



HAL
open science

Isolant dans la limite ultra-mince: propriétés électroniques de barrières tunnel de MgO

Thomas Jaouen

► **To cite this version:**

Thomas Jaouen. Isolant dans la limite ultra-mince: propriétés électroniques de barrières tunnel de MgO. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT: . tel-00772602

HAL Id: tel-00772602

<https://theses.hal.science/tel-00772602>

Submitted on 10 Jan 2013

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.



THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne

Pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : PHYSIQUE

Ecole doctorale « Sciences de la Matière »

présentée par

Thomas Jaouen

préparée à l'unité de recherche UMR 6251, IPR
Institut de Physique de Rennes
Département Matériaux Nanosciences
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Isolant dans la limite
ultra-mince :
propriétés
électroniques de
barrières tunnel de
MgO**

**Thèse soutenue à Rennes
le 27 juin 2012**

Devant le jury composé de :

Frédéric Petroff

DR, Thalès Palaiseau / *président de jury*

Claudine Noguera

DR, INSP Paris / *rapporteur*

Daniel Malterre

PR, IJL Nancy / *rapporteur*

Peter Krüger

MC, ICB Dijon / *examineur*

Jean-Pierre Landesman

PR, IPR Rennes / *examineur*

Guy Jézéquel

PR émérite, IPR Rennes / *directeur de thèse*

Philippe Schieffer

PR, IPR Rennes / *directeur de thèse*

À Nanou.

Remerciements

Je souhaite avant tout remercier Claudine Noguera et Daniel Malterre d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse. Je remercie également Frédéric Petroff, Peter Krüger et Jean-Pierre Landesman d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Anne Renault et Jean-Pierre Landesman de m'avoir accueilli au sein de l'Institut de Physique de Rennes. Merci également à Francine Solal de m'avoir accueilli si chaleureusement au sein de l'équipe Physique des Surfaces et Interfaces.

Je tiens à remercier tout particulièrement Philippe Schieffer et Guy Jézéquel, qui ont encadré mon travail de thèse pendant ces trois années. Je les remercie pour la formation scientifique qu'ils m'ont apportée sur la photoémission, sur l'environnement ultra-vide, mais aussi pour l'ensemble des connaissances qu'ils m'ont transmises sur la physique des surfaces, et la physique du solide plus généralement. J'ai pu bénéficier, au cours de ces trois années, d'un encadrement d'une rare qualité. Si sur le papier tout semble les opposer (Philippe, la quarantaine, est un grand vosgien et Guy, émérite, un petit finistérien), ces grands « bonhommes » se retrouvent sur l'essentiel. Philippe et Guy sont de vrais puits de science, ils font preuve d'une grande rigueur et exigence intellectuelles, possèdent une intuition physique remarquable, et surtout, surtout, sont deux personnes foncièrement humaines faisant preuve d'une grande (voire gigantesque) modestie. Je leur suis et leur serai toujours reconnaissant et je ne les remercierai jamais assez pour leur disponibilité, leur patience et leur écoute. Merci pour tout Philippe et Guy, ces moments passés en votre compagnie furent vraiment très enrichissants tant du point de vue humain que scientifique.

Je tiens également à remercier Sylvain Tricot, l'optimisme incarné et guitariste de grand talent, sans qui il n'aurait pas été possible d'effectuer des expériences XPD, des calculs DFT, ou encore des animations qui, il faut le dire, envoient du lourd. Je lui suis très reconnaissant de la patience et du temps qu'il m'a accordés. La prochaine fois, je t'accompagnerai à l'harmonica. Très amicalement, merci à toi et à Fanny.

Un grand merci également à Gabriel Delhaye, qui, en quatre ans, est passé du statut de l'enseignant qui surveillait l'examen de nanomagnétisme à celui d'ami (sans oublier celui de co-encadrant de mon stage de Master 2). J'ai connu plus simple comme moyen de faire connaissance ! Merci pour ces quatre années faites de manips, d'écoutes partagées, de discussions hétéroclites et de moments conviviaux.

Merci aussi à Didier Sébilleau d'avoir pris le temps de m'expliquer la diffusion multiple et de me familiariser avec le programme MsSpec. Je me souviendrai toujours de cette fantastique bibliothèque. Je remercie également Sergio Di Matteo pour son aide dans la prise en main du programme Abinit et les discussions très enrichissantes que nous avons pu avoir concernant les fondements de la physique moderne comme la physique Bohmienne et l'interprétation non orthodoxe de la mécanique quantique (petite pensée également pour l'explication limpide du Zitterbewegung).

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Arnaud Le Pottier, Ludovic Frein et Steve Bouhier pour les développements techniques qu'ils ont apportés sur l'enceinte de préparation de surfaces (satanée rotation) et sur la chambre d'analyse par photoémission (satanée source UV). Je remercie aussi toutes les personnes de l'atelier mécanique qui ont travaillé sur nos projets, et, en particulier, Guy Pécheul, et Didier Biet. Merci aussi à Nicole, sans qui nos locaux ne seraient pas si propres.

Je remercie bien sûr l'ensemble des membres de l'équipe de Physique des Surfaces et Interfaces. Je remercie Pascal Turban pour m'avoir tant appris sur l'autodérision (soit dit en passant je m'inquiète de savoir : 1/ si tu te remettras de mon départ et, 2/ de qui tu te moqueras désormais). Je remercie également Valérie pour son honnêteté vis-à-vis de mon short de plage. J'espère qu'elle ne m'en voudra pas de l'avoir forcée à jouer au volley-ball dans son « état » et que les conséquences ne sont pas trop lourdes. Merci également à Bruno Lépine, à l'origine co-encadrant de mon stage de Master 2, qui m'a fait plonger dans le grand bain de l'ultra-vide et qui m'épatera toujours par sa faculté de vision dans l'espace réciproque (il voit mieux quand vous êtes loin... c'est peut-être la presbytie, me direz-vous). Je remercie encore Francine Solal (et Alice) pour sa prévenance, pour l'intérêt qu'elle a pu porter à ces travaux et pour le plaisir partagé d'un verre de vin rouge accompagné d'une cigarette en fin de repas. Merci à Soraya Ababou-Girard, pour son sourire, sa constante bonne humeur et les superbes moments passés en sa compagnie à Prague (apéro-jazz sur une péniche en passant sous le pont Charles, le tout avec un temps magnifique...si on s'approche pas du bonheur là...). Un immense merci à Sophie Guézo qui, il faut bien le dire, a dû me supporter durant ces trois années. Merci d'avoir répondu avec patience à mes questions les plus bêtes (mais les plus angoissantes pour moi) concernant le déroulement d'une thèse et la façon de remplir des papiers pour l'école doctorale ; merci également d'avoir accepté le rôle de convertisseur PDF en chef. Petite pensée pour Prague également, moment agréable et festif. A plus (avec Jimmy) à l'Amaryllis. Merci aussi à Christian Godet pour sa gentillesse, son militantisme et son calme olympien.

Je tiens aussi à remercier tous les doctorants de l'IPR que j'ai pu côtoyer durant ces trois années. Tout d'abord, je remercie (pas mes poumons) Marie Hervé pour les pauses cigarettes, les bons vins, les récits de soirées et de week-ends, ou encore les « ragots ». Maintenant que je pars, il serait peut-être le temps de fumer moins. Je te souhaite bonne continuation, et surtout, ne t'angoisse pas. Merci également à Yann Claveau pour son aide sur le cluster, son bagout et son côté taquin. Merci à Sylvain Le Gall dit « Le Brestois, le Vrai » (non, la prochaine fois je n'irai pas boire un dernier verre chez toi), Alain-Bruno Fadje Djomkam, Jeremy Thévenin, et mes acolytes et bons amis du Master Nano, David Pluchon, Marie et Matéo, ainsi que Marie Postic et Maxime.

En dehors du laboratoire, je tiens à remercier chaleureusement mes amis de m'avoir accompagné et soutenu pendant ces trois ans de thèse. Outre les personnes déjà citées, j'envoie un immense merci à François et Clémence, Nico, Benj, Adrian, Marie LF, Sarah, au groupe des week-ends « colos » (Fanny et Cyrille, Hélène et Olivier, Marie M., Manu la Biche...), Luca et Julie, au groupe des « instits et conjoints » (Elodie, Robin, Hugo, Aurélie, Mélanie, Matthieu, Anne-Laure...) ainsi qu'à tous les amis que je ne cite pas.

Je remercie affectueusement mes parents, Yannick et Pascale, pour m'avoir permis de réaliser ce projet. Je remercie aussi mes sœurs, Marie et Hélène, Romain, mes oncles, tantes, cousins ainsi que mes grands-parents, avec une pensée toute particulière pour mon grand-père Daniel. Merci également au clan Rivoallon, et plus particulièrement, à mes « beaux-parents », André et Nelly, ainsi que mes « beaufs », Mathieu (et Cynthia) et Etienne.

Enfin, un immense merci à ma famille naissante, Anne et son petit locataire (je vous tiendrai au courant). Merci de m'avoir soutenu jours et nuits pendant ces trois années, d'avoir subi le rythme infernal des manips et d'avoir écouté, des heures durant, les moindres détails de ce travail, même sans rien y comprendre. Merci pour tout, sans toi, je n'en serais pas là...

Abstract

In recent years, ultrathin epitaxial oxide films on metal substrates have received considerable attention because of their technological importance in various research fields and their fundamental interest in understanding the physics of ultrathin films. Magnesium oxide is a wide band gap ionic oxide with a rocksalt structure which recognizes high attention in many research fields, such as spintronics and heterogeneous catalysis. The ability to tune and control as well the band alignment in magnetic tunnel junctions as the cluster/oxide systems in catalytic applications implies a detailed knowledge of the metal/oxide interface electronic structure. This PhD research work is based on the intensive use of usual methods of electronic spectroscopy namely, x-ray photoemission spectroscopy (XPS), ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) and x-ray photoelectron diffraction (XPD) for determining the electronic structure at MgO/metal interface. Our experiments specifically deal with monocrystalline ultrathin films of MgO grown on Ag(001) single-crystal surfaces. Information drawn from these works confronted with theoretical calculations using density functional theory calculations (DFT) and multiple scattering simulations have already enabled a better understanding of the microscopic mechanisms governing the band alignment at MgO/metal interface. First, a sequential study of the properties of MgO films of increasing thickness (2 to 12 monolayers) was achieved (core levels positions, valence band profile, Schottky barrier and ionization potential values...). It has been shown in particular that the electronic structure of a three monolayers (ML) MgO film is almost identical to that of bulk MgO and that the Fermi level pinning at the MgO/Ag(001) interface takes place in the two first monolayers. We have shown that the value of the Schottky barrier height (SBH) at the interface can be described with the Schottky–Mott model by taking into account an additional interfacial dipole mainly due to an MgO-induced polarization effect which causes a strong metal work function reduction [1]. In a second time, this extended Schottky-Mott model was also invoked to explain the dependence of the Schottky barrier height on the oxide growth conditions (O_2 partial pressure, sample temperature). The lowering of the substrate work function and the weak augmentation of the MgO-induced polarization term induced by the Mg enrichment of the Ag surface region during the growth were demonstrated. These findings open a relatively simple way to tune the SBH at MgO/metal interface [2]. Finally, a work still in progress deals with a joint detailed experimental-theoretical study of a three monolayer's MgO/Ag(001) system. The combination of x-ray excited Auger electron diffraction (AED) measurements and multiple-scattering simulations provide an accurate assignment of surface, sub-surface, and interface MgKLL Auger electron emissions and is used to demonstrate the ability to intercalate Mg atoms at the interface. With the help of DFT calculations, we evidence the subsequent work function changes and the large induced-interlayer relaxation at the metal-oxide interface [3].

Résumé

Ces dernières années, les barrières tunnel d'oxydes ont connu un regain d'intérêt sous forme ultra-mince du fait de leur importance technologique dans divers champs de recherche. En effet, présentes dans de nombreux dispositifs comme les jonctions tunnel magnétiques ou les systèmes cluster/oxyde utilisés en catalyse hétérogène, les interfaces métal/oxyde présentent des propriétés spécifiques venant du raccordement entre deux matériaux de structure atomique et surtout de structure électronique très différentes. Les propriétés de transport des jonctions tunnel magnétiques et les mécanismes de transfert de charges aux interfaces entre des nanoparticules et des couches minces d'oxyde sont intimement liés aux propriétés électroniques de la barrière isolante. En particulier, les alignements de bandes aux interfaces, la formation de la structure électronique de l'oxyde dans la limite ultra-mince ou encore la présence d'états de défauts de volume dans la bande interdite de l'isolant sont susceptibles de conditionner les propriétés physiques des systèmes réels. Ce projet de recherche vise à caractériser ces différents points dans le cas de barrières isolantes de MgO. Il repose sur l'utilisation intensive de méthodes de spectroscopies électroniques (XPS, UPS, XPD) qui permettent de déterminer la géométrie et la structure électronique aux interfaces des empilements réalisés (offsets de bandes, hauteur de barrière). Nos expériences sont réalisées plus spécifiquement sur des films ultra-minces de MgO monocristallins d'épaisseurs contrôlées déposés sur un monocristal d'Ag(001). Les informations précises tirées de ces travaux, confrontées à des calculs de structure électronique et de diffusion multiple ont permis une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques gouvernant l'alignement des bandes électroniques à l'interface MgO/métal. Tout d'abord, il a été montré que la structure électronique d'un film mince de MgO d'épaisseur de 3 monocouches est sensiblement identique à celle d'un MgO massif et que l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) a lieu dans les deux premières monocouches. De plus, nous avons montré que la valeur de la hauteur de la barrière Schottky (SBH) à l'interface peut être décrite grâce au modèle de Schottky-Mott et d'un effet de polarisation induit par le MgO [1]. Dans une seconde partie, une attention particulière a été portée sur la capacité à contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en modifiant les conditions de préparation/traitement de la couche d'oxyde [2]. Enfin, l'étude par diffraction de photoélectrons de films minces de MgO dans un régime de très faible épaisseur (2, 3 ML) a révélé des propriétés originales de l'interface MgO/métal quant aux propriétés de relaxation électronique, permettant ainsi d'obtenir une résolution couche par couche de l'interface MgO/Ag(001). Cette résolution expérimentale, confrontée à des calculs DFT, a été utilisée pour démontrer la possibilité d'intercaler des atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001) menant à la variation de travail de sortie du substrat et à un fort effet de relaxation structurale à l'interface [3].

Table des matières

Introduction générale	14
Chapitre 1	
Les modèles théoriques de l'alignement de bandes à l'interface métal/diélectrique	18
1.1 Le modèle de Schottky-Mott.....	19
1.2 Le modèle de Bardeen.....	21
1.3 Le modèle de Cowley et Sze.....	22
1.4 MIGS (Metal-Induced-Gap-States).....	24
1.4.1 Le paramètre de pente dans le modèle des MIGS.....	26
1.4.2 Le modèle des MIGS et de l'électronégativité.....	26
1.4.3 Influence du caractère iono-covalent du diélectrique	28
1.4.4 Le niveau de neutralité de charge (CNL).....	31
Chapitre 2	
Techniques d'analyse et description des paramètres expérimentaux	36
2.1 Les spectroscopies de photoélectrons	36
2.1.1 Principe de la photoémission	36
2.1.2 L'interaction rayonnement-matière : approche à un électron	43
2.1.3 Le courant de photoémission et le modèle à trois étapes.....	44
2.1.4 Effet multiélectronique: les électrons Auger	48
2.1.5 Analyseur de photoélectrons et sources utilisés.....	51
2.1.6 Exploitation des spectres de photoémission.....	54
2.2 La diffraction de photoélectrons X (XPD).....	55
2.2.1 Présentation de la diffraction de photoélectrons	56
2.2.2 Le modèle de diffusion simple (Single Scattering Cluster : SSC)....	57
2.2.3 Simulation des profils XPD en théorie de la diffusion multiple	64
2.3 Méthodes de préparation des échantillons	69
2.3.1 L'environnement ultravide (UHV)	69
2.3.2 L'appareillage	69
2.3.3 Procédures de préparation	70

Chapitre 3

Etude par photoémission de la structure électronique à l'interface MgO/métal **78**

3.1 Motivations	78
3.2 Procédures expérimentales.....	79
3.2.1 Elaboration des films minces de MgO sur Ag(001)	79
3.2.2 Principe de mesure UPS du travail de sortie.....	80
3.2.3 Détermination du sommet de bande de valence (VBM) du MgO	86
3.2.4 Détermination du potentiel d'ionisation du MgO	90
3.3 Résultats et discussion.....	91
3.3.1 Résultats UPS/XPS en fonction de l'épaisseur de MgO.....	91
3.3.2 Influence des MIGS à l'interface MgO/métal.....	96
3.3.3 Réduction du travail de sortie de l'Ag(001) induit par le MgO.....	100
3.3.4 Effet de polarisation induit par le MgO	102
3.4 Conclusion.....	106

Chapitre 4

Vers le contrôle de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal **108**

4.1 Motivations	108
4.2 Procédures expérimentales.....	109
4.3 Résultats et discussion.....	110
4.3.1 Résultats UPS/XPS en fonction des conditions de croissance du MgO	110
4.3.2 Mise en évidence de la présence d'atomes de Mg métalliques à l'interface par l'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg.....	114
4.3.3 Diffusion du Mg à travers le MgO.....	118
4.3.4 Mise en évidence de la formation d'alliage Mg-Ag à l'interface MgO/Ag(001).....	120
4.3.5 Etude de l'alliage de surface Mg-Ag(001).....	125
4.3.6 Variations de la SBH à l'interface MgO/Ag(001) induite par la présence d'atomes de Mg interfaciaux.....	136
4.4 Conclusion.....	140

Chapitre 5

Contrôle de la structure électronique du système MgO/Ag(001) : incorporation de Mg à l'interface **142**

5.1 Motivations	142
5.2 Résolution plan par plan de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg dans la limite ultramince	144
5.2.1 Position du problème	144
5.2.2 Acquisition des données en photoémission résolue en angle et détails des simulations XPD	147
5.2.3 Analyses XPD pour les interfaces MgO(2ML)/Ag(001) et MgO(3ML)/Ag(001)	149
5.3 Contrôle du travail de sortie à une interface MgO/Ag(001) enterrée par incorporation d'atomes de Mg	159
5.3.1 Mise en évidence de l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001) par XPD	159
5.3.2 Influence de l'incorporation de Mg sur les propriétés électroniques à l'interface MgO/Ag(001): étude UPS-XPS	166
5.4 Etude théorique de l'incorporation de Mg à l'interface MgO/Ag(001) : calculs DFT	171
5.4.1 Détails des calculs	172
5.4.2 Le système MgO/Ag(001)	173
5.4.3 Incorporation de Mg à l'interface MgO/Ag(001)	177
5.5 Comparaison théorie-expérience : Analyse préliminaire par XPD	188
5.6 Conclusion	191

Conclusion générale et perspectives **192**

Annexes **196**

Bibliographie **208**

Introduction générale

Les oxydes couvrent un large éventail de propriétés physiques remarquables dans de nombreux domaines de recherche tels que, la supraconductivité, le magnétisme, l'optique, l'électronique, la catalyse... La microélectronique en fait un usage intensif dans ses transistors à effet de champ, la métallurgie les utilise en revêtements d'alliage pour usage en milieux sévères, l'optique les utilise comme matrice diélectrique pour y introduire des nanoparticules... Que ce soit dans l'un ou l'autre de ces domaines de recherche, l'étude de la physico-chimie du film mince d'oxyde est indissociable de l'étude des phénomènes d'interfaces et réciproquement. En particulier, la découverte de la magnétorésistance tunnel (TMR) et du transport électronique dépendant du spin ont motivé l'utilisation des barrières tunnel de MgO au sein d'hétérostructures métal/isolant/métal ou jonctions tunnel magnétiques (MTJ) [4]. Dans le domaine de la catalyse, l'utilisation de couches ultraminces de MgO déposées sur des métaux comme substrat pour le dépôt de nanoparticules métalliques a démontré la possibilité pratique de contrôler l'état de charges d'atomes individuels [5]. Ces propriétés remarquables témoignent de la relation intime entre propriétés de surface et d'interface dans la limite ultra-mince et nécessitent la connaissance précise de la structure électronique aux interfaces comme pré-requis essentiel à l'élaboration de matériaux prometteurs pour l'électronique de spin, la nanocatalyse, ou tout autre domaine d'applications concerné par la miniaturisation croissante des dispositifs actuels.

Cette thèse s'est déroulée au sein de l'Equipe de Physique des Surfaces et Interfaces (EPSI) de l'Institut de Physique de Rennes. Récemment, l'ensemble des expérimentateurs de l'EPSI a rejoint l'axe « Surfaces et Interfaces » du département « Matériaux et Nanosciences » dont une partie des activités de recherche est consacrée à l'étude des propriétés électroniques à la surface et aux interfaces d'hétérostructures pertinentes pour l'électronique de spin. En préalable à l'étude d'injection de courants polarisés en spin dans des structures MOS (Métal/oxyde/semiconducteur) associant des matériaux ferromagnétiques (sources de spin), des oxydes (barrière tunnel) et des semiconducteurs (milieu de manipulation de spin), un accent particulier est porté sur l'étude des propriétés physico-chimiques aux interfaces. Il a notamment été soulevé, lors de la thèse de Jean-Christophe Le Breton [6], que les propriétés électroniques aux interfaces Au/MgO et MgO/GaAs étaient très sensibles aux conditions de croissance. Les études menées par spectroscopie de photoémission sur des structures intégrant des barrières tunnel déposées avec ou sans oxygène ont notamment révélé des variations d'offsets de bande et de hauteur de barrière Schottky remarquablement élevées (1.57 eV et 1.11 eV, respectivement) qui restent, à ce jour, mal comprises. De telles variations de structures électroniques aux interfaces ont nécessairement des conséquences notables au niveau des propriétés de transport des structures tunnel métal/oxyde/semi-conducteur ou

des jonctions tunnel magnétiques. Celles-ci étant intimement liées aux propriétés électroniques de la barrière isolante, les alignements de bandes aux interfaces des hétérostructures, la formation de la structure électronique de l'oxyde dans la limite ultra-mince (de 0.5 à 3 nm typiquement) ou encore la présence d'états de défauts de volume dans la bande interdite de l'isolant sont susceptibles de conditionner les propriétés de transport observées dans des structures tunnel réelles.

Ainsi, l'axe « Surfaces et Interfaces » a souhaité s'intéresser, via ce projet d'étude doctorale, à l'étude des propriétés électroniques de barrières tunnel de MgO dans la limite ultra-mince. Parce que les propriétés électroniques des oxydes isolants sont fortement dépendantes du potentiel électrostatique créé par les ions du réseau, la géométrie en couches ultra-minces (quelques couches atomiques) est susceptible de les moduler très fortement, d'une manière qui dépend de l'épaisseur, de l'orientation de la couche, et surtout du substrat sur lequel celle-ci est déposée. Au-delà de son caractère prometteur vis-à-vis des effets de filtrage de spin dans les jonctions tunnel épitaxiés, plusieurs aspects placent le MgO comme le candidat idéal pour l'étude de l'interface métal/oxyde dans la limite ultra-mince. Tout d'abord, le MgO étant un oxyde fortement ionique à grand gap, les effets électrostatiques impliqués, aussi bien dans la structure des surfaces d'oxyde elles-mêmes, que dans leur interaction avec le substrat, peuvent être plus facilement mis en évidence. Ensuite, la forte ionicité du MgO est liée à une certaine rigidité de sa structure. Cela concerne aussi bien la stœchiométrie, dont les défauts sont rares et énergétiquement coûteux, que la structure atomique, caractérisée par des relaxations relativement faibles. D'un point de vue pratique, le système MgO/Ag(001) représente, quant à lui, un système modèle. La structure cristallographique simple de l'oxyde, le faible désaccord de paramètre de maille entre l'oxyde de magnésium et l'argent et la faible réactivité à l'interface entre ces deux matériaux, permettent d'atteindre une très grande flexibilité vis-à-vis de la croissance en laboratoire.

Ce projet de recherche repose sur l'utilisation intensive des méthodes usuelles de spectroscopies électroniques en laboratoire (spectroscopies de photoémission X et UV, diffraction de photoélectron) qui permettent de déterminer la structure électronique aux interfaces des empilements réalisés (offsets de bandes, hauteur de barrière). Nos expériences sont réalisées plus spécifiquement sur des films ultra-minces de MgO monocristallins d'épaisseurs contrôlées (1 à 16 monocouches) déposés sur un monocristal d'Ag(001). Le manuscrit s'organise de la façon suivante:

- En guise d'introduction, le premier chapitre est dédié à une présentation de l'historique des différentes approches heuristiques et théoriques de l'alignement de bandes électroniques aux interfaces métal/diélectrique.
- Ensuite, dans le second chapitre, nous présenterons les principes physiques des techniques de spectroscopies utilisées au cours de cette

thèse, c'est-à-dire principalement les photoémissions X et UV et la diffraction de photoélectrons X (XPD). Ce chapitre détaillera également les procédures expérimentales de préparation et de croissance de nos différents échantillons.

- Enfin, les trois derniers chapitres exposeront les principaux résultats obtenus au cours de ces trois années de recherche doctorale:

Le chapitre 3 présentera l'étude, par photoémission, des propriétés électroniques de barrières tunnel ultraminces de MgO déposées sur un substrat d'Ag(001) pour des épaisseurs variables de la couche d'oxyde (2-12 ML). Les résultats obtenus permettront de comprendre les propriétés électroniques d'un isolant dans la limite ultra-mince et les paramètres physiques qui conditionnent l'alignement de bandes électroniques à l'interface MgO/Ag(001).

Le chapitre 4, quant à lui, s'inscrit dans la continuité du chapitre 3 en tirant profit des différentes observations tirées de l'étude de la structure électronique à l'interface MgO/métal. Ce chapitre traitera, en effet, de l'étude par photoémission, des propriétés électroniques de barrières tunnel ultraminces de MgO déposées sur un substrat d'Ag(001) en fonction des conditions de croissance de la couche d'oxyde. Les différents résultats présentés dans ce chapitre rendront compte de la possibilité de contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/Ag(001), par une simple optimisation des conditions de croissance de la couche d'oxyde.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre, constituera une sorte de pont entre une description heuristique et une description atomique de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001). Il s'intéressera au contrôle de la structure électronique à une interface MgO/Ag(001) dans la limite ultramine (2, 3 ML) par incorporation d'atomes de Mg à une interface MgO/Ag(001) enterrée. Il repose sur une étude théorique et expérimentale des interfaces MgO/Ag(001) enrichies ou non en Mg qui couple différentes techniques de spectroscopies de photoémission (XPD, XPS, UPS), des simulations XPD en théorie de la diffusion multiple, et des calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre 1

Les modèles théoriques de l'alignement de bandes à l'interface métal/diélectrique

La position d'ancrage du niveau de Fermi E_F dans la bande interdite à une interface métal/diélectrique (isolant ou semiconducteur) détermine la hauteur de barrière Schottky (SBH : Schottky barrier height). On distingue généralement les hauteurs de barrière Schottky de type n (ϕ_{Bn}) et de type p (ϕ_{Bp}) correspondant, respectivement, aux barrières de potentiel vues par les électrons et les trous à l'interface métal/diélectrique:

$$\phi_{Bn} = E_{CBM} - E_F \text{ et } \phi_{Bp} = E_F - E_{VBM} \quad (1.1)$$

Où E_{CBM} et E_{VBM} correspondent au minimum de la bande de conduction et au maximum de la bande de valence du diélectrique, et E_F au niveau de Fermi du métal (figure 1.1).

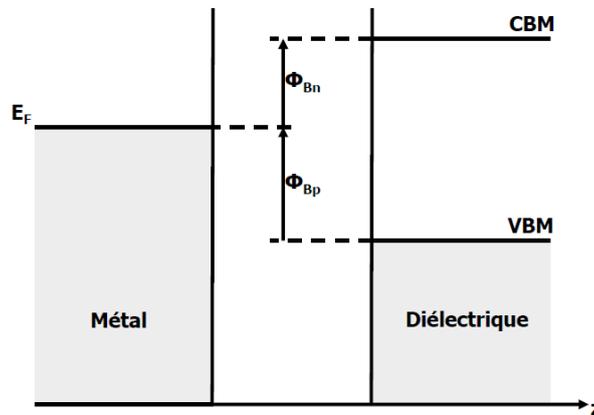


Figure 1.1: Représentation schématique de l'alignement de bandes à l'interface Métal/Diélectrique. ϕ_{Bn} est la hauteur de barrière Schottky de type n et ϕ_{Bp} est la hauteur de barrière Schottky de type p .

La hauteur de barrière Schottky est une quantité physique fondamentale caractérisant l'alignement des bandes électroniques aux interfaces métal/diélectrique. Par conséquent, sa détermination est essentielle à la compréhension de la formation de la structure électronique à l'interface métal/MgO. Walter H. Schottky [7] et John Bardeen [8] ont été les pionniers et les fondateurs de la physique des alignements de bandes aux interfaces métal/semiconducteur. Au cours des années, plusieurs modèles découlant de ces travaux ont été proposés pour expliquer la formation de la barrière Schottky.

Nous présentons ci-dessous les différents modèles d'alignement de bandes aux interfaces métal/diélectrique nécessaires à la compréhension des résultats expérimentaux. Une discussion approfondie et un exposé exhaustif des différents modèles d'alignement de bandes aux interfaces d'hétérostructures peuvent être trouvés dans un livre de W. Mönch [9] et dans un article de revue de R. Tung [10].

1.1 Le modèle de Schottky-Mott

Il s'agit de l'approche théorique la plus simple pour la description de la barrière Schottky. Dans ce modèle de surfaces sans interaction initialement proposé par Mott [11], la densité de charge à l'interface entre un métal et un diélectrique en contact est supposée être la superposition des densités de charge surfaciques de chaque matériau pris séparément. Par conséquent, la barrière énergétique que doit franchir un électron pour traverser l'interface est équivalente à l'énergie qu'il faut fournir à l'électron pour qu'il s'échappe du métal (ce qui correspond à un gain en énergie égal au travail de sortie ϕ_m du métal) et pour qu'il franchisse la barrière de potentiel à la surface du diélectrique (correspondant ainsi à une perte d'énergie égale à l'affinité électronique χ du diélectrique) (tirets rouges figure 1.2). De manière symétrique, la barrière énergétique à l'interface pour les trous correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour que le trou s'échappe du diélectrique (gain en énergie égal au potentiel d'ionisation IP du diélectrique) et traverse ensuite la barrière de potentiel à la surface du métal (perte en énergie égale au travail de sortie ϕ_m du métal) (tirets bleus figure 1.2). Dans l'approche de Schottky-Mott, les hauteurs de barrière Schottky de type n et p s'expriment donc de la manière suivante :

$$\phi_{Bn} = \phi_m - \chi \text{ et } \phi_{Bp} = IP - \phi_m \quad (1.2)$$

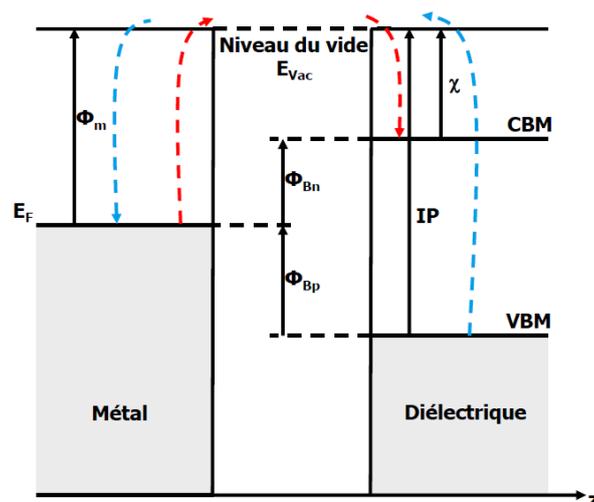


Figure 1.2: Diagramme de bandes schématisant à l'interface métal/diélectrique illustrant le modèle de Schottky-Mott.

Au cours des cinquante dernières années, le modèle de Schottky-Mott, et plus généralement le problème d'alignements de bandes aux interfaces métal/diélectrique, ont été testés expérimentalement pour une grande variété de semiconducteurs et d'isolants en étudiant la dépendance de la hauteur de barrière Schottky vis-à-vis du travail de sortie du métal, via la détermination du paramètre de pente S défini par :

$$S = \frac{\partial \phi_{Bn}}{\partial \phi_m} = - \frac{\partial \phi_{Bp}}{\partial \phi_m} = \left| \frac{\partial \phi_B}{\partial \phi_m} \right| \quad (1.3)$$

La relation (1.2) dite « loi de Schottky-Mott » suppose que la hauteur de barrière Schottky varie linéairement avec le travail de sortie du métal avec un paramètre de pente égal à 1. En général, les métaux ayant les travaux de sortie les plus importants mènent systématiquement à des hauteurs de barrière Schottky importantes. Cependant, il a été montré expérimentalement que le paramètre de pente S était inférieur à 1 pour la plupart des semiconducteurs, et même faiblement dépendant de la nature du métal dans quelques cas (Si et Ge, par exemple) [9]. La figure 1.3 montre la variation de la hauteur de barrière Schottky à l'interface entre le Si(111)-(2×1) et différents métaux. On remarque bien une variation linéaire de la hauteur de barrière Schottky en fonction du travail de sortie du métal. Cependant, le paramètre de pente associé aux différents contacts Schottky prend généralement des valeurs intermédiaires entre les deux cas limites que sont la loi de Schottky-Mott, qui suppose des matériaux sans interaction, et la limite de Bardeen ($S = 0$) pour laquelle la hauteur de la barrière Schottky est indépendante du travail de sortie du métal.

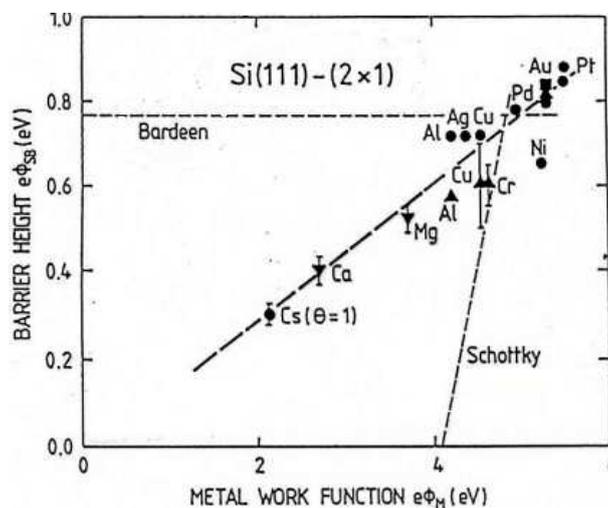


Figure 1.3: Valeurs expérimentales de hauteurs de barrière Schottky à l'interface entre le Si(111)-(2×1) et différents métaux. Les lignes pointillées indiquent les limites de Schottky et de Bardeen respectivement associées aux conditions d'ancrage faible et d'ancrage fort du niveau de Fermi à l'interface (d'après réf. [12]).

Ce phénomène, également appelé « ancrage du niveau de Fermi », fut tout d'abord introduit par J. Bardeen en 1947 [8], puis formalisé par Cowley et Sze en 1965 [13]. L'idée essentielle de ce modèle repose sur l'introduction d'un dipôle supplémentaire à l'interface métal/diélectrique lié à la présence d'états d'interface chargés et donnant lieu à la modification de la hauteur de barrière Schottky.

1.2 Le modèle de Bardeen

Bardeen attribua la présence de ce dipôle à des états localisés présents à la surface du diélectrique avant établissement du contact Schottky et ayant des énergies uniformément distribuées dans la bande interdite du diélectrique [8]. A la surface libre du diélectrique (avant contact), ces états sont occupés jusqu'à un niveau ϕ_0 (mesuré à partir du maximum de la bande de valence) assurant ainsi la neutralité de la surface du diélectrique. Les états situés sous ϕ_0 , sont des états donneurs (chargés positivement lorsque ils sont vides) alors que les états situés au-dessus de ϕ_0 , sont des états accepteurs (chargés négativement lorsque ils sont remplis). Ainsi, lorsque le niveau de Fermi du métal ne coïncide pas avec le niveau ϕ_0 , il y a apparition d'une charge nette à l'interface. Lorsque ϕ_0 se situe au-dessus (au-dessous) de E_F , les états de surface sont positivement (négativement) chargés, le potentiel à l'interface diminue (augmente), ce qui conduit à une augmentation (réduction) de la hauteur de barrière Schottky (de type p). Il y a donc un transfert d'électrons qui tend à rapprocher le niveau ϕ_0 de E_F et ainsi à réduire la charge positive (négative) sur les états de surface.

Pour une densité d'états de surface très élevée (de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} $\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$), le niveau ϕ_0 est alors aligné avec le niveau de Fermi du métal. On dit qu'il y a ancrage du niveau de Fermi et la hauteur de la barrière Schottky est :

$$\phi_{Bp} = \phi_0 \quad (1.4)$$

Les modèles de Schottky-Mott et de Bardeen représentent chacun un cas limite. Dans la limite de Schottky, la hauteur de la barrière ne dépend que du métal alors que dans la limite de Bardeen, elle ne dépend que des états de surface et est complètement indépendante de la nature du métal. Cependant le cas intermédiaire qui est d'ailleurs le plus fréquent, est celui où la barrière est gouvernée à la fois par les états d'interface et par les travaux de sortie des matériaux.

1.3 Le modèle de Cowley et Sze

L'incidence du remplissage d'états localisés à l'interface côté diélectrique sur la position d'ancrage du niveau de Fermi dans la bande interdite a été examinée dès 1965 par Cowley et Sze [13]. Ces auteurs proposèrent un modèle, unifiant les approches de Schottky et Bardeen, basé sur l'introduction d'un potentiel d'interface variant linéairement (modèle dit de « dipôle statique »). Ce modèle, illustré sur la figure 1.4, pose les bases d'une approche heuristique des alignements de bandes aux interfaces métal/diélectrique.

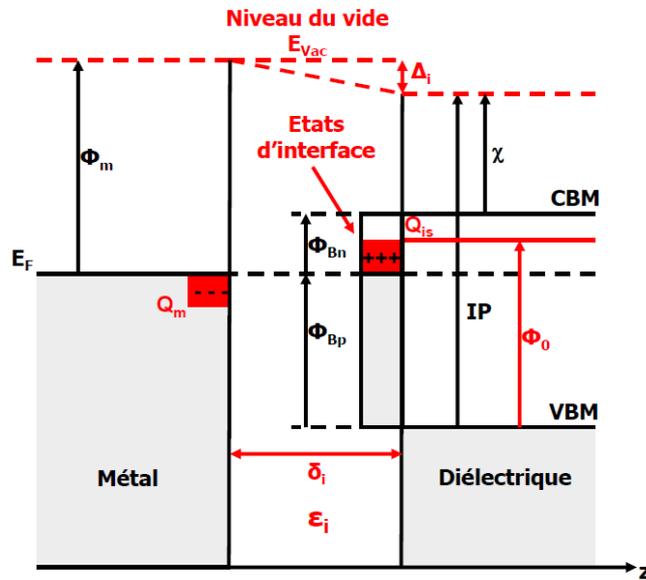


Figure 1.4: Diagramme de bandes schématique de l'interface métal/diélectrique selon le modèle de Cowley et Sze.

Une couche dipolaire d'amplitude énergétique Δ_i est établie à l'interface du fait de la présence de charges séparées par une distance δ_i , induites par la présence d'états de surface chargés au-dessus (ou en dessous) du niveau de neutralité ϕ_0 (à la surface libre du diélectrique, ces états sont occupés jusqu'à ϕ_0). Avec l'établissement du contact Schottky, la surface du diélectrique va donc porter une charge Q_{is} proportionnelle à la densité d'états de surface D_i et à la différence ($\phi_0 - \phi_{Bp}$) :

$$Q_{is} = eD_i(\phi_0 - \phi_{Bp}) \quad (1.5)$$

Cette charge est contrebalancée par une charge opposée Q_m du côté métallique et par une faible variation de la zone de charge d'espace côté diélectrique. La hauteur de barrière Schottky est ensuite obtenue en respectant la neutralité du système métal/diélectrique et en se plaçant dans un régime de « bandes plates » qui suppose que la charge dans le volume du diélectrique soit nulle ou négligeable.

L'énergie potentielle électrostatique associée à la double couche (Q_{is}, Q_m) s'exprime en fonction des différentes grandeurs introduites de la façon suivante :

$$\Delta_i = \frac{e}{\varepsilon_i \varepsilon_0} Q_{is} \delta_i = \frac{e^2}{\varepsilon_i \varepsilon_0} D_i \delta_i (\phi_0 - \phi_{Bp}) \quad (1.6)$$

Où ε_i est la constante diélectrique relative de la zone interfaciale. On a par ailleurs la relation :

$$\Delta_i = \phi_m + \phi_{Bp} - IP \quad (1.7)$$

Où IP est le potentiel d'ionisation du diélectrique et ϕ_m le travail de sortie du métal. ϕ_m et IP permettent de définir deux niveaux de référence, l'un dans le métal et l'autre dans le diélectrique qui s'alignent s'il n'y a pas de transfert de charge à l'interface. Dans la limite ($Q_m = Q_{is} = 0$), on a $\Delta_i = 0$ et on retrouve bien l'expression de la hauteur de barrière Schottky obtenue dans le modèle de Schottky-Mott avec $\phi_{Bp} = IP - \phi_m$.

Ensuite, à partir des relations (1.6) et (1.7) et en incluant une correction liée à la force image $\Delta\phi_i$ qui a pour effet d'abaisser la hauteur de barrière de type n (donc d'augmenter la barrière de type p), on obtient l'expression de la hauteur de barrière Schottky ϕ_{Bp} [13]:

$$\phi_{Bp} = S(IP - \phi_m) + (1 - S)\phi_0 + \Delta\phi_i \quad (1.8)$$

Avec,

$$S = \frac{1}{1 + \frac{e^2}{\varepsilon_i \varepsilon_0} D_i \delta_i} \quad (1.9)$$

Le paramètre de pente S , introduit dans la section (1.1), trouve ici une signification physique à travers la relation (1.9). Il est maintenant relié aux seules caractéristiques physiques de la couche interfaciale et est complètement indépendant de la nature du métal. On retrouve ainsi les cas limites d'ancrage faible (Schottky) et d'ancrage fort (Bardeen) du niveau de Fermi à l'interface pour des densités d'états de surface (interface) tendant vers zéro ($D_i \rightarrow 0$) et vers l'infini ($D_i \rightarrow \infty$), respectivement.

Remarque : les relations obtenues par Cowley et Sze dans leur publication originale concernent la hauteur de barrière Schottky de type n . Le choix de présenter les différents résultats pour la barrière de type p est justifié par le fait que c'est cette grandeur qui est accessible expérimentalement en photoémission UV. L'expression de la hauteur de barrière Schottky de type n est facilement obtenue à partir de (1.8) en remplaçant l'expression de la hauteur de barrière Schottky de type p obtenue dans le cadre du modèle de Schottky-Mott par la hauteur de barrière de type n , $\phi_{Bn}^{Schottky} = \phi_m - \chi$ et en inversant le signe de

la contribution liée aux effets de force image. Dans la suite de ce manuscrit, la hauteur de barrière Schottky considérée sera toujours la barrière de type p .

Dans l'approche de Bardeen et de Cowley et Sze, les états de surface du diélectrique doivent être suffisamment isolés de la surface métallique pour ne pas interagir avec le continuum d'états du métal et perdre ainsi leur caractère localisé. Cette condition est supposée être remplie pour les contacts Schottky obtenus après des procédés de gravure chimique ou de clivage à l'air ambiant qui mènent généralement à la formation d'une fine couche isolante à l'interface. Pour ce type de contact Schottky, le modèle de Cowley et Sze fournit une explication aux faibles valeurs observées du paramètre de pente S pour les semiconducteurs les plus covalents: pour une couche interfaciale d'épaisseur $\delta_i=10 \text{ \AA}$ et une constante diélectrique relative $\epsilon_i \approx 1$, une densité d'états de surface $D_i = 5 \times 10^{-3} \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ est largement suffisante pour mener à des valeurs de paramètre de pente $S \sim 0,1$. Des valeurs expérimentales de S pour différents semiconducteurs ont de plus montré une bonne compatibilité avec des densités d'états d'interface de 1×10^{-3} à $1 \times 10^{-2} \text{ eV}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ obtenues en utilisant l'expression (1.9) [13,14].

L'idée principale d'ancrage du niveau de Fermi par des états de surface (ou d'interfaces) constitue le fondement de la plupart des modèles de formation de barrière Schottky et a motivé des efforts de recherche considérables quant à la détermination de la nature de ces états.

1.4 MIGS (Metal-Induced-Gap-States)

La même année (1965) V. Heine partit de l'hypothèse que des surfaces clivées sous un vide poussé ne pouvaient pas comporter de défauts de surface en nombre assez élevé pouvant mener à un ancrage du niveau de Fermi. Tout en réfutant l'hypothèse d'états d'interface dus aux imperfections de la surface du diélectrique, il proposa un modèle tenant compte de l'influence du métal sur la surface du diélectrique [15]. Il expliqua l'ancrage du niveau de Fermi au moyen de la pénétration des fonctions d'onde électroniques à l'intérieur de la bande interdite du diélectrique (figure 1.5). A l'interface entre un métal et un diélectrique, le remplacement du vide par le diélectrique conduit à un amortissement du continuum des états métalliques, occupés et vides, dans la bande interdite du diélectrique et à leur transformation concomitante en états de valence ou de conduction. Il apparaît donc, sur une longueur caractéristique de l'évanescence des fonctions d'ondes du métal (typiquement de l'ordre de 0.2 nm [16-18]), une densité d'états dans la bande interdite du diélectrique.

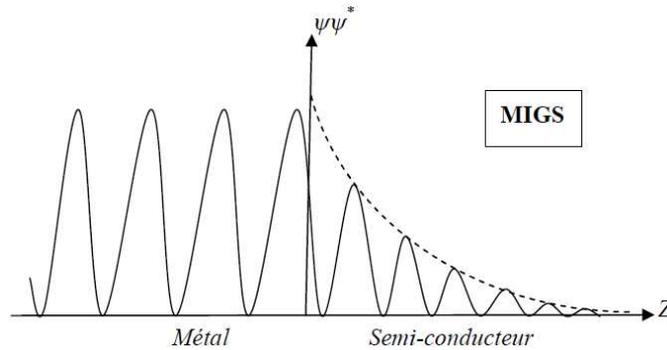


Figure 1.5: Représentation schématique des fonctions d'ondes à une interface métal/semiconducteur illustrant le concept des MIGS (d'après réf. [9]).

L'existence de tels états dans la bande interdite du diélectrique fut tout d'abord démontrée théoriquement par Louie *et al.* pour une interface Al/Si [19], puis observée quelques années plus tard par spectroscopie tunnel dans le cas d'une interface Fe/GaAs(110) [20]. On les appelle communément les MIGS (*Metal-Induced-Gap-States*), dénomination introduite en 1977 par S. G. Louie *et al.*[19]. Depuis, de nombreux travaux ont été menés et l'existence des MIGS est maintenant un fait expérimental et théorique bien établi. En particulier, l'existence de densités plus ou moins appréciables d'états induits par la présence du métal à des interfaces métal/MgO(001) a été prédite par des calculs ab-initio [21-24]. Expérimentalement, des états induits dans la bande interdite du MgO ont été mis en évidence pour une interface (222)MgO/Cu par spectroscopie de perte d'énergie (EELS) [25]. En mesurant les seuils d'absorption K de l'oxygène et du magnésium ainsi que le seuil L₂₃ du cuivre avec une résolution spatiale subnanométrique (~ 0.22 nm), Muller *et al.* ont estimé un paramètre d'atténuation caractéristique des MIGS de l'ordre de 0.13 nm, résultat en bon accord avec des calculs ab-initio.

Le rôle des MIGS dans la détermination de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface métal/diélectrique a fait l'objet de beaucoup de controverses dans les années 80 avant d'être reconnu comme étant le mécanisme dominant dans la formation de la hauteur de barrière Schottky aux interfaces semiconducteurs III-V/métal ou Si/métal [9]. Les états induits dans la bande interdite sont extraits d'états appartenant originellement à la bande de valence et à la bande de conduction du diélectrique. Ce sont des états virtuels (*VIGS* : *Virtual-Induced-Gap-States*) de la structure de bande complexe du diélectrique, obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger dans la bande interdite en utilisant des vecteurs d'onde complexes [15]. Par conséquent le caractère de ces états virtuels va dépendre de leurs positions dans la bande interdite : les états proches de la bande de valence possèdent un caractère de type donneur et les états à proximité de la bande de conduction, un caractère de type accepteur. L'énergie pour laquelle ce caractère passe de type donneur à type accepteur est appelée point de rebroussement (« *branch point energy* ») des états virtuels. Dès lors, c'est la position du niveau de Fermi relativement à ce point de

rebroussement qui va déterminer le signe et la quantité de charge nette contenue dans ces états. La charge nette à l'interface métal/diélectrique donnant lieu à l'apparition d'un dipôle d'interface, sera donc positive, nulle ou négative, lorsque le niveau de Fermi se trouvera respectivement, au-dessous, au niveau, ou au-dessus du point de rebroussement. C'est pourquoi, celui-ci a également été appelé « niveau de neutralité de charge » (*CNL : charge neutrality level*) du continuum d'états d'interfaces induits dans la bande interdite [26,27].

1.4.1 Le paramètre de pente dans le modèle des MIGS

Formellement, le mécanisme de formation de la barrière Schottky dans le modèle des MIGS ressemble à celui introduit par Cowley et Sze [13]. Cependant à la différence du modèle de Cowley et Sze, les MIGS ne sont occupés qu'une fois que le diélectrique et le métal sont mis en contact. De plus, dans le modèle de Cowley et Sze, le niveau de référence pour l'alignement de bandes à l'interface est le niveau du vide, l'écart entre IP et ϕ_m permettant de définir le niveau de neutralité ϕ_0 , alors que, dans le modèle de MIGS, les niveaux de référence sont le niveau de Fermi E_F du côté du métal et le niveau de neutralité de charge (CNL) défini à partir des propriétés de volume du diélectrique. Dans un modèle très simple, le paramètre de pente correspondant au modèle des MIGS peut néanmoins être obtenu à partir de l'expression (1.9) en remplaçant la densité d'états de surface D_i par la densité de MIGS au niveau de neutralité de charge $D^{MIGS}(CNL)$, et l'épaisseur de la double couche δ_i par une longueur effective reliée à la longueur d'évanescence des fonctions d'onde δ^{MIGS} dans la bande interdite du diélectrique et à la longueur d'écran de Thomas-Fermi δ_m dans le métal:

$$S = \frac{1}{1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0} D^{MIGS}(CNL) \left(\frac{\delta^{MIGS}}{\varepsilon_i} + \delta_m \right)} \quad (1.10)$$

1.4.2 Le modèle des MIGS et de l'électronégativité

Tout déplacement du niveau de Fermi par rapport au niveau de neutralité de charge dans la bande interdite du diélectrique donne naissance à un dipôle d'interface qui tend à faire revenir le système vers l'équilibre de charge en « s'opposant » au déplacement de E_F . Dans ce contexte, le paramètre de pente permet de mesurer la capacité qu'ont les MIGS à « écranter » un déplacement du niveau de Fermi dans la bande interdite du diélectrique causé par une variation de travail de sortie. Cependant, le travail de sortie est une propriété fondamentale de surface et non d'interface. Il peut être décomposé en une contribution de volume et en un terme dipolaire de surface [28]. Le terme volumique, ou travail de sortie « interne », correspond au potentiel

électrochimique des électrons par rapport au potentiel électrostatique moyen à l'intérieur du métal. Le dipôle de surface est quant à lui gouverné par la réorganisation, en surface, de la densité électronique de charges et va donc dépendre fortement de l'état de cette surface, de son orientation et, par conséquent, de la présence ou non d'une interface métal/diélectrique. Dans le modèle des MIGS tel que nous l'avons exposé, ce dipôle de surface est tout simplement nul s'il n'y a pas de transfert de charge à l'interface.

Dans une approche plus « chimique » de la formation de la barrière Schottky, le transfert de charge à l'interface métal/diélectrique peut être relié au caractère ionique des liaisons covalentes. Le concept d'électronégativité de Pauling s'applique à des atomes individuels [29]. Par conséquent, étudier la variation de la hauteur de barrière Schottky en fonction de l'électronégativité X_m plutôt que de ϕ_m , va permettre de s'affranchir de la contribution dipolaire de surface. Gordy et Thomas démontrèrent que le travail de sortie pouvait être relié linéairement à l'électronégativité X_m du métal [30]. Cette relation fut déterminée de manière empirique pour différents métaux et fut exprimée dans les échelles de Pauling et de Miedema [9] :

$$\phi_m = 1.79X_{Paul} + 1.11 \text{ eV} \quad (1.11)$$

Et,

$$\phi_m = 0.86X_{Mied} + 0.59 \text{ eV} \quad (1.12)$$

Contrairement à Pauling qui dérivait ses électronégativités de propriétés de petites molécules, Miedema et al. calculèrent les enthalpies de formation de différents alliages métalliques et composés intermétalliques en incluant l'existence d'un transfert de charge entre les divers constituants [31,32]. Ils établirent une nouvelle échelle d'électronégativité s'appliquant aux métaux et à quelques non-métaux engagés dans la formation d'alliages.

Dans l'optique de relier ϕ_{Bp} à une propriété de volume plutôt que de surface, Kurtin, McGill, and Mead introduisent alors un paramètre de pente S_X défini de la façon suivante [33]:

$$S_X = \frac{\partial \phi_{Bn}}{\partial X_m} = - \frac{\partial \phi_{Bp}}{\partial X_m} \quad (1.13)$$

Le modèle des MIGS et de l'électronégativité mène alors, au premier ordre, à une expression de la hauteur de barrière Schottky à l'interface métal/diélectrique qui peut s'écrire [9,34] :

$$\phi_{Bp} = \phi_{CNL} - S_X(X_m - X_{Diélec.}) \quad (1.14)$$

Où ϕ_{CNL} représente la position du niveau de neutralité de charge relativement au maximum de la bande de valence du diélectrique, X_m et $X_{Diélec.}$ les électronégativités du métal et du diélectrique, respectivement. Notons que, selon Pauling, l'électronégativité d'un composé est donnée par la moyenne géométrique des électronégativités de ses composants [29]. Le paramètre de pente S_X est complètement décrit par la densité d'états de MIGS au CNL et par l'épaisseur de la double couche à l'interface qui dépend de l'ionocité du diélectrique (par l'intermédiaire de la constante diélectrique ϵ_i) :

$$S_X = A_X \cdot S = \frac{A_X}{1 + \frac{e^2}{\epsilon_0} D^{MIGS}(CNL) \left(\frac{\delta^{MIGS}}{\epsilon_i} + \delta_m \right)} \quad (1.15)$$

Où le paramètre A_X correspond au facteur de proportionnalité entre le travail de sortie du métal ϕ_m et l'électronégativité X_m dans l'échelle de Pauling ($A_X = 1.79$) ou de Miedema ($A_X = 0.86$). En étudiant les données expérimentales d'une vingtaine de semiconducteurs différents obtenues par Kurtin *et al.*, Schlüter montra, dans une approche très simpliste que le paramètre de pente S_X était bien reproduit par l'expression dérivée du modèle des MIGS [35].

1.4.3 Influence du caractère iono-covalent du diélectrique

En 1991, Bordier et Noguera, s'inspirant de travaux de Feuchtwang [36], donnèrent une expression analytique de la hauteur de barrière Schottky et du paramètre de pente S_X valable pour toutes les valeurs possibles de l'ionocité de l'isolant, englobant ainsi une grande variété de diélectriques, des semiconducteurs les plus covalents jusqu'aux matériaux les plus isolants [37]. La densité volumique n_0 de MIGS au niveau de neutralité de charge (situé en milieu de bande interdite dans leur modèle) et leur longueur de pénétration l_p dans le diélectrique furent déterminées à une interface Jellium-isolant, la structure électronique de l'isolant étant décrite dans un modèle de liaisons fortes à une orbitale par site d'énergie ϵ_A pour les anions et ϵ_C pour les cations et une intégrale de saut β entre plus proches voisins.

Dans cette approche, le diélectrique est donc complètement caractérisé par le rapport :

$$\frac{(\epsilon_C - \epsilon_A)}{\beta} \quad (1.16)$$

La figure 1.6 montre les variations de n_0 et de l_p en fonction du rapport (1.16) obtenues par Bordier et Noguera. On peut voir que n_0 varie peu avec cette grandeur contrairement à l_p qui décroît très rapidement lorsque le degré d'iono-covalence croît. Ensuite, l'énergie potentielle électrostatique Δ^{MIGS} créée par la distribution de charge liée au transfert de charge du métal de ou vers les MIGS

fut déterminée en résolvant l'équation de Poisson de manière auto-cohérente et en traitant les mécanismes d'écrantage dans le métal et l'isolant dans l'approximation de Thomas-Fermi (longueurs d'écran δ_m et l_i dans le métal et l'isolant).

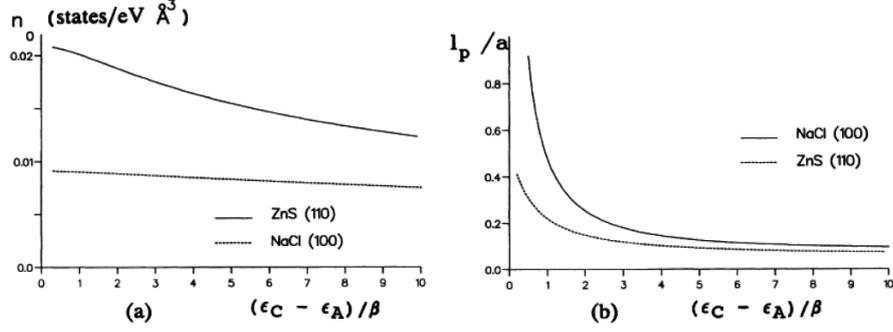


Figure 1.6: Variations de la densité de MIGS n_0 à l'interface (a) et de la longueur de pénétration l_p des MIGS en milieu de bande interdite en fonction du rapport de la largeur de bande interdite sur l'intégrale de saut. Deux types de structure cristallographiques sont considérées (NaCl et ZnS). D'après réf. [37].

L'énergie potentielle électrostatique Δ^{MIGS} s'écrit en fonction de la distance z à l'interface:

$$\Delta^{MIGS}(z) = (\phi_{CNL} - \phi_{Bp}) \left[1 - \frac{J_0 \left(2l_p \frac{\exp(-z/2l_p)}{l_i} \right)}{J_0 \left(2l_p/l_i \right) + \left(\delta_m/l_i \right) \epsilon_i J_1 \left(2l_p/l_i \right)} \right] \quad (1.17)$$

Où, $J_0(x)$ et $J_1(x) = J'_0(x)$ sont les fonctions de Bessel modifiées pour l'ordre zéro et l'ordre 1 [38].

L'équation (1.17) fournit une expression de l'énergie potentielle électrostatique valide pour n'importe quelle valeur de la densité de MIGS comprise entre les deux cas limites n_0 très grand et n_0 très faible associés aux limites de Bardeen et de Schottky. Pour une densité de MIGS importante, comme dans le cas des semiconducteurs covalents, l_p/l_i devient très grand, le mécanisme d'écrantage par les MIGS est très efficace et le niveau de Fermi est ancré au niveau de neutralité de charge du diélectrique. Au contraire, l'écrantage par les MIGS est négligeable lorsque ceux-ci sont en faible quantité à l'interface, $\Delta^{MIGS}(z)$ tend vers zéro et l'ancrage du niveau de Fermi, piloté par le métal, peut se faire n'importe où dans la bande interdite du diélectrique.

L'expression générale du paramètre de pente dans l'approche de Bordier et Noguera s'écrit en fonction d'une constante diélectrique effective w ($z \rightarrow +\infty$):

$$S_X = \frac{A_X}{w} \quad (1.18)$$

Avec,

$$w = J_0\left(\frac{2l_p}{l_i}\right) + \left(\frac{\delta_m}{l_i}\right) \varepsilon_i J_1\left(\frac{2l_p}{l_i}\right) \quad (1.19)$$

Le point important de cette étude réside dans le fait que l'expression (1.15) du paramètre de pente S_X est équivalente à celle de Bordier et Noguera *uniquement* dans le cas où le caractère ionique du diélectrique est important. En effet, en considérant que l_p/l_i tend vers zéro, le développement polynômial des fonctions de Bessel mène, au premier ordre, à :

$$S_X \approx \frac{A_X}{1 + \varepsilon_i \left(\frac{l_p}{l_i}\right) \left(\frac{l_p}{\varepsilon_i} + \delta_m\right)} = \frac{A_X}{1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0} D^{MIGS}(CNL) \left(\frac{l_p}{\varepsilon_i} + \delta_m\right)} \quad (1.20)$$

Sachant que,

$$D^{MIGS}(CNL) = n_0 l_p = \varepsilon_0 \varepsilon_i \frac{l_p}{e^2 l_i^2} \quad (1.21)$$

Où $D^{MIGS}(CNL)$ est la densité surfacique de MIGS au niveau de neutralité de charge.

Lorsque le caractère ionique du diélectrique diminue l'utilisation de l'expression (1.15), pour l'interprétation du paramètre de pente, devient de moins en moins appropriée [37]. En effet, dans le diélectrique, la compétition entre la longueur l_p d'atténuation des MIGS et la longueur d'écran l_i de Thomas-Fermi, va limiter la pénétration d'un excès de charge. Dans la limite ionique, la longueur caractéristique à considérer est la longueur d'atténuation l_p , celle-ci étant plus faible que l_i . Dans la limite covalente, par contre, c'est la longueur d'écran l_i qui va limiter la pénétration des charges en excès. En d'autres termes, le modèle de double couche menant à l'expression (1.15) n'est plus valable dans la limite de semiconducteurs très covalents. Dans ce cas, une expression approximative du paramètre de pente peut être obtenue en utilisant la forme asymptotique des fonctions de Bessel pour $l_p/l_i \gg 1$:

$$S_X \approx \frac{A_X \sqrt{4\pi l_p/l_i} \exp\left(-\frac{2l_p}{l_i}\right)}{1 + \varepsilon_i \delta_m/l_i} \quad (1.22)$$

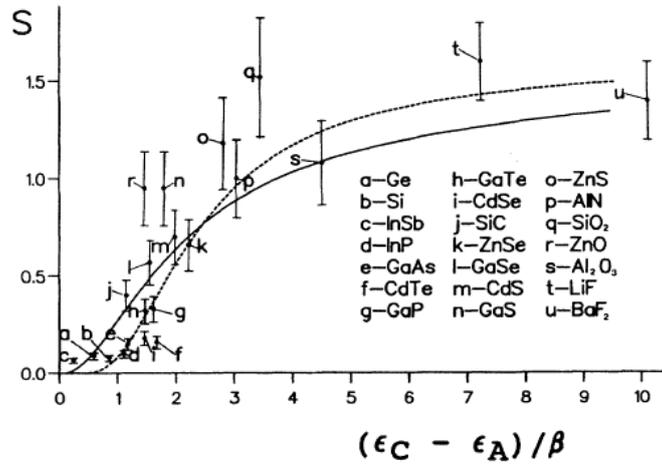


Figure 1.7: figure extraite de la réf. [37] représentant le paramètre de pente (en eV) en fonction du rapport $(\epsilon_C - \epsilon_A)/\beta$. Les lignes pleine et pointillé correspondent respectivement aux valeurs théoriques obtenues par Bordier et Noguera pour les surfaces de ZnS(110) et NaCl(100). Les points expérimentaux ainsi que leurs barres d'erreur sont extraits des réf. [33,35,39]

La figure 1.7 présente les valeurs théoriques du paramètre de pentes obtenues par Bordier et Noguera, ainsi que les valeurs expérimentales de Schlüter [35], Kurtin et McGill [33], et Paudyal et Pong [39]. Cette compilation montre que S est très faible pour des semiconducteurs à petite et moyenne bandes interdites (0.1-0.2 pour le silicium et les III-V) et prend des valeurs plus importantes dès lors que la bande interdite s'élargit. Pour des oxydes, on obtient des valeurs de S allant de 0.8-0.9 pour SnO_2 et ZnO jusqu'à environ 1.5 (valeur limite proche de celle prédite par Cohen [40]) pour BaF_2 , SiO_2 et LiF , en passant par $S \sim 1.05$ pour Al_2O_3 . Malgré une description assez drastique du diélectrique (une orbitale par site), l'accord théorie-expérience est plutôt satisfaisant ce qui peut signifier que la hauteur de barrière Schottky dépend plutôt des quantités intégrées de la structure de bande que de ses détails fins.

1.4.4 Le niveau de neutralité de charge (CNL)

L'aspect le plus important concernant la formation des MIGS et leur impact sur la formation de la barrière Schottky repose dans la détermination précise de la position du CNL dans la bande interdite du diélectrique. En effet, l'idée sous-jacente au concept du CNL repose sur le fait que toute déviation du niveau de Fermi par rapport au CNL mène à l'apparition d'une charge locale à l'interface. Le CNL d'un diélectrique peut donc être vu comme l'équivalent du niveau de Fermi pour le métal, la présence d'un continuum d'état dans la bande interdite résultant en un comportement local de type métallique pour le diélectrique à proximité de l'interface métal/diélectrique [37]. La question qui se pose alors concerne la position du CNL dans la bande interdite du diélectrique à l'interface car il s'agit du niveau énergétique de référence pour tout mécanisme d'alignement de bandes aux interfaces d'hétérostructures.

Dans un modèle simple à une dimension, il a été démontré que le point de rebroussement E_{Bp} dans la structure de bande complexe était proche du milieu de la bande interdite (figure 1.8) [41,42]. La densité d'états induits D^{VIGS} par intervalle d'énergie s'écrit, dans la cadre de ce modèle [9]:

$$D^{VIGS}(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{dq}{dE} \approx \frac{1}{2\pi \sqrt{V_1^2 - (E - E_{Bp})^2}} \quad (1.23)$$

Ce qui s'écrit, au point de rebroussement E_{Bp} (ou CNL),

$$D^{VIGS}(E_{Bp}) = D^{MIGS}(CNL) \approx \frac{1}{2\pi V_1} \quad (1.24)$$

Où $2V_1$ correspond à la largeur de la bande interdite du diélectrique.

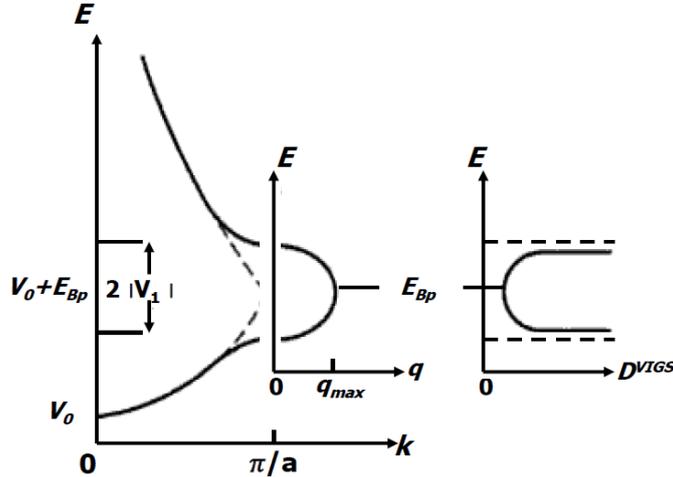


Figure 1.8: Représentation schématique de la structure de bande d'un solide unidimensionnel pour des vecteurs d'ondes réels et imaginaires. La densité d'états virtuels induits dans la bande interdite est également représentée (d'après réf. [9]).

La partie imaginaire du vecteur d'onde associé au MIGS passe par un maximum autour du milieu de la bande interdite et s'annule en bord de zone de Brillouin. La longueur d'atténuation des fonctions d'ondes, donnée par l'inverse du vecteur d'onde, tend donc vers l'infini en bords de zone, ce qui reflète le fait que les fonctions d'onde se comportent comme les états de Bloch délocalisés du solide. La longueur d'atténuation des MIGS au point de rebroussement E_{Bp} est minimale et s'écrit:

$$\frac{1}{q_{max}} = \frac{1}{q^{MIGS}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mV_1}} \quad (1.25)$$

Dans un modèle à une dimension, le niveau de neutralité de charge se situe donc au milieu de la bande interdite et la densité d'états de MIGS au niveau de neutralité de charge ainsi que la longueur d'atténuation des fonctions d'ondes dépendent uniquement de la largeur $2V_1$ de la bande interdite du diélectrique. Pour des valeurs typiques de diélectrique (MgO par exemple) ($a = 2.105 \text{ \AA}$ et $2V_1 = 7.8 \text{ eV}$), $D^{MIGS}(CNL)$ vaut environ $10^{14} \text{ états.cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ et δ^{MIGS} est estimé à 2 \AA (en toute rigueur, δ^{MIGS} correspond à $1/2q^{MIGS}$ où le facteur 2 est introduit pour tenir compte de la densité de charge plutôt que des fonctions d'ondes associées aux MIGS). Bien que le modèle à une dimension fournisse une image du concept du niveau de neutralité de charge, il ne peut pas être directement appliqué au cas de diélectriques réels, c'est-à-dire tridimensionnels. Le paragraphe suivant expose différentes approches théoriques pour le calcul du CNL.

Historiquement, la plupart de ces méthodes ont été introduites pour des hétérostructures de semiconducteurs. Cependant, le concept du CNL suppose que la distribution des états induits dans la bande interdite et le niveau de neutralité de charge sont indépendants de la nature de l'hétéro-interface car il s'agit de propriétés intrinsèques au diélectrique dérivant de sa structure de bande complexe. Par conséquent, la distribution d'états induits ainsi que le CNL doivent être rigoureusement identiques qu'ils s'agissent d'interfaces métal/diélectrique ou d'hétérojonctions de diélectriques. Le CNL d'un diélectrique jouant un rôle similaire à un niveau de Fermi pour un métal, les décalages de bandes à l'interface entre deux matériaux diélectriques sont simplement obtenus par l'alignement de leurs CNL.

On compte principalement trois différentes approches pour la définition de la position du niveau de neutralité de charge dans la bande interdite du semiconducteur. Tout d'abord, Tersoff proposa une méthode de calcul basé sur l'utilisation de fonctions de Green dans l'espace réel qu'il décomposa en contributions de bande de valence et de bande de conduction. Il montra que la position du point de rebroussement E_{BP} se trouvait exactement à l'énergie correspondant à des contributions de valence et de conduction identiques. Il montra, de plus, qu'en règle générale le niveau de neutralité de charge pouvait être déplacé par rapport au milieu de la bande interdite [26,43]. Une autre approche, proposée par Cardona et Christensen [44], se base sur une description du semiconducteur en termes d'électrons libres et d'une bande interdite « moyenne » (« *dielectric band gap* ») introduite par D. R. Penn en 1962 [45]. Cette dénomination se rapporte au fait que la largeur moyenne de la bande interdite est déterminée par la constante diélectrique optique et la pulsation plasma des électrons de valence du semiconducteur [30]. Dans cette approche, le point de rebroussement, appelé « *dielectric midgap energy* » (*DME*) se trouve, comme son nom l'indique, au milieu du gap de Penn. Enfin, Harrison et Tersoff [46], et Lannoo *et al.* [47,48], développèrent un modèle basé sur l'approche des liaisons fortes et proposèrent que l'énergie moyenne des orbitales hybrides, i.e. l'énergie moyenne des liaisons pendantes du

semiconducteur, pouvait servir de référence énergétique pour le niveau de neutralité de charge. La Table 1.1 répertorie des valeurs de niveaux de neutralité de charges calculés pour différents semiconducteurs dans les trois approches présentées ci-dessus. De manière générale, ces différentes approches théoriques possèdent un bon pouvoir prédictif dans la détermination des alignements de bandes aux interfaces d'hétérostructures et mènent à des valeurs peu différentes pour le niveau de neutralité de charge.

Semi-conductor	CNL-based theories ϕ_{CNL} (eV)		
	Tersoff	Cardona and Christensen	Harrison and Tersoff
Si	0.36	0.23	-0.03
Ge	0.18	0.03	-0.32
AlP	1.27	1.13	0.76
AlAs	1.05	0.92	0.46
AlSb	0.45	0.41	0.23
GaP	0.81	0.73	0.66
GaAs	0.5	0.55	0.34
GaSb	0.07	0.06	0.14
InP	0.76	0.87	0.77
InAs	0.5	0.62	0.47
InSb	0.01	0.2	0.28
ZnS			2.15
ZnSe	1.7	1.44	1.69
ZnTe	0.84	0.73	1.4
CdS			2.14
CdSe			1.71
CdTe	0.85	0.83	1.43
HgTe	0.34	0.16	

Table 1.1 : Niveaux de neutralité de charge calculés dans les approches de Tersoff, Cardona et Christensen, et Harrison et Tersoff pour différents semiconducteurs. Le CNL est référencé par rapport au maximum de bande de valence des semiconducteurs (d'après réf. [10]).

Le modèle de Schottky de surfaces sans interaction, le modèle des défauts d'interface (Bardeen et d'autres modèles comme celui de Spicer [49]), ou le modèle des MIGS (Heine, Cohen, Tejedor-Flores-Louis, Tersoff...) ont tous pour but de décrire la formation de la hauteur de barrière Schottky à l'interface métal/diélectrique en se focalisant sur différents aspects de la nature des états d'interfaces.

Depuis la fin des années 90, l'explosion de la puissance de calcul a permis l'émergence de différents codes ab-initio fournissant une description quantique des densités de charges et des densités d'états locales aux interfaces et permettant des études systématiques de la structure électronique à l'interface en fonction de sa structure atomique. Ces codes sont maintenant couramment

utilisés pour étudier l'importance de différents mécanismes déterminant la hauteur de barrière Schottky à l'interface métal/diélectrique. En particulier, on peut citer les travaux de Goniakowski et Noguera [21,50], de Giordano *et al.* [51], ou encore de Prada *et al.* [52], concernant l'étude de la structure électronique à l'interface MgO/métal. Ces différents travaux théoriques mettent en lumière l'importance du détail de la structure atomique à l'interface vis-à-vis de la création de dipôles d'interface. En plus du mécanisme du transfert de charge induit, par exemple, par les MIGS, d'autres effets peuvent mener à l'apparition de dipôles d'interface: les *rumpling* atomiques, mécanismes de relaxation structurale à l'interface, ou encore les forts effets de polarisabilité émanant de la présence d'un matériau fortement ionique sont en effet d'une importance primordiale pour la description, à l'échelle locale, de la structure électronique à l'interface. Nous reviendrons sur ces différents aspects dans la suite de ce manuscrit.

Chapitre 2

Techniques d'analyse et description des paramètres expérimentaux

2.1 Les spectroscopies de photoélectrons

Les spectroscopies de photoélectrons font partie des techniques les plus utilisées dans l'étude des structures électroniques des molécules, des solides et des surfaces. Elles ont ouvert la voie à des implications pratiques dans divers domaines comme la chimie de surface ou la science des matériaux, et ont considérablement contribué à la compréhension des principes fondamentaux de la physique du solide. L'explication de l'effet photoélectrique en 1905 par Einstein est à l'origine des diverses techniques de photoémission s'appuyant sur les théories d'interactions rayonnement-matière [53]; pourtant, celles-ci ne sont apparues que dans les années 1970 et valurent à Kai Siegbahn le prix Nobel de Physique (1981) pour sa contribution à l'élaboration de l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) regroupant diverses techniques de photoémission telles que la spectroscopie de photoémission X (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy) et la spectroscopie de photoémission UV (UPS : Ultraviolet photoelectron spectroscopy).

2.1.1 Principe de la photoémission

Lorsqu'un solide est exposé à un faisceau monochromatique de photons d'énergie $h\nu$, un photon peut être absorbé par un électron et induire une transition électronique d'un état initial occupé à un état final inoccupé de plus haute énergie avec conservation de l'énergie totale.

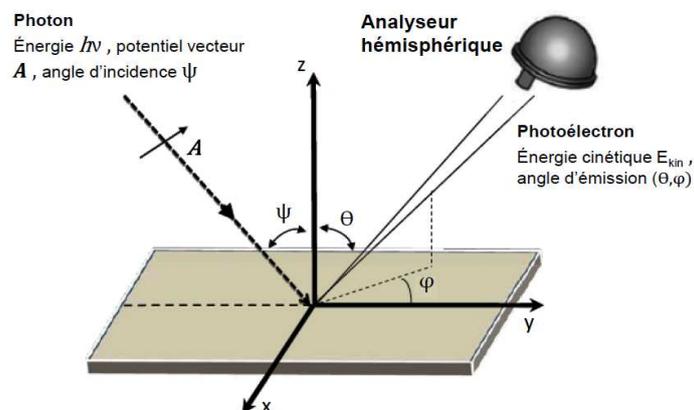


Figure 2.1: Schéma de principe de la photoémission.

Dans une expérience de photoémission on envoie un rayonnement 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. Si l'énergie de l'état final est supérieure à l'énergie du vide qui caractérise la hauteur de barrière de potentiel à la surface du solide (définition du travail de sortie ϕ) le photoélectron pourra sortir du matériau et être détecté par un analyseur de photoélectron (figure 2.1). Pour une énergie de photon $h\nu$, la conservation de l'énergie impose que l'énergie cinétique E_{kin} des photoélectrons soit égale à,

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \phi \quad (2.1)$$

Où E_B est l'énergie de liaison du niveau excité et ϕ le travail de sortie du matériau, qui est de l'ordre de quelques eV pour une surface solide.

L'exploitation des spectres de photoémission passe par la mesure de l'énergie cinétique E_{kin} des photoélectrons et sur l'application de la relation (2.1) pour déduire l'énergie de liaison E_B . Se pose alors le problème du niveau de référence, c'est-à-dire de la position du zéro de l'échelle des énergies de liaison. Dans le cas d'un échantillon conducteur en contact électrique avec l'analyseur de photoélectron, il s'établit un équilibre thermodynamique qui tend à aligner les niveaux de Fermi E_F et $E_F^{Analys.}$ de l'échantillon et de l'analyseur, respectivement. Le niveau du vide de l'analyseur est séparé du niveau de Fermi de $\phi^{Analys.}$ et correspond au zéro de l'échelle des énergies cinétiques E'_{kin} dans l'analyseur. En quittant la surface de l'échantillon avec une énergie cinétique E_{kin} pour entrer dans l'analyseur, le photoélectron va subir une accélération (ou une décélération) due au potentiel de contact entre l'analyseur et l'échantillon. Ce potentiel est égal à la différence entre les travaux de sortie respectifs de l'échantillon ϕ et de l'analyseur $\phi^{Analys.}$ qui représentent la différence en énergie entre le niveau de Fermi commun et leurs niveaux du vide respectifs. On obtient alors la relation suivante :

$$E'_{kin} = E_{kin} + (\phi - \phi^{Analys.}) \quad (2.2)$$

où E'_{kin} est maintenant l'énergie cinétique du photoélectron mesurée par l'analyseur et donc référencée par rapport à son niveau du vide. L'énergie de liaison E_B ainsi mesurée est référencée par rapport au niveau de Fermi commun de l'analyseur et des échantillons conducteurs. La relation entre l'énergie de liaison référencée par rapport au niveau de Fermi et l'énergie de liaison référencée par rapport au niveau du vide de l'échantillon s'écrit :

$$E_B^{Vac} = E_B + \phi \quad (2.3)$$

Avec,

$$E_B = h\nu - E'_{kin} - \phi^{Analys.} \quad (2.4)$$

L'étalonnage de l'analyseur en énergie cinétique et, par conséquent, en énergie de liaison nécessite donc la détermination du travail de sortie $\phi^{Analyse}$. Cet étalonnage est en fait effectué par observation directe et positionnement du niveau de Fermi dans un échantillon métallique de référence (l'argent dans notre cas) comme zéro de l'échelle des énergies de liaison. Le travail de sortie de l'analyseur mesuré dans ce travail de thèse est de 4.4 eV et est resté constant au cours des différentes campagnes d'expériences. La position du niveau de Fermi n'est bien déterminée que dans le cas des métaux. Elle correspond, à 0 K, au dernier niveau occupé des électrons du métal, d'énergie E_F . Au-dessous de E_F les états sont peuplés par les électrons, au-dessus les états sont inoccupés. Pour un semi-conducteur ou a fortiori un isolant, la position du niveau de Fermi n'est pas bien définie puisqu'il existe une bande interdite (*gap*) entre les derniers états occupés et les premiers états inoccupés. Les échantillons étudiés lors de cette thèse étant des films ultraminces de MgO, l'échelle des énergies de liaison est référencée au niveau de Fermi E_F de l'argent toujours détectable jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 2 à 3 nm de MgO. Notons que l'épaisseur limite de MgO au-dessus de laquelle des effets de charge liés au processus de photoémission peuvent apparaître est de l'ordre de 3 à 4 nm. L'étude par photoémission de films de MgO d'épaisseur supérieure nécessite alors de compenser ces effets de charge en irradiant, par exemple, l'échantillon par un faisceau d'électrons de faibles énergies destinés à neutraliser les charges positives présentes à la surface de l'isolant (« *flood gun* »).

