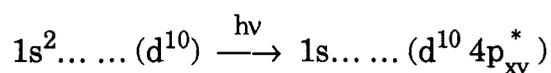
Figure III-9: Seuils K du cuivre pour les composés standards a) Cu_2O (Cu^+), b) CuO (Cu^{2+}), c) NaCuO_2 (Cu^{3+}). Les énergies se réfèrent au seuil K du cuivre. Le label A se rapporte à la courbe a), B et C à la courbe b) et D et E à la courbe c) (voir le texte).

L'éventuelle existence d'une configuration $|2p^6 d^8 \rangle$ présente dans l'état initial de $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ peut donc être identifiée via la présence d'une configuration $|2p^5 d^9 \rangle$ dans l'état final. La position en énergie de cette structure devant se situer à environ 7-8 eV (i.e. U_{cd}) au delà de la structure principale $|2p^5 d^{10} \rangle$ (provenant de la configuration initiale $|2p^6 d^9 \rangle$). L'expérience [38] a effectivement permis d'identifier une structure satellite absente dans les seuils de CuO, mais située à seulement 2 eV au delà de la raie blanche (figure III-8). Du fait du décalage trop faible en énergie pour pouvoir attribuer ce satellite à une configuration $|2p^5 d^9 \rangle$, Bianconi et al. [38] l'ont assigné à une transition $|2p^6 d^9 \underline{L} \rangle$ vers $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$, indiquant la présence d'une configuration $|2p^6 d^9 \underline{L} \rangle$ dans l'état initial dont la valence formelle est également 3^+ . Cette interprétation est confortée par la mesure [55] des seuils L_{2-3} des composés du cuivre formellement trivalents comme $NaCuO_2$, $KCu(III)(biuret)_2$ ou $La_2Li_{0.5}Cu_{0.5}O_4$ qui présentent aussi une seconde structure sensiblement à la même position en énergie.

b) - Seuil K du cuivre

L'étude du seuil K du cuivre nous amène cette fois à sonder les composantes p des états vides au dessus du niveau de Fermi. L'interprétation de ces seuils ne paraît pas aussi évidente que pour les seuils L_{2-3} dont nous venons de parler. Aussi, il est assez commode de commencer par un examen des seuils K des composés standards du cuivre formellement monovalents (Cu_2O), divalents (CuO) et trivalents ($NaCuO_2$) présentés sur la figure III-9.

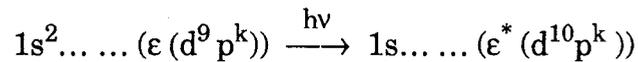
- Cu_2O - La structure à 2.7 eV, portant le label A, est assignée à une transition de type [56]:



l'axe \vec{z} étant le long des chaînes O-Cu-O dans Cu_2O ; tandis que la structure située à plus haute énergie (16.0 eV) est attribuée à une transition vers les états inoccupés $4p_z^*$. Le décalage du seuil par rapport au cuivre métallique peut être interprété comme une indication de la localisation du photoélectron dans Cu_2O à l'instar du cuivre métallique où le photoélectron saute dans la bande de conduction.

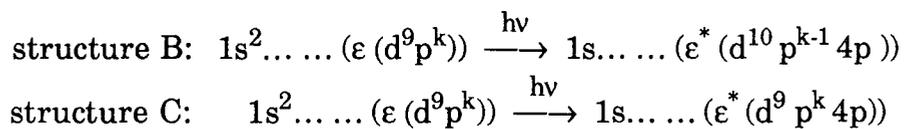
- *CuO* - La situation se complique dans CuO du fait du remplissage seulement partiel de la bande d ainsi que de l'hybridation de cette dernière avec la bande p de l'oxygène. Les principales structures sont interprétées selon le schéma suivant:

La structure avant seuil (-2 eV) est attribuée à une transition quadrupolaire du type [57]:



soulignant ainsi la présence d'une configuration $| (1s^2) 2p^6 d^9 \rangle$ dans l'état initial.

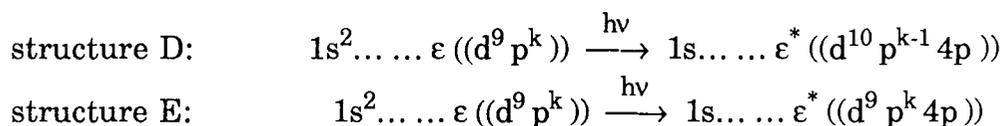
Les structures notées B et C proviennent de l'hybridation $\text{Cu}3d\text{-O}2p$ et sont caractéristiques [58]: d'une part d'une transition shake down du type (B) et d'autre part de la transition directe (C):



avec les notations déjà définies plus haut. Il est difficile de relier ces structures à la symétrie des orbitales du fait que le spectre (résultat d'une expérience sur une poudre) est une moyenne des deux polarisations ($\vec{\epsilon}$) possibles: l'une parallèle à la normale (\vec{z}) des plans carrés CuO_2 ($\vec{\epsilon} // \vec{z}$), et l'autre perpendiculaire ($\vec{\epsilon} \perp \vec{z}$). Toutefois l'étude de Smith et al. [56]

semble permettre de conclure que ces structures sont caractéristiques de transitions $\vec{\epsilon} // \vec{z}$ (i.e. de transitions vers les états inoccupés $4p_z^*$).

- $NaCuO_2$ - La situation reste compliquée lorsque l'on passe à un composé formellement trivalent, toujours pour les mêmes raisons déjà invoquées pour CuO . De plus il est très difficile d'obtenir des échantillons purs à 100%. Malgré ces difficultés l'observation essentielle réside dans le fait que le spectre est sensiblement le même que celui de CuO , si ce n'est un décalage vers les hautes énergies voisin de 2 eV. Cette constatation ne manque pas de rappeler la discussion sur les seuils L_{2-3} . Si l'on pousse la comparaison plus loin en reprenant ce qui a été avancé par Bianconi et al., il devient possible d'assigner les deux principales structures selon le schéma suivant:



où la configuration $\epsilon^* ((d^{10} p^{k-1} 4p))$ (i.e. $| (1s 2p^6) d^{10} \underline{L}^2 \rangle$) est un shake down de la configuration $\epsilon ((d^9 p^k))$ (i.e. $| (1s^2 2p^6) d^9 \underline{L} \rangle$).

- $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ - A partir des signatures discutées précédemment, il est clair que le seuil K du cuivre dans ces composés permet de mettre en évidence la présence de plusieurs configurations dans l'état initial [37,39,55]:

- La structure labellée A sur la figure III-10, située à environ 3 eV est caractéristique d'une configuration $|d^{10} \rangle$ dans l'état initial (par comparaison avec Cu_2O qui est le seul composé à donner naissance à une structure dans la région 0 - 4 eV après le seuil).

- La structure B est en fait la composition non résolue des deux shake down $|d^{10} \underline{L}^2 \rangle$ et $|d^{10} \underline{L} \rangle$ présents (au moins) dans l'état final indiquant

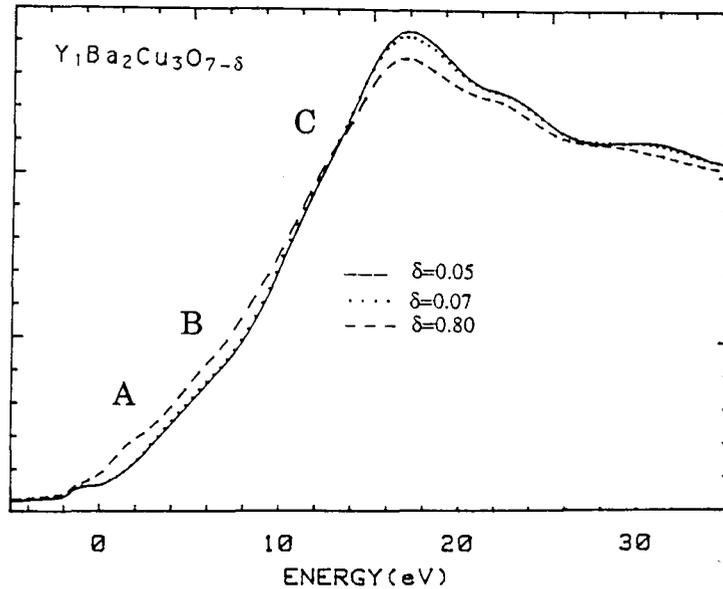


Figure III-10: Seuil K du cuivre dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour différentes valeurs de δ .

clairement la présence des configurations $|d^9 \underline{L} \rangle$ et $|d^9 \rangle$ dans l'état initial [37].

- La structure C reflète les transitions directes vers les états inoccupés $4p^*$ des deux configurations $|d^9 \underline{L} \rangle$ et $|d^9 \rangle$.

Cette interprétation a l'avantage d'être tout à fait compatible avec les expériences sur les seuils L_{2-3} (la configuration $|d^{10} \rangle$ n'est évidemment pas visible sur ces derniers seuils).

c) - Seuil K de l'oxygène

L'étude du seuil K de l'oxygène est de prime importance, puisqu'elle permet de sonder les états inoccupés de symétrie p et constitue donc le meilleur moyen de vérifier s'il existe effectivement des trous dans la bande 2p de l'oxygène: on doit dans ce cas observer une structure juste avant seuil. Les premières expériences [60] dans ce domaine ont pleinement confirmé ce point de vue et ont montré que la proportion de trous dans la bande 2p est directement liée à δ , comme on doit s'y attendre. Le même seuil étudié [61] en High-energy electron energy-loss spectroscopy (HE-

EELS) présente des caractéristiques identiques (figure III-11). Cette étude, faite sur monocristaux, a également révélé que les trous de symétrie \vec{z} dans la bande 2p n'apparaissent que pour des stoechiométries proches de $\delta = 0$. Nous verrons que ce résultat est tout à fait compatible avec nos expériences d'absorption X.

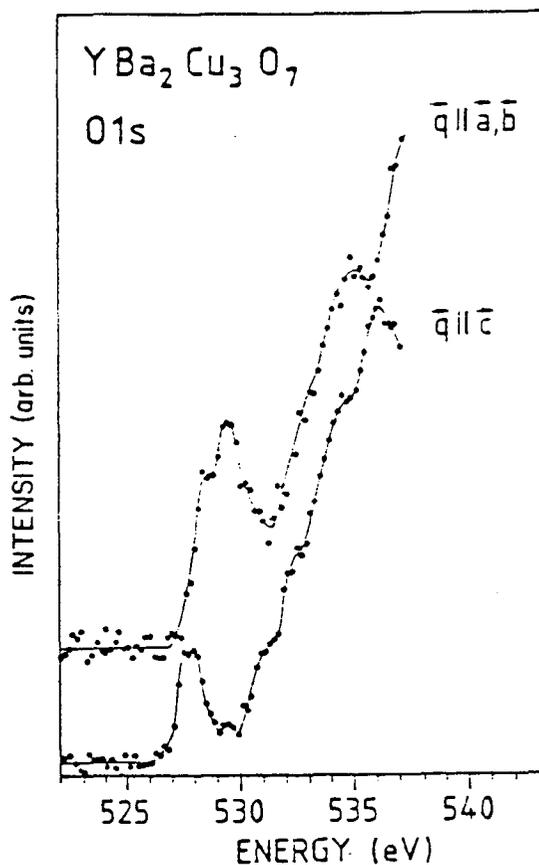


Figure III-11: Spectres HE-EELS au seuil K de l'oxygène sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ monocristallin. \vec{q} est le vecteur de diffusion du faisceau d'électrons (d'après [61]).

III - 3 - PHOTOEMISSION SUR LES CERAMIQUES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Malgré l'abondance des résultats expérimentaux [35] dans ce domaine qui ont paru dès la découverte des nouveaux supraconducteurs, de nombreux points obscurs subsistaient au moment du début de nos études (juin 1987). En particulier, la stoechiométrie de la plupart des échantillons utilisés n'était pas clairement définie (paramètre δ). De même, la contamination de surface de ces échantillons n'avait pas encore été totalement maîtrisée. Nous avons donc entrepris une étude systématique [62] en explorant toute la gamme $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, δ variant de 0 à 1.

Nous décrivons tout d'abord la façon dont ont été fabriqués les échantillons, ainsi que le contrôle de leur qualité supraconductrice ou non et de la stoechiométrie en oxygène. Cette caractérisation est le garant de notre travail et des résultats obtenus. Nous discutons ensuite des principaux résultats, puis nous tentons de développer un modèle qui soit cohérent avec l'expérience.

III - 3 - 1 - Conditions expérimentales

a) - Préparation des échantillons

Une série d'échantillons a été préparée à partir d'un mélange stoechiométrique de Y_2O_3 , BaCO_3 et de CuO . Les poudres ont été soigneusement broyées et mélangées dans un mortier. La diffusion de la lumière laser et l'analyse à la microsonde électronique ont montré que la taille des grains était de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ avant la réaction. Quatorze pastilles cylindriques (8 mm de diamètre sur 2 mm de haut) ont alors été pressées à 1 GPa, puis mises à 1000°C sous air pendant 18 heures. Les échantillons ont ensuite été recuits sous 1 atm d'oxygène pendant 16

heures. Le four a alors été refroidi par étapes de 50 °C avec des délais de 3 heures entre 950 et 600 °C et de 10 heures entre 600 et 300 °C. A la fin de chaque étape, à une température T_Q , une pastille était rapidement sortie du four et trempée dans l'azote liquide.

b) - Caractérisation des échantillons

- *Teneur en oxygène, mesure de δ* – Le contenu en oxygène de chaque pastille a été estimé en faisant référence aux données thermogravimétriques [63-68], en supposant que chaque échantillon était dans un état d'équilibre caractéristique de la température T_Q . Les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées dans des conditions semblables (flux d'oxygène sous 1 atm, température variant de l'ambiante à 950 °C), et les variations de poids (figure III-12) ont été complètement assignées aux changements de stoechiométrie en oxygène. Notons qu'aucune irréversibilité n'a été observée au cours du chauffage (10 °C/mn) et du refroidissement (2 °C/mn). Les variations relatives de δ avec la température entre 350 °C ($\delta = \epsilon$) et 950 °C ($\delta = \epsilon + 0.68$) sont connues avec précision, mais la valeur absolue de δ (i.e. ϵ) est plus difficile à cerner. En accord avec les données publiées [64-67] sur des échantillons préparés dans les mêmes conditions, nous concluons que $0 \leq \epsilon \leq 0.07$.

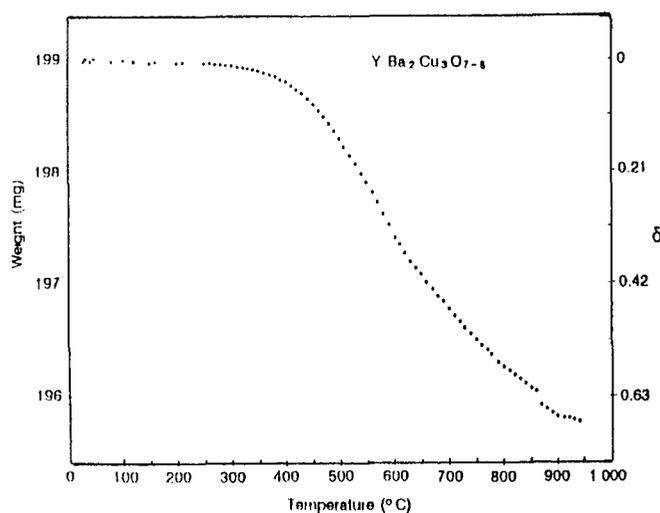


Figure III-12: Courbe thermogravimétrique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ à une pression de 1 atm O_2 .

- *Structure cristalline* - Les expériences de diffraction X pour caractériser les échantillons ont été réalisées sur un diffractomètre automatique en utilisant la radiation filtrée $\text{CoK}\alpha$ [68]. La figure III-13 montre les résultats obtenus pour trois températures données. Les positions des pics ont été calculées à partir d'un programme de recherche de pics et les paramètres de réseau ont été ajustés par une méthode de moindres carrés pour reproduire à la fois les structures cristallines orthorhombique et tétragonale.

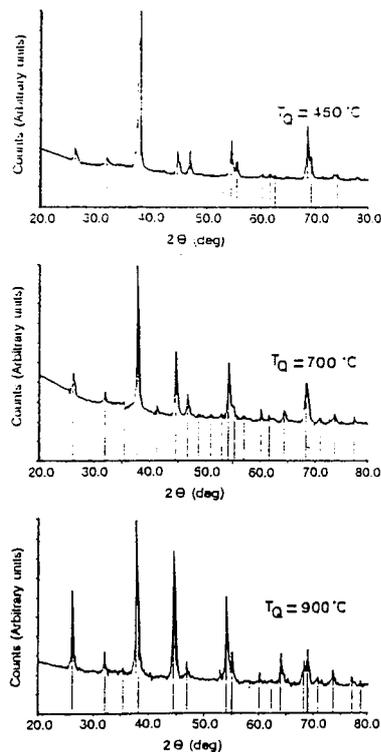


Figure III-13: Spectres de diffraction X pour trois échantillons typiques.

Dans tous les échantillons, la phase parasite, si elle existe, a pu être estimée à moins de 2%. Pour les pastilles trempées à des températures $T_Q < 650$ °C, les paramètres de réseau s'ajustent bien avec la structure orthorhombique, tandis que celles trempées à $T_Q > 750$ °C reflètent une structure tétragonale. Entre 650 et 750 °C les ajustements ne sont pas

uniques et les échantillons peuvent être considérés comme un mélange des deux structures (transition tétragonal-orthorhombique). Les paramètres de réseau trouvés ainsi que la température de transition structurale sont en bon accord avec les publications sur ce sujet [69]; ceci montre que les échantillons sont bien dans le même état qu'à la température d'équilibre.

- *Mesures magnétiques* - Les transitions supraconductrices des échantillons ainsi obtenus ont été mesurées [70] dans un magnétomètre de Foner. Ceci nous a permis de déterminer la température T_{onset} de la transition para-diamagnétique (rappelons que T_{onset} coïncide exactement avec la T_c mise en évidence dans les mesures de résistivité), ainsi que le pourcentage, en volume, d'effet Meissner (figure III-14). Le palier observé au voisinage de la transition structurale est en bon accord avec les mesures déjà faites à ce sujet [71,72] et prouve encore une fois la qualité des échantillons.

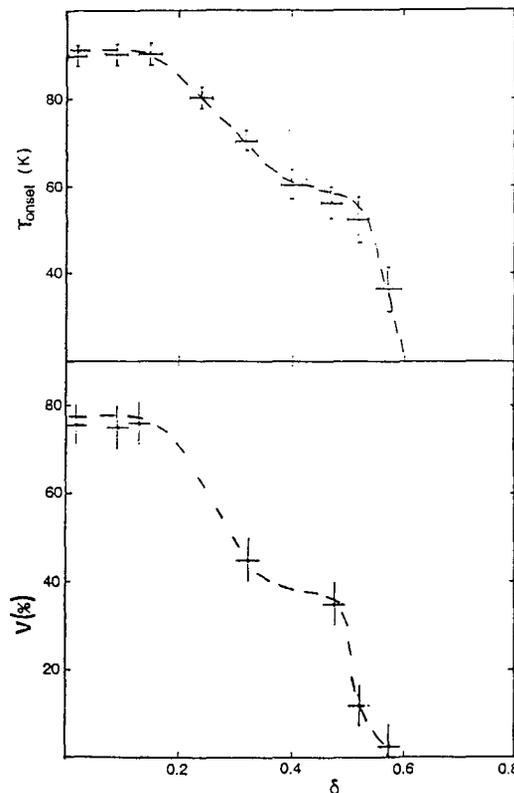


Figure III-14: Mesures de susceptibilité magnétique en fonction de δ . a) Température onset de la transition para-diamagnétique, et b) pourcentage en volume du flux expulsé.

c) - Conditions expérimentales

Les expériences de photoémission ont été effectuées grâce à l'appareil décrit au chapitre I. La pression dans la chambre d'analyse était comprise entre 10^{-9} et 10^{-10} torr. Pour obtenir une surface propre, chaque échantillon a été abrasé à l'aide d'une lime en diamant dans la chambre de préparation. Ce processus a été répété jusqu'à l'annulation totale du pic de carbone 1s et jusqu'à ne plus observer de modifications sur les pics d'oxygène 1s et de baryum 3d. Les critères imposés sur les surfaces de nos échantillons ont donc été les suivants:

- absence totale du pic de carbone 1s sur les spectres
- aucune modification décelable des pics O1s et Ba 3d entre deux abrasions à la lime en diamant.

Les effets "désastreux", consécutifs à un nettoyage de la surface par bombardement argon, ont été étudiés à l'aide du canon à balayage décrit plus haut.

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante en utilisant la radiation $MgK\alpha$ (1253.6 eV) et une résolution expérimentale de 0.8 eV. Les temps d'enregistrement des spectres ont été de l'ordre de 10 à 15 mn pour un nombre de coups par canal variant de 10^4 pour l'oxygène 1s à 10^5 pour le cuivre 2p.

III - 3 - 2 - Résultats généraux

a) - Contamination de surface

Sur les figure III-15 et III-18 nous présentons les spectres du baryum 3d et de l'oxygène 1s avant et après abrasion de la surface. Sur le spectre O 1s de l'échantillon contaminé, on distingue nettement le pic à haute énergie ($E_B = - 532.3$ eV) généralement attribué à la présence d'hydroxydes et d'eau en surface [35,73-76]. La présence d'un pic de carbone, ainsi que le dédoublement des structures 3d du baryum observés sur ces échantillons,

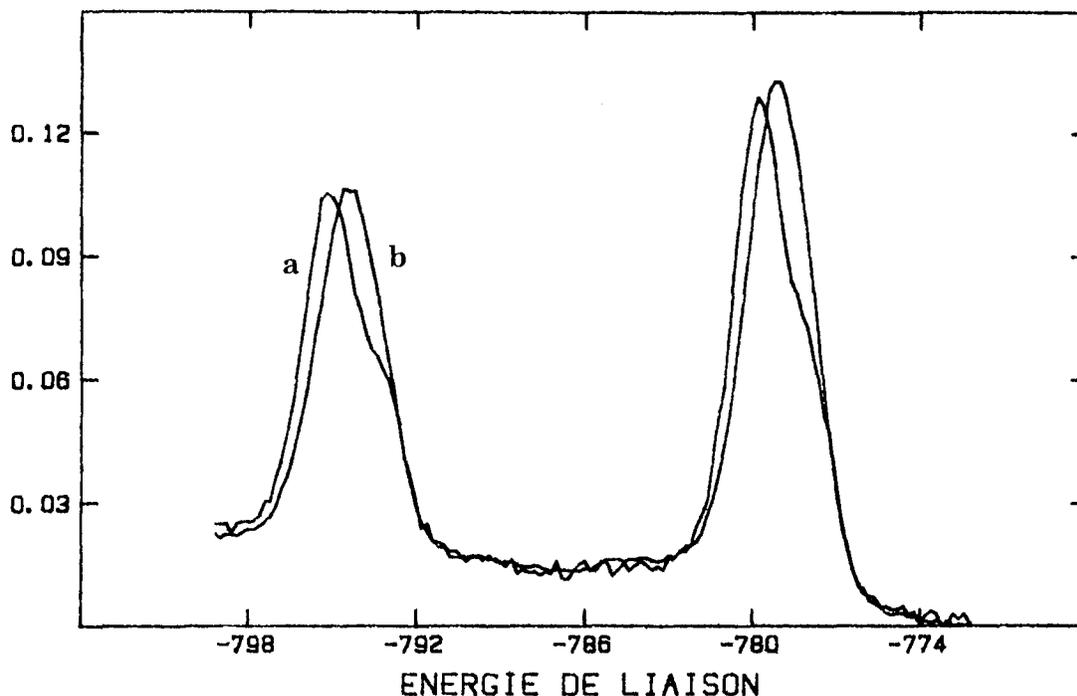


Figure III-15: Spectres Ba 3d a) échantillon à l'état brut. b) échantillon abrasé à la lime en diamant

nous incitent à conclure également à l'existence de traces de BaCO_3 en surface (rappelons que ce matériau a été utilisé pour la fabrication des échantillons). Cette hypothèse est confortée par la position du pic parasite Ba $3d_{5/2}$ (-780.5 eV) dont la différence en énergie avec le pic O1s est de 248.2 eV, valeur caractéristique [77] du composé BaCO_3 . Fukuda et al. [78] aboutissent à des conclusions similaires.

Deux ou trois traitements des surfaces ont généralement été nécessaires à l'obtention de spectres XPS conformes aux critères que nous nous sommes fixés. Ce sont ces spectres que nous présentons.

b) - *Echantillons isolants*

Lorsque l'on passe d'un échantillon non supraconducteur ($\delta = 0.68$) à un échantillon supraconducteur ($\delta = 0.02$), on enregistre un décalage de tout le spectre de photoémission vers les basses énergies de liaison. En

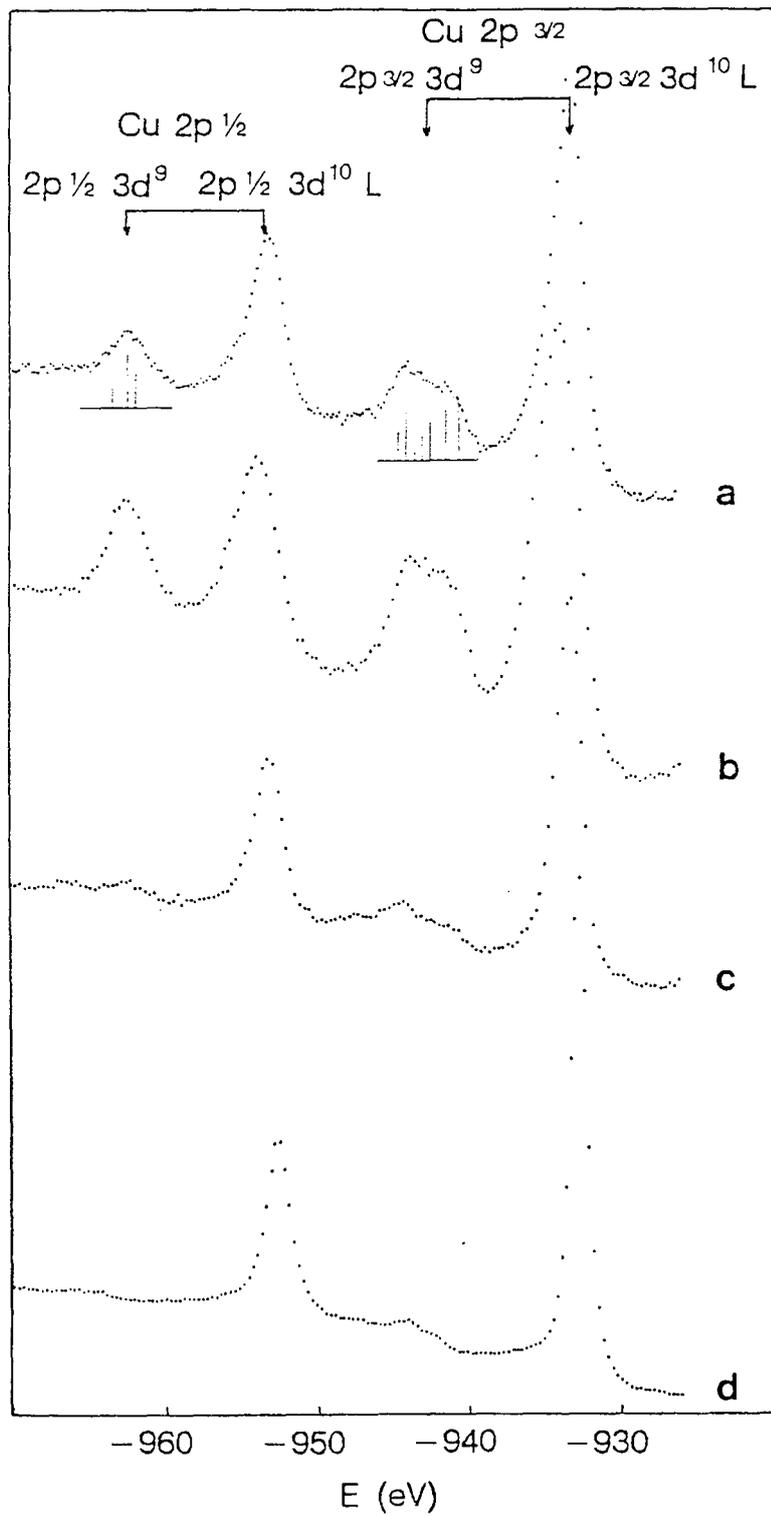


Figure III-16: Photoémission 2p du cuivre pour quelques échantillons: a) $\delta = 0.57$, b) $\delta = 0.24$, c) $\delta = 0.24$ après bombardement, d) cuivre métal.

analysant les spectres d'yttrium 4d et de baryum 3d (qui sont supposés ne pas changer de forme), ce décalage peut être chiffré à 0.3 eV. A l'évidence, le passage d'un état isolant vers un état conducteur est responsable de ce phénomène. Nous avons tenu compte de ce décalage lors du traitement des données expérimentales, en particulier pour interpréter les spectres différences.

c) - Spectres 2p du cuivre

- *Etude qualitative* - La figure III-16 montre les spectre 2p typiques des échantillons analysés. La première évidence est la présence de deux satellites centrés aux environs de - 942 et - 962 eV semblables à ceux que l'on trouve dans les composés divalents du cuivre tels que CuO [42] (voir la figure III-7). Ces pics sont donc assignés aux configurations $|2p_{3/2}^5 d^9 >$ et $|2p_{1/2}^5 d^9 >$ respectivement. Les pics localisés à - 933 et - 953 eV correspondent aux configurations $|2p_{3/2}^5 d^{10} \underline{L} >$ et $|2p_{1/2}^5 d^{10} \underline{L} >$. L'écart δE de 8.5 ± 0.3 eV observé* entre les configurations $|2p_{1/2}^5 d^9 >$ et $|2p_{1/2}^5 d^{10} \underline{L} >$ concorde avec les valeurs reportées dans la littérature [36,42,50]. Si, en première approximation, on se réfère au modèle présenté plus haut pour CuO (avec les mêmes notations), ceci nous donne une valeur de $(U_{cd}-\Delta)$ de 8.2 ± 0.3 eV ayant pris pour T une valeur de 2.2 ± 0.3 eV généralement admise pour ce genre de composés [47,50]. Le rapport des intensités $\frac{I(2p_{3/2}^5 d^9)}{I(2p_{3/2}^5 d^{10} \underline{L})}$ étant de l'ordre de 0.25**, on obtient une valeur de Δ voisine de 0.5 eV. Le rapport U_{dd}/U_{cd} étant voisin [79] de 0.7, on en tire une valeur de

* La mesure de δE est faite seulement sur les pics associés à la photoémission sur le seuil L_2 à cause des effets multiplets importants présents dans la photoémission sur le seuil L_3 .

**La mesure du rapport des intensités se fait sur les pics associés au seuil L_3 à cause des importants phénomènes d'interférences entre le réarrangement des électrons de valence et les cascades de type Coster-Krönig qui modifient ce rapport sur le seuil L_2 .

U_{dd} d'environ 5 à 6 eV, comparable avec la largeur de bande (8-9 eV) donnée par les calculs de type LDA; ceci met bien en évidence l'importance des corrélations.

Un second point intéressant est la largeur des pics 2p dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ qui se trouve être de l'ordre de quelques eV, ce qui est grand comparé à la largeur que l'on trouve dans le cuivre métal (0.6 eV). Dans le cas des configurations $|2p^5 d^9 \rangle$, la présence de multiplets explique en grande partie cette largeur inhabituelle. Dans le cas des configurations $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$, les effets multiplets sont inexistants (couche pleine) et il est nécessaire de prendre en compte la largeur de la bande 2p de l'oxygène (de 3 à 4 eV [36]) pour obtenir de telles largeurs.

En ce qui concerne l'éventuelle présence de configurations de type $|2p^5 d^8 \rangle$ sur le spectre, nous devrions les trouver localisées à environ [36] 3 eV au delà des configurations $|2p^5 d^9 \rangle$ (i.e. $U_{dd} - U_{cd}$). A l'évidence, rien n'est visible sur le spectre.

Lors du bombardement argon (figure III-16), des modifications considérables sont observées: les satellites associés aux transitions $|2p^5 d^9 \rangle$ ont disparu et la largeur des pics $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$ a diminué jusqu'à tendre vers celle du cuivre métallique. Une explication simple est que le taux de pulvérisation des atomes d'oxygène est beaucoup plus élevé que celui des atomes de cuivre; la concentration des atomes d'oxygène a donc diminué à la surface et il ne reste plus que du cuivre monovalent ($|2p^5 d^{10} \rangle$).

- *Dépendance des spectres de photoémission en fonction de δ* - Le résultat essentiel de notre étude porte sur les différences observées sur les spectres 2p du cuivre en fonction de δ (figure III-17). Afin de pouvoir comparer les spectres entre eux, nous les avons normalisés à l'unité en partant du principe que nous observions toujours le même nombre d'atomes de cuivre sur la profondeur analysée. Deux points importants doivent être soulignés:

δ	Cu $2p_{1/2}(3d^9)$	Cu $2p_{1/2}(3d^{10})$	O 1s Peak A	O 1s Peak B
0.24	-962.3	-934.4	-528.6	-530.2
0.52	-962.2	-934.1	-528.8	-530.6
0.57	-962.1	-933.6	-528.8	-530.5
0.67	-962.2	-933.4	-528.8	-530.8
0.68	-962.2	-933.1	-528.8	-530.8
Ion-bombarded sample	...	-932.7	-529.1	-531.1

Tableau III-1: Energies de liaisons (en eV) des spectres 2p du cuivre et 1s de l'oxygène en fonction de δ .

- un accroissement constant de l'intensité du pic dû aux configurations $|2p^5 d^9 \rangle$ est enregistré au fur et à mesure que l'on tend vers les composés supraconducteurs (i.e. $\delta \rightarrow 0$).

- on constate à la fois un élargissement des structures $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$, et un décalage vers les hautes énergies (voir le tableau III-1), de la structure associée aux transitions $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$, lorsque $\delta \rightarrow 0$.

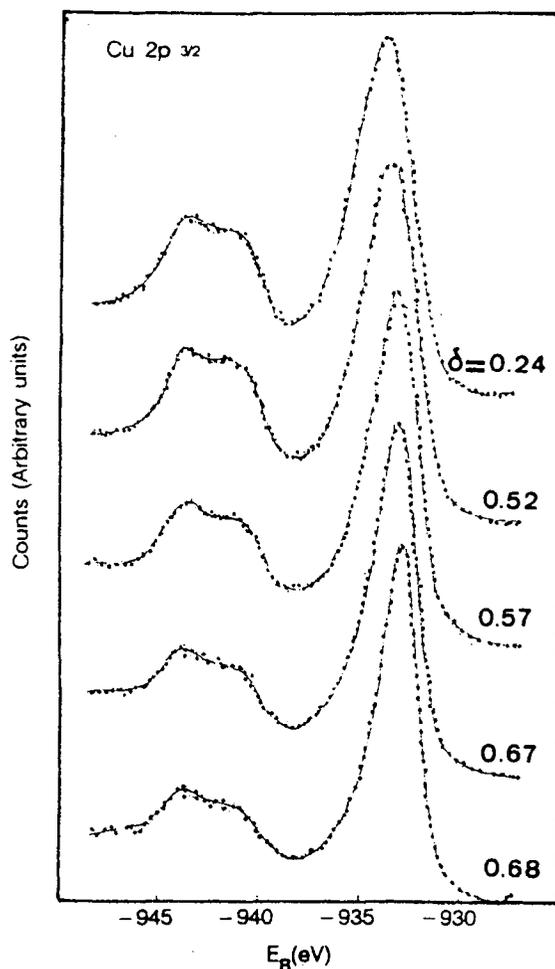


Figure III-17: Spectres $\text{Cu } 2p_{3/2}$ normalisés pour différentes stoechiométries en oxygène.

Des observations tout à fait similaires ont été publiées en même temps par Steiner et al. [80] puis par Ihara et al. [81] quelques temps plus tard.

