

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Mugumaoderha Cubaka, Mac

Award date:
2011

Awarding institution:
Universite de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

DOCTEUR EN SCIENCES

Propriétés structurales et électroniques du
(Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique
d'un film mince de M déposé sur les
surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)

Mac Mugumaoderha Cubaka

2011

Université de Namur



Thèse (Dissertation)

"Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)"

MUGUMAODERHA Cubaka, Mac

Abstract

A detailed picture of the thermally activated processes occurring at the Co/ZnO or Mn/ZnO interfaces is obtained by a combination of a wide range of techniques. The low energy electron diffraction, the scanning tunnelling microscopy and spectroscopic techniques based on Auger electron, on high energy X-ray: X-ray photoelectron and absorption spectroscopies and on the kinematical X-ray standing wave method allow not only to investigate the interaction at the heterojunction but also to describe in detail the thermal structure transformations and diffusion process. At room temperature, the growth of a few monolayers of the transition metal M (M = Co or Mn) proceeds by the nucleation of 3D nanometer-sized clusters on the polar flat surface of a ZnO single crystal. Progressive annealing up to ~1000 K allows separating the various interfacial reactions. At the lowest annealing temperature, M clusters coalesce while keeping their metallic character. The thin film is gradually oxidized to M²⁺ and a thin M rich Zn_xM_{1-x}O layer is formed. For M = Co, it is observed that rocksalt CoO phases may [...]

Référence bibliographique

MUGUMAODERHA Cubaka, Mac. *Propriétés structurales et électroniques du (Zn,M)O fabriqué par diffusion thermique d'un film mince de M déposé sur les surfaces polaires du ZnO (M = Co ou Mn)*. Prom. : Sporken, Robert (2011)

Chapitre 1 Techniques expérimentales

Dans le cadre de cette thèse, les mesures expérimentales ont été effectuées les unes au Laboratoire de Physique des Matériaux Electroniques (LPME) du centre de recherche en Physique de la Matière et du Rayonnement (PMR) des Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix (FUNDP) de Namur, les autres au laboratoire du rayonnement synchrotron d'Hambourg (HASYLAB) de DESY en Allemagne. Les bases et les principes des techniques de caractérisation utilisées, les conditions expérimentales et les équipements correspondants seront brièvement évoqués dans ce chapitre.

Majoritairement les expériences se sont déroulées dans des chambres maintenues sous ultra-haut vide (UHV : pression comprise entre $5 \cdot 10^{-11}$ et $1 \cdot 10^{-9}$ hPa), ce que l'on réalise concrètement grâce à un couple pompe ionique et sublimateur de titane. Les avantages d'étudier expérimentalement les surfaces sous UHV se résument en :

- le souci de contrôler l'évolution de la surface dans le temps (plusieurs jours typiquement) et le besoin d'éviter sa contamination par les gaz ambiants.
- la possibilité d'utiliser des particules chargées dans les techniques de caractérisation : sous UHV, ces particules possèdent un libre parcours moyen nettement supérieur aux dimensions de l'appareillage.
- la possibilité de pouvoir utiliser des températures élevées de chauffage par effet Joule lors de préparations des échantillons sans risque de consumer les filaments en présence d'une atmosphère oxydante.

1.1 Les techniques de caractérisation du LPME

1.1.1 Le dispositif expérimental

L'équipement utilisé au LPME est composé de quatre chambres maintenues sous UHV : une chambre de préparation (CP) au centre, à laquelle sont connectés une chambre pour l'épitaxie par jets moléculaires (MBE), une chambre de microscopie à effet tunnel (STM), une chambre d'analyse des surfaces (CA) et un sas d'introduction rapide.

1.1.1.1 Chambre de préparation

Cette chambre est munie d'un manipulateur équipé d'un système de chauffage radiatif ($T_{\max} \approx 1050$ K) et par courant direct ($T_{\max} = T_{\text{fusion}}$ du matériau chauffé). Les cellules

d'évaporation du cobalt et du manganèse y sont alternativement fixées. Il comprend également un oscillateur à quartz et un magasin pour huit échantillons.

1.1.1.2 *Chambre d'analyse de surface*

La chambre d'analyse est équipée des trois techniques d'analyse de surface :

- un équipement de diffraction d'électrons lents (LEED) « rearview »,
- un spectromètre Auger,
- un microscope de photoélectrons (PEEM).

