



**HAL**  
open science

# Etude par photoémission et microscopie à effet tunnel des relations entre propriétés structurales et électroniques des interfaces Ce/Sc(0001) et Ag/Au(111)

Hervé Cercellier

► **To cite this version:**

Hervé Cercellier. Etude par photoémission et microscopie à effet tunnel des relations entre propriétés structurales et électroniques des interfaces Ce/Sc(0001) et Ag/Au(111). Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2004. Français. NNT : 2004NAN10157 . tel-01748113v2

**HAL Id: tel-01748113**

**<https://theses.hal.science/tel-01748113v2>**

Submitted on 13 Mar 2007

**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.



U.F.R Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés  
Ecole Doctorale EMMA  
Département de Formation Doctorale de Physique et Chimie  
de la Matière et des Matériaux

---

## Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'Université Henri Poincaré, NANCY I**

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

**Hervé CERCELLIER**

**Etude par photoémission et microscopie à effet tunnel  
des relations entre propriétés structurales et  
électroniques des interfaces Ce/Sc(0001) et Ag/Au(111)**

Soutenance publique devant la commission d'examen le 13 octobre 2004

### Membres du JURY :

Président :	G. JEZEQUEL	Université de Rennes 1
Rapporteurs :	P. AEBI	Université de Neuchâtel
	Y. GARREAU	LURE, Université Paris-Sud
Examineurs :	P. MALLET	LEPES, Grenoble
	Y. FAGOT-REVURAT	Université H. Poincaré, Nancy I
	D. MALTERRE	Université H. Poincaré, Nancy I
Invité :	F. REINERT	Université de Würzburg

---

Laboratoire de Physique des Matériaux  
Faculté des Sciences, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy



---

## Remerciements

---

*La plus grande partie de ce travail de thèse a été effectuée au Laboratoire de Physique des Matériaux, dont je souhaite tout d'abord remercier les directeurs successifs : Philippe Mangin et Michel Piccuch, pour m'avoir accueilli durant mon stage de DEA et ma thèse.*

*Je remercie également les membres du jury, son président G. Jezequel, et P. Mallet. Je suis très reconnaissant envers mes rapporteurs P. Aebi et Y. Garreau pour avoir accepté de juger ce travail et de m'accorder ainsi leur temps et leur attention. Je dois les remercier pour les rapports en profondeur qu'ils ont rédigé sur mes travaux.*

*J'aimerais remercier également F. Reinert, qui a été un des initiateurs de notre étude du système Ag/Au(111), et dont la précieuse expérience nous a permis d'optimiser le dispositif expérimental pour ces travaux. Je le remercie également d'avoir accepté de faire partie de mon jury.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement D. Malterre pour m'avoir accueilli et soutenu depuis le DEA et tout au long de ces trois années. Je lui suis très reconnaissant de m'avoir encouragé à m'engager dans la recherche en physique des matériaux et à suivre le DEA "Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux". Sa grande expérience scientifique m'a permis de développer au cours de ces années, rigueur et méthodologie dans l'analyse et la compréhension des résultats, et m'a donné un certain recul sur de nombreux aspects, théoriques comme pratiques, de la physique du solide. J'associe à ces remerciements Y. Fagot-Revurat, dont la bonne humeur et la disponibilité ont été une source de soutien et d'encouragement dans les moments difficiles. Nos échanges scientifiques et humains ont été très fructueux, et m'ont apporté une précieuse expérience du travail de recherche en équipe.*

*Je tiens également à remercier les membres, passés et présents, de l'équipe "Surfaces et Spectroscopies", avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler : A. Bendounan, mon ancien collègue de bureau dont la thèse s'est terminée l'année passée, Luc Moreau pour l'assistance technique qu'il a fournie, ainsi que pour le développement constant du bâti expérimental, ce qui m'a permis d'exploiter au mieux les différentes techniques présentes sur le bâti, et enfin B. Kierren, qui m'a fait profiter de sa grande expérience des techniques de l'ultra-vide, et surtout de la microscopie à effet tunnel. Je le remercie tout particulièrement pour toutes les améliorations qu'il a apportées au bâti expérimental, notamment en ce qui concerne l'élaboration des échantillons, ainsi que pour le goût du développement technique qu'il a su me communiquer.*

*J'associe à ces remerciements D. Pierre, qui a élaboré pour nous des substrats de Nb, et C. Senet, pour son aide constante à résoudre les nombreux problèmes informatiques. Je salue tous les membres du laboratoire, que j'ai eu grand plaisir à cotoyer durant ces trois années : T. Gourieux, H. Rinnert, J. Eugène, S. Andrieu, et tous les habitués de*

*la pause café.*

*Enfin, je remercie ma famille et mes proches, qui m'ont soutenu tout au long de ces années, et dont le soutien indéfectible a été une vraie source de réconfort et de motivation. Je leur dédie cette thèse.*

# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>I Techniques expérimentales</b>	<b>11</b>
<b>1 Dispositif expérimental</b>	<b>13</b>
1.1 Description générale . . . . .	13
1.2 Moyens de pompage . . . . .	13
1.3 Chambre d'épitaxie . . . . .	14
1.3.1 Diffraction RHEED . . . . .	15
1.3.2 Diffraction LEED/ Spectroscopie Auger . . . . .	15
1.4 Chambre de photoémission . . . . .	16
1.4.1 Lampe UV . . . . .	16
1.4.2 analyseur de photoélectrons . . . . .	17
1.5 Chambre STM . . . . .	19
<b>2 Principes physiques des différentes techniques</b>	<b>21</b>
2.1 Diffraction RHEED/LEED . . . . .	21
2.1.1 RHEED . . . . .	21
2.1.2 LEED . . . . .	23
2.1.3 Exemple : la superstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ . . . . .	24
2.2 Spectroscopie Auger . . . . .	24
2.3 Microscopie/Spectroscopie tunnel STM/STS . . . . .	26
2.3.1 Microscopie tunnel STM . . . . .	26
2.3.1.1 Principe de la mesure . . . . .	26
2.3.1.2 L'effet tunnel-Le modèle de Tersoff et Hamann . . . . .	27
2.3.2 Spectroscopie tunnel STS . . . . .	29
2.3.2.1 Exemple : les états de Shockley des métaux nobles . . . . .	30
2.4 Spectroscopie de photoélectrons . . . . .	32
2.4.1 Principe de la photoémission . . . . .	32
2.4.2 Approche à un électron . . . . .	34
2.4.2.1 Expression de la probabilité de transition . . . . .	34

2.4.2.2	Le modèle à trois étapes . . . . .	35
2.4.2.3	Un exemple : la photoémission sur les états de surface . . . . .	38
2.4.3	Approche à N électrons . . . . .	39
2.4.3.1	Généralités sur les corrélations électroniques . . . . .	39
2.4.3.2	Fonction spectrale et probabilité de transition . . . . .	40
2.4.3.3	Propriétés de la fonction spectrale . . . . .	41
2.4.4	Photoémission résonante . . . . .	43

## II Etude de l'influence de la structure cristalline sur les propriétés électroniques de l'interface Ag/Au(111) 47

<b>3</b>	<b>Les états de surface des métaux nobles</b>	<b>51</b>
3.1	Introduction . . . . .	51
3.2	Origine des états de surface . . . . .	51
3.2.1	Modèle à deux bandes . . . . .	51
3.2.2	Modèle des réflexions multiples . . . . .	55
3.2.2.1	Description du modèle . . . . .	55
3.2.2.2	Calcul des déphasages . . . . .	56
3.2.3	Autres modèles . . . . .	58
3.2.4	Etats de Shockley et états de Tamm . . . . .	59
3.3	Un exemple : les faces (111) des métaux nobles . . . . .	60
3.4	Propriétés des états de surface . . . . .	61
3.4.1	Energie au bas de bande $E_0$ . . . . .	62
3.4.1.1	Effet de la température . . . . .	62
3.4.1.2	Ordre cristallographique et morphologie-Confinement . . . . .	63
3.4.1.3	Adsorption-Epitaxie . . . . .	64
3.4.1.4	Structure atomique-Alliages . . . . .	66
3.4.2	Masse effective $m^*$ . . . . .	68
3.4.3	Temps de vie . . . . .	69
3.4.3.1	Interaction électron-phonon . . . . .	70
3.4.3.2	Interaction avec des défauts ou des impuretés . . . . .	71
3.4.3.3	Interaction electron-electron . . . . .	71
3.5	Etats de surface et couplage spin-orbite . . . . .	73
3.5.1	Le couplage spin-orbite dans les états de bandes . . . . .	73
3.5.2	Cas des états de surface . . . . .	76
3.5.2.1	Le modèle de Rashba . . . . .	76
3.5.2.2	Cas de Au(111) . . . . .	78
3.5.2.3	Le modèle de Petersen et Hedegård . . . . .	80
3.5.3	Modification du couplage spin-orbite . . . . .	81
3.5.3.1	Adsorption d'alcalins . . . . .	81

3.5.3.2	Adsorption de gaz rares . . . . .	83
<b>4</b>	<b>Résultats expérimentaux et interprétation</b>	<b>85</b>
4.1	Introduction-Intérêt du système . . . . .	85
4.2	Propriétés du substrat . . . . .	86
4.2.1	Structure atomique et morphologie . . . . .	87
4.2.2	Propriétés électroniques-Etat de Shockley . . . . .	91
4.3	Croissance et structure atomique de l'interface . . . . .	92
4.3.1	Etude par spectroscopie Auger . . . . .	93
4.3.1.1	Composition chimique de l'interface . . . . .	93
4.3.1.2	Cinétique Auger à 300 K . . . . .	95
4.3.1.3	Variation du travail de sortie de l'échantillon à 300 K . . . . .	96
4.3.1.4	Effet du recuit . . . . .	100
4.3.2	Etude par microscopie tunnel . . . . .	103
4.3.2.1	Croissance à 300 K . . . . .	103
4.3.2.2	Croissance à 80 K . . . . .	107
4.3.2.3	Effet du recuit-Etude de l'interdiffusion . . . . .	108
4.3.3	Etude par photoémission haute résolution . . . . .	111
4.3.3.1	Croissance à 300 K . . . . .	111
4.3.3.2	Croissance à 90 K . . . . .	113
4.3.4	Conclusion sur la croissance . . . . .	116
4.4	Propriétés électroniques de l'interface . . . . .	116
4.4.1	Etude par photoémission haute résolution . . . . .	116
4.4.1.1	Couches élaborées à 300 K . . . . .	117
4.4.1.2	Effet du recuit . . . . .	126
4.4.2	Résumé des mesures de photoémission . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Discussion</b>	<b>131</b>
5.1	Cas des interfaces abruptes . . . . .	131
5.1.1	Calcul de l'énergie de l'état de surface . . . . .	132
5.1.1.1	Description du modèle utilisé . . . . .	132
5.1.1.2	Résultats des calculs . . . . .	133
5.1.1.3	Interprétation . . . . .	135
5.1.2	Calcul du terme de Rashba . . . . .	137
5.1.2.1	Hypothèses proposées . . . . .	137
5.1.2.2	Modélisation . . . . .	139
5.2	Cas de l'alliage . . . . .	141
5.2.1	Modélisation . . . . .	141
5.2.1.1	Profil de concentration de l'alliage . . . . .	141
5.2.1.2	Energie au bas de bande . . . . .	143
5.2.1.3	Terme de Rashba . . . . .	144



5.3	Conclusion . . . . .	145
<b>III</b>	<b>Etude des propriétés électroniques et structurales de couches minces de Ce épitaxiées sur Sc(0001)</b>	<b>155</b>
<b>6</b>	<b>Propriétés physiques et spectroscopiques du cérium</b>	<b>157</b>
6.1	Le cérium, propriétés de l'état massif . . . . .	158
6.1.1	Propriétés cristallographiques . . . . .	158
6.1.1.1	Structure cristalline . . . . .	158
6.1.1.2	Diagramme de phases . . . . .	158
6.1.2	Propriétés thermodynamiques . . . . .	159
6.1.2.1	Ce- $\alpha$ . . . . .	159
6.1.2.2	Ce- $\gamma$ . . . . .	160
6.1.3	La transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ : modèles . . . . .	161
6.1.3.1	Modèles "promotionnels" . . . . .	161
6.1.3.2	Transition de Mott . . . . .	162
6.1.3.3	Modèle KVC . . . . .	162
6.2	La spectroscopie des couches minces de cérium . . . . .	164
6.2.1	Modèle d'Anderson-approche de Gunnarsson et Schönhammer . . . . .	164
6.2.1.1	Description du modèle . . . . .	164
6.2.1.2	Etat fondamental . . . . .	165
6.2.1.3	Fonction spectrale 4f . . . . .	167
6.2.1.4	La transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ en photoémission . . . . .	168
6.2.2	Surface, volume : que mesurent les spectroscopies d'électrons ? . . . . .	171
6.2.3	Couches minces . . . . .	173
<b>7</b>	<b>Résultats expérimentaux et interprétation</b>	<b>175</b>
7.1	Introduction . . . . .	175
7.2	Propriétés spectroscopiques anormales des couches minces de Cérium . . . . .	176
7.2.1	Description de la fonction spectrale . . . . .	176
7.2.2	Evolution de la fonction spectrale avec l'épaisseur . . . . .	176
7.2.3	Comparaison avec le Ce- $\alpha$ polycristallin . . . . .	178
7.2.4	Dispersion de la structure proche du niveau de Fermi . . . . .	179
7.2.5	Discussion . . . . .	182
7.3	Propriétés structurales des couches de Ce . . . . .	183
7.3.1	Elaboration du substrat de Sc . . . . .	183
7.3.1.1	Epitaxie sur Nb(110) . . . . .	183
7.3.1.2	Morphologie des couches de Sc . . . . .	184
7.3.2	Croissance des couches de Cérium . . . . .	184
7.3.2.1	Etude RHEED . . . . .	185

7.3.2.2	Etude STM . . . . .	187
7.4	Etude par photoémission résonante des couches minces de Cérium . . . .	190
7.4.1	Détermination de la résonance . . . . .	190
7.4.2	Evolution de la fonction spectrale en fonction de l'énergie de photon	190
7.4.3	Fonction spectrale 4f des couches de Cérium . . . . .	192
7.5	Conclusion de la troisième partie . . . . .	193
<b>Conclusion générale</b>		<b>197</b>



# Introduction générale

La physique de l'état solide s'est développée tout au long du XX<sup>e</sup> siècle, donnant naissance à quelques avancées technologiques révolutionnaires (micro-électronique, matériaux composites, ...). Les cinq dernières décennies ont vu émerger une science prédictive grâce à l'utilisation de modèles de plus en plus élaborés et de simulations numériques. Ces avancées ont permis de comprendre et de prévoir les propriétés microscopiques et macroscopiques de nombreux matériaux.

L'étude des surfaces et interfaces ne s'est vraiment développée que dans les trente dernières années, avec la mise au point des technologies de l'ultra-vide, et de moyens de caractérisation et d'analyse très précis. Parmi ceux-ci, la microscopie à effet tunnel a révolutionné le domaine. L'invention du microscope à effet tunnel par Binnig et Röhrer en 1982 a ouvert la voie à un vaste champ d'investigations, en donnant accès aux phénomènes physiques gouvernant le comportement des surfaces à l'échelle nanométrique. Il a ainsi été possible d'étudier directement les reconstructions de surface, la diffusion atomique en deux dimensions, la ségrégation, et plus généralement la croissance cristalline, à l'échelle de l'atome. Il est apparu que des surfaces peuvent être structurées à l'échelle du nanomètre, ce qui ouvre la voie à la croissance contrôlée de systèmes nanométriques, avec même la possibilité de construire des systèmes atome par atome. Dans ces systèmes les prédictions de la mécanique quantique peuvent être directement confrontées à l'expérience. Sur les surfaces des métaux nobles par exemple, les interférences des ondes électroniques ont ainsi été directement observées, sous forme d'ondes stationnaires. Les états mis en jeu dans ces processus sont les états de surface, des états à caractère bi-dimensionnel localisés à la surface, et provenant de la brisure de symétrie du potentiel cristallin à la surface. Ces états peuvent avoir diverses origines et des propriétés très différentes, notamment selon leur symétrie.

Parallèlement à ces avancées sur les aspects structuraux des surfaces, des progrès significatifs dans la compréhension des propriétés électroniques des systèmes étudiés ont été effectués. L'amélioration constante des résolutions en énergie et en angle des spectromètres de photoélectrons permet maintenant d'étudier des détails très fins de la structure électronique des surfaces. En particulier les états de surface, localisés au voisinage de la surface, sont sensibles aux propriétés structurale de celle-ci. Dans ce cas la résolution en énergie de l'ordre du meV permet d'étudier très précisément les

propriétés électroniques de ces états, en relation avec les propriétés structurales fines de la surface.

L'intérêt des états de surface est multiple. Tout d'abord, ils constituent par nature un système modèle de gaz d'électrons bidimensionnel. L'étude détaillée de leurs propriétés électroniques a permis de vérifier par exemple le comportement de liquide de Fermi de ces états, et notamment la variation du temps de vie des excitations en fonction de l'énergie. Ensuite, la maîtrise croissante de l'élaboration de nano-objets permet d'étudier le confinement électronique des états de surface dans des objets de taille finie, ce qui d'une part permet de vérifier les prédictions de la mécanique quantique, et d'autre part donne des informations sur le potentiel dans ces objets et les mécanismes influençant la croissance. Plus généralement, les corrélations entre états électroniques et structure atomique peuvent être révélées en utilisant les états de surface comme une sonde de la structure atomique de l'interface [39]. Dans une partie de cette thèse nous étudions les états de surface dans l'interface Ag/Au(111). Ceux-ci sont utilisés comme une sonde structurale de l'interface : les modifications des états de surface dans un système artificiel reflètent la structure et la morphologie de ce système. Les états de surface apparaissent donc comme des outils puissants pour l'étude de la structuration des surfaces à l'échelle nanométrique.

La physique des électrons fortement corrélés a également bénéficié des progrès des techniques spectroscopiques. En effet, l'effet des corrélations est de créer une échelle d'énergie très petite (de l'ordre du meV) qui définit la plupart des propriétés physiques du système. Notamment dans le cérium et ses composés, l'échelle pertinente est la température de Kondo  $T_K$  et/ou la température de cohérence  $T_{coh}$ , qui varie de 1 à 100 meV dans la plupart des cas. Les mesures de photoémission à très haute résolution sur ces systèmes, confrontées à différents modèles, apportent des réponses sur la nature des états électroniques à N corps de ces systèmes que les techniques thermodynamiques ne permettent pas d'apporter.

Les travaux présentés dans cette thèse sont constitués de deux parties distinctes, mais qui présentent des similarités : les deux systèmes étudiés sont basés sur l'interaction d'une couche mince avec d'un substrat, et les techniques expérimentales sont identiques : une caractérisation structurale et chimique, basée principalement sur la microscopie à effet tunnel, couplée à une caractérisation des propriétés électroniques par photoémission à très haute résolution.

La première partie traite des modifications de l'état de Shockley de la surface (111) de l'Au sous l'effet du dépôt d'une couche épitaxiale d'Ag. Ces deux matériaux ont des propriétés structurales et une structure électronique presque identiques. Tous deux présentent un état de surface de même symétrie, mais avec des caractéristiques différentes. L'accent est mis sur la modification du splitting de spin-orbite de la bande de surface

quand la surface d'Au est progressivement "enterrée" sous des plans atomiques d'Ag, élément plus léger, où les effets relativistes sont plus faibles.

La deuxième partie traite des propriétés électroniques du cérium en couches minces. Dans cette partie on souhaite utiliser la contrainte épitaxiale imposée par un substrat de Sc(0001) pour faire croître une phase hybridée monocristalline de type Ce- $\alpha$ . L'objectif est de mettre en évidence une bande dispersive de quasi-particules près du niveau de Fermi, résultant de la délocalisation des états 4f. Une telle observation pourrait résoudre le désaccord existant depuis longtemps entre les propriétés thermodynamiques et les propriétés spectroscopiques du Ce- $\alpha$ .



Première partie

Techniques expérimentales





# Chapitre 1

## Dispositif expérimental

### 1.1 Description générale

Le dispositif expérimental dont nous disposons est représenté schématiquement en figure 1.1. Il est constitué de trois chambres principales et de deux sas d'introduction reliés entre eux par des axes de transfert, l'ensemble du dispositif étant sous ultra-vide. Toutes les chambres sont séparées par des vannes, ce qui permet de travailler indépendamment dans l'une ou l'autre des chambres. Les trois chambres principales sont la chambre d'épithaxie pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons, la chambre de photoémission, et la chambre STM pour la microscopie et la spectroscopie tunnel.

### 1.2 Moyens de pompage

Pour travailler sur des surfaces propres à l'échelle atomique, il est nécessaire d'avoir un très bon vide dans le dispositif expérimental. Par des considérations simples de théorie cinétique des gaz on peut facilement estimer le temps durant lequel une surface reste propre, sans contamination, à une pression de gaz résiduels donnée. Par exemple pour une pression partielle d'oxygène de  $10^{-6}$  mbar, le temps caractéristique pour occuper tous les sites d'adsorption d'une surface est de l'ordre de 1 s. Par conséquent il est nécessaire de travailler dans des pressions de l'ordre de  $10^{-10}$  ou  $10^{-11}$  mbar pour maintenir un taux de contamination faible pendant plusieurs dizaines de minutes, ce qui est le temps nécessaire pour mener des expériences. Une telle pression est obtenue à l'aide de pompes turbomoléculaires connectées à un étage de pompage primaire, de pompes ioniques, et de pompes à sublimation de titane. Les sas d'introduction ainsi que les chambres de photoémission et d'élaboration sont munis de pompes turbomoléculaires, alors que la chambre STM est munie d'une pompe ionique afin de minimiser les vibrations mécaniques qui pourraient gêner les mesures de microscopie à effet tunnel.

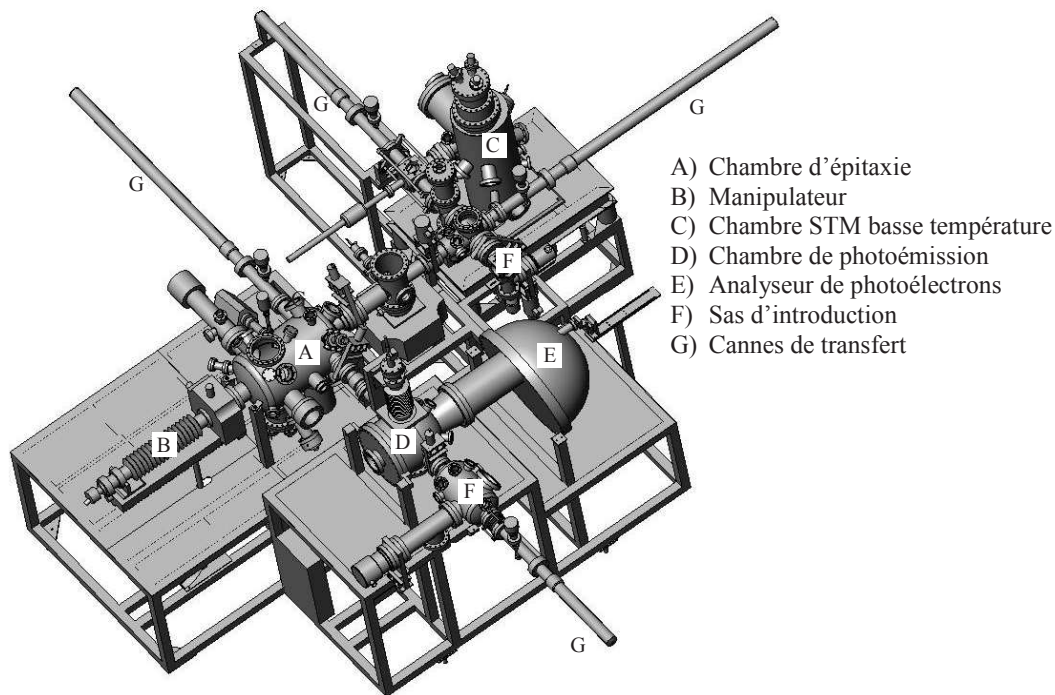


FIG. 1.1 – Représentation schématique du bâti expérimental.

### 1.3 Chambre d'épitaxie

Les moyens d'élaboration et de caractérisation sont concentrés dans la chambre d'épitaxie. Cette chambre est munie d'un canon à ions, permettant de nettoyer les surfaces par bombardement ionique avec des ions Ar d'énergie cinétique variant entre 500 eV et 4 keV. Après bombardement les échantillons peuvent être recuits à des températures allant jusqu'à 1300 K, à l'aide d'un chauffage par bombardement électronique situé sur l'étage chaud du manipulateur. Pour l'élaboration de couches minces la chambre d'épitaxie est munie de cellules d'évaporation par effet Joule (cellules de Knudsen MECA 2000, ADDON) ainsi que d'une cellule d'évaporation par bombardement électronique OMICRON EFM 4 pour les éléments plus réfractaires ou facilement oxydables. Pour les couches minces de Ce et de Sc, on a utilisé cette cellule ainsi qu'une cellule de même type fabriquée au laboratoire. Le flux d'évaporation est contrôlé à l'aide d'une microbalance à quartz pilotée par un fréquencemètre à 12 chiffres significatifs, ce qui permet de mesurer la quantité de matière déposée avec une précision meilleure que 5 %.

Pendant l'évaporation le substrat peut être maintenu à une température variant entre 80 K et 300 K (sur l'étage froid du manipulateur), ou entre 300 K et 1300 K (sur l'étage chaud du manipulateur).

### 1.3.1 Diffraction RHEED

La chambre d'épitaxie est munie d'un canon à électrons de haute énergie (environ 20 keV) permettant d'effectuer des mesures de diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED, en anglais). Cette technique est décrite plus en détails dans le chapitre suivant. Les électrons produits arrivent sur l'échantillon en incidence rasante (angle d'incidence de 1° environ), et sont diffractés par le réseau cristallin de la surface. Les électrons diffractés sont collectés sur un écran fluorescent, sur lequel on observe alors un cliché de diffraction 2D de la surface de l'échantillon. Ces clichés sont enregistrés à l'aide d'une caméra CCD et d'un logiciel d'acquisition vidéo. La géométrie du RHEED rend possible la réalisation de clichés de diffraction en cours de dépôt, ce qui permet d'étudier la croissance des interfaces en temps réel. Le logiciel d'acquisition permet d'enregistrer l'intensité diffractée en fonction du temps, et permet également de mesurer les distances dans l'espace réciproque avec une précision de 5 % environ.

### 1.3.2 Diffraction LEED/ Spectroscopie Auger

La chambre d'épitaxie est également équipée d'un LEED-Auger 4 grilles OMICRON, dont le schéma de principe est représenté en figure 1.2. Un faisceau d'électrons collimaté produit par un canon à électrons arrive sur la surface en incidence normale. En mode LEED l'énergie des électrons est comprise entre 20 eV et 1 keV, et en mode Auger l'énergie est comprise entre 1.5 et 3 keV.

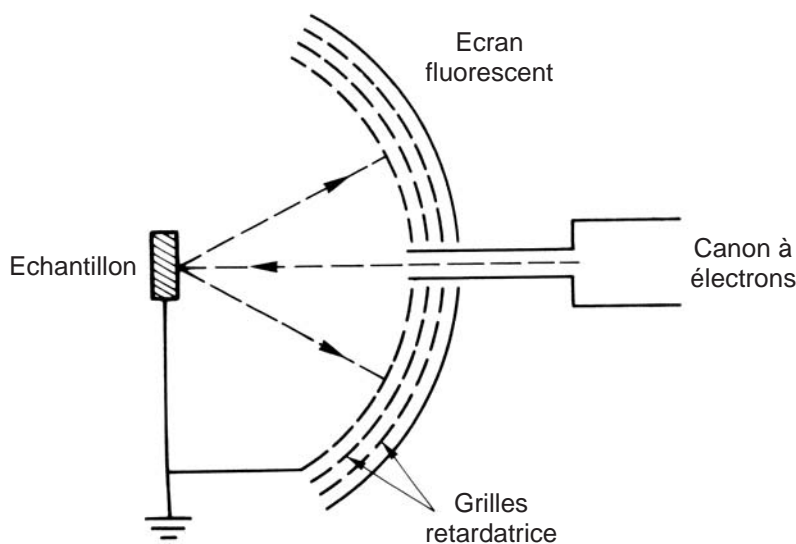


FIG. 1.2 – Schéma de principe de l'analyseur 4 grilles LEED-Auger.

En mode LEED les électrons sont diffusés et donnent par réflexion un cliché de diffraction observé sur un écran fluorescent hémisphérique porté à haute tension (quelques

kV). Aux énergies utilisées le libre parcours moyen des électrons est faible (de 5 à 10 Å), et par conséquent seuls les tous premiers plans atomiques diffractent, ce qui fait du LEED une technique pour l'étude des surfaces. On verra dans le chapitre suivant que le LEED peut également donner des informations sur la structure cristalline tridimensionnelle de l'échantillon.

En mode Auger on mesure sur l'écran fluorescent (non porté à haute tension) le courant d'électrons Auger émis par l'échantillon. La sélection en énergie s'effectue en variant la tension appliquée aux grilles retardatrices. On collecte sur l'écran tous les électrons Auger dont l'énergie cinétique est supérieure à la tension de retardement, ce qui signifie que le courant d'électrons mesuré est proportionnel à l'intégrale du signal Auger. Le spectre Auger est obtenu par dérivation du signal brut à l'aide d'un lock-in. Il faut noter qu'un analyseur 4 grilles semblable à celui-ci possède une résolution en énergie et un rapport signal/bruit moins bons qu'un analyseur de type CMA.

## 1.4 Chambre de photoémission

Cette chambre est munie d'un analyseur hémisphérique SCIENTA SES-200 à très haute résolution en énergie et en angle, d'une lampe UV à décharge SPECS, et d'un cryostat porte-échantillons.

Toutes les mesures de photoémission sur les couches minces de Ce ont été effectuées avec un cryostat refroidi à l'He liquide, qui permet de mesurer entre 20 K et 340 K. Ce cryostat ne possède qu'un seul angle de rotation, et ne permet donc de sonder qu'une seule direction de l'espace réciproque par photoémission angulaire. C'est en raison de cette limitation que les dispersions sur le Ce n'ont pas été mesurées dans une direction de haute symétrie, comme on le verra dans la troisième partie de cette thèse. Par la suite nous avons développé un cryostat à deux angles de rotation, qui permet d'orienter l'échantillon en le maintenant à une température comprise entre 85 K et 300 K. Ce cryostat a été utilisé pour les mesures de photoémission sur le système Ag/Au(111).

### 1.4.1 Lampe UV

Pour produire le rayonnement UV, on utilise une lampe SPECS UVS 300, dont le schéma est représenté en figure 1.3. Cette lampe fonctionne sous le principe de décharge dans un gaz comme l'hélium ou le néon par exemple. Elle est optimisée pour produire un haut flux de photons à partir d'un plasma à basse pression (de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar). Des électrons sont produits par une cathode chaude (un filament parcouru par un courant de 20 A environ) et sont ensuite dirigés vers une chambre de décharge dans laquelle le gaz est introduit. La chambre de décharge est connectée à la chambre de photoémission par un capillaire en quartz qui joue le rôle de guide d'onde à haute transmission pour le rayonnement UV, et qui assure grâce à un système de pompage différentiel un fort

gradient de pression entre les deux chambres. Typiquement pour une décharge dans  $10^{-5}$  mbar d'hélium la pression dans la chambre de photoémission atteint  $10^{-9}$  mbar. La lampe peut fonctionner avec plusieurs gaz comme l'hydrogène, l'hélium, le néon,

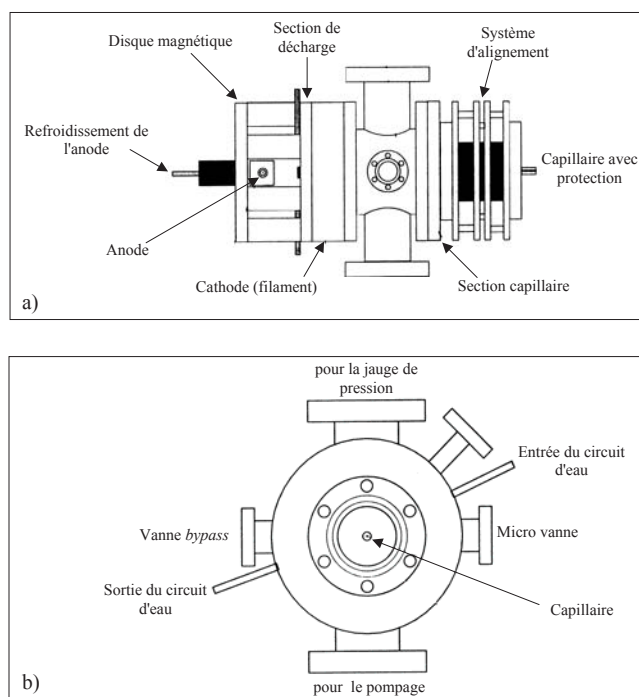


FIG. 1.3 – Schéma de la lampe UV SPECS UVS 300.

l'argon, ce qui permet d'avoir des énergies de photons comprises entre 10 et 40 eV. Dans cette thèse on a principalement utilisé l'hélium, caractérisé par deux raies, HeI d'énergie  $h\nu = 21.22$  eV et HeII d'énergie  $h\nu = 40.82$  eV, et l'argon, avec les raies ArI d'énergie  $h\nu = 11.83$  eV et son satellite ArI\* d'énergie  $h\nu = 11.63$  eV. Comme on le verra plus loin, l'utilisation d'énergies de photons plus basses permet de dilater en angle les dispersions des bandes mesurées en photoémission et d'étudier des détails très fins de la dispersion.

## 1.4.2 analyseur de photoélectrons

La chambre de photoémission est équipée d'un analyseur SCIENTA SES-200 à très haute résolution en énergie ( $\Delta E \approx 5$  meV) et en angle ( $\Delta\theta \leq 0.5^\circ$ ) [1]. Le schéma de principe de l'analyseur est présenté en figure 1.4. On peut séparer l'analyseur en trois parties :

- Un système de lentilles électrostatiques qui vont collecter les photoélectrons et les transférer à l'entrée de l'analyseur hémisphérique. Il existe deux modes de fonctionnement pour ces lentilles : un mode à résolution spatiale, dans lequel les électrons émis d'un même point se retrouvent à un même point sur le détecteur

bidimensionnel (voir plus loin), et un mode à résolution angulaire, dans lequel les électrons émis selon un angle donné se retrouvent à un même point sur le détecteur. En mode résolu spatialement on obtient donc une image de la zone excitée, alors qu'en mode résolu en angle on obtient les dispersions des états électroniques (voir chapitre suivant). Avant d'entrer dans l'analyseur hémisphérique, les photoélectrons sont accélérés ou ralentis jusqu'à une énergie fixée, appelée *Pass Energy* (PE). Entre les lentilles et l'analyseur, un système de fentes est installé. Celles-ci sont courbes, avec un rayon de 100 mm pour le mode résolu spatialement, et droites pour le mode angulaire. La taille de ces fentes, comprise entre 0.2 et 4 mm, ainsi que le Pass Energy, définissent la résolution en énergie et en angle de l'analyseur. La résolution est d'autant meilleure que les fentes sont fines et que le Pass Energy est faible.

- L'analyseur hémisphérique qui sélectionne les électrons en fonction de leur énergie, et permet donc de donner la dispersion énergétique des photoélectrons. Il est constitué de deux électrodes hémisphériques concentriques entre lesquelles on établit une différence de potentiel. Les électrons ayant une énergie égale au Pass Energy peuvent seuls traverser l'analyseur avec un rayon de courbure approprié et être comptabilisés par le détecteur. La sélection en énergie des photoélectrons s'effectue en faisant varier la tension de retardement. De cette manière on peut reconstruire la dispersion énergétique des photoélectrons avec une résolution en énergie constante sur toute la gamme des énergies cinétiques.
- Le détecteur, qui est constitué d'un multiplicateur d'électrons bidimensionnel de gain  $10^7$  environ. Le système de détection consiste en une plaque fluorescente sur laquelle l'impact d'un paquet d'électrons produit une tache lumineuse. A l'aide d'une caméra CCD on enregistre l'image de cette plaque fluorescente. Dans le mode angulaire on obtient l'intensité des photoélectrons en fonction de l'énergie et de l'angle d'émission, et dans le mode spatial on obtient cette même énergie en fonction de la position horizontale sur l'échantillon.

Le mode d'acquisition multi-canaux de l'analyseur permet de mesurer simultanément plusieurs centaines de spectres lors d'une mesure de photoémission résolue en angle. Pour traiter l'important volume de données issu des mesures de photoémission, nous avons développé une série d'outils numériques pour le logiciel IGOR Pro permettant de traiter en une fois l'ensemble des données issues d'une même mesure. Ces outils comprennent des fonctions générales, telles que la transformation des dispersions angulaires mesurées  $I(E, \theta)$  en dispersions en fonction du vecteur d'onde parallèle  $I(E, k_{//})$  ou la soustraction systématique de la contribution des électrons secondaires, mais également des fonctions propres à l'étude des états de surface, qui permettent d'ajuster rapidement les dispersions expérimentales par une dispersion parabolique et de mesurer les caractéristiques fondamentales de ces états.

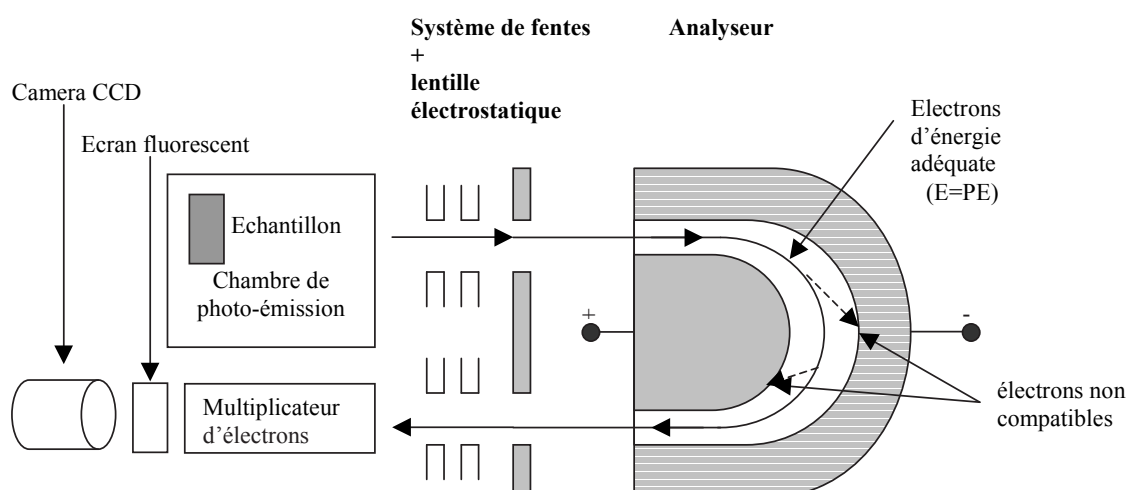


FIG. 1.4 – Schéma de principe de l'analyseur de photoélectrons.

## 1.5 Chambre STM

Jusqu'à l'été 2003 le dispositif expérimental était équipé d'un microscope OMICRON STM-1 opérant à température ambiante, avec lequel les mesures sur le Ce ont été réalisées, ainsi qu'une partie des mesures sur le système Ag/Au(111). Depuis cette époque le STM-1 a été remplacé par un microscope OMICRON LT-STM opérant entre 4 K et la température ambiante, et permettant d'effectuer des mesures de spectroscopie tunnel avec une très bonne résolution. Dans le cas du STM-1, le mouvement de la pointe est contrôlé par trois céramiques piézo-électriques permettant le mouvement dans les trois directions de l'espace. Dans le cas du LT-STM, le mouvement tridimensionnel de la pointe est assuré par un seul tube piézo-électrique qui peut se courber pour déplacer la pointe parallèlement à la surface. Pour approcher grossièrement l'échantillon de la pointe, le système est également différent : dans le STM-1, l'échantillon est placé sur un support mobile reposant sur des billes de saphir et mû par des moteurs de type piézo-inertiels, alors que dans le LT-STM l'échantillon est fixe, c'est le support de la pointe qui est monté sur des moteurs piézo-inertiels.

Les pointes utilisées pour les mesures sont de deux types : soit des pointes fabriquées simplement en coupant un fil de PtIr à l'aide d'une pince, soit des pointes de W fabriquées par attaque électrochimique. La préparation in-situ consiste en un bombardement ionique suivi d'un recuit à 900 K environ.





# Chapitre 2

## Principes physiques des différentes techniques

### 2.1 Diffraction RHEED/LEED

La diffraction d'électrons est une technique très utilisée pour l'étude des propriétés structurales des surfaces. Dans les travaux présentés dans cette thèse on a utilisé deux techniques complémentaires, la diffraction à haute énergie en incidence rasante (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED), et la diffraction à basse énergie (Low Energy Electron Diffraction, LEED) [2].

#### 2.1.1 RHEED

Dans cette technique des électrons de haute énergie (typiquement entre 20 et 30 keV) sont envoyés en incidence rasante sur la surface, et sont diffusés par le réseau de la surface. Ces électrons diffusés offrent la possibilité d'étudier la structure cristalline de la surface (comme les reconstructions par exemple), ainsi que la croissance épitaxiale des matériaux (mode de croissance, évolution du paramètre de maille dans le plan par exemple).

En raison de l'incidence rasante et du libre parcours moyen des électrons à ces énergies, l'interaction entre le faisceau incident et l'échantillon est limitée au plan de surface. Dans le cas d'une surface plane, il n'existe pas de condition de diffraction dans la direction perpendiculaire à la surface et le réseau réciproque peut alors être assimilé à un ensemble de tiges perpendiculaires à la surface et passant par les noeuds du réseau réciproque 2D de la surface. La figure de diffraction est alors donnée par l'intersection de la sphère d'Ewald avec les tiges du réseau réciproque, ce qui, dans le cas idéal, amène à un diagramme RHEED composé uniquement de points. En réalité le faisceau incident n'est pas parfaitement monochromatique, ce qui donne à la sphère d'Ewald une certaine épaisseur. De plus, la surface n'est pas parfaitement plane (présence de défauts

et de marches), ce qui cause un élargissement des tiges du réseau réciproque. Pour des électrons de haute énergie la sphère d'Ewald peut être considérée comme plane, et son intersection avec le réseau réciproque correspond à des segments de droites. Le cliché RHEED est donc constitué de raies, ce qui est caractéristique de cette technique (figure 2.1).

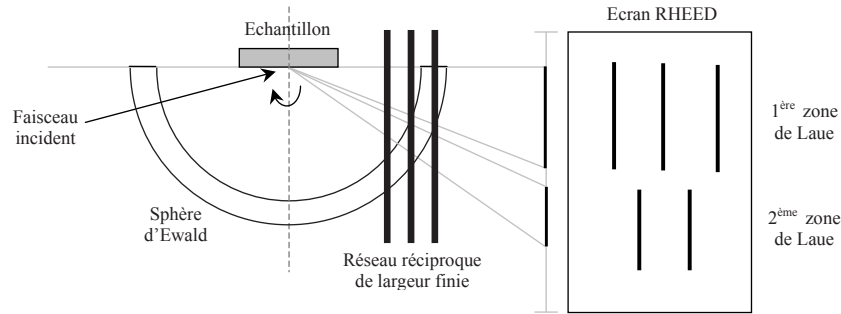


FIG. 2.1 – Représentation schématique d'un cliché RHEED.

Du fait de l'incidence rasante, on peut considérer qu'une diffraction bidimensionnelle se produit. La condition de Bragg pour la diffusion élastique d'un électron de vecteur d'onde  $\vec{k}$  s'écrit

$$\|\vec{k}'\| = \|\vec{k}\| \text{ et } \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \quad (2.1)$$

où  $\vec{k}'$  est le vecteur d'onde diffracté et  $\vec{G}$  est un vecteur du réseau réciproque 2D de surface. Les relations donnant les vecteurs de base du réseau réciproque sont obtenues simplement :

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= 2\pi & \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= 0 \\ \vec{b} \cdot \vec{b}^* &= 2\pi & \vec{b} \cdot \vec{a}^* &= 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Lorsque le faisceau incident est colinéaire à une famille de rangées atomiques, la distance entre les raies sur le diagramme RHEED est inversement proportionnelle à la distance entre ces rangées. Par rotation de l'échantillon dans le plan de surface, on peut aligner le faisceau incident avec différentes directions cristallographiques. On observe alors sur les clichés RHEED des raies plus ou moins espacées selon la direction du faisceau d'électrons. En explorant ainsi différentes directions, on peut déterminer la symétrie du réseau cristallin de surface, le paramètre dans le plan et l'orientation de la surface. Par exemple dans le cas d'un réseau hexagonal l'évolution de la distance entre raies RHEED pour deux directions de haute symétrie est présentée schématiquement en figure 2.2.

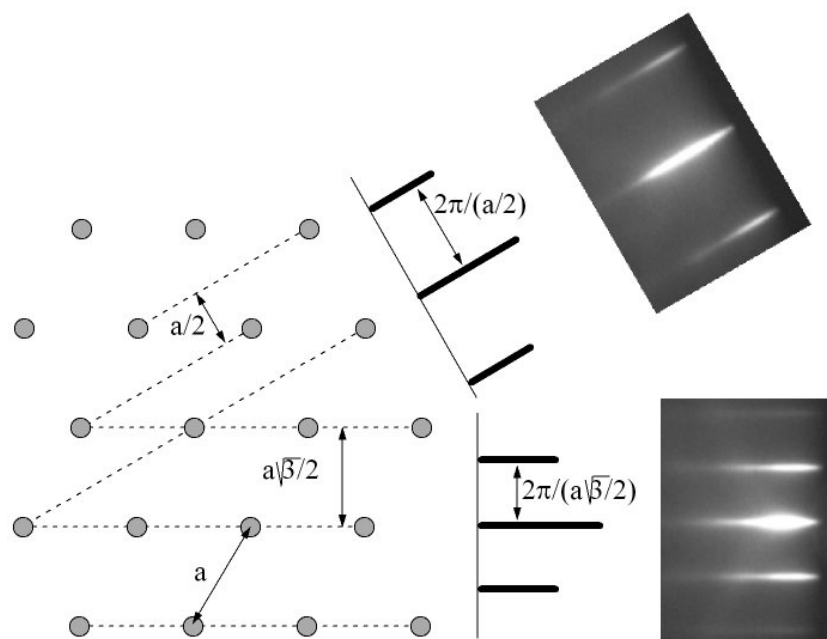


FIG. 2.2 – Représentation schématique des clichés RHEED obtenus dans les directions de haute symétrie sur un réseau hexagonal.

### 2.1.2 LEED

Dans cette technique des électrons d'énergie comprise entre 20 eV et 1 keV sont envoyés en incidence normale (ou proche de la normale) sur l'échantillon et sont rétrodiffusés par le réseau cristallin de l'échantillon. En raison du libre parcours moyen très faible des électrons dans cette gamme d'énergie, la figure de diffraction obtenue donne en première approximation directement le réseau réciproque de surface. Cependant, à l'inverse du RHEED qui ne sonde que le plan de surface, le LEED est sensible à quelques plans atomiques sous le plan de surface. On observe des variations de l'intensité des taches de diffraction avec l'énergie du faisceau incident en raison des interférences constructives ou destructives qui peuvent apparaître dans une direction donnée à une énergie donnée. L'étude de l'intensité des taches de diffraction en fonction de l'énergie du faisceau incident permet de remonter à la structure tridimensionnelle de l'échantillon sur quelques plans atomiques sous la surface. Par exemple, dans le cas des surfaces à symétrie hexagonale, on peut distinguer entre les empilements cfc, hcp ou dhcp. De cette manière il a été montré que la surface de Sc(0001) suit un empilement hcp jusqu'au plan de surface [3], et dans le cas des surfaces (111) métaux nobles la symétrie d'ordre 3 de l'empilement cfc est mise en évidence par l'extinction simultanée de 3 taches tournées de 120°. Dans les travaux qui suivent on a utilisé le LEED uniquement pour observer le réseau réciproque de surface et l'existence de reconstructions.

### 2.1.3 Exemple : la superstructure $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$

Pour illustrer l'utilisation du RHEED et du LEED on donne l'exemple d'une reconstruction  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ , schématisée en figure 2.3. Une telle reconstruction est observée sur de nombreuses surfaces, comme par exemple la surface (111) d'un alliage CuAl [4]. Sur la figure 2.3 la reconstruction ainsi que les taches de diffraction s'y rapportant sont symbolisées par des cercles noirs. En règle générale la formation d'une superstructure de périodicité  $(n \times m)$  se traduit dans la figure de diffraction RHEED (LEED) par la présence de raies (taches) intermédiaires par rapport à la surface nue. Ces raies intermédiaires correspondent aux ordres fractionnaires  $1/n$  et  $1/m$ .

La superstructure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$  correspond à un réseau hexagonal tourné de  $30^\circ$  par rapport au substrat, et dont le paramètre vaut  $\sqrt{3}$  fois le paramètre du substrat. Le cliché LEED correspondant présente une symétrie hexagonale tournée de  $30^\circ$  par rapport aux taches associées au substrat, et la distance entre les taches de superstructure vaut  $1/\sqrt{3}$  fois la distance entre les taches du substrat. Par rapport au substrat, la superstructure présente une périodicité double dans la direction  $[11\bar{2}0]$ , et triple dans la direction  $[10\bar{1}0]$ . Cela se traduit par l'apparition dans les clichés RHEED de raies en  $1/2$  et  $1/3$  respectivement pour ces deux directions.

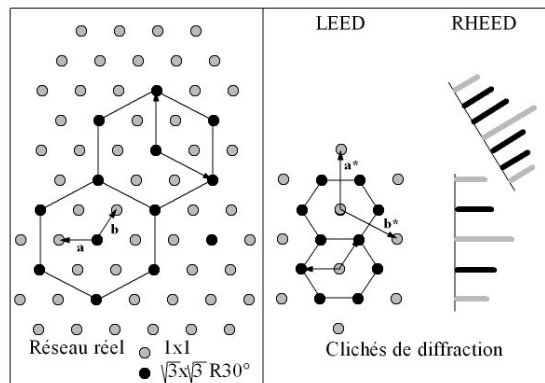


FIG. 2.3 – Représentation schématique des clichés RHEED obtenus dans les directions de haute symétrie sur une surface à symétrie hexagonale présentant une superstructure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ .

## 2.2 Spectroscopie Auger

L'effet Auger a été découvert et expliqué par le physicien du même nom en 1925. Le principe en est schématisé en figure 2.4. L'envoi d'un rayonnement (photons ou électrons) sur un atome provoque l'excitation d'un niveau atomique et l'éjection d'un électron. Un électron d'une couche moins liée vient combler le trou de coeur, et cette désexcitation

peut s'opérer selon deux canaux : soit par émission d'un photon dont l'énergie est égale à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état final (on parle de désexcitation radiative), soit en communiquant l'énergie de la désexcitation à un autre électron de la même couche, qui est alors éjecté. L'émission d'un électron suite à une désexcitation non radiative de ce type est appelé effet Auger. Il faut noter que l'énergie de l'électron Auger ne dépend pas de l'énergie du rayonnement excitateur (l'énergie excitatrice doit bien sûr être suffisante pour ioniser l'atome). De plus l'énergie des électrons Auger est liée à la structure des niveaux de coeur de l'atome, et est donc peu affectée par les liaisons chimiques avec d'autres atomes. Par conséquent on peut caractériser un élément chimique par le spectre en énergie de ses électrons Auger, indépendamment de son environnement.

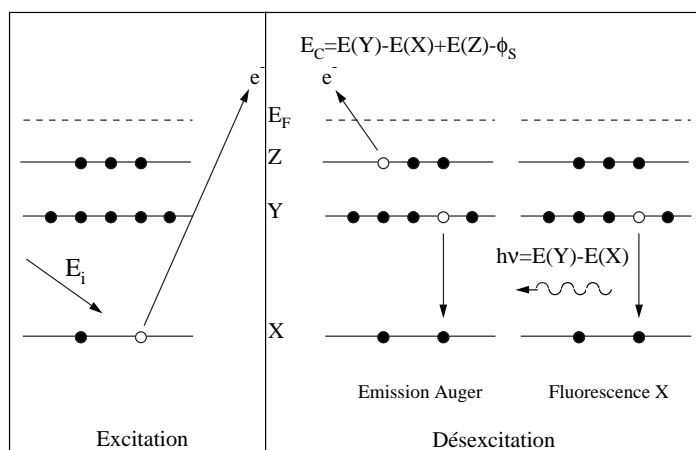


FIG. 2.4 – *Processus de désexcitation atomique.*

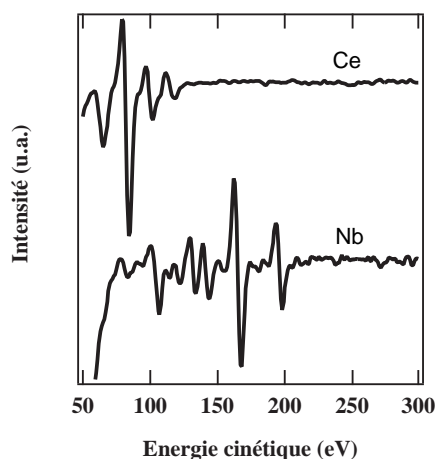


FIG. 2.5 – *Exemples de spectres Auger mesurés avec l'analyseur 4 grilles OMICRON.*

## 2.3 Microscopie/Spectroscopie tunnel STM/STS

La microscopie et la spectroscopie à effet tunnel se sont énormément développées ces vingt dernières années depuis l'invention du STM par Binnig et Röhrer en 1982 [5, 6, 7]. Ces techniques permettent en effet d'obtenir des informations structurales et spectroscopiques sur des objets de taille nanométrique, et sont particulièrement adaptées à la physique des surfaces et des interfaces.

### 2.3.1 Microscopie tunnel STM

#### 2.3.1.1 Principe de la mesure

Le microscope à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) permet d'observer la structure atomique d'une surface dans l'espace direct. Son principe est basé sur la mesure du courant d'électrons  $I_t$  qui passe par effet tunnel d'une électrode (pointe) à une autre (échantillon), ou vice-versa, à travers une barrière de potentiel formée par le vide (ou un fluide).

On déplace la pointe au dessus de l'échantillon (à une distance de quelques Å seulement) tout en mesurant le courant tunnel en fonction de la position de la pointe (figure 2.6). Ce courant, dépendant exponentiellement de la distance échantillon-pointe, va varier en fonction de la rugosité de la surface. Celle-ci peut provenir du dernier plan atomique du substrat ou d'adsorbats de toutes sortes (impuretés, couches épitaxiées, molécules...). Les variations locales de la densité électronique dans le plan (X,Y) entraînent des variations de  $I_t$ , et on reconstruit une image de la surface balayée en traçant  $I_t=f(X,Y)$ . Cet effet tunnel a été mis en évidence pour la première fois dans des jonctions planes métal-oxyde-métal dans les années soixante, puis a été utilisé comme véritable technique de microscopie et de spectroscopie à partir de 1982 et les travaux de Binnig et Röhrer.

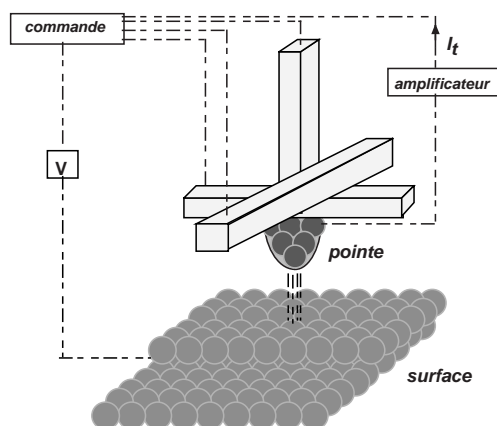


FIG. 2.6 – Schéma de principe de la microscopie tunnel à balayage.

Cette technique s'est rapidement affirmée comme un outil majeur de la physique des surfaces, permettant d'observer à l'échelle atomique la croissance de nano-objets, les phénomènes dynamiques à la surface (diffusion, alliage,...), ainsi que l'interaction substrat-adsorbat. Pour l'acquisition d'images, on utilise deux modes de balayage différents :

- Le balayage à courant constant, mode dans lequel l'intensité du courant tunnel est maintenue constante durant la mesure. Il faut pour cela faire varier la distance surface-pointe  $z$  pour maintenir  $I_t$  à une valeur consigne. La position  $z$  de la pointe est donc asservie aux variations de  $I_t$  par rapport au courant de consigne à l'aide d'une boucle de contre-réaction. Par exemple lorsque la pointe arrive près d'un bord de marche, le courant tunnel augmente brutalement, et la pointe doit se rétracter pour maintenir le courant constant. En enregistrant la position  $z$  de la pointe au cours du balayage, on peut reconstruire la topographie de la surface.
- Le balayage à altitude constante, mode dans lequel la position  $z$  de la pointe est fixe. On mesure alors les variations de  $I_t$  en cours de mesure pour reproduire la topographie de la surface. Dans ce mode on peut balayer à vitesse élevée, mais pour des surfaces trop rugueuses on risque soit de perdre le courant tunnel si la pointe s'éloigne trop de la surface, soit au contraire d'écraser la pointe dans l'échantillon si la distance pointe-surface devient trop faible.

En pratique on utilise ces deux modes simultanément, car la boucle de contre-réaction engendre une oscillation de la position de la pointe qui peut empêcher les mesures précises, et qui peut même amener la pointe à s'écraser périodiquement dans la surface.

### 2.3.1.2 L'effet tunnel-Le modèle de Tersoff et Hamann

Les lois de la mécanique quantique imposent que lorsque une onde électronique rencontre une barrière de potentiel de hauteur supérieure à son énergie cinétique, la probabilité de traverser la barrière est non nulle. L'effet responsable du passage à travers la barrière est appelé effet tunnel. Le courant d'électrons traversant une barrière de hauteur  $V_0$  et d'épaisseur  $d$  dépend exponentiellement de l'épaisseur de cette barrière. Dans l'approximation WKB on trouve pour le courant tunnel

$$I \propto e^{-2Kd} \quad (2.3)$$

où

$$K = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2} \quad (2.4)$$

où  $E$  est l'énergie des électrons et  $m$  leur masse. Dans le cas du STM  $d$  est la distance surface-pointe.

La plupart des modèles permettant d'obtenir l'expression du courant tunnel sont dérivés du modèle de Bardeen, introduit pour décrire les jonctions planes [8]. Dans



l'approche de Tersoff et Hamann, le courant est obtenu par un calcul en perturbation à partir des états propres  $\psi_p$  et  $\psi_s$ , d'énergies respectives  $E_p$  et  $E_s$ , associées respectivement à la pointe et à la surface en l'absence de jonction [9, 10] :

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{p,s} f(E_p)[1 - f(E_s + eV_t)] |M_{sp}|^2 \delta(E_s - E_p) \quad (2.5)$$

où  $f(E)$  est la distribution de Fermi,  $V_t$  est la tension appliquée à la jonction. L'élément de matrice  $M_{sp}$  s'exprime en fonction de l'opérateur densité de courant :

$$M_{sp} = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{S_0} (\psi_p^* \cdot \nabla \psi_s - \psi_s \cdot \nabla \psi_p^*) \cdot dS \quad (2.6)$$

L'intégrale est calculée sur toute la surface  $S_0$  définissant l'aire de la jonction tunnel. La présence de la fonction de Dirac dans l'équation traduit la conservation de l'énergie et montre que, dans la limite des processus élastiques, un électron ne peut participer au courant tunnel que s'il existe des états à la même énergie de part et d'autre de la barrière. Les propriétés électroniques de la pointe interviennent donc directement dans le courant tunnel et dans les propriétés de la jonction.

Dans la limite des faibles tensions et dans le cas où la pointe est décrite comme un puits de potentiel sphérique dans lequel les fonctions d'onde sont de type  $s$ , le courant tunnel peut s'écrire :

$$I_t \propto R^2 V_t e^{2KR} \rho_s(r_t, E_F), \quad (2.7)$$

avec  $K$  défini dans l'équation 2.4 ;  $r_t = R + d$ , où  $R$  est le rayon de courbure de la pointe et  $d$  la distance pointe-surface (cf. figure 2.7).

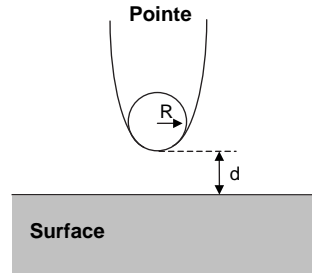


FIG. 2.7 – Géométrie de la jonction tunnel dans l'approche de Tersoff et Hamann.

$\rho_s(r_t, E_F)$  est la densité d'états locale de l'échantillon au voisinage du niveau de Fermi :

$$\rho_s(r_t, E_F) \equiv \sum_s |\psi_s(r_t)|^2 \delta(E_s - E_F) \quad (2.8)$$

Dans ce modèle il est possible à partir de la forme des fonctions d'onde de surface  $|\psi_s(r_t)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+d)}$  de retrouver la dépendance exponentielle du courant  $I_t = e^{-2\kappa d}$ .

### 2.3.2 Spectroscopie tunnel STS

A l'aide d'un microscope à effet tunnel on peut également effectuer une spectroscopie fine des niveaux électroniques, avec la même résolution spatiale qu'en microscopie. En effet, le courant tunnel qui circule localement entre la pointe et la surface dépend de la densité d'états de la pointe et de celle de l'échantillon dans une tranche d'énergie  $eV_t = E_F^p - E_F^s$ , où  $E_F^p$  ( $E_F^s$ ) est l'énergie de Fermi de la pointe (de l'échantillon). Selon le signe de la tension  $V_t$ , on sonde soit les états occupés, soit les états vides de l'échantillon (voir figure 2.8). Pour une pointe caractérisée par une densité d'états constante la variation du courant par rapport à la tension de gap  $dI/dV(V_t)$  est proportionnelle à la densité d'états locale de l'échantillon  $\rho_s(eV_t + E_F^s)$  en un point (X,Y) donné.

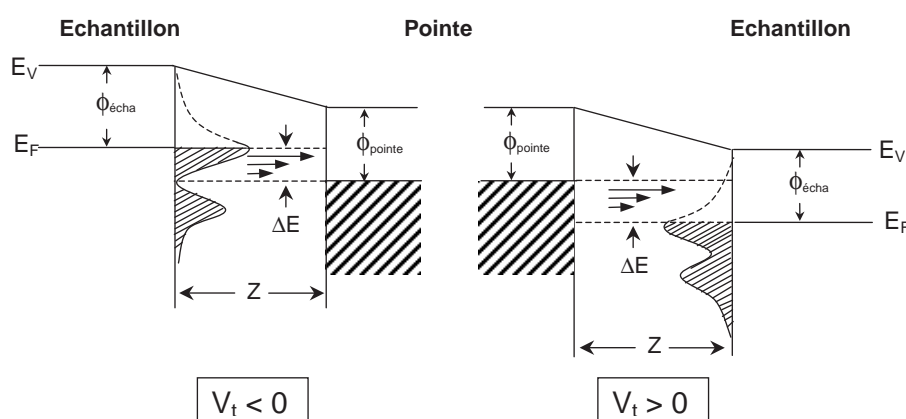


FIG. 2.8 – Représentation schématisée du diagramme énergétique de la jonction tunnel entre l'échantillon et la pointe. Selon le signe de la tension appliquée, le courant peut passer soit des états occupés de l'échantillon vers les états vides de la pointe, soit l'inverse.

En pratique on peut effectuer deux types de mesures. La première consiste à mesurer le courant tunnel en réponse à une rampe de tension effectuée en un point donné, ce qui donne le spectre de conductivité différentielle (i.e. la densité d'états locale) en fonction de l'énergie en un point fixé. La deuxième méthode consiste à balayer la surface à tension fixée et à mesurer la conductivité différentielle en tout point. On obtient ainsi une cartographie de la densité d'états locale de l'échantillon. Dans ce mode on peut par exemple distinguer entre les différentes espèces chimiques de la surface, ou mettre en évidence les effets de taille sur les propriétés électroniques, comme le confinement électronique par exemple. En général il convient d'être prudent dans l'interprétation des spectres de conductivité différentielle, car les états de la pointe peuvent contribuer significativement au signal mesuré [11].

### 2.3.2.1 Exemple : les états de Shockley des métaux nobles

Les états de Shockley des métaux nobles sont des états bidimensionnels localisés dans un gap de la structure de bandes de volume. En STS la mesure est intégrée en vecteur d'onde sur une gamme qui va dépendre de la forme de l'apex de la pointe (une pointe avec un grand rayon de courbure intégrera plus de vecteurs d'ondes). En spectroscopie tunnel on va donc sonder à la fois les états de volume et les états de surface. Cependant le volume d'intégration dans l'espace réciproque est souvent suffisamment faible pour que les contributions de volume soient faibles devant les contributions de surface.

Les états de Shockley se comportent comme un gaz 2D d'électrons presque libres, caractérisé par une densité d'états constante  $\rho_{2D}(E) = m^* / \pi \hbar^2$  pour  $E > E_0$ , où  $E_0$  est l'énergie au bas de bande, et  $\rho_{2D}(E) = 0$  sinon. Si on considère la contribution de volume comme faible et constante sur toute la gamme d'énergies sondées, le spectre de conductivité différentielle reflète principalement la densité d'états 2D de l'état de surface. On doit donc observer une augmentation abrupte de la conductivité différentielle à  $E = E_0$ , puis une valeur constante pour  $E > E_0$  (figure 2.9).

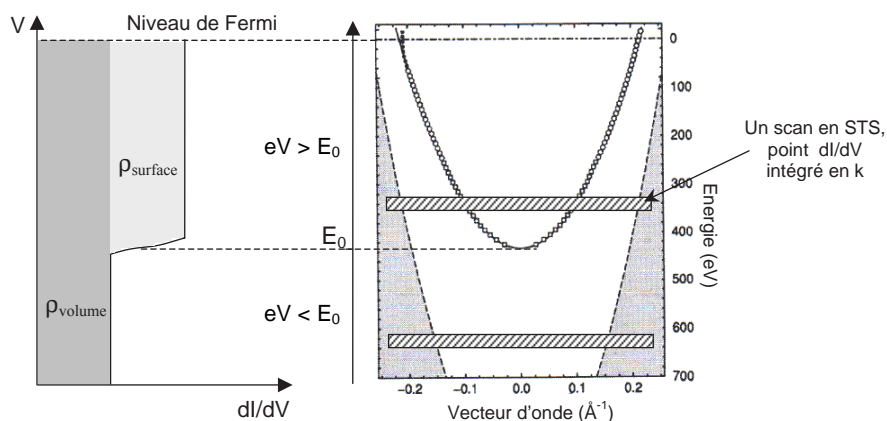


FIG. 2.9 – Courbe de dispersion de l'état de Shockley dans le gap de la structure de bandes de volume, et spectre STS correspondant.

En pratique on observe un élargissement du saut de conductivité différentielle, dû principalement à l'élargissement thermique du niveau de Fermi de la pointe, et aussi, si on utilise un lock-in pour différencier le signal, à la tension de modulation appliquée au cours de la mesure.

La diffusion des ondes électroniques de surface par des défauts et les effets de confinement peuvent également être observés en STS, notamment par cartographie de la densité d'états locale. La diffusion de l'onde électronique par des défauts tels que les marches atomiques ou les impuretés donne lieu à l'apparition d'ondes stationnaires, visibles sous forme d'oscillations dans la densité d'états locale, et appelées oscillations de Friedel. On peut également observer les ondes stationnaires résultant du confinement dans des

objets de taille nanométrique, comme des îlots par exemple. En figure 2.10 on peut voir une surface d'Au(111) sur laquelle on a déposé 0.35 MC d'Ag, formant des îlots. Sur la carte de conductivité différentielle mesurée à -430 mV, les îlots apparaissent sombres et le substrat apparaît clair, ce qui signifie que la densité d'états dans les îlots est très faible, mais non dans le substrat. Cela traduit le confinement de l'onde électronique dans les îlots d'une part et dans le substrat d'autre part. A -170 meV, on peut voir des lobes clairs sur les îlots, qui sont la signature de la formation d'ondes stationnaires dans les îlots en raison du confinement. Près des bords de marches sont visibles également des oscillations de Friedel.