Si l'on s'en tient au modèle discuté plus haut, la première remarque peut s'expliquer qualitativement par une décroissance du paramètre Δ/T

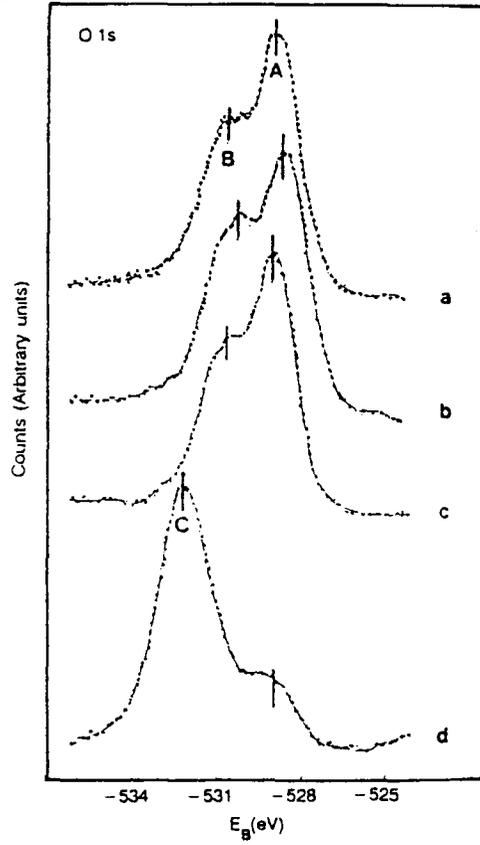


Figure III-18: Spectres O 1s pour quelques échantillons: a) $\delta = 0.57$, b) $\delta = 0.24$, c) $\delta = 0.24$ après bombardement, d) $\delta = 0.24$ très contaminé.

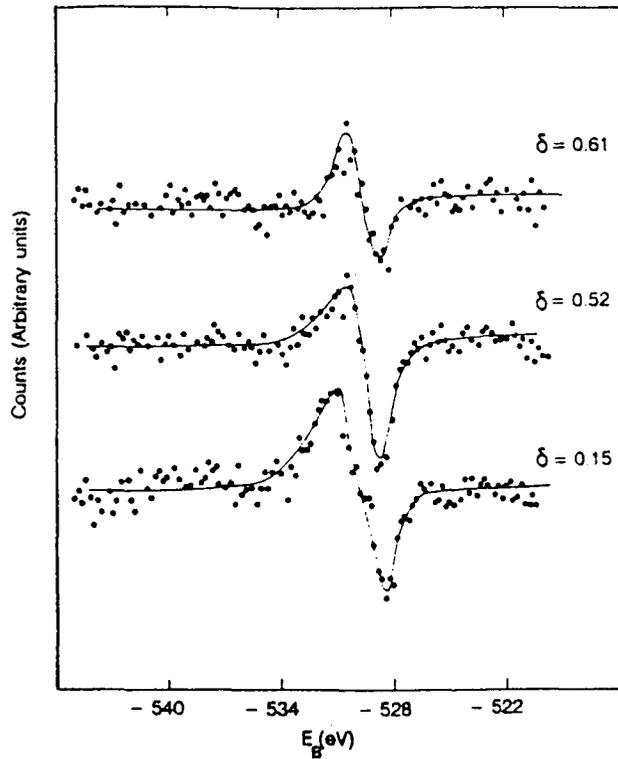


Figure III-19: Différences des spectres O 1s avec le spectre "référence" de l'échantillon non supraconducteur ($\delta = 0.68$) en fonction de δ .

lorsque δ tend vers 0: un calcul simple [51] montre en effet que si Δ/T diminue, le rapport des intensités augmente. Ceci se comprend bien, dans la mesure où on peut s'attendre à un recouvrement de plus en plus fort des orbitales Cu3d-O2p au fur et à mesure que l'on rajoute de l'oxygène dans la maille élémentaire. Toutefois, cette explication ne peut en aucun cas rendre compte de la seconde remarque, à savoir l'élargissement du pic assigné aux configurations $|2p^5 d^{10} \underline{L}\rangle$. Ce point important sera discuté dans le paragraphe sur la discussion de ces résultats.

d) - Spectres 1s de l'oxygène

La complexité de la maille élémentaire de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en ce qui concerne le nombre de sites d'oxygène explique qualitativement la forme des spectres O 1s de la figure III-18. Les deux pics situés respectivement à - 528.8 eV et - 530.8 eV sont assez mal résolus et reflètent sans aucun doute la présence d'au moins deux sites différents. Nous avons vu qu'en fait il existe 4 sites O(1), O(2), O(3) et O(4) non équivalents. Toutefois, les atomes premiers voisins pour les sites O(2) et O(3) sont Cu et Y, tandis que les sites O(1) et O(4) sont très éloignés du site d'Y et ne "voient" que les atomes Ba et Cu. Ceci permet de n'attribuer, dans une première approximation, qu'une seule structure dans le spectre O 1s pour les sites O(2) et O(3), et une autre pour les sites O(4) et O(1). Si tel est le cas, les intensités respectives des deux pics doivent être dans le rapport $\frac{(3-\delta)}{4}$ (2 sites O(4) et 1- δ site O(1) pour les 4 autres sites O(2) et O(3)). Ce rapport doit alors passer de 50 à 75% lorsque δ varie de 1 à 0. La structure à haute énergie doit donc être attribuée aux sites O(4) et O(1) puisque c'est la moins intense.

En ce qui concerne les rapports attendus, on peut se rendre compte sur la figure III-18 que l'accord paraît qualitativement bon: nous sommes bien dans les pourcentages supposés ci-dessus, d'une part, et d'autre part, la structure à haute énergie augmente bien lorsque δ diminue. Des

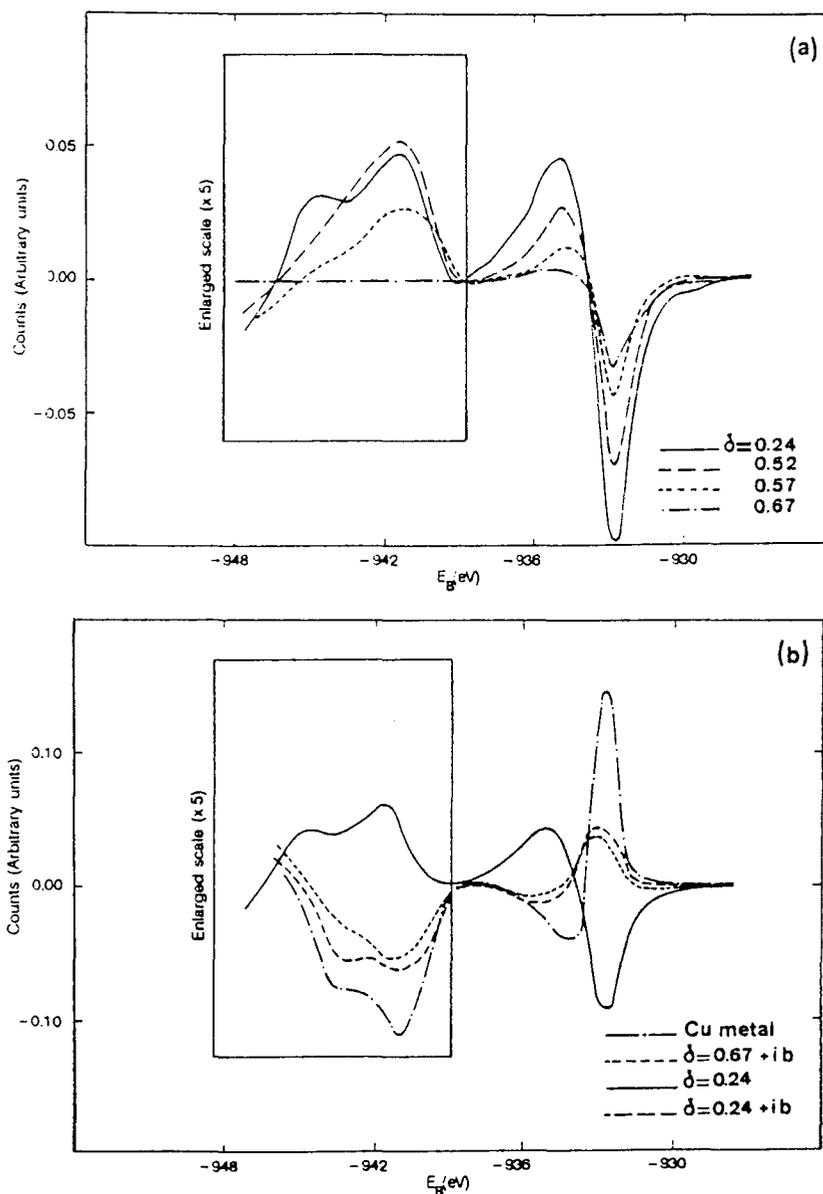


Figure III-20: Différences des spectres Cu 2p avec le spectre "référence" de l'échantillon non supraconducteur ($\delta = 0.68$). a) en fonction de δ . b) même différence faites avec le cuivre métal, les échantillons bombardés, et l'échantillon supraconducteur à 90 K.

différences de spectres présentées sur la figure III-19 ont pu être faites en normalisant les spectres au nombre d'atomes d'oxygène présents dans la cellule unité. Ceci nous a permis d'évaluer un transfert d'intensité des basses énergies vers les hautes énergies voisin de 10% en passant de $\delta = 0.68$ à $\delta = 0.15$; la différence attendue pour ces valeurs est de 13% si l'on s'en tient à ce modèle.

Une analyse plus systématique (en fonction de δ) et plus quantitative est hélas beaucoup plus difficile à réaliser, la raison étant que la contamination de surface peut affecter de façon dramatique les spectres d'oxygène, même si celle-ci est très réduite. De ce fait, des transferts d'intensités plus faibles que celui cité ci-dessus seraient sujets à caution. Notons toutefois qu'Ihara et al. [81] obtiennent des variations similaires sur leurs spectres, et que cette assignation des pics d'oxygène est en bon accord avec ce que nous connaissons de la structure de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de son comportement en fonction de δ .

En fin d'expérience, les échantillons ont subi un bombardement argon, ceci afin d'en étudier les effets, mais aussi pour vérifier la propreté de la surface. peu de variations importantes ont été observées sur les spectres O 1s comme en témoigne la figure III-18. Il faut remarquer que tous les spectres étaient identiques quel que soit δ . Les différences avant bombardement étant principalement dûes au site O(1), il n'est pas impossible que ce dernier ait un taux de pulvérisation plus élevé que les autres sites du fait de sa faible liaison avec le réseau (0.7 eV/atome) [82,83].

III - 3 - 3 - Discussion

La figure III-20 représente les différences des spectres $2p_{3/2}$ normalisés, avec celui de l'échantillon non supraconducteur ($\delta = 0.68$). Nous notons une perte d'intensité du côté des basses énergies de liaison (à - 932.8 eV) qui devient de plus en plus importante au fur et à mesure que

l'échantillon est supraconducteur. Dans le même temps, apparaît une structure localisée à environ 2 eV plus loin vers les hautes énergies de liaison (-934.9 eV). Sur la structure associée à la configuration $|2p^5 d^9 >$ nous observons un gain d'intensité sans qu'il y ait de décalage notable en énergie.

Afin d'expliquer ces résultats, nous devons nous rappeler que Bianconi et al., lors de leurs mesures sur les seuils $L_{2,3}$, ont interprété la structure satellite située à 2 eV de la raie blanche comme un shake down d'une configuration $|2p^6 d^9 \underline{L} >$ présente dans l'état initial. Cette configuration, comme nous l'avons vu, permet d'attribuer une valence formelle 3^+ aux atomes de cuivre. Notons que cette situation ressemble étonnamment à la fameuse controverse sur l'existence ou non de composés tétravalents du cérium [84-86]. Suivant cet exemple, il est tentant de décrire l'état fondamental comme un mélange de configurations. L'asymétrie que nous observons suggérant la présence d'une configuration $|2p^5 d^{10} \underline{L}^2 >$ dans l'état final, nous proposons d'écrire l'état initial de la façon suivante (figure III-21):

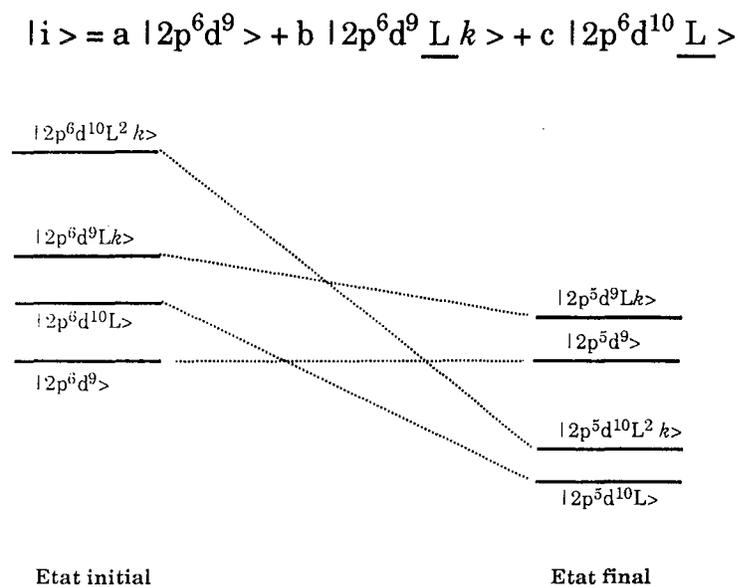


Figure III-21: Etat initial et état final de la photoémission 2p sur les atomes de cuivre dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

où nous introduisons un électron de conduction k dans le but d'obtenir le même nombre de charges pour les trois configurations. Par suite, ces trois configurations peuvent s'hybrider sur le même site. La présence d'électrons de conduction dans l'état initial de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ peut se comprendre dans la mesure où ces matériaux sont métalliques. Lorsque δ tend vers 1, on doit s'attendre ce que le coefficient b tende vers 0.

Les états finals de la photoémission $2p$ se mettent sous la forme:

$$\begin{aligned} |f_1\rangle &= a_1 |2p^5d^9\rangle + b_1 |2p^5d^9 \underline{L} k\rangle + c_1 |2p^5d^{10} \underline{L}\rangle + d_1 |2p^5d^{10} \underline{L}^2 k\rangle \\ |f_2\rangle &= a_2 |2p^5d^9\rangle + b_2 |2p^5d^9 \underline{L} k\rangle + c_2 |2p^5d^{10} \underline{L}\rangle + d_2 |2p^5d^{10} \underline{L}^2 k\rangle \\ |f_3\rangle &= a_3 |2p^5d^9\rangle + b_3 |2p^5d^9 \underline{L} k\rangle + c_3 |2p^5d^{10} \underline{L}\rangle + d_3 |2p^5d^{10} \underline{L}^2 k\rangle \\ |f_4\rangle &= a_4 |2p^5d^9\rangle + b_4 |2p^5d^9 \underline{L} k\rangle + c_4 |2p^5d^{10} \underline{L}\rangle + d_4 |2p^5d^{10} \underline{L}^2 k\rangle \end{aligned}$$

où $|2p^5d^{10} \underline{L}^2 k\rangle$ est un shake down de la configuration $|2p^6d^9 \underline{L} k\rangle$. Nous ne tenons pas compte de la configuration $|2p^6d^{10} \underline{L}^2 k\rangle$ dans l'état initial. Ce qui revient à supposer que l'élément de matrice $\langle 2p^6d^{10} \underline{L}^2 k | H | 2p^6d^9 \underline{L} k \rangle$ est faible, et que ces deux configurations sont assez éloignées en énergie dans l'état initial sans toutefois dépasser la valeur U_{cd} .

La présence des deux configurations $|2p^5d^9\rangle$ et $|2p^5d^9 \underline{L} k\rangle$ dans l'état final explique l'augmentation d'intensité que nous observons. Toutefois, on devrait s'attendre à un décalage de l'ordre de 2 eV entre ces deux configurations (i.e. du même ordre de grandeur que la différence d'énergie entre les configurations $|2p^5d^{10} \underline{L}\rangle$ et $|2p^5d^{10} \underline{L}^2 k\rangle$). L'absence de variation de la position en énergie de ce canal, que nous avons déjà souligné, semble contredire notre hypothèse. En fait, il est assez aisé de montrer que les multiplets présents dans cette structure cachent complètement cet effet au moins dans la photoémission $2p_{3/2}$. Dans la photoémission $2p_{1/2}$ ceci se traduit par une légère augmentation de

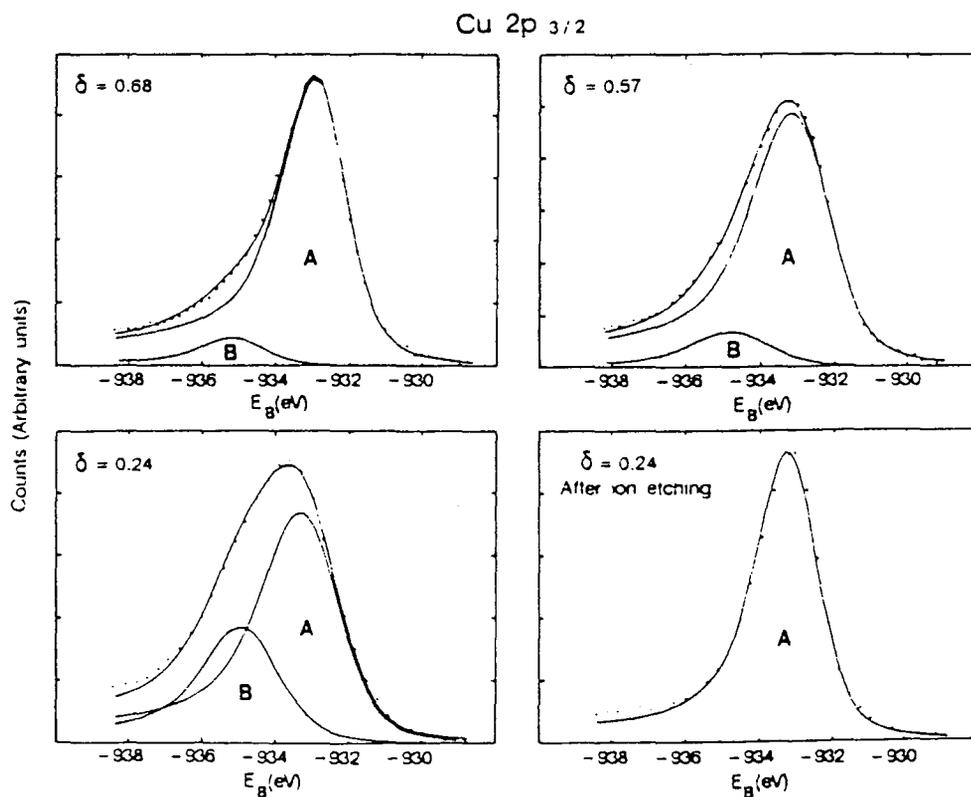


Figure III-23: Ajustements des spectres Cu 2p_{3/2} décomposés en deux contributions (voir le texte).

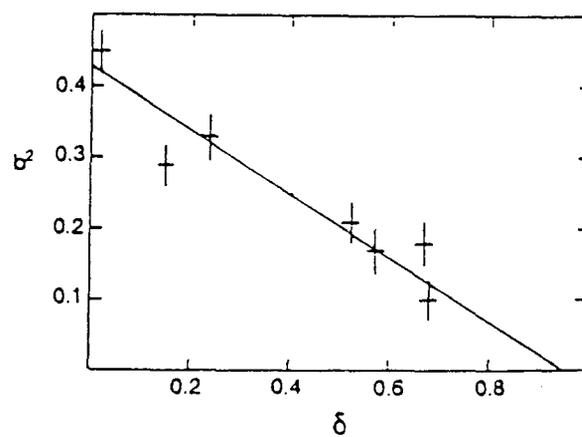


Figure III-24: Variation de la fraction (b^2) correspondant à la configuration $|2p^5 d^9 \underline{L} k\rangle$ en fonction de δ , déduite des ajustements de la figure III-23.

largeur, ce que nous observons (figure III-22).

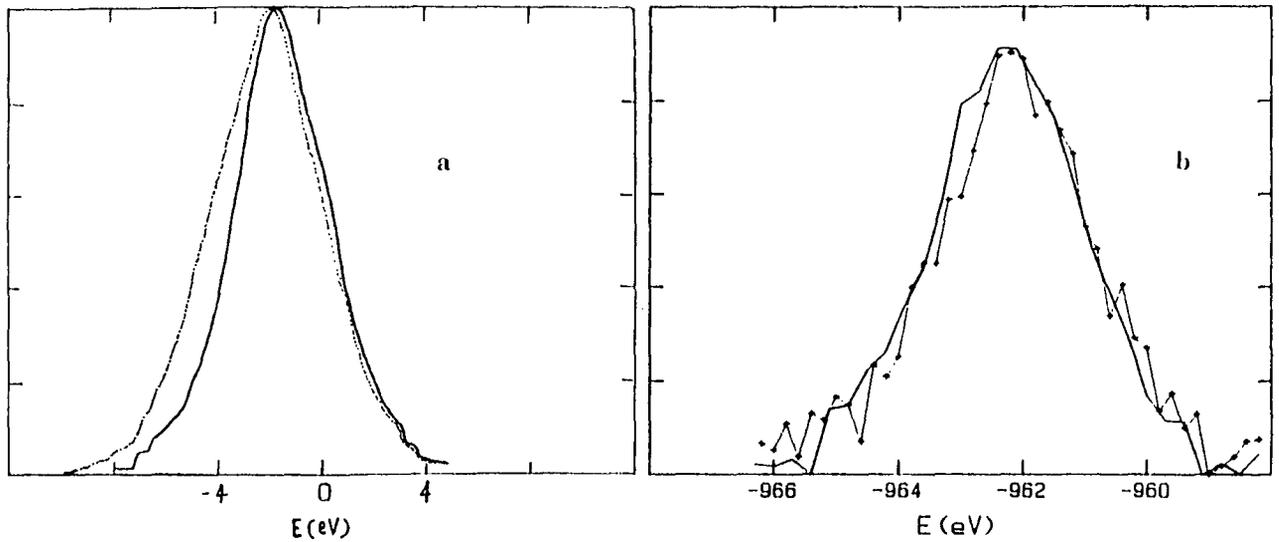


Figure III-22: a) Simulation des multiplets de la raie $3d^9$ (photoémission $2p_{1/2}$) par quatre (trait plein) puis huit (pointillé) (les quatre autres décalées chacune de 2 eV par rapport à leurs homologues) lorentziennes. b) trait plein: $\delta = 0.24$, trait clair marqué: $\delta = 0.68$.

Moyennant la supposition que chacune des structures sont fortement majoritaires dans la configuration qui leur est assignée (par exemple, si $|f_1\rangle$ est assigné à la configuration $|2p^5d^{10}\underline{L}\rangle$, on suppose $c_1 \gg a_1, b_1, d_1$, de même si $|f_2\rangle$ est assigné à la configuration $|2p^5d^{10}\underline{L}^2k\rangle$ on suppose $d_2 \gg a_2, b_2, c_2$), il est possible de remonter à la proportion de $|2p^5d^9\underline{L}k\rangle$ présent dans l'état initial. La quantité $\frac{d_2^2}{c_1^2 + d_2^2}$ doit en effet être assez peu différente du coefficient b^2 . Pour obtenir les paramètres c_1^2 et d_2^2 , nous avons reproduit les pics associés à la photoémission $2p_{3/2}$ à l'aide de deux lorentziennes décalées de 2 eV et de largeur 0.6 eV (largeur naturelle du cuivre), convoluées par une gaussienne de 4 eV de large simulant ainsi la largeur de la bande 2p de l'oxygène (figure III-23). Le paramètre b^2 que nous déduisons est reproduit sur la figure III-24 en fonction de δ . Cette quantité représente la quantité de cuivre formellement trivalent dans l'état initial. Il est intéressant de noter que la valeur extrapolée (0.4) pour δ

= 0 n'est pas très éloignée du résultat attendu dans le modèle ionique qui prévoit qu'un tiers des atomes de cuivre doivent être trivalents. Elle est toutefois supérieure d'environ 20% à cette prédiction, et ce, sur tout le domaine stoechiométrique étudié. Ceci permet de penser à l'éventuelle présence de cuivre monovalent sur un large domaine en δ , de façon à compenser ce surplus de charges. Nos expériences n'ont pas pu mettre en évidence une telle contribution qui doit se trouver "noyée" dans le signal dû à la configuration $|2p^5d^{10}\underline{L}\rangle$. Par contre, nous verrons que les expériences de XAS ont effectivement mis en évidence une configuration $|2p^5d^{10}\rangle$ dans l'état initial.

III - 3 - 5 - Conclusion

Le résultat principal de notre étude est d'avoir montré que l'on pouvait décrire la photoémission 2p sur $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ moyennant l'introduction d'un état fondamental des atomes de cuivre analogue à celui introduit dans les systèmes fortement corrélés comme les composés du cérium. La quantité de cuivre formellement trivalent a pu en être déduite via la supposition d'une faible hybridation entre les différentes configurations de l'état final ainsi que de l'état initial. Il est intéressant de noter que pour $\delta = 0.15$ nous trouvons $b^2 = 0.4$, et qu'à cette concentration en oxygène nous avons 2.3 atomes d'oxygène pour un atome de cuivre. Ce qui signifie grossièrement que 9% (2.3 fois 0.4) doivent donner un électron pour créer la configuration $|2p^6d^9\underline{L}k\rangle$. Or nous avons trouver une valeur de 10% via les spectres O1s. Malgré le manque de données quantitatives sur ces spectres, cette remarque conforte notre point de vue.

Signalons enfin que nos expériences n'ont pas pu faire de distinction entre les deux sites Cu(1) et Cu(2). Les résultats que nous obtenons doivent donc être considérés comme une "moyenne". Les expériences de XAS que nous allons maintenant décrire indiquent la présence de cuivre

monovalent dans l'état fondamental sur le site Cu(1), ce qui montre que XAS et XPS sont des moyens d'analyse très complémentaires.

III - 4 - ABSORPTION X SUR LES CERAMIQUES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A notre connaissance, toutes les études spectroscopiques concernant $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été entreprises avec des échantillons, dont la stoechiométrie en oxygène était contrôlée via des méthodes de trempe décrites dans le chapitre précédent. Le but de notre présent travail [88-90] a été d'étudier le comportement des atomes de cuivre dans un même échantillon (poly - ou monocristallin) lorsque l'on fait varier continûment sa stoechiométrie en oxygène. Une telle étude demande un moyen d'analyse qui soit à la fois rapide et sensible à toute modification pouvant survenir durant la cinétique. C'est ce qu'offre la station de XAS dispersif du L.U.R.E..

III - 4 - 1 - Conditions expérimentales

Pour obtenir un signal d'absorption correct, l'épaisseur des échantillons analysés ne doit pas dépasser quelques dizaines de μm et doivent être homogènes sur un domaine au moins aussi large que le point de focalisation du faisceau synchrotron (voir le chapitre sur les dispositifs expérimentaux). En ce qui concerne la poudre, nous l'avons broyée, puis tamisée de façon à obtenir un mélange homogène de grains de même taille estimée à environ 20 μm . Plusieurs essais infructueux ont été tentés pour cliver le monocristal qui était un peu trop épais. Nous avons tout de même réussi à obtenir une région assez grande (plus grande que le diamètre du point de focalisation) d'épaisseur acceptable quoiqu'un peu

forte. La perte du nombre de coups par canal a été compensée par un temps d'enregistrement des spectres un peu plus long que pour la poudre. Nous avons fait varier la stoechiométrie en oxygène (δ) des échantillons (poudre et monocristal) en contrôlant à la fois la pression partielle d'oxygène et la température. Pour cela, nous disposons d'un four permettant un contrôle de la température allant de 20 à 1000 °C avec une stabilité de ± 1 °C, dans lequel nous pouvons faire varier la pression d'oxygène de 10^{-3} mbar à 1 atm. Les échantillons étaient placés dans le four sur un support en nitrure de bore coincés entre deux feuilles très fines de mica (non absorbant aux énergies utilisées). L'entrée et la sortie du four étaient également bouchées par des feuilles de mica de façon à laisser passer le faisceau synchrotron.

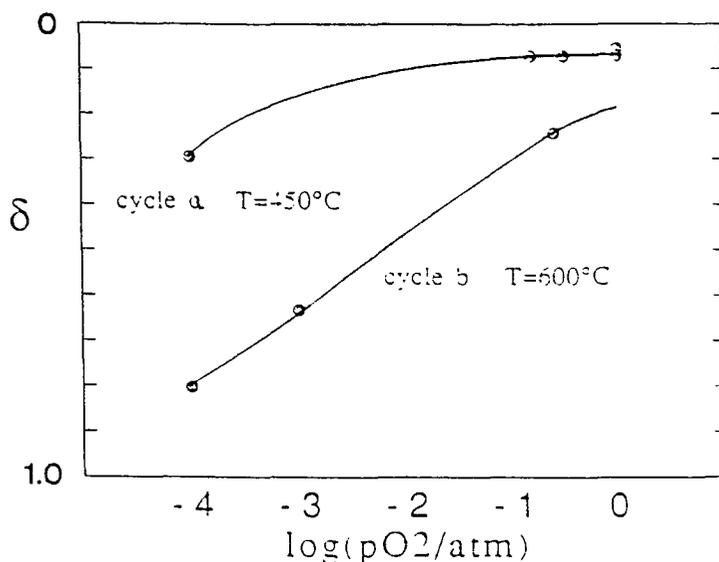


Figure III-25: Stoechiométrie δ en fonction de la pression et de la température. Cycles effectués au cours de l'expérience. Cycle a à T = 450 ° C, cycle b à T = 600 ° C.

A partir des deux paramètres pression et température, la stoechiométrie δ a été déterminée à l'aide des mesures thermogravimétriques de Kishio et al. [65] qui s'accordent bien avec nos propres mesures à 1 atm O₂. Au vu de ces données nous avons entrepris les différents cycles en stoechiométrie représentés sur la figure III-25. Ce

contrôle in-situ de la variable δ nous permet d'éviter les problèmes d'échantillons différents ainsi que les problèmes de normalisation de spectres. Notons toutefois que nous avons eu quelques difficultés du fait de la différence d'absorption du faisceau pour des pressions d'oxygène différentes. Ce problème a pu être résolu en modifiant convenablement les temps d'enregistrement des spectres.

Nous avons pu suivre les différentes cinétiques ainsi que les équilibres thermodynamiques grâce à la rapidité d'enregistrement des spectres d'absorption X dans le mode dispersif: 3 secondes suffisent à obtenir un spectre avec une statistique voisine de $5 \cdot 10^4$ coups par canal. La résolution expérimentale (1 eV à 9 keV), la stabilité du faisceau et du spectromètre (stabilité de l'échelle des énergies meilleure que 50 meV), ont permis d'observer des changements très fins dans les spectres d'absorption. Nous considérons que nous atteignons l'équilibre thermodynamique lorsqu'aucune différence observable n'existait sur deux spectres pris à la suite l'un de l'autre (avec un intervalle de temps de l'ordre de 5 à 10 mn).

Nos résultats, obtenus à haute température, sont également valables pour les basses températures arguant du fait qu'aucune modification des spectres XAS en fonction de la température n'a été enregistrée [37], ceci jusqu'à 10 K et pour des échantillons de δ constant. L'échelle choisie pour les énergies se réfère au seuil du cuivre métallique défini par son premier point d'inflexion (8976.8 eV).

III - 4 - 2 - Résultats sur poudre

a) - Désoxygénation à 450 °C

Dans une première étape, un échantillon granulaire présentant une transition supraconductrice à 92 K et de stoechiométrie $\delta \approx 0.05$ a été amené progressivement de la température ambiante jusqu'à 450 °C sous 1

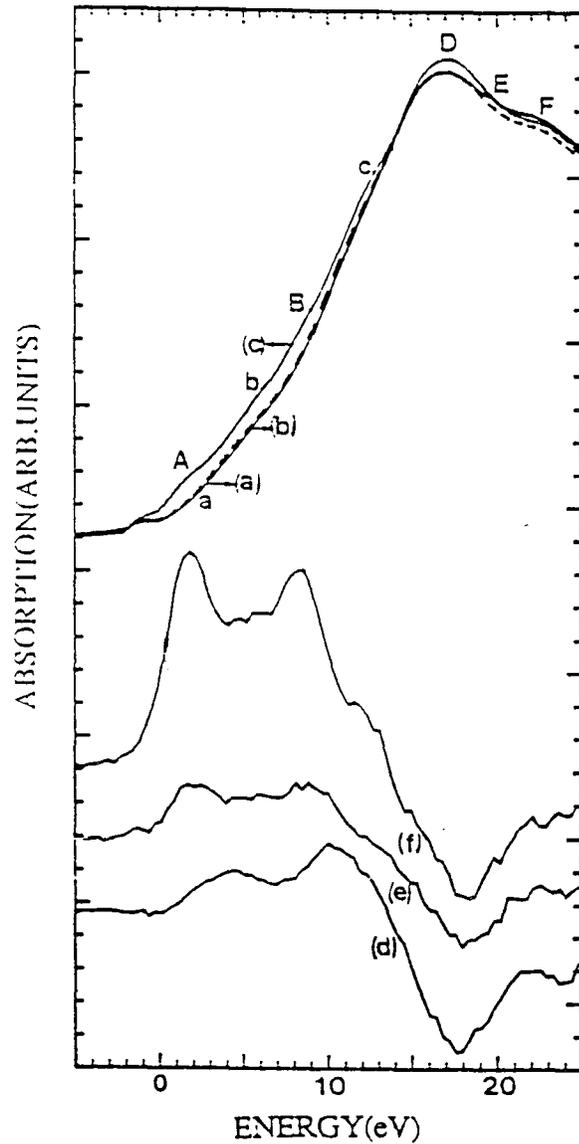


Figure III-26: a) seuil K du cuivre dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (poudre) à la température ambiante. b) à 450°C . c) à 600°C sous 10^{-4} torr. d) différence entre les spectres à l'ambiante et 450°C . e) $T = 450^\circ\text{C}$, différence entre les spectres à 1 atm et 10^{-4} torr. f) Idem à $T = 600^\circ\text{C}$.

atm O_2 . Dans ce domaine, δ varie très peu et passe à une valeur voisine de 0.1; l'échantillon a toujours une phase supraconductrice à 90 K.

La différence entre les deux spectres pris à l'ambiante et à $T = 450^\circ C$ (figure III-26 d)) présente deux maxima situés à 4.5 et 10.2 eV respectivement. Ces deux pics croissent progressivement lors de la montée en température. Cette différence peut s'expliquer si l'on suppose que les seuils d'absorption du cuivre formellement trivalent et du cuivre formellement divalent sont très similaires, si ce n'est un décalage en énergie. Ce décalage a été chiffré à environ 2 eV à la fois sur les seuils K du cuivre dans les composés CuO et $NaCuO_2$, ainsi que sur les seuil $L_{2,3}$ et la photoémission 2p du cuivre dans $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. On peut se rendre compte qu'effectivement, cette différence est très comparable au signal dérivé de l'échantillon $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ (figure III-27). Par ce moyen, nous pouvons estimer le décalage en énergie à 1.2 eV, ce qui suggère l'interprétation suivante: lorsque δ varie dans ce domaine, une faible fraction des trous présents dans le ligand (\underline{L}) disparaît (perte d'oxygène) correspondant à la transformation de la configuration $|d^9 \underline{L}\rangle$ en la configuration $|d^9\rangle$ (dans l'état initial).