Définition des énergies de liaison

L'énergie de liaison est l'énergie à fournir pour éjecter un électron d'un atome. Conceptuellement, l'énergie de liaison d'un électron mesuré en photoémission peut être divisée en deux termes : un premier terme englobant les effets dus à l'état initial neutre et un second englobant les effets de l'état final ionisé [54]. Ce premier terme s'écrit :

$$E_B = -\varepsilon_i \quad (2.5)$$

Où ε_i est l'énergie (par convention négative) de l'électron sur son orbitale monoélectronique dans l'état initial calculée par une méthode de chimie quantique de type Hartree-Fock [54]. Ce degré d'approximation est connu comme l'approximation des orbitales gelées ou encore l'approximation monoélectronique. En effet, on ne considère que l'électron éjecté et les autres électrons de l'atome sont supposés ne pas être perturbés dans le processus de photoionisation. Cependant, l'étude fine des positions et déplacement énergétiques de structures de photoémission nécessite d'aller au-delà de cette approximation et de considérer les effets de l'état final ionisé. Dans une approche de perturbation, on peut corriger l'énergie E_B par un terme additionnel, l'énergie de relaxation E_i^{relax} . Cette relaxation peut être visualisée comme la réponse des $(Z - 1)$ électrons résiduels au potentiel de la charge positive créée après l'émission du photoélectron et être ainsi considérée comme un écrantage de cette charge positive par une polarisation des électrons mobiles

du système. Elle correspond à une contraction de ces orbitales et à une diminution de l'énergie finale par une énergie dite de relaxation, E_i^{relax} prise par convention positive. De façon imagée, l'énergie de relaxation des $(Z - 1)$ électrons dans une approximation adiabatique est transmise au photoélectron qui émerge donc avec une énergie cinétique augmentée de cette énergie de relaxation (figure 2.2). L'énergie de liaison mesurée dans une expérience de photoémission devient alors:

$$E_B = -\varepsilon_i - E_i^{relax} \quad (2.6)$$

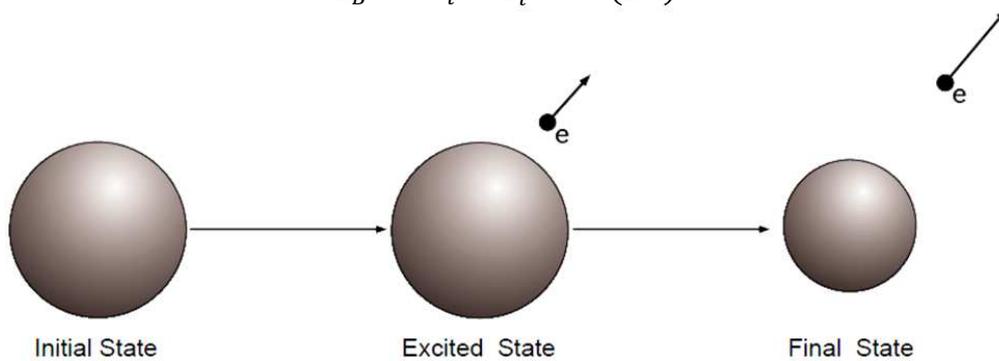


Figure 2.2: Représentation schématique des effets d'état initial et final en photoémission pour un atome isolé. Dans un premier temps, on ne considère que l'électron éjecté et les autres électrons de l'atome sont supposés ne pas être perturbés dans le processus de photoionisation (approximation des orbitales gelées «*frozen core approximation*»). Ensuite, l'énergie de relaxation des $(Z - 1)$ électrons est transmise au photoélectron qui émerge avec une énergie cinétique augmentée de cette énergie de relaxation (d'après réf [55]).

Pour un atome dans un solide, l'énergie de relaxation peut se subdiviser en un terme de relaxation intra-atomique due aux orbitales de cœur de l'atome ionisé et en un second terme de relaxation extra-atomique due aux électrons des autres atomes du solide (figure 2.3). En photoémission, la relaxation extra-atomique due aux électrons du solide, c'est-à-dire ceux de la bande de valence et de conduction, joue le rôle le plus important car c'est la seule à contribuer de façon significative au «*déplacement chimique*», le terme de relaxation intra-atomique étant constant pour un atome donné quel que soit son environnement chimique. Le terme de relaxation extra-atomique est d'autant plus important que les électrons participant aux liaisons chimiques du solide sont mobiles et leur densité élevée. Comme l'énergie de relaxation augmente avec la polarisabilité ou la densité d'électrons de valence et de conduction, l'énergie de liaison mesurée pour un atome donné diminue lorsque l'on passe d'un atome libre gazeux à un atome inclus dans une molécule libre puis à cet atome inclus dans un solide en raison de l'augmentation de l'énergie de relaxation avec la densité des électrons au cours de cette évolution. En suivant le même raisonnement, les énergies de liaison des électrons dans un métal présentent les valeurs en général les plus faibles en raison de la très grande mobilité de leurs électrons de conduction.

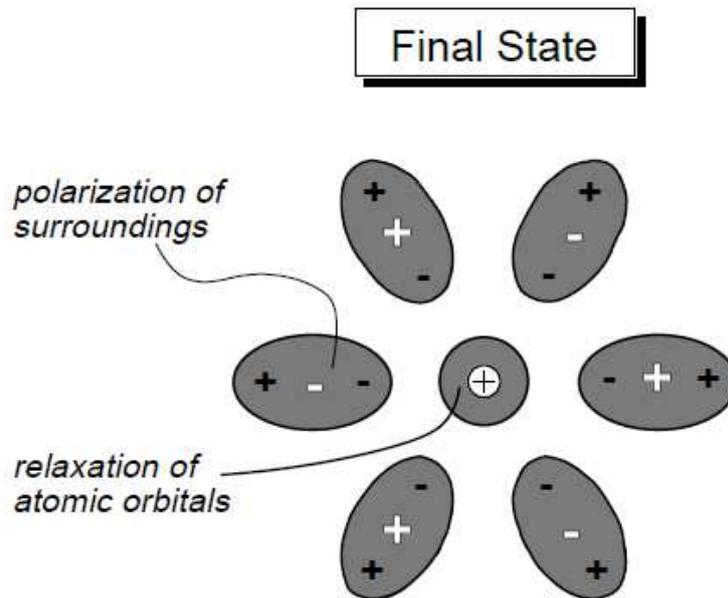


Figure 2.3: Représentation schématique des effets d'état final en photoémission pour un atome dans un solide ionique donnant une image des contributions intra-atomique (due aux orbitales de cœur de l'atome ionisé) et extra-atomique (due aux électrons des autres atomes et/ou du solide) à l'énergie de relaxation dans l'état final (d'après réf [55]).

Photoémission X (XPS) et UV (UPS)

En photoémission on peut donc exciter tous les états dont l'énergie de liaison par rapport à l'énergie du vide est inférieure à l'énergie du rayonnement incident. On distingue alors deux types de spectroscopies selon le rayonnement utilisé : la photoémission par rayons X (XPS), avec laquelle on peut avoir accès aux états de valence et aux états de cœur ($E_B \approx 0.1-10$ keV), et la photoémission UV (UPS) qui se limite aux bandes de valence ($E_B \approx 1-10$ eV) (Figure 2.4). L'énergie de photon doit donc être adaptée au type d'états électroniques étudiés. A ces fins, deux types de sources d'excitation quasi-monochromatiques sont usuellement utilisées en laboratoire : les lampes à décharge qui fournissent des radiations dans le domaine spectral de l'ultraviolet pour des énergies de l'ordre de 10 à 50 eV (par exemple avec des gaz rares comme l'hélium ou le néon dont la désexcitation permet de produire des rayonnements à 16.8 eV (NeI), 21.2 eV (HeI) et 40.8 eV (HeII)) et les sources de rayons X, tubes anodiques le plus souvent constitués d'anodes de magnésium ($Mg K\alpha = 1253.6$ eV) et d'aluminium ($Al K\alpha = 1486.6$ eV).

Comme représenté schématiquement sur la figure 2.4, les fonctions d'ondes 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.

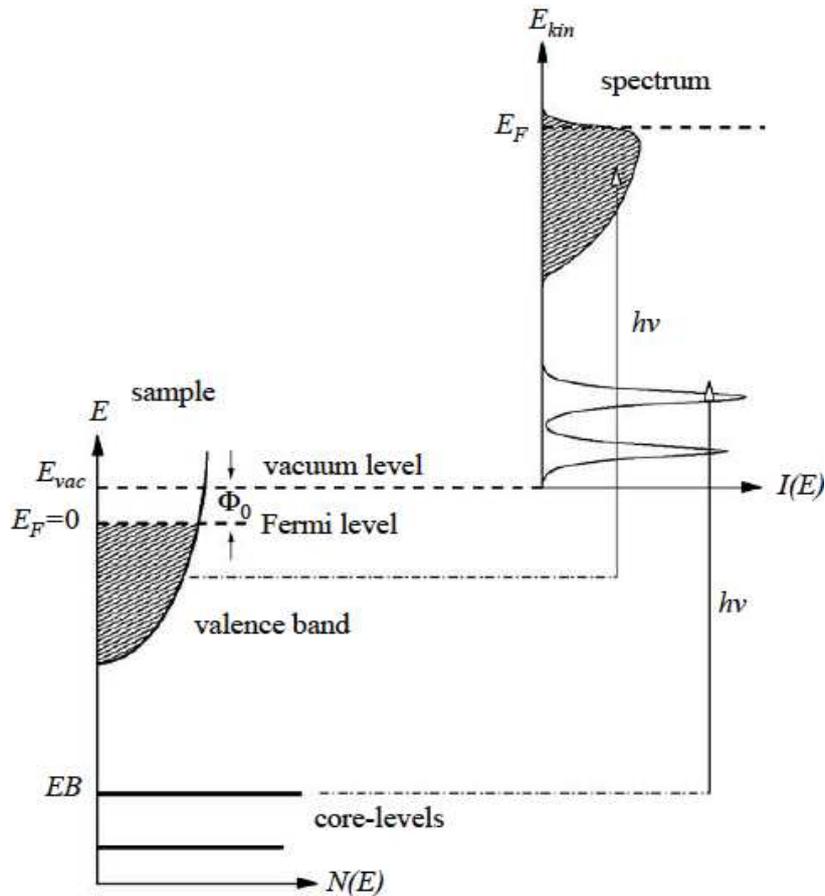


Figure 2.4: Vue schématique du processus de photoémission pour un métal dans l'approche à une particule. Des électrons d'énergie de liaison E_B peuvent être excités au-dessus du niveau du vide E_{vac} par des photons d'énergie $h\nu > E_B + \phi$. La distribution énergétique $I(E)$ des photoélectrons peut être mesurée par un analyseur, et est, en première approximation, une image de la densité d'états électroniques occupés $N(E)$ de l'échantillon (d'après réf. [56]).

Toutefois, les états de cœur ne sont pas totalement découplés des autres états de cœur et de valence, ce qui peut se traduire par des structures plus complexes dans les spectres de photoémission X, telles les transitions Auger que nous décrirons brièvement dans la suite de ce manuscrit. Les états de valence, quant à eux, reflètent 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 (ARPES : *Angular-resolved PhotoElectron Spectroscopy*) permet non seulement de remonter à la structure atomique (XPD : *X-ray Photoelectron Diffraction*) mais aussi à la structure électronique par la distribution en vecteurs d'onde des photoélectrons, i.e. par la dispersion des états initiaux dans le solide (ARUPS : *Angular-resolved Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*).

Le libre parcours moyen inélastique

Une caractéristique importante de la photoémission est sa sensibilité à la surface. Dans le solide, le photoélectron se trouve dans un état fortement excité. Du fait des fortes interactions électron-électron, électron-phonon, électron-plasmon etc..., il peut subir des diffusions inélastiques qui se traduisent par une perte d'une partie de son énergie cinétique et une modification de son vecteur d'onde. Ces processus inélastiques limitent le temps de vie du photoélectron et la distance sur laquelle celui-ci peut se propager. La distance moyenne parcourue par l'électron entre deux processus inélastiques est appelé libre parcours moyen inélastique λ . En raison du caractère fini du libre parcours moyen, le signal de photoémission présente une atténuation exponentielle en fonction de la distance parcourue par le photoélectron pour atteindre la surface. La figure 2.5 présente la dépendance en énergie du libre parcours moyen.

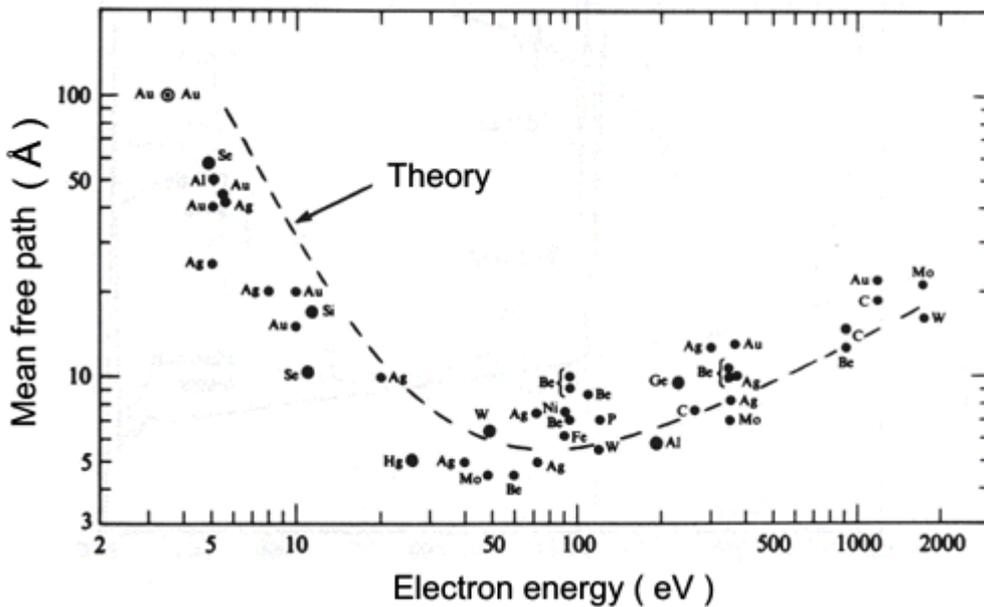


Figure 2.5: Libre parcours moyen des électrons dans la matière en fonction de leur énergie cinétique (d'après réf. [57]).

Elle présente un comportement quasi-universel avec un minimum dans la gamme d'énergie 50-100 eV. On peut noter que pour les raies UV couramment utilisées en laboratoire le libre parcours moyen des électrons est de quelques angströms (Å) seulement, ce qui signifie que seuls les tous premiers plans atomiques sont sondés par la photoémission UV.

2.1.2 L'interaction rayonnement-matière : approche à un électron

Le processus d'excitation d'un électron est en fait beaucoup plus compliqué que ce qu'illustre l'image simple de la figure 2.4. En effet, le matériau sondé représente toujours un système à N corps en interaction. A l'intérieur du matériau, suite à l'évènement perturbatif causé par le rayonnement incident, des électrons vont transiter d'états occupés vers des états vides avec une certaine probabilité. Ce processus perturbatif est régi par la règle d'or de Fermi obtenue à partir de la théorie des perturbations dépendantes du temps au premier ordre. Dans l'approche à un électron, l'hamiltonien semi-quantique H d'un système à plusieurs électrons en interaction avec le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique \mathbf{A} s'écrit au premier ordre comme étant la somme de l'hamiltonien non perturbé H_0 et de l'hamiltonien d'interaction H_{int} tel que :

$$H = H_0 + H_{\text{int}} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) - \frac{q}{2m} \sum_i (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}_i + \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{A}) \quad (2.7)$$

Où $V(\mathbf{r})$ est le potentiel cristallin et, \mathbf{p}, q et m , l'impulsion, la charge élémentaire et la masse de l'électron, respectivement. En photoémission UV ou X, la longueur d'onde du rayonnement est grande devant les dimensions caractéristiques d'un atome ; on peut donc négliger la dépendance spatiale du potentiel vecteur et les transitions obéissent aux règles de transitions dipolaires bien connues. Dans une approche à un électron, la probabilité de transition Γ_{fi} d'un état monoélectronique $|i\rangle$ d'énergie ε_i vers un état final $|f\rangle$ d'énergie ε_f , est donnée par la *règle d'or de Fermi* :

$$\begin{aligned} \Gamma_{fi} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(\varepsilon_i + h\nu - \varepsilon_f) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |M_{fi}|^2 \delta(\varepsilon_i + h\nu - \varepsilon_f) \quad (2.8) \end{aligned}$$

Dans l'approximation dipolaire, $\mathbf{A} = A_0 \hat{\mathbf{e}}$ et en utilisant $\mathbf{v} = \frac{i}{\hbar} [H, \mathbf{r}]$ (réf. [58]),

$$M_{fi} = \langle f | H_{\text{int}} | i \rangle = \frac{-q}{m} \langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | i \rangle = -iq\omega A_0 \langle f | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | i \rangle \quad (2.9)$$

Où ω est la pulsation du photon et M_{fi} l'élément de matrice de l'hamiltonien d'interaction entre les états initial et final qui dépend de la symétrie de l'état électronique sondé et de l'énergie du photon incident (section efficace).

2.1.3 Le courant de photoémission et le modèle à trois étapes

Le processus de photoexcitation porte un électron dans un état excité au-dessus du niveau de Fermi et crée, par conséquent, un trou dans les états occupés. Étant donné la distribution d'électrons générée dans le cristal par le processus d'absorption optique, la question qui se pose alors repose sur la détermination du nombre d'électrons qui sortiront effectivement du cristal et qui contribueront au courant de photoémission, le but final étant d'obtenir des renseignements sur les propriétés électroniques de surface ou de volume du solide irradié. Il est donc nécessaire de disposer de théorie(s) établissant une corrélation systématique entre les spectres de photoémission et les propriétés électroniques du solide. Historiquement, la photoémission a été interprétée à partir d'un modèle dit « modèle à trois étapes », chaque étape étant traitée de manière indépendante. Dans cette approche, initialement développée par W. E. Spicer [59], le processus de photoémission se décompose en trois mécanismes indépendants: une transition optique de l'électron entre l'état occupé initial et l'état final inoccupé du cristal, suivie du transfert du photoélectron vers la surface, et enfin de la sortie du photoélectron dans le vide après franchissement de la barrière de potentiel à la surface. La photoémission ayant tout d'abord été, expérimentalement, une photoémission « globale », ce modèle à trois étapes est une théorie donnant le photocourant intégré émis dans le demi-espace, à l'énergie $h\nu$, en fonction de l'énergie d'analyse des photoélectrons. On suppose dans le modèle à trois étapes des transitions entre états de Bloch purs, dans lesquelles l'influence de la surface est négligée. Ces transitions de volume sont caractérisées par la conservation des composantes k_{\parallel} et k_{\perp} du vecteur d'onde. Sous réserve d'hypothèses simples concernant les étapes 2 et 3 du modèle (c'est-à-dire transport et franchissement de la barrière de potentiel), et si l'on ne s'intéresse qu'aux électrons primaires (non diffusés), on peut montrer que l'essentiel de l'information provient du terme d'excitation optique. Les deux lois de conservation étant, d'une part, le franchissement élastique de la barrière de potentiel, ce qui implique l'égalité entre l'énergie cinétique du photoélectron à l'extérieur du cristal et l'énergie de l'état final à l'intérieur du cristal, et d'autre part, la conservation de l'énergie du photon à la transition optique état initial-état final à l'intérieur du cristal. L'intensité de photoémission à une énergie d'analyse donnée, pour une énergie de photon $h\nu$, sera représentative de l'ensemble des points de la zone de Brillouin répondant aux conditions précédentes, modulés par les éléments de matrice $\langle f | \mathbf{A} \cdot \mathbf{P} | i \rangle$ de la transition optique. Cependant, pour des énergies de photon (et de photoélectron) de quelques dizaines d'électronvolts, le libre parcours moyen est minimal (figure 2.5) et l'approximation de trois processus indépendants devient donc discutable.

Dans les années 1970, des théories microscopiques plus rigoureuses ont été proposées par plusieurs auteurs et reposent toutes sur le traitement du cristal, de la surface et du demi-espace vide comme un système inséparable (modèles à une étape) [60-66]. 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. 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. Suite aux travaux de Caroli *et al.*[64], et en tirant profit du formalisme LEED (« *Low Energy Electron Diffraction* »), qui traite la fonction d'onde de l'électron sortant du cristal comme la fonction d'onde inverse d'un électron pénétrant dans le cristal (à la même énergie et au même vecteur d'onde) dans une expérience de diffraction d'électrons lents, Feibelman et Eastman ont obtenu une expression du courant de photoémission dérivant d'une règle d'or de Fermi [65]. Dans le cas où l'on fait l'approximation de décrire l'état de trou et le photoélectron sortant par des états stationnaires (tous les aspects dynamiques sont donc négligés pour l'instant) à une particule, le courant de photoémission $j(\mathbf{R}, E, \hbar\omega)$ à température nulle, dans la direction d'observation \mathbf{R} , d'énergie comprise entre E et $E + dE$, induit par une radiation de pulsation ω et proportionnel au flux lumineux incident, s'écrit :

$$R^2 j(\mathbf{R}, E, \hbar\omega) = A \sum_{\substack{\text{états } i \\ \text{occupés}}} \delta(E - \hbar\omega - E_i) \times \left| \int d\mathbf{r} \psi_L^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) H_{int} \psi_i(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (2.10)$$

Où A est une constante et $\psi_i(\mathbf{r}, E_i)$ est la fonction d'onde de l'état initial occupé d'énergie E_i du solide semi-infini. $\psi_L(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E)$ est la fonction d'onde de l'état final de l'électron à l'énergie E émis dans la direction \mathbf{R} qui se déduit par renversement du temps de la fonction d'onde utilisée pour décrire une expérience LEED dans laquelle les électrons incidents, d'énergie E , auraient la direction $-\mathbf{R}$. H_{int} est l'hamiltonien d'interaction électron-champ électromagnétique discuté au paragraphe précédent, et,

$$|M_{fi}|^2 = \left| \int d\mathbf{r} \psi_L^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) H_{int} \psi_i(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (2.11)$$

décrit tous les aspects du processus de photoémission (excitation optique, transport, échappement). Le modèle à trois étapes stipule, à priori, que les états initial et final intervenant dans l'élément de matrice sont des états Bloch purs du solide semi-infini. Dans le modèle à une étape, les fonctions d'ondes, ψ_L et ψ_i , intervenant dans le problème peuvent être des paquets d'onde construits à partir des fonctions de Bloch à la même énergie :

$$\psi_L(\mathbf{r}, \mathbf{R}, E) = \sum_{K_f} t_{K_f} \phi_{K_f}(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}_i} \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

Dans ces expressions, \mathbf{k}_i et \mathbf{K}_f sont les vecteurs d'ondes des états électroniques en schéma de zone réduite et étendue respectivement. Dans la somme sur \mathbf{K}_f , en raison de la définition de ψ_L , seules sont prises en compte les ondes transportant un flux d'énergie vers la surface, $t_{\mathbf{K}_f}$ étant le coefficient de transmission de l'onde de Bloch $\phi_{\mathbf{K}_f}$ à travers la barrière de potentiel de surface. L'expression (2.10) devient alors :

$$R^2j(\mathbf{R}, E, \hbar\omega) = A' \sum_{\substack{\text{états } i \\ \text{occupés}}} \delta(E - \hbar\omega - E_i) \sum_{\mathbf{k}_i} \delta(\mathbf{k}_i - \mathbf{K}_f + \mathbf{G}) |M_{fi}|^2 |t_{\mathbf{K}_f}|^2 \quad (2.14)$$

Avec, \mathbf{G} vecteur du réseau réciproque, et :

$$M_{fi} = -iq\omega A_0 \int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{K}_f}^*(\mathbf{r})(\hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

Donc, dans ce modèle, le processus de photoémission en volume implique des « transitions directes », c'est-à-dire des transitions entre un état appartenant à une bande occupée (E_i, \mathbf{k}_i) et un autre appartenant à une bande vide (E_f, \mathbf{K}_f), telles que à la fois énergie et moment soient conservés dans le processus de photoexcitation :

$$E_f = E_i + \hbar\omega \quad (2.16.a)$$

$$\mathbf{K}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{G} \quad (2.16.b)$$

L'équation (2.16.b) s'interprète en négligeant l'impulsion du photon exciteur et en supposant que le cristal fournit le moment supplémentaire requis dans le processus de photoexcitation par addition d'un vecteur du réseau réciproque de volume \mathbf{G} . Elle n'est autre, par définition, que l'application d'un état de zone étendue (E_f, \mathbf{K}_f) dans un schéma de zone réduite ($E_f, \mathbf{k}_f = \mathbf{K}_f - \mathbf{G}$), \mathbf{k}_f étant le moment cristallin final en schéma de zone réduite.

Néanmoins, le modèle à une étape, dans l'approximation d'états stationnaires, ne rend pas compte de plusieurs faits importants : l'échantillon est supposé avoir une température nulle et présenter une surface plane, les collisions inélastiques subies par le photoélectron excité sont sources d'un courant inélastique d'électrons dits « secondaires » dans le vide, le trou créé dans le processus de photoémission possède une durée de vie finie et modifie localement le potentiel électrostatique vu par les autres électrons... Le premier problème posé est donc de rendre compte, dans l'expression du courant de photoémission, des durées de vie finies du trou et du photoélectron, caractère dû à l'interaction de ceux-ci avec le milieu environnant. Les caractéristiques

dynamiques du trou peuvent être prises en compte en remplaçant $\delta(E - \hbar\omega - E_i)$ dans l'expression du courant de photoémission par la fonction spectrale de trou $A_{k_i^l}(E - \hbar\omega)$ (où l est l'indice de bande sur laquelle le trou a été créé) qui, dans le cas le plus simple, est représentée par une lorentzienne normalisée à la surface unité :

$$A_{k_i^l}(E - \hbar\omega) = \frac{\Gamma_i(E_i^*)}{1 + \left(\frac{E - E_i^*(\mathbf{k}_i^l) - \hbar\omega}{\Gamma_i(E_i^*)}\right)^2} \quad (2.17)$$

Dans cette expression, \hbar/Γ_i donne l'ordre de grandeur de la durée de vie du trou, tandis que E_i^* n'est plus l'énergie E_i de l'état à une particule, mais doit être corrigée par le terme de relaxation E_i^{relax} . Ce dernier effet est particulièrement important si le trou est créé sur un niveau de cœur et a été discuté plus haut.

La prise en compte des collisions inélastiques, c'est-à-dire du libre parcours moyen λ du photoélectron, est d'une importance fondamentale quant à la validité du modèle de « transitions directes » vis-à-vis de la conservation de la composante perpendiculaire du vecteur d'onde du photoélectron. Pour décrire les collisions inélastiques subies par celui-ci, on peut rajouter un terme imaginaire $i/2\lambda$ à la composante normale $K_{f\perp}$ du vecteur d'onde \mathbf{K}_f de l'électron dans l'état final. L'expression (2.14) du courant de photoémission devient alors, en tenant compte du caractère fini des durées de vie du trou et du photoélectron [62] :

$$j(\mathbf{R}, E, \hbar\omega) = AE^{1/2} \sum_l \sum_{k_i^l} A_{k_i^l}(E - \hbar\omega) f(\Delta k_\perp) |t_{\mathbf{K}_f}|^2 |M_{fi}|^2 \delta(\mathbf{k}_{i\parallel}^l - \mathbf{k}_{f\parallel}) \quad (2.18)$$

Avec,

$$|M_{fi}|^2 = \left| \int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{K}_f}^*(\mathbf{r}) H_{int} \phi_{\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \right|^2 \quad (2.19)$$

Et,

$$f(\Delta k_\perp) = [1 + e^{(-\frac{a_\perp}{\lambda})} - 2e^{(-\frac{a_\perp}{2\lambda})} \cos(a_\perp \Delta k_\perp)]^{-1} \quad (2.20)$$

Où, $\Delta k_\perp = Re(k_{f\perp} - k_{i\perp})$, $k_{f\perp}$ et $k_{i\perp}$ étant les composantes normales à la surface des vecteurs d'onde (en schéma de zone réduite) des états $\phi_{\mathbf{k}_f}$ et $\phi_{\mathbf{k}_i}$. a_\perp est la distance entre deux plans atomiques successifs parallèles à la surface.

Ainsi, l'expression (2.18) obtenue par Mahan [62] et Feibelman et Eastman [65] montre que le paramètre fondamental permettant de retrouver le modèle à trois étapes à partir du modèle à une étape est le libre parcours moyen de l'électron dans l'état final. En effet, lorsque celui-ci est grand devant la distance

entre plans ($\lambda \gg a_{\perp}$), la fonction $f(\Delta k_{\perp})$ tend vers $2\pi\lambda/a_{\perp}\delta(\Delta k_{\perp})$, et il y a alors conservation de la composante perpendiculaire du vecteur d'onde lors de la transition état initial-état final. On retrouve dans ce cas le modèle à trois étapes avec conservation du vecteur d'onde lors de la transition optique. A contrario, lorsque le libre parcours moyen est inférieur ou de l'ordre de grandeurs des distances inter-plans, il n'y a plus conservation de la composante k_{\perp} du vecteur d'onde et il faut traiter le problème dans le modèle à une étape. En effet, dans le modèle à trois étapes, la méconnaissance de k_{\perp} est simplement due à la réfraction en surface: k_{\perp} n'est pas indéterminé (au sens quantique), mais simplement méconnu. En réalité, il existe bien une indétermination qui implique que le bon nombre quantique est uniquement k_{\parallel} : au fur et à mesure que l'on diminue λ , les transitions pouvant contribuer au signal ont lieu de plus en plus près de la surface; les fonctions d'onde sont alors de plus en plus perturbées par la brisure de symétrie dans la direction normale à la surface. Par conséquent, la conservation de k_{\perp} est de moins en moins assurée dans le processus de transition. Dans ce cas, il y a élargissement en k_{\perp} et toutes les transitions à Δk_{\perp} sont possibles (transitions non directes). Dans la limite où Δk_{\perp} devient de l'ordre de grandeur de la zone de Brillouin, à k_{\parallel} donné, les courbes de distribution énergétique feront ressortir des maxima d'états à une dimension de la structure électronique (*ODDOS* : *one dimensionnal density of state model* [67]).

Notons à ce niveau un point essentiel : dans la majorité des situations physiques rencontrées, le libre parcours moyen du photoélectron est toujours supérieur à la distance entre les plans atomiques et la validité du modèle à trois étapes est ainsi établie dans la plupart des cas. Ceci justifie, à posteriori, son emploi quasi-universel dans l'interprétation des expériences de photoémission.

2.1.4 Effet multiélectronique: les électrons Auger

Le processus d'émission d'électrons Auger peut être schématiquement décomposé en trois étapes. L'ionisation d'un niveau interne s'accompagne de la création d'une lacune électronique également appelée trou. Un atome ionisé peut relaxer dans son état fondamental si un électron d'un niveau électronique externe vient combler le trou de la couche interne en transférant l'excédent énergétique à un autre électron qui quittera le matériau analysé avec une énergie cinétique caractéristique : il s'agit d'une désexcitation non radiative par émission d'électrons appelés Auger en l'honneur de Pierre Auger qui découvrit ce processus dans les années 1920 [68]. En dépit de l'interprétation originale en termes d'« effet photoélectrique interne », nous avons affaire à un véritable processus non radiatif sans formation intermédiaire de quantum virtuel du rayonnement électromagnétique (photons virtuels). Le processus Auger est régi par l'interaction électrostatique d'un trou avec le nuage électronique environnant et n'obéit pas aux règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques (voir section suivante).

La figure 2.6 représente le processus Auger pour une transition $KL_{23}L_{23}$. La nomenclature de la transition Auger indique l'ordre dans lequel les différents niveaux électroniques sont engagés dans la transition et suit une notation correspondant au type de couplage appelé « spin-orbite ». La notation utilisée ci-dessus n'est rigoureusement correcte que pour des atomes de numéros atomiques Z élevés où les interactions spin-orbite sont importantes ; chaque lacune est définie par un moment orbital l et un moment angulaire total j (couplage $j-j$). Pour des atomes de numéro atomique faible, c'est le couplage $L-S$ (Russel-Saunders) qui intervient et on utilisera la notation spectroscopique habituelle pour désigner l'état final.

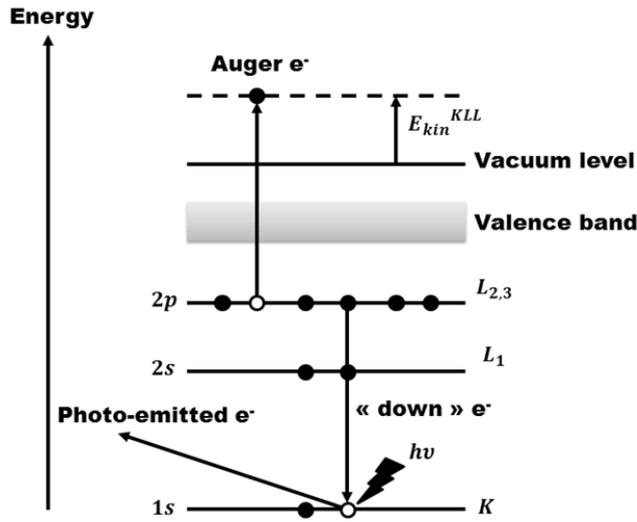


Figure 2.6: Représentation schématique du processus d'émission d'électrons Auger pour une transition $KL_{23}L_{23}$. Les cercles blancs symbolisent les trous (lacunes électroniques).

Le processus d'émission Auger résulte en un état final à deux trous. L'énergie cinétique de l'électron Auger est la différence d'énergie entre l'état initial à un trou et l'état final à deux trous. Par conséquent, elle est caractéristique des niveaux de cœur engagés dans la transition et complètement indépendante de l'énergie de la source d'excitation. Dans le cas d'une transition Auger $KL_{23}L_{23}$, l'énergie cinétique de l'électron Auger s'écrit (en omettant les indices 2 et 3) :

$$E_{kin}^{KLL} = E(A^+, K) - E(A^{++}, L, L) \quad (2.21)$$

Où A^+ et A^{++} représentent respectivement l'atome simplement ou doublement ionisé, et K et L les niveaux engagés dans la transition Auger. Cette énergie cinétique peut aussi être écrite :

$$E_{kin}^{KLL} = E_B^{1s} - 2E_B^{2p} - U \quad (2.22)$$

Où U représente la différence entre l'énergie cinétique mesurée de l'électron Auger et celle calculée en utilisant les énergies de liaison mesurées en

photoémission, sans tenir compte des modifications introduites par la présence du trou supplémentaire. On appelle cette quantité l'énergie d'interaction effective électron-électron (*on-site Coulomb interaction*), appellation justifiée ci-dessous.

En effet, en utilisant la relation (2.6), c'est-à-dire en étendant le concept état initial/état final, proposé par Shirley pour un atome isolé [69], au cas d'un atome dans un solide, on peut écrire :

$$E_{kin}^{KLL} = -\varepsilon_b^K - E_{K^+}^{relax} + 2\varepsilon_b^L + E_{L^+L^+}^{relax} - F(L, L) \quad (2.23)$$

Où ε_b^K et ε_b^L sont les énergies de liaison des niveaux de cœur 1s et 2p pour un atome isolé, $E_{K^+}^{relax}$ et $E_{L^+L^+}^{relax}$ les énergies de relaxation dans l'état final simplement et doublement ionisé, respectivement. $F(L, L)$ représente l'énergie d'interaction électron-électron (*on-site Coulomb interaction*) dans la couche électronique 2p, introduite par la présence des deux trous dans l'état final. L'énergie de relaxation extra-atomique variant comme le carré de la charge de l'atome ionisé, on a :

$$E_{L^+L^+}^{relax} = 4E_{L^+}^{relax} \quad (2.24)$$

Et l'équation (2.23) peut être réécrite de la façon suivante [70] :

$$E_{kin}^{KLL} = E_B^{1s} - 2E_B^{2p} - U \quad (2.25)$$

Avec,

$$E_B^{1s} = -\varepsilon_b^K - E_{K^+}^{relax} \quad (2.26. a)$$

$$E_B^{2p} = -\varepsilon_b^L - E_{L^+}^{relax} \quad (2.26. b)$$

E_B^{1s} et E_B^{2p} sont les énergies de liaison des niveaux de cœur 1s et 2p *accessibles à l'expérience*, i.e. corrigées des énergies de relaxation de l'état final à un trou. On retrouve donc ici U , l'énergie d'interaction effective électron-électron qui correspond à l'énergie d'interaction électron-électron dans la couche électronique 2p, de l'atome isolé $F(L, L)$ corrigé de deux fois l'énergie de relaxation extra-atomique $E_{L^+}^{relax}$ de l'état final à un trou :

$$U = F(L, L) - 2E_{L^+}^{relax} \quad (2.27)$$

L'état final dans les transitions Auger étant doublement ionisé, le déplacement des pics Auger est alors dominé par les effets de relaxation dans l'état final qui sont beaucoup plus importants que pour les niveaux de cœur correspondant. En supposant que $F(L, L)$ ne varie pas avec l'environnement chimique et/ou géométrique dans lequel baigne l'atome et que les valeurs des déplacements énergétiques des niveaux de cœur associés à cette différence d'environnement

physique soient égales ($\Delta E_B^{1s} = \Delta E_B^{2p} = \Delta E_B^{CL}$), le déplacement Auger s'écrit dans le cas d'une transition $KL_{23}L_{23}$:

$$\Delta E_{kin}^{KLL} = -\Delta E_B^{CL} - \delta U = -\Delta E_B^{CL} + 2\Delta E_{L^+}^{relax} \quad (2.28)$$

Cette relation montre l'importance de l'état final et de l'énergie de relaxation dans les déplacements énergétiques des transitions Auger. La contribution des effets de relaxation extra-atomique est nettement plus importante pour un électron Auger que pour un photoélectron. Il en résulte que le déplacement Auger est toujours plus important que le déplacement des niveaux de cœur correspondant. Ainsi, la comparaison des déplacements de niveaux de cœur et d'une transition Auger faisant intervenir ces mêmes niveaux ne reflète que les variations de l'énergie de relaxation. Ces différentes notions seront reprises dans la suite de ce manuscrit. Nous avons en effet profité de la particularité des électrons Auger en termes de relaxation électronique pour démontrer la possibilité expérimentale d'obtenir une résolution couche par couche de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg dans le cas d'interfaces MgO/Ag(001) avec des épaisseurs d'oxyde de 2 et 3 ML.

2.1.5 Analyseur de photoélectrons et sources utilisés

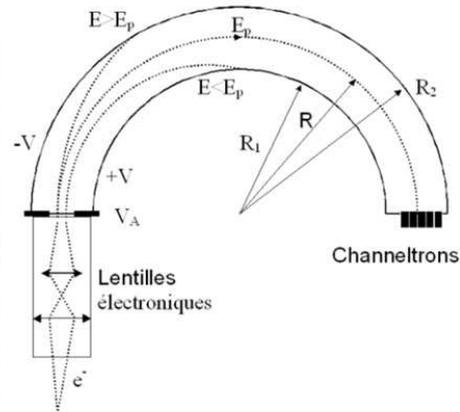
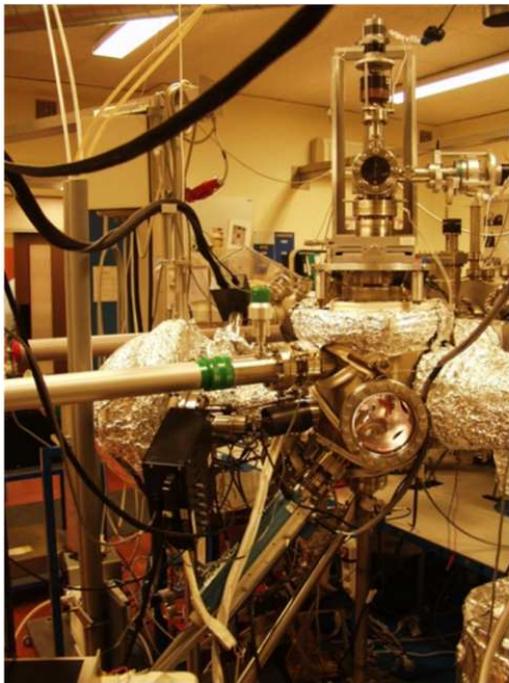


Figure 2.7: Photographie de la chambre d'analyse et schéma de l'analyseur hémisphérique OMICRON EA 125.

La chambre d'analyse par photoémission (figure 2.7 côté gauche) est équipée d'une source de rayons X classique Al $K\alpha$ (1486.6 eV) et Mg $K\alpha$ (1253.6 eV) et d'une lampe à décharge laquelle permet de produire des rayonnements dans l'ultraviolet par ionisation d'hélium gazeux sous pression contrôlée. La décharge s'effectue à l'intérieur d'un capillaire débouchant directement dans la chambre d'analyse. Le capillaire est alimenté en hélium par une vanne de fuite, un pompage différentiel à deux étages (primaire et secondaire) permettant de limiter le transfert d'hélium dans la chambre d'analyse (pressions de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-9} mBar en fonctionnement). Ce type de source n'est pas monochromatique. Elle émet principalement deux radiations notées HeI à 21.2eV et HeII à 40.8eV, correspondant respectivement à la désexcitation radiative de l'hélium atomique He et ionisé He^+ . Le rapport d'intensité de ces deux radiations varie en fonction de la pression d'hélium dans la lampe. Ainsi, à haute pression (pompage secondaire à 1.5×10^{-6} mBar), on peut considérer la lampe quasi-monochromatique en HeI (d'autres radiations à 23.1, 23.7 et 24.1 eV étant également présentes). En revanche à faible pression d'hélium (pompage secondaire à 3×10^{-7} mBar), condition optimale pour la radiation HeII, le rapport d'intensité HeII/HeI reste relativement faible. On observera donc toujours la superposition de deux spectres dus aux contributions HeI et HeII.

La détection des photoélectrons est assurée par un analyseur hémisphérique OMICRON EA 125 avec 5 canaux de détection. Le dispositif de détection est composé d'un système d'optique électronique associé à un analyseur hémisphérique (voir figure 2.7 côté droit). Les photoélectrons entrent dans le dispositif et sont focalisés sur la fente d'entrée de l'analyseur hémisphérique par un système de lentilles électroniques. Ils sont également freinés par un potentiel V_A calculé de manière à ce que les électrons possédant l'énergie cinétique E_{kin} pénètrent dans les hémisphères avec une énergie cinétique connue, appelée énergie de passage E_p , imposée par l'opérateur :

$$eV_A = E_{kin} - E_p \quad (2.29)$$

Les hémisphères concentriques, de rayon R_1 et R_2 , sont portés respectivement à des potentiels $+V$ et $-V$ qui tendent à accélérer les électrons suivant une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons. La valeur des potentiels $+V$ et $-V$ est telle que la trajectoire des électrons d'énergie cinétique supérieure (respectivement inférieure) à E_p décrivent des cercles de rayon supérieurs (respectivement inférieurs) au rayon médian R_0 , la dispersion en rayon variant linéairement avec la dispersion en énergie:

$$V = \frac{E_{kin}}{e} \left(\frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (2.30)$$

Seuls les électrons d'énergies cinétiques initiales proches de E_{kin} traversent l'analyseur hémisphérique, les photoélectrons d'énergies suffisamment inférieures (supérieures) à E_p étant attirés puis absorbés par l'hémisphère interne (externe). Enfin, à l'extrémité des hémisphères, se trouve un détecteur composé de 5 channeltrons, qui amplifient le courant collecté. Le channeltron central détecte les électrons d'énergie E_{kin} , et ceux placés de part et d'autre détectent les électrons d'énergie suffisamment proche pour ne pas avoir été captés par l'analyseur. Les cinq channeltrons détectent donc respectivement des électrons d'énergie $E_{kin} - 2\Delta E$, $E_{kin} - \Delta E$, E_{kin} , $E_{kin} + \Delta E$, et $E_{kin} + 2\Delta E$. La correction en énergie ΔE est prise en compte par le système d'acquisition et permet d'accélérer la prise de données en comparaison d'un système à channeltron unique. La résolution en énergie (largeur à mi-hauteur) liée à la détection est entièrement déterminée par la géométrie de l'analyseur et par le choix de l'énergie de passage [71,72]:

$$\frac{\Delta E}{E_p} = \left| \frac{d}{2R_0} + \frac{\alpha^2}{4} \right| \quad (2.31)$$

Où d est la largeur de la fente d'entrée de l'analyseur, α l'angle d'entrée des photoélectrons dans l'analyseur, et R_0 le rayon moyen des hémisphères. La résolution angulaire est quant à elle déterminée par la géométrie des optiques électroniques placée en entrée de l'analyseur. Elle peut être évaluée à l'aide de la relation de Lagrange-Helmholtz [71,72] :

$$\alpha d \sqrt{E_p} = \alpha_s d_s \sqrt{E_{kin}^s} = cste \quad (2.32)$$

Où α_s et d_s sont respectivement l'ouverture angulaire (résolution angulaire) et le diamètre de la section du faisceau d'électrons au niveau de l'échantillon, et E_{kin}^s l'énergie cinétique des électrons. En général, pour ne pas introduire d'aberrations sphériques, les analyseurs de photoélectrons sont construits de manière à respecter le critère :

$$\alpha^2 \lesssim \frac{d}{4R_0} \quad (2.33)$$

Dans notre cas, par exemple, la géométrie d'analyse est telle que $\alpha \lesssim 0.1$ rad avec $d=6$ mm et $R_0=125$ mm. Le rapport d_s/d est fixé par le grandissement de l'optique électronique et est égal à 1 pour les paramètres d'acquisition que nous nous sommes fixés au cours de ce travail (*Low Magnification*). Ainsi pour des électrons d'énergie cinétique $E_{kin}^s=1000$ eV et une énergie de passage $E_p=22$ eV, la résolution angulaire α_s atteinte lors de nos analyses est de :

$$\alpha_s = \alpha \sqrt{\frac{E_p}{E_{kin}^s}} \simeq 0.015 \text{ rad} = 0.9^\circ \quad (2.34)$$

Nous travaillons généralement avec des énergies de passage E_p de 5 eV en photoémission UV et de 14 eV ou 22 eV en photoémission X. La largeur de la fente d'entrée de l'analyseur est ajustable au type d'expérience de photoémission considéré. Les fentes d'entrée utilisées en UPS et en XPS sont respectivement un trou de 2 mm de diamètre, et une ouverture rectangulaire de dimensions (6×12) mm². Ces valeurs donnent des résolutions totales en énergie (analyseur et sources UV ou X) de 170 meV en UPS, et de 700 meV ($E_p = 14$ eV) et 900 meV ($E_p = 22$ eV) en XPS. Notons que le choix de la valeur de E_p est un compromis entre résolution et comptage. Cependant, la limitation de la résolution expérimentale provient essentiellement des largeurs de raies de la source X (XPS), et de la géométrie de l'analyseur (UPS). La géométrie de l'expérience est représentée sur la figure 2.8. Les échantillons fixés sur un porte échantillon transférable (Molyblock RIBER) sont placés sur un manipulateur disposant des mouvements de rotation polaire (θ) et azimutale (φ). L'analyseur et les sources de photons sont fixes. L'angle θ est défini par rapport à la normale à la surface de l'échantillon.

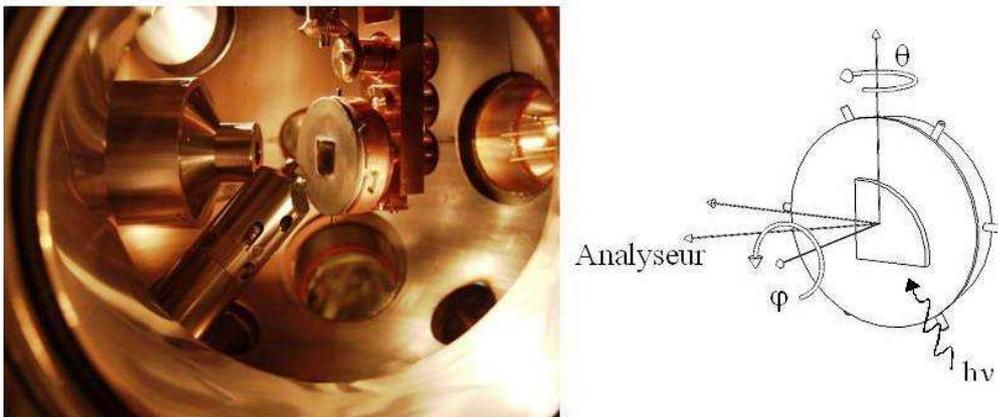


Figure 2.8: Côté gauche : photographie de l'intérieur de la chambre d'analyse montrant le nez de la source X, l'entrée de l'analyseur, le manipulateur et le porte échantillon (Molyblock Riber). Côté droit : description de la géométrie du dispositif expérimental d'analyse par photoémission.

2.1.6 Exploitation des spectres de photoémission

Un signal de photoémission s'accompagne d'un fond caractéristique de pertes inélastiques. La procédure suivie pour enlever la contribution de ces électrons secondaires est la méthode de soustraction non linéaire proposée par Shirley [73]. Cette procédure empirique consiste à définir un fond dont l'amplitude, pour une énergie donnée, est proportionnelle au nombre d'électrons primaires d'énergies cinétiques supérieures. L'intensité des pics élastiques de photoémission est ensuite obtenue par intégration de l'aire sous le spectre après soustraction du fond continu. Un spectre de photoémission est en général la

somme de plusieurs composantes spectrales caractéristiques d'un atome dans un environnement chimique et/ou géométrique donné. La détermination précise des positions et profils énergétiques des différentes composantes va donc être fortement limitée par la résolution expérimentale. Il est alors nécessaire de faire une décomposition pour déterminer la contribution de chaque composante spectrale, l'opération consistant à sommer un certain nombre de fonctions représentatives des pics de photoémission pour reproduire au mieux le spectre expérimental. Pour extraire l'information des spectres, nous avons donc utilisé un logiciel de simulation numérique (IGOR). Les profils de pic sont définis soit par une fonction de Voigt (convolution d'une lorentzienne par une gaussienne) soit par une fonction pseudo-Voigt (produit mixte lorentzienne/gaussienne). L'expérimentateur est libre de définir le nombre de composantes, leur type, leur largeur, leur hauteur, les doublets spin-orbite et les asymétries éventuelles. Chaque paramètre peut être fixe, borné ou libre. Un algorithme explore ensuite l'espace des paramètres pour minimiser l'écart quadratique moyen entre spectres expérimentaux et simulation. Les décompositions des spectres d'un même niveau, relevés respectivement avec un angle d'émission de 0° et de 60° doivent par exemple être cohérentes. Ce sont principalement les intensités relatives qui varient, du fait de la moindre atténuation des composantes de surface en incidence rasante. De plus, l'expérience acquise au laboratoire permet de déceler les incohérences en se référant à des systèmes proches.

2.2 La diffraction de photoélectrons X (XPD)

On appelle diffraction de photoélectrons toute expérience dans laquelle on observe des variations d'intensité d'une signature spectroscopique de photoémission (niveaux de cœur, états de valence, transition Auger,...) en fonction de l'angle de collection des photoélectrons ou de leurs énergies cinétiques. On attribue en général la naissance de la diffraction de photoélectrons à l'année 1970 avec la parution de l'article de Siegbahn et al. [74]. Dans ce travail, une étude systématique en fonction de l'angle polaire θ fut effectuée sur la surface (100) d'un monocristal de chlorure de sodium (NaCl) par XPS. Ces auteurs mirent en évidence de fortes augmentations du courant de photoémission dans la direction d'analyse correspondant aux axes cristallographiques [001] et [011] du NaCl et proposèrent une tentative d'interprétation en termes de réflexions de Bragg. Ce n'est que quelques années plus tard, que les bases théoriques nécessaires à l'interprétation de ces modulations d'intensité de photoémission furent établies par Liebsh [60,75]. Il a ainsi été démontré que les modulations d'intensité en fonction de la direction d'émission reflétaient les événements de *diffusion* subis par le photoélectron et permettaient ainsi de remonter à l'environnement chimique et géométrique autour de l'atome émetteur. Depuis, la diffraction de photoélectrons a connu un essor considérable et est maintenant considérée comme une technique d'analyse structurale à part entière. Des exemples d'applications peuvent être trouvés dans d'excellents articles de revue publiés par différents auteurs tels que Fadley [76], Egelhoff [77], Chambers [78], ou encore Woodruff et Bradshaw [79].

2.2.1 Présentation de la diffraction de photoélectrons

Lorsqu'un atome éjecte un électron, l'onde électronique associée à cet électron peut être diffusée élastiquement par les atomes voisins de l'atome émetteur et des interférences peuvent apparaître entre l'onde directe et l'onde diffusée. Ces interférences, constructives ou destructives, vont donc dépendre de la phase relative entre l'onde directe et l'onde diffusée laquelle dépend de l'énergie cinétique du photoélectron et de la position des atomes diffuseurs par rapport à l'atome émetteur. Par ailleurs, comme le montre la figure 2.9, l'amplitude de diffusion dépend fortement de l'énergie du photoélectron. Aux basses énergies, l'amplitude de diffusion est fortement structurée tandis qu'elle ne présente qu'un seul pic à 1000 eV. On constate également qu'à basse énergie cinétique (< 100 eV) la rétrodiffusion (*back-scattering*) est très importante et qu'elle contribue sensiblement à l'amplitude de diffusion jusqu'à des énergies cinétiques de l'ordre de 500 eV. Au contraire, à haute énergie cinétique (500-1000 eV), l'amplitude de diffusion est complètement dominée par la diffusion vers l'avant (*forward-scattering*).

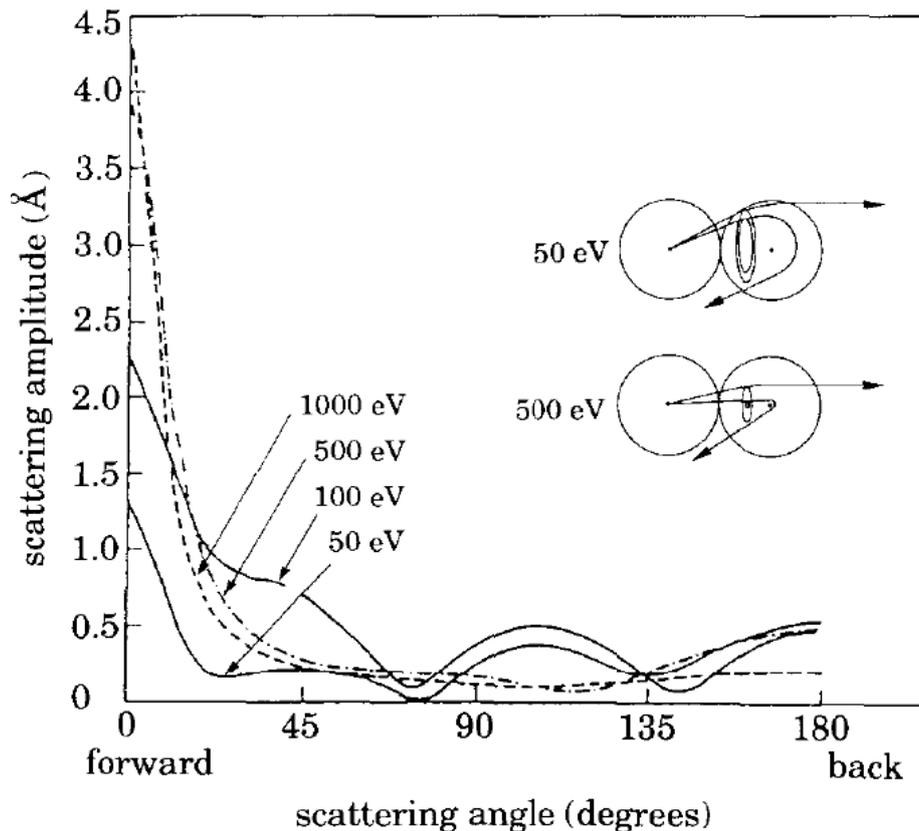


Figure 2.9: Amplitude de diffusion pour une onde plane d'un électron diffusée par un atome de Cu calculée pour différentes énergies cinétiques (d'après réf. [77]).

La technique XPD se place dans un contexte particulier de la photoémission angulaire où les photoélectrons excités des niveaux de cœur ont une énergie cinétique de 500-1000 eV, ce qui correspond à une gamme d'énergie où la diffusion vers l'avant domine l'amplitude de diffusion. Il a été montré qu'un modèle de diffusion simple (*Single Scattering Cluster Theory*) tenant compte de différents effets tels que l'atténuation inélastique ou l'atténuation due au facteur de Debye-Waller (caractérisant le désordre thermique) reproduit assez fidèlement, dans la plupart des cas, les profils XPD mesurés [80]. Nous présentons, dans la section suivante, les hypothèses de bases et les principaux résultats mathématiques du modèle de diffusion simple.

2.2.2 Le modèle de diffusion simple (Single Scattering Cluster : SSC)

L'approximation essentielle du modèle de diffusion simple réside de la prise en compte, pour le photoélectron, d'un seul évènement de diffusion sur chaque atome environnant compris dans une région limitée, définie par le rayon du cluster (sphère), autour de l'atome émetteur. Supposons un photoélectron émis à partir d'un atome donné dans un cristal, ψ_c étant la fonction d'onde du niveau de cœur associée à l'état initial et $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ la fonction d'onde de l'état final correspondant à l'émission du photoélectron de vecteur d'onde \mathbf{k} . L'intensité de photoémission peut s'écrire, dans l'approximation dipolaire,

$$I(\mathbf{k}) \propto |\langle \psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) | \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r} | \psi_c(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (2.35)$$

Le photoélectron peut évidemment atteindre l'analyseur (d'ouverture angulaire Ω_0) sans interférer avec les atomes du cristal, ou bien subir différents évènements de diffusion le long d'un chemin j au terme duquel il rejoindra le détecteur sans autre interaction. L'onde électronique associée à cet électron interagit alors par le biais des potentiels atomiques avec les atomes voisins pouvant être considérés comme des sources cohérentes d'ondes sphériques. La fonction d'onde associée au photoélectron émis aura donc une composante $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ qui caractérise l'émission directe et une composante $\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k})$ tenant compte du processus de diffusion du photoélectron sur un diffuseur j à une distance \mathbf{r}_j , c'est-à-dire de l'interaction de l'onde directe avec les centres diffuseurs (i.e. les atomes) pris un à un (figure 2.10). La fonction d'onde totale associée à l'état final s'écrira :

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \sum_j \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) \quad (2.36)$$

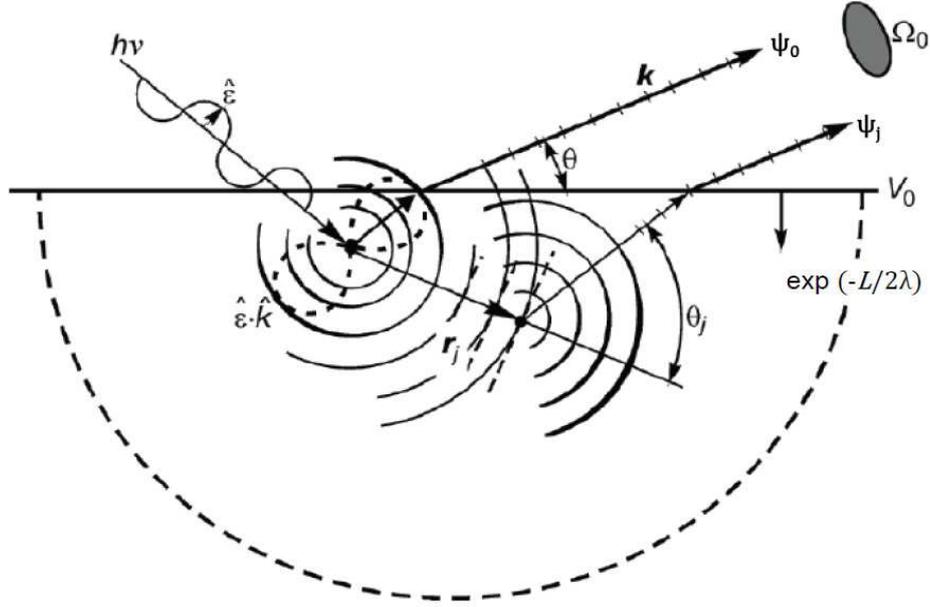


Figure 2.10: Schéma du processus physique de la diffraction de photoélectrons. Les effets d'interférences entre l'onde directe ψ_0 et l'onde diffusée ψ_j se manifestent par des modulations dans les courbes d'intensité $I(\mathbf{k})$. $\hat{\epsilon}$ est le vecteur polarisation de l'onde électromagnétique, $\hat{\epsilon} \cdot \mathbf{k}$ l'élément de matrice de photoémission pour un état initial de type s, r_j la distance entre l'atome émetteur et le $j^{\text{ème}}$ atome diffuseur, θ et θ_j les angles d'observation et de diffusion respectivement, V_0 le potentiel interne du matériau considéré, Ω_0 l'ouverture angulaire de l'analyseur et $\exp(-L/2\lambda)$ le facteur tenant compte de l'atténuation de l'amplitude de ondes électroniques due aux diffusions inélastiques, où L est la distance totale parcourue par le photoélectron et λ est le libre parcours moyen inélastique. La demi-sphère en pointillés représente le rayon du cluster considéré.

Comme nous sommes intéressés par l'intensité de photoémission mesurée par l'analyseur et que celui-ci est situé à l'infini par rapport aux atomes émetteur et diffuseur, le comportement asymptotique de la fonction d'onde caractérisant l'émission directe peut être décrit, loin du potentiel diffuseur, comme une onde sphérique centrée sur l'atome émetteur et avec une amplitude modulée par l'élément de matrice de photoémission M_{fi}^0 :

$$\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \propto M_{fi}^0 \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \quad (2.37)$$

De la même façon, la fonction d'onde associée à l'électron diffusé est décrite par une onde sphérique centrée sur l'atome j et avec une amplitude modulée par l'élément de matrice M_{fi}^j :

$$\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) \propto M_{fi}^j \frac{e^{i\mathbf{k} \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \quad (2.38)$$

Le facteur de diffusion électron-atome

Le processus de diffusion électron-atome produisant ψ_j peut être facilement représenté en faisant appel à la notion de facteur de diffusion qui décrit complètement l'effet d'un potentiel sur une onde *plane* incidente. En notation complexe le facteur de diffusion $f(\theta_j)$ de l'atome j s'écrit :

$$f(\theta_j) = |f(\theta_j)|e^{i\gamma(\theta_j)} \quad (2.39)$$

Où $\gamma(\theta_j)$ représente le déphasage associé au processus de diffusion et $|f(\theta_j)|$, l'amplitude de diffusion. Le fait de considérer l'onde incidente comme une onde plane, ou plus précisément, de supposer que l'onde incidente ψ_0 présente un faible degré de sphéricité par rapport aux dimensions du potentiel diffuseur, est connu comme l'approximation du petit atome (*small-atom approximation*) [81]. Dans cette approximation, le facteur de diffusion peut s'écrire sous la forme usuelle:

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \sin \delta_l e^{i\delta_l} P_l(\cos \theta) \quad (2.40)$$

Où l désigne le moment angulaire de chaque onde partielle, $P_l(\cos \theta)$ les polynômes de Legendre d'ordre l , θ l'angle de diffusion et δ_l les déphasages accumulés par l'onde diffusée par rapport à l'onde incidente. Par conséquent, pour de grandes distances \mathbf{r} , l'onde diffusée $\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k})$ s'écrit :

$$\begin{aligned} \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) f(\theta_j) \frac{e^{i[\mathbf{k} \cdot |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| + \gamma(\theta_j)]}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \\ &= \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) f(\theta_j) \frac{e^{i[kr_j(1 - \cos \theta_j) + \gamma(\theta_j)]}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Avec, $kr_j(1 - \cos \theta_j) + \gamma(\theta_j)$ le déphasage total entre l'onde incidente ψ_0 et l'onde diffusée ψ_j . Notons que c'est ce déphasage, somme du déphasage géométrique et du déphasage lié au processus de diffusion qui contient toute l'information sur les paramètres structuraux.

Les éléments de matrice de photoémission et les interférences dans l'état final

Lorsque le modèle de diffusion simple est appliqué à la diffraction de photoélectrons, l'élément de matrice dipolaire est usuellement traité comme impliquant un état final de type p (ce qui est le traitement approprié uniquement pour l'émission de photoélectrons de sous-couches électroniques de type s). Dans le cadre de cette approximation, la dépendance angulaire de l'élément de

matrice prend la forme $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}}$ pour une direction d'émission arbitraire $\hat{\mathbf{k}}$ [82,83]. Dans le cas plus général de l'émission d'électrons d'orbitales définies par un moment angulaire l différent de zéro, on doit tenir compte du caractère anisotrope de l'élément de matrice en incluant la superposition des deux canaux de diffusion $(l + 1)$ et $(l - 1)$ [84-87]. Cependant, il a été montré qu'aux hautes énergies cinétiques (~ 1000 eV), les profils de diffraction de photoélectrons étaient peu sensibles au choix des éléments de matrice [88-91]. Dans une étude sur l'influence du moment angulaire de l'électron dans l'état final et des effets d'interférences [86], Friedman et Fadley ont montré que le moment angulaire de l'état final devait être correctement défini pour des énergies cinétiques inférieures à 500 eV, tandis qu'aux hautes énergies cinétiques la diffusion vers l'avant pouvait être raisonnablement traitée en considérant un état final décrit par une orbitale atomique de type p .

Expression de l'intensité de photoémission dans le modèle de diffusion simple

Pour une description correcte du processus de diffusion, l'atténuation inélastique et les vibrations thermiques de la maille cristalline doivent être incluses dans l'équation (2.36). Comme il a été mentionné dans la section 2.1.1, le signal de photoémission présente une atténuation exponentielle en $\exp(-L/\lambda)$ et l'amplitude associée en $\exp(-L/2\lambda)$ où L est la distance parcourue par le photoélectron pour atteindre la surface et λ le libre parcours moyen inélastique. L'onde directe et l'onde diffusée doivent donc être multipliées par ce facteur d'atténuation afin de tenir compte de l'atténuation inélastique dans l'hypothèse de pertes d'énergies à caractère fortement isotrope. Ensuite, la correction due aux vibrations thermiques est facilement prise en compte en multipliant les termes associés à l'onde diffusée par un facteur de Debye-Waller W_j . On obtient alors l'expression suivante pour l'intensité de photoémission [88]:

$$I(\mathbf{k}) \propto \left| \hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}} e^{-\frac{L}{2\lambda}} + \sum_j \frac{\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j}{r_j} |f(\theta_j)| W_j e^{-\frac{L_j}{2\lambda}} e^{i[kr_j(1-\cos\theta_j) + \gamma(\theta_j)]} \right|^2 + \sum_j \frac{(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j)^2}{r_j^2} |f(\theta_j)|^2 (1 - W_j^2) e^{-\frac{L_j}{\lambda}} \quad (2.42)$$

Où, $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}}$ et $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j$ représentent les dépendances angulaires des éléments de matrice de photoémission pour des orbitales de type p pour les vecteurs unitaires $\hat{\mathbf{k}}$ et $\hat{\mathbf{r}}_j$, respectivement. $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}} \exp(-L/2\lambda)$ est l'amplitude de l'onde directe $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ et $(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j) |f(\theta_j)| W_j \exp(-L_j/2\lambda) / r_j$ est l'amplitude effective de l'onde diffusée $\psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k})$ après prise en compte de l'atténuation inélastique et de l'amortissement des phénomènes d'interférences dû aux vibrations thermiques des atomes. L'exponentielle complexe contient l'information sur la différence

de phase totale (déphasage géométrique et déphasage lié au processus de diffusion) entre ψ_0 et ψ_j . Le second terme appelé souvent terme de « diffusion thermique diffuse » est un facteur de correction assurant que, dans le calcul du carré du module, on n'introduit pas de facteur de Debye-Waller lorsque les ondes sont issues du même atome j . Ce terme tend à rajouter un fond incohérent mais est souvent négligeable par rapport à l'ensemble des modulations. Rappelons enfin que la formule (2.42) donne l'intensité du courant issu d'un émetteur dans la direction \mathbf{k} . Pour avoir le courant de photoémission total, il faut sommer sur tous les émetteurs possibles.

A ce stade, nous pouvons donner quelques arguments qui justifient les approximations faites dans le modèle SSC. Tout d'abord, le fait que le libre parcours moyen λ des électrons dans la matière soit de l'ordre de 10-20 Å permet de limiter les événements de diffusion à des rayons de cluster comparables à λ . Cette propriété rend la technique XPD particulièrement sensible aux premières couches de coordination spécifiques d'un atome donné. Cela implique également que les électrons détectés par l'analyseur sont issus des premières couches atomiques sous la surface. Ensuite, la forme du facteur de diffusion $f(\theta)$ est telle que son intensité n'est marquée qu'autour de 0° (voir figure 2.9). Lorsque l'angle de diffusion augmente, celui-ci décroît puis devient relativement faible dès que l'on dépasse des angles de 45° . Cela implique que les parcours de diffusion impliquant un angle supérieur à 45° ne contribuent pas de façon significative aux modulations observées dans des profils XPD. De plus, cela limite les parcours de diffusion multiple lorsqu'on s'écarte de la diffusion vers l'avant. Enfin, le facteur de Debye-Waller W_j favorise également la diffusion vers l'avant. Il peut être exprimé en fonction du carré moyen de l'amplitude de vibration thermique $\overline{U_j^2}(T)$ de l'atome diffuseur j par rapport à l'émetteur :

$$W_j = e^{[-\Delta k_j^2 \overline{U_j^2}(T)]} = e^{[-2k^2(1-\cos \theta_j) \overline{U_j^2}(T)]} \quad (2.43)$$

Où Δk_j est la variation du vecteur d'onde de l'atome j due au processus de diffusion et θ_j l'angle de diffusion. On constate que lorsque θ_j tend vers 0° , le coefficient de Debye-Waller tend vers 1. En d'autres termes, les pics de diffusion vers l'avant sont très peu affectés par le désordre thermique ce qui conduit à des renforcements d'intensité essentiellement dans les directions de haute densité atomique. Notons que le calcul du facteur de Debye-Waller décrit par l'équation (2.43) suppose que les vibrations thermiques, calculées dans le modèle d'Einstein, soient indépendantes et isotropes. Or, dans un cristal réel, les vibrations étant corrélées, il y aura une modification du facteur de Debye-Waller, qui de plus sera anisotrope [92]. Toutefois, les améliorations de la description des vibrations thermiques pour le calcul des déplacements carrés moyens $\overline{U_j^2}(T)$ et du facteur de Debye-Waller [93,94], ne donnent pas de résultats en contradiction avec les conclusions préalablement exposées quant aux effets de désordre thermique sur la diffraction de photoélectrons à haute énergie.

Remarque : Ce modèle peut être facilement modifié pour décrire l'émission Auger. L'hypothèse usuelle est de considérer que la fonction d'onde totale possède une symétrie de type s du fait de la multiplicité des moments angulaires dans l'état final. Bien qu'en principe les règles de sélection doivent limiter le nombre de valeurs permises pour le moment angulaire dans l'état final, dans certains cas, le canal $l = 0$ est dominant. De plus, si les sous-couches électroniques engagées dans la transition Auger sont pleines, la somme sur les valeurs initiales et finales de m_l produira une distribution d'intensité qui pourra être assimilée à une onde de type s . La présence de valeurs de l plus importantes dans l'état final est évidemment toujours possible [95,96], mais reste un effet mineur pour les hautes énergies cinétiques [97-99]. Par conséquent, en première approximation, les éléments de matrice M_{fi} sont pris égaux à 1 pour les électrons Auger, et on modifie l'équation (2.42) en retirant tous les termes en $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}}$ et $\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j$, c'est-à-dire tous les termes ayant trait aux éléments de matrice de transition.

Les limitations du modèle de diffusion simple

Les deux hypothèses de base du modèle sont de se limiter à la diffusion simple d'une part, et de ne traiter celle-ci qu'en ondes planes d'autre part. Nous avons en effet décrit la fonction d'onde de l'émetteur par son comportement asymptotique en onde sphérique et assimilé cette onde à une onde plane au moment où le photoélectron atteint le diffuseur j . On s'est alors placé dans l'approximation du « petit atome » qui admet implicitement que la distance interatomique est grande devant la longueur d'onde du photoélectron. Il a été montré, dans un cas particulier de photodiffraction polaire, que la prise en compte du caractère sphérique des ondes en diffusion simple améliorerait sensiblement l'accord théorie-expérience [100]. Les formulations du modèle de diffusion simple en ondes sphériques [93,94,101], ont cependant mené à la nécessité de temps de calcul bien plus importants que pour le formalisme en ondes planes. Aussi a-t'il été préférable de s'orienter vers une solution intermédiaire tenant compte de corrections d'ondes sphériques pour conserver à la fois la simplicité et la souplesse d'emploi du modèle de diffusion simple. Cette approche fut étudiée par différents auteurs qui proposèrent l'introduction de corrections n'intervenant que sur le facteur de diffusion définissant ainsi un facteur de diffusion effectif aisément calculable [93,102,103]. La comparaison entre le calcul complet en ondes sphériques et le calcul en ondes planes « corrigées » a montré que ces corrections prenaient en compte la majeure partie des effets associés au caractère sphérique des fonctions d'ondes, à savoir la forte diminution de l'intensité du pic de diffusion vers l'avant [93].

En général, les calculs effectués avec le modèle de diffusion simple, tenant compte des corrections sphériques, permettent de retrouver toutes les structures observées expérimentalement dans un diagramme XPD. Cependant, plusieurs études ont montré que cette description restait insuffisante pour reproduire totalement l'expérience [104-106].

La figure 2.11 illustre les résultats théoriques de Xu *et al.* obtenus en diffusion simple et multiple pour une chaîne d'atomes de cuivre [104]. Le pic intense à 45° est caractéristique de l'effet de diffusion vers l'avant et les pics secondaires émanent des interférences entre l'onde électronique directe et l'onde diffusée. Alors que le modèle de diffusion simple ne montre aucune sensibilité du pic de diffusion vers l'avant quant au nombre d'atomes diffuseurs, les calculs en diffusion multiple prédisent une forte atténuation de son intensité.

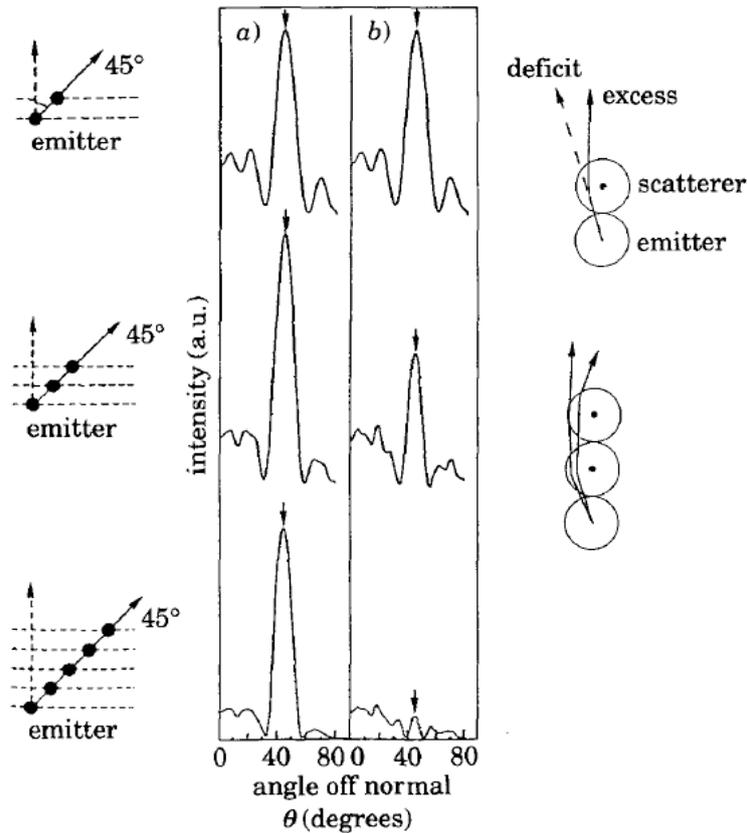


Figure 2.11: Côté gauche : Mise en évidence de l'atténuation de l'émission Auger du cuivre (917 eV) à partir d'un point source à l'extrémité de la chaîne d'atomes du cuivre. Calculs en diffusion simple (a) et multiple (b) dans le cas d'une chaîne linéaire d'atomes de cuivre. Les diagrammes sur la gauche illustrent la géométrie utilisée pour chaque calcul. Le pic intense est caractéristique de l'effet de diffusion vers l'avant. Côté droit : comparaison des cas de diffusion vers l'avant pour un ou deux atomes diffuseurs représentant une image intuitive de l'origine du rétrécissement du pic de diffusion vers l'avant (d'après réf. [104]).

Cet effet est connu sous le terme d'effet défocalisant (« *defocusing effect* ») et est fortement dépendant du nombre d'atomes diffuseurs, de la distance entre l'atome émetteur et le centre diffuseur et de l'énergie cinétique des photoélectrons. La prise en compte de la diffusion multiple provoque non seulement une réduction de l'intensité du pic de diffusion vers l'avant, mais aussi une diminution de sa largeur [107]. Une image intuitive du processus a été fournie par plusieurs auteurs [77,100] et est rapportée sur le côté droit de la

figure 2.11. Le simple effet de diffusion vers l'avant par un atome diffuseur est représenté dans la partie haute de la figure. La partie basse de la figure représente le cas de la diffusion par deux atomes. Ici, le photoélectron diffusé vers l'avant par le premier atome va être diffusé hors de cette direction par le second atome. Il y aura toujours des trajectoires, initialement à de grands angles, qui seront diffusées dans la direction de diffusion vers l'avant. En conclusion, le fait de se limiter au modèle de diffusion simple tel que nous l'avons développé, c'est-à-dire de ne pas tenir compte des corrections en ondes sphériques et des effets de diffusion multiple, est amplement suffisant pour obtenir un bon accord qualitatif entre l'expérience et la théorie (du moins pour les hautes énergies cinétiques). Il faudra cependant retenir que, dans le cadre du modèle de diffusion simple, l'intensité comme la largeur des pics de photodiffraction seront surestimées le long des rangées atomiques. Dans la section suivante, nous développons quelques aspects de la théorie de la diffusion multiple qui est à la base du programme de calcul que nous avons utilisé pour la modélisation de nos diagrammes XPD.

2.2.3 Simulation des profils XPD en théorie de la diffusion multiple

Pour une interprétation détaillée et complète des diagrammes de diffraction de photoélectrons, il est nécessaire de réaliser des calculs théoriques de la section efficace de photoémission en fonction de la direction d'émission des photoélectrons. Comme nous l'avons vu précédemment, des calculs en diffusion simple peuvent être utiles en première approximation. Cependant, une interprétation quantitative des différentes structures XPD passe par des calculs plus élaborés utilisant la théorie de la diffusion multiple qui, comme on peut s'en douter, est beaucoup plus gourmande en temps de calcul. Nous présentons ci-dessous les quelques notions de diffusion multiple essentielles à la compréhension des simulations présentées dans ce manuscrit. Une description détaillée de la théorie de la diffusion multiple qui est à la base du programme de calcul utilisé au cours de cette thèse pourra être trouvée dans un article de revue publié par Didier Sébilleau *et al.* [108] et dans les thèses de D. Agliz et C. Assi Kondo menées dans notre laboratoire [109,110].