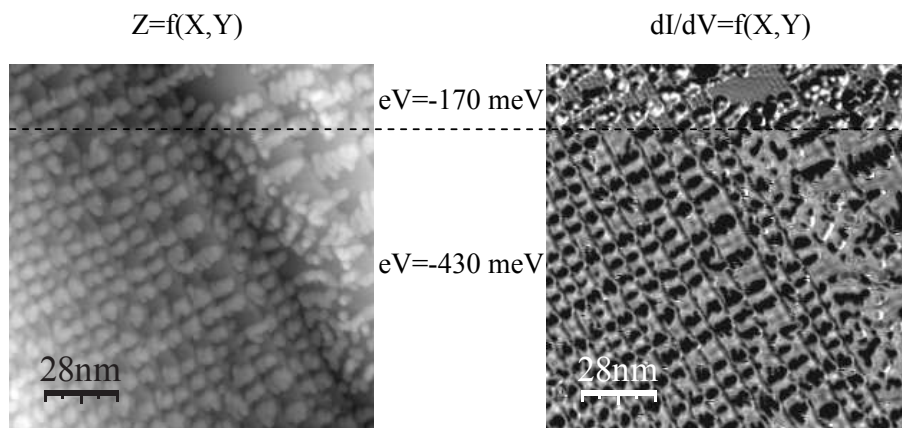


FIG. 2.10 – Topographie et conductivité différentielle mesurées à 60 K sur un dépôt de 0.35 MC d'Ag sur Au(111), pour deux valeurs de tension appliquée à la jonction. Le contraste entre les îlots et le substrat change dans la conductivité différentielle avec la tension, ce qui est une signature d'une densité d'états locale différente dans les îlots et dans le substrat.

## 2.4 Spectroscopie de photoélectrons

### 2.4.1 Principe de la photoémission

Le principe de la photoémission est basé sur l'effet photoélectrique découvert par Hertz et expliqué par Einstein en 1905. Lorsqu'un solide est exposé à un rayonnement électromagnétique d'énergie  $h\nu$ , il peut émettre des électrons dont l'énergie cinétique  $E_c$  est donnée par la conservation de l'énergie :

$$E_c = h\nu + E_i - \phi_s \quad (2.9)$$

où  $E_i$  ( $E_i < 0$ ) est l'énergie de liaison de l'état initial dans le solide et  $\phi_s$  est le travail de sortie du matériau. Bien évidemment dans ce processus l'énergie des photons incidents doit être suffisamment élevée pour que l'énergie de l'état final soit supérieure à l'énergie du vide.

Dans une expérience de photoémission on envoie un rayonnement UV ou X monochromatique sur un échantillon (solide, liquide ou gaz), et on détecte les photoélectrons émis en fonction de leur énergie et de leur angle d'émission, comme il est schématisé en figure 2.11.

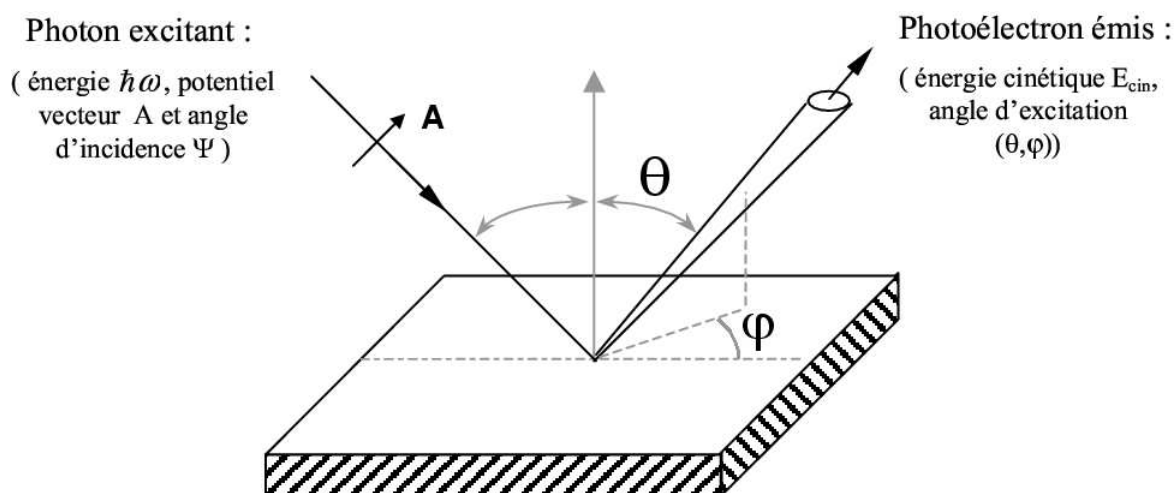


FIG. 2.11 – Schéma de principe d'une mesure de photoémission.

En photoémission on peut donc exciter tous les états dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie du rayonnement incident moins le travail de sortie. On distingue alors deux types de spectroscopies selon le rayonnement utilisé : la photoémission par rayons X (XPS en anglais), avec laquelle on peut avoir accès aux états de valence et aux états de coeur, et la photoémission Ultra-violet (UPS en anglais) qui se limite aux bandes de valence (cf. figure 2.12).

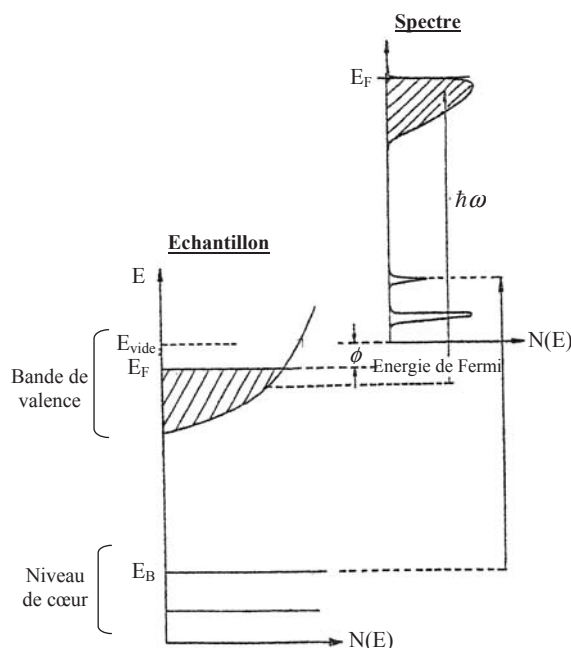


FIG. 2.12 – Diagramme d'énergie d'un solide. Les niveaux de cœur sont accessibles en XPS, et les bandes de valence sont accessibles par XPS et UPS. D'après [12].

Les fonctions d'onde des niveaux de cœur sont très localisées et gardent un caractère essentiellement atomique. Les raies de photoémission correspondantes constituent une signature spectroscopique des différents éléments constituant l'échantillon, ce qui fait de l'XPS une technique d'analyse chimique. Toutefois les états de cœur ne sont pas totalement découplés des autres états de cœur et des états de valence, et le couplage entre les états donne lieu à des structures plus complexes dans les spectres de photoémission X, que nous ne décrivons pas ici. Les états de bandes vont quant à eux refléter la structure électronique du solide, qui détermine les propriétés physiques du matériau. Un spectre de photoémission UV intégré en angle donne en première approximation une image de la densité d'états de l'échantillon. De plus, sur des échantillons monocristallins, la photoémission résolue en angle permet de remonter à la distribution en vecteur d'onde des photoélectrons ainsi qu'à la dispersion des états initiaux dans le solide.

Les photoélectrons interagissent fortement avec les autres particules du système, et peuvent donc perdre une partie de leur énergie et modifier leur direction d'émission. Ces processus inélastiques limitent le temps de vie des photoélectrons et la distance sur laquelle ceux-ci peuvent se propager sans interaction dans le cristal. La distance moyenne entre deux interactions inélastiques est appelée libre parcours moyen  $\lambda$ . En raison du libre parcours moyen fini, le signal de photoémission est atténué exponentiellement en fonction de la distance parcourue par le photoélectron pour atteindre la surface. Ce mécanisme limite l'épaisseur sondée et donne à la photoémission une grande sensibilité

à la surface. La figure 2.13 présente la dépendance en énergie du libre parcours moyen. Elle présente un comportement quasi-universel avec un minimum dans la gamme 50-100 eV. On peut remarquer que pour les raies UV utilisées couramment en photoémission le libre parcours moyen est de quelques Å seulement, ce qui signifie que seuls les tous premiers plans atomiques sont sondés par cette technique.

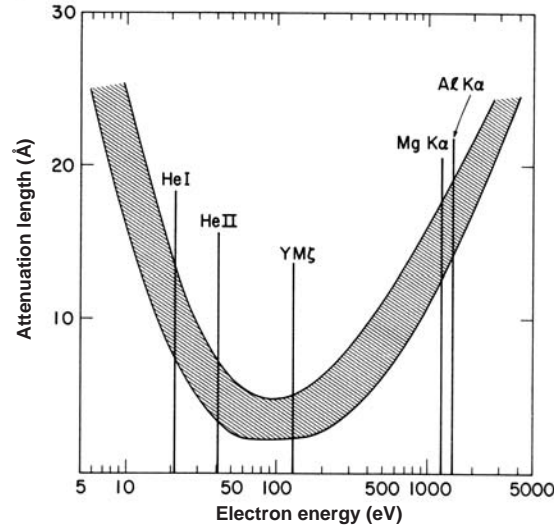


FIG. 2.13 – Courbe "universelle" du libre parcours moyen des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique. D'après [13].

## 2.4.2 Approche à un électron

### 2.4.2.1 Expression de la probabilité de transition

Comme il est présenté dans de nombreux ouvrages, l'interaction rayonnement-matière peut être traitée en perturbation. En jauge de Coulomb le Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H_{int} = \sum_i \frac{q}{2m} (\vec{p}_i \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{p}_i) \quad (2.10)$$

où  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique et  $\vec{p}_i$  la quantité de mouvement de l'électron  $i$ . En photoémission UV ou X, où la longueur d'onde du rayonnement est grande devant les dimensions caractéristiques d'un atome, on peut négliger la dépendance spatiale du potentiel vecteur. Les transitions obéissent alors aux règles de transitions dipolaires bien connues.

Le processus de photoémission s'inscrit dans le cadre de l'approximation soudaine. Dans cette approximation, l'interaction entre le photoélectron et le système est négligée. Cette approximation est justifiée dans la mesure où le photoélectron quitte le solide

avec une énergie cinétique grande devant l'énergie potentielle. Dans une approche à un électron, la probabilité de transition d'un état monoélectronique  $|i\rangle$  d'énergie  $\epsilon_i$  vers les états finals  $|f\rangle$  d'énergie  $\epsilon_f$ , est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f|H_{int}|i\rangle|^2 \delta(\epsilon_i + h\nu - \epsilon_f) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(\epsilon_i + h\nu - \epsilon_f) \quad (2.11)$$

En théorie il suffit de connaître les états initial et final pour obtenir le spectre de photoémission à partir de cette expression. En pratique, la présence de la surface modifie cette vision simple. En effet, les fonctions propres du système ne sont pas des fonctions de Bloch tridimensionnelles car le potentiel présente une brisure de symétrie dans la direction perpendiculaire à la surface. Ainsi la fonction d'onde initiale doit s'annuler à l'extérieur du solide, et la fonction d'onde finale se comporte comme une onde plane à l'extérieur et doit décroître à l'intérieur pour tenir compte des processus de diffusion inélastique (voir paragraphe précédent). La description du processus de photoémission dans une approche à une étape est une tâche complexe car elle nécessite de prendre en compte les modifications de la fonction d'onde par la surface. Dans la grande majorité des cas on utilise une approche simplifiée, basée sur un modèle à trois étapes.

#### 2.4.2.2 Le modèle à trois étapes

Le modèle à trois étapes a été introduit par Berglund et Spicer [14]. Il consiste à décomposer le processus de photoémission en trois processus indépendants : une excitation optique entre états de Bloch du solide tridimensionnel infini, suivie du transfert du photoélectron vers la surface, et enfin le franchissement de la surface.

**Excitation optique d'un électron dans le solide** On considère un solide tridimensionnel infini décrit par la théorie des bandes. Un photon d'énergie  $h\nu$  est absorbé par un électron, induisant une transition entre deux états de bande assurant la conservation de l'impulsion et de l'énergie. Pour un photon UV, l'impulsion est négligeable par rapport à celle de l'électron, de sorte que, dans un schéma de zone réduite, l'état final a le même vecteur d'onde que l'état initial et une énergie augmentée de  $h\nu$  (cf. figure 2.14) :

$$\begin{aligned} \vec{k}_f &= \vec{k}_i \\ E_f &= E_i + h\nu \end{aligned} \quad (2.12)$$

On parle alors de transition directe ou verticale. Il faut noter que dans un potentiel périodique la conservation du vecteur d'onde est assurée modulo un vecteur du réseau réciproque  $\vec{G}$ . Dans un schéma de zone étendue, on écrira  $\vec{K}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$ . Par ailleurs, l'intensité de photoémission dépend de l'élément de matrice du Hamiltonien d'interaction entre les états initial et final  $M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ , selon l'expression :



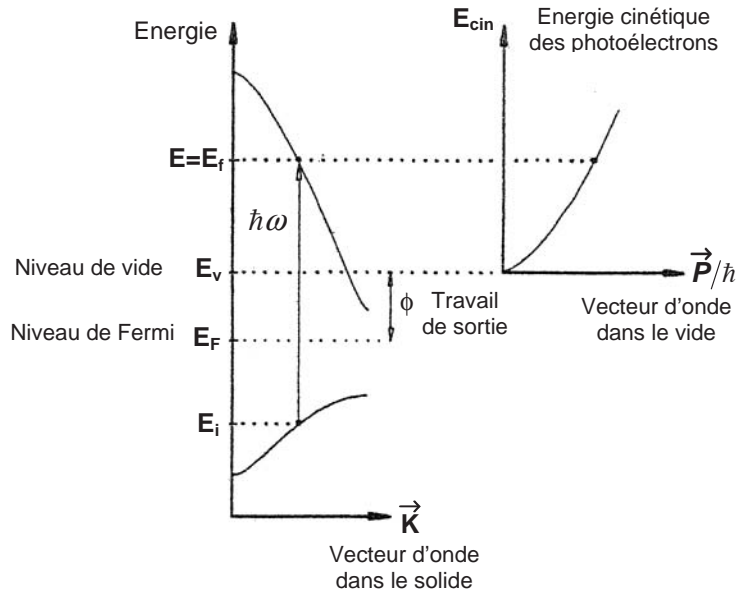


FIG. 2.14 – Transition optique entre deux bandes dans le solide, avec l'état final au-dessus du niveau du vide.

$$I(\epsilon) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} |M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)|^2 \delta((\epsilon_i(\vec{k}_i) + h\nu - \epsilon_f(\vec{k}_f)) \delta(\epsilon - \epsilon_f(\vec{k}_f)) \delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (2.13)$$

où  $\epsilon$  est l'énergie cinétique du photoélectron à l'extérieur du cristal. L'élément de matrice  $M_{fi}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$  dépend de la symétrie de l'état électronique sondé et de l'énergie du photon incident (section efficace). Si par exemple  $M_{fi}$  est constant, le spectre de photoémission se résume à une somme de fonctions de Dirac qui donne directement la densité d'états.

**Transfert de l'électron vers la surface** L'effet de cette étape est de diminuer le courant de photoélectrons. En effet, l'électron émis dans le solide (se déplaçant vers la surface sous la forme d'un paquet d'onde) va interagir fortement avec celui-ci par des phénomènes de diffusion inélastiques (ou non), et peut rester piégé dans le cristal. Si son énergie après diffusion est suffisante, il peut tout de même sortir du solide, mais ne porte plus d'information utile et participe alors au bruit de fond du spectre.

**Franchissement de la surface** Le photoélectron ne peut quitter le solide que si son énergie cinétique dans la direction normale à la surface est suffisante pour franchir le potentiel de surface. Dans l'hypothèse d'un électron libre pour le photoélectron on doit avoir

$$\frac{\hbar^2}{2m} K_{\perp}^2 \geq E_v - E_0 \quad (2.14)$$

où  $E_v - E_0$  est l'énergie du vide mesurée par rapport au bas de la bande, et  $K_{\perp}$  est la composante du vecteur d'onde dans le cristal normale à la surface. La composante parallèle de  $\vec{K}$  est conservée lors de la transmission dans le vide, de sorte que la quantité de mouvement du photoélectron à l'extérieur du cristal  $\vec{p}_{//}$  s'écrit :

$$\frac{\vec{p}_{//}}{\hbar} = \vec{K}_{//} \quad (2.15)$$

Cette conservation est possible modulo un vecteur du réseau réciproque, ce qui peut conduire à l'émission du photoélectron pour différents angles. Pour une conservation stricte du vecteur d'onde parallèle l'émission a lieu dans le premier cône de Mahan, et dans l'autre cas l'émission a lieu dans les cônes secondaires. L'émission dans le premier cône étant la plus probable, on néglige les cônes secondaires. On aboutit alors à une condition rappelant la loi de Snell-Descartes pour la réfraction :

$$K_{//} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{cin}} \sin\theta \quad (2.16)$$

où  $\theta$  est l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la normale et  $E_{cin}$  est l'énergie cinétique du photoélectron (cf. figure 2.15).

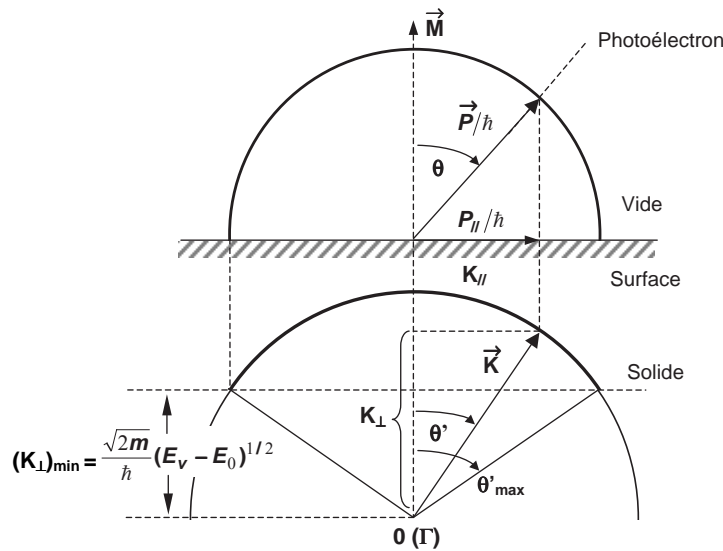


FIG. 2.15 – Transformation du vecteur d'onde à la traversée de la surface. La composante parallèle du vecteur d'onde est conservée.

On constate qu'il n'existe aucune condition stricte sur la composante perpendiculaire du vecteur d'onde, hormis celle citée plus-haut (équation 2.14). Ce comportement

provient de la brisure de potentiel à la surface : en effet, le saut du potentiel constitue un réservoir de quantité de mouvement. Pour obtenir des informations sur la composante normale du vecteur d'onde initial, il est nécessaire de connaître la composante normale dans l'état final. Pour cela on peut effectuer un calcul de structure de bandes, ou alors faire des hypothèses sur la nature de l'état final à l'intérieur du cristal. Une hypothèse légitime dans la mesure où l'énergie cinétique du photoélectron est grande devant le potentiel cristallin est de considérer que le photoélectron peut être décrit par un électron presque libre. Dans cette approximation il reste un seul paramètre à déterminer, l'énergie du bas de la bande  $E_0$ . Il vient alors pour la composante normale du vecteur d'onde

$$K_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_{cin}\cos^2\theta + E_v - E_0)} \quad (2.17)$$

Bien évidemment ces problèmes de détermination du vecteur d'onde normal ne se posent pas pour des systèmes uni- ou bi-dimensionnels, pour lesquels  $k \perp$  n'est pas défini, et où la photoémission donne directement les relations de dispersion, sans hypothèse supplémentaire.

#### 2.4.2.3 Un exemple : la photoémission sur les états de surface

On se propose d'illustrer notre propos par un exemple d'états bidimensionnels : les états de surface. Comme on le verra plus tard, ces états sont des états de Bloch 2D localisés à la surface des cristaux. Le vecteur d'onde de ces états n'a pas de composante normale, et par conséquent la photoémission donne directement accès à la dispersion de ces états dans le plan. On présente en figure 2.16 la distribution d'intensité de photoémission en fonction de l'énergie de liaison et de l'angle d'émission mesurée sur l'état de surface de l'Au(111) pour deux énergies de photons : les rayonnements HeI ( $h\nu=21.22$  eV) et ArI ( $h\nu=11.83$  eV, avec un satellite à 11.63 eV). Les zones sombres correspondent à une plus grande intensité. La distribution d'intensité montre la présence d'une bande parabolique divisée par l'interaction de spin-orbite (voir partie Ag/Au), dispersant avec une masse effective positive. En vertu des lois de conservation du vecteur d'onde parallèle (équation 2.16, une diminution de l'énergie de photon doit s'accompagner par une dilatation angulaire de la dispersion. C'est exactement ce qui est observé ici, où la diminution d'un facteur 2 de l'énergie de photons s'accompagne d'une dilatation angulaire de 40 % environ. De cette manière les détails fins de la dispersion, comme le splitting de spin-orbite par exemple (voir partie Ag/Au), sont mieux résolus.

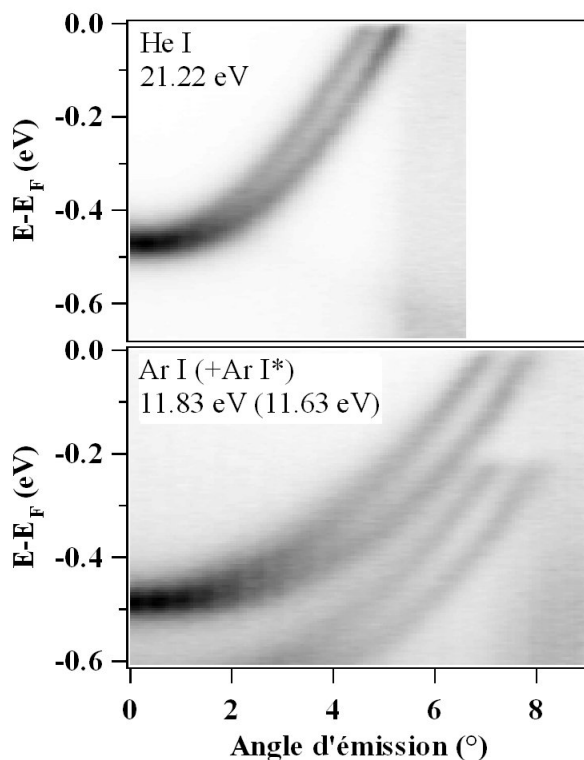


FIG. 2.16 – Dispersion de l'état de Shockley de la surface  $Au(111)$  mesurée avec deux rayonnements d'énergies différentes, montrant l'élargissement angulaire des dispersions quand l'énergie de photon diminue.

### 2.4.3 Approche à N électrons

L'approche monoélectronique que nous venons d'aborder n'est valable que dans le cas où la structure électronique du solide peut être décrite par la théorie des bandes. Dans le cas où les électrons de valence sont fortement localisés, les corrélations électroniques doivent être prises en compte, ce qui nécessite une approche multiélectronique (à N corps) du système pour reproduire l'effet des corrélations sur le spectre de photoémission [12, 15].

#### 2.4.3.1 Généralités sur les corrélations électroniques

Dans un système de particules en interaction, les grandeurs individuelles ne sont généralement pas conservées, ce sont les grandeurs associées à l'ensemble de toutes les particules qui conservent une signification physique. Par exemple, dans un gaz d'électrons sans interactions, un électron placé dans un état de Bloch donné y resterait un temps infini, alors que les corrélations vont induire des transitions entre les différents états, de sorte que l'électron ne restera qu'un temps fini dans l'état de Bloch initial.

Pour les systèmes où les corrélations peuvent être traitées en perturbation, Landau a introduit des entités presque indépendantes, appelées quasi-particules, dont le comportement rappelle celui des électrons dans un gaz d'électrons libres. Dans le modèle de Landau, l'interaction entre quasi-particules devient asymptotiquement nulle au niveau de Fermi, et augmente avec l'énergie des excitations. Les propriétés physiques de basse énergie peuvent alors être décrites par les excitations de quasi-particules. Dans de nombreux cas les expressions des grandeurs thermodynamiques issues d'une approche d'électrons libres restent valables, à condition d'utiliser des grandeurs renormalisées. Par exemple, la susceptibilité de Pauli ou le coefficient linéaire de la chaleur spécifique peuvent être décrits de la même façon que dans le cas sans interactions, mais en faisant intervenir une masse effective différente de la masse de l'électron libre, ou encore la densité d'états de quasi-particules.

Ainsi la plupart des techniques thermodynamiques font intervenir des grandeurs renormalisées car elles ne sondent que les excitations de faible énergie ( $E \approx kT$ ), associées aux quasi-particules. En revanche, la photoémission fait intervenir les excitations d'un électron, puisqu'un électron, et non une quasi-particule, est extrait du système. Au voisinage du niveau de Fermi, le spectre de photoémission reflète les excitations de faible énergie et donne par conséquent des informations sur les quasi-particules. Plus on s'éloigne du niveau de Fermi, plus on sonde des excitations de haute énergie, qui renseignent alors directement sur les interactions entre électrons.

### 2.4.3.2 Fonction spectrale et probabilité de transition

A partir d'ici on adopte le formalisme de la seconde quantification, qui est particulièrement adapté pour traiter les problèmes à N corps. Dans ce formalisme l'interaction rayonnement-matière est simplement décrite par la destruction d'un état monoélectronique initial  $i$  et la création d'un état monoélectronique final  $f$ . Le Hamiltonien d'interaction s'écrit alors à partir des opérateurs création  $a^\dagger$  et annihilation  $a$  :

$$H_{int} = \sum_{i,f} M_{f,i} a_f^\dagger a_i \quad (2.18)$$

où la sommation porte sur tous les états initiaux et finals possibles, et  $M_{f,i}$  est l'élément de matrice de l'interaction entre les états monoélectroniques initial et final.

On obtient alors la probabilité de transition en prenant l'élément de matrice de l'Hamiltonien entre les états propres à N électrons décrivant le système dans son ensemble. On appellera  $|N, 0\rangle$  l'état fondamental et  $|N, s\rangle$  les états excités. La probabilité de transition s'écrit pour des photons d'énergie  $\hbar\omega$  :

$$p(\hbar\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_s |\langle N, s | H_{int} | N, 0 \rangle|^2 \delta(E_s^N - E_0^N - \hbar\omega) \quad (2.19)$$

où  $E_0^N$  et  $E_s^N$  sont respectivement les énergies du système dans l'état initial et final. Dans le cadre de l'approximation soudaine, on peut écrire l'état final à N électrons

comme le produit d'un état monoélectronique  $|\vec{k}\rangle$  d'énergie  $\epsilon_{\vec{k}}$  et de quantité de mouvement  $\vec{k}$ , décrivant le photoélectron, avec un état à (N-1) électrons décrivant le reste du système :

$$|N, s\rangle = |\vec{k}\rangle \otimes |N-1, s\rangle = a_{\vec{k}}^\dagger |N-1, s\rangle \quad (2.20)$$

On appelle  $E_s^{N-1}$  l'énergie de l'état  $|N-1, s\rangle$ ;  $E_s^N = E_s^{N-1} + \epsilon_{\vec{k}}$ . En utilisant la forme du Hamiltonien de l'équation 2.18, où les états monoélectroniques initial et final sont des états  $|\vec{k}\rangle$  et  $|\vec{k}\rangle$  respectivement, on obtient pour la probabilité de transition :

$$p(\epsilon_{\vec{k}}, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{k}\vec{k}}|^2 \sum_s |\langle N-1, s | a_{\vec{k}} | N, 0 \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_s - \hbar\omega) \quad (2.21)$$

où on a tenu compte de la conservation de l'impulsion et où  $\epsilon_s = E_0^N - E_s^{N-1}$ . La probabilité de transition est simplement proportionnelle à l'élément de matrice d'un opérateur de destruction.

Dans l'approximation soudaine, la photoémission apparaît donc comme la réponse d'un système électronique à la destruction soudaine d'un électron. La probabilité de transition est proportionnelle à une quantité fondamentale appelée fonction spectrale  $A(\vec{k}, \omega)$ , qui décrit les excitations à un électron du système :

$$p(\epsilon_{\vec{k}}, \vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\vec{k}\vec{k}}|^2 A(\vec{k}, \omega), \text{ avec } \omega = \epsilon_{\vec{k}} - \hbar\omega \quad (2.22)$$

La fonction spectrale est composée de deux parties. L'une associée à l'élément de matrice  $\langle N-1, s | a_{\vec{k}} | N, 0 \rangle$  et aux valeurs négatives de  $\omega$  décrit la photoémission, alors que l'autre, associée aux éléments de matrice  $\langle N+1, s | a_{\vec{k}}^\dagger | N, 0 \rangle$  et aux valeurs positives de  $\omega$ , décrit le spectre de photoémission inverse (réponse du système à l'ajout d'un électron). On peut noter que l'origine  $\omega = 0$  correspond au niveau de Fermi. La fonction spectrale contient les effets à N corps observés dans le signal de photoémission. Dans de nombreux cas l'élément de matrice  $M_{\vec{k}\vec{k}}$  est considéré comme constant, et on s'intéresse uniquement à la fonction spectrale. C'est le cas dans la section qui suit.

### 2.4.3.3 Propriétés de la fonction spectrale

Comme on vient de le voir, un spectre de photoémission est proportionnel à la fonction spectrale  $A(\vec{k}, \omega)$ , qui est une quantité liée au Hamiltonien du système (plus précisément, il s'agit de la partie imaginaire de la fonction de Green à une particule), et qui caractérise les corrélations électroniques dans le système.

Pour un gaz d'électrons sans interactions, on peut montrer que la fonction spectrale est une fonction de Dirac centrée sur l'énergie de l'état monoélectronique que l'on excite  $\epsilon_{\vec{k}}^0$ . Cela signifie que dans le cas où les corrélations sont faibles, les excitations du système sont proches des états monoélectroniques issus du calcul de structure de bandes.

Par conséquent dans des systèmes faiblement corrélés, les spectres de photoémission peuvent être comparés en bonne approximation avec les calculs de structure de bandes.

En revanche, en présence d'interactions électroniques, la fonction spectrale peut s'écrire :

$$A(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \Im \left( \frac{1}{\epsilon - \epsilon_{\vec{k}}^0 - \Sigma(\vec{k}, \omega) - i\eta} \right) \quad (2.23)$$

où tous les effets dus aux corrélations sont contenus dans la grandeur complexe  $\Sigma(\vec{k}, \omega)$ , appelée self-énergie. Les effets des corrélations sont de trois ordres, comme on peut le voir schématiquement sur la figure 2.17 :

- La fonction spectrale est dominée par un pic relativement étroit appelé pic de quasi-particule. Sa position est déplacée par rapport au cas sans corrélations d'une quantité qui est la partie réelle de  $\Sigma(\vec{k}, \omega)$  et qui traduit la modification de l'énergie due aux corrélations.
- Un deuxième effet est l'élargissement du pic de quasi-particule. Il traduit le temps de vie fini de l'excitation et sa valeur est donnée par la partie imaginaire de  $\Sigma(\vec{k}, \omega)$ .
- Enfin le troisième effet est une diminution du poids spectral du pic de quasi-particule et le transfert de poids vers un continuum d'énergie (appelé partie incohérente). Ce transfert de poids spectral reflète les excitations virtuelles constituant une quasi-particule. Celle-ci est constituée d'un électron entouré d'un nuage d'excitations virtuelles (on parle de particule "habillée") qui dépendent des interactions électroniques. Ce nuage est d'autant plus important que les corrélations sont fortes. Dans le processus de photoémission, on extrait la particule nue, et les excitations virtuelles du nuage peuvent devenir réelles et contribuer au spectre à plus haute énergie. On verra par exemple dans la partie qui lui est dédiée que la fonction spectrale du cérium et de ses composés présente un pic de quasi-particule et une partie incohérente qui traduisent différents types d'excitations (excitations de spin et excitations de charge respectivement), et qui montre la valence mixte du cérium dans l'état fondamental.

Pour illustrer ce propos, on a représenté en figure 2.18 la fonction spectrale d'une bande parabolique pour différents vecteurs d'onde. On s'est placé dans la théorie de Landau du liquide de Fermi, dans laquelle la self-énergie prend une forme asymptotique simple au voisinage du niveau de Fermi (quand  $\omega$  tend vers 0) :

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \Sigma(\vec{k}, \omega) = \alpha\omega + i\beta\omega^2 \quad (2.24)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres phénoménologiques qui dépendent des interactions. Ici on a choisi arbitrairement la valeur de ces deux paramètres. Les énergies monoélectroniques (dans le cas sans interactions) sont indiquées par des traits verticaux pour chaque vecteur d'onde. On peut remarquer tout d'abord que la largeur de la bande est diminuée

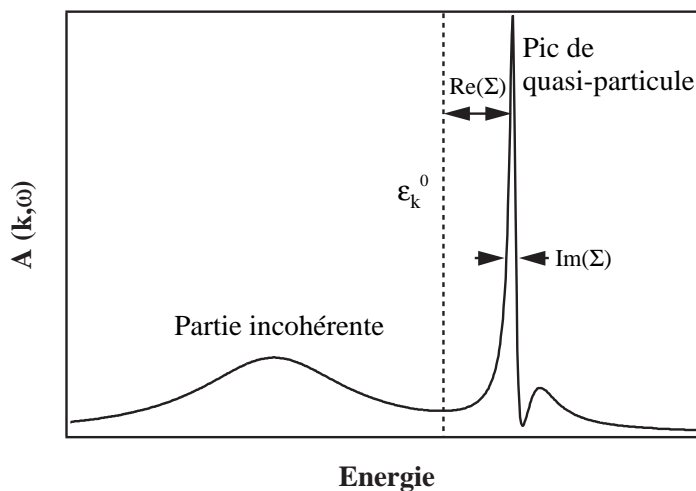


FIG. 2.17 – Représentation schématique de la fonction spectrale en présence d'interactions. La ligne pointillée représente la fonction spectrale sans interactions.

par les corrélations électroniques, la largeur de bande étant réduite d'une quantité égale à la partie réelle de la self-énergie. Un effet similaire a par exemple été observé dans le sodium [1], et a pu être parfaitement reproduit par des calculs de structure de bandes en tenant compte de la self-énergie. Ensuite, la surface de Fermi est identique dans les deux cas (la fonction spectrale tend vers une fonction de Dirac quand l'énergie tend vers le niveau de Fermi). En effet, les quasi-particules n'interagissant pas au niveau de Fermi (excitations d'énergie nulle), leur vecteur d'onde est un bon nombre quantique et peut être identifié au vecteur d'onde du calcul de structure de bandes. En principe il est donc toujours possible de décrire la surface de Fermi dans un modèle de bandes.

Dans le cas général il existe une différence essentielle entre les relations de dispersion du calcul de bandes et les dispersions expérimentales. En effet, le calcul de bandes décrit l'état fondamental du système, alors que la photoémission donne accès aux états excités du système. Dans cette thèse on a étudié deux systèmes très différents, l'un (les états de surface des métaux nobles) se situant dans la limite où la photoémission donne en très bonne approximation la structure de bandes, l'autre (le cérium) se situant au contraire dans la limite où les excitations gardent un caractère atomique marqué, et pour lequel les calculs de structure de bandes montrent leurs limites.

#### 2.4.4 Photoémission résonante

La photoémission résonante est une technique qui permet de renforcer la section efficace de photoémission pour un état électronique donné. En effet, il est parfois difficile d'étudier des états de certaines symétries avec les énergies de photons habituelles car leur section efficace est très faible à ces énergies, ce qui est le cas par exemple des états



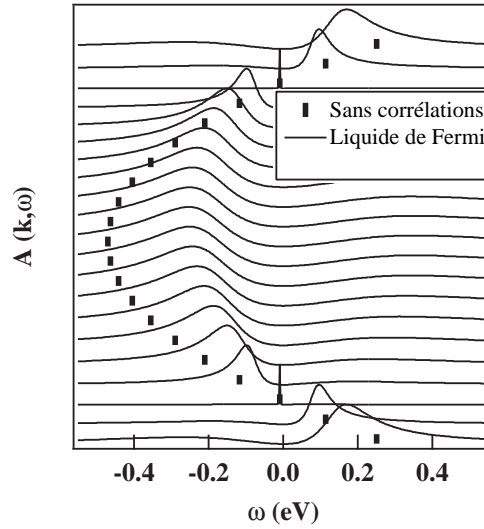


FIG. 2.18 – *Fonction spectrale d'une bande parabolique dans le modèle de liquide de Fermi. Les énergies monoélectroniques sont indiquées par des traits verticaux.*

4f des terres rares. En faisant varier l'énergie des photons incidents, il y a apparition d'une résonance de type Fano de la section efficace 4f. Celle-ci résulte de l'interférence entre plusieurs canaux possibles. Dans le cas des terres rares, ce sont les états de coeur 4d (ou 3d) qui sont utilisés. Il y a donc deux processus intervenant :

- l'émission directe d'un électron 4f par absorption d'un photon :  

$$4d^{10}4f^n + h\nu \rightarrow 4d^{10}4f^{n-1} + e^-$$
- l'absorption par la couche 4d suivie d'une désexcitation Auger (transition super Coster-Kronig) :  

$$4d^{10}4f^n + h\nu \rightarrow 4d^94f^{n+1} \rightarrow 4d^{10}4f^{n-1} + e^-$$

Dans le deuxième cas l'émission d'un électron 4f n'est possible que si l'énergie des photons incidents correspond au moins à l'énergie du seuil  $N_{4,5}$  (4d→4f). En faisant varier l'énergie des photons, la courbe de section efficace suit un profil de résonance de Fano [16]. Dans le cas de la transition 4d→4f, la résonance se produit à environ 120 eV, et l'anti-résonance se produit à environ 110 eV.

# Bibliographie

- [1] N. Martensson, P. Baltzer, P.A. Brühwiler, J.-O. Forsell, A. Nilsson, A. Stenborg, B. Wannberg, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **70**, 117-128 (1994)
- [2] A. Zangwill, Physics at surfaces, Cambridge University Press (1988)
- [3] S.D. Barrett, Surf. Sci. Rep. 14 (1992) 271-354
- [4] M. Pessa, H. Asonen, R.S. Rao, R. Prasad, A. Bansil, Phys. Rev. Lett. **47**, 1223 (1981)
- [5] G. Binnig, H. Röhrer, Ch. Gerber et E. Weibel, Appl. Phys. Lett. **40**, 178 (1982)
- [6] G. Binnig, H. Röhrer, Ch. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
- [7] G. Binnig, H. Röhrer, Ch. Gerber et E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **50**, 120 (1983)
- [8] J. Bardeen, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961)
- [9] J. Tersoff et R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983)
- [10] J. Tersoff et R. Hamann, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985)
- [11] A.L. Vazquez de Parga, O.S. Hernan, R. Miranda, A.L. Yeyati, N. Mingo, A. Martin-Rodero, F. Flores, Phys. Rev. Lett. **80**, 357 (1998)
- [12] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Principles and applications, Springer-Verlag (1995).
- [13] L. Ley et M. Cardona, Photoemission in solids I, Springer-Verlag (1978)
- [14] C.N. Berglund et W.E. Spicer, Phys. Rev. A**136**, 1030 (1964)
- [15] D. Malterre, "Sonder les états occupés : la Photoémission", cours de l'école Galerne (1995)
- [16] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)



## Deuxième partie

# Etude de l'influence de la structure cristalline sur les propriétés électroniques de l'interface Ag/Au(111)



# Introduction de la deuxième partie

Cette partie de la thèse est dédiée à l'étude des propriétés électroniques et structurales de l'interface Ag/Au(111). On s'intéresse tout particulièrement aux états de Shockley qui se développent sur les surfaces de ces métaux nobles. Ces états, dont l'existence a été suggérée par Shockley en 1939 [1], se développent dans un gap d'hybridation sp des bandes de volume. Leur origine est liée à la brisure de symétrie du potentiel cristallin dans la direction perpendiculaire à la surface. Ils sont localisés près de la surface, ce qui les rend très sensibles à toute perturbation ou modification de celle-ci. De plus, dans de nombreux cas, l'énergie des ces états est proche du niveau de Fermi, et par conséquent ils peuvent influencer considérablement les aspects énergétiques des processus de surface, comme la physisorption ou la croissance épitaxiale de couches minces.

La croissance épitaxiale de couches minces a été le sujet de nombreuses études, aussi bien théoriques qu'expérimentales, depuis une trentaine d'années. Dans le cas des semi-conducteurs, où la liaison covalente joue un rôle majeur, de nombreux aspects de la croissance ont ainsi pu être compris. Dans le cas des interfaces intermétalliques, la situation est plus complexe, en raison du caractère délocalisé des électrons de valence. L'avènement de la microscopie à effet tunnel a permis de mettre en évidence un grand nombre de phénomènes dans ces systèmes (confinement des états de surface, formation de réseaux de boucles de dislocations dans le cas de forts désaccords paramétriques, ...), dont beaucoup restent encore à comprendre.

Dans cette partie, nous avons étudié la croissance épitaxiale de l'Ag sur la surface (111) de l'Au, et les modifications de l'état de Shockley de l'Au résultant de cette épitaxie. Dans un premier chapitre nous présentons l'origine et les propriétés électroniques des états de Shockley, en discutant plus particulièrement le couplage spin-orbite, qui n'est étudié dans les états de surface que depuis très récemment. Un deuxième chapitre présente la croissance de l'Ag sur l'Au, ainsi que les propriétés électroniques de l'état de Shockley sur ces interfaces, études menées principalement par spectroscopie Auger, microscopie/spectroscopie à effet tunnel, et photoémission à très haute résolution résolue en angle. Les différentes techniques révèlent une croissance très riche en raison de la présence d'une reconstruction sur l'Au, ainsi que des modifications continues de l'état de Shockley. Dans une troisième partie les modifications de l'état de Shockley sont

discutées et modélisées à l'aide d'un modèle de potentiel unidimensionnel. Nous avons ainsi pu dégager les paramètres majeurs dans la modification de l'état de Shockley, qui sont d'une part la profondeur de pénétration de la densité électronique dans le volume, et d'autre part les proportions relatives d'Au et d'Ag sondées par la fonction d'onde de l'état de Shockley.

# Chapitre 3

## Les états de surface des métaux nobles

### 3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des états de surface. Dans un premier temps on présente les modèles développés pour expliquer l'existence des états de surface et décrire leurs propriétés, depuis les premiers modèles proposés par Tamm et Shockley, jusqu'aux méthodes de calcul ab-initio développées plus récemment. Cette partie est illustrée par l'exemple des états de surface des métaux nobles, que nous allons étudier en détails dans toute cette partie de la thèse.

Dans un deuxième temps on décrit les propriétés électroniques des états de surface, ainsi que l'influence de différents paramètres sur ces propriétés, tels que la température, l'ordre cristallin à la surface, le dépôt d'espèces chimiques à la surface (gaz rares, métaux alcalins, etc...).

Dans un troisième temps on met l'accent sur l'interaction spin-orbite et son effet sur les propriétés électroniques des solides cristallins. On discute tout d'abord le cas du cristal tridimensionnel, puis le cas du solide semi-infini, pour lequel on présente des modèles basés sur différentes approches (électrons presque libres, liaisons fortes, LDA).

### 3.2 Origine des états de surface

#### 3.2.1 Modèle à deux bandes

Ce modèle étant largement traité dans de nombreux ouvrages, on se contente d'en donner les principaux résultats.

L'effet du potentiel est l'ouverture d'un gap en bord de zone de Brillouin en raison de la diffraction de Bragg de l'onde électronique. En effet en bord de zone la condition de Bragg est satisfaite, et les interférences constructives entre les ondes incidentes et réfléchies donnent naissance à deux états stationnaires : un état dont la densité est majoritairement localisé entre les sites atomiques (appelé bande p), et un état localisé



sur les sites atomiques (appelé bande s) [2].

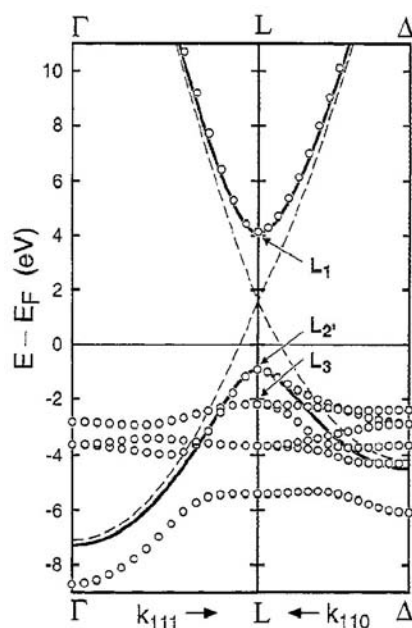


FIG. 3.1 – Structure de bandes du cuivre dans les directions (111) et (110), calculée dans différentes approximations. On peut remarquer l'existence d'un gap au point L. D'après [3].

La figure 3.1 présente la structure de bandes du cuivre dans les directions (111) et (110) [3]. Les courbes en pointillés correspondent à l'approximation des électrons libres, celles en trait plein à l'approximation des électrons presque libres, et les cercles correspondent à des calculs plus élaborés à partir de méthodes auto-cohérentes. On remarque que les états sp au voisinage du point L suivent bien un comportement d'électrons presque libres. Il faut noter que dans les métaux nobles le potentiel ressenti par les électrons sp est maximal sur les sites atomiques. Par conséquent les états de symétrie p sont plus liés que les états de symétrie s, et le gap est inversé : la bande inférieure est constituée majoritairement d'états p et la bande supérieure d'états s.

On vient donc de voir que la présence d'un potentiel périodique crée des bandes d'énergies interdites dans lesquelles aucun état de Bloch du solide infini ne peut se développer. Cependant en présence d'une surface, la symétrie de translation du cristal est brisée et de nouveaux états électroniques localisés près de la surface peuvent apparaître dans le gap de volume : les états de surface. Ces états doivent être solutions de l'équation de Schrödinger pour un système semi-infini avec des conditions aux limites particulières (existence d'une surface). Dans un modèle simple on peut modéliser le cristal semi-infini par un potentiel périodique sinusoïdal terminé par une marche de potentiel symbolisant l'interface cristal/vide, comme il est présenté en figure 3.2. On peut donc décomposer

le potentiel en deux parties : le cristal ( $z < 0$ ) où le potentiel est périodique et le vide ( $z > 0$ ), où le potentiel est constant.

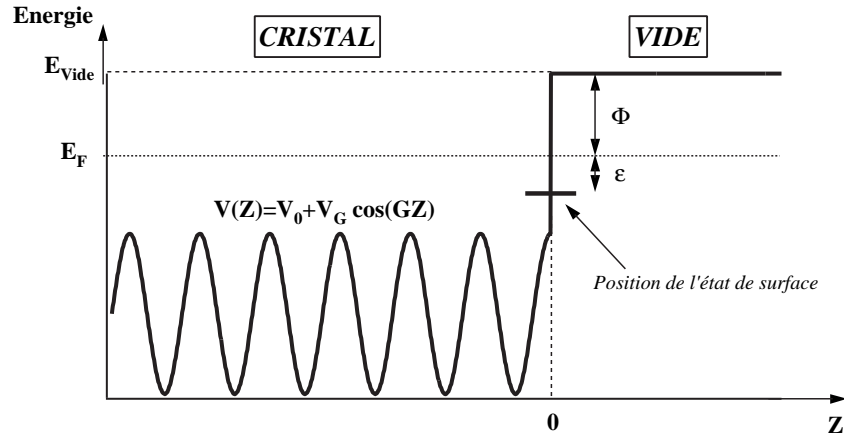


FIG. 3.2 – Potentiel unidimensionnel modélisant le cristal semi-infini.

Les états de surface sont des solutions de l'équation de Schrödinger avec un vecteur d'onde complexe  $K = p + iq$  et une énergie située dans le gap, et satisfont aux conditions de raccordement de la fonction d'onde à l'interface. La partie imaginaire du vecteur d'onde donne à la fonction d'onde un caractère évanescents dans la direction perpendiculaire à la surface.

La figure 3.3 illustre la dispersion des bandes dans le plan complexe  $(p, q)$ . Le gap ouvert en bord de zone disparaît dans le plan imaginaire pur.

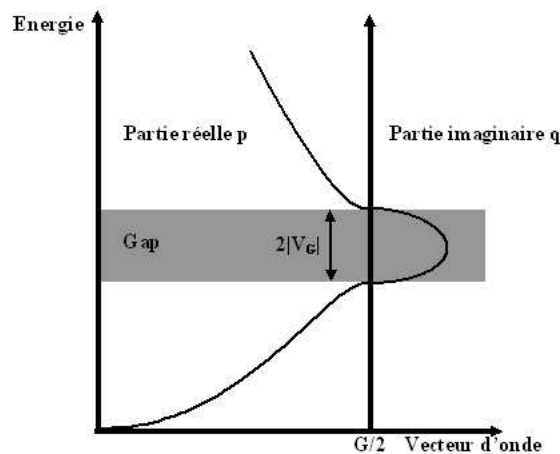


FIG. 3.3 – Dispersion des bandes dans le plan complexe. Le gap ouvert en bord de zone disparaît dans le plan imaginaire pur.

La partie imaginaire du vecteur d'onde est maximale au le milieu du gap, ce qui correspond à un amortissement maximal de la fonction d'onde de l'état de surface. A l'inverse la partie imaginaire disparaît lorsque l'énergie atteint les extrémités du gap, puisque dans ce cas des états de volume (donc non amortis dans le cristal) existent. On a donc une variation continue de l'amortissement de l'état de surface vers le cristal avec son énergie dans le gap, ce qui signifie que la fonction d'onde est plus ou moins localisée au voisinage de la surface en fonction de la position de l'état de surface dans le gap.

La fonction d'onde dans le cristal peut s'écrire sous la forme

$$\psi_K(z) = e^{qz} \cos\left(\frac{G}{2}z + \delta(\epsilon)\right) \quad (3.1)$$

où  $\delta(\epsilon)$  dépend de la position  $\epsilon$  de l'état de surface dans le gap (cf fig. 3.2). Cette solution est le produit d'une onde stationnaire associée au vecteur  $\frac{G}{2}$  et d'un terme exponentiel assurant le caractère évanescent de la fonction d'onde à l'intérieur du cristal dans la direction perpendiculaire à la surface. Dans la direction parallèle à la surface il n'y a pas de brisure de la symétrie de translation du cristal et l'état de surface est une onde de Bloch bidimensionnelle.

L'énergie de l'état de surface est déterminée par les conditions de raccordement des fonctions d'onde à l'interface. Dans ce modèle on peut procéder de deux façons : soit la position  $z_0$  de l'interface est fixée et on en déduit l'énergie de l'état de surface, soit on fait l'inverse. En procédant de cette dernière façon on obtient :

$$z_0 = \frac{2}{G} \left[ \arctan\left(\frac{q + \gamma}{G/2}\right) - \delta(\epsilon) \right] \quad (3.2)$$

où  $\gamma = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\phi + \epsilon)}$ , avec  $\phi$  le travail de sortie du matériau. La figure 3.4 présente la densité électronique de l'état de surface dans le modèle qui vient d'être présenté. L'énergie a été fixée à 475 meV sous le niveau de Fermi, d'après les données disponibles sur la face (111) de l'or [4, 5] et nos propres mesures. Sur cette figure on voit que la plus grande partie de la densité électronique est localisée près de la surface, sur quelques plans atomiques (ce qui est dû au terme exponentiel dans la fonction d'onde). L'électron ne peut pas pénétrer dans le cristal car il n'existe pas d'états de volume à cette énergie, et reste donc confiné au voisinage de la surface.

Bien qu'il permette de comprendre l'origine des états de surface, ce modèle de marche de potentiel constitue une approximation physiquement peu réaliste du potentiel réel à la surface du cristal, et de plus il s'avère impuissant à prédire quantitativement les énergies mesurées. Des modèles plus élaborés permettent un meilleur accord avec les valeurs expérimentales.

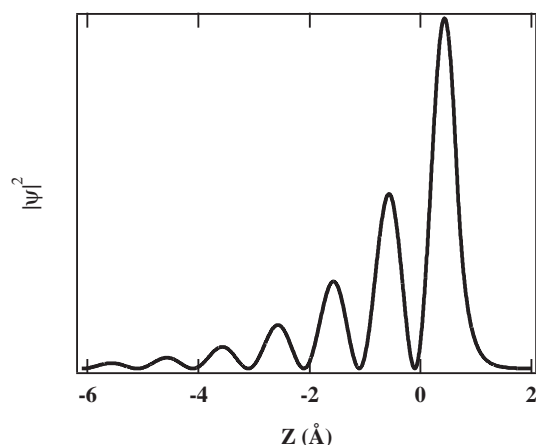


FIG. 3.4 – Densité électronique de l'état de surface de l'Au (111) calculée dans le modèle de marche de potentiel à la surface. L'origine est prise sur le dernier plan atomique.

## 3.2.2 Modèle des réflexions multiples

### 3.2.2.1 Description du modèle

Le modèle qu'on vient de présenter donne une idée qualitative de l'origine et de la nature des états de surface, mais est cependant incapable de prédire l'énergie de ceux-ci. On se propose d'aller plus loin en introduisant un modèle de réflexions multiples basé sur l'hypothèse que les états de surface sont des états stationnaires d'un puits de potentiel constitué d'une part par le gap de volume et d'autre part par la barrière du vide. Dans la figure 3.5 le phénomène de réflexion de l'onde électronique entre ces deux barrières est représenté dans un diagramme d'énergie schématique de la surface.

Les réflexions sur le cristal ou sur le vide sont caractérisées par les coefficients de réflexion  $r_C$  et  $r_B$  respectivement, et par les déphasages  $\Phi_C$  et  $\Phi_B$ . Des états localisés à la surface existeront si :

$$r_B = r_C = 1 \quad (3.3)$$

et

$$\Phi_B + \Phi_C = 2\pi n \quad (3.4)$$

où  $n$  est un entier. Cette condition de quantification de la phase est nécessaire à l'existence d'états de surface. De plus il pourra exister plusieurs états correspondant aux valeurs croissantes de  $n$ . On va voir par la suite que l'état  $n=0$  correspond à l'état de Shockley, et les états  $n>0$  correspondent à des états excités appelés états images dont nous ne parlerons pas ici. La dépendance des déphasages avec l'énergie, associée à la condition de quantification 3.4, va permettre de prédire l'énergie de l'état de surface [6, 7, 8].

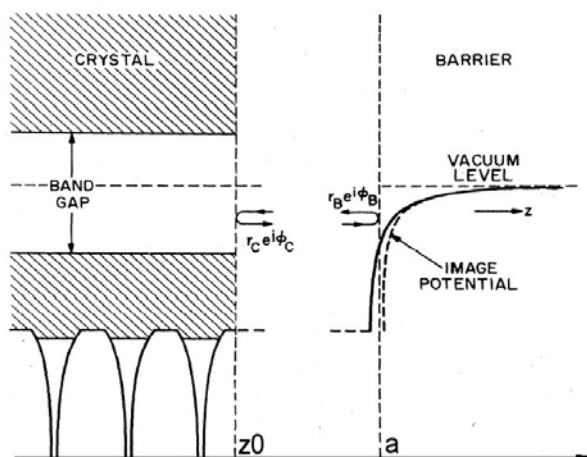


FIG. 3.5 – Représentation schématique de la surface dans le modèle des réflexions multiples. Les électrons sont piégés dans un puits de potentiel constitué par le gap et la barrière de potentiel du vide. D'après [6].

### 3.2.2.2 Calcul des déphasages

Un calcul simple des déphasages est possible si on décompose l'interface en trois parties (voir figure 3.5) :

- le cristal, où le potentiel est périodique. On va se placer dans l'approximation des électrons presque libres afin de pouvoir comparer les résultats obtenus par cette méthode avec le calcul précédent.
- une région interface où on suppose le potentiel constant, dans laquelle l'onde électronique se réfléchit. Au besoin on peut rendre cette région infiniment petite.
- La barrière de potentiel, qui converge vers l'énergie du vide. Les déphasages vont évidemment dépendre de la forme de cette barrière. On va considérer un potentiel coulombien, qui décrit assez bien le potentiel réel loin de la surface. Le potentiel de surface réel est intermédiaire entre ce potentiel et une marche abrupte [4, 9].

**Réflexion sur le cristal** Dans le cristal la fonction d'onde est une onde évanescente, comme il a été calculé dans le modèle précédent. Dans la région interface, près du cristal, l'onde est une combinaison linéaire d'une onde se dirigeant vers le cristal et d'une onde réfléchie et déphasée :

$$\Psi_{int} = e^{-ikz} + e^{i(kz+\Phi_C)} \quad (3.5)$$

Le raccordement des fonctions d'onde en  $z_0$  (cf. figure 3.5) donne l'expression du déphasage  $\Phi_C$  :

$$k \tan(kz_0 + \frac{\Phi_C}{2}) = \frac{G}{2} \tan(\frac{G}{2}z + \delta) - q \quad (3.6)$$

**Réflexion sur un potentiel image** Si on éloigne l'électron de la surface, il va ressentir l'effet de sa charge image qui s'approche d'un potentiel coulombien loin de la surface. On fait l'approximation d'un potentiel de surface purement coulombien, d'où l'on tire une expression approchée pour le déphasage [6] :

$$\Phi_B = \pi \left( \left( \frac{3.4eV}{E_V - \epsilon} \right)^{-\frac{1}{2}} - 1 \right) \quad (3.7)$$

où  $E_V$  est l'énergie du vide et  $\epsilon$  l'énergie de l'électron.

On peut maintenant calculer les énergies des états de surface à l'aide des expressions des déphasages en fonction de l'énergie et de la condition de quantification 3.4. La figure 3.6 montre la variation des déphasages avec l'énergie pour la face (111) du cuivre dans le cas d'une marche de potentiel et d'un potentiel coulombien [3]. Le déphasage  $\Phi_C$  a été calculé en prenant l'origine sur un site atomique.

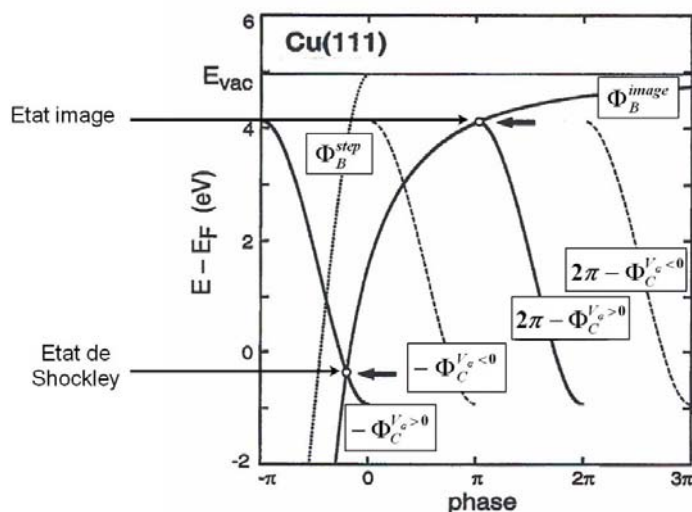


FIG. 3.6 – Calcul de l'énergie en fonction des déphasages  $\Phi_B$  et  $\Phi_C$  dans le cas d'une marche de potentiel et d'un potentiel image. Le calcul présenté correspond au Cu(111). D'après [3].

L'intersection des courbes correspondant à  $\Phi_B$  et  $\Phi_C$  donne l'énergie à laquelle un état existe. On remarque que dans le cas d'une marche de potentiel seul l'état de Shockley ( $n=0$ ) existe, et de plus dans les états inoccupés, ce qui est en désaccord avec l'expérience [38]. Par contre dans le cas du potentiel coulombien les états images existent, et les énergies obtenues sont plus proches de l'expérience. Il faut noter que le cas  $V_G < 0$ , qui correspond à un gap non inversé, reproduit mal l'énergie de l'état de Shockley, et surtout ne montre aucun état image. Ce point sera discuté dans le paragraphe 3.2.4. A priori ce modèle est utilisable pour n'importe quelle forme de potentiel à l'interface, mais la difficulté dans ce cas est de calculer le déphasage  $\Phi_B$ , ce qui, en pratique, limite l'usage

de ce modèle aux deux types d'interfaces que nous venons de voir. Pour aller au-delà de ces approximations et prendre en compte un potentiel plus proche de la réalité il est nécessaire d'utiliser des méthodes numériques.

### 3.2.3 Autres modèles

D'autres modèles ont été développés pour décrire la structure électronique des surfaces. A partir du potentiel calculé par des méthodes auto-cohérentes, Chulkov et collaborateurs [4] ont introduit un pseudo-potentiel modèle de forme analytique simple, décrit en détail dans le chapitre 5. La figure 3.7 présente le pseudo-potentiel calculé par des méthodes *ab-initio* (en trait plein), ainsi que le potentiel modèle construit pour reproduire la position et la largeur du gap (en trait tireté-pointillé) et le potentiel modèle construit pour reproduire les résultats du calcul *ab-initio* (en pointillés). Les états propres de ce potentiel et les énergies associées sont calculées par des méthodes numériques. Ce modèle a permis de reproduire avec une très bonne précision la largeur et la position du gap, ainsi que l'énergie de l'état de surface et des états images sur de nombreuses surfaces métalliques. Nous avons utilisé ce pseudo-potentiel pour calculer les propriétés électroniques de l'interface Ag/Au(111); les résultats obtenus ainsi que les limites de ce modèle seront discutés dans le chapitre 5.

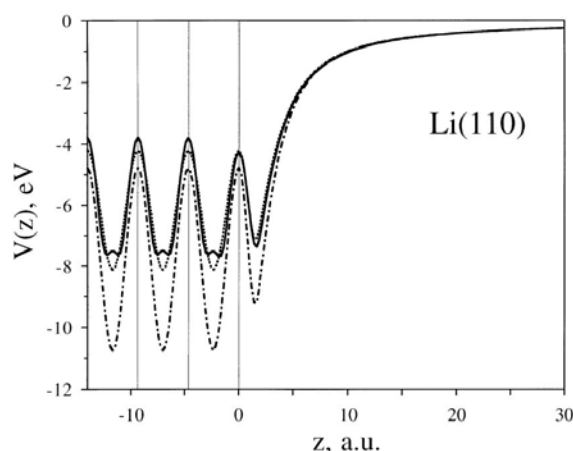


FIG. 3.7 – *Pseudo-potentiel issu de calculs ab-initio (trait plein), potentiel modèle reproduisant la position et la largeur du gap (tirets-pointillés), et potentiel modèle reproduisant les résultats des calculs ab-initio (pointillés). L'origine correspond au plan atomique de surface. D'après [4].*

Les modèles présentés jusqu'ici sont tous unidimensionnels et prédisent uniquement l'énergie au bas de bande de l'état de surface et des états images. Calculer la dispersion de ces états nécessite de considérer le système réel, c'est-à-dire le potentiel tridimensionnel du solide semi-infini. Le développement des techniques de calcul *ab-initio* permet

maintenant d'effectuer ces calculs sur les surfaces ou les interfaces. Les calculs reproduisent qualitativement les données expérimentales, mais les énergies de liaison calculées sont souvent en désaccord de plusieurs dizaines, voire centaines de meV avec les valeurs expérimentales. Dans de nombreux cas le niveau de Fermi doit être réajusté pour faire correspondre la structure électronique calculée avec la structure observée. La figure 3.8, tirée de [5], montre la dispersion de l'état de Shockley de l'Au(111) et de l'Ag(111), ainsi que les résultats de calculs *ab-initio* basés sur l'approximation LDA. L'accord entre les calculs et les mesures est très bon, notamment en ce qui concerne la masse effective (courbure de la bande), mais les dispersions ont dû être décalées pour faire coïncider les bas de bande (de 100 meV environ vers les plus hautes énergies de liaison pour Au(111), et de 70 meV vers le niveau de Fermi pour Ag(111)). Dans le cas de l'Au on observe deux paraboles ; ce point sera longuement discuté dans la section 3.5.

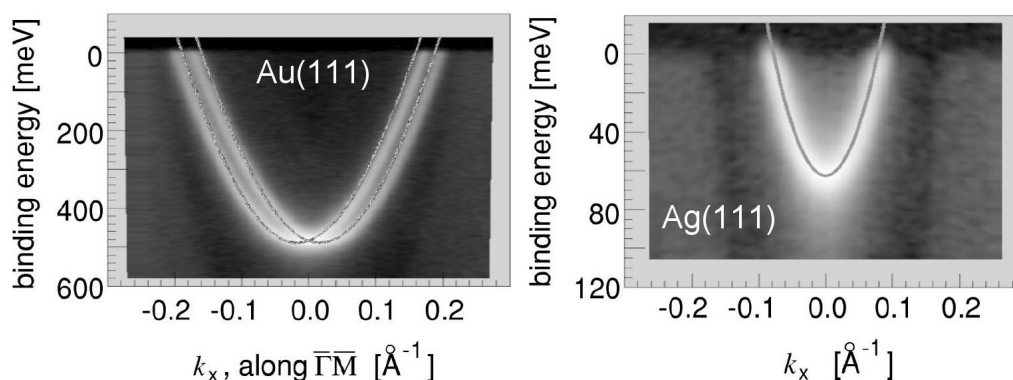


FIG. 3.8 – Dispersion de l'état de Shockley mesurée sur les surfaces Au(111) et Ag(111) (niveaux de gris). Les courbes en trait plein sont les résultats de calculs LDA. D'après [5].

### 3.2.4 États de Shockley et états de Tamm

On vient de voir par ces différents modèles la nature des états de surface et leur origine physique. On en distingue en général deux types, appelés états de Tamm et états de Shockley en référence aux auteurs des premiers travaux sur ce sujet. Les états de Tamm sont dérivés de la bande de valence par une hybridation dans le plan de surface différente de l'hybridation en volume. Ces états sont toujours localisés près des bandes de volume d'où ils sont issus. Les états de Shockley ont une origine un peu différente. Shockley s'est intéressé au comportement de bandes hybrides sp en fonction du paramètre de réseau et a établi que des états de surface existent naturellement dans le gap dès lors que celui-ci est inversé, c'est-à-dire que le bas du gap est de symétrie p et le haut du gap de symétrie s [1]. Dans le modèle de Shockley il n'est pas nécessaire d'avoir une hybridation différente à la surface, il suffit d'un potentiel périodique ayant



une extension spatiale finie pour donner naissance aux états de surface, ce qui constitue la différence majeure avec le modèle de Tamm. Les métaux nobles présentent un gap inversé au point L de la zone de Brillouin, et par conséquent présentent un état de Shockley. Ces deux types d'états peuvent exister simultanément ; par exemple dans le cas de la surface (111) du Cu on observe un état de Tamm dérivé des bandes 3d au point  $\bar{M}$  [10] et un état de Shockley dans le gap sp [11, 12]. La figure 3.9 présente la structure de bandes de la surface Cu(111) [13]. Les parties grisées correspondent à la projection des bandes de volume sur le plan (111). On remarque au voisinage de  $\bar{\Gamma}$  la présence de gaps de symétrie sp au niveau de Fermi et à une énergie de liaison de 4 eV, dans lesquels se développent des états de Shockley. En bord de zone, au point  $\bar{M}$  un état de Tamm se développe dans un gap de symétrie d.