Les deux premières qui nous ont intéressé dans le cadre de ce travail sont décrites aux §1.1.2 et 1.1.4.

1.1.1.3 *Chambre STM*

La chambre STM contient un microscope à effet tunnel (cfr. §1.1.3) fonctionnant à température ambiante. Il est équipé d'un support pour cinq pointes STM ainsi que d'un système de chauffage par effet Joule pour la préparation des pointes sous vide.

1.1.1.4 *Chambre MBE*

Cette chambre permet l'épitaxie par jets moléculaires du tellure de cadmium. Elle est équipée d'un four à chauffage direct et radiatif et d'un système de diffraction d'électrons de haute énergie par réflexion (RHEED). Elle n'a pas été utilisée dans le cadre de ce travail.

1.1.2 La spectroscopie Auger

1.1.2.1 *Les électrons Auger*

La spectroscopie Auger est utilisée pour connaître la composition chimique d'une surface. Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome. Ce phénomène a été découvert en 1923 par Meitner mais c'est Auger, qui s'est également intéressé au phénomène quelques années plus tard, qui lui a donné son nom.

Lorsqu'un atome est bombardé par des RX ou par des électrons de haute énergie, il peut se produire une ionisation : un électron d'une couche profonde est éjecté, l'atome est dans un état excité.

L'atome se désexcite par une transition électronique : un électron périphérique libère de l'énergie et vient occuper la place laissée vide sur le niveau de cœur (Figure 1. 1). Cette transition provoque l'émission d'énergie qui peut prendre deux formes :

- un photon X, c'est la fluorescence X
- un électron périphérique est éjecté, c'est un électron Auger.

Nous nous intéresserons plus particulièrement aux transitions O_{KLL} , Zn_{LMM} et M_{LMM} du système M/ZnO (M = Co ou Mn).

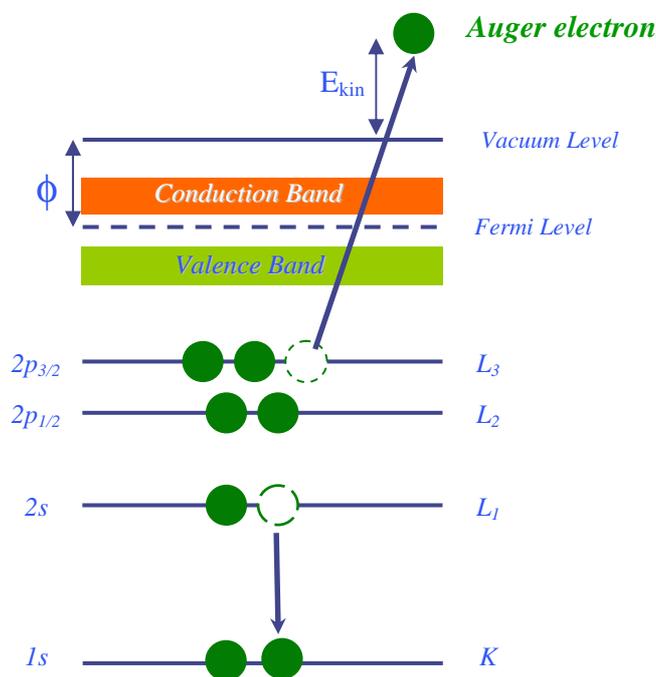


Figure 1. 1. Représentation schématique du processus d'émission Auger

Pratiquement, un faisceau d'électrons d'une énergie de l'ordre de 3000 eV est focalisé sur la surface à étudier. Ce faisceau crée une lacune électronique dans un atome de la surface située sur le niveau d'énergie $E(K)$ (exemple le niveau $1s$ de l'oxygène) mesurée par rapport à l'énergie du niveau de Fermi. Cette lacune est comblée par un électron du niveau L_1 (exemple un niveau $2s$ de l'oxygène). L'énergie résiduelle $E(K) - E(L_1)$, est utilisée pour expulser un électron du niveau L_3 (dans notre exemple un niveau $2p$ de l'oxygène).

L'énergie cinétique de cet électron vaut, approximativement:

$$E_{kin} = E(K) - E(L_1) - E(L_3) - \phi \quad (1.1)$$

où ϕ est le travail d'extraction de l'échantillon.