Quelques notions de théorie de la diffusion multiple

Il n'existe, à proprement parlé, pas une mais plusieurs théories de la diffusion multiple. Certaines privilégient la description en termes de fonctions d'ondes et d'autres abordent le problème sous l'angle de propagateurs également nommés "constantes de structure KKR" en hommage à Kohn, Korringa et Rostocker qui inventèrent la méthode "KKR" vers la fin des années 1940 [111,112]. La description en termes de fonction d'ondes du problème de diffusion multiple est généralement plus lourde que l'utilisation des propagateurs. L'équivalent de l'équation (2.36) pour la diffusion multiple s'écrit jusqu'à l'ordre 4:

$$\begin{aligned}
\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) &= \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) + \sum_j \psi_j(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{k}) + \sum_j \sum_k \psi_{jk}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_k \\
&\rightarrow \mathbf{k}) + \sum_j \sum_k \sum_l \psi_{jkl}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_k \rightarrow \mathbf{r}_l \\
&\rightarrow \mathbf{k}) + \sum_j \sum_k \sum_l \sum_m \psi_{jklm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j \rightarrow \mathbf{r}_k \rightarrow \mathbf{r}_l \rightarrow \mathbf{r}_m \\
&\rightarrow \mathbf{k}) + \dots \quad (2.44)
\end{aligned}$$

Où les combinaisons des indices j, k, l , et m sont seulement limitées à celles qui ne mènent pas à des diffusions consécutives par le même diffuseur.

La caractéristique de la méthode “KKR” est l’utilisation de la théorie de la diffusion multiple pour la résolution de l’équation de Schrödinger monoélectronique et la détermination de structure de bandes. Dans un premier temps, les propriétés de diffusion de chaque centre diffuseurs (atomes) sont décrites par une matrice de diffusion $T(\epsilon)$ (ou de façon équivalente par les déphasages δ_l); ces quantités atomiques sont à déterminer pour tous les atomes inéquivalents du système et ne nécessitent que des calculs très légers d’un point de vue numérique. Ensuite, on détermine les processus de diffusion par tous les atomes de la maille en exigeant que l’onde incidente au niveau de chaque atome soit la somme de toutes les ondes diffusées par les autres centres diffuseurs. De cette manière, on opère une séparation du problème en une partie purement structurale et une partie purement atomique.

Le problème à résoudre dans la partie structurale est celui de la propagation libre d’un électron entre toutes les paires de sites possibles. La solution est donnée par les “constantes de structure “KKR” ou “propagateurs libres” $G_{iL,jL'}$. Ces propagateurs représentent l’amplitude de transition d’un électron libre entre deux sites atomiques R_i et R_j . Les indices $L = lm$ et $L' = l'm'$ désignent les nombres quantiques de l’onde sphérique de l’électron centrée sur R_i et R_j , respectivement. Comme il s’agit de propriétés d’un électron libre, on connaît les expressions analytiques des $G_{iL,jL'}$. Une fois que les matrices T de tous les atomes et les propagateurs $G_{iL,jL'}$ entre toutes les paires d’atomes (i, j) sont connus, on peut calculer l’opérateur de chemin τ (« *scattering path operator* »). L’élément $\tau_{iL,jL'}$ donne l’amplitude de probabilité qu’un électron se propage entre l’état de base de symétrie L centrée sur R_i et l’état de base L' en R_j . Le calcul exact de $\tau_{iL,jL'}$ tient compte de la diffusion par tous les atomes du système, et de tous les ordres de diffusion allant de zéro à l’infini. Ensuite, à partir de τ il est facile de calculer la fonction d’onde et la section efficace de la diffraction de photoélectron.

Dans la méthode de la diffusion multiple, le calcul de τ est de loin la partie la plus lourde numériquement. Pour calculer l’opérateur de chemin, on utilise le plus souvent une des deux méthodes suivantes:

- l'inversion de matrice, méthode dite complète (« *full multiple scattering* ») tenant compte de tous les diffuseurs (jusqu'à l'infini). On montre que τ est donné par l'inverse de la matrice M suivante :

$$\tau = M^{-1} \text{ avec, } M_{iL,jL'} = [t_i^{-1}]_{LL'}\delta_{ij} - G_{iL,jL'} \quad (2.45)$$

Où t_i^{-1} est la matrice T inverse de l'atome i .

- soit, une méthode itérative, utilisant un développement en série de la diffusion multiple: ce développement est possible seulement si la convergence existe et est atteinte rapidement (termes aux ordres supérieurs pouvant être ainsi négligés) ; On développe τ en puissance de $G_{iL,jL'}t_{jL'}$

$$\begin{aligned} \tau_{iL,jL'} = & t_{iL}\delta_{ij} + t_{iL}G_{iL,jL'}t_{jL'} + t_{iL} \sum_k G_{iL,kL''} t_{kL''} G_{kL'',jL'} t_{jL'} \\ & + t_{iL} \sum_{kl} G_{iL,kL''} t_{kL''} G_{kL'',lL'''} t_{lL'''} G_{lL''',jL'} t_{jL'} + \dots \quad (2.46) \end{aligned}$$

Le premier terme correspond à la diffusion simple, le second à la diffusion double, le troisième à la diffusion triple, et ainsi de suite. La taille de la matrice de diffusion multiple, exprimée dans une base orthonormée d'ondes sphériques, dépend de la valeur maximale du moment orbital l_{\max} autorisée par ces ondes sphériques et du nombre d'atomes N constituant l'amas utilisé pour la simulation (cluster). Les dimensions de la matrice sont: $N (l_{\max} + 1)^2 * N (l_{\max} + 1)^2$. Ainsi, plus le nombre maximal l_{\max} de fonctions de base nécessaires pour décrire le problème est grand ou plus le nombre N d'atomes constituant l'amas est grand, plus la taille de la matrice est importante. Pour des énergies élevées du photoélectron, l'inversion de matrice est beaucoup plus lourde numériquement que le développement en série, le terme $G_{ij}t_j$ étant faible et la convergence rapide. A contrario, pour les faibles énergies cinétiques, l'inversion de matrice est la méthode la mieux contrôlée car elle n'est plus nécessairement plus lourde que le développement en série dont la convergence n'est, de plus, plus garantie.

Modélisation : utilisation du programme MsSpec [113]

Le programme MsSpec, développé par Didier Sébilleau (IPR, EPSI, Rennes I) et différents collaborateurs, permet de calculer la section efficace de différentes spectroscopies électroniques, telles que la diffraction de photoélectrons (XPD), la diffraction d'électron Auger (AED), l'absorption des rayons X (XAS), la diffraction d'électrons lents (LEED), et la spectroscopie de coïncidence de photoélectrons-électrons Auger (APECS). Ce programme est composé de trois principaux codes *cluster_gen.f*, *phagen_scf.f*, *spec.f*, traitant respectivement de la génération d'amas (cluster), du calcul des potentiels (déphasages) et du calcul de la section efficace (figure 2.12).

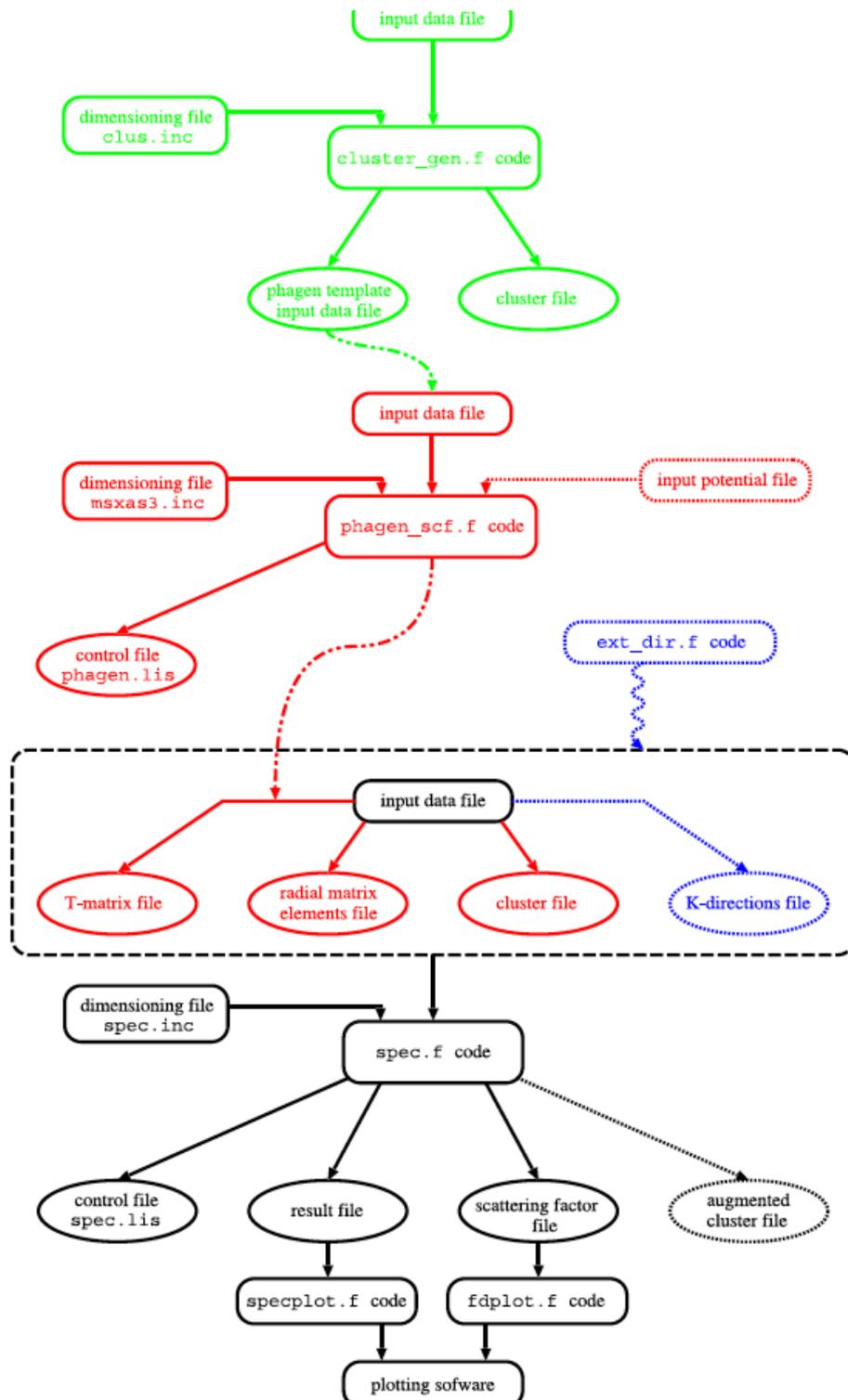


Figure 2.12: Organigramme du programme MsSpec.

En outre, pour couvrir une large gamme d'énergies cinétiques, les algorithmes correspondant aux méthodes d'inversion de matrice et de développement en série présentées ci-dessus peuvent être utilisés pour les calculs de diffusion multiple. Notons que le programme contient également un troisième algorithme basé sur l'expansion en corrélation de la matrice de diffusion multiple. De plus amples détails concernant la structure du programme MsSpec peuvent être trouvés dans la référence [113] et dans le manuel d'utilisation disponible sur le site web MsSpec <http://www.ipr.univ-rennes1.fr/EN/MsSpec>.

Au cours de ce travail de thèse, des calculs de diffraction de photoélectrons ont été effectués pour des photoélectrons (niveaux électroniques $O1s$, $Mg2p$, $Mg1s$) ou électrons Auger (transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg) de différentes énergies cinétiques. L'excitation du niveau de cœur $Mg1s$ par un photon issu de la transition $Al K\alpha$ (1486.6 eV) donne lieu à des photoélectrons d'énergie cinétique autour de 178 eV; ceci fait de l'inversion de matrice la méthode la plus appropriée pour la simulation des profils XPD associés à cette transition électronique. Rappelons que l'inversion de matrice est une méthode dite complète qui ne souffre d'aucune approximation. Exception faite du niveau de cœur $Mg1s$, tous les autres calculs rapportés dans ce manuscrit ont été conduits dans le cadre de la méthode de développement en série de la diffusion multiple, les photoélectrons associés aux transitions électroniques ayant de hautes énergies cinétiques (autour de 1000 eV). Le programme de calcul de diffraction de photoélectrons à haute énergie est basé sur le formalisme du propagateur de Rehr-Albers [114] qui tire parti de la séparabilité des éléments de matrice pour réorganiser les équations de diffusion multiple dans une approche de type ondes planes en remplaçant le facteur de diffusion par des matrices de diffusion. Le principal avantage de cette méthode est de se débarrasser des sommations intriquées sur les moments angulaires dans le développement en série de la diffusion multiple, et par conséquent de réduire considérablement le temps de calcul (CPU time). Cependant, même dans l'approche de Rehr-Albers, ce temps de calcul peut atteindre des valeurs colossales. Pour un émetteur pris dans un amas constitué de N atomes, et pour un ordre de diffusion $NDIF$ le nombre total de chemins de diffusion est :

$$(N - 1)^{NDIF} \quad (2.47)$$

Pour un amas de 100 atomes et un ordre de diffusion de 5, le nombre de chemins de diffusion s'élève à $9.5 \cdot 10^9$! Par conséquent, diverses approximations doivent être introduites dans le calcul pour réduire le nombre de chemins de diffusion et pour ne prendre en compte que ceux dont l'intensité contribue de manière significative. Le programme de calcul permet de tenir compte de trois approximations portant sur l'ordre de troncature du développement de Rehr-Albers, sur la prise en compte de l'effet de diffusion vers l'avant et sur la sélection des chemins de diffusion prépondérants dans une approche en ondes planes moins gourmande en temps de calcul que l'approche en ondes sphériques. Le lecteur pourra se référer à la thèse de D. Agliz pour une

discussion approfondie de ces différentes approximations [109]. Quoiqu'il en soit, on retiendra que le but de ces approximations est essentiellement de gagner en temps de calcul sans perdre en précision. Il sera donc nécessaire de procéder à des tests de convergence en faisant varier les différents paramètres régissant ces approximations préalablement à tout calcul de diffraction de photoélectrons.

2.3 Méthodes de préparation des échantillons

Cette partie présente l'aspect expérimental et ne prend en compte que les points essentiels à la compréhension des résultats. Des descriptions plus détaillées de l'appareillage sont développées dans la thèse de J. C. Le Breton menée dans notre laboratoire [6].

2.3.1 L'environnement ultravide (UHV)

L'étude des surfaces ou des films minces d'épaisseur nanométrique ou subnanométrique implique de protéger les échantillons des pollutions éventuelles occasionnées par l'atmosphère environnante. En particulier, la surface de MgO, très hydrophile, peut être très sensible à l'humidité de l'air. L'environnement ultravide (Ultra High Vacuum, UHV) a été développé pour satisfaire cette contrainte. Cette dénomination regroupe un ensemble de méthodes et de techniques permettant d'atteindre dans des enceintes appropriées des pressions dans la gamme des 10^{-10} mbar. La qualité de ce vide repose sur un choix de matériaux (enceinte et éléments internes) présentant de faibles taux de dégazage et une grande pureté, associée à un système de pompage utilisant des pompes turbo-moléculaires, des pompes ioniques et un sublimateur de titane. Le vide de base couramment atteint dans les chambres UHV du laboratoire est de l'ordre de 10^{-10} mbar.

2.3.2 L'appareillage

L'enceinte ultravide se compose de différents modules destinés à la préparation de surface d'échantillons, à la croissance de couches minces de divers types de matériaux (semiconducteur III-V, métaux, oxydes) et à la caractérisation in-situ par spectroscopies de photoémission X et UV et diffraction d'électrons de haute énergie (*Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED*). Ce système est constitué de sept modules interconnectés et isolés les uns des autres par des vannes (voir figure 2.13). Sous ultravide, les échantillons sont manipulés et transférés d'une chambre à l'autre à l'aide de cannes de transfert et d'un chariot de stockage se déplaçant sur un rail. La diffraction d'électrons de haute énergie utilise un canon émettant un faisceau monocinétique d'électrons d'énergie de 10 keV. Ces électrons arrivent en incidence très rasante (typiquement 1°) à la surface de l'échantillon en cours de dépôt. Les électrons réfléchis sont ensuite collectés sur un écran fluorescent formant une figure de diffraction. Cette technique de diffraction de surface permet d'apporter des informations pertinentes sur la croissance des échantillons: les paramètres de maille et la

symétrie des réseaux de surface, les relations d'épitaxie entre le film déposé et le substrat, mais aussi les modes de croissance et les vitesses de dépôt dans le cas des croissances bidimensionnelles. Cette dernière information permet le contrôle précis de l'épaisseur du film déposé, avec une erreur très inférieure au plan atomique.

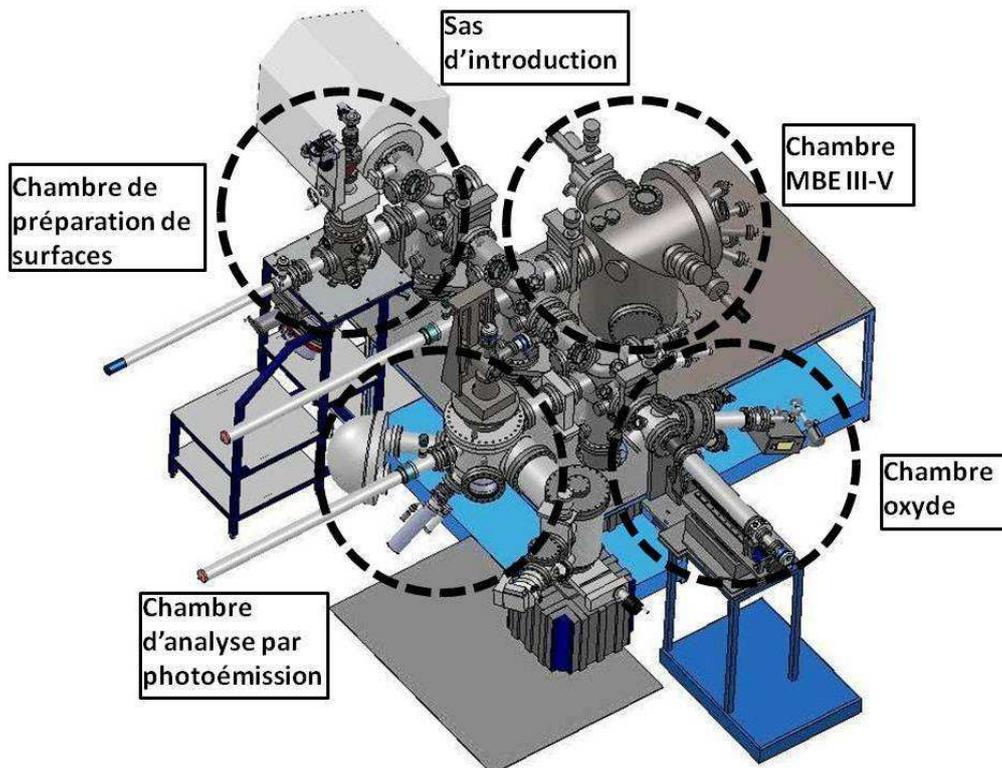


Figure 2.13: Configuration expérimentale de l'enceinte ultravide.

2.3.3 Procédures de préparation

Au cours de ce travail de thèse nous avons étudié les propriétés électroniques à l'interface entre des films minces de MgO et un monocristal d'Ag(001). La structure de l'Ag est de type cubique faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille de 4.09 Å et l'oxyde de magnésium présente une structure de type NaCl de paramètre de maille de 4.21 Å, les atomes d'O occupant un réseau CFC et les atomes de Mg occupant la totalité des sites octaédriques du cristal (figure 2.14). Le système MgO/Ag(001) a été le sujet de nombreuses études aussi bien expérimentales que théoriques. D'un point de vue pratique, la structure cristallographique simple de l'oxyde, le faible désaccord de paramètre de maille entre l'oxyde de magnésium et l'argent (2.9 %) et la faible réactivité à l'interface entre ces deux matériaux font de cette interface un système modèle pour l'étude des propriétés électroniques et structurales des systèmes métal/oxyde dans la limite ultra-mince.

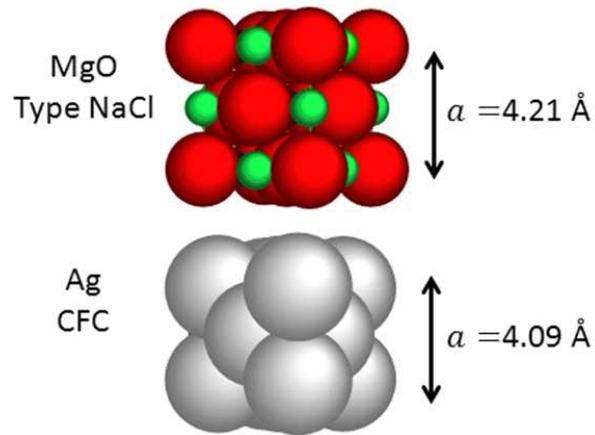


Figure 2.14: Structures cristallines de l'Ag (en bas) et du MgO (en haut).

Préparation de la surface d'Ag(001)

La figure 2.15 présente le dispositif expérimental de la chambre de préparation. Un manipulateur porte-échantillon assure le déplacement et l'orientation de l'échantillon sous vide.

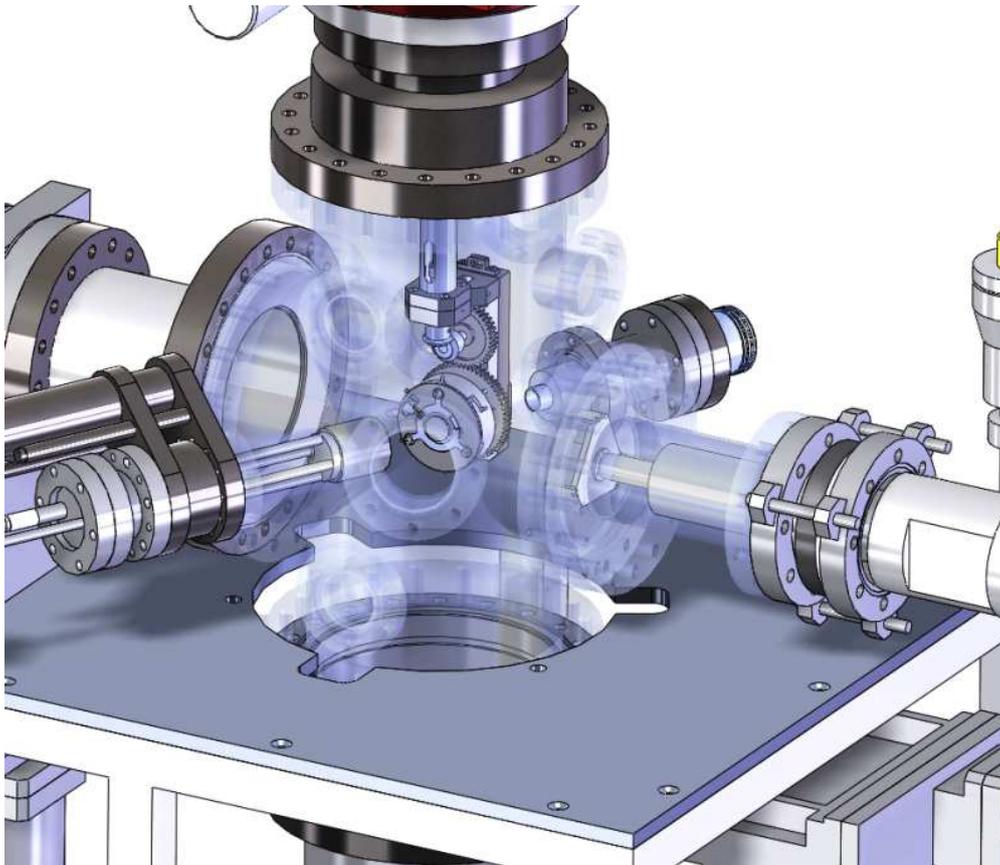


Figure 2.15: Configuration expérimentale de la chambre de préparation de surfaces.

On dispose de cinq degrés de liberté : les trois translations selon x, y et z, la rotation en angle polaire du porte-échantillon autour de l'axe z, et la rotation en azimut de l'échantillon autour de la normale à sa surface. Le porte-échantillon est muni d'un système de chauffage. Le substrat d'Ag(001) est un monocristal commercial de grande pureté (99.999%) fourni par l'entreprise MaTeck (Material-Technologie and Kristalle GmbH). La précision sur l'orientation est de l'ordre de 0.1° . Les procédures de polissage mécanique puis de traitement chimique servant à éliminer la couche superficielle écrouie sont effectuées par le fournisseur et garantissent une rugosité inférieure à 30 nm. Le monocristal d'Ag(001), maintenu par des plaques en tantale sur un Molyblock Riber est tout d'abord introduit dans la chambre de préparation. Un filament de tungstène placé à l'arrière du molyblock permet le chauffage de l'échantillon soit par effet Joule soit par bombardement électronique. La température à la surface du monocristal est contrôlée in-situ par un thermocouple en chromel-alumel et ex-situ par un pyromètre optique. Après dégazage de l'échantillon et du molyblock, on procède à la préparation de la surface d'Ag(001) par plusieurs cycles de bombardement-recuit. Un canon à ion à cathode chaude (RIBER) permet d'obtenir des courants d'échantillon d'environ $10 \mu\text{A}$ avec une tension d'accélération de 600 V pour une pression d'argon de $\sim 8 \times 10^{-5}$ mBar. L'angle entre le faisceau d'ions et la normale à la surface de l'échantillon est de 60° . Pour assurer l'homogénéité de la surface bombardée, l'échantillon subit un mouvement de rotation azimutale au cours du bombardement. Enfin, pour éviter de trop endommager la surface du monocristal, nous avons choisi des durées de bombardement inférieures à deux heures. Après chaque bombardement ionique, un recuit de l'échantillon à $\sim 670\text{-}720$ K est nécessaire pour reconstruire la surface et désorber les ions d'argon implantés par la procédure de bombardement.

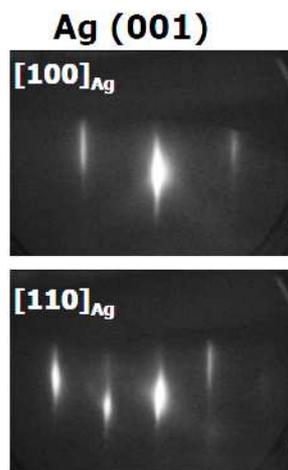


Figure 2.16: Cliché RHEED de la surface (1×1) du monocristal d'argent pour les azimuts $[100]$ et $[110]$ de la surface d'Ag(001).

Cette procédure de bombardement-recuit est reconduite jusqu'à l'obtention d'un diagramme RHEED satisfaisant (figure 2.16) et du travail de sortie de 4.4 eV correspondant à la face (001) de l'argent. Ce dernier critère est vérifié lorsque dans les spectres XPS, les pics de photoémission correspondants aux impuretés (principalement C, O, N, S) sont noyés dans le bruit de fond. Notons que cette procédure de préparation est appliquée à l'échantillon avant chaque dépôt de MgO.

Préparation des films minces de MgO

Les films minces de MgO que nous avons étudiés ont été réalisés dans la chambre oxyde par épitaxie par jets moléculaires (MBE: Molecular Beam Epitaxy). Cette méthode de croissance consiste à vaporiser des éléments chimiques contenus dans des cellules à effusion de Knudsen puis à les condenser sur un substrat monocristallin. La chambre oxyde dispose de cellules à effusion de magnésium (Mg) et d'oxyde de magnésium (MgO) et d'une source plasma oxygène radiofréquence (RF); cette dernière est alimentée par un circuit d'oxygène moléculaire O₂ comportant une bouteille d'oxygène de haute pureté (quelques ppm mole) et d'un purificateur de gaz permettant d'atteindre une pureté de quelques ppb mole en particulier sur l'eau à laquelle le MgO est très sensible (figure 2.17).

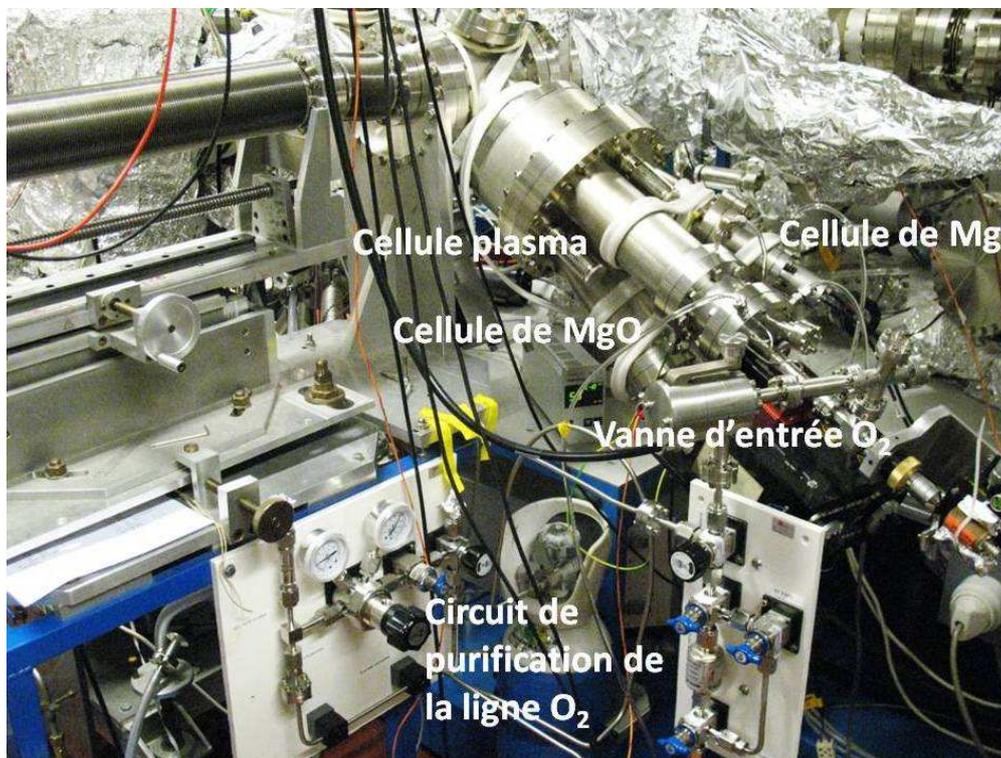


Figure 2.17: Photographie de la chambre oxyde.

Au cours de ce travail de thèse, les couches de MgO ont été élaborées par co-évaporation de Mg et d'oxygène moléculaire (O_2). Après étalonnage à l'aide d'une balance à quartz, le flux de Mg, et par conséquent la vitesse de croissance et l'épaisseur de la couche de MgO sont contrôlées par une régulation précise de la température de la cellule à effusion. Le début et la fin du dépôt sont commandés simplement en interposant un cache mécanique dans le flux de matière entre la cellule et le substrat. La pression en cours de dépôt reste inférieure à 10^{-5} mbar, pression à laquelle le libre parcours moyen des atomes en phase vapeur est supérieur aux dimensions du bâti. Le régime de propagation des particules est donc moléculaire, ce qui signifie qu'elles ne sont pas en interaction avant leur condensation.

Vitesses de dépôt et conditions de saturation en oxygène pour la croissance de MgO

Cette étude préliminaire a été réalisée à l'aide d'une balance à quartz, placée au niveau de l'échantillon. Rappelons que le principe de fonctionnement d'une balance à quartz est basé sur le fait que toute variation de la masse du quartz entraîne une variation de sa fréquence de résonance. Ainsi, connaissant la surface du quartz exposée aux flux et la densité du matériau déposé, la balance indique directement l'épaisseur déposée par unité de temps (vitesse de dépôt). Il a été établi, dans la littérature, que les conditions de préparation de la couche d'oxyde définissent les propriétés d'adsorption, de diffusion, et de réaction des atomes de Mg et des molécules d' O_2 à la surface de substrats métalliques ou de MgO(001) [115-120]. La croissance de films minces de MgO par co-évaporation de magnésium et d'oxygène, ne nécessite pas d'ajuster les flux de Mg et d'O dans un rapport 1, pour respecter la stœchiométrie de cet oxyde. Toutefois, pour un flux de Mg et une température de croissance donnés, un flux d'oxygène moléculaire minimum est nécessaire pour assurer une croissance de MgO sans précipitation de Mg.

La marche à suivre pour obtenir un bon contrôle de l'épaisseur et de la qualité des films minces de MgO consiste, dans un premier temps, à étudier la vitesse de croissance du MgO en fonction du flux d'oxygène moléculaire et pour une température de la cellule de Mg donnée. L'observation d'un régime de saturation du taux de croissance du MgO permet alors de définir les conditions de pression nécessaires à l'oxydation complète des atomes de Mg déposés à la surface du quartz. La figure 2.18 présente, en échelle semi-logarithmique, l'évolution du taux de croissance du MgO en fonction de la pression d' O_2 dans la chambre oxyde pour des températures de cellule T_{Mg} de Knudsen de 270°C (en noir) et 280°C (en rouge). La balance à quartz est calibrée à la densité du MgO ($\rho_{MgO}=3.56 \text{ g.cm}^{-3}$). Pour $T_{Mg}=270^\circ\text{C}$ (280°C), le taux de croissance varie de $1.2 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ($1.9 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$), (dépôt de magnésium pur) à $1.8 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ ($3.0 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$) (dépôt de MgO), pour des pressions d'oxygène moléculaire $P(O_2)$ variant de $\sim 1 \times 10^{-9}$ mBar à 1×10^{-6} mBar.

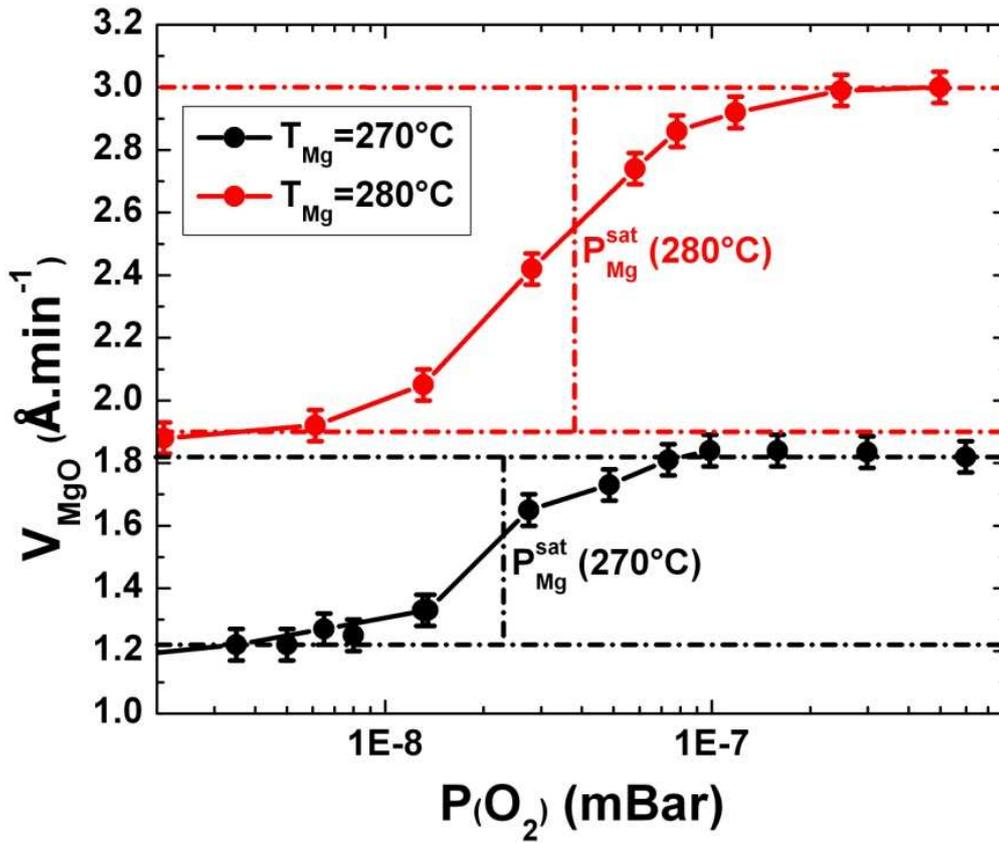


Figure 2.18: Représentation semi-logarithmique de l'évolution du taux de croissance du MgO en fonction de la pression d' O_2 pour des températures de cellule de Knudsen de 270°C (en noir) et 280°C (en rouge). La balance à quartz est calibrée à la densité du MgO ($\rho_{MgO}=3.56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

L'évolution du taux de croissance présente, indépendamment de la température de la cellule de Knudsen, une forme caractéristique de « marche » avec un point d'inflexion correspondant à une pression seuil, au-dessus de laquelle on tend vers un régime de saturation du taux de croissance. La valeur de la pression partielle d'oxygène moléculaire au point d'inflexion correspond à la valeur de la pression dans le flux de magnésium évaluée au niveau de l'échantillon. En conclusion, pour une température de cellule T_{Mg} donnée, la croissance de films minces de MgO sans précipitation de Mg, i.e., l'oxydation complète des atomes de Mg arrivant à la surface du quartz, nécessite que le flux d'oxygène moléculaire soit largement supérieur au flux de Mg arrivant sur l'échantillon. Ensuite, on étalonne le flux atomique de la cellule de Knudsen de Mg en fonction de sa température d'utilisation. La surface de MgO étant stable sous flux d'oxygène, ce dernier est fixé en excès ($P(O_2) \gg P_{Mg}^{sat}(T_{Mg})$) et c'est le flux de Mg qui, au cours du dépôt, contrôle la quantité d'oxygène adsorbée en surface.

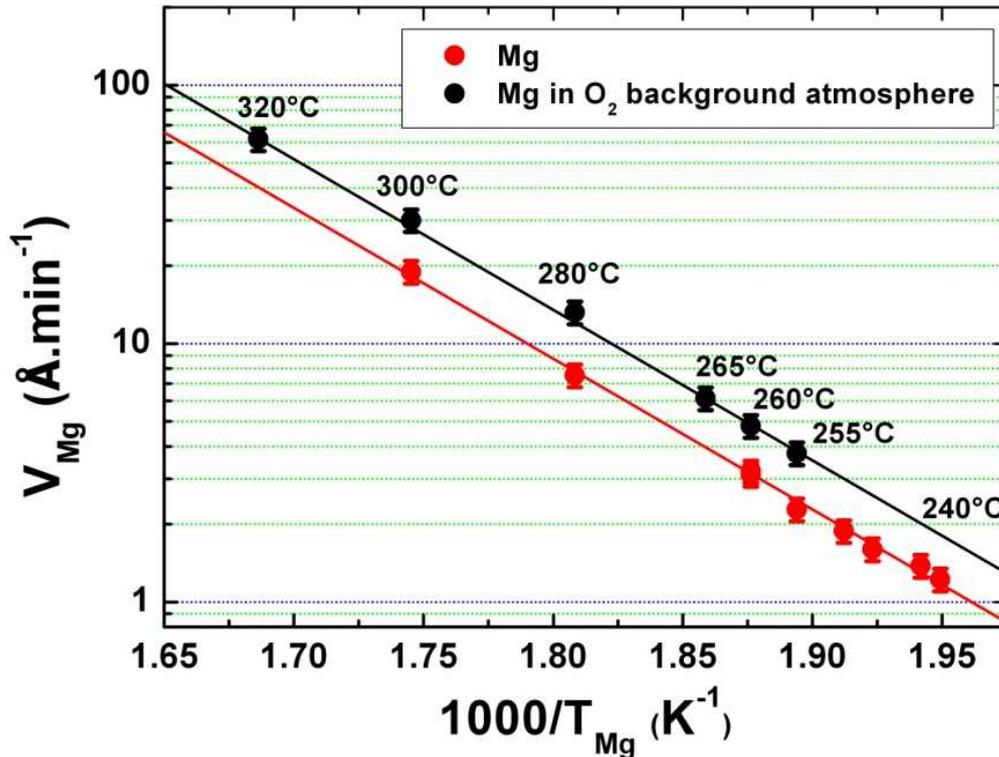


Figure 2.19: Evolution du taux de dépôt du Mg sur la balance à quartz pour l'évaporation de Mg sous ultraviolet et la co-évaporation de Mg sous flux d'O₂ en fonction de $1/T_{Mg}$ en échelle semi-logarithmique.

La figure 2.19 présente, en échelle semi-logarithmique, l'évolution des vitesses de dépôt du Mg sous ultraviolet (en rouge) et sous flux d'oxygène moléculaire (en noir) (le flux d'oxygène étant maintenu constant autour de 5.10^{-7} mBar) à température ambiante, en fonction de $(1/T_{Mg})$. La balance à quartz est calibrée à la densité de Mg ($\rho_{Mg}=1.74$ g.cm⁻³). La représentation $Log(V_{Mg}) = f(T_{Mg}^{-1})$ permet de mettre en évidence une évolution linéaire classique pour une cellule à effusion (loi d'Arrhenius correspondant à la sublimation de Mg thermiquement activée). La vitesse de dépôt de Mg sous ultraviolet varie sur une décade de 1 à environ 10 Å.min⁻¹. En supposant un taux de collage de 100%, c'est-à-dire en considérant que tous les atomes de Mg déposés restent sur le quartz sans être ré-évaporés, on peut déterminer le flux de Mg de la cellule à une température donnée (nombre d'atomes de Mg arrivant au niveau de l'échantillon par unité de surface et de temps). Il varie de 0.4 à 4×10^{22} atomes.cm⁻².min⁻¹ lorsque la température de la cellule passe de 240°C à 300°C (la densité et la masse molaire du Mg étant respectivement égales à 1.74 g.cm⁻³ et 24.3 g.mole⁻¹). Si on s'intéresse maintenant à l'évolution de la vitesse de dépôt de Mg sous flux d'O₂, on constate que cette deuxième courbe est décalée vers les plus fortes vitesses de dépôt d'une valeur constante en échelle logarithmique. La vitesse de dépôt de Mg est multipliée par une constante de valeur de 1.6 ± 0.1 qui correspond à l'augmentation de masse perçue au quartz lors de l'oxydation du Mg, qui doit

atteindre la valeur de 1.7 correspondant au rapport des masses molaires de MgO et Mg (40/24), dans le cas de l'oxydation complète des atomes de Mg. Enfin, l'évolution de la vitesse de dépôt de MgO en fonction de la température de la cellule Mg (T_{Mg}) est obtenue en corrigeant la vitesse de dépôt de Mg sous flux d'oxygène par la densité de MgO (3.56 g.cm^{-3}).

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous sommes systématiquement placés dans des conditions expérimentales telles que le taux de croissance du MgO, à saturation, prene des valeurs situés autour de $2\text{-}3 \text{ \AA}\cdot\text{min}^{-1}$ qui permettent d'obtenir un bon contrôle des épaisseurs pour des films de MgO subnanométriques.

Chapitre 3

Etude par photoémission de la structure électronique à l'interface MgO/métal

3.1 Motivations

Comparés aux métaux et semi-conducteurs, les isolants ont très peu bénéficié du développement des méthodes spectroscopiques, car il est délicat de contrebalancer la charge de l'échantillon qui s'accumule sous bombardements électronique et photonique. Toutefois, ces vingt-cinq dernières années, des progrès ont été réalisés ce qui a permis de faire avancer la connaissance de ces matériaux très importants quant à leurs applications. En effet, présentes dans de nombreux dispositifs, tels que les jonctions tunnel magnétiques ou les dispositifs utilisés en catalyse supportée, les interfaces métal/oxyde présentent des propriétés spécifiques venant du raccordement de deux matériaux de structures atomiques et surtout de structures électroniques très différentes. Ces dernières années, les barrières tunnel de MgO ont connu un regain d'intérêt sous forme ultra-mince, motivé entre autres par la découverte de la magnéto-résistance tunnel [4] et par la capacité de conditionner l'état de charge de nanoparticules supportées agissant comme catalyseurs dans des réactions chimiques d'intérêt pour la catalyse hétérogène [121]. Que ce soit dans l'un ou l'autre de ces domaines d'applications, c'est la structure électronique à l'interface métal/MgO qui va conditionner aussi bien les propriétés de transport des jonctions tunnel magnétiques que l'état de charge des nanoparticules déposées à la surface de l'oxyde.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude, par photoémission, des propriétés électroniques de barrières tunnel ultraminces de MgO déposées sur un substrat d'Ag(001). Les résultats obtenus permettront de comprendre les propriétés électroniques d'un isolant dans la limite ultra-mince et les paramètres physiques qui conditionnent l'alignement de bandes électroniques à l'interface MgO/Ag(001) et plus généralement à l'interface MgO/métal.

3.2 Procédures expérimentales

Nous exposons ici les différentes procédures expérimentales concernant l'étude, par photoémission UV, de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001) en fonction de l'épaisseur de l'isolant. Le sujet de cette étude repose sur la détermination du travail de sortie ϕ_m^* du système, de la hauteur de barrière Schottky ϕ_{Bp} à l'interface, et du potentiel d'ionisation IP du MgO, le but final étant de discuter la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) et plus généralement à l'interface MgO/métal.

3.2.1 Elaboration des films minces de MgO sur Ag(001)

Nous avons étudié la structure électronique à l'interface entre des films minces de MgO d'épaisseur variable et le substrat d'Ag(001). La procédure de préparation de la surface d'Ag(001) est identique à celle préalablement exposée dans le chapitre 2. Rappelons-en l'essentiel.

Un canon à ion à cathode chaude (RIBER) permet d'obtenir des courants d'échantillon d'environ 10 μ A avec une tension d'accélération de 600 V pour une pression d'argon de $\sim 8 \times 10^{-5}$ mBar. Après chaque bombardement ionique, on procède à un recuit de l'échantillon à ~ 670 -720 K pendant environ 30 minutes. Cette procédure de bombardement-recuit est reconduite jusqu'à l'obtention d'un diagramme RHEED satisfaisant (figure 3.1 côté gauche) et du travail de sortie de 4.4 eV correspondant à la face (001) de l'argent.

Ensuite, les couches de MgO d'épaisseurs allant de 2 à 12 monocouches (ML : monolayer) sont élaborées par co-évaporation de Mg et d'oxygène moléculaire (O_2) à température ambiante et pour une pression partielle d'oxygène de quelques 10^{-7} mbar. L'épaisseur d'une monocouche est définie par rapport à la moitié du paramètre de maille du MgO, i.e. $1 ML = 2.105 \text{ \AA}$. Après étalonnage à l'aide d'une balance à quartz, le flux de Mg, et par conséquent la vitesse de croissance et l'épaisseur de la couche de MgO sont contrôlés par une régulation précise de la température de la cellule à effusion. Pour une température de cellule de 280°C et une croissance à température ambiante, le taux de croissance est de $3.2 \text{ \AA} \cdot \text{min}^{-1}$. La stœchiométrie et la structure cristalline de la surface 1×1 du MgO sont respectivement contrôlées par XPS et RHEED (figure 3.1 côté droit).

La relation d'épitaxie entre le MgO et l'Ag(001) est :

$$\text{MgO}(001)[100]//\text{Ag}(001)[100].$$

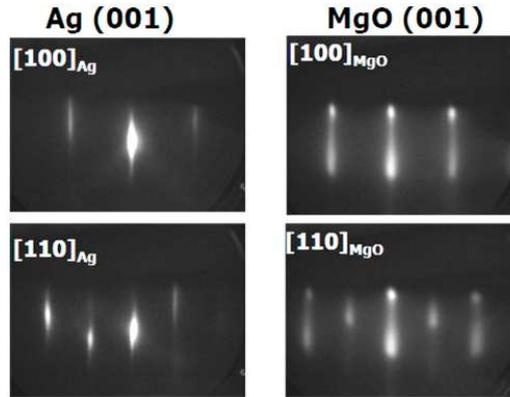


Figure 3.1: Clichés RHEED de la surface (1×1) du monocristal d'argent avant dépôt et d'un film de 8 ML de MgO suivant les azimuts $[100]$ et $[110]$.

3.2.2 Principe de mesure UPS du travail de sortie

Le principe de la mesure réside sur la détermination du seuil d'émission des électrons secondaires. Ce seuil correspond à l'énergie que doit posséder un électron pour être extrait du matériau avec une énergie cinétique nulle. La mesure n'est alors possible que si les électrons arrivent jusqu'à l'analyseur. Ce dernier étant en contact électrique avec l'échantillon (niveaux de Fermi alignés), seuls les électrons ayant une énergie cinétique supérieure au travail de sortie de l'analyseur (4.4 eV dans notre cas) pourront être détectés. Ainsi, la détection du seuil d'émission des électrons secondaires nécessite que l'on applique une polarisation négative sur l'échantillon pour augmenter artificiellement l'énergie initiale des photoélectrons. Tout au long de notre étude, nous avons donc appliqué une polarisation de -8 V à l'échantillon pour la détermination des travaux de sortie ϕ_m et ϕ_m^* de l'Ag(001) et du système MgO/Ag(001), respectivement.

Nous discutons la procédure de détermination du travail de sortie dans le cas de l'Ag(001) propre. Le travail de sortie ϕ_m^* du système MgO/Ag(001) sera par la suite évalué en suivant exactement la même démarche. La figure 3.2 présente un spectre UPS typique du cristal d'Ag(001) de référence pris en incidence normale (angle polaire $\theta=0^\circ$ par rapport à la normale à la surface de l'échantillon) avec une énergie de photon de 21.2 eV (HeI). L'échelle des énergies de liaison est référencée au niveau de Fermi E_F de l'argent qui se manifeste par une marche séparant les états occupés des états inoccupés de la bande de valence.

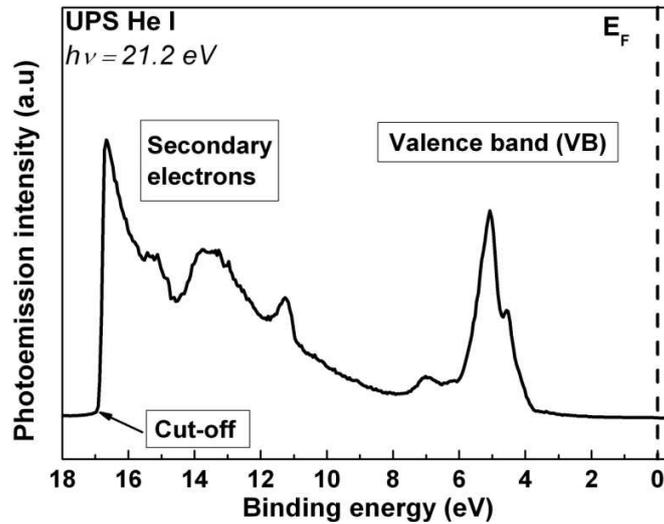


Figure 3.2: Spectre UPS de l'Ag(001) enregistré en incidence normale avec une énergie de photon de 21.2 eV (HeI). Sont indiquées les différentes régions du spectre correspondant à la bande de valence (Valence band (VB)) de l'Ag (électrons primaires), au spectre des électrons secondaires (Secondary electrons) et au seuil d'émission (Cut-off). Les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau de Fermi (E_F) de l'Ag(001).

Le niveau de Fermi E_F est évalué à partir du point d'inflexion de la marche de Fermi dont l'élargissement est principalement lié à la résolution énergétique et est déterminé à 0.02 eV près (figure 3.3).

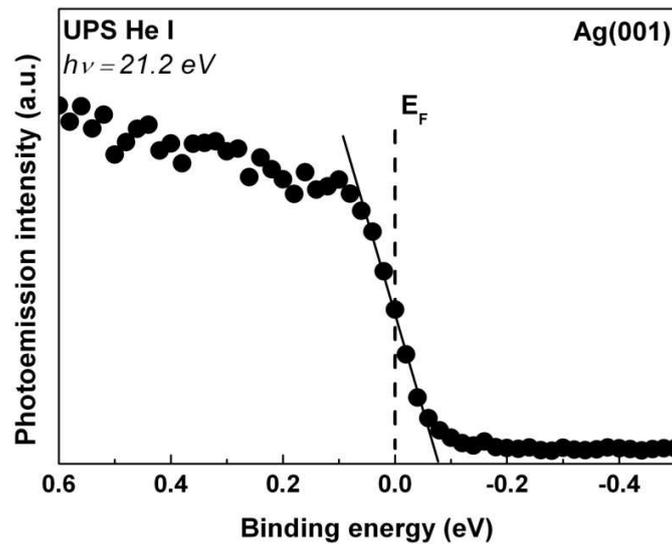


Figure 3.3: Spectre UPS de l'Ag(001) dans la région proche du niveau de Fermi E_F .

Le spectre UPS présenté sur la figure 3.2 contient toutes les informations spectroscopiques nécessaires à la détermination du travail de sortie de l'échantillon. La région du spectre allant de E_F jusqu'à 10 eV d'énergie de liaison environ, correspond à la bande de valence de l'Ag et est associée à l'émission des électrons primaires des bandes 4d et 5sp de la structure de bande de l'argent. La figure 3.4 présente un spectre de la bande de valence de l'Ag(001) excité en HeI. Il résulte de la superposition de structures associées aux transitions directes et aux maxima de la densité d'état à une dimension (*ODDOS* : *one dimensional density of state model* [67]) de la structure électronique de l'argent suivant la direction de haute symétrie $\Gamma - X$ de la zone de Brillouin de volume [122]. Le calcul de la structure de bande relativiste de l'Ag(001) a été mené à l'aide du programme ABINIT [123] et montre un très bon accord avec celui de Eckardt *et al.* [124].

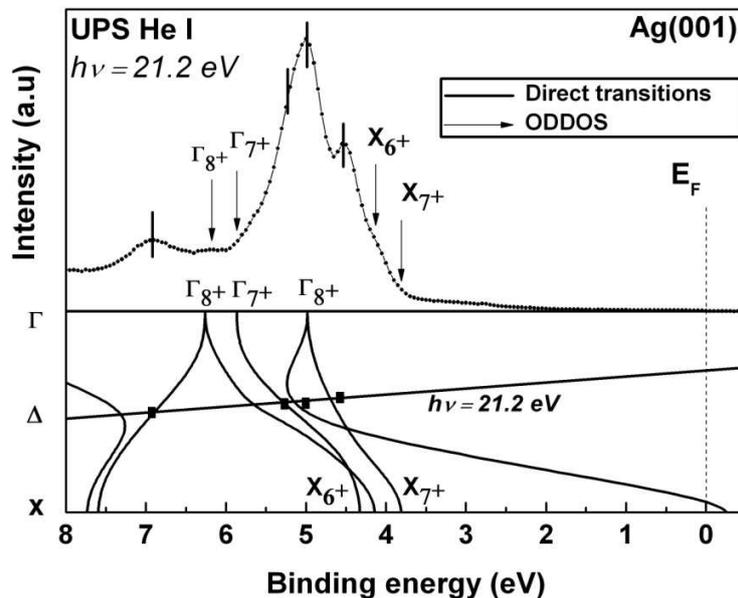


Figure 3.4: En haut : bande de valence de l'Ag(001) excité en He I en incidence normale. Les différentes structures sont associées à des transitions directes (traits pleins) de la structure de bande de l'argent et à des maxima de la densité d'état à une dimension suivant la direction de haute symétrie $\Gamma - X$ (flèches). En bas : structure de bande théorique de l'Ag(001) calculée dans la direction $\Gamma - X$ de la zone de Brillouin à l'aide du programme ABINIT [123].

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre 2, la présence de structures associées à des maxima de la densité d'état à une dimension émane d'un faible élargissement de la composante perpendiculaire (par rapport au plan de surface) du vecteur d'onde associé à l'électron dans l'état final qui va dépendre du libre parcours moyen. Rappelons que, lorsque le libre parcours moyen de l'électron dans l'état final est grand devant la distance inter-plans du solide considéré (perpendiculairement à la surface), les composantes parallèle et perpendiculaire du vecteur d'onde sont parfaitement définies (conservation du vecteur d'onde). A contrario, lorsque le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur des

distances inter-plans, il n'y a plus conservation de la composante k_{\perp} du vecteur d'onde, mais élargissement en k_{\perp} . Dans notre cas, pour une énergie de photon de 21.2 eV le libre parcours moyen λ est de l'ordre de 1 nm. Sachant que la distance inter-plans a_{\perp} dans l'argent est de 2.045 Å, l'élargissement en k_{\perp} peut être estimé à l'aide du principe d'indétermination moment-position de Heisenberg [58]:

$$\frac{\Delta k_{\perp}}{k_{BZ}} = \frac{\Delta k_{\perp}}{\pi/a_{\perp}} \simeq \frac{a_{\perp}}{\lambda\pi} \simeq 10\% \quad (3.1)$$

Ceci représente une faible portion de la zone de Brillouin et supporte le fait que nous observons essentiellement des transitions directes dans le spectre de bande de valence de l'Ag(001).

Ensuite, la partie du spectre au-dessus de 10 eV d'énergie de liaison correspond au spectre d'émission des électrons secondaires qui, après excitation et lors de leur déplacement jusqu'en surface, ont subi des diffusions inélastiques se traduisant par une perte d'une partie de leur énergie cinétique et une modification de leur vecteur d'onde. Le spectre d'émission des électrons secondaires prend fin au seuil à 16.8 eV. Sa position permet de remonter à la valeur du travail de sortie ϕ_m et est déterminée au point d'inflexion de la marche qui lui est associé, la forme et la largeur de celle-ci étant identiques à celles du niveau de Fermi (figure 3.5).

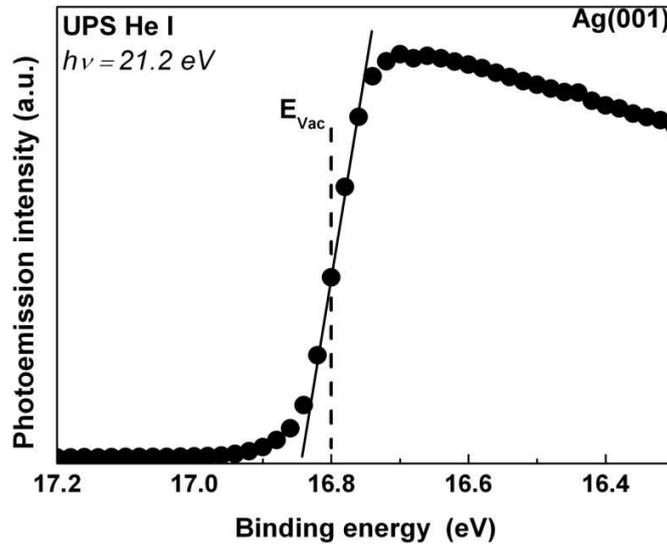


Figure 3.5: Spectre UPS de l'Ag(001) au niveau du seuil d'émission des électrons secondaires et principe de la détermination de E_{vac} .

Le travail de sortie est finalement obtenu par la différence entre l'énergie de la source d'excitation (21.2 eV) et l'énergie de « liaison » du seuil de photoémission (16.8 eV dans le cas de l'argent) comme illustré figure 3.6 :

$$\phi_m = h\nu - (E_F^{mesuré} - E_{Vac}) = 4.4 \text{ eV} \quad (3.2)$$

Où $E_F^{mesuré}$ est le niveau de Fermi mesuré lors d'une expérience de photoémission :

$$E_F^{mesuré} = E_F + h\nu \quad (3.3)$$

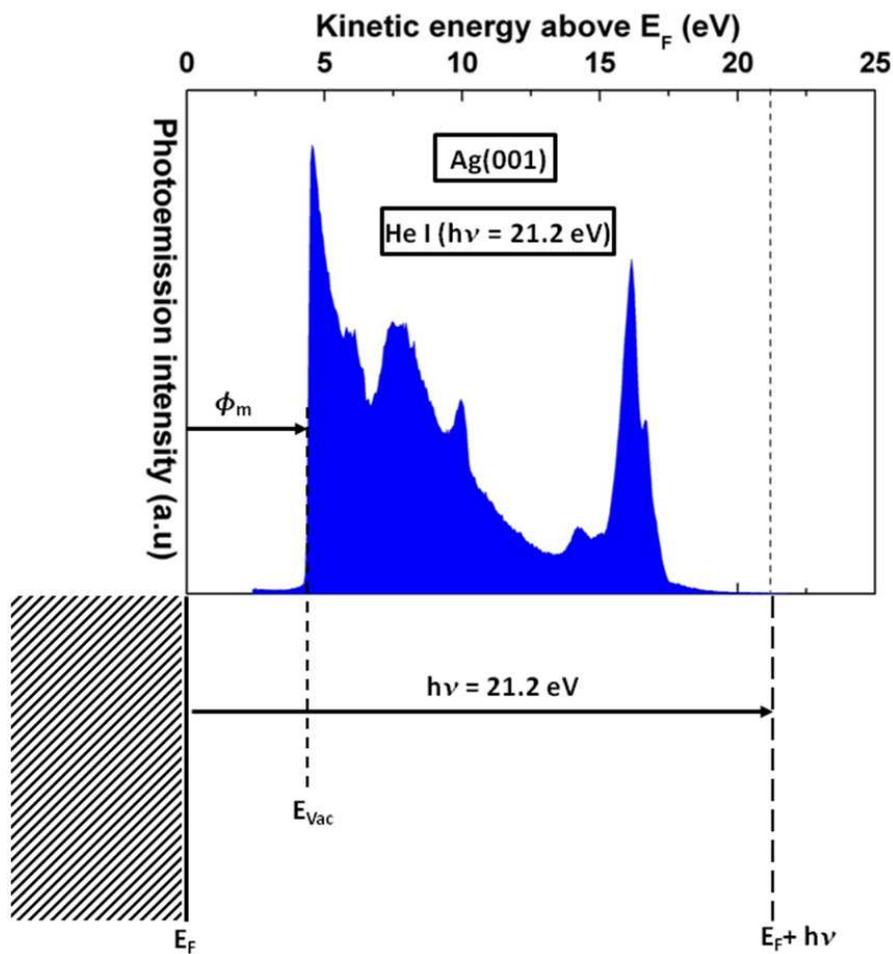


Figure 3.6: Spectre UPS de l'Ag(001) excité en HeI et représentation schématique du principe de détermination du travail de sortie.

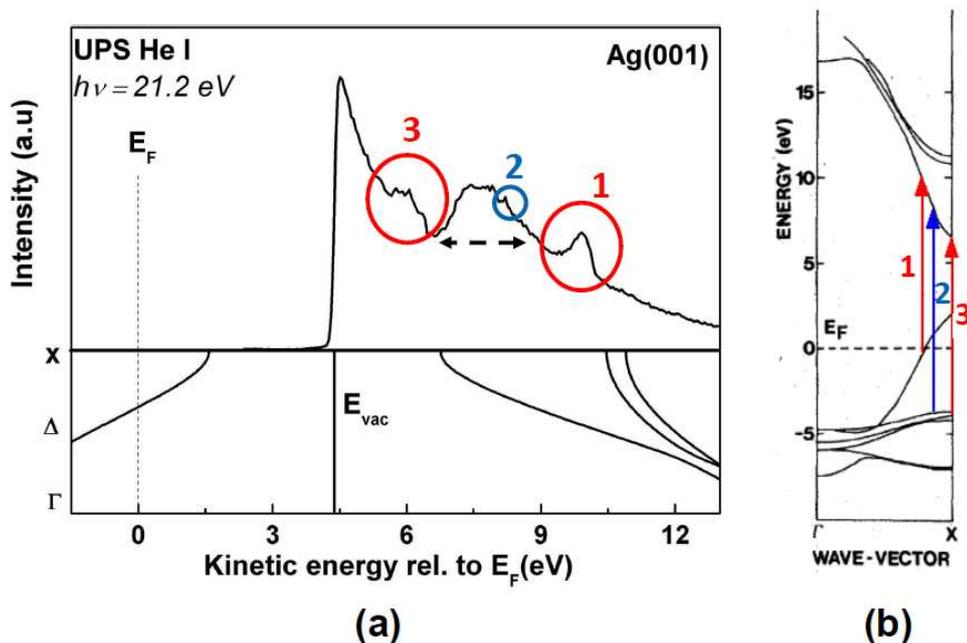


Figure 3.7: (a) haut : spectre d'émission des électrons secondaires de l'Ag(001) excité en He I en incidence normale. Les structures 1,2, 3 et la région indiquée par la flèche en pointillés sont respectivement associées à des transitions directes excitées par des photons d'énergies de 10.2 eV et 12.1 eV correspondant aux raies Lyman- α et Lyman- β de l'hydrogène et à des maxima de la densité d'états « inoccupés » unidimensionnelle suivant la direction de haute symétrie $\Gamma-X$ de la zone de Brillouin (voir texte). Bas : structure de bande de volume des états inoccupés de l'Ag(001) calculée dans la direction $\Gamma-X$ de la zone de Brillouin à l'aide du programme ABINIT [123]. (b) Représentation des transitions directes associées à l'hydrogène dans la structure de bande de l'Ag(001) suivant la direction de haute symétrie $\Gamma-X$ [125].

Remarque : La figure 3.7 (a) présente une vision plus détaillée du spectre d'émission des électrons secondaires de la figure 3.2. Ce spectre a la forme typique de « cascade » d'électrons reflétant les processus de diffusion, de pertes d'énergie et de multiplication du nombre des électrons secondaires à l'intérieur du métal [126]. On observe également une augmentation significative du nombre d'électrons secondaires dans la région située entre 7 et 8 eV au-dessus de E_F (flèche en pointillés) et la présence de structures fines autour de 10 eV, 8 eV et 6 eV respectivement notées 1, 2, et 3 sur la figure 3.7 (a). Dans le cadre d'une étude concernant les effets de structure de bande observables dans les spectres d'émission des électrons secondaires associés à des surfaces d'Ag d'orientations cristallines (111), (100), et (110), Otto et Reihl ont montré, dans le cas de la face (100) de l'Ag, que l'augmentation du nombre d'électrons secondaires entre 7 et 8 eV au-dessus de E_F était liée à l'émission d'électrons à partir d'états excités au-dessus du niveau de Fermi. L'intensité de cette émission est liée à la densité d'états « inoccupés » unidimensionnelle suivant la direction de haute symétrie $\Gamma-X$ de la zone de Brillouin [127] (partie basse de la figure 3.7 (a)). Otto et Reihl ne trouvèrent cependant pas d'explication physique quant à l'origine des autres structures fines, excepté pour celle à 6 eV qu'ils tentèrent d'attribuer à des électrons diffusés dans des états images à la

surface du métal. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons complètement interprété le spectre d'émission des électrons secondaires de l'Ag(001). Les structures 1, 2, et 3 du spectre des électrons secondaires correspondent à des transitions directes de la structure de bande de l'Ag(001) excitées par des photons d'énergies de 10.2 eV et 12.1 eV associés aux raies Lyman- α et Lyman- β de l'hydrogène (figure 3.7(b)) (voir également la réf. [125]). En effet, dans toute expérience de photoémission UV non monochromatisée, on doit tenir compte non seulement des différentes raies satellites associées à l'hélium, mais aussi de la pollution résiduelle en hydrogène de la source. Dans ce cas, l'interprétation des spectres d'émission des électrons secondaires doit être menée avec beaucoup de précaution en tenant compte de la multiplicité des énergies d'excitation.

3.2.3 Détermination du sommet de bande de valence (VBM) du MgO

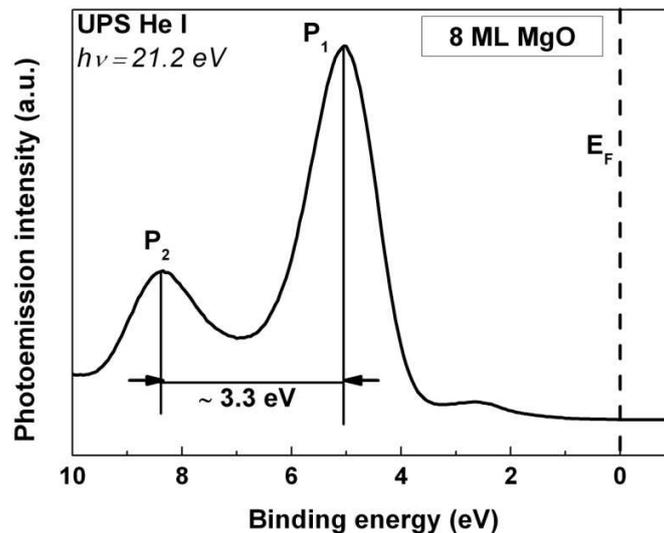


Figure 3.8: Bande de valence de 8 ML de MgO excité en He I en incidence normale. Les structures P₁ et P₂ séparées par 3.3 eV correspondent à la densité d'états $O2p$ de la bande de valence du MgO. Les énergies de liaison sont référencées par rapport au niveau de Fermi (E_F) de l'Ag(001).

La figure 3.8 présente le spectre UPS de la bande de valence d'un film mince de 8 monocouches de MgO (~ 1.7 nm) pris en incidence normale avec une énergie de photon de 21.2 eV (HeI). L'échelle des énergies de liaison est référencée au niveau de Fermi E_F de l'argent qui est toujours détectable jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 2 nm de MgO (effet de libre parcours moyen fini). Notons qu'au-delà de 3 nm, des effets de charge liés au processus de photoémission peuvent apparaître. L'étude par photoémission de films de MgO d'épaisseur supérieure à 3-4 nm nécessite alors de compenser ces effets de charge en irradiant, par exemple, l'échantillon par un faisceau d'électrons de

faibles énergies destinés à neutraliser les charges positives présentes à la surface de l'isolant (« *flood gun* »).

La bande de valence du MgO est composée de deux structures P_1 et P_2 séparées d'environ 3.3 eV qui correspondent à la densité d'états $O2p$ de la bande de valence du MgO [128]. La comparaison du spectre expérimental avec des calculs de densité d'état (VB-DOS : *Valence Band Density Of States*) menés en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approximation GW pour tenir compte des effets de corrélation [129,130], montre un très bon accord pour la forme spectrale de la bande de valence du MgO et la distance entre les structures P_1 et P_2 (figure 3.9). Comme on peut le voir sur la figure 3.9, la bande de valence que nous avons obtenue en UPS est également très similaire au spectre XPS de la bande de valence d'un cristal de MgO mesuré à haute résolution (450 meV de résolution expérimentale) par P. D. C. King *et al.*[130].

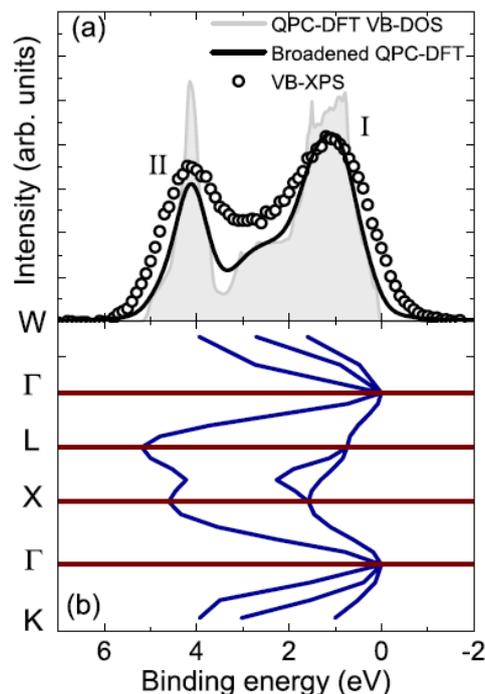


Figure 3.9: Figure tirée de la réf. [130] montrant en (a) le spectre XPS de la bande de valence de MgO après soustraction, par la méthode de Shirley, du fond caractéristique des pertes inélastiques et les densités d'état théoriques de la bande de valence avec (Broadened QPC-DFT, trait noir) ou sans élargissement (QPC-DFT VB-DOS, zone grisée). La structure de bande de valence du MgO correspondant au calcul de la densité d'état est représentée en (b). Le spectre de photoémission est normalisé au maximum de la densité d'état théorique élargie.

On remarque toutefois, dans la figure 3.8, la présence d'une faible structure dans la bande interdite du MgO autour de 2-3 eV d'énergie de liaison. Cette structure peut être attribuée à des états de défauts associés à des lacunes d'oxygène et/ou de magnésium dans la couche de MgO [131,132].

Au cours de cette thèse, nous avons étudié différentes surfaces de MgO ayant été soumises à des traitements variés, afin d'étudier l'influence de la quantité de défauts induits, sur la structure présente dans la bande interdite. Nous avons par exemple soumis la surface à des bombardements électronique et ionique, ainsi qu'à des expositions prolongées à des flux de magnésium atomique et d'oxygène moléculaire. De cette étude, il est ressorti que non seulement la structure associée aux états de défauts était toujours présente dans la bande interdite, mais aussi que son intensité était peu sensible au type de traitement subi, c'est-à-dire à la quantité de défauts induits dans le film de MgO. La seule sensibilité expérimentale de cette structure à des paramètres expérimentaux a été observée lors d'une étude en fonction des conditions de décharge dans la source UV, c'est-à-dire en fonction des intensités relatives des différentes radiations associées à la désexcitation de l'hélium. Comme nous l'avons déjà mentionné, l'interprétation des spectres de photoémission UV doit être menée avec beaucoup de précautions dans le cadre d'expérience utilisant des sources non monochromatiques. Nous avons conclu, à la suite de ces investigations, que les structures présentes dans la bande interdite du MgO à des énergies de liaison de 2-3 eV étaient associées, en partie, à des transitions directes excitées avec des photons d'énergies 23.1 et 23.7 eV produits par les raies satellites associées à l'hélium. On ne peut toutefois pas exclure l'existence, dans cette zone, d'émission électronique liée à la présence de défauts dans la couche de MgO.

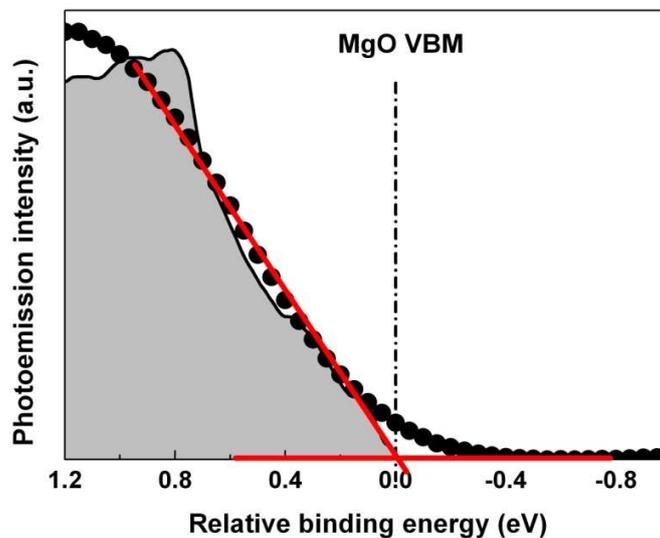


Figure 3.10: Spectre UPS au voisinage du maximum de la bande de valence du MgO (cercles) et densité d'état théorique de la bande de valence (VBDOS) obtenue par King *et al.* (zone grisée). Le spectre expérimental et la VBDOS sont normalisés à leurs maxima. L'échelle des énergies de liaison est référencée par rapport au maximum de la bande de valence du MgO, déterminé en alignant le spectre expérimental avec la VBDOS théorique pour laquelle le VBM est défini à 0 eV. On représente également la méthode d'extrapolation linéaire (traits rouges).

La figure 3.10 présente le spectre de photoémission UV obtenu au voisinage du maximum de la bande de valence (VBM) du film mince de 8 ML de MgO. La référence en énergie est prise à $E_{VBM}^{MgO} = 0$ eV. Pour déterminer avec précision la position du VBM de MgO, nous avons comparé le spectre expérimental à la densité d'état de la bande de valence (VBDOS) théorique calculée par P. D. C. King *et al.* [130]. Une méthode précise de la détermination du VBM, inspirée des travaux de Kraut [133,134] pour des semiconducteurs, consiste alors à convoluer cette densité d'états théorique par une gaussienne afin de tenir compte de l'élargissement de la bande de valence dû principalement aux inhomogénéités du potentiel à la surface du MgO, puis à l'ajuster au spectre expérimental par la méthode des moindres carrés. Nous avons cependant remarqué que la position du VBM pouvait être déterminée, à 100 meV près, par une simple extrapolation linéaire de la fin de la bande de valence (traits rouges figure 3.10)

La hauteur de barrière Schottky est une propriété d'interface qui reflète la position d'ancrage du niveau de Fermi dans la bande interdite du MgO. La photoémission UV ne sonde que les tous premiers plans atomiques du MgO, le libre parcours moyen des électrons étant de quelques angströms (Å) à ces énergies. Par conséquent, lorsqu'on s'intéresse aux variations de la SBH et qu'on observe des changements dans la position énergétique du VBM, on doit s'assurer qu'il s'agit effectivement d'une variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface et non d'un effet de courbure de bandes associé à la présence de charges à la surface du MgO. Pour ce faire, on procède à une étude comparée XPS-UPS en s'intéressant également aux positions en énergie de niveaux de cœurs d'énergies cinétiques très différentes (Mg2p, Mg1s, et O1s dans notre cas). En effet, du fait de la dépendance en énergie du libre parcours moyen, ceci équivaut à sonder des épaisseurs de matière différentes. Ainsi, pour exclure toute variation de la courbure de bande au sein de la couche et confirmer la variation de la hauteur de barrière Schottky à l'interface, on doit observer des décalages énergétiques identiques pour tous les niveaux étudiés qui doivent, de plus, ne présenter aucune variation de largeur. Dans ce cas, la hauteur de barrière Schottky est simplement la différence d'énergie entre le niveau de Fermi du métal et la position du VBM du MgO mesurée en photoémission UV.

3.2.4 Détermination du potentiel d'ionisation du MgO

Une fois connus le travail de sortie ϕ_m^* et la hauteur de barrière Schottky ϕ_{Bp} du système MgO/Ag(001), le potentiel d'ionisation IP du MgO est facilement obtenu en sommant la hauteur de barrière Schottky ϕ_{Bp} et le travail de sortie ϕ_m^* :

$$IP = \phi_{Bp} + \phi_m^* \quad (3.4)$$

La figure 3.11 est une représentation schématique de l'alignement de bandes à l'interface MgO/Ag(001) qui résume les différentes quantités physiques accessibles à l'expérience de photoémission UV (en rouge).

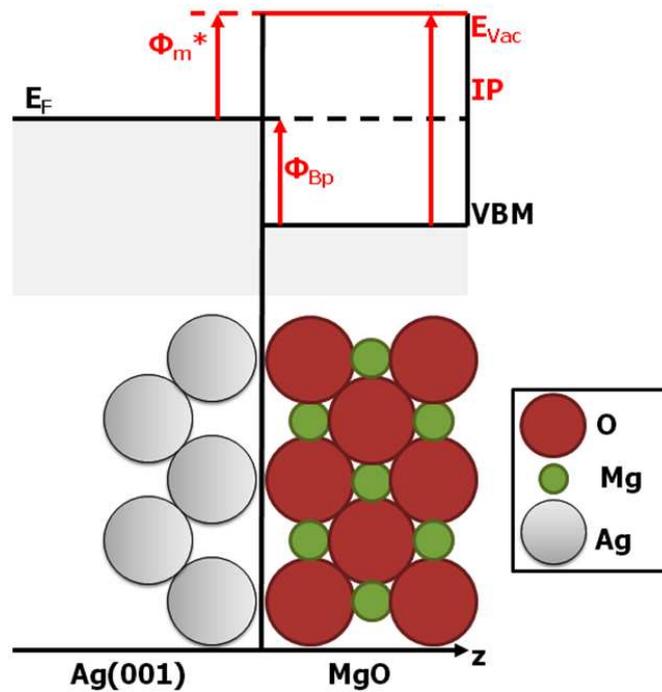


Figure 3.11: Représentation schématique de l'alignement de bandes à l'interface MgO/Ag(001) et résumé des différentes quantités physiques accessibles à l'expérience de photoémission UV (en rouge). ϕ_{Bp} est la hauteur de barrière Schottky de type p , ϕ_m^* le travail de sortie du système, IP le potentiel d'ionisation du MgO.

Intéressons-nous maintenant au mécanisme de formation de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001) pour des épaisseurs d'oxyde allant de 2 à 12 monocouches.