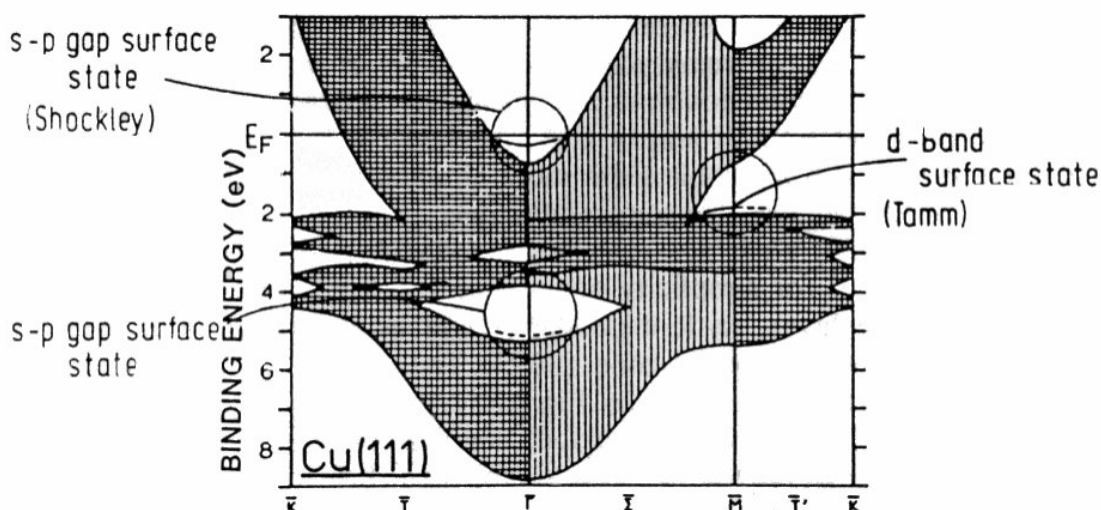


FIG. 3.9 – Structure de bandes du Cu projetée dans la direction (111). Les parties grisées correspondent aux bandes de volume. Des états de surface apparaissent dans les gaps de la structure de bandes de volume. D'après [13].

### 3.3 Un exemple : les faces (111) des métaux nobles

Les faces (111) des métaux nobles constituent un excellent exemple de surface présentant un état de Shockley. Le Cu, l'Ag et l'Or présentent tous trois un gap inversé de symétrie sp au voisinage du point L dans lequel se développe un état de Shockley partiellement occupé présentant une dispersion parabolique d'électrons presque libres. La figure 3.10 présente la structure de bandes des trois métaux dans la direction  $\Gamma L$ , d'après [13], ainsi que les dispersions des états de Shockley localisés dans le gap au point L près du niveau de Fermi. Ces dispersions mesurées par photomémission sont tirées de la référence [15].

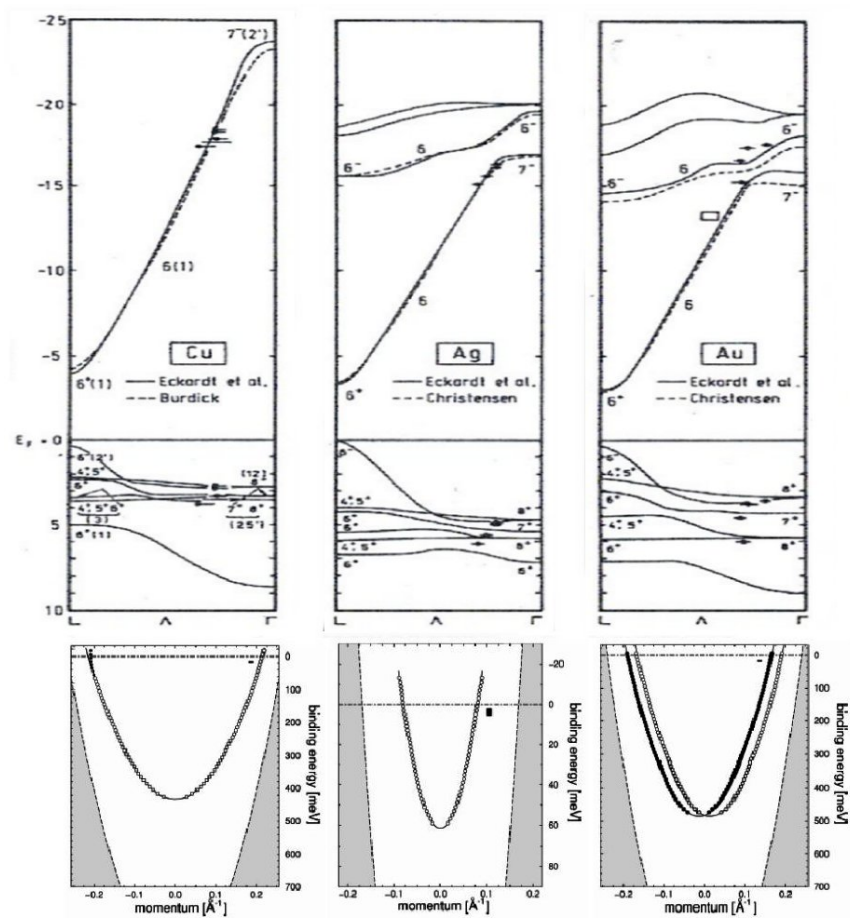


FIG. 3.10 – Structure de bandes des métaux nobles dans la direction  $\Gamma L$  (d'après [13]), et dispersions des états de Shockley correspondants (d'après [15]). Les parties grisées sur les dispersions des états de Shockley correspondent aux états de volume.

### 3.4 Propriétés des états de surface

De par leur nature bidimensionnelle et leur caractère d'électrons presque libres, les états de Shockley des métaux nobles constituent un système modèle pour l'étude des interactions fondamentales du gaz d'électrons bidimensionnel. De plus la localisation de ces états à la surface les rend très sensibles à toute modification structurale de la surface. Beaucoup de travaux portent sur l'étude des propriétés intrinsèques des états de surface. On peut distinguer principalement trois paramètres :

- L'énergie au bas de bande,
- la masse effective, qui reflète l'interaction de l'électron avec le potentiel cristallin,
- le temps de vie des excitations, qui peut donner des informations sur l'interaction électron-électron, électron-phonon, et également (mais de façon moins directe) sur la morphologie et l'ordre cristallin de la surface.

### 3.4.1 Énergie au bas de bande $E_0$

Dans cette partie on s'intéresse aux paramètres qui déterminent l'énergie au bas de bande ou qui sont susceptibles de la faire varier.

#### 3.4.1.1 Effet de la température

Un premier paramètre est l'effet de la température. Il a été observé dans de nombreuses études que l'énergie au bas de bande des états de Shockley des surfaces (111) des métaux nobles se rapproche linéairement du niveau de Fermi avec la température, la vitesse de la variation dépendant du matériau. Paniago et al. [15] ont montré par un calcul basé sur le modèle de réflexions multiples que cette variation est essentiellement liée à la dilatation thermique du paramètre de réseau des métaux nobles, et au décalage du bas du gap que cela entraîne. La figure 3.11 montre les variations mesurées sur les trois faces (111) des métaux nobles ainsi que les résultats du calcul. La pente calculée est en excellent accord avec la pente mesurée.

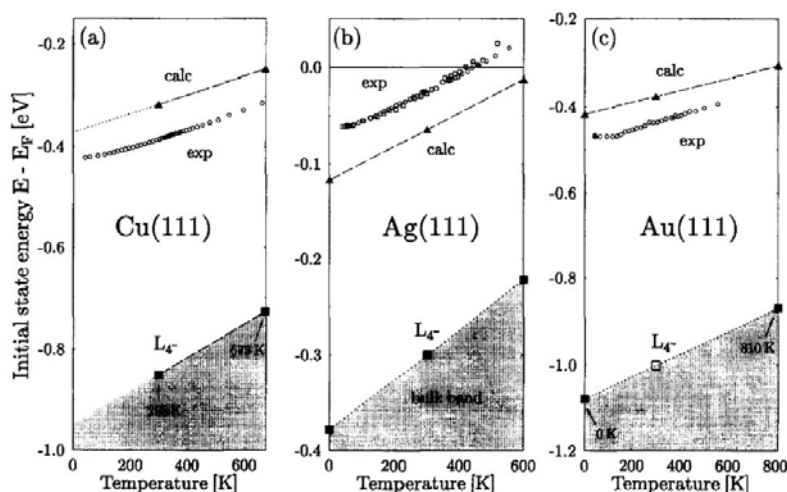


FIG. 3.11 – Variation de l'énergie au bas de bande de l'état de Shockley en fonction de la température dans les métaux nobles. D'après [15]

Les contraintes à l'interface jouent le même rôle que la température dans les systèmes hétéroépitaxiés. Dans des couches minces d'Ag déposées sur des substrats semi-conducteurs l'état de Shockley est déplacé dans les états inoccupés en raison de la déformation induite dans la couche d'Ag par le substrat. Cet effet a été mis en évidence par photoémission dans des films minces d'Ag déposés sur Si(111) [16], et par STS dans des films d'Ag déposés sur GaAs(110) [17]. Ici encore c'est le déplacement du bas du gap qui induit le déplacement de l'état de surface.

### 3.4.1.2 Ordre cristallographique et morphologie-Confinement

Un autre paramètre est l'ordre cristallographique et la morphologie de la surface. Une surface réelle n'est pas parfaitement plane et présente des défauts de plusieurs types comme les bords de marches ou les impuretés adsorbées. Ces défauts agissent comme des centres de diffusion ou des barrières de potentiel pour l'onde électronique de surface. Plus généralement le confinement de l'onde électronique de l'état de surface a été mis en évidence et étudié dans de nombreux types de structures nanométriques. Les travaux les plus spectaculaires ont été effectués par spectroscopie tunnel. En 1993 Crommie et coll. ont directement mis en évidence la formation d'ondes stationnaires à proximité des marches et des défauts ponctuels sur la surface Ag(111) [18]. Ces ondes stationnaires résultent des interférences entre l'onde électronique incidente et l'onde électronique diffusée par le bord de marche ou l'impureté. Des modèles simples, qu'on ne décrira pas ici, ont été développés pour décrire ces ondes stationnaires, et permettent notamment de mesurer la dispersion des états de surface, comme on le verra dans le paragraphe suivant. A la suite de ces travaux, la formation d'ondes stationnaires et le confinement ont été étudiés dans des puits de potentiel de différentes natures. Citons par exemple les "quantum corrals", résonateurs quantiques constitués d'atomes de Fe organisés à l'aide d'un STM en formes géométriques (hexagone, cercle, triangle et carré) sur une surface de Cu(111), dans lesquels se forme un diagramme d'ondes stationnaires reflétant la symétrie du résonateur [19, 20]. Un autre exemple est le confinement de l'état de surface dans des îlots hexagonaux d'Ag sur Ag(111) [21], pour lequel les îlots se comportent comme des puits de potentiel infinis. La figure 3.12 présente les mesures de conductivité différentielle effectuées sur un îlot d'Ag hexagonal pour différentes énergies. Le confinement de l'état de surface à l'intérieur de l'îlot donne naissance à des ondes stationnaires directement visibles sur les images. En dessous des mesures figurent les images simulées par un modèle de réflexions multiples de l'onde électronique dans l'îlot, montrant un bon accord avec les mesures expérimentales. Ce type de mesures a également été effectué sur d'autres interfaces [22, 23]. A l'inverse dans des terrasses d'Ag de petite taille les bords de marche diffusent partiellement l'onde électronique vers les états de volume, et les ondes stationnaires issues du confinement sont mieux décrites par un modèle de résonateur de Fabry-Pérot [24].

L'influence de la morphologie et les effets de confinement latéral ont également été étudiés par photoémission haute résolution. Fauster et coll. [25], ainsi que Theilmann et coll. [26] ont étudié par photoémission et SPALEED les modifications de l'état de Shockley et des états images de Cu(111) sous l'effet de changements de morphologie induits par homoépitaxie à basse température. Les travaux de ces auteurs montrent que l'énergie de liaison de l'état de Shockley diminue avec la taille des terrasses, ce qui traduit le confinement latéral de l'onde électronique de l'état de surface dans les terrasses.

Le problème du confinement dans les terrasses a été abondamment étudié dans le cas des surfaces vicinales. Ces surfaces sont des surfaces à marches orientées à grande dis-

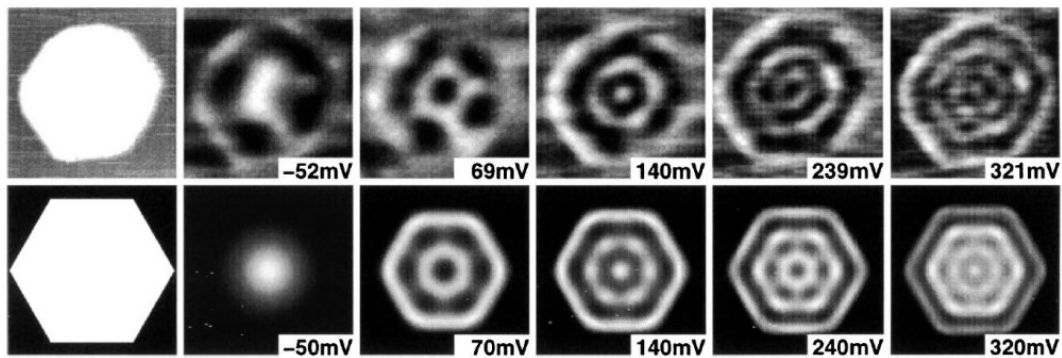


FIG. 3.12 – *Haut* : ondes stationnaires dans un îlot d'Ag ( $94 \text{ nm}^2$  environ) mesurées par STS. *Bas* : simulation des données expérimentales. D'après [21].

tance présentant une distribution de tailles de terrasses très étroite. Des études détaillées de photoémission sur des surfaces vicinales d'Au [27, 28] et de Cu [28, 29, 30] montrent que l'état de surface peut être soit confiné dans les terrasses, soit délocalisé dans le plan moyen de surface selon la taille des terrasses. Dans la référence [28], Mugarza et Ortega ont étudié de manière systématique des surfaces vicinales de Cu faisant un angle avec la direction (111) compris entre  $5$  et  $12^\circ$ , et des surfaces vicinales d'Au avec un angle par rapport à la direction (111) compris entre  $2.4$  et  $10.5^\circ$ . Les surfaces d'Au étudiées sont Au(23 23 21), ayant des terrasses de  $56 \text{ \AA}$ , Au(887) avec des terrasses de  $39 \text{ \AA}$ , et Au(223) avec des terrasses de  $13 \text{ \AA}$  en moyenne. Les mesures de photoémission sur Au(23 23 21) et Au(887), présentées en figure 3.13, montrent des états non dispersifs résultant du confinement de l'état de surface. L'écart en énergie entre états successifs est très bien décrit par un modèle de puits infini dont la largeur est égale à la taille des terrasses pour chaque surface, ce qui montre que l'état de surface est confiné dans les terrasses. Pour Au(223) on observe deux bandes dispersives décalées d'un vecteur d'onde correspondant à la superpériodicité dans le plan moyen de surface induite par les bords de marches. Ce comportement montre que l'état de surface est alors délocalisé dans le plan moyen de surface et ressent l'effet du superréseau que constituent les marches atomiques. Pour expliquer la transition d'états confinés à états délocalisés, les auteurs proposent l'augmentation du couplage de l'état de surface avec les états de volume lorsque l'angle de la surface par rapport au plan (111) augmente.

### 3.4.1.3 Adsorption-Epitaxie

L'énergie au bas de bande peut également être modifiée par l'adsorption de couches ultra-minces de différents matériaux. Depuis les années 70 l'effet de l'adsorption de métaux alcalins sur la structure électronique de surface a été le sujet de nombreuses études [3, 31, 32, 33]. En effet, les métaux alcalins sont connus pour diminuer le travail de sortie de la surface sur laquelle ils sont déposés. A la fin des années 70 Lindgren et

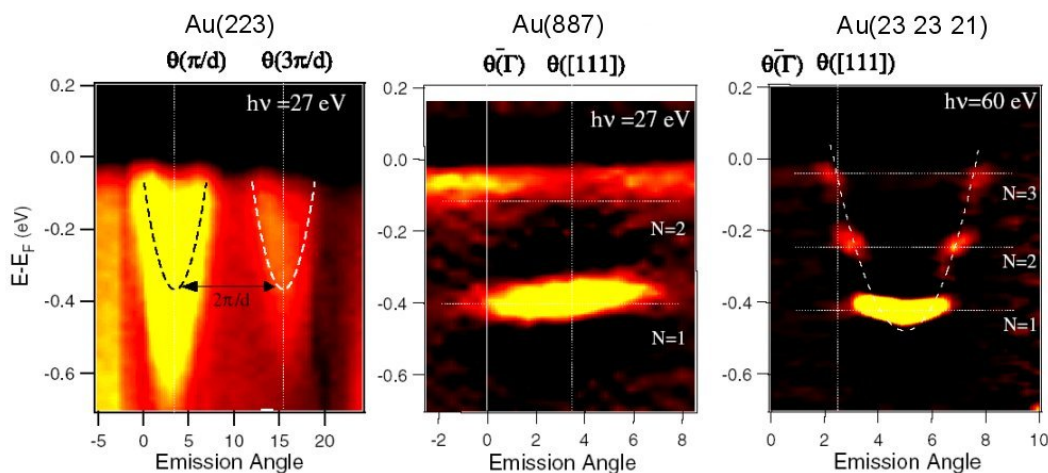


FIG. 3.13 – Dispersion de l'état de surface mesurées sur différentes surfaces vicinales d'au. D'après [28]

Wallden [31, 33] ont montré par des mesures de photoémission que l'énergie de liaison de l'état de surface du Cu(111) augmente avec le taux de recouvrement pour des taux inférieurs à 1 monocouche (MC). Cet effet est attribué à la diminution du travail de sortie via un transfert d'électrons des orbitales s de l'adsorbat vers l'état de surface, ce qui a pour effet d'augmenter l'occupation de l'état de surface et d'abaisser l'énergie au bas de bande. Plus récemment des études STM et STS sur des systèmes alcalin/métal noble ont montré des résultats similaires [34].

L'adsorption de gaz rares peut également déplacer l'état de surface. Des études de photoémission à très haute résolution ont montré que l'état de Shockley du Cu(111) et de l'Ag(111) se dépeuple après l'adsorption de gaz rares à 30 K, le déplacement de l'état de Shockley variant avec la masse du gaz adsorbé [35]. La figure 3.14 montre les dispersions mesurées par photoémission résolue en angle sur un substrat de Cu(111) recouvert par 1 MC de gaz rare à basse température. On peut remarquer sur cette figure que la valeur du décalage de l'état de surface augmente avec la masse du gaz adsorbé, ce qui n'est pas encore bien compris.

La raison invoquée pour expliquer ce décalage est la répulsion de Pauli entre les électrons de valence du gaz rare et les électrons de l'état de surface. Pour une quantité adsorbée inférieure à un plan atomique complet on observe deux états de surface. Des mesures STM/STS sur le système Xe/Cu(111) ont montré que l'un de ces deux états correspond à l'état de surface confiné dans les zones du substrat restées nues, et l'autre dans les zones recouvertes [36].

Enfin les couches ultra-minces métalliques épitaxiées sont aussi des systèmes pouvant modifier l'énergie au bas de bande des états de surface. Dans l'interface Ag/Cu(111) par exemple, la présence d'Ag à la surface est révélée spectroscopiquement par la présence

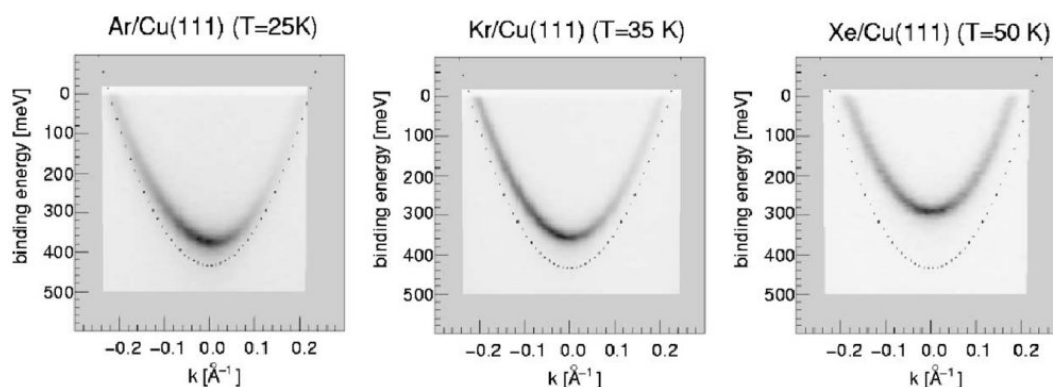


FIG. 3.14 – Dispersion de l'état de Shockley de la surface  $\text{Cu}(111)$  recouverte d'1 MC de gaz rare. La dispersion correspondant au substrat nu est indiquée en pointillés. D'après [35].

d'un nouvel état de surface décalé vers le niveau de Fermi par rapport au cas du substrat nu [37, 38]. Pour des épaisseurs inférieures à 1 MC, on observe là aussi deux états de surface dispersifs. Par des mesures de photoémission et de STS, Bendounan et coll. [38, 39, 40] ont montré que l'état de plus grande énergie de liaison correspond à l'état de surface sur les zones nues du substrat de Cu, et que l'autre provient du confinement latéral de l'état de surface dans les îlots d'Ag. Dans ce cas cependant la taille des îlots est trop grande pour produire un décalage mesurable de l'état de surface. L'écart en énergie entre les deux bandes provient de la différence des potentiels dans la direction perpendiculaire à la surface entre les zones recouvertes d'Ag et les zones nues. Pour des épaisseurs au-delà d'1 MC il n'existe plus qu'une bande, dont l'énergie est caractéristique du nombre de plans atomiques d'Ag déposés et varie continûment entre l'énergie correspondant au substrat de Cu et l'énergie correspondant à l'Ag massif. La variation d'énergie a une forme proche d'une exponentielle, et reflète la décroissance de la fonction d'onde dans le cristal. Des travaux similaires ont également été menés sur l'interface Ag/Au(111) [41, 42, 43].

#### 3.4.1.4 Structure atomique-Alliages

Les états de surface sont également sensibles à des modifications structurales à l'échelle atomique. Bendounan et coll. ont mis en évidence l'influence de la structure atomique de surface sur l'énergie de l'état de Shockley dans l'interface Ag/Cu(111) [39, 40]. Cette surface présente deux types de structures en fonction de la température d'élaboration, une superstructure de type moiré à basse température et un réseau de boucles de dislocations triangulaires à haute température [44]. La figure 3.15 présente la dispersion de l'état de Shockley mesurée sur un dépôt de 0.4 MC d'Ag/Cu(111) pour les deux types de structures. On remarque la présence de deux états dispersifs correspon-

dant au substrat de Cu et aux îlots d'Ag (voir paragraphe précédent). Sur la structure moiré l'état de surface dans les îlots est décalé de 100 meV par rapport au substrat nu, alors que sur les boucles de dislocations le décalage est de 200 meV. Les auteurs discutent ce plus grand décalage en suggérant que la formation des boucles de dislocations, accompagnée de la variation de certaines positions atomiques, crée une perturbation du potentiel plus importante que dans le cas de la structure moiré.

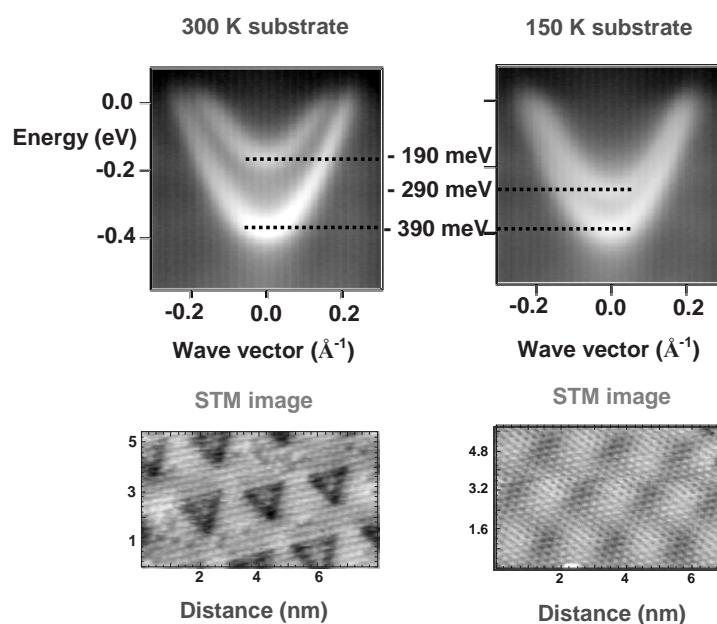


FIG. 3.15 – Relation entre la structure atomique des îlots et l'énergie de l'état de Shockley dans l'interface Ag/Cu(111).

Dans les alliages on observe également une modification de l'énergie des états de surface. En 1981 Asonen et coll. ont étudié par photoémission les surfaces (111) et (100) de l'alliage désordonné  $\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$  [45, 46]. Les travaux de ces auteurs montrent l'existence d'un état de Tamm sur la surface (100) équivalent à l'état existant sur la surface Cu(100), mais décalé de 80 meV vers les plus hautes énergies de liaison. L'état de Shockley existe également sur la surface (111), avec un décalage en énergie par rapport à Cu(111) dépendant de la structure du dernier plan atomique : pour un plan de surface présentant une superstructure  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  riche en Al, l'état de surface est décalé de 0.8 eV vers les plus hautes énergies de liaison, et pour un plan non reconstruit l'état de surface est décalé de 0.4 eV. Les auteurs discutent ces décalages en termes de position de la barrière de potentiel de surface et du nombre d'électrons de valence par atome. Des calculs de structure de bandes menés dans l'approximation CPA (*Coherent Potential Approximation*) reproduisent les résultats expérimentaux et montrent que l'énergie de liaison de l'état de surface dans les alliages désordonnés a tendance à augmenter avec le nombre d'électrons de valence par atome [47].



### 3.4.2 Masse effective $m^*$

La masse effective reflète l'interaction entre l'état de surface et le potentiel cristallin. On peut la mesurer directement en photoémission en ajustant les données résolues en angle avec un modèle de dispersion parabolique, mais aussi par spectroscopie tunnel. Dans ce cas, la composante parallèle du vecteur d'onde à une énergie donnée est mesurée sur les ondes stationnaires apparaissant près d'un défaut [48]. La figure 3.16 a) montre les ondes stationnaires se formant près d'un bord de marche (symbolisé par une ligne verticale en pointillés) sur Ag(111), en fonction de l'énergie de liaison. La période des oscillations varie avec l'énergie, ce qui permet de remonter à la dispersion  $E(k)$  de l'état de surface (figure 3.16 b).

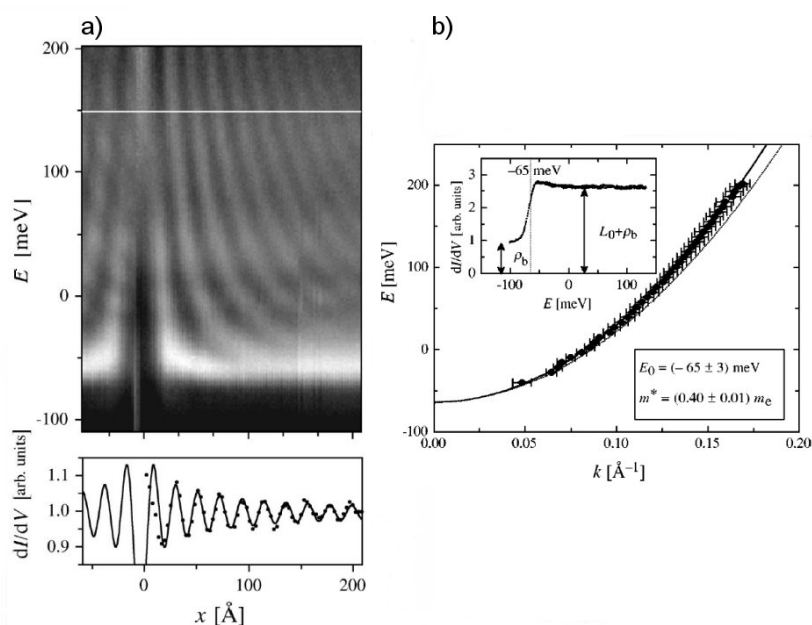


FIG. 3.16 – a) Ondes stationnaires mesurées à 5 K près d'un bord de marche sur Ag(111). b) Dispersion de l'état de surface déduite de l'étude des ondes stationnaires. D'après [48].

La masse effective des états de Shockley des surfaces (111) des métaux nobles a été mesurée dans plusieurs études par photoémission haute résolution [15, 49]. Les mesures les plus récentes et les plus précises, effectuées par Reinert et coll. [15], donnent  $m^*=0.397 m_e$ ,  $m^*=0.255 m_e$ ,  $m^*=0.412 m_e$  pour Ag, Au et Cu respectivement ( $m_e$  est la masse de l'électron libre).

Les états de surface sont sensibles à une modification du potentiel dans le plan, qui peut alors induire une modification de la masse effective. C'est le cas par exemple dans les alliages. Dans le système  $\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ , Asonen et coll. [45, 46] ont montré que l'énergie de liaison de l'état de Shockley augmente de 0.8 eV par rapport à Cu(111), et que la masse effective diminue de 50 % environ.

Dans l'interface Au/Cu(100) un alliage de surface désordonné se forme, et des mesures de photoémission ont montré que la masse effective de l'état de Tamm diminue linéairement d'un facteur 2 quand la concentration en Au dans le plan de surface passe de 0 à 50 % [50]. Cet effet est interprété par l'augmentation de l'hybridation du trou créé par photoémission (de symétrie d) avec la densité électronique d'électrons de conduction sp, qui elle même augmente avec la quantité d'Au.

Enfin, dans l'alliage ordonné Cu<sub>3</sub>Au (111), Courths et coll. ont étudié par photoémission la structure électronique de surface [51]. Ces auteurs ont montré l'existence d'une résonance de surface correspondant à l'état de Shockley sur Cu(111), dispersant avec une masse effective qui est approximativement la moyenne des masses effectives pour Au(111) et Cu(111), pondérée par la composition de l'alliage.

### 3.4.3 Temps de vie

Comme on l'a déjà introduit, les propriétés particulières des états de surface en font des systèmes modèles pour l'étude des interactions du gaz d'électrons bidimensionnel. Le temps de vie mesuré expérimentalement résulte de plusieurs contributions : la résolution expérimentale, l'interaction électron-électron, électron-phonon, l'interaction avec les défauts structuraux. On le mesure à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de photoémission  $\Gamma$ , ou en STS à partir de la largeur de la marche dans la densité d'états  $\Delta$  (voir figure 3.17, d'après [52]).

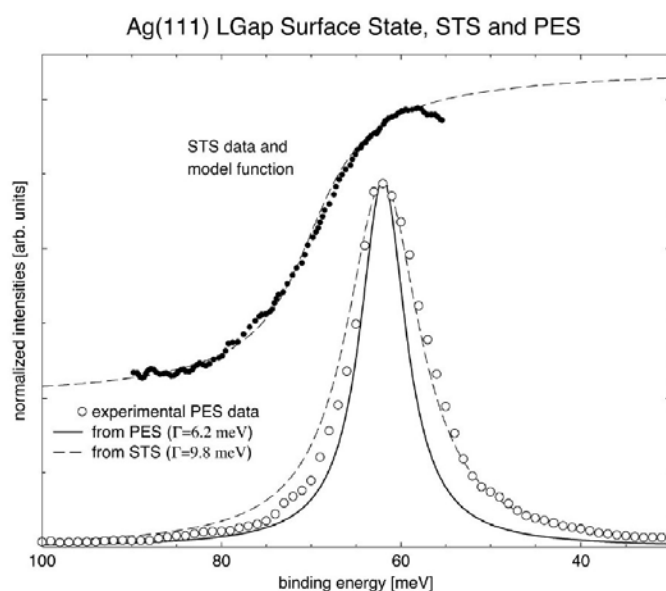


FIG. 3.17 – Mesures de photoémission à émission normale ( $T=30$  K) et de STS ( $T=5$  K) sur l'état de Shockley d'Ag(111). Le temps de vie est donné par la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  et la largeur de la marche  $\Delta$ . D'après [52].

Une fois déconvoluée de la résolution expérimentale, la largeur à mi-hauteur  $\Gamma$  donne le temps de vie de l'excitation électronique  $\tau = \hbar/\Gamma$ . Le temps de vie inverse  $\Gamma$  peut se décomposer en plusieurs contributions

$$\Gamma = \Gamma_{e-e} + \Gamma_{e-p} + \Gamma_{imp} \quad (3.8)$$

où  $\Gamma_{e-e}$  est lié à l'interaction électron-électron,  $\Gamma_{e-p}$  à l'interaction électron-phonon et  $\Gamma_{imp}$  à l'interaction avec des défauts ou des impuretés.

### 3.4.3.1 Interaction électron-phonon

L'interaction électron-phonon a été étudiée par photoémission sur les états de surface des métaux nobles et des métaux alcalins [10, 9, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59], et par STS sur Ag(111) et Cu(111) [48]. La figure 3.18, d'après [53, 54], présente l'élargissement des pics de photoémission de l'état de Shockley de la surface Cu(111) en fonction de la température et de l'énergie de liaison, calculé dans le modèle de Debye (a) et b)), ainsi que les résultats de mesures au bas de bande (c)).

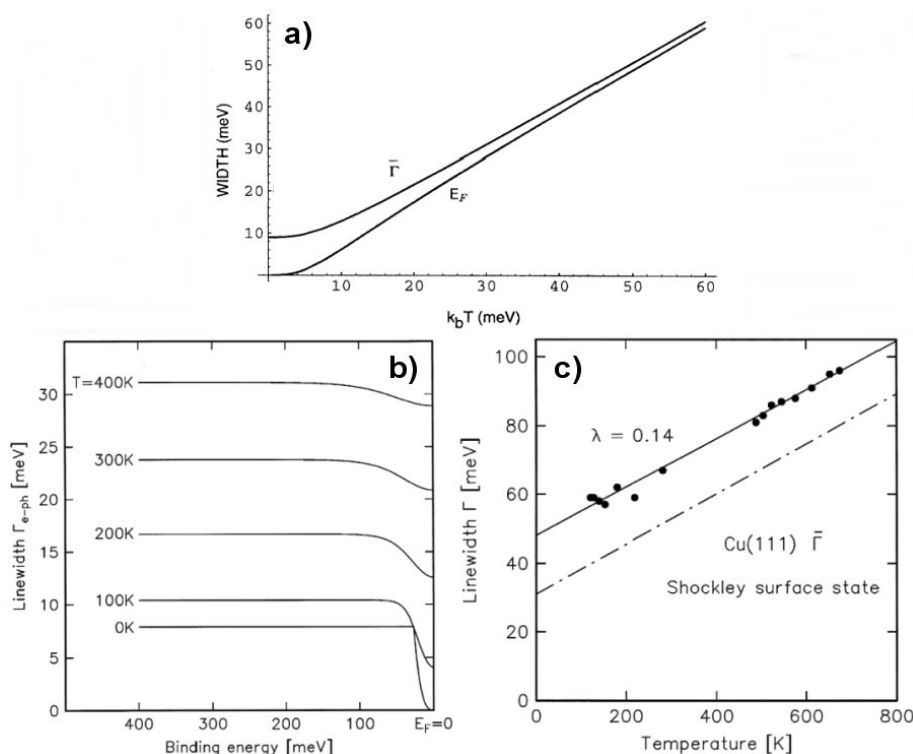


FIG. 3.18 – Contribution de l'interaction électron-phonon à la largeur des pics de photoémission de l'état de Shockley de Cu(111) : a) calcul en fonction de la température au niveau de Fermi et au bas de bande, d'après [53]; b) calcul en fonction de l'énergie de liaison pour différentes températures; c) données expérimentales à  $\bar{\Gamma}$ , d'après [54].

L'effet de l'interaction électron-phonon est un élargissement des pics de photoémission avec la température qui ne dépend pas de l'énergie de liaison, sauf au voisinage du niveau de Fermi. Dans la limite des hautes températures ( $T > \theta_D^S/3$ , où  $\theta_D^S$  est la température de Debye de surface), la largeur des pics est proportionnelle à la température suivant la relation

$$\Gamma_{e-p} = 2\pi\lambda k_b T \quad (3.9)$$

où  $\lambda$  est une constante qui dépend du matériau étudié. A basse température la relation entre température et largeur n'est plus linéaire.

### 3.4.3.2 Interaction avec des défauts ou des impuretés

Des études détaillées sur des surfaces de Cu(111) rendues rugueuses par homoépitaxie à basse température [25, 26, 60] montrent une corrélation directe entre la largeur de raie de l'état de surface et la rugosité de la surface. L'interaction avec les défauts structuraux, principalement les impuretés et les marches, apporte une contribution qui ne dépend pas de l'énergie de l'état de surface. La diffusion des photoélectrons par les impuretés brise la conservation stricte du vecteur d'onde  $k_{//}$  et provoque un élargissement en  $k$  qui induit un élargissement des pics en énergie indépendant de la température [9, 61]. Ce mécanisme est équivalent à l'élargissement lié à la résolution angulaire finie.

### 3.4.3.3 Interaction electron-electron

La mesure du temps de vie des excitations lié à l'interaction électron-électron se révèle extrêmement difficile dans la mesure où toutes les autres contributions au temps de vie doivent être contrôlées pour avoir une mesure fiable. Cela signifie qu'il faut opérer d'une part à très basse température pour minimiser l'élargissement thermique, d'autre part avoir une surface avec le minimum de défauts, et enfin avoir une résolution expérimentale aussi bonne que possible. Toutes ces contraintes ont longtemps empêché une mesure fiable de la contribution électron-électron par photoémission. Par contre le STM fournit un outil idéal pour ce type de mesure, puisqu'il s'agit d'une sonde locale. Il est possible de sélectionner des zones sans impuretés pour effectuer des mesures de spectroscopie tunnel, alors que la photoémission intègre tous les défauts sur une zone macroscopique. En 1998 Li et ses collaborateurs [62] ont mesuré le temps de vie de l'état de Shockley de la surface Ag(111) par STS dans des conditions où toutes les sources d'élargissement autres que l'interaction électron-électron sont contrôlées (basse température, grande terrasse sans impuretés). La figure 3.19 montre les spectres de conductivité différentielle mesurés à 5 K dans différentes conditions. L'état de surface est caractérisé par une marche dans la densité d'états à l'énergie du bas de bande, ce qui correspond à la densité d'états d'un gaz bidimensionnel d'électrons libres. Les auteurs ont montré que dans les conditions de mesures utilisées, la largeur de cette marche  $\Delta$  est inversement proportionnelle au

temps de vie, et en on déduit un temps de vie inverse  $\Gamma = 9.8 \pm 1.2$  meV. Jusqu'en 2000 cette valeur était deux fois plus faible que les meilleures mesures de photoémission à très haute résolution ( $\Gamma=20$  meV à  $T=56$  K [15]), pour les raisons évoquées plus haut. En 2000 les mesures de Nicolay et coll. sur cette même surface ont permis de réconcilier les résultats obtenus par les deux techniques [52].

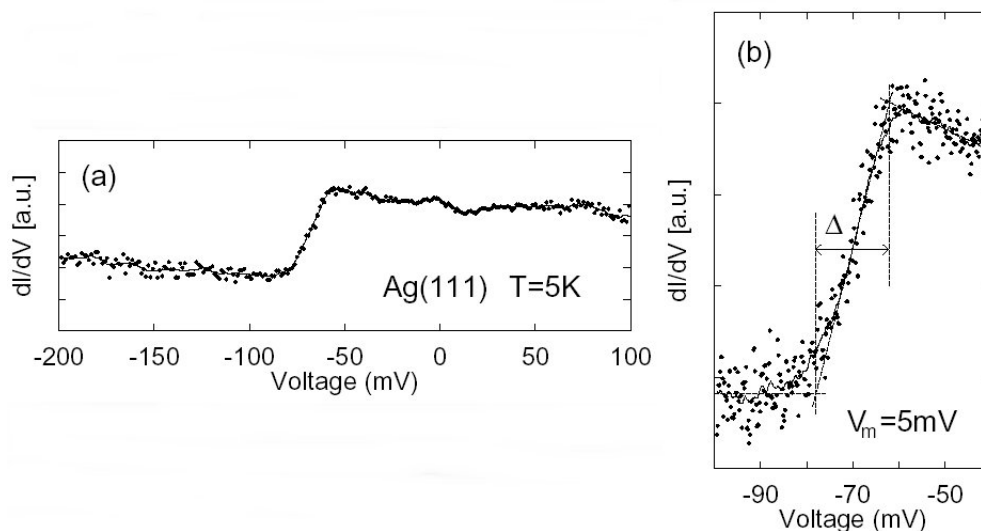


FIG. 3.19 – *Spectre de conductivité différentielle mesuré sur une surface d'Ag(111) à 5 K, montrant une marche caractéristique de l'état de surface. La largeur  $\Delta$  de cette marche est inversement proportionnelle au temps de vie de l'état de surface à  $\bar{\Gamma}$ . D'après [62].*

Les mesures qu'on vient de présenter ne concernent que le bas de bande de l'état de Shockley. D'autres travaux ont porté sur l'étude de l'interaction électron-électron en fonction de l'énergie de liaison [11, 54, 63, 64]. Dans le modèle du liquide de Fermi à trois dimensions l'interaction électron-électron amène à un élargissement des pics qui, à basse température, varie quadratiquement avec l'énergie

$$\Gamma_{e-e} \propto (E - E_F)^2 \quad (3.10)$$

où  $E$  l'énergie de l'état et  $E_F$  est le niveau de Fermi. En 1999 Bürgi et coll. ont étudié l'amortissement des ondes stationnaires sur les surfaces Ag(111) et Cu(111) refroidies à 4 K. Ces auteurs ont montré que le temps de vie de l'état de surface suit une loi quadratique semblable à 3.10 sur une gamme d'énergie comprise entre 0.5 et 3 eV au-delà du niveau de Fermi. Plus récemment Braun et coll. ont étudié le temps de vie de l'état de surface confiné dans un puits quantique triangulaire formé par manipulation d'atomes d'Ag sur une surface Ag(111), et ont montré que le temps de vie dévie significativement d'une loi quadratique dans une gamme d'énergies comprises entre 0 et 1 eV au-delà du niveau de Fermi. Les auteurs suggèrent que ces déviations reflètent la structure de bandes du système ainsi que l'influence locale du puits triangulaire [63].

## 3.5 Etats de surface et couplage spin-orbite

### 3.5.1 Le couplage spin-orbite dans les états de bandes

L'effet du couplage spin-orbite sur la structure de bandes des solides a suscité un intérêt considérable dans les années 1950-70, notamment pour les calculs de structure de bande dans les semi-conducteurs [65, 66, 67]. Cet effet relativiste provient du mouvement de l'électron dans le potentiel des ions du cristal. Le spin de l'électron interagit avec le champ magnétique ressenti par l'électron se déplaçant dans le champ électrique des noyaux, et l'Hamiltonien correspondant s'écrit :

$$H_{SO} = \frac{\hbar^2}{4m^2c^2} (\vec{\nabla}V \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \quad (3.11)$$

Pour un potentiel central on peut montrer que cet Hamiltonien peut s'écrire :

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} \quad (3.12)$$

où  $\vec{L}$  est le moment cinétique et  $\vec{S}$  le spin. Cette forme de l'Hamiltonien a donné son nom à l'interaction de spin-orbite. L'effet du couplage spin-orbite dans un potentiel central est de lever la dégénérescence entre des états de même moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ , comme par exemple les états  $p_{3/2}$  et  $p_{1/2}$  pour des états de moment cinétique  $L=1$ .

Dans un cristal la symétrie n'est pas sphérique, les états électroniques sont des ondes de Bloch. La structure de bandes du cristal doit refléter la symétrie de celui-ci, et en particulier la dégénérescence des bandes dépend de la symétrie des points dans l'espace réciproque. Dans la théorie des groupes, le groupe d'espace associé à chaque point peut-être décomposé en représentations irréductibles, caractérisant la symétrie des bandes. A chaque représentation irréductible correspond un type d'états de Bloch de même symétrie. La dimension de chaque représentation irréductible donne alors la dégénérescence des bandes au point considéré [68]. Ainsi par des considérations de symétrie on peut déterminer la symétrie des ondes de Bloch et leur dégénérescence pour un vecteur d'onde donné.

L'effet du couplage spin-orbite est un abaissement de la symétrie du système, qui va entraîner des levées de dégénérescence supplémentaires. Prenons par exemple le cas de Si et Ge : la figure 3.20 a) et b) présente les structures de bandes du Si et du Ge (structure diamant), calculées en tenant compte du couplage spin-orbite [69]. Dans le Si les effets de spin-orbite sont négligeables. Dans le Ge le sommet de la bande au point  $\Gamma$  (de symétrie  $\Gamma_{25}$  dans le Si) est séparé par l'interaction de spin orbite en deux contributions de symétrie  $\Gamma_7$  et  $\Gamma_8$  (flèche), respectivement deux et quatre fois dégénérées. Cet effet est de même type que la levée de dégénérescence entre états  $p_{3/2}$  et  $p_{1/2}$  dans le cas de niveaux atomiques.

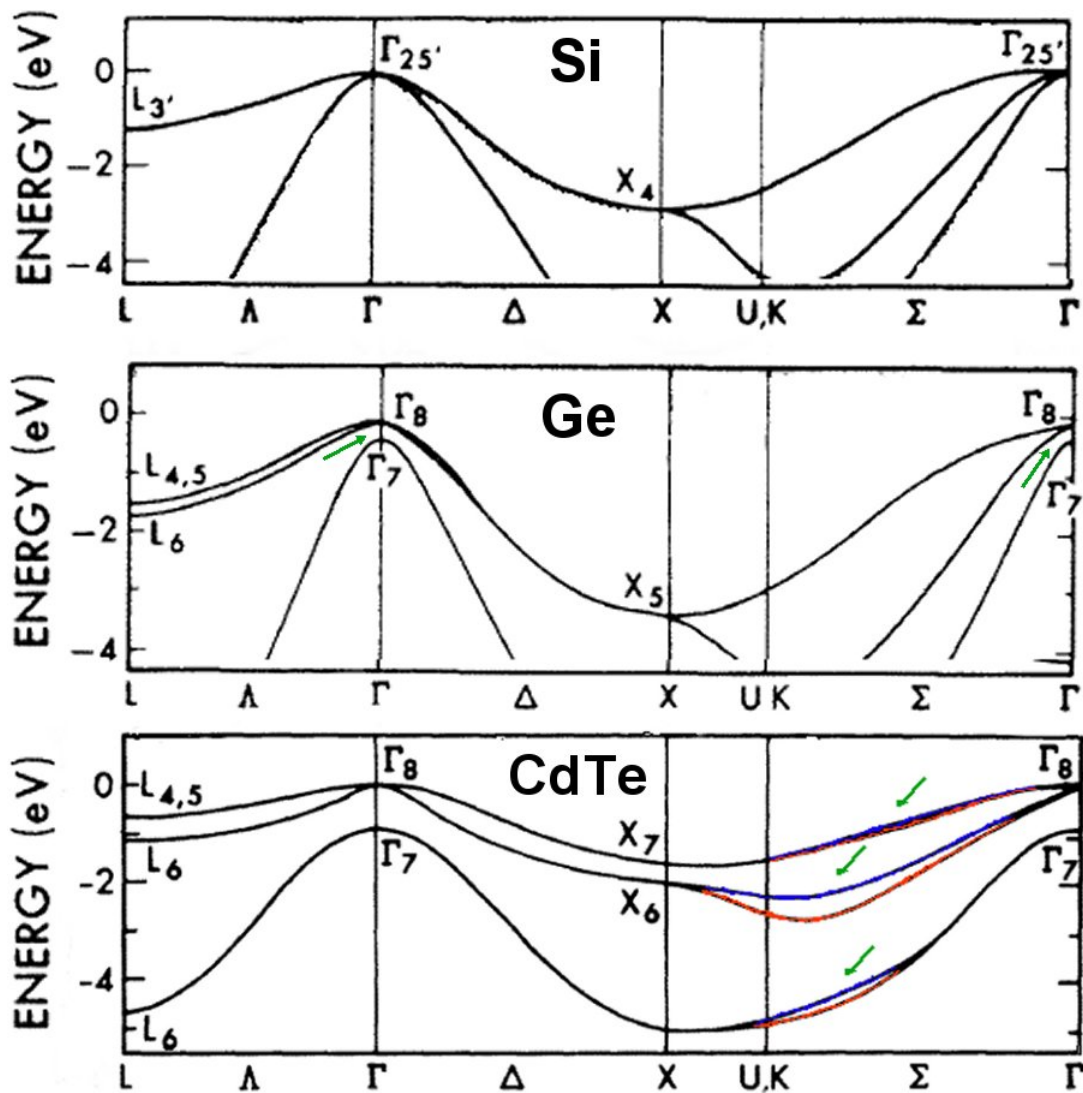


FIG. 3.20 – a) Structure de bandes du Si. b) Structure de bandes du Ge. L'interaction de spin-orbite lève la dégénérescence au point  $\Gamma$  (flèches). c) Structure de bandes de CdTe. L'absence d'un centre d'inversion dans le cristal permet des levées de dégénérescence supplémentaires dans certaines directions de la zone de Brillouin (flèches). D'après [69].

Les électrons étant des particules de spin  $1/2$ , la symétrie par inversion du temps impose aux bandes de présenter au moins une dégénérescence double, appelée dégénérescence de Kramers. Dans le cas de l'Hamiltonien de spin-orbite (équation 3.11), le renversement du temps transforme  $\vec{p}$  en  $-\vec{p}$ , et  $\vec{\sigma}$  en  $-\vec{\sigma}$ . On obtient alors que l'énergie d'un état de vecteur d'onde  $\vec{k}$  et d'une polarisation de spin donnée et l'énergie d'un état de vecteur d'onde  $-\vec{k}$  et d'une polarisation de spin opposée sont dégénérées :

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \downarrow) \quad (3.13)$$

Les effets du couplage spin-orbite dans une direction quelconque de l'espace réciproque vont alors dépendre du caractère centrosymétrique ou non du potentiel. Si le cristal présente un centre d'inversion on a la condition :

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \uparrow) \quad (3.14)$$

Ce qui, couplé à la symétrie par inversion du temps, amène à

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(\vec{k}, \downarrow) \quad (3.15)$$

Ce qui signifie que dans les cristaux centrosymétriques les bandes conservent une dégénérescence de spin : il n'y a pas de levée de dégénérescence supplémentaire par rapport aux effets de spin-orbite décrits un peu plus-haut. C'est le cas des métaux nobles par exemple.

Par contre, dans les cristaux ne présentant pas de centre d'inversion la relation 3.14 n'est plus vérifiée. On a alors dans le cas général :

$$E(\vec{k}, \uparrow) \neq E(-\vec{k}, \uparrow) \quad (3.16)$$

ce qui amène, en prenant en compte la symétrie par inversion du temps (équation 3.15) :

$$E(\vec{k}, \uparrow) \neq E(\vec{k}, \downarrow) \quad (3.17)$$

L'absence d'un centre d'inversion lève donc la dégénérescence de spin, de la même façon qu'un champ magnétique extérieur lève la dégénérescence sur les niveaux de spin-orbite atomiques (effet Zeeman). Pour l'effet Zeeman l'application d'un champ magnétique brise la symétrie par renversement du temps. La figure 3.21 résume schématiquement l'effet du couplage spin-orbite sur la structure de bandes des cristaux, selon que le cristal soit centrosymétrique ou non, dans le cas d'états p. Dans un cristal centrosymétrique le couplage spin-orbite induit uniquement un décalage en énergie des bandes de symétries différentes (effet équivalent à la levée de dégénérescence entre états de moment cinétique  $\vec{J}$  différents dans les atomes), auquel s'ajoute une levée de dégénérescence de spin dans le cas d'un cristal non-centrosymétrique (effet équivalent à l'effet Zeeman sur les niveaux atomiques).

Par exemple les matériaux présentant une structure de type Zinc Blende (non-centrosymétrique) présentent cette levée de dégénérescence [65]. Il faut noter que cette levée de dégénérescence n'est pas présente dans tout l'espace réciproque, mais dépend intimement de la symétrie du point considéré. La figure 3.20 c) présente la structures de bandes du composé CdTe (de structure zinc-blende), d'après [69]. On peut remarquer la levée de dégénérescence due à la brisure de la symétrie d'inversion dans la direction  $\Sigma$  (flèches).



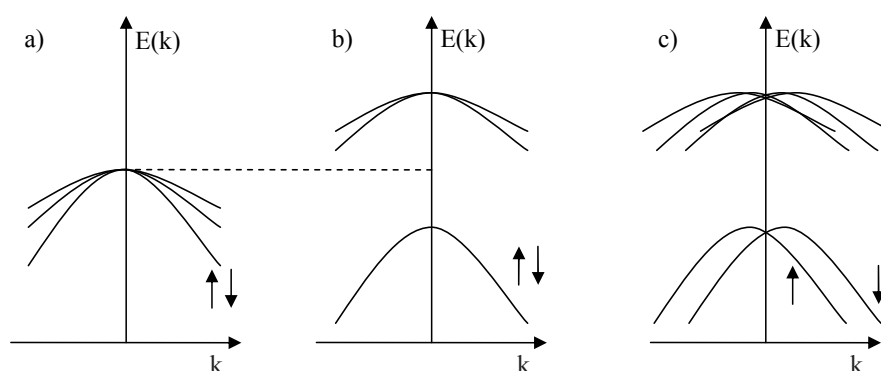


FIG. 3.21 – Effet du couplage spin-orbite sur les bandes : a) en l'absence de couplage, b) avec couplage, cristal centrosymétrique, c) avec couplage, cristal non-centrosymétrique.

On vient de voir que le couplage spin-orbite peut lever la dégénérescence de spin dans les cristaux non-centrosymétriques, en raison de la brisure de symétrie d'inversion. Cette brisure de symétrie n'existe pas pour les bandes de volume dans les cristaux centrosymétriques tels que les métaux nobles. Par contre la présence d'une surface ou d'une interface brise la symétrie d'inversion du cristal infini, et par conséquent on peut s'attendre à ce que des états ressentant cette brisure de symétrie présentent une levée de dégénérescence de spin. Cet effet a été mis en évidence dans les états de puits quantique dans des nanostructures de semi-conducteurs [70] ou dans les états de surface des métaux [5, 12, 15, 71]. Dans les paragraphes suivants on va s'intéresser plus particulièrement au cas des états de surface.

## 3.5.2 Cas des états de surface

### 3.5.2.1 Le modèle de Rashba

En 1960 Rashba a introduit un modèle décrivant le couplage spin-orbite dans un gaz bidimensionnel d'électrons presque libres [72]. Dans ce cas le gradient de potentiel n'est non nul que dans la direction perpendiculaire à la surface,  $\vec{\nabla}V = \frac{dV}{dz}\vec{e}_z$ , l'impulsion  $\vec{p} = \vec{p}_{//} = \hbar\vec{k}_{//}$  où  $\vec{k}_{//}$  est le vecteur d'onde parallèle à la surface. La figure 3.22 schématise cette situation. L'Hamiltonien s'écrit alors :

$$H_{SO} = \alpha_R(\vec{e}_z \times \vec{k}_{//}) \cdot \vec{\sigma} \quad (3.18)$$

où le facteur  $\alpha_R$ , appelé terme de Rashba, est une mesure de l'intensité du couplage proportionnelle au gradient du potentiel. D'après la forme de l'Hamiltonien et la figure 3.22, on peut remarquer que la polarisation, située dans le plan de surface et perpendiculaire au vecteur d'onde, sera affectée par le couplage spin-orbite.

On peut très facilement montrer que l'effet de l'Hamiltonien de Rashba est une levée de dégénérescence de spin proportionnelle au vecteur d'onde parallèle, de sorte que la

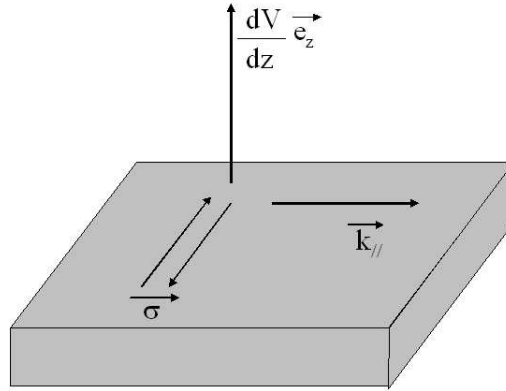


FIG. 3.22 – Représentation schématique de l'interface montrant les paramètres du modèle de Rashba.

relation de dispersion s'écrit

$$E_{\pm}(k_{//}) = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*} \pm \alpha_R |k_{//}| \quad (3.19)$$

la notation  $\pm$  se référant aux deux directions de polarisation. La symétrie par inversion du temps impose que l'énergie d'états de vecteurs d'onde et de spin opposés soit la même :

$$E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \downarrow) \quad (3.20)$$

ce qui signifie que les branches de paraboles symétriques ont des polarisations opposées. Par conséquent l'effet du couplage spin-orbite est de donner naissance à deux bandes paraboliques de polarisations opposées décalées en vecteur d'onde d'une valeur constante  $\Delta k_{//}$ , ce qui est illustré en figure 3.23a).

$$E_{\pm}(k_{//}) = \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*} \pm \alpha_R k_{//} \quad (3.21)$$

que l'on peut également écrire [15]

$$E_{\pm}(k_{//}) = E_0 + \frac{\hbar^2 (k_{//} \pm \frac{\Delta k_{//}}{2})^2}{2m^*} \quad (3.22)$$

$$\text{avec } \alpha_R = \frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta k_{//} \quad (3.23)$$

Les états propres associés aux relations de dispersions 3.21 correspondent à une polarisation appartenant au plan de surface et perpendiculaire au vecteur d'onde. La surface de Fermi est donc constituée de deux cercles concentriques correspondant aux deux polarisations opposées, ce qui est schématisé en figure 3.23b). La polarisation "tourne" dans

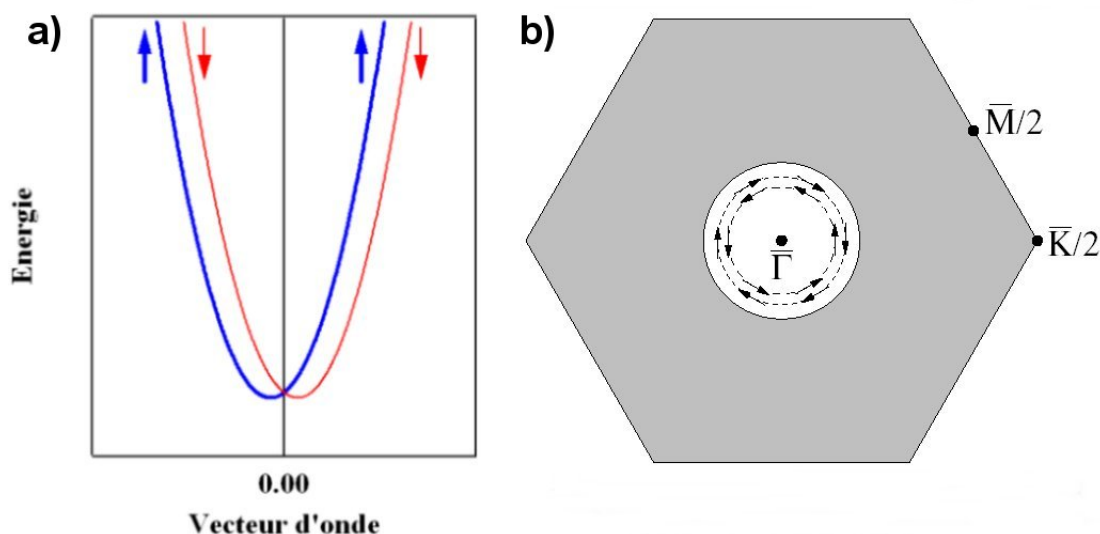


FIG. 3.23 – a) *Dispersion des bandes dans le modèle de Rashba. Les bandes de polarisation opposée (trait fin et trait épais) sont décalées en vecteur d'onde.* b) *Représentation schématique de la surface de Fermi correspondante. La surface de Fermi est constituée de deux cercles concentriques, avec la direction de polarisation indiquée par les flèches. D'après [12].*

le sens inverse des aiguilles d'une montre pour la surface de Fermi intérieure et dans le sens opposé pour la surface extérieure. Dans ce modèle d'électrons libres les bandes sont 100% polarisées en spin. Une telle polarisation a été mesurée par photoémission résolue en spin sur l'état de Shockley de l'Au(111), qui est bien décrit par un modèle d'électrons presque libres, mais également sur les états de surface de symétrie d qui se développent sur la face (110) de W et Mo.

### 3.5.2.2 Cas de Au(111)

L'état de Shockley de l'Au(111) constitue le paradigme du gaz d'électrons bidimensionnel avec une interaction de spin-orbite de type Rashba. La première évidence expérimentale d'un décalage de spin-orbite dans l'or est due à Lashell et coll. en 1996 [71]. Ces auteurs ont observé par photoémission résolue en angle une double dispersion parabolique de l'état de Shockley qui a été attribuée au couplage spin-orbite. D'autres travaux ont confirmé cette interprétation, et ont permis de mesurer finement les paramètres de couplage dans l'or [5]. La figure 3.24 montre la dispersion de l'état de Shockley de l'Au(111) et la surface de Fermi associée, mesurées par photoémission haute résolution résolue en angle par [5]. On remarque que la forme des dispersions et la topologie de la surface de Fermi sont en parfait accord avec le modèle de Rashba.

Sur un plan quantitatif cependant le modèle d'électrons presque libres est incapable

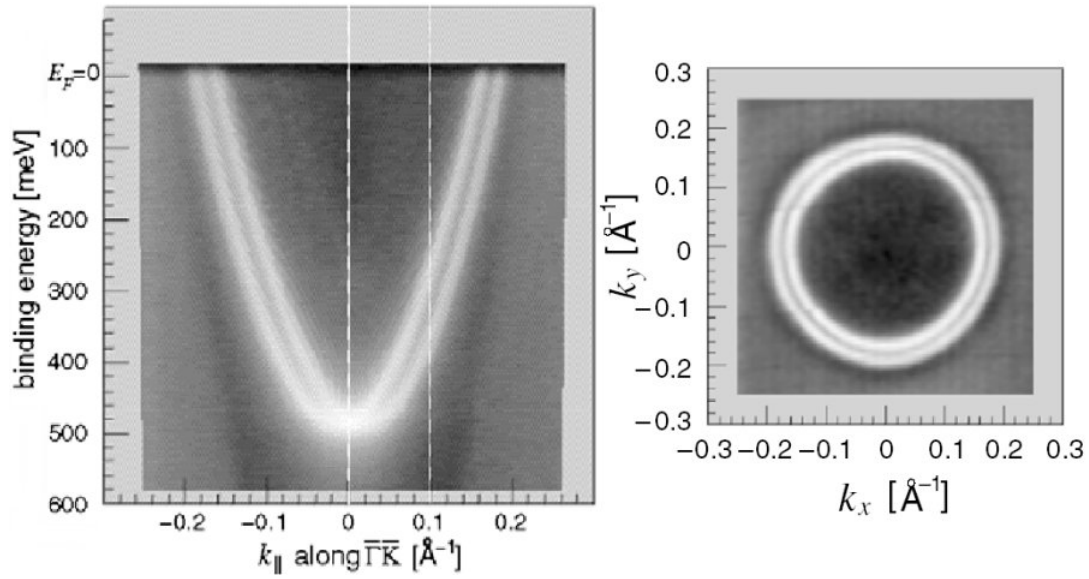


FIG. 3.24 – Gauche : dispersion de l'état de Shockley de l'Au (111) mesurée par photoémission résolue en angle, montrant deux bandes décalées par l'interaction spin-orbite. Droite : surface de Fermi correspondante. D'après [12].

de reproduire le décalage en énergie mesuré au niveau de Fermi  $\Delta E = 110$  meV. En effet, dans ce modèle le décalage est proportionnel au gradient du potentiel. La variation du potentiel à la surface est de l'ordre du travail de sortie  $\Phi_s$ , et s'effectue sur une distance de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi  $\lambda_F$ . Le gradient du potentiel à la surface est donc de l'ordre de :

$$\frac{dV}{dZ} \approx \frac{\Phi_s}{\lambda_F} \quad (3.24)$$

pour l'Au  $\Phi_s = 5.55$  eV et  $\lambda_F \approx 5$  Å, d'où on peut facilement estimer un décalage  $\Delta E = 10^{-6} eV$ , plusieurs ordres de grandeur plus faible que ce qui est observé expérimentalement [71, 73]. Ce désaccord est un artefact lié au modèle d'électrons presque libres, qui néglige le potentiel de coeur. On peut estimer la contribution du potentiel de coeur en réécrivant l'Hamiltonien sous la forme

$$H'_{SO} = \frac{\epsilon}{\hbar} \vec{L} \cdot \vec{\sigma} \quad (3.25)$$

au voisinage des noyaux atomiques ( $r < R_M$ , où  $R_M$  est la distance caractéristique sur laquelle la forme de  $H'_{SO}$  est valide), et  $H'_{SO} = 0$  ailleurs.  $\epsilon$  est une énergie de l'ordre de grandeur du splitting de spin-orbite atomique. Par symétrie  $\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = 0$ , et  $L_z = \hbar kx$ , où  $x$  est mesuré à partir du noyau. On en déduit alors pour le splitting de spin-orbite

$$\Delta E = 2\epsilon k \langle x \rangle \quad (3.26)$$

Le splitting de spin-orbite est de 0.47 eV pour les états 6p de l'Au, et  $\langle x \rangle$  est de l'ordre de l'Å. On peut alors estimer pour un vecteur d'onde  $k=0.17 \text{ \AA}^{-1}$  un splitting  $\Delta E=0.16 \text{ eV}$ , à comparer à la valeur expérimentale  $\Delta E=0.11 \text{ eV}$ . On retrouve donc le bon ordre de grandeur pour le splitting de spin-orbite en prenant en compte le potentiel de coeur.

Qu'en est-il des autres métaux nobles ? On peut apporter des éléments de réponse en considérant le splitting atomique  $p_{3/2} - p_{1/2}$  de ces métaux. Le splitting de spin-orbite atomique est de 470 meV pour les états 6p de l'Au, 110 meV pour les états 5p de l'Ag et 31 meV pour les états 3p du Cu [12]. On s'attend donc à avoir pour le Cu un splitting bien trop faible pour être mesurable, et pour l'Ag un splitting à la limite de la résolution instrumentale en photoémission. Des calculs LDA dont on a déjà parlé [5, 12] prédisent pour l'état de Shockley de l'Ag(111) un splitting en vecteur d'onde  $\Delta k = 0.0013 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui en photoémission équivaut à un écart angulaire de  $0.03^\circ$  environ pour une énergie de photon de 20 eV environ, un ordre de grandeur en dessous de la meilleure résolution angulaire accessible ( $0.3^\circ$  environ). Cependant la largeur angulaire des pics de photoémission ( $\Delta\theta = 0.5^\circ$  [12]) légèrement supérieure à la résolution instrumentale laisse supposer que le splitting est plus élevé d'un facteur 5 environ. En conclusion, la valeur du splitting de spin-orbite de l'état de Shockley de l'Ag(111) demeure à l'heure actuelle une question ouverte.

### 3.5.2.3 Le modèle de Petersen et Hedegård

En 1999 Petersen et Hedegård ont clarifié dans un modèle de liaisons fortes les rôles du gradient de potentiel de surface et du potentiel de coeur dans le splitting de spin-orbite [73]. Ces auteurs ont considéré le cas d'un plan atomique de symétrie hexagonale, et se sont restreints à des états p pour simplifier les calculs. Dans ce modèle la brisure de symétrie est assurée par l'introduction d'un couplage non nul  $\gamma$  entre les états  $p_x, p_y$  et les états  $p_z$ , la direction  $z$  étant normale à la surface. Le paramètre  $\gamma$  est alors essentiellement une mesure du gradient de potentiel à la surface. La structure de bandes calculée en l'absence de couplage spin-orbite est présentée en figure 3.25 a). La bande de symétrie  $p_z$  ayant son minimum au point  $\Gamma$ , indiquée par une flèche, correspond à l'état de surface dans un cristal réel. Le couplage spin-orbite est ensuite introduit sous sa forme atomique  $H_{SO} = \alpha \vec{L} \cdot \vec{S}$  dans l'Hamiltonien (puisque'on utilise un modèle de liaisons fortes), et conduit à la structure de bandes représentée en figure 3.25 b). On peut remarquer les levées de dégénérescence présentées dans le paragraphe 3.5.1.