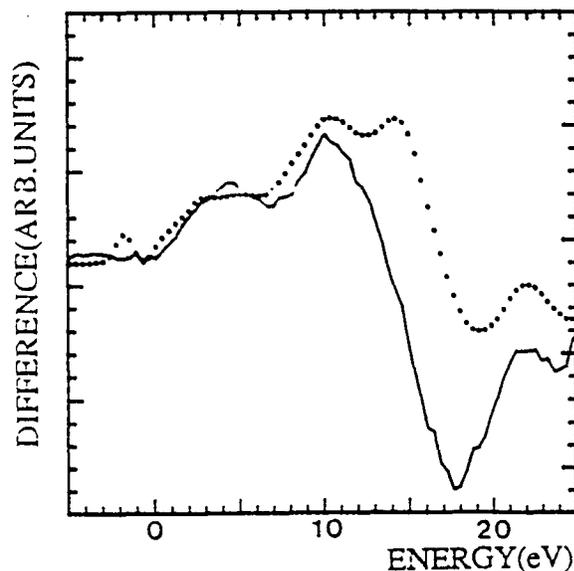


Figure III-27: trait pointillé: dérivée du signal de $YBa_2Cu_3O_{6.95}$. Trait plein: différence des signaux obtenus à l'ambiante et à $450^\circ C$.

Une désoxygénation supplémentaire a ensuite été obtenue en faisant décroître la pression d'oxygène de 1 atm O₂ à 10⁻⁴ atm O₂ à la température constante de 450 °C (δ varie alors de 0.1 à 0.3). On voit alors apparaître une structure supplémentaire dans le spectre différence (figure III-26 e)) située à 1.7 eV. Nous interprétons ce signal comme la signature d'une configuration $|d^{10}\rangle$, par comparaison avec les seuils K des composés standards pour lesquels nous avons vu que seul Cu₂O donnait lieu à une structure dans les premier 4 eV du seuil. Cette hypothèse suppose donc qu'il existe une quantité non négligeable de cuivre formellement monovalent (i.e. d'une configuration $|d^{10}\rangle$) dans l'état fondamental de la phase supraconductrice à 60 K ($\delta = 0.3$).

b) - Désoxygénation à 600 °C

L'échantillon, porté à la température de 600 °C ($\delta = 0.2$) a alors été désoxygéné via une variation de la pression en oxygène identique au cycle à 450 °C. Dans cette zone nous avons atteint la phase isolante antiferromagnétique avec un paramètre δ voisin de 0.8. Les spectres et les différences obtenus (figure III-26 f)) montrent la présence très accrue de la structure à 1.7 eV. Si nous utilisons la même hypothèse que précédemment, la désoxygénation a pour résultat de transformer la configuration $|d^9\rangle$ (Cu II) induite par les plans carrés CuO₂ en une configuration $|d^{10}\rangle$ (Cu I) associée à une coordination Cu-O linéaire (par comparaison avec les composés standards CuO et Cu₂O). Simultanément, on peut constater que la transformation $|d^9 \underline{L}\rangle \rightarrow |d^9\rangle$ est toujours présente comme l'indiquent les deux structures à 4.5 et 10.2 eV.

c) - Réoxygénation et équilibre thermodynamique

Dans les deux cas (450 et 600 °C) nous avons réoxygéné l'échantillon en remontant la pression partielle d'oxygène de 10⁻⁴ à 1 atm. La réversibilité du processus oxygénation - désoxygénation est remarquablement illustrée sur la figure III-28 où l'on peut voir les deux

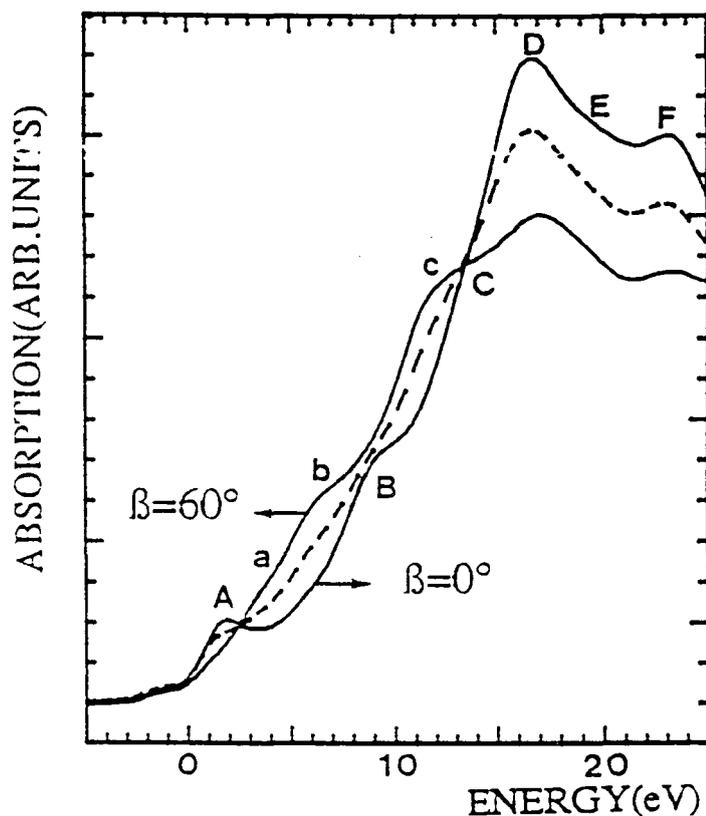


Figure III-29: Seuils K du cuivre dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristallin pour les angles $\beta = 0^\circ$, 36 et 60°

	A	a	b	B	c	C	D	E	F
Single crystal									
$\beta=0^\circ$	1.6	-	5.6	8.9	-	13.1	16.3	19.7	23.6
$\beta=36^\circ$	1.4	3.4	5.9	8.6	11.7	12.9	16.5	19.5	23.4
$\beta=60^\circ$	1.2	3.4	6.2	8.2	11.4	13.3	17.1	19.6	23.5
Single crystal ($\beta=0^\circ$)									
$\text{O}_{6.2}$	2.0	4.0	5.8	9.5	-	13.1	16.6	19.0	23.6
$\text{O}_{6.6}$	2.4	3.7	6.2	10.2	-	-	16.3	-	23.6
$\text{O}_{6.8}$	2.8	3.8	6.1	10.4	-	13.3	16.3	-	23.7
$\text{O}_{6.9}$	-	3.9	6.6	10.4	-	13.0	16.6	-	23.8
Powder									
$\text{O}_{6.2}$	1.5	-	5.7	8.5	11.9	13.0	16.2	19.4	22.9
$\text{O}_{6.7}$	1.6	4.1	5.6	8.4	11.4	-	16.2	-	23.0
$\text{O}_{6.9}$	1.1	3.6	5.7	-	11.6	-	16.5	-	23.0

Tableau III-2: Structures présentes dans les seuils K.

spectres différence correspondants aux processus d'absorption et de désorption à 600 °C. Ces deux courbes sont exactement l'inverse l'une de l'autre et prouvent que les spectres précédents ont été pris à l'équilibre thermodynamique. Les différents spectres pris au cours du temps ont montré que pour atteindre un tel équilibre il fallait attendre une trentaine de minutes.

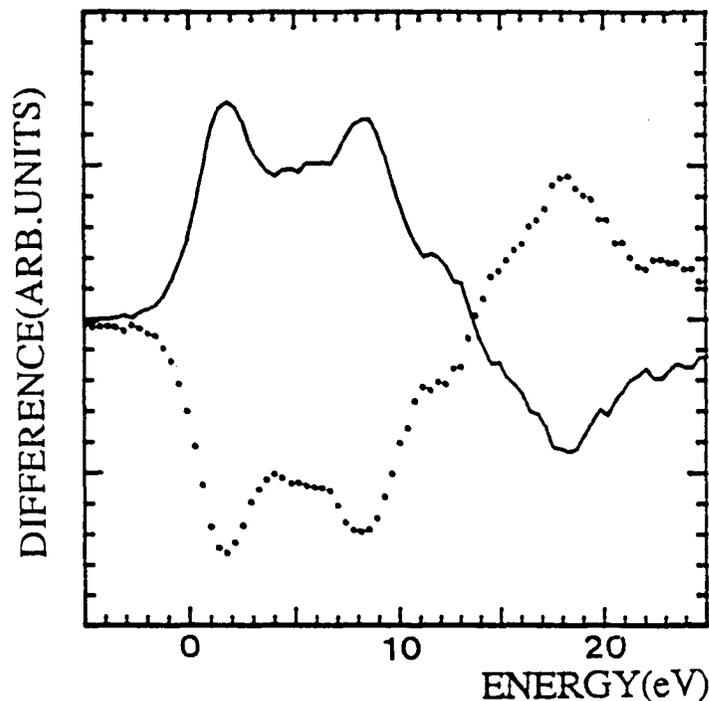


Figure III-28: Réversibilité du processus d'oxygénation (trait pointillé) et de désoxygénation (trait plein) pour le cycle à 600 °C (les spectres sont les différences entre le début et la fin du cycle dans les deux cas).

III - 4 - 3 - Résultats sur monocristal

La figure III-29 montre les spectres pris sur l'échantillon monocristallin pour des angles $\beta = 0^\circ$ ($\vec{\epsilon} \perp \vec{c}$), $\beta = 36^\circ$ et $\beta = 60^\circ$ (dont la principale contribution provient de $\vec{\epsilon} // \vec{c}$). Le tableau III-2 résume les différentes structures présentes sur les seuils.

Les expériences de désoxygénation et de réoxygénation ont été faites pour l'angle $\alpha = 0^\circ$, c'est à dire pour une polarisation perpendiculaire à l'axe \vec{c} du monocristal. L'échantillon a été porté à une température de 700 °C sous atmosphère d'oxygène, puis, graduellement, nous sommes passés

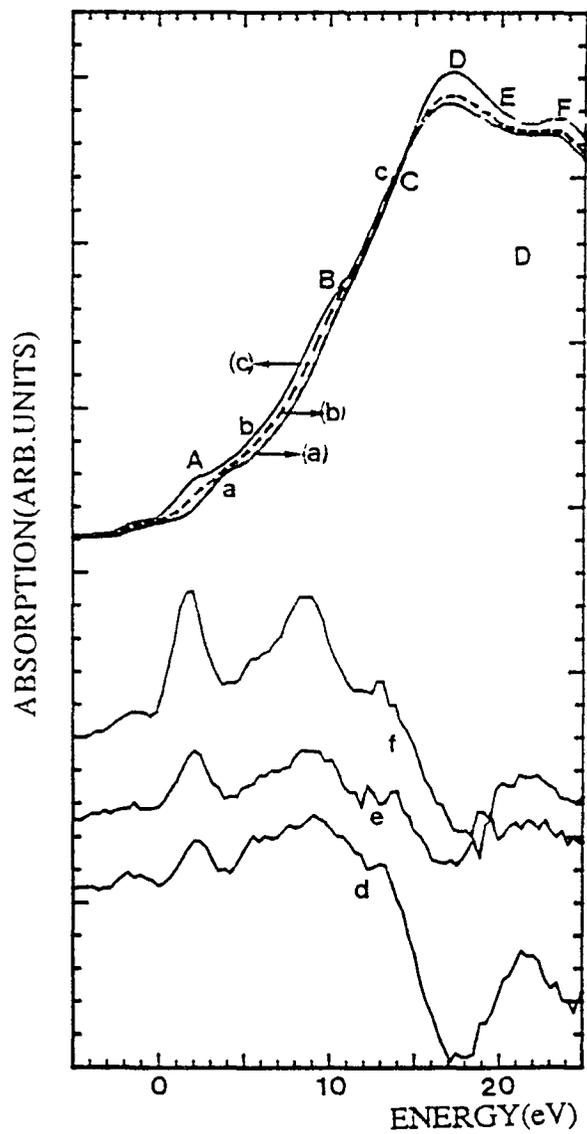


Figure III-30: a) seuil K du cuivre dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristallin à la température ambiante. b) à 700 ° C. c) à 700 ° C sous 1 atm N_2 . d) différence entre les spectres à l'ambiante et 450 ° C. e) différence entre les spectres à 450 et 700 ° C. f) T = 700 ° C, différence entre les spectres à 1 atm O_2 et 1 atm N_2 .

à une atmosphère d'azote. Contrairement à la poudre, lors de la montée en température jusqu'à 450 °C, nous n'avons pas obtenu un signal différence similaire à une dérivée (figure III-30 d)). Ceci indique que la disparition des trous dans la bande 2p de l'oxygène doit se faire en premier selon l'axe \vec{c} . Nücker et al. [91] ont fait la même remarque en interprétant les seuils EELS O1s sur monocristal. Ce que nous observons est l'apparition d'une structure à 2.1 eV augmentant et se décalant vers les basses énergies en fonction de la température, ainsi qu'un signal non résolu entre 5 et 13 eV.

Lors du cycle à 700 °C, on observe cette fois un comportement identique à celui de la poudre (figure III-30 f)) si ce n'est un décalage en énergie déjà observé sur les échantillons de départ (tableau III-2). Notons que l'équilibre thermodynamique sur le monocristal a été beaucoup plus long à atteindre que sur la poudre, comme il fallait s'y attendre.

Les résultats sur monocristal, on le voit, sont moins clairs que sur la poudre; mais nous essayerons lors de la discussion qui suit, sinon de les interpréter, au moins de s'y référer.

III - 4 - 4 - Discussion

Les résultats que nous obtenons sur la poudre ont montré la présence de cuivre formellement monovalent (Cu I) en proportion non négligeable pour des δ voisins de 0.3. Ceci est en contradiction avec le simple modèle ionique qui prévoit l'apparition de cuivre monovalent seulement lorsque δ dépasse la valeur 0.5. D'un autre côté nous avons vu que les expériences d'XPS donnent une fraction de cuivre formellement trivalent (Cu III) plus importante que le modèle ionique ne le prévoit, ceci sur toute la gamme de concentrations. La combinaison des deux résultats permet de penser qu'une forte proportion du cuivre divalent prévue dans le modèle ionique est en fait remplacée par un mélange de cuivre Cu I et Cu III.

Le passage de la phase supraconductrice à 90 K à la phase à 60 K s'accompagne principalement de la transformation de Cu III en Cu II via la perte de trous dans la bande 2p de l'oxygène ayant la symétrie \vec{z} comme le suggère les expériences faites sur le monocristal. L'apparition, certes faible mais non négligeable, de cuivre Cu I entre ces deux phases pourrait expliquer la chute de la T_c . Le passage de la phase à 60 K à la phase isolante antiferromagnétique s'accompagne, elle, d'une importante apparition de cuivre Cu I en même temps que se termine la transformation Cu III en Cu II. D'après nos résultats, le cuivre Cu I doit se trouver sur les sites Cu(1) qui n'ont plus d'oxygène premier voisin le long des chaînes. Ceci explique pourquoi les trous de la bande p_z disparaissent en premier lors de la désoxygénation (ou apparaissent en dernier lors de l'oxygénation) si l'on restreint les trous à être de symétrie \vec{z} . Ce point de vue est conforté par les mesures des seuils L_3 du cuivre sur monocristal [92] qui montrent qu'il n'existe pas de configuration $|d^9 \underline{L} >$ orientée selon \vec{z} pour $\delta \gtrsim 0.45$.

En guise de conclusion sur ce travail, on peut résumer la situation suggérée par nos résultats comme suit:

- dans un échantillon de δ voisin de 1, lors de l'oxygénation, un atome d'oxygène va se placer entre deux atomes de cuivre Cu(1) qui vont se comporter à l'image d'un réservoir d'électrons pour l'atome d'oxygène avec pour résultat la transformation Cu I \rightarrow Cu II. Les trous ont alors la symétrie p_x, p_y .

- Dans le cas où δ est voisin de 0, un atome d'oxygène va remplir une lacune située près d'un atome de cuivre Cu(1) déjà tri-coordonné. En conséquence, la liaison doit se faire via deux atomes d'oxygène déjà présents (O(4)) et a pour résultat la création d'un trou de symétrie p_z , induisant la transformation Cu II \rightarrow Cu III ($|d^9 \underline{L} >$) sur le site Cu(2).

Pour confirmation, on peut se rappeler la forte réduction de la distance Cu(2) - O(4) lors du passage $\delta = 1$ vers $\delta = 0$ (2.47 Å pour 2.34 Å).

- Le cas intermédiaire (δ voisin de 0.5) est un mélange des deux cas extrêmes.

III - 5 - CONCLUSION

Pour conclure cette première partie, vouée à l'étude spectroscopique des céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, nous voudrions rappeler les principaux résultats auxquels nous aboutissons:

- Les expériences d'XPS ont montré de façon certaine l'existence d'une structure satellite située à 2 eV (vers les hautes énergies de liaison) de la structure associée à la configuration $|2p^5 d^{10} \underline{L} \rangle$. L'intensité de ce satellite est de plus en plus importante au fur et à mesure que le paramètre δ diminue. Nous avons identifié cette contribution à un shake down dû à une configuration $|2p^6 d^9 \underline{L} k \rangle$ présente dans l'état initial, donnant lieu à une valence formelle de 3 pour les atomes de cuivre. L'électron k est introduit de façon à obtenir une hybridation sur le même site. Soulignons que la photoémission a été incapable de distinguer les deux sites de cuivre Cu(1) et Cu(2), ni d'observer la présence de cuivre monovalent du fait de la grande largeur des raies 2p.

- Ce sont les expériences de XAS qui ont permis d'identifier la présence de cuivre monovalent sur les sites Cu(1) lorsque δ est au moins égal à 0.3. Elles ont également permis de dégager le processus de la transformation $\text{Cu I} \rightarrow \text{Cu II} \rightarrow \text{Cu III}$ au cours de la transition stoechiométrique $\text{O}_6 \rightarrow \text{O}_7$. Les résultats sur monocristal vont dans le sens de la formation de trous de symétrie p_z dans la bande 2p de l'oxygène dans la dernière étape de la transition stoechiométrique (δ voisin de 0).

Les expériences de XAS confirment donc les expériences d'XPS et les complètent en indiquant la présence de cuivre 1^+ dans l'état fondamental. La non distinction des sites Cu(1) et Cu(2) en photoémission nous à amener à hybrider chaque site via l'introduction d'un électron de conduction k . Il n'est pas impossible qu'un modèle un peu plus sophistiqué dans lequel nous aurions à faire à un mélange (Cu I, Cu II) (statique ou mixte) sur le site Cu(1), et (Cu II, Cu III) sur le site Cu(2) soit plus réaliste.

Dans tous les cas, la présence de cuivre formellement trivalent dans l'état fondamental de ces céramiques joue un rôle plus qu'important sur leurs propriétés supraconductrices.

Bibliographie

- [1] - H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm. 120b,122b,124c (1911)
- [2] - W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwiss. **21**, 787 (1933)
- [3] - F. London and H. London, Proc. Roy. Soc. (Londres) **A 149**, 71 (1935) ;
Physica **2**, 341 (1935)
- [4] - V.L. Ginzburg and L.D. Landau, "collected papers of Landau",
Gordon and Breach, Science Publishers, pp 546-568 (1965)
- [5] - J. Bardeen, L.N. Cooper and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **106**, 162
(1957); **108**, 1175 (1957)
- [6] - J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986)
- [7] - J.R. Gavaler, Appl. Phys. Lett. **23**, 480 (1973)
- [8] - Pour une revue détaillée historique de ces différents résultats, voir par
exemple: A.I. Golovashkin, Sov. Phys. Usp. **30** (8), 659 (1987); P.B.
Vigman, Sov. Phys. Usp. **30** (8), 729 (1987); J.G. Bednorz and K.A.
Müller, Rev. Mod. Phys. **60** (3), 585 (1988)
- [9] - M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao,
Z.J. Huang, Y. Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908
(1987)
- [10] - C.W. Chu, J. Bechthold, L. Gao, P.H. Hor, Z.J. Huang, R.L. Meng,
Y.Y. Sun, Y. Q. Wang and Y.Y. Xue, Phys. Rev. Lett. **60**, 941 (1988)
- [11] - Z.Z. Sheng and A.M. Hermann, Nature **332**, 138 (1988)
- [12] - L. Hongbao, C. Liezhao, Z. Ling, M. Zhiqiang, L. Xiaoxiang, Y.
Zhidong, X. Bai, M. Xianglei, Z. Guien, R. Yaozhong, C. Zhaojia and
Z. Yuheng, Sol. State. Com. **69** (8), 867 (1989)
- [13] - J. Bok, Sol. State. Com. **67** (3), 251 (1988)
- [14] - D. Estève, J.M. Martinis, C. Urbina, M.H. Devoret, G. Collin, P.
Monod, M. Ribault and A. Revcolevschi, Europhys. Lett. **3**, 1237
(1987)

- [15] - B.W. Ricketts, R.B. Roberts, R. Driver and H.K. Welsh, Sol. State Com. **64** (10), 1287 (1987)
- [16] - L. Forro, M. Raki, J.Y. Henry and C. Ayache, Sol. State Com. **69** (11), 1097 (1989)
- [17] - Pour une revue des résultats obtenus sur la structure de Y-Ba-Cu-O et de ses dérivés, on peut consulter l'article suivant: R. Beyers and T.M. Shaw, "Solid State Physics", H. Ehrenreich et D. Turnbull éditeurs, vol. 42, p. 135-212, Academic Press, inc. (1989)
- [18] - R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak and D. Werder, Phys. Rev. B **36**, 5719 (1988); I. Feldner, I. Nowik and Y. Yeshurun, Phys. Rev. B **36**, 3923 (1987)
- [19] - J. Zaanen, A.T. Paxton, O. Jepsen and O.K. Anderson, Phys. Rev. Lett. **60**, 2685 (1988)
- [20] - K.J. Leary, H-C. zur Loye, S.W. Keller, T.A. Falten, W.K. Ham, J.N. Michaels and A.M. Stacy, Phys. Rev. Lett. **59**, 1236 (1987)
- [21] - D.E. Morris, R.M. Kuroda, A.G. Markelz, J.H. Nickel and J.Y.T. Wei, Phys. Rev. B **37**, 5936 (1988)
- [22] - J.Y. Pascal, R.B. Schwarz, C.B. Pierce, L. Bernardez, A. Connors and R. Meisenheimer, Phys. Rev. B **39**, 6690 (1989)
- [23] - Pour une revue détaillée de ces expériences, voir: M. Tinkham and C.J. Lobb, "Solid State Physics", H. Ehrenreich et D. Turnbull éditeurs, vol. 42, p. 122-131, Academic Press, inc. (1989)
- [24] - J.S. Tsai, I. Takeushi, J. Fujita, T. Yoshitake, S. Miura, S. Tanaka, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima and K. Yamamoto, Physica C **153-155**, 1385 (1988)
- [25] - C. Zhaojia, Z. Yong, Y. Hongshun, C. Zuyao, Z. Dongnin, Q. Yitai, W. Baimei and Z. Qirui, Sol. State Com. **64** (5), 685 (1987)
- [26] - E. Braun, G. Jackel, B. Roden, J.G. Sereni and D. Wohlleben, Z. Phys. B **72**, 169 (1988)

- [27] - M.V. Nevitt, G.W. Crabtree and T.E. Klippert, Phys. Rev. B **36**, 2398 (1988)
- [28] - S.E. Inderhees, M.B. Salamon, T.A. Friedmann and D.M. Ginsberg, Phys. Rev. B **36**, 2401 (1988)
- [29] - M.B. Maple, Y. Dalichaouch, J.M. Ferreira, R.R. Hake, B.W. Lee, J.J. Neumeier, M.S. Torikachvili, K.N. Yang and H. Zhou, Physica **148B**, 155 (1987)
- [30] - T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszak, N.P. Sing, R.L. Opila, B. Batlogg, L.W. Rupp and D.W. Murphy, Phys. Rev. B **36**, 8365 (1987)
- [31] - J.M. Tarascon, L.H. Greene, P. Barboux, W.R. Mac Kinnon, G.W. Hull, T.P. Orlando, K.A. Delin, S. Foner and E.J. Mac Niff Jr., Phys. Rev. B **36**, 8393 (1987)
- [32] - S.X. Dou, N. Savvides, X.Y. Sun, A.J. Bourdillon, C.C. Sorrell, J.P. Zhou and K.E. Easterling, J. Phys. C **20**, L1003 (1987)
- [33] - P. Mandal, A. Poddar, P. Choudhury, A.N. Das and B. Ghosh, J. Phys. C **20**, L953 (1987)
- [34] - G. Wendin, J. de Physique, Colloque C9 **C9**, 1157 (1987)
- [35] - J.C. Fuggle, J. Fink and N. Nücker, Proceedings High T_c superconductivity Conference, Trieste 88; ed. Y. Lu, E. Tosatti et al. Publ. World Scientific, Singapore (1988)
- [36] - A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida and B. Okai, Phys. Rev. B **35**, 8814 (1987)
- [37] - F. Baudalet, G. Collin, E. Dartyge, A. Fontaine, J.P. Kappler, G. Krill, J.P. Itie, J. Jegoudez, M. Maurer, Ph. Monod, A. Revcholevski, H. Tolentino, G. Tourillon and M. Verdaguer, Z. Phys. B **69**, 141 (1987)
- [38] - A. Bianconi, A. Congiu Castellano, M. de Santis, P. Rudolf, P. Lagarde, A.M. Flank and A. Marcelli, Sol. State Com. **63**, 1009 (1987)

- [39] - A. Bianconi, A. Congiu Castellano, M. de Santis, C. Politis, A. Marcelli, S. Mobilio and A. Savoia, *Z. Phys. B* **67**, 307 (1987)
- [40] - P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hufner, C. Politis, R. Hoppe and H.P. Müller, *Z. Phys. B* **67**, 497 (1987)
- [41] - A. Fujimori, E. Takayama-Muromachi and Y. Uchida, *Sol. State Com.* **63**, 857 (1987)
- [42] - A. Bianconi, A. Congiu Castellano, M. de Santis, P. Delogu, A. Gargano and R. Giorgi, *Sol. State Com.* **63**, 1135 (1987)
- [43] - S. Kohiki, T. Hamada and T. Wada, *Phys. Rev. B* **36**, 2290 (1987)
- [44] - P. Steiner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, S. Hufner and C. Politis, *Z. Phys. B* **67**, 19 (1987)
- [45] - P.W. Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987)
- [46] - Pour une revue détaillée sur la structure électronique de Y-Ba-Cu-O, voir: K.C. Hass, "Solid State Physics", H. Ehrenreich et D. Turnbull éditeurs, vol. 42, p. 213-270, Academic Press, inc. (1989)
- [47] - G. Van der Laan, C. Westra, C. Haas and G.A. Sawatzki, *Phys. Rev. B* **23**, 4369 (1981)
- [48] - A. Fujimori and F. Minami, *Phys. Rev. B* **30**, 957 (1984)
- [49] - L. C. Davis, *J. Appl. Phys.* **59**, R25 (1986)
- [50] - Z. Shen, J.W. Allen, J.J. Yeh, J.S. Kang, W. Ellis, W. Spicer, I. Lindau, M.B. Maple, Y.D. Dalichaouch, M.S. Torikachvili, J.Z. Sun and T.H. Geballe, *Phys. Rev. B* **36**, 8414 (1987)
- [51] - J. Park, S. Ryu, M. Han and S.J. Oh, *Phys. Rev. B* **37**, 10867 (1988)
- [52] - J. Zaanen, G.A. Sawatzky and J.W. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985)
- [53] - S. Larsson, *Chem. Phys. Lett.* **40**, 362 (1976)
- [54] - J. Ghijsen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatzky and M.T. Czyzyk, *Phys. Rev. B* **38**, 11322 (1988)

- [55] - A. Bianconi, J. Budnick, G. Demazeau, A.M. Flanck, A. Fontaine, P. Lagarde, J. Jegoudez, A. Revcholevschi, A. Marcelli and M. Verdaguer, non publié
- [56] - T.A. Smith, J.E. Penner-Hahn, M.A. Berding, S. Doniach and K.O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 5945 (1985)
- [57] - J.E. Penner-Hahn, R.A. Scott, K.O. Hodgson, S. Doniach, S.R. Desjardins and E.I. Salomon, *Chem. Phys. Lett.* **88**, 595 (1982)
- [58] - R.A. Bair and W.A. Goddard, *Phys. Rev. B* **22**, 2767 (1980)
- [59] - H. Oyanagi, H. Ihara, T. Matsushita, M. Hirabayashi, N. Terada, M. Tokumoto, K. Senzaki, Y. Kimura and T. Yao, *Jpn. JAP* **26**, L488 (1987)
- [60] - J.A. Yarmoff, D.R. Clarke, W. Drube, U.O. Karlsson, A. Taleb-Ibrahimi and F.J. Himpsel, *Phys. Rev. B* **36**, 3967 (1987)
- [61] - N. Nücker, J. Fink, J.C. Fuggle, P.J. Durham and W.M. Timmerman, *Phys. Rev. B* **37**, 5158 (1988)
- [62] - T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer, M.F. Ravet, A. Menny, H. Tolentino and A. Fontaine, *Phys. Rev. B* **37**, 7516 (1988)
- [63] - M.F. Ravet and M. Maurer communication privée
- [64] - J.F. Marucco, C. Noguera, P. Garoche and G. Collin, non publié
- [65] - K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1228 (1987)
- [66] - J. Hauck, K. Bickmann and F. Zucht, *Z. Phys. B* **67**, 229 (1987)
- [67] - P.K. Gallagher, H.M. O'Bryan, S.A. Sunshine and D.W. Murphy, *Mater. Res. Bull.* **22**, 995 (1987)
- [68] - P. Dhez, S. Megtert, M.F. Ravet and E. Ziegler, *Proc. of STIE, San Diego 1988*, **984**, 89 (1988)
- [69] - voir par exemple: J. Van den Berg, G.J. Van der Beck, P.H. Kes, G.J. Neuiwenhuis, J.A. Mydosh, H.W. Zandbergen, F.P.F. Van Berkel, R. Steens and D.J.W. Ijdo, *Europhys. Lett.* **4**, 737 (1987)

- [70] - M. Ould Abderrahim Elbah, Thèse de l'université de Nancy I (1988)
- [71] - R. Beyers, G. Gorman, P.M. Grant, V.Y. Lee, R.M. Macfarlane, S.S.P. Parkin, S.J. La Placa, B.T. Ahn, T.M. Gür and R.A. Huggins, non publié (voir la figure dans la réf. 17 du précédent chapitre)
- [72] - R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurak and D. Werder, *Nature* **329**, 423 (1987)
- [73] - B. Dauth, T. Kachel, P. Sen, K. Fischer and M. Campagna, *Z. Phys. B* **68**, 407 (1987)
- [74] - P.C. Healy, S. Myhra, J.C. Rivière, A.M. Stewart and J.G. Thomson, *Phil. Mag Lett.* **58**, 139 (1988)
- [75] - P.C. Healy, S. Myhra and A.M. Stewart, *Phil. Mag. B* **58**, 257 (1988)
- [76] - W.K. Ford, C.T. Chen, J. Anderson, J. Kwo, S.H. Liou, M. Hong, G.V. Rubenacker and J.E. Drumheller, *Phys. Rev. B* **37**, 7924 (1988)
- [77] - S. Contarini and J.W. Rabalais, *J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom.* **35**, 191 (1985)
- [78] - Y. Fukuda, M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Namba, Y. Syono and M. Tachiki, *Phys. Rev. B* **39**, 11494 (1989)
- [79] - J. Zaanen, C. Westra and G.A. Sawatsky, *Phys. Rev. B* **33**, 8060 (1986)
- [80] - P. Steiner, S. Hufner, V. Kinsinger, I. Sander, B. Siegwart, H. Schmitt, R. Schulz, S. Junk, G. Schwitzgebel, A. Gold, C. Politis, H.P. Müller, R. Hoppe, S. Kemmer-Sack and C. Kunz, *Z. Phys. B* **69**, 449 (1988)
- [81] - H. Ihara, M. Jo, N. Terada, M. Hirabayashi, H. Oyanagi, K. Murata, Y. Kimura, R. Sugise, I. Hayashida, S. Ohashi and M. Akimoto, *Physica C* **153-155**, 131 (1988)
- [82] - J.P. Burger, L. Lesueur, M. Nicolas, J.N. Daou, L. Dumoulin and P. Vajda, *J. Phys.* **48**, 1419 (1987)
- [83] - P. Monod, M. Ribault, F. d'Yvoire, J. Jegoudez, G. Collin and A. Revcolevschi, *J. Phys.* **48**, 1419 (1987)

- [84] - Proceedings of the international conference on valence fluctuation, Zurich 1982. Edité par P. Wachter et H. Boppart (North-Holland, Amsterdam)
- [85] - Proceedings of the international conference on valence fluctuation, Cologne 1984. Edité par E. Müller-Hartman, B. Roden et D. Wöhlleben, *J. Magn. Magn. Mater.* **47-48** (1985)
- [86] - O. Gunnarson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1987)
- [87] - J. Zaanen and G.A. Sawatsky, *Phys. Rev. B* **33**, 8074 (1986)
- [88] - H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, G. Tourillon, T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer and M.F. Ravet, International symposium on the electronic structure of high Tc superconductors, Rome 1988. Edité par A. Bianconi (1988)
- [89] - H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer, M.F. Ravet and G. Tourillon, *Phys. Lett.* **A139**, 474 (1989)
- [90] - H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, G. Tourillon, T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer and M.F. Ravet, *Physica B* **158**, 482 (1989)
- [91] - N. Nücker, H. Romberg, X.X. Xi, J. Fink, B. Gegenheimer and Z.X. Zhao, *Phys. Rev. B*, **39**, 6619 (1989)
- [92] - A. Bianconi, M. De Santis, A. Di Cicco, A.M. Flanck, A. Fontaine, P. Lagarde, H. Katayama-Yoshida, A. Kotani and A. Marcelli, *Phys. Rev. B* **38**, 7196 (1988)

Chapitre IV

ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES INTERFACES TERRES RARES/METAUX DE TRANSITION

Après une brève discussion de l'intérêt des systèmes terres rares-métaux de transition (TR-MT), nous présentons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus lors de l'étude des interfaces Yb/Pd et Eu/Pd. Nous verrons que les problèmes de diffusion régissent le comportement de ces deux systèmes. Nous essaierons également de développer un modèle de croissance dans chacun des deux cas, et de relier les différences existantes aux propriétés électroniques des interfaces.

IV - 1 - INTRODUCTION

IV - 1 - 1 - Généralités

Dans la classification périodique, les lanthanides présentent quelques particularités: ce sont les premiers éléments pour lesquels la sous-couche électronique 4f commence à se remplir. Ces états 4f sont en règle générale très localisés et situés au voisinage du niveau de Fermi (qqe eV). Ceci peut donner lieu à une particularité très intéressante connue sous le nom de valence intermédiaire, que l'on rencontre dans certains composés de terres rares dites anormales (Ce, Sm, Yb, Tm, Eu, voire même Tb [1]). On peut caractériser cette propriété, par la très faible

différence d'énergie entre les configurations $4f^n (5d6s)^2$ et $4f^{n-1} (5d6s)^3$ qui peut induire des fluctuations entre les deux états de valence de la terre rare. L'état de valence intermédiaire est alors décrit comme un mélange quantique des deux états atomiques $4f^n$ et $4f^{n-1}$. L'influence de l'ordre local sur cette instabilité électronique bien qu'étant un point essentiel reste encore assez mal connue.

Dans le cas des systèmes TR-MT, on sait que le remplissage de la bande d de l'élément de transition joue un rôle fondamental dans l'apparition de fluctuations de charges 4f. Pour le cérium, par exemple, on a pu montrer [2] qu'une forte densité d'état au niveau de Fermi pourrait favoriser l'hybridation, et ainsi délocaliser un électron 4f pour induire une valence intermédiaire. Remarquons toutefois que le cas du cérium est un problème à part, du fait de la plus grande délocalisation de l'orbitale 4f qui va avoir tendance à s'hybrider très fortement avec les électrons de conduction. La notion de valence est donc beaucoup plus sujette à discussion pour cet élément que pour les autres terres rares.