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Résultats UPS/XPS en fonction de l'épaisseur de MgO

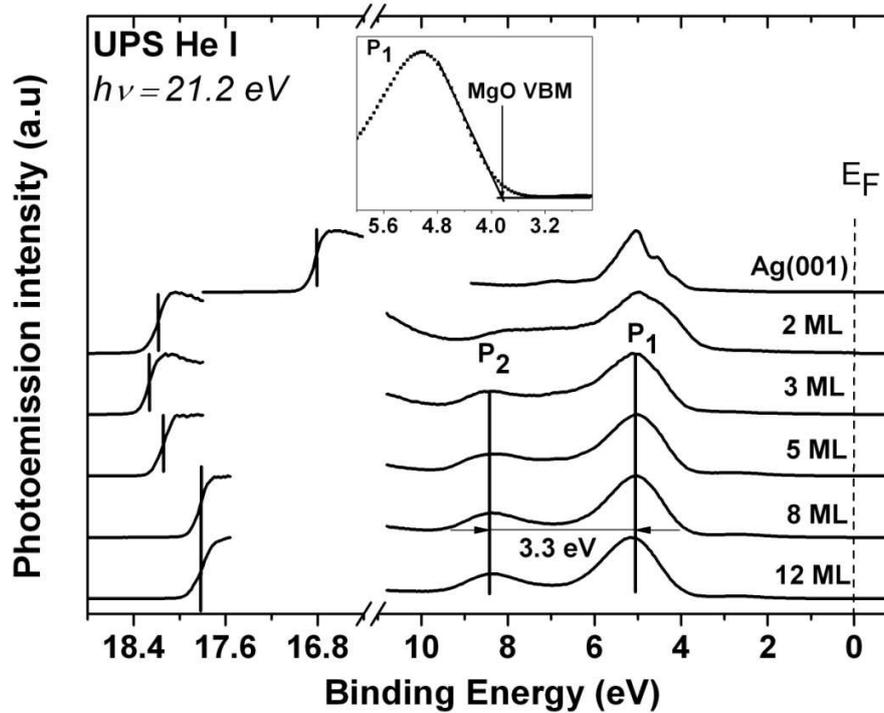


Figure 3.12: Spectres de photoémission UV, excités en HeI et enregistrés en incidence normale, de la bande de valence et du seuil de photoémission correspondant au cristal d'Ag(001) et aux différentes couches de MgO d'épaisseurs allant de 2 à 12 ML. Les spectres ont été normalisés par rapport à leur maximum puis décalés, en ordonnée, pour une meilleure visibilité. On rappelle, dans l'insert, le principe de détermination du VBM du MgO.

La figure 3.12 présente les spectres de photoémission UV, excités en HeI, et enregistrés en incidence normale, du cristal d'Ag(001) et des différentes couches de MgO d'épaisseurs allant de 2 à 12 ML. La référence en énergie est prise au niveau de Fermi E_F de l'Ag(001), les régions du spectre entre E_F et 10 eV et 16 et 19 eV d'énergies de liaison correspondent respectivement, aux bandes de valence et aux seuils d'émission des électrons secondaires des différents échantillons. On illustre également sur cette figure le principe de détermination, préalablement discuté, du niveau du vide E_{Vac} et du maximum de bande de valence (VBM) des systèmes MgO/Ag(001).

Tout d'abord, dans la région spectrale du seuil d'émission des électrons secondaires, on remarque que le dépôt de MgO induit un fort décalage vers les plus hautes énergies de liaison de la position de E_{Vac} , et ceci dès le dépôt des premiers plans de MgO. Le niveau de Fermi E_F du système étant évidemment constant, ceci signifie que le travail de sortie ϕ_m de l'argent est fortement réduit

du fait de la présence de l'oxyde à sa surface. Ensuite, dans la région spectrale correspondant à la bande de valence du MgO, on observe, avec l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'oxyde, l'apparition des deux structures P_1 et P_2 séparées d'environ 3.30 eV correspondant à la densité d'états $O2p$ de la bande de valence du MgO massif. Pour une épaisseur de MgO de 2 ML, la contribution des électrons $Ag4d$ du substrat d'Ag(001) est toujours importante. Cependant, on remarque que la bande de valence de 3 ML de MgO est quasi-identique à celles obtenues pour des épaisseurs plus importantes, ce qui semble indiquer que 3 ML de MgO sont suffisantes pour retrouver la structure de bande du MgO massif. Ceci signifie t'il alors que la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001) est déjà établie pour 3 ML de MgO ?

Le fait que la position énergétique et la largeur des structures de la bande de valence du MgO soient identiques pour les épaisseurs supérieures et égales à 3ML semblent indiquer que oui. De plus, l'analyse XPS des spectres associés aux niveaux $Mg1s$ et $O1s$ montre que leurs positions énergétiques (énergies cinétiques de 182.35 ± 0.05 eV pour $Mg1s$ et 956.10 ± 0.05 eV pour $O1s$ en rayonnement Al $K\alpha$) et leurs largeurs à mi-hauteur ($FWHM$: *Full width at half maximum* : 1.4 eV pour l' $O1s$ et 1.7 eV pour le $Mg1s$) sont également inchangés pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à 3 ML (figure 3.13). Il n'y a donc pas de variations de courbure de bande au sein de la couche de MgO pour cette gamme d'épaisseur, ce qui indique que le niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) est ancré dès 3 ML.

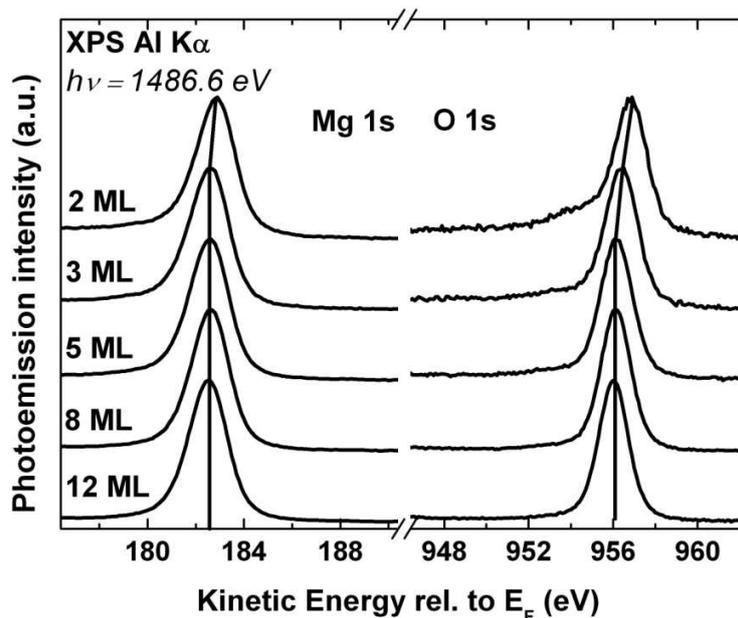


Figure 3.13: Spectres XPS en rayonnement Al $K\alpha$ des niveaux de cœur $Mg1s$ et $O1s$ enregistrés en incidence normale en fonction de l'épaisseur de MgO déposée. Les spectres ont été normalisés par rapport à leur maximum puis décalés, en ordonnée, pour une meilleure visibilité.

Concernant les épaisseurs d'oxydes de 2 et 3 ML, nous avons observé que les largeurs à mi-hauteur des pics de photoémission étaient identiques à celles correspondant aux épaisseurs plus importantes, mais présentaient des décalages énergétiques vers les plus hautes énergies cinétiques (plus faibles énergies de liaison). Les variations d'énergies de liaison des niveaux Mg1s et O1s, relativement à leurs positions pour les couches les plus épaisses, sont respectivement estimés à -0.30 ± 0.05 eV et -0.65 ± 0.05 eV pour une épaisseur de 2ML de MgO et à -0.00 ± 0.05 eV et -0.35 ± 0.05 eV pour 3 ML. Le décalage en énergie observé pour le niveau Mg1s est équivalent à celui que l'on observe sur la figure 3.12 pour la structure P₂ (-0.35 ± 0.10 eV) de la bande de valence de 2 ML de MgO. Dans cette gamme d'épaisseur, l'interprétation des décalages énergétiques des niveaux de cœur est rendue délicate en raison de la multiplicité des phénomènes physiques à prendre en compte. En effet, la géométrie en couches ultra-minces est susceptible de moduler très fortement les propriétés électroniques des oxydes isolants qui dépendent non seulement du potentiel électrostatique créé par les ions du réseau (potentiel de Madelung), mais aussi des effets d'écrantage dans l'état final à travers les effets de « force image » à l'interface avec le métal et de variations d'énergie de polarisation du MgO [70]. A ce stade, nous ne sommes pas en mesure de proposer une interprétation simple aux décalages énergétiques différentiels observés pour les niveaux de cœur. L'étude croisée UPS-XPS permet cependant de conclure que la hauteur de barrière Schottky varie entre 1 et 3 ML de MgO et qu'au-dessus de cette épaisseur le niveau de Fermi E_F est ancré à l'interface MgO/Ag(001).

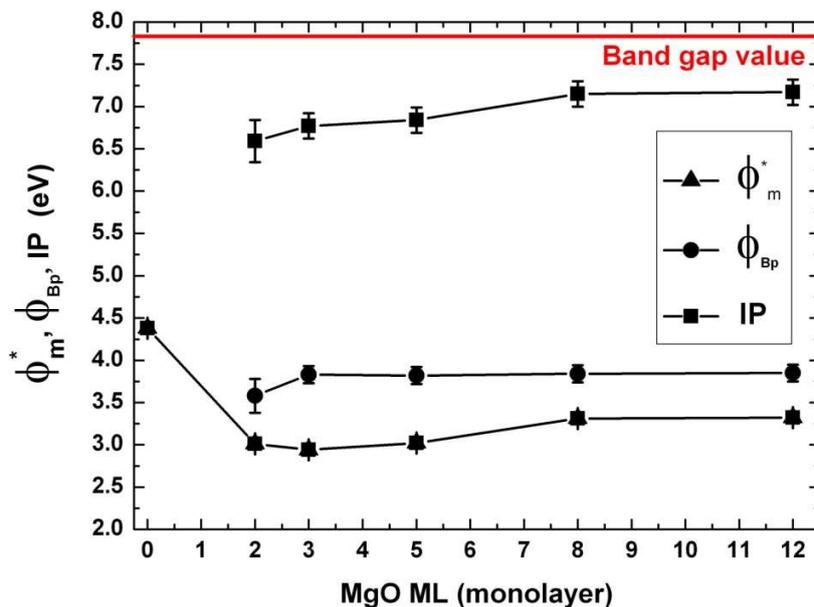


Figure 3.14: Evolutions du travail de sortie du système MgO/Ag(001) (ϕ_m^*), de la hauteur de barrière Schottky (ϕ_{Bp}), et du potentiel d'ionisation (IP) en fonction de l'épaisseur de MgO déposée. La limite en rouge montre la valeur, $E_g = 7.83$ eV, de la largeur de la bande interdite du MgO massif [135].

La figure 3.14 présente les évolutions du travail de sortie ϕ_m^* du système MgO/Ag(001), de la hauteur de barrière Schottky ϕ_{Bp} à l'interface et du potentiel d'ionisation du MgO en fonction de l'épaisseur d'oxyde déposée. Tout d'abord, la détermination du VBM du MgO mène à des valeurs de la hauteur de barrière Schottky de 3.85 ± 0.10 eV pour les films de MgO d'épaisseur supérieure ou égale à 3 ML. Cette valeur est très proche de celle de 4 eV obtenue par Schintke et al. pour un film de MgO d'épaisseur de 10 ML déposée sur de l'Ag(001) [136]. Elle est, de plus, en très bon accord avec la hauteur de barrière Schottky obtenue dans notre laboratoire pour un film métallique d'Ag déposé sur une surface clivée de MgO(001) (3.90 ± 0.10 eV) [137]. Comme mentionné précédemment, le fait que la hauteur de barrière Schottky ne dépende pas de l'épaisseur d'oxyde déposée indique que la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001) est déjà établie pour 3 ML de MgO et que le mécanisme d'ancrage du niveau de Fermi E_F à l'interface a lieu dans les deux premiers plans d'oxyde déposés.

Ensuite, la position du seuil de photoémission E_{Vac} fournit des valeurs du travail de sortie ϕ_m^* du système métal/diélectrique de 3.05 ± 0.05 eV pour des films de MgO d'épaisseur de 2, 3, et 5 ML et de 3.30 ± 0.05 eV pour les films les plus épais. Sachant que le travail de sortie ϕ_m du substrat d'Ag (001) est de 4.40 eV, on en déduit que le dépôt de MgO induit une réduction du travail de sortie du métal autour de -1.40 eV et de -1.10 eV en fonction de l'épaisseur d'oxyde déposée. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues expérimentalement par microscopie à force atomique [138,139], et théoriquement par des calculs ab initio [21,51,52], ou basés sur le formalisme des fonctions de Green [140]. Nous attribuons la faible différence de ϕ_m^* entre les couches ultraminces et les films plus épais de MgO à une variation de la couche dipolaire à la surface des couches de MgO les plus minces du fait d'une légère contamination de la surface par l'adsorption de groupements -OH. En effet, il a été montré que les films ultraminces de MgO montraient une plus grande sensibilité chimique vis-à-vis de l'adsorption de molécules d'eau que le MgO massif [141]. Par conséquent, nous considérons que la valeur de ϕ_m^* la moins entachée d'erreurs correspond à celle obtenue pour les couches de MgO les plus épaisses, c'est-à-dire à 3.30 ± 0.05 eV. Enfin, le potentiel d'ionisation IP , obtenu en sommant ϕ_{Bp} et ϕ_m^* , augmente légèrement de 6.85 ± 0.15 eV pour 2, 3 et 5ML, à 7.15 ± 0.15 eV pour 8 et 12 ML. De la même façon que pour ϕ_m^* , nous considérons que la valeur du potentiel d'ionisation correspondant à la surface propre du MgO(001) est plus fidèlement reproduite par la valeur de 7.15 ± 0.15 eV correspondant aux épaisseurs d'oxyde les plus importantes. Notons que la valeur que nous obtenons est également en très bon accord avec la valeur obtenue par Kantorovich *et al.* pour un film de MgO de 2 nm d'épaisseur [142].

Nous résumons, sur la figure 3.15, l'alignement de bandes à l'interface MgO/Ag(001) résultant de nos mesures UPS (en rouge). Dans cette représentation, nous avons placé le niveau du vide E_{Vac} sous le minimum de

bande de conduction (CBM) du MgO massif. En effet, le potentiel d'ionisation du MgO a été déterminé à 7.15 ± 0.15 eV alors que la valeur de la bande interdite du MgO massif est de 7.83 eV (voir figure 3.14) [135]. Cette particularité de la surface de MgO(001) en fait une surface dite à affinité électronique négative (NEA : *Negative electron Affinity*) et a été démontrée théoriquement [143,144]. Cependant, peu de travaux expérimentaux concernant le caractère NEA de la surface de MgO(001) ont été effectués [145]. Au cours ce travail de thèse, nous avons donc mené une étude UPS de l'émission des électrons secondaires associée à la surface de MgO(001). Cependant, les résultats obtenus concernant la caractérisation de la surface NEA du MgO(001) nécessitent des investigations supplémentaires et sortent du propos de ce chapitre. Quoiqu'il en soit, nous pouvons d'ores et déjà donner un ordre de grandeur pour l'affinité électronique négative du MgO. La différence entre la valeur de la largeur de la bande interdite du MgO massif et la valeur du potentiel d'ionisation du MgO(001) que nous avons obtenue donne une valeur de -0.60/-0.70 eV pour l'électronégativité de la surface de MgO(001) qui est en bon accord avec la valeur théorique calculée par Rohlffing *et al.* [144].

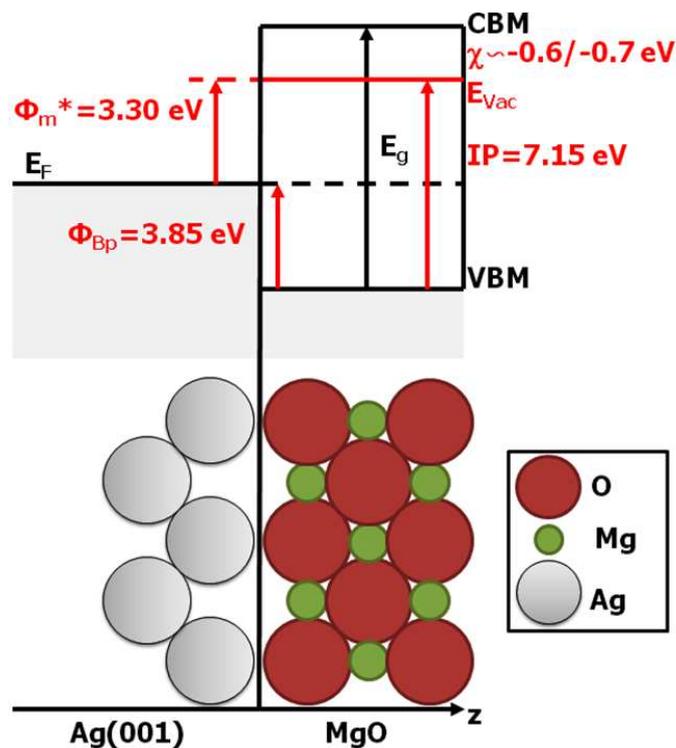


Figure 3.15: Représentation schématique de l'alignement de bandes à l'interface MgO/Ag(001) pour une surface de MgO(001) à affinité électronique négative (NEA, voir texte) et résumé des différentes quantités physiques accessibles à l'expérience de photoémission UV (en rouge). ϕ_{Bp} est la hauteur de barrière Schottky de type *p*, ϕ_m^* le travail de sortie du système, *IP* le potentiel d'ionisation du MgO. On donne également la valeur, $E_g = 7.83$ eV, de la largeur de la bande interdite du MgO massif [135].

3.3.2 Influence des MIGS à l'interface MgO/métal

L'étude UPS de l'alignement de bandes à l'interface MgO/Ag(001) ne permet pas à elle seule de discuter le mécanisme physique fondamental qui détermine la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/métal. Toutefois, on retiendra les points importants de cette étude:

- 1/ La structure électronique à l'interface MgO/Ag(001) est déjà établie pour 3 ML de MgO.
- 2/ Le mécanisme d'ancrage du niveau de Fermi E_F à l'interface a lieu dans les deux premiers plans d'oxyde déposés.
- 3/ Le dépôt de MgO induit une forte diminution du travail de sortie du métal.
- 4/ Le potentiel d'ionisation du MgO est déterminé à 7.15 ± 0.15 eV.

Discutons maintenant la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal. Rappelons que tout déplacement du niveau de Fermi dans la bande interdite du diélectrique donne naissance à un dipôle d'interface qui tend à faire revenir le système vers l'équilibre de charge en « s'opposant » au déplacement de E_F . Dans ce contexte, le paramètre de pente permet de mesurer la capacité qu'ont les MIGS à « écranter » un déplacement du niveau de Fermi dans la bande interdite du diélectrique causé par une variation de travail de sortie. En effet, une fois déterminé, il permet de remonter à la barrière énergétique Δ^{MIGS} liée au transfert de charge à l'interface par les MIGS.

Afin d'étudier la variation de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en fonction des propriétés de différents métaux et d'obtenir ainsi une valeur du paramètre de pente S_x , des couches métalliques (Mg, Fe, Ni, Ag, Pd) d'épaisseurs de 2 nm avaient été déposées sur une surface clivée de MgO(001) lors de la thèse de C. K. Assi [110,137]. Nous avons également relevé les hauteurs de barrières Schottky aux interfaces Fe(2nm)/MgO(3nm), Au(2nm)/MgO(3nm), et Al(2nm)/MgO(3nm) qui avaient été étudiées dans notre laboratoire par Lu *et al.* [146]. Notons que les hauteurs de barrière Schottky obtenues dans les références [137] et [146] pour l'interface Fe/MgO sont identiques.

La figure 3.16 présente l'évolution de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en fonction de la différence d'électronégativités du métal et du MgO en unité de Pauling. Rappelons que, selon Pauling, l'électronégativité d'un composé comme le MgO est donnée par la moyenne géométrique des électronégativités de ses composants. L'électronégativité du MgO est de 2.05 dans l'échelle de Pauling. L'ajustement des valeurs expérimentales par une régression linéaire donne une expression de la hauteur de barrière Schottky comparable à l'expression (1.14) :

$$\phi_{Bp} = (4.20 \pm 0.11) + (1.65 \pm 0.30)(X_m - X_{MgO})[eV] \quad (3.5)$$

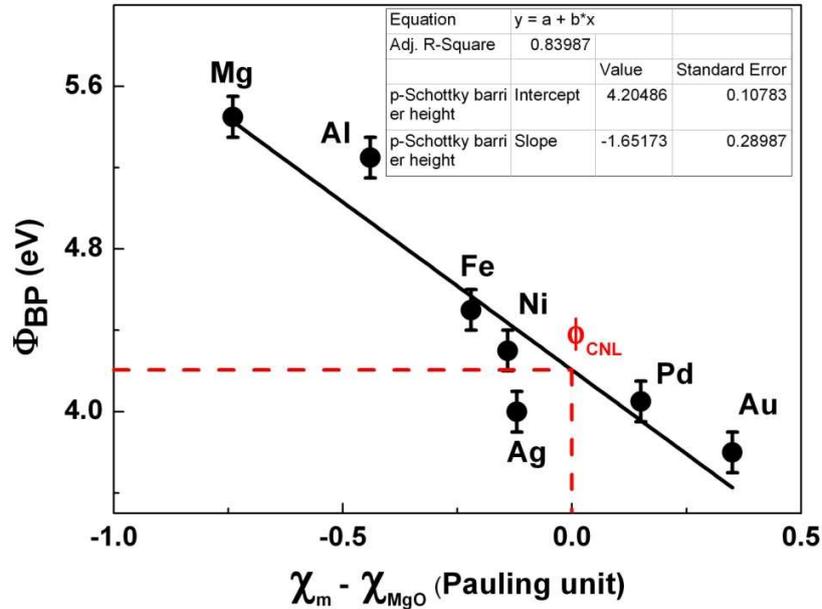


Figure 3.16: Evolution de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en fonction de la différence d'électronégativités du métal et du MgO en unité de Pauling (d'après réf. [137,146]). On montre également les paramètres d'ajustement des valeurs expérimentales obtenus par une régression linéaire et la position du CNL déduit du modèle des MIGS.

Le paramètre de pente $S_X = (1.65 \pm 0.30)$ eV/Pauling unit est très proche de la valeur de $A_X = 1.79$ eV/Pauling unit obtenue dans la limite de Schottky-Mott. Ceci est tout à fait cohérent compte tenu de la grande largeur de la bande interdite et du caractère fortement ionique du MgO. Le niveau de neutralité de charge obtenu dans le cadre du modèle des MIGS et de l'électronégativité est relativement voisin du milieu de la bande interdite du MgO (~ 3.90 eV au-dessus du VBM) :

$$\phi_{CNL} = (4.20 \pm 0.11) \text{ eV} \quad (3.6)$$

Cette valeur est très proche de celles de (4.00 ± 0.15) eV et (3.92 ± 0.31) eV obtenues par Mönch en utilisant le même modèle pour une compilation de valeurs expérimentales de hauteurs de barrières Schottky à l'interface métal/MgO et d'hétérostructures de MgO avec plusieurs semiconducteurs [147]. On peut toutefois noter que ces valeurs empiriques diffèrent de celle calculée par Schleife *et al.* qui obtiennent un niveau de neutralité de charge à 5.40 eV du maximum de bande de valence du MgO [148]. L'expression (1.14) dérivée du modèle des MIGS et de l'électronégativité fournit une description de la hauteur de barrière Schottky dans laquelle la différence d'électronégativité des matériaux en contact va définir la position du niveau de neutralité de charge dans la bande interdite du diélectrique. On peut alors raisonnablement se poser la question de la pertinence de définir l'électronégativité d'un composé très ionique comme le MgO par la moyenne géométrique des électronégativités de ses composants.

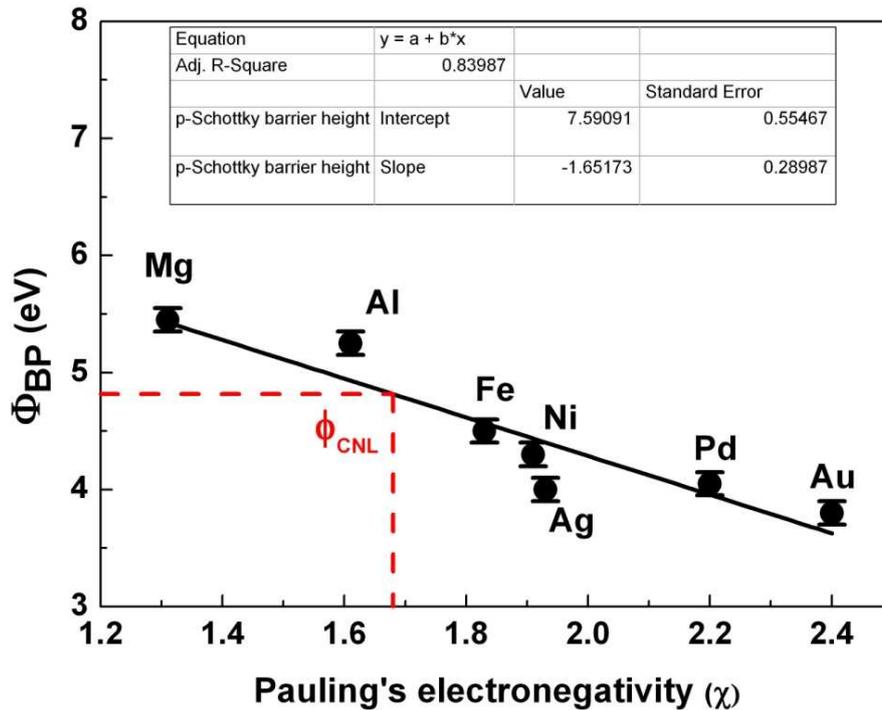


Figure 3.17: Evolution de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en fonction de l'électronégativité du métal (unité de Pauling). On montre également les paramètres d'ajustement des valeurs expérimentales obtenus par une régression linéaire et la position du CNL déduits des résultats théoriques de Goniakowski et Noguera [21].

Une alternative à l'utilisation de la différence des électronégativités comme paramètre pertinent pour la détermination du niveau de neutralité de charge peut être obtenue en traçant l'évolution de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en fonction de l'électronégativité du métal uniquement (figure 3.17). Cette approche s'affranchit du problème de la définition de l'électronégativité du diélectrique mais ne permet pas à elle seule la détermination du niveau de neutralité de charge. Cependant, dans une approche théorique *ab initio* de la structure électronique à l'interface MgO/métal, Goniakowski et Noguera ont étudié l'évolution du transfert de charge $Q(e)$ à l'interface métal/MgO en fonction de l'électronégativité du métal [21]. La condition d'un transfert de charge nul à l'interface, définissant par conséquent la position du niveau de neutralité de charge, fut obtenue pour une électronégativité de 1.68 en unités de Pauling. L'utilisation de cette valeur pour la détermination du CNL mène, dans le cadre de notre étude à une valeur du niveau de neutralité de charge de 4.80 eV relativement proche de celle calculée par Schleife et *al.* [148] (figure 3.17). Notons que la valeur obtenue dans le cadre de cette étude est très dépendante de la procédure d'ajustement des valeurs expérimentales de hauteurs de barrière Schottky par une régression linéaire. L'écart de 0.60 eV entre la valeur théorique de Schleife et la valeur que nous avons déterminée est donc négligeable au regard de la dispersion des résultats expérimentaux.

Enfin, si on évalue l'énergie potentielle électrostatique Δ^{MIGS} liée au transfert de charge à l'interface par les MIGS à l'aide de l'expression:

$$\Delta^{MIGS} = \left(\frac{A_X}{S_X} - 1 \right) (\phi_{CNL} - \phi_{BP}) \quad (3.7)$$

On obtient, pour l'interface MgO/Ag(001), avec $A_X = 1.79$ eV/Pauling unit, $S_X = 1.65$ eV/Pauling unit, $\phi_{CNL} = 4.80$ eV, et $\phi_{BP} = 3.85$ eV,

$$\Delta^{MIGS} = 0.08 \text{ eV} \quad (3.8)$$

Il n'y a donc quasiment aucun transfert de charge à l'interface ce qui signifie que les MIGS, en faible quantité à l'interface, sont incapables d'« écranter » un déplacement du niveau de Fermi dans la bande interdite du diélectrique causé par une variation de travail de sortie du métal. L'ancrage du niveau de Fermi, piloté par le métal, peut donc se faire n'importe où dans la bande interdite du MgO.

La figure 3.18 est identique à la figure 3.17 à ceci près que l'évolution de la hauteur de barrière Schottky à l'interface est ici présentée en fonction des travaux de sortie des métaux.

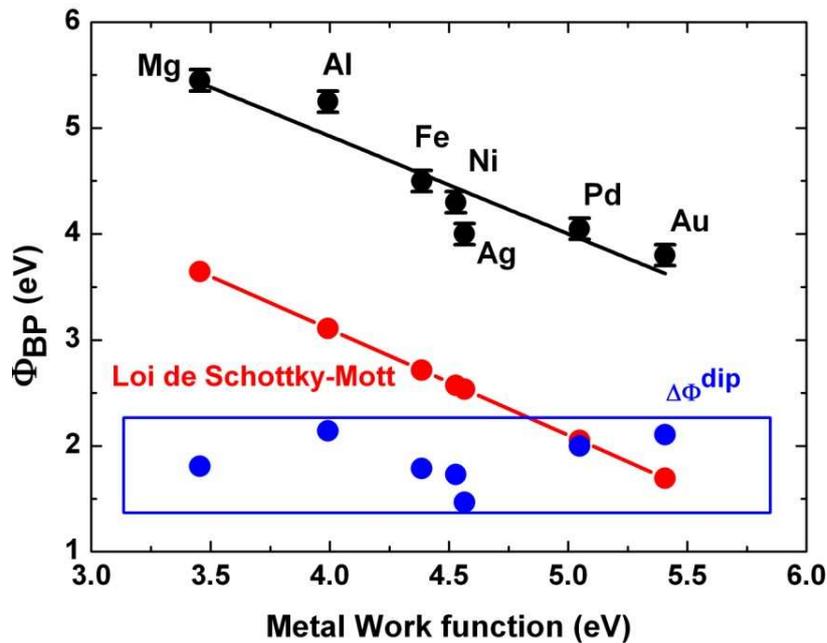


Figure 3.18: Evolution de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en fonction du travail de sortie du métal (en noir sur la figure). On montre également, en rouge, les valeurs théoriques de ϕ_{BP} obtenues en utilisant la relation de Schottky-Mott. Les valeurs représentées en bleu sont obtenues par la soustraction des valeurs expérimentales et théoriques de ϕ_{BP} et correspondent aux contributions du dipôle de surface aux travaux de sortie des métaux.

Le désaccord entre les valeurs expérimentales de hauteurs de barrières Schottky et les valeurs obtenues en utilisant la relation de Schottky-Mott ($IP = 7.1$ eV), provient du fait que, dans ce modèle, la variation de la partie dipolaire du travail de sortie $\Delta\phi^{dip}$ lors de la formation de l'interface métal/MgO n'est pas prise en compte. Cette variation est bien sûr intégrée dans la valeur expérimentale de la hauteur de barrière Schottky. Les valeurs représentées en bleu sur la figure 3.18 sont obtenues par la soustraction des valeurs expérimentales des hauteurs de barrière Schottky à celles déduites de la relation de Schottky-Mott. Elles correspondent aux variations de la partie dipolaire des travaux de sortie des métaux engendrée par la formation de l'interface. Il faut, en effet, se rappeler que le modèle de Schottky-Mott est un modèle de surfaces sans interaction où la densité de charge à l'interface entre un métal et un diélectrique en contact est supposée être la superposition des densités de charge surfaciques de chaque matériau pris séparément. En outre, dans le modèle des « MIGS et de l'électronégativité », la relation (1.14) implique, lorsque $X_m = X_{Diélec.}$, l'absence de transfert de charge à l'interface métal/diélectrique et l'alignement du niveau de Fermi du métal avec le niveau de neutralité de charge. Elle suppose donc implicitement l'annulation du dipôle de surface du métal.

3.3.3 Réduction du travail de sortie de l'Ag(001) induit par le MgO

De manière générale, le travail de sortie d'un système métal/diélectrique diffère de celui du métal libre. Nous avons en effet montré expérimentalement qu'une conséquence importante du dépôt d'une couche ultramince de MgO sur l'Ag(001) était une forte diminution du travail de sortie du métal autour de -1.40 eV pour 2 et 3 ML d'oxyde [1]. Des calculs DFT ont également montré que le travail de sortie ϕ_m pouvait être diminué ou augmenté en fonction du type d'interface métal/diélectrique qui est alors défini par un travail de sortie effectif ϕ_m^* [51].

La variation $\Delta\phi$ du travail de sortie peut provenir de trois contributions différentes [52] :

$$\Delta\phi = \phi_m^* - \phi_m = \Delta\phi^{CT} + \Delta\phi^{SR} + \Delta\phi^{comp} \quad (3.9)$$

Où $\Delta\phi^{CT}$ est lié à un mécanisme de transfert de charge à l'interface (*CT* : *charge transfer*), $\Delta\phi^{SR}$ à un mécanisme de relaxation structurale à l'interface (*SR* : *surface rumpling*), et $\Delta\phi^{comp}$ à un effet de compression électrostatique (*comp* : *compression*).

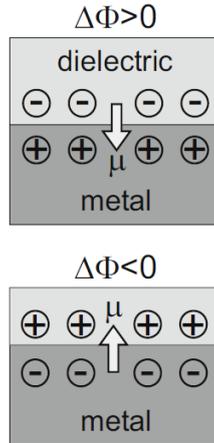


Figure 3.19: Représentation schématique de la contribution du transfert de charge à l'interface métal/diélectrique à la variation du travail de sortie du métal (d'après réf.[52]).

Un transfert de charge à l'interface métal/diélectrique résulte en un dipôle d'interface μ (Δ^{MIGS}) qui modifie le travail de sortie, et par conséquent la hauteur de barrière Schottky à l'interface métal/diélectrique. La présence de dipôles d'interfaces correspondant à la présence de charges négatives (positives) à la surface du métal diminue (augmente) le travail de sortie du métal (figure 3.19) [52].

En accord avec les références [21,51,52], nous avons montré, dans la section précédente, que le transfert de charge à l'interface MgO/métal était négligeable:

$$\Delta\phi^{CT} \approx 0 \quad (3.10)$$

Le deuxième terme de l'expression (3.9) correspond à la modulation du dipôle d'interface et du travail de sortie à l'échelle locale du fait d'un mécanisme de relaxation structurale à l'interface entre un métal et un matériau diélectrique. Il a été montré que, dans le cas du MgO, cet effet était très faible pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à la monocouche. En particulier, dans le cas de l'interface 3ML MgO/Ag(001), les *rumpling* de surface (*SR*), définis comme la différence de hauteur entre les cations et les anions du MgO au sein de la même couche, sont égaux à -0.02 et -0.05 Å pour la première couche d'interface de MgO ($SR(D_{int})$) et la couche de surface du MgO ($SR(D_{ext})$), respectivement [52]. Notons que pour les interfaces MgO/métal étudiées dans le cadre de cette publication, les valeurs supérieures des *SR* sont obtenues pour un substrat de Mo(100) et restent relativement faibles ($SR(D_{int})=-0.09$ Å et $SR(D_{ext})=-0.06$ Å). La variation de travail de sortie liée à la relaxation structurale à l'interface MgO/métal est donc négligeable et :

$$\Delta\phi^{SR} \approx 0 \quad (3.11)$$

Par conséquent, la variation de la partie dipolaire du travail de sortie $\Delta\phi^{dip}$ lors de la formation de l'interface métal/MgO doit avoir pour origine l'effet dit de « compression électrostatique » que nous présentons dans la section suivante. Avec nos conventions,

$$\Delta\phi = -\Delta\phi^{dip} \approx \Delta\phi^{comp} \quad (3.12)$$

3.3.4 Effet de polarisation induit par le MgO

Il a été montré théoriquement qu'un dipôle d'interface lié à un effet purement électrostatique de polarisation des électrons du métal par le MgO induisait une contribution importante à la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal [21,51]. Cet effet de polarisation, présent pour toutes interfaces métal/diélectrique, a également été proposé en physique des adsorbats [149-152]. Il a été mentionné, en particulier le rôle important de l'interaction d'échange (répulsion de Pauli) pour la détermination de la variation du travail de sortie induite par le dépôt d'atomes de gaz rares sur des surfaces métalliques [149]. Cet effet, également nommé effet « de compression électrostatique », est schématiquement illustré sur la figure 3.20.

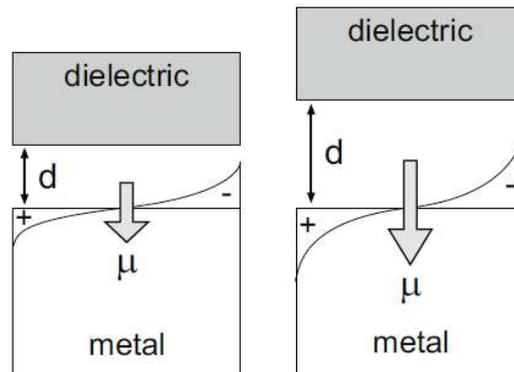


Figure 3.20: Représentation schématique de la contribution, à la variation du travail de sortie du métal, de l'effet de compression électrostatique à l'interface métal/diélectrique (d'après réf.[52]).

Lorsqu'un métal et un oxyde fortement ionique comme le MgO forment une interface, la polarisation des électrons du métal par le fort champ électrostatique du MgO mène à une modification de la distribution électronique à proximité de la surface du métal. Par exemple, dans le cas d'interfaces pseudomorphes MgO/Pd et MgO/Mg, Goniakowski et Noguera ont montré théoriquement qu'il y avait, localement, un appauvrissement (enrichissement) en électrons au-dessus des atomes d'oxygène (de magnésium) à la surface du MgO avec une localisation plus importante des électrons polarisés dans le cas de l'interface Pd/MgO (figure 3.21) [21]. Il résulte de cette modification et de la présence du diélectrique une diminution du travail de sortie.

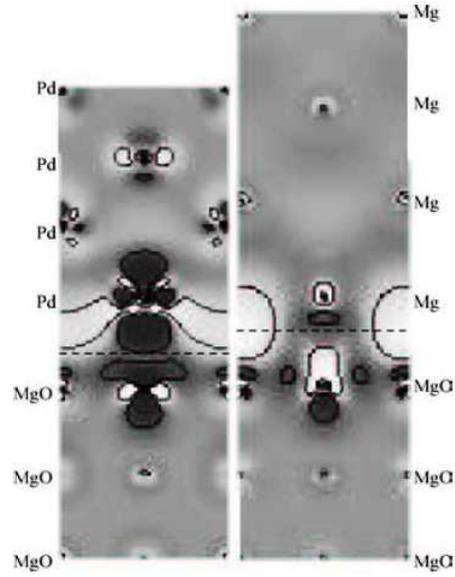


Figure 3.21: Différence des densités électroniques : $\Delta n = n_{metal/MgO} - n_{metal} - n_{MgO}$ pour les interfaces Pd/MgO (à gauche) et Mg/MgO (à droite). Les zones claire et sombre correspondent respectivement à un Δn positif et négatif indiquant une augmentation et une réduction de la population électronique (d'après réf. [21]).

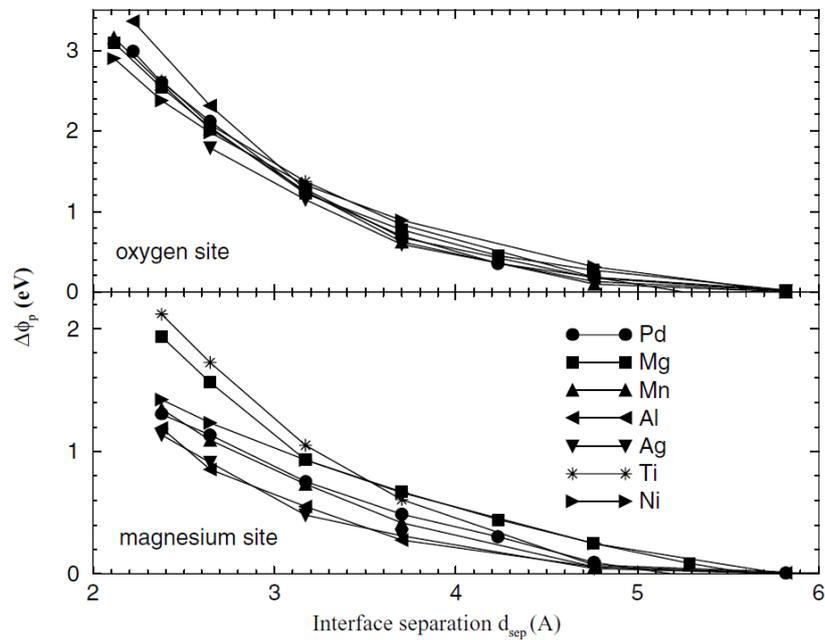


Figure 3.22: Évolution de la différence $\Delta\phi_p = \phi_p(d_{sep}) - \phi_p(\infty)$ en fonction de la distance de séparation d_{sep} à l'interface MgO/métal pour les géométries d'adsorption correspondant à l'atome du métal au-dessus de l'atome d'oxygène (en haut) ou de magnésium (en bas) (d'après réf. [21]).

La figure 3.22 présente les résultats obtenus dans la réf. [21] concernant l'évolution de la différence $\Delta\phi_p$ de hauteurs de barrières Schottky calculées pour l'interface MgO/métal ($\phi_p(d_{sep})$) et dans la limite de Schottky-Mott ($\phi_p(\infty)$) en fonction de la distance de séparation d_{sep} du MgO et du métal à l'interface. Dans ce calcul, deux sites d'adsorption (site oxygène ou site magnésium) des atomes métalliques au-dessus du substrat de MgO ont été considérés. Notons toutefois que différents travaux expérimentaux et théoriques menés pour des interfaces Ag/MgO [153-156], Pd/MgO [157], ou encore Fe/MgO [158,159], ont montré que le site d'adsorption préférentiel à l'interface métal/MgO était l'atome d'oxygène. Pour une géométrie d'adsorption donnée, on voit que $\Delta\phi_p$ dépend faiblement de la nature du métal considéré (de faibles différences n'apparaissant qu'aux très faibles distances de séparation) et est principalement déterminé par la distance à l'interface entre les deux matériaux. La quantité $\Delta\phi_p$ calculée par Goniakowski et Noguera est dans une bonne approximation indépendante du métal considéré, ce qui signifie que les contributions liées à l'hybridation des orbitales à l'interface et au transfert de charge sont négligeables. En d'autres termes, il est ici montré théoriquement que la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal dépend essentiellement de l'effet de polarisation induit par le MgO. Le point intéressant de cette étude est que nous pouvons directement comparer les valeurs théoriques obtenues par ces auteurs à la variation de la partie dipolaire du travail de sortie $\Delta\phi^{dip}$ attribuée à l'effet de polarisation du métal induit par le MgO (figure 3.18). L'effet de polarisation induit par le MgO mène à une contribution $\Delta\phi^{comp}$ à la barrière énergétique à l'interface relativement indépendante du métal considéré qui prend des valeurs comprises entre 1 et 2 eV pour les métaux considérés dans le cadre de notre étude (Mg, Al, Fe, Ni, Ag, Pd, Au) (voir figure 3.17). Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues par Goniakowski et Noguera pour un site d'adsorption oxygène et des distances de séparation d_{sep} typiquement comprises entre 2 et 3 Å.

En résumé, la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal peut donc être obtenue dans le cadre du modèle de Schottky-Mott en tenant compte de la réduction du travail de sortie du métal du fait d'un fort effet de polarisation du substrat métallique induit par le MgO relativement indépendant de la nature du métal considéré dans le contact Schottky (figure 3.23).

L'expression de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal s'écrit alors :

$$\phi_{Bp} = IP - \phi_m^* = IP - \phi_m - \Delta\phi^{comp} \quad (3.13)$$

Où IP est le potentiel d'ionisation du MgO que nous avons déterminé à 7.15 ± 0.15 eV, ϕ_m le travail de sortie du métal et $\Delta\phi^{comp}$ la contribution énergétique de l'effet de polarisation induit par le MgO menant à la réduction du travail de sortie. Dans le cas de l'interface MgO/Ag(001), on retrouve bien la hauteur de barrière Schottky de 3.85 ± 0.10 eV pour $\Delta\phi^{comp} = -1.10$ eV.

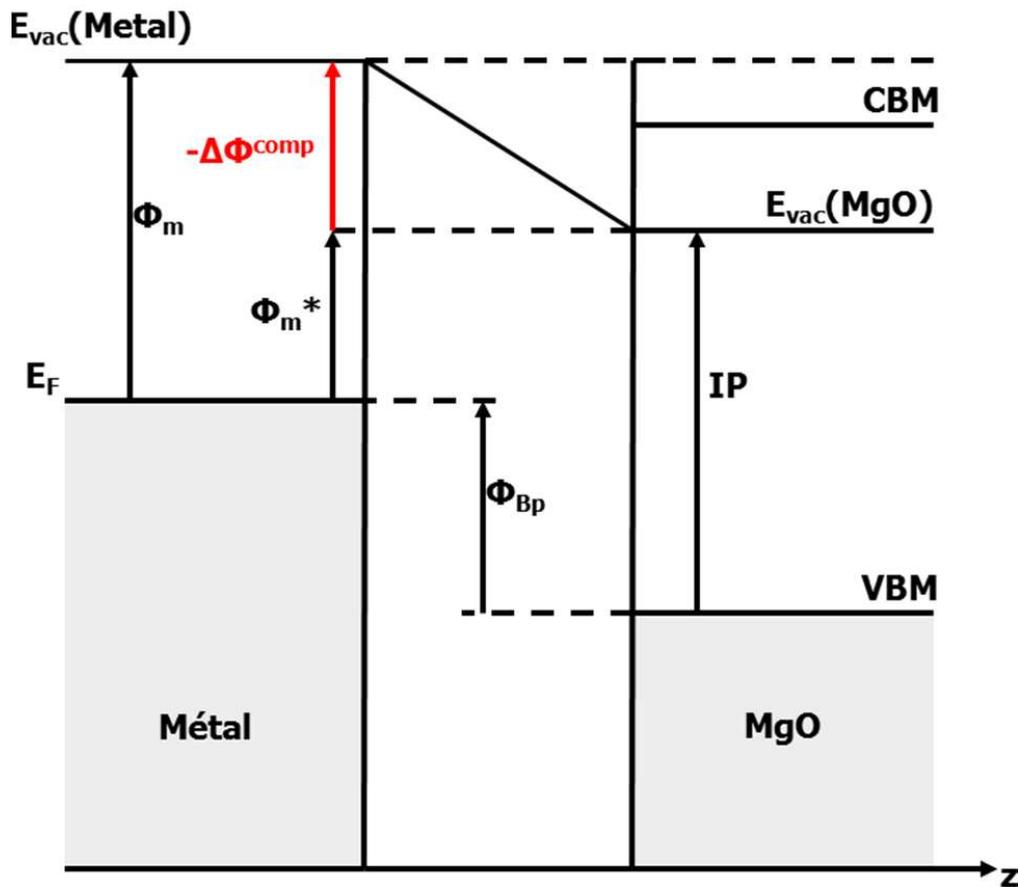


Figure 3.23: Diagramme de bandes schématique de l'interface métal/MgO. La hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal est obtenue dans le cadre du modèle de Schottky-Mott en tenant compte de la réduction du travail de sortie du métal du fait de l'effet de compression électrostatique induit par le MgO.

Remarque: Notons toutefois que la variation de travail de sortie induit par une monocouche d'oxyde peut être sensiblement différente de celle causée par un film plus épais. En effet, parce que les propriétés électroniques des oxydes isolants sont fortement dépendantes du potentiel électrostatique créé par les ions du réseau, la géométrie en monocouche est susceptible de les moduler très fortement. La structure électronique, le *rumpling*, ou encore l'interaction de type force image avec le métal sont des mécanismes physiques généralement à reconsidérer dans la limite ultra-mince correspondant à la monocouche [50].

3.4 Conclusion

L'originalité de l'étude présentée dans ce chapitre repose sur la détermination et la vérification expérimentale des différents concepts physiques théoriquement bien établis concernant la physique des interfaces métal/diélectrique à l'échelle ultra-mince. A travers l'étude par photoémission de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001), nous avons étudié la formation de la structure électronique à l'interface MgO/métal. Nous avons déterminé le travail de sortie ϕ_m^* du système, la hauteur de barrière Schottky ϕ_{Bp} à l'interface, et le potentiel d'ionisation IP du MgO afin de discuter la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) et plus généralement à l'interface MgO/métal

Tout d'abord, nous avons montré que la structure électronique d'un film mince de MgO d'épaisseur de 3 monocouches était sensiblement identique à celle d'un MgO massif et que l'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) avait lieu dans les deux premières monocouches. Nous avons également mis en évidence, par la mesure du seuil d'émission des électrons secondaires, la forte réduction du travail de sortie du métal induit par le dépôt de MgO.

Ensuite, notre étude a confirmé que le transfert de charge à l'interface MgO/métal était négligeable et que la quasi-totalité du dipôle à l'interface était gouverné par un effet de polarisation du métal induit par le MgO fortement ionique. La hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal peut donc être déterminée en première approximation dans le cadre du modèle de Schottky-Mott en tenant compte de la réduction du travail de sortie du métal du fait d'un fort effet de polarisation induit par le MgO [1].

Chapitre 4

Vers le contrôle de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal

4.1 Motivations

Dans la problématique de la catalyse hétérogène et de ses applications, la modification du travail de sortie d'un système métal/oxyde est un paramètre clé pour la détermination de l'état de charge de nanoparticules supportées agissant comme catalyseurs dans des réactions chimiques d'intérêt [5,160]. Il est maintenant bien établi que les films minces de MgO déposés sur des surfaces métalliques constituent des substrats modèles pour la préparation de nanoparticules métalliques chargées [5,161]. Il a été notamment démontré que des nanoparticules d'Ag, liées à des lacunes d'oxygène à la surface de monocristaux de MgO, étaient chargées négativement et devenaient, par conséquent, chimiquement très réactives [162]. De plus, la capacité à obtenir des nanoparticules d'Ag chargées à la surface de films minces de MgO(001) déposés sur un monocristal d'Ag(001) a récemment été mise en évidence par Sterrer *et al.* [163,164]. Le mécanisme de transfert de charge de l'Ag vers les nanoparticules d'Ag a été relié à la réduction de la barrière tunnel du fait de la diminution du travail de sortie induit par la présence du MgO [1,51,52,165]. En d'autres termes, ces systèmes constituent une nouvelle classe de matériaux dans lesquels l'état de charge de nanoparticules est conditionné par la structure électronique à l'interface métal/oxyde. Dans ce contexte, la possibilité de contrôler et de modifier les propriétés physiques des systèmes à applications catalytiques nécessite une connaissance et un contrôle préalable de la structure électronique à l'interface métal/oxyde.

Nous nous sommes donc intéressés à l'étude, par photoémission, des propriétés électroniques de barrières tunnel ultraminces de MgO déposées sur un substrat d'Ag(001) en fonction des conditions de croissance de la couche d'oxyde. Les différents résultats présentés dans ce chapitre rendront compte de la possibilité de contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/Ag(001), et plus généralement à l'interface MgO/métal, par une simple optimisation des conditions de croissance de la couche d'oxyde.

4.2 Procédures expérimentales

Cette étude traite de la capacité à contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en modifiant les conditions de préparation de la couche d'oxyde. Nous avons étudié la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001) pour une couche d'oxyde d'épaisseur de 8 monocouches en fonction de la température du substrat T^{growth} et de la pression partielle d'oxygène $P(O_2)$ utilisée pour la croissance du MgO. La procédure de préparation de la surface d'Ag(001) est identique à celle préalablement exposée et mène au travail de sortie de 4.4 eV. Les couches de MgO d'épaisseurs de 8 ML sont élaborées par co-évaporation de Mg et d'oxygène moléculaire (O_2) pour différentes températures T^{growth} du substrat et pressions partielles d'oxygène $P(O_2)$.

Dans un premier temps, nous avons établi, pour une température de substrat donnée, la pression partielle minimale en oxygène nécessaire à la saturation du taux de croissance du MgO pour une température de la cellule de Knudsen de Mg fixée (270°C) (voir chapitre 2). Pour une température T^{growth} de 293 K, une pression partielle d'oxygène $P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar est largement suffisante pour atteindre la saturation du taux de croissance, c'est à dire assurer l'oxydation complète des atomes de Mg restant à la surface de l'échantillon, la pression minimale que nous avons estimée pour cela étant de 2.3×10^{-8} mBar (voir chapitre 2). L'échantillon de 8 ML de MgO/Ag(001) obtenu avec ces conditions de croissance constitue l'échantillon de référence dans toute la suite de cette étude. Ensuite, nous avons élaboré deux séquences d'échantillons en faisant varier, d'une part, la température T^{growth} entre 293 et 473 K pour une pression partielle $P(O_2)$ de 1.5×10^{-7} mBar, et d'autre part, la pression partielle $P(O_2)$ entre 1.5×10^{-7} mBar et 5×10^{-6} mBar pour une température T^{growth} de 453 K. La table 4.1 résume les conditions de croissance utilisées pour la croissance des différents échantillons de MgO sur l'Ag(001).

Sample number	$P(O_2)$ (mBar)	T^{growth} (K)
1(reference)	1.5×10^{-7}	293
2	1.5×10^{-7}	423
3	1.5×10^{-7}	453
4	1.5×10^{-7}	473
5	8×10^{-7}	453
6	5×10^{-6}	453

Table 4.1 Récapitulatif des échantillons étudiés et des différentes conditions de croissance utilisées ($P(O_2)$, T^{growth}).

Notons que les temps de croissance ont systématiquement été ajustés afin de tenir compte de l'effet de la température sur la vitesse de croissance et d'obtenir une épaisseur standard de 8ML pour la couche de MgO. Une augmentation de la température de l'échantillon se traduit, en effet, par la réduction de la vitesse de croissance due à une plus grande ré-évaporation des atomes de Mg. Cela implique également que les expériences réalisées restent toujours dans le régime de saturation du taux de croissance. La stœchiométrie et la structure cristalline de la surface 1×1 du MgO ont été respectivement contrôlées par XPS et RHEED. La relation d'épitaxie entre le MgO et l'Ag(001) est $\text{MgO}(001)[100]//\text{Ag}(001)[100]$.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Résultats UPS/XPS en fonction des conditions de croissance du MgO

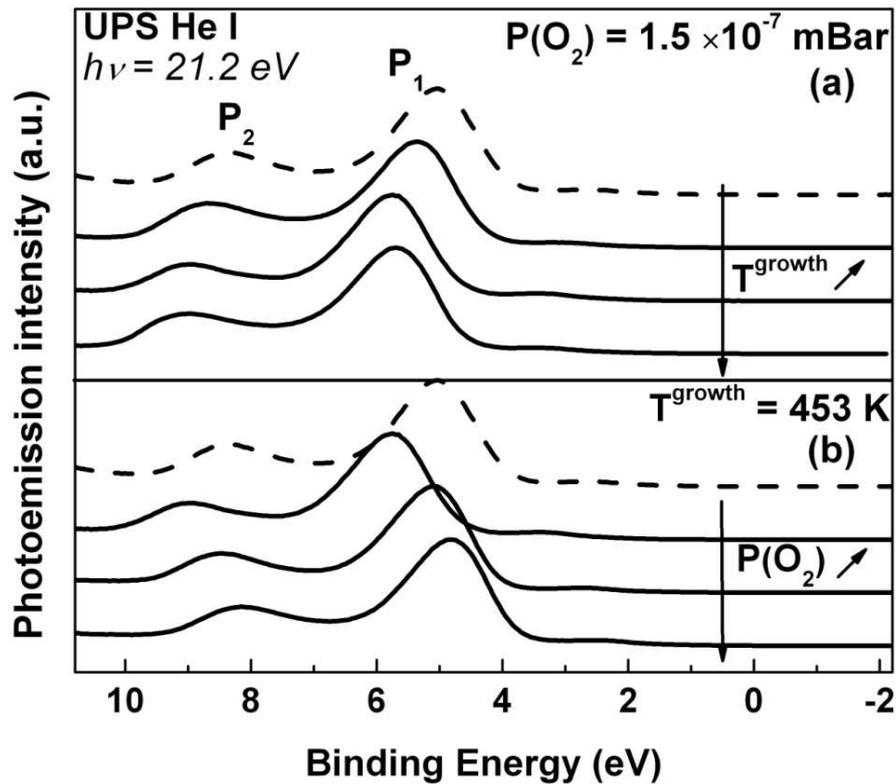


Figure 4.1: Spectres de photoémission UV, excités en HeI et enregistrés en incidence normale, de la bande de valence associée aux différentes couches de MgO d'épaisseurs de 8 ML. (a) $P(\text{O}_2)=1.5 \times 10^{-7}$ mBar et $T^{\text{growth}}=293, 423, 453,$ et 473 K (échantillons 1, 2, 3, et 4). (b) $T^{\text{growth}}=453$ K et $P(\text{O}_2)=1.5 \times 10^{-7}, 8 \times 10^{-7},$ et 5×10^{-6} mBar (échantillons 3, 5, et 6). Le spectre en pointillés correspond à l'échantillon de 8ML de MgO/Ag(001) de référence obtenu avec $T^{\text{growth}}=293$ K et $P(\text{O}_2)=1.5 \times 10^{-7}$ mBar. Les spectres ont été normalisés par rapport à leur maximum puis décalés en ordonnée pour une meilleure visibilité.

La figure 4.1 présente les spectres de photoémission UV, excités en HeI, et enregistrés en incidence normale, des deux séries d'échantillons. On montre en (a) les spectres de la bande de valence du MgO en fonction de la température T^{growth} pour une pression partielle $P(O_2)$ de 1.5×10^{-7} mBar et en (b) les bandes de valence obtenues en fonction de la pression partielle en oxygène $P(O_2)$ pour une température T^{growth} de 453 K. La référence en énergie est prise au niveau de Fermi E_F de l'Ag(001) et la méthode de détermination du sommet de bande de valence (VBM) du MgO est identique à celle présentée dans le chapitre précédent.

Dans tous les cas, on observe la structure de bande du MgO massif avec les deux structures P_1 et P_2 séparées d'environ 3.3 eV correspondant à la densité d'états $O2p$ de la bande de valence (VB DOS). La forme spectrale de la bande de valence du MgO et la distance entre les structures P_1 et P_2 sont donc indépendantes des conditions de croissance utilisées pour la croissance du MgO, ce qui indique que les structures électroniques des différents films de MgO sont identiques. On relève cependant, en fonction de T^{growth} et de $P(O_2)$, un décalage rigide en énergie de la bande de valence. L'effet de la température de croissance est clair et systématique : pour une pression partielle d'oxygène donnée, une augmentation de T^{growth} mène à un décalage de la bande de valence vers les plus hautes énergies de liaison (figure 4.1 (a)). Ensuite, en partant d'une température de croissance élevée (ici 453 K), une augmentation de $P(O_2)$ restitue progressivement la position énergétique initiale, avec un décalage de la bande de valence vers les plus faibles énergies de liaison (figure 4.1 (b)). A ces décalages de la bande de valence sont associés des décalages énergétiques de mêmes valeurs du travail de sortie. Le potentiel d'ionisation reste donc constant, ce qui confirme que l'on ne modifie pas la structure électronique des films de MgO.

Afin de s'assurer que les changements dans la position énergétique du sommet de bande de valence reflètent bien une variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001), i.e., des hauteurs de barrières Schottky différentes, nous avons également mené une étude XPS en rayonnement Al $K\alpha$. Nous nous sommes intéressés, en particulier, aux positions en énergie du niveau de cœur $O1s$ et à la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg fournissant un photoélectron et un électron Auger d'énergies cinétiques autour de 956 et 1180 eV (pics 1D), respectivement (figure 4.2).

L'analyse XPS révèle la présence de décalages énergétiques systématiques du niveau $O1s$ et des pics 1S et 1D correspondant à l'état final à deux trous $Mg2p^4$ de la transition $MgKL_{23}L_{23}$, avec une dépendance sur les conditions de croissance qui est exactement la même que celle discutée pour la bande de valence. Pour extraire l'information des spectres XPS, nous avons utilisé le logiciel de simulation numérique IGOR qui, rappelons-le, utilise un algorithme dont le but est de minimiser l'écart quadratique moyen entre les spectres expérimentaux et les simulations.

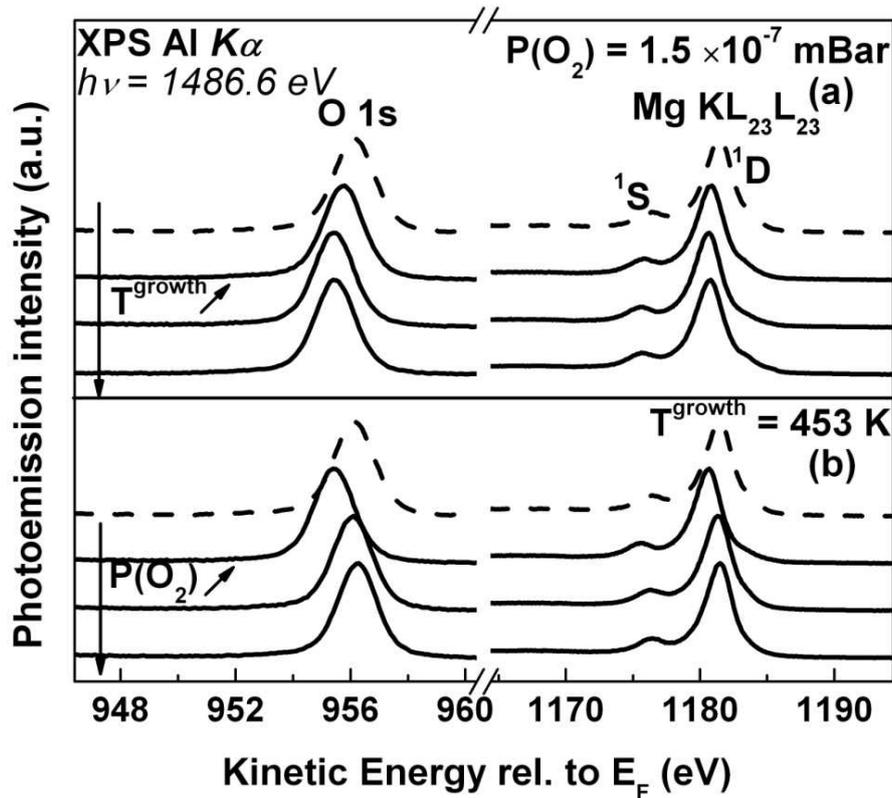


Figure 4.2: Spectres XPS en rayonnement Al $K\alpha$ des différents échantillons de MgO montrant le niveau de cœur O1s et la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg enregistrés en incidence normale. (a) $P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=293, 423, 453,$ et 473 K (échantillons 1, 2, 3, et 4). (b) $T^{growth}=453$ K et $P(O_2)=1.5\times 10^{-7}, 8\times 10^{-7},$ et 5×10^{-6} mBar (échantillons 3, 5, et 6). Les spectres en pointillés correspondent à l'échantillon de 8ML de MgO/Ag(001) de référence obtenu avec $T^{growth}=293$ K et $P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar. Les spectres ont été normalisés par rapport à leur maximum puis décalés en ordonnée pour une meilleure visibilité.

Le profil du pic O1s est ajusté par une fonction de Voigt de largeur à mi-hauteur (FWHM) de 1.4 eV. La procédure d'ajustement nous a montré que les intensités intégrées, comme le profil gaussien et la largeur à mi-hauteur des différents spectres O1s étaient sensiblement identiques quelque soient les conditions de croissance de la couche de MgO utilisées. De plus, nous avons observé que l'intensité intégrée et la largeur à mi-hauteur de 2.7 eV du pic 1D de la transition Auger restaient quasiment inchangées pour les deux séries d'échantillons.

La figure 4.3 présente les décalages en énergie du niveau O1s et du pic 1D de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg que nous avons extraits de la procédure d'ajustement et les positions du sommet de bande de valence du MgO en fonction de T^{growth} et $P(O_2)$. Ces décalages sont exprimés en énergie de liaison relativement aux positions énergétiques des spectres XPS et UPS associés à l'échantillon de référence.

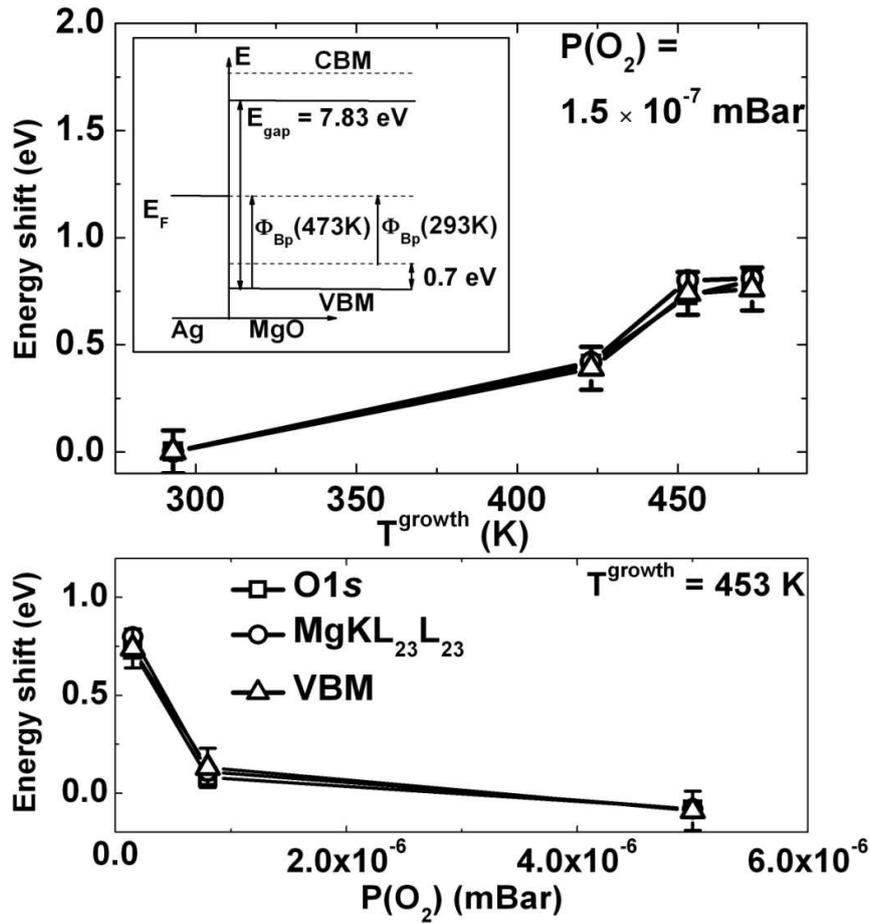


Figure 4.3: Décalages en énergie du niveau O1s, du pic ¹D de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg et des positions du VBM du MgO en fonction de T^{growth} et $P(O_2)$. Ces décalages sont exprimés en énergie de liaison relativement aux positions énergétiques des spectres XPS et UPS associés à l'échantillon de référence obtenu pour $T^{growth}=293$ K et $P(O_2)=1.5 \times 10^{-7}$ mBar. On montre également dans l'insert le diagramme de bandes schématique de l'interface MgO/Ag(001) pour les échantillons de 8 ML de MgO/Ag(001) obtenus à 293 et 473 K pour $P(O_2)=1.5 \times 10^{-7}$ mBar. $\phi_{Bp}(293$ K) et $\phi_{Bp}(473$ K) sont les hauteurs de barrière Schottky obtenues à 293 K et 473 K, respectivement, et $E_g = 7.83$ eV, la largeur de la bande interdite du MgO massif [135].

Nous voyons clairement, sur la figure 4.3, que les décalages en énergie sont identiques dans la limite de la précision de la détermination du sommet de bande de valence estimée à ± 0.1 eV. Par conséquent, sachant que nous n'observons aucun élargissement des spectres XPS et de la bande de valence du MgO, nous pouvons exclure toute variation de la courbure de bande au sein de la couche relativement à l'échantillon de référence. Ainsi, nos mesures indiquent clairement une variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) et rendent compte de la possibilité de contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface sur 0.7 eV par une simple optimisation des conditions de croissance de la couche de MgO (voir insert figure 4.3).

4.3.2 Mise en évidence de la présence d'atomes de Mg métalliques à l'interface par l'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg

La question qui se pose naturellement suite à ces observations concerne alors l'origine de la dépendance de la hauteur de barrière Schottky vis-à-vis de T^{growth} et $P(O_2)$. Tout l'intérêt de l'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg réside dans sa grande sensibilité à un changement d'environnement physique. Pour illustrer ces propos, nous présentons, sur la figure 4.4, les spectres de photoémission de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus par Benedetti *et al.* à travers l'étude du dépôt de Mg sur un substrat de 12 ML de MgO/Mo(001) [166]. L'insert de cette figure présente la procédure de décomposition du spectre utilisée par ces auteurs pour l'identification des multiplets associés aux espèces ionique (Mg^{2+}) et neutre (Mg^0) du Mg. Comme nous pouvons le voir sur la figure 4.4, l'écart énergétique entre les multiplets associés au MgO et au Mg est relativement important et atteint une valeur de l'ordre de 4-5 eV. Ainsi, à travers l'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg, il est aisé de mettre en évidence la présence d'espèces du Mg chimiquement inéquivalentes dans des films de MgO obtenus sous des conditions de croissance différentes.

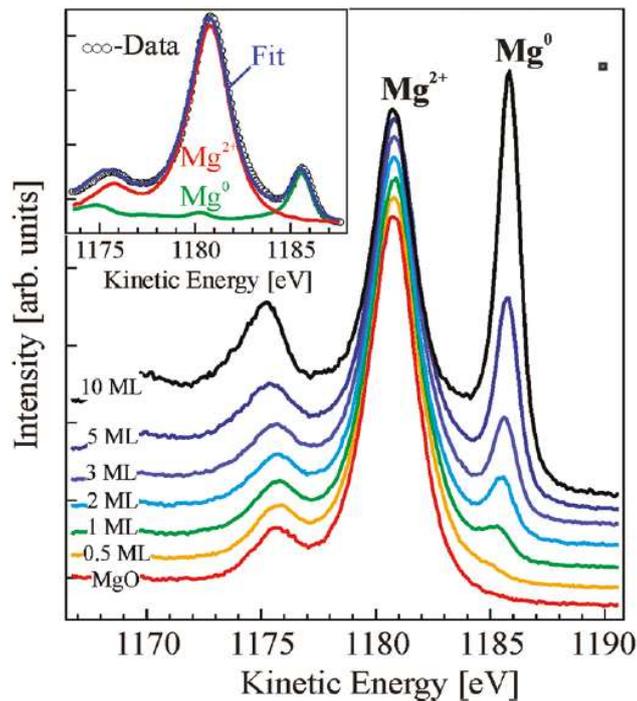


Figure 4.4: Spectres de photoémission de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus par Benedetti *et al.* à travers l'étude du dépôt de Mg sur un substrat de 12 ML de MgO/Mo(001). L'insert de cette figure présente la procédure de décomposition du spectre utilisée pour l'identification des multiplets associés aux espèces ionique (Mg^{2+}) et neutre (Mg^0) du Mg (d'après réf. [166]).

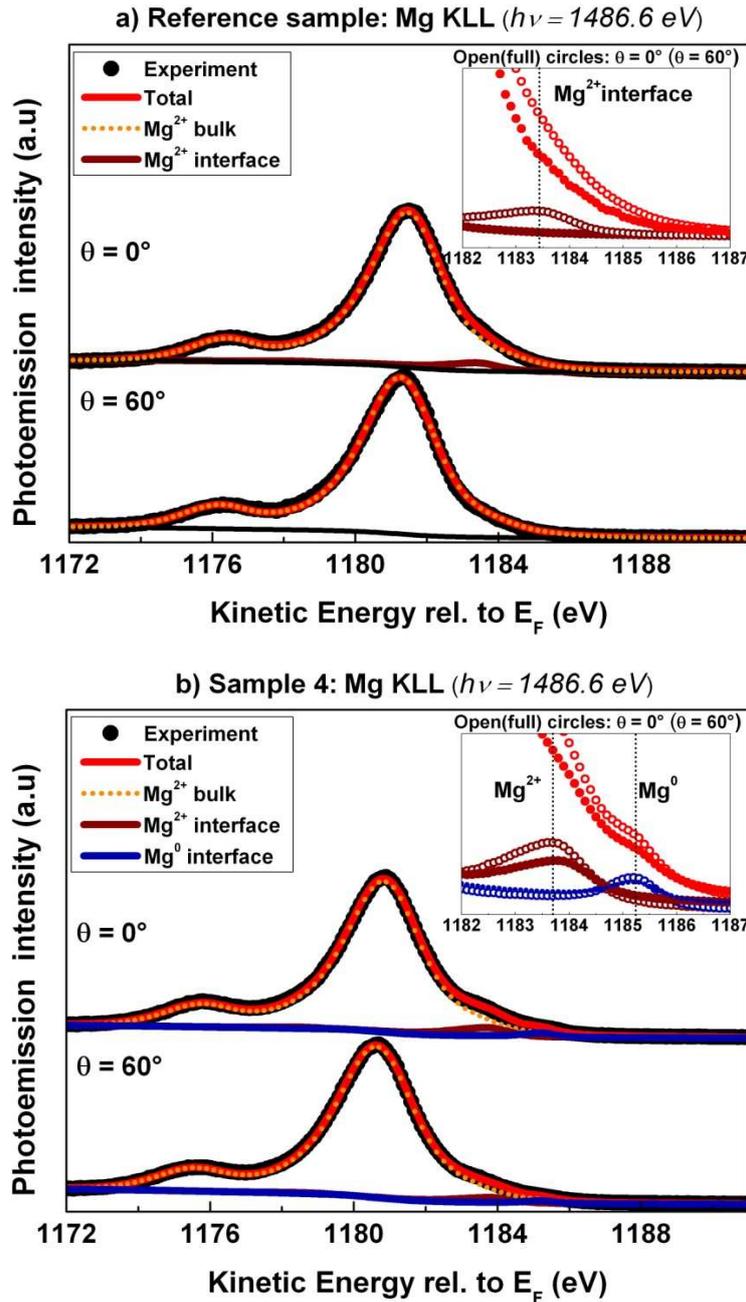


Figure 4.5: Spectres XPS en rayonnement Al K α de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus pour l'échantillon n°1 de référence ($P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=293$ K) (a) et pour l'échantillon n°4 ($P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=473$ K) (b) en incidences normale ($\theta=0^\circ$ cercles ouverts) et rasante ($\theta=60^\circ$ trait plein). Les spectres de photoémission ont été normalisés à leur maximum. La procédure de décomposition nécessaire à l'identification des multiplets associés aux espèces ionique (Mg^{2+} bulk et Mg^{2+} interface) et neutre (Mg^0 interface) du Mg utilise des composantes expérimentales correspondant, respectivement, à un échantillon massif de MgO (16 ML), à 1 ML de MgO/Ag(001) et à un échantillon de Mg massif de référence (voir texte). On montre dans l'insert un gros plan de la région spectrale située entre 1182 et 1187 eV pour les deux géométries d'analyse $\theta=0^\circ$ (cercles ouverts) et $\theta=60^\circ$ (cercles pleins).

La figure 4.5 présente les spectres XPS en rayonnement Al K α de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus pour l'échantillon n°1 de référence ($P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=293$ K) (figure 4.5 a)) et pour l'échantillon n°4 ($P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=473$ K) (figure 4.5 b)) en incidences normale ($\theta=0^\circ$) et rasante ($\theta=60^\circ$). Les spectres de photoémission ont été normalisés à leur maximum. Tout d'abord, on remarque, pour les deux échantillons, la présence de légères contributions aux spectres de photoémission, dans la région située entre 1182 et 1187 eV (voir inserts figure 4.5 a) et 4.5 b)). Afin d'identifier l'origine de ces composantes spectrales en termes d'environnements chimique et/ou géométrique, nous avons mené une procédure de décomposition des spectres de photoémission, pour les deux types de géométries d'analyse. La procédure d'ajustement des spectres de photoémission utilise trois spectres expérimentaux correspondant, respectivement, à un échantillon de MgO massif de référence (16 ML de MgO déposée sur l'Ag(001), à 1 ML de MgO/Ag(001)) [167] et à un échantillon de Mg massif (~ 3 nm de Mg déposé sur l'Ag(001)) de référence (pour les détails de la procédure de décomposition des spectres expérimentaux, le lecteur pourra se référer à l'annexe 1 de ce manuscrit).

Que ce soit pour l'échantillon de référence ou pour l'échantillon n°4, la comparaison des spectres de photoémission dans la région d'énergie cinétique comprise entre 1182 et 1187 eV fait apparaître une contribution supplémentaire au spectre de photoémission autour de 1183 eV (contribution notée Mg²⁺ dans les inserts des figure 4.5 a) et b)). Le signal de photoémission présente une atténuation exponentielle qui dépend de la distance parcourue par l'électron Auger pour atteindre la surface. Par conséquent, la comparaison de spectres pris en incidences normale et rasante permet de discriminer des composantes spectrales associées à la surface de celles situées au voisinage de l'interface. La contribution à ~ 1183 eV présente une intensité relative plus importante en incidence normale, ce qui signifie qu'elle trouve son origine au voisinage de l'interface MgO/Ag(001). Enfin, à la différence du spectre de référence, on distingue, pour l'échantillon n°4, une faible structure autour de 1185 eV (contribution notée Mg⁰ dans les inserts des figure 4.5 a) et b)). Là encore, le fait que cette contribution soit plus intense en incidence normale semble indiquer qu'elle trouve, elle aussi, son origine au voisinage de l'interface MgO/Ag(001).

A la vue des résultats obtenus par Benedetti *et al.*, on peut raisonnablement associer la faible structure autour de 1185 eV à la présence d'atomes de Mg non oxydés (Mg⁰) au voisinage de l'interface. La contribution située à 1183 eV est, quant à elle, observable dans les deux spectres de photoémission, indépendamment des conditions de croissance choisies pour la couche d'oxyde. Ceci indique donc qu'il s'agit d'une signature spectrale intrinsèque à la couche d'oxyde dont la présence n'est pas associée à un changement d'environnement chimique à l'interface.

Cette composante a été identifiée, lors de cette thèse, à partir d'expériences de diffraction de photoélectrons que nous présenterons dans le chapitre 5 de ce manuscrit. Il s'agit d'une *signature spectrale correspondant à des atomes de Mg dans le plan de MgO à l'interface MgO/Ag(001)*. En résumé, dans la région située entre 1182 et 1187 eV du spectre de photoémission de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg, on observe des signatures spectrales d'espèces neutres du Mg préférentiellement situées à l'interface (Mg^0 interface) et d'atomes de Mg dans le plan de MgO à l'interface (Mg^{2+} interface).

Notons que la résolution expérimentale des composantes spectrales associées à ces différents environnements est plus facilement obtenue pour une transition Auger qui résulte en un état final à deux trous. En effet, il a été montré théoriquement [168,169] et vérifié expérimentalement [170] que l'énergie de relaxation extra-atomique dans l'état final à deux trous était quatre fois plus importante que celle associée à l'état final à un trou du photoélectron correspondant (l'énergie de relaxation varie comme le carré de la charge de l'atome ionisé). Par conséquent, l'énergie cinétique associée à l'électron Auger étant la différence d'énergie entre l'état initial à un trou et l'état final à deux trous, la contribution des effets d'écrantage dans l'état final aux décalages énergétiques représentatifs d'un atome de Mg dans des environnements physiques différents, sera plus importante pour la transition Auger que pour le niveau de cœur [168,169]. Dans ce travail, bien que les niveaux de cœur aient montré des largeurs suggérant la présence de contributions supplémentaires, il n'a pas été possible de résoudre ces composantes spectrales pour les niveaux $Mg1s$ et $Mg2p$ impliqués dans la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg.