En projetant l'Hamiltonien sur le sous-espace  $p_z$  et en se plaçant au voisinage du point  $\Gamma$ , les deux auteurs ont montré que l'Hamiltonien effectif ainsi calculé a une forme similaire à l'Hamiltonien de Rashba, avec un terme de couplage  $\alpha_R = 6\alpha\gamma/\omega$ , où  $\omega$  est un terme de couplage entre états  $p_x$  et  $p_y$ . Le terme de Rashba ainsi calculé fait intervenir

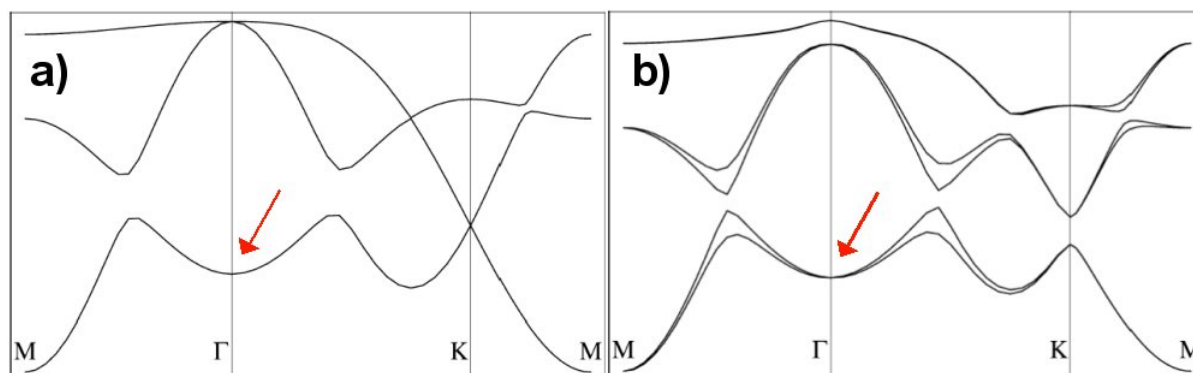


FIG. 3.25 – Structure de bandes 2D du modèle de Petersen et Hedegard calculée : a) en l'absence de couplage spin-orbite, b) avec couplage spin-orbite. D'après [73].

le produit du gradient de potentiel à la surface  $\gamma$  et de la constante de couplage spin-orbite atomique  $\alpha$ . Ces travaux démontrent que le gradient de potentiel à la surface (lié au travail de sortie) peut influencer le couplage spin-orbite, mais que l'intensité de ce couplage est dictée principalement par le couplage spin-orbite atomique.

### 3.5.3 Modification du couplage spin-orbite

Il a été montré théoriquement que le couplage spin-orbite dépend du gradient de potentiel à la surface et du potentiel atomique. Différents travaux portant sur l'étude des modifications du couplage en présence d'adsorbats ont été menés [35, 74, 75, 76].

#### 3.5.3.1 Adsorption d'alcalins

En 1999 Rotenberg et al. [74] ont étudié par photoémission haute résolution résolue en angle le comportement des bandes de valence en fonction de l'épaisseur de Li déposée sur W(110) et Mo(110). Ces deux matériaux présentent un état de surface de symétrie  $d$  séparé en deux contributions par l'interaction spin-orbite. Dans le cas du W, plus lourd que le Mo, le décalage de spin-orbite est plus important, en accord avec la nature atomique dominante du couplage.

Le décalage de spin-orbite augmente après adsorption de Li, atteignant une valeur maximale de 0.5 eV pour un taux de recouvrement de 0.5 MC, et diminuant légèrement ensuite. La figure 3.26 montre les dispersions mesurées sur le substrat nu (en haut), sur le substrat recouvert de 0.5 MC de Li (au milieu) et 1 MC de Li (en bas). Les parties grisées correspondent à la projection des bandes de volume, et les deux bandes décalées sont notées 1 et 2. L'augmentation du décalage de spin-orbite s'accompagne d'une augmentation de l'énergie de liaison, amenant les deux bandes dans le gap de volume avec la quantité de Li déposée.

Les auteurs attribuent la variation du décalage observé à deux effets : le premier est le degré de localisation de l'état de surface, qui augmente avec le taux de recouvrement puisque les bandes de l'état de surface se décalent vers le gap de volume. Ainsi l'état de surface doit ressentir plus fortement la brisure de symétrie et le gradient de potentiel à la surface. Le deuxième est la variation du travail de sortie, et par conséquent du gradient de potentiel à la surface.

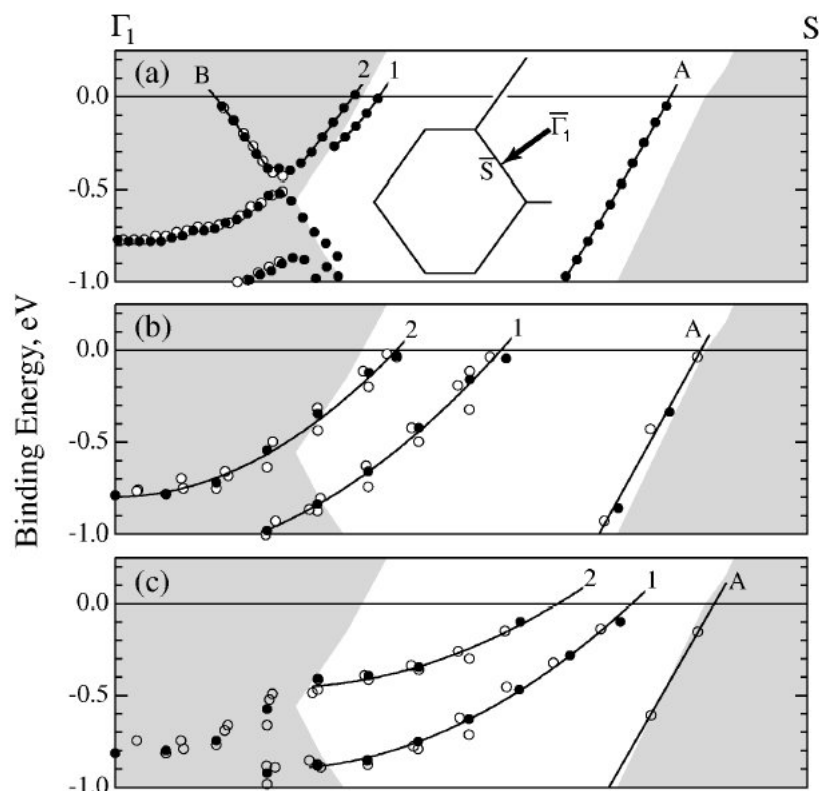


FIG. 3.26 – . Dispersion de l'état de surface de W(110) mesurée par photoémission dans une direction de haute symétrie a) sur le substrat nu, b) recouvert de 0.5 MC de Li, c) recouvert d'1 MC de Li. Le splitting de spin-orbite séparant les bandes 1 et 2 est augmenté par l'adsorption de Li. D'après [74].

Des résultats similaires ont été obtenus après adsorption de différents alcalins ou d'H sur le même substrat [75], tendant à confirmer les hypothèses proposées. Plus récemment des mesures de photoémission résolue en spin sur le système W(110)-(1×1)H ont montré que les deux contributions de l'état de surface sont 100% polarisées en spin, avec les spins alignés dans le plan de la surface et orientés de manière circulaire, comme prédit par le modèle de Rashba [76].

### 3.5.3.2 Adsorption de gaz rares

En 2003 Forster et coll. [35] ont montré que le décalage de spin-orbite de l'état de Shockley de l'Au(111) est modifié par l'adsorption de gaz rares à basse température. L'effet observé est une augmentation du décalage indépendante de la quantité adsorbée mais dépendante de la nature du gaz : plus les atomes sont lourds, plus le décalage est grand. Les auteurs attribuent cet effet à la répulsion de Pauli survenant entre les électrons de la couche saturée du gaz rare et les électrons de l'état de surface. Dans cette hypothèse les électrons de l'état de surface sont repoussés à l'intérieur du cristal et ressentent une barrière de potentiel à la surface du cristal plus élevée que sur la surface nue, et donc un gradient de potentiel plus important. La dispersion de l'état de surface mesurée à 65 K après adsorption d'1 MC de Xe est présentée en figure 3.27. Outre le décalage vers le niveau de Fermi, l'adsorption de Xe s'accompagne d'une augmentation de 30 % du splitting de spin-orbite en vecteur d'onde, passant de  $0.023 \text{ \AA}^{-1}$  à  $0.031 \text{ \AA}^{-1}$ .

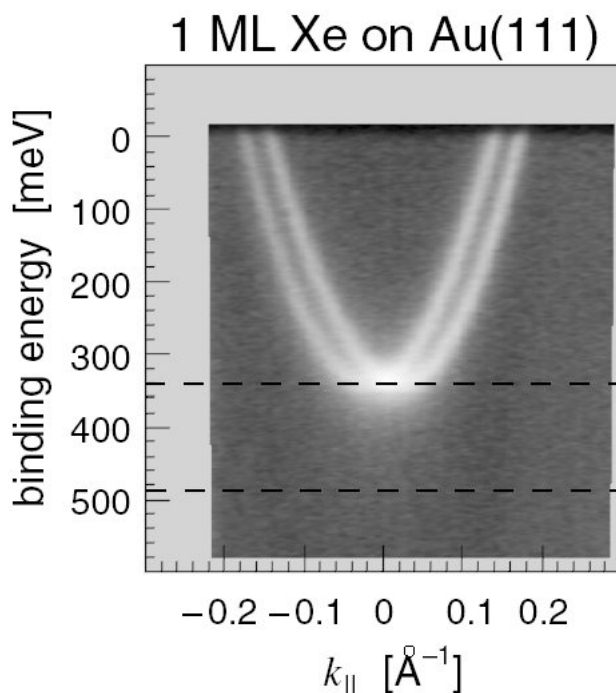


FIG. 3.27 – Dispersion de l'état de surface d'Au(111) recouvert d'un plan atomique de Xe ( $T=65 \text{ K}$ ). La ligne en pointillés indique la position de l'état sur la surface Au(111) nue.





# Chapitre 4

## Résultats expérimentaux et interprétation

### 4.1 Introduction-Intérêt du système

Depuis une vingtaine d'années les états de surface ont suscité un grand intérêt en raison de leur caractère modèle pour la spectroscopie et de leur grande sensibilité aux propriétés structurales des surfaces et interfaces sur lesquelles ils se développent. Les propriétés intrinsèques de ces états électroniques (énergie, masse effective, temps de vie des excitations,...) ont été étudiées en fonction de nombreux paramètres tels que la température, l'ordre/désordre à la surface, l'adsorption d'espèces chimiques,... etc. L'amélioration constante des techniques expérimentales a permis d'affiner les connaissances sur ces états et de mettre en lumière des effets jusqu'alors trop faibles pour être directement détectés. En particulier la photoémission à haute résolution en énergie et en angle a permis de montrer que les états de surface subissaient une levée de dégénérescence de spin en raison de l'interaction de spin-orbite (voir le chapitre 3). Dans le cas des métaux nobles seul l'Au a une charge nucléaire suffisamment élevée pour que la levée de dégénérescence soit directement observable [15]. Des questions subsistent encore sur ce phénomène dans les états de surface, en particulier les rôles respectifs du potentiel de surface et du couplage spin-orbite atomique sur l'intensité de la levée de dégénérescence. Pour étudier ces paramètres le système Ag/Au(111) est intéressant sur plusieurs points : ces deux matériaux ont un paramètre de maille très proche et présentent dans la direction (111) une structure électronique équivalente, avec un gap sp inversé dans lequel se développe un état de Shockley. Celui-ci a des paramètres très différents dans un métal et dans l'autre, notamment l'effet du couplage spin-orbite qui est faible dans l'Ag et ne permet pas de résoudre directement les deux contributions de spin. Les grandeurs caractéristiques de l'état de Shockley de l'Au et de l'Ag sont résumées dans le tableau 4.1. On y trouve l'énergie au bas de bande  $E_0$ , la masse effective  $m^*$ , la largeur à mi-hauteur au bas de bande  $\Gamma$  et le décalage en vecteur d'onde induit par le couplage

spin-orbite  $\Delta k_{//}$ . Les valeurs sont extraites des références [15, 5], sauf celles marquées d'un astérisque qui proviennent des travaux présentés dans ce manuscrit.

Element	$E_0$ (meV)	$\frac{m^*}{m_e}$	$\Gamma$ (meV)	$\Delta k_{//}$ ( $^{-1}$ )
Au(111)	$487 \pm 1 / 475 \pm 5^*$	$0.255 / 0.265 \pm 0.008^*$	$21 \pm 1$	$0.025 / 0.023 \pm 0.003^*$
Ag(111)	$63 \pm 1 / 58 \pm 5^*$	0.397	$6 \pm 0.5$	$0.0013 / 0.006 \pm 0.003^*$

TAB. 4.1 – Caractéristiques de l'état de Shockley des faces (111) de l'Au et de l'Ag. D'après [15, 5] et nos propres mesures.

Schématiquement on peut considérer l'interface comme un cristal dont le potentiel est celui de l'Au en volume et dont les derniers plans atomiques ont un potentiel se rapprochant de celui de l'Ag. Il est intéressant d'étudier les propriétés électroniques d'un tel système, et notamment le couplage spin-orbite sur l'état de Shockley.

## 4.2 Propriétés du substrat

L'or est un métal noble de numéro atomique  $Z=78$  de configuration électronique [Xe]5d6s et qui cristallise dans la structure cubique face centrée avec un paramètre de maille  $a_{Au}=4.08$  Å. La surface (111) est donc un plan de symétrie hexagonale avec une distance entre premiers voisins de 2.88 Å. La figure 4.1 présente la géométrie du cristal et de sa surface (111) dans un modèle de sphères dures.

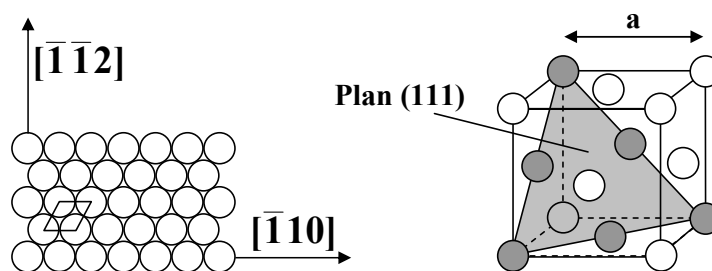


FIG. 4.1 – Réseau cristallin et surface (111) d'un cristal cubique à faces centrées.

Cette surface possède des caractéristiques structurales et électroniques très particulières, qui ont été le sujet de nombreuses études (citons [77, 78, 79, 80, 81, 82, 83], entre autres). En effet, la surface (111) de l'or est naturellement reconstruite en raison de l'établissement d'un réseau de dislocations dans le plan de surface, et la structure de bandes montre l'existence d'un état de surface de Shockley que l'interaction de spin-orbite sépare en deux contributions de polarisations opposées (voir chapitre 3). Un grand nombre de travaux ont montré que la structure électronique de surface est modifiée de manière sensible par toute perturbation chimique (adsorption d'éléments, réactions de surface,...)

ou structurale (ordre cristallographique, rugosité, reconstructions,...). En particulier les propriétés électroniques des états de Shockley reflètent de manière très fine les propriétés structurales des interfaces, ce qui en a fait des systèmes modèles pour l'étude de nanostructures de basse dimensionnalité (couches ultra-minces, auto-organisation,...). L'objectif de ces travaux est d'étudier les modifications de la structure électronique de l'or (111) lorsque de l'argent s'építaxie à la surface, et en particulier le comportement de l'état de surface et ses relations avec la structure atomique de l'interface et le désordre chimique. Dans un premier temps il est donc nécessaire d'obtenir un substrat parfaitement propre et ordonné, avec des propriétés électroniques et structurales très bien caractérisées.

### 4.2.1 Structure atomique et morphologie

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués à l'aide de deux substrats d'Au(111) différents. Les substrats ont été préparés par bombardement ionique avec des ions  $\text{Ar}^+$  d'énergie variant entre 2 keV et 3 keV, suivi d'un recuit. Le premier substrat utilisé montre la meilleure qualité cristallographique de surface pour un recuit à 590 K, et le second présente une surface de bonne qualité pour un recuit à 870 K. Cette différence entre les deux substrats est mal comprise. Pour le premier substrat, on suppose que la température de recuit est limitée par la ségrégation d'impuretés pour une température supérieure à 600 K. Dans chaque cas la bonne qualité cristallographique de la surface a été vérifiée par LEED et par STM. La figure 4.2 a) montre une image STM à grande échelle de la surface d'or. Sur ces images les corrugations apparaissent en niveaux de gris, les zones plus élevées apparaissant plus claires. A grande échelle la surface présente des terrasses monoatomiques de plusieurs centaines d'Å, d'où l'on déduit une désorientation de la surface par rapport au plan (111) de moins de  $0.1^\circ$ . On peut remarquer l'absence de points d'ancrage des bords de marches, ce qui traduit l'absence de contamination. Des mesures sur plusieurs zones de l'échantillon donnent des résultats semblables.

En figure 4.3 est présenté un cliché LEED mesuré à 80 K sur cette surface, à une énergie de 124 eV, ainsi qu'une représentation schématique du réseau réciproque. Les taches de diffraction sont fines et intenses, signe d'une bonne qualité de la surface. On peut voir des taches de superstructure, marquées par des flèches noires, correspondant à une superstructure de périodicité  $22 \times \sqrt{3}$ .

En effet, des mesures de diffraction d'Hélium ont montré que la surface (111) est naturellement reconstruite [77]. Le STM a permis de mettre en évidence une reconstruction de surface à grande échelle basée sur la superstructure de périodicité  $22 \times \sqrt{3}$ , reconstruction dite "en chevrons" [84]. La figure 4.4 a) présente une image STM de la reconstruction en chevrons. La superstructure  $22 \times \sqrt{3}$  résulte de la compression uniaxiale du plan de surface dans la direction  $[10\bar{1}]$ , dans laquelle il y a 23 atomes du plan de surface sur 22 atomes du plan inférieur. La supercellule résultante montre une alternance de domaines cfc et hcp séparés par des fautes d'empilement (apparaissant

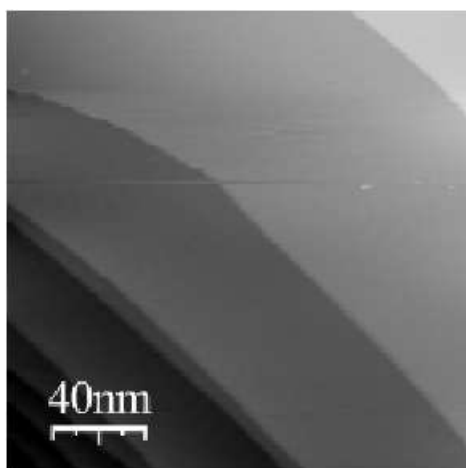


FIG. 4.2 – Image STM à 300 K du substrat Au(111) ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ).

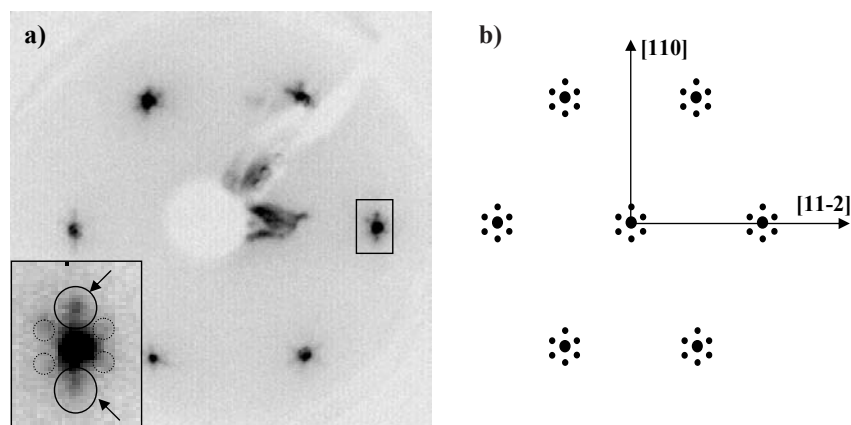


FIG. 4.3 – a) Cliché LEED mesuré à 80 K sur la surface Au(111). En encart figure un agrandissement d'une tache de diffraction montrant les taches de superstructure  $22 \times \sqrt{3}$  (flèches et cercles). b) Représentation schématique du réseau réciproque de surface.

plus claires sur l'image STM), ce qui est schématisé en figure 4.4 b). La figure 4.4 c) montre un profil dans la direction  $[10\bar{1}]$ , sur laquelle on peut voir les corrugations ( $0.2 \text{ \AA}$  environ) engendrées par les fautes d'empilement. Les domaines cfc mesurent  $38 \text{ \AA}$  et les domaines hcp mesurent  $25 \text{ \AA}$  ce qui donne à la superstructure  $22 \times \sqrt{3}$  une périodicité de  $63 \text{ \AA}$  dans la direction  $[10\bar{1}]$ . Comme il existe 3 directions équivalent à  $[10\bar{1}]$  tournées de  $120^\circ$  l'une par rapport à l'autre, la superstructure présente 3 domaines tournés de  $120^\circ$ , dont les limites sont alignées selon les directions  $[1\bar{2}1]$ , ce qui est symbolisé par une ligne pointillée sur la figure 4.4a). A la jonction de ces domaines des dislocations ponctuelles apparaissent, et ces dislocations vont avoir un rôle important dans la croissance cristalline sur cette surface, comme on le verra par la suite. Ainsi la reconstruction de

surface présente une structure "en chevrons", dont il a été montré théoriquement qu'elle provient naturellement de la relaxation des contraintes élastiques à la surface [78].

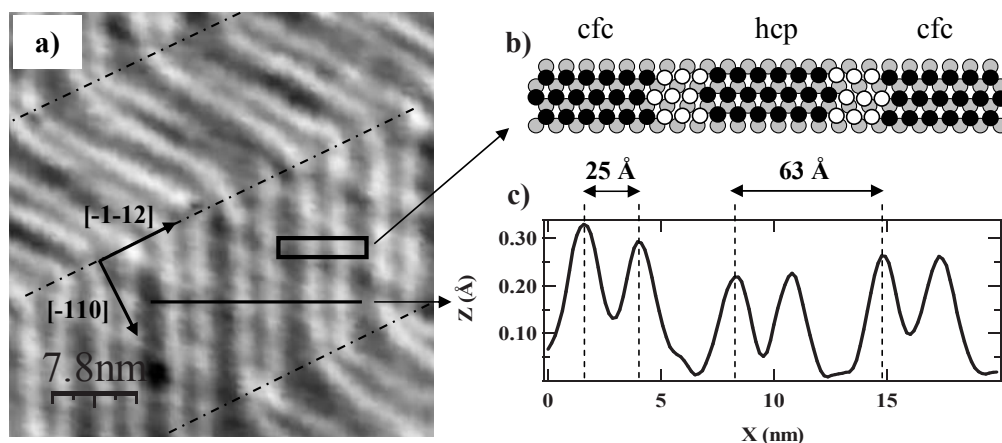


FIG. 4.4 – a) Image STM à 300 K du substrat Au(111) montrant la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  "en chevrons" ( $42 \times 42 \text{ nm}^2$ ). b) Représentation schématique de la supercellule correspondante. c) Profil de corrugations mesuré suivant la ligne en trait plein.

L'ordre de la reconstruction est influencé par la morphologie et la propreté de la surface [79, 80, 81], ainsi que la température de recuit [82, 83]. En effet, l'orientation des bords de marche joue un rôle. Les boucles de dislocation croisent les bords de marches perpendiculairement à ceux-ci si les marches présentent des micro-facettes de type (111), et "évitent" les bords de marches en se repliant parallèlement à ceux-ci si les micro-facettes sont de type (100) [79]. De plus les impuretés peuvent ancrer la reconstruction, aboutissant à la formation de boucles désordonnées [81]. Enfin les travaux de Huang et coll. [83] et Sandy et coll. [82] ont montré l'existence d'une transition de phase du premier ordre à 880 K séparant la phase "en chevrons", ordonnée à grande distance et présentant trois domaines de compression uniaxiale, et une phase sans ordre à grande distance, dans laquelle le plan de surface présente une compression isotrope. Plusieurs exemples de reconstructions sont donnés en figure 4.5.

La présence de la reconstruction a une grande influence sur la croissance d'adsorbats. En effet, les "coins" des chevrons, correspondant au croisement de deux domaines, sont des sites de nucléation préférentiels. Cette propriété a été utilisée pour faire croître des nanostructures auto-organisées sur Au(111) [85, 86, 87]. La figure 4.6 montre des images STM sur des plots de Co déposés sur Au(111) [86] ainsi que des îlots de Ni nucléant sur les "coins" de la reconstruction [87].

Comme on le verra plus tard, la reconstruction joue également un rôle dans la croissance de l'argent sur l'or.

Enfin la reconstruction a une influence sur les propriétés électroniques de la surface. En effet, l'onde électronique de l'état de Shockley ressent la super-périodicité induite par la

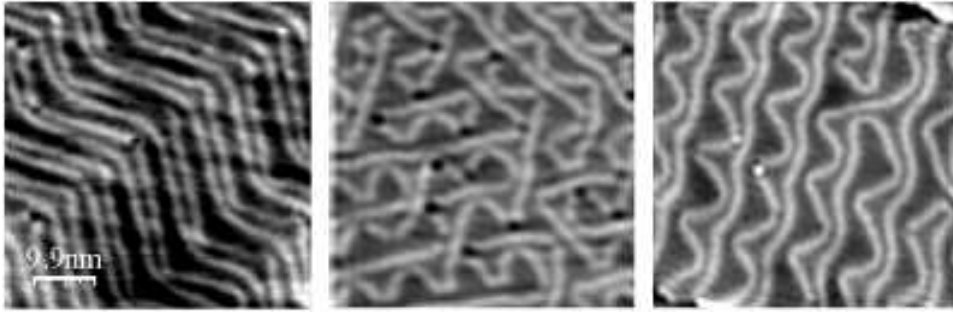


FIG. 4.5 – Image STM à 300 K du substrat  $Au(111)$  montrant la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  ordonnée (à gauche) et désordonnée (au milieu et à droite) ( $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ).

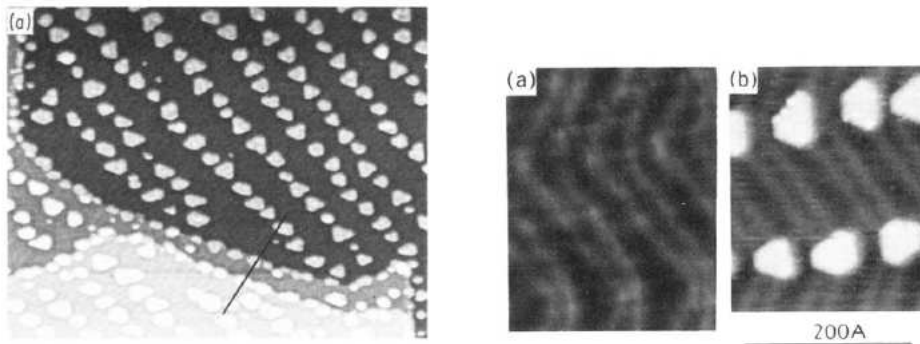


FIG. 4.6 – A gauche : image STM ( $1600 \times 1600 \text{ \AA}^2$ ) d'un dépôt de 0.3 MC de Co sur  $Au(111)$ . Les îlots sont auto-organisés en suivant la reconstruction en chevrons. A droite : image STM d'un dépôt de 0.14 MC de Ni sur  $Au(111)$ , montrant la nucléation des îlots sur les "coins" de la reconstruction.

superstructure  $22 \times \sqrt{3}$ , ce qui conduit à un repliement de la bande au bord de la nouvelle zone de Brillouin de surface. Des mesures STS à basse température ont montré que la densité d'états locale sur les sites hcp est différente de la densité d'états locale sur les sites cfc. Cette observation traduit l'influence de la reconstruction, qui a été expliquée quantitativement dans un modèle de Kronig-Penney [88]. Le repliement partiel de l'état de Shockley a également été observé en photoémission à basse température [89], mais dans ce cas l'intensité des bandes repliées est très faible, environ 0.1 % de l'intensité de la bande non repliée. Cela signifie que l'effet de la reconstruction, même s'il existe, est faible. Dans notre cas on a vérifié expérimentalement que l'ordre de la reconstruction n'a pas d'influence notable sur l'état de surface : l'énergie au bas de bande, la masse effective, la largeur à mi-hauteur des pics de photoémission ainsi que le terme de Rashba ne sont pas significativement modifiés selon que la surface présente une reconstruction ordonnée ou non (voir figure 4.5).

### 4.2.2 Propriétés électroniques-Etat de Shockley

Les états de Shockley sont des états à caractère bidimensionnel apparaissant dans un gap de la structure de bandes de volume (voir précédemment). La fonction d'onde perpendiculaire à la surface est une onde évanescente, alors que dans le plan c'est une onde de Bloch bidimensionnelle. La dispersion de l'état de Shockley de l'or obéit à un comportement d'électron presque libre, décrit près du centre de zone par l'équation

$$E(\vec{k}_{//}) = \frac{\hbar^2(k_{//} \pm \frac{\Delta k_{//}}{2})^2}{2m^*} + E_0 \quad (4.1)$$

où  $E(\vec{k}_{//})$  est l'énergie de liaison de l'état de surface pour un vecteur d'onde parallèle  $\vec{k}_{//}$  donné,  $m^*$  la masse effective,  $\Delta k_{//}$  le splitting de spin-orbite et  $E_0$  l'énergie au bas de bande. Cette relation de dispersion correspond au modèle de Rashba, décrit en détails dans le chapitre 3.

La photoémission résolue en angle donne accès à l'énergie cinétique  $E_{cin}$  des photoélectrons en fonction de l'angle d'émission par rapport à la normale  $\theta$ . Expérimentalement on mesure un pic dont la position en énergie du maximum à un angle donné va permettre de recalculer le vecteur d'onde correspondant, et ainsi remonter à la dispersion de l'état initial dans le solide. Pour cela on utilise les lois de conservation de l'énergie et du vecteur d'onde parallèle, que l'on rappelle brièvement :

$$E_{cin} = h\nu + E_i - \Phi_S \quad (4.2)$$

où  $h\nu$  est l'énergie du rayonnement incident,  $E_i$  l'énergie de liaison de l'état initial et  $\Phi_S$  le travail de sortie de l'échantillon. Pour le vecteur d'onde

$$k_{//} = \sqrt{\frac{2mE_{cin}}{\hbar^2}} \sin(\theta) \quad (4.3)$$

La figure 4.7 montre les dispersions expérimentales mesurées à 90 K sur le substrat avec le rayonnement He I d'énergie  $h\nu = 21.22eV$  et le rayonnement Ar I d'énergie  $h\nu = 11.83eV$ . L'intensité est en niveaux de gris, l'intensité maximale correspondant à la couleur la plus sombre. Les courbes en pointillés sont des ajustements paraboliques des données expérimentales d'après l'équation 4.1. La raie Ar I possède un satellite qui donne lieu à la réplique observée à plus grande énergie de liaison. On remarque le très bon accord des ajustements avec les données expérimentales, qui confirme le caractère d'électron presque libre de l'état de surface. En vertu des lois de conservation du vecteur d'onde parallèle, une diminution de l'énergie de photon entraîne une dilatation angulaire des dispersions. Ainsi l'état de surface mesuré en Ar I est étendu sur une gamme d'angles supérieure à l'angle d'acceptance de l'analyseur, et ne peut pas être mesuré entièrement en une seule fois. Il est nécessaire de tourner l'échantillon pour avoir accès à la dispersion dans son ensemble. Les images présentées en figure 4.7 proviennent de mesures effectuées en une seule fois, ce qui explique que la parabole mesurée à 11.83 eV soit tronquée. Les



structures dispersant sur de plus grands angles, on peut mesurer plus précisément la masse effective et mieux résoudre le splitting de spin-orbite. Les ajustements paraboliques donnent pour les deux rayonnements une masse effective  $m^*=0.265\pm 0.008 m_e$ , où  $m_e$  est la masse de l'électron libre, et un splitting de spin-orbite  $\Delta k_{//} = 0.023\pm 0.003^{-1}$ . L'énergie au bas de bande est légèrement différente dans les deux cas,  $E_0 = -475 \pm 5$  meV pour la mesure He I et  $E_0 = -485 \pm 5$  meV pour la mesure Ar I. Dans toutes les mesures effectuées l'énergie de liaison est systématiquement plus grande en Ar I qu'en He I. Cela est probablement dû à une différence de calibration du détecteur entre les deux gammes d'énergies de photoélectrons correspondant aux deux rayonnements.

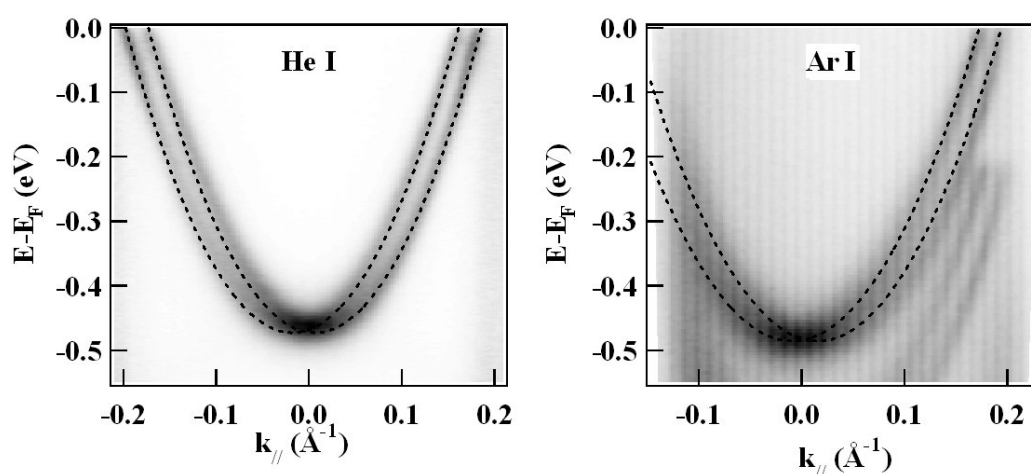


FIG. 4.7 – Dispersion de l'état de Shockley de la surface Au(111) mesurée à 90 K avec la raie He I ( $h\nu=21.22$  eV) et la raie Ar I ( $h\nu=11.83$ eV). Les courbes en pointillés sont des ajustements paraboliques dont les paramètres sont donnés dans le texte.

### 4.3 Croissance et structure atomique de l'interface

L'interface Ag/Au(111) a été beaucoup étudiée dans la littérature[90, 91]. Les deux matériaux ont un paramètre de maille très proche ( $a_{Au}=4.08$  Å,  $a_{Ag}=4.09$  Å,  $\Delta a/a=0.3\%$ ), sont entièrement miscibles en volume sur toute la gamme de compositions et forment une solution solide, sans phase ordonnée. Par contre l'énergie de surface du substrat Au (111) ( $\gamma_s = 2.66 J.m^{-2}$ ) est supérieure à celle de la surface (111) de l'argent ( $\gamma_s = 1.20 J.m^{-2}$ ), ce qui s'oppose à la ségrégation d'or à la surface et doit contribuer à la formation d'une interface abrupte. Dans cette partie nous avons étudié la croissance et l'interdiffusion en fonction des conditions d'élaboration de l'interface par des mesures croisées de spectroscopie Auger, STM et photoémission.

### 4.3.1 Etude par spectroscopie Auger

La spectroscopie Auger a permis d'obtenir des informations à la fois sur le mode de croissance et sur la composition chimique de l'interface. Dans un premier temps nous avons cherché à déterminer les conditions amenant à une interface abrupte. L'étude Auger a été effectuée sur la raie Au NVV ( $E=69$  eV) et sur la raie Ag MNN ( $E=350$  eV) qui sont représentées en figure 4.8.

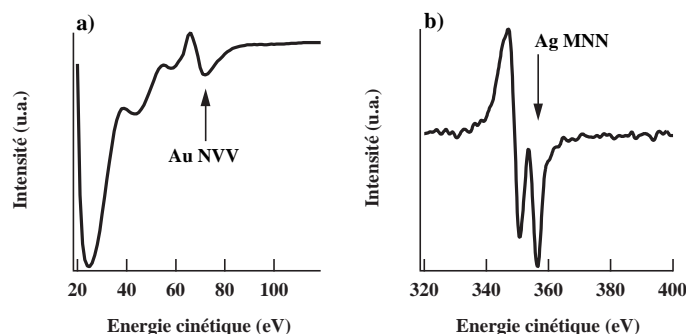


FIG. 4.8 – Raies Auger utilisées pour l'étude : a) Au NVV. b) Ag MNN.

#### 4.3.1.1 Composition chimique de l'interface

La figure 4.9 montre l'intensité de la raie NVV de l'or en fonction de la température après un dépôt équivalent à 1 monocouche (MC) d'Ag sur le substrat maintenu à 90 K. L'intensité est normalisée à l'intensité mesurée sur le substrat nu. On remarque tout d'abord une diminution sensible de l'intensité, qui atteint un minimum à 270 K environ. Cette diminution d'intensité est liée à un effet de lissage de la couche d'Ag. En effet, les mesures STM, présentées par la suite, montrent qu'à basse température l'Ag forme des îlots de plusieurs plans atomiques d'épaisseur, laissant des zones du substrat nues, ce qui est confirmé par les mesures de photoémission (voir partie 4.3.3.2). On émet l'hypothèse que l'augmentation de la température donne aux atomes d'Ag une mobilité suffisante pour vaincre la barrière Schwöebel et former un film continu d'épaisseur monoatomique (hypothèse confirmée par les mesures STM en partie 4.3.2). Il faut noter qu'un effet similaire de la température sur la croissance et la morphologie de la couche d'Ag a déjà été observé dans l'interface Ag/Cu(111) [40]. Dans le scénario proposé on passe d'une morphologie où des zones du substrat sont restées nues à une morphologie où toute la surface est recouverte d'un plan d'Ag, ce qui doit conduire à une atténuation sensible de l'intensité Auger de l'Au.

Au delà de 300 K (pour 1 MC), l'intensité de la raie Au NVV croît rapidement, ce qui traduit la ségrégation d'Au à la surface et probablement la formation d'un alliage de surface, ce qui n'est pas à exclure en regard de la miscibilité totale des deux matériaux

en volume [44]. Le recuit d'un dépôt effectué à 320 K entraîne également la ségrégation d'Ag. Il faut noter que dans ce cas l'intensité Auger à 320 K est supérieure d'environ 5% à l'intensité mesurée à la même température sur la couche élaborée à 90 K. Bien que cette différence soit à la limite des barres d'erreur, on ne peut pas exclure un effet physique pour expliquer cette différence. On fait l'hypothèse que, lors d'un dépôt à 320 K, l'énergie thermique est suffisante pour qu'une faible interdiffusion s'opère. A partir des mesures Auger on peut estimer qu'une monocouche d'Ag élaborée à 320 K contient environ 5 % d'Ag. intensité Auger.

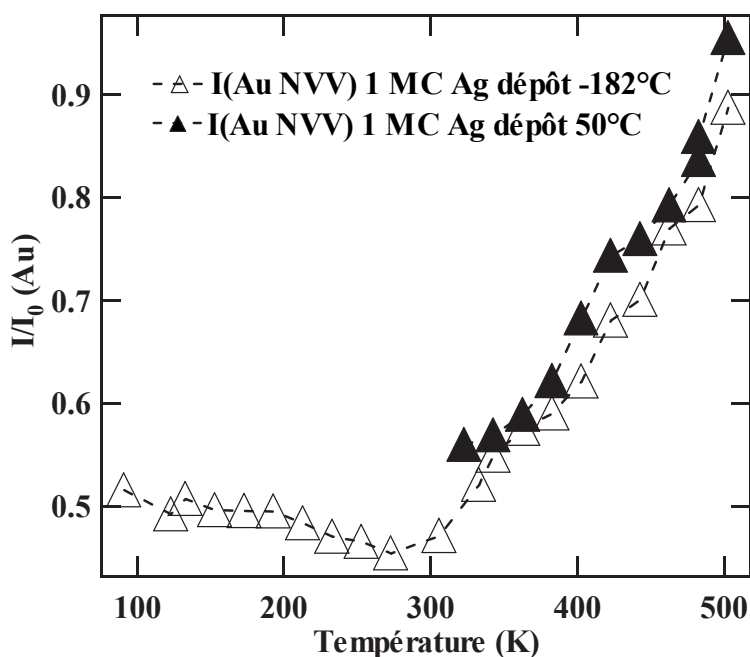


FIG. 4.9 – Intensité normalisée de la raie NVV de l'Or ( $E=69$  eV) en fonction de la température après un dépôt de 1 MC d'Argent à 90 K (triangles blancs) et à 320 K (triangles noirs).

En effet, des mesures de diffusion ont montré que des atomes d'Ag déposés sur un substrat d'Ag(111) diffusent dans le substrat sur environ 1 nm en quelques heures à 300 K [90], mais qu'à plus basse température l'interface reste abrupte. Cependant à basse température le film d'Ag semble ne pas être lisse, comme on vient de le voir. Pour avoir une couche d'argent lisse tout en minimisant l'interdiffusion, l'Ag a été déposé sur le substrat maintenu à 300 K, puis l'échantillon a été refroidi à 90 K immédiatement après dépôt et maintenu à cette température pendant les mesures de photoémission. De cette manière on bloque la cinétique d'interdiffusion. Pour les mesures Auger présentées par la suite l'échantillon a été maintenu à 300 K, avec un temps de mesure suffisamment court (moins d'une heure) pour que l'interdiffusion soit restée faible. D'après les données collectées par les différentes techniques utilisées dans cette étude on peut estimer à

environ 5% la quantité d'Ag présente dans le premier plan d'Ag après dépôt à 300 K, et considérer la quantité d'Ag dans les autres plans comme négligeable. Ce point sera discuté plus en détails par la suite.

A plus haute température un alliage de surface se forme. L'augmentation monotone de l'intensité Auger (et donc de la quantité d'or présente à la surface) avec la température donne la possibilité de contrôler la stœchiométrie de l'alliage de surface, en jouant sur le temps et la température de recuit. Par exemple à 500 K, l'intensité Auger est quasiment égale à l'intensité mesurée sur le substrat nu, ce qui signifie que la surface est très riche en Au : l'Ag s'est dilué dans le substrat.

#### 4.3.1.2 Cinétique Auger à 300 K

A l'aide d'un analyseur quatre-grilles Omicron, on a effectué une cinétique Auger sur les transitions Au NVV et Ag MNN (voir plus haut) afin de déterminer le mode de croissance. L'intensité normalisée des deux raies citées ci-dessus en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée est représentée en figure 4.10. Les courbes en trait plein sont des ajustements exponentiels d'après les équations

$$I_{Au}(\theta) = I_0^{Au} \exp\left(-\frac{\theta}{\lambda}\right) \quad (4.4)$$

pour l'or et

$$I_{Ag}(\theta) = I_0^{Ag} (1 - \exp\left(-\frac{\theta}{\lambda}\right)) \quad (4.5)$$

pour l'argent, où  $I_0^{Au}$  et  $I_0^{Ag}$  sont respectivement l'intensité mesurée sur le substrat nu et sur l'Ag massif,  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons Auger et  $\theta$  l'épaisseur d'Ag déposée. Les deux ajustements donnent des libres parcours moyens différents (1.8 MC pour Au NVV et 3.6 MC pour Ag MNN) en raison des énergies différentes des deux raies : la raie Ag MNN est située à plus haute énergie, où le libre parcours moyen est plus grand.

Pour faciliter l'interprétation des données on a comparé cette cinétique avec les données obtenues à l'aide d'un CMA sur le système Ag/Cu(111), pour lequel on sait que l'interface est abrupte et que les deux premiers plans atomiques croissent couche par couche. La figure 4.11 montre les courbes obtenues sur les deux interfaces. Dans le cas d'Ag/Cu(111) la transition utilisée pour le Cu est la transition LMM d'énergie 920 eV. On remarque tout d'abord pour Ag/Au l'absence de brisures de pente de l'intensité caractéristiques d'un mode de croissance rigoureusement couche par couche. Ces brisures sont visibles pour Ag/Cu à la complétion de la première monocouche (flèche). L'absence de brisures de pente nettes dans l'intensité est très probablement due à l'interdiffusion d'Ag dans la couche de surface, qui est faible mais non nulle à 300 K et à l'échelle de temps de l'expérience (voir plus haut). Le moins bon rapport signal/bruit de l'analyseur quatre-grilles par rapport au CMA peut également expliquer ce comportement.

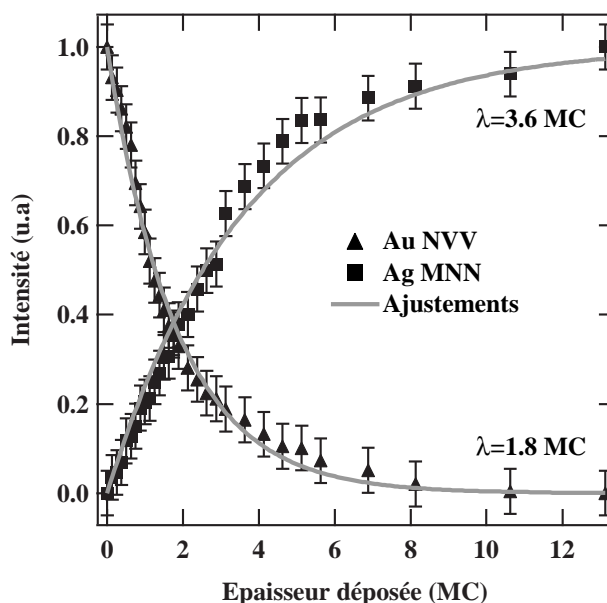


FIG. 4.10 – Cinétiques Auger effectuées à 300 K sur la raie NVV de l'or ( $E=69$  eV) et sur la raie MNN de l'argent ( $E=320$  eV). Les courbes en pointillés sont des ajustements exponentiels d'après les équations 4.4 et 4.5.

En résumé, la cinétique Auger ne permet pas de conclure définitivement sur le mode de croissance. La microscopie tunnel ainsi que la photoémission ont permis de caractériser plus précisément le mode de croissance.

#### 4.3.1.3 Variation du travail de sortie de l'échantillon à 300 K

Il est possible de mesurer la variation du travail de sortie de l'échantillon avec l'analyseur Auger. Le schéma de principe de la mesure est représenté en figure 4.12a). En polarisant l'échantillon avec une tension  $U$  et en mesurant l'énergie cinétique à laquelle on commence à mesurer les électrons secondaires, on peut remonter à la différence entre le travail de sortie de l'échantillon et celui de l'analyseur. Celui-ci étant constant, on peut en déduire la variation du travail de sortie de l'échantillon en fonction des paramètres choisis (épaisseur déposée ou température). On peut voir également dans la figure 4.12 un spectre Auger obtenu par cette méthode sur le substrat d'au. Le signal est nul tant que l'énergie cinétique n'est pas suffisante pour vaincre le travail de sortie de l'échantillon, puis à partir d'une certaine énergie les électrons peuvent s'extraire du matériau, et on observe un front dans le signal Auger. La position de ce front donne la différence des travaux de sortie. Pour les mesures on a appliqué une tension  $U=50$  V, de manière à ce que le front d'électrons secondaires se trouve dans la gamme d'énergie où la sensibilité de l'analyseur est la meilleure.

Pour connaître la valeur absolue du travail de sortie de l'échantillon, il est nécessaire

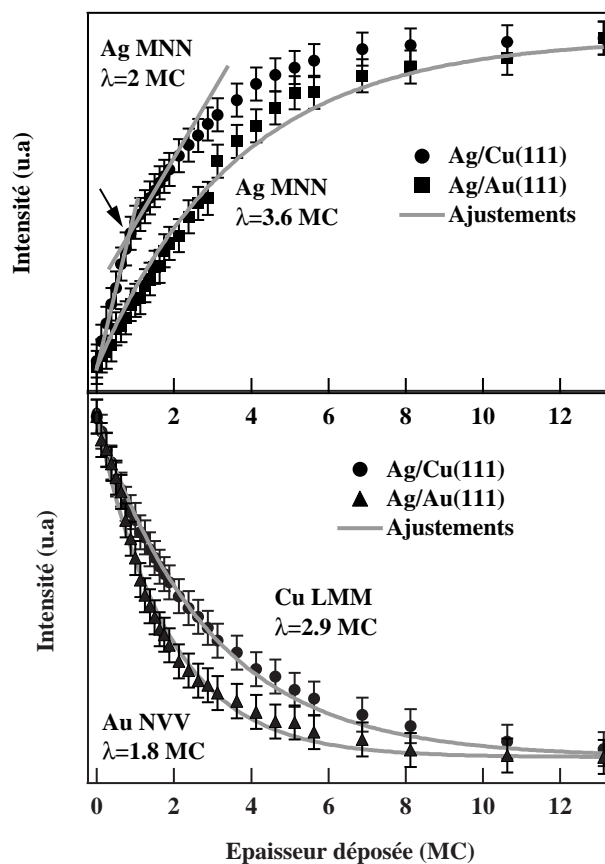


FIG. 4.11 – Comparaison entre les cinétiques Auger des systèmes  $Ag/Au(111)$  et  $Ag/Cu(111)$ .

de connaître le travail de sortie de l'analyseur. Celui de l'analyseur Auger n'est pas connu, mais celui de l'analyseur de photoélectrons est connu avec précision : il est égal à la différence entre l'énergie des photons excitateurs  $h\nu$  et la position mesurée du niveau de Fermi  $E_F^{cin}$  (voir figure 4.13). Dans le cas de l'analyseur SCIENTA que nous utilisons, le travail de sortie vaut 4.26 eV. Dans les mesures de photoémission il n'est pas possible de polariser l'échantillon, et par conséquent on mesure un front d'électrons secondaires à une énergie égale à la différence des travaux de sortie de l'échantillon et de l'analyseur. Pour l'Au massif le front est situé à 1.08 eV, d'où on déduit un travail de sortie de l'Au  $\Phi_{Au}=5.34$  eV. Pour les couches d'Ag, le front est situé à une énergie trop basse pour être mesurée de manière fiable. Ainsi, en connaissant le travail de sortie à l'aide de l'analyseur de photoélectrons, et sa variation à l'aide de l'analyseur Auger, on peut retrouver le travail de sortie en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag et/ou du recuit.

Cette donnée est importante, tout d'abord en photoémission pour calculer les vecteurs d'onde en fonction des angles d'émission, puisque dans ce calcul c'est l'énergie cinétique du photoélectron à la sortie de l'échantillon qui doit être prise en compte.

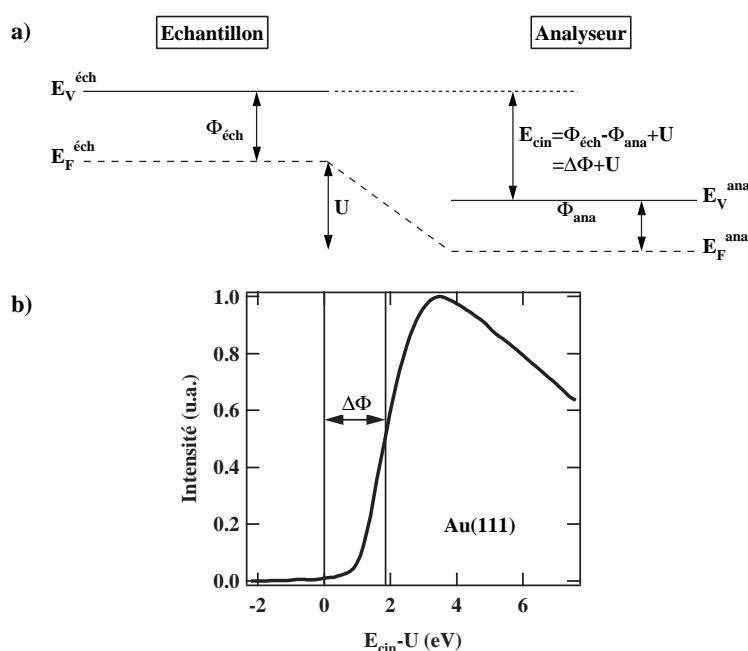


FIG. 4.12 – a) Schéma de principe de la mesure du travail de sortie à l'aide de l'analyseur Auger. b) Spectre Auger montrant le front d'électrons secondaires.

L'énergie mesurée doit donc être corrigée de la différence des travaux de sortie entre l'échantillon et l'analyseur. Le tableau 4.2 donne les travaux de sortie de l'Au et de l'Ag massifs, tirés de la référence [4], issus de nos mesures, ainsi que le travail de sortie de l'analyseur de photoémission (mesuré d'après la position du niveau de Fermi, voir précédemment). Le travail de sortie de l'argent massif est peu différent de celui de l'analyseur, et par conséquent la correction des vecteurs d'onde dans ce cas est négligeable, étant inférieure à la résolution angulaire de l'analyseur. Inversement le travail de sortie de l'Au est plus élevé de 1.3 eV que celui de l'analyseur, et par conséquent la correction en vecteur d'onde est non négligeable : pour les vecteurs d'ondes de Fermi de l'état de Shockley de l'Au (111) par exemple, la correction est de  $0.006 \text{ \AA}^{-1}$  avec la raie He I d'énergie  $h\nu=21.22 \text{ eV}$ , et de  $0.015 \text{ \AA}^{-1}$  (soit environ 8 % de la valeur du vecteur d'onde de Fermi) avec la raie Ar I d'énergie  $h\nu=11.83 \text{ eV}$ . Il est nécessaire de prendre en compte le travail de sortie dans le calcul des vecteurs d'onde pour que les dispersions  $E(k_{//})$  issues de mesures HeI ou ArI soient identiques.

Dans ce mémoire on veut étudier des paramètres très fins liés à la dispersion des états de Shockley, qui sont la masse effective et surtout le splitting de spin-orbite. C'est pourquoi on doit prendre en compte de manière rigoureuse les variations du travail de sortie de l'échantillon.

Ensuite, l'étude des variations du travail de sortie avec les propriétés structurales de l'interface, telles que l'épaisseur d'Ag déposée ou, par la suite, les conditions de recuit,

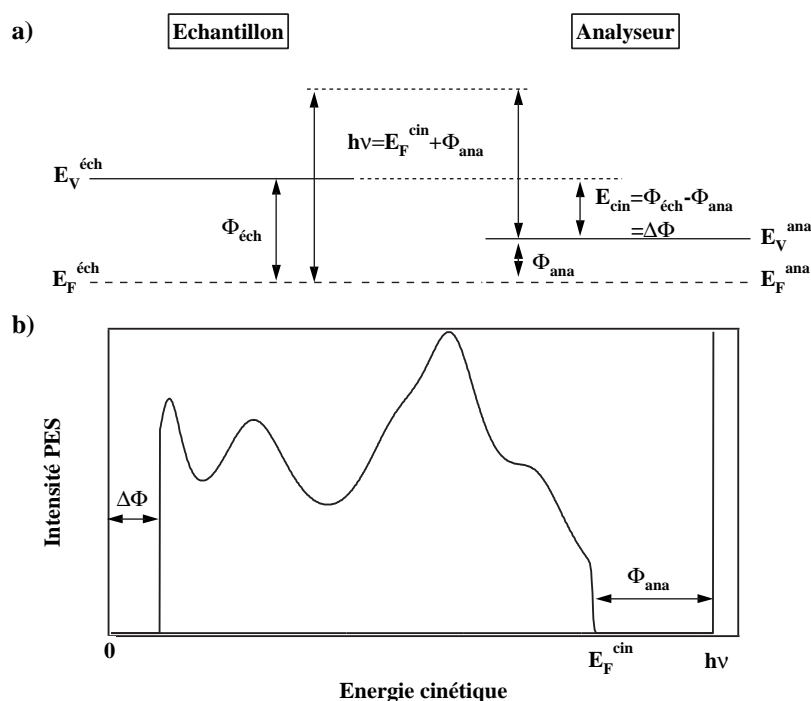


FIG. 4.13 – a) Schéma de principe de la mesure du travail de sortie à l'aide de l'analyseur SCIENTA. b) Représentation schématique d'un spectre de photoémission illustrant la mesure du travail de sortie de l'échantillon.

Element	Au(111) ref.[4]	Ag(111) ref.[4]	Au(111) PES	Ag(111) PES + AES	Analyseur PES
$W_s$ (eV)	5.55	4.56	5.34	4.29	4.26

TAB. 4.2 – Travaux de sortie de l'Au(111), de l'Ag(111), et de l'analyseur de photoélectrons. D'après [4] et nos propres mesures.

peuvent permettre de comprendre les modifications de la structure électronique de la surface. En effet, le travail de sortie détermine la hauteur de la barrière de potentiel séparant le cristal et le vide (voir chapitre 3). Ses variations vont refléter la variation du gradient de potentiel à la surface, qui est un des paramètres majeurs de l'interaction spin-orbite dans les états bidimensionnels. L'étude du travail de sortie des couches d'Ag doit permettre de mieux comprendre les variations du splitting de spin-orbite observées en photoémission, et présentées plus loin. La figure 4.14 montre la variation du travail de sortie de l'échantillon par rapport au travail de sortie du substrat, en fonction de l'épaisseur d'argent déposée à 300 K, pour les interfaces Ag/Au et Ag/Cu. Le travail de sortie varie de manière continue sur une gamme de 1.05 eV pour Ag/Au, ce qui correspond à l'erreur expérimentale près à la différence des travaux de sortie de l'or



massif et de l'argent massif tabulés (cf. tableau 4.2). Cela signifie que la surface voit ses propriétés électroniques évoluer continûment, de celles de l'or massif, vers celles de l'argent massif. La variation est rapide avec l'épaisseur déposée, avec environ 60% de la variation totale s'opérant dès la première monocouche et 85% à la deuxième. Pour l'interface Ag/Cu la différence des travaux de sortie des deux matériaux n'est que de 300 meV environ, et dans ce cas le travail de sortie devient celui de l'argent dès la première monocouche, à l'incertitude expérimentale près. Ce changement abrupt est probablement dû à l'absence d'interdiffusion dans l'interface Ag/Cu(111), ainsi qu'à la faible différence des travaux de sortie.

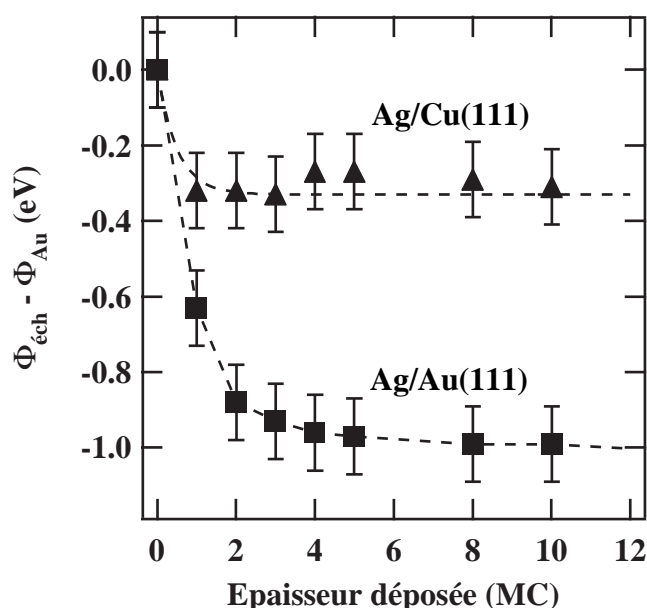


FIG. 4.14 – Variation du travail de sortie des interfaces Ag/Au(111) et Ag/Cu(111) en fonction de l'épaisseur d'argent déposée à 300 K. Les lignes pointillées sont des guides à l'œil.

#### 4.3.1.4 Effet du recuit

On a vu qu'un recuit de l'échantillon conduit à augmenter l'interdiffusion entre le substrat et la couche déposée. L'intensité du signal d'or ainsi que la variation du travail de sortie de l'échantillon ont été mesurées en fonction de la température pour différentes épaisseurs d'argent et différentes températures de dépôt. Puisqu'on mesure ici un phénomène hors équilibre la cinétique d'interdiffusion joue un rôle important, et le temps de recuit doit être pris en compte. Toutes les mesures présentées dans ce paragraphe ont été effectuées en utilisant la même échelle de temps. La partie refroidie du manipulateur étant relié à la masse, toutes les mesures de travail de sortie ont été effectuées sur la

partie qui permet les recuits (qui est isolée), et par conséquent le travail de sortie n'a pu être mesuré que pour des températures supérieures à 300 K.

La figure 4.15 montre les résultats pour des épaisseurs de 0.4, 1 et 2 monocouches déposées à 90 K. Pour 0.4 monocouche l'intensité Auger augmente continûment. Pour 1 et 2 monocouches l'intensité décroît d'abord, ce qui correspond au lissage de la couche déposée (voir paragraphe 4.3.1.1), montre un minimum correspondant à un recouvrement total du substrat, puis remonte ensuite rapidement en raison de l'interdiffusion. Pour le dépôt de 0.4 MC, l'intensité Auger ne présente pas de minimum. Pour expliquer cela on peut faire l'hypothèse qu'à ce taux de recouvrement peu d'îlots déposés à basse température sont constitués de plusieurs plans atomiques, et par conséquent peu d'atomes d'Ag sont susceptibles de descendre les bords d'îlots pour venir recouvrir le substrat quand la température augmente.

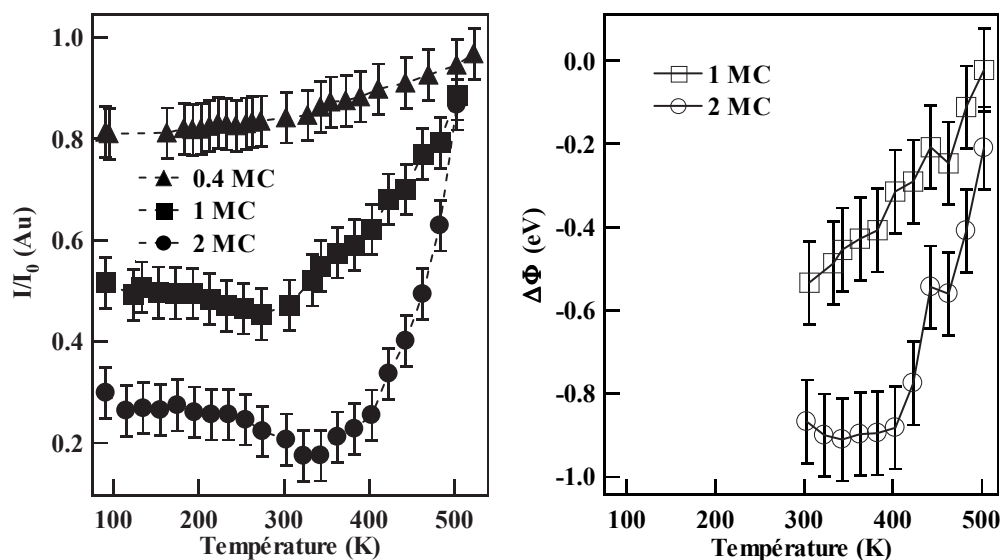


FIG. 4.15 – Gauche : intensité normalisée de la raie Au NVV en fonction de la température pour différentes épaisseurs d'argent. Droite : variation du travail de sortie correspondante.

Pour les épaisseurs supérieures à 1 MC, la température à laquelle l'intensité est minimale augmente avec l'épaisseur déposée. Cela signifie que l'interdiffusion commence à être détectable à une température d'autant plus haute que la couche d'Ag est épaisse. D'après les libres parcours moyens déduits des cinétiques Auger (cf. paragraphe 4.3.1.2), les deux plans atomiques les plus proches de la surface contribuent très majoritairement au signal Auger. Dès lors pour être détectables les effets liés à l'interdiffusion doivent être significatifs dans les deux premiers plans atomiques de surface. Si le nombre de plans atomiques séparant l'interface Ag/Au de la surface augmente, les atomes d'Ag auront besoin de plus d'énergie (ou de temps) pour diffuser jusqu'à la surface. A temps de recuit fixé, la température à partir de laquelle l'intensité Auger de l'Ag augmente sera

par conséquent plus élevée. Il faut noter que toutes les courbes ont tendance à converger vers l'intensité correspondant au substrat nu à environ 550 K. Cela signifie que l'Ag s'est dissous en volume dans le substrat, ce qui est en accord avec la miscibilité totale en volume des deux matériaux.

Le travail de sortie suit la variation de l'intensité Auger, se rapprochant de la valeur de l'or massif avec la température. Pour un dépôt de 2 monocouches, on peut également remarquer que le travail de sortie présente un minimum à la même position que l'intensité Auger de l'or. On peut donc en déduire que le travail de sortie de l'échantillon est lié à la concentration en or à la surface, autrement dit à la stoechiométrie de l'alliage de surface. Cela suggère que les propriétés électroniques de l'interface devraient être intermédiaires entre les propriétés de l'or et celles de l'argent, dans les proportions de l'alliage de surface [45, 60].

**L'étude Auger a mis en lumière deux régimes distincts pour la croissance. A basse température les mesures suggèrent que la croissance d'Ag sur Au(111) est tridimensionnelle, avec formation d'une interface abrupte. A température ambiante la croissance semble suivre un mode couche-par-couche, mais les mesures Auger suggèrent qu'une faible quantité d'Au (environ 5 %) interdiffuse dans le premier plan d'Ag déposé.**

Un recuit a pour effet d'activer l'interdiffusion entre l'Ag de la couche et l'Au du substrat. L'intensité Auger de l'Au augmente de façon monotone avec la température jusqu'à l'intensité correspondant au substrat nu, ce qui signifie que la quantité d'Au (d'Ag) à la surface augmente (diminue) continûment. Il est possible de contrôler la composition chimique de l'interface en jouant sur le temps et/ou la température de recuit.

Le travail de sortie de l'interface évolue continûment avec l'épaisseur d'Ag déposée, ainsi qu'avec la température de recuit. Dans ce dernier cas il semble y avoir une corrélation directe entre la composition chimique de l'alliage de surface et la valeur du travail de sortie.

### 4.3.2 Etude par microscopie tunnel

La croissance d'Ag sur Au(111) a été étudiée par microscopie tunnel dans différentes conditions d'élaboration [91]. Il a ainsi été montré que dans les premiers stades de croissance à 300 K les îlots d'Ag monoatomiques nucléent sur les fautes d'empilement de la reconstruction en chevrons de l'Au, et que la croissance jusqu'à dix monocouches s'écarte peu d'un mode couche-par-couche. Ces résultats ont été reproduits au laboratoire. De plus, nous avons mis en évidence des modifications structurales de l'interface pour les deux premières monocouches, probablement liées à l'interdiffusion.

#### 4.3.2.1 Croissance à 300 K

**Mode de croissance** Les mesures STM ont été effectuées sous ultra-vide à 300 K à l'aide d'un microscope Omicron STM-1 puis d'un LT-STM. La morphologie de la surface après des dépôts compris entre 0.15 MC et 5 MC sur le substrat maintenu à 300 K est illustrée en figure 4.16. Dans les tous premiers stades de croissance, des îlots d'Ag de hauteur monoatomique croissent, ce qui est la signature d'une croissance couche-par-couche pour le premier plan atomique. Dans les mesures pour des faibles taux de recouvrement on a pu distinguer deux types d'îlots : certains sont connectés aux bords de marches, d'autres nucléent et croissent sur les fautes d'empilement de la reconstruction en chevrons. Si les terrasses du substrat sont trop petites, les îlots observés sont tous connectés aux bords de marches.

Lorsque le taux de recouvrement augmente, les îlots coalescent. On peut voir pour un dépôt de 0.4 MC un îlot de forme oblongue au centre de l'image, qui résulte de la coalescence d'îlots connectés aux bords de marches et d'îlots ayant crû sur les chevrons. On peut remarquer que la forme de l'îlot résultant suit encore les lignes de fautes d'empilement du substrat. De plus, les îlots présentent des structures visibles sous formes de bandes sombres, qui semblent corrélées à la reconstruction en chevrons, et sur lesquelles on reviendra plus en détails par la suite.

Pour 1 MC déposée on observe un plan continu de hauteur monoatomique. Pour 1.2 MC on observe des îlots de la deuxième couche, de hauteur monoatomique également, ce qui traduit une croissance bidimensionnelle pour la deuxième monocouche. Les observations et les conclusions sont similaires pour les 2 plans atomiques suivants.

Enfin, sur l'image mesurée sur un dépôt de 5 MC, on remarque la morphologie en terrasses, toujours de hauteur monoatomique.