1.1.2.2 Instrument

Le spectromètre est composé d'un canon à électrons d'une énergie maximale de 5 keV qui bombarde l'échantillon et d'un analyseur cylindrique CMA-100 (Cylindrical Mirror Analyser) (Figure 1. 2) [1]. Seuls les électrons se dirigeant vers l'analyseur sont détectés. La sélection en énergie est réalisée à l'aide de deux cylindres coaxiaux. En effet, une différence de potentiel appliquée entre les deux cylindres permet la sélection des électrons ayant une énergie cinétique précise. Ils sont alors détectés par un multiplicateur d'électrons (un channeltron (CEM) aux bornes duquel on applique une haute tension 2800-2900V) suivi d'un préamplificateur et d'un compteur d'impulsions. Un spectre du nombre d'électrons détectés par unité de temps en fonction de l'énergie est acquis par un ordinateur. Le spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente est repris à la Figure 1. 3. On y retrouve les caractéristiques typiques d'un spectre Auger :

- le pic élastique : pic intense à haute énergie cinétique associé aux électrons primaires réfléchis élastiquement par la surface. Nous l'utilisons pour vérifier la position de l'échantillon par rapport à l'analyseur.
- fond continu provenant de tous les électrons émis par des processus inélastiques multiples. C'est un signal très important à basse énergie.
- les pics correspondant aux transitions Auger : ils se superposent au fond continu.

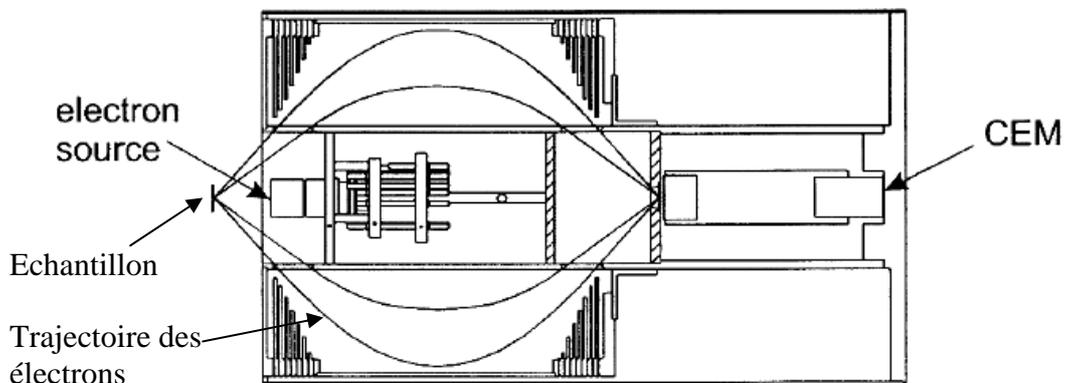


Figure 1. 2. Schéma de l'analyseur cylindrique CMA 100 : Seuls les électrons se dirigeant vers l'analyseur et ayant une énergie cinétique précise sont détectés [1].

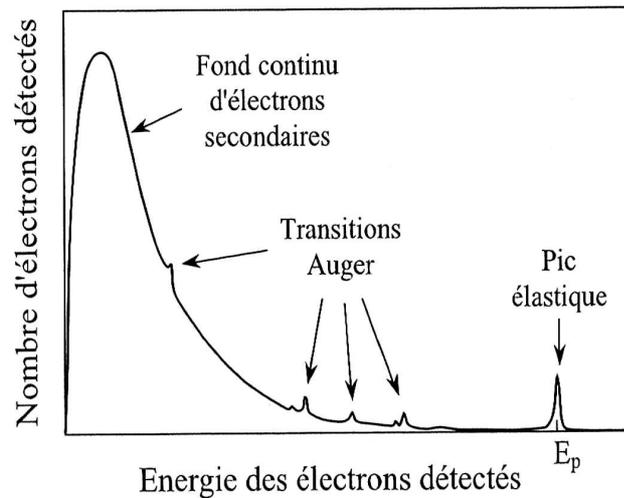


Figure 1. 3. Spectre typique du nombre d'électrons détectés en fonction de l'énergie incidente [2]

Ce dispositif permet d'analyser des électrons ayant une énergie de 20 à 3200 eV avec une résolution relative ($\Delta E/E$) inférieure à 0,5 %. Il convient de noter que la résolution globale dépend aussi du type d'échantillons : en effet la connaissance des énergies de transition dépend de la discrétisation des niveaux d'énergies qui est propre à chaque matériau. Dans nos expériences, le maximum d'énergie de la sélection est 1200 eV pour les électrons primaires de 3000 eV.