Le but de cette étude est, rappelons-le, d'expliquer la variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) en fonction des conditions de croissance utilisées pour le film de MgO. Nous venons de démontrer, par l'étude de la transition $KL_{23}L_{23}$ du Mg que, pour des conditions de croissance correspondant à une variation de 0.7 eV de la hauteur de barrière Schottky, des atomes de Mg métalliques étaient présents à l'interface MgO/Ag(001). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, les conditions de préparation de la couche d'oxyde définissent les propriétés d'adsorption, de diffusion, et de réaction des atomes de Mg et des molécules d' O_2 à la surface de substrats métalliques ou de MgO(001) [115-120]. Dans la majeure partie des travaux expérimentaux concernant la croissance de MgO sur des surfaces d'Ag(001) [118-120], il n'a pas été observé, ni envisagé la possibilité de réaction entre les atomes de Mg et le substrat d'Ag(001). Afin de tester les propriétés de diffusion du Mg vis-à-vis de la couche d'oxyde et du substrat métallique, nous avons mené deux études spécifiques traitant de la diffusion du Mg à travers le MgO et de la formation d'alliage Mg-Ag(001) à l'interface MgO/Ag(001).

4.3.3 Diffusion du Mg à travers le MgO

Cette étude a été menée sur un échantillon de 4 ML de MgO/Ag(001) ($P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=293$ K). La présence d'une couche d'oxyde moins épaisse va permettre d'obtenir une sensibilité plus importante à l'interface tout en préservant la structure électronique à l'interface (i.e. l'alignement de bandes) correspondant à 8 ML de MgO/Ag(001). Après la croissance de la couche d'oxyde, nous avons déposé 4 ML de Mg métallique (la monocouche de Mg étant définie par rapport à la densité surfacique d'atomes de la surface (001) de l'échantillon) que nous avons ensuite recuites à 533 K pendant 15 minutes. Cette température de recuit a été choisie afin de favoriser, s'il y a lieu, le mécanisme de diffusion des atomes de Mg à travers la couche de MgO, tout en assurant la ré-évaporation du Mg en excès à la surface de l'oxyde (la température de désorption du Mg étant de l'ordre de 493 K).

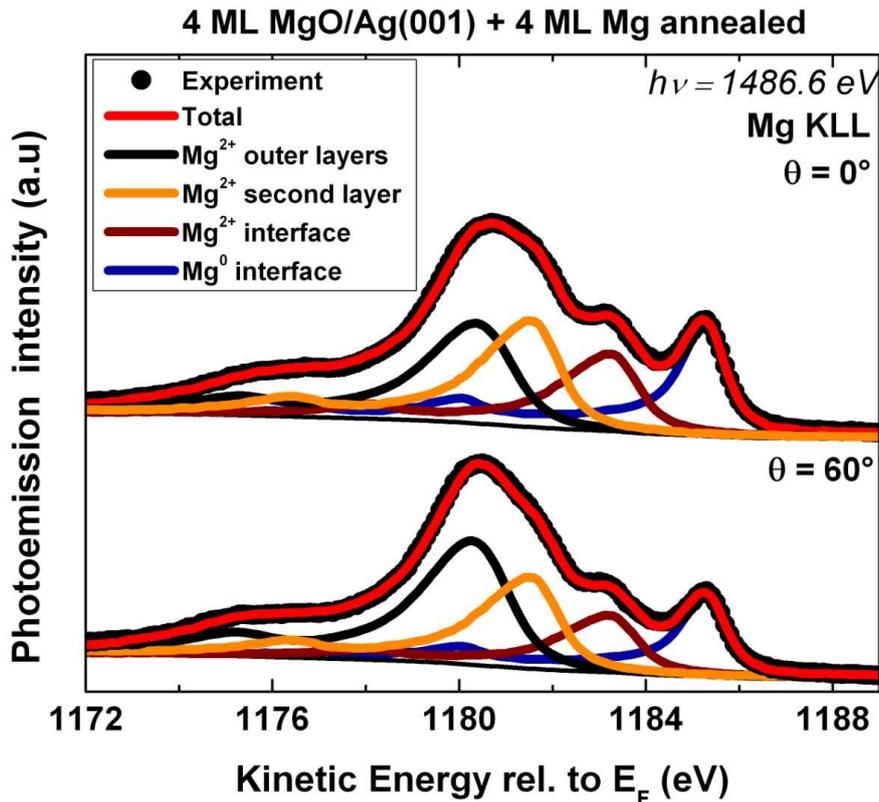


Figure 4.6: Spectres XPS en rayonnement Al K α de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus après recuit, à 533 K, de 4ML de Mg déposées sur 4 ML de MgO/Ag(001) ($P(O_2)=1.5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=293$ K) en incidences normale ($\theta=0^\circ$) et rasante ($\theta=60^\circ$). Les spectres de photoémission ont été normalisés à leur maximum. La procédure de décomposition nécessaire à l'identification des multiplets associés aux espèces ioniques (Mg²⁺ outer layers, Mg²⁺ second layer, et Mg²⁺ interface) et neutres (Mg⁰ interface) du Mg utilise des composantes expérimentales correspondant, respectivement, à 1 ML de MgO/Ag(001) et à un échantillon de Mg massif de référence.

La figure 4.6 présente les spectres XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg excités en rayonnement Al $K\alpha$ et enregistrés en incidences normale ($\theta=0^\circ$) et rasante ($\theta=60^\circ$). La procédure d'ajustement des spectres de photoémission a été menée en utilisant des spectres expérimentaux correspondant à 1 ML de MgO/Ag(001) [167] et à un échantillon de Mg massif de référence.

A partir des procédures d'ajustement des spectres XPS obtenus en incidences normale et rasante, on peut remarquer, que pour ces 4 ML de MgO, nous sommes capables d'identifier trois contributions spectrales différentes :

- Une contribution à ~ 1183 eV associée à des atomes de Mg dans le plan d'interface (Mg^{2+} interface).
- Une contribution associée à des atomes de Mg du deuxième plan de MgO depuis l'interface (Mg^{2+} second layer).
- Et, une contribution correspondant aux atomes de Mg engagés dans les plans de surface et de sub-surface « Mg^{2+} outer layers ».

Notons que, du fait de la particularité des électrons Auger en termes de relaxation électronique dans l'état final, on s'attend à observer des composantes spectrales plus facilement séparables pour les faibles épaisseurs que pour 8 ML de MgO. La démonstration formelle de la possibilité expérimentale d'obtenir *une résolution couche par couche de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg sera menée dans le chapitre 5, dans le cas d'épaisseurs d'oxyde de 2 et 3 ML. L'ajustement du spectre Auger de la figure 4.6 trouvera une pleine justification à la lumière des résultats expérimentaux obtenus par XPD.*

Revenons au point essentiel de la discussion entamée dans ce chapitre. La procédure de recuit du film de 4 ML de Mg métallique déposé sur le MgO mène à l'apparition, dans le spectre Auger, de la structure caractéristique d'atomes de Mg non oxydés (Mg^0) autour de 1185 eV. Rappelons que la température de recuit a été choisie de manière à dépasser la température de désorption des atomes de Mg de la surface du MgO. Il semble donc peu vraisemblable que cette composante soit associée à des atomes de Mg sur la surface du MgO. De plus, la comparaison de spectres pris en incidences normale et rasante montre sans ambiguïté que son intensité relative est plus importante en incidence normale, ce qui signifie qu'elle trouve son origine au voisinage de l'interface MgO/Ag(001). Ceci démontre, par conséquent, que les atomes de Mg, originellement à la surface du MgO, ont diffusé à travers la couche d'oxyde. Une analyse quantitative de l'intensité de la composante métallique du spectre montre que, sur les 4 ML de Mg déposées initialement, environ 1 ML de Mg serait présente à l'interface suite au recuit en considérant que tous ces atomes soient localisés à l'interface MgO/Ag(001). La possibilité, pour les atomes de Mg, de pénétrer le volume de l'oxyde implique l'existence de chemins de diffusion à travers le MgO. L'étude précise du processus de diffusion dépasse le cadre de ce manuscrit, où on s'intéresse plus

particulièrement à l'effet de la présence de Mg interfaciaux sur la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001). On peut néanmoins mentionner l'importance que peuvent jouer les défauts structuraux, comme les lignes de dislocation ou les joints de grains, sur les processus physico-chimiques d'adsorption et de diffusion d'espèces métalliques à la surface d'oxydes [166,171,172].

4.3.4 Mise en évidence de la formation d'alliage Mg-Ag à l'interface MgO/Ag(001)

Nous venons de démontrer que les atomes de Mg diffusent à travers la couche d'oxyde et peuvent se trouver en quantité importante (~ 1 ML) à l'interface MgO/Ag(001). Dans le but d'étudier l'influence de la présence de Mg interfaciaux sur le substrat d'Ag(001) nous avons également procédé à une analyse XPS des niveaux caractéristiques de l'Ag(001). La figure 4.7 présente les spectres XPS du niveau de cœur Ag3*d* (figure 4.7 a)) et de la bande de valence (VB) (figure 4.7 b)) respectivement excités en rayonnement Al K α et Mg K α , pour l'échantillon de 4 ML de MgO/Ag(001) (en noir) et après dépôt de 4 ML de Mg recuites (en rouge). Les spectres ont été normalisés à leur maximum pour faciliter leur comparaison.

Tout d'abord, on voit sur la figure 4.7 a), que la présence d'atomes de Mg « métallique » à l'interface MgO/Ag(001) induit un décalage de (0.20 ± 0.05 eV) vers les plus hautes énergies de liaison du niveau Ag3*d*. Un tel décalage pour un niveau de cœur du cristal d'Ag(001) ne peut s'expliquer que par un déplacement de son niveau de Fermi en raison de la modification de sa densité électronique, et indique la formation d'un alliage Ag-Mg. Il a été observé et prédit de tels décalages énergétiques dans le cas de la formation d'alliage Mg-Ag [173,174]. On remarque également que le plasmon de surface de l'Ag initialement visible sur le spectre à 3.7- 3.9 eV du multiplet 3*d*^{5/2} de l'Ag3*d*, est absent du spectre enregistré après dépôt et recuit des 4 ML de Mg (insert figure 4.7 a)). Notons que la croissance de couches de MgO sur l'Ag induit un décalage énergétique vers les plus faibles énergies de liaison du plasmon de surface [175]. Les plasmons de surface sont des solutions particulières des équations de Maxwell à une interface métal/diélectrique qui correspondent au couplage de l'oscillation collective des électrons de conduction avec le champ électromagnétique évanescence des deux côtés de l'interface. Par conséquent, la formation d'une interface métal/oxyde va induire de nouvelles conditions aux limites pour le champ électrique et va se traduire par une variation de la position en énergie du plasmon de surface. Le fait que le plasmon de surface de l'Ag ne soit plus visible sur le spectre de photoémission de l'Ag3*d* après recuit des 4 ML de Mg indique donc clairement que les atomes de Mg qui ont diffusé à travers la couche de MgO se trouvent dans l'Ag, à proximité de l'interface.

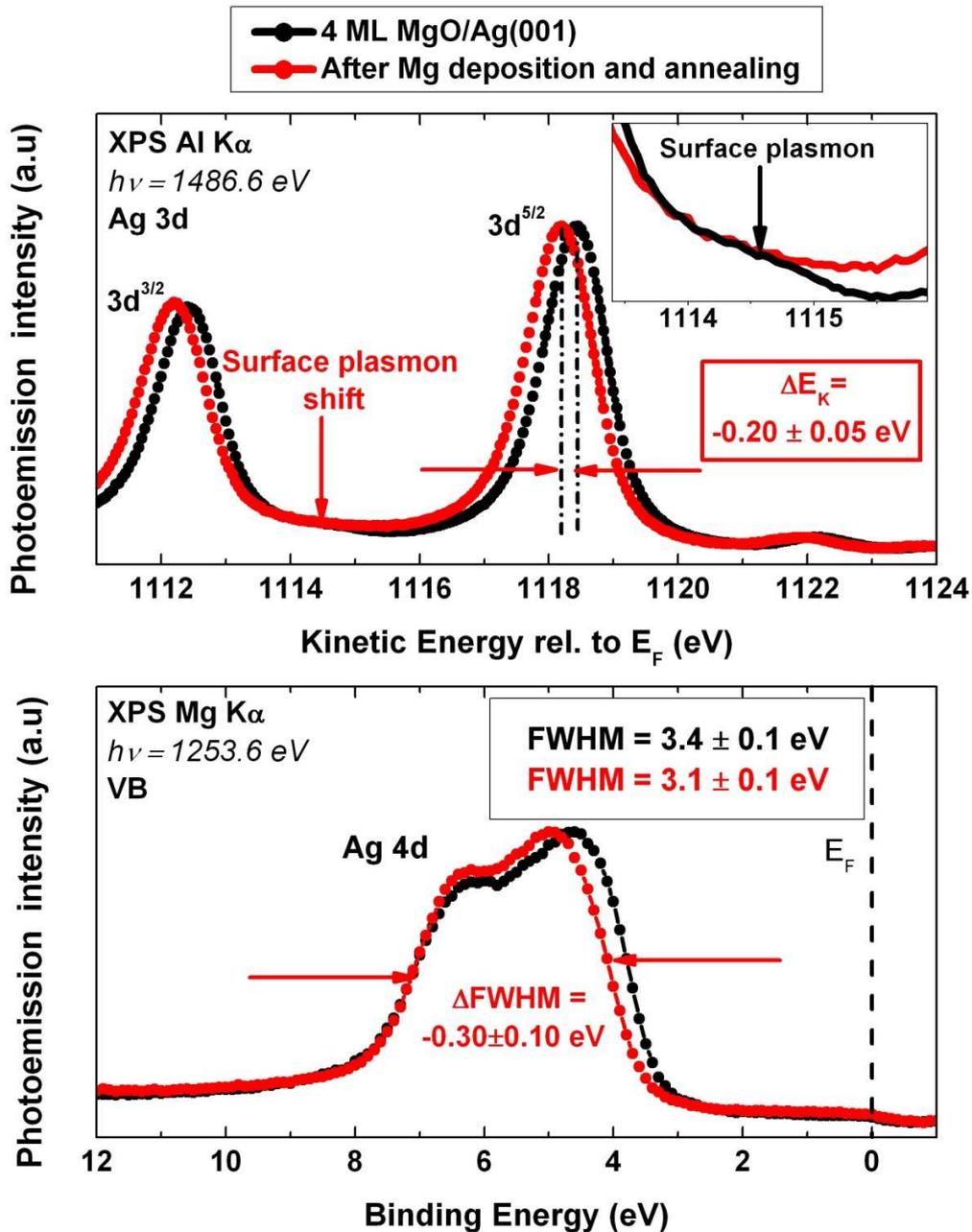


Figure 4.7: a) Spectres XPS en rayonnement Al $K\alpha$ du niveau de cœur Ag3d enregistrés en incidence normale pour l'échantillon de 4 ML de MgO/Ag(001) (en noir) et après dépôt de 4 ML de Mg recuites (en rouge). On montre dans l'insert un gros plan de la région spectrale du plasmon de surface de l'Ag située entre 1113 et 1116 eV. b) Spectre XPS en rayonnement Mg $K\alpha$ de la bande de valence (VB) pour l'échantillon de 4 ML de MgO/Ag(001) (en noir) et après dépôt de 4 ML de Mg recuites (en rouge). Les spectres ont été normalisés par rapport à leur maximum.

L'observation de décalages énergétiques pour le niveau $Ag3d$ et pour le plasmon de surface de l'Ag laisse donc à penser que les atomes de Mg sont venus, après diffusion à travers la couche de MgO, s'allier avec les atomes d'Ag non seulement à l'interface mais aussi dans le volume du substrat. D'après les travaux de Liu *et al.*, la position en énergie de liaison du niveau $Ag3d_{5/2}$ après recuit coïncide avec la position de ce niveau pour un alliage ordonné α' - Ag_3Mg (solution solide substitutionnelle ordonnée à base d'Ag de type cubiques à faces centrées) [174].

Un argument supplémentaire en faveur de la diffusion du Mg dans le substrat d'Ag(001) est fourni par les spectres XPS enregistrés dans la région de la bande de valence (VB) pour 4 ML de MgO/Ag(001) (en noir) et après recuit des 4 ML de Mg (en rouge) de la figure 4.7 b). Le rapport des sections efficaces de photoionisation des bandes électroniques $O2p^6$ du MgO et $Ag4d^{10}$ de l'argent varie avec l'énergie du photon utilisé dans l'expérience de photoémission. Pour une énergie de photon de 1253.6 eV, ce rapport est de l'ordre de 0.02 alors que dans une expérience de photoémission UV (21.2 eV), il est typiquement de l'ordre de l'unité [167]. Par conséquent, la bande de valence que nous observons en XPS reflète principalement la densité d'états $Ag4d$ de la bande de valence du substrat d'Ag(001). On observe une forte diminution de l'ordre de (0.3 ± 0.1 eV) de la largeur (FWHM) de la bande de valence de l'Ag qui varie de 3.4 ± 0.1 eV pour une surface d'Ag(001) pure à 3.1 ± 0.1 eV après traitement. Cette largeur est proche de celles mesurée et calculée par Liu *et al.* dans le cadre d'une étude portant sur la structure électronique d'alliages Mg-Ag ordonnés [174]. Ce fait expérimental confirme donc la formation d'un alliage Mg-Ag à proximité de l'interface MgO/Ag(001). La plus faible largeur de la bande de valence de l'alliage en comparaison de celle de l'Ag(001) pur s'explique par le fait que la largeur de la bande d dépend du nombre de liaisons entre plus proches voisins Ag-Ag et de la distance entre ces deux atomes. Une diminution du nombre de ces liaisons et/ou une augmentation de la longueur de liaison mène à la diminution de la largeur de la bande d du fait du plus faible recouvrement des orbitales $Ag4d$ [174]. En conclusion, l'étude comparée du niveau de cœur $Ag3d$, du plasmon de surface, et de la largeur de la bande d de la bande de valence de l'Ag, indique clairement que les atomes de Mg qui ont diffusé à travers le MgO forment un alliage Mg-Ag sous la couche de MgO.

Le dernier point que nous voudrions mentionner dans le cadre de cette partie, concerne le dépôt d'un film de 3 nm de Mg sur le substrat d'Ag(001). La tendance du Mg à former un alliage avec l'Ag a déjà fait l'objet de plusieurs travaux. Il a été notamment montré par Tegenkamp *et al.* [173] et Moroni *et al.* [176], que le dépôt de couches minces de Mg sur l'Ag(001) menait, dans certaines conditions expérimentales, à la formation d'un alliage de surface Mg-Ag. Cependant, ces auteurs avancèrent que, dans la gamme de température utilisée dans leurs études (~ 290 -530 K), la barrière d'activation du processus de dissolution du Mg dans le volume de l'Ag était assez élevée pour empêcher toute formation d'alliage Mg-Ag de volume.

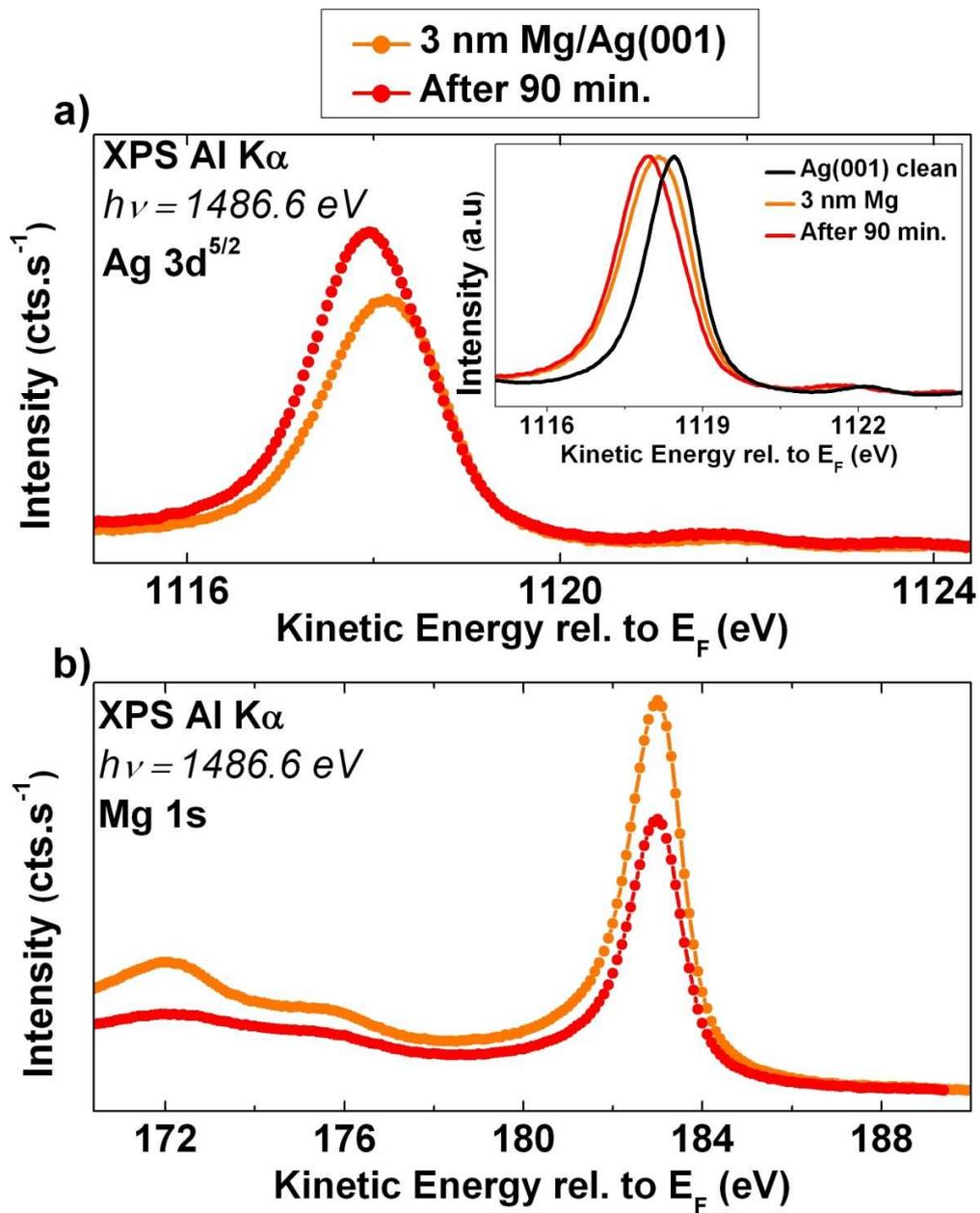


Figure 4.8: Spectres XPS en rayonnement Al K α du niveau de cœur Ag3d_{5/2} (a) et Mg1s (b), enregistrés en incidence normale, pour 3 nm de Mg déposé sur l'Ag(001) en début (en orange) et en fin d'analyse (en rouge). On montre dans l'insert les spectres de photoémission normalisés du niveau Ag3d avant dépôt de Mg (en noir), après dépôt et en début d'analyse (en orange), et 90 minutes après le début de l'expérience de photoémission (en rouge).

La figure 4.8 présente les spectres XPS en rayonnement Al K α du niveau de cœur Ag3d_{5/2} (figure 4.8 a)) et Mg1s (figure 4.8 b)) enregistrés en incidence normale pour 3 nm de Mg déposé sur l'Ag(001) en début (en orange) et en fin d'analyse (en rouge). On montre également, dans l'insert de la figure 4.8 a), les spectres de photoémission normalisés du niveau Ag3d avant dépôt de Mg (en noir), après dépôt et en début d'analyse (en orange), et 90 minutes après le début de l'expérience de photoémission (en rouge).

Tout d'abord, on voit dans l'insert de la figure 4.8 a), que le dépôt du film de 3 nm sur l'Ag(001) induit un décalage de 0.30 ± 0.05 eV vers les plus hautes énergies de liaison du niveau Ag3d. Comme nous l'avons discuté précédemment, un tel décalage pour un niveau de cœur du cristal d'Ag(001) indique la formation d'un alliage Mg-Ag. Le point le plus surprenant, en revanche, repose sur les résultats que nous avons obtenus 90 minutes après le début d'analyse. En effet, on voit qu'au cours du temps, le niveau Ag3d a continué à se décaler vers les plus faibles énergies cinétiques et se trouve, en fin d'analyse, à -0.50 ± 0.05 eV par rapport à sa position initiale dans l'Ag(001) propre. De plus ce décalage coïncide avec une augmentation de l'intensité de l'Ag3d (figure 4.8 a)) et une diminution de l'intensité du niveau de cœur Mg1s (figure 4.8 b)). Une analyse quantitative des intensités de ces niveaux montre, qu'en 90 minutes d'analyse, l'épaisseur du film de Mg est passée de 2.8 à 2.4 nm (pour un libre parcours moyen de 2 nm) correspondant à une diminution du signal du Mg1s et à une moindre atténuation de l'Ag3d de l'ordre de 20%. Ces résultats indiquent donc qu'une partie des atomes de Mg ont diffusé sous la surface de l'Ag au cours du temps. En d'autres termes, nous venons de montrer que la barrière d'activation du processus de dissolution du Mg dans le volume de l'Ag était en fait suffisamment faible pour permettre, même à température ambiante, la formation d'un alliage Mg-Ag.

A ce stade, à partir de l'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg et des propriétés de diffusion du Mg vis-à-vis de la couche d'oxyde et du substrat métallique, nous obtenons les informations décisives suivantes :

- Sous des conditions de croissance du MgO particulières, la variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001), relativement à l'échantillon de 8 ML de MgO/Ag(001) de référence, peut être mise en regard avec la présence d'atomes de Mg « métalliques » (Mg^0) à l'interface MgO/Ag(001).
- L'étude de l'influence d'un recuit sur le dépôt de 4 ML de Mg sur 4 ML de MgO/Ag(001) a révélé que les atomes de Mg peuvent diffuser à travers la couche d'oxyde.

- Ensuite, nous avons montré, par l'étude comparée du niveau de cœur $Ag3d$, du plasmon de surface, et de la largeur de la bande d de l'Ag, que les atomes de Mg qui diffusent à travers le MgO forment un alliage Mg-Ag.
- Enfin, nous avons également mentionné que la barrière d'activation du processus de dissolution du Mg dans le volume de l'Ag était en fait suffisamment faible pour permettre, même à température ambiante, la formation d'un alliage Mg-Ag.

En résumé, le choix des conditions de croissance de la couche d'oxyde, va déterminer la quantité d'atomes de Mg présents à l'interface MgO/Ag(001). Pour un flux de Mg et une température de croissance donnés, un flux d'oxygène moléculaire minimum est nécessaire pour assurer une croissance de MgO sans précipitation ou diffusion des atomes de Mg dans le substrat d'Ag(001). Sinon, pour des conditions de croissance moins riches en oxygène, les atomes de Mg ont une plus grande probabilité de réagir avec l'Ag(001), et par conséquent, les couches de MgO reposeront sur une surface d'Ag(001) contenant des atomes de Mg. Dans le cadre de notre étude, pour une amplitude de variation de la hauteur de barrière Schottky de 0.7 eV, la quantité d'atomes de Mg présents à l'interface MgO/Ag(001) est typiquement comprise entre 0.5 ML et 1ML. Nous nous proposons donc, dans la suite de ce chapitre, d'étudier la formation d'un alliage Mg-Ag sur l'Ag(001) dans ce régime de faibles recouvrements par RHEED et XPD. Ensuite, l'influence de la présence d'atomes de Mg métalliques sur les propriétés électroniques du substrat d'Ag(001) sera étudiée à travers l'étude de l'évolution du travail de sortie de l'alliage de surface Mg-Ag(001) en fonction de la concentration en Mg.

4.3.5 Etude de l'alliage de surface Mg-Ag(001)

Le dépôt de Mg sur la surface d'Ag(001) a été réalisé pour une température de la cellule de Knudsen de Mg de 270°C. L'obtention de 0.5 ML de Mg correspond à un temps d'exposition de 20 s. La caractérisation de l'alliage de surface Mg-Ag(001) a été conduite par diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) et par diffraction de photoélectrons X (XPD). Notons que la caractérisation RHEED de l'alliage a été menée dès la fin de l'exposition au Mg, le temps de transfert de l'échantillon de la chambre oxyde au bâti MBE équipé du dispositif RHEED étant de l'ordre de 2-3 minutes. La caractérisation par XPD, quant à elle, a été réalisée pour un nouvel échantillon, élaboré suivant les mêmes conditions expérimentales, pour éviter toute contamination de la surface avant l'analyse par diffraction de photoélectrons.

Contrôle du dépôt de 0.5 ML de Mg sur l'Ag(001) par RHEED

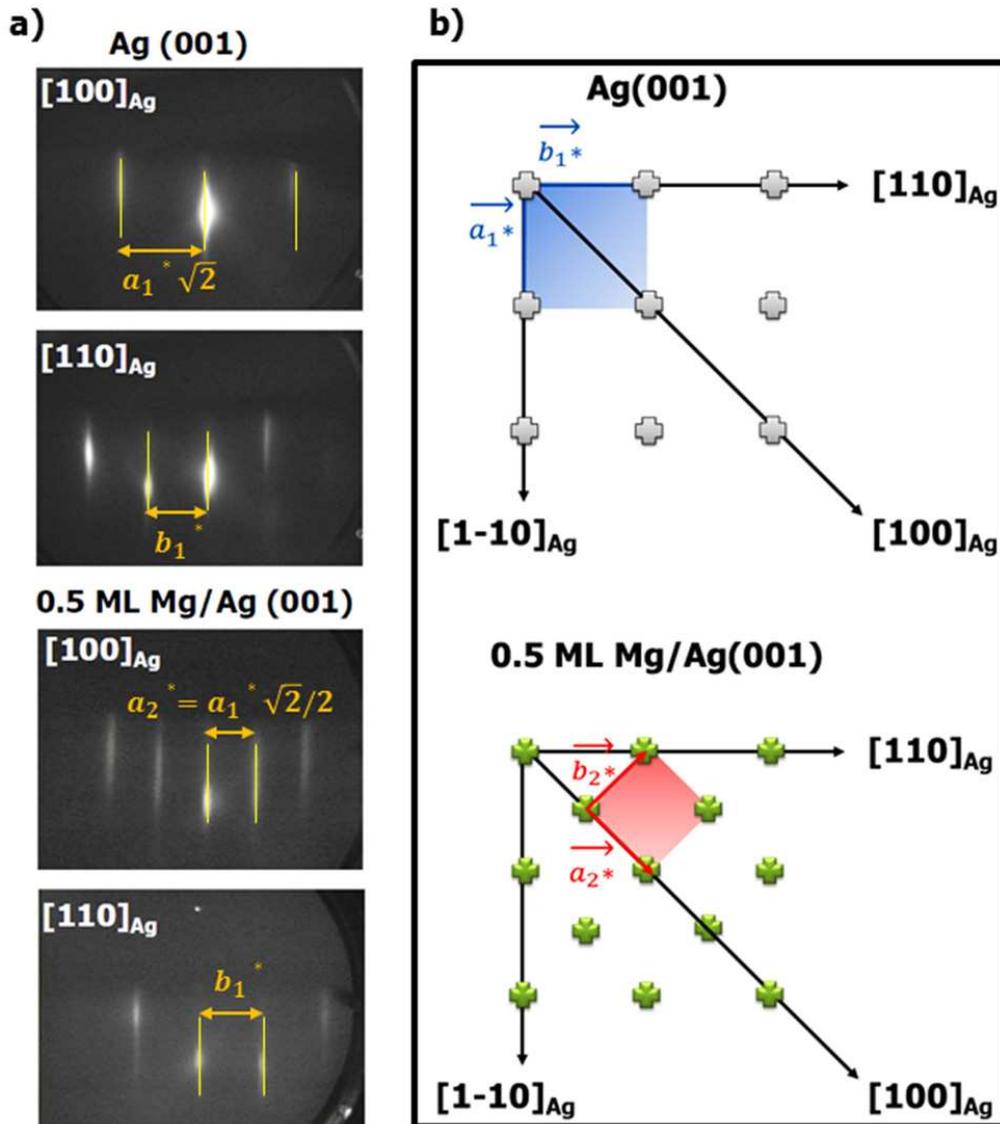


Figure 4.9: a) Clichés RHEED de la surface (1×1) du monocristal d'argent avant dépôt et après exposition à 0.5 ML de Mg suivant les azimuts $[100]$ et $[110]$. b) Représentation schématique des réseaux réciproques associés à la surface d'Ag(001) (croix grises) et à la surface Mg-Ag(001) reconstruite c(2×2) (croix vertes). Les cellules unités de la surface idéale (1×1) et de la surface après dépôt de 0.5 ML de Mg sont définies respectivement à partir des vecteurs de base $(\vec{a}_1^*, \vec{b}_1^*)$ et $(\vec{a}_2^*, \vec{b}_2^*)$ du réseau réciproque.

Les clichés RHEED obtenus pour la surface d'Ag(001) propre et après dépôt de 0.5 ML de Mg sont présentés sur la figure 4.9 a), pour un faisceau d'électrons parallèle aux directions $[100]$ et $[110]$ de l'Ag. On observe, pour la surface propre d'Ag(001), de fines raies de diffraction typiques d'une surface p(1×1) d'Ag présentant une bonne planéité. Les distances entre les raies de diffraction

principales dans les directions [100] et [110] de l'Ag sont respectivement égales à $a_1^*\sqrt{2}$ et $b_1^* = a_1^*$ avec a_1^* et b_1^* modules des vecteurs de base du réseau réciproque de surface (figure 4.9 b), en haut). Après dépôt de 0.5 ML de Mg, la présence de raies de diffraction de surstructure pour l'azimut [100] de l'Ag à mi-distance entre les tiges entières traduit l'existence d'un ordre supplémentaire à la surface (figure 4.9 a), en bas). L'arrangement de 0.5 ML de Mg sur la surface d'Ag(001) observé par RHEED se note $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Mg-Ag(001) ou encore $c(2 \times 2)$ Mg-Ag(001). L'apparition de cette surstructure sur les diagrammes RHEED pour 0.5 ML de Mg déposé sur l'Ag est en très bon accord avec les observations de Tegenkamp *et al.* [173] et Moroni *et al.* [176]. Ces auteurs ont en effet montré que pour un recouvrement de 0.5 ML, les atomes de Mg étaient adsorbés à la surface de l'Ag et produisait une surstructure de type $c(2 \times 2)$. Cependant, les études menées par ces auteurs diffèrent quant à leurs conclusions concernant la formation d'un alliage Mg-Ag induite par une procédure de recuit. Tegenkamp *et al.* ont montré que le recuit à 420 K d'un film de 4 ML de Mg menait à l'apparition d'un alliage de surface Mg-Ag désordonné de concentration en Mg équivalente à celle d'une couche d'épaisseur de 0.5 ML. De leur côté, Moroni *et al.* ont conclu, pour des températures de recuit supérieures à 480 K, à l'apparition d'un alliage Mg-Ag ordonné présentant une structure $c(2 \times 2)$ compatible avec un échange de sites entre les atomes d'Ag et de Mg sur les deux premiers plans de la surface d'Ag(001). En réalité, les techniques utilisées dans ces deux études (*LEED* non dynamique, XPS, UPS, *MDS* : *metastable de-excitation spectroscopy*, R_{He} : *helium reflectivity*) ne permettent pas de proposer un modèle fiable pour expliquer la surstructure $c(2 \times 2)$. Ici, nous proposons une étude par diffraction de photoélectrons (XPD) pour compléter ces premiers travaux. Nous montrerons que le dépôt de 0.5 ML de Mg sur l'Ag(001) à température ambiante mène à la formation d'un alliage de surface Mg-Ag formant une structure pseudomorphe constituée de deux plans atomiques seulement, et qui prolonge le réseau cfc du substrat d'Ag.

Etude de l'arrangement $c(2 \times 2)$ Mg-Ag(001) par XPD

La figure 4.10 a) montre les profils XPD de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg dans les azimuts $[100]_{Ag}$ et $[110]_{Ag}$ pour 0.5 ML de Mg déposé sur l'Ag(001) (en rouge). Les profils XPD du niveau $Ag3d_{5/2}$ pour le cristal d'Ag(001) propre sont aussi présentés à titre de comparaison (en noir). Pour des raisons de commodité, les profils sont normalisés à leur maximum puis décalés en ordonnée d'une quantité arbitraire. Le niveau de cœur $Ag3d$ et la transition Auger sont excités avec la raie $Al K\alpha$, l'énergie cinétique du photoélectron et de l'électron Auger étant respectivement de 1118.4 eV et 1185 eV. On montre également sur la figure 4.10 b) une représentation des structures atomiques du réseau cubique faces centrées dans les azimuts [001] et [011] permettant d'identifier les directions de bas indices qui correspondent aux pics principaux de diffusion vers l'avant pour une structure cubique faces centrées (cfc).

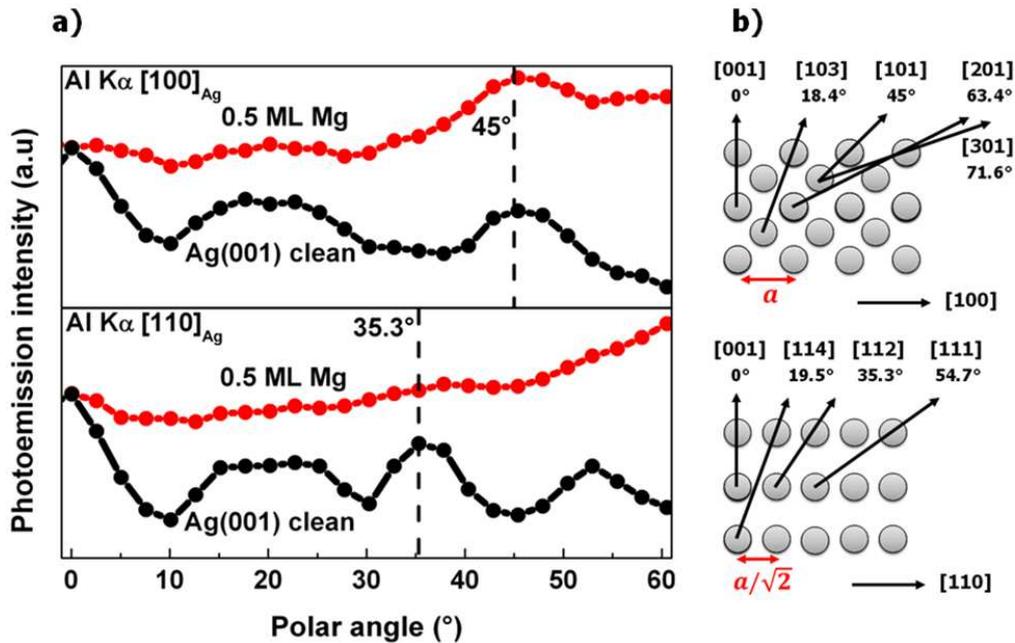


Figure 4.10: a) Profils XPD de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg dans les azimuts $[100]_{Ag}$ et $[110]_{Ag}$ pour 0.5 ML de Mg déposé sur l'Ag(001) (en rouge). Les profils XPD du niveau $Ag3d_{5/2}$ pour le cristal d'Ag(001) propre sont aussi présentés à titre de comparaison (en noir). b) Structures atomiques du réseau cubique faces centrées dans les azimuts $[100]$ et $[110]$. Sont également représentées les rangées atomiques selon lesquelles les photoélectrons ou électrons Auger sont susceptibles d'être diffusés vers l'avant.

Considérons tout d'abord les profils XPD de l'Ag(001) propre dans les azimuts $[100]_{Ag}$ et $[110]_{Ag}$. Les courbes montrent clairement trois structures distinctes indiquant des renforcements d'intensité pour les angles de $\sim 0^\circ$, $\sim 20^\circ$, et $\sim 45^\circ$ dans l'azimut $[100]_{Ag}$ et pour les angles de $\sim 0^\circ$, $\sim 20^\circ$, $\sim 35^\circ$, et $\sim 55^\circ$, dans l'azimut $[110]_{Ag}$. Ces pics sont caractéristiques de la structure cubique faces centrées (cfc) de l'Ag et ont été largement étudiés par différents auteurs [177-181]. En s'aidant de la figure 4.10 b), on voit que le pic à 0° correspond à une diffusion vers l'avant sur les seconds plus proches voisins suivant la direction $[001]_{Ag}$. Les pics à 45° dans l'azimut $[100]_{Ag}$ et à 35° dans l'azimut $[110]_{Ag}$ correspondent, quant à eux, à une diffusion vers l'avant sur les premiers plus proches voisins le long de la direction $[101]_{Ag}$, et de la rangée atomique $[112]_{Ag}$, respectivement. En revanche, les renforcements d'intensité autour de 20° pour les deux azimuts résultent de la superposition complexe d'interférences du premier ordre et de pics de diffusion vers l'avant par des atomes plus éloignés.

Intéressons-nous maintenant aux profils XPD obtenus après dépôt de 0.5 ML de Mg sur le substrat d'Ag(001). Du point de vue des modulations, on constate que ceux-ci sont très différents dans les deux azimuts. En effet, dans l'azimut $[100]_{Ag}$, le profil XPD présente une forme caractéristique avec aucune structure de photodiffraction à 0° et un pic de diffusion vers l'avant à 45° . L'existence de

ce pic à 45° pour un si faible recouvrement indique immédiatement que les atomes de Mg ne sont pas confinés dans un seul plan atomique en surface. En d'autres termes, dans les premiers stades de l'exposition de la surface d'Ag aux atomes de Mg, la croissance n'obéit pas à un mécanisme de type couche par couche. En effet, si tel était le cas, la distribution angulaire de l'intensité de photoémission devrait être isotrope pour des recouvrements inférieurs à 1 ML. Ici, la présence du pic de diffusion vers l'avant à 45° montre sans ambiguïté, que pour au moins une partie des atomes de Mg, il y a un (ou plusieurs) diffuseur(s) sur le chemin menant à l'analyseur. Cela signifie que ces atomes ne sont pas situés dans le premier plan atomique à la surface. On peut voir, par ailleurs, que dans l'azimut $[110]_{\text{Ag}}$, il n'y a pas de modulations significatives. La forme du profil représente simplement la fonction d'appareil de l'analyseur qui reflète principalement la variation de géométrie de collection des électrons (aire éclairée de l'échantillon, efficacité de collection,...) en fonction de l'angle polaire. Par conséquent, on en déduit que, dans cet azimut, il n'y a pas de diffuseurs au-dessus des atomes de Mg.

Considérant alors la figure 4.10 b), il est clair que pour 0.5 ML, les atomes de Mg sont distribués au sein d'une structure pseudomorphe constituée de deux plans atomiques seulement et qui prolonge le réseau cfc du substrat d'Ag. Dans ce cas, les atomes de Mg de la deuxième couche donneront lieu à l'apparition d'un pic de diffusion vers l'avant à 45° dans l'azimut $[100]_{\text{Ag}}$, et on n'observera pas, pour les atomes de Mg de la première couche, de modulations de l'intensité de photoémission dans les deux azimuts.

La question qui se pose alors concerne la nature de la couche de Mg et du diffuseur en premier plan. La forme du profil XPD ne permet pas de dire à elle seule si la double couche pseudomorphe dans laquelle est engagé le Mg émane de l'agglomération en bicouches des atomes déposés, ou de la formation d'un alliage Mg-Ag, ordonné ou non (figure 4.11 a), b), et c) respectivement). Cependant, il semble peu vraisemblable que les atomes de Mg s'agglomèrent en bicouches pour de si faibles recouvrements (figure 4.11 a)). En effet, il a été montré par Tegenkamp *et al.* [173] et confirmé par Moroni *et al.* [176], que le mode de croissance du Mg sur l'Ag(001) obéissait à un mécanisme de type Stranski-Krastanov avec complétion de la première monocouche de Mg *pur* et formation d'îlots 3D pour les recouvrements supérieurs à 1 ML. En outre, comme nous l'avons montré précédemment, les atomes de Mg ont une très forte tendance à former un alliage avec l'Ag, et ceci, même à température ambiante. Ainsi, on peut raisonnablement considérer que, dans les premiers stades de la croissance et pour des recouvrements inférieurs à 1 ML, il se forme un alliage Mg-Ag. Enfin, l'observation par RHEED de la surface Mg-Ag(001) reconstruite $c(2 \times 2)$ pour 0.5 ML, indique clairement que nous avons affaire à un ordre à longue distance, c'est-à-dire à un alliage substitutionnel Mg-Ag ordonné (figure 4.11 b)).

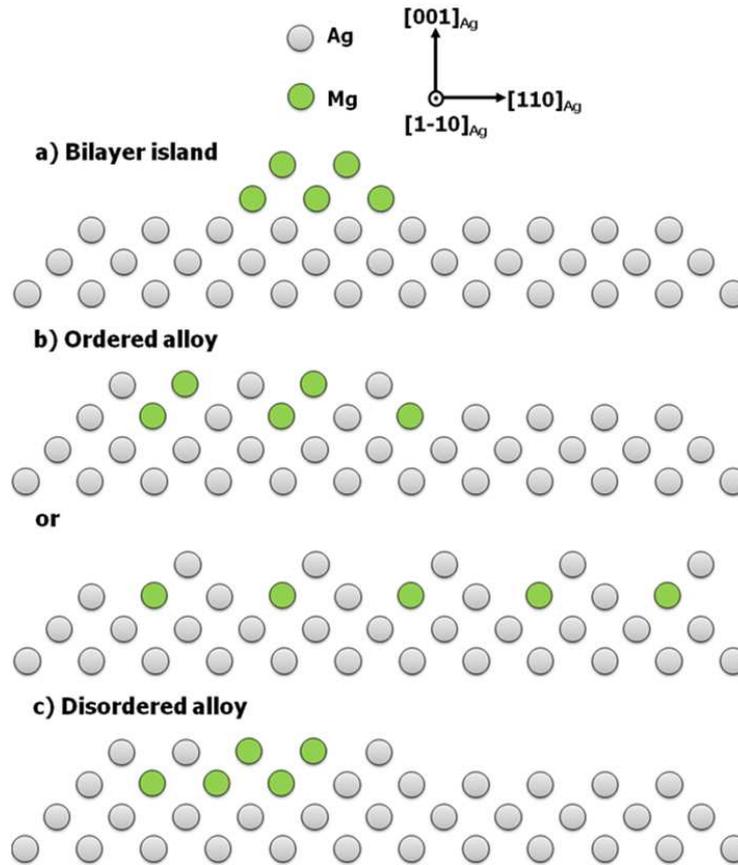


Figure 4.11: Représentations schématiques, en vue de profil, des différentes interprétations possibles du profil XPD de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour 0.5 ML de Mg déposé sur l'Ag(001). a) agglomération en bicouches, b) alliage Mg-Ag ordonné, et c) alliage Mg-Ag désordonné.

Notons, pour finir, que l'anisotropie du pic à 45° dans le profil XPD, reflète directement, dans le cas d'atomes confinés sur deux plans atomiques, la répartition des atomes de Mg entre la première et la deuxième couche. Effectivement, seul un atome de premier plan ne produit aucune modulation autour de cet angle puisqu'il émet de manière isotrope. Des simulations XPD à hautes énergies de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg, dans le cas d'alliage de surface $c(2 \times 2)$ Mg-Ag, sont actuellement en cours afin de confronter nos résultats expérimentaux aux profils XPD théoriques et d'évaluer la proportion d'atomes de Mg distribués dans le premier et le second plan de la double couche pseudomorphe. Nous avons, de plus, mené une étude expérimentale des modulations du niveau de cœur $Mg1s$ (~ 182 eV) en fonction de l'angle azimutal (φ) pour tirer profit du fort caractère isotrope du facteur de diffusion aux faibles énergies cinétiques. Cette étude, confrontée à des calculs théoriques de diffusion multiple, par la méthode d'inversion de matrice (« *full multiple scattering* »), pourra mener à la résolution complète de la structure de l'alliage de surface Mg-Ag pour les faibles recouvrements.

En conclusion, l'analyse croisée RHEED-XPD du dépôt de 0.5 ML de Mg sur l'Ag(001), indique qu'à température ambiante un mélange s'effectue entre les atomes de Mg et d'Ag à l'interface. Par cette interdiffusion limitée à l'interface, le film de Mg ainsi formé, est un alliage de surface Mg-Ag ordonné présentant une structure de type $c(2 \times 2)$ qui reste confiné sur les deux premiers plans atomiques à la surface et qui prolonge le réseau cfc du substrat d'Ag. La résolution complète de la structure de l'alliage nécessite néanmoins des études complémentaires. L'étape suivante de la discussion concerne alors l'influence de la présence d'atomes de Mg métalliques sur les propriétés électroniques à la surface du substrat d'Ag(001). Les résultats de l'étude de l'évolution du travail de sortie du système Mg-Ag(001) en fonction du taux de recouvrement (0-1 ML) en Mg, seront reliés aux variations de la hauteur de barrière Schottky observées à l'interface MgO/Ag(001) en fonction des conditions de croissance de l'oxyde.

Evolution du travail de sortie du système Mg-Ag(001) en fonction de la concentration en Mg

Les dépôts de Mg sur la surface d'Ag(001) ont été réalisés sur le même échantillon et pour une température de la cellule de Knudsen de Mg de 270°C. Le temps de transfert de l'échantillon de la chambre oxyde à la chambre de photoémission est typiquement de l'ordre de 2 min. Après chaque exposition, la caractérisation de l'alliage de surface a été menée par XPS et UPS avec l'enregistrement du spectre Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg et la détermination du seuil d'émission des électrons secondaires, respectivement. Notons que la mesure du seuil de détection de photoémission a été réalisée en début et en fin d'analyse pour chaque échantillon afin de s'assurer de la stabilité de la surface entre deux expositions au Mg successives (le durée entre deux expositions était typiquement de l'ordre de 15-20 min). Les valeurs de travaux de sortie obtenues dans ces conditions ne différaient pas de plus de 0.02 eV, excluant tout phénomène de contamination de la surface au cours de l'analyse par photoémission. La figure 4.12 présente l'évolution du seuil d'émission des électrons secondaires (figure 4.12 a)) et de l'intensité intégrée du spectre de photoémission associé à la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg (figure 4.12 b)) en fonction du temps d'exposition de la surface d'Ag(001) au flux de Mg. On observe, tout d'abord, sur la figure 4.12 a), un décalage progressif du seuil de photoémission vers les plus faibles énergies cinétiques, c'est-à-dire une diminution du travail de sortie de l'Ag(001) en fonction de la concentration en Mg. Ensuite, sur la figure 4.12 b), on remarque que l'intensité intégrée du spectre de la transition Auger varie linéairement avec le temps d'exposition au flux de Mg. Sachant que l'épaisseur référence de 0.5 ML de Mg observée en RHEED et étudiée en XPD est obtenue après un temps d'exposition de 20 s et correspond à une intensité intégrée autour de 2.3×10^4 cts.s⁻¹.eV, nous sommes capables de relier l'intensité intégrée du spectre de photoémission associé à la transition Auger à la quantité de Mg déposée sur le substrat d'Ag(001).

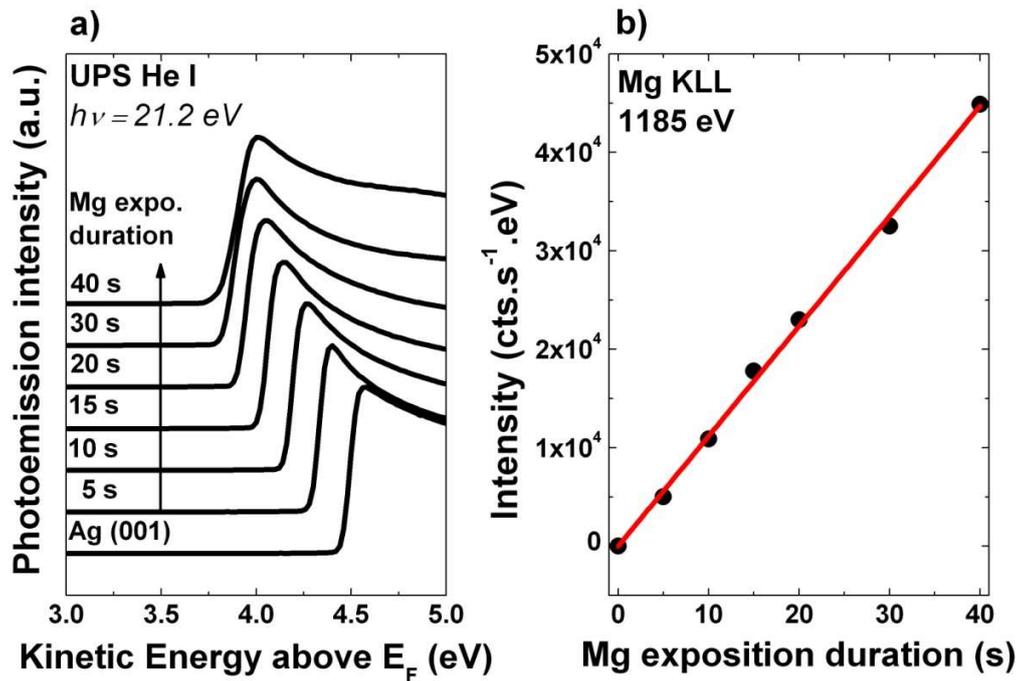


Figure 4.12: a) Spectres UPS du seuil d'émission des électrons secondaires du système Mg-Ag(001) en fonction du temps d'exposition au flux de Mg. Les spectres ont été normalisés et décalés pour une meilleure visibilité. b) Evolution de l'intensité intégrée de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg (1185 eV), à $\theta=0^\circ$, en fonction du temps d'exposition de la surface d'Ag(001) au flux de Mg.

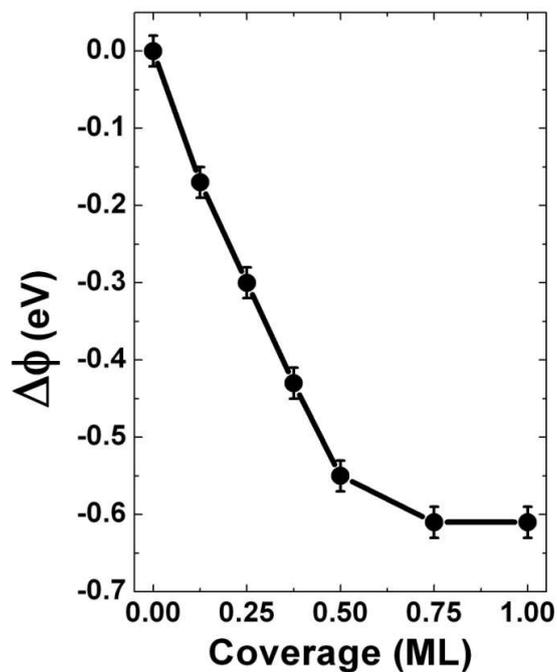


Figure 4.13: Evolution du travail de sortie du système Mg-Ag(001) en fonction du taux de recouvrement (0-1 ML) en Mg.

La figure 4.13 présente l'évolution du travail de sortie du système Mg-Ag(001) en fonction du taux de recouvrement (0-1 ML) en Mg évalué à l'aide de l'intensité intégrée du spectre de photoémission de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg. Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'effet du dépôt de Mg sur le travail de sortie du substrat d'Ag(001) dépend du taux de recouvrement. Pour 0.5 ML de Mg, la variation du travail de sortie de l'Ag s'élève à -0.55 ± 0.02 eV et représente 90% de la diminution totale du travail de sortie (0.61 ± 0.02 eV) obtenue pour un taux nominal de Mg de 1 ML. Cette variation, en très bon accord avec celle obtenue par Tegenkamp *et al.* [173], est toutefois d'un ordre de grandeur inférieur à celles observées pour l'adsorption des métaux alcalins sur des surfaces de métaux de transition tels que Na/Au(100) ($\Delta\phi = -2.60$ eV) ou K/Au(100) ($\Delta\phi = -3.10$ eV) [182]. Pour de tels systèmes, le modèle proposé par Kingdon et Langmuir dans un premier temps [183], et par Gurney [184], dans un second temps, fournit une bonne description du comportement général du processus d'adsorption. Dans cette approche, la forte diminution du travail de sortie observée pour des adsorbats positivement chargés est liée à la présence d'un dipôle de surface induit par un effet de force image entre l'adsorbat chargé et la charge image du côté du métal. Puisque les atomes des métaux alcalins forment facilement des espèces cationiques lorsqu'ils sont déposés à la surface de métaux, il est attendu d'observer de fortes diminutions des travaux de sortie pouvant atteindre plus de 4 eV comme dans le cas du système K/Pt(111) [185] (figure 4.14). Ensuite, pour des taux de recouvrements plus importants, le dipôle de surface diminue en raison de l'augmentation de la répulsion coulombienne entre les espèces chargées qui tend à s'opposer au transfert de charge entre les adatoms et le substrat métallique.

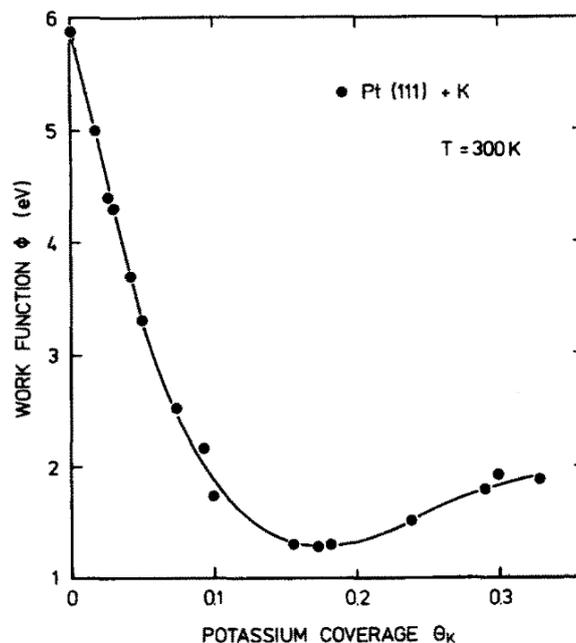


Figure 4.14: Evolution du travail de sortie du Pt(111) en fonction du taux de recouvrement en K (d'après réf.[178]).

Par conséquent, un effet de dépolarisation a lieu au-dessus d'un taux de recouvrement critique, les adatoms retrouvent progressivement leur caractère métallique, ce qui se traduit par une augmentation du travail de sortie jusqu'à la valeur volumique du métal déposé. Ainsi, pour ces systèmes, la variation du travail de sortie en fonction du taux de recouvrement présente un comportement quasi-universel, avec une diminution rapide du travail de sortie qui reflète le processus initial d'ionisation des adatoms, puis une légère augmentation du travail de sortie jusqu'à une valeur caractéristique de la monocouche, du fait de l'effet de dépolarisation. Comme le montre la figure 4.13, l'évolution du travail de sortie du système Mg-Ag(001) en fonction du taux de recouvrement en Mg, n'obéit pas au comportement quasi-universel attendu pour des adsorbats sur des surfaces métalliques. En effet, la diminution quasi-linéaire et la faible amplitude de variation du travail de sortie (-0.61 ± 0.02 eV) ainsi que l'absence d'un taux de recouvrement critique sont autant d'indicateurs d'un mécanisme différent de la simple adsorption de Mg sur la surface d'Ag. A la lumière de nos précédentes observations concernant la formation possible d'alliage de surface Mg-Ag, nous pouvons interpréter cette forme particulière de la variation du travail de sortie en fonction du taux de recouvrement comme étant effectivement liée à la présence d'atomes de Mg dans le(s) plan(s) de surface du substrat d'Ag(001). Dans ce cas, la diminution modérée du travail de sortie et l'absence de l'effet de dépolarisation doivent être pensées à travers la physique des alliages. Bien que cette discussion dépasse le cadre fixé par cette étude, on peut néanmoins supposer que la présence d'atomes de Mg dans le plan d'Ag et la délocalisation de la charge électronique résultant de la formation de liaisons Mg-Ag de type métallique, induiront de faibles variations du dipôle de surface et des effets de dépolarisation négligeables.

Afin de supporter cette interprétation, nous avons réalisé des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour cela, nous avons utilisé le code GPAW (<https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>) fondé sur la méthode des ondes augmentées (*PAW : Projector Augmented Wave*) introduite par Blöchl [186] et implémenté dans l'espace réel [187]. Les calculs ont été réalisés avec des « *slabs* » séparés d'environ 20 Å de vide pour deux types de cellules de bases traitant respectivement des cas d'adsorbats de Mg sur la surface d'Ag(001) et d'atomes de Mg alliés avec l'Ag. Les détails des paramètres de calcul choisis pour réaliser cette étude pourront être trouvés dans l'annexe 2 de ce manuscrit.

La figure 4.15 présente l'évolution du travail de sortie obtenue expérimentalement et celles calculées pour les deux types de structure en fonction du taux de recouvrement en Mg. Pour le cas d'atomes de Mg en adsorbats sur la surface d'Ag(001), nous avons considéré les sites creux (*hollow sites*) comme sites d'adsorption préférentiels des atomes de Mg à la surface de l'Ag(001). La structure en alliage traite, quant à elle, d'une monocouche d'alliage de Mg-Ag situé dans le prolongement du réseau cubique faces centrées (cfc) de l'Ag(001).

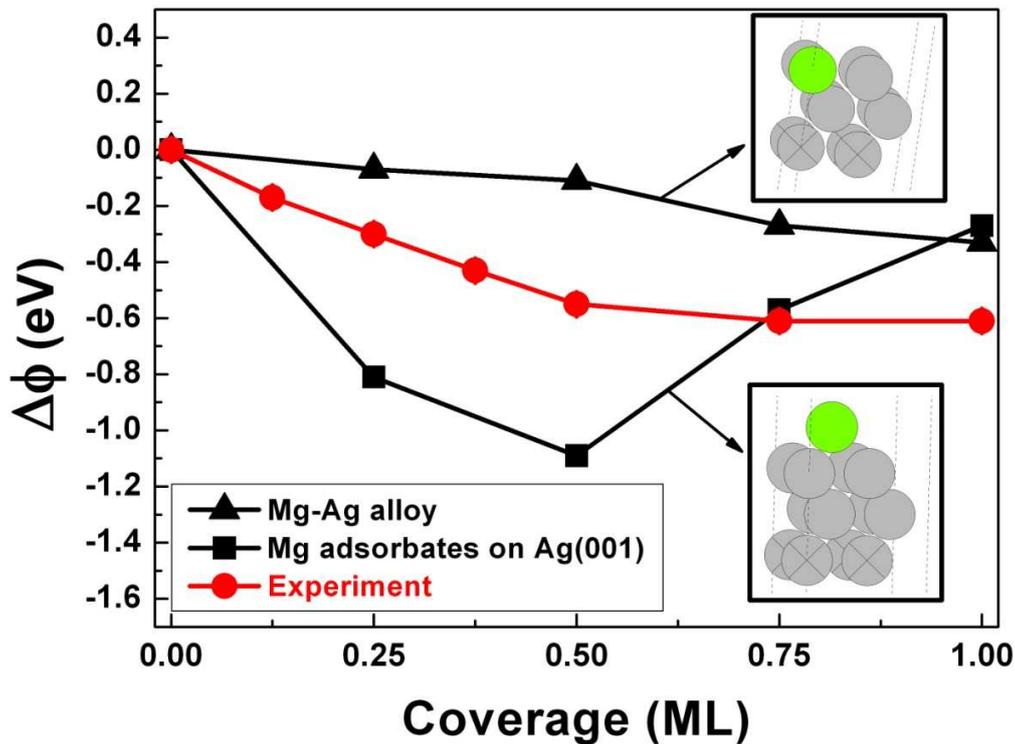


Figure 4.15: Evolutions du travail de sortie calculées pour les structures traitant respectivement des cas d'adsorbats de Mg sur la surface d'Ag(001) (carrés noirs) et d'atomes de Mg alliés avec l'Ag (triangles noirs) en fonction du taux de recouvrement en Mg. On représente également l'évolution du travail de sortie obtenue expérimentalement (ronds rouges) et les deux types de cellules de bases considérées (en encadrés : les atomes d'Ag et de Mg sont respectivement représentés en couleurs grise et verte).

Pour la structure en adsorbats (carrés noirs sur la figure 4.15), la variation du travail de sortie en fonction du taux de recouvrement présente le comportement quasi-universel attendu pour des adsorbats sur des surfaces métalliques. On observe bien une diminution rapide du travail de sortie qui reflète le processus initial d'ionisation des adatoms, un minimum autour de 0.50 ML, puis une légère augmentation du travail de sortie jusqu'à une valeur caractéristique de la monocouche, du fait de l'effet de dépolarisation. Comme nous l'avons mentionné précédemment ce comportement ne reproduit pas du tout les observations expérimentales.

Pour une monocouche d'alliage de Mg-Ag situé dans le prolongement du réseau cfc de l'Ag(001) (triangles noirs), l'évolution du travail de sortie présente, en fonction de la concentration atomique de Mg dans l'alliage, une diminution quasi-linéaire de faible amplitude (-0.30 eV) ainsi que l'absence d'un taux de recouvrement critique. Bien que l'accord théorie-expérience ne soit pas satisfaisant, ce comportement reproduit plus fidèlement les observations expérimentales.

Ainsi, en accord avec notre proposition, les calculs DFT montrent que la forme particulière de l'évolution expérimentale du travail de sortie du système Mg-Ag(001) en fonction du taux de recouvrement en Mg résulte d'un mécanisme différent de la simple adsorption de Mg *sur* la surface d'Ag. Il faut en effet également considérer la présence d'atomes de Mg dans le(s) plan(s) de surface du substrat d'Ag(001). Pour progresser dans l'interprétation des résultats expérimentaux il serait nécessaire de tenir compte, dans les calculs, de la présence d'adatoms (de Mg ou d'Ag) à la surface de l'échantillon. En effet, la présence d'adatoms éventuellement agglomérés en îlots bidimensionnels de Mg et/ou d'Ag à la surface de l'échantillon peut induire un dipôle de surface causant une réduction du travail de sortie du système [188]. A ce jour, le modèle structural tiré de notre discussion des résultats XPD n'est pas suffisamment abouti pour que l'on puisse proposer une interprétation fine basée sur les calculs DFT de l'évolution du travail de sortie du système Mg/Ag(001) en fonction du recouvrement en Mg.

En résumé, l'exposition de la surface d'Ag(001) à des atomes de Mg résulte en la formation d'un alliage de surface qui va se traduire, du point de vue des propriétés électroniques à la surface du substrat, par une diminution du travail de sortie pouvant s'élever à $\sim 0.60-0.70$ eV pour un recouvrement en Mg de 1 ML. Dans le cadre de l'étude de l'interface MgO/Ag(001), nous avons montré que l'amplitude de variation de la hauteur de barrière Schottky en fonction des conditions de croissance, déterminant la quantité de Mg introduite à l'interface, était typiquement de l'ordre de 0.7 eV. Afin de conclure la discussion de ce chapitre et de relier les variations de la hauteur de barrière Schottky aux variations du travail de sortie du substrat d'Ag(001) induites par la présence d'atomes de Mg à l'interface, nous nous proposons d'étudier un échantillon de 8 ML de MgO/Ag(001) obtenu suivant une procédure de croissance très spécifique permettant d'enrichir l'interface en Mg d'une manière contrôlée avant le dépôt de la couche d'oxyde.

4.3.6 Variations de la SBH à l'interface MgO/Ag(001) induite par la présence d'atomes de Mg interfaciaux

L'idée sous-jacente de cette étude est de considérer que les variations de hauteur de barrière Schottky observées à l'interface MgO/Ag(001) en fonction des conditions de croissance de l'oxyde reflètent essentiellement l'évolution du travail de sortie du substrat métallique en fonction de la quantité d'atomes de Mg interfaciaux. En effet, comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal peut être déterminée dans le cadre du modèle de Schottky-Mott qui considère que les variations du travail de sortie du métal se répercutent sur la hauteur de barrière Schottky à l'interface, le paramètre de pente $S = -\frac{\partial \phi_{BP}}{\partial \phi_m} \sim 1$ approchant la limite de Schottky. Afin de comparer strictement la variation du travail de sortie observée

pour le système Mg-Ag(001) et la variation de la hauteur de barrière Schottky à une interface MgO/Ag(001) enrichie en Mg, nous avons donc étudié un échantillon de 8 ML de MgO/Ag(001) obtenu suivant une procédure de croissance très spécifique qui permet d'enrichir l'interface en Mg dans une concentration correspondant à 0.5 ML. L'obtention expérimentale d'un tel échantillon n'est pas chose aisée. L'approche de croissance la plus naturelle consiste à utiliser le système 0.5ML Mg/Ag(001) comme substrat, en préalable à la croissance des 8 ML de MgO. Notons que cette manière de procéder a été proposée par différents auteurs pour la croissance d'oxydes sur des surfaces de métaux contenant des atomes alcalins [189,190]. Cependant, l'utilisation de ce chemin de croissance dans le cas d'une interface MgO/Mg-Ag a montré qu'il était impossible d'obtenir une interface MgO/Ag(001) faiblement enrichie en Mg. En effet, dans ce cas, dès les premiers stades de la croissance du MgO, les molécules d'oxygène arrivant à la surface du substrat vont agir comme une « pompe » vis-à-vis des atomes de Mg introduits dans le substrat d'Ag(001) et restaurer une interface MgO/Ag(001) pure.

C'est pourquoi, nous avons choisi un chemin de croissance différent, certes un peu plus compliqué, mais qui assure le maintien des atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001). La procédure que nous avons utilisée est schématisée sur la figure 4.16.

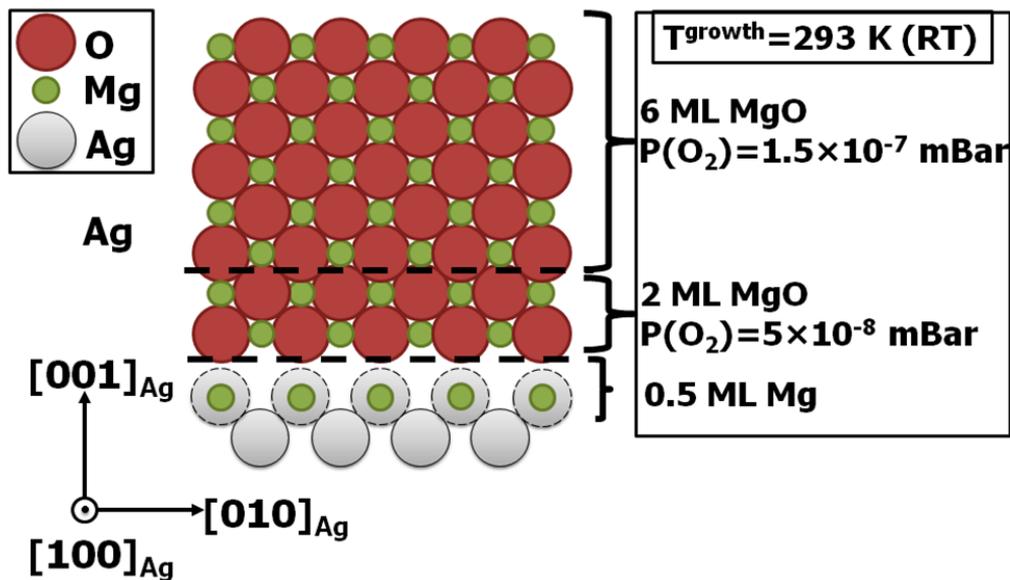


Figure 4.16: Représentation schématique de la procédure de croissance utilisée pour obtenir un échantillon de 8 ML de MgO reposant sur un substrat d'Ag(001) enrichi de 0.5 ML de Mg. Vue de profil (suivant la direction $[100]_{Ag}$) schématique de l'échantillon étudié.

La croissance du système MgO/Mg-Ag est réalisée en une seule étape et à température ambiante ($T^{growth} = 293$ K). Tout d'abord, on expose la surface d'Ag(001) au flux de Mg pendant 20 s afin d'obtenir l'alliage Mg-Ag(001) correspondant à un taux de recouvrement de 0.5 ML de Mg et à la structure de type $c(2 \times 2)$. Ensuite, on procède à la croissance de 2 ML de MgO avec des conditions pauvres en oxygène ($P(O_2) = 5 \times 10^{-8}$ mBar) afin de limiter l'oxydation des atomes de Mg alliés avec l'Ag. Enfin, les dernières 6 ML de MgO sont obtenues pour une pression partielle en oxygène suffisante pour dépasser la saturation du taux de croissance du MgO à température ambiante ($P(O_2) = 1.5 \times 10^{-7}$ mBar).

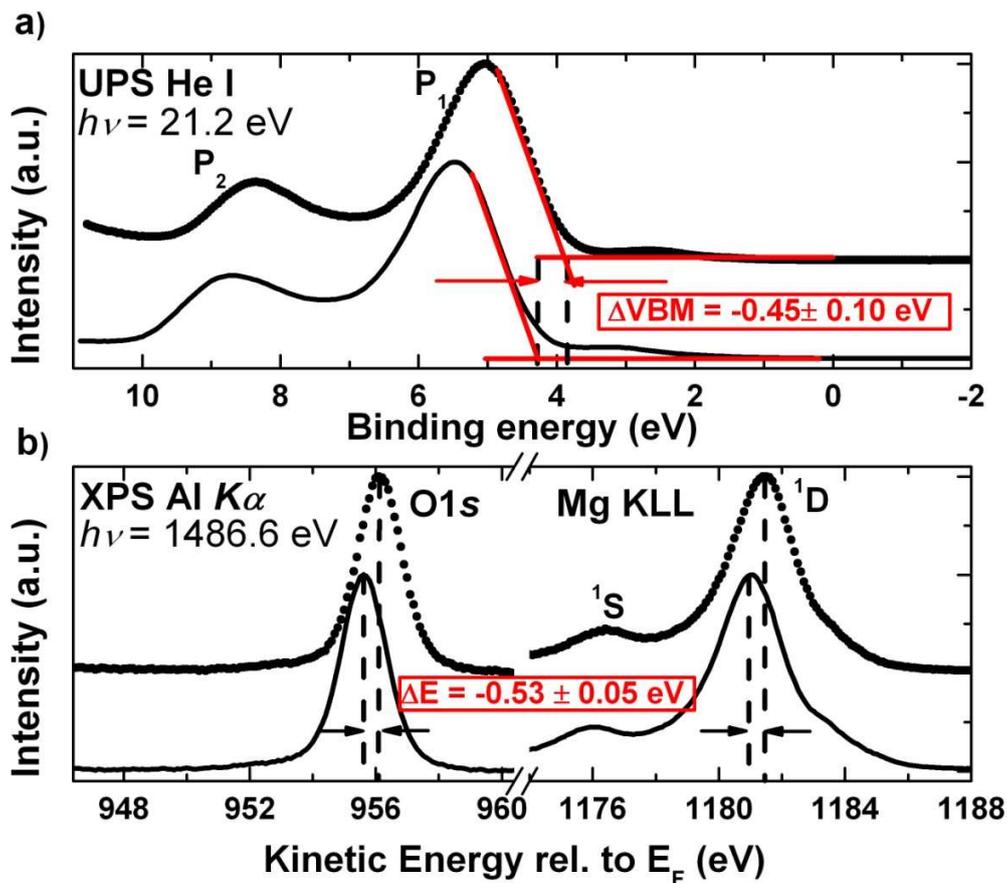


Figure 4.17: Spectres UPS de la bande de valence a) et spectres XPS du niveau de cœur O1s et de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg b), enregistrés en incidence normale, de la couche de 8 ML de MgO/Mg-Ag (traits pleins). Les différents spectres en symboles ronds correspondent à l'échantillon de 8ML de MgO/Ag(001) de référence.

La figure 4.17 présente les résultats de l'analyse par photoémission de la bande de valence (figure 4.17 a)), du niveau de cœur O1s et de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg (figure 4.17 b)) associés à la couche de 8 ML de MgO/Mg-Ag (traits pleins). Les spectres en symboles ronds correspondent à l'échantillon de 8ML de MgO/Ag(001) de référence. Tout d'abord, sur la figure 4.17 a), on

observe la structure de bande typique du MgO massif correspondant à la densité d'états $O2p$ de la bande de valence (VB DOS). La forme spectrale de la bande de valence du MgO et la distance entre les structures P_1 et P_2 sont les mêmes que celles obtenues sur l'échantillon de référence, ce qui indique que les structures électroniques des deux films de MgO sont identiques. On relève, pour l'interface MgO/Ag(001) enrichi par 0.5 ML de Mg, un décalage de la bande de valence vers les plus hautes énergies de liaison de -0.45 ± 0.10 eV. On s'intéresse, ensuite, au niveau de cœur $O1s$ et à la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg (figure 4.17 b)), toujours dans le but de s'assurer que les changements dans la position énergétique du sommet de bande de valence (VBM) reflètent une variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001). Le spectre de photoémission de la transition Auger du Mg indique bien un enrichissement en Mg à l'interface avec la présence du faible épaulement caractéristique d'espèces non oxydées Mg^0 à ~ 1185 eV. L'analyse XPS ne révèle d'une part aucun élargissement des structures, et d'autre part, la présence de décalages énergétiques similaires pour le niveau $O1s$ et les pics 1S et 1D de la transition Mg $KL_{23}L_{23}$ de -0.53 ± 0.05 eV. Ainsi, nous voyons que, à l'incertitude de mesure près, les décalages en énergie observés en UPS et en XPS sont identiques. Ceci indique donc clairement que l'enrichissement de l'interface MgO/Ag(001) par 0.5 ML de Mg induit une variation de la hauteur de barrière Schottky de ~ -0.5 eV.

Nos mesures ont de plus révélé une variation concomitante du travail de sortie et de la hauteur de barrière Schottky démontrant ainsi que le potentiel d'ionisation du MgO restait constant pour l'ensemble des couches de MgO étudiées dans ce chapitre. Finalement, si on compare la variation de la hauteur de barrière Schottky observée pour l'interface MgO/Ag(001) enrichie par 0.5 ML de Mg et la variation du travail de sortie du système Mg-Ag(001) que nous avons mesurée pour un taux de recouvrement en Mg de 0.5 ML ($\Delta\phi = 0.55 \pm 0.02$ eV), on voit que :

$$\Delta\phi_{Bp}^{MgO/0.5 ML Mg-Ag(001)} \approx \Delta\phi^{0.5ML Mg-Ag(001)} \quad (4.4)$$

En d'autres termes, les variations de hauteur de barrière Schottky observées à l'interface MgO/Ag(001) en fonction des conditions de croissance de l'oxyde peuvent être interprétées comme une conséquence directe de l'évolution du travail de sortie du substrat métallique causée par la présence d'atomes de Mg interfaciaux. Ceci est facilement interprétable dans le cadre du modèle de Schottky-Mott qui considère que toutes variations du travail de sortie du métal se répercutent sur la hauteur de barrière Schottky à l'interface. Ainsi, l'étude présentée dans ce chapitre rend compte de la possibilité de contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/Ag(001), et plus généralement à l'interface MgO/métal, par une simple optimisation des conditions de croissance de la couche d'oxyde.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons porté une attention particulière sur la capacité à contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en modifiant les conditions de préparation de la couche d'oxyde. Nous avons tout d'abord démontré que, sous des conditions de croissance du MgO particulières, la variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) pouvait être mise en regard avec la présence d'atomes de Mg métalliques (Mg^0) à l'interface MgO/Ag(001). Ensuite, l'étude des propriétés de diffusion du Mg vis-à-vis de la couche d'oxyde et du substrat métallique a révélé que les atomes de Mg pouvaient diffuser à travers la couche d'oxyde et former un alliage Mg-Ag à l'interface MgO/Ag(001). Nous avons également confirmé, qu'à température ambiante et pour des recouvrements inférieurs à 1 ML, les atomes de Mg et d'Ag formaient un alliage de surface Mg-Ag produisant une surstructure $c(2 \times 2)$ de surface qui restait confiné sur les deux premiers plans atomiques à la surface. Enfin, nous avons montré, conformément au modèle de Schottky-Mott, que les variations de hauteur de barrière Schottky observées à l'interface MgO/Ag(001) en fonction des conditions de croissance de l'oxyde pouvaient être reliées à l'évolution du travail de sortie du substrat métallique causée par la présence d'atomes de Mg interfaciaux. En conclusion, l'étude présentée dans ce chapitre rend compte de la possibilité de contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/Ag(001), et plus généralement à l'interface MgO/métal, par une simple optimisation des conditions de croissance de la couche d'oxyde.