Par conséquent on peut en conclure que la croissance à 300 K est de type couche-par-couche au moins pour les 5 premiers plans atomiques.

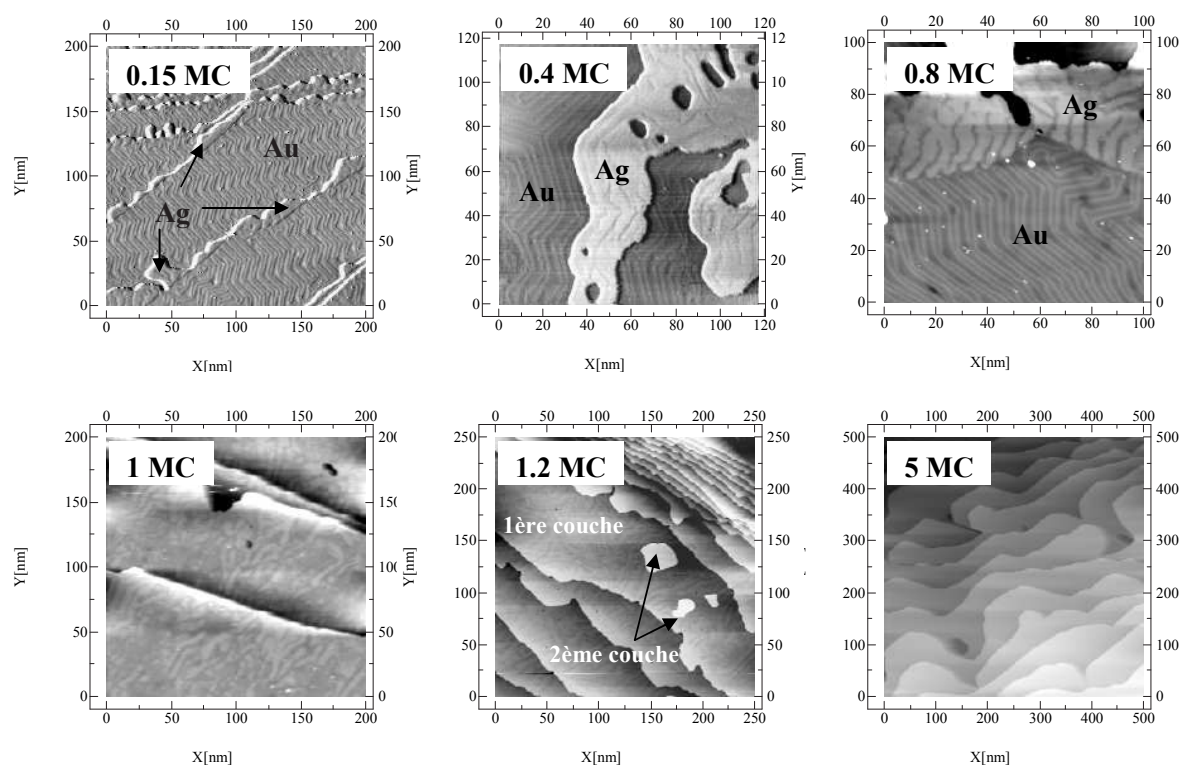


FIG. 4.16 – Images STM de l'interface Ag/Au(111) pour différentes épaisseurs d'Ag, après dépôt à 300 K (par épaisseurs croissantes :  $U = -0.32$  V,  $-0.19$  V,  $-0.36$  V,  $-0.5$  V,  $-0.17$  V,  $-0.32$  V ;  $I = 0.84$  nA,  $1.67$  nA,  $0.92$  nA,  $0.79$  nA,  $0.17$  nA,  $1.29$  nA.)

**Structure atomique des îlots** Comme on vient de le voir, les îlots d'Ag de la première monocouche présentent des bandes sombres qui semblent liées à la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  de l'Au. Sur le schéma 4.17 figurent des images STM mesurées pour différents taux de recouvrement inférieurs à une monocouche. Dans le cas de 0.15 MC, on peut voir un îlot connecté à un bord de marche. On reconnaît la reconstruction du substrat, ordonnée en chevrons. Sur les îlots, on peut voir une alternance de bandes sombres et de bandes claires. Les bandes sombres semblent prolonger les zones hcp du substrat dans l'îlot, et les bandes claires, plus larges, semblent correspondre aux zones cfc du substrat. On peut remarquer tout à droite de l'îlot d'Ag une ligne de fautes d'empilement qui se propage du substrat vers l'îlot sans être perturbée.

La correspondance entre les bandes dans les îlots et la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  est mise en évidence dans le cas d'un dépôt de 0.8 MC. Les profils de corrugation mesurés selon les deux lignes matérialisées sur l'image STM montrent que la corrugation périodique engendrée par la succession de domaines cfc et hcp dans l'Au est reproduite dans l'îlot d'Ag. La périodicité mesurée dans les îlots est légèrement différente (environ 2 Å de plus que dans l'Au), une valeur à la limite de l'incertitude expérimentale, ce qui ne permet pas de savoir si cette différence est significative. On peut remarquer deux différences

notables avec le substrat : la corrugation dans les îlots ( $0.3 \text{ \AA}$ ) est supérieure à celle mesurée sur le substrat ( $0.2 \text{ \AA}$ ), et les fautes d'empilement (indiquées par des traits pointillés) apparaissent moins marquées.

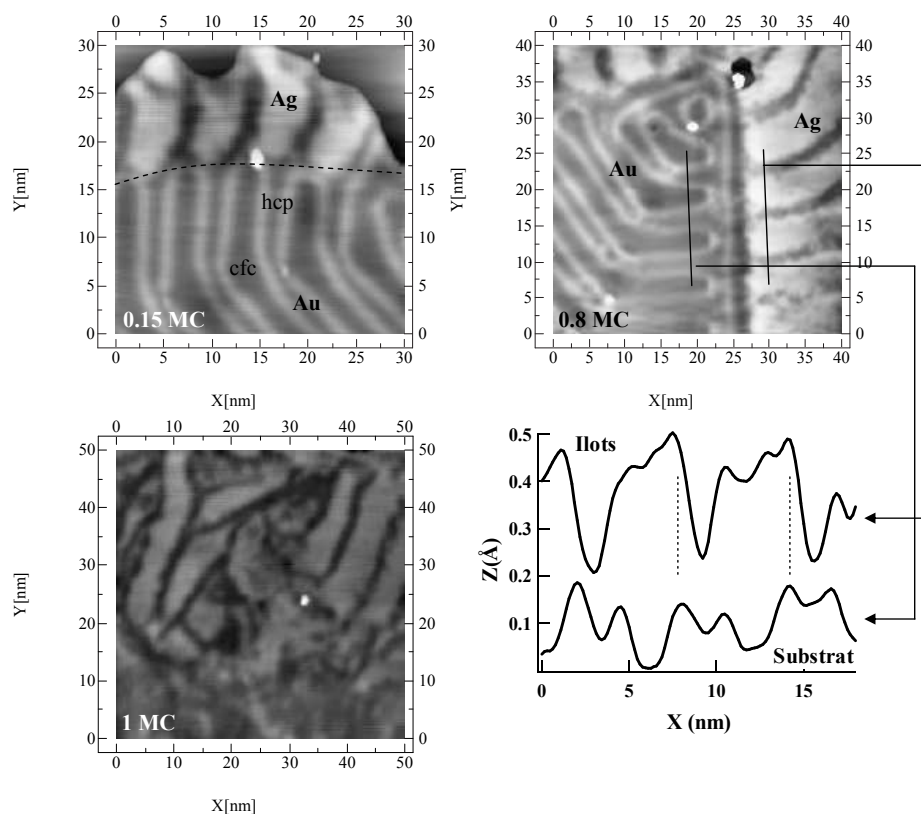


FIG. 4.17 – Images STM effectuées pour différents taux de recouvrement, montrant l'existence de corrugations sur les îlots d'Ag (de gauche à droite :  $U = -0.45 \text{ V}$ ,  $-0.15 \text{ V}$ ,  $-0.5 \text{ V}$ ;  $I = 0.81 \text{ nA}$ ,  $0.64 \text{ nA}$ ,  $0.79 \text{ nA}$ ).

Lorsque le taux de recouvrement augmente, les bandes dans les îlots d'Ag ont tendance à se désordonner. Pour 1 MC, on peut voir que les zones claires et les zones sombres ne sont plus ordonnées, même à courte distance.

**Hypothèses-Discussion** Comment interpréter les corrugations visibles sur les îlots ? Il existe clairement un lien entre la reconstruction du substrat et ces corrugations. Plusieurs cas sont envisageables :

- les îlots ne sont pas reconstruits mais reproduisent les corrugations de la reconstruction du substrat, qui persiste sous les îlots.
- les îlots eux-mêmes sont reconstruits. On sait d'après les données STM que l'Ag a tendance à pousser en suivant les lignes de fautes d'empilement du substrat. On peut imaginer que les îlots nucléent en suivant soit un empilement cfc, soit un empilement hcp, selon leur position sur la reconstruction de l'Au. Les caractéristiques mécaniques de l'Ag étant différentes de celles de l'Au, il est probable que les fautes d'empilement séparant les zones cfc des zones hcp n'aient pas la même taille que sur le substrat. Cela pourrait expliquer les petites différences observées entre les profils mesurés sur le substrat et sur les îlots.
- on n'observe pas une reconstruction, mais du contraste chimique lié à l'interdiffusion. En effet, des études Auger ont montré que l'or et l'argent interdiffusent à 300 K sur quelques Å en quelques heures [90], et nos mesures vont dans ce sens. Dans l'hypothèse où certains sites de la reconstruction du substrat favoriseraient l'échange atomique avec le plan d'Ag, les bandes observées sur les îlots correspondraient à des zones plus ou moins riches en Au. Cette hypothèse est soutenue par l'observation, à échelle atomique, d'inclusions dans les îlots d'Ag (cf. figure 4.18). Dans nos mesures, la densité d'inclusions est plus forte dans les bandes sombres que dans les bandes claires. Cependant, nous n'avons pas suffisamment de données à résolution atomique pour vérifier statistiquement que c'est le cas en général.

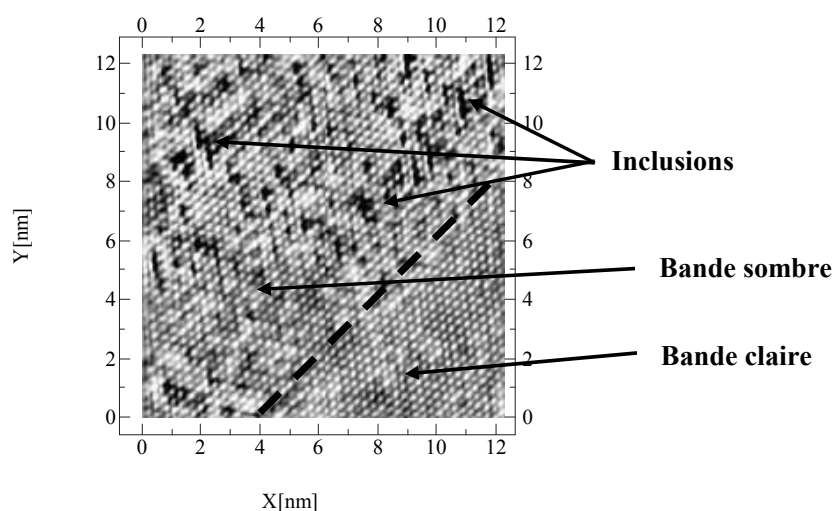


FIG. 4.18 – Image à résolution atomique sur un îlot d'Ag élaboré à 300 K ( $U = -0.12$  V,  $I = 2.1$  nA).

Ensuite, on peut imaginer que pour des raisons de contraintes élastiques à l'interface la reconstruction sous les îlots se désordonne lorsque les îlots atteignent une taille critique. Cet argument est appuyé par l'observation de bandes ordonnées sur des terrasses de petite taille couvertes d'une monocouche d'Ag, alors que des îlots couvrant de grandes terrasses présentent des bandes désordonnées. On peut aussi faire l'hypothèse alternative suivante : en recouvrant par de l'Ag (qui est quasiment pseudomorphe) le plan de surface du substrat, les atomes de celui-ci vont avoir tendance à retrouver une coordinance 12, équivalente à un plan de volume. Pour cela les atomes doivent reprendre une séquence d'empilement cfc, ce qui désordonne la superstructure  $22 \times \sqrt{3}$ . On peut émettre l'hypothèse que l'atome d'Au en excès dans chaque supermaille va être incorporé dans le plan d'Ag, indépendamment de tout autre mécanisme d'interdiffusion. Or il y a environ 4% d'atomes en excès dans le plan de surface de l'Au(111) par rapport au volume, donc on peut s'attendre à avoir environ 4% d'Au dans la première monocouche d'Ag déposée, ce qui est en accord avec les mesures Auger de la partie 4.3.1.1.

#### 4.3.2.2 Croissance à 80 K

A 80 K la croissance est tridimensionnelle, comme on peut le voir sur la figure 4.19 dans le cas de 0.5 MC. Les îlots nucléent sur la reconstruction de l'Au, ce qui leur donne une forme oblongue. Sur les petites terrasses les îlots sont de hauteur monoatomique et très bien ordonnés (figure 4.19 c)), alors que sur les grandes terrasses plusieurs hauteurs coexistent ((figure 4.19 b)).

Après thermalisation à 300 K la couche s'est lissée, on observe des îlots de hauteur monoatomique de plus grande taille. Sur les grandes terrasses, beaucoup d'îlots ne sont pas connectés aux bords de marches, contrairement à ce qui se passe lors d'un dépôt à 300 K. On peut supposer que les distances entre îlots sont suffisamment faibles pour que les atomes d'Ag ne puissent pas diffuser jusqu'aux bords de marches quand la température augmente. Les atomes d'Ag diffusent des plus petits îlots vers les plus gros (mécanisme d'Oswald), et les îlots résultant n'ont pas une mobilité suffisante pour atteindre un bord de marche.

La croissance à 80 K se révèle donc être tridimensionnelle, et un recuit à température ambiante contribue à lisser la couche déposée, ce qui confirme l'étude Auger effectuée précédemment.

Dans le cas de 0.8 MC (figure 4.20), les conclusions sont identiques. La couche obtenue après thermalisation à 300 K n'est pas compacte : elle présente de nombreux trous, alors qu'un dépôt équivalent effectué à 300 K conduit à des îlots plus compacts. On peut remarquer également la présence de bandes sombres sur les îlots. L'absence de données à résolution atomique sur ces bandes ne permet pas de savoir si il s'agit des mêmes structures que dans le cas d'un dépôt à 300 K.



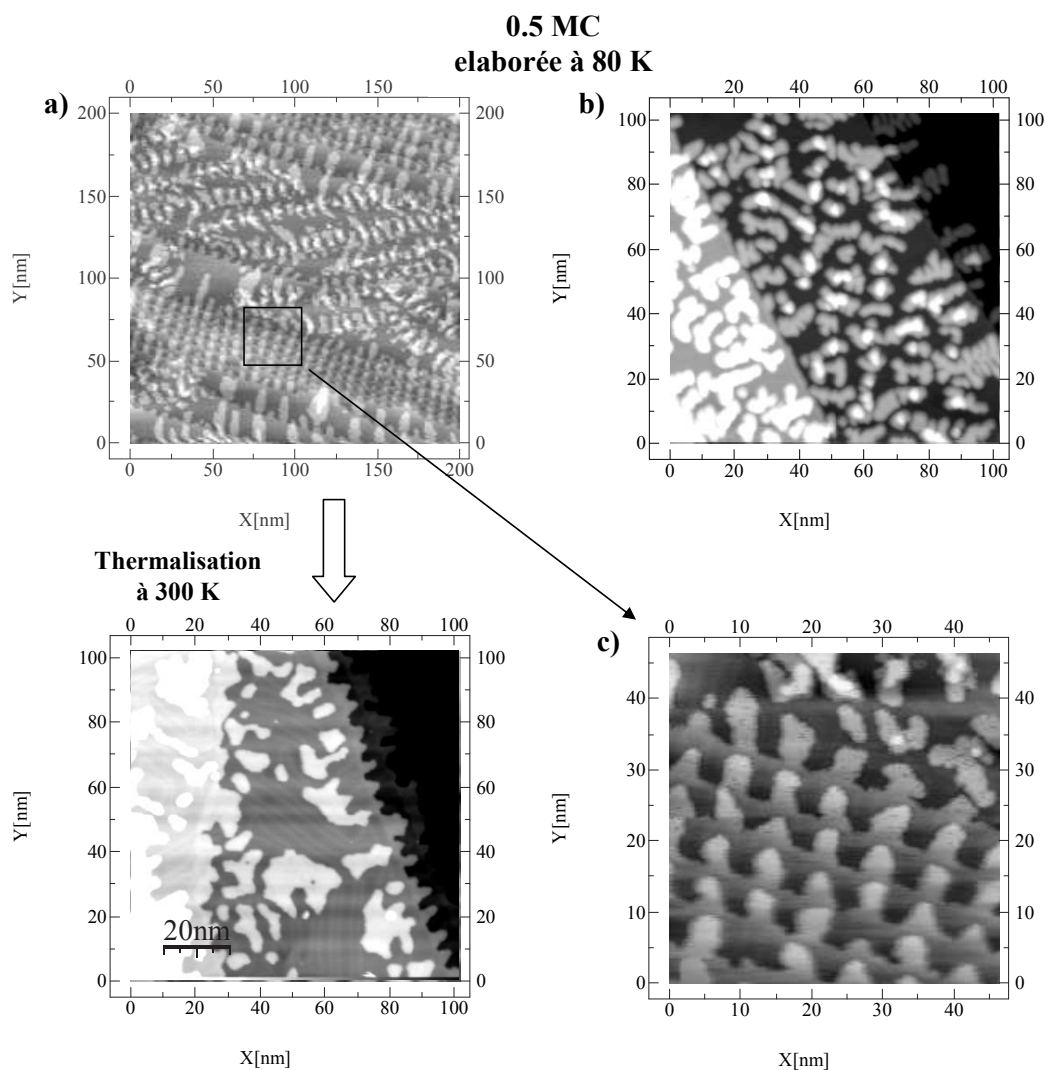


FIG. 4.19 – Images STM effectuées après dépôt de 0.5 MC sur le substrat maintenu à 80 K, et après thermalisation ( $U=-1$  V,  $I=0.6$  nA). b) morphologie des îlots sur des grandes terrasses ( $U=-0.2$  V,  $I=0.26$  nA). c) morphologie des îlots sur des petites terrasses ( $U=-0.2$  V,  $I=0.83$  nA).

#### 4.3.2.3 Effet du recuit-Etude de l'interdiffusion

On a également étudié l'effet d'un recuit sur la morphologie et la structure atomique de l'interface. La figure 4.21 montre une image d'un dépôt de 0.5 MC à 300 K recuit à 150°C pendant une minute. La morphologie de la surface a changé, on ne distingue plus les îlots d'Ag des terrasses d'Au, il existe une faible corrugation, non visible sur l'image. La surface semble homogène à l'échelle de la centaine d'Å. Cependant à l'échelle atomique la situation est tout autre : l'ordre cristallin est parfait dans la limite de résolution du STM (ce qui s'explique par le très faible désaccord paramétrique entre

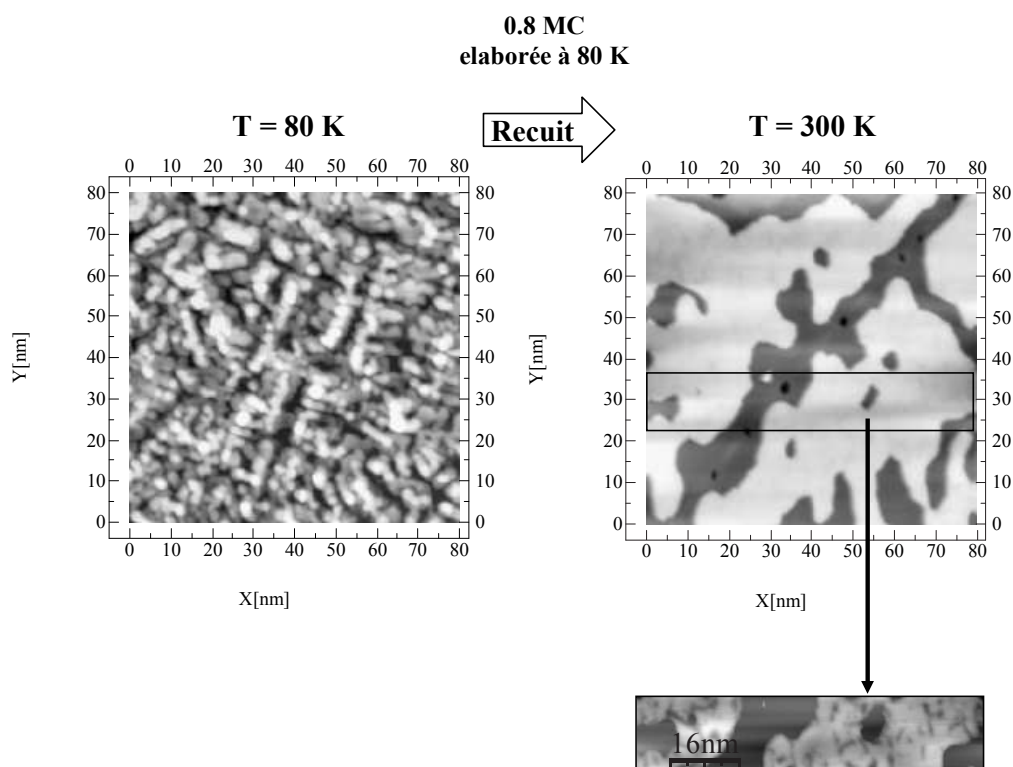


FIG. 4.20 – Images STM effectuées après dépôt de 0.8 MC sur le substrat maintenu à 80 K ( $U=-0.69$  V,  $I=0.85$  nA), et après thermalisation ( $U=-0.3$  V,  $I=0.45$  nA). Après thermalisation les îlots présentent des structures encore indéterminées.

Au et Ag), mais le contraste sur l'image STM traduit vraisemblablement un désordre chimique important. Il semble donc qu'il y ait sur l'ensemble de la surface un alliage cristallographiquement ordonné mais chimiquement désordonné. Ces observations sont en accord avec des mesures d'absorption et de diffraction X montrant qu'un alliage AgAu désordonné ne présente pas de distortion structurale par rapport à la structure cfc [92].

On peut expliquer ces observations en introduisant deux étapes dans l'interdiffusion : tout d'abord l'échange atomique entre le plan de surface du substrat et les îlots via la reconstruction (déjà visible à 300 K), puis la diffusion des atomes d'Ag dans le plan de surface du substrat. A plus haute température la diffusion en volume s'opère et l'Ag se dilue dans le substrat.

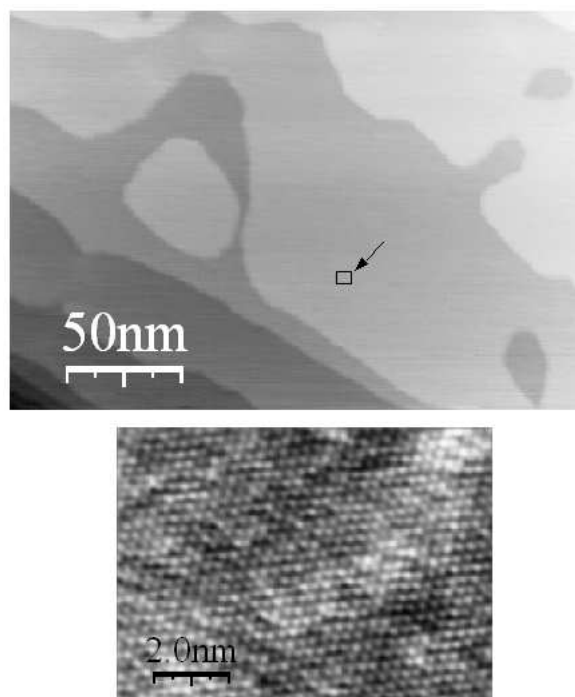


FIG. 4.21 – Haut : Image STM ( $92 \times 92 \text{ nm}^2$ ) d'un dépôt de  $0.5 \text{ MC Ag/Au}(111)$  après un recuit à  $150^\circ \text{C}$  ( $U = -0.23 \text{ V}$ ,  $I = 1.52 \text{ nA}$ ). Bas : Image à résolution atomique montrant le désordre chimique ( $U = -0.18 \text{ V}$ ,  $I = 0.85 \text{ nA}$ ).

Le STM montre que l'Ag croît couche par couche à 300 K, ce que nous avons observé au moins pour les cinq premiers plans atomiques. Les îlots de la première monocouche présentent des bandes sombres qui semblent intimement liées à la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  du substrat. L'ordre de ces bandes diminue avec la taille des îlots. La nature exacte de ces bandes n'est pas encore parfaitement déterminée. L'interdiffusion semble faible, ce qui permet de considérer que l'interface est abrupte avec une bonne approximation.

A 80 K la croissance est tridimensionnelle. la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  de l'or introduit des sites de nucléation préférentiels pour les îlots d'argent. Après recuit à 300 K la couche est lisse, et les îlots présentent des bandes sombres.

Enfin, un recuit modéré semble conduire à un alliage de surface désordonné chimiquement dont la composition moyenne semble homogène à grande échelle.

### 4.3.3 Etude par photoémission haute résolution

Dans cette partie on a utilisé la sensibilité de l'état de surface à la structure atomique de l'interface pour obtenir des informations sur le mode de croissance.

#### 4.3.3.1 Croissance à 300 K

La figure 4.22 montre les dispersions expérimentales mesurées sur le substrat d'Au, sur un dépôt de 0.5 MC d'Ag et sur un dépôt de 1 MC. Les mesures ont été effectuées à 90 K de manière à geler la surface, avec le rayonnement He I d'énergie  $h\nu=21.22$  eV. L'intensité est en niveaux de gris, les parties les plus intenses apparaissant plus claires. L'état de Shockley de l'Au montre deux bandes paraboliques séparées par l'interaction de spin-orbite, conformément aux données de la littérature [71, 15]. Lorsque de l'argent est déposé sur la surface, on remarque l'apparition d'une nouvelle bande parabolique décalée de  $170 \pm 10$  meV vers le niveau de Fermi. Pour des épaisseurs inférieures à 1 MC, les spectres de photoémission montrent la présence simultanée de l'état de Shockley de l'Au et de l'état lié à la présence d'Ag. Pour 1 MC, l'état de Shockley de l'Au a disparu et seule la nouvelle bande est visible.

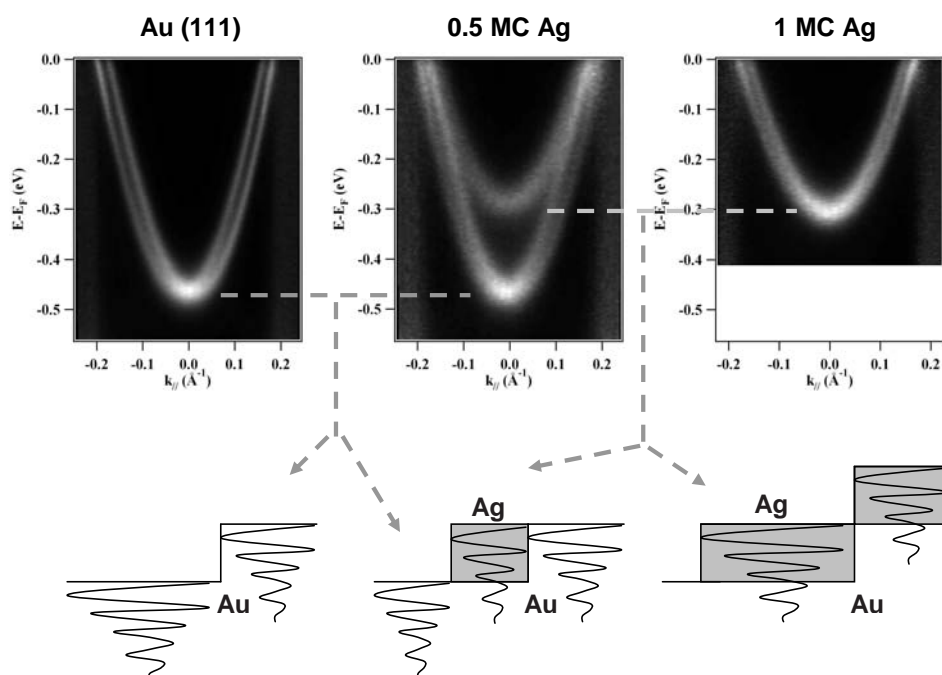


FIG. 4.22 – Haut : Dispersions expérimentales de l'état de Shockley mesurées sur le substrat nu (à gauche) et après dépôt d'argent à 300 K (au milieu et à droite). Bas : représentation schématique de l'interface Ag/Au(111) montrant le confinement latéral de l'état de Shockley dans les îlots et dans le substrat.

Ces observations sont identiques à ce qui est observé dans l'interface Ag/Cu(111),

où des mesures STS montrent que l'état de surface est confiné latéralement dans les zones du substrat non recouvertes d'une part et dans les îlots d'autre part [38, 40]. Pour vérifier qu'il se passe la même chose dans l'interface Ag/Au(111), nous avons effectué des mesures STS (à  $T=60$  K) sur des îlots d'Ag de la première monocouche, et sur les zones nues du substrat (voir figure 4.23). Le spectre STS mesuré sur le substrat présente une marche caractéristique de la présence d'un état de surface, avec une énergie au bas de bande  $E_0=510$  meV. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue en photoémission, ce qui habituellement est justifié par le fait qu'en photoémission le signal, intégré sur une zone macroscopique, inclut les contributions des défauts de la surface, alors qu'en STS on peut choisir une terrasse propre et de grande taille. Le spectre de conductivité différentielle mesuré sur les îlots d'Ag présente également une marche, mais décalée de 165 meV par rapport au substrat. Ce décalage est le même (à l'incertitude expérimentale près) que celui observé en photoémission entre les deux bandes. Il faut noter que les spectres pris sur les bandes sombres ou les bandes claires des îlots donnent la même énergie au bas de bande. Il ressort donc des mesures STS que les deux bandes observées en photoémission correspondent à l'état de Shockley confiné dans le substrat d'une part, et dans les îlots d'Ag d'autre part. Les bords de marches et les bords d'îlots jouent le rôle de barrières de potentiel répulsives pour l'onde électronique de l'état de surface, un phénomène observé dans de nombreux systèmes ([24, 21]).

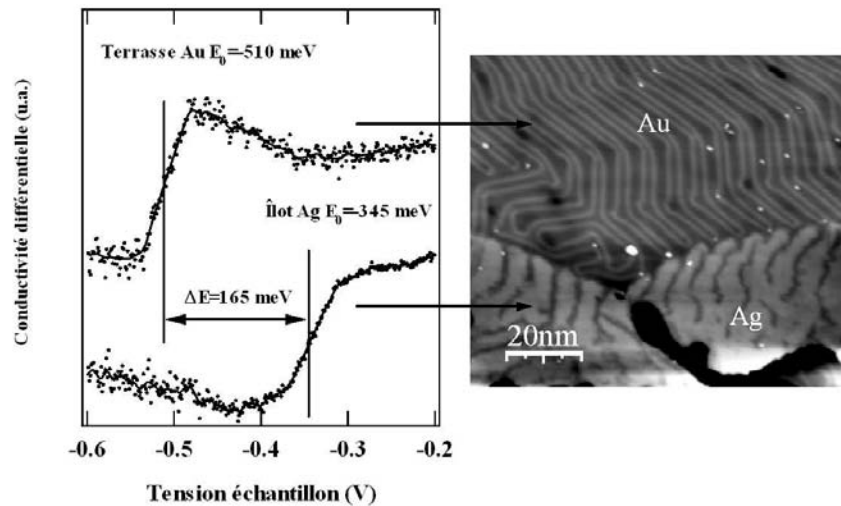


FIG. 4.23 – Image STM ( $100 \times 90$  nm<sup>2</sup>) d'un dépôt de 0.5 MC d'Ag sur Au(111) et spectres de conductivité différentielle mesurés à 60 K sur une terrasse d'Au et sur un îlot d'Ag.

L'état de surface se trouve ainsi modifié en fonction de la terminaison du cristal (substrat nu ou îlot) dans la direction perpendiculaire à la surface. En photoémission le signal est moyenné sur une surface macroscopique, on observe donc simultanément l'état

de surface confiné dans le substrat et dans les îlots. Quand la première monocouche est complète, il ne reste aucune partie du substrat laissée nue et la contribution au spectre de photoémission correspondant à ces zones disparaît. La photoémission corrobore donc la croissance et la morphologie de la première monocouche mises en évidence par STM. Il faut noter ici que les effets du confinement latéral sur l'énergie de l'état de surface sont trop faibles pour être détectables en raison de la taille des îlots (plusieurs centaines d'Å d'après les mesures STM). Dans le cas de surfaces vicinales d'Au par exemple les effets du confinement latéral par les bords de marches ne deviennent significatifs que pour des tailles de terrasses de 20 Å ou moins [29, 27, 28, 30].

La même étude a également été effectuée pour des couches plus épaisses. Les spectres à émission normale correspondant à des épaisseurs allant jusqu'à 20 MC sont représentés en figure 4.24.a). On remarque que les spectres correspondant à un nombre entier de plans atomiques ne présentent qu'un seul pic, alors que ceux correspondant à un nombre fractionnaire de plans atomiques présentent deux pics. Par exemple, pour un dépôt de 1.2 MC on trouve un pic à l'énergie mesurée sur une monocouche et un pic à l'énergie mesurée sur deux monocouches, pour un dépôt de 2.7 MC on trouve un pic correspondant à la deuxième monocouche et un pic correspondant à la troisième, et ainsi de suite.

Chaque épaisseur égale à un nombre entier de plans atomiques d'Ag possède ainsi sa propre signature spectroscopique, et la présence de plusieurs épaisseurs sur l'échantillon se traduit par la présence d'autant de pics dans les spectres de photoémission. Entre 0 et 5 MC on observe deux pics entre chaque épaisseur entière, ce qui traduit la présence simultanée de deux épaisseurs d'argent et donc un mode de croissance couche-par-couche. Au-delà de 5 MC il est difficile de conclure sur la croissance. Les travaux de STM cités auparavant [91] montrent la coexistence de 4 hauteurs atomiques simultanées après un dépôt équivalent à 10 MC à 300 K. On doit donc avoir sur l'échantillon des zones d'épaisseurs comprises entre 8 et 12 plans atomiques après un dépôt de 10 MC. Cependant la finesse du pic à émission normale mesuré sur 20 MC ( $\Delta E=15$  meV) est proche de celle mesurée sur un monocristal d'Ag avec un très faible angle de coupe ( $< 0.1^\circ$ ) mesuré à basse température (30 K) [5], ce qui laisse penser que la surface est de bonne qualité.

#### 4.3.3.2 Croissance à 90 K

Les études par spectroscopie Auger et par STM ont mis en évidence que la surface est rugueuse pour des dépôts à basse température et se lisse si la température remonte. Dans ce paragraphe on montre comment la spectroscopie de photoélectrons sur l'état de surface permet d'obtenir des informations sur la morphologie des couches déposées à basse température. La figure 4.25 montre les spectres à émission normale mesurés sur un dépôt équivalent à 1 MC, dans un cas déposé à 80 K puis recuite à 300 K, et dans l'autre cas déposé à 300 K. Après dépôt à 80 K le spectre de photoémission à

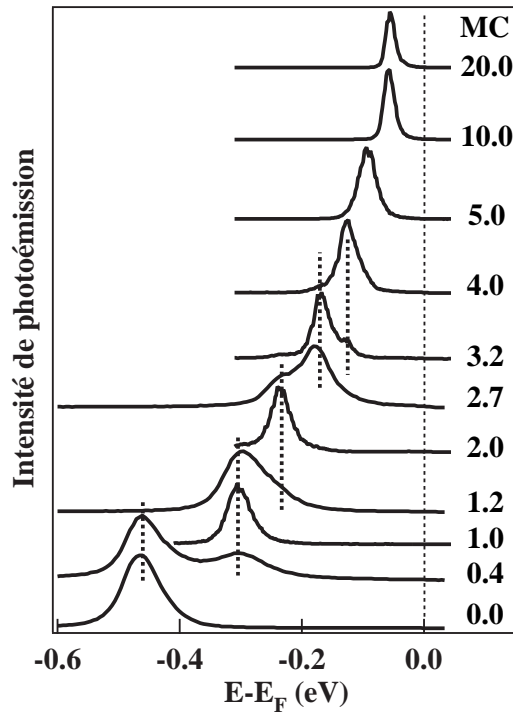


FIG. 4.24 – Spectres à émission normale mesurés sur des couches de différentes épaisseurs élaborées à 300 K. Pour un nombre non entier de plans atomiques entre 1 et 5 MC il existe deux contributions au spectre de photoémission, chacune étant caractéristique d'une épaisseur donnée, ce qui est la signature d'une croissance couche-par-couche.

émission normale ne comporte aucune structure spectroscopique marquée, et le poids spectral est sensiblement constant et non nul sur toute la gamme d'énergie considérée. En particulier la présence du "step" de Fermi montre qu'il existe des états occupés jusqu'au niveau de Fermi en centre de zone, et ce malgré la présence du gap dans la structure de bandes du substrat. Sur la dispersion angulaire on peut distinguer deux paraboles très peu intenses et très élargies. Ces observations peuvent s'expliquer par la diffusion des ondes électroniques par les îlots d'Ag. Un état de vecteur d'onde  $\vec{k}_{//}$  peut être diffusé aléatoirement, ce qui induit un transfert de poids spectral de la bande dispersive de l'état de Shockley vers un continuum de valeurs de  $\vec{k}_{//}$ . On doit donc observer une perte d'intensité et un élargissement en  $k$  de l'état de Shockley.

La disparition quasi-totale de la bande dispersive de l'état de surface suggère que le nombre de sites de diffusion est élevé, c'est-à-dire que la densité d'îlots est grande, ce qui est confirmé par les mesures STM. Ainsi la photoémission confirme qu'à basse température l'interface Ag/Au(111) est rugueuse, avec une forte densité d'îlots. Après un recuit à 300 K, on retrouve en photoémission une bande dispersive avec une énergie au bas de bande de 310 meV, et du poids spectral au niveau de Fermi (flèche).

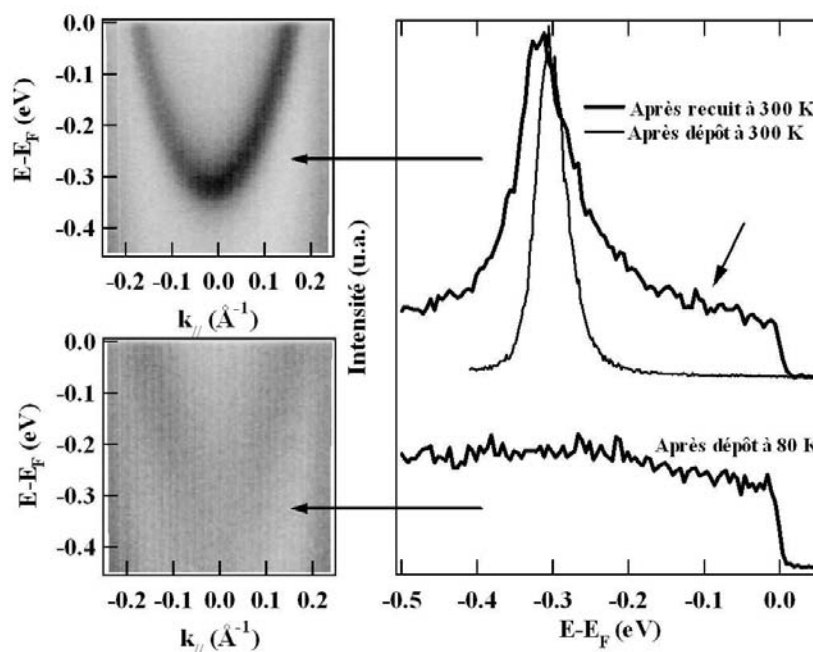


FIG. 4.25 – Dispersions et spectres de photoémission à émission normale mesurés à 90 K après dépôt d'1 MC à 90 K, et après recuit à 300 K. Le spectre à émission normale obtenu sur le même dépôt effectué à 300 K est également représenté.

L'étude STM a montré qu'un dépôt de 0.8 MC élaboré à basse température et recuit à 300 K se lisse, mais que la couche monoatomique obtenue n'est pas compacte et comporte beaucoup de trous. La bande dispersive observée ici correspond à l'état de Shockley confiné dans les îlots d'Ag. L'origine du poids spectral au niveau de Fermi n'est pas claire, et doit encore être expliquée. On peut supposer que l'état de surface du substrat est diffusé dans les trous de la couche d'Ag et donne le poids spectral au niveau de Fermi, mais cela reste à confirmer. La faible intensité et la largeur du pic (90 meV) par rapport à un dépôt à 300 K montrent que la morphologie du film est moins bonne que dans le cas d'un dépôt à 300 K, où le film est continu et lisse.

Après recuit à 300 K la photoémission confirme donc que la morphologie du film a changé et se caractérise par l'existence de grands îlots formés par coalescence, en accord avec les mesures STM.

La photoémission montre que la présence d'Ag à la surface cause l'apparition d'une nouvelle bande dispersive résultant du confinement latéral de l'état de Shockley dans les îlots. L'effet de la taille des îlots sur l'énergie de cet état est négligeable à 300 K, c'est en fait la terminaison du cristal dans la direction perpendiculaire à la surface qui va déterminer l'énergie de l'état de



surface. Ainsi chaque épaisseur possède sa propre signature spectroscopique, avec une énergie donnée. On a ainsi pu montrer que la croissance à 300 K s'opère couche-par-couche jusqu'à 5 MC.

#### 4.3.4 Conclusion sur la croissance

On a donc étudié la croissance de l'Ag sur la surface (111) de l'Au par trois techniques différentes. Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- A 300 K l'Ag croît en suivant un mode couche-par-couche pour les 5 premiers plans atomiques. Au-delà le mode de croissance n'est pas certain. A 90 K la couche d'Ag est rugueuse et se lisse si la température augmente.
- La reconstruction du substrat influence la croissance : les fautes d'empilement sont des centres de nucléation pour les îlots d'Ag dans les tous premiers stades de croissance, et semblent être également des sites préférentiels pour la ségrégation d'Au.
- Les îlots d'Ag présentent une alternance de bandes sombres et claires avec la même périodicité que la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  de l'Au. On ne sait pas avec certitude si ces bandes sont une réminiscence de la reconstruction du substrat, ou si les îlots eux-mêmes sont reconstruits. A l'échelle atomique, de l'Au est incorporé dans les îlots (de l'ordre de 5 % environ). En bloquant l'interdiffusion on devrait donc avoir environ 5% d'Au dans la couche d'Ag, ce qui permet de considérer l'interface comme quasi-abrupte lorsqu'on l'élabore à 300 K et qu'on la refroidit juste après.
- Le recuit de l'interface active l'interdiffusion de l'Au et de l'Ag. Avec la température se forme un alliage de surface désordonné chimiquement, mais dont la composition semble homogène à grande échelle.

## 4.4 Propriétés électroniques de l'interface

### 4.4.1 Etude par photoémission haute résolution

La spectroscopie des états de surface et d'interface est un outil puissant qui offre la possibilité de corréler les propriétés électroniques aux propriétés structurales d'une interface. Dès lors que l'interface est bien caractérisée, il est possible de comprendre de manière claire les propriétés électroniques de celle-ci. L'interface Ag/Au(111) constitue un système intéressant pour l'étude du couplage spin-orbite dans l'état de Shockley dans la mesure où, comme on vient de le montrer, on peut maîtriser l'interface. En effet, le système peut être considéré comme un cristal dont les caractéristiques structurales sont celles de l'Au (puisque le désaccord paramétrique est très faible et que l'épitaxie est pseudomorphe), mais ayant un potentiel électronique proche de la surface ajustable en fonction de l'épaisseur déposée et/ou des conditions de recuit. Nous nous sommes donc intéressés aux modifications de l'état de Shockley en fonction des modifications de

l'interface, d'une part en fonction de l'épaisseur déposée, et d'autre part en fonction de la composition de l'alliage de surface.

#### 4.4.1.1 Couches élaborées à 300 K

Dans les conditions d'élaboration définies plus haut, le système est très proche d'un cristal d'Ag semi-infini dont les derniers plans atomiques sont constitués à 100 % d'Ag (à la faible interdiffusion près). Dans ce paragraphe on a étudié de façon systématique l'énergie au bas de bande, la masse effective et le décalage de spin-orbite en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée.

**Evolution de l'énergie au bas de bande avec l'épaisseur déposée.** Comme il est présenté dans la partie précédente, la photoémission montre que l'énergie de l'état de surface dépend de la terminaison du cristal dans la direction perpendiculaire au plan de surface, le nombre de plans atomiques déposés déterminant l'énergie au bas de bande.

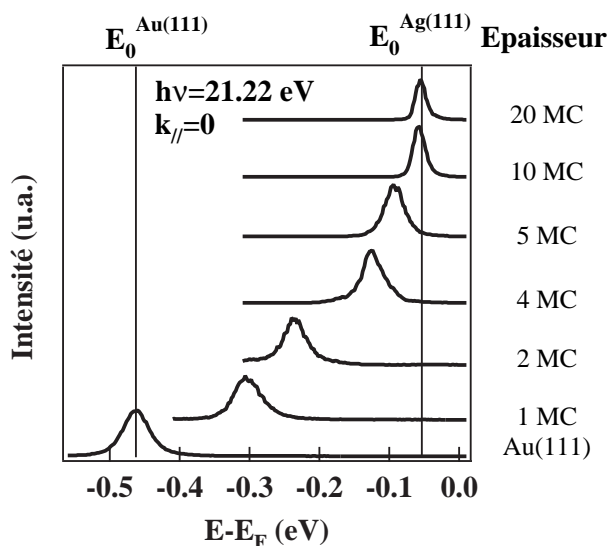


FIG. 4.26 – Spectres à émission normale mesurés sur des films correspondant à un nombre entier de plans atomiques, et déposés à 300 K.

Les spectres à émission normale mesurés en He I sur des films correspondant à un nombre entier de plans atomiques sont représentés en figure 4.26. L'énergie de liaison des pics diminue avec l'épaisseur, et tend vers l'énergie de liaison de l'état de Shockley de l'Ag massif. Ce résultat connu dans la littérature [41, 43] est qualitativement identique à ce qui est observé dans l'interface Ag/Cu(111). On attribue cette variation de l'énergie à la modification du potentiel à la surface due à la présence d'Ag. L'état de surface ayant un caractère évanescent dans le volume, sonde de moins en moins le substrat d'Ag quand l'épaisseur d'Ag augmente, ce qui est schématisé en figure 4.27 dans le cas de 3 MC. La

fonction d'onde représentée a été calculée à l'aide du pseudo-potential unidimensionnel également représenté sur cette figure. Ce pseudo-potential a été introduit par Chulkov [4] et a été utilisé avec succès pour modéliser l'interface Ag/Cu(111) [39]. On reviendra sur ce potential dans le chapitre 5.

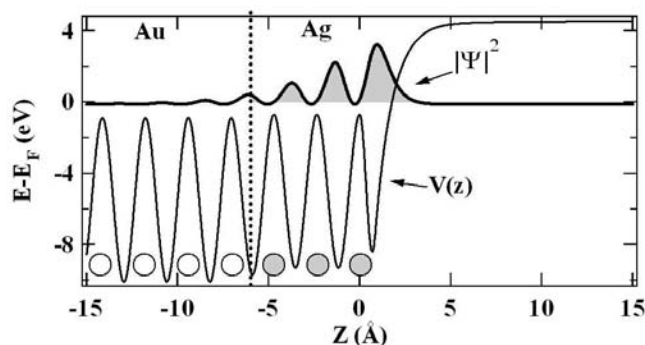


FIG. 4.27 – Représentation du potential schématisant 3 MC d'Ag sur Au(111) et de la fonction d'onde de l'état de surface correspondante. La portion de la fonction d'onde sondant le potential de l'Ag est grisée.

Dans le cas d'une interface abrupte, Shapiro et coll. ont montré qu'en perturbation au premier ordre l'énergie de l'état de surface varie exponentiellement de la même manière que la densité électronique de l'état de surface non perturbé [37],

$$E_0(\theta) - E_0^{Au} \propto \exp(-2\beta_{Au}\theta) \quad (4.6)$$

où  $\beta_{Au}^{-1}$  est la longueur d'atténuation de la densité électronique dans le substrat (cf chapitre 3). Dans les systèmes Ag/Au(111) et Au/Ag(111), Hsieh et coll. ont obtenu des résultats équivalents et ont développé un modèle permettant de reproduire les résultats expérimentaux avec une bonne précision [43]. Dans ces deux systèmes c'est encore la longueur d'atténuation de la densité électronique dans le substrat qui détermine la variation de l'énergie. Comme on peut le voir en figure 4.28.b) les données expérimentales suivent assez bien une loi exponentielle. Un ajustement des données (en trait plein) donne une longueur d'atténuation  $\beta_{Au}^{-1} = 11 \text{ \AA}$ , une valeur en accord avec la nature localisée de l'état de surface. Il faut noter que ce calcul perturbatif n'est rigoureusement valable que pour de faibles épaisseurs, lorsque la fonction d'onde est encore majoritairement localisée dans le substrat. Si on se réfère à la figure 4.27 on voit que pour 3 plans atomiques d'Ag la fonction d'onde est en grande partie localisée dans la couche d'Ag, ce qui signifie que le calcul perturbatif n'est déjà à priori plus valable à cette épaisseur. Cependant la variation de l'énergie en fonction de l'épaisseur, très proche d'une loi exponentielle,

suggère que l'interprétation en termes de longueur d'atténuation de l'état de surface est qualitativement correcte.

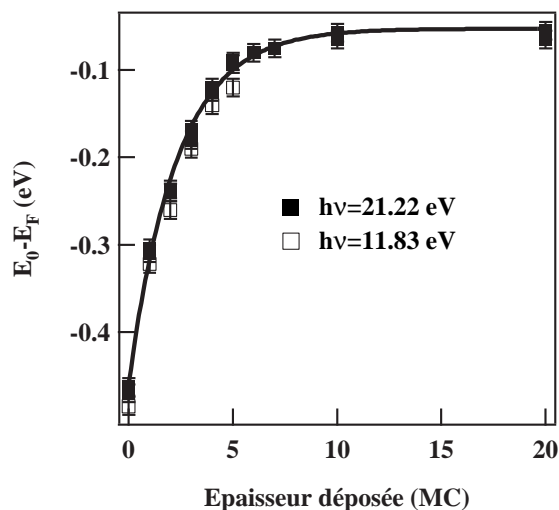


FIG. 4.28 – Variation de l'énergie au bas de bande en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag. La courbe en trait plein est un ajustement exponentiel suivant la relation 4.6.

La valeur du décalage en énergie de l'état de surface est donc proportionnelle à la fraction de la densité électronique de l'état de surface située dans la couche d'Ag. Quand l'épaisseur d'Ag augmente, une fraction de plus en plus grande de la densité électronique est localisée dans la couche d'Ag, le potentiel sondé par l'état de surface se rapproche de celui de l'Ag massif et par conséquent l'énergie au bas de bande de l'état de surface tend également vers la valeur de l'Ag massif.

La variation de l'énergie est compatible avec l'existence d'une interface abrupte, ce qui soutient l'hypothèse de faible interdiffusion. En effet, une forte interdiffusion conduirait à une interface diffuse avec une composition moyenne variant peu avec la quantité d'Ag déposée, ce qui conduirait à de faibles variations des propriétés électroniques à l'interface.

**Evolution de la masse effective avec l'épaisseur déposée** La masse effective de l'électron de l'état de Shockley a également été mesurée. Les états de Shockley présentent comme on l'a vu auparavant une dispersion parabolique d'électrons presque libres. La masse effective est liée à l'interaction entre l'électron et le potentiel cristallin et détermine la courbure de la parabole. Pour mesurer la masse effective on procède de la façon suivante : on détermine par un ajustement la position en énergie des pics pour chaque angle d'émission, et à l'aide des lois de conservation du vecteur d'onde parallèle (équation 4.3) on calcule la dispersion expérimentale  $E(\vec{k}_{//})$ . En ajustant ces données avec une parabole on détermine la masse effective. La figure 4.29 montre les dispersions

expérimentales mesurées en He I pour des épaisseurs de 0 à 5 monocouches déposées à 300 K. Outre le décalage en énergie du bas de bande, on remarque que la courbure de la bande change avec l'épaisseur déposée. Les ajustements paraboliques obtenus sur ces dispersions sont représentés sur la figure 4.30, ainsi que les masses effectives qui en sont déduites. On peut remarquer que l'erreur expérimentale augmente sur des dépôts plus épais puisque la bande se rapproche du niveau de Fermi et que l'ajustement est alors effectué sur un nombre plus faible de points expérimentaux.

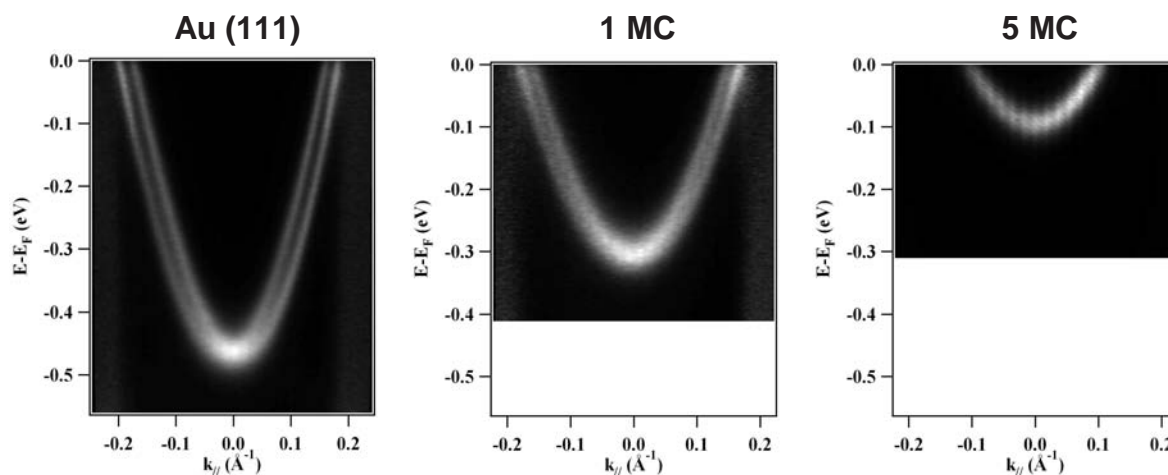


FIG. 4.29 – Dispersions de l'état de Shockley mesurées à 90 K sur le substrat nu, et sur le substrat recouvert de 1 MC et de 5 MC d'Ag.

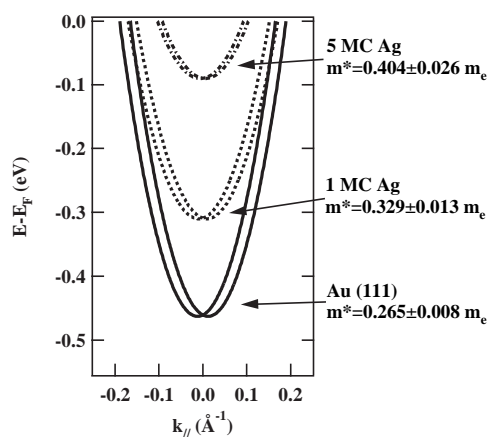


FIG. 4.30 – Ajustements paraboliques des dispersions de la figure 4.29.

La variation de la masse effective avec l'épaisseur d'Ag déposée est présentée en figure 4.31. A l'instar de ce qui est observé pour l'énergie au bas de bande, la masse effective varie continûment entre la valeur de l'or massif et celle de l'argent massif. La courbe en

traits pleins est un ajustement exponentiel de même type que l'équation 4.6, donnant une longueur d'atténuation  $\beta_{Au}^{-1} = 9 \text{ \AA}$ , une valeur proche de la valeur obtenue dans le cas de l'énergie au bas de bande. La masse effective étant liée à l'interaction de l'électron avec le potentiel cristallin parallèlement à la surface, cela suggère que la modification de la masse effective est également due à la modification du potentiel à la surface et que sa variation avec l'épaisseur est liée à l'atténuation de la fonction d'onde dans le volume.

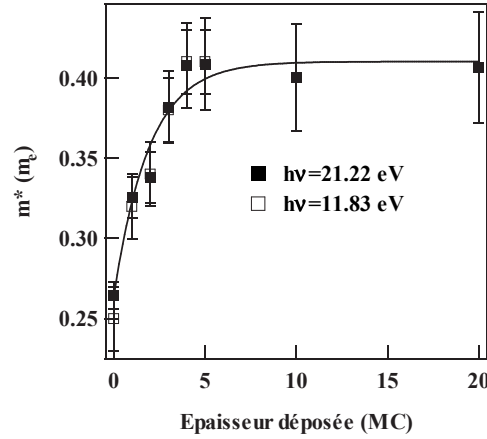


FIG. 4.31 – Variation de la masse effective avec l'épaisseur d'Ag. La courbe en trait plein est un ajustement exponentiel (voir texte).

**Evolution du décalage de spin-orbite avec l'épaisseur déposée** Les modifications du décalage de spin-orbite dues à l'adsorption d'espèces chimiques à la surface ont été étudiées dans le cas de gaz rares sur Au(111) [12, 35] et d'alcalins sur Mo(110) et W(110) [76, 75, 74] (cf. chapitre 3). Le système Ag/Au(111) constitue un système très intéressant de par les similitudes structurales et électroniques de ces matériaux.

L'effet du couplage spin-orbite sur l'état de Shockley est une levée de dégénérescence entre les deux polarisations de spin proportionnelle au vecteur d'onde (cf. chapitre 3)

$$\Delta E(\vec{k}_{//}) = 2\alpha_R k_{//}. \quad (4.7)$$

qui dans le cas de bandes paraboliques équivaut à un décalage en vecteur d'onde  $\Delta k_{//}$  entre les deux polarisations, chaque bande étant centrée en  $\pm \frac{\Delta k_{//}}{2}$ . D'après l'équation de dispersion [5]

$$E_{\pm}(\vec{k}_{//}) = \frac{\hbar^2 (k_{//} \pm \frac{\Delta k_{//}}{2})^2}{2m^*} + E_0 \quad (4.8)$$

on déduit la relation entre  $\Delta k_{//}$  et  $\alpha_R$  :

$$\alpha_R = \frac{\hbar^2 \Delta k_{//}}{2m^*} \quad (4.9)$$

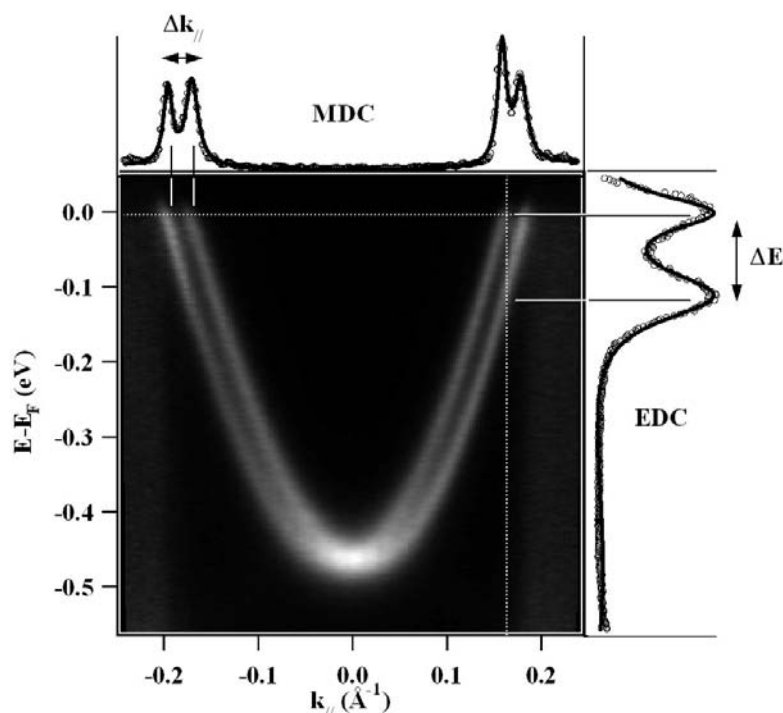


FIG. 4.32 – Schéma montrant les données extraites des dispersions mesurées expérimentalement : le splitting en énergie à  $\vec{k}_F$ ,  $\Delta E$ , et le splitting en vecteur d'onde à  $E_F$ ,  $\Delta k_{//}$ .

A partir des EDC expérimentales on a mesuré  $\Delta E$  au vecteur d'onde de Fermi de la branche intérieure et à partir des MDC au niveau de Fermi on a mesuré  $\Delta k_{//}$  (voir figure 4.32). Le terme de Rashba  $\alpha_R$  a été calculé de deux façons, à partir de  $\Delta E$  à  $k_F$  et également à partir de  $\Delta k_{//}$ , ce qui permet de vérifier la cohérence des résultats obtenus. La figure 4.33a) montre les EDC à émission normale (en pointillés) et les spectres à un angle correspondant au vecteur d'onde de Fermi (en trait plein).

Pour le substrat on voit à  $k_F$  deux pics séparés de  $110 \pm 5$  meV correspondant aux deux sous-bandes polarisées, en accord avec les données de la littérature [71, 15]. L'écart en énergie a été évalué en faisant un ajustement des spectres expérimentaux avec deux lorentziennes dont la largeur prend en compte la largeur intrinsèque des pics (évaluée à partir du spectre à émission normale) et un élargissement lié à la courbure de la bande et aux résolutions expérimentales finies. De cette manière l'écart mesuré est fiable même lorsqu'il devient comparable à la résolution en énergie de l'analyseur. Pour 1 MC l'écart entre pics a diminué, valant  $60 \pm 5$  meV. A partir de 2 MC on ne résout plus directement deux pics, mais la forte largeur de la structure observée révèle la présence des deux contributions qui sont représentées sur le spectre à 4 MC. La largeur de la structure à  $k_F$  diminue progressivement, montrant ainsi une diminution continue de l'écart en énergie entre les sous-bandes avec l'épaisseur d'Ag déposée (voir figure 4.33b)). Celui-ci

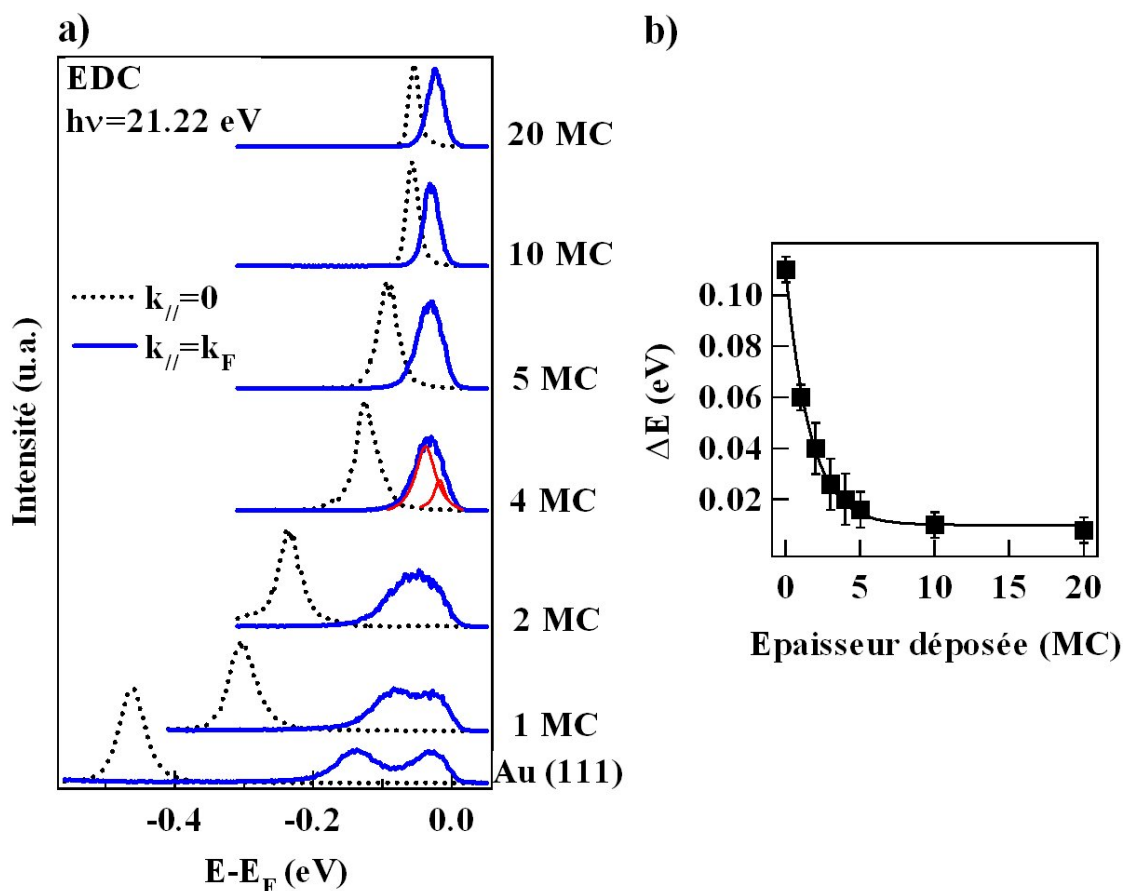


FIG. 4.33 – a) Spectres à émission normale (pointillés) et à  $k_F$  (trait plein épais) mesurés pour différentes épaisseurs d'Ag. Pour 4 MC on a fait figurer les contributions des deux sous-bandes issues de l'ajustement (trait plein fin). b) Splitting de spin-orbite  $\Delta E$  à  $k_F$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'Ag. La courbe en trait plein est un guide à l'oeil.

tend vers la valeur  $\Delta E = 8 \pm 5$  meV, une valeur supérieure aux prédictions de calculs ab-initio ( $\Delta E = 1$  meV) de la littérature [5].

La figure 4.34 illustre schématiquement l'influence d'une largeur en énergie finie (cela comprend à la fois la résolution et la largeur intrinsèque des pics) sur la largeur des MDC. L'effet en est un élargissement qui dépend de la courbure de la bande. Plus la bande est plate, plus l'élargissement est important.

La figure 4.35 montre les MDC au niveau de Fermi mesurées pour différentes épaisseurs d'Ag. L'origine est prise à la moyenne des vecteurs d'onde de Fermi des deux sous-bandes. Les courbes en trait plein sont des ajustements par deux lorentziennes dont la largeur prend en compte la courbure de la bande et les résolutions expérimentales, comme on vient de le présenter. Sur la MDC de l'Ag chaque pic a une largeur



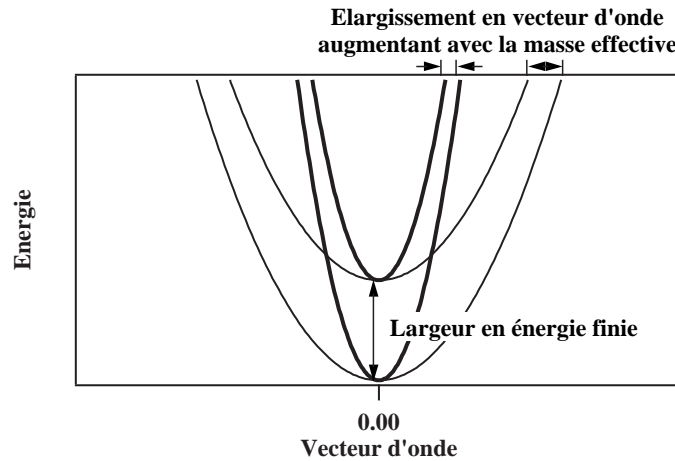


FIG. 4.34 – Représentation schématique de l'effet d'une résolution en énergie finie sur la largeur des MDC pour des bandes paraboliques de masses effectives différentes.

angulaire de  $0.37^\circ$ . En raison de la forte courbure de la bande dans l'Au, la largeur mesurée définit en très bonne approximation la résolution angulaire. Pour des épaisseurs croissantes, la masse effective augmente, et la largeur intrinsèque des pics diminue. Ces deux effets ont une influence opposée sur l'élargissement des MDC, ce qui limite la variation de la largeur de celles-ci. Les deux contributions lorentziennes figurent en pointillés sur les spectres à 4 MC et 10 MC, où on peut voir que la largeur des contributions varie effectivement peu avec l'épaisseur : pour 20 MC la largeur de chaque contribution est de  $0.53^\circ$ . On remarque la présence de deux pics associés aux deux sous-bandes de spin, qui sont directement résolus jusqu'à 4 MC. L'écart en vecteur d'onde  $\Delta k_{//}$  entre pics diminue continûment avec l'épaisseur, en accord avec la variation de  $\Delta E$ , et tend vers une valeur limite proche de  $0.006 \text{ \AA}^{-1}$ , supérieure aux prévisions théoriques pour Ag (111) ( $\Delta k_{//}=0.0013 \text{ \AA}^{-1}$  d'après [5]).