Si l'on sait que les propriétés des systèmes TR-MT (de première ou de deuxième série) dépendent en grande partie de l'état de valence de la terre rare (en particulier de l'état valence intermédiaire ou non), il est non moins clair que l'environnement local de la terre rare joue un rôle également important, via la configuration électronique de l'élément de transition. C'est dans ce cadre que l'étude des interfaces TR/MT s'avère d'une grande utilité. A l'heure actuelle les propriétés des dépôts ultra-minces d'une terre rare sur un métal de transition sont encore relativement peu connues. L'une des raisons est sans doute liée aux problèmes d'interdiffusion souvent rencontrée dans ces systèmes et relativement absente dans les systèmes TR/semi-conducteurs*, qui sont

* De nombreuses études ont été faites sur les interfaces TR/semi-conducteurs, en particulier TR/Si, pour lesquelles, il y a généralement formation d'un alliage sur les

par conséquent les plus étudiés. D'une façon générale, les travaux effectués sur les systèmes Sm/Cu [3], Sm/Pd [4], Sm/Mo [5,6] et Yb/Ni [7-9], Yb/Mo [6,10], Yb/Cu [11], ont soulevé le problème de la valence des atomes de terre rare adsorbés sur une surface. Par exemple, l'ytterbium est divalent en surface dans les trois cas, à l'image du métal, tandis que le samarium est à valence hétérogène sur Cu (001) et à valence 3 sur Pd (001). Ces résultats montrent bien que l'environnement "chimique" de la terre rare joue un rôle crucial sur sa configuration électronique. La tendance "générale" des terres rares à avoir une valence de surface plus faible que dans le volume se comprend aisément dans le modèle empirique de Johansson [24]: Par exemple, un atome trivalent forme des liaisons plus fortes qu'un atome divalent et donc, la perte de liaisons pour former une surface "coûte plus cher" en termes d'énergie que dans le cas divalent (figure IV-1).

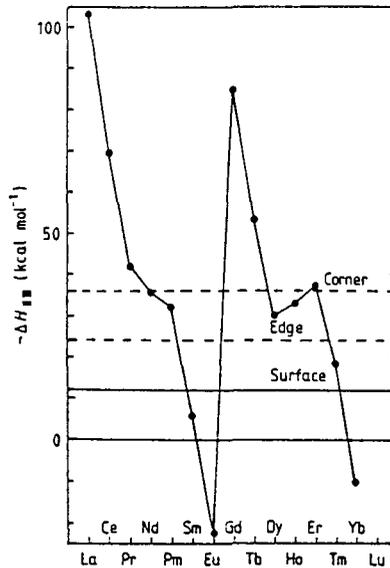


Figure IV-1: différence d'énergie $\Delta H_{II, III}$ entre l'état divalent et l'état trivalent des terres rares. Pour les éléments où $\Delta H_{II, III}$ tombe en dessous de la ligne critique de surface, l'état de surface est divalent (d'après [24]).

toutes premières monocouches de l'interface, puis croissance d'un film mince de TR (à 300 K). Ce phénomène est analogue à celui que nous allons rencontrer lors de l'étude de l'interface Yb/Pd à 100 K.

IV - 1 - 2 - Intérêt technologique des systèmes TR-MT

Les propriétés électroniques, magnétiques et structurales inhabituelles de ces matériaux, découlent en grande majorité de l'instabilité électronique des orbitales 4f dont nous venons de discuter. Ainsi, de nombreux composés et alliages de type TR-MT présentent des propriétés magnétiques remarquables. Une revue de ces propriétés peut être trouvée dans l'article de Kirchmayer et al. [12]. Certains de ces matériaux et alliages sont aujourd'hui couramment utilisés comme aimants permanents: citons par exemple les aimants SmCo_5 et, plus récemment, les composés $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Lors de la fabrication des matériaux multicouches on peut espérer tirer parti de la formation de microstructures à propriétés magnétiques intéressantes dont l'application peut être envisagée.

Récemment, on a découvert que les systèmes TR-MT présentaient des propriétés catalytiques très intéressantes, qui sont elles aussi directement liées à la structure électronique particulière de ces composés. Citons les systèmes TR-Cu pour la synthèse du méthanol [13], ainsi que l'application générale des systèmes TR-MT pour leur haute résistance à la désactivation et à l'empoisonnement. Ces effets sont attribués aux réarrangements et à la ségrégation de surface en présence de gaz réactifs ou d'autres contaminants [14].

L'intérêt de l'étude des interfaces TR/MT est bien évidemment renforcé par le fait que ces systèmes peuvent être considérés comme des cas modèles pour l'étude spectroscopique des structures électroniques aux interfaces. En effet, comme les états de valence des terres rares anormales sont très sensibles à l'environnement local, il s'ensuit que les moyens d'analyse tels que la spectroscopie Auger, l'absorption X de surface (SXAS) et la photoémission X ou UV sont particulièrement bien adaptés à l'étude de ces systèmes.

IV - 1 - 3 - Le système Yb-Pd

L'interface Yb/Pd présente un grand intérêt du fait de la variété des propriétés électroniques des composés binaires standards [15-17] que l'on trouve dans le système Yb-Pd (figure IV-2). L'ytterbium est trivalent ($4f^{13}$) dans YbPd_3 , à valence mixte dans YbPd et Yb_3Pd_4 , et divalent ($4f^{14}$) dans Yb_3Pd et Yb_5Pd_2 . Cette variété est due à la petite différence d'énergie entre les deux configurations $4f^{13}$ et $4f^{14}$ (voisine [18] de 0.52 eV par atome d'ytterbium) et paraît responsable des différences de structures cristallines que l'on observe dans ces composés.

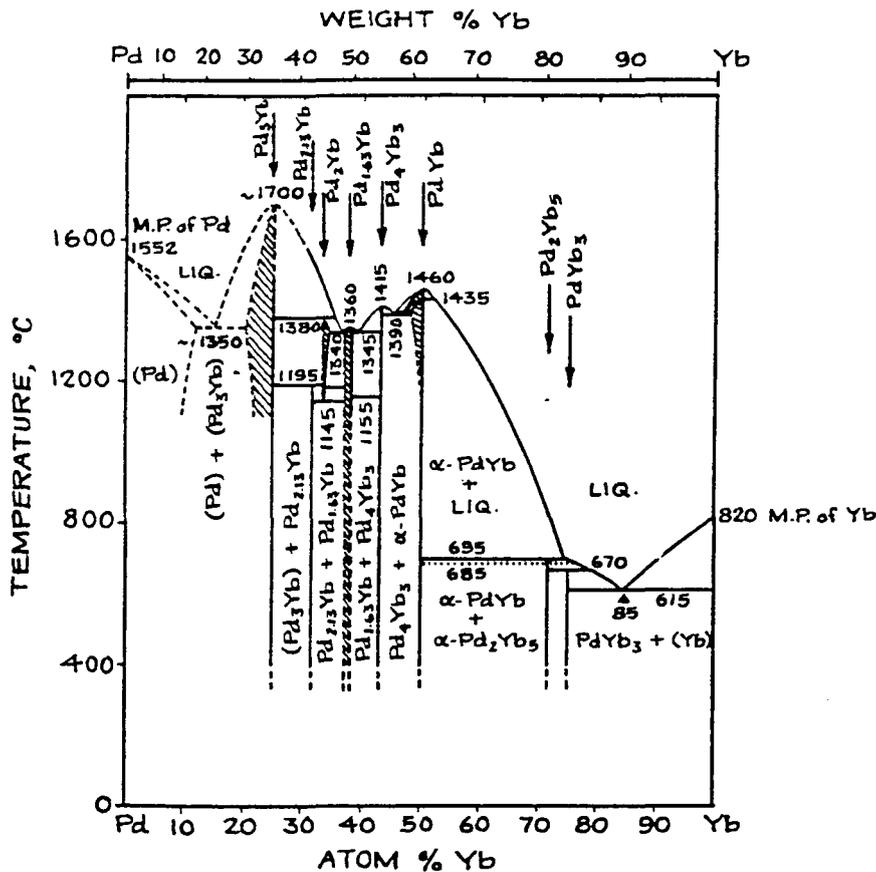


Figure IV-2: Diagramme de phase du système Yb-Pd (d'après [15]).

Dans les alliages amorphes $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$, la valence moyenne des atomes d'ytterbium a été déterminée à partir des expériences d'absorption X aux seuils L_{III} de l'ytterbium [2] pour un large domaine de concentration ($0.29 < x < 0.65$). Ces expériences ont montré l'existence d'une variation abrupte

de la valence pour une concentration proche de $x = 0.57$ (figure IV-3 a)), montrant ainsi que toute modification sur l'environnement local de l'ytterbium a une influence directe sur la configuration électronique de cet atome. Le désaccord entre les mesures de valence par absorption X et celles déduites des mesures magnétiques [19] ont été interprétées par la présence d'ions à valence intermédiaire dont la concentration est maximale au voisinage de la valeur critique $x = 0.57$ (figure IV-3 b)).

La sensibilité de la configuration électronique des atomes d'ytterbium à l'environnement local suggère que l'on peut tirer parti de cette sensibilité pour étudier l'interface Yb/Pd en déterminant la valence de l'ytterbium pour différents taux de couvertures.

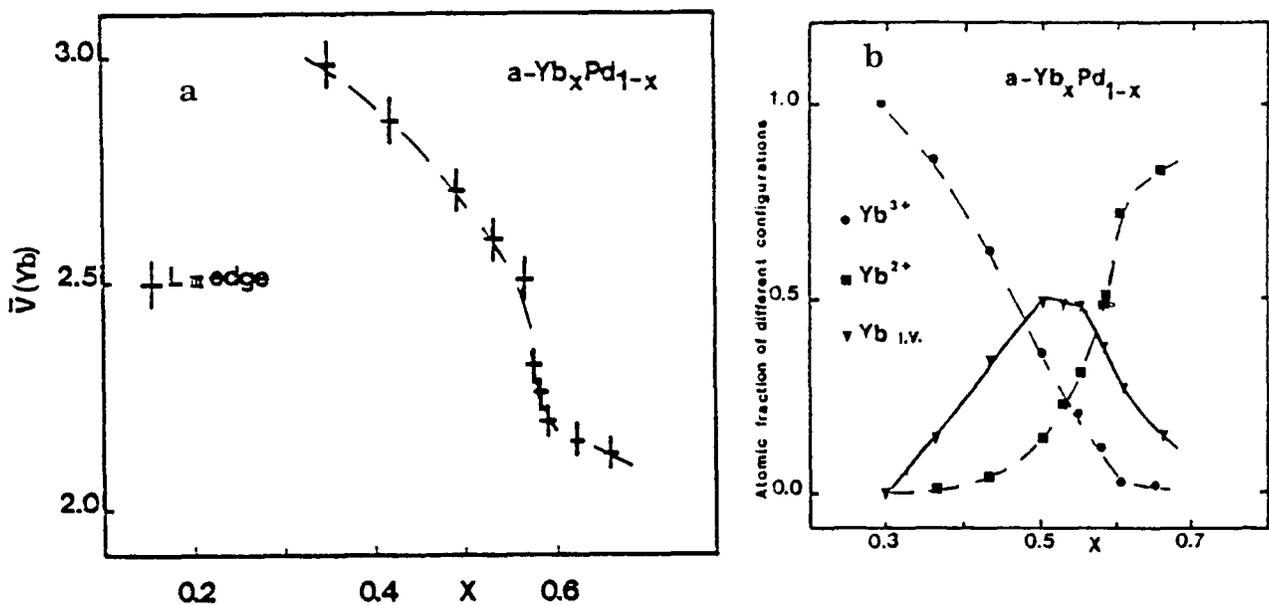


Figure IV-3: a) Valence moyenne de l'ytterbium (déduite des seuils L_{III} de l'ytterbium) dans les alliages amorphes $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$. b) Pourcentage des ions ytterbium de différente configuration électronique en fonction de la composition dans les alliages $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$ (d'après [2]).

IV - 1 - 4 - Le système Eu-Pd

L'euprium dans son état métallique ainsi que dans de nombreux composés est divalent ($4f^7$). Comme l'ytterbium, la différence d'énergie

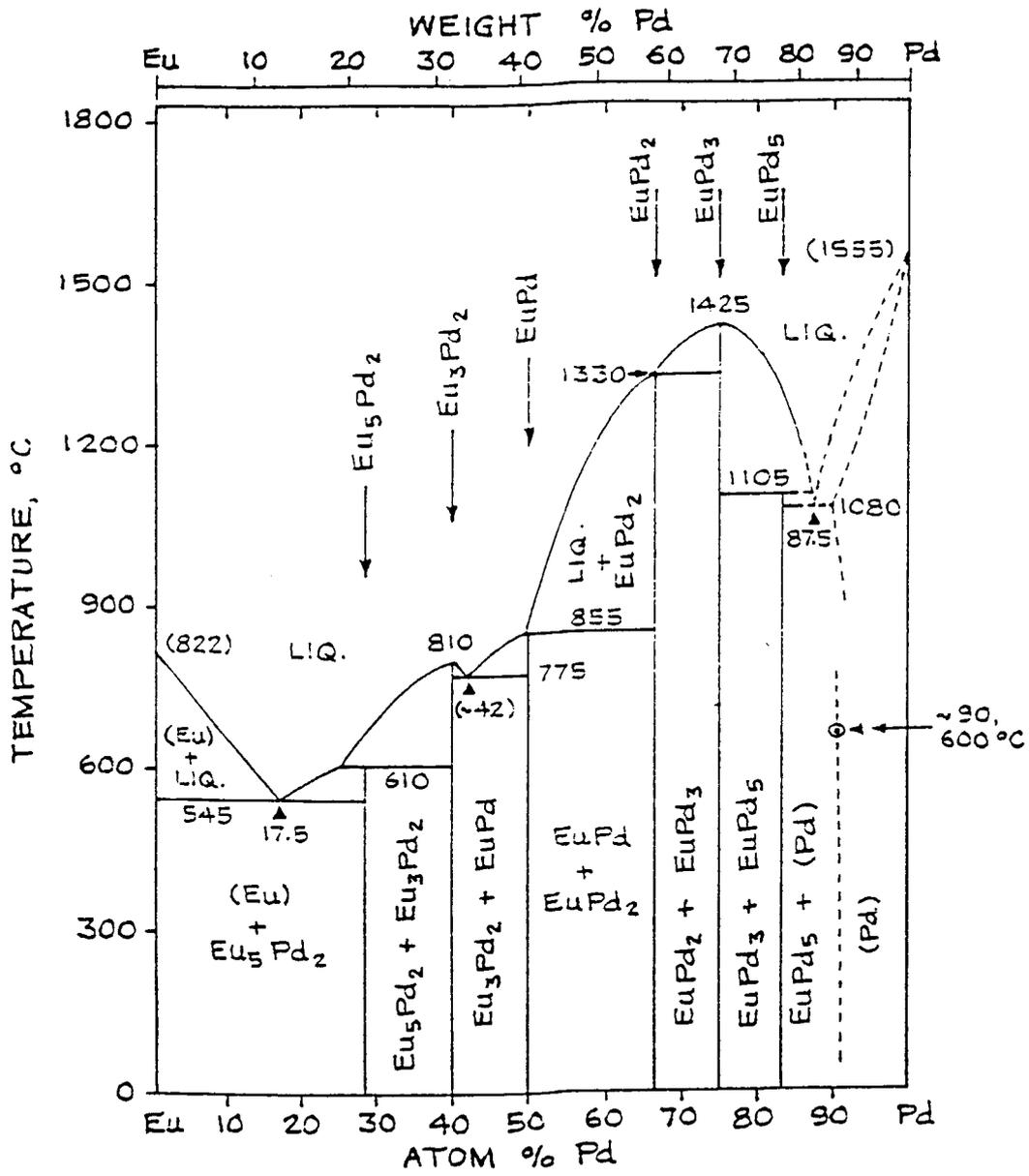


Figure IV-4: Diagramme de phase du système Eu-Pd.

entre les deux configurations $4f^7$ et $4f^6$ est assez faible (≈ 1 eV par atome d'euporium [20]). La stabilité de l'une ou l'autre de ces configurations dans un composé, est fonction de la nature du métal associé et de sa concentration. Dans les composés (TR-MT), les plus concentrés en TR sont divalents tandis que les plus dilués sont généralement trivalents.

Dans le système Eu-Pd [21-23] (figure IV-4), les composés EuPd_3 et EuPd_5 sont trivalents alors que EuPd_2 et EuPd sont divalents. Toutefois, contrairement au cas $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$, le caractère inhomogène du mélange de valence dans les alliages amorphes $\text{Eu}_x\text{Pd}_{1-x}$ a été clairement défini à partir de mesures d'absorption X, Mössbauer (figure IV-5), et d'aimantation [2]. Ces alliages sont construits à partir de deux environnements privilégiés qui imposent à l'euporium, soit la configuration $4f^7$, soit la configuration $4f^6$. La valence moyenne que l'on mesure décrit donc le pourcentage relatif de ces deux types d'environnement selon la composition.

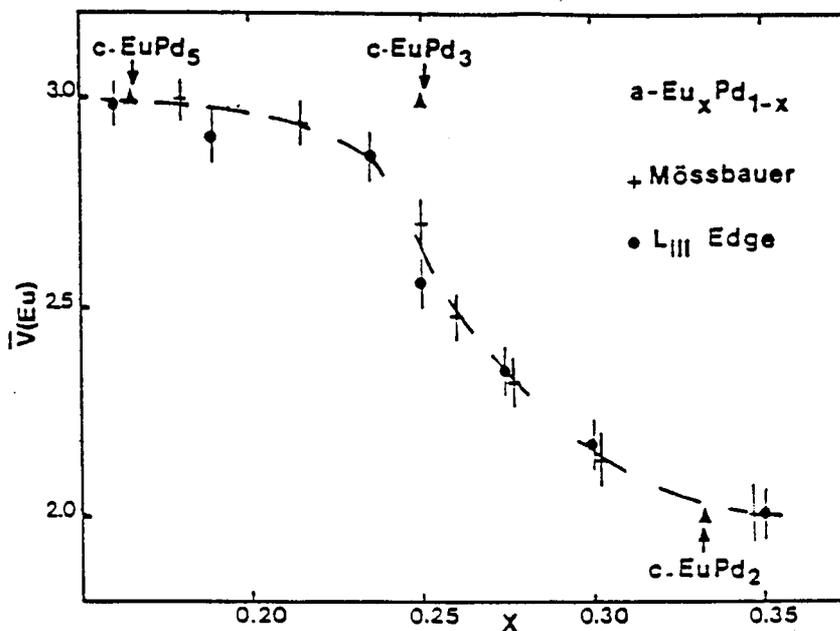


Figure IV-5: Valence de l'euporium dans les alliages amorphes $\text{Eu}_x\text{Pd}_{1-x}$, déduite des seuils d'absorption et des mesures Mössbauer (d'après [2]).

IV - 2 - ETUDE DE L'INTERFACE Yb/Pd

Les expériences [25,26] de photoémission UV (voir la figure II-7) et d'absorption X (seuils L_{III}) ont montré (figure IV-6) que l'ytterbium est trivalent dans le volume pour les faibles taux de couverture et divalent pour des taux de couverture équivalents à plusieurs dizaines d'Å déposés. De plus, quelle que soit l'épaisseur déposée, on constate toujours la présence d'ytterbium divalent en surface, ce qui est en accord avec les calculs de Johansson [24].

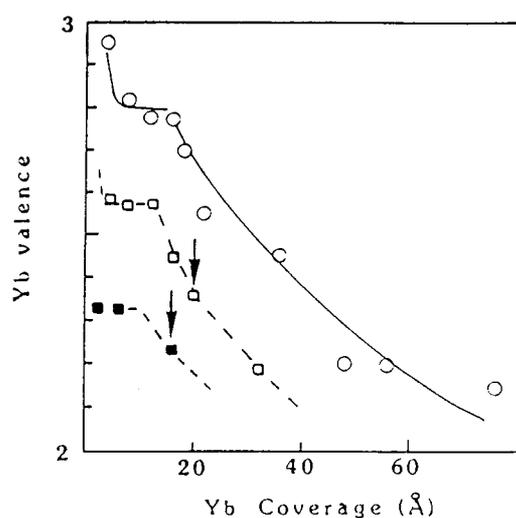


Figure IV-6: Interface Yb/Pd(111): variation de la valence moyenne des atomes d'ytterbium en fonction du taux de couverture. Cercles: mesures sur les seuils L_{III} de l'ytterbium à 300 K. Carrés blancs: mesures UPS (voir la figure II-7) à 300 K. Carrés noirs: idem à 77 K. Les flèches indiquent le moment où on voit apparaître l'ytterbium divalent en volume (d'après [26]).

D'un autre côté, cette étude a également montré que le système Yb/Pd diffuse à température ambiante et que les spectres Auger (XAES) $M_{4,5}VV$ et de photoémission 3d du palladium étaient fortement modifiés au fur et à mesure du dépôt (voir la figure II-2). Ce comportement général laisse

supposer que l'interface Yb/Pd est constituée d'un alliage dont la concentration (variable ou non) et la formation restent à définir. Cette conclusion et la possibilité de déterminer le mode de croissance de l'interface grâce à la spectrométrie Auger, nous ont conduit à compléter cette étude.

IV - 2 - 1 - Conditions et méthodes expérimentales

Nous rappelons ici les conditions dans lesquelles les expériences ont été effectuées, puis nous développons la méthode adoptée pour fabriquer les échantillons co-évaporés $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$. Ces alliages $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$ servent de référence pour la mesure du rapport des sections efficaces des transitions Auger de l'ytterbium et du palladium.

a) - Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées dans l'évaporateur où régnait une pression statique de 10^{-10} mbar. Avant évaporation, la surface Pd (111) a été préparée par des cycles répétés de bombardement sous ions argon, puis de reconstruction cristalline en effectuant des recuits jusqu'à 600 °C. A cette température, la recristallisation [25] est certaine. Les films ultra-minces d'ytterbium ont été évaporés sur ce substrat à des températures de 300 K et 77 K et ce, par dépôts successifs de 3 Å (5 Å à 300 K) pour les premières monocouches. La pression pendant les évaporations a toujours été inférieure à $6 \cdot 10^{-9}$ mbar.

Les spectres Auger (Pd $M_{4,5}VV$ et Yb $N_{4,5}(N_{6,7}N_{6,7}N_{6,7}V,VV)$) ont été enregistrés avec une énergie primaire de 2 keV, un courant incident de 1.4 μA et une modulation de 2 V crête à crête. La hauteur des signaux dérivés a été retenue pour mesurer les intensités Auger. La raison principale de ce choix est la très faible intensité du signal intégré du pic d'ytterbium qui nécessite, pour en calculer l'aire, de retrancher un fond continu dont la forme est différente en fonction des spectres traités; ce qui

rend cette procédure aléatoire. De façon à éliminer les erreurs dues aux variations du courant primaire ainsi qu'à la distance Auger-substrat (qu'il nous faut modifier pour pouvoir retourner l'échantillon), nous avons décidé de ne représenter que les rapports des signaux dérivés Auger du palladium et de l'ytterbium, qui sont indépendants de ces deux paramètres.

Les problèmes de contamination en oxygène ont été difficilement résolus et de nombreux essais préliminaires ont dû être effectués avant d'obtenir des conditions de travail satisfaisantes. Habituellement, pour une pression statique de quelques $5 \cdot 10^{-10}$ mbar dans l'évaporateur, il est possible de conserver une surface propre quelques heures (au regard de la méthode utilisée pour vérifier l'état de propreté de l'échantillon), comme on peut en juger au vu de la figure IV-7: le dépôt de 50 Å d'ytterbium sur un substrat de Si (à 300 K) ne commence à se polluer que 7 heures après l'évaporation. De la même façon, 24 heures après l'avoir nettoyée et reconstruite, la face (111) du monocristal de palladium ne présente aucun signal d'oxygène détectable.

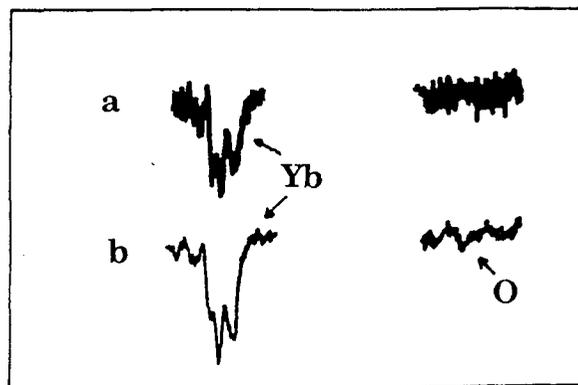


Figure IV-7: dépôt de 50 Å d'ytterbium sur une surface de silicium. a) Spectre Auger immédiatement après l'évaporation. b) 7 heures après (note: la durée d'enregistrement du spectre n'est pas la même pour les deux figures).



Figure IV-8: dépôt de 40 Å d'ytterbium sur le monocristal de palladium (111). a) à 77 K immédiatement après l'évaporation. b) remontée en température à 300 K, 20 mn après l'évaporation. c) T= 300 K, 5 heures après l'évaporation.

Par ailleurs, les résultats obtenus pour un dépôt de 40 Å d'ytterbium sur Pd(111) à 77 K (suivi d'une remontée en température jusqu'à 300 K) à une même pression statique (figure IV-8), sont intéressants: on observe une pollution de la surface tout à fait inhabituelle à la pression de travail considérée, en même temps qu'une preuve indiscutable de l'interdiffusion des deux matériaux. Il est clair que cette contamination très importante en oxygène est liée à la création d'une phase $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$ de grande réactivité. Bien que nous ne désirions pas entrer dans les détails de ce phénomène, il nous semble lié de façon probable à l'existence de la phase à valence intermédiaire que l'on trouve dans les alliages amorphes $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$. Bien entendu, nous avons été obligés de tenir compte de ce phénomène qui a sérieusement compliqué nos études. Une meilleure pression statique (10^{-10} mbar) et le contrôle continu du facteur temps (et également température), en limitant à 5 mn l'enregistrement des spectres et à 15 mn le temps entre deux évaporations successives, nous ont permis d'obtenir des spectres caractéristiques de dépôts propres et non altérés par la diffusion. Pour chaque spectre, la quantité d'oxygène a pu être estimée inférieure à 3% de la quantité d'ytterbium déposé. D'après les différences de sections efficaces, ceci revient à observer un signal d'oxygène inférieur à 15% du signal d'ytterbium [27].

b) - Echantillons co-évaporés

Pour obtenir des échantillons homogènes $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$ en concentration sur une épaisseur suffisante, il est nécessaire de garder un taux d'évaporation constant pour les deux matériaux pendant toute la durée de l'évaporation. Les quartz ne nous fournissent que la masse des matériaux déposés; il faut donc les relier à la concentration. Un calcul simple montre que ces quantités sont liées par la relation:

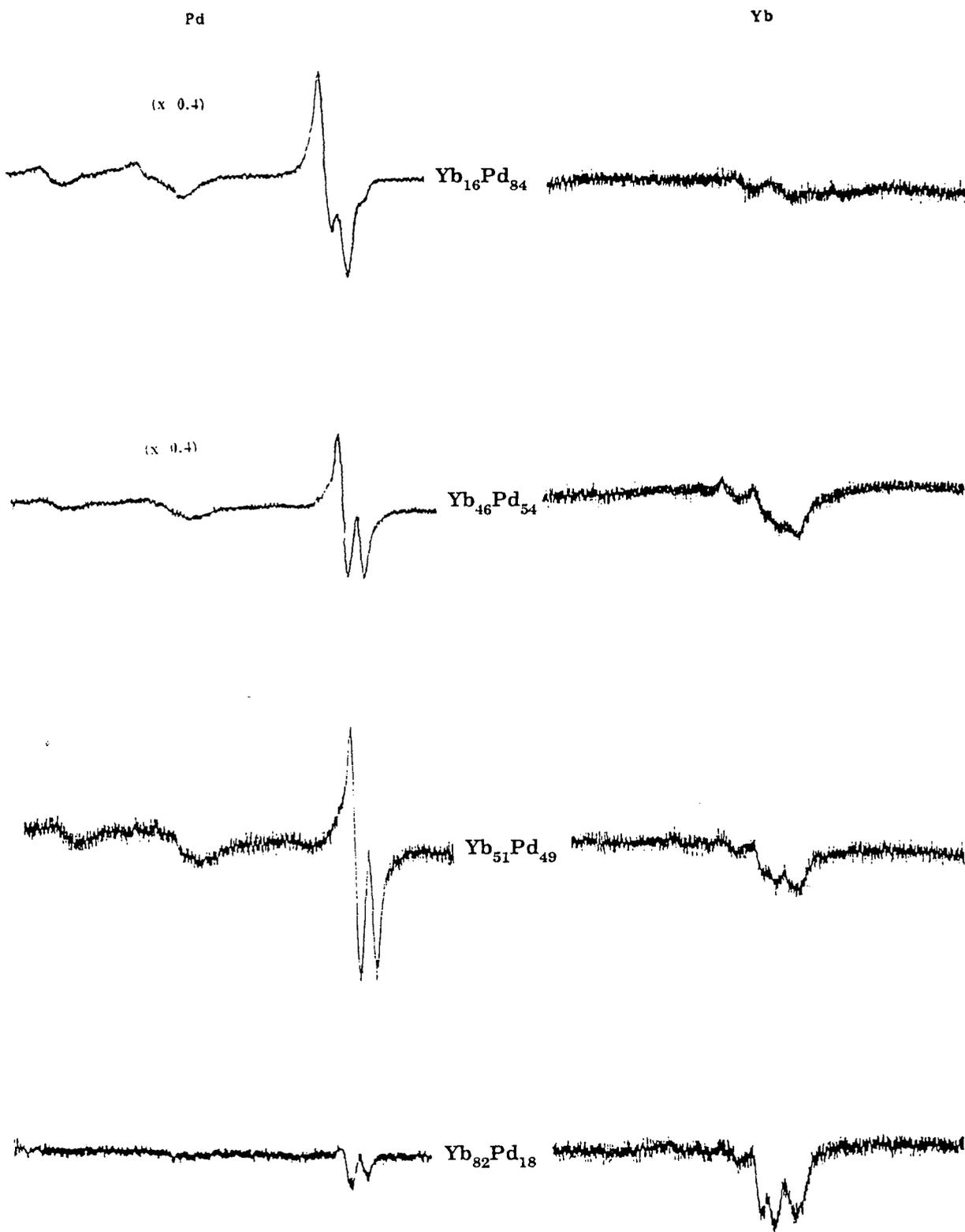


Figure IV-9: Spectres Auger du palladium et de l'ytterbium d'échantillons co-évaporés (100 Å sur un substrat de silicium). Entre parenthèses: facteur d'échelle.

$$x = \frac{1}{1 + \frac{d_{Yb} M_{Pd}}{d_{Pd} M_{Yb}} \cdot \frac{z_{Yb}}{z_{Pd}}} = \frac{1}{1 + K \cdot \frac{z_{Yb}}{z_{Pd}}}$$

où d_{Yb} et d_{Pd} sont les densités respectives de l'ytterbium et du palladium, M_{Yb} et M_{Pd} sont les masses atomiques, et z_{Pd} et z_{Yb} sont les grandeurs lues sur les quartz en ayant incorporé une densité fictive de 1 dans l'appareil de mesure. L'épaisseur totale, $e = z_{Pd} + z_{Yb}$, est choisie par l'expérimentateur. On obtient ainsi les épaisseurs z_{Pd} et z_{Yb} des dépôts:

$$z_{Pd} = \frac{e}{1 + \frac{1}{K} \cdot \frac{1-x}{x}} \quad \text{et} \quad z_{Yb} = e - z_{Pd}$$

Nos échantillons ont été évaporés selon cette procédure sur un substrat en silicium, à température ambiante, après avoir vérifié l'absence de toute interdiffusion en effectuant des tests préliminaires. L'épaisseur totale (réelle) du film était de 100 Å.

Les spectres Auger obtenus pour les quatre concentrations en ytterbium réalisées ($x = 0.82, 0.51, 0.46$ et 0.16) sont représentés sur la figure IV-9. On peut remarquer la grande différence de forme de ces spectres, tant pour le signal de palladium que pour le signal d'ytterbium. En passant de $x = 0$ à $x = 1$, la forme du signal de palladium s'éloigne de plus en plus de celle du palladium pur (voir la figure IV-14). Cette variation continue a été interprétée [28] par l'influence de la modification de la bande 4d du palladium (en fonction de la concentration) sur l'état final du processus Auger, dans lequel il y a deux trous 4d. Nous sommes donc dans le domaine $U_{eff} < \Gamma$ défini par Cini et Sawatsky, et cet effet, est un effet d'alliage, comme il a été observé dans les alliages Al-Pd, Ag-Pd et Mg-Pd [28]. Le fait que la structure Auger paraisse mieux résolue indique que le remplissage de la bande 4d s'accompagne d'un rétrécissement de la

largeur de bande dû à une localisation des états 4d de plus en plus importante.

En ce qui concerne le spectre de l'ytterbium, on constate aisément que sa forme est directement liée à la configuration électronique de la terre rare, montrant une fois de plus le rôle primordial de l'environnement local sur ce paramètre. En effet, pour des fortes concentrations d'ytterbium ($x \geq 0.5$) la ressemblance avec le spectre de l'ytterbium métallique (voir la figure IV-14)) suggère une valence de 2, alors que pour les faibles concentrations ($x \leq 0.5$) les spectres Auger évoluent vers les structures caractéristiques de l'ytterbium trivalent (voir la figure IV-14).

La figure IV-10 montre la variation du rapport des intensités des spectres de palladium et d'ytterbium en fonction du paramètre $(1-x)/x$. En supposant que les intensités relatives I_{Pd} et I_{Yb} dans un alliage Yb_xPd_{1-x} ne dépendent que des concentrations respectives de ces éléments (à surface analysée constante) nous pouvons écrire:

$$I_{Pd} = (1-x) I_{Pd}^0 \quad \text{et} \quad I_{Yb} = x I_{Yb}^0$$

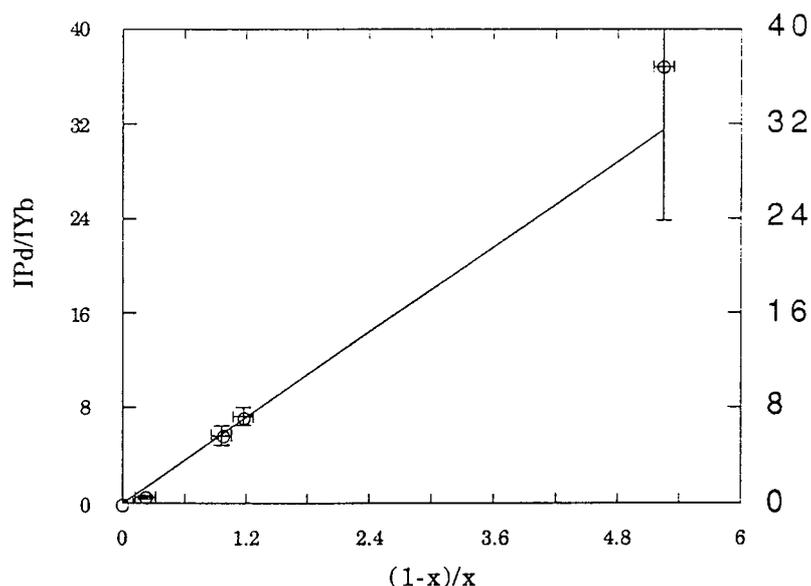


Figure IV-10: rapport des intensités Auger I_{Pd}/I_{Yb} en fonction du paramètre $(1-x)/x$ dans les alliages Yb_xPd_{1-x} . Ajustement avec une droite.

où I_{Pd}^0 et I_{Yb}^0 sont les intensités des matériaux purs. Nous admettons que l'alliage est homogène au moins sur toute la profondeur analysée. Le rapport I_{Pd}/I_{Yb} exprimé en fonction de $(1-x)/x$ est une droite de pente $\sigma = I_{Pd}^0/I_{Yb}^0$. L'ajustement des points expérimentaux avec cette loi nous donne une pente σ de 6 ± 1 . Ce paramètre va nous servir de référence pour l'interprétation des résultats sur l'interface Yb/Pd(111).

IV - 2 - 2 - Comportement des interfaces Yb/Pd à 300 et à 77 K (rôle de la cinétique)

Nos études préliminaires sur ce système ont mis en évidence le problème de la diffusion (figure IV-8)). Afin de mieux cerner ce point, et comprendre l'influence des paramètres temps et température, nous présentons sur la figure IV-11 l'évolution du rapport des intensités des transitions Auger I_{Pd}/I_{Yb} en fonction du temps à 300 et 77 K, pour des dépôts d'ytterbium d'épaisseurs différentes sur Pd (111).