L'intensité Auger est définie comme l'aire du pic principal divisée par l'intensité du bruit en dessous des pics. Les valeurs ainsi obtenues sont moins sensibles aux fluctuations de l'intensité du faisceau primaire, nous reviendrons sur le modèle quantitatif au chapitre 3 de ce travail.

1.1.3 La microscopie à effet tunnel

1.1.3.1 Définition et base théorique

La microscopie à effet tunnel (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*) est une microscopie de champ proche (où la sonde est déplacée à la surface de l'objet étudié et maintenue en contact ou à très faible distance (< 1 nm) de celui-ci). Cette technique utilise un phénomène quantique, l'*effet tunnel*, pour déterminer la *structure* et la *densité d'états électroniques* de surfaces conductrices ou semi-conductrices avec une résolution spatiale pouvant être égale ou inférieure à la taille des atomes. En effet, ce phénomène de la mécanique quantique stipule qu'il y a une probabilité non nulle qu'une particule d'énergie inférieure à la hauteur d'une barrière de potentiel séparant

deux milieux puisse la traverser par effet tunnel. En physique classique ceci est exclu (cfr Figure 1. 4).

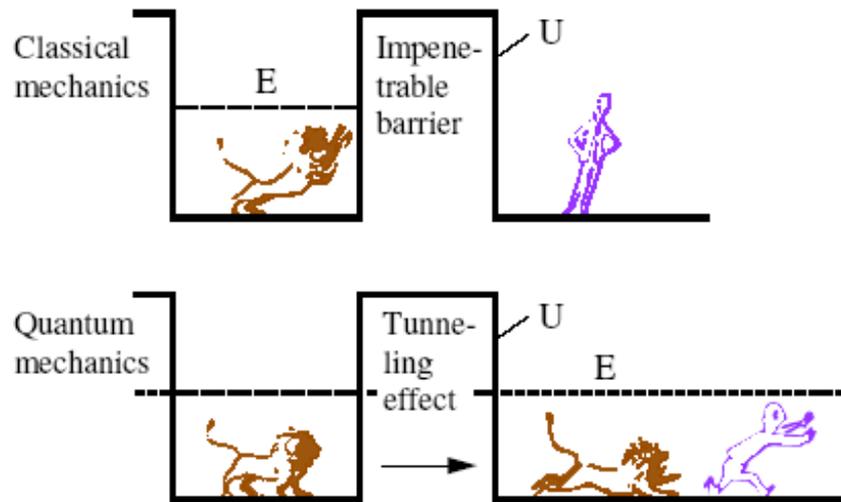


Figure 1. 4. *Illustration de l'effet tunnel* [3,4]

Le microscope à effet tunnel fut inventé en 1981 par des chercheurs d'IBM, Binnig et Rohrer, qui reçurent le Prix Nobel de physique pour cette invention en 1986.

1.1.3.2 L'effet tunnel

La Figure 1. 5 représente le diagramme d'énergie des électrons lors de l'approche des deux électrodes (la pointe ou la sonde et l'échantillon) à une fraction de nanomètre l'une de l'autre.

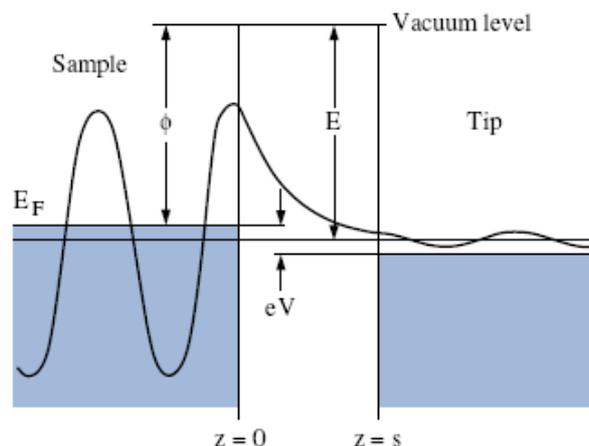


Figure 1. 5. *Effet Tunnel*

L'espace séparant les deux électrodes constitue une barrière de potentiel dont la hauteur est donnée par la valeur moyenne des travaux d'extraction des deux

électrodes.