Cependant dans cette même référence les MDC au niveau de Fermi mesurées sur Ag (111) ont une largeur  $\Delta\theta=0.5^\circ$ , qui suggère pour Ag(111) une valeur de  $\Delta k_{//}$  plus proche de  $0.005 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans nos mesures le pic dans la MDC correspondant à 20 MC a une largeur de  $0.6^\circ$  (comprenant les deux contributions de  $0.53^\circ$ ), ce qui est équivalent à la valeur tirée de [5] à l'erreur expérimentale près.

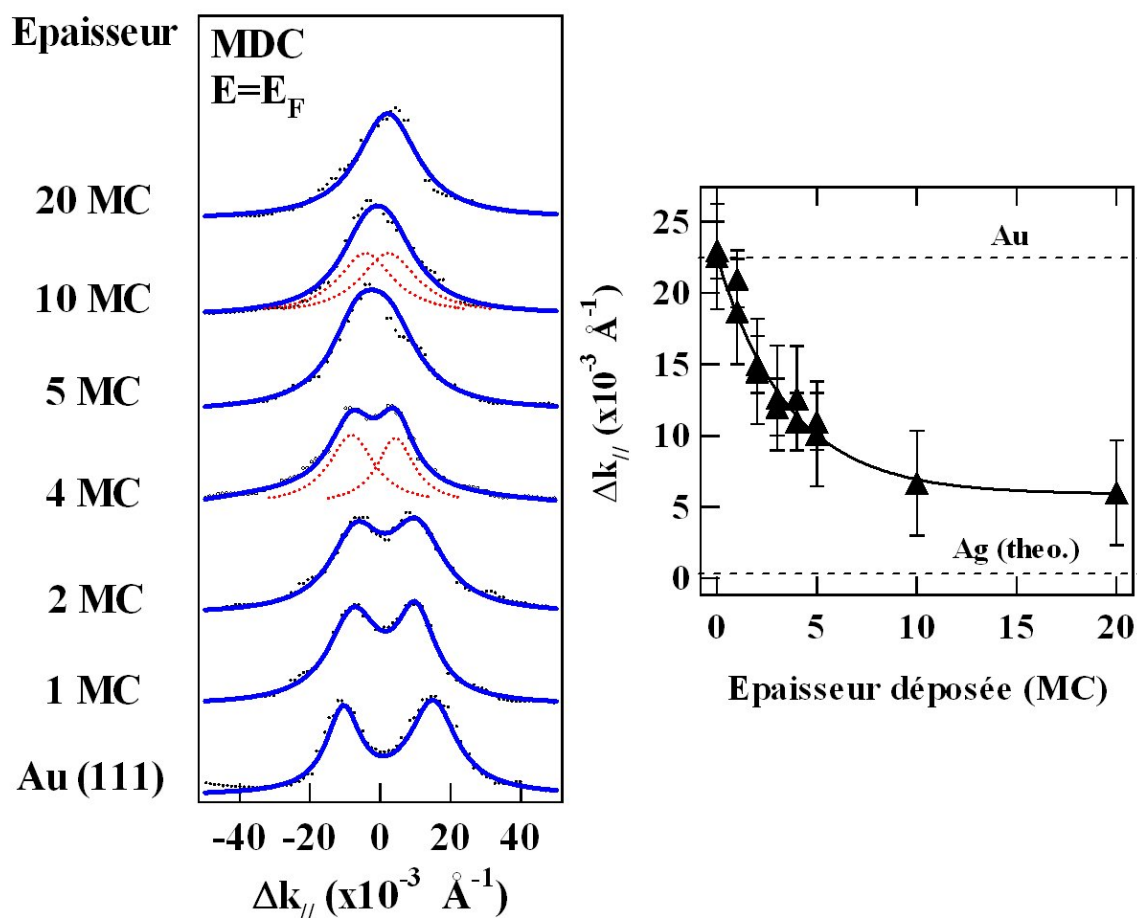


FIG. 4.35 – MDC mesurées au niveau de Fermi pour différentes épaisseurs d'Ag et variation du décalage en vecteur d'onde  $\Delta k_{||}$  avec l'épaisseur d'Ag.

A partir de ces mesures on a déterminé le terme de Rashba comme expliqué plus haut. L'ensemble des résultats obtenus par les deux méthodes est présenté en figure 4.36. La courbe noire est un ajustement exponentiel des données d'après l'équation 4.6. Là encore on a une variation continue de la grandeur considérée proche d'une loi exponentielle, avec une longueur d'atténuation  $\beta_{Au}^{-1} = 9.5 \text{ \AA}$ , très proche des valeurs obtenues pour la masse effective et l'énergie au bas de bande. Le terme de Rashba semble tendre vers une valeur proche de  $0.1 \text{ eV.\AA}$  une valeur un ordre de grandeur supérieure aux prévisions des calculs ab-initio cités plus-haut, mais comparable à la valeur que l'on peut extraire à partir de la référence [5] ( $2\alpha_R = 0.06 \text{ eV.\AA}^{-1}$ ).

L'intensité du couplage spin-orbite, symbolisée par le terme de Rashba, décroît donc qualitativement et quantitativement de manière semblable aux autres paramètres de l'état de surface. Les causes de cette variation, et par là-même les paramètres influant le couplage spin-orbite de l'état de Shockley seront discutés par la suite.

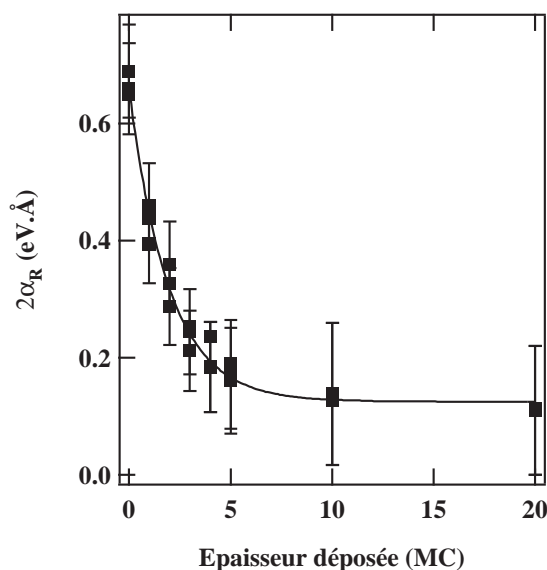


FIG. 4.36 – Terme de Rashba en fonction de l'épaisseur d'Ag, dans le cas d'une interface quasi-abrupte. La courbe en trait plein est un ajustement suivant une loi exponentielle de même type que l'équation 4.6.

#### 4.4.1.2 Effet du recuit

Les mesures Auger et STM ont montré que le recuit a pour effet d'activer la ségrégation d'or à la surface, amenant à la formation d'un alliage de surface désordonné  $\text{Au}_x\text{Ag}_y$  dont on peut ajuster la stœchiométrie moyenne en contrôlant la température et le temps de recuit. Les propriétés électroniques de l'alliage ont été étudiées en fonction des conditions de recuit et de l'épaisseur initiale déposée. Malgré le désordre chimique il existe un état de surface très bien défini dans l'alliage, comme il est montré en figure 4.37 dans le cas d'1 MC recuite à 475 K mesurée en Ar I. Sur la figure est également présenté l'état de surface mesuré sur 1 MC déposée à 300 K. On remarque que les propriétés de l'état de surface dans l'alliage diffèrent des propriétés dans l'interface abrupte, avec notamment une énergie au bas de bande et un décalage de spin-orbite plus élevés. Des états de surface de type Tamm ou Shockley ont déjà été observés dans des alliages désordonnés, comme par exemple  $\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$  [45, 46] ou l'alliage de surface  $\text{Au}_x\text{Cu}_y$  [60]. Dans tous ces cas les propriétés des états de surface sont différentes de ce qui est observé sur les matériaux purs. L'existence d'un état de surface parfaitement défini dans un alliage désordonné peut surprendre. En effet, la symétrie de translation du cristal est brisée dans l'alliage puisque les sites atomiques sont occupés aléatoirement par de l'Ag ou de l'Or. L'effet résultant devrait être un fort élargissement des pics de photoémission, voire une disparition totale de l'état de surface. Comme on peut le voir sur la figure 4.37 et la figure 4.38, aucun élargissement significatif n'est visible dans l'alliage, même pour de forts recuits. Cela signifie que la cohérence de l'onde électronique est peu affectée par le

désordre chimique dans l'interface.

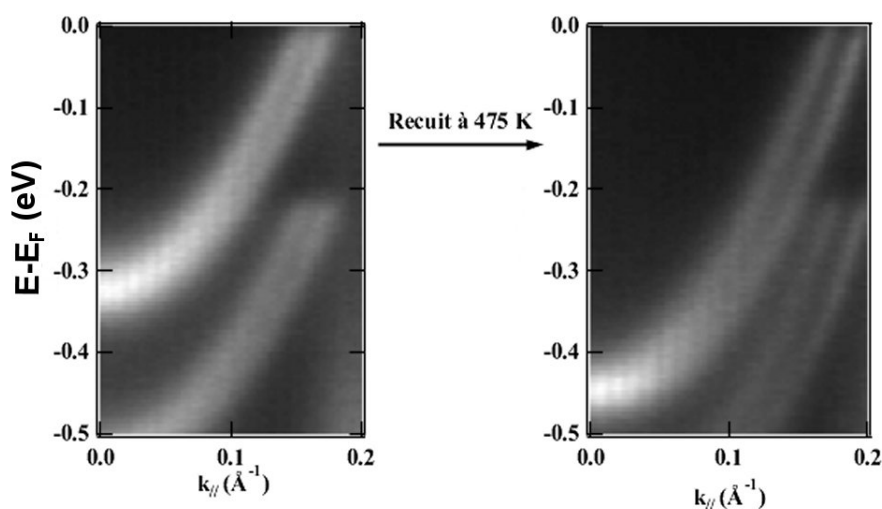


FIG. 4.37 – *Dispersions de l'état de Shockley mesurées à 90 K avec le rayonnement Ar I, sur 1 MC d'Ag, après dépôt à 300 K, et après recuit à 475 K.*

**Etude en fonction de la température** L'effet de la température de recuit sur l'état de surface a été étudié par photoémission. On a choisi d'étudier en détails le cas d'un film de 3 MC d'Ag, épaisseur pour laquelle les paramètres de l'état de surface sont intermédiaires entre ceux du substrat et ceux de l'Ag massif. En particulier l'intensité du couplage spin-orbite est significativement réduite mais reste directement mesurable, ce qui permet de détecter de petites variations. Expérimentalement on a procédé comme suit : le dépôt de 3 MC effectué à 300 K est recuit à une température donnée un temps donné, puis est rapidement refroidi à 90 K pour être mesuré en photoémission. Après la mesure l'échantillon est recuit à une température supérieure à la précédente pendant une durée donnée, puis mesuré de nouveau à froid, et ainsi de suite. De cette manière l'échantillon est figé dans une configuration donnée à chaque mesure de photoémission. La figure 4.38 montre les dispersions mesurées en He I à 90 K sur 3 MC déposées à 300 K puis recuites à différentes températures. On remarque tout d'abord que l'énergie au bas de bande augmente avec la température de recuit et se rapproche de l'énergie mesurée sur le substrat d'Au. On remarque ensuite que le décalage de spin-orbite augmente également avec la température, comme on peut le voir directement sur la dispersion mesurée après recuit à 570 K. A cette dernière température l'intensité Auger de l'Au est proche de l'intensité mesurée sur le substrat nu (cf. figure 4.39), ce qui signifie que la quantité d'argent proche de la surface est devenue très faible. Les propriétés de l'état de surface se sont rapprochées de celles de l'Au massif avec le recuit. La modification de l'état de Shockley avec le recuit semble donc corrélée à la ségrégation d'or à la surface.

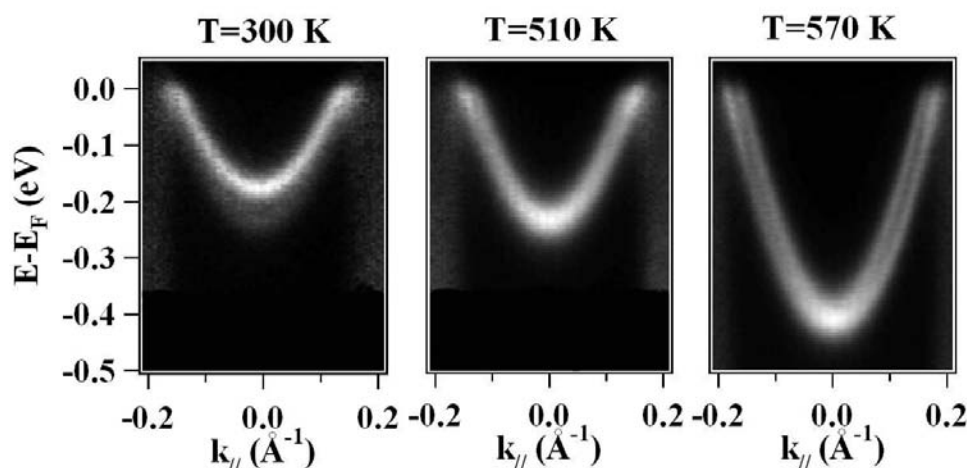


FIG. 4.38 – *Dispersions de l'état de Shockley mesurées à 90 K avec le rayonnement He I, sur 3 MC d'Ag, à différentes températures.*

Cette hypothèse est confirmée par l'analyse de la figure 4.39 qui montre l'énergie au bas de bande et le terme de Rashba de l'état de surface en fonction de la température de recuit, ainsi que l'intensité normalisée de la raie Au NVV. L'intensité Auger reste constante jusqu'à environ 450 K puis augmente rapidement, comme on l'a vu précédemment. L'énergie au bas de bande et le terme de Rashba suivent la même variation que l'intensité Auger, avec une valeur qui reste constante à l'erreur expérimentale près jusqu'à 450 K puis évolue ensuite vers la valeur correspondant à l'au massif.

On a reporté sur la figure 4.40 le terme de Rashba et l'énergie au bas de bande en fonction de l'intensité Auger. Les droites en traits pleins sont des ajustements linéaires des données. Il apparaît sur ce graphique que les paramètres de l'état de surface sont en bonne approximation proportionnels à l'intensité Auger. Pour interpréter ce résultat, on doit rappeler que le libre parcours moyen d'électrons Auger à 69 eV (énergie de la raie Au NVV) n'est pas fondamentalement différent du libre parcours moyen de photoélectrons de 20 eV environ (électrons provenant de l'état de surface). La spectroscopie Auger sonde une épaisseur de quelques Å (entre 5 et 10 Å pour la plupart des matériaux), équivalente à l'épaisseur sondée par photoémission, mais également à l'épaisseur dans laquelle l'état de surface est localisé. Par spectroscopie Auger on obtient donc en bonne approximation la quantité d'au sondée par l'état de surface, et par photoémission on mesure les propriétés de l'état de surface correspondant à cette quantité d'au. Par conséquent la variation linéaire de l'énergie au bas de bande et du terme de Rashba avec l'intensité Auger de l'au suggère que les paramètres de l'état de surface sont proportionnels à la quantité d'au sondée par la fonction d'onde. On reviendra sur ce point dans la discussion.

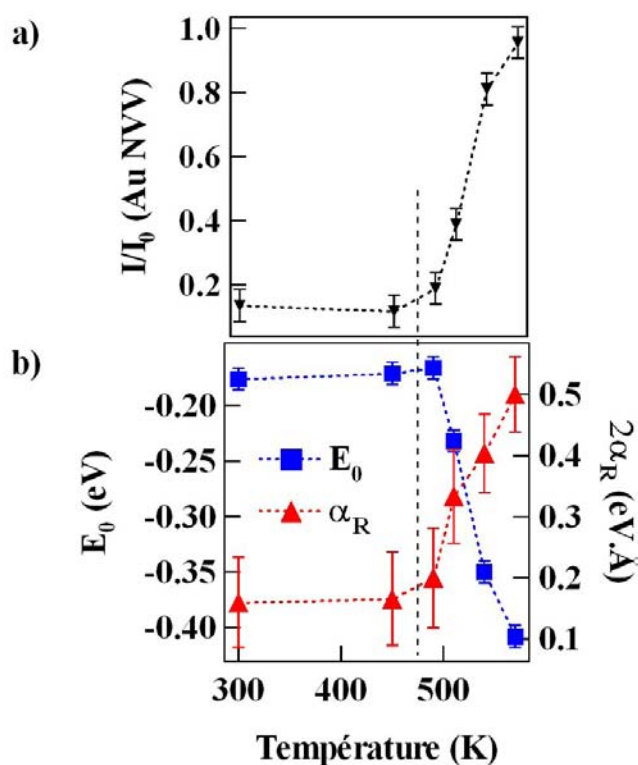


FIG. 4.39 – a) Intensité Auger de la raie Au NVV en fonction de la température. b) Énergie au bas de bande et terme de Rashba de l'état de surface mesurés en fonction de la température sur un dépôt de 3 MC d'Ag.

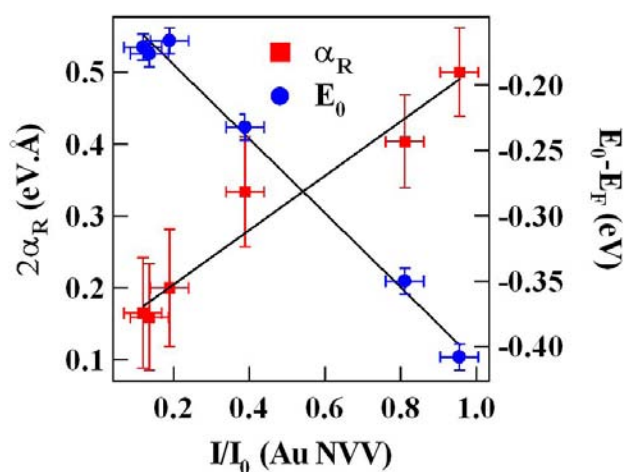


FIG. 4.40 – Énergie au bas de bande et terme de Rashba en fonction de l'intensité Auger Au NVV.

### 4.4.2 Résumé des mesures de photoémission

On fait ici un résumé des mesures de photoémission regroupant le comportement qualitatif de l'état de surface en fonction de la morphologie de l'interface, et les valeurs numériques des différents paramètres.

Lorsque l'interface est quasi-abrupte, les propriétés de l'état de surface varient continûment, de celles de l'au massif vers celles de l'Ag massif. On interprète la variation en termes de profondeur de pénétration de l'état de surface dans le cristal, comme il sera discuté dans le chapitre suivant. Les différents paramètres (énergie au bas de bande  $E_0$ , masse effective  $m^*$ , splitting de spin-orbite en énergie  $\Delta E$ , en vecteur d'onde  $\Delta k_{//}$ , et terme de Rashba), mesurés à 90 K, sont regroupés dans le tableau récapitulatif 4.3.

Épaisseur (MC)	$E_0$ (meV)	$\frac{m^*}{m_e}$	$\Delta E$ (meV)	$\Delta k_{//}$ $\text{\AA}^{-1}$	$2\alpha_R$ (eV. $\text{\AA}^{-1}$ )
Au(111)	$475 \pm 5$	$0.265 \pm 0.008$	$110 \pm 5$	$0.023 \pm 0.003$	$0.66 \pm 0.079$
1	$304 \pm 5$	$0.329 \pm 0.013$	$60 \pm 5$	$0.019 \pm 0.003$	$0.394 \pm 0.073$
2	$237 \pm 5$	$0.343 \pm 0.016$	$40 \pm 10$	$0.015 \pm 0.003$	$0.288 \pm 0.073$
3	$168 \pm 5$	$0.378 \pm 0.022$	$26 \pm 10$	$0.013 \pm 0.003$	$0.212 \pm 0.073$
4	$125 \pm 5$	$0.404 \pm 0.026$	$20 \pm 10$	$0.013 \pm 0.003$	$0.184 \pm 0.077$
5	$93 \pm 5$	$0.408 \pm 0.028$	$16 \pm 7$	$0.010 \pm 0.003$	$0.171 \pm 0.090$
10	$59 \pm 5$	$0.400 \pm 0.032$	$10 \pm 5$	$0.007 \pm 0.003$	$0.138 \pm 0.12$
20	$58 \pm 5$	$0.406 \pm 0.033$	$8 \pm 5$	$0.006 \pm 0.003$	$0.110 \pm 0.1$

TAB. 4.3 – Tableau récapitulatif des paramètres mesurés à 90 K sur l'état de surface en fonction de l'épaisseur, pour des interfaces quasi-abruptes.

Dans l'alliage de surface les propriétés de l'état de surface se modifient progressivement à mesure que la concentration en Au augmente. L'état de Shockley tend à retrouver les paramètres correspondants à l'au massif, ce qui est interprété en termes de proportion d'au sondée par la fonction d'onde de l'état de surface. On discutera ce point plus en détails dans le chapitre suivant.

# Chapitre 5

## Discussion

Dans ce chapitre on discute l'influence des propriétés structurales et des modifications du potentiel cristallin sur les propriétés de l'état de surface. Dans un premier temps le cas des interfaces quasi-abruptes est étudié, avec l'introduction d'un modèle unidimensionnel pour calculer l'énergie de l'état de surface en fonction de l'épaisseur déposée. A partir de ce modèle sont discutés les paramètres pertinents pour rendre compte des modifications de l'interaction de spin-orbite avec l'épaisseur déposée. Dans un deuxième temps le cas de l'alliage de surface est étudié, et les hypothèses proposées dans le cas des interfaces quasi-abruptes sont utilisées pour modéliser les résultats de photoémission. Les deux types d'interfaces sont complémentaires :

- dans l'interface quasi-abrupte on "enterre" le substrat d'Au sous une épaisseur contrôlée d'Ag, et par là-même on diminue de manière contrôlée la quantité d'Au susceptible d'être sondée par l'état de surface ;
- Dans l'alliage de surface on fait le chemin inverse, c'est-à-dire qu'on fait remonter de l'Au près de la surface, là où la densité électronique de l'état de surface est plus importante.

### 5.1 Cas des interfaces abruptes

On étudie tout d'abord le cas des interfaces abruptes, dans lequel le système peut être schématiquement présenté comme un cristal dont la structure cristallographique est celle de l'Au mais dont les plans atomiques au voisinage de la surface ont un potentiel se rapprochant de celui d'une surface d'Ag (111).



### 5.1.1 Calcul de l'énergie de l'état de surface

L'énergie de l'état de surface a tout d'abord été calculée en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée.

#### 5.1.1.1 Description du modèle utilisé

Pour les calculs on a utilisé le pseudo-potentiel unidimensionnel introduit par Chulkov [4] pour calculer l'énergie des états de surface et des états images sur les surfaces métalliques. Ce pseudo-potentiel est une forme analytique simple s'approchant en très bonne approximation du potentiel effectif dans la direction perpendiculaire à la surface calculé par des méthodes auto-cohérentes. Le potentiel est décomposé en quatre parties définies comme suit :

$$V_1(z) = A_{10} + A_1 \cos\left(\frac{2\pi}{a_s} z\right), \quad z < D \quad (5.1)$$

$$V_2(z) = -A_{20} + A_2 \cos[\beta(z - D)], \quad D < z < z_1 \quad (5.2)$$

$$V_3(z) = A_3 \exp[-\alpha(z - z_1)], \quad z_1 < z < z_{im} \quad (5.3)$$

$$V_4(z) = \frac{\exp[-\lambda(z - z_{im})] - 1}{4(z - z_{im})}, \quad z_{im} < z \quad (5.4)$$

La figure 5.1 donne une représentation de ce potentiel près de la surface. Il y a 10 paramètres dans ce jeu d'équations, 4 étant indépendants, les 6 autres étant définis par les conditions de continuité du potentiel et de sa dérivée première. Les paramètres indépendants choisis sont  $A_{10}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$  et  $\beta$  :

- $A_{10}$  est la valeur moyenne du potentiel cristallin, appelée  $V_0$  dans le chapitre 3,
- $A_1$  est l'amplitude de la composante sinusoïdale du potentiel, appelée  $V_G$  dans le chapitre 3.
- $A_2$  est l'amplitude du potentiel au niveau du dernier atome,
- $\beta^{-1}$  donne la largeur du puits de potentiel séparant le cristal du vide.

Dans les calculs,  $A_{10}$  et  $A_1$  déterminent la position et la largeur du gap, alors que  $A_2$  et  $\beta$  déterminent la position de l'état de surface. Toutes les énergies sont définies par rapport au niveau du vide, c'est pourquoi on introduit le travail de sortie afin de déterminer la position du niveau de Fermi et d'obtenir directement l'énergie de liaison de l'état de surface.

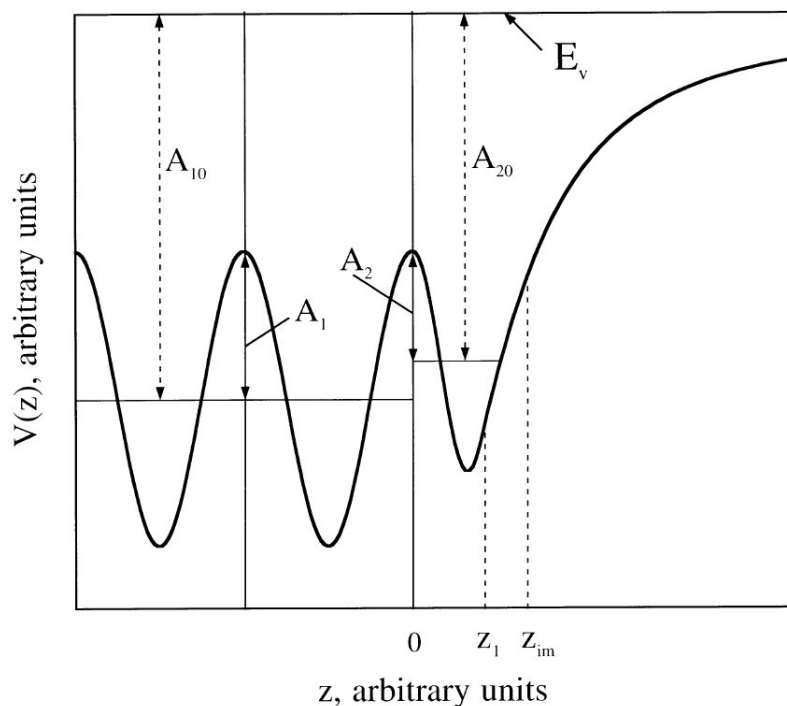


FIG. 5.1 – Représentation du pseudopotentiel utilisé pour les calculs. D’après [4].

### 5.1.1.2 Résultats des calculs

Dans un premier temps on a cherché à reproduire la structure électronique de l’or et de l’argent massif. Les calculs ont été effectués par la méthode Numérov basée sur un développement limité de l’équation de Schrödinger [93]. Le potentiel utilisé comprend 30 plans atomiques, épaisseur pour laquelle on a vérifié l’absence d’effets de taille sur l’énergie de l’état de surface. Les paramètres utilisés ainsi que les énergies calculées sont résumés dans le tableau 5.1. Ces paramètres reproduisent bien la position et la largeur du gap, ainsi que la position de l’état de surface, mesurées expérimentalement.

Element	$A_{10}$ (eV)	$A_1$ (eV)	$A_2$ (eV)	$\beta$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$E_0^{calc} - E_F$ (meV)	$E_0^{exp} - E_F$ (meV)
Au(111)	-11.05	2.3	3.8576	4.48	-475	-485/-475
Ag(111)	-9.55	2.15	3.8442	4.58	-59	-63/-58

TAB. 5.1 – Tableau récapitulatif des paramètres utilisés dans les calculs.

Dans un deuxième temps on a construit le potentiel correspondant au cristal d’or recouvert de  $N$  plans atomiques d’argent. Le potentiel ainsi construit se décompose en trois parties : le substrat, où le potentiel est décrit par l’équation 5.1, la zone interfaciale

où le potentiel moyen varie linéairement entre le potentiel moyen de l'or et celui de l'argent, puis la couche adsorbée où on garde le potentiel utilisé pour l'Ag massif, et notamment les paramètres  $A_2$  et  $\beta$  (voir figure 5.2). On a donc deux paramètres variables, l'épaisseur d'Ag déposée et le travail de sortie. Pour ce dernier on a utilisé les valeurs déduites de l'étude Auger en fonction de l'épaisseur déposée.

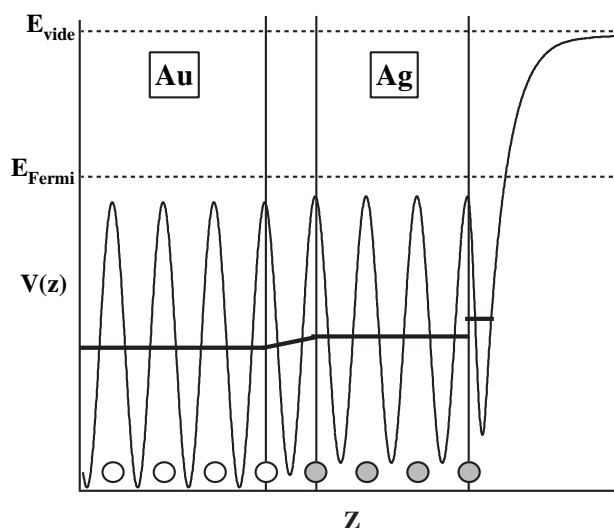


FIG. 5.2 – Représentation du potentiel utilisé pour simuler les interfaces Ag/Au.

Les résultats des calculs sont présentés en figure 5.3, où ils sont comparés aux résultats expérimentaux. Les calculs reproduisent la variation globale de l'énergie de l'état de surface observée expérimentalement, mais l'accord quantitatif avec l'expérience n'est pas parfait, la variation expérimentale étant un peu plus lente que la variation calculée. On peut avancer plusieurs hypothèses pour expliquer la différence entre la variation calculée et la variation mesurée.

Tout d'abord, on a vu dans le chapitre précédent que l'interface n'est pas rigoureusement abrupte et que le plan atomique d'Ag en contact avec le substrat contient probablement environ 5 % d'Au. On a essayé d'introduire cette interdiffusion dans le modèle. Pour cela, on a construit au niveau de l'interface un potentiel comme la moyenne pondérée des potentiels de l'Au massif et de l'Ag massif. Comme on considère un cas où l'interdiffusion est faible, en bonne approximation seuls le dernier plan du substrat d'Au et le premier plan de la couche d'Ag sont modifiés. Le calcul donne alors pour 1 MC une énergie de liaison variant entre 297 et 317 meV pour une concentration d'Au comprise entre 5 et 15 %. La prise en compte de l'interdiffusion dans le premier plan permet donc de retrouver un bon accord avec la valeur expérimentale de l'énergie de l'état de surface dans le cas d'1 MC ( $304 \pm 5$  meV). Cependant le modèle est incapable de reproduire l'énergie mesurée pour 2 MC, à moins d'introduire environ 30 % d'Au dans

la couche d'Ag, ce qui est une valeur beaucoup trop élevée en regard des informations collectées sur la croissance de l'interface. On atteint donc ici les limites du modèle et il est difficile de se prononcer par le biais de celui-ci sur l'effet réel de l'interdiffusion dans le cas des interfaces quasi-abruptes.

Ensuite il est possible que la sous-estimation des énergies de liaison soit une erreur inhérente au modèle, ou plus particulièrement à la forme du potentiel au niveau de l'interface et vers le vide. Cette hypothèse est appuyée par les calculs réalisés sur l'interface Ag/Cu(111), qui donnent également pour les énergies au bas de bande une variation plus rapide que la variation mesurée [40].

Cependant l'accord entre la théorie et l'expérience est tout-de-même satisfaisant au vu de la simplicité du modèle et des approximations utilisées.

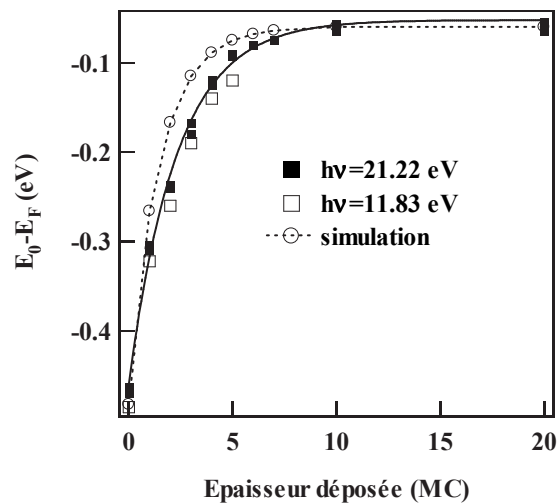


FIG. 5.3 – *Energie au bas de bande en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée.*

### 5.1.1.3 Interprétation

Pour expliquer les résultats expérimentaux on a émis dans le chapitre précédent l'hypothèse que les proportions respectives d'Au et d'Ag sondés par la fonction d'onde déterminent l'énergie au bas de bande. Cette hypothèse est confrontée aux résultats des calculs afin de mettre en lumière le lien entre la composition chimique et la structure de l'interface et les propriétés de l'état de Shockley.

Dans la figure 5.4 sont comparées les densités électroniques calculées dans le cas du substrat d'Au, d'1 MC d'Ag, de 5 et 10 MC d'Ag, avec une interface abrupte. Le potentiel proche de la surface est modifié en présence d'Ag par rapport au potentiel de l'Au, ce qui cause un décalage en énergie de l'état de Shockley vers le niveau de Fermi. Pour comparer directement les fonctions d'onde on a aligné les surfaces. Pour 1 MC la fonction d'onde est très peu modifiée par rapport au substrat, ce qui justifie un

traitement perturbatif de l'interface pour de faibles épaisseurs. Lorsque l'épaisseur de la couche d'Ag augmente, la densité électronique de l'état de Shockley se trouve localisée de plus en plus dans l'Ag et sonde un potentiel qui est majoritairement celui de l'Ag. Pour de grandes épaisseurs l'état de surface est entièrement localisé dans l'Ag et montre les propriétés correspondant à un cristal d'Ag. On peut remarquer que la longueur d'atténuation de la fonction d'onde est plus faible dans le cas de l'or et augmente avec l'épaisseur. Pour 5 MC la fonction d'onde est déjà majoritairement localisée dans la couche d'Ag et se trouve moins atténuée que dans le cas de l'au. On reviendra sur ce point par la suite.

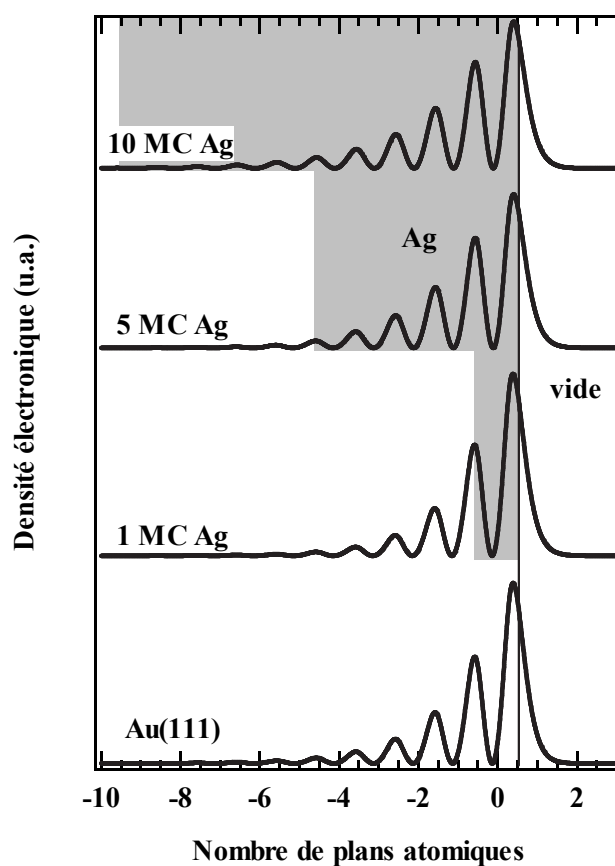


FIG. 5.4 – Densités électroniques calculées pour différentes épaisseurs. L'origine est prise sur le dernier plan atomique.

## 5.1.2 Calcul du terme de Rashba

### 5.1.2.1 Hypothèses proposées

Le couplage spin-orbite sur l'état de Shockley est influencé par plusieurs paramètres : le gradient de potentiel à la surface, qui est lié au travail de sortie de l'échantillon, le gradient de potentiel atomique, qui est lié à la charge nucléaire des atomes du cristal, et le degré de localisation de l'état de surface qui, en localisant plus ou moins la densité électronique au niveau du gradient de potentiel de surface, détermine l'"intensité" de la brisure de symétrie de translation ressentie par l'état de surface.

La localisation de l'état de surface est liée à sa position dans le gap de volume : en milieu de gap la longueur d'atténuation est minimale et augmente à mesure que l'état de surface se rapproche des bords du gap (voir figure 5.5 a)). Dans l'or par exemple l'état de surface est situé environ 600 meV au dessus du bas de gap alors que dans l'argent il se situe à environ 330 meV du bas de gap, et par conséquent l'état de Shockley de l'or est plus localisé à la surface que celui de l'argent. Ceci peut-être un des paramètres qui jouent un rôle sur le décalage de spin-orbite, comme il a été proposé dans la littérature (Li/W et Li/Mo) [76] : un état situé en milieu de gap ressentira plus fortement la brisure de symétrie et le potentiel de surface, et montrera un décalage de spin-orbite plus grand. Cet argument n'est pas valable dans l'interface Ag/Au, où on observe une diminution continue du terme de Rashba. Notamment pour les deux ou trois premiers plans atomiques d'Ag déposés l'épaisseur d'Ag n'est pas suffisante pour former une véritable structure de bandes dans la direction perpendiculaire à la surface et le gap observé est toujours celui de l'Au. Or dans ce cas l'état de surface se rapproche du niveau de Fermi, et par conséquent du milieu de gap. L'effet devrait alors être une augmentation du décalage de spin-orbite avec l'épaisseur déposée, comme il a été observé dans le cas d'alcalins sur des métaux de transition [75, 74] ou de gaz rares sur les métaux nobles [35]. Dans notre cas on observe la variation opposée, ce qui suggère qu'il existe un autre mécanisme prépondérant dans le système Ag/Au(111).

La présence d'un gradient de potentiel à la surface est une condition nécessaire à l'existence d'effets non nuls du couplage spin-orbite de Rashba sur l'état de surface. Toutefois on peut facilement montrer que ce seul gradient ne permet pas de rendre compte quantitativement des décalages de spin-orbite observés, notamment sur l'Au : en effet le potentiel à la surface varie environ du travail de sortie sur une distance égale à quelques longueurs d'onde de Fermi, ce qui permet d'estimer un ordre de grandeur pour le gradient de potentiel à la surface  $\frac{dV}{dZ} \approx \frac{\Phi_S}{\lambda_F}$  et donne un terme de Rashba  $\alpha_R \approx 10^{-6}$  eV [73], à comparer à 110 meV mesurés sur Au(111). Afin de vérifier que le gradient de potentiel à la surface n'est pas non plus le paramètre prépondérant dans ce système, on a comparé la variation du travail de sortie (qui est une mesure indirecte du potentiel à la

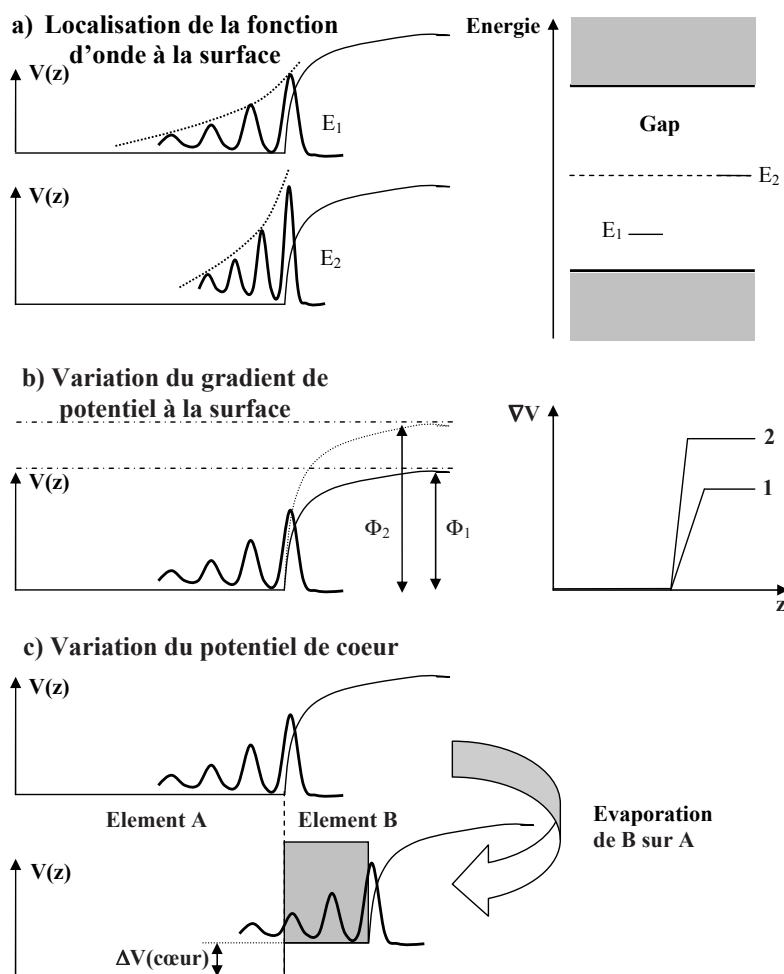


FIG. 5.5 – Schémas illustrant les hypothèses proposées pour expliquer la variation du *splitting* de spin-orbite.

surface, voir figure 5.5 b)) à la variation du terme de Rashba en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée. Ces deux grandeurs sont reportées en figure 5.6. Le travail de sortie varie rapidement, avec 60% de la variation totale s'opérant entre 0 et 1 MC, et 85% entre 0 et 2 MC. Le terme de Rashba varie plus lentement, avec environ 40% de la variation totale s'opérant entre 0 et 1 MC. Si on considère le gradient de potentiel de surface comme le paramètre majeur déterminant le décalage de spin-orbite, alors la variation du terme de Rashba devrait être plus proche de celle du travail de sortie. De plus, l'état de surface a tendance à se délocaliser quand l'épaisseur d'Ag augmente (voir figure 5.4), ce qui devrait diminuer l'influence du gradient de potentiel à la surface sur l'état de Shockley. Ces deux effets cumulés devraient entraîner une variation du terme de Rashba globalement plus rapide que la variation du travail de sortie. L'observation d'un comportement opposé montre que le travail de sortie n'est pas non plus le paramètre majeur dans la détermination du couplage spin-orbite.

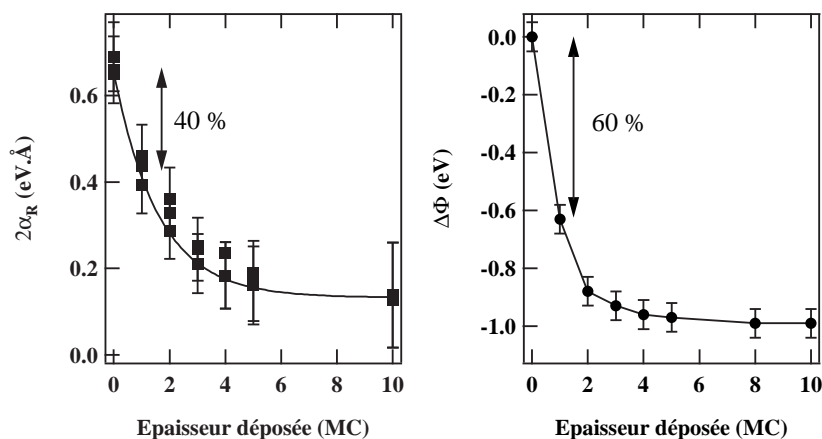


FIG. 5.6 – Comparaison de la variation du terme de Rashba et du travail de sortie montrant l'atténuation plus lente du terme de Rashba.

Le dernier paramètre pouvant influencer le couplage spin-orbite dans l'état de Shockley est le gradient de potentiel atomique, et par là-même le couplage spin-orbite atomique. Le couplage spin-orbite atomique est une propriété locale qui va varier sur chaque site du réseau cristallin en fonction de la nature de l'élément occupant chaque site. Ce paramètre est nécessaire pour rendre compte quantitativement de l'expérience, comme il a été montré théoriquement [73] et vérifié expérimentalement sur différents systèmes, notamment l'or massif. Dans le cas de l'interface abrupte Ag/Au, les N plans les plus proches de la surface sont peuplés d'atomes d'Ag et tous les autres plans sont peuplés d'atomes d'Ag plus lourds, donc ayant un couplage spin-orbite atomique plus fort (voir figure 5.5 c)). L'état de surface sonde les deux types d'atomes et ressent l'effet des deux espèces chimiques. On s'attend alors à observer un décalage de spin-orbite intermédiaire entre celui de l'Ag et celui de l'Ag. En raison de la forme de la densité électronique de l'état de surface dans la direction (111), le nombre d'atomes d'Ag sondés par l'état de surface diminue exponentiellement avec l'épaisseur de la couche d'Ag. Par conséquent le décalage de spin-orbite doit diminuer également, ce qui est effectivement observé. De plus la variation de ce paramètre avec l'épaisseur est proche de la variation de l'énergie au bas de bande, ce qui suggère que le terme de Rashba dépend linéairement de la quantité d'Ag sondée par l'état de surface. Pour vérifier cette hypothèse, on a calculé le terme de Rashba attendu pour différentes épaisseurs d'Ag.

### 5.1.2.2 Modélisation

Pour chaque épaisseur d'Ag  $\theta$ , un terme de Rashba effectif  $\alpha_R^{eff}(\theta)$  a été calculé comme la moyenne des termes de Rashba de l'Ag massif  $\alpha_R^{Au}$ , et de l'Ag massif  $\alpha_R^{Ag}$  (évalué à partir du dépôt de 20 MC, pour lequel  $\Delta k_{//}$  correspond à l'Ag massif), pondérée



par le poids  $p(\theta)$  de la densité électronique dans le substrat et dans la couche d'Ag :

$$\alpha_R^{eff}(\theta) = p(\theta)\alpha_R^{Au} + (1 - p(\theta))\alpha_R^{Ag} \quad (5.5)$$

Tous les paramètres se référant aux matériaux purs sont extraits du tableau 4.1. Le poids  $p$  a été déterminé de deux façons : dans un premier temps on a fait l'hypothèse (motivée par les résultats des calculs) que l'énergie au bas de bande mesurée expérimentalement peut s'exprimer de la même façon que le terme de Rashba :

$$E_0^{exp}(\theta) = p_{exp}(\theta)E_0^{Au} + (1 - p_{exp}(\theta))E_0^{Ag} \quad (5.6)$$

Les valeurs de  $p_{exp}$  déduites de cette façon ont été réinjectées dans l'équation 5.5 et donnent la courbe en traits pleins dans la figure 5.7. L'accord avec les valeurs expérimentales est très satisfaisant, ce qui soutient les hypothèses proposées. Pour vérifier ces hypothèses, on a calculé le terme de Rashba selon l'équation 5.5 en se basant sur les fonctions d'onde calculées, en mesurant directement la proportion de la densité électronique localisée dans la couche d'Ag. La densité électronique située à l'extérieur du cristal, au-delà d'une demi-distance interatomique de l'atome de surface, n'est pas prise en compte, puisqu'on peut supposer que l'influence du potentiel de coeur est faible à cette distance. Les valeurs calculées de cette façon figurent sur le graphe 5.7 sous la forme d'une courbe en pointillés. De même que l'énergie calculée varie plus vite que l'énergie mesurée, le terme de Rashba calculé varie plus vite que le terme de Rashba mesuré, et l'écart relatif entre mesures et expérience est sensiblement le même pour les deux paramètres. Pour l'énergie au bas de bande, la variation plus rapide issue du modèle signifie que l'effet du substrat sur l'état de surface diminue plus rapidement dans le modèle que dans les mesures. Cela signifie également que les fonctions d'onde calculées sondent moins le substrat que les fonctions d'onde réelles, ce qui explique dès lors que le terme de Rashba calculé varie plus rapidement que le terme mesuré.

Il semble donc qu'il suffise de "compter" le nombre d'atomes d'Au et d'Ag dans la fonction d'onde de l'état de surface pour en déduire simplement la valeur de l'énergie au bas de bande et du terme de Rashba. Il faut noter que la masse effective (non présentée ici) se comporte de la même façon.

Malgré sa simplicité le modèle semble tout-de-même contenir les paramètres pertinents du problème, et reproduit assez bien l'expérience. Il peut paraître surprenant qu'un modèle basé sur un pseudopotentiel, c'est-à-dire négligeant le potentiel de coeur, puisse reproduire la variation du splitting de spin-orbite, qui théoriquement est un effet à caractère atomique marqué. Cette contradiction apparente peut être résolue si on garde en mémoire que dans ce système le paramètre prépondérant dans la variation du splitting de spin-orbite est la longueur d'atténuation de la fonction d'onde dans le cristal, qui est assez bien reproduite par le modèle. La fonction d'onde réelle oscille au voisinage des noyaux atomiques, mais en moyenne son atténuation dans le cristal est la même que

celle de la pseudo-fonction d'onde (pour s'en convaincre, il suffit de se rappeler que la variation expérimentale de  $E_0$  est proche de la variation calculée).

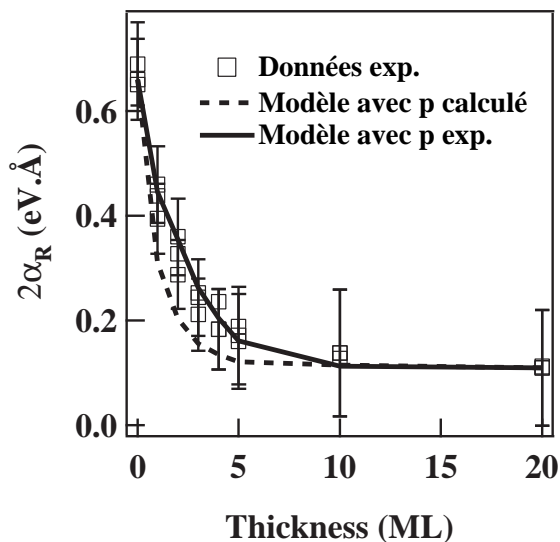


FIG. 5.7 – Evolution du terme de Rashba calculée, et mesurée, en fonction de l'épaisseur d'Ag.

## 5.2 Cas de l'alliage

A la lumière des calculs effectués sur l'interface abrupte on a modélisé l'alliage de surface et ses propriétés électroniques. Dans un premier temps on a cherché à modéliser le profil de concentration de l'alliage, puis à partir de ce profil on a extrait les paramètres de l'état de surface.

### 5.2.1 Modélisation

#### 5.2.1.1 Profil de concentration de l'alliage

Dans un premier temps le profil de concentration de l'alliage a été modélisé en fonction de la température de recuit. Le calcul est basé sur un modèle simple de diffusion unidimensionnelle dans la direction perpendiculaire à la surface. Le modèle calcule la concentration en or  $c_n^{Au}$  dans le n-ième plan atomique à partir du plan de surface. Chaque plan peut être considéré comme un site d'un réseau unidimensionnel dont le taux d'occupation est  $c_n^{Au}$ , compris entre 0 et 1. Le taux d'occupation peut varier par "saut" d'atomes d'or d'un site à l'autre avec la fréquence d'essai  $\nu$ . Ainsi le site n avec le taux d'occupation  $c_n^{Au}$  peut donner des atomes à ses deux voisins avec la même

probabilité  $\nu c_n^{Au}$  par unité de temps, et les deux sites voisins peuvent donner des atomes au site  $n$  avec les probabilités respectives  $\nu c_{n-1}^{Au}$  et  $\nu c_{n+1}^{Au}$  par unité de temps. On a donc pour chaque site l'équation suivante :

$$\frac{dc_n^{Au}}{dt} = \nu(c_{n-1}^{Au} + c_{n+1}^{Au} - 2c_n^{Au}) \quad (5.7)$$

où  $\nu = \nu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right)$ .

On prend ici l'exemple de 3 MC déposées à 300 K et recuites à différentes températures pendant un temps donné. A chaque température on mesure un spectre Auger sur la raie NVV de l'Au, puis à l'aide du modèle de diffusion on calcule un profil de concentration reproduisant l'intensité Auger mesurée. L'intensité Auger calculée est basée sur l'hypothèse d'une atténuation exponentielle du signal avec l'épaisseur d'Ag, avec un libre parcours moyen  $\lambda=1.5$  MC. Celui-ci a été estimé à partir du profil de concentration à 300 K, que l'on suppose être celui d'une interface abrupte (ce qui est valable en bonne approximation, voir chapitre précédent). Pour simplifier on garde un libre parcours moyen constant sur toute la gamme de température. Ainsi pour chaque température on calcule un profil de concentration  $C_{Au}(z, T)$  et l'intensité Auger associée

$$I(T) = I_0 \int C_{Au}(z, T) e^{-\frac{z}{\lambda}} dz \quad (5.8)$$

La fréquence d'essai est ajustée de manière à reproduire au mieux l'intensité Auger. Les paramètres utilisés pour la modélisation sont  $\nu_0 = 7.10^{16} s^{-1}$  et  $E_a = 1.83$  eV. Cette dernière valeur est assez proche de la valeur de l'énergie d'activation de diffusion de l'Ag dans l'Au tabulée dans [2]  $E_a = 1.98$  eV.

La figure 5.8 montre les profils de concentration en or calculés pour différentes températures avec ces deux paramètres, ainsi que l'intensité Auger normalisée correspondante. Notre modèle de diffusion très simple reproduit bien l'augmentation de l'intensité Auger à partir de 490 K. Sur les profils de concentration on peut voir qu'à partir de cette température la quantité d'Au ayant diffusé dans les trois plans d'Ag devient significative. A 570 K la quantité d'Ag présente dans toute l'épaisseur modélisée est négligeable et la surface devient très proche de celle de l'Au massif, ce qui explique qualitativement la modification de l'état de surface avec le recuit.

A l'aide de ce modèle on peut également reproduire l'intensité Auger mesurée sur 2 MC (figure 4.15), mais en utilisant une énergie d'activation  $E_a = 1.63$  eV, environ 10 % plus faible que l'énergie utilisée pour 3 MC. On ne sait pas si cette différence est significative par rapport à la précision des mesures d'énergie d'activation, ni si elle provient des limites du modèle lui-même, qui néglige entre autres les énergies de surface des deux métaux et l'énergie d'interface.

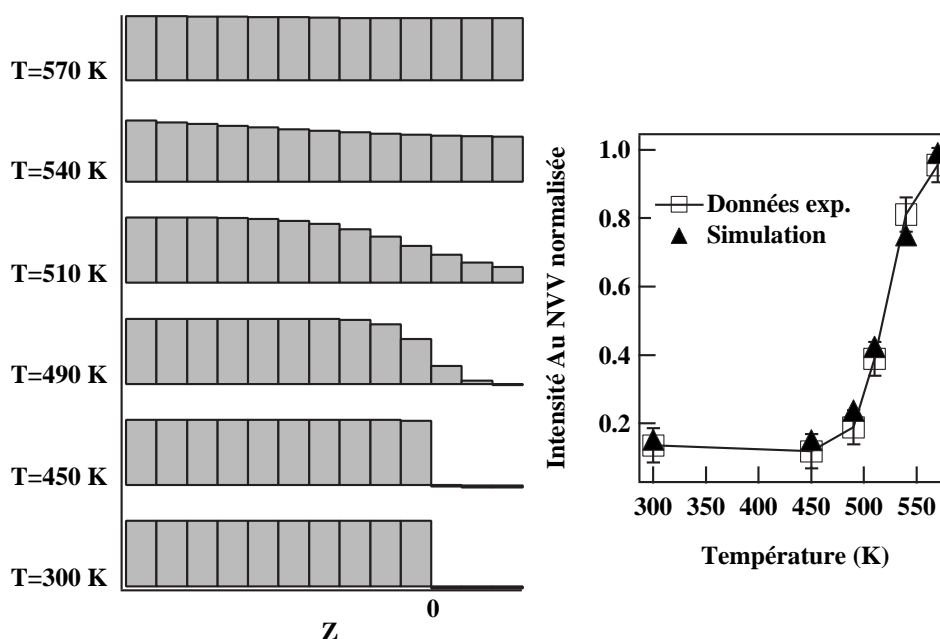


FIG. 5.8 – Gauche : profils de concentration calculés en fonction de la température pour le système constitué de 3 MC d'Ag sur le substrat. Droite : intensité Auger Au NVV calculée.

### 5.2.1.2 Énergie au bas de bande

A partir des profils de concentration calculés on a construit un pseudopotentiel pour l'alliage comme la superposition des potentiels utilisés pour le calcul de l'énergie au bas de bande dans l'Au massif et l'Ag massif, pondérée par le profil de concentration :

$$V_{AgAu}(T) = C_{Au}(z, T) V_{Au} + (1 - C_{Au}(z, T)) V_{Ag} \quad (5.9)$$

Cela signifie qu'on moyenne le potentiel dans chaque plan atomique dans les proportions d'Au et d'Ag occupant chaque plan. Cette approximation est valable dans la mesure où la fonction d'onde de l'état de surface est une onde plane dans la direction parallèle à la surface. La fonction d'onde et l'énergie de l'état de surface ont été calculés à partir de ces pseudopotentiels. L'énergie au bas de bande calculée de cette manière est reportée en figure 5.9, avec les points expérimentaux. On reproduit assez bien les données expérimentales, et notamment la forme générale de la variation, avec une valeur de l'énergie au bas de bande variant peu jusqu'à 500 K, puis une augmentation rapide entre 500 K et 570 K. Jusqu'à 500 K les valeurs calculées sous-estiment l'énergie de liaison, ce qui est probablement dû au fait qu'à cette température l'interface est encore relativement abrupte (il s'agit du problème de la forme du pseudo-potential à l'interface qu'on a évoqué pour les interfaces abruptes). Quand l'interface devient diffuse le pseudo-

potentiel subit une variation plus douce et répartie sur plusieurs plans atomiques, ce qui peut expliquer que l'énergie de liaison est mieux simulée quand l'interdiffusion devient importante.

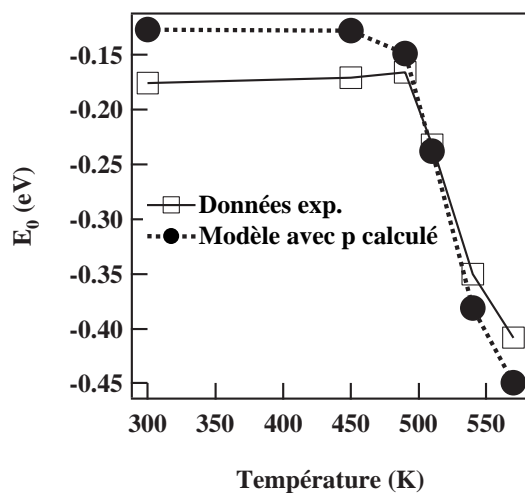


FIG. 5.9 – Energie au bas de bande en fonction de la température de recuit.

### 5.2.1.3 Terme de Rashba

Comme pour les couches élaborées à 300 K on fait l'hypothèse d'une variation linéaire du terme de Rashba avec la concentration en Au. Comme précédemment la concentration en Au sondée par l'état de surface a été déterminée de deux façons. A partir de l'énergie au bas de bande mesurée expérimentalement et de l'équation 5.6, on estime la concentration moyenne en Au sondée par l'état de surface, puis on calcule le terme de Rashba à l'aide de l'équation 5.5. Ensuite, à l'aide des profils de concentration et des fonctions d'onde calculés on a estimé les concentrations respectives d'Au et d'Ag sondées par l'état de surface dans l'alliage, d'où on a déduit le terme de Rashba en fonction de la température. Les valeurs déduites sont présentées en figure 5.10 avec les valeurs expérimentales. Encore une fois l'accord avec l'expérience est très bon. Tout se passe comme si il suffisait de "compter" le nombre d'atomes lourds et d'atomes légers sondés par l'état de surface pour obtenir la valeur du décalage de spin-orbite correspondant à un alliage de composition moyenne donnée.

Ce comportement du décalage de spin-orbite en fonction de la quantité d'or sondée par l'état de surface suggère que le couplage spin-orbite est effectivement dominé par le gradient de potentiel atomique.

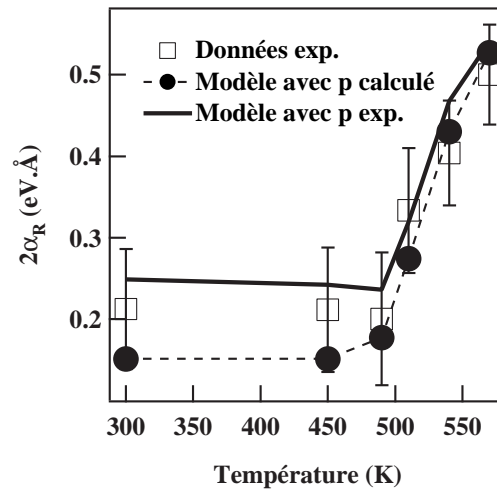


FIG. 5.10 – Terme de Rashba en fonction de la température de recuit.

### 5.3 Conclusion

Dans ce chapitre on a discuté les paramètres à l'origine de la variation du splitting de spin-orbite dans l'interface Ag/Au(111). Dans un premier temps il est apparu que la variation de l'énergie au bas de bande dans les interfaces quasi-abruptes reflète la décroissance de la fonction d'onde dans le cristal, hypothèse renforcée par les résultats de calculs issus d'un modèle simple de potentiel dans la direction perpendiculaire au plan de surface. Dans cette hypothèse l'énergie de liaison est une moyenne des énergies correspondant à Au(111) et Ag (111) massifs, pondérée par le poids de la fonction d'onde de l'état de surface sondant le substrat et la couche d'Ag. En se basant sur l'hypothèse que le splitting de spin-orbite de l'état de Shockley est dominé par la contribution atomique, on a calculé le terme de Rashba en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée comme une moyenne pondérée des termes de Rashba de l'Au(111) et de l'Ag(111) massifs (ce dernier étant estimé à partir de nos mesures), de la même manière que l'énergie au bas de bande. Les résultats reproduisent très bien les mesures expérimentales, ce qui corrobore l'hypothèse proposée pour le calcul du terme de Rashba.

Pour confirmer le caractère essentiellement atomique du splitting de spin-orbite, on a ensuite étudié les propriétés de l'état de surface dans l'alliage désordonné. La composition moyenne de l'alliage dans chaque plan atomique a été estimée à partir d'un modèle unidimensionnel de diffusion, avec un coefficient de diffusion ajusté afin de reproduire les résultats de spectroscopie Auger sur l'alliage. On a ensuite calculé l'énergie et la fonction d'onde de l'état de surface dans l'alliage, en considérant le potentiel dans chaque plan comme la moyenne des potentiels de l'Ag et de l'Au pondérée par la fraction de chaque élément dans le plan donné. A partir des fonctions d'onde calculées, on a ensuite montré que le splitting de spin-orbite dans l'alliage est proportionnel à la concentration

moyenne d'Au dans l'alliage sondé par l'état de surface, ce qui confirme l'influence dominante du couplage spin-orbite atomique sur la valeur du splitting de spin-orbite des états de Shockley.

# Conclusion de la deuxième partie

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés électroniques et structurales de l'interface Ag/Au(111). L'objectif principal était d'étudier le comportement du splitting de spin-orbite de l'état de Shockley en présence d'une épaisseur d'Ag donnée à la surface du substrat. Pour cela, il a d'abord fallu définir les conditions d'élaboration dans lesquelles l'interface est aussi proche que possible d'un système modèle (interface abrupte, croissance couche-par-couche).

Dans un premier temps nous avons étudié par spectroscopie Auger et STM le mode de croissance. A 300 K la croissance s'effectue couche-par-couche, au moins pour les cinq premiers plans atomiques. Une fraction (environ 5 %) de la première couche interdiffuse durant le dépôt.

La croissance à 80 K est tridimensionnelle, avec la nucléation d'îlots sur la reconstruction du substrat. Un recuit à 300 K fait coalescer les îlots et lisse la couche, mais celle-ci est moins compacte que pour une croissance à 300 K.

Pour étudier l'état de surface par photoémission, nous avons donc choisi d'élaborer les couches d'Ag à 300 K. Cette température constitue le meilleur compromis entre le mode de croissance et l'interdiffusion. Pour effectuer les mesures de photoémission, l'échantillon est refroidi à 90 K juste après élaboration, ce qui prévient toute interdiffusion supplémentaire. Par conséquent, les interfaces élaborées à 300 K peuvent être considérées comme abruptes en bonne approximation.

Les îlots d'Ag présentent des bandes sombres et des bandes claires, qui alternent avec une périodicité équivalente à celle de la reconstruction  $22 \times \sqrt{3}$  du substrat. La nature exacte de ces bandes n'est pas encore déterminée. Toutefois, il semble d'après la photoémission que ces corrugations n'influencent pas les propriétés de l'état de Shockley.

Un recuit de l'interface conduit à la formation d'un alliage de surface, qui semble désordonnée à l'échelle atomique, mais plus homogène à grande échelle. Le contrôle de la stoechiométrie moyenne à la surface est possible en ajustant le temps et/ou la température de recuit pour une épaisseur d'Ag initiale donnée.

Dans un deuxième temps nous avons étudié les propriétés électroniques de l'état de Shockley, d'une part en fonction de l'épaisseur d'Ag déposée quand l'interface est quasi-abrupte, d'autre part en fonction des conditions de recuit de l'interface.



Il ressort de cette étude que l'état de Shockley se modifie progressivement, de l'état de Shockley du substrat vers l'état de Shockley de l'Ag massif, lorsque l'épaisseur d'Ag augmente. L'énergie au bas de bande prend des valeurs discrètes, qui sont une signature spectroscopique du nombre de plans atomiques déposés. L'ensemble des paramètres (énergie au bas de bande, masse effective, splitting de spin-orbite) suit une variation globalement exponentielle, liée à l'amortissement de la fonction d'onde dans le volume.

Sous l'effet d'un recuit, l'état de Shockley tend à retrouver les caractéristiques correspondant au substrat, ce qui s'explique par l'enrichissement en Au du voisinage de la surface.

Dans un troisième temps, nous avons cherché à modéliser les différents résultats, afin de mettre en évidence les paramètres influençant l'état de Shockley. A l'aide d'un modèle de pseudo-potentiel unidimensionnel, nous avons calculé la variation de l'énergie au bas de bande en fonction de l'épaisseur déposée. En y ajoutant un modèle de diffusion unidimensionnel, nous avons simulé les résultats issus de différentes techniques en fonction des conditions de recuit, dans le cas de 3 MC d'Ag. En particulier le splitting de spin-orbite de l'état de Shockley a été estimé de cette manière, et se révèle être principalement d'origine atomique, un résultat qui confirme des travaux théoriques de référence sur ce sujet [73].

En conclusion, ces travaux montrent qu'il est possible dans des systèmes de basse dimensionnalité de contrôler le couplage spin-orbite des bandes de manière fine, ce qui ouvre de nombreuses perspectives pour le contrôle des propriétés magnétiques de l'électron dans les dispositifs de taille nanométrique.