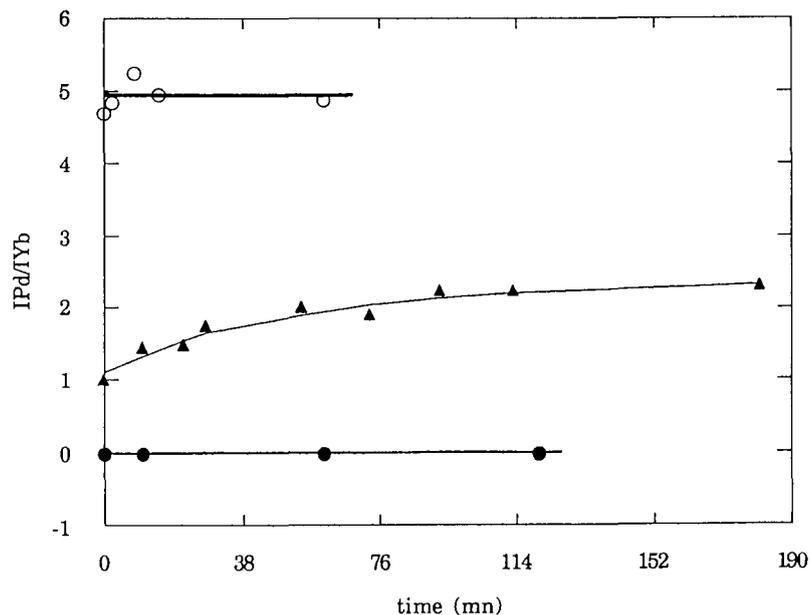


Figure IV-11: évolution du rapport des intensités Auger I_{Pd}/I_{Yb} au cours du temps après la formation des dépôts. Ronds blancs: dépôt de 10 Å d'ytterbium sur Pd(111) à 300 K. Triangles: dépôt de 40 Å d'ytterbium sur Pd(111) à 300 K. Ronds noirs: idem à 77 K.

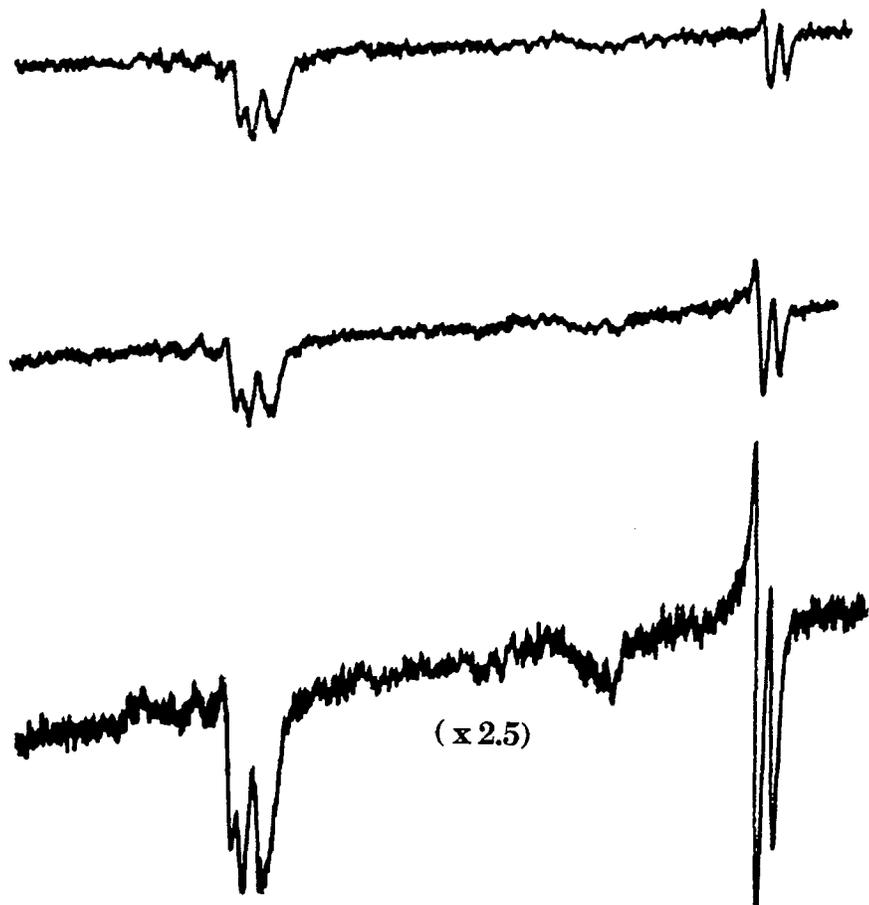


Figure IV-12: Allure des spectres Auger après le dépôt de 40 Å d'ytterbium sur Pd(111) à 300 K: de haut en bas: $t = 0$, $t = 22$ mn, $t = 175$ mn.

Pour l'épaisseur de 40 Å, les études ont été effectuées par dépôts successifs (voir le paragraphe suivant). Le dépôt de 10 Å à 300 K a été réalisé de façon indépendante.

a) - Dépôts de 40 Å d'ytterbium à 300 et 77 K (cas des fortes épaisseurs)

A 77 K, le résultat est clair: le signal Auger du palladium a complètement disparu et, 2 heures après la formation du dépôt, cette signature ne réapparaît toujours pas. L'interface semble donc être stable à cette température.

Pour un même dépôt (40 Å) effectué à la température ambiante, la situation est radicalement différente: immédiatement après l'évaporation, la structure Auger du palladium est observée, et son intensité augmente au cours du temps (figure IV-12). L'évolution, tout d'abord rapide, puis plus lente, de l'interface peut s'expliquer par un processus de diffusion réactive activée thermiquement qui n'existe pas à 77 K. Le système évolue dans ce cas vers un état d'équilibre, obtenu grâce à la formation d'un alliage, comme l'indique clairement la forme du spectre de palladium de la figure IV-12. Le rapport des intensités obtenu après un temps "infiniment" long (3 heures) est de 2.3 ± 0.2 . La quantité d'ytterbium déposée étant suffisamment grande devant les libres parcours moyens des électrons Auger considérés (5.4 Å pour l'ytterbium et 9.5 Å pour le palladium, voir la figure II-1), on peut considérer que nous sommes dans le cas d'un alliage "infini". De cette façon, nous obtenons une concentration $x = 0.75 \pm 0.07$, montrant que l'alliage stable qui s'est formé à l'interface est $\text{Pd}_{25}\text{Yb}_{75}$. Nous avons supposé naturellement que la concentration n'est pas variable à l'interface. La question de savoir si effectivement la concentration de cet alliage est constante ou non sur toute l'épaisseur de l'interface est évidemment de tout premier ordre. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe IV-2-4.

- *Problème de la ségrégation de surface* - A ce stade de la discussion, il faut noter que nous avons négligé un autre point important qui est la possible ségrégation de surface des alliages Yb-Pd. Domke et al. l'ont mis en évidence lors de leurs études [29] sur les composés YbPd et YbPd₃ en montrant l'existence d'une configuration divalente de l'ytterbium à la surface de YbPd₃ (qui est trivalent dans le volume). Dans le cas de YbPd, la contribution divalente de surface a été estimée égale à 3 Å. La correction à faire, consiste à tenir compte d'une épaisseur ΔS d'ytterbium à la surface (figure IV-13).

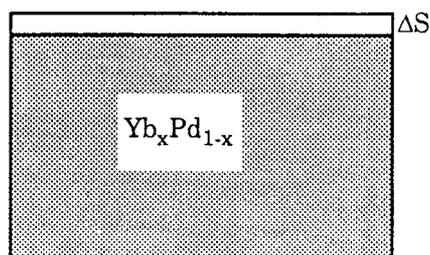


Figure IV-13: Représentation schématique d'une épaisseur ΔS d'ytterbium divalent à la surface d'un alliage Yb_xPd_{1-x}.

Ce qui modifie les intensités Auger de la façon suivante:

$$I_{Yb} = x I_{Yb}^0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda_{Yb}}\right) + I_{Yb}^0 [1 - \exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda_{Yb}}\right)] = x_F I_{Yb}^0$$

et

$$I_{Pd} = (1-x) I_{Pd}^0 \exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda_{Pd}}\right) = (1-x_F) I_{Pd}^0$$

λ_{Pd} et λ_{Yb} sont les libres parcours moyens du palladium et de l'ytterbium (pour Pd, $E_c \approx 330$ eV, $\lambda_{Pd} \approx 9.5$ Å, pour Yb, $E_c \approx 170$ eV, $\lambda_{Yb} \approx 5.4$ Å), x_F est la concentration que nous observons et x la concentration réelle d'ytterbium dans l'alliage. De ces deux équations nous tirons une relation entre la concentration réelle et la concentration observée:

$$x_F = \frac{1 - (1-x) \exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda_{Yb}}\right)}{(1-x) \left[\exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda_{Pd}}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta S}{\lambda_{Yb}}\right) \right] + 1}$$

En négligeant le dénominateur qui est toujours voisin de 1 pour les ΔS considérés, on aboutit à une relation linéaire entre les deux concentrations:

$$x = 1 - (1-x_F) \exp\left(\frac{\Delta S}{\lambda_{Yb}}\right)$$

Si ΔS est de l'ordre de 3Å , la concentration x réelle est de 0.49; ce résultat est cohérent avec ceux de Domke et al [29]. Il faut noter que tout changement du paramètre ΔS modifie assez fortement la valeur de x : pour $\Delta S = 2\text{Å}$, on trouve $x \approx 0.6$, tandis que pour $\Delta S = 4\text{Å}$, on trouve $x \approx 0.3$. Il serait donc souhaitable d'avoir une bonne précision sur ΔS .

b) - Dépôt de 10Å d'ytterbium à 300K (cas des faibles épaisseurs)

Pour un plus faible dépôt nous remarquons un comportement très différent. Contrairement au cas précédent, l'équilibre est cette fois atteint très rapidement après avoir effectué le dépôt (pratiquement: inférieur au temps nécessaire pour enregistrer un spectre). La profonde modification du pic de palladium nous incite à penser à la formation rapide (inférieure au temps de mesure) d'un alliage sur les toutes premières monocouches. Il n'est malheureusement pas possible de raisonner aussi simplement que pour le dépôt de 40Å pour obtenir de façon plus quantitative la concentration obtenue à cette épaisseur: l'épaisseur déposée étant trop faible, il nous faut tenir compte de l'intensité du substrat et de la

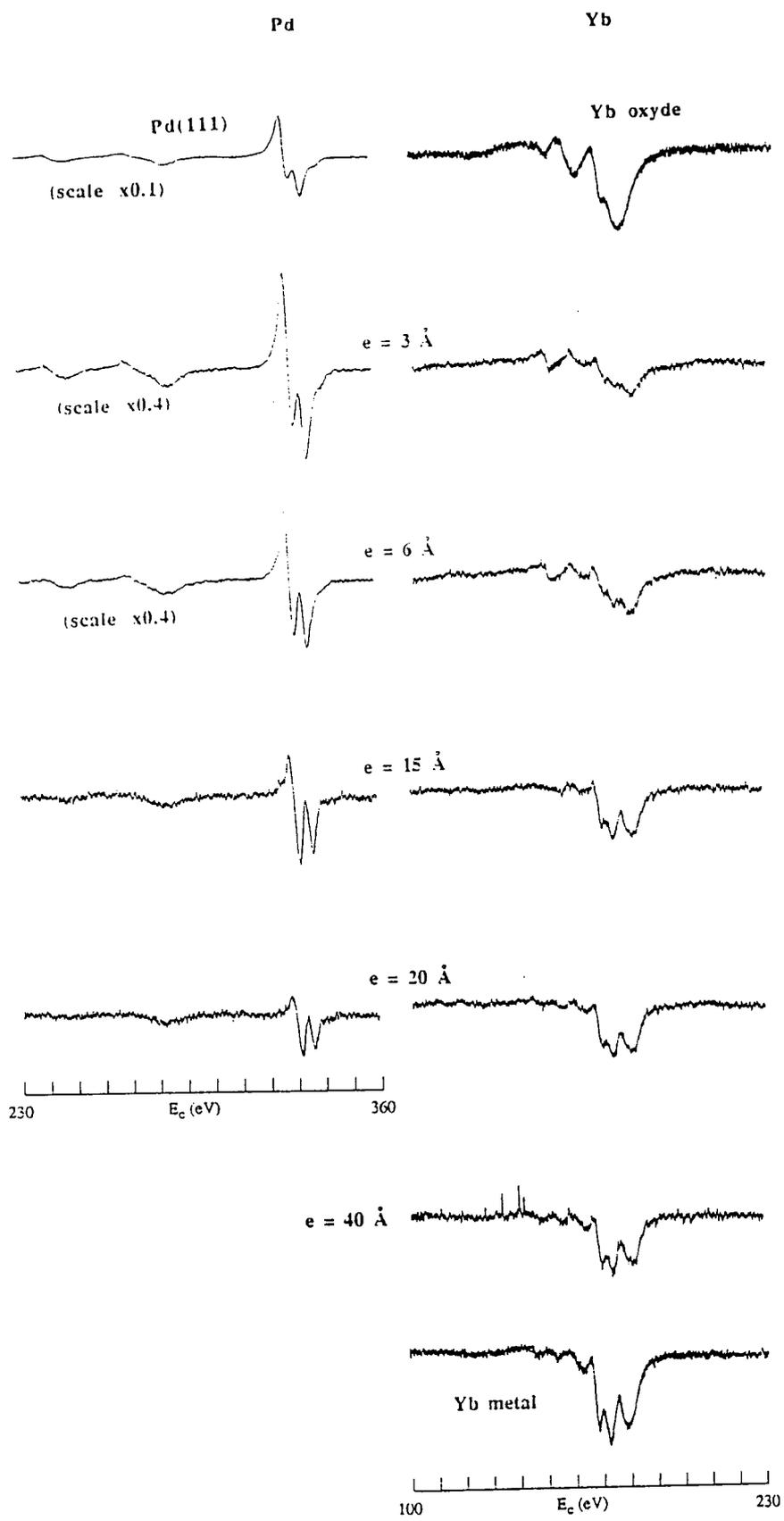


Figure IV-14: Evolution des spectres Auger du palladium et de l'ytterbium en fonction de l'épaisseur d'ytterbium déposée à $T = 77 \text{ K}$.

ségrégation de surface. Or ΔS dépend de la concentration x , ce qui complique fortement le problème.

IV - 2 - 3 - Formation de l'interface Yb/Pd

La figure IV-14 montre l'évolution des spectres Auger du palladium et de l'ytterbium en fonction de l'épaisseur déposée, pour $T = 77$ K. Une variation de forme tout à fait similaire de ces structures est observée à 300 K. Les spectres Auger de l'ytterbium massif et de l'ytterbium oxydé sont également présentés. Les variations des rapports des intensités Auger sont représentées sur la figure IV-15 pour les deux températures.

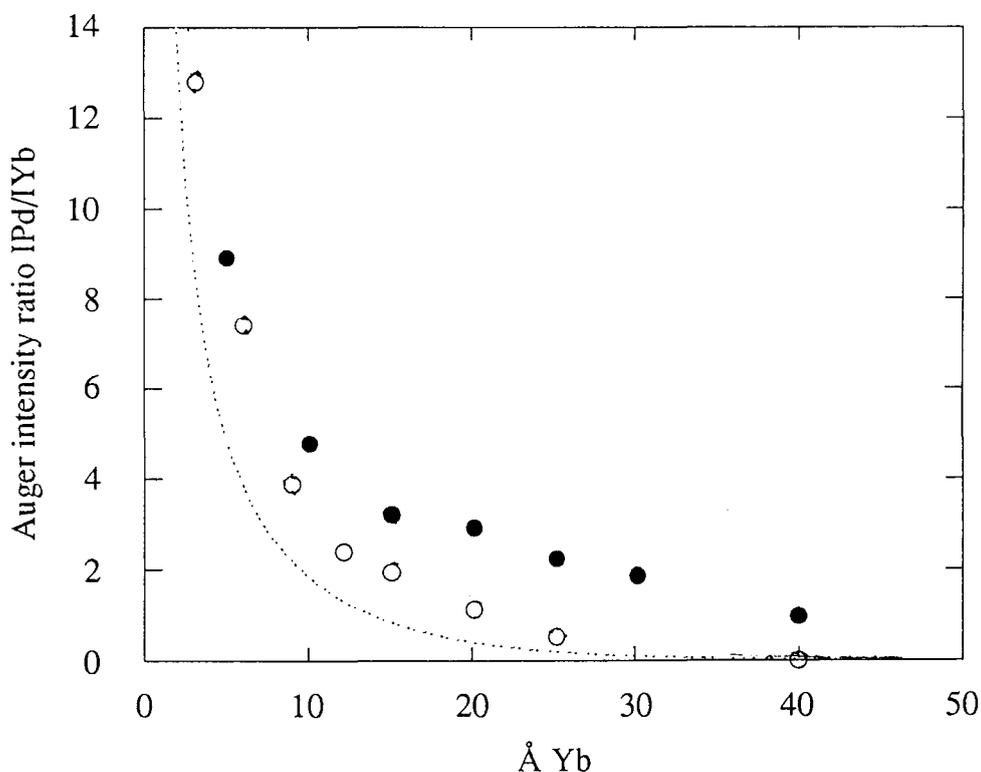


Figure IV-15: Rapport des intensités Auger I_{Pd}/I_{Yb} en fonction de l'épaisseur d'ytterbium déposée. Cercles blancs: $T = 77$ K. Cercles noirs: $T = 300$ K. En trait pointillé: ce que l'on doit attendre dans un modèle de croissance couche par couche. La courbe est l'enveloppe (i.e. $f = 1$, et $nd_D = x$, voir le chapitre II) du rapport calculé d'après les intensités Auger que donne ce modèle (calculées au chapitre II); les paramètres utilisés sont donnés dans le texte.

Nous distinguons le cas à 77 K et le cas à 300 K dans la discussion qui suit. Les problèmes de diffusion dont nous avons parlé modifient considérablement le comportement du système à 300 K. Dans chacun de ces cas, nous différencions les faibles dépôts d'ytterbium des dépôts plus épais. Cette distinction nous est fortement suggérée par les expériences UPS (voir les figures II-7 et IV-6) et celles décrites précédemment.

a) - Dépôts à la température de 77K

- *Dépôts $\leq 15 \text{ \AA}$* - Dès les trois premiers Angströms déposés on peut voir le pic de palladium se modifier (figure IV-16), indiquant une forte interaction substrat-dépôt. Ce point est confirmé par le comportement du pic d'ytterbium pour un dépôt identique: l'allure "trivalente" de ce spectre

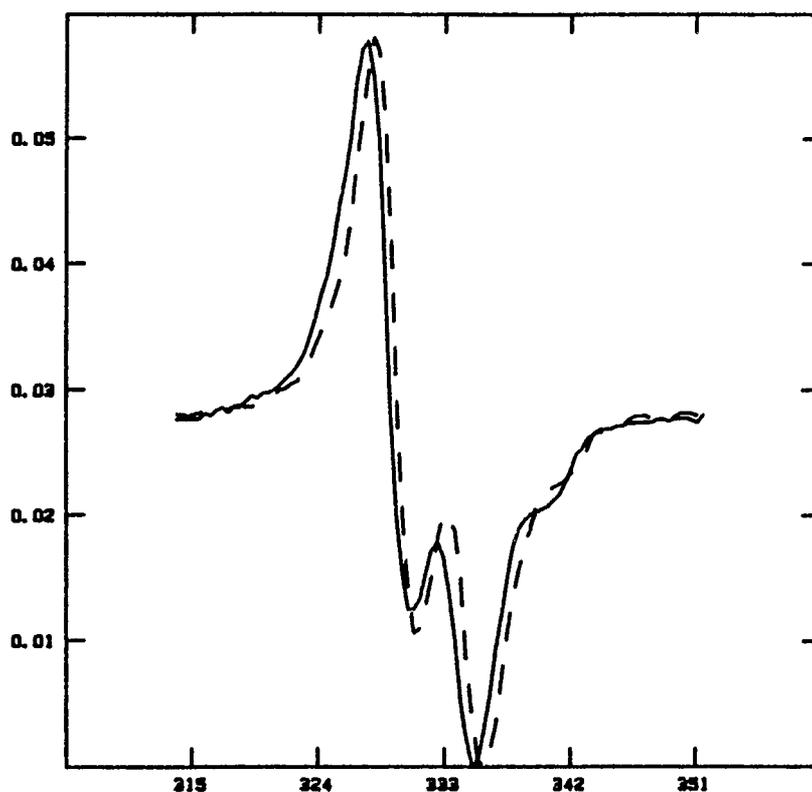


Figure IV-16: spectres du palladium normalisés (aire absolue des signaux): trait plein Pd(111), trait pointillé: 3 Å d'ytterbium sur Pd(111).

permet de penser qu'une partie des atomes d'ytterbium ne sont pas qu'absorbés sur la surface, mais participent bien à une liaison substrat-dépôt. En effet, nous savons que la configuration stable [24] de l'ytterbium en surface ("on top") est la configuration $4f^{14}$ (i.e. divalent). Les expériences UPS faites sur les faibles dépôts [25] ont permis d'observer un pic de surface correspondant à cette configuration; mais elles ont également montré l'existence de structures associées à la configuration trivalente, à l'image de nos spectres Auger. Notons, qu'à l'évidence, il nous est très difficile de distinguer une contribution "divalente" de surface sur ces spectres du fait de leur complexité. Pour des dépôts plus importants, les transitions Auger évoluent (en forme) de façon tout à fait comparable à ce que nous avons obtenu pour les échantillons co-évaporés; en particulier, le dépôt à 20 Å montre des spectres très semblables (figure IV-14) à ceux obtenus pour l'échantillon $Yb_{51}Pd_{49}$ (figure IV-9).

L'examen de l'évolution des rapports des intensités Auger (figure IV-15) montre que la quantité de palladium est très supérieure à ce que l'on doit attendre d'un modèle de croissance couches par couches. Cette constatation, ainsi que la discussion précédente sur l'évolution des spectres, nous incite à conclure que l'interface est composée d'un alliage dont la concentration en ytterbium, variable ou non selon l'épaisseur déposée, est en tout état de cause inférieure à 0.57. La raison de cette limitation provient essentiellement des expériences UPS où aucun signal d'ytterbium divalent de "volume" n'est enregistré pour ces épaisseurs.

- *Dépôts ≥ 15 Å* - C'est à partir de cette épaisseur que l'ytterbium divalent de volume apparaît dans les spectres UPS pris à 77 K (voir la figure IV-6). Parallèlement, on ne distingue plus de variation de forme des spectres Auger et on observe une légère "cassure" dans la courbe de variation des intensités (figure IV-15), indiquant une décroissance plus rapide du signal Auger du palladium. Finalement, à 40 Å d'ytterbium

déposé, le pic de palladium a disparu et le pic d'ytterbium est une réplique du spectre de l'ytterbium massif. Nous avons vu que le signal de palladium ne réapparaît pas, même au bout de deux heures d'attente. Nous interprétons ces résultats de la façon suivante: l'apparition d'ytterbium divalent en volume stabilise l'alliage qui s'est formé et permet la croissance de couches d'ytterbium pur. De toute évidence, ce problème est corrélé au remplissage de la bande 4d du palladium ainsi que nous le discutons plus loin.

b) - A la température de 300 K

La situation à 300 K est, en essence, la même qu'à 77 K, à savoir: formation progressive (au cours des dépôts) d'un alliage jusqu'à l'apparition d'ytterbium divalent dans le volume, puis croissance d'ytterbium pur. Le problème important est qu'à cette température il y a une diffusion plus importante, et qu'en conséquence, il est nécessaire d'apporter une plus grande quantité d'ytterbium pour pouvoir réaliser l'alliage stable permettant la croissance de l'ytterbium pur. C'est ce qu'on observe sur la figure IV-15 où le signal de palladium à 300 K est plus important qu'à 77 K pour des dépôts identiques. Au delà de 20 Å d'ytterbium déposés, épaisseur pour laquelle on commence à noter la présence de l'ytterbium divalent de volume dans les spectres UPS, le signal de palladium décroît plus rapidement comme l'indique la "cassure" sur la courbe expérimentale. A partir de ce moment nous faisons croître de l'ytterbium pur. Mais là encore, intervient le problème de la diffusion activée thermiquement qui fait que cette situation n'est plus qu'une situation métastable: le système évolue au cours du temps vers un état d'équilibre correspondant à une concentration quasi-équivalente en ytterbium et en palladium (\approx YbPd), ainsi que nous l'avons vu.

Les questions qui se posent maintenant, sont de savoir quel est l'alliage permettant de faire croître de l'ytterbium pur (hormis le

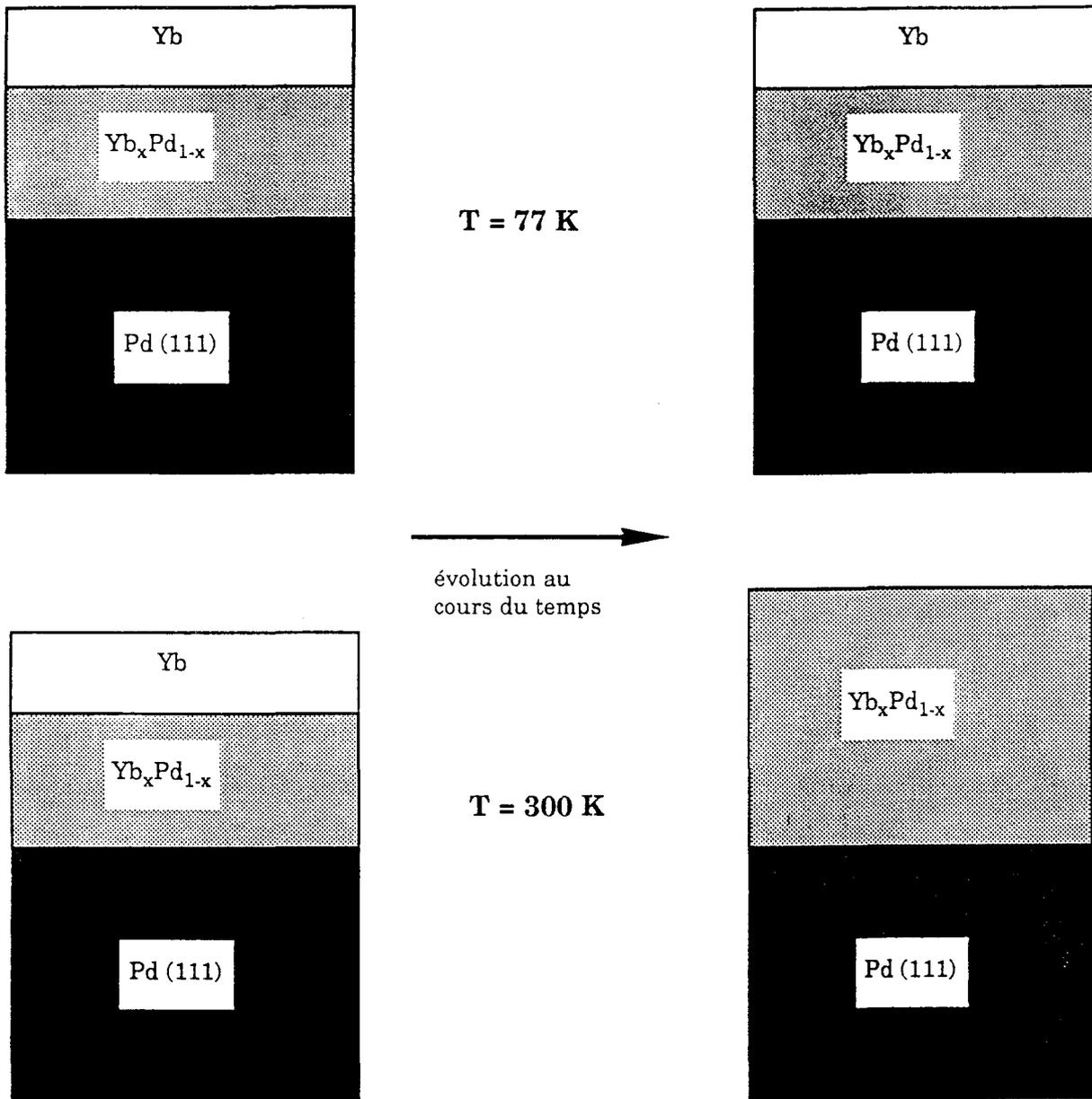


Figure IV-17: représentation schématique d'un alliage à l'interface Yb/Pd, avec de l'ytterbium croissant sur cet alliage, pour les deux températures de 300 et 77 K.

problème de la diffusion)? Est-ce le même aux deux températures? Est-ce le même que l'alliage final que l'on obtient à 300 K à l'équilibre? Enfin, dans quelle mesure la concentration de cet alliage reste constante sur toute l'interface? Nous tentons de répondre à ces questions dans le paragraphe qui suit.

IV - 2 - 4 - Approche quantitative

Il est clair que la réponse à la dernière question est très délicate puisque nos expériences ne portent que sur les ~ 10 - 15 premiers Ångströms de l'interface. Au delà de cette épaisseur, le signal Auger est très sensiblement atténué du fait du libre parcours moyen des électrons dans la matière. Dans un premier temps, il paraît donc raisonnable de prendre comme référence le modèle le plus simple qui soit et qui est représenté figure IV-17. Le calcul analytique des intensités Auger du substrat et du dépôt en fonction de l'épaisseur déposée est développé dans l'annexe. Les données sont:

- les libres parcours moyens du substrat et du dépôt
- le rapport $\sigma = I_{Pd}^0 / I_{Yb}^0$
- les épaisseurs des monocouches du substrat, du dépôt, et de l'alliage (que nous avons déduit à partir de la loi de Végard).

A partir de cela, un ajustement de la courbe théorique avec les données expérimentales nous fournit l'épaisseur de l'alliage qui s'est formé (ou son équivalent en épaisseur d'ytterbium déposé) et la concentration de cet alliage. La figure IV-18 montre l'ajustement optimal du modèle avec les courbes expérimentales à 300 et 77 K.

Signalons dès à présent le grave défaut de ce modèle: quelle que soit l'épaisseur déposée (en particulier les faibles épaisseur) la concentration est toujours la même, ce qui n'est pas le cas dans la réalité comme nous l'avons vu. Toutefois, la valeur de la concentration de l'alliage "stable" est

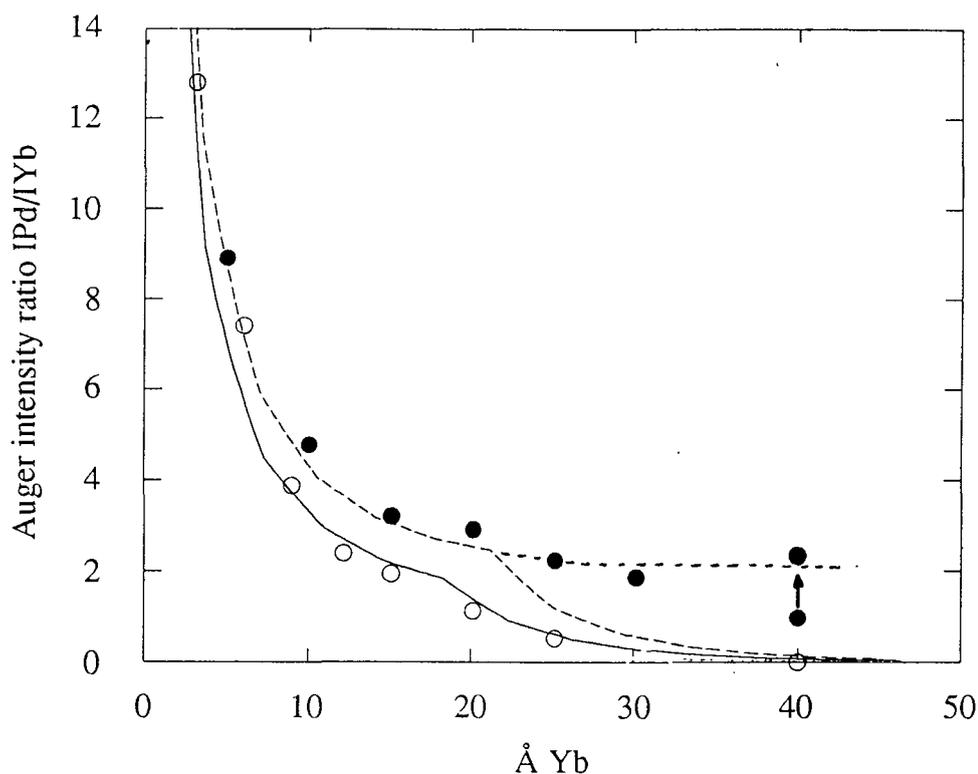


Figure IV-18: ajustement optimal du modèle d'alliage à l'interface. Trait plein: à 77 K (cercles blancs). Traits pointillés: à 300 K (cercles noirs) avec un premier ajustement à 5 monocouches d'alliage et un deuxième avec 10 monocouches d'alliage (voir le texte).

une valeur limite qui serait la même que celle obtenue à partir d'un modèle plus réaliste, où l'on ferait varier la concentration d'ytterbium pour chaque épaisseur (mais uniforme pour chaque épaisseur déposée).

- *Résultats à 77 K* - L'ajustement reproduit l'expérience de façon raisonnable sur tout le domaine en épaisseur déposée. Le changement de comportement observé sur la courbe théorique à 18 Å d'ytterbium déposé reflète l'épaisseur sur laquelle s'est formé l'alliage au dessus duquel l'ytterbium pur croît. L'ajustement donne une concentration x d'ytterbium dans l'alliage égale à 0.80.

- *Résultats à 300 K* - A 300 K, il est évident que le modèle n'est satisfaisant que pour des faibles dépôts (< 20 - 25 Å d'ytterbium déposé). L'ajustement fournit une concentration $x = 0.75$ pour l'alliage qui se forme

à l'interface et qui s'étend sur une épaisseur équivalente à 22 Å d'ytterbium déposé. La courbe théorique au delà de cette épaisseur est ce que l'on devrait observer immédiatement après le dépôt.

Sur la même figure (IV-18) nous avons positionné le point obtenu pour le dépôt de 40 Å, 2 heures après l'évaporation. On obtient alors un ajustement de la courbe avec la même concentration (75%) et une interface dont l'épaisseur est équivalente à 40 Å d'ytterbium déposé.

Les concentrations obtenues à 300 et 77 K sont très proches l'une de l'autre (0.75 et 0.80). L'erreur sur ces valeurs, qui résulte à la fois des résultats expérimentaux, de l'estimation de la qualité de l'ajustement, du modèle lui-même et de paramètres difficiles à estimer (libres parcours moyens, loi de Végard) est certainement de l'ordre 10 à 20%. En conséquence, il est difficile de dire si la concentration de l'alliage à l'interface est la même à 77 K qu'à 300 K. Si nous tenons compte de la ségrégation de surface de la même façon que précédemment ($\Delta S \approx 3 \text{ \AA}$), on retrouve une concentration proche de 57% pour des épaisseurs d'ytterbium déposées de 18 Å à 77 K et de 50 % sur 22 Å à 300 K. Ces résultats sont compatibles avec les expériences UPS (figure IV-6).