Notons, toutefois, que la discussion conduite à la fin de ce chapitre repose sur une hypothèse forte qui n'est pas forcément réaliste, à savoir que l'évolution du travail de sortie de l'alliage de surface Mg-Ag(001) en fonction de la concentration en Mg est directement comparable aux variations de hauteur de barrière Schottky observées à une interface MgO/Ag(001) volontairement enrichie en Mg. Le fait que les valeurs obtenues pour $\Delta\phi_{Bp}$ et $\Delta\phi$ soient en très bon accord peut être tout à fait fortuit. En effet, cette approche drastique du problème considère que les propriétés structurales comme les propriétés électroniques du substrat métallique Ag-Mg sont strictement indépendantes de la présence ou non de la couche d'oxyde. En d'autres termes, nous avons implicitement considéré que les interfaces Ag-Mg/vide et Ag-Mg/MgO étaient identiques alors qu'elles présentent des propriétés physiques bien différentes, notamment du point de vue du caractère polarisable de la couche d'oxyde. Sachant que le MgO est un cristal ionique, on peut s'attendre à ce que le mécanisme physique menant à la variation du travail de sortie dans le cas de l'alliage Mg-Ag(001) soit différent de celui présent à l'interface MgO/Mg-Ag(001). L'influence de la présence d'ions Mg^{2+} et O^{2-} sur des atomes de Mg partiellement chargés à l'interface MgO/Ag(001) peut, en effet, mener à l'apparition de dipôles d'interface qui seraient inexistantes dans le cas d'une interface Mg/vide. Ces dipôles d'interfaces, responsables de la variation $\Delta\phi$ du travail de sortie du système MgO/Ag(001) peuvent trouver leurs origines dans

les différents mécanismes que nous avons exposés à la fin du chapitre 3, à savoir le mécanisme de transfert de charge ($\Delta\phi^{CT}$), le mécanisme de relaxation structurale à l'interface ($\Delta\phi^{SR}$), ou encore l'effet de compression électrostatique ($\Delta\phi^{comp}$), qui peuvent, a priori, être différents pour une interface enrichie en Mg et une interface MgO/Ag(001) pure.

L'étude de ces différents points fera l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit, où nous nous placerons, non plus dans une approche heuristique du problème de la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal, mais dans une description atomique de la structure électronique à une interface MgO/Ag(001) modifiée. La possibilité de contrôler la hauteur de barrière Schottky à une interface MgO/Ag(001) enterrée, et, par conséquent, le travail de sortie du système métal/oxyde, sera démontrée à travers une étude couplant des techniques expérimentales telles que l'XPD, l'UPS et l'XPS, des simulations XPD en théorie de la diffusion multiple, et des calculs théoriques basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Chapitre 5

Contrôle de la structure électronique du système MgO/Ag(001) : incorporation de Mg à l'interface

5.1 Motivations

Il est maintenant bien établi que le contrôle des propriétés électroniques et de l'activité catalytique de films minces d'oxydes passe par la manipulation de la structure locale à l'interface métal/oxyde. Comme il a été récemment mentionné par Jung *et al.* [191], les difficultés pratiques de la manipulation d'interface « enterrées » expliquent, en partie, le fait que très peu de travaux expérimentaux en lien avec la présence de défauts introduits de manière contrôlée à l'interface aient été réalisés. Or, il semble évident que la compréhension fondamentale de la relation structure/réactivité à l'interface métal/oxyde passe par l'étude systématique de la dépendance de la structure électronique à l'interface vis-à-vis de la nature des défauts pouvant être présents dans les systèmes réels.

En 2009, Martinez *et al.* [190], et Jerratsch *et al.* [189], ont démontré, dans le cas d'une interface SiO₂/Mo(112), la possibilité de contrôler le travail de sortie, et par conséquent, les propriétés d'adsorption du système métal/oxyde, par « dopage » de l'interface après croissance. En combinant des calculs DFT et des mesures de conductance tunnel différentielle (*STS : Scanning Tunneling Spectroscopy*), ces auteurs ont en effet montré que l'exposition des films de SiO₂/Mo(112) à un flux d'atomes de lithium menait, après diffusion des espèces atomiques à travers la couche d'oxyde, à la formation de cations Li⁺ à l'interface métal/oxyde. Ils démontrèrent également que la variation du travail de sortie induite par la présence de ces cations permettait la stabilisation d'adatoms d'Or chargés négativement sur la surface de l'oxyde grâce aux effets combinés du transfert de charge du Mo vers les atomes d'Or et d'une distorsion de type « polaronique » du réseau du SiO₂ (voir figure 5.1). La possibilité de contrôler les propriétés électroniques et chimiques des films minces d'oxyde par « dopage » présente un caractère universel et peut être, en principe, applicable à d'autres systèmes métal/oxyde [189]. Cependant, dans le cas de l'interface SiO₂/Mo(112), la diffusion des atomes de Li à travers la couche d'oxyde est facilitée par le caractère poreux du SiO₂. C'est pourquoi, Jerratsch *et al.* [189] avancèrent que l'application d'une procédure identique pour des oxydes plus compacts puisse nécessiter d'introduire ces « impuretés » avant ou pendant la croissance de l'oxyde.

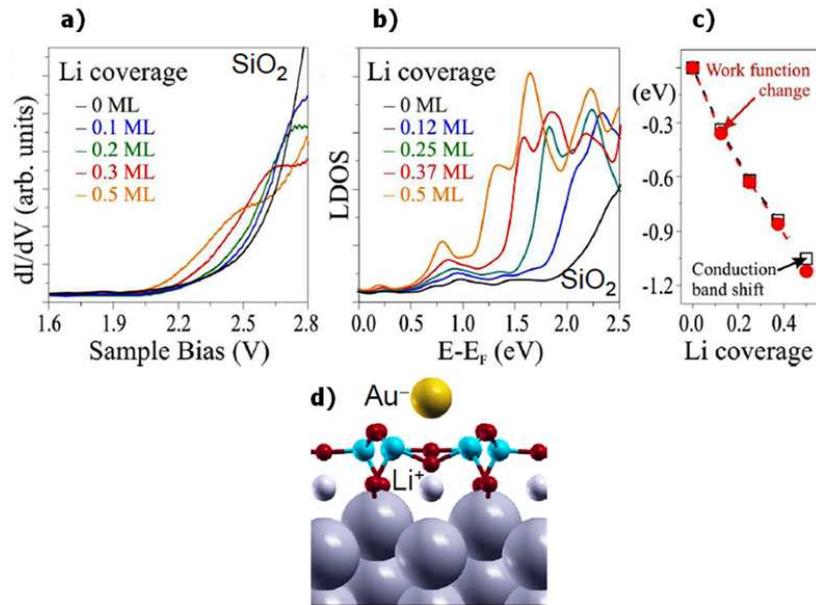


Figure 5.1: a) Spectres de conductance différentielle tunnel du système SiO₂/Mo(112) pour différentes quantités d'atomes de Li incorporés à l'interface. b) Densité d'état locale (LDOS) calculée dans la région de la bande de conduction du SiO₂ pour différentes concentrations d'atomes de Li. c) Corrélation entre la réduction du travail de sortie du système SiO₂/Mo(112) et la variation de l'alignement de bandes à l'interface métal/oxyde calculée en fonction de la quantité d'atomes de Li à l'interface. d) Représentation schématique de l'effet de distorsion « polaronique » autour de l'atome d'Au chargé. (D'après réf [189]).

Plus récemment, Jung *et al.* [191] ont rapporté que des défauts à l'interface MgO (2 ML)/Ag(001) tendaient à favoriser l'activité catalytique de l'oxyde vis-à-vis de la dissociation de molécules d'eau. Cette étude théorique considérait trois types de défauts pouvant être introduits à l'interface durant la croissance de l'oxyde : des lacunes d'oxygène ($int - O_{vac}$), des impuretés d'oxygène ($int - O_{imp}$), et des impuretés de magnésium ($int - Mg_{imp}$), d'énergies de formation respectivement égales à 5.30 eV, 1.49 eV, et 0.45 eV indiquant ainsi que la couche d'oxyde jouait également un rôle dans la stabilisation des défauts d'interface. De la même manière que Martinez *et al.* [190], et Jerratsch *et al.* [189], Jung *et al.* [191] proposèrent, à la fin de leur article, que le contrôle de ces défauts d'interface puisse être obtenu par l'ajustement des conditions de croissance de la couche d'oxyde ou par des traitements postérieurs à la croissance.

Le chapitre précédent, qui répond à la première proposition de Jung *et al.*, est, à notre connaissance, le premier exemple expérimental de contrôle de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001) par introduction de défauts d'interface en quantité définie par les conditions de croissance de l'oxyde. Au cours de ce travail, nous avons également mentionné qu'il était délicat d'obtenir une interface MgO/Ag(001) faiblement enrichie en Mg par introduction d'atomes de Mg dans le substrat d'Ag(001) avant la croissance de l'oxyde.

La question qui se pose alors est : peut-on incorporer des défauts à l'interface lors d'un traitement, après croissance, du système métal/oxyde avec un contrôle précis de la quantité de défauts introduits expérimentalement ? Si oui, la méthode d'incorporation de défauts interfaciaux après croissance sera la mieux adaptée en comparaison de celle moins directe et plus empirique de l'ajustement des conditions de croissance.

Ce dernier chapitre de thèse s'intéresse donc au contrôle de la structure électronique à une interface MgO/Ag(001) dans la limite ultramince (2, 3 ML) par *incorporation* d'atomes de Mg à une interface MgO/Ag(001) enterrée et viendra, en quelque sorte, répondre aux propositions de Jung *et al.* [191] et Martinez *et al.* [190]. Il repose sur une étude théorique et expérimentale des interfaces MgO/Ag(001) enrichies ou non en Mg qui couple différentes techniques de spectroscopies de photoémission (XPD, XPS, UPS), des simulations XPD en théorie de la diffusion multiple, et des calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'idée centrale de ce travail est de tirer profit de la particularité des électrons Auger en termes de relaxation électronique pour démontrer, dans un premier temps, la possibilité expérimentale d'obtenir une résolution couche par couche de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg dans le cas d'épaisseurs d'oxyde de 2 et 3 ML. Ensuite, nous démontrerons la possibilité expérimentale d'incorporer des atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001) par simple exposition du système à un flux d'atomes de Mg. L'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour des interfaces MgO/Ag(001) enrichies en Mg permettra de sonder, *plan par plan*, les variations des propriétés électroniques et structurales induites par l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface métal/oxyde.

5.2 Résolution plan par plan de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg dans la limite ultramince

5.2.1 Position du problème

Nous avons mentionné dans le chapitre 4 que l'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour une épaisseur d'oxyde inférieure à 8 plans atomiques permettait, a priori, d'obtenir une sensibilité expérimentale à l'environnement chimique et géométrique des atomes de Mg. En effet, les spectres obtenus pour 4 ML de MgO ont révélé la présence de composantes caractéristiques de l'oxyde que nous avons interprétées comme étant des signatures spectrales d'atomes de Mg dans le plan d'interface, dans le deuxième plan de MgO depuis l'interface, et dans le volume de l'oxyde.

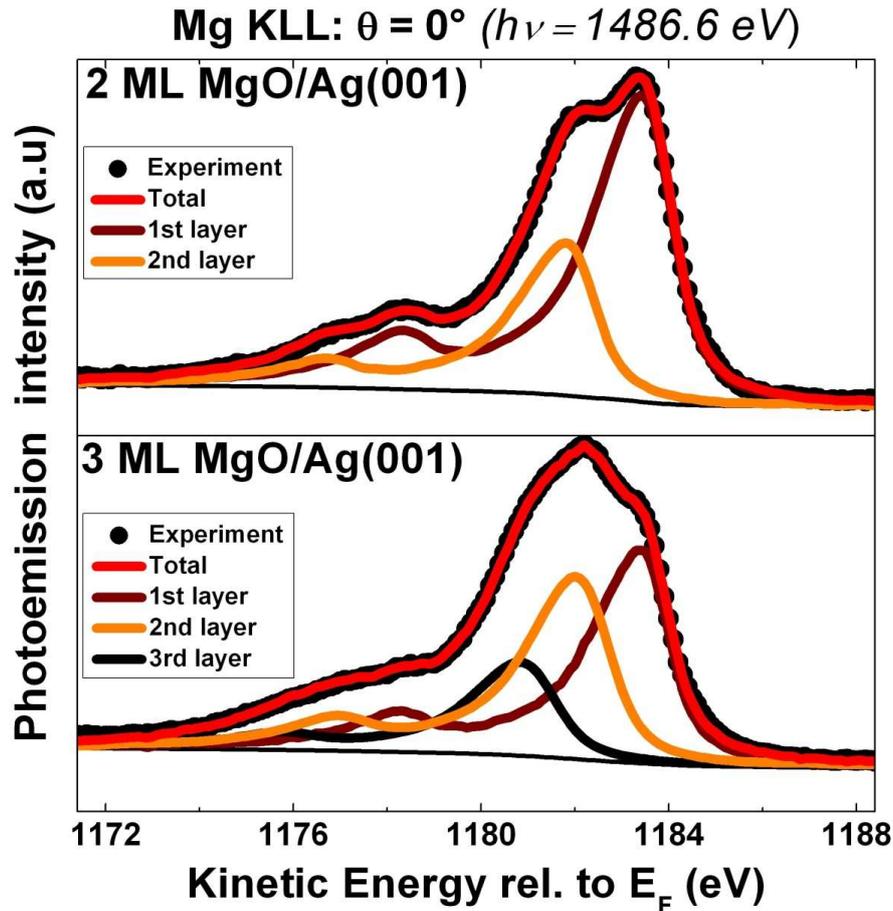


Figure 5.2: Spectres XPS en rayonnement Al $K\alpha$ de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus pour 2 et 3 ML de MgO déposées sur l'Ag(001) ($P(O_2)=5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=453$ K) en incidence normale ($\theta=0^\circ$). Les spectres de photoémission ont été normalisés à leur maximum. La procédure de décomposition des spectres utilise la composante expérimentale correspondant à 1 ML de MgO/Ag(001).

Nous avons également souligné que la diminution de l'épaisseur de l'oxyde, et par conséquent, du nombre d'environnements géométriques pour les atomes de Mg émetteurs, pouvait mener, dans le cas de couches d'oxyde ultraminces à une résolution plan-par-plan de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg.

La figure 5.2 présente les spectres XPS en rayonnement Al $K\alpha$ de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus pour 2 et 3 ML de MgO déposées sur l'Ag(001) ($P(O_2)=5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=453$ K) en incidence normale ($\theta=0^\circ$). La procédure de décomposition des spectres a été menée en utilisant le spectre expérimental correspondant à 1 ML de MgO/Ag(001) [167] (voir annexe 1). Le spectre Auger associé à l'échantillon MgO(2ML)/Ag(001) est très bien reproduit par la somme de deux composantes situées à 1183.4 eV et 1181.8 eV. De la même manière, celui associé à l'échantillon MgO(3ML)/Ag(001) est obtenu par la somme de trois composantes situées à 1183.4 eV, 1182.0 eV, et

1180.8 eV (voir Table 5.1). A ce stade on peut donc émettre l'hypothèse que ces différentes contributions correspondent aux signatures spectrales des atomes de Mg engagés dans les différents plans atomiques de la couche de MgO. Ainsi pour 2 (3) ML de MgO, la transition Auger du Mg serait la somme de deux (trois) composantes caractéristiques du MgO associées à des atomes de Mg dans le plan d'interface (1st layer) et dans le deuxième (et troisième) plan(s) de MgO depuis l'interface (2nd layer et 3rd layer).

La diffraction de photoélectrons (XPD) se présente alors comme la technique idéale pour confirmer l'interprétation de la forme du spectre Auger du Mg en termes de signatures spectrales caractéristiques de chaque plan atomique de la couche de MgO. Nous nous sommes intéressés aux profils XPD associés à chaque composante d'ajustement du spectre Auger. Les électrons Auger ayant des énergies cinétiques élevées (situées entre 1180 eV et 1185 eV), l'amplitude de diffusion sera complètement dominée par la diffusion vers l'avant (*forward-scattering*). Ainsi, les modulations associées à chaque composante du spectre Auger fourniront des informations structurales sur l'environnement local des atomes émetteurs et renseigneront, en particulier, sur le nombre d'évènements de diffusion (donc sur le nombre d'atomes diffuseurs) subis par l'électron Auger lors de son transport jusqu'au détecteur.

MgO configuration	Layer	E_{kin}^{1D} (eV)	Error bars (eV)	ΔE_{kin}^{1D} (eV)
Bilayer	1st	1183.4	± 0.10	
	2nd	1181.8	± 0.10	-1.60
Trilayer	1st	1183.4	± 0.10	
	2nd	1182.0	± 0.10	-1.40
	3rd	1180.8	± 0.10	-2.60

Table 5.1 : Positions en énergie cinétique (E_{kin}^{1D}) du pic 1D du spectre Auger correspondant à la monocouche de MgO utilisée dans la décomposition des spectres Auger pour les échantillons MgO(2ML)/Ag(001) (Bilayer) et MgO(3ML)/Ag(001) (Trilayer). On donne également le décalage en énergie cinétique (ΔE_{kin}^{1D}) des composantes de sub-surface et de surface (2nd layer et 3rd layer) relativement à la composante d'interface (1st layer).

5.2.2 Acquisition des données en photoémission résolue en angle et détails des simulations XPD

Données expérimentales

Les échantillons sont placés sur un manipulateur disposant des mouvements de rotation polaire (θ) et azimutale (φ). L'analyseur et les sources de photons sont fixes et l'angle θ est défini par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Pour chaque épaisseur, nous avons réalisé deux séries de mesures en angle polaire correspondant respectivement aux orientations de l'échantillon suivant les plans azimutaux (100) et (110) de forte densité atomique. Les spectres de photoémission de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg sont enregistrés, en rayonnement Al $K\alpha$, tous les 2.5° (précision de $\sim 0.2^\circ$) sur une amplitude angulaire totale de 65° (intervalle en angle polaire de -5° à 60°). La durée d'acquisition pour une direction azimutale donnée étant de l'ordre de six heures, à un diagramme XPD enregistré pour une épaisseur et une direction azimutale données, correspond un échantillon spécifique de MgO. Une analyse XPS est systématiquement menée juste après croissance d'une nouvelle couche de MgO et en début et fin d'expérience de diffraction de photoélectrons pour s'assurer de la qualité et de la reproductibilité des couches. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 1×10^{-10} mBar pendant toute la durée de l'acquisition.

L'exploitation des données expérimentales est réalisée suivant la méthode d'ajustement décrite ci-dessus a été généralisée à l'ensemble des angles d'émission afin de reconstituer le profil de photodiffraction pour chaque composante dans les plans d'analyses (100) et (110). Les positions énergétiques des différentes composantes du spectre Auger (Table 5.1) ont été autorisées à varier légèrement avec une amplitude inférieure à 0.1 eV. Le seul paramètre d'ajustement laissé libre dans la procédure d'ajustement des spectres est l'intensité de chaque composante.

Détails des simulations XPD menées à l'aide du logiciel MsSpec

Rappelons que le programme de calcul de diffraction de photoélectrons à haute énergie est basé sur le formalisme du propagateur de Rehr-Albers [114] et sur la méthode de développement en série de la diffusion multiple (voir chapitre 2). Nous avons utilisé un amas de 104 atomes d'oxygène et de magnésium distribués sur quatre plans atomiques de MgO (figure 5.3). Afin de tenir compte de l'état de contrainte d'une couche ultramince de MgO épitaxiée sur l'Ag(001), le paramètre de maille dans le plan a_{\parallel} de l'amas est identique à celui de l'argent ($a = 4.09 \text{ \AA}$) et le paramètre hors-plan a_{\perp} est de 4.25 \AA .

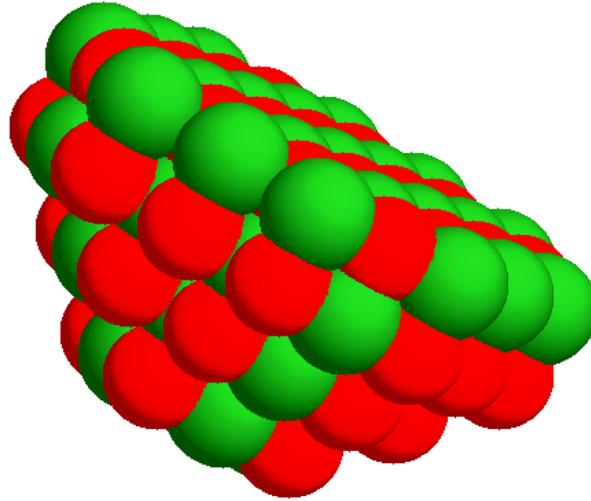


Figure 5.3: Amas utilisé pour les simulations XPD. Les atomes d'oxygène et de magnésium sont respectivement représentés en rouge et vert.

Luches *et al.* ont en effet montré, par absorption de rayon X, que la couche d'oxyde passait progressivement d'une structure pseudomorphe à l'Ag(001) pour les faibles épaisseurs, à une structure complètement relaxée correspondant au MgO volumique, pour une épaisseur de 20 ML [154]. En particulier, pour 3 ML, le film de MgO est contraint en compression et présente une déformation tétragonale en très bon accord avec les propriétés élastiques du MgO volumique ($a_{\perp}/a_{\parallel}=1.042$) [154].

Diverses approximations sont introduites dans le calcul pour réduire le nombre de chemins de diffusion et pour ne prendre en compte que ceux dont l'intensité contribue de manière significative. L'ordre de troncature du développement de Rehr-Albers est pris égal à 4 et est suffisant pour atteindre la convergence. Les déphasages complexes sont calculés dans l'approximation *muffin-tin* en utilisant un potentiel d'échange et corrélation complexe d'Hedin-Lundqvist [192]. Le libre parcours moyen inélastique de 20Å estimé par ce potentiel complexe est identique à celui tiré de l'expression empirique de Seah et Dench pour une énergie cinétique de 1182 eV [57]. La correction due aux vibrations thermiques est également prise en compte à l'aide des déplacements carrés moyens $\overline{U_j^2}(T)$ isotropes qui prennent la valeur, à température ambiante, de 0.01Å² et 0.03 Å² pour les atomes de « volume » et de surface, respectivement [193]. Enfin, l'ouverture angulaire de l'analyseur est intégrée dans les simulations en moyennant le calcul sur 49 directions au sein d'un cône de 2° de demi-ouverture angulaire.

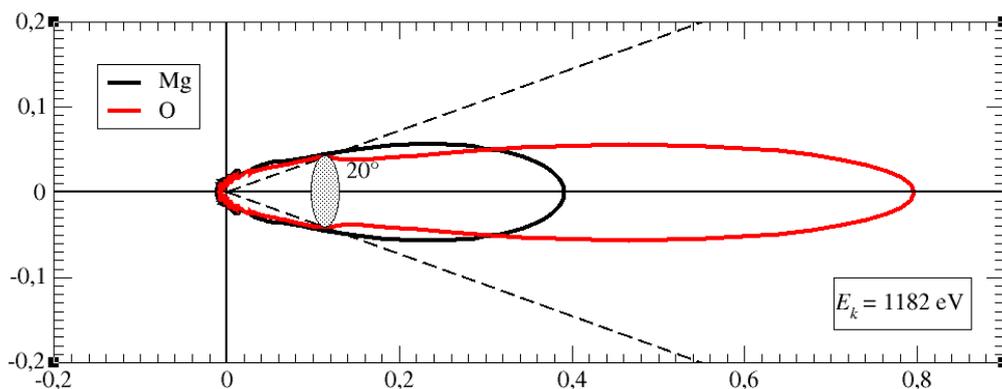


Figure 5.4: Diagrammes polaires des facteurs de diffusion atomiques des atomes de Mg et d'O vus par les photoélectrons d'énergie cinétique de 1182 eV (~ énergie cinétique des électrons Auger de la transition $KL_{23}L_{23}$ du Mg).

La figure 5.4 présente, en représentation polaire, l'amplitude du facteur de diffusion atomique, préalablement calculée pour les atomes de Mg et d'O pour des photoélectrons d'énergie cinétique de 1182 eV. Dans ce calcul, les rayons *muffin-tin* utilisés correspondent aux rayons ioniques de 0.63 Å et de 1.415 Å pour les espèces cationiques (Mg^{2+}) et anioniques (O^{2-}), respectivement. A cette énergie cinétique, le facteur de diffusion présente un caractère fortement « piqué » qui montre que tout chemin comportant plusieurs processus de diffusion en dehors d'un cône de 20° d'ouverture angulaire contribue très peu aux modulations. La comparaison des profils XPD obtenus dans les cas de calculs avec ou sans cette restriction du cône de diffusion n'a effectivement révélé aucune différence. A haute énergie cinétique (1182 eV), l'amplitude de diffusion étant complètement dominée par la diffusion vers l'avant (*forward-scattering*), le substrat d'Ag(001) ne va pas contribuer de manière significative aux modulations de l'intensité de photoémission. Ceci justifie donc complètement le fait de comparer directement les diagrammes XPD expérimentaux associés aux différentes composantes du spectre Auger à ceux obtenus théoriquement pour des atomes absorbeurs de Mg appartenant aux différents plans de l'amas de MgO.

5.2.3 Analyses XPD pour les interfaces MgO(2ML)/Ag(001) et MgO(3ML)/Ag(001)

Les profils XPD associés à chaque composante Auger, ainsi qu'à leur somme, sont comparés aux simulations obtenues pour des atomes absorbeurs de Mg situés dans différents plans de l'amas de MgO. Par la suite, la position du plan de l'amas contenant l'atome absorbeur sera référencée par rapport à l'interface (figure 5.5). La figure 5.6 donne, à titre indicatif, la structure géométrique du MgO massif ($a=4.21$ Å) dans les azimuts [100] (figure 5.6 a)), et [110] (figure 5.6 b)) permettant d'identifier les directions de bas indices qui correspondent aux pics principaux de diffusion vers l'avant dans une structure cristallographique de type NaCl.

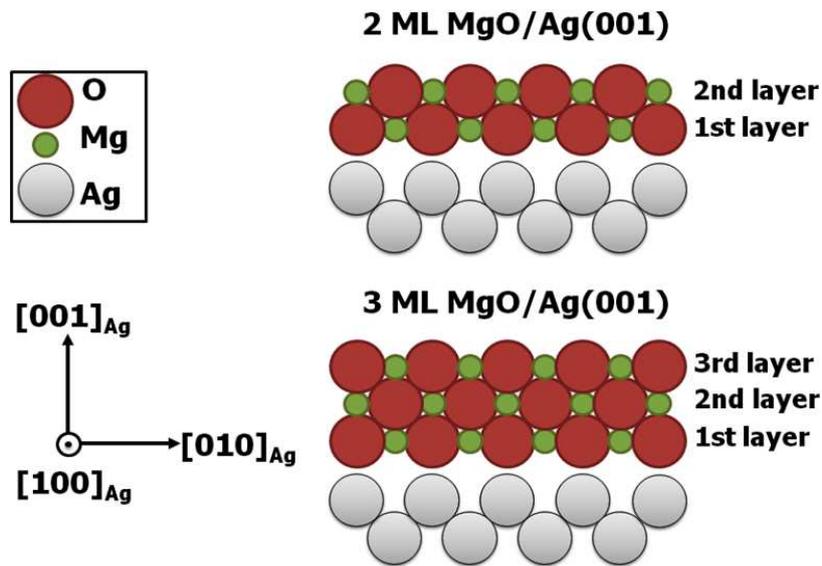


Figure 5.5: Représentation schématique des échantillons de 2 et 3 ML de MgO/Ag(001) étudiés par XPD. On indique sur la figure les notations utilisées pour l'identification des contributions de chaque plan de MgO aux modulations des intensités de photoémission (1st layer, 2nd layer et 3rd layer).

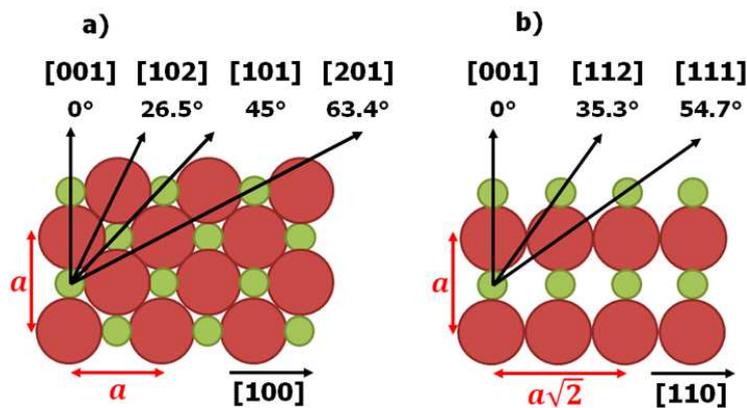


Figure 5.6: Structure géométrique du MgO massif ($a=4.21 \text{ \AA}$) dans les azimuts $[100]$ a), et $[110]$ b).

Nous présentons, sur les pages suivantes, les résultats XPD obtenus dans les azimuts $[100]$ et $[110]$ pour les interfaces MgO(2 ML)/Ag(001) (figure 5.7 et 5.8) et MgO(3ML)/Ag(001) (figure 5.9 et 5.10). Les profils expérimentaux et théoriques sont normalisés au maximum du signal total de photoémission. Chaque figure présente également les spectres XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg à différents angles polaires ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 45^\circ, 55^\circ$) et leurs ajustements à l'aide du spectre expérimental de 1 ML de MgO/Ag(001). Les positions énergétiques des différentes composantes du spectre Auger correspondent à celles données dans la Table 5.1. L'échelle des intensités de photoémission est identique pour chaque angle polaire permettant ainsi une comparaison directe de l'intensité de chaque composante.

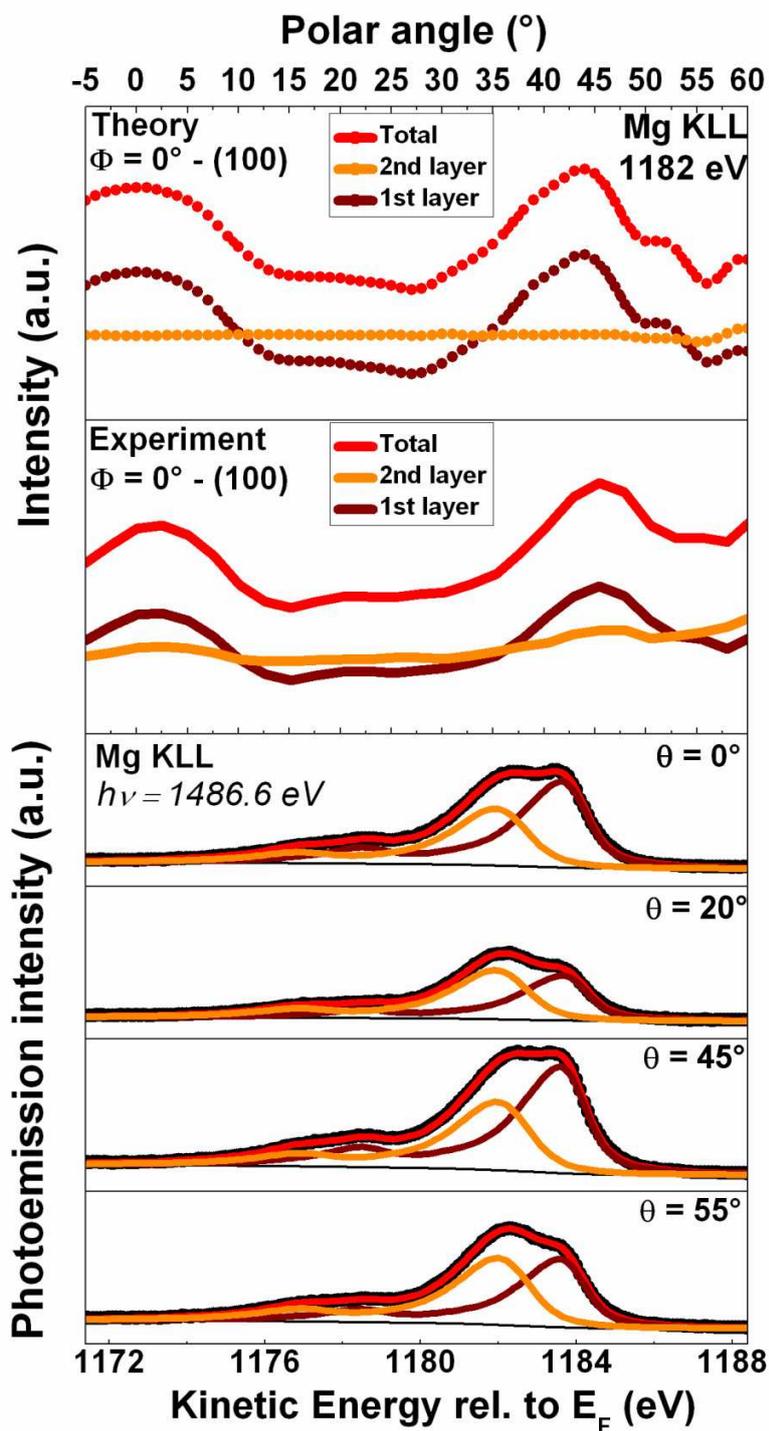


Figure 5.7: En haut : comparaison, dans le plan d'analyse (100), de la simulation XPD (1182 eV) et du diagramme polaire expérimental de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour les composantes d'interface (1st layer) et de surface (2nd layer) obtenus pour l'échantillon de MgO(2ML)/Ag(001). En bas : ajustements des spectres XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour différents angles polaires ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 45^\circ, 55^\circ$).

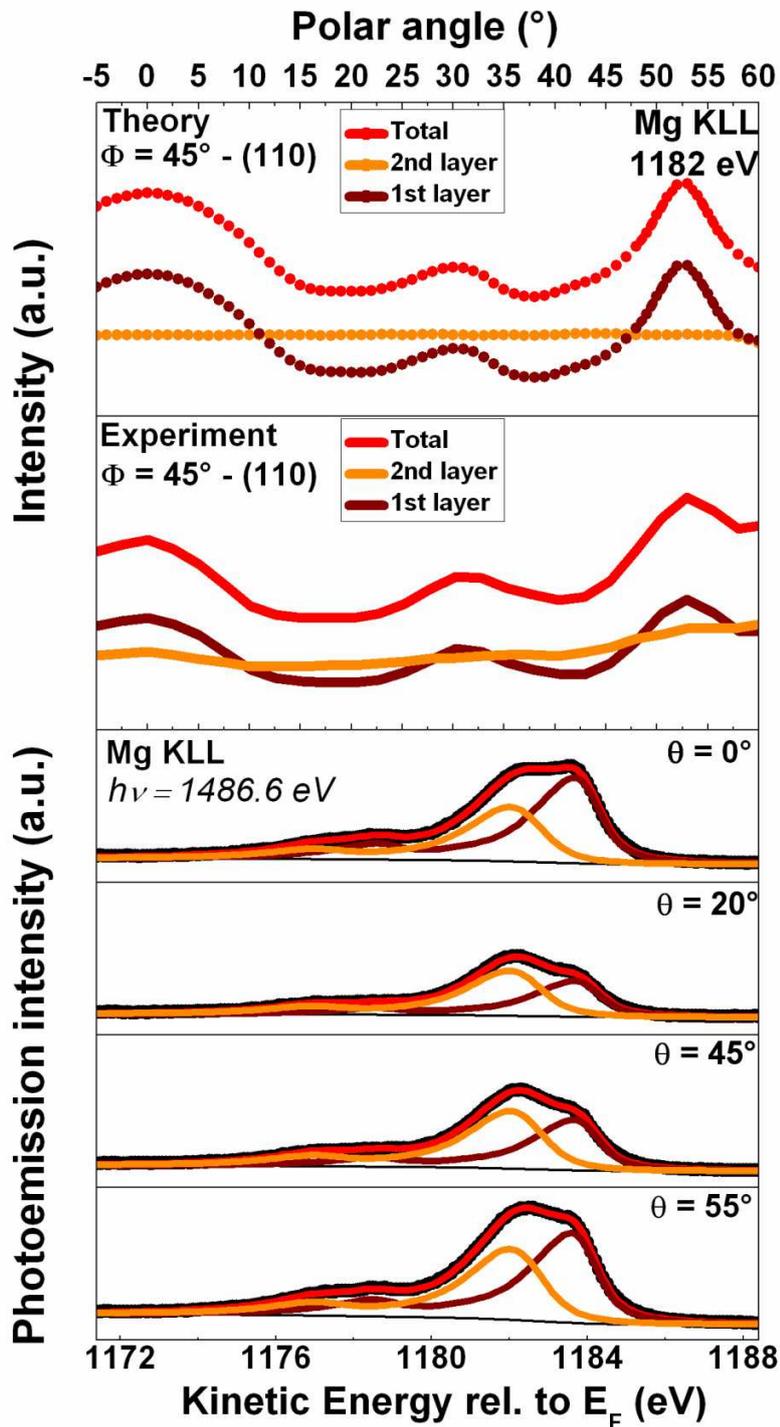


Figure 5.8: En haut : comparaison, dans le plan d'analyse (110), de la simulation XPD (1182 eV) et du diagramme polaire expérimental de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour les composantes d'interface (1st layer) et de surface (2nd layer) obtenus pour l'échantillon de MgO(2ML)/Ag(001). En bas : ajustements des spectres XPS enregistrés de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour différents angles polaires ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 45^\circ, 55^\circ$).

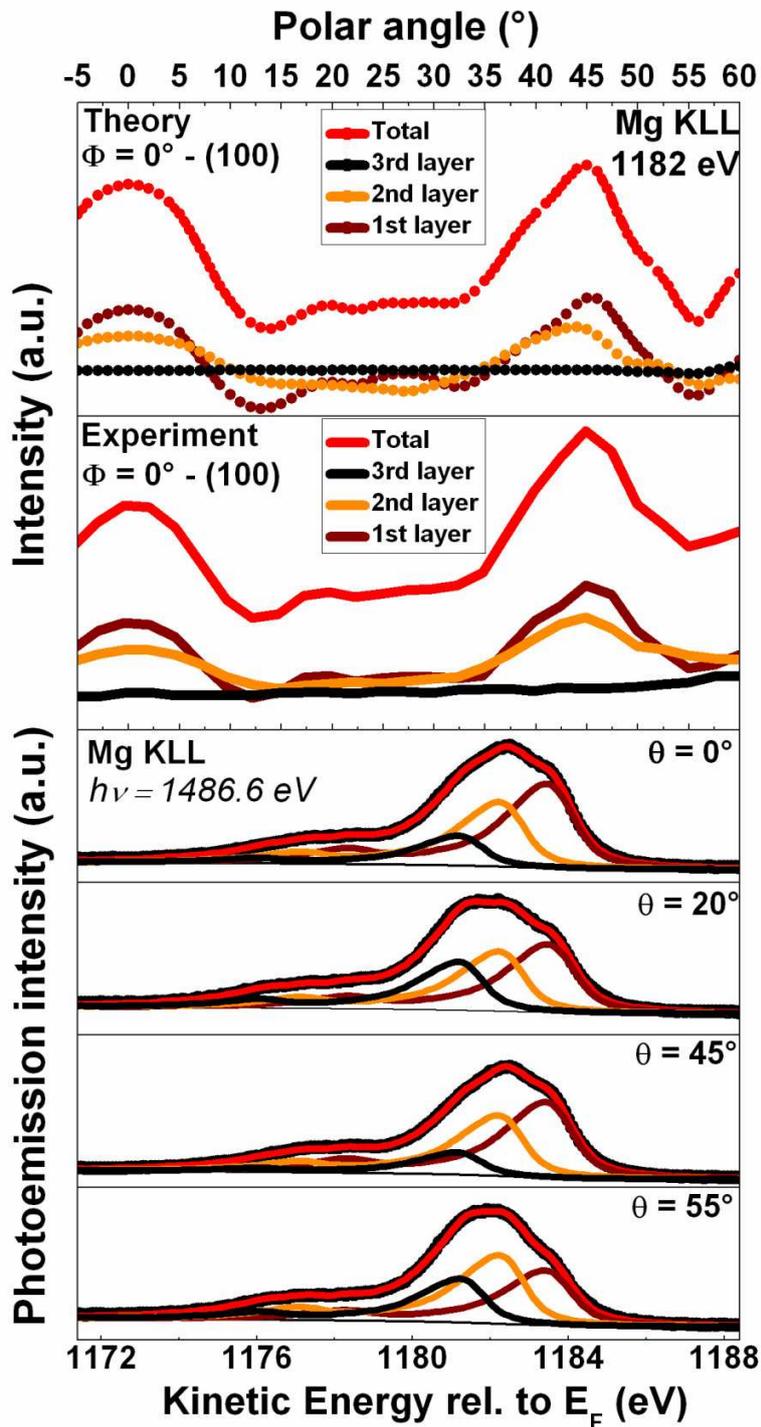


Figure 5.9: En haut : comparaison, dans le plan d'analyse (100), de la simulation XPD (1182 eV) et du diagramme polaire expérimental de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour les composantes d'interface (1st layer), de sub-surface (2nd layer) et de surface (3rd layer) obtenus pour l'échantillon de MgO(3ML)/Ag(001). En bas : ajustements des spectres XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour différents angles polaires ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 45^\circ, 55^\circ$).

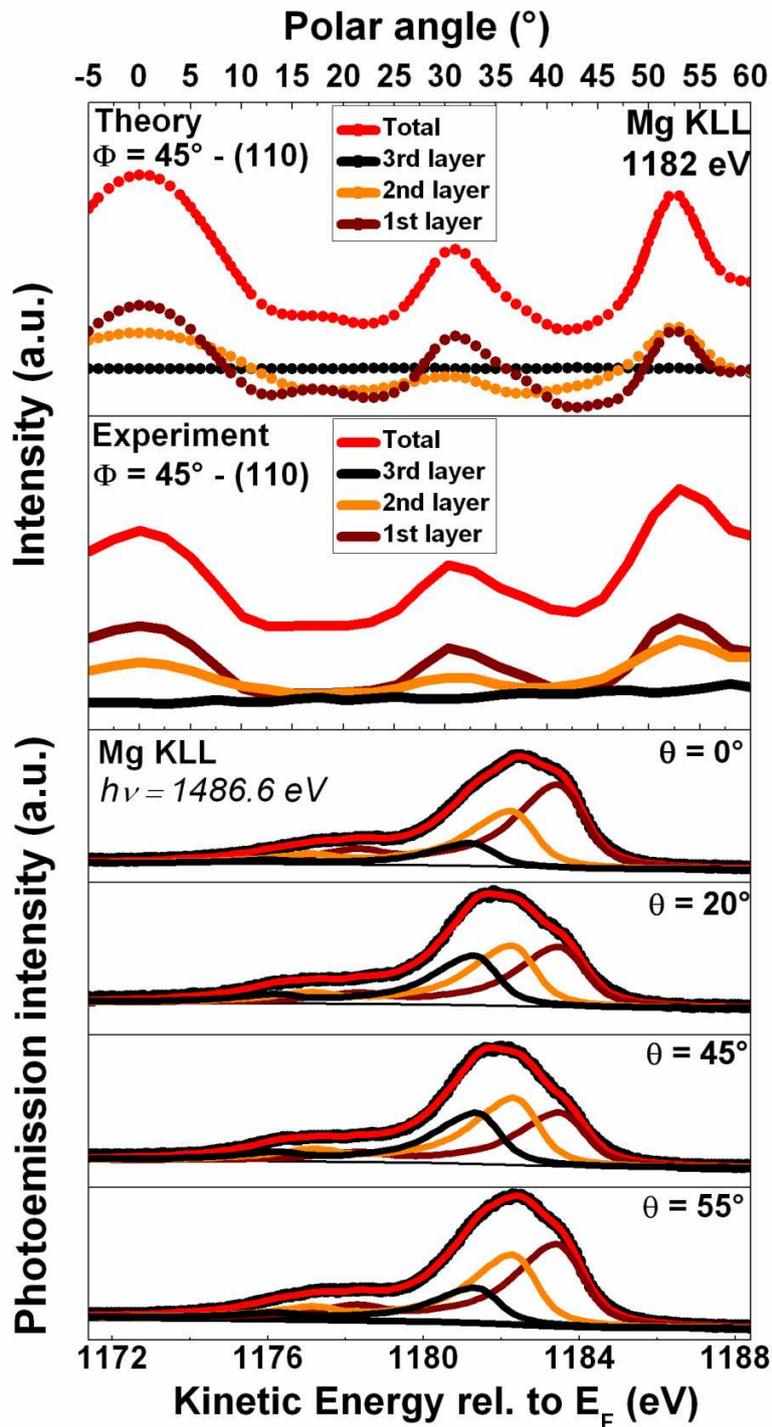


Figure 5.10: En haut : comparaison, dans le plan d'analyse (110), de la simulation XPD (1182 eV) et du diagramme polaire expérimental de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour les composantes d'interface (1st layer), de sub-surface (2nd layer) et de surface (3rd layer) obtenus pour l'échantillon de MgO(3ML)/Ag(001). En bas : ajustements des spectres XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour différents angles polaires ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 45^\circ, 55^\circ$).

Considérons tout d'abord les figures 5.7 et 5.8 qui résument les résultats obtenus pour l'interface MgO(2ML)/Ag(001) dans les azimuts [100] et [110]. Les spectres XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg enregistrés pour différents angles polaires ($\theta = 0^\circ, 20^\circ, 45^\circ, 55^\circ$) révèlent à eux seuls deux comportements bien différents pour les contributions notées « 1st layer » et « 2nd layer ». En effet, seule cette première contribution module. Les renforcements d'intensité observés à 0° et $\sim 45^\circ$ pour l'azimut [100] et à 0° et $\sim 55^\circ$ dans l'azimut [110] correspondent respectivement aux directions cristallographiques [001] et [101] et [111] de forte densité atomique. L'anisotropie et la largeur des pics de diffusion vers l'avant sont de plus très bien reproduites par les simulations effectuées pour un atome de Mg situé dans le plan de sub-surface de l'amas de MgO.

Ces observations indiquent donc que la composante du spectre Auger notée « 1st layer » est la signature spectrale d'atomes de Mg à l'interface MgO(2ML)/Ag(001). Notons que les renforcements d'intensité autour de 20° pour l'azimut [100] et autour de 30° pour l'azimut [110] sont très bien reproduits par nos simulations et correspondent respectivement à des maxima secondaires d'oscillations (satellites) des rangées [101] et [001] (réf. [110]). Ensuite, la distribution angulaire de l'intensité de photoémission de la composante « 2nd layer » est isotrope ce qui indique clairement qu'il n'y a pas de diffuseur au-dessus des atomes de Mg, ou, en d'autres termes, que cette contribution est associée à des atomes de Mg situés à la surface du MgO. De manière générale, pour chaque composante du spectre Auger, le niveau moyen de l'intensité de photoémission et la largeur des structures (pour la composante d'interface) sont en très bon accord avec les simulations XPD. Ceci valide donc la procédure d'ajustement du spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg.

Dans le cas de 3 ML de MgO déposées sur l'Ag(001), la qualité de l'ajustement du spectre Auger est encore meilleure. En effet, l'augmentation de l'anisotropie des pics de diffusion vers l'avant associés à la composante « 1st layer » est très bien reproduite par les simulations dans les deux azimuts. Cette augmentation est essentiellement due à l'allongement des chaînes d'atomes de bas indices qui contribuent à renforcer les pics de diffusion vers l'avant lorsqu'on ajoute des plans atomiques à la couche. De la même façon que précédemment, la position, l'anisotropie et la largeur des différentes structures de photodiffraction associées aux composantes « 1st layer » et « 2nd layer » sont en très bon accord avec les calculs effectués pour un atome de Mg situé, respectivement, dans les deuxième et troisième plans sous la surface de l'amas de MgO. Là encore la distribution angulaire de l'intensité de photoémission de la composante « 3rd layer » est isotrope et indique clairement que cette contribution est associée à des atomes de Mg situés à la surface du MgO.

En résumé, pour 2 et 3 ML de MgO, on peut conclure que les différentes contributions du spectre Auger correspondent aux signatures spectrales des atomes de Mg engagés dans les différents plans atomiques de la couche de MgO. L'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg apparaît donc comme un outil spectroscopique de choix pour sonder, *plan-par-plan*, les propriétés électroniques et structurales de couches minces de MgO déposées sur des métaux. Notons également, qu'à notre connaissance, cette résolution *plan-par-plan* de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg n'a jamais été rapportée dans la littérature.

Remarque : L'étude rigoureuse de la dépendance de la position énergétique d'une contribution du spectre Auger vis-à-vis de l'environnement géométrique dans lequel baignent ses atomes de Mg sort du propos de ce manuscrit et constitue un problème complexe qui nécessite une connaissance exhaustive des contributions des effets d'état initial et d'état final aux décalages énergétiques, non seulement, des composantes Auger, mais aussi des niveaux de cœur. Comme nous l'avons mentionné précédemment, la contribution importante des effets d'écrantage dans l'état final à deux trous résultant de la transition Auger explique le fait que la résolution expérimentale des composantes spectrales associées aux différents environnements géométriques des atomes de Mg dans le MgO soit plus facilement obtenue pour une transition Auger que pour un niveau de cœur. Nous avons vu, dans le chapitre 2, que l'énergie cinétique de l'électron Auger était la différence d'énergie entre l'état initial à un trou et l'état final à deux trous et s'écrivait, dans le cas d'une transition Auger $KL_{23}L_{23}$:

$$E_{kin}^{KLL} = E_B^{1s} - 2E_B^{2p} - U \quad (5.1)$$

Où E_B^{1s} et E_B^{2p} sont les énergies de liaison des niveaux de cœur 1s et 2p. L'énergie d'interaction effective électron-électron à un site U (*effective on-site Coulomb interaction*) peut être alors déterminée expérimentalement par photoémission, en comparant les spectres XPS associés à la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg et ceux correspondant aux niveaux de cœur Mg1s et Mg2p. Altieri *et al.* ont étudié la variation de U pour le système MgO/Ag(001) en fonction de l'épaisseur d'oxyde déposée (1 ML, 2.7 ML, 10 ML et 20 ML) [70]. Ces auteurs ont, en particulier, rapporté des valeurs de l'énergie d'interaction coulombienne à un site pour chaque épaisseur de MgO en utilisant l'équation (5.1) et ont démontré une diminution de sa valeur pour les épaisseurs d'oxyde les plus faibles. Cependant, dans cette étude, Altieri *et al.* ne relevèrent pas la présence de contributions supplémentaires, pourtant bien visibles, dans les spectres de la transition Auger du Mg obtenus pour les épaisseurs d'oxyde les plus faibles. En outre, les énergies de liaison des niveaux de cœur 1s et 2p furent évaluées à partir de la position du centroïde des spectres de photoémission. Bien que cela n'affecte en rien les conclusions tirées par Altieri *et al.* [70], les incertitudes sur les valeurs absolues de U rapportées dans cette étude sont très importantes et bien supérieures à 0.2 eV. A la lumière de nos résultats, nous voyons que, dans un régime de faibles épaisseurs, une évaluation

rigoureuse de l'énergie d'interaction coulombienne à un site pour chaque épaisseur ou plan de MgO, nécessiterait également une résolution *plan-par-plan* des niveaux de cœur engagés dans la transition Auger. Dans notre étude, bien que les niveaux de cœur Mg1s et Mg2p aient montré des largeurs suggérant la présence de contributions supplémentaires, il n'a pas été possible de résoudre les composantes spectrales observées pour la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg. C'est pourquoi, nous nous contenterons d'une description qualitative de l'évolution des positions énergétiques des composantes du spectre Auger en termes de variation d'énergie de relaxation extra-atomique dans l'état final.

La Table 5.2 présente les positions en énergie cinétique (E_{kin}^{1D}) du pic 1D du spectre Auger correspondant à l'échantillon de référence de 3 nm de Mg déposé sur l'Ag(001) (Mg metal), à un échantillon de MgO massif de référence (MgO reference), et aux différents plans de MgO pour les échantillons de 2 ML et 3 ML de MgO. On donne également les décalages en énergie cinétique (ΔE_{kin}^{1D}) de chaque spectre relativement à l'échantillon de Mg massif. Les deux dernières colonnes donnent, respectivement, les énergies d'interaction effectives à un site (U) déduites de nos mesures de photoémission pour les échantillons de Mg et de MgO massifs et la variation δU de cette énergie entre ces deux configurations (dans le cas d'échantillons massifs, la détermination de U est obtenue, à partir de la relation (5.1), à 0.2 eV près).

Mg environment	Layer	E_{kin}^{1D} (eV)	ΔE_{kin}^{1D} (eV)	$U(\text{Mg}2p(1D))$ (eV)	$\delta U(\text{Mg}2p)$ (eV)
Mg metal	bulk	1185.70	0	19.10	0
2ML MgO/Ag(001)	1st	1183.40	-2.30	U augmentation	↓
	2nd	1181.80	-3.90		
3ML MgO/Ag(001)	1st	1183.40	-2.30		
	2nd	1182.00	-3.70		
	3rd	1180.80	-4.90		
MgO reference	bulk	1181.10	-4.60		

Table 5.2 : Positions en énergie cinétique (E_{kin}^{1D}) du pic 1D du spectre Auger correspondant à un échantillon de Mg métallique de référence (Mg metal), à un échantillon de MgO massif de référence (MgO reference), et à la monocouche de MgO utilisée dans la décomposition des spectres Auger pour les échantillons de 2 ML et 3 ML de MgO. On donne également les décalages en énergie cinétique (ΔE_{kin}^{1D}) de chaque spectre relativement à l'échantillon de Mg massif. Les deux dernières colonnes donnent, respectivement, les énergies d'interaction effectives à un site (U) déduites de nos mesures de photoémission pour les échantillons de Mg et de MgO massifs et la variation δU de cette énergie entre ces deux configurations.

Dans le modèle que nous avons exposé dans le chapitre 2, la réduction de l'énergie d'interaction effective électron-électron δU dépend seulement de la variation d'énergie de relaxation extra-atomique dans l'état final et le déplacement Auger s'écrit dans le cas d'une transition $KL_{23}L_{23}$:

$$\Delta E_{kin}^{KLL} = -\Delta E_B^{CL} - \delta U = -\Delta E_B^{CL} + 2\Delta E_{L^+}^{relax} \quad (5.2)$$

Intéressons-nous tout d'abord aux deux cas limites que sont les échantillons de Mg et de MgO massifs. La variation d'énergie cinétique du pic 1D du spectre Auger s'élève à -4.60 eV tandis que l'augmentation de l'énergie d'interaction coulombienne à un site δU atteint 4.00 eV. Ceci est tout à fait cohérent vis-à-vis du terme de relaxation extra-atomique qui est d'autant plus important que les électrons participant aux liaisons chimiques du solide sont mobiles et leur densité élevée. Ainsi, pour le métal, on s'attend effectivement à observer une énergie d'interaction coulombienne à un site plus faible, et par conséquent une énergie cinétique de l'électron Auger plus élevée que dans l'oxyde. Notons que la différence entre ΔE_{kin}^{KLL} et δU donne directement accès à la variation $-\Delta E_B^{CL}$ des énergies de liaison des niveaux de cœur Mg1s et Mg2p engagés dans la transition Auger.

Pour les échantillons de 2 ou 3 ML de MgO déposées sur l'Ag(001), l'évaluation rigoureuse de U pour chaque plan de MgO nécessitant la donnée précise des énergies de liaison des niveaux de cœur associées à chaque plan, nous nous contentons de raisonner sur les variations d'énergie cinétique du pic 1D des différentes contributions Auger en supposant que l'essentiel de ces variations provient de la variation de l'énergie d'interaction coulombienne à un site. Tout d'abord, la position de la composante d'interface est identique pour 2 et 3 ML et correspond à une diminution d'énergie cinétique de 2.30 eV par rapport à la référence métallique. De manière remarquable, la position en énergie de la composante d'interface (1183.40 eV) correspond exactement à la valeur médiane des positions de l'Auger du Mg et du MgO massifs. Ceci peut être facilement corrélé au fait que le plan de MgO à l'interface possède des propriétés électroniques d'écrantage dans l'état final (et donc une valeur de U) intermédiaires entre celles du métal et celles de l'oxyde. Ensuite, pour les deuxième (1181.80 eV et 1182.00 eV pour 2 et 3 ML de MgO, respectivement) et troisième (1180.80 eV pour 3 ML) plans de MgO depuis l'interface, l'énergie cinétique de l'électron Auger diminue progressivement avec la distance au substrat métallique pour atteindre quasiment, dès le troisième plan de MgO, celle obtenue pour le MgO massif (1181.10 eV). En résumé, en fonction de la distance au substrat métallique, on observe une diminution progressive de l'énergie cinétique des électrons Auger qui peut être corrélée à l'augmentation progressive de l'énergie d'interaction coulombienne à un site et qui indique que l'on retrouve progressivement les propriétés diélectriques du MgO massif.

5.3 Contrôle du travail de sortie à une interface MgO/Ag(001) enterrée par incorporation d'atomes de Mg

Nous venons de démontrer la possibilité expérimentale d'obtenir une résolution couche par couche de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg dans le cas d'épaisseurs d'oxyde de 2 et 3 ML. Ainsi, dans l'optique visée dans ce travail de thèse, à savoir la manipulation de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001), nous disposons désormais d'un outil spectroscopique idéal pour sonder, *plan-par-plan*, les variations des propriétés électroniques et structurales induites par l'introduction d'impuretés à l'interface métal/oxyde. Un contrôle précis de la quantité d'impuretés introduites expérimentalement est hautement désirable pour atteindre un degré de précision élevé dans la manipulation de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001). Compte tenu des résultats présentés dans le chapitre 4 où l'étude des propriétés de diffusion du Mg vis-à-vis de la couche d'oxyde et du substrat métallique a révélé que les atomes de Mg pouvaient diffuser à travers la couche d'oxyde, on peut raisonnablement penser que l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface métal/oxyde après croissance soit réalisable. Les deux prochaines sections traitent respectivement de la mise en évidence de l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface par XPD, et de l'étude par XPS et UPS du mécanisme d'incorporation et de l'influence d'atomes de Mg interfaciaux sur les propriétés électroniques du système MgO/Ag(001).

5.3.1 Mise en évidence de l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001) par XPD

Cette étude a été menée sur un échantillon de 3 ML de MgO/Ag(001) ($P(O_2)=5\times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=453$ K) exposé, après croissance, à un flux de Mg pendant 12 minutes et pour une température de l'échantillon de 513 K. Cette température a été choisie afin de favoriser le mécanisme de diffusion des atomes de Mg à travers la couche de MgO tout en évitant la condensation de Mg en surface de l'échantillon. La figure 5.11 présente les résultats de l'analyse des données XPS et XPD pour l'échantillon de 3 ML de MgO avant (figure 5.11 a)) et après (figure 5.11 b)) exposition au flux de Mg. Les spectres de photoémission de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg sont enregistrés en rayonnement Al $K\alpha$, tous les 2.5° (précision de $\sim 0.2^\circ$) sur une amplitude angulaire totale de 65° (intervalle en angle polaire de -5° à 60°).

D'après la discussion que nous avons menée dans la section précédente, on conclut directement que, pour l'échantillon référence de 3 ML de MgO avant exposition, le spectre Auger est la somme des trois composantes correspondant aux signatures spectrales des atomes de Mg dans les premier, deuxième et troisième plans de MgO depuis l'interface (figure 5.11 a)).

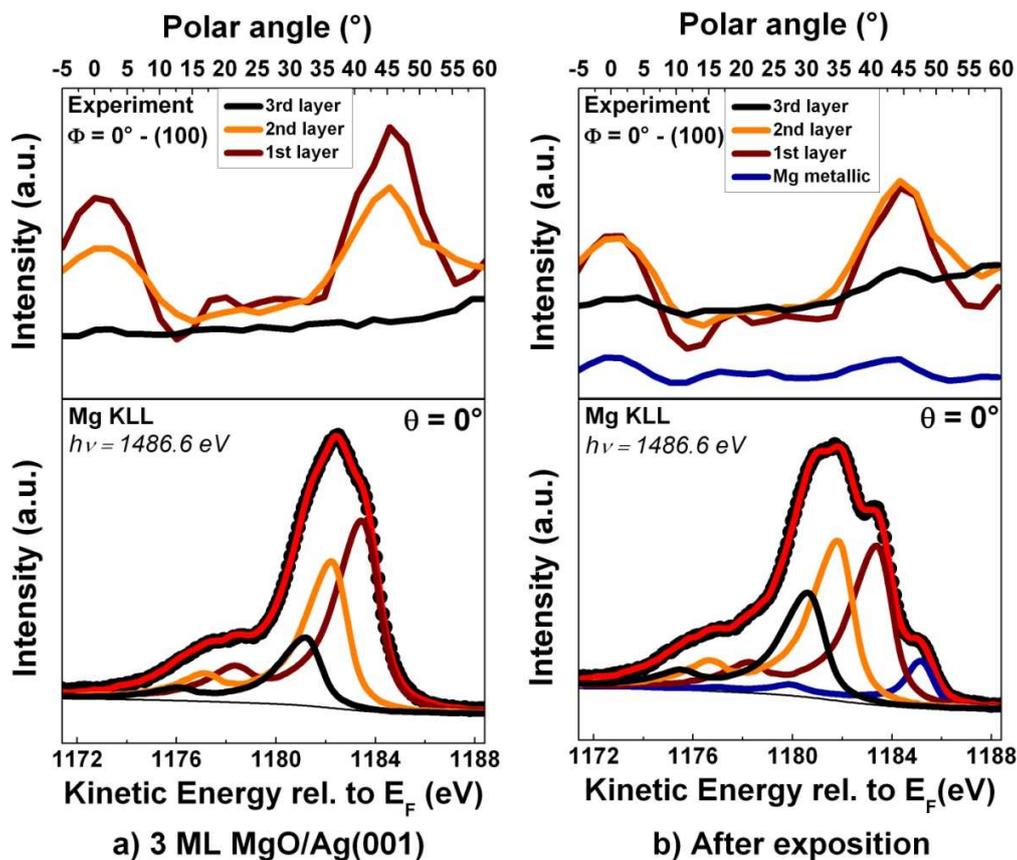


Figure 5.11: a) spectre XPS enregistré en rayonnement Al $K\alpha$ de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour un angle polaire θ de 0° et profils XPD dans le plan d'analyse (100) obtenus pour l'échantillon de 3 ML de MgO avant exposition. b) spectre XPS enregistré en rayonnement Al $K\alpha$ de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour un angle polaire θ de 0° et profils XPD dans le plan d'analyse (100) obtenus pour l'échantillon de 3 ML de MgO après exposition pendant 12 minutes à un flux de Mg pour une température du substrat de 513 K. Les échelles d'intensité en ordonnée sont identiques afin de faciliter la comparaison des spectres XPS et des modulations associées à chaque composante du spectre Auger utilisée dans la procédure d'ajustement.

Après exposition au Mg, on remarque une variation importante de la forme générale du spectre de photoémission associé à la transition Auger du Mg, avec, non seulement une meilleure résolution des composantes du spectre, mais surtout, l'apparition d'une contribution supplémentaire autour de 1185 eV qui indique la présence d'atomes de Mg non oxydés (Mg metallic) (bas de la figure 5.11 b)). Le fait que la présence des différentes contributions spectrales au spectre Auger soit plus facilement mise en évidence après exposition au Mg, indique que le traitement de la couche a induit une modification différentielle de leurs positions énergétiques. L'influence de ce traitement sur les propriétés électroniques du système MgO/Ag(001) sera discutée dans la prochaine section. Ici, dans l'optique de caractériser la géométrie de notre système, et, en particulier, les sites d'adsorption des atomes de Mg, on voit que cette résolution va faciliter la procédure d'ajustement du spectre qui est, dans ce cas, menée à l'aide des spectres expérimentaux correspondant à 1 ML de MgO/Ag(001) et à

l'échantillon de Mg massif de référence. La procédure d'ajustement mène à une très bonne reproduction du spectre Auger par l'utilisation de trois composantes correspondant aux signatures spectrales des atomes de Mg engagés dans les différents plans atomiques de la couche de MgO (1st layer, 2nd layer, et 3rd layer) et d'une composante associée aux espèces non oxydées du Mg (Mg metallic) (figure 5.11 b) pour $\theta=0^\circ$). Afin de reconstituer le profil XPD pour chaque composante dans le plan d'analyse (100), on généralise la procédure d'ajustement à l'ensemble des angles d'émission, en laissant uniquement varier les intensités des différentes contributions du spectre. Le haut de la figure 5.11 b) présente les profils XPD des différentes contributions de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus après exposition des 3 ML de MgO au flux de Mg. Intéressons-nous, tout d'abord, au profil XPD correspondant aux atomes de Mg non oxydés. On remarque, sur la figure 5.11 b), que la distribution angulaire de l'intensité de photoémission est loin d'être isotrope. On peut donc raisonnablement penser que la majeure partie des atomes de Mg qui atteignent la surface de l'oxyde (et qui ne sont pas ré-évaporés) n'y réside pas. Afin de faciliter la visualisation et la comparaison de ce profil XPD avec ceux associés aux plans de MgO, on introduit la fonction de modulation $\chi(\theta, \varphi)$ définie pour $\varphi=0^\circ$ (azimut [100]) de la manière suivante :

$$\chi(\theta, 0^\circ) = \frac{I(\theta, 0^\circ) - I_0}{I_0} \quad (5.3)$$

Où $I(\theta, 0^\circ)$ et I_0 sont respectivement les intensités de photoémission à un angle polaire θ donné et moyennée sur la totalité des angles d'émission. L'utilisation de cette fonction permet de s'affranchir des quantités de matières en présence et de penser les modulations XPD uniquement en termes d'environnement géométrique en comparant les anisotropies des pics XPD associées à différents émetteurs. La figure 5.12 présente les fonctions de modulation associées à chaque contribution du spectre Auger avant et après exposition au Mg. En ce qui concerne les atomes de Mg émetteurs engagés dans les trois plans de MgO, cette représentation n'apporte aucune information supplémentaire par rapport à la figure 5.11. Comme précédemment, exception faite de la réduction de l'intensité des pics de diffusion vers l'avant pour la composante d'interface et des faibles renforcements d'intensité à 0° et 45° pour la composante de surface, on remarque que les profils XPD sont identiques avant et après exposition au Mg. Tout l'intérêt de cette représentation réside sur l'étude du profil XPD correspondant aux atomes de Mg non oxydés (Mg metallic). En effet, on remarque pour ces atomes émetteurs, un profil XPD très bien structuré qui présente diverses contributions qui ne sont pas observables pour les composantes d'interface (1st layer) et de sub-surface (2nd layer). En plus des pics de diffusion vers l'avant à 0° et $\sim 45^\circ$, on remarque des renforcements d'intensité autour de 20° qui correspondent à la superposition complexe d'interférences du premier ordre et des pics de diffusion vers l'avant par des atomes plus éloignés le long des directions cristallographiques [103] ($\sim 18^\circ$) et [102] ($\sim 25^\circ$).

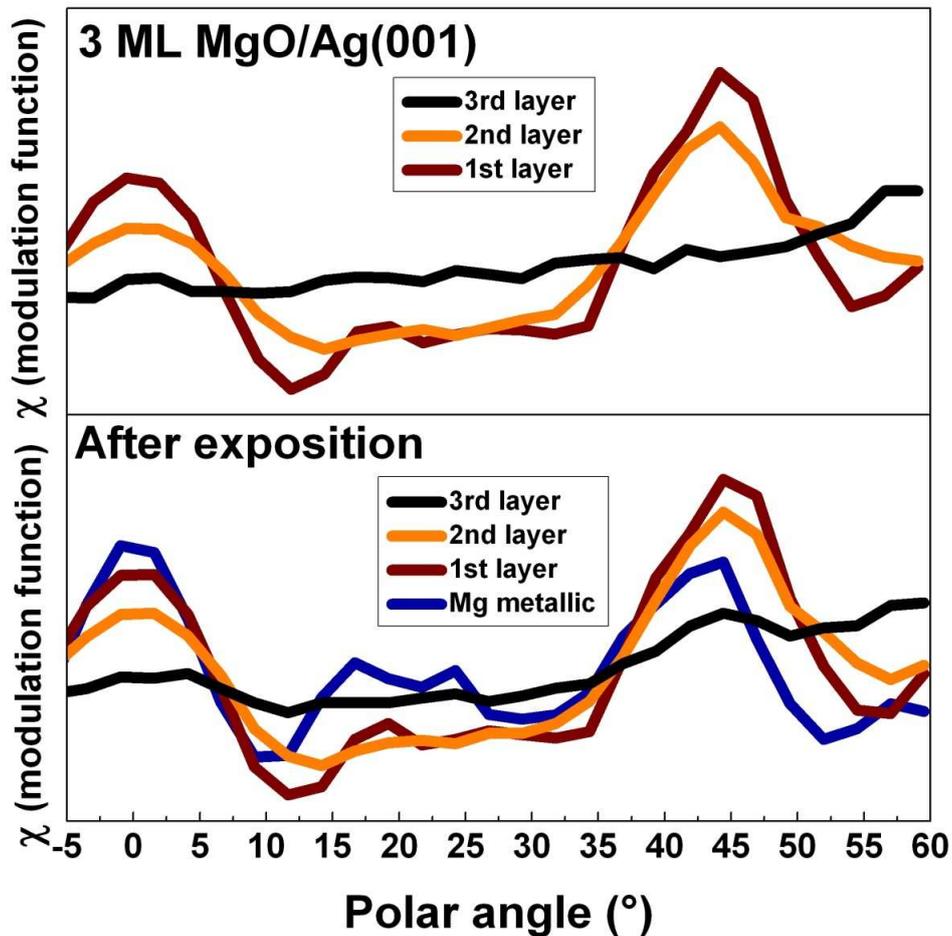


Figure 5.12: Distributions angulaires des fonctions de modulation associées à chaque contribution du spectre Auger avant et après exposition au Mg. Les échelles en ordonnée sont identiques.

En outre, on remarque que la largeur du pic de diffusion vers l'avant à 0° est de plus en plus faible lorsque l'on considère successivement la composante de subsurface, la composante d'interface, et la contribution associée aux espèces de Mg non oxydés. Cette diminution progressive indique une augmentation progressive des effets de diffusion multiple qui tendent à réduire la largeur des pics de diffusion vers l'avant [107]. Enfin, au regard des résultats obtenus dans le chapitre 4 concernant les propriétés de diffusion du Mg vis-à-vis de la couche d'oxyde et du substrat métallique, si on ajoute à ces observations le fait que le diagramme XPD que nous obtenons est très similaire à celui observé pour un monocristal de MgO(001) dans l'azimut [100] et pour une énergie cinétique de 1165 eV [110], on peut conclure que la contribution spectrale autour de 1185 eV d'énergie cinétique dans le spectre Auger provient d'atomes de Mg non oxydés, incorporés à l'interface MgO/Ag(001), au sein d'un alliage substitutionnel Mg-Ag restreint aux tous premiers plans du substrat (figure 5.13).

3 ML MgO/Ag(001)

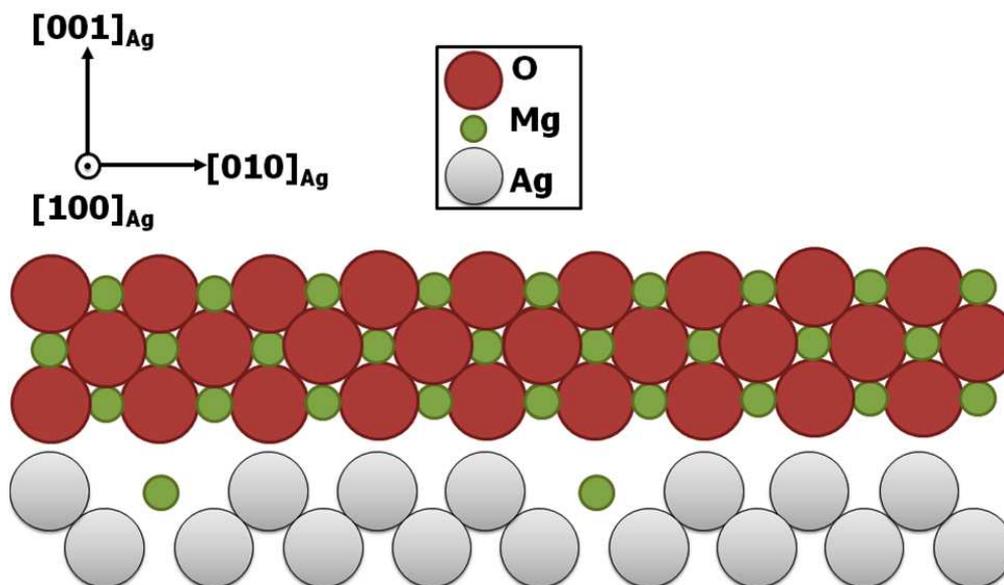


Figure 5.13: Représentation schématique de la structure de l'échantillon de 3 ML de MgO/Ag(001) montrant la présence d'atomes de Mg non oxydés, incorporés à l'interface MgO/Ag(001), au sein d'un alliage substitutionnel Mg-Ag.

Dès lors, l'analyse quantitative des intensités de photoémission comparées aux simulations effectuées sur l'amas de MgO de la figure 5.3, montre que pour une exposition de la surface de MgO au flux de Mg pendant 12 minutes à 513 K, la quantité d'atomes de Mg incorporés à l'interface est de 0.26 ± 0.02 ML par rapport à la densité surfacique du MgO (1 ML = 1 plan de MgO).

Intéressons-nous, maintenant, aux profils XPD correspondant aux atomes de Mg émetteurs engagés dans les trois plans de MgO. Pour les composantes d'interface (1st layer) et de sub-surface (2nd layer) on n'observe aucun changement des positions des différentes structures. Comme précédemment, les renforcements d'intensité observés à 0° et $\sim 45^\circ$ correspondent respectivement aux directions cristallographiques [001] et [101] de forte densité atomique. Le renforcement d'intensité autour de 20° pour la composante d'interface résulte, quant à lui, de la superposition complexe d'interférences du premier ordre et de pics de diffusion vers l'avant. De manière générale, pour ces deux composantes, les structures observées dans les profils XPD correspondant à l'échantillon de 3 ML de MgO avant exposition au Mg sont toutes bien reproduites. Cependant, à la différence de la composante de sub-surface qui présente un profil XPD quasi-identique avant et après exposition au Mg, on observe, pour la composante d'interface, une diminution de l'intensité des pics de diffusion vers l'avant à 0° et 45° (haut de la figure 5.11 b)). De plus, la distribution angulaire de l'intensité de photoémission de la composante de surface (3rd layer) initialement isotrope présente, après exposition, de très faibles renforcements d'intensité le long des rangées atomiques [001] et [101]. La réduction de l'intensité de photoémission

de la transition Auger du Mg le long des directions [001] et [101] résulte des effets de diffusion multiple (voir chapitre 2) à travers l'effet de défocalisation (« *defocusing effect* ») le long des directions atomiques denses. La présence de cet effet défocalisant indique donc clairement que pour les atomes de Mg du plan d'interface, il y a un (ou plusieurs) diffuseur(s) supplémentaires sur le chemin menant à l'analyseur. Si on considère maintenant que le profil XPD de la composante de sub-surface reste inchangé et que la composante de surface présente des renforcements d'intensité à 0° et 45°, on peut conclure qu'à cette composante est intégrée un signal de photoémission d'atomes de Mg à la surface de la couche de MgO. Une analyse quantitative de la réduction d'intensité causée par l'effet de défocalisation et de l'intensité des pics de diffusion vers l'avant pour la composante de « surface » a été effectuée par comparaison des profils XPD expérimentaux et de simulations effectuées sur l'amas de MgO de la figure 5.3 pour des atomes de Mg dans les quatre premiers plans de MgO sous la surface.

De cette analyse, nous concluons que la quantité d'atomes de Mg supplémentaires présents à la surface de l'oxyde est de 0.09 ± 0.02 ML par rapport à la densité surfacique du MgO. Lors de la procédure d'exposition, nous avons remarqué qu'à l'ouverture du cache de la cellule de Mg, la pression partielle dans la chambre oxyde était relativement élevée ($\sim 1 \times 10^{-8}$ mBar) et, qu'au cours du temps, avec les expositions successives, elle diminuait rapidement de presque un ordre de grandeur ($\sim 2 \times 10^{-9}$ mBar). Cette variation de pression reflète la diminution du taux de dégazage de la cellule de Knudsen de Mg (dégazage d'oxygène essentiellement lié au fait, qu'après croissance de la couche de MgO, la température de la cellule de Knudsen est abaissée dans une atmosphère résiduelle d'oxygène). On observe donc, au début de l'exposition au Mg, une croissance minimale de MgO sous très faible pression d'oxygène (la pression de vapeur saturante du Mg pour une température de cellule de 270 °C et la pression en oxygène résiduel étant dans un rapport ~ 3) conduisant à des bords de marche riches Mg.

En effet, des calculs *ab initio* de Kantorovich *et al.* ont montré que l'énergie d'adsorption d'un atome de Mg sur une surface de MgO était beaucoup plus élevée en bords de marches monoatomiques que sur une terrasse ou sur des sites voisins de lacunes d'oxygène en surface [142]. Par ailleurs, ces calculs suggèrent que des adatoms de Mg sur une surface parfaite de MgO sont très mobiles (la barrière énergétique de diffusion étant seulement de 0.26 eV). En plus de confirmer les résultats de Kantorovich *et al.* [142], Geneste *et al.* ont montré théoriquement que la longueur de diffusion d'un adatome de Mg sur une surface parfaite était de l'ordre de 1.5 nm à 513 K, en tenant compte de la probabilité de désorption [115]. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, on peut effectivement s'attendre à ce que les adatoms de Mg puissent diffuser sur les terrasses de MgO sur des distances suffisamment importantes pour venir décorer les bords de marche. Notons, au regard des travaux de Geneste *et al.* [115], qu'une température d'exposition plus élevée entraîne une cinétique de

décoration des bords de marche plus lente du fait de la diminution du temps de résidence et, *in fine*, de la longueur de diffusion des atomes de Mg à la surface de l'oxyde.

En résumé, nous venons de démontrer la possibilité pratique d'incorporer des impuretés de Mg à l'interface MgO/Ag(001) par un traitement *postérieur* à la croissance de l'oxyde. La simple exposition de la surface de MgO à un flux de Mg pour une température raisonnable du substrat, résulte en l'*incorporation* de 0.26 ± 0.02 ML de Mg à l'interface MgO/Ag(001). Notons toutefois la présence d'atomes de Mg à la surface de l'oxyde dans une proportion de l'ordre du dixième de la monocouche. La figure 5.14 présente, schématiquement, le modèle structural du système MgO(3ML)/Ag(001) exposé au flux de Mg, que nous proposons suite à l'analyse XPD.

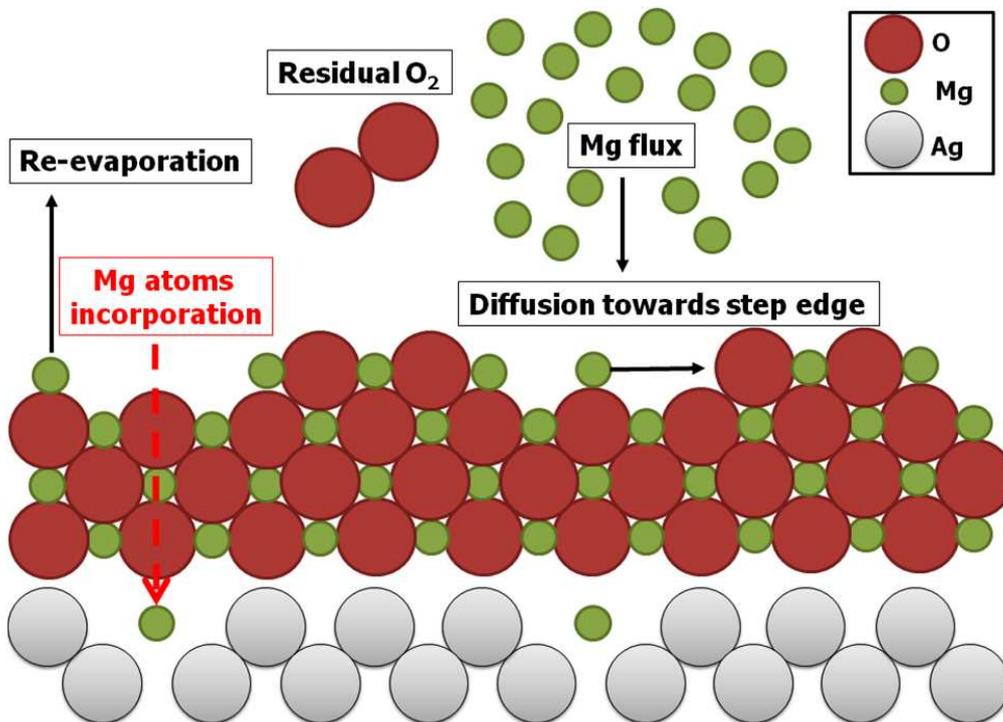


Figure 5.14: Représentation schématique de la structure de l'échantillon de 3 ML de MgO/Ag(001), exposé au flux de Mg, déduit des mesures XPD. On met en évidence la présence d'atomes de Mg non oxydés, incorporés à l'interface MgO/Ag(001), au sein d'un alliage substitutionnel Mg-Ag et l'existence de fractions de monocouches de MgO présentant des bords de marches riches Mg.