Les électrons sont décrits par leur fonction d'onde ψ , leur probabilité de résidence à un endroit \vec{r} est donnée par $\|\psi(\vec{r})\|^2$. La Figure 1. 5 montre que, à la surface d'un cristal métallique, la fonction d'onde fait une transition de la fonction de Bloch dans le solide à une fonction exponentiellement décroissante dans le vide. Lorsque la distance entre les électrodes devient de l'ordre de quelques angströms, les fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon commencent à se recouvrir donnant lieu à une densité d'électrons non négligeable entre la pointe et l'échantillon. En appliquant une tension tunnel V entre la pointe et l'échantillon, ces électrons donnent lieu à un courant continu, le courant tunnel I_t .

Le concept d'Hamiltonien de transfert, dans la théorie de perturbation de premier ordre, donne l'expression suivante pour le courant tunnel [3]

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} \{f(E_\mu)[1-f(E_\nu+eV)] - f(E_\nu+eV)[1-f(E_\mu)]\} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu) \quad (1.2)$$

où $f(E_\mu)$ et $f(E_\nu+eV)$ sont les fonctions de Fermi-Dirac donnant l'occupation thermique des niveaux à l'énergie E_μ et $E_\nu+eV$ de la pointe et de l'échantillon, respectivement.

La distribution delta de Dirac garantit qu'on ne tient compte que d'événements de transition par effet tunnel élastique. Pour 10^4 cas élastiques il y a seulement un événement inélastique, l'énergie perdue correspondant à l'émission d'un photon, d'un phonon, etc. observables par des méthodes spectroscopiques.

Les transitions d'électrons de la pointe vers l'échantillon et vice-versa sont décrites dans le concept de l'Hamiltonien de transfert par les éléments de matrice de couplage $M_{\mu,\nu}$ apparaissant dans l'équation (1.2). Bardeen a montré que ces éléments peuvent être écrits comme l'intégrale de l'opérateur du courant de particules sur une surface quelconque située entièrement entre les deux électrodes [3,5]:

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \cdot d\vec{S} \quad (1.3)$$

Cette approche a été appliquée à la géométrie de la technique STM par Tersoff et Hamann. En supposant une pointe de géométrie sphérique et en ne considérant que les fonctions d'onde de la pointe de caractère s , Tersoff et Hamann ont montré que le courant tunnel, pour une tension tunnel basse, prend la forme simple :

$$I_t = \rho(\vec{r}_0, E_F) e^{-2Kz} \quad (1.4)$$

Le courant tunnel est donc proportionnel à la densité d'états électroniques de l'échantillon au niveau de Fermi à l'endroit \vec{r}_0 de la pointe. Dans l'approximation de Tersoff et Hamann, les lignes de $I_t = \text{constante}$ donnent un contour de la densité locale d'états (Figure 1. 6) de la surface de l'échantillon au niveau de Fermi (E_F) lorsqu'on travaille à polarisation constante. La fonction exponentielle exprime la décroissance des fonctions d'onde dans le vide avec la distance z entre la pointe et la surface de l'échantillon et la constante K , donnée par la hauteur de la barrière vue par un électron d'énergie E par rapport au niveau de Fermi. Dans l'équation (1.4),

$K = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(\bar{\phi} + \frac{eV_t}{2} - E_F)}$ où $\bar{\phi}$ correspond à la valeur moyenne des travaux de sortie des

deux électrodes (échantillon et pointe). On peut encore écrire $K = 5,1\sqrt{(\bar{\phi} + \frac{eV_t}{2} - E_F)}$ en nm^{-1} , le terme sous signe radical étant exprimé en électronvolts. Pour des tensions tunnel faibles, ce terme est proche de 5eV pour les métaux et donc $K = 11,4 \text{ nm}^{-1}$. Ce qui signifie que le courant tunnel décroît d'un ordre de grandeur si la pointe s'éloigne de $\Delta z = 0.1 \text{ nm}$.

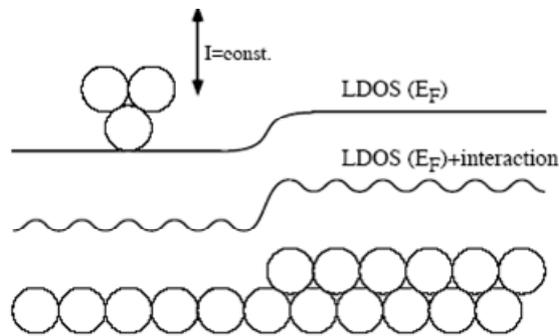


Figure 1. 6. Interprétation d'une ligne de courant tunnel constant comme contour de la densité locale d'états $LDOS(E_F) = \text{cte}$ de l'échantillon.