IV - 2 - 5 - Discussion

Pour les faibles épaisseurs déposées à 77 K, nous soulevons le problème de la formation "instantanée" d'un alliage donné à l'interface. On peut imaginer qu'il existe un coefficient d'interdiffusion réactive très élevé au départ (mais qui diminuerait fortement en fonction de la concentration), permettant d'atteindre l'équilibre rapidement. A l'épaisseur critique pour laquelle l'alliage $\text{Yb}_{57}\text{Pd}_{43}$ peut se former (l'apport de matière est suffisant), le système se trouve dans un minimum d'énergie libre. A partir de ce moment, l'interdiffusion est quasi bloquée car le coefficient d'interdiffusion est faible. L'ytterbium pur peut croître à

la surface de cet alliage. A 300 K, si l'on considère une loi d'Arrhenius en $\exp(-\frac{E_A}{kT})$, où E_A est l'énergie d'activation, le coefficient d'interdiffusion est environ 10 fois plus grand qu'à 77 K. La conséquence est une diffusion plus en profondeur pour les faibles taux de couverture. Au delà de l'épaisseur critique, le coefficient d'interdiffusion restant élevé, il n'est pas possible de conserver l'ytterbium pur à la surface de l'alliage $\text{Yb}_{50}\text{Pd}_{50}$ comme à 77K. On assiste alors à un lent retour à la situation initiale où le système retombe dans son minimum d'énergie libre.

D'un point de vue électronique, la formation de l'alliage $\text{Yb}_{50-57}\text{Pd}_{50-43}$ correspond à l'apparition d'ytterbium divalent. On peut penser qu'avant la formation de cet alliage (faibles épaisseurs), l'ytterbium se comporte comme un "réservoir" d'électrons alimentant la bande 4d du palladium. La conséquence est l'obtention d'un état trivalent de l'ytterbium et une diminution de la densité d'états du palladium au niveau de Fermi. Ce dernier point est démontré grâce aux expériences XPS sur les raies 3d du palladium [25] dans lesquelles on assiste à une forte décroissance du paramètre d'asymétrie α de ces structures. A la formation de l'alliage $\text{Yb}_{50-57}\text{Pd}_{50-43}$ le transfert électronique qui se produisait au départ ($\text{Yb}^{2+} \rightarrow \text{Yb}^{3+} + \text{un électron dans la bande 4d du palladium}$) ne se fait plus car la bande est pleine et on crée de plus en plus de paires d'atomes voisins Yb-Yb stabilisant ainsi l'interface à 77 K. A 300 K, cette situation est une situation métastable et au bout d'un temps suffisamment long le palladium peut diffuser et détruire les paires Yb-Yb.

Un modèle plus réaliste que celui présenté ci-dessus pour reproduire la décroissance du signal Auger du palladium est un modèle dans lequel la concentration x est une fonction du nombre d'atomes d'ytterbium déposés à la surface du substrat. Dans ce cas, la modification (en forme) des spectres Auger est expliquée de façon qualitative en remarquant que le passage d'un alliage riche en palladium à un alliage riche en ytterbium

implique une variation de la valence des atomes d'ytterbium de 3 à 2 comme les expériences sur les seuils L_{III} de l'ytterbium l'ont montré [26]. Deux possibilités se présentent: prendre une concentration constante à l'interface pour chaque épaisseur, ou prendre une concentration variable à l'interface. Le problème est évidemment de déterminer un profil de concentration qui soit compatible à la fois avec les variations de valence de l'ytterbium observées [26] au cours du dépôt et avec les courbes de croissance Auger. De plus, pour tenir compte de la ségrégation de surface, il est nécessaire de simuler une épaisseur variable d'ytterbium divalent en surface selon la concentration. La sophistication de ces modèles pose malgré tout des problèmes: dans quelle mesure sommes nous sensibles au profil de concentration à l'interface, d'une part, et d'autre part, jusqu'à quel point pouvons nous faire confiance à ce genre de modèle. En effet: d'un côté, l'expérience, quelle qu'elle soit, est moyennée par le libre parcours moyen des électrons, et on peut se demander si une concentration fonction de l'épaisseur, variable à l'interface dans un cas, ou constante dans l'autre, amène une différence importante sur les courbes expérimentales. D'un autre côté, les épaisseurs simulées par une loi de Végard, les libres parcours moyens, et une épaisseur simulée d'ytterbium divalent en surface sont des paramètres d'ajustement dont les valeurs peuvent modifier sérieusement le résultat final.

IV - 3 - ETUDE DE L'INTERFACE Eu/Pd

Dans ce paragraphe, nous montrons que si le comportement de l'interface Eu/Pd, pour des dépôts "épais" ($e > \sim 6 \text{ \AA}$), est assez similaire à ce qui se passe pour Yb/Pd, un comportement tout à fait inattendu est observé pour des dépôts plus faibles: il n'y a pas d'interdiffusion des deux

espèces, et l'ensemble des résultats que nous présentons suggère une croissance couche par couche de l'euporium.

IV - 3 - 1 - Conditions expérimentales

Les évaporations de films ultra-minces d'Eu ont été réalisées sur le substrat de palladium (111) non recristallisé. Les expériences ont été faites à deux températures et selon deux méthodes:

- à 77 K, en effectuant des dépôts successifs Angström par Angström. Le contrôle de la croissance a été fait par spectroscopie Auger.

- à 300 K, en effectuant chaque dépôt d'épaisseur donnée sur une surface propre. Les trois techniques XPS, UPS et Auger ont été utilisées. La pression de base dans l'évaporateur était de $2 \cdot 10^{-10}$ mbar et de 10^{-8} mbar lors des évaporations d'Eu. Dans la chambre d'analyse (photoémission) régnait un vide de 10^{-10} mbar.

Les spectres Auger (Pd $M_{4,5}VV$ et Eu $N_{4,5}(O_{2,3}N_{6,7}O_{2,3}V)$) ont été enregistrés avec un courant électronique incident de 2 μA et dans les mêmes conditions que l'étude précédente. La hauteur du signal dérivé a été choisie pour représenter l'intensité d'un pic.

Les expériences de photoémission ont été réalisées avec la raie $AlK\alpha$ (XPS) et une résolution de 1.3 eV (1.1 eV pour les structures 3d du palladium). Les deux rayonnements ($h\nu = 21.2$ eV et $h\nu = 40.8$ eV) ont été utilisés pour la photoémission UV.

IV - 3 - 2 - Résultats donnés par la spectroscopie Auger

a) - *Comportement de l'interface Eu/Pd pour des dépôts épais*

La figure IV-19 montre l'évolution des intensités des structures Auger du palladium, de l'euporium et de l'oxygène, après un dépôt de 50 Å d'euporium effectué à la température ambiante. On assiste à une remontée très rapide de l'intensité du signal de palladium dans les 5 mn

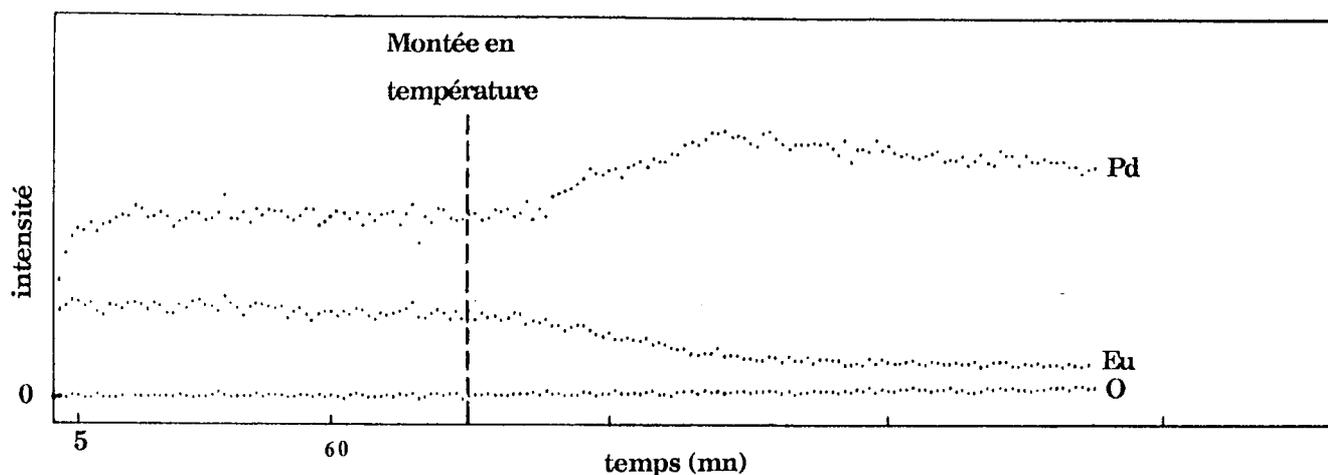


Figure IV-19: Evolution de l'intensité des spectres Auger du palladium, de l'euporium et de l'oxygène au cours du temps après un dépôt de 50 Å d'euporium sur le substrat de palladium. On note le réarrangement rapide de l'interface, ainsi que sa modification lors d'une montée en température à 520 K.

qui suivent l'évaporation. La seule explication plausible est évidemment une forte interdiffusion du système; ce point de vue est conforté par un bref examen de la forme du spectre Auger de palladium (voir la figure IV-20 dépôt de 50 Å) dont nous reparlerons dans le prochain paragraphe. Pour des temps supérieurs à 5 mn le rapport I_{Eu}/I_{Pd} tend vers une valeur stable voisine de 1.9. Ce processus ne manque pas de nous rappeler ce qui se passe dans le cas de l'interface Yb/Pd lorsque le substrat est à la même température de 300 K. En élevant la température du substrat à 520 K, la diffusion, qui s'était arrêtée, est réactivée grâce à un apport d'énergie thermique. A nouveau le système se stabilise pour une valeur du rapport I_{Eu}/I_{Pd} qui a plus que doublé et tend vers une valeur de 4.4.

On pourrait, ainsi que nous l'avons fait pour Yb/Pd, tenter de déterminer la composition de l'alliage Eu_xPd_{1-x} qui s'est formé à l'interface dans l'hypothèse d'une concentration x uniforme. Dans ce cas, il est nécessaire de connaître le rapport $\sigma = I_{Pd}^0/I_{Eu}^0$; les recherches

bibliographiques entreprises à ce sujet se sont avérées hélas, infructueuses. Le seul moyen serait donc de fabriquer des échantillons co-évaporés in-situ comme pour le cas Yb/Pd. Malgré tout, il paraît raisonnable de penser que ce rapport ne doit pas être très éloigné de celui que nous avons obtenu pour Yb/Pd ($I_{Pd}^0/I_{Yb}^0 = 6 \pm 1$). En effet, on sait que les sections efficaces des transitions Auger des terres rares sont du même ordre de grandeur [27,30] (les intensités Auger d'euporium que nous avons mesurées ont effectivement toujours été sensiblement les mêmes que pour l'ytterbium). Il nous semble donc justifié d'approcher le terme σ par des valeurs voisines de 6.

Le rapport $I_{Pd}/I_{Eu} = 1.9$ que nous avons obtenus à 300 K nous permet de représenter σ en fonction de la concentration de l'alliage d'interface (figure IV-19 bis).

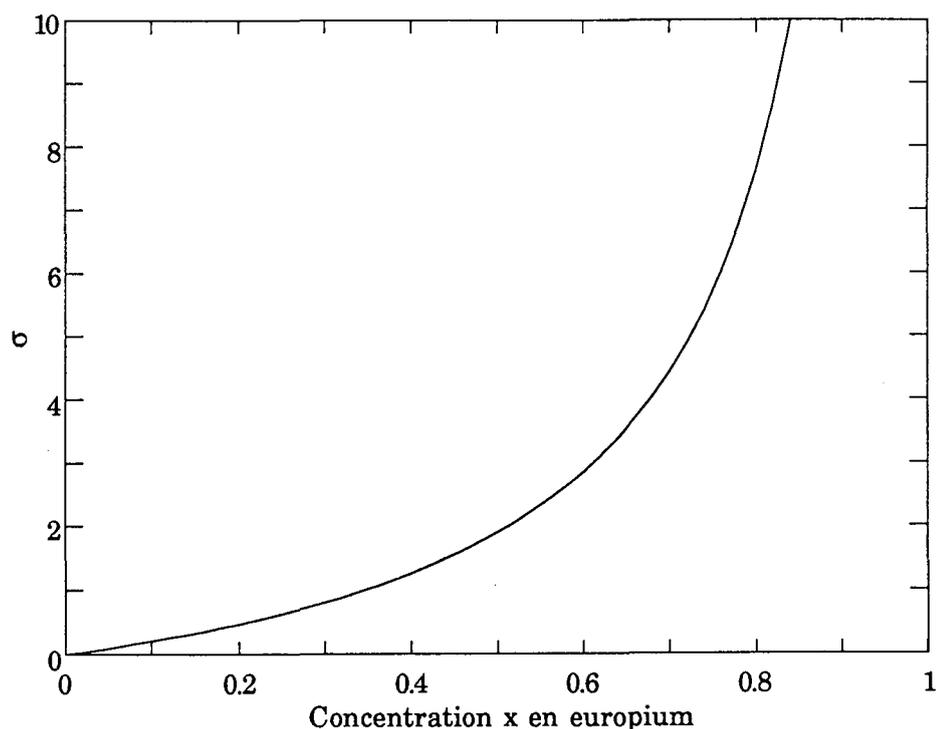


Figure IV-19 bis: Représentation du paramètre σ en fonction de la concentration x en europium dans l'alliage d'interface pour une valeur du rapport $I_{Pd}/I_{Eu} = 1.9$ obtenue lors du dépôt de 50 Å à 300 K. ($\sigma = 1.9 x/(1-x)$)

On peut se rendre compte qu'une grande indétermination sur ce paramètre ne modifie pas de façon catastrophique la concentration x en europium. En encadrant σ entre 3 et 9, ce qui est très prudent, la valeur de la concentration x est alors de 0.7 ± 0.1 , ceci à 300 K. A 520 K où le rapport I_{Pd}/I_{Eu} est de 4.4, on trouve $x = 0.5 \pm 0.1$.

- *Ségrégation de surface* - A l'image de l'ytterbium, l'europium est divalent en surface et a une tendance à la ségrégation, comme l'on montré Johannsson et al. [31] dans les alliages Eu-Au et Murgai et al. [32] dans les composés Eu-Pd. On peut d'ailleurs noter que l'intensité Auger du signal d'europium sur la figure IV-19 ne décroît pas lorsque le signal de palladium croît à 300 K, dans les premières minutes. Le libre parcours moyen des électrons Auger de l'europium étant de 4 Å, c'est là une indication que la ou les toutes premières monocouches de la surface ne sont pas modifiées, et qu'il y a bien une ségrégation de surface. Lors de la montée en température, le signal d'europium décroît, indiquant que la diffusion atteint même la surface, ce que l'on peut interpréter par le fait qu'à 520 K, la concentration en palladium doit être élevée.

Une correction de la concentration, similaire à celle que nous avons faite pour Yb/Pd, s'impose. Pour cela on peut utiliser la relation que nous avons déduite page 113. Le libre parcours moyen des électrons Auger de l'europium ($E_c \approx 100$ eV) est pris égal à 4 Å (que l'on module par le facteur $\cos \theta = 0.74$ du CMA). L'épaisseur ΔS est plus délicate à cerner, mais les résultats qui vont suivre montrent que l'on peut estimer cette quantité à 3 Å. Dans ce cas, on peut se rendre compte que l'erreur de départ ($x = 0.7 \pm 0.1$) se répercute malheureusement de façon très importante puisque l'on trouve une concentration de volume (concentration réelle), à 300 K, comprise entre 0 et 0.5 ! Nous verrons toutefois que la photoémission 3d et 4d de l'europium permet de restreindre cet intervalle à des valeurs plus raisonnables.

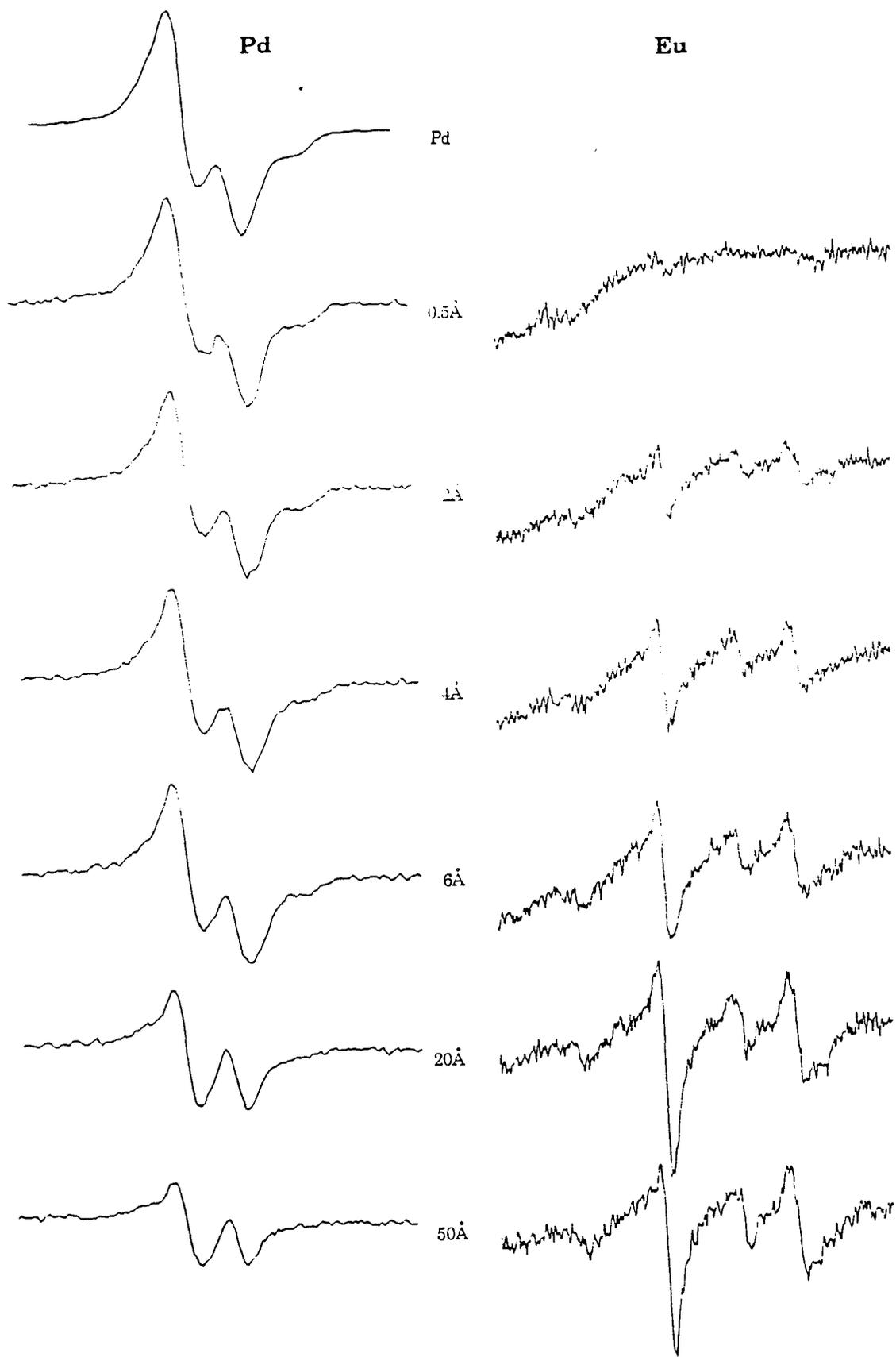


Figure IV-20: Evolution des spectres Auger du palladium (échelle 1/2) et de l'euprium en fonction de l'épaisseur d'euprium déposée à $T = 300$ K.

b) - Croissance

Les rapports d'intensités obtenus lors de la formation de l'interface Eu/Pd à 300 K et à 77 K sont représentés sur la figure IV-21. A 300 K comme à 77 K, on observe toujours un signal de palladium. Le fait d'abaisser la température à 77 K n'affecte donc pratiquement pas l'interdiffusion, contrairement au cas Yb/Pd. Pour des dépôts épais, on reconnaît le changement de forme de la structure Auger du palladium caractéristique de la formation d'un alliage (figure IV-20). On note toutefois que la modification de cette structure est moins "violente" que ce qui a été obtenu pour l'interface Yb/Pd, ce qui peut signifier que la bande 4d du palladium ne serait pas complètement remplie. Ce point sera confirmé un peu plus loin (photoémission 3d du palladium).

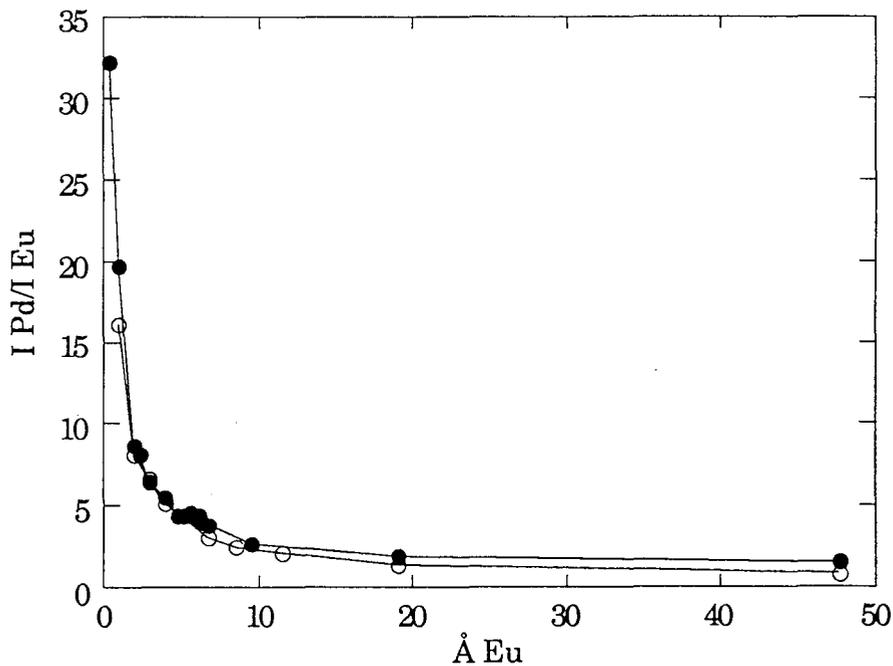


Figure IV-21: Rapport des intensités Auger I_{Pd}/I_{Eu} en fonction de l'épaisseur d'europium déposée. Cercles blancs: T = 77 K. Cercles noirs: T = 300 K.

Le résultat intéressant, et que nous allons retrouver tout au long de la discussion, est que le pic Auger de palladium n'est pas modifié (si ce n'est en intensité) jusqu'à atteindre un dépôt d'au moins 6 Å d'europium. Cette

situation est complètement différente du cas Yb/Pd pour lequel nous avons vu qu'il y avait diffusion, et donc modification de la structure du palladium, même pour les faibles dépôts. Ceci donne à penser que jusqu'à cette épaisseur, l'interaction substrat-dépôt est faible, et que l'on peut envisager une croissance sans interdiffusion des 6 premiers Angströms d'euporium sur le palladium. Un ajustement avec un modèle de croissance couche par couche, développé au chapitre II, confirme ce résultat (figure IV-21 bis). Les paramètres utilisés sont les libres parcours moyens ($\lambda_{Pd} \approx 9.5 \text{ \AA}$, $\lambda_{Eu} \approx 4 \text{ \AA}$), le rapport $\sigma = I_{Pd}^0/I_{Eu}^0$, et l'épaisseur d'une monocouche d'euporium prise égale à 3 \AA . L'ajustement optimal est

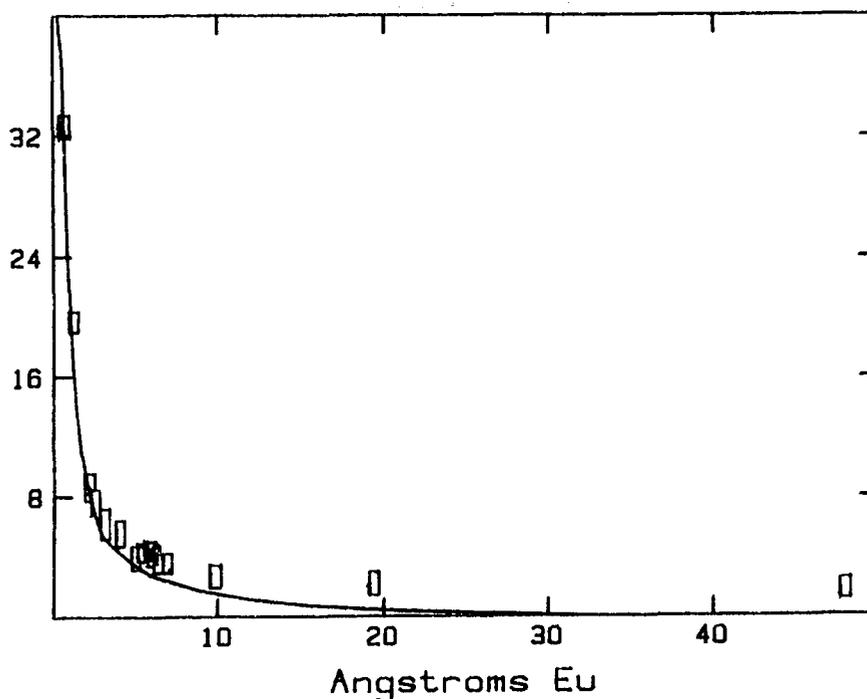


Figure IV-21 bis: Ajustement de la courbe des rapports d'intensités Auger obtenue à 300 K avec un modèle couche par couche (voir le texte).

obtenu pour une valeur de σ égale à 5, ce qui est tout à fait l'ordre de grandeur que l'on doit attendre de ce paramètre. Les données expérimentales commencent à s'écarter du modèle couche par couche pour des dépôts supérieurs à 3 - 4 \AA . Au delà de 6 \AA l'ajustement n'est

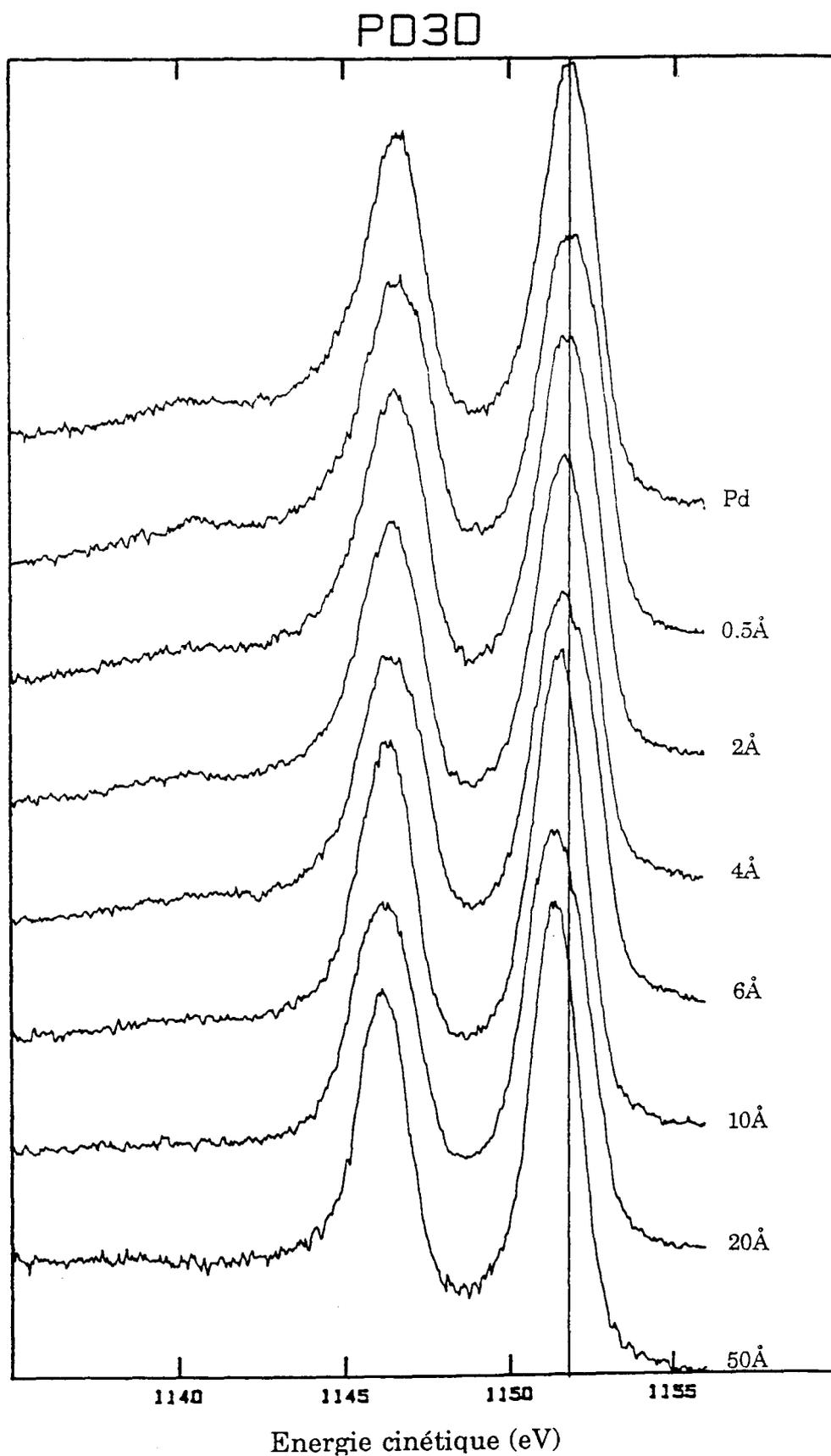


Figure IV-22: Evolution des spectres de photoémission (normalisés) 3d du palladium en fonction de l'épaisseur d'euprium déposée à $T = 300$ K.

plus possible, et la structure Auger du palladium commence à évoluer: il y a formation d'un alliage.

En ce qui concerne le pic Auger d'Eu, il est difficile de juger de ses variations de forme au cours des différents dépôts. Il est préférable d'obtenir des informations via la photoémission comme nous le verrons.

IV - 3 - 3 - Résultats de la photoémission

a) - Photoémission 3d du palladium

La photoémission 3d du palladium (figure IV-22) montre une évolution similaire à celle décrite pour les spectres Auger: pour des dépôts inférieurs à 6 Å, aucun changement significatif n'est observé. Au delà de cette épaisseur, le pic de photoémission commence à se décaler vers les basses énergies cinétiques pour atteindre une différence maximale de 0.7 eV à 50 Å d'euporium déposé (voir la figure IV-26 bis). Un tel décalage est typique de ce que l'on rencontre dans les composés ou alliages TR-Pd (par exemple: $\Delta E = 0.55$ eV pour LaPd_3 et 1.3 eV pour La_7Pd_3). La tendance étant évidemment un plus fort décalage pour les plus fortes concentrations en TR.

Les spectres du palladium pur et celui obtenu pour un dépôt de 50 Å ont été ajustés à l'aide de deux contributions de type Doniach-Sunjić ($3d_{3/2}$ et $3d_{5/2}$). Pour l'épaisseur de 50 Å, la contribution du substrat est négligeable ($\lambda_{\text{Pd}} \approx 20$ Å). Les résultats sont reportés sur la figure IV-23. Le paramètre α pour le spectre de palladium pur a été estimé à 0.18 ± 0.02 pour une largeur de raie de 0.92 eV, en accord avec les valeurs reportées dans la littérature [25]. Pour 50 Å d'euporium déposé on trouve un coefficient α plus faible d'environ 30%, ce qui conduit à une valeur de 0.12 ± 0.02 . Ceci indique une densité d'états au niveau de Fermi plus faible, mais encore relativement élevée. Ce résultat confirme de façon

quantitative ce qui est observé sur les spectres Auger: à savoir que la bande 4d du palladium n'est pas encore pleine.

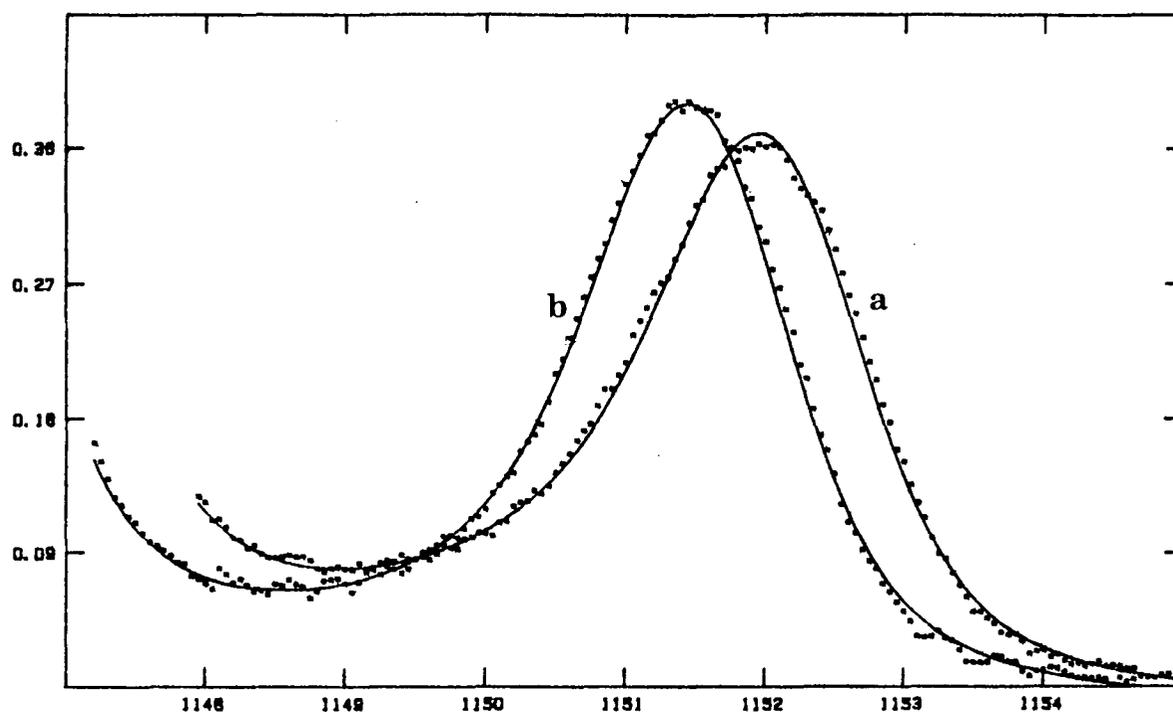


Figure IV-23: Ajustement des spectres de photoémission 3d du palladium avec des fonctions de Doniach-Sunjić. a) Le substrat de palladium pur. b) Après un dépôt de 50 Å d'euporium (les spectres sont normalisés).

b) - *Photoémission 3d et 4d de l'Eu*

- *Valence de l'euporium selon le taux de couverture* - Ainsi que nous l'avons discuté, les spectres de photoémission 3d et 4d des terres rares peuvent être utilisés pour déterminer la valence moyenne de ces atomes. L'évolution de ces spectres (figure IV-24 a) et b)) en fonction de l'épaisseur d'euporium déposée démontre un comportement inattendu: jusqu'à 3 - 4 Å, les spectres sont très peu différents de ceux de l'euporium massif (divalent). Pour des dépôts un peu plus épais, on enregistre un accroissement continu des pics associés à la configuration trivalente pour finalement arriver à un maximum autour de 6 Å. Des dépôts plus épais

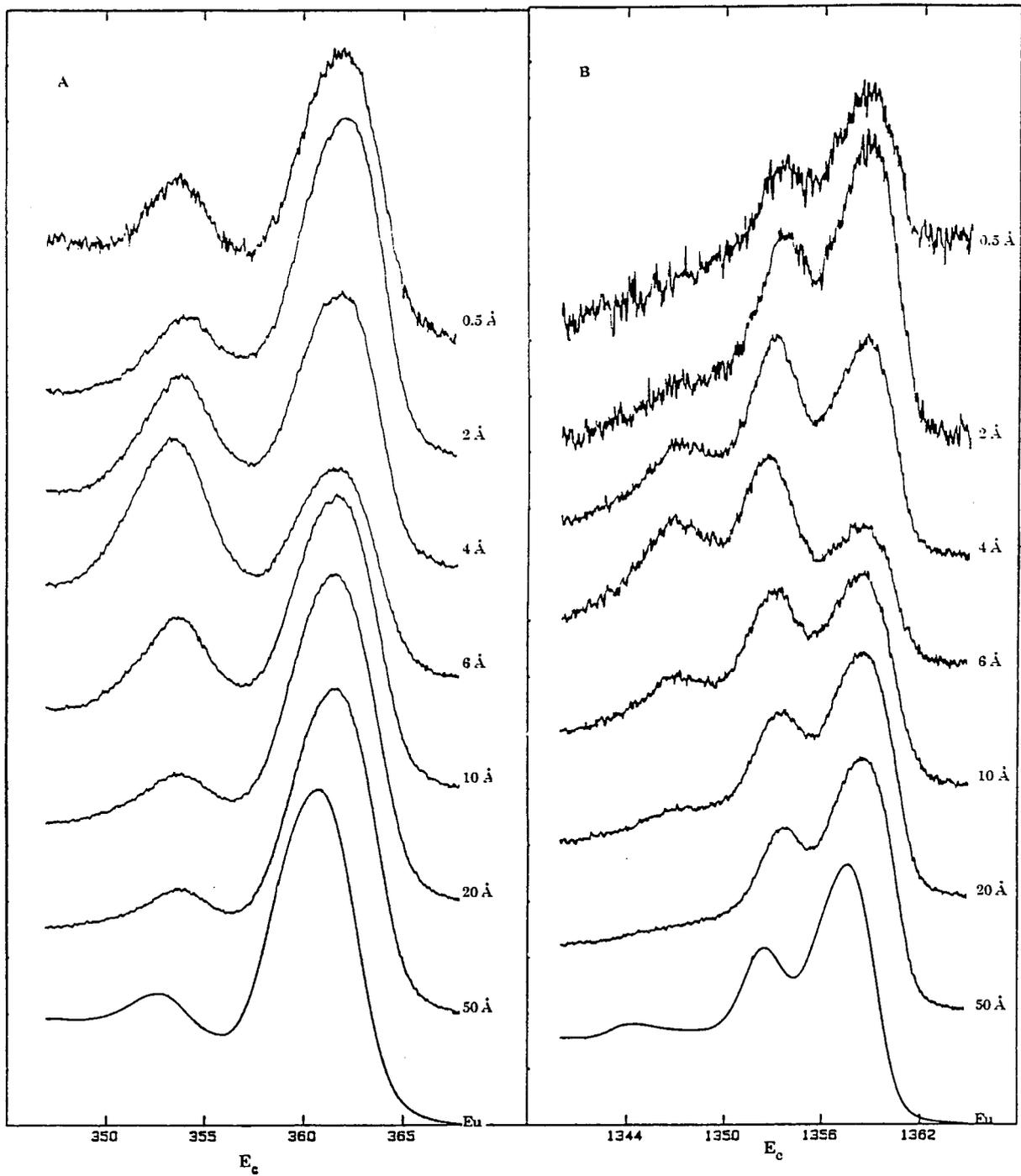


Figure IV-24: Evolution des spectres de photoémission 3d (A) et 4d (B) de l'euporium en fonction de l'épaisseur déposée à $T = 300$ K.

font décroître la valence moyenne des atomes d'euporium à des valeurs proches de 2.