Nous avons également mentionné que le traitement de la couche induisait une modification différentielle des positions énergétiques des différentes contributions spectrales de l'Auger, indiquant, dès lors, une modification des propriétés électroniques du système MgO/Ag(001). Dans la prochaine section, nous présentons une étude XPS et UPS détaillée du mécanisme d'incorporation d'atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001). En effet, la première étape vers le contrôle et la manipulation de la structure électronique à l'interface métal/oxyde est la détermination de la relation de cause à effet entre le mécanisme d'incorporation et les modifications des propriétés électroniques que celui-ci entraîne.

5.3.2 Influence de l'incorporation de Mg sur les propriétés électroniques à l'interface MgO/Ag(001): étude UPS-XPS

Cette étude a été réalisée sur un échantillon de 3 ML de MgO/Ag(001) ($P(O_2)=5 \times 10^{-7}$ mBar et $T^{growth}=453$ K). Après croissance, nous avons procédé à dix expositions successives de différentes durées (de 2.5 secondes à 720 secondes en durée cumulée) pour une température de substrat de 513 K. L'exposition au Mg a été réalisée pour une température de la cellule de Knudsen de Mg de 270°C. Le temps de transfert de l'échantillon de la chambre oxyde à la chambre de photoémission est typiquement de l'ordre de 2 min. Après chaque exposition, la caractérisation du système MgO/Ag(001) a été menée par XPS (Al $K\alpha$) et UPS (He I) avec l'enregistrement du spectre Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg, des niveaux de cœur Mg1s et O1s, du sommet de bande de valence du MgO (VBM) et du seuil d'émission des électrons secondaires. Notons que la mesure du seuil des électrons secondaires a été réalisée en début et en fin d'analyse afin de s'assurer de la stabilité de la surface entre deux expositions au Mg successives (la durée entre deux expositions était typiquement de l'ordre de 30 min). Les valeurs de travaux de sortie obtenues dans ces conditions ne différaient pas de plus de 0.02 eV, excluant tout phénomène de contamination de la surface au cours de l'analyse par photoémission. La figure 5.15 présente les évolutions du travail de sortie $\Delta\phi$ du système MgO/Ag(001) (en noir) et de la hauteur de barrière Schottky $\Delta\phi_{Bp}$ à l'interface (en rouge) en fonction du temps d'exposition au flux de Mg. Ces variations sont définies à partir des valeurs obtenues après exposition au Mg en comparaison de celles déterminées pour l'échantillon de 3 ML de MgO/Ag(001) (le signe négatif correspond à une diminution de l'énergie cinétique). On remarque tout d'abord une diminution globale du travail de sortie et de la hauteur de barrière Schottky avec l'exposition au flux de Mg. Au bout de 12 minutes (720 s), la variation totale du travail de sortie (-0.74 ± 0.02 eV) est cependant plus importante que celle de la hauteur de barrière Schottky (-0.56 ± 0.05 eV). Une inspection détaillée de l'évolution de ces deux grandeurs avec le temps d'exposition au Mg montre que cette différence d'amplitude de variation trouve son origine dans les tous premiers instants de l'exposition au Mg.

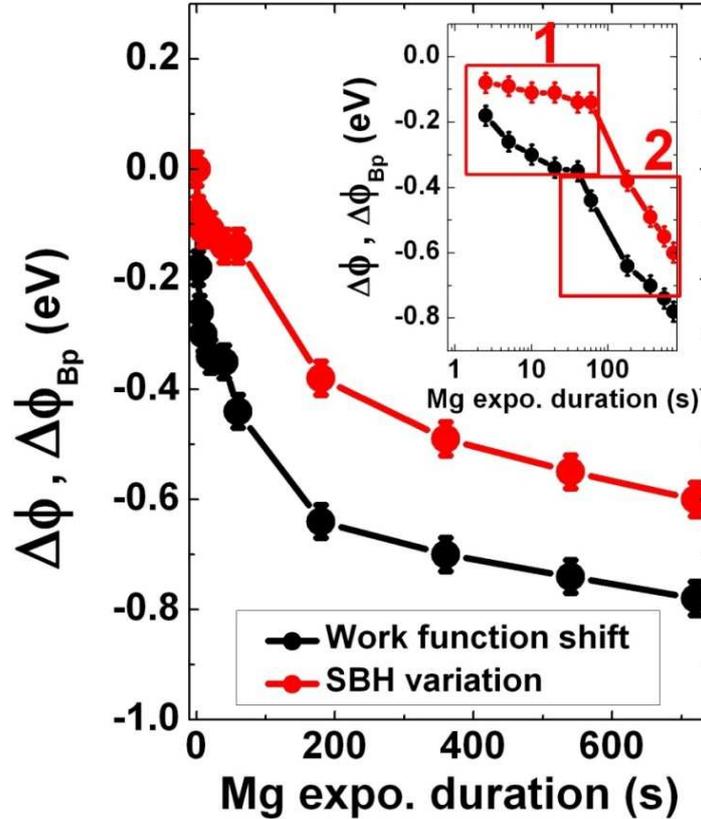


Figure 5.15: Evolutions du travail de sortie $\Delta\phi$ du système MgO/Ag(001) (en noir) et de la hauteur de barrière Schottky $\Delta\phi_{Bp}$ à l'interface (en rouge) en fonction du temps d'exposition au flux de Mg. On représente, dans l'insert, les mêmes évolutions en échelle semi-logarithmique.

La représentation en échelle semi-logarithmique fait en effet apparaître deux régimes distincts dans ces évolutions. Pour les temps d'exposition les plus courts (région 1 dans l'insert de la figure 5.15), alors que le travail de sortie du système diminue fortement (-0.31 ± 0.02 eV), la hauteur de barrière Schottky reste quasiment inchangée (-0.10 ± 0.05 eV à 40 s). Ensuite, pour les temps d'exposition supérieurs à 40 s (région 2 dans l'insert de la figure 5.15), les variations du travail de sortie et de la hauteur de barrière Schottky sont quasiment identiques.

1/ Effet de courbure de bande

Intéressons-nous tout d'abord à la région 1 de la figure 5.15. Comme nous l'avons démontré précédemment, la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg représente un outil spectroscopique idéal pour sonder, *plan-par-plan*, les variations des propriétés électroniques induites par l'exposition au flux de Mg. Après 40 secondes d'exposition, les décalages en énergie cinétiques associés, respectivement à la composante d'interface, de sub-surface et de surface sont de -0.00 ± 0.10 eV, -0.17 ± 0.10 eV, et -0.33 ± 0.10 eV.

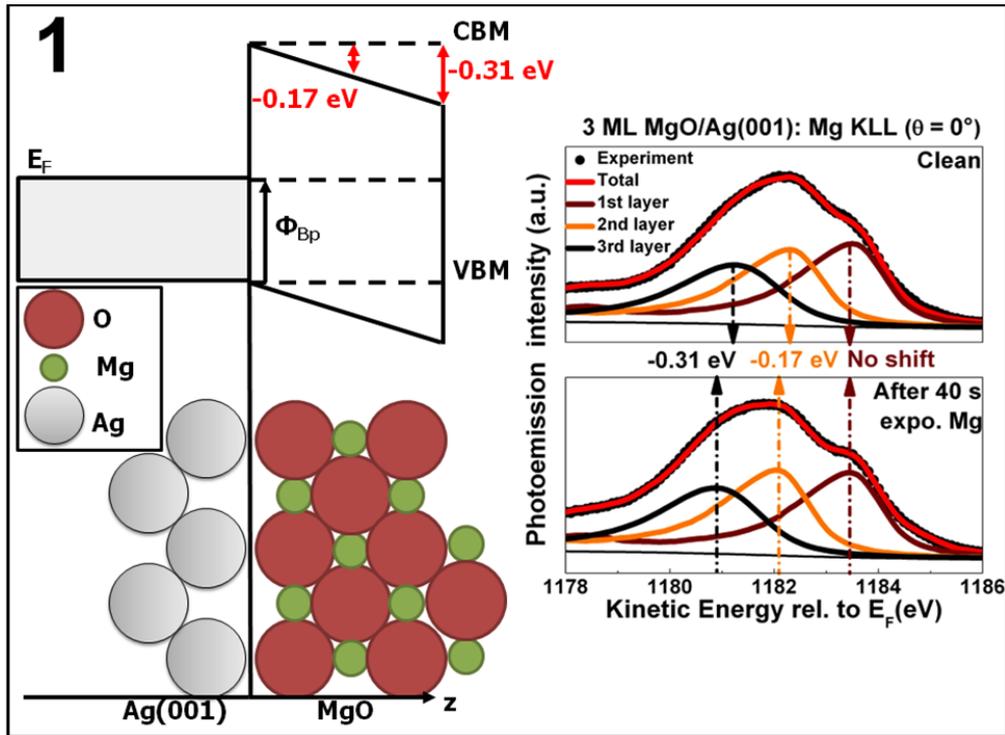


Figure 5.16: Représentation schématique, après 40 secondes d'exposition au flux de Mg, de la courbure de bandes au sein de la couche de MgO induite par la présence de fraction de monocouche de MgO riches Mg à la surface de l'oxyde. Les propriétés électroniques à l'interface MgO/Ag(001) restent inchangées, et la chute de potentiel à travers la couche de MgO, directement déterminée à l'aide de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg résolue *plan-par-plan*, est quasi-linéaire.

Ainsi, de la même manière que la hauteur de barrière Schottky à l'interface ($-0.10 \pm 0.05 \text{ eV}$), on n'observe aucune variation de la position énergétique de la composante d'interface. A contrario, la variation d'énergie cinétique de la composante de surface est quasiment identique à la variation du travail de sortie du système ($-0.31 \pm 0.02 \text{ eV}$). En outre, la variation d'énergie cinétique de la composante de sub-surface est intermédiaire entre ces deux cas limites, et est du même ordre de grandeur que les décalages observés pour les niveaux de cœur $\text{Mg}1s$ et $\text{O}1s$ ($-0.21 \pm 0.05 \text{ eV}$ et $-0.23 \pm 0.05 \text{ eV}$, respectivement) après 40 secondes d'exposition.

En résumé, les variations du travail de sortie, de la hauteur de barrière Schottky et des positions énergétiques des niveaux de cœur $\text{Mg}1s$ et $\text{O}1s$ sont tout à fait cohérentes avec les décalages différentiels des différentes contributions de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg qui, du fait de sa résolution *plan-par-plan*, fournit une sonde du profil du potentiel électrostatique au sein de la couche de MgO. En d'autres termes, à travers l'étude *plan-par-plan* de la transition Auger, nous montrons clairement que, dans les premières 40 secondes, nous avons affaire à un mécanisme de courbure de bandes. Les propriétés électroniques à

l'interface MgO/Ag(001) restent quasiment inchangées, et la chute de potentiel à travers la couche de MgO est quasi-linéaire (figure 5.16). Cette courbure de bandes résulte de la saturation en Mg des bords de marche et est un mécanisme réversible. Nous avons, en effet, remarqué que l'exposition ultérieure à un flux d'oxygène moléculaire permettait de retrouver une valeur de travail de sortie, et une courbure de bande identiques à celles obtenues pour l'échantillon de 3 ML de MgO/Ag(001) avant exposition au Mg.

En résumé, pour les temps d'exposition les plus courts, l'hypothèse de la présence de fractions de monocouche de MgO présentant des bords de marche riches Mg, est en accord, non seulement avec les observations XPD concernant l'effet de défocalisation pour la composante d'interface et les très faibles renforcements d'intensité le long des rangées atomiques [001] et [101] pour la composante de surface, mais aussi avec l'apparition d'une courbure de bande au sein de la couche d'oxyde. En considérant qu'initialement la couche d'oxyde est en « bandes plates », le sens et la valeur de la courbure de bandes indiquent que le mécanisme d'adsorption des atomes de Mg en bords de marches mène à l'apparition de charges positives à la surface du MgO. L'utilisation du modèle simple du condensateur, pour une constante diélectrique relative ϵ_r de 8 et une épaisseur d'oxyde d'environ 0.6 nm, mène à une densité surfacique de charge positive à la surface du MgO de l'ordre de $2 \times 10^{13} e.cm^{-2}$.

2/ Variation des propriétés électroniques à l'interface métal/oxyde

Comme nous l'avons mentionné précédemment, pour les temps d'exposition supérieurs à 40 s (région 2 dans l'insert de la figure 5.15), les variations du travail de sortie et de la hauteur de barrière Schottky sont quasiment identiques. Les variations totales associées à ces grandeurs entre 40 s et 720 s d'exposition s'élèvent, respectivement, à -0.43 ± 0.02 eV et -0.46 ± 0.05 eV. L'analyse XPS des niveaux de cœur n'a de plus révélé aucun élargissement des structures et mène, pour cet intervalle de durées, à des décalages énergétiques de -0.54 ± 0.05 eV et -0.51 ± 0.05 eV pour le Mg1s et l'O1s, qui sont, à l'incertitude de mesure près, en bon accord avec $\Delta\phi$ et $\Delta\phi_{Bp}$. L'analyse de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg révèle, quant à elle, la présence et l'augmentation progressive de l'intensité de la contribution spectrale autour de 1185 eV d'énergie cinétique jusqu'à une valeur identique à celle obtenue dans l'étude XPD. Ceci indique donc clairement qu'une fois le taux de dégazage de la cellule de Mg négligeable et les bords de marches des fractions de monocouche de MgO saturés en Mg, les atomes de Mg qui atteignent la surface de l'oxyde diffusent à travers la couche de MgO jusqu'à l'interface MgO/Ag(001) où ils viennent s'allier avec le substrat d'Ag.

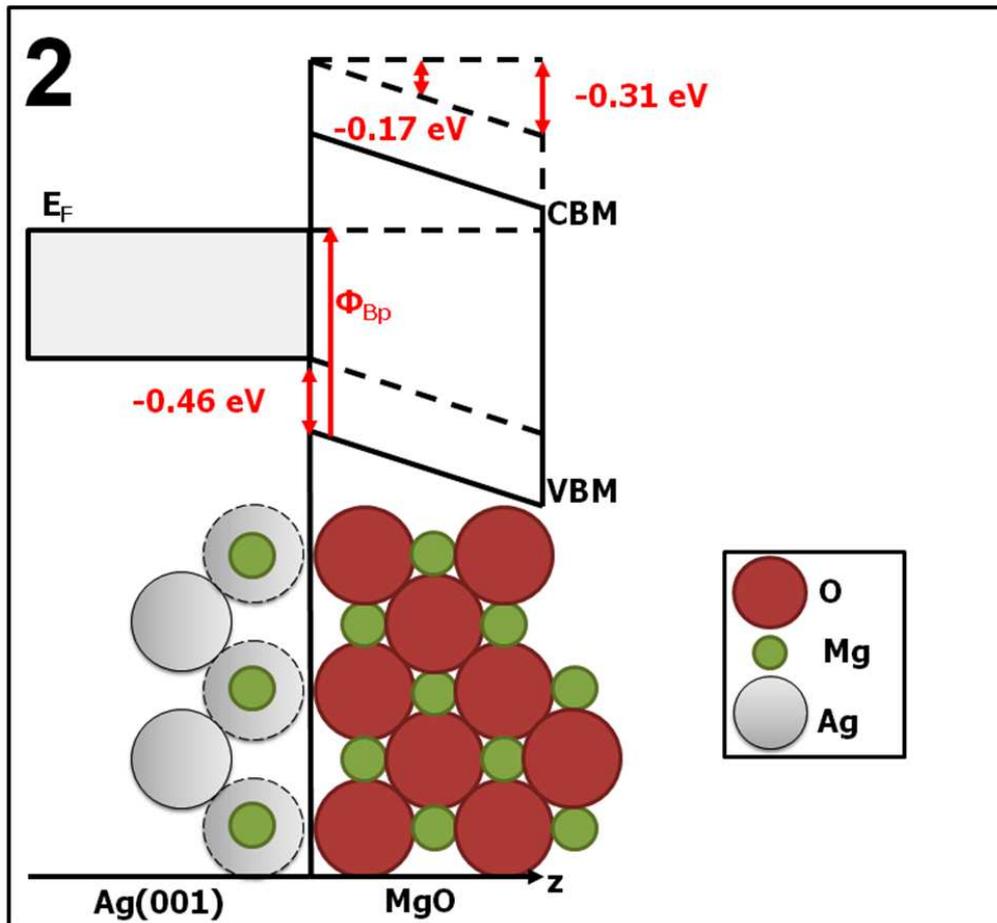


Figure 5.17: Représentation schématique, après 720 secondes d'exposition au flux de Mg, de l'alignement de bandes à l'interface métal/oxyde. Des atomes de Mg ont diffusé à travers la couche de MgO et sont venus s'allier avec l'Ag à l'interface, menant ainsi à l'apparition d'un dipôle d'interface et à l'augmentation de la hauteur de barrière Schottky. On représente la courbure de bandes au sein de la couche de MgO induite, dans les premiers instants de l'exposition par la présence de fraction de monocouche de MgO riches Mg à la surface de l'oxyde.

Ainsi, en tenant compte de toutes ces observations et des résultats de l'analyse XPD, nos mesures indiquent clairement une *variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi* à l'interface MgO/Ag(001) qui résulte de la présence d'un dipôle d'interface supplémentaire dont la contribution à la barrière énergétique à l'interface va dépendre de la quantité d'atomes de Mg *incorporés à l'interface MgO/Ag(001)* au sein d'un alliage substitutionnel Mg-Ag (figure 5.17). Cette modification de la hauteur de barrière Schottky se répercute sur le travail de sortie du système MgO/Ag(001) dont la variation s'élève à -0.43 ± 0.02 eV, pour un alliage Mg-Ag à ~ 25 %. Notons que nous avons également étudié le mécanisme d'incorporation de Mg pour des temps d'exposition plus importants. L'analyse a révélé une saturation de la quantité d'atomes de Mg alliés avec l'argent dans la région proche de l'interface autour d'une concentration de 25-

33 %, et la dilution des atomes de Mg excédentaires dans le volume de l'argent. En conclusion, l'étude XPS et UPS détaillée du mécanisme d'incorporation des atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001) montre que nous sommes capables de manipuler la structure électronique à l'interface par un traitement postérieur à la croissance de la couche sur une amplitude de ~ 0.5 eV pour des concentrations d'alliages Mg-Ag comprises entre 0 % et 25 %.

Bilan

L'étude XPS-UPS de l'exposition de 3 ML de MgO déposées sur l'Ag(001) au flux de Mg a révélé un mécanisme en deux étapes. Pour les durées d'exposition les plus faibles (inférieures ou égales à 40 s), nous avons mis en évidence un effet de courbure de bande au sein de la couche d'oxyde du fait de la présence de charges positives à la surface du MgO. Le mécanisme d'intérêt pour l'objectif visé dans ce travail de thèse réside dans les durées d'exposition supérieures à 40 s. Nous avons en effet mis en évidence une variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) qui va dépendre de la quantité d'atomes de Mg incorporés à l'interface MgO/Ag(001) au sein d'un alliage substitutionnel Mg-Ag. En résumé, l'originalité de l'étude présentée dans ce chapitre repose sur la démonstration pratique de manipulation de la structure électronique à une interface métal/oxyde enterrée par incorporation d'impuretés en quantité contrôlée. Dans le but de déterminer les mécanismes responsables de l'apparition des dipôles d'interfaces causant la réduction $\Delta\phi$ du travail de sortie du système MgO/Ag(001), nous nous proposons, dans la dernière section de ce manuscrit, de compléter ces résultats expérimentaux par une étude théorique, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), de l'incorporation de Mg à l'interface MgO/Ag(001).

5.4 Etude théorique de l'incorporation de Mg à l'interface MgO/Ag(001) : calculs DFT

Nous avons exposé, à la fin du chapitre 3, les différents mécanismes pouvant être responsables de l'apparition de dipôles à l'interface métal/diélectrique. Rappelons, qu'en règle générale, la variation $\Delta\phi$ du travail de sortie du système métal/oxyde peut être décomposée en trois contributions associées aux trois mécanismes distincts que sont le mécanisme de transfert de charge ($\Delta\phi^{CT}$), le mécanisme de relaxation structurale dans l'oxyde ($\Delta\phi^{SR}$), et l'effet de compression électrostatique ($\Delta\phi^{comp}$). L'objectif de cette étude théorique est donc de cibler, dans une description atomique de l'interface MgO/Ag(001), le(s) mécanisme(s) fondamental(aux) responsable(s) de la variation du travail de sortie du système MgO/Ag(001) observée expérimentalement (-0.46 ± 0.05 eV) lors de l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface.

Après une brève description des paramètres de calculs utilisés lors de cette étude, nous nous intéresserons, dans un premier temps, aux propriétés électroniques et structurales du système MgO/Ag(001) pour des épaisseurs d'oxyde de 1, 2, et 3 ML. La méthode de calcul utilisée sera ainsi validée par comparaison avec des résultats théoriques constituant l'état de l'art pour cette interface. Ensuite, nous étudierons le cas d'interfaces MgO/Ag(001) enrichies en Mg, pour des concentrations atomiques de 25 %, 50 %, 75 % et 100 %. Un effort particulier sera porté sur le cas de l'interface MgO(3ML)/Ag(001) présentant 25 % d'atomes de Mg alliés avec le substrat d'Ag. Les résultats ainsi obtenus seront enfin comparés aux résultats expérimentaux dans une description, à l'échelle de l'atome, de l'origine fondamentale de la variation du travail de sortie du système causée par l'incorporation des atomes de Mg.

5.4.1 Détails des calculs

Les calculs théoriques présentés dans cette section sont basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous utilisons le code GPAW (<https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>) fondé sur la méthode PAW (*Projector Augmented Wave*) introduite par Blöchl [186] et implémentée dans l'espace réel [187]. Pour réaliser les calculs de structure électronique et d'optimisation géométrique du système MgO/Ag(001), nous choisissons de modéliser le substrat d'Ag(001) par 3 plans avec un paramètre dans le plan de 4.16 Å sur lesquels sont placés 1, 2 ou 3 plans de MgO. Les atomes d'oxygène à l'interface sont placés à l'aplomb des atomes d'Ag, configuration la plus stable [22] (figure 5.18).

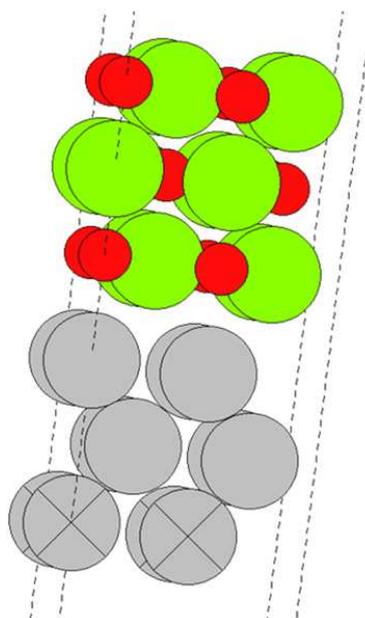


Figure 5.18: Vue en trois dimensions du « slab » MgO(3ML)/Ag(001). Les atomes d'Ag, d'O, et de Mg sont respectivement représentés en couleurs grise, rouge, et verte.

Ensuite, seuls les atomes du premier plan d'Ag, ceux indiqués par une croix sur la figure 5.18, sont fixés dans le processus d'optimisation des structures. La structure est relaxée jusqu'à ce que la force résiduelle soit inférieure à 0.02 eV.Å⁻¹ par atome. Pour l'ensemble des calculs, un vide de l'ordre de 20 Å sépare 2 « slabs » successifs. Afin d'estimer le travail de sortie des deux côtés des « slabs », nous imposons un potentiel plat dans la région de vide, loin des « slabs », en utilisant une correction de dipôle. La charge portée par les atomes est obtenue à travers une analyse de Bader [194]. Pour réaliser les calculs en présence d'atomes de Mg en position substitutionnelle dans le plan d'Ag d'interface nous choisissons une cellule de type 2×2 (figure 5.18), et un maillage en points k de (4×4×1) qui respectent les critères de convergence issus de l'étude de l'Ag de volume. Une plus large description des paramètres de calcul choisis peut être trouvée dans l'annexe 2 de ce manuscrit.

5.4.2 Le système MgO/Ag(001)

On présente ci-dessous les résultats obtenus par la méthode GPAW pour l'interface MgO/Ag(001). On s'intéresse en particulier au travail de sortie et aux propriétés structurales du système que l'on compare aux résultats de Prada *et al.*[52], de Giordano *et al.*[51,195], de Butti *et al.*[140], et de Goniakowski et Noguera [50].

Evolution du travail de sortie

La figure 5.19 présente l'évolution de la variation du travail de sortie $\Delta\phi$ du substrat d'Ag (001) calculée par la méthode GPAW en fonction de l'épaisseur d'oxyde déposée (1, 2, et 3 ML) (couleur rouge). On présente également les résultats obtenus par Prada *et al.* (couleur bleu, référence [52]), Giordano *et al.* (couleur bordeaux, références [51,195]), et Butti *et al.* (couleur orange, référence [140]). On remarque que les résultats obtenus avec la méthode GPAW sont en excellent accord avec ceux obtenus par les auteurs cités précédemment. Le travail de sortie décroît fortement dès l'ajout de 1 ML de MgO puis plus faiblement entre 1 et 2 ML d'oxyde. Au-delà de cette épaisseur, la valeur de $\Delta\phi$ n'évolue quasiment plus. L'essentiel de la variation du travail de sortie se fait avec un plan de MgO (-0.86 eV). Ceci peut être lié au caractère fortement ionique du MgO dont l'interaction avec le substrat est dominée, dès 1ML, par des effets électrostatiques [52]. On peut noter, ici, que les valeurs de variations de travaux de sortie théoriques obtenues par la méthode GPAW sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3 ($\Delta\phi^{exp} = -1.10 \pm 0.05$ eV pour 3 ML de MgO déposée sur l'Ag(001)).

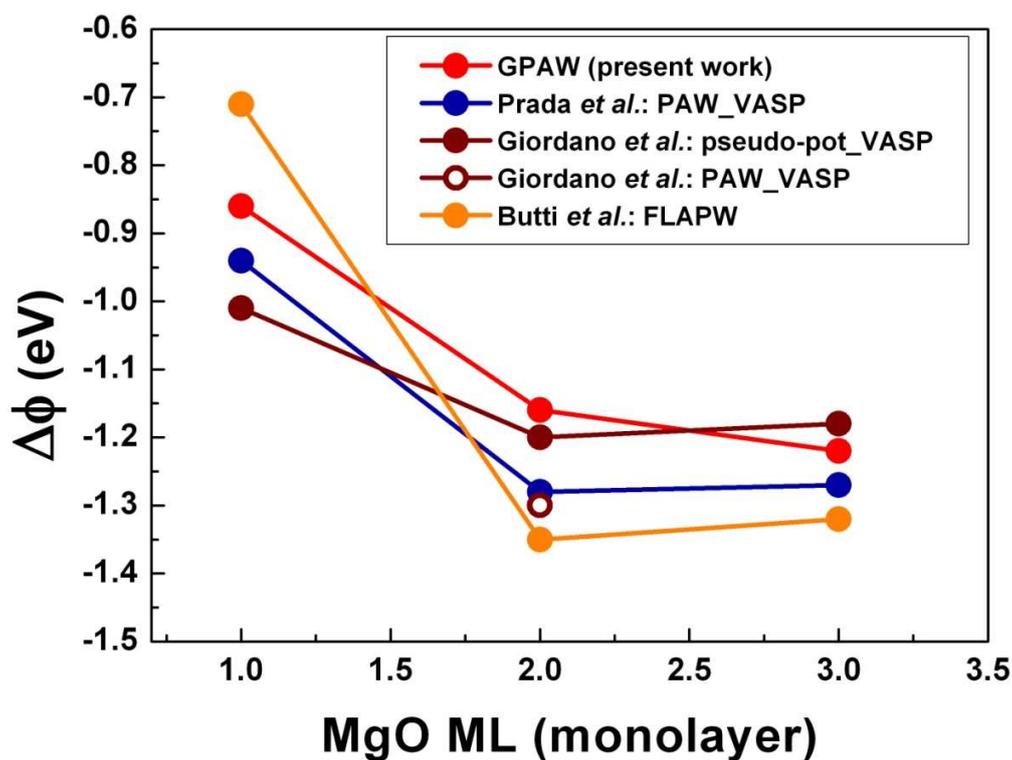


Figure 5.19: Evolution du travail de sortie du système MgO/Ag(001) calculée par la méthode GPAW en fonction de l'épaisseur d'oxyde (1, 2, et 3 ML) (couleur rouge). On présente également les résultats obtenus par Prada *et al.* (couleur bleu, référence [52]), Giordano *et al.* (couleur bordeaux, références [51,195]), et Butti *et al.* (couleur orange, référence [140]).

Rappelons que l'essentiel de la variation du travail de sortie du substrat d'Ag(001) induit par le dépôt de MgO est corrélée à la variation de hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/Ag(001) (le potentiel d'ionisation du MgO restant constant, par ailleurs) en raison de la présence d'un dipôle d'interface lié à l'effet purement électrostatique de polarisation des électrons du métal par le MgO (également appelé « compression électrostatique ») [1,21,51,52]. En effet, nous avons montré que la contribution du transfert de charge à l'interface MgO/Ag(001) à la variation de travail de sortie était très faible et que le *rumpling* émanant d'un mécanisme de relaxation structurale à l'interface était négligeable pour des épaisseurs d'oxyde supérieures à la monocouche. Nous profitons de cette étude pour confirmer cette dernière assertion.

Propriétés structurales

La figure 5.20 présente l'évolution des *rumpling* obtenus par le processus d'optimisation de la structure (cercles pleins) et associés aux plans d'interface (couleur bordeaux), de sub-surface (couleur orange), et de surface (couleur noir) du MgO, en fonction de l'épaisseur de l'oxyde entre 1 et 3 ML.

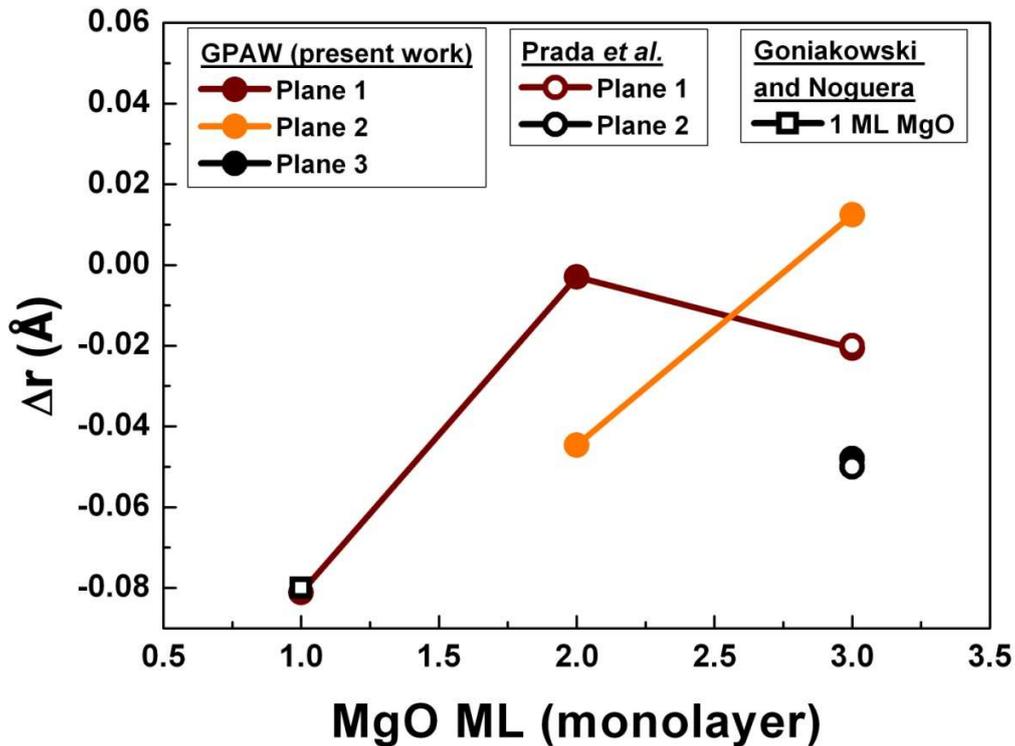


Figure 5.20: Evolutions des *rumpling* obtenus par le processus d'optimisation de la structure (cercles pleins) et associés aux premier, second, et troisième plans de MgO depuis l'interface (couleur bordeaux, orange, et noire, respectivement), en fonction de l'épaisseur de l'oxyde entre 1 et 3 ML. Les *rumpling* (SR) sont définis comme la différence de hauteur entre les cations et les anions du MgO au sein d'un même plan. On présente également les résultats obtenus par Prada *et al.* (cercles ouverts, référence [52]), et Goniakowski et Noguera (carrés ouverts, référence [50]).

Les *rumpling* sont définis comme la différence de hauteur entre les cations et les anions du MgO au sein d'un même plan. Tout d'abord, on remarque que les valeurs obtenues par le calcul GPAW sont en excellents accords avec les données théoriques de la littérature. En effet, pour 1 ML, nous obtenons une valeur de *rumpling* de surface, $SR(D_{surf})$, de -0.08 \AA (rond plein de couleur bordeaux) identique à celle obtenue par Goniakowski et Noguera [50] (carré vide). Pour 3 ML de MgO, nous obtenons, par ailleurs, les mêmes valeurs que celles de Prada *et al.*, à savoir, un *rumpling* de surface, $SR(D_{surf})$, de -0.05 \AA , et un *rumpling* d'interface, $SR(D_{int})$, de -0.02 \AA [52] (ronds vides de couleurs noire et bordeaux, respectivement). Le cas de 2 ML de MgO/Ag(001) pour lequel nous obtenons un *rumpling* d'interface $SR(D_{int})$ de -0.03 \AA (rond plein de couleur bordeaux) et un *rumpling* de surface $SR(D_{surf})$ de -0.04 \AA (rond plein de couleur orange) n'a pas été, à notre connaissance, rapporté dans la littérature. Notons que la comparaison des valeurs de *rumpling* de surface avec une compilation de résultats expérimentaux obtenus par diverses techniques expérimentales montre également un très bon accord théorie-expérience [196].

On représente, enfin, sur la figure 5.21, la structure de l'interface MgO(3ML)/Ag(001) obtenue après optimisation. On reporte les valeurs des *rumpling* d'interface ($SR(D_{int}) = -0.02 \text{ \AA}$) et de surface ($SR(D_{surf}) = -0.05 \text{ \AA}$) discutés précédemment ainsi que la distance d'équilibre à l'interface ($d^{(O-Ag)} = 2.67 \text{ \AA}$) définie comme la différence de hauteur entre les atomes d'oxygène et les atomes d'Ag des plans situés à l'interface. Notons que cette valeur est également en très bon accord avec celles de Prada *et al.* [52], et Giordano *et al.* [51].

On retiendra, ici, que le code GPAW et les paramètres de calculs que nous avons choisis, permettent de reproduire les résultats théoriques les plus récents de la littérature concernant les propriétés électroniques et structurales du système MgO/Ag(001).

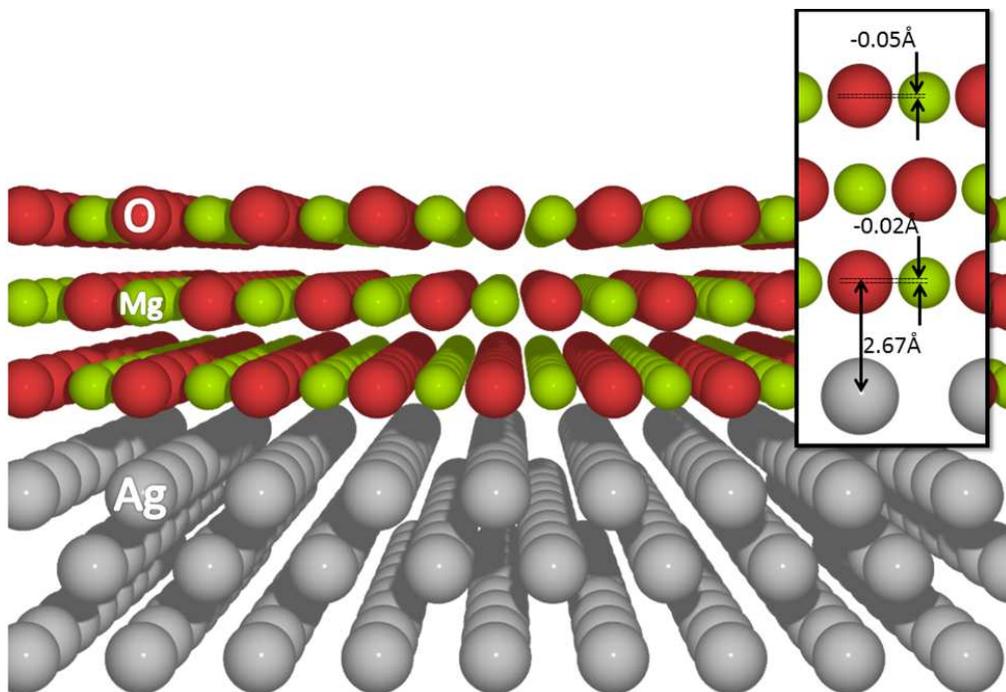


Figure 5.21: Structure atomique du système MgO(3ML)/Ag(001) obtenue après le processus d'optimisation. On reporte, dans l'insert, les valeurs des *rumpling* d'interface ($SR(D_{int}) = -0.02 \text{ \AA}$) et de surface ($SR(D_{surf}) = -0.05 \text{ \AA}$) ainsi que la distance d'équilibre à l'interface ($d^{(O-Ag)} = 2.67 \text{ \AA}$) définie comme la différence de hauteur entre les atomes d'oxygène et les atomes d'Ag dans le plan de MgO et le plan d'Ag, à l'interface.

5.4.3 Incorporation de Mg à l'interface MgO/Ag(001)

Intéressons-nous maintenant au cas d'interfaces MgO/Ag(001) enrichies en Mg, pour des concentrations atomiques de 25 %, 50 %, 75 % et 100 %. Rappelons que pour cette étude les atomes de Mg sont incorporés à l'interface MgO/Ag(001) en substitution dans le réseau de l'argent.

Travail de sortie

La figure 5.22 présente l'évolution du travail de sortie ϕ_m^* du système MgO/Ag(001) calculée par la méthode GPAW en fonction de la concentration en Mg dans le plan d'Ag à l'interface pour des épaisseurs d'oxyde de 1 ML, 2 ML, et 3 ML (couleurs bordeaux, orange, et rouge, respectivement). On reporte également le cas, déjà discuté dans le chapitre 4, de la monocouche d'alliage de Mg-Ag situé dans le prolongement du réseau cfc de l'Ag(001), après optimisation de la structure (cercles bleus fermés). L'évolution du travail de sortie représentée en cercles bleus ouverts correspond, quant à elle, à un calcul effectué sur ce même alliage, pour une structure atomique figée, extraite de l'optimisation de 3 ML de MgO/Mg-Ag/Ag(001), après retrait du MgO.

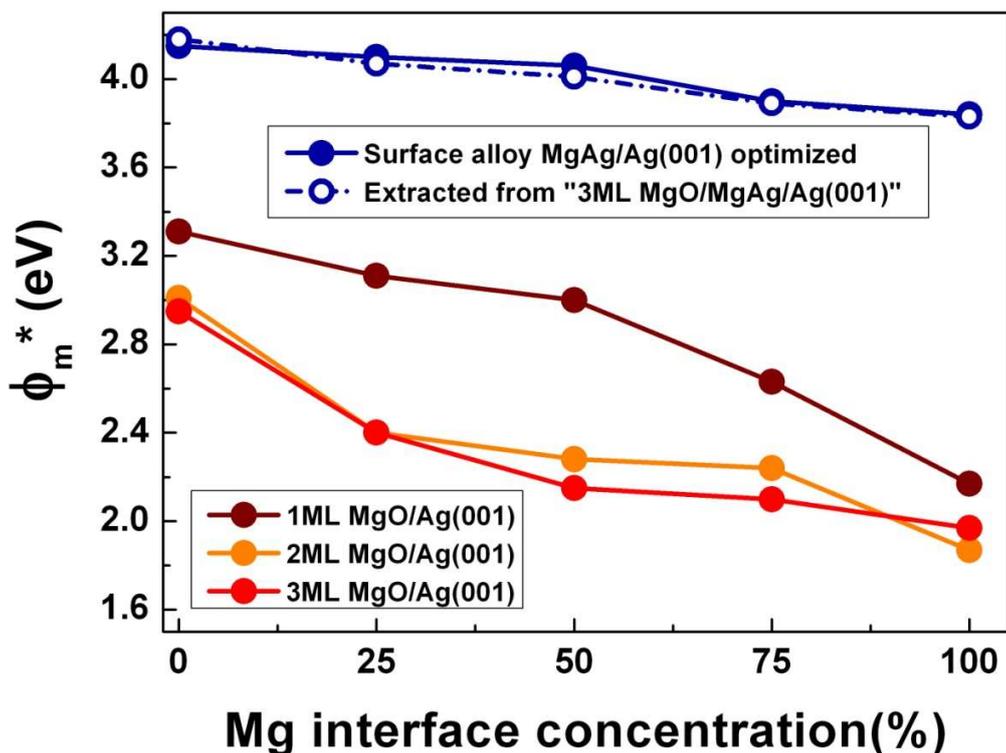


Figure 5.22: Evolutions du travail de sortie ϕ_m^* du système MgO/Ag(001) calculées par la méthode GPAW en fonction de la concentration en Mg dans le plan d'Ag à l'interface pour des épaisseurs d'oxyde de 1 ML, 2 ML, et 3 ML (couleurs bordeaux, orange, et rouge, respectivement). Sont reportés également, en couleur bleue, les évolutions de travaux de sortie associées aux cas de la monocouche d'alliage de Mg-Ag (voir texte).

Quelle que soit l'épaisseur d'oxyde considérée, l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface induit une diminution du travail de sortie du système MgO/Ag(001). On peut remarquer, de plus, que les variations sont quasi-identiques pour 2 et 3 ML de MgO et différent sérieusement de celles observées pour 1 ML. On peut raisonnablement avancer que *l'essentiel des modifications des propriétés électroniques et structurales du système MgO/Ag(001) induites par l'incorporation de Mg à l'interface concernent les deux premiers plans de MgO depuis l'interface*. Notons d'ores et déjà que la variation de travail de sortie du système MgO(3ML)/Ag(001) calculée pour une concentration de Mg à l'interface de 25 % (-0.55 eV) est très proche de celle déterminée expérimentalement par photoémission UV ($\Delta\phi_m^*(\text{exp}) = -0.46 \pm 0.05$ eV).

Si on s'intéresse aux cas de l'alliage de surface Mg-Ag situé dans le prolongement du réseau cfc de l'Ag(001), on remarque que les évolutions associées à la structure optimisée (cercles bleus fermés) et à celle tirée de l'optimisation de 3 ML de MgO/Mg-Ag/Ag(001) (cercles bleus ouverts) sont superposables et présentent, en fonction de la concentration atomique de Mg dans l'alliage, une diminution quasi-linéaire de faible amplitude.

Ainsi, la similitude des évolutions associées à ces deux structures indique que les variations structurales liées à la présence du MgO ne jouent aucun rôle dans la variation du *travail de sortie du substrat d'Ag(001)* induite par la formation de l'alliage Mg-Ag. Pour le système MgO(3ML)/Ag(001), *celle-ci contribue de -0.05 eV à la variation totale de -0.55 eV du travail de sortie du système MgO/Ag(001) induite par l'incorporation de 25 % de Mg à l'interface, en substitution dans le réseau de l'argent* (Table 5.3).

Mg interface concentration (%)	3 ML MgO/(%)Mg-Ag(001) $\Delta\phi^{alloy} = \phi^{MgAg} - \phi^{Ag}$ (eV)
0	0
25	-0.05
50	-0.09
75	-0.25
100	-0.31

Table 5.3 Contribution de la variation du travail de sortie du substrat métallique $\Delta\phi^{alloy}$ liée à la formation de l'alliage Mg-Ag à la variation totale du travail de sortie du système MgO/Ag(001), en fonction de la concentration en Mg à l'interface.

L'objectif de cette étude théorique est, rappelons-le, de cibler, dans une description atomique de l'interface MgO/Ag(001), les mécanismes fondamentaux responsables de la variation du travail de sortie du système MgO/Ag(001) lors de l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface. Si on exclut la contribution liée à la variation du travail de sortie du substrat métallique causée par la formation de l'alliage, la variation totale du travail de sortie $\Delta\phi^{sub}$ du système métal/oxyde, définie comme la différence des travaux de sortie du système MgO/Mg-Ag ($\phi^{MgO/AgMg}$) et du substrat métallique Mg-Ag (ϕ^{AgMg}), peut provenir des trois mécanismes distincts que sont le mécanisme de transfert de charge ($\Delta\phi^{CT}$), le mécanisme de relaxation structurale à l'interface ($\Delta\phi^{SR}$), et l'effet de compression électrostatique ($\Delta\phi^{comp}$). Nous nous proposons, dans la suite de ce manuscrit, de quantifier l'importance relative de ces trois effets. On s'intéressera, tout d'abord, aux variations de charges portées par chaque plan de MgO, puis aux modifications structurales induites par le mécanisme d'incorporation, avant de proposer, à partir d'hypothèses simples, une décomposition de ces différentes contributions quelle que soit la concentration d'impuretés introduites à l'interface métal/oxyde.

Transfert de charge

La charge portée par les atomes de Mg et d'O est obtenue par une analyse de Bader [194]. La figure 5.23 présente les évolutions des charges moyennes (moyenne des charges portées par les atomes de Mg et d'O au sein d'un même plan) portées par chaque plan de MgO en fonction de la concentration en Mg dans le plan d'Ag à l'interface pour des épaisseurs d'oxyde de 1 ML, 2 ML, et 3 ML (figure 5.23 a), b), c), respectivement). On représente également sur la figure 5.23 d), l'évolution de la charge portée par le plan de MgO à l'interface pour chaque épaisseur d'oxyde. Tout d'abord, on remarque, par comparaison des figures 5.23 a), b), et c) qu'en fonction de la concentration en Mg, seule la charge portée par le plan de MgO à l'interface varie fortement. Les variations observées pour les autres plans de MgO restent, en effet, négligeables et ces plans sont proches de la condition de neutralité électrique. La contribution du transfert de charge à la variation du travail de sortie du système est donc essentiellement portée par le plan de MgO à l'interface. On remarque, de plus, que la charge moyenne varie quasi-linéairement et présente, pour chaque épaisseur de MgO, un changement de signe pour une concentration de 25 % de Mg à l'interface (figure 5.23 d)).

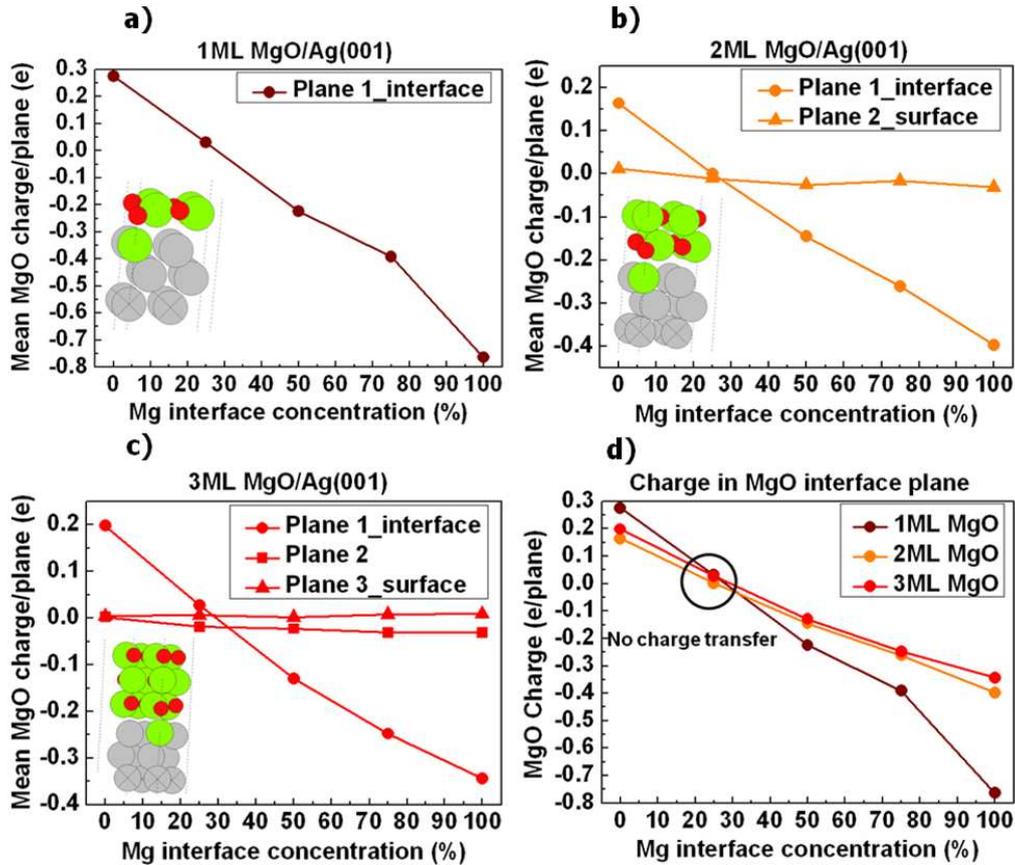


Figure 5.23: Evolutions des charges moyennes (où e est la charge élémentaire) portées par chaque plan de MgO en fonction de la concentration en Mg dans le plan d'Ag à l'interface pour des épaisseurs d'oxyde de 1 ML, 2 ML, et 3 ML (figure 5.23 a), b), c), respectivement). d) : évolution de la charge portée par le plan de MgO à l'interface pour chaque épaisseur d'oxyde.

Alors que pour l'interface MgO/Ag(001), le transfert de charge (transfert d'électrons), relativement faible, s'effectue de l'oxyde vers le substrat, l'augmentation de la concentration de Mg à l'interface mène à un transfert de charge du substrat métallique vers le MgO qui varie quasi-linéairement avec la concentration de Mg et qui résulte en une charge nette quasi-nulle autour d'une concentration de 25 %, puis négative pour les concentrations en Mg supérieures. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, le transfert de charge à l'interface métal/oxyde mène à l'apparition d'un dipôle d'interface qui va augmenter le travail de sortie du substrat métallique du fait de la présence de charges négatives (positives) à la surface de l'oxyde (du métal). Dès lors, dans l'optique d'évaluer la contribution $\Delta\phi^{CT}$ du transfert de charge à l'interface à la variation totale du travail de sortie, nous devons estimer la contribution de ce transfert de charge à la barrière énergétique à l'interface métal/oxyde, à partir de l'évolution de la charge moyenne portée par une cellule de MgO. Pour cela, nous avons utilisé les résultats des travaux de Prada *et al.* pour les interfaces MgO(3ML)/Ag(001) et MgO(3ML)/Au(001).

Mg interface concentration (%)	3 ML MgO/(%)Mg-Ag(001)		
	CT (e/cell)	CT/S ($10^{-2}e/\text{\AA}^2$)	$\Delta\phi^{CT}$ (eV)
0	+0.21	+0.59	- 0.20
25	+0.02	+0.04	+0.05
50	-0.15	- 0.43	+0.28
75	-0.27	- 0.78	+0.44
100	-0.37	- 1.06	+0.57

Table 5.4 Transfert de charge par cellule de MgO (CT (e/cell)), par unité de surface (CT/S ($10^{-2}e/\text{\AA}^2$)), et contribution $\Delta\phi^{CT}$ du transfert de charge à l'interface à la variation totale du travail de sortie en fonction de la concentration en Mg à l'interface.

Moyennant différentes approximations, les contributions $\Delta\phi^{CT}$ du transfert de charge à la variation totale du travail de sortie de l'Ag(001) et de l'Au(001) induites par le dépôt de MgO ont, en effet, été déterminées à -0.23 eV et -0.61 eV pour des transferts de charge de $0.65 \times 10^{-2} e/\text{\AA}^2$ et $1.46 \times 10^{-2} e/\text{\AA}^2$, respectivement [52]. En supposant que $\Delta\phi^{CT}$ est une fonction affine du transfert de charge, la relation tirée des travaux de Prada *et al.* permet d'obtenir $\Delta\phi^{CT}$ pour toutes les concentrations de Mg à l'interface MgO/Ag(001). Les valeurs que nous obtenons sont rapportées dans la dernière colonne de la Table 5.4. Comme on pouvait s'y attendre, la variation du transfert de charge entre le MgO et l'Ag, induite par l'incorporation d'atomes de Mg, tend à augmenter le travail de sortie.

On retiendra, en particulier, que *le transfert de charge contribue de +0.25 eV à la variation totale de -0.55 eV du travail de sortie du système MgO/Ag(001) induite par l'incorporation de 25 % de Mg à l'interface.*

Remarque : Un aspect particulier de cette étude réside dans le fait que, quelle que soit l'épaisseur d'oxyde considérée, une concentration en Mg à l'interface de 25 %, résulte en un transfert de charge nul. Lorsque nous nous intéressons à l'interface métal/MgO, dans le chapitre 3, nous avons mentionné les travaux de Goniakowski et Noguera, qui, dans une approche théorique ab initio de la structure électronique à l'interface MgO/métal, étudièrent l'évolution du transfert de charge $Q(e)$ à l'interface métal/MgO en fonction de l'électronégativité du métal [21]. La condition d'un transfert de charge nul à l'interface fut obtenue pour une électronégativité de 1.68 en unités de Pauling. En appliquant le principe des électronégativités de Pauling à l'alliage Mg-Ag de concentration en Mg de 25 % à l'interface, la moyenne géométrique des électronégativités du Mg ($\chi_{Mg}=1.31$) et de l'Ag ($\chi_{Ag}=1.93$), dans le plan à l'interface, est de:

$$\sqrt[4]{\chi_{Mg}\chi_{Ag}^3} = 1.75 \text{ unités de Pauling} \quad (5.4)$$

Cette valeur est donc relativement proche de celle de 1.68 déterminée par Goniakowski et Noguera. Il s'agit ici d'un fait remarquable qui rend compte, non seulement de la possibilité de contrôler le transfert de charge à l'interface métal/oxyde par une simple incorporation d'impuretés dans le plan du métal à l'interface, mais aussi du caractère prédictif de la condition de transfert de charge nul à l'interface, en termes d'électronégativités. En effet, en supposant, maintenant, la possibilité d'incorporer de l'Al dans un alliage à 50 % Al-Ag à l'interface MgO/Ag(001), la moyenne géométrique des électronégativités dans le plan allié à l'interface prendra la valeur de :

$$\sqrt{\chi_{Al}\chi_{Ag}} = 1.76 \text{ unités de Pauling} \quad (5.5)$$

Avec $\chi_{Al}=1.61$ et $\chi_{Ag}=1.93$, électronégativités de Pauling de l'aluminium et de l'argent, respectivement. Ainsi, dans le cas d'un alliage Al-Ag à 50 % à l'interface, on s'attend à observer, conformément au cas de l'alliage Mg-Ag à 25 %, un transfert de charge quasi-nul à l'interface. Des calculs DFT effectués récemment pour des interfaces MgO/Al(50%)-Ag(50%)/Ag(001), et MgO/In(100%)/Ag(001) ($\chi_{In}=1.78$), ont effectivement montré que les transferts de charge aux interfaces étaient très faibles ($0.15 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$ et $0.11 \times 10^{-2} \text{ e}/\text{\AA}^2$, pour les interfaces enrichies en Al et In, respectivement) et semblent donc indiquer que cette propriété originale peut être généralisée à tous types d'impuretés métalliques.

Modifications structurales : distorsion du réseau du MgO

Intéressons-nous, maintenant, aux modifications structurales du système MgO(3ML)/Ag(001), induites par l'incorporation d'atomes de Mg à l'interface. Rappelons que seuls les atomes du premier plan d'Ag, ceux non couverts de MgO, sont fixés dans le processus d'optimisation des structures et que celles-ci sont relaxées jusqu'à ce que la force résiduelle soit inférieure à $0.02 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ par atome. Les figures 5.24 a) et 5.24 b), présentent, respectivement, les évolutions des *rumpling* moyens (définis comme la différence de hauteur *moyenne* entre les cations et les anions du MgO au sein d'un même plan), pour chaque plan de MgO, et le *rumpling* moyen total (somme des *rumpling* moyens de chaque plan de MgO), en fonction de la concentration en Mg dans le plan d'Ag à l'interface. On montre également sur la figure 5.25, la structure du système métal/oxyde avec 25% de Mg à l'interface, obtenue par le processus d'optimisation. Tout d'abord, on remarque, sur la figure 5.24 a), qu'en fonction de la concentration en Mg, le *rumpling* moyen du plan de MgO à l'interface varie fortement entre 0 % et 50 % de Mg à l'interface ($+0.031 \text{ \AA}$) puis reste quasiment inchangé pour des concentrations en Mg supérieures. Les variations observées pour le second plan de MgO depuis l'interface restent, quant à elles, relativement faibles (déviations standard de 0.004 \AA autour d'une valeur moyenne de 0.015 \AA) et celles du plan de surface sont quasi nulles (déviations standard inférieures à 0.001 \AA autour d'une valeur moyenne de -0.05 \AA).

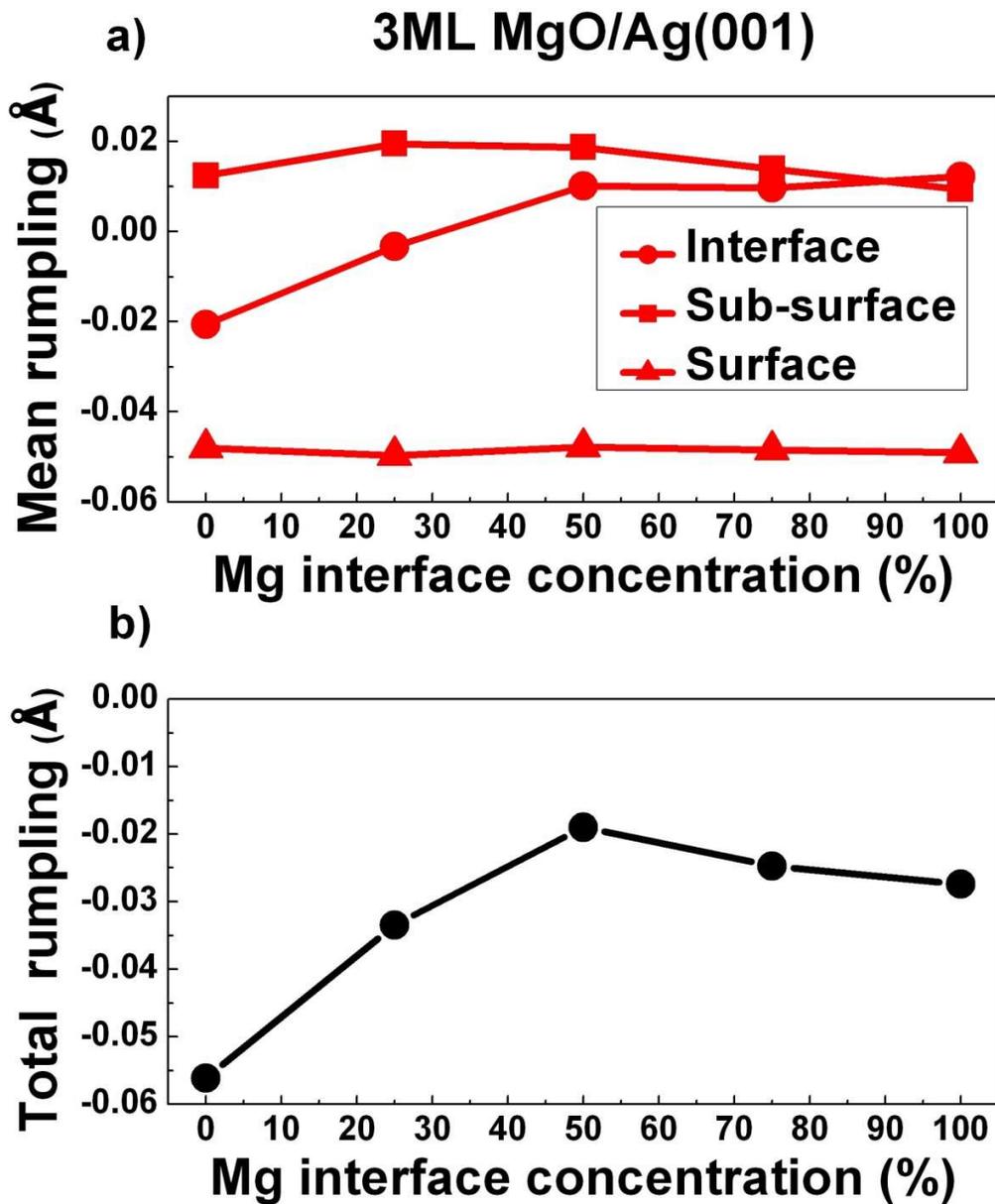


Figure 5.24: Evolutions des *rumpling* moyens (définis comme la différence de hauteur moyenne entre les cations et les anions du MgO au sein d'un même plan), pour chaque plan de MgO (figure 5.24 a)), et du *rumpling* moyen total (somme des *rumpling* moyens de chaque plan de MgO) (figure 5.24 b)), en fonction de la concentration en Mg dans le plan d'Ag à l'interface.

Les variations du *rumpling* moyen total en fonction de la concentration en Mg, sont essentiellement associées à celles du plan de MgO à l'interface (84 % de la variation totale entre 0 % et 50 % de Mg à l'interface) (figure 5.24 b)). En outre, pour une concentration en Mg de 25 %, on remarque que le *rumpling* moyen du plan de MgO à l'interface est très faible (-0.003 Å). Sachant que celui-ci est une réponse structurale au transfert de charge [50], ces observations sont tout à fait cohérentes avec les résultats obtenus précédemment, à savoir, une variation de transfert de charge essentiellement portée par le plan de MgO à l'interface, et l'absence de transfert de charge autour d'une concentration de 25 % de Mg. Une analyse détaillée de la structure à 25 % de Mg met en lumière le fait remarquable d'une forte distorsion du réseau cristallographique du MgO à l'interface (figure 5.25). En effet, bien que la distance $d^{(O-Ag)}$ d'équilibre à l'interface reste quasiment inchangée après incorporation (2.72 Å contre 2.67 Å avant incorporation), on remarque que les atomes de Mg alliés avec l'Ag(001) sortent du plan métallique à l'interface de 0.17 Å vers la couche d'oxyde, et, que l'essentiel de la variation du *rumpling* moyen du plan de MgO à l'interface provient de l'affaissement des atomes d'oxygène à l'aplomb de ces atomes de Mg de 0.38 Å (insert figure 5.25).

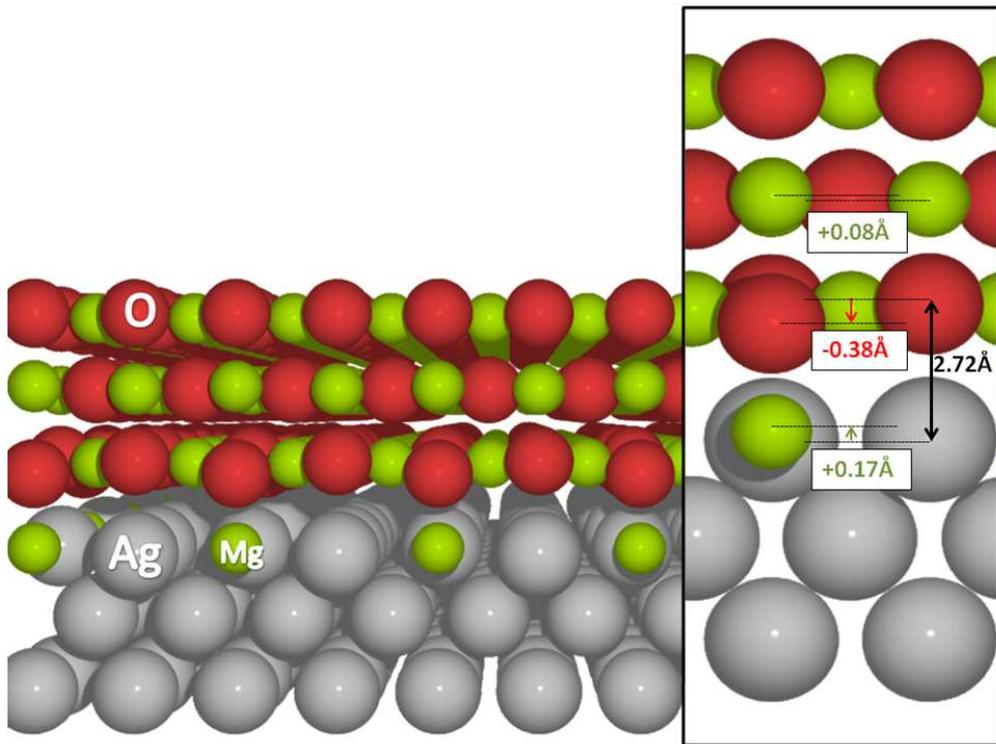


Figure 5.25: Structure atomique du système MgO(3ML)/Ag(001) avec 25 % de Mg à l'interface, obtenue après le processus d'optimisation. On reporte, dans l'insert, la distance d'équilibre à l'interface ($d^{(O-Ag)} = 2.72 \text{ \AA}$), et les variations des positions des atomes de Mg dans le deuxième plan de MgO depuis l'interface (+0.08 Å), des atomes de Mg dans le plan d'Ag(001) (+0.17 Å), et des atomes d'oxygène se trouvant à leur aplomb (-0.38 Å), par rapport à la structure MgO(3ML)/Ag(001) sans Mg à l'interface.

Cette relaxation structurale à l'interface est une conséquence directe de l'interaction coulombienne entre les atomes de Mg chargés positivement et localisés dans le plan d'Ag et les ions O^{2-} immédiatement voisins. On constate également, par une analyse de Bader, que les atomes d'Ag voisins des atomes de Mg dans le plan d'interface se chargent négativement. Ils vont donc exercer une force répulsive sur les ions O^{2-} se trouvant à leur aplomb. Enfin, on observe, en réponse à la distorsion du réseau à l'interface, une différence de hauteurs de 0.08 Å entre les atomes de Mg du deuxième plan du MgO. Ce que l'on peut retenir, ici, c'est que la distorsion locale du réseau du MgO mise en évidence par les calculs (insert figure 5.25), est la conséquence de la présence d'un transfert de charge entre les atomes de Mg et d'Ag dans le plan du substrat.

Cette forte relaxation structurale va induire des modulations importantes du dipôle d'interface et du travail de sortie à l'échelle locale. Afin d'évaluer la contribution $\Delta\phi^{SR}$ du *rumpling*, nous avons étudié la variation du travail de sortie du système MgO(3ML)/Ag(001) en faisant varier, dans les calculs, le *rumpling* d'interface par rapport aux positions d'équilibre. Pour des valeurs de $SR(D_{int})$ comprises entre -0.05 Å et +0.05 Å, nous avons obtenu une relation linéaire de coefficient directeur $\Delta\phi^{SR}/\Delta SR(D_{int})$ de $-9.90 \text{ eV}\cdot\text{Å}^{-1}$. Ensuite, dans le but d'évaluer cette contribution pour toutes les concentrations en Mg à l'interface, nous avons appliqué cette relation au *rumpling* moyen total (SR^{Tot}). Les résultats obtenus pour chaque concentration sont résumés dans la Table 5.5 ci-dessous. On retiendra que *la variation de rumpling contribue de -0.23 eV à la variation totale de -0.55 eV du travail de sortie du système MgO/Ag(001) induite par l'incorporation de 25 % de Mg à l'interface.*

Mg interface concentration (%)	3 ML MgO/(%)Mg-Ag(001)	
	SR^{Tot} (Å)	$\Delta\phi^{SR}$ (eV)
0	- 0.056	+ 0.56
25	- 0.033	+ 0.33
50	- 0.019	+ 0.19
75	- 0.025	+ 0.25
100	- 0.027	+ 0.27

Table 5.5 Variation du *rumpling* total moyen du MgO, et contribution $\Delta\phi^{SR}$ à la variation totale du travail de sortie en fonction de la concentration en Mg à l'interface.

Evolution des différents mécanismes à l'origine de la variation du travail de sortie lors de l'incorporation de Mg à l'interface

A travers l'étude des variations de charges portées par chaque plan de MgO et des modifications structurales induites par le mécanisme d'incorporation, nous avons quantifié, sur la base d'hypothèses simples, les contributions du transfert de charge $\Delta\phi^{CT}$ et du rumpling $\Delta\phi^{SR}$ à la variation totale du travail de sortie $\Delta\phi^{sub}$ du système métal/oxyde obtenue par comparaison des travaux de sortie avec ($\phi^{MgO/AgMg}$), et sans MgO (ϕ^{AgMg}), à une concentration donnée :

$$\Delta\phi^{sub} = \phi^{MgO/AgMg} - \phi^{AgMg} \quad (5.6)$$

Rappelons cependant, que pour le cas de l'interface métal/oxyde simple, l'essentiel de la variation du travail de sortie du substrat émane de la présence d'un dipôle d'interface lié à l'effet purement électrostatique de « compression électrostatique » [1,21,51,52].

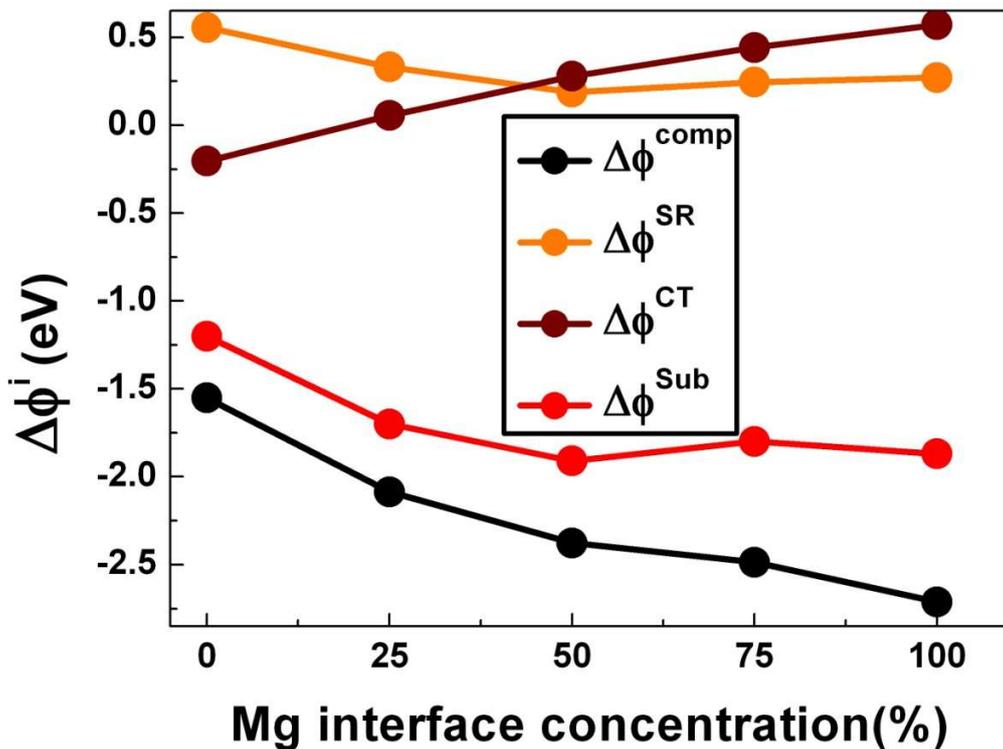


Figure 5.26: Evolutions des contributions du transfert de charge $\Delta\phi^{CT}$, du rumpling $\Delta\phi^{SR}$, et de l'effet de compression électrostatique $\Delta\phi^{comp}$ à la variation totale du travail de sortie $\Delta\phi^{sub}$, en fonction de la concentration d'atomes de Mg incorporés à l'interface. Toutes les grandeurs données ici ont été calculées.

Ainsi, afin de proposer une décomposition des différents mécanismes responsables de la variation du travail de sortie $\Delta\phi^{sub}$ quelle que soit la concentration d'impuretés introduites à l'interface métal/oxyde, nous devons quantifier la contribution liée à l'effet de compression électrostatique ($\Delta\phi^{comp}$). Connaissant la variation totale du travail de sortie $\Delta\phi^{sub}$ et les contributions du transfert de charge $\Delta\phi^{CT}$ et du rumpling $\Delta\phi^{SR}$, on en déduit facilement $\Delta\phi^{comp}$:

$$\Delta\phi^{comp} = \Delta\phi^{sub} - (\Delta\phi^{CT} + \Delta\phi^{SR}) \quad (5.7)$$

La figure 5.26 présente les évolutions des contributions du transfert de charge $\Delta\phi^{CT}$, du rumpling $\Delta\phi^{SR}$, et de l'effet de compression électrostatique $\Delta\phi^{comp}$, extraites de notre analyse, et la variation totale du travail de sortie $\Delta\phi^{sub}$, en fonction de la concentration d'atomes de Mg incorporés à l'interface. Comme discuté précédemment, on remarque que les évolutions des contributions associées au transfert de charge et au *rumpling* sont fortement corrélées. L'augmentation de la concentration de Mg à l'interface mène à un transfert de charge du substrat métallique vers le plan d'interface du MgO (essentiellement), qui tend à augmenter le travail de sortie du système comme illustré par l'augmentation progressive de la contribution $\Delta\phi^{CT}$. De façon concomitante, la variation du *rumpling* total moyen, reflétant principalement la variation du *rumpling* moyen à l'interface, correspond à la réponse structurale du système au transfert de charge à l'interface [50], et induit une variation $\Delta\phi^{SR}$ qui tend à diminuer le travail de sortie du système de façon à compenser presque exactement l'augmentation $\Delta\phi^{CT}$ induite par le transfert de charge à l'interface.

Au regard de ces résultats, on peut donc conclure, qu'entre 0 % et 50 % de Mg incorporés à l'interface (zone d'intérêt pour nos expériences), la variation du travail de sortie $\Delta\phi^{sub}$ induite par l'incorporation de Mg à l'interface reflète essentiellement l'augmentation de l'effet de « compression électrostatique » qui tend à réduire le travail de sortie du système métal/oxyde. *Cet effet contribue de -0.52 eV à la variation totale de -0.55 eV du travail de sortie du système MgO/Ag(001) induite par l'incorporation de 25 % de Mg à l'interface.*

5.5 Comparaison théorie-expérience : Analyse préliminaire par XPD

Tout au long de notre analyse théorique, un effort particulier a été porté sur le cas de l'interface MgO(3ML)/Ag(001) présentant 25 % d'atomes de Mg alliés avec le substrat d'Ag. Nous avons donné dans chaque sous-section, les valeurs des variations associées aux différentes contributions responsables de la variation totale de -0.55 eV du travail de sortie du système MgO/Ag(001) induite par l'incorporation de 25 % de Mg à l'interface. La Table 5.6 dresse le bilan des résultats théoriques obtenus pour cette interface au regard des observations expérimentales tirées de l'étude croisée XPD-XPS-UPS de l'exposition de 3 ML de MgO déposées sur l'Ag(001) au flux de Mg. Les variations $\Delta\phi_m^*$ (exp.) et $\Delta\phi_m^*$ correspondent, respectivement, aux variations expérimentales et théoriques du travail de sortie, fonctions de la concentration d'atomes de Mg incorporés à l'interface, avec le système MgO/Ag(001) pris comme référence :

$$\Delta\phi_m^* = \phi_m^*(\text{MgO/Mg}^{0.25}\text{Ag}^{0.75}/\text{Ag}(001)) - \phi_m^*(\text{MgO/Ag}(001)) \quad (5.8)$$

Soit,

$$\Delta\phi_m^* = \Delta\phi^{Sub} + \Delta\phi^{alloy} = \Delta\phi^{CT} + \Delta\phi^{SR} + \Delta\phi^{comp} + \Delta\phi^{alloy} \quad (5.9)$$

On remarque que la variation de travail de sortie $\Delta\phi_m^*$ du système métal/oxyde obtenues par la méthode GPAW, pour une concentration de Mg à l'interface de 25 %, reproduit très bien la variation expérimentale. La décomposition des différentes contributions démontrent que l'effet dominant est la variation de la « compression électrostatique ».

Afin de renforcer notre interprétation, le dernier point que nous souhaitons soulever dans cette thèse concerne la forte relaxation structurale observée à l'interface métal/oxyde suite à l'incorporation du Mg. En effet, la distance $d^{(O-Mg)}$ d'équilibre à l'interface est suffisamment faible, pour que nous soyons sensibles à cette distorsion interfaciale lors d'une expérience de diffraction de photoélectrons.

$d^{(O-Ag)}$ (Å)	$d^{(O-Mg)}$ (Å)	$\Delta\phi_m^*$ (exp) (eV)	$\Delta\phi_m^*$ (eV)	$\Delta\phi^{alloy}$ (eV)	$\Delta\phi^{CT}$ (eV)	$\Delta\phi^{SR}$ (eV)	$\Delta\phi^{comp}$ (eV)
2.72	2.17	-0.46 ±0.05	-0.55	-0.05	+0.25	-0.23	-0.52

Table 5.6 Récapitulatif des variations de propriétés structurales et électroniques du système MgO(3ML)/Ag(001) induite par l'incorporation de 25 % de Mg à l'interface. On donne les distances $d^{(O-Ag)}$ et $d^{(O-Mg)}$ d'équilibre à l'interface, ainsi que les différentes contributions $\Delta\phi^{alloy}$, $\Delta\phi^{CT}$, $\Delta\phi^{SR}$, et $\Delta\phi^{comp}$ à la variation totale $\Delta\phi_m^*$ du travail de sortie du système métal/oxyde, dans son ensemble. Est également indiquée la valeur expérimentale de la variation du travail de sortie totale après exposition au flux de Mg ($\Delta\phi_m^*$ (exp)).

La position des pics de diffusion vers l'avant dans les modulations associées à la contribution spectrale de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ caractéristique des atomes de Mg incorporés à l'interface MgO/Ag(001) fourniront un argument fort en faveur de cette forte distorsion. Une analyse rigoureuse des modulations XPD nécessite, cependant, de tenir compte de la structure exacte de la couche de MgO après relaxation structurale. A ces fins, des études sont actuellement en cours pour réaliser le transfert de la structure obtenue par les calculs GPAW au sein du programme de simulation MsSpec.