Le courant tunnel est donc dominé par la densité locale d'états au niveau de Fermi ($LDOS(E_F)$) de l'échantillon (ou de la pointe dans le cas d'une tension négative), mais strictement dit, I_t est l'intégrale de la densité d'états électroniques de l'échantillon, convoluée avec la densité d'états de la pointe, et multipliée par le facteur de transmission.

1.1.3.3 Principe de fonctionnement

a) Modes

Sur le schéma simplifié de la Figure 1. 7, il s'agit d'une pointe qui suit la surface de l'objet. La pointe balaie la surface à représenter, un ordinateur enregistre la hauteur z de la pointe, on peut ainsi reconstituer la surface $z(x,y)$.

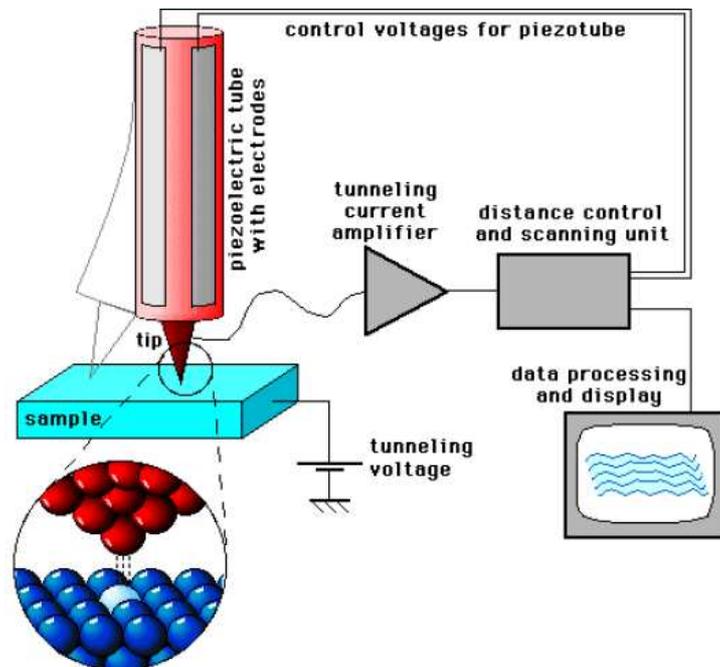


Figure 1. 7. Schéma de principe [6]

En définissant la position de la pointe par x , y , z et notant le courant tunnel I_t , deux modes de balayage sont alors envisageables, pour une valeur fixe de V :

- *le mode à hauteur constante* : on balaie ligne par ligne sur la surface (suivant x et y) la pointe conductrice étant positionnée à une fraction de nm (à z constant) et on mesure les variations du courant $I_t(x,y)$, les variations de courant tunnel reflètent les variations de la densité d'états électroniques de la surface. Ce mode exige une surface parfaitement plane pour éviter d'écraser la pointe.

- *le mode à courant constant* : on maintient I_t constant par une boucle de rétroaction et c'est $z(x,y)$ qui est mesuré. On peut alors déterminer le profil de la surface avec une précision inférieure aux distances interatomiques.

Cette deuxième approche est de loin la plus pratique et c'est celle que nous avons utilisée.

b) Système de positionnement

L'approche se fait en deux étapes. La première est une approche visuelle et manuelle grossière de la pointe vers la surface. A l'aide d'un oculaire équipé d'une lentille de grossissement, on amène la pointe à quelques dixièmes de millimètre de la surface. La relève est assurée par une procédure automatisée qui approche la pointe de la surface par sauts successifs jusqu'à ce que le courant dépasse un seuil défini. Cette approche lente et automatisée peut durer jusqu'à quelques minutes.

Le positionnement et le balayage précis de la pointe en face de l'échantillon sont contrôlés par des céramiques piézoélectriques.