De façon à obtenir une estimation quantitative de la valence moyenne de ces atomes en fonction de l'épaisseur, nous avons procédé de la façon suivante: le spectre de l'euporium métallique (contribution divalente) a été retranché au spectre présentant une contribution trivalente maximale (6 Å). Nous avons ainsi obtenu un spectre d'euporium trivalent (figure IV-25) très semblable à celui présenté sur la figure II-3 (chapitre II). Par une méthode de moindres carrés nous avons alors décomposé chaque spectre

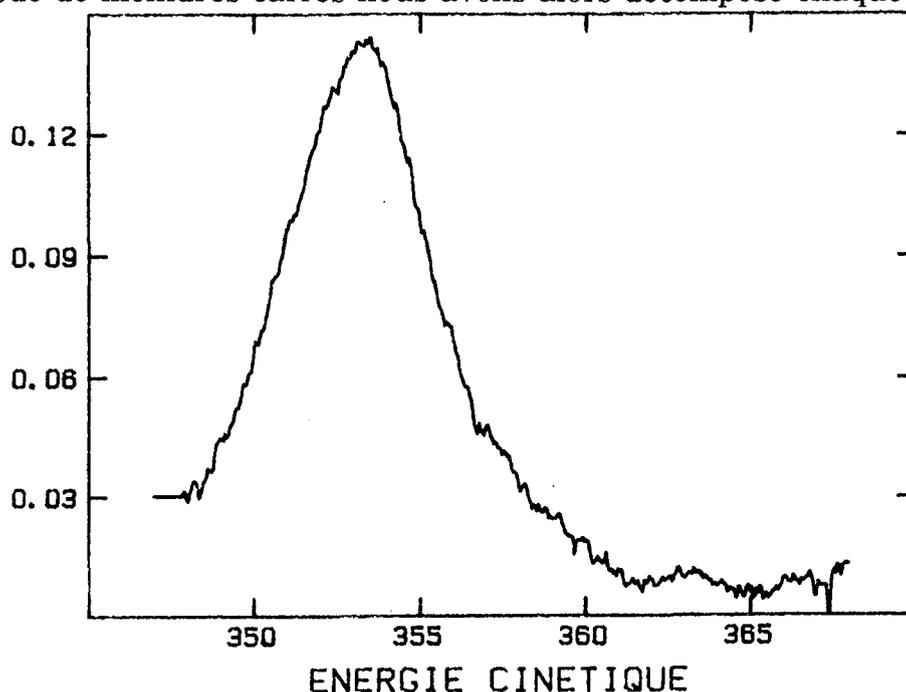


Figure IV-25: Spectre de photoémission 3d d'euporium trivalent obtenu en retranchant le spectre de l'euporium métallique au spectre obtenu pour 6 Å d'euporium déposés.

en deux parties: contribution divalente, et contribution trivalente. Cette procédure a été réalisée pour les deux séries de spectres obtenus en photoémission 3d et 4d. Nous nous sommes affranchis des éventuels problèmes de satellites, en supposant que l'intensité de ceux-ci était la même que pour l'Eu massif. Ceci revient à supposer que l'hybridation dans l'état final reste constante.

Les résultats sont représentés sur la figure IV-26. Le maximum obtenu au voisinage de 6 Å d'euporium nous a poussé à refaire des dépôts autour de cette valeur critique, en faisant varier l'épaisseur déposée de 0.2 Å en 0.2 Å d'euporium. L'instabilité des résultats obtenus montre que le phénomène qui se produit à cette épaisseur est très critique.

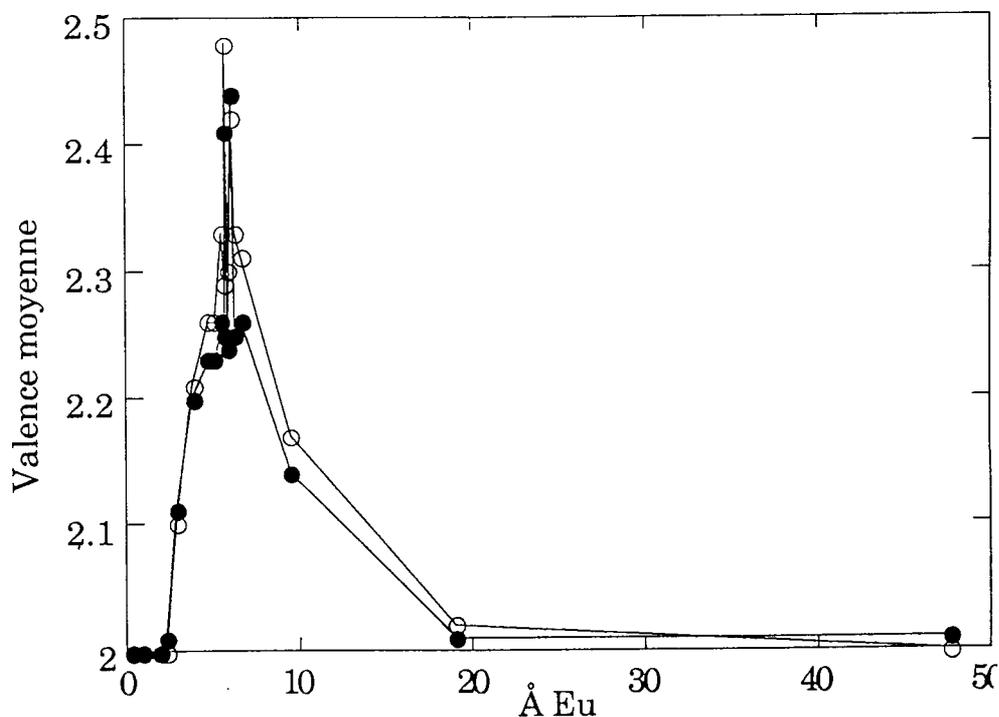


Figure IV-26: Valence moyenne des atomes d'euporium en fonction de l'épaisseur déposée. Cercles noirs: mesures déduites de la photoémission 3d. Cercles blancs: mesures déduites de la photoémission 4d.

La différence observée entre la valence calculée en photoémission 3d (${}^3d\lambda_{\text{Eu}} \approx 6 - 7 \text{ \AA}$) et celle calculée en photoémission 4d (${}^4d\lambda_{\text{Eu}} \approx 18 - 20 \text{ \AA}$) montre une plus forte concentration d'euporium divalent près de la surface, en accord avec les calculs de Johansson [24].

- *Position des spectres en énergie* - On observe (figure IV-26 bis) un décalage voisin de 1.1 eV vers les hautes énergies cinétiques par rapport à l'euporium pur pour les dépôts inférieurs à 5 - 6 Å (photoémission 3d et 4d). Pour des dépôts plus épais, nous devons distinguer la photoémission

3d de la photoémission 4d. En effet, en photoémission 4d (libre parcours moyen plus important), ce décalage en énergie tend à diminuer à partir de 6 Å pour finalement atteindre 0.8 eV à 50 Å. En photoémission 3d, on doit attendre un dépôt supérieur à 10 Å pour observer une telle diminution. Ce comportement différent doit être analysé en termes de libres parcours moyen: la photoémission 3d ne nous permet d'observer que les ~ 7 premiers Angströms de la surface tandis que la photoémission 4d explore une épaisseur environ 3 fois plus grande. Ainsi, si l'on suppose qu'une couche d'euporium en surface est présente même après la diffusion qui apparaît au delà de 6 Å, il est normal de ne pas observer de différence significative dans la position en énergie des raies 3d (dans les limites de notre résolution expérimentale) pour des dépôts qui sont de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen. D'un autre côté il est tout aussi normal d'observer une modification du décalage en énergie sur les raies 4d dès qu'il y a diffusion, puisque dans ce cas, le libre parcours moyen est grand.

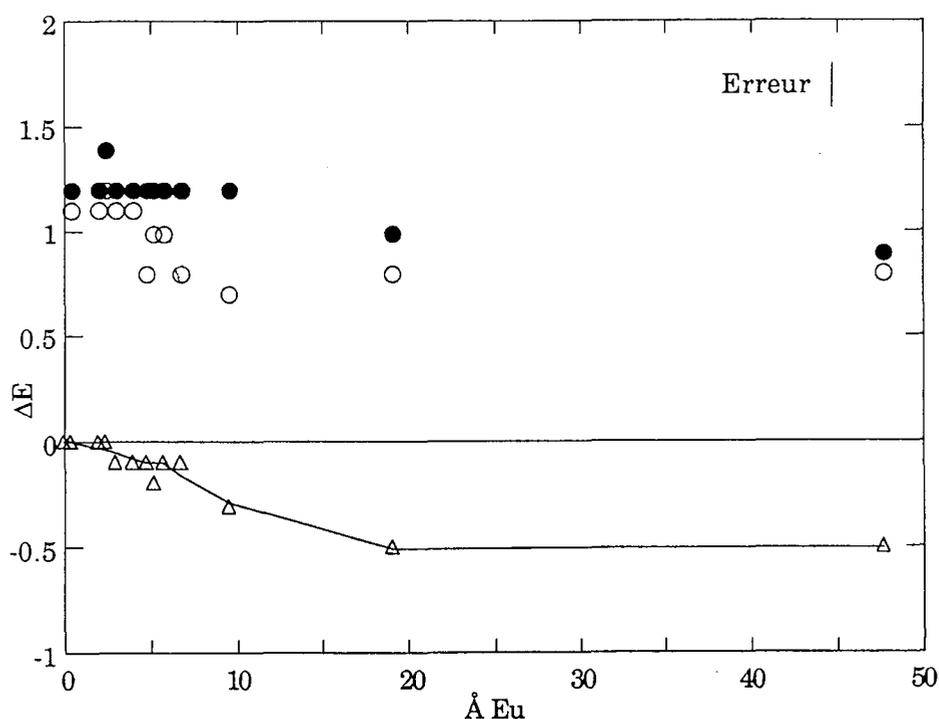


Figure IV-26 bis: Evolution des différences d'énergies cinétiques $\Delta E = E - E_{\text{m\u00e9tal}}$ en fonction du d\u00e9p\u00f4t d'euporium. triangles: Pd 3d_{5/2}, ronds blancs: Eu 4d_{5/2}, ronds noirs: Eu 3d_{5/2}

Sur la figure IV-26 ter, nous reportons les différences d'énergie entre les raies $4d_{5/2}$ et $4d_{3/2}$ en fonction de l'épaisseur déposée. Cet éclatement de la raie est un effet du couplage spin-orbite ainsi que nous l'avons vu (chapitre II). Pour les très faibles dépôts, on enregistre une différence de

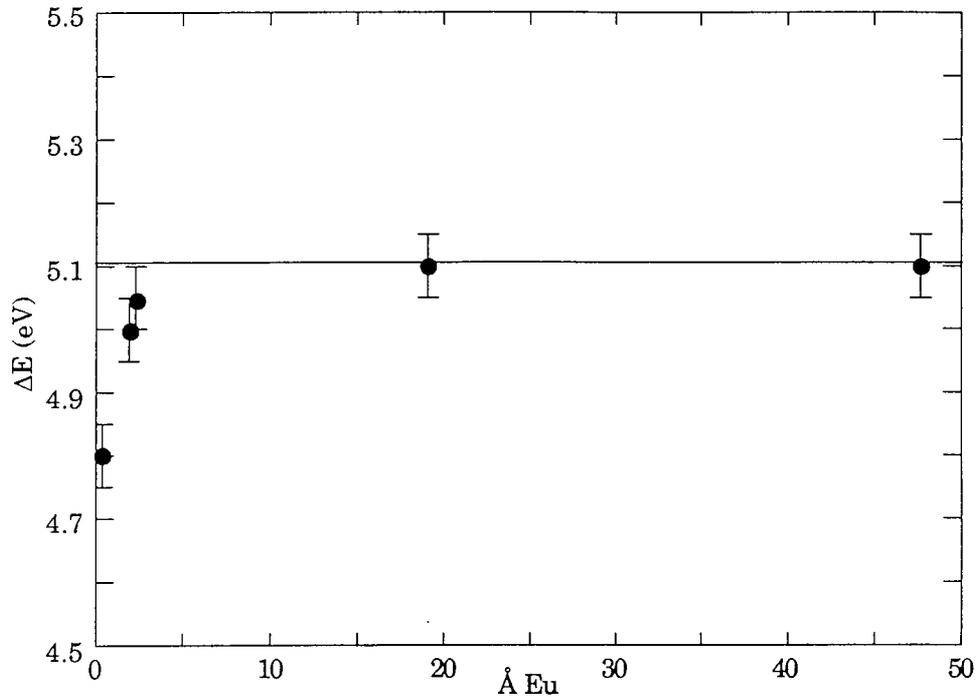


Figure IV-26 ter: Evolution de l'interaction spin-orbite sur les raies 4d de l'euporium en fonction du recouvrement.

4.8 eV, pour atteindre finalement la valeur habituelle de 5.1 eV lorsque le taux de couverture augmente. Cet effet a déjà été observé par Weissman-Wenocur et al. [33] lors de leur étude de l'interface Au/Pd(111). On peut l'interpréter comme une conséquence de l'accroissement de la distance Eu-Eu en fonction du taux de couverture. Ce résultat suggère fortement que les atomes d'euporium sont très dispersés (pour les très faibles taux de couverture) et qu'il n'y a pas formation d'îlots, ce qui confirme la courbe expérimentale de décroissance des intensités Auger.

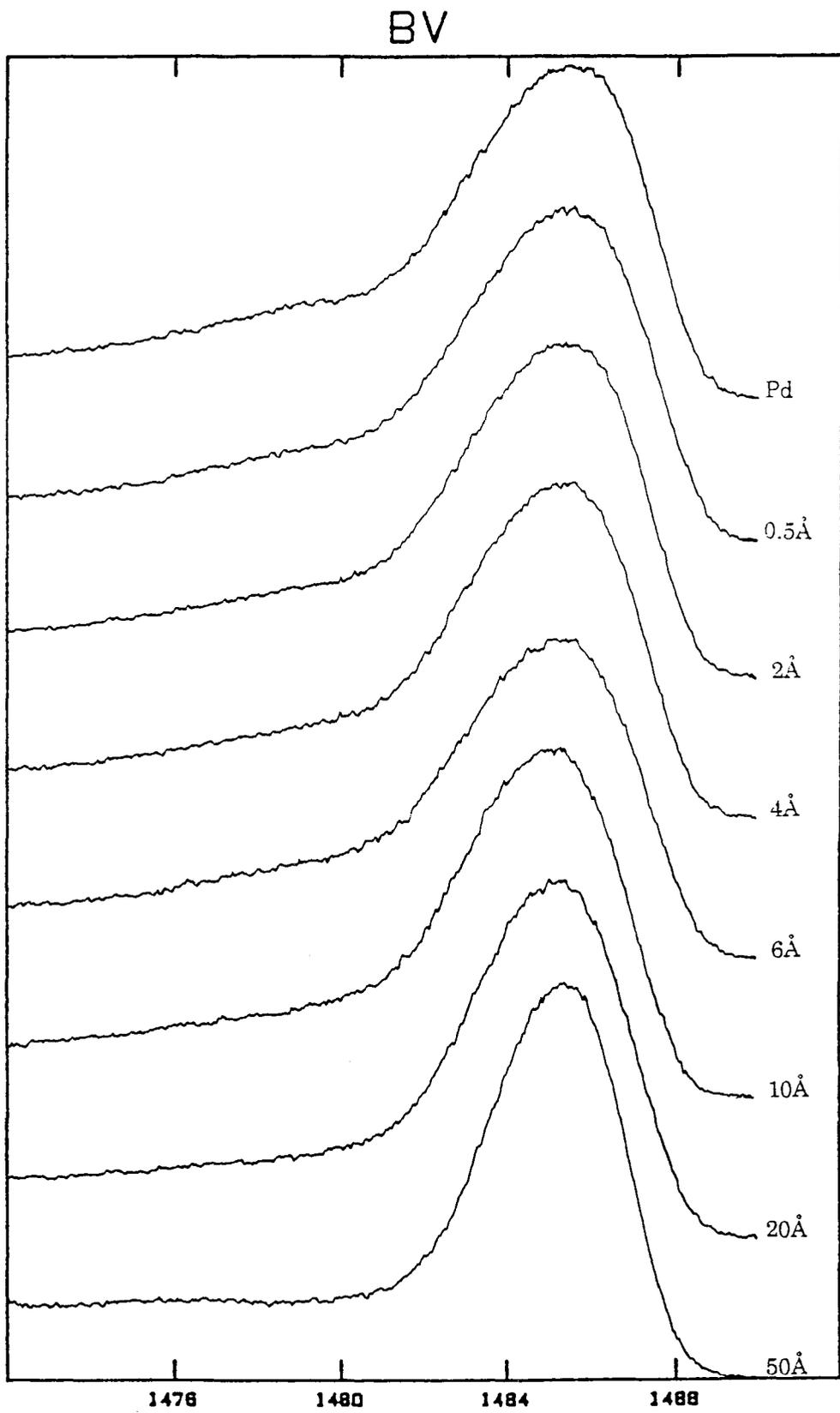


Figure IV-27: Evolution des spectres de bande de valence XPS en fonction de l'épaisseur d'euporium déposée.

c) - Photoémission des bandes de valence

Les spectres obtenus (figures IV-27, 27 bis et 27 ter) pour les trois énergies incidentes ($h\nu = 1486.6, 40.8$ et 21.2 eV) sont dominés par les états 4d du palladium. Cependant les états 4f de l'euporium sont clairement visibles, en particulier en hélium II (figure IV-27 bis). Sur tous ces spectres on constate une transformation progressive allant du palladium pur vers une forme proche de ce que l'on trouve pour l'euporium massif [31,34,35].

Les spectres de bande pris en photoémission X, beaucoup plus sensibles au volume, restent inchangés jusqu'à la valeur critique de 6 \AA . A partir de ce moment, on observe un rétrécissement de la bande qui se décale vers les hautes énergies de liaison, phénomène typique de la formation d'un alliage.

Sur les spectres UPS He_{II} (pour les faibles dépôts), on observe un état de surface caractéristique [36] du palladium au voisinage du niveau de Fermi. Les calculs de Louie [37], sur la structure de bande du palladium(111) ont en effet montré une plus forte densité d'états entre 0 et 1 eV pour le premier plan atomique. Cet état est fortement altéré pour des dépôts supérieurs à 1 \AA et disparaît au delà de 3 \AA d'euporium déposés. Ce point montre clairement que l'on couvre toute la surface du substrat et suggère fortement une croissance en couches, ainsi que nous l'avons suspecté au vu des résultats obtenus en spectroscopie Auger ainsi qu'en photoémission 3d et 4d de l'euporium.

L'état divalent de l'euporium en surface décalé de ~ 1 eV [32,35] par rapport aux états 4f de "volume", et visible en UPS, n'apparaît pas sur nos spectres. Toutefois, au vu des résultats données par la photoémission 3d et 4d de l'euporium, on peut penser que cet état n'est pas résolu du fait de la prédominance des états 4d sur les spectres UPS. Une réponse définitive ne

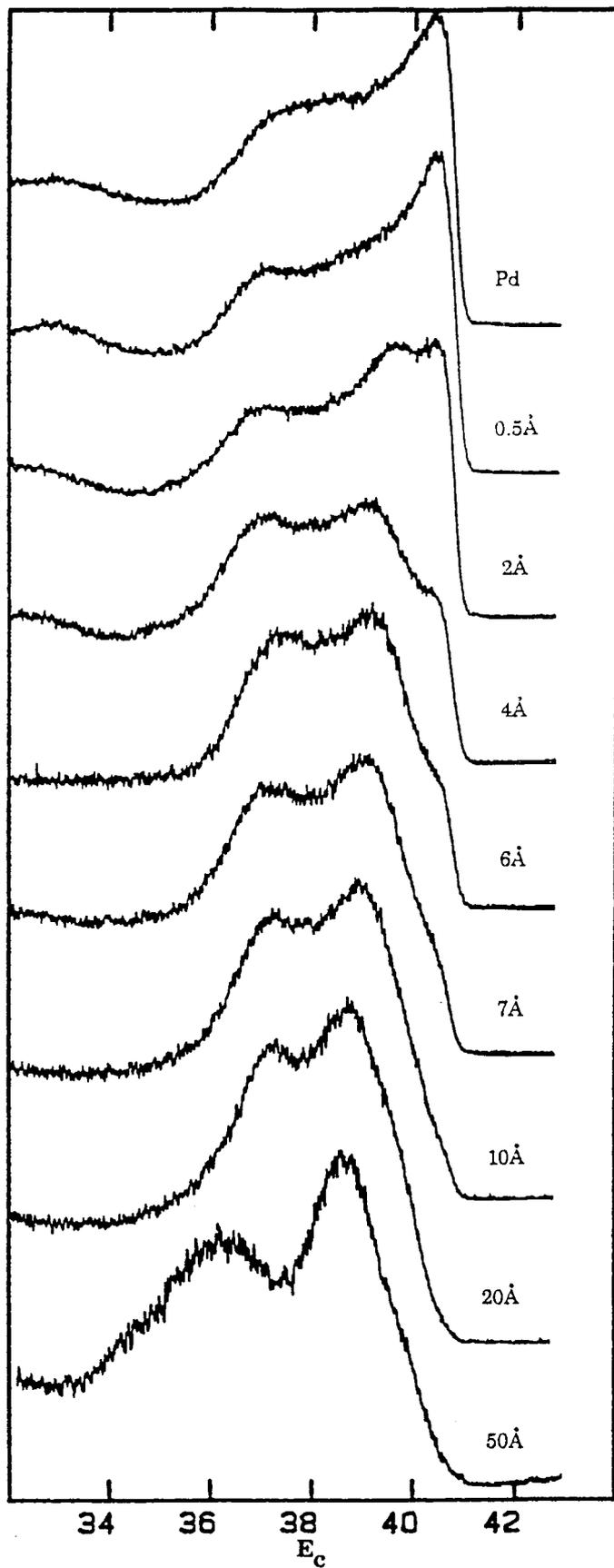


Figure IV-27 bis: Evolution des spectres de bande de valence He_{II} en fonction de l'épaisseur d'europium déposée.

peut se faire que via la photoémission UV au voisinage du minimum de Cooper des états 4d du palladium.

IV - 3 - 4 - Discussion

La surface de palladium n'ayant pu être reconstruite, une interprétation définitive de ces résultats est hélas difficile. Malgré tout, le bombardement argon qu'a subi le monocristal de palladium entre chaque évaporation s'est effectué dans des temps assez courts: de 5 à 10 mn pour des dépôts \leq à 7 Å, et de 15 à 60 mn pour des dépôts allant de 10 à 50 Å. L'énergie incidente des ions argons était de 2 keV, et à cette énergie, la vitesse de pulvérisation est de l'ordre de 1 Å/mn. Il est donc raisonnable de penser que la surface de palladium a été assez peu modifiée par ce traitement. Moyennant ces réserves, les résultats obtenus en spectroscopie Auger et en photoémission X et UV nous poussent à adopter le schéma suivant:

- *Dépôts inférieurs à 6 Å d'euporium déposé* - Pour des dépôts d'euporium inférieurs à \sim 6 Å, il nous semble justifié d'admettre une croissance couche par couche. Rappelons les différents résultats qui nous permettent d'adopter ce modèle:

- pas de modification de forme des structures Auger du palladium
- pas de modification de forme de la raie de photoémission 3d du palladium
- la variation du rapport des intensités Auger en fonction du dépôt est très proche d'un modèle couche par couche
- "destruction" de l'état de surface du palladium
- pas de modification de la bande de valence en photoémission X
- la position en énergie des raies de photoémission ne varie pas
- enfin, une plus faible valeur de l'interaction spin-orbite de la raie 4d de l'euporium pour les très faibles dépôts.

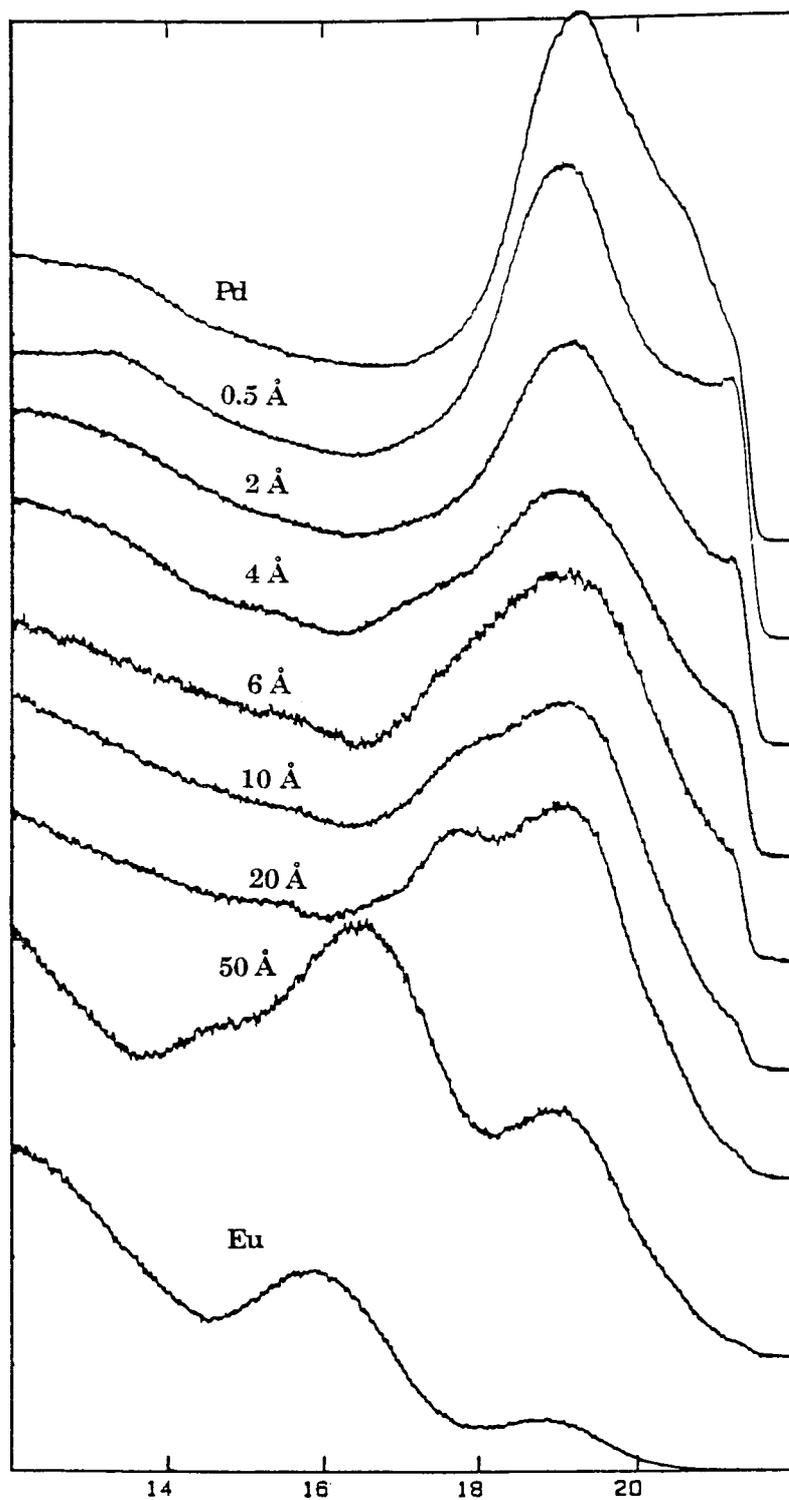


Figure IV-27 ter: Evolution des spectres de bande de valence He_I en fonction de l'épaisseur d'euprium déposée.

Le début de la croissance de la première couche ($\leq 4 \text{ \AA}$) se fait facilement, et le palladium n'est pas affecté par la présence d'euporium divalent à sa surface. A la fin de la croissance de la première couche (et au début de la deuxième) commencent à apparaître les premiers atomes d'euporium trivalents. Une explication, qui reste évidemment à démontrer, serait de proposer une croissance épitaxiée de l'euporium sur le palladium (111). Dans ce cas, pour que cette phase puisse se conserver lors de la croissance de la seconde couche, il serait nécessaire pour les atomes d'euporium de passer dans un état de valence 3^+ de façon à minimiser l'écart qui existe entre les paramètres de mailles ($a_{\text{Pd}}/a_{\text{Eu}} \approx 0.85$).

Une simulation très simple de l'évolution de la valence au cours de cette phase, consiste à admettre qu'un atome de la première couche va devenir trivalent dès qu'un atome s'adsorbe sur la seconde couche. On suppose que la première couche d'euporium divalent est complète. Dans ce cas, si x est le taux de couverture de la deuxième couche, une fraction $P(0) = x$ d'atomes d'euporium passe à l'état trivalent. Une autre possibilité est d'imaginer la situation suivante: chaque atome d'euporium de la première couche a 1 chance sur 3^* d'être "touché" par un autre atome d'euporium venant former la deuxième couche. Plusieurs cas de figures se présentent: un atome de la première couche devient trivalent dès qu'il est "touché" soit par un seul autre atome, soit par au moins deux, soit par au moins trois. Les probabilités respectives sont:

* En fait, pour les faibles taux de couverture, chaque atome d'Eu de la première monocouche a 6 possibilités d'être touché par un autre atome venant s'adsorber. Le fait de n'en considérer que 3 revient à supposer que ce sont des sites préférentiels, la probabilité d'adsorption sur l'un des trois autres étant nulle. Cette limitation volontaire a pour but de simplifier considérablement les calculs.

$$P(1) = 1 - (1-x)^3$$

$$P(2) = 1 - (1-x)^3 - 3x(1-x)^2$$

$$P(3) = x^3$$

Si les atomes de la seconde couche sont tous divalents, on peut calculer la valence moyenne qui en résulte dans les quatre cas selon la formule:

$$v = 2 + \frac{N^{3+}}{N^{2+} + N^{3+}}$$

N^{3+} et N^{2+} sont les nombres d'atomes trivalents et divalents (figure IV-28).

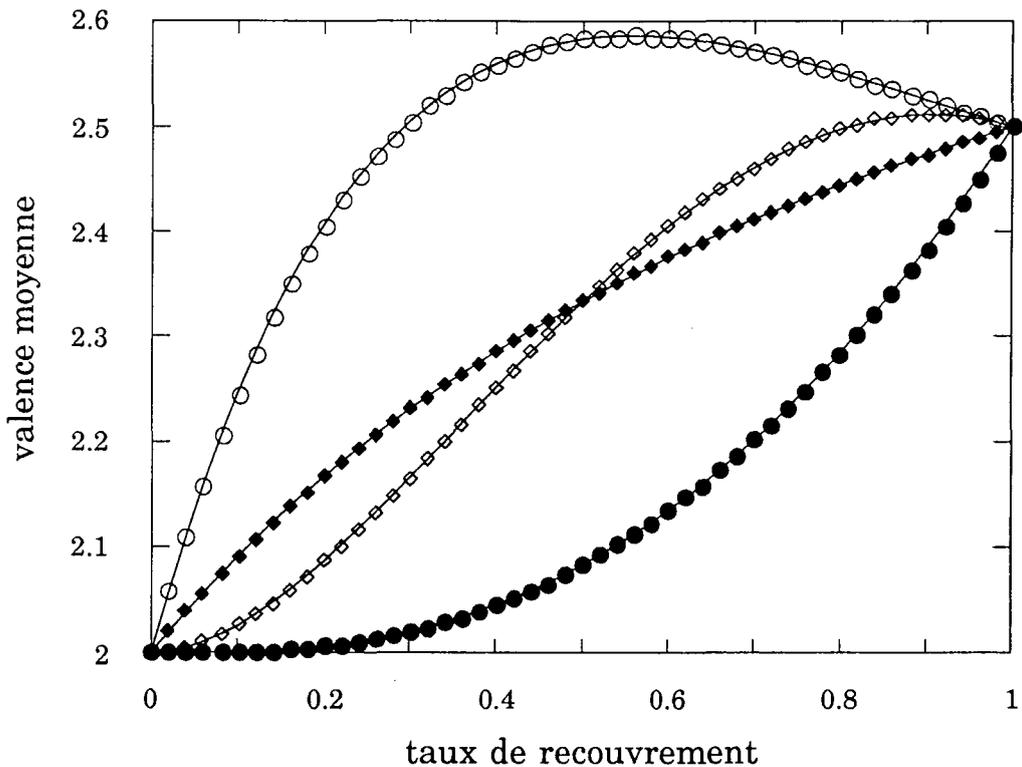


Figure IV-28: Evolution de la valence moyenne des atomes d'euporium en fonction du taux de couverture de la seconde couche (voir le texte): Carrés noirs: avec P(0), cercles blancs: avec P(1), carrés blancs: avec P(2) et cercles noirs: avec P(3).

A la fin de la croissance de la seconde couche, la situation est la suivante: tous les atomes d'euporium de la première couche sont trivalents et tous

les atomes de la seconde couche sont divalents: la valence moyenne est alors de 2.5.