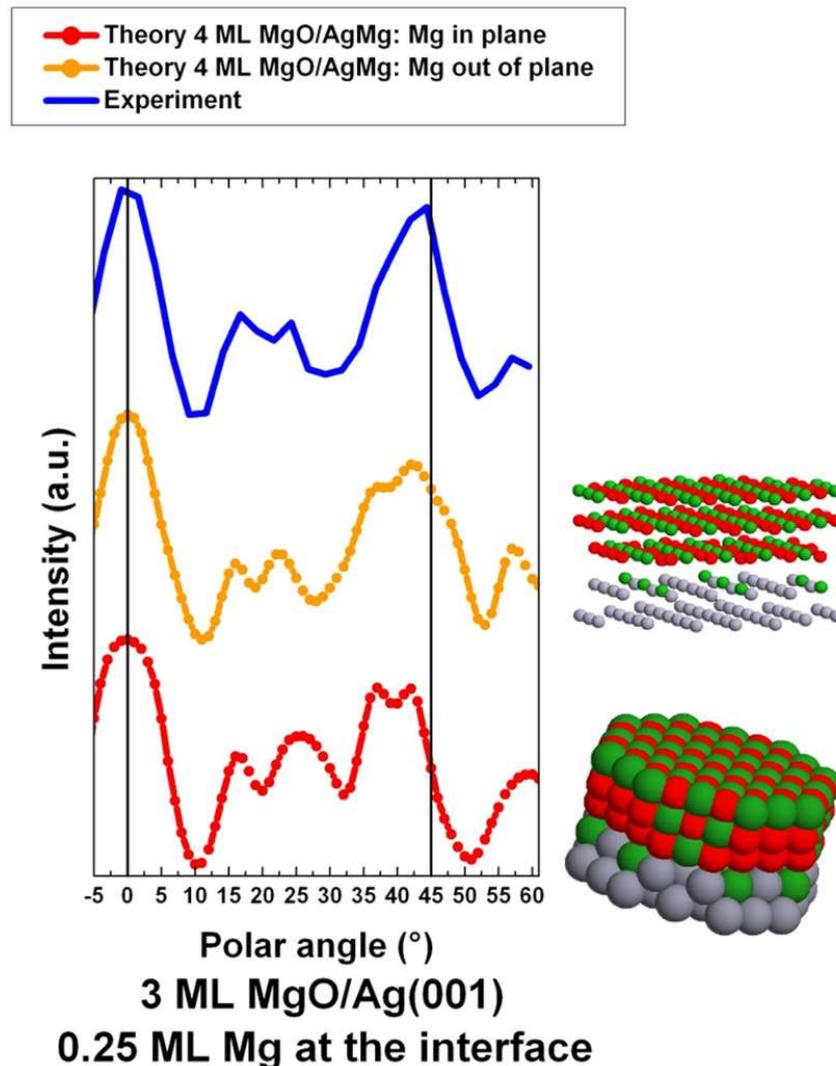


Figure 5.27: Comparaison du profil XPD expérimental, enregistré dans le plan d'analyse (100), caractéristique des atomes de Mg incorporés à l'interface MgO/Ag(001) dans une concentration proche de 25 % (modulations en couleur bleu) aux simulations XPD effectuées pour des atomes de Mg absorbants en substitution dans le plan d'Ag (modulations en couleur rouge) et hors du plan d'Ag à une distance de 2.2 Å du plan d'interface du MgO (modulations en couleur orange). Les courbes sont normalisées à leur maximum puis décalées en ordonnée afin de faciliter leur comparaison.

Nous présentons des résultats préliminaires de simulations XPD, effectuées dans le plan d'analyse (100), pour des amas présentant des atomes de Mg dans le plan d'Ag à l'interface. L'amas que nous avons considéré ici est constitué de 3 ML de MgO séparées de 2.67 Å de deux plans d'Ag avec 25 % de Mg dans le plan directement en contact avec le MgO. Deux calculs ont été réalisés, l'un avec les atomes de Mg absorbés dans le plan d'Ag (courbe en rouge sur la figure 5.27), et l'autre avec ces mêmes atomes décalés vers le MgO d'une distance proche de celle obtenue à partir de l'optimisation de la structure lors des calculs GPAW ($d^{(O-Mg)} = 2.2 \text{ \AA}$) (courbe en orange sur la figure 5.27). Les paramètres de calcul utilisés pour ces simulations sont identiques à ceux présentés dans la section 5.2.2 de ce chapitre.

La comparaison des simulations XPD avec les résultats expérimentaux montre clairement que les calculs donnent un meilleur accord pour l'amas dans lequel les atomes de Mg ont été décalés (courbe orange de la figure 5.27). Cela concerne la position du pic de diffusion vers l'avant à 42.5°, la forme du pic à 0°, ainsi que la forme des modulations XPD entre 12° et 30°. Ces simulations confirment donc que les atomes de Mg incorporés dans la structure sont bien situés à l'interface MgO/Ag(001) (quatrième plan sous la surface) et se trouvent à une distance de l'ordre de 2.2 Å des ions O²⁻ immédiatement voisins. On remarquera dans les courbes calculées, l'apparition d'une structure à 35° que l'on ne retrouve pas dans la courbe expérimentale. Pour l'instant, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette différence. Des simulations détaillées dans lesquelles nous ferons varier divers paramètres (rayons ioniques des atomes, distance Mg-O, désordre structural...) seront menées à ce sujet très prochainement.

5.6 Conclusion

Ce dernier chapitre de thèse constitue, avant tout, une démonstration expérimentale de manipulation de la structure électronique à une interface métal/oxyde enterrée par incorporation d'impuretés en quantité contrôlée. Nous avons, en particulier, démontré la possibilité pratique d'incorporer des impuretés de Mg à l'interface MgO/Ag(001) par simple exposition de la surface de MgO à un flux de Mg, c'est-à-dire par un traitement *postérieur* à la croissance de l'oxyde. Cette démonstration s'est appuyée sur l'étude de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg qui s'est révélée être un outil spectroscopique de choix pour sonder, *plan-par-plan*, les propriétés électroniques et structurales de couches minces de MgO déposées sur des métaux. L'incorporation d'atomes de Mg à l'interface a, tout d'abord, été mise en évidence à l'aide du profil XPD de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg. L'étude XPS-UPS détaillée du mécanisme d'incorporation des atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001) a, ensuite, révélé des variations de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001), et, *in fine*, du travail de sortie du système, pouvant être contrôlées sur une amplitude de ~ 0.5 eV pour des concentrations de Mg, incorporés à l'interface MgO/Ag(001) au sein d'un alliage substitutionnel Mg-Ag, comprises entre 0 % et 25 %.

Enfin, ces résultats expérimentaux ont été confrontés à une étude DFT de l'incorporation de Mg à l'interface MgO/Ag(001). Les résultats obtenus pour la valeur du travail de sortie du système métal/oxyde, ainsi que pour sa variation ont montré un très bon accord théorie-expérience. L'identification et la quantification des différents mécanismes responsables des variations de propriétés électroniques à l'interface ont, finalement, mis en évidence l'existence d'une forte distorsion du réseau du MgO à l'interface, et ont révélé que la variation du travail de sortie induite par l'incorporation de Mg à l'interface reflétait essentiellement l'augmentation de l'effet de « compression électrostatique » émanant de la polarisation des électrons du métal par le fort champ électrostatique du MgO.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse s'est intéressé aux propriétés électroniques, dans la limite ultra-mince, de barrières tunnel de MgO d'épaisseurs contrôlées déposées sur un monocristal d'Ag(001). Tout au long de ce projet de recherche, l'utilisation intensive des méthodes usuelles de spectroscopies électroniques en laboratoire ont permis d'obtenir des informations précises sur les propriétés électroniques et structurales aux interfaces métal/oxyde.

A travers l'étude par photoémission de la structure électronique à l'interface MgO/Ag(001), nous avons étudié la formation de la structure électronique à l'interface MgO/métal et testé expérimentalement différents concepts physiques théoriquement bien établis concernant la physique des interfaces métal/diélectrique à l'échelle ultra-mince. La détermination du travail de sortie du système métal/oxyde, de la hauteur de barrière Schottky à l'interface, et du potentiel d'ionisation du MgO a, en effet permis, la discussion précise de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) et plus généralement à l'interface MgO/métal. Il a été démontré que la quasi-totalité du dipôle à l'interface était gouverné par un effet de polarisation du métal induit par le MgO fortement ionique. Au regard de ces résultats, nous avons conclu que la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal pouvait être déterminée, en première approximation, dans le cadre du modèle de Schottky-Mott en tenant compte de la réduction du travail de sortie du métal du fait du fort effet de polarisation induit par le MgO.

Dans un second temps, nous avons rendu compte de la possibilité de contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/Ag(001), et plus généralement à l'interface MgO/métal, par une simple optimisation des conditions de croissance de la couche d'oxyde. Il a été, tout d'abord, démontré que, sous des conditions de croissance du MgO particulières, la variation de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001) pouvait être mise en regard avec la présence d'atomes de Mg non oxydés à l'interface MgO/Ag(001). Ensuite, l'étude des propriétés de diffusion du Mg vis-à-vis de la couche d'oxyde et du substrat métallique a révélé que les atomes de Mg pouvaient diffuser à travers la couche d'oxyde et former un alliage Mg-Ag à proximité de l'interface MgO/Ag(001). Il a été conclu que, conformément au modèle de Schottky-Mott, les variations de hauteur de barrière Schottky observées à l'interface MgO/Ag(001) en fonction des conditions de croissance de l'oxyde pouvaient être reliées à l'évolution du travail de sortie du substrat métallique causée par la présence de ces atomes de Mg interfaciaux.

Enfin, nous avons démontré la possibilité pratique de manipuler la structure électronique à une interface métal/oxyde enterrée par incorporation d'impuretés en quantité contrôlée. L'incorporation d'impuretés de Mg à l'interface MgO/Ag(001) a, en effet, été réalisée par simple exposition de la surface de MgO à un flux de Mg, c'est-à-dire par un traitement *postérieur* à la croissance de l'oxyde. Cette démonstration s'est appuyée sur l'étude XPD de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg qui s'est avérée être un outil spectroscopique de choix pour sonder, *plan-par-plan*, les propriétés électroniques et structurales de couches minces de MgO déposées sur des métaux. L'étude XPS-UPS détaillée du mécanisme d'incorporation des atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001) a, ensuite, révélé des variations de la position d'ancrage du niveau de Fermi à l'interface MgO/Ag(001), et, *in fine*, du travail de sortie du système, pouvant être contrôlées sur une amplitude de ~ 0.5 eV pour des concentrations de Mg, *incorporés à l'interface MgO/Ag(001)* au sein d'un alliage substitutionnel Mg-Ag, comprises entre 0 % et 25 %. La confrontation des résultats expérimentaux et de calculs DFT a montré un très bon accord théorie-expérience et a permis l'identification des différents mécanismes fondamentaux responsables des variations de propriétés électroniques et structurales du système métal/oxyde induites par l'incorporation d'impuretés de Mg.

Bien que les informations précises tirées des travaux présentés dans cette thèse ont d'ores et déjà permis une meilleure compréhension des mécanismes microscopiques gouvernant l'alignement des bandes électroniques à l'interface MgO/métal, différentes études méritent d'être poursuivies. Tout d'abord, l'étude UPS de l'émission des électrons secondaires associée à la surface de MgO(001) a fourni une valeur de $-0.60/-0.70$ eV pour l'électronégativité de la surface de MgO(001), démontrant ainsi l'affinité électronique négative (*NEA : Negative electron Affinity*) de cette surface. D'un point de vue fondamental, la présence de surfaces NEA rend possible la détection d'électrons secondaires excités dans la bande de conduction pour des énergies cinétiques aussi faibles que le bas de bande de conduction (CBM) et mène, par conséquent à la possibilité de mesure indirecte de la largeur de la bande interdite du MgO(001) dans la limite ultra-mince. De plus, différents facteurs, incluant la multiplication de porteurs due aux collisions électron-électron et la grande longueur de diffusion des électrons thermalisés en bas de bande de conduction en comparaison du libre parcours moyen inélastique à plus haute énergie cinétique, mènent à une signature spectroscopique très intense du bas de bande de conduction, ce qui d'un point de vue applicatif, ouvre la voie à la réalisation de dispositifs à émission de champ à fort pouvoir émissif, tels que les photocathodes. En plus d'une forte émission d'électrons dans le vide, ces technologies s'intéressent également à sa distribution angulaire. Si on ajoute à ces observations le fait que peu de travaux expérimentaux aient été réalisés, on comprend, dès lors, tout l'intérêt de l'étude du caractère NEA de la surface du MgO par photoémission UV. En effet, au regard des différents mécanismes physiques engagés dans une telle émission, celle-ci apparaît comme une des techniques les plus appropriées. Des résultats préliminaires ont d'ores et déjà

révélé l'influence de l'épaisseur du MgO vis-à-vis de la présence du pic NEA, qui nécessite, de plus, la conservation de la composante parallèle k_{\parallel} du vecteur d'onde du photoélectron à la traversée de la surface de l'oxyde, lors du processus de photoémission.

Dans cette thèse, la résolution *plan-par-plan* de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ obtenue dans la limite ultra-mince a été utilisée comme un outil spectroscopique pour sonder, localement, les propriétés électroniques et structurales de couches minces de MgO déposées sur l'Ag(001). Bien que nous ayons mentionné l'importance de l'état final et de l'énergie de relaxation dans les déplacements énergétiques des transitions Auger, l'existence de cette résolution *plan-par-plan*, c'est-à-dire la dépendance de la position énergétique d'une contribution du spectre Auger vis-à-vis de l'environnement géométrique dans lequel baignent ses atomes de Mg, n'a pas fait l'objet d'études poussées. Il s'agit, en effet, d'un problème complexe qui nécessite une connaissance exhaustive des contributions des effets d'état initial (Potentiel de Madelung, offset de bandes...) et d'état final (potentiel image, effet de polarisation, effets *intra-atomiques*...) aux décalages énergétiques, non seulement, des composantes Auger, mais aussi des niveaux de cœur. Néanmoins, l'énergie d'interaction effective électron-électron à un site U (*effective on-site Coulomb interaction*), quantité importante pour le champ de recherches portant sur les oxydes fortement corrélés, peut être, en principe, accessible à l'expérience. On comprend, dès lors, l'intérêt d'étudier, aussi bien expérimentalement que théoriquement, cette résolution *plan-par-plan* sur un système modèle tel que le MgO qui est un oxyde à couches fermées (*closed-shell*). Dans un régime de faibles épaisseurs, une évaluation rigoureuse de l'énergie d'interaction coulombienne à un site U pour chaque épaisseur ou plan de MgO nécessite idéalement une résolution *plan-par-plan* des niveaux de cœur engagés dans la transition Auger. Dans ce travail, bien que les niveaux de cœur Mg1s et Mg2p aient montré des largeurs suggérant la présence de contributions supplémentaires, il n'a pas été possible de résoudre les composantes spectrales observées pour la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg. C'est pourquoi, il a été envisagé de compléter ces études par des expériences réalisées en rayonnement synchrotron. Celles-ci pourront permettre la mise en évidence, ou non, de différentes contributions spectrales dans un niveau de cœur tel que le Mg2p, et, de ce fait, fournir des informations supplémentaires pour la compréhension des propriétés électroniques d'oxydes à l'échelle ultra-mince.

Enfin, les résultats obtenus au cours de cette thèse pour l'interface MgO/métal pourront être étendus aux cas d'interfaces d'hétérostructures pertinentes pour l'électronique de spin, comme les MOS (Métal/oxyde/semiconducteur) ou les jonctions tunnel magnétiques. En effet, les études qui avaient été menées dans notre laboratoire sur des structures intégrant des barrières tunnel déposées avec ou sans oxygène et qui avaient révélé des variations d'offsets de bande et de hauteur de barrière Schottky remarquablement élevées, pourront être repensées à travers les conclusions tirées de ce travail de thèse concernant la sensibilité de

la hauteur de barrière Schottky observées à l'interface MgO/Ag(001) vis-à-vis des conditions de croissance de l'oxyde. Les différents résultats obtenus lors de ces trois années de recherche doctorale laissent finalement à penser que les propriétés électroniques de la barrière isolante, les alignements de bandes aux interfaces des hétérostructures, ou encore la présence d'états de défauts de volume dans la bande interdite de l'isolant, susceptibles de conditionner les propriétés de transport observées dans des structures tunnel réelles, puissent être manipulés par incorporation d'impuretés en quantité contrôlée.

Annexes

Annexe 1 : Procédures d'ajustement de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg

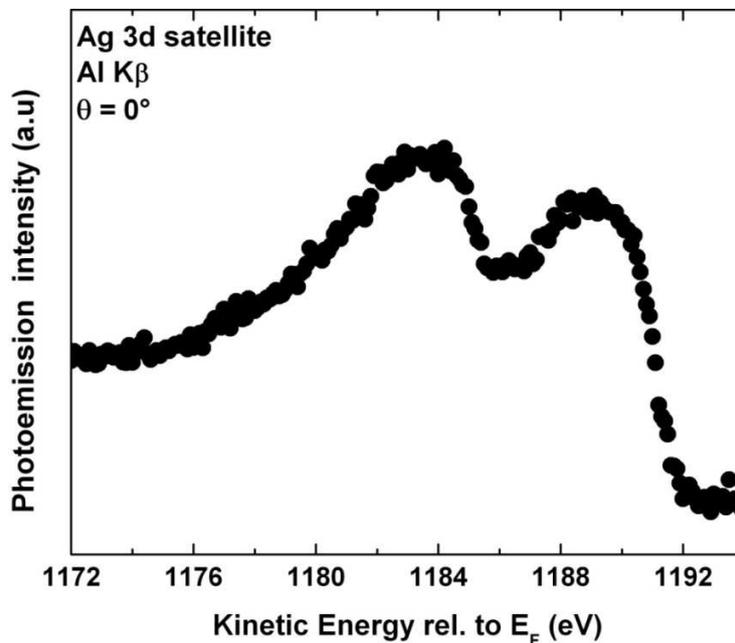
Un spectre de photoémission est en général la somme de plusieurs composantes spectrales caractéristiques d'un atome dans un environnement chimique et/ou géométrique donné. La détermination précise des positions et profils énergétiques des différentes composantes nécessite de faire une décomposition pour déterminer la contribution de chaque composante spectrale, l'opération consistant à sommer un certain nombre de fonctions représentatives des pics de photoémission pour reproduire au mieux le spectre expérimental.

Nous avons vu que la résolution expérimentale de composantes spectrales représentatives d'atomes baignant dans des environnements chimiques et géométriques différents était plus facilement obtenue pour la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg qui résulte en un état final à deux trous, que pour les niveaux de cœur engagés dans cette transition. Alors que les profils de pic associés aux niveaux de cœur sont facilement ajustés à l'aide de fonctions de Voigt (convolution d'une lorentzienne par une gaussienne) ou pseudo-Voigt (produit mixte lorentzienne/gaussienne), la forme particulière de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg nécessite d'utiliser, à la place de fonctions mathématiques, des composantes d'ajustement expérimentales. De plus, la possibilité expérimentale d'obtenir une résolution couche par couche de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg est limitée aux cas d'épaisseurs d'oxyde de 2 et 3 ML. Pour les épaisseurs supérieures, les positions en énergie des composantes spectrales associées à deux plans successifs peuvent être très similaires et donc non séparables dans notre procédure d'ajustement. Celle-ci va donc dépendre de l'épaisseur de MgO étudiée. Rappelons que, dans cette thèse, les décompositions des spectres de photoémission ont été réalisées à l'aide du logiciel de simulation numérique IGOR, développé dans notre laboratoire.

Nous présentons tout d'abord les différents spectres de photoémission utilisés comme composantes spectrales dans la procédure d'ajustement de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg. La qualité de la procédure de décomposition sera ensuite illustrée à travers différents exemples de résultats d'ajustements obtenus pour différentes épaisseurs de MgO déposées sur l'Ag(001).

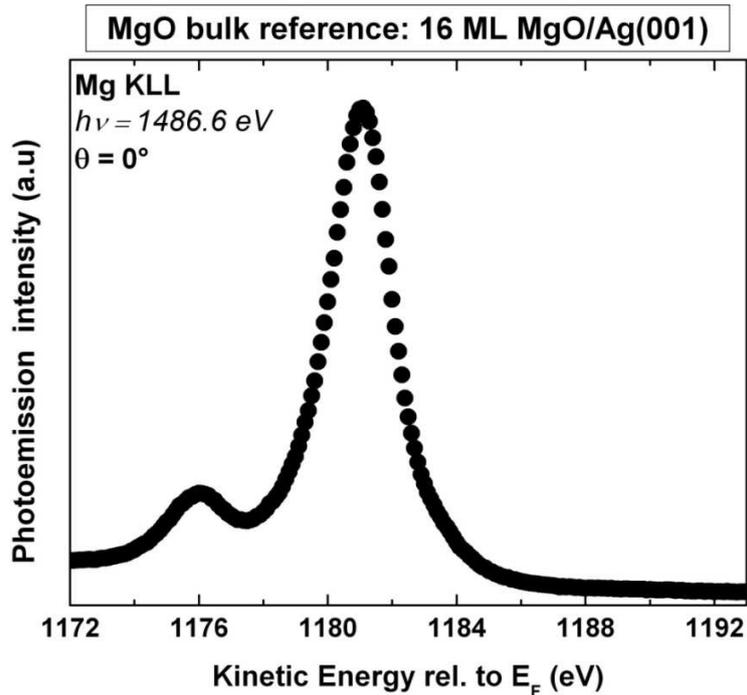
Composantes d'ajustement

Tout d'abord, la source de rayons X n'étant pas parfaitement monochromatique, nous devons tenir compte, lors de la décomposition du spectre de photoémission de la transition Auger, de la contribution du niveau de cœur $Ag3d$ excité par la raie $K\beta$ de l'aluminium (voir figure ci-dessous). La présence de cette raie satellite induit, en effet, des répliques des pics de photoémission d'intensité relative de 0.55 et décalés de 69.7 eV (en énergie cinétique) par rapport aux pics principaux excités par la raie $Al K\alpha$. Ainsi, dans la fenêtre spectrale de l'Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg, la présence de l' $Ag3d$ doit être systématiquement prise en compte lorsque l'on s'intéresse à des épaisseurs d'oxyde très faibles. Nous verrons à travers les exemples que la contribution du substrat au spectre de photoémission est négligeable pour des épaisseurs de MgO supérieures à 5 ML.



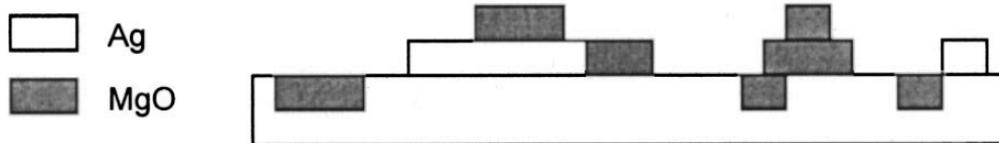
Spectre XPS du niveau $Ag3d$ excité avec la raie satellite $K\beta$ de l'aluminium.

Nous donnons également, à titre d'indication, le spectre de photoémission de la transition Auger correspondant à du MgO massif obtenu pour le dépôt de 16 ML de MgO sur l' $Ag(001)$. Celui-ci peut être en effet utilisé dans toute procédure d'ajustement considérant des épaisseurs d'oxyde supérieures à ~ 1.5 nm. Nous verrons par la suite que, pour des épaisseurs de MgO situées entre 2 et 8 ML, ce spectre présente une largeur trop importante pour pouvoir reproduire fidèlement le profil du pic Auger lorsque l'on souhaite isoler des composantes spectrales caractéristiques d'un plan de MgO.



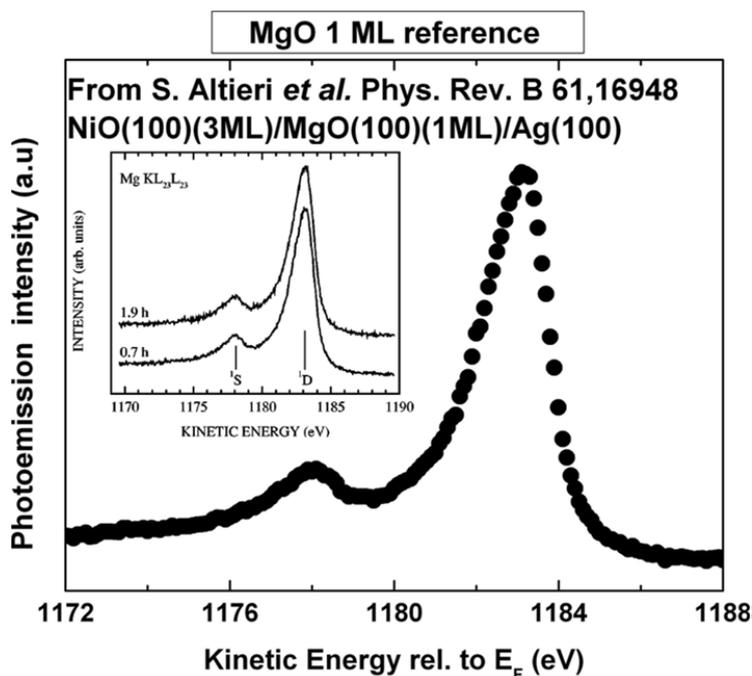
Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg correspondant à du MgO massif obtenu pour le dépôt de 16 ML de MgO sur l'Ag(001).

Pour ces épaisseurs, on utilisera plutôt une composante expérimentale obtenue par Altieri *et al.* dans le cas d'une monocouche de MgO déposée sur l'Ag(001) dans des conditions de croissance similaires aux nôtres. Dans cette étude, ces auteurs ont directement déposé, après croissance, 3 ML de NiO sur le film de MgO afin de le protéger de l'oxydation par des molécules d'eau résiduelles [167]. Dans cette thèse, nous avons été dans l'impossibilité expérimentale d'obtenir un spectre de photoémission de la transition Auger du Mg présentant une seule contribution, et ceci indépendamment du taux de recouvrement étudié. Même pour une épaisseur nominale de MgO de 0.25 ML, nous avons en effet observé deux contributions spectrales dans le spectre Auger indiquant la présence d'îlots de MgO. Le mécanisme précis de la croissance de l'oxyde dans la limite de la monocouche est encore le sujet de différents travaux scientifiques. Dans les premiers stades de croissance et pour des épaisseurs nominales inférieures à la monocouche (0.25-1.0 ML), des études par microscopie à effet tunnel (*STM : Scanning Tunneling Microscopy*) ont révélé une morphologie très complexe de l'interface MgO/Ag(001) [119]. Dans cette gamme d'épaisseur et pour une température de croissance de 470 K, Valeri *et al.* ont montré que le MgO se condense sous forme d'îlots situés soit, sur le substrat d'Ag(001), soit sur des îlots d'Ag d'un plan atomique d'épaisseur, ou soit, dans le substrat d'Ag(001), à la place des lacunes d'Ag, produites dans les tous premiers stades de la croissance (<0.5 ML) (voir la figure ci-dessous extraite de la référence [119]).



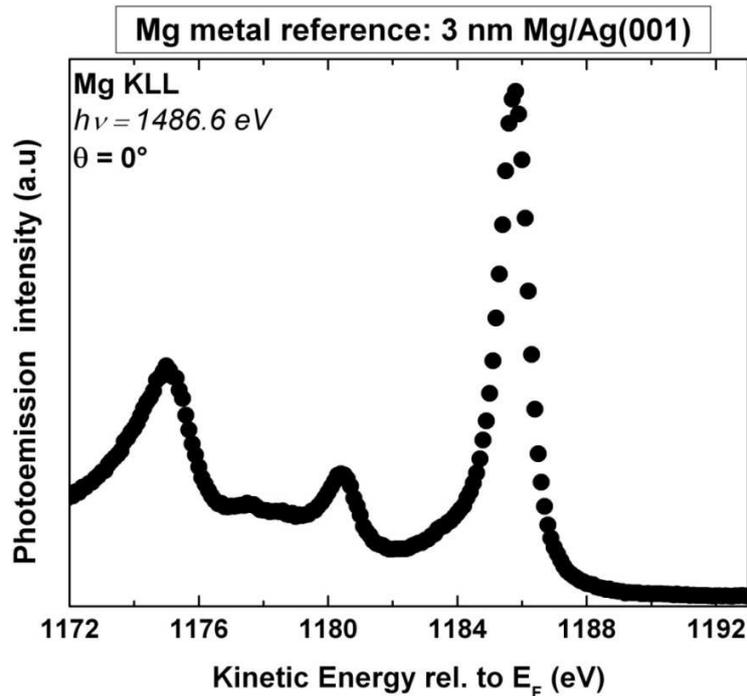
Représentation schématique de la morphologie de l'interface MgO/Ag(001) (d'après réf. [119]).

Ensuite, pour des épaisseurs nominales comprises entre 0.5 ML et 1 ML, le mécanisme de nucléation se poursuit avec la formation de terrasses bidimensionnelles de MgO et de bicouches ou multicouches de MgO en faible quantité. Nous voyons donc, à travers ces travaux, que l'obtention d'un spectre Auger *mono-composante* est une tâche ardue vis-à-vis de la croissance car elle nécessite une très faible densité de bicouches ou de multicouches de MgO présentes à la surface de l'échantillon. C'est pourquoi, dans cette thèse, nous avons choisi d'utiliser le spectre expérimental obtenu par Altieri *et al.* comme référence pour 1 ML de MgO déposée sur l'Ag(001). En plus du fait que ces auteurs ont effectivement obtenu un spectre Auger mono-composante, l'utilisation d'une source de rayons X monochromatisée permet d'éviter d'observer la contribution du niveau de cœur Ag3d excité par la raie K β de l'aluminium. Le spectre Auger associé à un plan de MgO est représenté sur la figure ci-dessous.



Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg correspondant à 1 ML de MgO. Celui-ci est extrait de la référence [167].

Enfin, pour les couches minces de MgO exposées à un flux de Mg, l'apparition de la contribution spectrale située autour de 1185 eV caractéristique de la présence de Mg non oxydé à l'interface MgO/Ag(001) nécessite de tenir compte, dans la procédure d'ajustement, de la forme précise et de la position des multiplets de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour des films métalliques. A ces fins, nous avons utilisé comme composante d'ajustement le spectre Auger obtenu pour le dépôt de 3 nm de Mg déposés sur l'Ag(001) représenté ci-dessous.

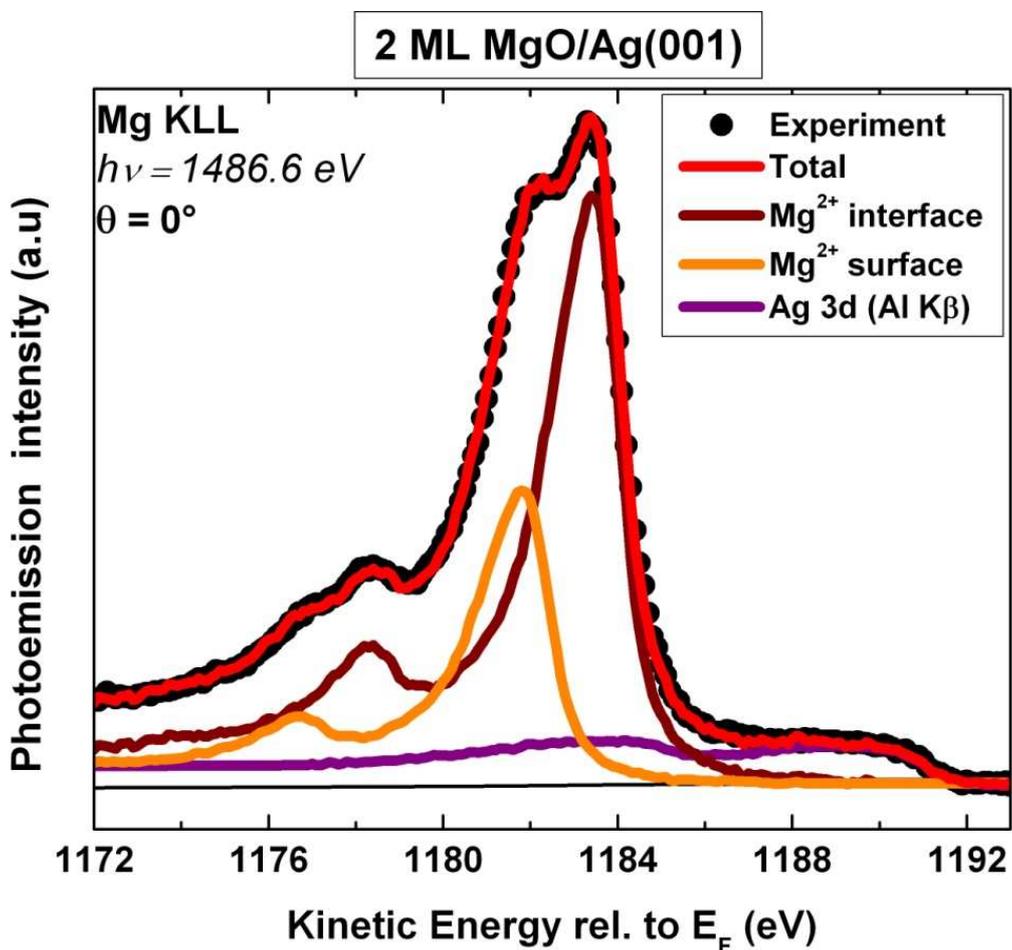


Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg correspondant obtenu pour le dépôt de 3 nm de Mg déposés sur l'Ag(001).

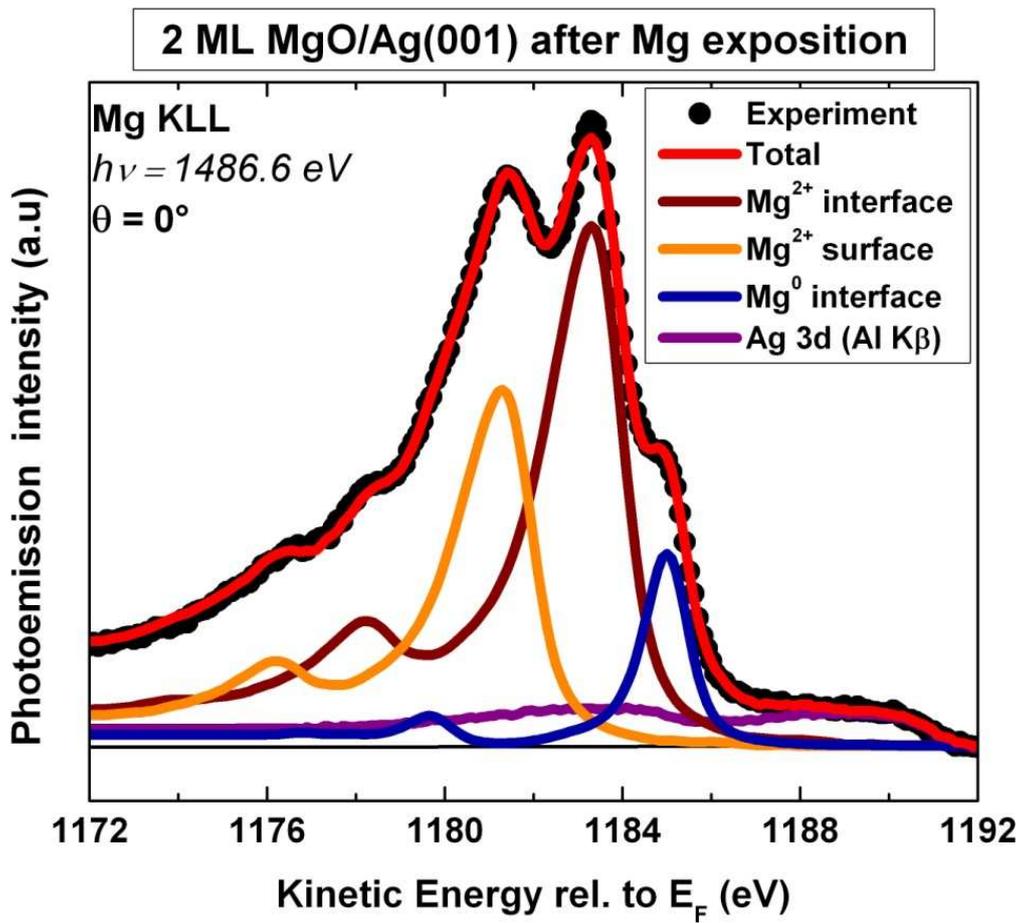
Exemples

Les figures ci-dessous présentent, tout d'abord, des résultats d'ajustement obtenus pour 2 et 3 ML de MgO, avant et après exposition au Mg. L'exposition au Mg a été effectuée pendant 12 minutes pour une température d'échantillon de 513 K. Nous avons utilisé comme composantes d'ajustement les spectres expérimentaux correspondant à 1 ML de MgO/Ag(001) et l'échantillon de Mg massif pour les contributions spectrales associées aux différents plans de MgO et au Mg non oxydés à l'interface, respectivement. Dans le cas de 2 ML de MgO, les composantes d'ajustement correspondent aux spectres bruts de photoémission pris comme référence sans élargissement. Pour 3 ML de MgO, nous sommes dans l'obligation d'élargir légèrement (élargissement gaussien

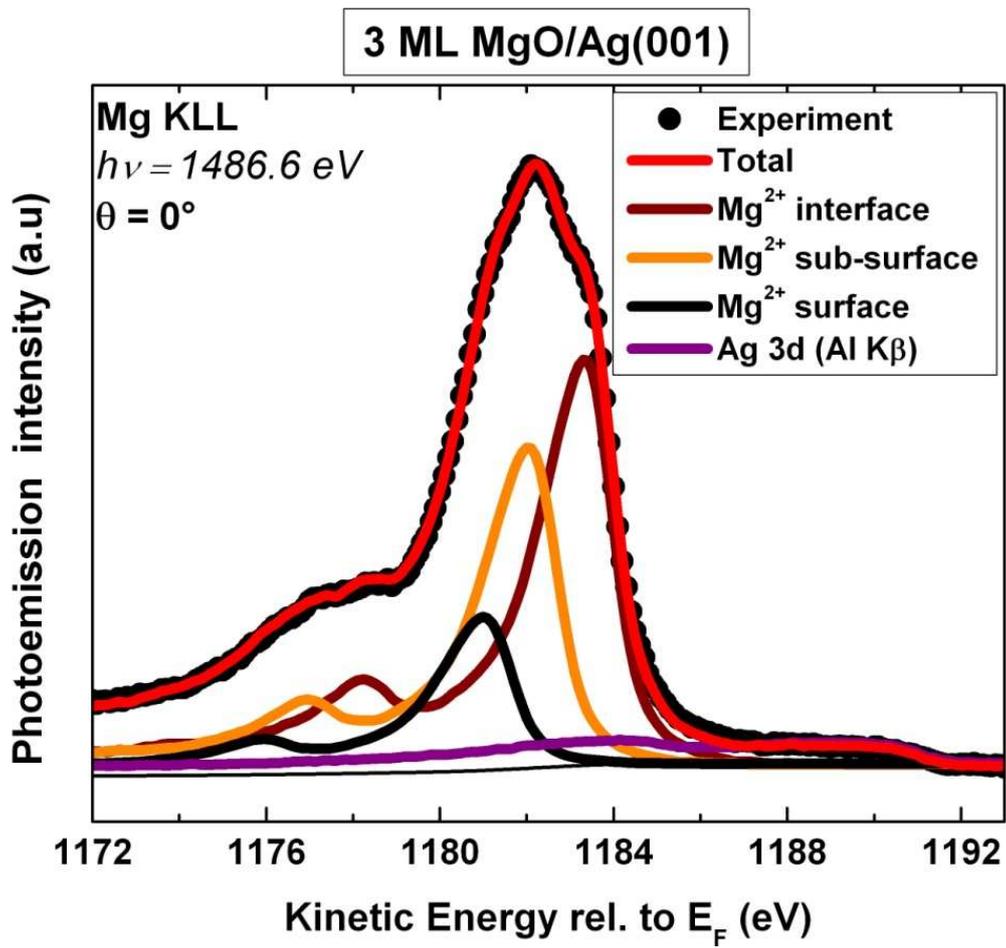
d'environ 0.4) chaque composante du spectre par une convolution avec une gaussienne pour minimiser l'écart quadratique moyen entre spectres expérimentaux et simulation. Pour un échantillon donné, les positions énergétiques des différentes composantes sont déterminées par comparaison systématique de spectres Auger enregistrés sous différents angles polaires. Les positions en énergie cinétique de chaque contribution au spectre Auger obtenu pour 2 et 3 ML de MgO correspondent à celles rapportées dans la Table 5.1 du chapitre 5. Comme on peut le voir pour 2 et 3 ML de MgO avant et après exposition au flux de Mg sont très bien reproduits par la procédure d'ajustement.



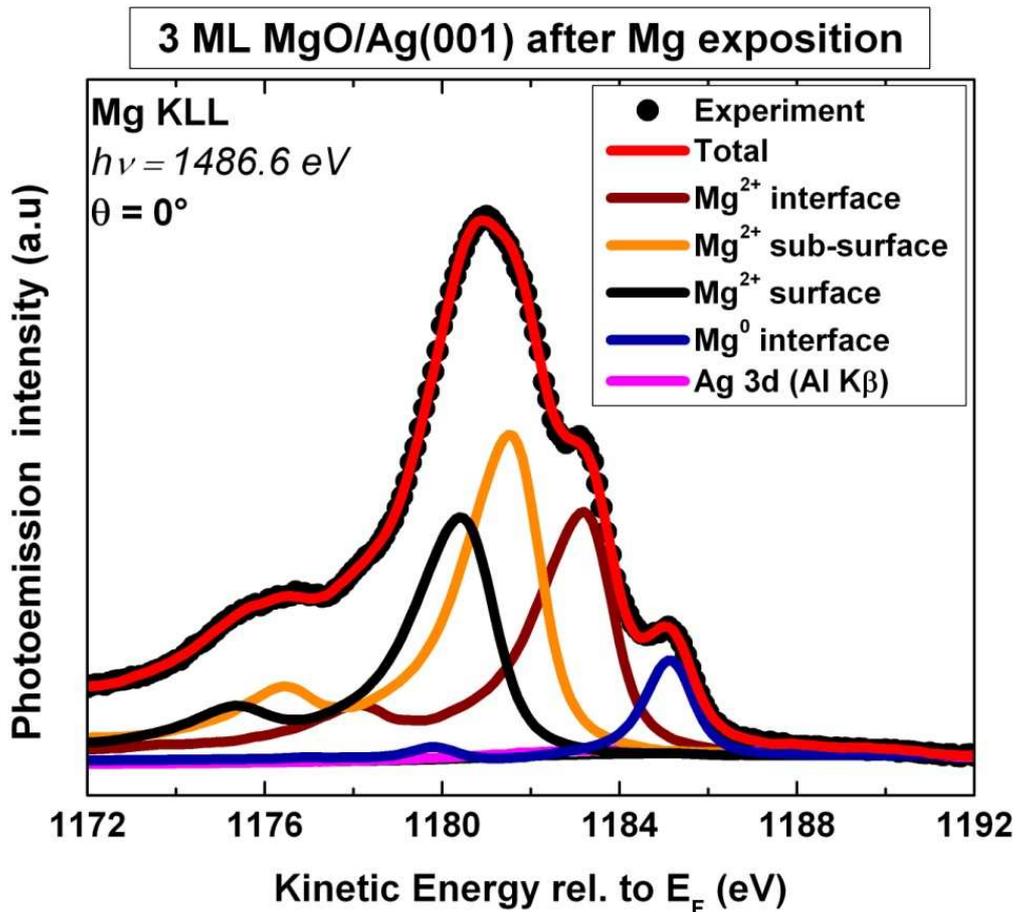
Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour 2 ML de MgO et résultat de la procédure d'ajustement.



Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour 2 ML de MgO exposées à un flux de Mg pendant 12 minutes et pour une température d'échantillon de 513 K. On présente également le résultat de la procédure d'ajustement.



Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour 3 ML de MgO et résultat de la procédure d'ajustement.

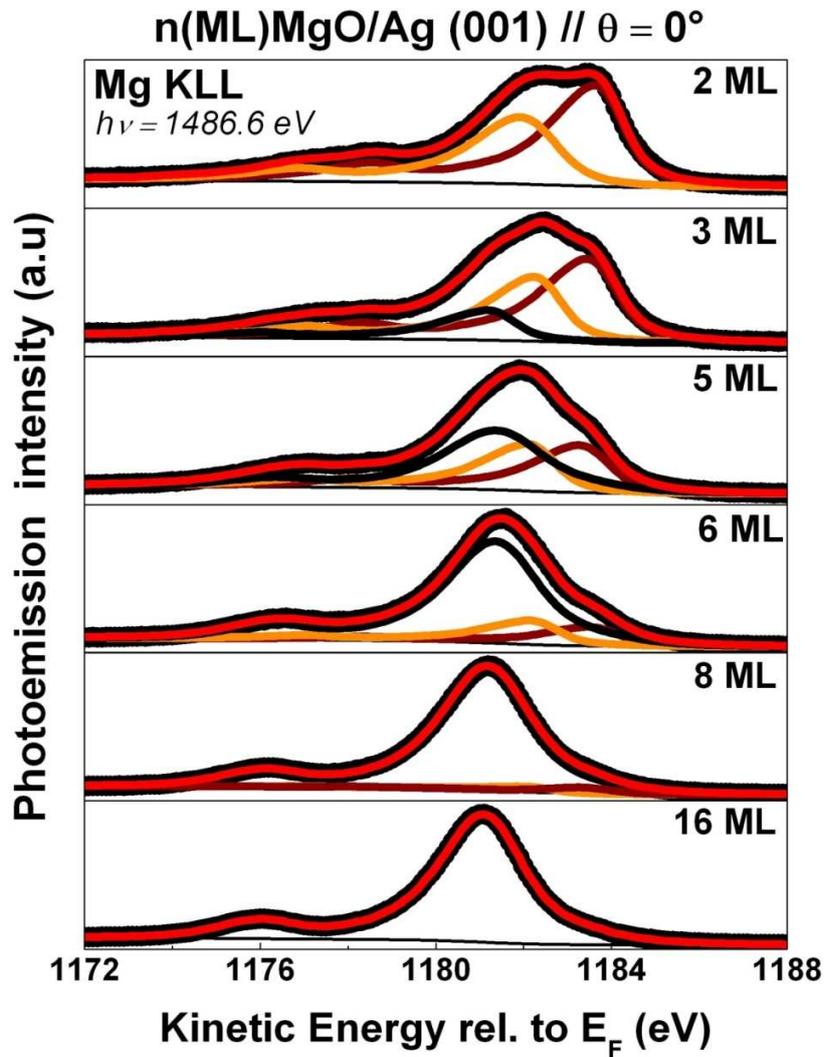


Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg pour 3 ML de MgO exposées à un flux de Mg pendant 12 minutes et pour une température d'échantillon de 513 K. On présente également le résultat de la procédure d'ajustement.

Nous présentons sur la figure ci-dessous l'évolution du profil du spectre Auger et les résultats d'ajustement obtenus pour différentes épaisseurs de MgO déposées sur l'Ag(001). Pour les épaisseurs d'oxyde supérieures à 5 ML, la procédure de décomposition utilise, comme composantes d'ajustement, les spectres expérimentaux correspondant à 1 ML de MgO/Ag(001) et à l'échantillon de MgO massif. Cette dernière est utilisée pour l'ajustement de la contribution spectrale associée à deux plans de MgO successifs non séparables. Les contributions spectrales associées aux premier et second plans de MgO depuis l'interface, sont quant à elles bien résolues et, par conséquent ajustées à l'aide du spectre correspondant à 1 ML de MgO/Ag(001).

De manière générale, les contributions spectrales associées aux premier et second plans de MgO présentent un élargissement gaussien identique à celui obtenu pour 3 ML. La composante associée au MgO massif de référence, correspond, quant à elle, au spectre brut de photoémission, sans élargissement. Nous voyons sur la figure ci-dessous que les différents spectres sont très bien

reproduits, avec une évolution des intensités de photoémission associées à chaque composante tout à fait cohérente vis-à-vis de l'atténuation progressive des contributions spectrales des deux premiers plans de MgO.



Spectre XPS de la transition Auger $KL_{23}L_{23}$ du Mg obtenus pour différentes épaisseurs de MgO déposées sur l'Ag(001). On présente également les résultats des procédures d'ajustements.

Annexe 2 : Détails des paramètres de calculs DFT

Dans cette annexe, nous présentons les paramètres choisis pour réaliser les calculs de structure électronique présentés dans ce manuscrit. Le code GPAW [<https://wiki.fysik.dtu.dk/gpaw/>] utilisé, est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combiné avec la méthode PAW (Projector Augmented Wave). Dans ce code, la méthode PAW a été implémentée dans l'espace réel [187]. Je ne reprendrais pas ici la description détaillée de la DFT ou de la méthode PAW, des exposés très complets se trouvent dans les références [197] pour la DFT et [186] pour la méthode PAW. La méthode PAW est une méthode dite « tous électrons » qui fournit une transformation exacte entre les pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'ondes « tous électrons ». Dans ces calculs, les orbitales de cœur profondes ne participant pas aux liaisons sont considérées comme « gelées ». La méthode PAW est reconnue comme étant bien adaptée pour l'ensemble des éléments du tableau périodique. On peut rappeler que les pseudo-fonctions d'onde dans la méthode PAW sont généralement plus douces que celles que l'on rencontre dans les méthodes pseudo-potentiels à normes conservées.

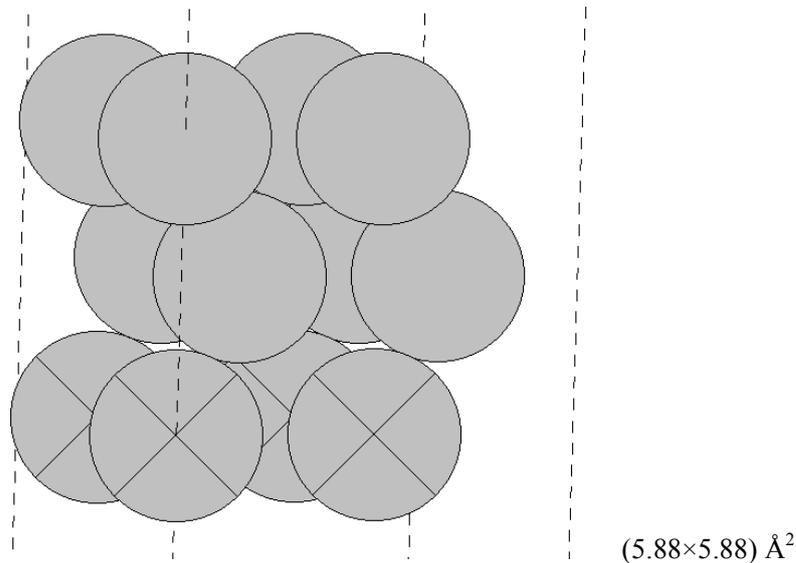
Dans la communauté de la physique du solide, des bases d'ondes planes sont souvent utilisées pour discrétiser les équations de la fonctionnelle de la densité. Cette approche est par exemple utilisée dans le code VASP largement répandu dans la communauté. La méthode PAW implémentée dans l'espace réel permet de paralléliser efficacement les calculs. Les méthodes utilisant des bases d'ondes planes s'appuient sur des transformées de Fourier qui sont plus difficiles à paralléliser. La précision des calculs dans l'espace réel peut être améliorée en diminuant les dimensions de la grille sur laquelle sont réalisés les calculs. Ceci équivaut à augmenter l'énergie de coupure dans les calculs avec des bases d'ondes planes.

Les calculs ont été réalisés dans l'approximation des gradients généralisée avec la fonctionnelle d'échange-corrélation PBE (Perdew, Burke, Ernzerhof) [198]. Les paramètres de calculs ont été choisis au regard de la convergence du paramètre du réseau de l'argent cubique à faces centrées pour une cellule comportant quatre atomes d'argent et de dimension $(4.16 \times 4.16 \times 4.16) \text{ \AA}^3$. Une dimension de grille $h=0.18 \text{ \AA}$ et un maillage régulier en points k de la zone de Brillouin de Monkhorst-Pack ($6 \times 6 \times 6$) ont été retenus pour les calculs. Pour améliorer la convergence une fonction d'occupation de type Methfessel-Paxton avec $k_B T=0.2 \text{ eV}$ fut utilisée (l'énergie totale du système et le paramètre de réseau sont extrapolés à 0 K). Par ces calculs nous trouvons un paramètre de réseau a_0 de 4.174 \AA et un module de compression $B_0=70 \text{ GPa}$. Un choix de grille plus fin ($h=0.13 \text{ \AA}$) produit des valeurs $a_0=4.169 \text{ \AA}$ et $B_0=93 \text{ GPa}$ plus proches des valeurs expérimentales $a_0=4.069 \text{ \AA}$ et $B_0=109 \text{ GPa}$. Cependant, au

regard des temps de calculs, le choix d'un tel maillage n'est pas réaliste. Les calculs ont été réalisés sur une machine équipée d'un processeur Intel Xeon E5530 constitué de deux CPUs physiques composés de 4 cœurs ayant 2 *threads* chacun. Le calculateur possède donc 16 cœurs cadencés à 2.4 GHz utilisables de manière indépendante ou groupés. Tous ces cœurs disposent de 40 GB de mémoire RAM.

Pour réaliser les calculs de structure électronique et d'optimisation géométrique du système MgO/Ag(001) nous avons choisi de modéliser le substrat d'Ag(001) par 3 plans avec un paramètre dans le plan de 4.16 Å sur lequel sont placés 1, 2 ou 3 plans de MgO. Les atomes d'oxygène à l'interface sont placés à l'aplomb des atomes d'Ag. On peut en effet citer les travaux de Li *et al.* qui ont montré que cette configuration était la plus stable [22]. Ensuite, seuls les atomes du premier plan d'Ag, ceux non couverts de MgO, sont fixés dans le processus d'optimisation des structures. La structure est relaxée jusqu'à ce que la force résiduelle soit inférieure à 0.02 eV.Å^{-1} par atome. Pour l'ensemble des calculs, un vide de l'ordre de 20 Å sépare 2 « slabs » successifs. Afin d'estimer le travail de sortie des deux côtés des « slabs » nous avons imposé un potentiel plat dans la région de vide loin des « slabs » en utilisant une correction de dipôle. La charge portée par les atomes a été obtenue à travers une analyse de Bader [194].

Afin de réaliser des calculs en présence d'atomes de Mg en position substitutionnelle dans le plan d'Ag d'interface nous avons choisi une cellule de type 2×2 (voir figure ci-dessous) et pris un maillage en points k de $(4 \times 4 \times 1)$ respectant les critères de convergence issus de l'étude de l'Ag de volume.



Bibliographie

- [1] T. Jaouen, G. Jézéquel, G. Delhayé, B. Lépine, P. Turban and P. Schieffer, *Applied Physics Letters* **97**, 232104 (2010)
- [2] T. Jaouen, G. Jézéquel, G. Delhayé, B. Lépine, P. Turban and P. Schieffer, *Applied Physics Letters* **100**, 022103 (2012)
- [3] T. Jaouen, S. Tricot, G. Delhayé, P. Turban, B. Lépine, D. Sébilleau, G. Jézéquel and P. Schieffer, En préparation
- [4] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki and K. Ando, *Nat Mater* **3**, 868 (2004)
- [5] H.-J. Freund and G. Pacchioni, *Chemical Society Reviews* **37**, 2224 (2008)
- [6] J. C. Le Breton, Institut de Physique de Rennes, Université de Rennes I, 2007, Thèse
- [7] W. Schottky, *Naturwissenschaften* **26**, 843 (1938)
- [8] J. Bardeen, *Physical Review* **71**, 717 (1947)
- [9] W. Mönch, *Electronic properties of semiconductor interfaces*, Springer-Verlag (2004)
- [10] R. Tung, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **35**, 1 (2001)
- [11] N. F. Mott, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **34**, 568 (1938)
- [12] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer (2010)
- [13] A. M. Cowley and S. M. Sze, *Journal of Applied Physics* **36**, 3212 (1965)
- [14] C. R. Crowell, H. B. Shore and E. E. LaBate, *Journal of Applied Physics* **36**, 3843 (1965)
- [15] V. Heine, *Physical Review* **138**, A1689 (1965)
- [16] S. G. Louie and M. L. Cohen, *Physical Review B* **13**, 2461 (1976)
- [17] C. Tejedor and F. Flores, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **11**, L19 (1977)
- [18] E. Louis, F. Yndurain and F. Flores, *Physical Review B* **13**, 4408 (1976)
- [19] S. G. Louie, J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Physical Review B* **15**, 2154 (1977)
- [20] P. N. First, J. A. Stroschio, R. A. Dragoset, D. T. Pierce and R. J. Celotta, *Physical Review Letters* **63**, 1416 (1989)
- [21] J. Goniakowski and C. Noguera, *Interface Science* **12**, 93 (2004)
- [22] C. Li, R. Wu, A. J. Freeman and C. L. Fu, *Physical Review B* **48**, 8317 (1993)
- [23] T. Hong, J. R. Smith and D. J. Srolovitz, *Acta Metallurgica et Materialia* **43**, 2721 (1995)
- [24] Y. Li, D. C. Langreth and M. R. Pederson, *Physical Review B* **52**, 6067 (1995)
- [25] D. A. Muller, D. A. Shashkov, R. Benedek, L. H. Yang, J. Silcox and D. N. Seidman, *Physical Review Letters* **80**, 4741 (1998)
- [26] J. Tersoff, *Physical Review Letters* **52**, 465 (1984)
- [27] F. Yndurain, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **4**, 2849 (1971)
- [28] E. Wigner and J. Bardeen, *Physical Review* **48**, 84 (1935)

- [29] L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society* **54**, 3570 (1932)
- [30] W. Gordy and W. J. O. Thomas, *The Journal of Chemical Physics* **24**, 439 (1956)
- [31] A. R. Miedema, F. R. de Boer and P. F. de Chatel, *Journal of Physics F: Metal Physics* **3**, 1558 (1973)
- [32] A. R. Miedema, P. F. de Châtel and F. R. de Boer, *Physica B+C* **100**, 1 (1980)
- [33] S. Kurtin, T. C. McGill and C. A. Mead, *Physical Review Letters* **22**, 1433 (1969)
- [34] W. Mönch, *Applied Surface Science* **92**, 367 (1996)
- [35] M. Schlüter, *Physical Review B* **17**, 5044 (1978)
- [36] T. E. Feuchtwang, D. Paudyal and W. Pong, *Physical Review B* **26**, 1608 (1982)
- [37] G. Bordier and C. Noguera, *Physical Review B* **44**, 6361 (1991)
- [38] M. Abramowitz and I. A. Stegun, *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*, Dover Publications (1964)
- [39] W. Pong and D. Paudyal, *Physical Review B* **23**, 3085 (1981)
- [40] M. L. Cohen, *Journal of Vacuum Science and Technology* **16**, 1135 (1979)
- [41] J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Physical Review B* **10**, 4973 (1974)
- [42] E. T. Goodwin, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **35**, 474 (1939)
- [43] J. Tersoff *Surface Science* **168**, 275 (1986)
- [44] M. Cardona and N. E. Christensen, *Physical Review B* **35**, 6182 (1987)
- [45] D. R. Penn, *Physical Review* **128**, 2093 (1962)
- [46] W. A. Harrison and J. Tersoff, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **4**, 1068 (1986)
- [47] I. Lefebvre, M. Lannoo, C. Priester, G. Allan and C. Delerue, *Physical Review B* **36**, 1336 (1987)
- [48] M. Lannoo and P. Friedel, *Atomic and electronic structure of surfaces: theoretical foundations*, Springer-Verlag (1991)
- [49] W. E. Spicer, P. W. Chye, P. R. Skeath, C. Y. Su and I. Lindau, *Journal of Vacuum Science and Technology* **16**, 1422 (1979)
- [50] J. Goniakowski and C. Noguera, *Physical Review B* **79**, 155433 (2009)
- [51] L. Giordano, F. Cinquini and G. Pacchioni, *Physical Review B* **73**, 045414 (2006)
- [52] S. Prada, U. Martinez and G. Pacchioni, *Physical Review B* **78**, 235423 (2008)
- [53] A. Einstein, *Annalen der Physik* **322**, 132 (1905)
- [54] W. F. Egelhoff Jr, *Surface Science Reports* **6**, 253 (1987)
- [55] E. Rotenberg, Department of Physics, University of California at Berkeley, 1993, Thesis
- [56] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, Springer (2003)
- [57] M. P. Seah and W. A. Dench, *Surface and Interface Analysis* **1**, 2 (1979)
- [58] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Mécanique quantique*, Hermann (1973)

- [59] W. E. Spicer, *Physical Review* **112**, 114 (1958)
- [60] A. Liebsch, *Physical Review B* **13**, 544 (1976)
- [61] J. B. Pendry, *Surface Science* **57**, 679 (1976)
- [62] G. D. Mahan, *Physical Review B* **2**, 4334 (1970)
- [63] W. L. Schaich and N. W. Ashcroft, *Physical Review B* **3**, 2452 (1971)
- [64] C. Caroli, D. Lederer-Rozenblatt, B. Roulet and D. Saint-James, *Physical Review B* **8**, 4552 (1973)
- [65] P. J. Feibelman and D. E. Eastman, *Physical Review B* **10**, 4932 (1974)
- [66] I. Adawi, *Physical Review* **134**, A788 (1964)
- [67] T. Grandke, L. Ley and M. Cardona, *Physical Review Letters* **38**, 1033 (1977)
- [68] P. Auger, *J. Phys. Radium* **6**, 205 (1925)
- [69] D. A. Shirley, *Physical Review A* **7**, 1520 (1973)
- [70] S. Altieri, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma and G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **59**, R2517 (1999)
- [71] C. E. Kuyatt and J. A. Simpson, *Review of Scientific Instruments* **38**, 103 (1967)
- [72] S. D. Kevan, *Review of Scientific Instruments* **54**, 1441 (1983)
- [73] D. A. Shirley, *Physical Review B* **5**, 4709 (1972)
- [74] K. Siegbahn, U. Gelius, H. Siegbahn and E. Olson, *Physics Letters A* **32**, 221 (1970)
- [75] A. Liebsch, *Physical Review Letters* **32**, 1203 (1974)
- [76] C. S. Fadley, *Synchrotron radiation research: advances in surface and interface science*, Plenum press (1992)
- [77] W. F. Egelhoff, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **16**, 213 (1990)
- [78] S. A. Chambers, *Advances in Physics* **40**, 357 (1991)
- [79] D. P. Woodruff and A. M. Bradshaw, *Reports on Progress in Physics* **57**, 1029 (1994)
- [80] S. Kono, S. M. Goldberg, N. F. T. Hall and C. S. Fadley, *Physical Review B* **22**, 6085 (1980)
- [81] P. A. Lee and J. B. Pendry, *Physical Review B* **11**, 2795 (1975)
- [82] M. Sagurton, E. L. Bullock and C. S. Fadley, *Physical Review B* **30**, 7332 (1984)
- [83] P. A. Lee, *Physical Review B* **13**, 5261 (1976)
- [84] F. Takashi, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **26**, 79 (1982)
- [85] P. David E, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **49**, 23 (1989)
- [86] D. J. Friedman and C. S. Fadley, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **51**, 689 (1990)
- [87] J. J. Rehr, R. C. Albers, C. R. Natoli and E. A. Stern, *Physical Review B* **34**, 4350 (1986)
- [88] C. S. Fadley, *Progress in Surface Science* **16**, 275 (1984)
- [89] J. Osterwalder, E. A. Stewart, D. Cyr, C. S. Fadley, J. Mustre de Leon and J. J. Rehr, *Physical Review B* **35**, 9859 (1987)

- [90] S. Kono, K. Higashiyama and T. Sagawa, *Surface Science* **165**, 21 (1986)
- [91] E. L. Bullock, G. S. Herman, M. Yamada, D. J. Friedman and C. S. Fadley, *Physical Review B* **41**, 1703 (1990)
- [92] G. Beni and P. M. Platzman, *Physical Review B* **14**, 1514 (1976)
- [93] M. Sagurton, E. L. Bullock, R. Saiki, A. Kaduwela, C. R. Brundle, C. S. Fadley and J. J. Rehr, *Physical Review B* **33**, 2207 (1986)
- [94] T. Fujikawa, *Journal of the Physical Society of Japan* **50**, (1981)
- [95] R. Weissmann and K. Müller, *Surface Science Reports* **1**, 251 (1981)
- [96] M. L. Xu and M. A. Van Hove, *Surface Science* **207**, 215 (1989)
- [97] S. A. Chambers, H. W. Chen, I. M. Vitomirov, S. B. Anderson and J. H. Weaver, *Physical Review B* **33**, 8810 (1986)
- [98] H. Hilferink, E. Lang and K. Heing, *Surface Science* **93**, 398 (1980)
- [99] E. L. Bullock and C. S. Fadley, *Physical Review B* **31**, 1212 (1985)
- [100] S. Y. Tong, H. C. Poon and D. R. Snider, *Physical Review B* **32**, 2096 (1985)
- [101] H. Daimon, H. Ito, S. Shin and Y. Murata, *Journal of the Physical Society of Japan* **53**, (1984)
- [102] J. J. Barton and D. A. Shirley, *Physical Review B* **32**, 1892 (1985)
- [103] J. J. Barton and D. A. Shirley, *Physical Review B* **32**, 1906 (1985)
- [104] M. L. Xu, J. J. Barton and M. A. Van Hove, *Physical Review B* **39**, 8275 (1989)
- [105] W. F. Egelhoff, Jr., *Physical Review Letters* **59**, 559 (1987)
- [106] G. S. Herman and C. S. Fadley, *Physical Review B* **43**, 6792 (1991)
- [107] S. A. Chambers and V. A. Loeb, *Physical Review B* **42**, 5109 (1990)
- [108] D. Sébilleau, R. Gunnella, Z. Y. Wu, S. D. Matteo and C. R. Natoli, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, R175 (2006)
- [109] D. Agliz, PALMS, Faculté des Sciences d'Agadir, 1997, Thèse
- [110] C. K. Assi, PALMS, Université de Rennes I, 2000, Thèse
- [111] J. Koringa, *Physica* **13**, 392 (1947)
- [112] W. Kohn and N. Rostoker, *Physical Review* **94**, 1111 (1954)
- [113] D. Sébilleau, C. Natoli, G. M. Gavaza, H. Zhao, F. Da Pieve and K. Hatada, *Computer Physics Communications* **182**, 2567 (2011)
- [114] J. J. Rehr and R. C. Albers, *Physical Review B* **41**, 8139 (1990)
- [115] G. Geneste, J. Morillo and F. Finocchi, *The Journal of Chemical Physics* **122**, 174707 (2005)
- [116] J. L. Vassent, A. Marty, B. Gilles and C. Chatillon, *Journal of Crystal Growth* **219**, 444 (2000)
- [117] M.-C. Wu, J. S. Corneille, C. A. Estrada, J.-W. He and D. Wayne Goodman, *Chemical Physics Letters* **182**, 472 (1991)
- [118] J. Wollschläger, J. Viernow, C. Tegenkamp, D. Erdös, K. M. Schröder and H. Pfnür, *Applied Surface Science* **142**, 129 (1999)
- [119] S. Valeri, S. Altieri, U. del Pennino, A. di Bona, P. Luches and A. Rota, *Physical Review B* **65**, 245410 (2002)
- [120] A. Ouvrard, J. Niebauer, A. Ghalgaoui, C. Barth, C. R. Henry and B. Bourguignon, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 8034 (2011)

- [121] F. P. Netzer, F. Allegretti and S. Surnev, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **28**, 1 (2010)
- [122] R. Courths, V. Bachelier and S. Hüfner, *Solid State Communications* **38**, 887 (1981)
- [123] X. Gonze, B. Amadon, P. M. Anglade, J. M. Beuken, F. Bottin, P. Boulanger, F. Bruneval, D. Caliste, R. Caracas, M. Côté, T. Deutsch, L. Genovese, P. Ghosez, M. Giantomassi, S. Goedecker, D. R. Hamann, P. Hermet, F. Jollet, G. Jomard, S. Leroux, M. Mancini, S. Mazevet, M. J. T. Oliveira, G. Onida, Y. Pouillon, T. Rangel, G. M. Rignanese, D. Sangalli, R. Shaltaf, M. Torrent, M. J. Verstraete, G. Zerah and J. W. Zwanziger, *Computer Physics Communications* **180**, 2582 (2009)
- [124] H. Eckardt, L. Fritsche and J. Noffke, *Journal of Physics F: Metal Physics* **14**, 97 (1984)
- [125] G. V. Hansson and S. A. Flodström, *Physical Review B* **17**, 473 (1978)
- [126] P. A. Wolff, *Physical Review* **95**, 56 (1954)
- [127] A. Otto and B. Reihl, *Physical Review B* **41**, 9752 (1990)
- [128] L. H. Tjeng, A. R. Vos and G. A. Sawatzky, *Surface Science* **235**, 269 (1990)
- [129] U. Schönberger and F. Aryasetiawan, *Physical Review B* **52**, 8788 (1995)
- [130] P. D. C. King, T. D. Veal, A. Schleife, J. Zúñiga-Pérez, B. Martel, P. H. Jefferson, F. Fuchs, V. Muñoz-Sanjosé, F. Bechstedt and C. F. McConville, *Physical Review B* **79**, 205205 (2009)
- [131] P. G. Mather, J. C. Read and R. A. Buhrman, *Physical Review B* **73**, 205412 (2006)
- [132] A. Gibson, R. Haydock and J. P. LaFemina, *Physical Review B* **50**, 2582 (1994)
- [133] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop and S. P. Kowalczyk, *Physical Review Letters* **44**, 1620 (1980)
- [134] E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop and S. P. Kowalczyk, *Physical Review B* **28**, 1965 (1983)
- [135] R. C. Whited, C. J. Flaten and W. C. Walker, *Solid State Communications* **13**, 1903 (1973)
- [136] S. Schintke, S. Messerli, M. Pivetta, F. Patthey, L. Libioulle, M. Stengel, A. De Vita and W.-D. Schneider, *Physical Review Letters* **87**, 276801 (2001)
- [137] Y. Lu, C. K. Assi, J. C. L. Breton, P. Turban, B. Lépine, P. Schieffer and G. Jézéquel, *J. Phys. IV France* **132**, 63 (2006)
- [138] M. Bielezki, T. Hynninen, T. M. Soini, M. Pivetta, C. R. Henry, A. S. Foster, F. Esch, C. Barth and U. Heiz, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, (2010)
- [139] T. König, G. H. Simon, H. P. Rust and M. Heyde, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 11301 (2009)
- [140] G. Butti, M. I. Trioni and H. Ishida, *Physical Review B* **70**, 195425 (2004)
- [141] S. Altieri, S. F. Contri and S. Valeri, *Physical Review B* **76**, 205413 (2007)

- [142] L. N. Kantorovich, A. L. Shluger, P. V. Sushko, J. Gunster, P. Stracke, D. W. Goodman and V. Kempter, *Faraday Discussions* **114**, (1999)
- [143] B. Baumeier, P. Krüger and J. Pollmann, *Physical Review B* **76**, 205404 (2007)
- [144] M. Rohlfing, N.-P. Wang, P. Krüger and J. Pollmann, *Physical Review Letters* **91**, 256802 (2003)
- [145] P. A. Cox and A. A. Williams, *Surface Science Letters* **175**, L782 (1986)
- [146] Y. Lu, J. C. Le Breton, P. Turban, B. Lepine, P. Schieffer and G. Jezequel, *Applied Physics Letters* **89**, 152106 (2006)
- [147] W. Mönch, *Journal of Applied Physics* **109**, 113724 (2011)
- [148] A. Schleife, F. Fuchs, C. Rodl, J. Furthmüller and F. Bechstedt, *Applied Physics Letters* **94**, 012104 (2009)
- [149] P. S. Bagus, V. Staemmler and C. Wöll, *Physical Review Letters* **89**, 096104 (2002)
- [150] A. Michaelides, P. Hu, M. H. Lee, A. Alavi and D. A. King, *Physical Review Letters* **90**, 246103 (2003)
- [151] G. Witte, S. Lukas, P. S. Bagus and C. Woll, *Applied Physics Letters* **87**, 263502 (2005)
- [152] H. Vazquez, Y. J. Dappe, J. Ortega and F. Flores, *The Journal of Chemical Physics* **126**, 144703 (2007)
- [153] A. M. Flank, R. Delaunay, P. Lagarde, M. Pompa and J. Jupille, *Physical Review B* **53**, R1737 (1996)
- [154] P. Luches, S. D'Addato, S. Valeri, E. Groppo, C. Prestipino, C. Lamberti and F. Boscherini, *Physical Review B* **69**, 045412 (2004)
- [155] M. Sgroi, C. Pisani and M. Busso, *Thin Solid Films* **400**, 64 (2001)
- [156] M. Kiguchi, T. Goto, K. Saiki, T. Sasaki, Y. Iwasawa and A. Koma, *Surface Science* **512**, 97 (2002)
- [157] J. Goniakowski, *Physical Review B* **57**, 1935 (1998)
- [158] M. Klaua, D. Ullmann, J. Barthel, W. Wulfhekel, J. Kirschner, R. Urban, T. L. Monchesky, A. Enders, J. F. Cochran and B. Heinrich, *Physical Review B* **64**, 134411 (2001)
- [159] C. Li and A. J. Freeman, *Physical Review B* **43**, 780 (1991)
- [160] H.-J. Freund, *Surface Science* **500**, 271 (2002)
- [161] M. E. Vaida, T. Gleitsmann, R. Tshitnga and T. M. Bernhardt, *physica status solidi (b)* **247**, 1139 (2010)
- [162] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005)
- [163] M. Sterrer, T. Risse, U. Martinez Pozzoni, L. Giordano, M. Heyde, H.-P. Rust, G. Pacchioni and H.-J. Freund, *Physical Review Letters* **98**, 096107 (2007)
- [164] M. Sterrer, T. Risse, M. Heyde, H.-P. Rust and H.-J. Freund, *Physical Review Letters* **98**, 206103 (2007)
- [165] G. Pacchioni, L. Giordano and M. Baistrocchi, *Physical Review Letters* **94**, 226104 (2005)
- [166] S. Benedetti, N. Nilus, P. Myrach, I. Valenti, H.-J. Freund and S. Valeri, *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 3684 (2011)

- [167] S. Altieri, L. H. Tjeng and G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **61**, 16948 (2000)
- [168] G. Hohlneicher, H. Pulm and H.-J. Freund, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **37**, 209 (1985)
- [169] C. D. Wagner, *Faraday Discussions of the Chemical Society* **60**, 291 (1975)
- [170] G. Kaindl, T. C. Chiang, D. E. Eastman and F. J. Himpsel, *Physical Review Letters* **45**, 1808 (1980)
- [171] S. Benedetti, H. M. Benia, N. Nilius, S. Valeri and H. J. Freund, *Chemical Physics Letters* **430**, 330 (2006)
- [172] S. Benedetti, P. Torelli, S. Valeri, H. M. Benia, N. Nilius and G. Renaud, *Physical Review B* **78**, 195411 (2008)
- [173] C. Tegenkamp, M. Michailov, J. Wollschläger and H. Pfnür, *Applied Surface Science* **151**, 40 (1999)
- [174] Y. Liu, R. G. Jordan and S. L. Qiu, *Physical Review B* **49**, 4478 (1994)
- [175] S. Altieri, L. H. Tjeng, F. C. Voogt, T. Hibma, O. Rogojanu and G. A. Sawatzky, *Physical Review B* **66**, 155432 (2002)
- [176] R. Moroni, F. Bisio and L. Mattera, *Applied Surface Science* **212–213**, 224 (2003)
- [177] P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf and G. Gewinner, *Surface Science* **398**, 332 (1998)
- [178] P. Schieffer, C. Krembel, M. C. Hanf, D. Bolmont and G. Gewinner, *Solid State Communications* **97**, 757 (1996)
- [179] A. Chassé, C. Langheinrich, M. Nagel and T. Chassé, *Surface Science* **605**, 272 (2011)
- [180] H. Li and B. P. Tonner, *Physical Review B* **40**, 10241 (1989)
- [181] P. Schieffer, *Laboratoire de Physique et de Spectroscopie Electronique, Université de Haute-Alsace, 1997, Thèse*
- [182] A. Neumann, S. L. M. Schroeder and K. Christmann, *Physical Review B* **51**, 17007 (1995)
- [183] I. Langmuir and K. H. Kingdon, *Science* **57**, 58 (1923)
- [184] R. W. Gurney, *Physical Review* **47**, 479 (1935)
- [185] M. Kiskinova, G. Pirug and H. P. Bonzel, *Surface Science* **133**, 321 (1983)
- [186] P. E. Blöchl, *Physical Review B* **50**, 17953 (1994)
- [187] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. A. Hansen, H. H. Kristoffersen, M. Kuisma, A. H. Larsen, L. Lehtovaara, M. Ljungberg, O. Lopez-Acevedo, P. G. Moses, J. Ojanen, T. Olsen, V. Petzold, N. A. Romero, J. Stausholm-Møller, M. Strange, G. A. Tritsarlis, M. Vanin, M. Walter, B. Hammer, H. Häkkinen, G. K. H. Madsen, R. M. Nieminen, J. K. Nørskov, M. Puska, T. T. Rantala, J. Schiøtz, K. S. Thygesen and K. W. Jacobsen, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 253202 (2010)
- [188] K. Besocke and H. Wagner, *Physical Review B* **8**, 4597 (1973)
- [189] J. F. Jerratsch, N. Nilius, H.-J. Freund, U. Martinez, L. Giordano and G. Pacchioni, *Physical Review B* **80**, 245423 (2009)

- [190] U. Martinez, J.-F. Jerratsch, N. Nilius, L. Giordano, G. Pacchioni and H.-J. Freund, *Physical Review Letters* **103**, 056801 (2009)
- [191] J. Jung, H.-J. Shin, Y. Kim and M. Kawai, *Journal of the American Chemical Society* **133**, 6142 (2011)
- [192] L. Hedin and S. Lundqvist, in: H. Ehrenreich et al. (Eds.), *Solid State Physics*, vol. 23, Academic Press, New York, 1969, p. 1
- [193] R. K. Gupta, *Physical Review B* **12**, 4452 (1975)
- [194] W. Tang, E. Sanville and G. Henkelman, *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 084204 (2009)
- [195] L. Giordano and G. Pacchioni, *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 3335 (2006)
- [196] A. Schüller, D. Blauth, J. Seifert, M. Busch, H. Winter, K. Gärtner, R. Włodarczyk, J. Sauer and M. Sierka, *Surface Science* **606**, 161 (2012)
- [197] R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Reviews of Modern Physics* **61**, 689 (1989)
- [198] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Physical Review Letters* **77**, 3865 (1996)

Résumé

Présentes dans de nombreux dispositifs comme les jonctions tunnel magnétiques ou les systèmes cluster/oxyde utilisés en catalyse hétérogène, les interfaces métal/oxyde présentent des propriétés spécifiques venant du raccordement entre deux matériaux de structure atomique et surtout de structure électronique très différentes. Ce projet de recherche repose sur l'étude, par diverses techniques de spectroscopies de photoémission, de la géométrie et de la structure électronique aux interfaces MgO/Ag(001) pour des épaisseurs d'oxyde subnanométriques. Nous avons, tout d'abord, montré que la valeur de la hauteur de la barrière Schottky (SBH) à l'interface pouvait être décrite grâce au modèle de Schottky-Mott et d'un effet de polarisation induit par le MgO. Ensuite, une attention particulière a été portée sur la capacité à contrôler la hauteur de barrière Schottky à l'interface MgO/métal en modifiant les conditions de préparation/traitement de la couche d'oxyde. Enfin, l'étude par diffraction de photoélectrons de films minces de MgO dans un régime de très faible épaisseur a révélé des propriétés originales de l'interface MgO/métal quant aux propriétés de relaxation électronique, permettant ainsi d'obtenir une résolution couche par couche de l'interface MgO/Ag(001). Cette résolution expérimentale, confrontée à des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), a été utilisée pour démontrer la possibilité d'intercaler des atomes de Mg à l'interface MgO/Ag(001). La variation de travail de sortie du système induite par la présence de ces impuretés est corrélée à la modification des effets de polarisation induits par le MgO.

Abstract

Magnesium oxide ultrathin films grown on metal substrates have received considerable attention because of their technological importance in many research fields, such as spintronics and heterogeneous catalysis. The ability to tune and control the band alignment in magnetic tunnel junctions or the cluster/oxide systems in catalytic applications implies a detailed knowledge of the metal/oxide interface electronic structure. The first part of this thesis deals with a photoemission study of the interface electronic structure of ultrathin MgO films on Ag(001) as a function of the oxide thickness. It is shown that the Fermi-level pinning at the interface is essentially controlled by an interfacial dipole governed by an MgO-induced polarization effect. Next, this extended Schottky-Mott model was also invoked to explain the dependence of the Schottky barrier height on the oxide growth conditions. The lowering of the metal/oxide work function induced by the Mg enrichment of the Ag surface region during the growth was demonstrated. Finally, we present a joint experimental-theoretical study of a three monolayer's MgO/Ag(001) system. Combining x-ray excited Auger electron diffraction measurements and multiple-scattering simulations provide a layer-by-layer resolution of the MgKLL Auger electron emissions which has been used to demonstrate the ability to intercalate Mg atoms at the buried interface by post-growth interface engineering. The induced work function changes and large interlayer relaxation at the metal/oxide interface are evidenced and show an excellent agreement with density functional theory calculations.