Les cristaux piézoélectriques d'un STM sont pilotés par des tensions de quelques centaines de volts associées à des déformations de quelques picomètres. La pointe est effectivement positionnée sur une surface avec une précision du picomètre, mais il ne faut pas pour autant s'attendre à avoir une résolution d'image qui atteint le picomètre : la résolution est dictée par la taille de l'orbitale du dernier atome de la pointe et ne dépassera donc jamais l'échelle atomique.

c) Propriétés mécaniques

Pour obtenir une bonne résolution, il est nécessaire que les perturbations extérieures ne puissent pas modifier la distance pointe-surface, qui ne doit pas varier de plus de quelques dixièmes d'angströms. Pour cette raison, les microscopes sont petits (quelques centimètres) et construits dans des matériaux très rigides. De plus, on utilise un système d'amortissement pour les isoler des vibrations extérieures (voir Figure 1.8).

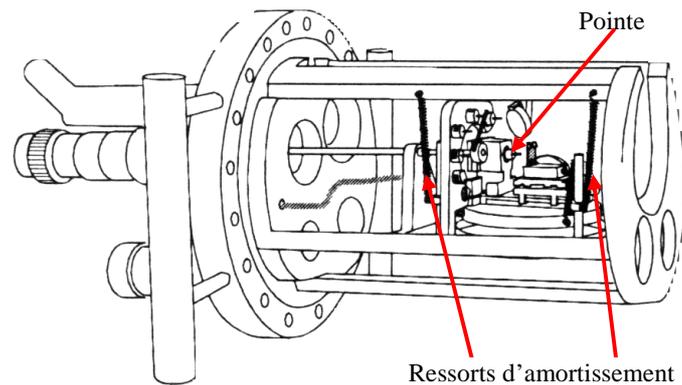


Figure 1. 8. *Équipement STM VP2 de Park Scientific Instruments : on y distingue la pointe en face de la plaque support de l'échantillon, les ressorts d'amortissement et la partie extérieure qui sert de fixation [7]*

1.1.3.4 *La pointe*

a) Matériaux

Les propriétés de la pointe sont critiques pour les performances de l'instrument. De ce fait, différents types de pointes sont utilisés selon la nature de la surface étudiée et l'information recherchée.

Tant que la surface est approximativement plane à l'échelle atomique, la variation très rapide du courant tunnel avec la distance pointe-surface fait que seul l'atome de la pointe le plus proche de la surface importe. Dans ce cas, la forme de la pointe a peu d'influence sur la résolution. En revanche, si la surface est accidentée, la forme de la pointe va limiter la résolution et il est alors indispensable d'utiliser une pointe très fine.

Comme pointe, on utilise souvent le tungstène (W), le platine iridié (Pt/Ir) ou l'or (sur couches oxydées).

Par ailleurs, en utilisant des pointes particulières, il est possible d'accéder à des informations telles que la nature chimique ou les propriétés magnétiques de la surface.

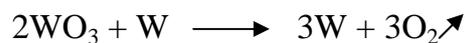
b) Fabrication par attaque chimique

L'extrémité (1 à 2 mm) d'un fil de tungstène d'un diamètre d'une fraction de millimètre est plongée dans une solution chimique de base forte (ici 2M KOH soit 11,22 g pour 0,1 l d'eau). Dès qu'une différence de potentiel (5 à 7 V dans notre cas) est appliquée entre la pointe et une contre-électrode circulaire (Figure 1. 9), une

réaction d'oxydoréduction s'engage et la pointe est progressivement rongée (~50 mA). D'un point de vue technique, il est également important que le niveau du liquide par rapport au fil de W reste constant. La profondeur d'immersion de la pointe doit dès lors parfois être réajustée (effet plus importants pour 7-10 mA). Il faut arrêter la source de tension ni trop tôt ni trop tard, mais juste quand le multimètre affiche 0 mA. Suivant les matériaux et la concentration de la solution, l'attaque peut durer entre quelques minutes et une demi-heure avant d'avoir une pointe finie.

c) Amélioration des pointes

Suite à la préparation électrochimique, la pointe est recouverte d'une couche d'oxyde qui la protège jusqu'à son utilisation sous UHV. Une fois sous vide, elle est chauffée brièvement (quelques secondes) en faisant traverser l'ensemble pointe et son support par un courant de 10 à 15A, avec des tensions de 5 et 7V, de façon à évaporer cet oxyde. La réaction provoquée par l'effet Joule est du type :



Ce n'est qu'après cette ultime étape que la pointe peut être placée vis-à-vis de la surface à étudier.