Pour raccorder ces résultats à l'expérience il faut tenir compte du libre parcours moyen des électrons qui favorise la couche divalente de surface. Dans ce cas:

$$\langle v \rangle_{\lambda} = 2 + \frac{P(n) \exp(-\frac{d}{\lambda})}{1 + x \exp(-\frac{d}{\lambda})} \quad n = 0, 1, 2 \text{ ou } 3$$

d est l'épaisseur d'une monocouche, et λ le libre parcours moyen ($\lambda = {}^3d\lambda_{Eu}$ ou ${}^4d\lambda_{Eu}$). Cet ajustement (figure IV-29) ne reflète que très qualitativement

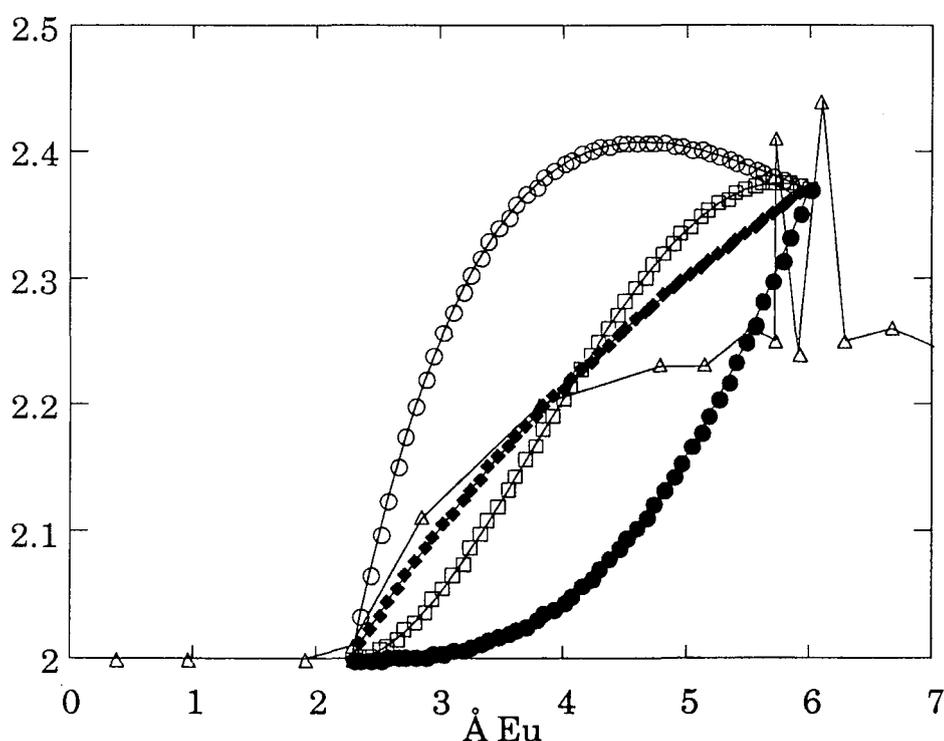


Figure IV-29: Ajustement du modèle précédent avec les données expérimentales.

la réalité, mais l'augmentation de la valence en fonction du recouvrement est expliquée de façon simple. On peut penser que des raffinements

comme, prendre en compte les 6 sites possibles d'adsorption et/ou prendre en compte le fait que la deuxième couche se forme un peu avant que la première ne soit complète, permettraient de mieux approcher la réalité.

- *Dépôts supérieurs à 6 Å d'euporium déposé* - Au delà de la deuxième couche déposée, on peut penser que l'effet de "misfit" est trop important, et que le système bascule dans une phase de diffusion réactive à l'image de ce qui se passe dès le départ dans le système Yb/Pd. Rappelons comme précédemment l'ensemble des résultats obtenus au delà de l'épaisseur critique:

1 - On observe un décalage en énergie des raies de photoémission. La photoémission 4d de l'euporium et 3d du palladium montre une variation de la position en énergie dès les 6 - 7 premiers Angströms déposés, tandis que ce décalage n'est observé qu'au delà de ~ 10 Å pour la photoémission 3d de l'euporium.

2 - La valence moyenne des atomes d'euporium chute de 2.5 à 2. Elle est toujours légèrement supérieure en photoémission 4d qu'en photoémission 3d.

3 - Pour des dépôts épais, l'intensité du signal Auger d'euporium reste constante durant la cinétique à 300 K (figure IV-19), tandis que celle du signal de palladium, dont le libre parcours moyen est plus deux fois plus grand augmente rapidement au départ.

4 - Le spectre Auger de palladium se modifie, tout comme la raie de photoémission 3d qui rend compte d'un paramètre α égal à 0.12 (dépôt de 50 Å), indiquant que la densité d'états est encore relativement élevée au niveau de Fermi.

5 - Malgré l'indétermination sur le rapport des sections efficaces Auger, la concentration d'euporium au voisinage de la surface est estimée être inférieure à 0.5 pour 50 Å déposés; ceci, si l'on suppose une couche d'euporium divalent en surface dont l'épaisseur est prise égale à 3 Å.

Les trois premiers points permettent de confirmer l'hypothèse d'une couche d'euprium divalent en surface. Dans ce cas, les second et cinquième points nous autorisent à cerner la concentration d'euprium au voisinage de la surface entre les deux valeurs limites $x \sim 0.35$ et $x \sim 0.5$; ceci pour des dépôts épais ($\geq 20 \text{ \AA}$). La limite inférieure est déduite de la courbe de la figure IV-5 où la valence des atomes d'euprium est égale à 2 dans les alliages $\text{Eu}_x\text{Pd}_{1-x}$ dès que la concentration en euprium dépasse ~ 0.35 .

Il est difficile de définir mieux que nous ne l'avons fait jusqu'à présent, l'interface Eu/Pd pour des dépôts supérieurs à 6 \AA . En effet, tous les résultats obtenus sont moyennés par les libres parcours moyens des électrons dans la matière. Toutefois, au delà de cette épaisseur critique, on peut penser que le processus de diffusion est le même que dans le cas

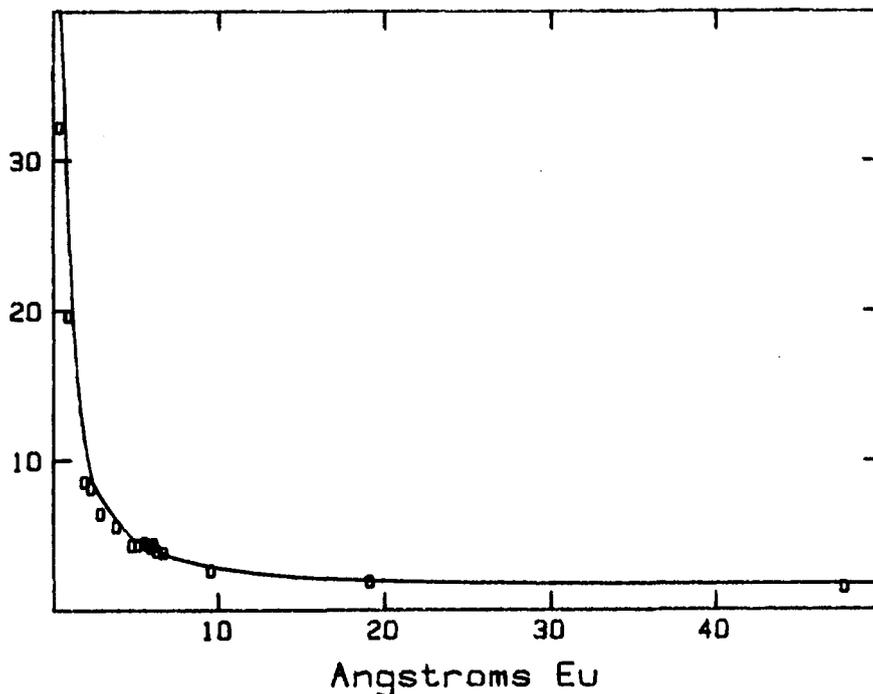


Figure IV-30: Ajustement de la courbe de décroissance Auger avec le modèle d'alliage discuté dans le cas Yb/Pd.

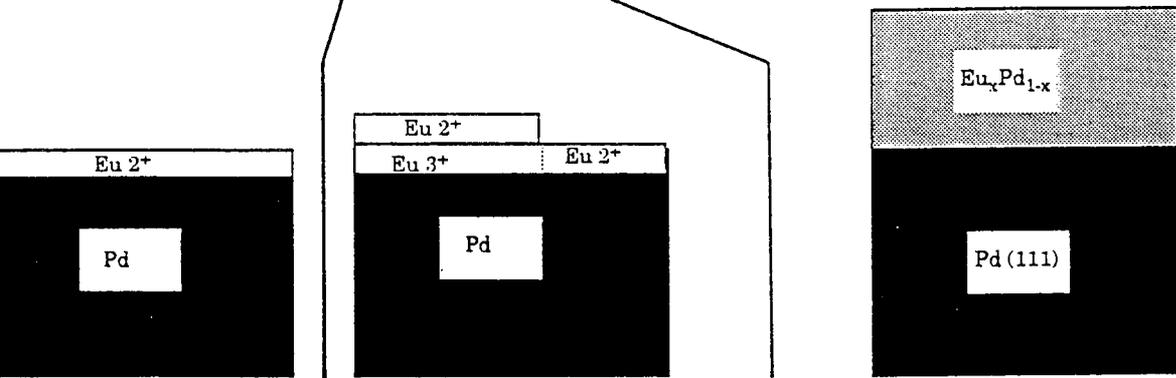
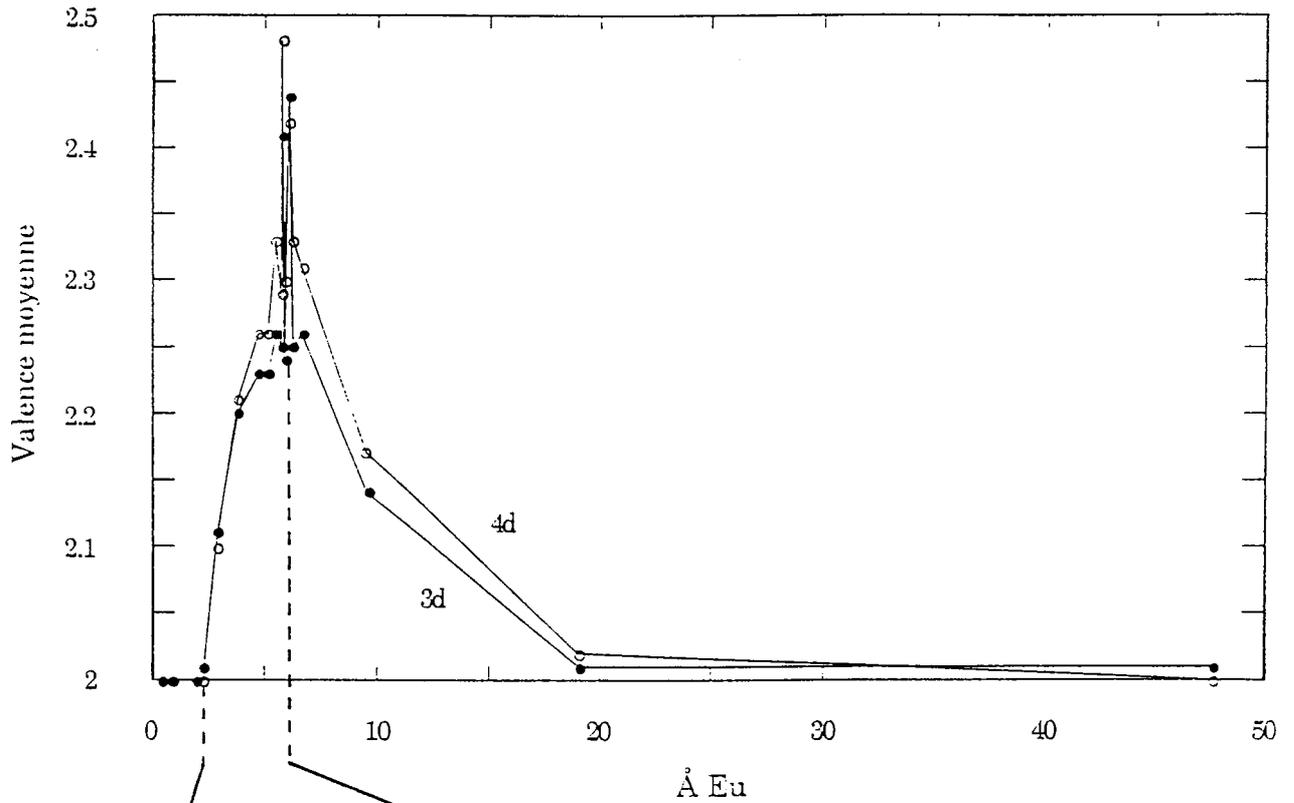


Figure IV-31: Représentation schématique de la formation de l'interface Eu/Pd en fonction de l'épaisseur d'euprium déposée; comparaison avec la valence moyenne des atomes d'euprium mesurée en photoémission 3d et 4d de l'euprium.

Yb/Pd étudié précédemment. En fonction de la température du substrat, la composition de l'interface va se stabiliser à différentes valeurs dues aux variations du coefficient de diffusion. La présence d'euprotium trivalent dans le volume peut signifier que l'on a à faire à un gradient de concentration à l'interface, ou alors à une "couche de passage" entre l'alliage et le substrat. Dans tous les cas, le gradient de concentration, s'il existe, doit être faible. On peut voir en effet sur la figure figure IV-30 qu'un ajustement de la courbe de décroissance Auger avec le modèle d'alliage discuté précédemment, est tout à fait correct. La concentration en europium, corrigée de la ségrégation de surface, est ajustée à 0.5. Cette valeur n'est hélas que très approximative du fait de la valeur très approchée du paramètre σ (pris égal à 5 dans ce cas).

Pour conclure cette étude, nous voudrions rappeler la nécessité de vérifier les résultats obtenus sur un substrat monocristallin. De plus, pour résoudre le problème de la section efficace 4d du palladium sur les bandes de valence, trop importante pour les énergies incidentes utilisées dans ce mémoire, il serait intéressant de faire de la photoémission au minimum de Cooper de cette section efficace 4d. Ceci permettrait, en plus d'une mesure complémentaire de la valence moyenne des atomes d'euprotium à l'interface, une distinction entre les atomes de surface proprement dits et les atomes dans le volume, ainsi qu'il a été fait dans le cas Yb/Pd. Une étude structurale (LEED ou RHEED) s'impose également dans le domaine des faibles épaisseurs déposées.

Bibliographie

- [1] - U. Neukirch, C.T. Simmons, P. Sladeczek, C. Laubschat, O. Strebel, G. Kaindl and D.D. Sarma, *Europhys. Lett.* **5**, 567 (1988); C.S. Jee, A. Kebede, D. Nichols, J.E. Crow, T. Mihalisin, G.H. Myer, I. Perez, R.E. Salomon and P. Schlottmann, *Sol. Stat. Com.* **69**, 379 (1989)
- [2] - D. Malterre, Thèse d'état, Université de Nancy I, (1988)
- [3] - J.N. Andersen, I. Chorkendorff, J. Onsgaard, J. Ghijsen, R.L. Johnson and F. Grey, *Phys. Rev. B* **37**, 4809 (1988)
- [4] - Å. Fäldt, D.K. Kristensson and H.P. Myers, *Phys. Rev. B* **37**, 2682 (1988)
- [5] - A. Stenborg and E. Bauer, *Surf. Sci.* **185**, 394 (1987)
- [6] - A. Stenborg and E. Bauer, *Surf. Sci.* **189-190**, 570 (1987)
- [7] - A. Nilsson, B. Eriksson, N. Mårtensson, J.N. Andersen and J. Onsgaard, *Phys. Rev. B* **38**, 10357 (1988); *Phys. Rev. B* **36**, 9308 (1987)
- [8] - I. Chorkendorff, J. Onsgaard, J. Schmidt-May and R. Nyholm, *Surf. Sci.* **160**, 587 (1985)
- [9] - J.N. Andersen, J. Onsgaard, A. Nilsson, B. Eriksson, E. Zdansky and N. Mårtensson, *Surf. Sci.* **189-190**, 399 (1987)
- [10] - N. Mårtensson, A. Stenborg, O. Björneholm, A. Nilsson and J.N. Andersen, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1731 (1988)
- [11] - Y.S. Huang and V. Murgai, *Sol. Stat. Com.* **69**, 873 (1989)
- [12] - H.R. Kirchmayer and C.A. Poldy, *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, Vol. 2 p 55 - 230 (K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring editors) (1979)
- [13] - F.P. Daly, *J. Catalysis* **89**, 131 (1984)
- [14] - L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki and H.C. Siegmann, *J. Less-Com. Met.* **73**, 145 (1980)
- [15] - A. Iandelli and A. Palenzona, *Rev. Chim. Miné.* **10**, 303 (1973)

- [16] - R. Pott, W. Boksch, G. Leson, B. Politt, H. Schmidt, A. Freimuth, K. Keulerz, J. Langen, G. Neumann, F. Oster, J. Röhler, U. Walter, P. Weidner and D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 481 (1985)
- [17] - B. Politt, D. Dürkop and P. Weidner, *J. Mag. Mag. Mat.* **47-48**, 583 (1985)
- [18] - K.A. Gschneidner, *J. Less-comm. Met.* **17**, 13 (1969)
- [19] - A. Siari, Thèse de l'Université de Nancy I (1987)
- [20] - K.A. Gschneidner, *J. Less.-Comm. Met.* **27**, 1 (1971)
- [21] - J.R. Harris and G. Longworth, *J. Less-Comm. Met.* **23**, 281 (1971)
- [22] - G. Longworth and J.R. Harris, *J. Less-Comm. Met.* **33**, 83 (1973)
- [23] - A. Iandelli and A. Palenzona, *J. Less-comm. Met.* **38**, 1 (1974)
- [24] - B. Johansson, *Phys. Rev. B* **19**, 6615 (1979)
- [25] - E. Beaurepaire, B. Carrière, P. Légaré, G. Krill, C. Brouder, D. Chanderis and J. Lecante, *Surf. Sci.* **211-212**, 448 (1989)
- [26] - E. Beaurepaire, B. Carrière, D. Chanderis, C. Brouder, G. Krill, P. Légaré and J. Lecante, *J. de Phys. colloque C8 C8*, 1719 (1988)
- [27] - E. Davis, N.C. Mac Donald, P.W. Palmberg, G.E. Riach and R.E. Weber, *Handbook of Auger electron spectroscopy (Physical electronics MN)* 1976
- [28] - P. Weightman and P.T. Andrews, *J. Phys. C* **13**, L815 (1980); *J. Phys. C* **13**, L821 (1980)
- [29] - M. Domke, C. Laubschat, E.V. Sampathkumaran, M. Prietch, T. Mandel, G. Kaindl and H.U. Middelman, *Phys. Rev. B* **32**, 8002 (1985)
- [30] - J.C. Rivière, F.P. Netzer, G. Rosina and G. Strasser, *J. Elec. Spect. Rel. Phen.* **36**, 331 (1985)
- [31] - L.I. Johansson, A. Flodström, S.E. Hörnström, B. Johansson, J. Barth and F. Gerken, *Sol. Stat. Comm.* **41**, 427 (1982)

- [32] - V. Murgai, L.C. Gupta, R.D. Parks, N. Mårtensson and B. Reihl, "Valence Instabilities", P. Wachter and H. Boppart (eds.), North-Holland Publishing Company (1982)
- [33] - D.L. Weissman-Wenocur, P.M. Stephan, B.B. Pate, M.L. Sheck, I. Lindau and W.E. Spicer, Phys. Rev. B **27**, 3308 (1983)
- [34] - M. Campagna, G.K. Wertheim and Y. Baer, Photoémission in solids II, editors L. Ley and M. Cardona (New York) pp 216 - 260 (1979)
- [35] - R. Kammerer, J. Barth, F. Gerken, A. Flodström and L.I. Johansson, Sol. Stat. Comm. **41**, 435 (1982)
- [36] - P. Légaré, L. Hilaire, G. Maire, G. Krill and A. Amamou, Surf. Sci. **107**, 533 (1981)
- [37] - S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **40**, 1525 (1978)

CONCLUSION

Ce travail avait pour objectif l'étude du comportement électronique de deux types de matériaux nouveaux, via les techniques spectroscopiques rapides : Absorption X, Photoémission X et UV et spectroscopie Auger.

En ce qui concerne les nouveaux supraconducteurs à haute température critique du type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, l'utilisation de ces techniques nous a permis de mettre en évidence les points suivants:

- l'existence d'une configuration électronique $|2p^6d^9 \underline{L} k \rangle$ (assimilable à une valence formelle de 3) dans l'état fondamental des atomes de cuivre dans ces composés. Moyennant l'hypothèse d'une faible hybridation, le pourcentage de cette configuration dans l'état fondamental a pu être évalué à une valeur proche de 0.4 lorsque $\delta = 0$ (échantillon supraconducteur à 90 K) et diminuant de façon quasi linéaire pour tomber à une valeur nulle lorsque $\delta = 1$ (échantillon non supraconducteur)

- le processus de la transformation $\text{Cu } 1^+ \rightarrow \text{Cu } 2^+ \rightarrow \text{Cu } 3^+$, au cours de la variation de stoechiométrie, $\text{O}_6 \rightarrow \text{O}_7$ a pu être déterminé grâce aux expériences d'oxygénation et de désoxygénation, étudiées in-situ en absorption X dans le mode dispersif. La réversibilité de la cinétique, qui prouve que les mesures ont été faites à l'équilibre, a également été démontrée.

L'étude des systèmes TR/MT, via les deux exemples types que sont Yb/Pd(111) et Eu/Pd, a montré qu'il n'est pas évident d'obtenir une systématique du comportement de tels systèmes :

- Dans le cas Yb/Pd(111), on assiste à la formation quasi-instantanée d'un alliage même pour les très faibles dépôts d'ytterbium. Dès que l'alliage $\text{Yb}_{50-57}\text{Pd}_{50-43}$ peut se former à l'interface (ce qui correspond à

l'apparition d'ytterbium divalent dans le volume), on assiste alors à la croissance d'ytterbium métal, ceci à 77 K. A 300 K, la situation est fondamentalement identique, si ce n'est qu'à cette température, la situation précédente n'est plus une situation d'équilibre, et le système revient à la situation initiale d'un alliage $\text{Yb}_{50-57}\text{Pd}_{50-43}$ sur une épaisseur d'interface plus importante.

- Dans le second cas étudié, Eu/Pd, bien que la face (111) du palladium n'ait pu être reconstruite, les résultats obtenus démontrent une croissance couche par couche de l'euporium jusqu'à une épaisseur critique de 6 Å. Au delà de cette épaisseur, le système se retrouve dans une phase de diffusion réactive. L'interface se constitue alors d'un alliage comme dans le cas précédent.

La formation d'un alliage à l'interface de ces deux systèmes nous a permis d'entrevoir les difficultés qu'introduit la diffusion dans les ajustements de courbes caractérisant le mode de croissance, comme l'évolution des intensités des spectres Auger ou l'évolution de la valence moyenne des atomes de terre rare en fonction du dépôt. Citons les trois principaux problèmes rencontrés que sont:

- la ségrégation de surface
- les valeurs des points expérimentaux moyennées par les libres parcours moyens
- enfin, l'évaluation de l'épaisseur, et de la concentration, de l'alliage que l'on crée à l'interface.

Nous avons vu que l'influence de l'environnement local de la terre rare sur son comportement électronique est fortement lié au remplissage de la bande d du métal de transition. Dans les deux cas étudiés, ce comportement est radicalement différent pour les faibles taux de recouvrement, et on peut penser que l'existence d'une phase à valence

intermédiaire (i.e. forte hybridation) dans les alliages $\text{Yb}_x\text{Pd}_{1-x}$ absente dans les alliages $\text{Eu}_x\text{Pd}_{1-x}$ n'est pas sans rapport avec cette différence.

Nous avons démontré tout l'intérêt que présente l'utilisation de la spectroscopie des éléments 4f à l'étude des processus gouvernants la stabilité des interfaces Métaux/Métaux. Outre les applications possibles de tels matériaux, on peut considérer, du point de vue fondamental, que les systèmes terres rares/métaux de transition sont, en quelque sorte, des cas modèles qui devraient permettre une progression de la compréhension générale des propriétés électroniques des interfaces Métal/Métal.

ANNEXE

MODELE DE L'ALLIAGE A L'INTERFACE

Nous calculons les intensités Auger du substrat (I_S) et du dépôt (I_D) dans le cas de la formation couches par couches d'un alliage de concentration fixe à l'interface (figure A-1). Dans un premier temps il se forme n monocouches d'épaisseur d_A d'un alliage D_xS_{1-x} . La seconde étape est le dépôt de m monocouches d'épaisseur d_D de l'élément D .

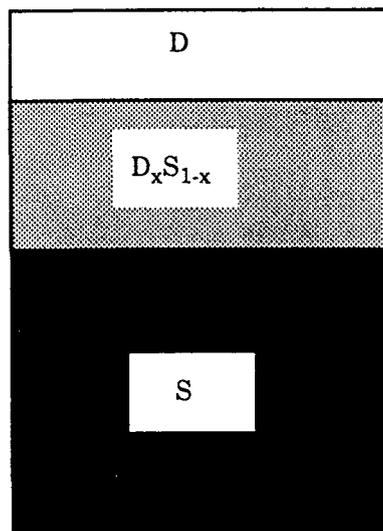


Figure A-1: modèle de l'alliage à l'interface

A - Première étape: formation de l'alliage

- Intensité du substrat

Lors de la formation de la première monocouche, l'intensité du substrat pour un taux de couverture f ($0 < f < 1$) s'écrit:

$$I_S(1,f) = (1-f)I_S^0 + (1-x) f I_S^1 + f I_S^0 \exp(-d_A/\lambda_S)$$

où I_S^1 est l'intensité d'une monocouche du substrat, I_S^0 l'intensité du substrat pur, et λ_S le libre parcours moyen des électrons du substrat. Pour la nième monocouche nous aurons:

$$I_S(n,f) = (1-f) I_S(n-1,f) + (1-x) f I_S^1 + f I_S(n-1,f) \exp(-d_A/\lambda_S)$$

on en déduit alors $I_S(n,f)$ en fonction de n :

$$I_S(n,f) = (1-x) f I_S^1 + \left(1 - f + f \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_S}\right)\right) \left[I_S^0 \exp\left(-\frac{(n-1)d_A}{\lambda_S}\right) + (1-x) I_S^1 \frac{1 - \exp\left(-\frac{(n-1)d_A}{\lambda_S}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_S}\right)} \right]$$

I_S^1 et I_S^0 sont liés par la relation:

$$I_S^0 = \frac{I_S^1}{1 - \exp\left(-\frac{d_S}{\lambda_S}\right)}$$

d_S étant l'épaisseur d'une monocouche du substrat.

- Intensité du dépôt

un raisonnement identique nous conduit à la relation:

$$I_D(n,f) = x f I_D^1 + \left(1-f + f \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_D}\right)\right) \left[x I_D^1 \frac{1 - \exp\left(-\frac{(n-1)d_A}{\lambda_D}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{d_A}{\lambda_D}\right)} \right]$$

et cette fois:

$$I_D^0 = \frac{I_D^1}{1 - \exp\left(-\frac{d_D}{\lambda_D}\right)}$$

λ_D étant le libre parcours moyen des électrons du substrat.

B - Deuxième étape: croissance du dépôt

- Intensité du substrat

Il nous suffit maintenant de reprendre le modèle couches par couches, pour obtenir:

$$I_S(n,m,f) = I_S(n,1) \exp\left(-\frac{(m-1)d_D}{\lambda_S}\right) \left(1-f + f \exp\left(-\frac{d_D}{\lambda_S}\right)\right)$$

- Intensité du dépôt

Nous obtenons:

$$I_D(n,m,f) = f I_D^0 \left(1 - \exp\left(-\frac{d_D}{\lambda_D}\right)\right) + \left[I_D(n,1) \exp\left(-\frac{(m-1)d_D}{\lambda_D}\right) + I_D^0 \left(1 - \exp\left(-\frac{(m-1)d_D}{\lambda_D}\right)\right) \right] \left(1-f + f \exp\left(-\frac{d_D}{\lambda_D}\right)\right)$$

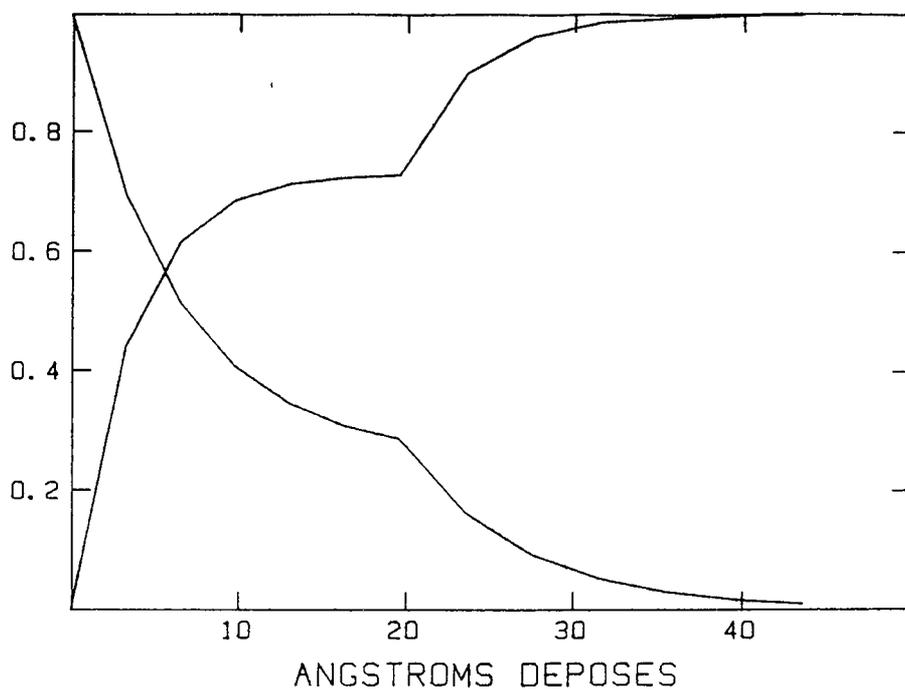


Figure A-2: Courbes d'intensités Auger, obtenues d'après le modèle, du substrat et du dépôt. A 20 Å déposés, le dépôt pur croît sur l'alliage qui s'est formé à l'interface.

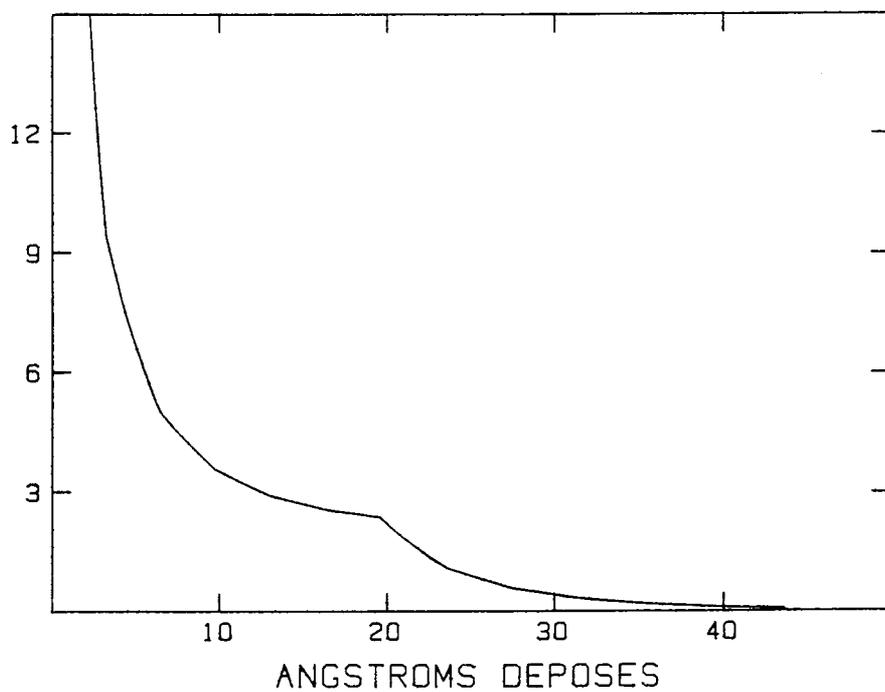


Figure A-2 bis: représentation du rapport des intensités de la figure A-2.

C - Allure des courbes d'intensités, forme limite

Sur la figure A-2 sont représentées les intensités du substrat et du dépôt ainsi que celle du rapport I_S/I_D . La "cassure" correspond au moment où le dépôt commence à croître couches par couches sur l'alliage D_xS_{1-x} . Dans la limite "macroscopique" les intensités se résument aux expressions suivantes qui constitue les enveloppes des courbes de la figure A-2.

Formation de l'alliage sur une épaisseur e :

$$I_S(e) = I_S^0 \exp\left(-\frac{e}{\lambda_S}\right) + (1-x) I_S^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{e}{\lambda_S}\right)\right]$$

$$I_D(e) = x I_D^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{e}{\lambda_D}\right)\right]$$

croissance du dépôt pur sur une épaisseur e' au delà de e :

$$I_S(e') = I_S(e) \exp\left(-\frac{e'}{\lambda_S}\right)$$

$$I_D(e') = I_D(e) \exp\left(-\frac{e'}{\lambda_D}\right) + I_D^0 \left[1 - \exp\left(-\frac{e'}{\lambda_D}\right)\right]$$

D - Discussion des différents paramètres

Pour ajuster les courbes expérimentales $I_S/I_D = I_{Pd}/I_{Yb}$, nous avons besoin de connaître:

- le rapport $\sigma = I_{Pd}^0/I_{Yb}^0$. Nous l'avons déterminé grâce aux échantillons co-évaporés.

- les épaisseurs des monocouches du substrat (d_S) et du dépôt (d_D), l'épaisseur (d_A) d'une monocouche d'alliage D_xS_{1-x} . Pour cela nous nous contentons d'une loi de Végard, soit:

$$d_A = x d_D + (1-x) d_S$$

- les libres parcours moyens, λ_S et λ_D .

Moyennant ces conditions, l'ajustement de ce modèle avec les courbes de croissance expérimentales doit nous permettre de déterminer:

- la concentration x
- le nombre n de monocouches d'alliage à l'interface

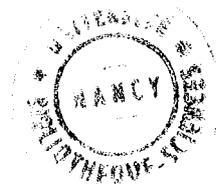
*This is end, beautiful friend
this is the end, my only friend
the end*

Jim Morrison



NOM DE L'ETUDIANT : GOURIEUX Thierry

NATURE DE LA THESE : Doctorat de l'Université de NANCY I en Sciences des Matériaux



VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le - 6 FEV. 1990 n° 309

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



Résumé

Les techniques spectroscopiques haute énergie (XAS, XPS, AES) nous ont permis d'étudier deux classes de matériaux très différentes.

Dans une première partie, nous montrons l'existence d'une configuration électronique assimilable à une valence formelle de 3 dans l'état fondamental des atomes de cuivre présents dans les nouvelles céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. Le pourcentage de cette configuration dans l'état fondamental est fonction de d . L'utilisation de l'absorption X dans le mode dispersif nous a permis de suivre le processus de la transformation $\text{Cu I} \rightarrow \text{Cu II} \rightarrow \text{Cu III}$ au cours de la transition stoechiométrique $\text{O}_6 \rightarrow \text{O}_7$.

La seconde partie est consacrée à l'étude des interfaces $\text{Yb/Pd}(111)$ et Eu/Pd . Dans le cas $\text{Yb/Pd}(111)$, il y a formation d'un alliage équiatomique à l'interface. Pour une température du substrat maintenue à 77 K, cet alliage bloque la diffusion, et la croissance d'ytterbium pur a pu être obtenue. A 300 K, le système diffuse à nouveau pour revenir à la situation initiale (alliage équiatomique). Dans le second cas (Eu/Pd), l'ensemble des résultats obtenus pour des épaisseurs d'euporium inférieures à 6 Å (2 monocouches), sont compatibles avec un modèle de croissance couche par couche. Au delà de cette épaisseur critique, le système se retrouve dans une phase de diffusion réactive dont le comportement est très voisin du cas précédent ($\text{Yb/Pd}(111)$ à 300 K).

mots clefs:

Photoémission - Spectroscopie Auger - Nouveaux supraconducteurs - Interfaces terres rares/palladium