# Bibliographie

- [1] W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 317 (1939).
- [2] C. Kittel, "Physique de l'état solide" 5<sup>e</sup> édition, Dunod Université
- [3] N. Memmel, Surf. Sci. Rep. **32**, 91 (1998)
- [4] E.V. Chulkov, V.M. Silkin, P.M. Echenique, Surf. Sci. **437**, 330 (1999)
- [5] G. Nicolay, F. Reinert, S. Hüfner et P. Blaha, Phys. Rev. B **65**, 033407 (2001)
- [6] N.V. Smith, Phys. Rev. B **32**, 3549 (1985)
- [7] M. Weinert, S.L. Hubert et P.D. Johnson, Phys. Rev. Lett **55**, 2055 (1985)
- [8] S.D. Kevan, Phys. Rev. B **34**, 6713 (1986)
- [9] R. Matzdorf, Surf. Sci. Rep. **30**, 153 (1998)
- [10] R. Matzdorf, A. Goldmann, Surf. Sci. **359**, 77 (1996)
- [11] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann, Surf. Sci. **331-333**, 1233 (1995)
- [12] F. Reinert, J. Phys. : Condens. Matter **15**, S693 (2003)
- [13] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, Principles and applications, Springer-Verlag (1995).
- [14] F. Reinert, G. Nicolay, S. Schmidt, D. Ehm et S. Hüfner, Phys. Rev. B **63**, 115415 (2001)
- [15] R. Paniago, R. Matzdorf, G. Meister, A. Goldmann, Surf. Sci. **336**, 113 (1995)
- [16] G. Neuhold et K. Horn, Phys. Rev. Lett. **78**, 1327 (1997)
- [17] C.-S. Jiang, H.-B. Yu, X.-D. Wang, C.-K. Shih, Ph. Ebert, Phys. Rev. B **64**, 235410 (2001)
- [18] M.F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, Nature **363**, 524 (1993)
- [19] M.F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, E. J. Heller, Physics Today, **46** (11), 17 (1993)
- [20] M.F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, E. J. Heller, Surf. Rev. Lett. **2** (1), 127 (1995)

- [21] J. Li, W.D. Schneider, R. Berndt, S. Crampin, Phys. Rev. Lett. **80**, 3332 (1998)
- [22] S. Pons, P. Mallet, J.-Y. Veuillen, Phys. Rev. B **64**, 193408 (2001)
- [23] T. Suzuki, Y. Hasegawa, Z.-Q. Li, K. Ohno, Y. Kawazoe, T. Sakurai, Phys. Rev. B **64**, 081403 (2001)
- [24] L. Bürgi, O. Jeandupeux, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, Phys. Rev. Lett. **81**, 5370 (1998)
- [25] Th. Fauster, Ch. Reuß, I. L. Shumay, and M. Weinelt, Phys. Rev. B. **61**, 16168 (2000)
- [26] F. Theilmann, R. Matzdorf, A. Goldmann, Surf. Sci. **420**, 33 (1999)
- [27] A. Mugarza, A. Mascaraque, V. Repain, S. Rousset, K. N. Altmann, F. J. Himpsel, Yu. M. Koroteev, E. V. Chulkov, F. J. Garcia de Abajo, and J. E. Ortega, Phys. Rev. B **66**, 245419 (2002)
- [28] A. Mugarza and J. E. Ortega, J. Phys. : Condens. Matter **15**, S3281 (2003)
- [29] F. Baumberger, T. Greber, and J. Osterwalder, Phys. Rev. B **64**, 195411 (2001)
- [30] J. E. Ortega, S. Speller, A. R. Bachmann, A. Mascaraque, E. G. Michel, A. Närmann, A. Mugarza, A. Rubio, and F. J. Himpsel Phys. Rev. Lett. **84**, 6110 (2000)
- [31] S.Å. Lindgren et L. Walldén, Solid State Commun. **28**, 283 (1978)
- [32] P. Ahlqvist, Solid State Commun. **31**, 1029 (1979)
- [33] S.Å. Lindgren et L. Walldén, Solid State Commun. **34**, 671 (1980)
- [34] J. Kliewer et R. Berndt, Phys. Rev. B **65**, 035412 (2001)
- [35] F. Forster, G. Nicolay, F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, S. Hüfner, Surf. Sci. **532**, 160 (2003)
- [36] J.Y. Park, U.D. Ham, S.-J. Kahng, Y. Kuk, K. Miyake, K. Hata, H. Shigekawa, Phys. Rev. B **62**, R16341 (2000)
- [37] A.P. Shapiro, A.L. Wachs, T.-C. Chiang, Solid State Commun. **58**, 121 (1986)
- [38] A. Bendounan, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, F. Bertran, V. Yu. Yurov et D. Malterre, Surf. Sci. Lett. **496**, L43 (2002)
- [39] A. Bendounan, H. Cercellier, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, V. Yu. Yurov et D. Malterre, Phys. Rev. B **67**, 165412 (2003)
- [40] A. Bendounan, thèse de doctorat.
- [41] A. Beckmann, M. Klaua et K. Meinel, Phys. Rev. B **48**, 1844 (1993)
- [42] T.C. Hsieh, T. Miller, T.-C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **55**, 2483 (1985)

- [43] T.C. Hsieh, T.-C. Chiang, Surf. Sci. **166**, 554 (1986)
- [44] F. Besenbacher, L. Pleth Nielsen, P.T. Sprunger, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis
- [45] H. Asonen et M. Pessa, Phys. Rev. Lett. **46**, 1696 (1981)
- [46] M. Pessa, H. Asonen, R.S. Rao, R. Prasad, A. Bansil, Phys. Rev. Lett. **47**, 1223 (1981)
- [47] R. Prasad, J. Phys. : Condens. Matter **3**,801 (1991)
- [48] O. Jeandupeux, L. Bürgi, A. Hirstein, H. Brune, K. Kern, Phys. Rev. B **59**, 15926 (1999)
- [49] S. D. Kevan and R. H. Gaylord, Phys. Rev. B **36**, 5809 (1987)
- [50] F. Theilmann, R. Matzdorf, A. Goldmann, Solid State Commun. **102**, 837 (1997)
- [51] R. Courths, M. Lau, T. Scheunemann, H. Gollisch, and R. Feder, Phys. Rev. B **63**, 195110 (2001)
- [52] G. Nicolay, F. Reinert, S. Schmidt, D. Ehm, P. Steiner, S. Hufner, Phys. Rev. B **62**, 1631 (2000)
- [53] B. A. McDougall, T. Balasubramanian, and E. Jensen, Phys. Rev. B **51**, 13891 (1995)
- [54] R. Matzdorf, Chem. Phys. **251**, 151 (2000)
- [55] T. Balasubramanian, P.-A. Glans, and L. I. Johansson, Phys. Rev. B **61**, 12709 (2000)
- [56] A. Eiguren, B. Hellsing, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V. M. Silkin, S. Hufner, and P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **88**, 066805 (2002)
- [57] B. Hellsing, J. Carlsson, L. Wallden, and S.-Å. Lindgren, Phys. Rev. B **61**, 2343 (2000)
- [58] B. Hellsing, A. Eiguren, F. Reinert, G. Nicolay, E.V. Chulkov, V.M. Silkin, S. Hufner, P.M. Echenique, J. Electron Spectrosc. Relat Phenom. **129**, 97 (2003)
- [59] P. Straube, F. Pforte, T. Michalke, K. Berge, A. Gerlach, A. Goldmann, Phys. Rev. B **61**, 14072 (2000)
- [60] F. Theilmann, R. Matzdorf, G. Meister, and A. Goldmann, Phys. Rev. B. **56**,3632 (2000)
- [61] S.D. Kevan, Phys. Rev. Lett. **50**, 526 (1983)
- [62] J. Li, W.D. Schneider, R. Berndt, O. R. Bryant, S. Crampin, Phys. Rev. Lett. **81**, 4464 (1998)
- [63] K.-F. Braun et K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **88**, 096801 (2002)

- [64] L. Bürgi, O. Jeandupeux, H. Brune, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4516 (1999)
- [65] G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **100**, 580 (1955)
- [66] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **96**, 266 (1954)
- [67] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **96**, 280 (1954)
- [68] D. Malterre, *La symétrie : de l'atome au solide*, cours de l'école doctorale EMMA
- [69] J. R. Chelikowsky et M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **14**, 556 (1976)
- [70] J. Luo, H. Munekata, F.F. Fang, P.J. Stiles, *Phys. Rev. B* **41**, 7685 (1990)
- [71] S. LaShell, B.A. McDougall et E. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3419 (1996)
- [72] E.I. Rashba et al., *Sov. Phys. Solid State* **2**, 1109 (1960)
- [73] L. Petersen, P. Hedegard, *Surf. Sci.* **459**, 49 (2000)
- [74] E. Rotenberg, J.W. Chung, S.D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4066 (1999)
- [75] E. Rotenberg et S.D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2905 (1998)
- [76] M. Hochstrasser, J.G. Tobin, E. Rotenberg, S.D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 216802 (2002)
- [77] U. Harten, A.M. Lahee, J. Peter Toennies, et Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2619 (1985)
- [78] S. Narasimhan, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1564 (1992)
- [79] V. Repain, J. M. Berroir, S. Rousset, J. Lecoœur, *Europhys. Lett.* **47**, 435 (1999)
- [80] V. Repain, J. M. Berroir, B. Croset, S. Rousset, Y. Garreau, V. H. Etgens, J. Lecoœur, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5367 (2000)
- [81] J. V. Barth, H. Brune, and G. Ertl, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990)
- [82] A. R. Sandy, S. G. J. Mochrie, D. M. Zehner, K. G. Huang, D. Gibbs, *Phys. Rev. B* **43**, 4667 (1991)
- [83] K. G. Huang, D. Gibbs, D. M. Zehner, A.R. Sandy, S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3313
- [84] Ch. Wöll, S. Chiang, R.J. Wilson et P.H. Lippel, *Phys. Rev. B* **39**, 7988 (1989)
- [85] V. Repain, G. Baudot, H. Ellmer, S. Rousset, *Europhys. Lett.*, **58**, 730 (2002)
- [86] B. Voigtländer, G. Meyer, N.M. Amer, *Phys. Rev. B* **44**, 10354 (1991)
- [87] D.D. Chambliss, R.J. Wilson, S. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1721 (1991)

- [88] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 1469 (1998)
- [89] G. Nicolay, thèse de doctorat de l'université de Sarrebrück
- [90] Y. Borensztein, T. Lopez-Rios, et G. Vuye, *Phys. Rev. B* **37**, 6235 (1988)
- [91] M. M. Dovek, C.A. Lang, J. Nogami, et C.F. Quate, *Phys. Rev. B* **40**, 11973 (1989)
- [92] A. I. Frenkel, V. Sh. Machavariani, A. Rubshtein, Yu. Rosenberg, A. Voronel, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **62**, 9364 (2000)
- [93] B. Numerov, *Publ. Obs. Central. Astrophys.* **2**, 188 (1933)



## Troisième partie

Etude des propriétés électroniques et  
structurales de couches minces de Ce  
épitaxiées sur Sc(0001)





# Chapitre 6

## Propriétés physiques et spectroscopiques du cérium

Le Cérium a depuis de nombreuses années suscité l'intérêt en raison de ses propriétés physiques uniques dans la classification périodique, en particulier l'existence de plusieurs phases cristallographiques avec des propriétés thermodynamiques très différentes, comme on le verra par la suite. La particularité du Ce réside dans la présence d'un électron 4f. La physique du Ce dans l'état solide est dictée par les états 4f, dont le comportement résulte de l'effet conjugué de fortes corrélations électroniques f-f et de l'hybridation avec les états de bandes. Les fortes corrélations électroniques constituent une difficulté majeure pour traiter le problème du Ce : en effet, il n'existe pas actuellement d'approche permettant de prendre en compte de manière satisfaisante à la fois les corrélations et la structure de bandes, et ainsi décrire dans le même modèle toutes les propriétés observées du Ce et de ses composés. Plus particulièrement, les propriétés électroniques des états 4f dans les phases hybridées du cérium, Ce- $\alpha$  et Ce- $\alpha'$ , sont encore sujet à controverse. Les calculs de structure de bandes décrivent bien les propriétés thermodynamiques du Ce- $\alpha$ , mais reproduisent très mal ses propriétés spectroscopiques. D'après ses propriétés thermodynamiques, on s'attend à observer une bande dispersive de quasi-particules près du niveau de Fermi. Jusqu'à présent, les mesures spectroscopiques sur des polycristaux n'ont jamais mis en évidence une telle dispersion, et soutiennent plutôt une nature localisée des états 4f dans le Ce- $\alpha$ . L'obstacle principal dans ce problème réside dans la difficulté d'obtenir des monocristaux de Ce dans les phases voulues, principalement car le cérium est un élément extrêmement réactif et s'oxyde très facilement.

La synthèse d'échantillons monocristallins sous forme de couches minces évaporées sous ultra-vide a permis d'effectuer un grand nombre de travaux depuis une vingtaine d'années. Les travaux présentés ici sont basés sur l'idée de synthétiser des couches hybridées de type Ce- $\alpha$  en utilisant la contrainte épitaxiale induite par un substrat approprié. On pourrait alors étudier l'influence du réseau sur la cohérence des états 4f.

## 6.1 Le cérium, propriétés de l'état massif

Le Cérium est le premier élément de la série des terres rares, de numéro atomique 58 et de structure électronique  $[\text{Kr}]4f^1 5d6s^3$ . Il se caractérise par la présence d'un électron 4f localisé, qui va jouer un rôle majeur dans ses propriétés physiques. Dans cette section on décrit les propriétés cristallographiques, thermodynamiques et spectroscopiques des différentes phases de Ce.

### 6.1.1 Propriétés cristallographiques

#### 6.1.1.1 Structure cristalline

Le Cérium présente une richesse structurale unique dans la classification périodique puisqu'il présente au moins 5 phases distinctes. Le tableau 6.1 résume les propriétés de ces cinq phases.

Phase	Structure cristalline	Paramètres de maille			Conditions		Rayon métallique (Å)	Volume atomique (Å <sup>3</sup> /atome)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	T (K)	P (GPa)		
$\alpha'$	orthorhombique	3.049	5.998	5.215	298	5.8	1.615	23.84
$\alpha$	cfc	4.824	-	-	298	0.81	1.706	28.06
$\beta$	dhcp	3.681	11.857	-	298	0	1.8321	34.784
$\gamma$	cfc	5.1610	-	-	298	0	1.8245	34.367
$\delta$	cc	4.11	-	-	1041	0	1.83	34.7

TAB. 6.1 – Structure cristalline, paramètre de maille, rayon métallique, et volume atomique de 5 phases du cérium. D'après[1].

#### 6.1.1.2 Diagramme de phases

La partie du diagramme de phases du cérium relative aux basses pressions est représentée en figure 6.1 a). La phase  $\alpha'$  (supraconductrice à  $T_c=0.5$  K) se trouve à plus haute pression, et le cérium se liquéfie à 1071 K (à  $P=0$ ). Les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  ont la même structure cfc, mais le volume de la phase  $\alpha$  est 16 % plus faible. La ligne de transition  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  se termine en un point critique où les deux phases deviennent indifférenciables. A basse pression la phase  $\beta$  (dhcp) se trouve entre les phases  $\gamma$  et  $\alpha$ . L'existence de cette phase est un gros problème pour l'étude de la transition  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ . Les propriétés électroniques de la phase  $\beta$  sont plus ou moins similaires à celles de la phase  $\gamma$ .

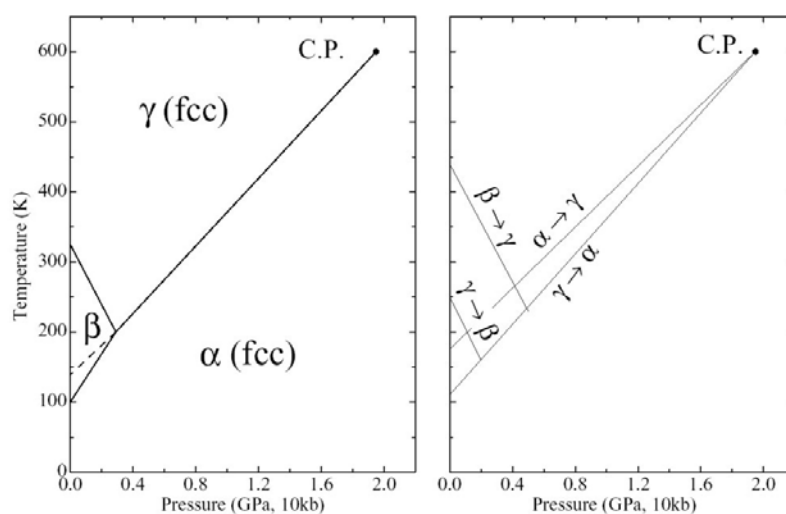


FIG. 6.1 – a) Diagramme de phases du Ce à l'équilibre. b) Diagramme hors équilibre montrant les effets d'hysteresis. D'après [1].

En pratique il est très difficile d'obtenir des phases pures, et ce pour deux raisons principales :

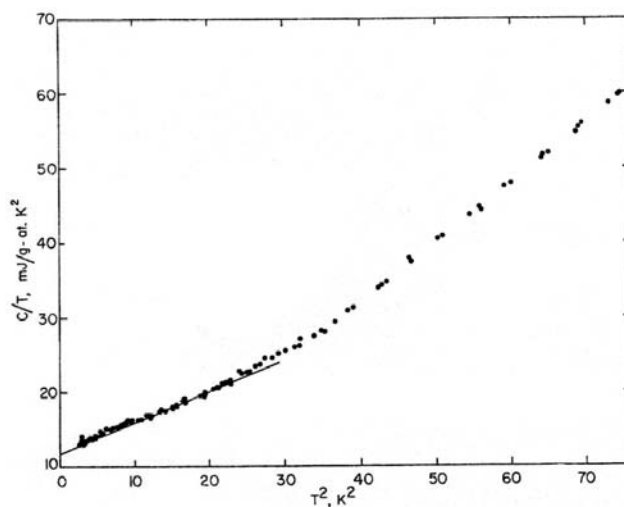
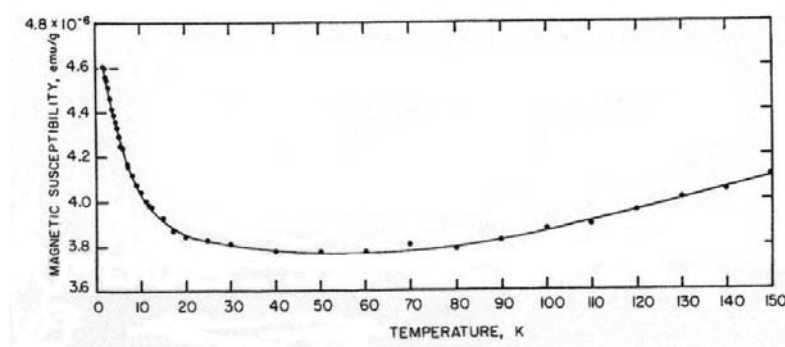
- les transitions  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  et  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  donnent lieu à des effets d'hysteresis, comme il est présenté en figure 6.1 b).
- les transitions sont incomplètes, à moins d'utiliser des procédures inhabituelles pour synthétiser une phase donnée [2, 3]. A basse température les échantillons contiennent deux, voire trois phases, dont les contributions aux propriétés physiques sont très difficilement séparables.

## 6.1.2 Propriétés thermodynamiques

### 6.1.2.1 Ce- $\alpha$

**Chaleur spécifique** La chaleur spécifique du Ce- $\alpha$  présente un comportement qualitativement habituel pour un métal, comme il est présenté sur la figure 6.2. Le coefficient linéaire de la chaleur spécifique  $\gamma$  est de  $12.8 \pm 0.2$  mJ/g-at. K<sup>2</sup>, la plus haute valeur connue pour un métal pur. Cette particularité suggère l'existence d'une forte densité d'états au niveau de Fermi provenant des états 4f.

**Susceptibilité magnétique** La susceptibilité magnétique du Ce- $\alpha$  en fonction de la température a été mesurée par plusieurs auteurs dans les années 70. Les données présentées dans la référence [1], considérées comme les plus fiables, sont représentées sur la figure 6.3. Ces données montrent que le Ce- $\alpha$  présente essentiellement un comportement de type paramagnétisme de Pauli, et suggèrent que l'électron 4f est délocalisé.


 FIG. 6.2 – Chaleur spécifique du Ce- $\alpha$  en fonction de la température. D'après [1].

 FIG. 6.3 – Susceptibilité magnétique du Ce- $\alpha$  en fonction de la température. D'après [1].

### 6.1.2.2 Ce- $\gamma$

**Chaleur spécifique** Dans le cas du Ce- $\gamma$  le coefficient linéaire de la chaleur spécifique  $\gamma$  peut être estimé à  $7.5 \pm 0.5$  mJ/g-at. K<sup>2</sup>, une valeur beaucoup plus faible que pour le Ce- $\alpha$ . Puisque la densité d'états au niveau de Fermi est proportionnelle à  $\gamma$ , ce résultat montre que la densité d'états à  $E_F$  augmente en passant de la phase  $\gamma$  à la phase  $\alpha$ .

**Susceptibilité magnétique** En raison de la transformation du Ce- $\gamma$  en Ce- $\beta$  à 273 K environ à pression nulle, les mesures de susceptibilité à basse température sur des cristaux massifs ne donnent pas de résultats totalement fiables. Des mesures à plus haute température ( $T > 300$  K, où le Ce- $\beta$  est instable par rapport au Ce- $\gamma$ ) montrent que la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss, ce qui suggère que l'électron 4f est localisé. Ce caractère localisé a été confirmé plus récemment par des mesures XMCD

sur des couches minces de Ce épitaxié sur W(110). Rothman, et coll. [3] ont montré que des couches minces élaborées sur ce substrat adoptent le paramètre de Ce- $\gamma$  et le conservent jusqu'à basse température ( $T < 10$  K). La susceptibilité magnétique de ces couches minces suit une loi de Curie-Weiss jusqu'aux plus basses températures, avec un moment effectif par atome  $\mu_{eff}$  d'environ  $1.5 \mu_B$ , intermédiaire entre la valeur attendue pour un doublet de champ cristallin  $\Gamma_7$  ( $\mu_{eff} = 1.24\mu_B$ ) et un ion  $Ce^{3+}$  libre ( $\mu_{eff} = 2.54\mu_B$ ). La valence du Ce dans les échantillons mesurés est d'environ 3.1, ce qui montre que l'électron 4f est essentiellement localisé. La valence non entière et le moment atténué peuvent très bien s'expliquer en prenant en compte l'hybridation entre l'électron 4f et les électrons de valence, comme on le verra par la suite.

On vient donc de voir que le Ce- $\alpha$  et le Ce- $\gamma$  se distinguent par leurs propriétés thermodynamiques :

- le Ce- $\alpha$  présente des caractéristiques suggérant l'existence d'une forte densité d'états au niveau de Fermi, qui proviendrait d'états 4f à caractère délocalisé
- le Ce- $\gamma$  présente au contraire un comportement compatible avec l'existence d'états 4f localisés

Ces observations montrent que l'électron 4f doit jouer un rôle prépondérant dans la transition  $\alpha$ - $\gamma$ .

### 6.1.3 La transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ : modèles

Plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer le changement des propriétés électroniques et la diminution du volume entre les phases  $\alpha$  et  $\gamma$  [4, 5, 6, 7]. On se propose ici de décrire quelques modèles, ainsi que leurs limites face aux données expérimentales.

#### 6.1.3.1 Modèles "promotionnels"

Ces modèles sont basés sur une variation significative de l'occupation du niveau 4f : l'électron 4f est "promu" vers les états de conduction (essentiellement 5d). Le premier modèle de ce type, introduit par Zachariasen en 1949 [4], propose un scénario dans lequel la valence du Ce passe de 3 dans la phase  $\gamma$  à 4 dans la phase  $\alpha$ . L'état 4f, localisé plus près du noyau que les états 5d et 6s, n'écrante alors plus le potentiel nucléaire et les orbitales 5d et 6s se contractent, entraînant une diminution du volume atomique. Pour la promotion d'un électron 4f vers la bande de conduction, le niveau 4f doit être proche du niveau de Fermi, afin que l'énergie nécessaire à la promotion de l'électron soit du même ordre que l'énergie gagnée lors de la transition de phase. L'hybridation avec les états de la bande de conduction résulte en un état lié virtuel 4f. Coqblin et Blandin ont traité ce problème en considérant le cérium comme un ensemble d'impuretés, puisque l'extension spatiale des orbitales 4f est faible devant les distances interatomiques. Les moments localisés de la phase  $\gamma$  sont décrits par un état lié virtuel 4f situé environ

100 meV sous le niveau de Fermi. La transition vers la phase  $\alpha$  provient de termes dépendant du volume dans l'énergie libre. Dans la transition l'état virtuel traverse le niveau de Fermi situé environ 100 meV au-dessus du niveau de Fermi. En raison de sa forme lorentzienne, une partie de cet état se trouve dans les états occupés, ce qui résulte en une occupation partielle du niveau 4f (voir figure 6.4 a)).

Ces modèles sont mis en défaut par les mesures plus récentes de photoémission, qui montrent que le niveau 4f est situé à environ 2 eV sous le niveau de Fermi, et non au voisinage de celui-ci. L'énergie requise pour exciter un électron 4f dans la bande de conduction est donc beaucoup plus élevée que ne le prévoient ces modèles.

D'autres modèles ont une approche totalement différente. Dans ceux-ci, le taux d'occupation du niveau 4f varie peu, et le paramètre important est l'interaction entre l'état 4f localisé et la bande de conduction.

### 6.1.3.2 Transition de Mott

En 1974 Johansson [5] a introduit un modèle de transition de Mott pour expliquer la transition  $\alpha$ - $\gamma$ . Dans ce modèle un électron 4f se délocalise dans la transition. Les niveaux 4f sont localisés en raison de la forte répulsion coulombienne  $U$  par rapport à la largeur de bande  $w$  dans la phase  $\gamma$ . En appliquant une pression le recouvrement des orbitales 4f entre atomes voisins va augmenter, et la largeur de bande également. Les bandes de Hubbard vont se déplacer vers le niveau de Fermi, et finalement vont se joindre pour former une bande (figure 6.4 b)). Ceci correspond à la phase  $\alpha$ . Puisqu'il existe une bande 4f, le système présente du paramagnétisme de Pauli, en accord avec les mesures de susceptibilité magnétique. Pour qu'une transition de Mott apparaisse, il est nécessaire que l'interaction de Coulomb intra-atomique soit du même ordre de grandeur que la largeur de bande 4f, c'est-à-dire de l'ordre de 1 eV, ce qui est beaucoup plus que dans les modèles de promotion de l'électron 4f.

Dans ce modèle la valence du cérium ne change pas entre les deux phases, ce qui n'est pas tout à fait le cas expérimentalement. Dans son approche, Johansson néglige l'hybridation entre le niveau 4f et la bande de conduction.

### 6.1.3.3 Modèle KVC

En 1982 Allen et Martin ont proposé un modèle subtil, le modèle KVC (*Kondo Volume Collapse*, en anglais), dans lequel ils montrent que l'énergie associée aux degrés de liberté de spin est suffisante pour rendre compte de la transition [7]. Les auteurs ont utilisé le modèle d'impureté d'Anderson (voir 6.2.1) pour simuler les résultats de photoémission disponibles à l'époque.

Dans le modèle KVC il existe une bande de valence large, avec un état localisé quelque part dans cette bande. L'interaction entre la bande et l'état localisé donne naissance à une résonance Kondo juste au-dessus du niveau de Fermi (voir figure 6.4 c)). Dans la

phase  $\alpha$  la résonance s'élargit et s'éloigne du niveau de Fermi, et l'état localisé reste plus ou moins à la même position.

Dans la phase  $\alpha$  le volume de la maille est diminué, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie d'hybridation entre états  $f$  et états de bande. Avec cette augmentation de l'énergie d'hybridation des singulets Kondo se forment. A la température de transition, le système accroît soudainement son volume, et par conséquent l'hybridation décroît. L'énergie gagnée par la formation de singulets Kondo, symbolisée par la température de Kondo  $T_K$ , diminue à une valeur bien en-dessous de la température de transition, et par conséquent l'entropie liée aux degrés de liberté de spin de l'électron  $4f$  devient disponible pour le système.

La phase  $\alpha$  est donc caractérisée par une haute température de Kondo ( $T_K \approx 1000$  K) et une résonance Kondo intense. A l'inverse la phase  $\gamma$  présente une température de Kondo  $T_K \approx 100$  K beaucoup plus faible, et une résonance Kondo moins intense.

Jusqu'à présent cette théorie a permis de décrire de nombreux résultats expérimentaux avec peu de paramètres ajustables. Les données spectroscopiques notamment, bien que des arguments contre ce modèle aient été avancés [8, 9], sont très bien reproduites.

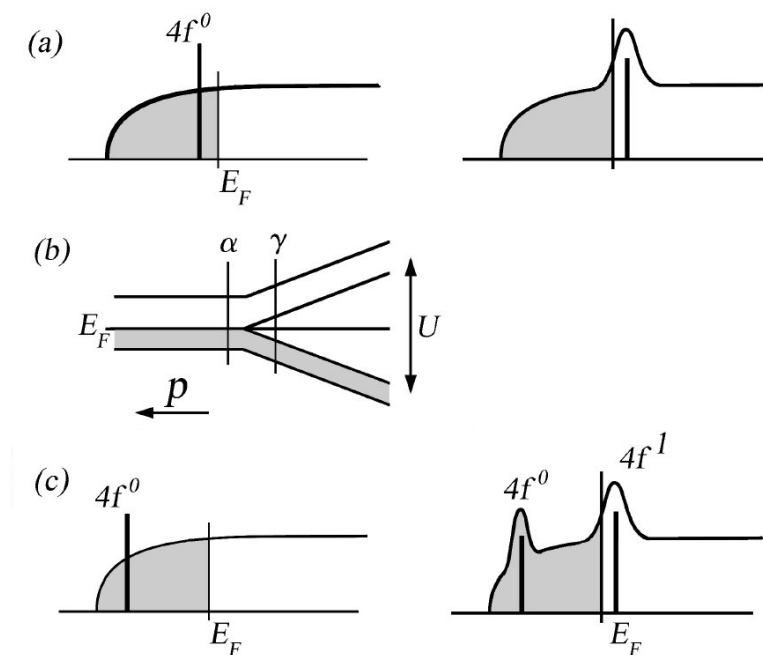


FIG. 6.4 – Différents modèles pour la transition  $\alpha$ - $\gamma$  : a) le modèle promotionnel, schématisé comme un spectre d'excitations. Dans la transition le niveau  $4f$  est dépeuplé et décalé juste au-dessus du niveau de Fermi; b) transition de Mott, avec le diagramme d'énergie  $4f$  en fonction de la pression; c) le modèle KVC, représenté également sous la forme d'un spectre d'excitations. L'hybridation  $f$ - $d$  résulte en la formation d'une résonance Kondo juste au-dessus du niveau de Fermi.



## 6.2 La spectroscopie des couches minces de cérium

### 6.2.1 Modèle d'Anderson-proche de Gunnarsson et Schönhammer

#### 6.2.1.1 Description du modèle

Le cérium (et un grand nombre de composés) peut être décrit par le modèle d'Anderson à une impureté. Ce modèle, initialement introduit pour rendre compte de l'existence de moments localisés sur des impuretés de métaux de transition dans une matrice métallique [10], décrit l'interaction d'une impureté magnétique avec une bande de conduction. Plus tard, s'appuyant sur la nature très localisée des électrons 4f, Gunnarsson et Schönhammer ont repris ce modèle (sous une forme légèrement modifiée qu'on appellera modèle GS) pour expliquer et modéliser les structures observées dans les spectres de photoémission des composés de Ce [11, 12, 13]. L'Hamiltonien de ce modèle à N corps peut s'écrire dans le cas d'états 4f :

$$H = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k a_{k,\sigma}^\dagger a_{k,\sigma} + \sum_{m,\sigma} \epsilon_f a_{m,\sigma}^\dagger a_{m,\sigma} + U_{ff} \sum_{m,m',\sigma,\sigma'} n_{m,\sigma} n_{m',\sigma'} + \sum_{k,m,\sigma} (V_{k,m} a_{m,\sigma}^\dagger a_k + c.c.) \quad (6.1)$$

$\epsilon_k, \epsilon_f, V_{k,m}$  sont les énergies respectives d'un état de bande  $k$ , d'un état localisé 4f et l'énergie d'hybridation entre un état de bande et un état localisé.  $U_{ff}$  est l'énergie de répulsion coulombienne entre deux électrons 4f.  $a_{k,\sigma}, a_{m,\sigma}, (a_{k,\sigma}^\dagger, a_{m,\sigma}^\dagger)$  sont respectivement les opérateurs de destruction (création) d'un état de bande  $k$  et d'un état 4f de spin  $\sigma$ .

L'Hamiltonien 6.1 comporte quatre termes. Les deux premiers représentent respectivement l'énergie des états de bande  $k$  et l'énergie des états 4f. Le troisième est un terme multiélectronique décrivant les interactions intra-atomiques entre états 4f. Enfin, le dernier terme correspond à l'hybridation entre les états 4f et les états de conduction  $k$ .

Il n'existe pas de solution générale à cet Hamiltonien. Gunnarsson et Schönhammer ont utilisé une approche basée sur un développement en  $1/N_f$ , où  $N_f$  est la dégénérescence des états 4f. La figure 6.5 schématise les états de base utilisés par ces deux auteurs pour calculer les propriétés spectroscopiques. Sur cette figure les états de la bande de conduction sont symbolisés par la partie hachurée et le niveau 4f localisé est représenté à droite de la bande de conduction. Les cercles noirs et blancs représentent respectivement les électrons et les trous dans la bande. En raison de la forte répulsion coulombienne entre états 4f, on ne conserve que les états 4f à 0, 1 ou 2 électrons. La première ligne donne les états de base pour un développement à l'ordre 0, la deuxième ligne à l'ordre 1, etc... Enfin, les flèches en trait plein indiquent un couplage indépendant de  $N_f$ , et les flèches en pointillés indiquent un couplage dont l'énergie d'hybridation varie comme  $1/\sqrt{N_f}$ . Pour le cérium la dégénérescence des états 4f est suffisante pour

ne conserver que l'ordre 0 du développement. La base utilisée pour calculer la configuration électronique comporte donc trois ensembles d'états correspondant au niveau 4f occupé par 0, 1 ou 2 électrons, avec le nombre correspondant de trous dans la bande de conduction.

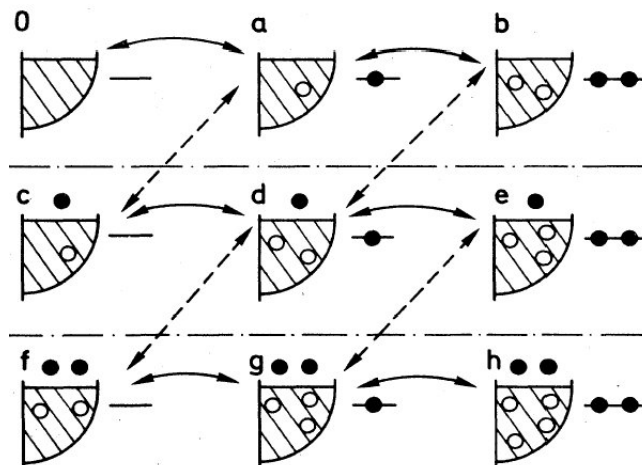


FIG. 6.5 – Représentation schématique des états de base dans l'approche de Gunnarsson et Schönhammer. D'après [13].

### 6.2.1.2 Etat fondamental

Pour décrire qualitativement l'état fondamental, on peut dans un premier temps négliger les interactions de spin-orbite et les effets de champ cristallin. Pour simplifier, on considère que la bande de conduction est infiniment étroite. La base décrivant l'état fondamental se limite alors à trois vecteurs :

- $|f^0\rangle$  : pas d'état f occupé, pas de trou dans la bande de conduction,
- $|f^1\rangle$  : 1 état f occupé, un trou dans la bande de conduction,
- $|f^2\rangle$  : 2 états f occupés, 2 trous dans la bande de conduction.

Le vecteur d'état décrivant l'état fondamental est une combinaison linéaire des trois états de base :

$$|\Psi\rangle_{fond} = a_0|f^0\rangle + a_1|f^1\rangle + a_2|f^2\rangle \quad (6.2)$$

où  $a_0 < a_1$  et  $a_2 \ll 1$ . Les facteurs  $|a_0|^2$ ,  $|a_1|^2$ ,  $|a_2|^2$  représentent respectivement le poids des configurations à 0, 1 et 2 électrons 4f dans l'état fondamental. L'occupation de niveau 4f dans l'état fondamental s'écrit alors :

$$n_f = |a_1|^2 + 2|a_2|^2 \quad (6.3)$$

En raison de la forte répulsion coulombienne entre électrons 4f ( $U_{ff} \approx 5$  eV),  $a_2 \ll a_1$ , et l'occupation du niveau 4f est dominée par le poids de la configuration à 1 électron

dans l'état fondamental. Ainsi, pour les composés faiblement hybridés, le mélange entre états 4f et états de bande est faible et l'occupation  $n_f$  est proche de 1. En revanche quand ce mélange augmente le poids de la configuration  $|f^1\rangle$  dans l'état fondamental diminue, et l'occupation du niveau 4f devient inférieure à 1.

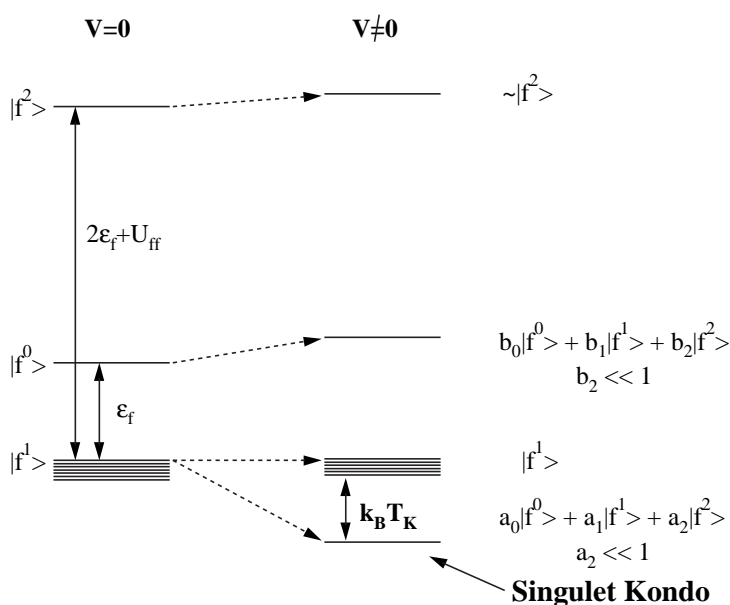


FIG. 6.6 – Représentation schématisée de l'état fondamental et des premiers états excités dans le modèle d'Anderson, en l'absence d'hybridation (à gauche), et en présence d'une hybridation finie (à droite).

L'effet de l'hybridation est schématisé en figure 6.6. En l'absence d'hybridation l'état fondamental correspond à une configuration à un électron 4f exactement, état  $N_f$  fois dégénéré. L'effet de l'hybridation est de diminuer l'énergie d'un état singulet combinaison linéaire des états purs  $|f^0\rangle$  et  $|f^1\rangle$  (on néglige l'état  $|f^2\rangle$ ), les  $(N_f - 1)$  états restant n'étant pas modifiés.

L'hybridation entraîne ainsi la formation d'un état singulet hybridé non magnétique, stabilisé de l'énergie  $k_B T_K$  ( $T_K$  est la température de Kondo) par rapport aux états  $|f^1\rangle$  magnétiques. L'existence d'un état fondamental singulet (appelé singulet Kondo) et d'états excités magnétiques permet d'expliquer qualitativement les propriétés thermodynamiques (donc liées aux excitations de basse énergie) observées sur différents composés de Ce :

- pour  $T < T_K$ , seul l'état singulet est occupé, et le système doit présenter une susceptibilité magnétique de Pauli
- pour  $T \gg T_K$ , les états excités magnétiques se peuplent, et la susceptibilité magnétique suit une loi de Curie-Weiss, démontrant l'existence de moments localisés.

### 6.2.1.3 Fonction spectrale 4f

Comme il est discuté dans la partie I, la fonction spectrale décrit la réponse d'un système à  $N$  électrons lorsqu'un électron est ajouté ou retiré. Expérimentalement la partie de la fonction spectrale située sous le niveau de Fermi est donnée par la photoémission, et la partie située au-dessus du niveau de Fermi est donnée par la photoémission inverse. Cette fonction décrit les probabilités de transition depuis l'état initial à  $N$  électrons vers les états finals à  $(N-1)$  électrons pour la photoémission, et les états finals à  $(N+1)$  électrons pour la photoémission inverse.

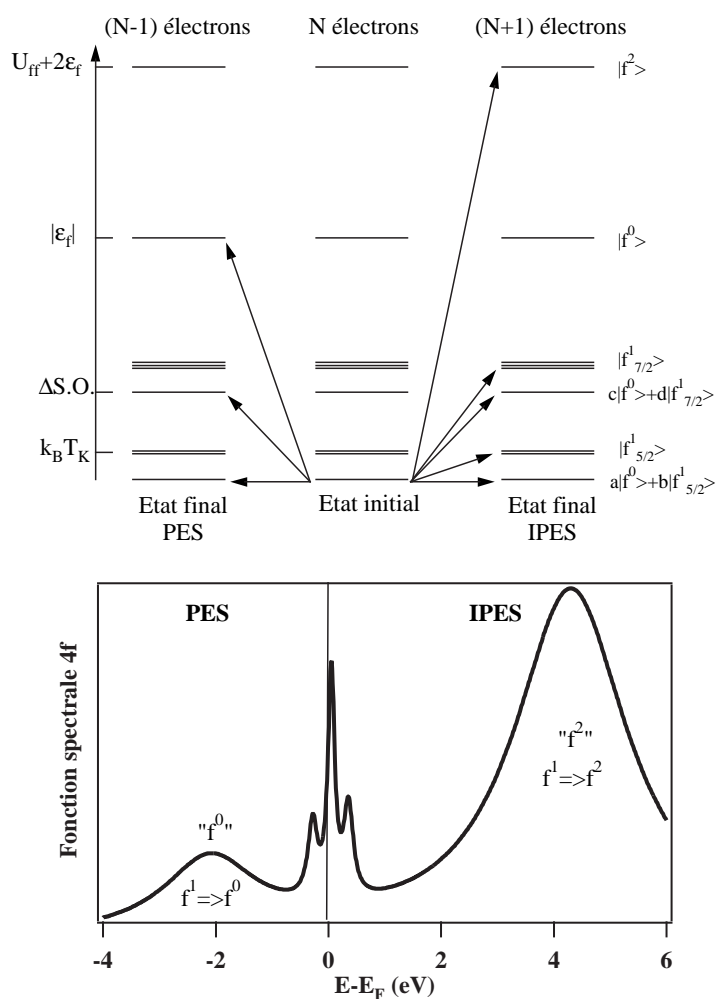


FIG. 6.7 – Représentation schématisée des transitions possibles en photoémission et en photoémission inverse, et fonction spectrale 4f correspondante.

La figure 6.7 illustre schématiquement les différentes transitions possibles en photoémission et en photoémission inverse, et la fonction spectrale 4f correspondante, en tenant compte du couplage spin-orbite [14]. On a alors l'abaissement d'un état singulet

dans chaque multiplet de spin-orbite. Dans la limite où  $U_{ff}$  est grand, l'état initial se limite à un mélange des configurations  $f^0$  et  $f^1$ . En photoémission les états finals doivent donc avoir une configuration  $f^0$ , et par conséquent trois transitions sont possibles, vers les deux niveaux de spin-orbite des états singulets, et vers l'état  $|f^0\rangle$ . Le spectre de photoémission présente trois structures, l'une au niveau de Fermi, la deuxième à l'énergie  $\Delta S.O.$  ( $\Delta S.O. = 280$  meV), et enfin la troisième située à environ 2 eV du niveau de Fermi, notée " $f^0$ ".

Dans le cas de la photoémission inverse, un électron est ajouté et les transitions sont possibles, d'une part entre la partie  $|f^0\rangle$  de l'état fondamental et les parties  $|f^1\rangle$  des différents états finals, d'autre part entre la partie  $|f^1\rangle$  de l'état fondamental et les états finals à deux électrons 4f. Les transitions vers les états magnétiques sont prédominantes en raison de leur forte dégénérescence (respectivement  $N_f=6$   $N_f=8$  pour les états  $|f_{5/2}^1\rangle$  et  $|f_{7/2}^1\rangle$ ). La fonction spectrale au-dessus du niveau de Fermi comporte alors principalement trois structures : la résonance Kondo à l'énergie  $k_B T_K$ , sa réplique de spin-orbite, et une structure à 4 eV environ, qui est la signature des transitions entre l'état fondamental et les états finals à deux électrons 4f. Si l'on tient compte des effets de champ cristallin, des structures supplémentaires apparaissent dans la fonction spectrale au voisinage de  $E_F$ , comme par exemple dans le composé  $CeCu_2Si_2$  [15].

Dans le modèle d'impureté d'Anderson, si on ne tient pas compte des interactions de spin-orbite et de champ cristallin, il existe donc deux échelles d'énergies :

- la première est la température de Kondo  $k_B T_K$ , qui est liée aux excitations de spin. Les énergies typiques de ces excitations, variant entre 1 et 100 meV, définissent les propriétés thermodynamiques du système
- la deuxième, liée aux excitations de charge, est de l'ordre de 1 eV, et par conséquent n'est sondée que par les techniques spectroscopiques haute énergie.

Le modèle prévoit également une relation directe entre l'intensité de la résonance Kondo et  $T_K$ , qui a été observée expérimentalement dans un grand nombre de composés de Ce [16]. En photoémission on observe un pic au niveau de Fermi qui correspond à la partie occupée de la résonance Kondo. Plus le composé est hybridé (i.e. plus  $T_K$  est grande), plus le poids spectral au niveau de Fermi doit être élevé. Ce comportement est illustré par la figure 6.8, qui présente les spectres de photoémission à très haute résolution mesurés au voisinage de  $E_F$  à basse température sur différents composés de Ce caractérisés par une température de Kondo variant entre 0 et 1000 K.

#### 6.2.1.4 La transition $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ en photoémission

Les phases Ce- $\alpha$  et Ce- $\gamma$  ont été étudiées en détail par XPS, photoémission UV, photoémission inverse [17, 18, 19]. Dans la référence [19], les auteurs ont utilisé le modèle d'Anderson dans l'approche GS, pour ajuster des spectres issus des techniques spectroscopiques citées ci-dessus. Ils ont tenu compte de la sensibilité de surface, et des

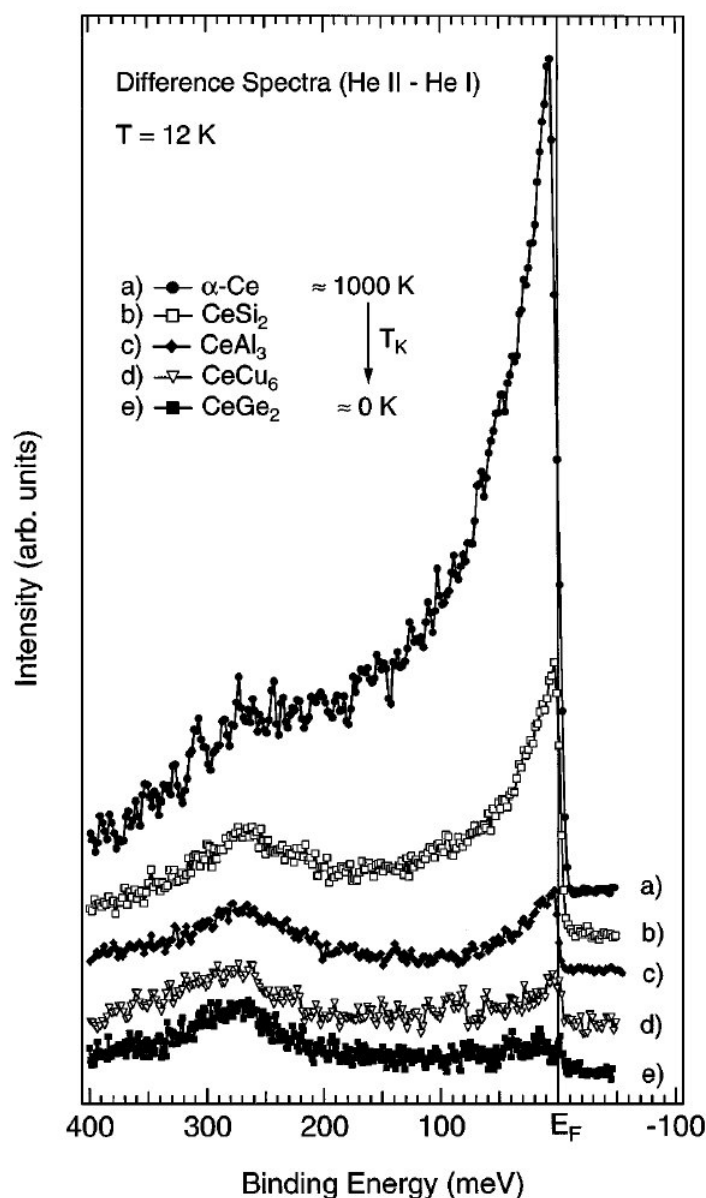


FIG. 6.8 – Fonction spectrale  $4f$  de différents composés de Ce, obtenue par soustraction des spectres de photoémission mesurés avec la raie He II et la raie He I. D'après [16]

éventuels changements de structure électronique associés. L'accord entre expériences et calculs, illustré par la figure 6.9, est très bon.

Les spectres obtenus par les différentes techniques peuvent être reproduits avec un seul jeu de paramètres, qui sont résumés dans le tableau 6.2.  $\epsilon_f$  est l'énergie de liaison de l'état  $4f$  en l'absence d'hybridation,  $\Delta$  est l'énergie d'hybridation  $4f$ -bande de conduction,  $U_{ff}$  est l'énergie de répulsion Coulombienne  $f$ - $f$ ,  $n_i$  est le taux d'occupation de la configuration à  $i$  électrons  $4f$ ,  $T_K$  la température de Kondo, et  $E_{e.f.}$  est l'énergie de l'état

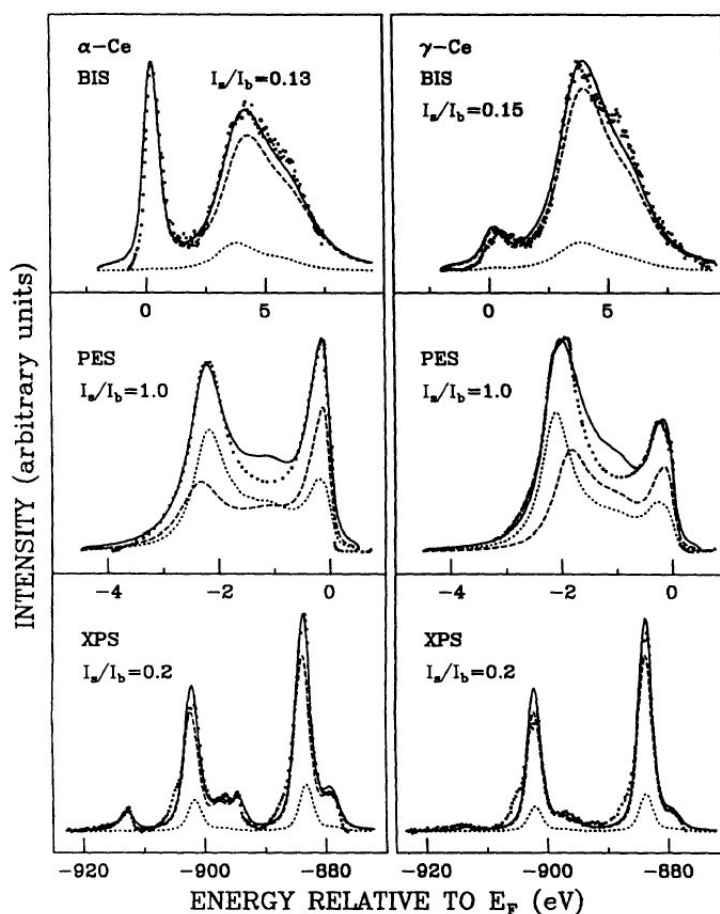


FIG. 6.9 – Spectres mesurés par différentes techniques spectroscopiques sur les deux phases du Ce (points), et spectres calculés dans le modèle GS (trait plein). Les contributions de volume et de surface figurent également sur la figure. D'après [19].

fondamental singulet par rapport à l'énergie de l'état  $f^1$ .

Les paramètres utilisés montrent que les deux phases sont dans le régime Kondo ( $n_f > 0.8$ ), et que la différence d'énergie de l'état fondamental est du bon ordre de grandeur pour expliquer la transition  $\alpha$ - $\gamma$ . On remarque également que la surface du Ce- $\alpha$  est de type  $\gamma$ , avec  $n_f$  proche de l'unité, ce qui peut s'expliquer par la coordination plus faible des atomes de la surface par rapport aux atomes du volume.

Ces résultats donnent un fort crédit au modèle KVC, selon lequel la transition de phase est liée à un changement de la température de Kondo, et les atomes de Ce sont considérés comme des impuretés.

	Ce- $\alpha$		Ce- $\gamma$	
	volume	surface	volume	surface
$\epsilon_f$ (eV)	-1.27	-1.75	-1.27	-1.73
$\Delta$ (meV)	66.3		32.3	
$U_{ff}$ (eV)	6		6	
$n_f$	0.861	1.001	0.971	0.999
$n_0$	0.166	0.0126	0.0473	0.013
$n_1$	0.808	0.9737	0.944	0.976
$n_2$	0.0026	0.014	0.013	0.012
$T_K$ (meV)	81.5	2.2	8.2	2.2
$E_{e.f.}$ (meV)	270	95.7	122	87.3

TAB. 6.2 – Propriétés électroniques du Ce obtenues dans l'approche GS. D'après [19].

### 6.2.2 Surface, volume : que mesurent les spectroscopies d'électrons ?

L'analyse des premières données spectroscopiques sur le Ce dans le cadre du modèle GS conduisait à des valeurs du coefficient linéaire de la chaleur spécifique et de la susceptibilité magnétique à  $T=0$  plus élevées que les valeurs mesurées par des techniques thermodynamiques [20]. Dans la référence [20], les auteurs suggèrent que les désaccords entre mesures spectroscopiques et thermodynamiques proviennent de la sensibilité à la surface des techniques spectroscopiques : en effet, le libre parcours moyen des photoélectrons dans la gamme 20-120 eV couramment utilisée est de 5 Å environ. Les spectres de photoémission mesurés contiennent donc à la fois une contribution du volume et une contribution de la surface. Or à la surface la coordination des atomes de Ce est moindre, ce qui conduit à une diminution de l'hybridation dans le plan de surface par rapport au volume : la surface de Ce- $\alpha$  a un caractère faiblement hybridé de type Ce- $\gamma$  [21, 22]. Ce résultat s'est vérifié dans de nombreux composés, ainsi que sur le plan théorique, où des calculs de structure de bandes prédisent que le plan de surface a un caractère  $\gamma$  dans les deux phases [23, 24].

Pour s'affranchir de ce problème, deux solutions ont été proposées :

- changer l'énergie de photons : pour obtenir la fonction spectrale 4f, on utilise en général les résonances de section efficace (voir partie I). La résonance  $4d \rightarrow 4f$  ( $h\nu \approx 120$  eV) se situe dans la gamme d'énergie où le libre parcours moyen est le plus faible, et donne donc préférentiellement la contribution de surface. Pour sonder le volume, on utilise la résonance  $3d \rightarrow 4f$  ( $h\nu \approx 884$  eV), pour laquelle le libre parcours moyen est plus grand. La comparaison de mesures effectuées aux deux résonances sur de nombreux composés de Ce montre invariablement que la surface est moins hybridée que le volume [25, 26]. La figure 6.10 montre les spectres



de photoémission résonante mesurés aux deux résonances sur Ce- $\gamma$  et Ce- $\alpha$ , ainsi que les contributions de volume et de surface qui en sont déduites [26].

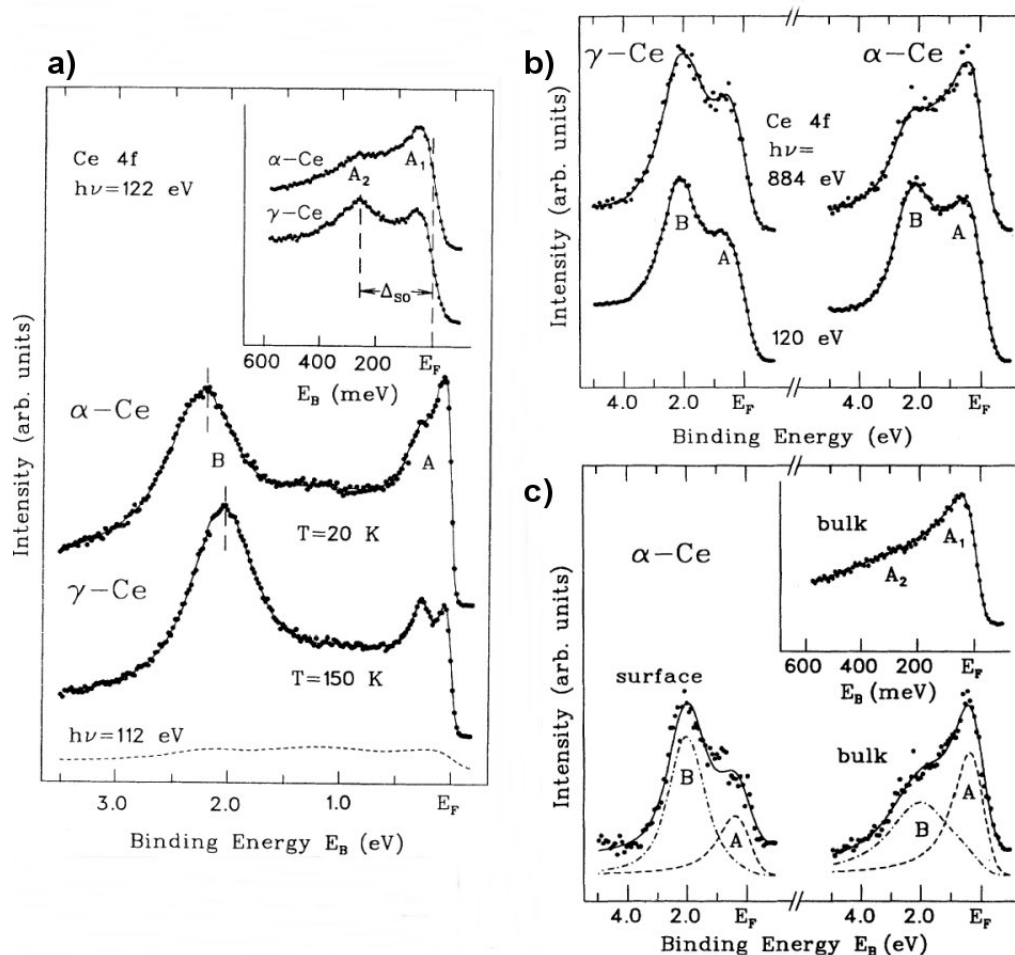


FIG. 6.10 – a) Spectres de photoémission résonante  $4d \rightarrow 4f$  des phases  $\alpha$  et  $\gamma$ . En-cart : région proche de  $E_F$  du Ce- $\alpha$ . b) Comparaison des spectres mesurés sur les deux phases aux deux résonances, à résolution égale. c) Contributions de surface et de volume extraites des données de b). D'après [26].

Dans la référence [19], Liu et coll. utilisent le fait que les photoélectrons émis par XPS ou par UPS ont un libre parcours moyen différent pour ajuster de façon auto-cohérente les contributions de volume et de surface.

- recouvrir la surface par un matériau n'ayant pas de poids f dans la même gamme d'énergie que le Ce. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Kierren et coll. [27], qui ont recouvert des couches de Ce/Fe par quelques plans atomiques de Sm. De cette manière, il est communément admis que la composante de surface est détruite, et qu'on mesure un spectre correspondant au volume [28, 29, 30]. En comparant les spectres mesurés avant et après recouvrement, on peut extraire la contribution de surface et la contribution de volume. Cette méthode est illustrée

sur la figure 6.11, qui présente des spectres de photoémission résonante mesurés sur des couches de Ce- $\alpha$ , dans un cas recouvertes de 2 plans atomiques de Dy, dans l'autre cas non recouvertes [31]. Là encore les différentes études indiquent que le plan de surface est moins hybridé que le volume.

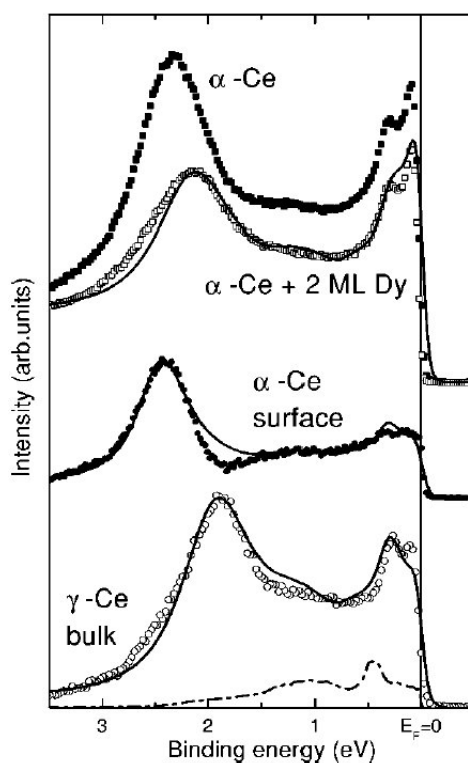


FIG. 6.11 – a) Spectres de photoémission résonante  $4d \rightarrow 4f$  mesurés sur le Ce, dans un cas avec la surface nue, dans l'autre cas recouvert de 2 MC de Dy, et contributions de surface et de volume extraites de ces données. D'après [31].

### 6.2.3 Couches minces

Le tableau 6.3 résume les principales études sur des couches minces de Ce menées depuis une vingtaine d'années. Jusqu'à présent une dépendance angulaire de la résonance Kondo a été mise en évidence dans certains composés de Ce, mais aucune évidence expérimentale directe d'une bande de quasi-particules dispersive n'existe encore pour le Ce- $\alpha$ .

Système	Expériences	Commentaire	Ref.
Couches épitaxiées			
Ce(111)/V(110)	RHEED, XRD	Ce partiellement oxydé	[32]
Ce(111)/W(110)	LEED, RPES	Transition $\alpha - \gamma$ pour $\theta < 1$ MC Nouvelle phase fortement hybridée	[33]
Ce/Pt(111)	LEED, XPS	Composés $\text{CePt}_{2+x}$ Valence du Ce $\approx 3.1$	[34]
Ce/V(110)	RHEED, AES, XPS	Ce- $\gamma$ (111) Variation du paramètre avec l'oxydation	[35]
Ce/Rh(100)	XPS, RPES	Bande 4f pour faible couverture de Ce	[36]
Ce/ Pt(111)	ARPES ( $\Delta E=100$ meV)	Composé $\text{CePt}_{2+x}$ Dépendance angulaire d'une structure proche de $E_F$ pour $T \gg T_K$	[8]
Ce(111)/W(110)	ARPES, LEED, AES	Oxydation de Ce- $\gamma$	[37]
Ce/ Mo(110)	RHEED	Expansion de 8% du paramètre de maille par rapport au Ce- $\gamma$	[38]
Ce/Pt(111)	ARPES ( $\Delta E=5$ meV)	Composé CePt, dépendance angulaire de la résonance Kondo	[39]
Ce/ Be(0001)	ARPES ( $\Delta E=5$ meV)	Composé CeBe, résonance Kondo dépendant de la température	[40]
Ce/W(110)	XRD, XAS, XMCD	Stabilisation de Ce- $\gamma$ à basse température Moments localisés	[3]
Ce/Pd(100)	RPES, XPS	Composé CePd fortement hybridé	[29]
		Fonction spectrale anormale	[30]
Ce/W(110)	LEED, ARPES	Etat de surface à $E_F$ dans Ce- $\gamma$	[41]
Couches polycristallines ou désordonnées			
Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PES ( $\Delta E=20$ meV)	Mesures sur Ce- $\alpha$ et Ce- $\gamma$ Accord entre mesures et modèle GS	[42]
Ce/Cu	RPES	RPES aux seuils $4d \rightarrow 4f$ et $3d \rightarrow 4f$ Caractère $\gamma$ de la surface de Ce- $\alpha$	[26]
Ce/Re, Ce/Ir, Ce/Pt	XPS	Ce trivalent à faible épaisseur Seuil pour l'apparition de la valence mixte	[43]

TAB. 6.3 – Résumé de quelques études sur Ce en couches minces.

# Chapitre 7

## Résultats expérimentaux et interprétation

### 7.1 Introduction

De nombreux travaux ont été dédiés à l'étude des propriétés électroniques du cérium par spectroscopie d'électrons. Les caractéristiques de ces techniques expérimentales (sensibilité à la surface, nécessité de travailler sous ultra-vide) sont adaptées à l'étude des couches minces. Dans le cas du cérium, la grande difficulté de synthétiser des monocristaux avec une surface bien orientée et non oxydée a imposé la synthèse d'échantillons sous forme de films minces élaborés in-situ par dépôt sous ultra-vide. De nombreux systèmes élaborés de cette manière ont été étudiés, montrant un éventail de propriétés électroniques et structurales assez large. Cependant peu d'études portent sur des couches monocristallines. Notamment dans le cas du cérium massif la structure électronique des phases  $\alpha$  et  $\gamma$  a été étudiée dans des couches polycristallines. Dans ce cas on n'a pas d'ordre cristallin à grande distance. Les mesures spectroscopiques suggèrent que la structure électronique est décrite avec succès par le modèle d'impureté d'Anderson. La synthèse de couches monocristallines permet d'étudier les effets de cohérence sur la structure électronique. En particulier dans la transition Ce- $\gamma$ /Ce- $\alpha$  l'augmentation de l'hybridation de l'état 4f intra- et inter-site devrait résulter en la formation d'une bande 4f faiblement dispersive. Pour étudier cela il est évidemment nécessaire de synthétiser le cérium sous forme monocristalline dans la phase fortement hybridée. Pour y parvenir on a tenté d'utiliser la contrainte épitaxiale induite par un substrat approprié. L'idée est de faire croître une couche de cérium en épitaxie pseudomorphe sur un substrat dont le paramètre dans le plan est proche de celui de Ce- $\alpha$ . La surface (0001) du scandium constitue un substrat approprié pour cela. Une première étape a consisté en la préparation d'un substrat de scandium de bonne qualité cristallographique et bien orienté. Comme il est présenté par la suite, les couches de cérium évaporées sur ce substrat ont une structure électronique anormale en regard des résultats existants dans la littéra-

ture. Ces propriétés électroniques anormales ont pu être comprises à travers l'étude des caractéristiques structurales des couches de cérium. Enfin, une étude de photoémission résonante a permis de caractériser la structure électronique particulière des couches de Ce épitaxié sur Sc(0001).

## 7.2 Propriétés spectroscopiques anormales des couches minces de Cérium

Dans cette section on présente les spectres de photoémission, résolue et intégrée en angle, mesurés au laboratoire. On décrit d'abord leurs caractéristiques inhabituelles, avant de les discuter et de les comparer à celles du Ce- $\alpha$  dans la littérature.

### 7.2.1 Description de la fonction spectrale

Le cérium est un élément très réactif. Pour éviter une contamination trop rapide de la surface, les spectres ont été enregistrés à 80 K, sauf pour les couches polycristallines et les mesures fines au niveau de Fermi, pour lesquelles l'élargissement dû à la fonction de Fermi doit être minimisé.

Les mesures ont été réalisées sur des couches d'épaisseurs comprises entre 1 et 50 MC. La figure 7.1 montre les spectres mesurés à 80 K sur une couche de 10 plans atomiques aux énergies de photon  $h\nu=21.22$  eV (He I) et  $h\nu=40.82$  eV (He II). Ces spectres montrent les structures caractéristiques des composés de cérium dans le cadre du modèle d'impureté d'Anderson [42, 19] : le pic d'ionisation (noté  $f^0$ ), situé à 2 eV sous le niveau de Fermi, le pic satellite de spin-orbite du pic Kondo (noté  $f^{17/2}$ ) à 270 meV, et un pic de quasi-particule proche du niveau de Fermi (noté ?). Ce pic est beaucoup plus large et intense que la résonance Kondo habituellement observée à ces énergies de photons. Deux explications à cette structure électronique anormale sont possibles : soit on a effectivement synthétisé une phase de Ce très hybridée, soit le pic au niveau de Fermi n'est pas la signature spectroscopique du singulet Kondo, mais un état de surface de symétrie d, comme il a été proposé pour Ce- $\beta$ /W(110) [44, 41].

### 7.2.2 Evolution de la fonction spectrale avec l'épaisseur

Pour des couches de moins de 5 plans atomiques, la contribution du substrat est importante et se superpose à la contribution du Ce, rendant l'interprétation des spectres difficile. Les spectres intégrés mesurés sur des couches de 10 plans atomiques à 80 K et 45 plans atomiques à 20 K, représentés en figure 7.2, sont très proches, malgré le fait que les épaisseurs correspondantes soient très différentes. Discutons cette observation dans les deux hypothèses proposées :

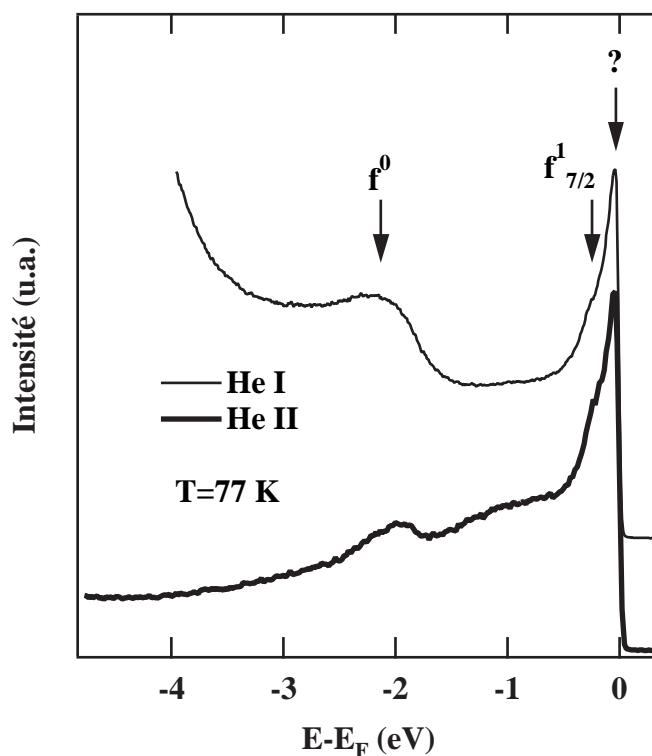


FIG. 7.1 – Spectres de photoémission mesurés à 80 K sur une couche de 10 plans atomiques d'épaisseur. Les spectres montrent les structures caractéristiques des composés de Ce, avec une anomalie au niveau de Fermi (cf. texte).

- On sait que le Ce est plus hybridé en volume qu'en surface [26], et par conséquent la position du pic  $f^0$  et l'intensité au niveau de Fermi changent significativement entre le volume et la surface. La contribution de volume de la couche par rapport à la contribution de surface doit augmenter avec l'épaisseur de la couche, puis se stabiliser lorsque l'épaisseur atteint environ 3 fois le libre parcours moyen des photoélectrons (en He II, cela représente environ 15 Å ou 5 plans atomiques de Ce). A cette épaisseur 99% des photoélectrons proviennent de la couche de Cérium, et le rapport (signal du volume/signal de surface) devient constant. On doit donc avoir une fonction spectrale quasiment identique pour 10 plans atomiques et pour 45 plans atomiques. Cependant, si on prend en compte la relaxation des contraintes, une couche de 45 plans atomiques doit être relaxée et présenter une fonction spectrale plus proche de Ce- $\gamma$ , avec un poids faible au niveau de Fermi et le pic  $f^0$  plus proche du niveau de Fermi. On observe bien une légère diminution de l'intensité à  $E_F$  entre 10 et 45 MC, mais la position du pic  $f^0$  ne change pas. Cette observation est en défaveur de l'hypothèse d'une forte hybridation, mais ne permet pas de l'exclure totalement.

- Si le pic au voisinage du niveau de Fermi correspond à un état de surface, la couche de Ce est à caractère  $\gamma$  sur toute la gamme d'épaisseurs, ce qui explique la similitude des fonctions spectrales. La diminution d'intensité de l'état de surface au voisinage du niveau de Fermi pourrait alors s'expliquer par une augmentation de la rugosité de surface avec l'épaisseur de la couche.

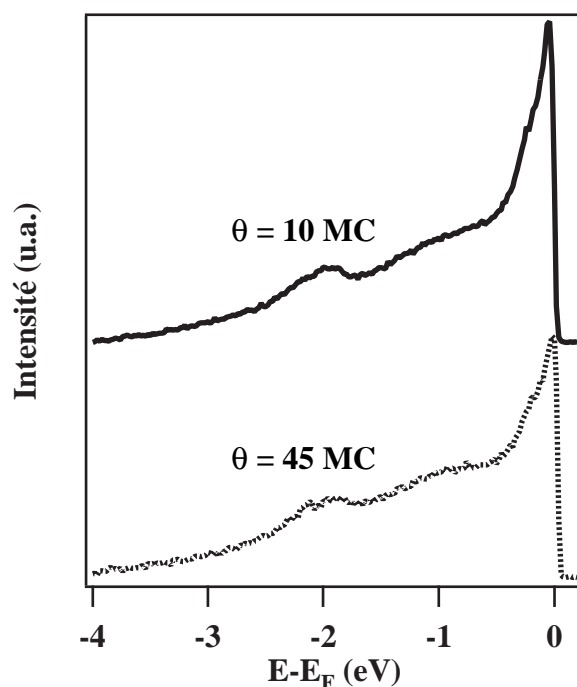


FIG. 7.2 – Comparaison des spectres de photoémission mesurés à 80 K sur une couche de 10 plans atomiques d'épaisseur, et à 20 K sur une couche de 45 plans atomiques.

### 7.2.3 Comparaison avec le Ce- $\alpha$ polycristallin

La fonction spectrale mesurée à 20 K sur des couches monocristallines est comparée en figure 7.3 avec la fonction spectrale de Ce- $\alpha$  polycristallin. Cette phase sous sa forme polycristalline a été synthétisée en déposant du Ce sur une plaquette de Mo à 80 K. La fonction spectrale correspondante est en parfait accord avec les données de la littérature [42, 19]. Le pic  $f^0$  est situé à 2.1 eV sous le niveau de Fermi, une énergie de liaison légèrement plus forte que pour les couches monocristallines. Le graphe de droite montre la fonction spectrale proche du niveau de Fermi. Le satellite de spin-orbite est situé à 270 meV dans les deux spectres. Le spectre d'une couche monocristalline montre un pic à 50 meV, alors que pour Ce- $\alpha$ , le maximum d'intensité se trouve à 10 meV du niveau de Fermi. De plus, dans ce dernier cas le poids spectral observé au-delà du niveau de Fermi est une signature de la présence de la résonance Kondo juste au-dessus du niveau

de Fermi [39, 40]. Pour les couches monocristallines l'intensité suit parfaitement une fonction de Fermi (pointillés), ce qui suggère que la densité d'états au dessus du niveau de Fermi ne présente pas de pic marqué.

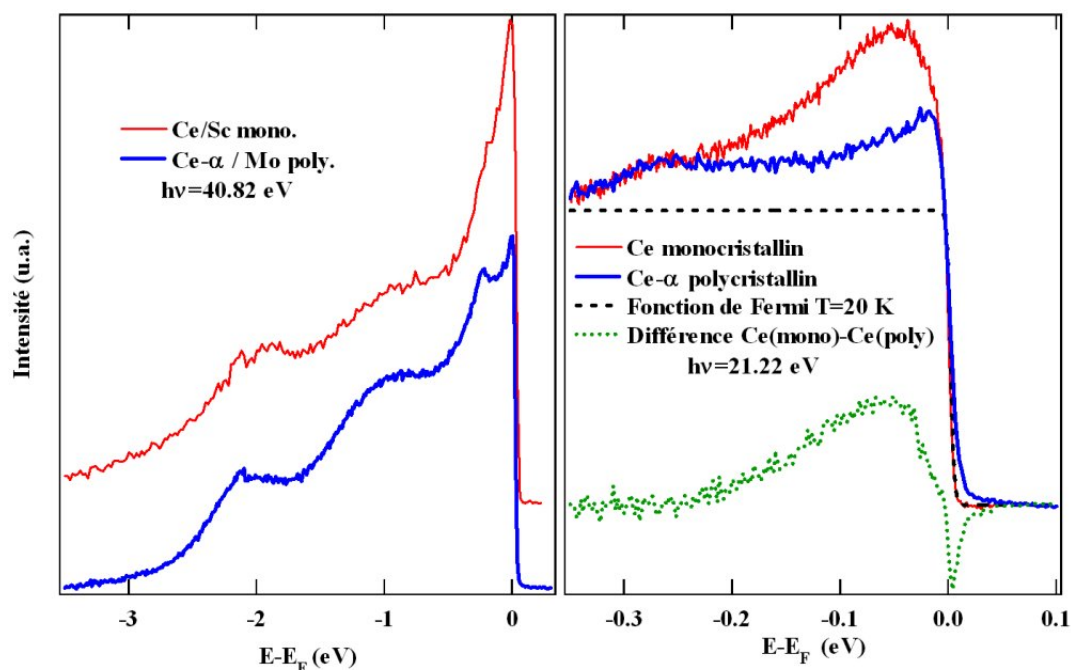


FIG. 7.3 – Spectres de photoémission intégrés en angle mesurés à 20 K sur une couche de 45 plans atomiques d'épaisseur et sur une couche polycristalline de Ce- $\alpha$ .

En résumé, une analyse fine de la fonction spectrale proche du niveau de Fermi semble révéler l'absence d'une résonance Kondo intense dans les couches monocristallines. Par contre des états à une énergie d'environ 50 meV, qui n'existent pas dans les couches polycristallines, sont présents.

## 7.2.4 Dispersion de la structure proche du niveau de Fermi

La dispersion de l'état proche du niveau de Fermi a été mesurée à 40 K sur un échantillon de 10 plans atomiques par photoémission résolue en angle, avec une résolution angulaire  $\Delta\theta \approx 0.5^\circ$ . La figure 7.4 montre la dispersion expérimentale mesurée à  $6^\circ$  de la direction  $\overline{\Gamma M}$  avec le rayonnement He I ( $h\nu = 21.22$  eV). Il n'a pas été possible pour des raisons techniques d'orienter plus précisément l'échantillon pour les mesures de photoémission. Les spectres correspondent à des angles d'émission séparés de  $1.32^\circ$ . On peut remarquer que le pic  $f^{7/2}$  ne disperse pas, une observation qui suggère une nature localisée de cet état, en accord avec le modèle GS. Par contre, l'intensité plus proche du niveau de Fermi est modulée, intense près de l'émission normale et diminuant avec



l'angle d'émission. Dans plusieurs surfaces hexagonales de terres rares un état de surface se développe dans un gap de la structure de bandes de volume autour de  $\bar{\Gamma}$ [46]. Le spectre à émission normale (trait gras) montre une structure piquée et fine près du niveau de Fermi qui disperse avec une masse effective négative. Le trait courbe sur le graphe est un guide pour l'oeil et met en évidence la dispersion. En centre de zone le pic est situé à 20 meV d'énergie de liaison et disperse sur environ 100 meV. Cette dernière valeur est difficile à déterminer précisément en raison de la décroissance d'intensité du pic avec l'angle. Sur la figure 7.3 le maximum d'intensité est situé à une énergie légèrement différente car la mesure dans ce cas est intégrée en angle.

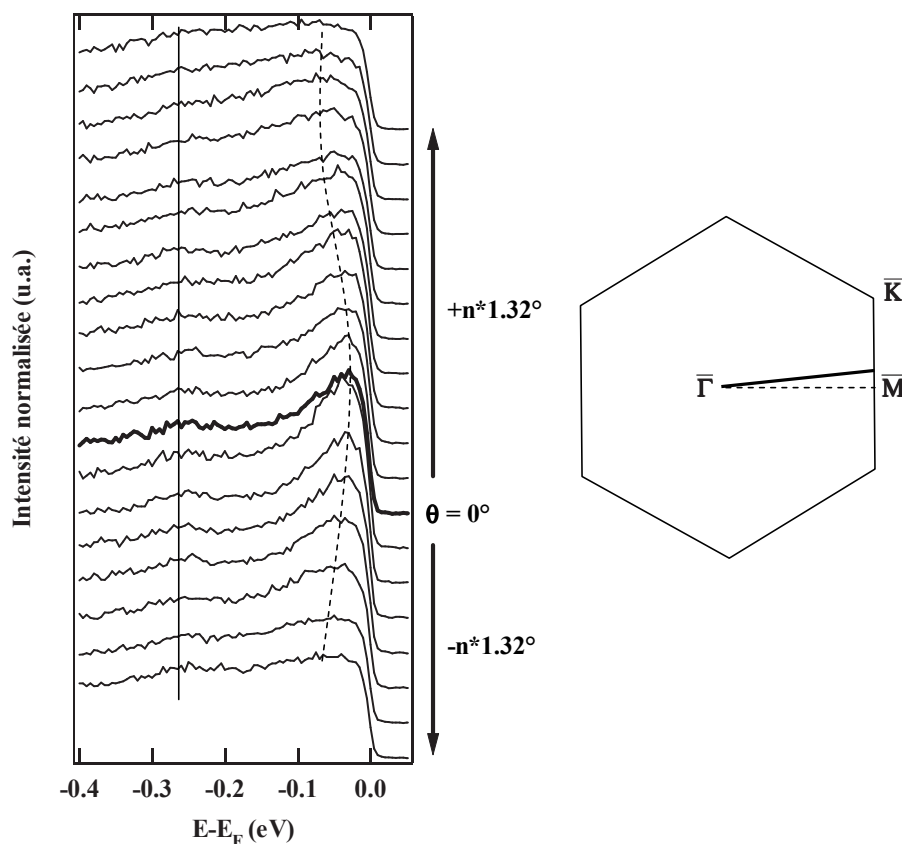


FIG. 7.4 – Gauche : spectres de photoémission résolue en angle mesurés à 40 K sur une couche de 10 plans atomiques d'épaisseur à 6 ° de la direction  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . Droite : zone de Brillouin de surface d'un réseau hcp. La direction sondée en photoémission est matérialisée par un trait épais.

A partir des spectres de photoémission on a extrait la dispersion de l'état proche du niveau de Fermi. La figure 7.5 montre la dispersion de cet état, d'une part la carte d'intensité de photoémission en fonction du vecteur d'onde parallèle à la surface, d'autre part la dispersion  $E(k_{//})$  qui en est extraite. L'intensité est en niveau de gris, les zones plus intenses apparaissant plus claires. L'image a été reconstituée à partir de plusieurs images

enregistrées sur le détecteur bidimensionnel en tournant l'échantillon. Les spectres mesurés à chaque angle d'émission ont été normalisés de manière à faire ressortir la bande dispersive. Les vecteurs d'onde ont été calculés dans l'approximation à un électron en supposant les états finals libres, et en prenant en compte la différence de travail de sortie entre le Ce et l'analyseur de photoélectrons, qui est de 1.5 eV. Dans la direction de l'espace réciproque sondée ici, la distance entre le centre de zone et le bord de zone est de  $1.04 \text{ \AA}^{-1}$  (en supposant que la couche a adopté le paramètre de Ce- $\gamma$ ). On voit nettement la dispersion proche du niveau de Fermi avec une masse effective négative. La dispersion est légèrement asymétrique, probablement à cause d'aberrations de la lentille électrostatique lorsque le plan de surface de l'échantillon n'est pas confondu avec le plan focal de l'analyseur. Un ajustement parabolique de la dispersion donne une énergie à  $\bar{\Gamma}$   $E_0 = 20 \pm 10 \text{ meV}$  sous le niveau de Fermi, et une masse effective  $m^* = -11.7 \pm 3 m_e$ , où  $m_e$  est la masse de l'électron libre. La faible dispersion de la bande montre qu'elle est issue d'états peu étendus, ce qui laisse supposer que les états de cette bande sont de symétrie f ou d.

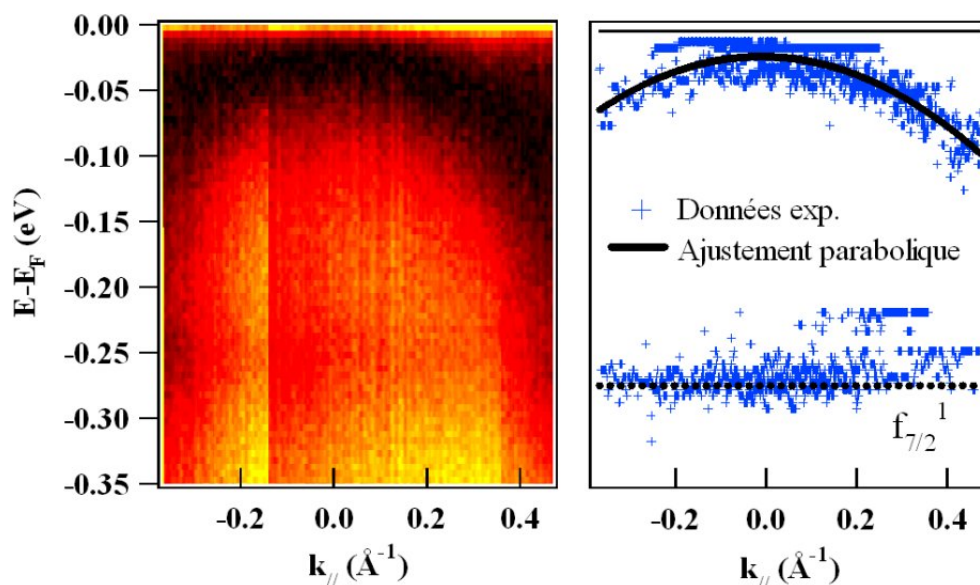


FIG. 7.5 – Dispersion expérimentale parallèle à la surface de l'état proche du niveau de Fermi.

## 7.2.5 Discussion

Quelle est la nature de la bande observée ? D'après la photoémission, la bande semble complètement occupée, ce qui ne peut pas être le cas de la résonance Kondo. A ce stade, il semble donc que la bande dispersive ne soit pas celle attendue. Par contre, les propriétés observées sont proches de celles mesurées sur un état de surface issu d'états 5d dans Ce- $\beta$  [44, 41]. Très récemment, Schiller et coll. ont mesuré par photoémission la surface de Fermi du Ce épitaxié sur W(110 [41]. Les auteurs ont observé un état de surface situé près du niveau de Fermi à  $\bar{\Gamma}$ , qui avait déjà été observé sur le Ce- $\beta$  par Weschke et coll. [44], et qui est issu d'états 5d d'après des calculs de structure de bandes. Il faut noter qu'un état semblable a également été observé sur le La(0001) [45]. La figure 7.6 présente un spectre de photoémission à émission normale mesuré sur cette surface, un spectre mesuré à la résonance dans la référence [44], ainsi que la dispersion de l'état de surface. A 300 K, l'état est situé au niveau de Fermi à  $\bar{\Gamma}$ , et disperse avec une masse effective  $m^* = -7.4 \pm 1.3 m_e$ . Ces valeurs sont compatibles avec celles qui sont issues de nos mesures, ce qui suggère que la bande que nous avons observée est également un état de surface.

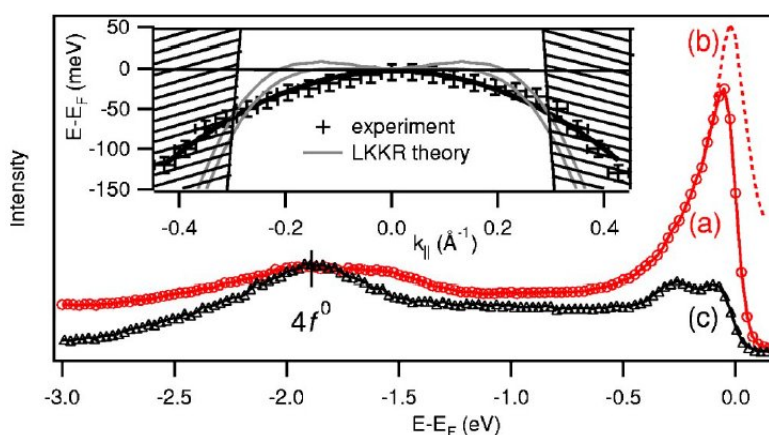


FIG. 7.6 – Spectres de photoémission à émission normale mesurés à 300 K : a) à 40.8 eV, b) même spectre divisé par la fonction de Fermi, c) fonction spectrale 4f mesurée à 120 eV. Encart : dispersion de l'état de surface. D'après [44, 41].

Nous venons donc de mettre en évidence un poids spectral important au voisinage du niveau de Fermi, issu d'une bande dispersive. Pour déterminer la nature des états associés à ce poids spectral (état f ou état de surface d), il est nécessaire d'étudier finement la structure atomique des couches de Ce, et notamment le paramètre de réseau dans le plan de surface, mais aussi sous ce plan, compte-tenu du fait que la surface du Ce est toujours de type  $\gamma$ , même dans les composés fortement hybridés.

## 7.3 Propriétés structurales des couches de Ce

### 7.3.1 Elaboration du substrat de Sc

Le scandium est le premier élément de la série des métaux de transition, de configuration électronique  $[\text{Ar}](3d4s)^3$ . Il cristallise dans une structure hexagonale compacte de paramètres de maille  $a=3.31 \text{ \AA}$  et  $c=5.27 \text{ \AA}$  (figure 7.7). Le plan (0001) est de symétrie hexagonale avec une distance entre plus proches voisins  $d_{\text{Sc-Sc}}=3.31 \text{ \AA}$ . Le désaccord paramétrique avec le Ce- $\alpha$  (111),  $(d_{\text{Ce-Ce}} - d_{\text{Sc-Sc}})/d_{\text{Sc-Sc}}$ , est de 3.6 %, on peut donc s'attendre à ce que le Ce s'épitaixie sur Sc(0001) dans une phase contrainte proche de Ce- $\alpha$ .

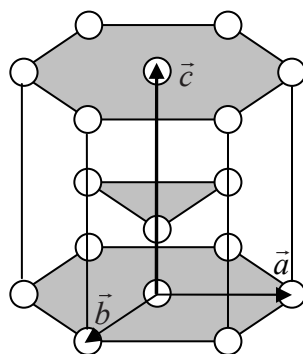


FIG. 7.7 – Réseau hcp du Scandium. Les plans de la famille (0001) sont grisés.

#### 7.3.1.1 Epitaxie sur Nb(110)

Le scandium est un élément facilement oxydable, dont les surfaces de cristaux massifs sont difficiles à préparer [47]. Pour obtenir une surface de Sc bien orientée et sans contamination, on a choisi d'élaborer les couches de scandium par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat constitué d'une couche de Nb(110) de  $3000 \text{ \AA}$ , elle-même déposée sur  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ . Le substrat a été maintenu à une température de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant la croissance afin de favoriser une bonne croissance cristalline. À l'aide du RHEED on a déterminé que le Sc s'épitaixie en plans hexagonaux sur Nb(110), avec les directions Nb[001] et Sc $[11\bar{2}0]$  alignées (épitaxie de type Nishiyama-Wassermann, N-W). Cela peut s'expliquer par le très faible désaccord paramétrique de 0.3 % entre les deux matériaux dans ces directions. La figure 7.8 a) montre les clichés RHEED obtenus sur une couche de Sc selon les azimuts  $[11\bar{2}0]$  (en haut) et  $[10\bar{1}0]$  (en bas). Les raies de diffraction sont fines et intenses, signe d'une bonne qualité cristallographique de la surface. La relation d'épitaxie est schématisée dans la figure 7.8 b.) dans un modèle de sphères dures.

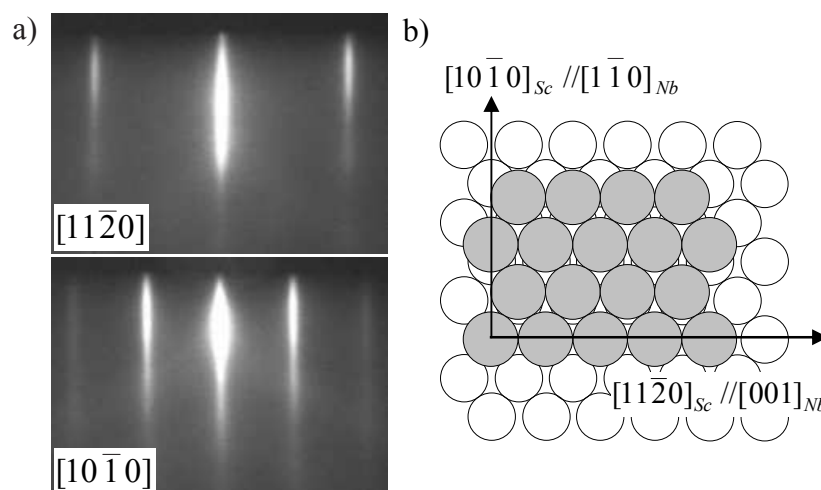


FIG. 7.8 – a.) Clichés RHEED d'un substrat de Sc selon les azimuts  $[11\bar{2}0]$  (en haut) et  $[10\bar{1}0]$  (en bas). b.) Relation d'épitaxie entre Nb(110) et Sc(0001).

### 7.3.1.2 Morphologie des couches de Sc

La morphologie des couches de Sc a été étudiée par microscopie à effet tunnel (STM). La figure 7.9 montre une image STM à température ambiante réalisée sur l'échantillon correspondant aux clichés RHEED de la figure 7.8. Les corrugations sont représentées en niveaux de gris. L'encart montre un profil selon la direction indiquée par un trait blanc sur l'image. On peut voir la présence de terrasses de plusieurs centaines d'Å séparées par de petites accumulations de marches. La hauteur des terrasses extraite du profil est de 2.5 Å, une valeur en accord avec la distance entre plans (0001). Des mesures STM sur plusieurs zones de l'échantillon ont montré que la morphologie est du même type sur toute la surface. Selon les cas la taille des terrasses peut être plus grande, atteignant plusieurs milliers d'Å (voir figure 7.12). On a donc synthétisé un substrat de bonne qualité avec une surface bien cristallisée.

### 7.3.2 Croissance des couches de Cérium

Afin de relier les propriétés électroniques aux propriétés structurales du Ce dans les couches, il est nécessaire de caractériser précisément les couches synthétisées. Pour cela on a utilisé le RHEED et le STM, deux techniques complémentaires donnant des informations sur l'espace réciproque et l'espace direct.

Après les mesures effectuées sur chaque dépôt, l'échantillon est nettoyé par bombardement ionique, et une nouvelle couche de Sc est déposée sur l'ancienne pour retrouver une surface de bonne qualité.

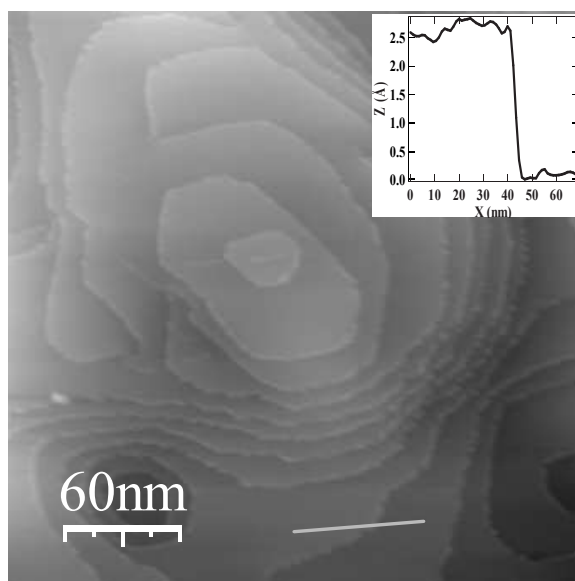


FIG. 7.9 – Image STM du substrat de Sc ( $3000 \times 3000^2$ ). Encart : profil selon la direction matérialisée par un trait gris.

### 7.3.2.1 Etude RHEED

Une première étape a consisté à déterminer les paramètres permettant la croissance de couches lisses et homogènes, présentant une interface abrupte avec le substrat. Pour cela, on a effectué des dépôts en maintenant le substrat à température ambiante, à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  et  $300\text{ }^\circ\text{C}$  sous un flux d'environ 1 plan atomique de Ce par minute. Les meilleurs clichés RHEED ont été obtenus pour des dépôts à  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , on a donc effectué tous les dépôts par la suite à cette température.

Les clichés RHEED correspondant à plusieurs épaisseurs sont présentés en figure 7.10. Les épaisseurs ont été recalibrées après dépôt à l'aide du STM, avec une précision d'environ 5 %. Les azimuts du substrat et ceux de la couche déposée coïncident, ce qui signifie que le Ce s'épitaxie en plans hexagonaux avec les rangées denses alignées sur celles du substrat.

Sur les clichés RHEED correspondant à des épaisseurs de 0.86 MC et 2 MC, les raies ne sont pas modulées, signe que la surface est peu rugueuse. Les clichés présentent des raies satellites correspondant à une superstructure  $8.7 \times 8.7 (\pm 0.5 \times 0.5)$ , ce qui équivaut à une périodicité dans l'espace réel de  $28.9 (\pm 1.5)$  Å.

Pour une couche de 19 MC d'épaisseur, les raies sont modulées en intensité, signe que la rugosité de surface est plus importante. On ne remarque plus de raies de superstructure et la distance entre raies est plus faible, correspondant à un paramètre dans le plan de  $3.63 (\pm 0.2)$  Å. Ce paramètre est celui de Ce- $\gamma$ , qui est la phase stable du Ce dans les conditions de température utilisées pour l'élaboration. De plus, la modulation des raies

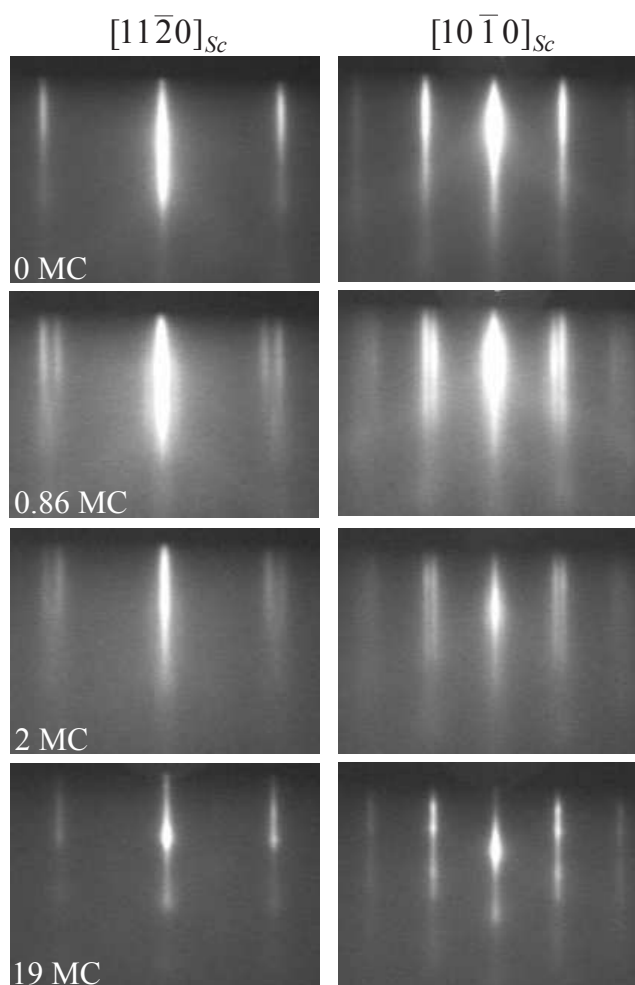


FIG. 7.10 – Clichés RHEED mesurés selon les azimuts indiqués pour différentes épaisseurs de Ce. Les azimuts sont indexés à partir du substrat.

RHEED correspond à la croissance d'îlots cfc avec deux orientations tournées de  $60^\circ$ . Cette observation suggère une structure cfc des couches, contrairement aux couches de structure dhcp déposées sur W(110) [44, 41].

L'évolution du paramètre dans le plan avec l'épaisseur déposée est représentée en figure 7.11. Pour des épaisseurs inférieures à 2 MC le paramètre est sensiblement constant, valant  $3.74 \text{ \AA}$  et correspond à la superstructure décrite plus haut. Cela équivaut à une dilatation de 2.4 % des distances interatomiques par rapport à la phase  $\gamma$ . D'un point de vue élastique, il serait plus favorable de faire croître 10 atomes de Ce avec le paramètre de Ce- $\gamma$  sur 11 atomes de Sc puisque la commensurabilité entre cette phase et Sc est de  $1.102 \approx 11/10$ . Selon cet argument on devrait observer une superstructure  $10 \times 10$ . L'observation d'une autre superstructure correspondant à une couche dilatée montre que ce simple argument est insuffisant et que l'interaction entre les deux matériaux à l'interface joue un rôle important.

Au-delà de 2 MC, le film relaxe progressivement et le paramètre dans le plan diminue jusqu'à la valeur correspondant à la phase  $\gamma$ . Il faut noter que pour 10 MC (épaisseur correspondant à des mesures de photoémission présentées un peu plus haut) le paramètre dans le plan est très proche celui de Ce- $\beta$ . On ne peut donc pas exclure qu'à cette épaisseur le Ce présente la phase  $\beta$ .

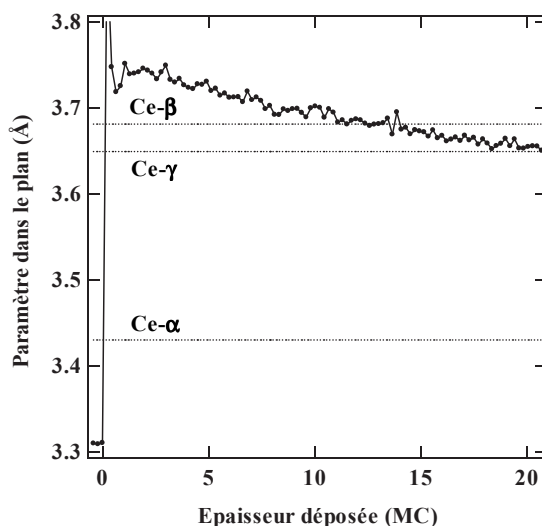


FIG. 7.11 – Evolution du paramètre dans le plan en fonction de l'épaisseur déposée déduite des clichés RHEED. Les trois traits horizontaux se rapportent aux phases indiquées.

Le RHEED a donc permis de montrer que le Ce est contraint dans les premiers stades de croissance et qu'il relaxe ensuite vers la phase  $\gamma$  qui est la phase naturelle du Ce massif dans les conditions de croissance utilisées.

### 7.3.2.2 Etude STM

Le STM a permis de caractériser le mode de croissance et la morphologie des couches de Ce. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante après thermalisation de l'échantillon. La spectroscopie Auger a été utilisée pour vérifier que les échantillons ne se polluaient pas durant le temps de thermalisation.

Les images STM mesurées sur des couches de différentes épaisseurs sont présentées en figure 7.12. Ces mesures correspondent aux données de diffraction de la figure 7.10. Pour un dépôt équivalent à 86% d'un plan atomique de Ce, on remarque la présence d'îlots, certains étant connectés aux bords de marches. Les profils de corrugations montrent que les îlots sont tous constitués de deux plans atomiques d'environ 3 Å de hauteur, valeur à comparer à 2.98 Å pour Ce- $\gamma$ . Les deux premiers plans atomiques croissent donc simultanément.



En l'absence de données à résolution atomique, on ne peut pas déterminer le paramètre dans le plan. Dans une approche élastique simple, une expansion du paramètre du Ce dans le plan de 3.65 Å à 3.74 Å conduit à une contraction dans la direction perpendiculaire au plan de croissance de 0.7%, faisant passer la distance entre plans de 2.98 Å à 2.95 Å. Cette déformation est trop faible pour être détectable en STM.

Pour un dépôt de deux plans atomiques, l'image du haut montre une zone de 200 nm de côté, avec une terrasse occupant les deux tiers supérieurs de l'image, et une terrasse plus haute dans le tiers inférieur droit. On remarque la présence de trous dans la couche et d'îlots correspondants à la troisième monocouche. L'image centrale montre la même zone à plus petite échelle, sur laquelle on a fait des profils de corrugation représentatifs de la morphologie de la couche. Les profils 2 et 4 montrent que les trous ont une profondeur de 6 Å environ, ce qui correspond bien à la hauteur de deux plans de Ce. Le profil 1 montre que les îlots de la troisième couche sont constitués d'un seul plan atomique. Le profil 4 enfin montre que la hauteur d'une marche atomique entre deux terrasses est de 2.5 Å environ, liée à la corrugation du substrat de Sc. La couche de deux plans atomiques présente une superstructure de période 28.9 ( $\pm 1$ ) Å qui se retrouve sur les îlots de la troisième couche. Cette valeur est parfaitement en accord avec la valeur déduite des clichés RHEED. La croissance simultanée des deux premiers plans atomiques explique que le paramètre dans le plan (7.11) soit constant pour des épaisseurs inférieures à 2 MC.

La superstructure est liée au fort désaccord paramétrique existant entre Sc et Ce- $\gamma$ . Sur les interfaces entre plans denses des métaux nobles la relaxation des contraintes engendrées par le désaccord paramétrique conduit à la formation de réseaux de boucles de dislocation, comme il est observé dans les systèmes Ag/Cu(111), Ag/Pt(111) ou Au/Ni(111) par exemple. Ces boucles de dislocation peuvent être situées dans la couche adsorbée ou dans le substrat selon les cas. Pour l'interface Ce/Sc (0001), la corrugation associée à la superstructure est de 0.5 Å sur le deuxième plan atomique, une valeur qui semble trop élevée pour correspondre à la trace atténuée de boucles de dislocation dans le substrat. On peut alors imaginer plusieurs structures pour l'interface : soit le plan d'interface est pseudomorphe et le plan de surface est relaxé, soit les deux plans sont relaxés. Dans le premier cas on aurait une couche contrainte en volume et relaxée en surface, auquel cas l'augmentation de l'épaisseur devrait conduire à une augmentation du caractère hybridé de la couche, visible en photoémission (évidemment cela est valable si l'épaisseur n'est pas trop grande, pour que les plans atomiques sondés en photoémission soient encore contraints). Malheureusement l'absence de données à résolution atomique ne permet pas de conclure directement sur la structure atomique de l'interface.

Pour un dépôt de 19 plans atomiques la surface présente de grands îlots de différentes hauteurs. La rugosité de surface est importante (plusieurs dizaines d'Å) et on ne voit plus de superstructure, signe que la couche a relaxé les contraintes.

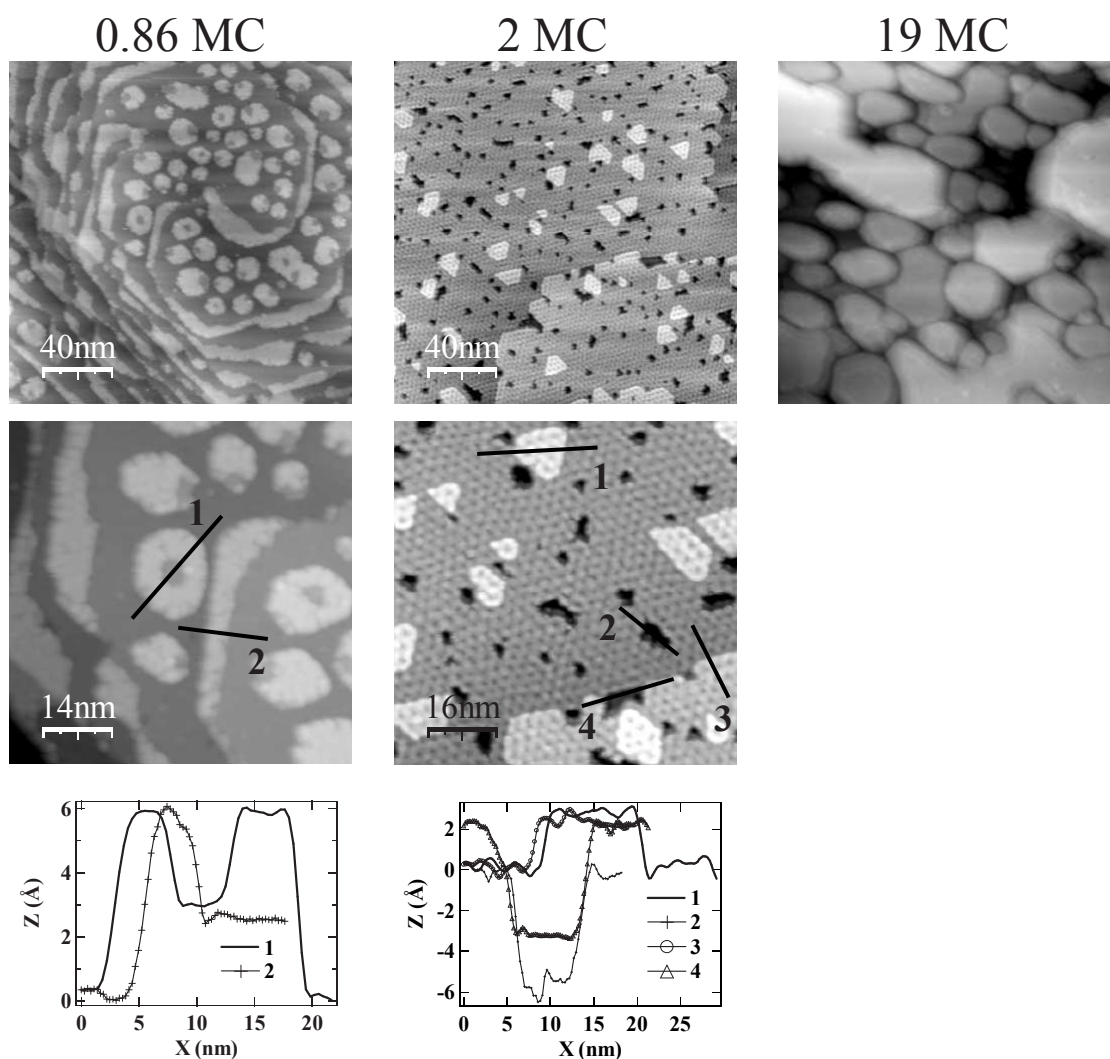


FIG. 7.12 – Images STM mesurées sur des couches de différentes épaisseurs. De haut en bas :  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $80 \times 80 \text{ nm}^2$ , et profils selon les traits numérotés sur les images.

Le STM a montré que le Ce croît de manière bidimensionnelle au moins jusqu'à la troisième couche, les deux premières poussant simultanément. Ce mode de croissance ainsi que l'observation d'une superstructure sur les îlots bicouches sont liés aux contraintes à l'interface. Les mesures de diffraction RHEED montrent que le plan de surface ne présente pas le paramètre de réseau de la phase  $\alpha$ , mais plutôt celui de la phase  $\gamma$ , ce qui s'accorde avec les propriétés connues de la surface du Ce. Cependant la structure atomique des autres plans des couches de Ce n'est pas bien résolue, ce qui ne permet pas encore de déterminer la nature des états électroniques observés en photoémission. Pour déterminer cela, on a utilisé la photoémission résonante, qui permet d'étudier les états électroniques en fonction de leur symétrie.

## 7.4 Etude par photoémission résonante des couches minces de Cérium

La photoémission résonante a été utilisée pour connaître la symétrie des états électroniques proches du niveau de Fermi. Par l'utilisation de la résonance  $4d \rightarrow 4f$  du cérium, on peut déterminer la fonction spectrale des états  $4f$ .

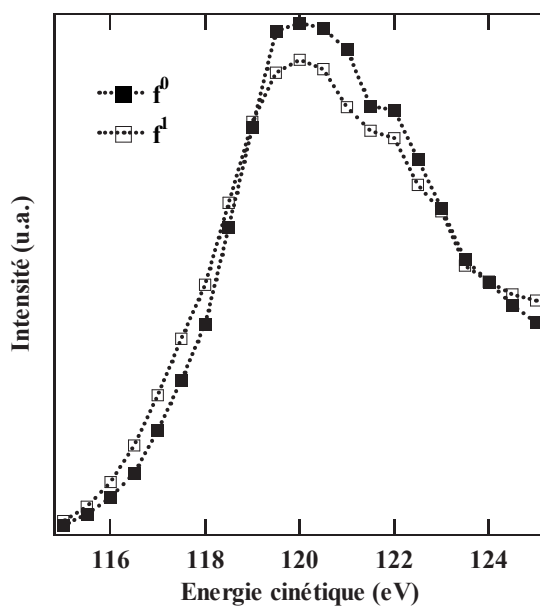
Les mesures de photoémission résonante ont été réalisées au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (L.U.R.E.) à Orsay, sur la ligne SU3. Les spectres ont été enregistrés à des énergies variant entre 25 et 125 eV, avec une résolution en énergie de 20 meV environ.

### 7.4.1 Détermination de la résonance

L'intensité de photoémission des états  $4f$  proche de la résonance suit à peu près une courbe de Fano, avec une résonance où le poids  $4f$  domine les spectres de photoémission et une antirésonance où les états de valence dominant. Les énergies donnant lieu à ces deux phénomènes sont déterminées en faisant des mesures de photoémission en mode "état initial constant" (Constant Initial State, CIS), qui consiste à faire varier l'énergie de photon et à mesurer le poids spectral à énergie de liaison constante. Ainsi l'état initial sondé est toujours le même, quelque soit l'énergie excitatrice. En appliquant cette méthode au pic  $f^0$  et aux états  $f$  proches du niveau de Fermi on peut déterminer les énergies de résonance et d'antirésonance. La figure 7.13 montre les courbes mesurées sur ces deux pics. Le maximum d'intensité correspondant à la résonance est situé à 120 eV, et l'antirésonance (qui n'apparaît pas sur le graphique) à 115 eV environ.

### 7.4.2 Evolution de la fonction spectrale en fonction de l'énergie de photon

Les échantillons ont été élaborés in-situ en raison de leur grande réactivité à l'air. Il n'a pas été possible pour des raisons techniques de déterminer précisément l'épaisseur des couches déposées, on a donc une erreur d'environ 20% sur la quantité de matière déposée. La figure 7.14 montre les spectres mesurés à 300 K sur une couche de 10 plans atomiques environ pour différentes énergies de photon. Le pic  $f^0$  à 2 eV d'énergie de liaison croît avec l'énergie de photon, du fait de l'augmentation de la section efficace  $f$  avec l'énergie. Ce pic se trouve très diminué à 115 eV, en raison de l'antirésonance, et finit par dominer le spectre à 120 eV. Contrairement aux mesures de Weschke sur  $Ce-\beta$ , on ne remarque aucun pic à 1.6 eV quelle que soit l'énergie de photon. Cette observation corrobore les données RHEED qui montrent une structure cfc pour les couches déposées sur Sc(0001). On remarque que contrairement aux mesures effectuées avec des photons de 40 eV (HeII), le poids au niveau de Fermi n'est pas très élevé et n'évolue pas de la

FIG. 7.13 – Courbes CIS des états  $4f$  du cérium.

même manière que le pic  $f^0$ , ce qui sera discuté plus loin.

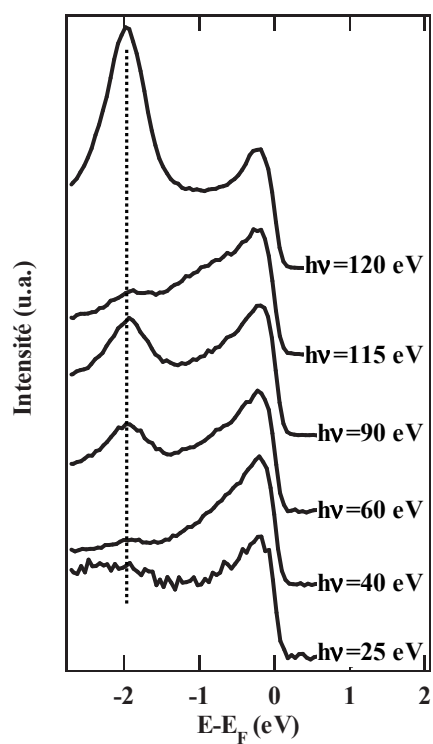


FIG. 7.14 – Spectres de photoémission mesurés à 300 K pour différentes énergies de photon.

### 7.4.3 Fonction spectrale 4f des couches de Cérium

La fonction spectrale 4f a été mesurée à la résonance à 80 K afin d'avoir une comparaison directe avec les mesures effectuées au laboratoire. La figure 7.15 montre les spectres mesurés sur une couche de 5 plans atomiques à 40, 115 et 120 eV. Le spectre à 40 eV est similaire au spectre He II présenté en figure 7.3, mais avec un pic moins intense au niveau de Fermi, en raison sans doute de la moins bonne qualité cristallographique des couches élaborées au synchrotron. Le spectre à l'antirésonance est presque identique, ce qui signifie que le poids f dans le spectre à 40 eV est faible. Cela est confirmé par le spectre à la résonance qui montre un fort pic  $f^0$  et un faible poids au niveau de Fermi, ce qui signifie que le cérium est faiblement hybridé dans les couches. Les spectres à la résonance mesurés sur Ce- $\alpha$  polycristallin dans la littérature [31, 26, 44] montrent un pic de charge à plus haute énergie de liaison et un poids plus fort au niveau de Fermi. La fonction spectrale mesurée ici correspond mieux à Ce- $\gamma$ .

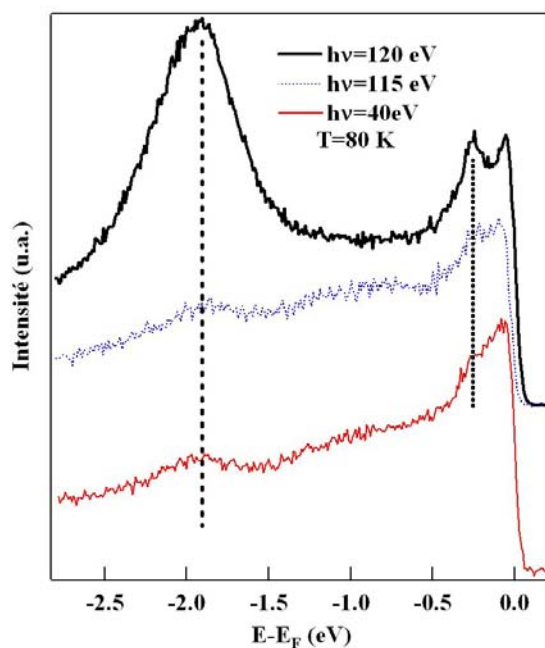


FIG. 7.15 – Spectres de photoémission mesurés à 80 K à la résonance et à l'antirésonance, ainsi qu'à 40 eV.

L'utilisation de la résonance  $4d \rightarrow 4f$  a donc permis de confirmer que le pic très intense situé au niveau de Fermi n'est pas une résonance Kondo provenant d'une hybridation très forte des états f avec les états de valence. La sensibilité de ce pic à la qualité de la surface et sa symétrie non-f tendent à montrer qu'il s'agit d'un état de surface, comme il est suggéré dans la littérature pour d'autres couches épitaxiées de cérium faiblement hybridé, et comme il a été montré très récemment dans le Ce- $\beta$ /W(110) [41].

## 7.5 Conclusion de la troisième partie

Dans cette partie de la thèse nous nous sommes intéressés aux propriétés physiques et spectroscopiques du Ce. Le but était d'élaborer une phase monocristalline fortement hybridée, de type Ce- $\alpha$ , afin d'en étudier les propriétés spectroscopiques, et tenter de clarifier la nature des états 4f dans le Ce- $\alpha$  : existence d'une bande 4f, comme le suggèrent les propriétés thermodynamiques, et mise en évidence des effets de réseau dans la fonction spectrale 4f. Jusqu'à présent, l'absence de mesures spectroscopiques sur des monocristaux de la phase  $\alpha$  n'a pas permis de répondre à cette question.

Afin d'obtenir une phase monocristalline de Ce présentant un paramètre de maille proche de celui de la phase  $\alpha$ , nous avons tenté d'utiliser la contrainte épitaxiale imposée par un substrat. Pour cela nous avons choisi le Sc, dont le paramètre dans le plan (0001) est compatible avec la croissance épitaxiale de Ce- $\alpha$ .

Les spectres de photoémission UV mesurés sur ces couches de Ce présentent un pic très intense au voisinage du niveau de Fermi, dispersant sur 100 meV environ avec une masse effective négative. Ces caractéristiques peuvent s'interpréter de deux façons : soit il s'agit d'une bande de quasi-particules (résonance Kondo) très intense et dispersive, auquel cas le but recherché est atteint, soit il s'agit d'un état de surface comme il en existe sur de nombreuses terres rares et sur la face (0001) du Ce- $\beta$ . Une analyse plus fine près du niveau de Fermi montre que le pic dispersif ne croise pas le niveau de Fermi, ce qui ne correspond pas à une résonance Kondo. D'après la photoémission UV à très haute résolution, il semble que la phase de Ce synthétisée ne soit pas la phase  $\alpha$ , mais plutôt une phase faiblement hybridée de type  $\gamma$ , et que le pic observé près du niveau de Fermi soit un état de surface.

Pour confirmer cela nous avons étudié en détails la croissance du Ce à l'aide du RHEED et du STM. Il ressort de cette étude que les deux premiers plans de Ce croissent simultanément, et présentent une superstructure  $8.7 \times 8.7 \pm (0.5 \times 0.5)$ , ce qui équivaut à une périodicité dans l'espace réel de  $28.9 \pm 1.5$  Å. A mesure que l'épaisseur de la couche croît, la superstructure disparaît et le paramètre dans le plan tend vers celui du Ce- $\gamma$ . Il apparaît donc que la phase de Ce que nous avons synthétisée est la phase  $\gamma$ , ce qui a été confirmé par des mesures de photoémission résonante au seuil  $M_{IV,V}$ . Ces dernières mesures confirment que le pic près du niveau de Fermi n'est pas de symétrie f, et par conséquent suggèrent qu'il s'agit d'un état de surface, comme il en a été observé sur la face (0001) du Ce- $\beta$  [41, 44].

En conclusion, la tentative d'élaboration d'une phase monocristalline de Ce fortement hybridé s'est soldée par un échec. De plus, l'existence d'un état de surface dans la même gamme d'énergie que la résonance Kondo est un sérieux obstacle pour toute tentative future de mesurer les propriétés des états 4f du Ce monocristallin. La mise en évidence d'effets de réseau sur les états 4f dans le Ce- $\alpha$  risque de rester encore longtemps une question ouverte.

# Bibliographie

- [1] D. C. Koskenmaki et K. A. Gschneider, Jr., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths : Metals*, édité par K. A. Gschneider, Jr. et L. Eyring (North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1978), Vol. 1, Chap. 4
- [2] N. T. Panousis et K. A. Gschneider, Jr., *Solid State Commun.* **8**, 1779 (1970)
- [3] J. Rothman, C. Meyer, D. Givord, J. Vogel, M. Finazzi, A. Fontaine, J-P. Kappler, N. B. Brookes, *J. Mag. Mag. Mat.* 198-199 (1999) 276-278
- [4] W. H. Zachariasen, information non publiée rapportée par A.W. Lawson et T.-Y. Tang, *Phys. Rev.* **76**, 301 (1949)
- [5] B. Johansson, *Phil. Mag.* **30**, 469 (1974)
- [6] W. E. Pickett, A. J. Freeman, D. D. Koelling, *Phys. Rev. B* **23**, 1266 (1981)
- [7] J. W. Allen, R. M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1106 (1982)
- [8] A. B. Andrews, J. J. Joyce, A. J. Arko, J. D. Thompson, J. Tang, J. M. Lawrence, J.C. Hemminger, *Phys. Rev. B* **51**, 3277 (1995)
- [9] A. J. Arko, J. J. Joyce, A. B. Andrews, J. D. Thompson, J. L. Smith, D. Mandrus, M. F. Hundley, A. L. Cornelius, E. Moshopoulou, Z. Fisk, P. C. Canfield, A. Menovsky, *Phys. Rev. B* textbf56, R7041 (1997)
- [10] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961)
- [11] O. Gunnarsson et K. Schönhammer, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 604 (1983)
- [12] O. Gunnarsson et K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315 (1983)
- [13] O. Gunnarsson et K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **31**, 4815 (1985)
- [14] D. Malterre, M. Grioni, Y. Baer, *Adv. Phys.* **45**, 299 (1996)
- [15] F. Reinert, D. Ehm, S. Schmidt, G. Nicolay, S. Hufner, J. Kroha, O. Trovarelli, C. Geibel, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106401 (2001)
- [16] M. Garnier, K. Breuer, D. Purdie, M. Hengsberger, Y. Baer, B. Delley, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4127 (1997)

- [17] D. Wieliczka, J. H. Weaver, D. W. Lynch, C. G. Olson, Phys. Rev. B **26**, 7056 (1982)
- [18] E. Wuilloud, H. R. Moser, W.-D. Schneider, Y. Baer, Phys. Rev. B **28**, 7354 (1983)
- [19] L. Z. Liu, J. W. Allen, O. Gunnarsson, N. E. Christensen, O. K. Andersen, Phys. Rev. B **45**, 8934 (1992)
- [20] F. Patthey, J.-M. Imer, W.-D. Schneider, H. Beck, Y. Baer, B. Delley, Phys. Rev. B **42**, 8864 (1990)
- [21] L. Duo, Surf. Sci. Rep. **32**, 233 (1998)
- [22] C. Laubschat, E. Weschke, C. Holtz, M. Domke, O. Strebel, G. Kaindl, Phys. Rev. Lett. **65**, 1639 (1990)
- [23] O. Eriksson, R. C. Albers, A. M. Boring, G. W. Fernando, Y. G. Hao, B. R. Cooper, Phys. Rev. B **43**, 3137 (1991)
- [24] O. Eriksson, J. Trygg, O. Hjortstam, B. Johansson, J.M. Wills, Surf. Sci. **382** (1997) 93-99
- [25] A. Sekiyama, T. Iwasaki, K. Matsuda, Y. Saitoh, Y. Ônuki, S. Suga, Nature **403**, 396 (2000)
- [26] E. Weschke, C. Laubschat, T. Simmons, M. Domke, O. Strebel, et G. Kaindl, Phys. Rev. B **44**, 8304 (1991)
- [27] B. Kierren, F. Bertran, T. Gourieux, N. Witkowski, D. Malterre, G. Krill, Phys. Rev. B **53**, 5015 (1996)
- [28] N. Witkowski, F. Bertran, T. Gourieux, B. Kierren, D. Malterre, G. Panaccione, Phys. Rev. B **56**, 12054 (1997)
- [29] N. Witkowski, F. Bertran, F. Dulot, D. Malterre, G. Panaccione, A. Taleb, Eur. Phys. J. B **14**, 177-182 (2000)
- [30] N. Witkowski, F. Bertran, D. Malterre, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **117-118** (2001) 371-382
- [31] Yu. Kucherenko, S. L. Molodtsov, M. Heber, C. Laubschat, Phys. Rev. B **66**, 155116 (2002)
- [32] H. Homma, K. Y. Yang, I. K. Schuller, *Interfaces, Superlattices and Thin Films*, edité par J. D. Dowet I. K. Schuller (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987), p. 557
- [33] C. Gu, X. Wu, C. G. Olson, D. W. Lynch, Phys. Rev. Lett. **67**, 1622 (1991)
- [34] J. Tang, J. M. Lawrence, J. C. Hemminger, Phys. Rev. B **48**, 15342 (1993)
- [35] B. Kierren, T. Gourieux, F. Bertran, G. Krill, Phys. Rev. B **49**, 1976 (1994)



- [36] C. Berg, S. Raaen, A. Borg, H. J. Venvik, Phys. Rev. B **50**, 1976 (1994)
- [37] E. Vescovo et C. Carbone, Phys. Rev. B **53**, 4142 (1996)
- [38] Y. Tanaka, M. Kamei, Y. Gotoh, Surf. Sci. 360 (1996) 74-80
- [39] M. Garnier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger, Y. Baer, Phys. Rev. B **56**, R11399 (1997)
- [40] M. Garnier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger, Y. Baer, Phys. Rev. B **58**, 3515 (1998)
- [41] F. Schiller, M. Heber, V. D. P. Servedio, C. Laubschat, Phys. Rev. B **68**, 233103 (2003)
- [42] F. Patthey, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, Phys. Rev. Lett. **55**, 1518 (1985)
- [43] J. Tang, J. M. Lawrence, J. C. Hemminger, Phys. Rev. B **47**, 16477 (1993)
- [44] E. Weschke, A. Höhr, G. Kaindl, S. L. Molodtsov, S. Danzenbächer, M. Richter, C. Laubschat, Phys. Rev. B **58**, 3682 (1998)
- [45] A. V. Fedorov, A. Höhr, E. Weschke, K. Starke, V. K. Adamchuk, G. Kaindl, Phys. Rev. B **49**, 5117 (1994)
- [46] E. Weschke, G. Kaindl, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 75 (1995) 233
- [47] S. D. Barrett, Surf. Sci. Rep. 14 (1992) 271-354

# Conclusion générale

Dans cette thèse nous avons étudié la relation entre les propriétés structurales et les propriétés électroniques de couches minces métalliques. Les travaux ont porté sur deux systèmes gouvernés par une physique très différente :

- dans une première partie nous avons étudié l'interface Ag/Au(111), et plus particulièrement l'état de surface et ses modifications en présence d'Ag épitaxié sur la surface. Dans cette interface le désaccord paramétrique est très faible, et les états électroniques étudiés se comportent comme des bandes d'électrons presque libres
- dans une deuxième partie nous avons étudié l'interface Ce/Sc(0001). Dans ce cas le désaccord paramétrique entre la phase du Ce stable dans les conditions d'élaboration et le substrat de Sc est grand, l'objectif étant d'utiliser la contrainte épitaxiale induite par le substrat pour élaborer une phase contrainte de Ce. Les états électroniques étudiés sont fortement corrélés, et sont très mal décrits par les approches mono-électroniques de type structure de bandes.

Dans l'interface Ag/Au(111), nous avons montré que les propriétés de l'état de surface varient continûment avec l'épaisseur de la couche d'Ag déposée, de celles de l'Au vers celles de l'Ag massif. Qualitativement, la variation des propriétés reflète l'atténuation exponentielle de la densité électronique de l'état de surface dans le volume. Quantitativement, tous les paramètres de l'état de surface peuvent être décrits comme une moyenne des paramètres correspondant à l'état de surface de l'Au et de l'Ag massif, pondérée par les proportions respectives d'atomes d'Au et d'Ag sondés par la fonction d'onde de l'état de surface. En particulier le splitting de spin-orbite adopte ce comportement, ce qui confirme le caractère majoritairement atomique du couplage spin-orbite dans les états de surface. L'étude de l'état de Shockley a d'une part confirmé son rôle de sonde très fine des propriétés structurales de l'interface, et d'autre part montré qu'il est possible de contrôler l'amplitude du splitting de spin-orbite dans l'état de surface. On dispose ici de bandes totalement polarisées en spin, et on peut alors envisager dans l'avenir une éventuelle utilisation de ces états dans des dispositifs utilisant le spin de l'électron, comme par exemple les jonctions tunnel magnétiques en électronique de spin.

Sur un plan structural la croissance de l'Ag sur l'Au présente des caractéristiques très intéressantes, qui semblent liées à la reconstruction de l'Au et au très faible désaccord paramétrique. En particulier, des îlots déposés à basse température sur des petites

terrasses d'au ont tendance à s'auto-organiser, avec une distribution de taille d'îlots très étroite. On peut alors envisager d'étudier le confinement des états électroniques dans ces structures nanométriques. Il est également envisageable d'élaborer des fils d'Ag parfaitement orientés sur une surface vicinale d'au, et d'étudier par photoémission les propriétés électroniques de ces systèmes à caractère quasi-unidimensionnel.

Dans l'interface Ce/Sc(0001), il n'a pas été possible d'élaborer une couche de Ce monocristalline contrainte par le substrat, la phase obtenue se révèle être la phase  $\gamma$  d'après les mesures RHEED et STM. Cependant, les spectres de photoémission à une énergie de photons de 40 eV présentent une structure très intense au niveau de Fermi, dont il a fallu clarifier la nature. La photoémission résonante au seuil  $M_{IV,V}$  montre qu'il ne s'agit pas d'une bande de quasi-particules à caractère 4f, mais plutôt d'un état de surface de symétrie d.

En conclusion, les travaux effectués durant cette thèse montrent qu'il est possible d'étudier et de comprendre en détails les propriétés structurales d'une interface, et leur influence sur les propriétés électroniques de celle-ci, en couplant les mesures de photoémission à haute résolution et les mesures de microscopie/spectroscopie à effet tunnel. A l'aide de ces deux techniques, on peut mesurer les propriétés locales et les propriétés moyennes d'une interface, dans l'espace direct et dans l'espace réciproque. La complémentarité des deux techniques ouvre la voie à une compréhension plus profonde de la physique des surfaces et interfaces à l'échelle nanométrique.



---

## Résumé

---

Cette thèse présente une étude de la relation entre les propriétés structurales et les propriétés électroniques d'interfaces métalliques.

Dans la première partie, nous avons étudié les modifications de l'état de Shockley dans l'interface Ag/Au(111). Ces états électroniques bidimensionnels, localisés à la surface, apparaissent notamment sur les surfaces (111) des métaux nobles. Ils sont séparés en deux bandes de polarisation de spin opposée par l'interaction spin-orbite. L'amplitude de l'interaction, symbolisée par le terme de Rashba  $\alpha_R$ , est dictée d'une part par le gradient de potentiel lié à la présence de la surface, d'autre part par l'interaction spin-orbite atomique. Un des objectifs était de clarifier le rôle respectif de ces deux paramètres sur la valeur du "splitting" de spin-orbite de l'état de Shockley. Pour cela nous avons étudié la variation de ce "splitting" dans des films ultra-minces d'Ag épitaxiés sur Au(111). A 300 K la croissance s'opère couche-par-couche au moins pour les 5 premiers plans atomiques d'Ag, et l'interdiffusion est faible (5 Dans les couches élaborées à 300 K, l'état de Shockley évolue continûment de celui de l'Au massif vers celui de l'Ag massif, à mesure que l'épaisseur du film d'Ag augmente. L'énergie au bas de bande, la masse effective ainsi que le terme de Rashba suivent une même variation exponentielle avec l'épaisseur du film. Ce comportement reflète la décroissance exponentielle de la densité électronique de l'état de Shockley dans le cristal. Dans les couches recuites, l'état de Shockley tend à retrouver les caractéristiques correspondant à l'Au massif à mesure que la surface s'enrichit en Au. L'énergie au bas de bande et le terme de Rashba sont directement corrélés à la composition chimique moyenne de l'alliage de surface. Une modélisation simple de l'interface nous a permis de reproduire les variations mesurées des différents paramètres, et de montrer que le terme de Rashba se comporte comme une moyenne des termes de Rashba de l'Au massif et de l'Ag massif, pondérée par le poids de la fonction d'onde sondant chaque espèce chimique. Ce comportement confirme le rôle majeur du couplage spin-orbite atomique sur l'amplitude du "splitting" dans les états de Shockley.

Dans une deuxième partie nous avons étudié les propriétés électroniques de couches minces de Ce épitaxié sur Sc(0001). L'objectif était de déterminer, par des mesures de photoémission la nature de l'état fondamental dans la phase fortement hybridée Ce- $\gamma$ . Pour obtenir cette phase sous forme monocristalline nous avons tenté d'utiliser la contrainte épitaxiale induite par le substrat. La phase obtenue est en fait la phase  $\gamma$ , faiblement hybridée. Les spectres de photoémission à 21.2 eV indiquent la présence d'un pic très intense au niveau de Fermi, qui n'est pas de symétrie f mais plutôt un état de surface de symétrie d.

---

## Mots-clés

---

Ag, Au, Ce, Sc, photoémission, microscopie/spectroscopie à effet tunnel, spectroscopie Auger, croissance, épitaxie, surface, interface, structure électronique, état de Shockley, couplage spin-orbite, modèle d'Anderson, effet Kondo