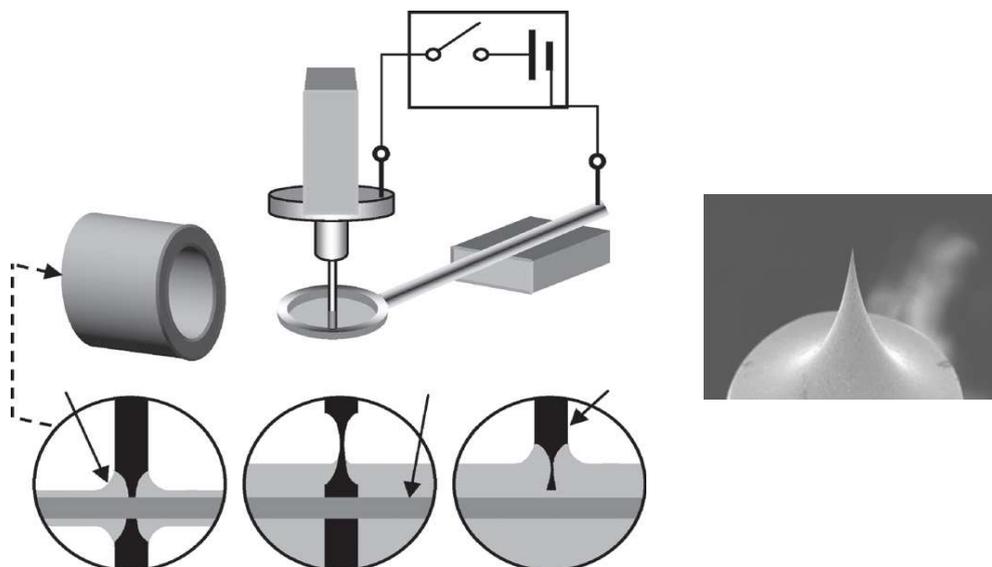


Figure 1. 9. Schéma de principe de l'attaque chimique d'une pointe en tungstène et forme finale d'une pointe [8].

Si malgré tous ces efforts les images STM ne sont pas résolues, on peut remodeler la pointe pendant l'imagerie même. Pour ce faire, on applique des sauts brusques de

tension. Comme la pointe se situe à une fraction de nanomètre de la surface, les atomes qui la constituent ressentent un champ électrique intense de l'ordre du GV/m, dont les variations brusques induisent un remodelage de la pointe. Cette technique s'applique préférentiellement sur des surfaces d'or.

Remarque : Les courants à mesurer étant de très faible intensité (quelques nA, voire quelques pA), un système électronique d'amplification est indispensable. On veille à ce que cet amplificateur soit le plus près de la pointe afin de réduire le bruit.

1.1.4 La diffraction d'électrons de basse énergie

1.1.4.1 Définition

La diffraction des électrons de faible énergie (*Low Energy Electron Diffraction* : LEED) est une technique utilisée pour caractériser la structure cristalline d'une surface. Elle est basée sur le principe de diffraction de l'onde de Broglie associée à l'électron par un ensemble d'objets périodiques : les atomes.

On bombarde la surface du cristal avec un faisceau d'électrons monocinétiques (généralisé par un canon à électrons) dont la longueur d'onde est de l'ordre de la distance interatomique, la diffusion de ce rayonnement par les atomes arrangés périodiquement dans le plan de la surface conduit à des interférences constructives et destructives entre les ondes (électroniques) diffusées élastiquement par les atomes. On observe ainsi des spots (pics de diffraction) sur un écran fluorescent, constituant ainsi le diagramme de diffraction.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé un appareil du type OMICRON SPECTALEED à quatre grilles dans la géométrie présentée à la Figure 1. 10. Il est composé d'un écran LEED « rear view » et d'un canon d'électrons de 15 mm de diamètre [9].

Les électrons sont émis à partir d'un filament en LaB_6 chauffé 1700 K afin d'obtenir un bon rendement d'émission (pour d'autres types de filaments, exemple en tungstène, on peut aller à plus de 2273 K). Ces électrons (de masse m et de charge e) sont ensuite accélérés par la haute tension V , leur énergie s'écrivant alors dans le cas non relativiste

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = eV \text{ d'où } \lambda = \frac{h}{\sqrt{2m|eV|}} \quad (1.5)$$

h , \hbar , et k sont respectivement la constante de Planck, la constante de Planck réduite et le vecteur d'onde.

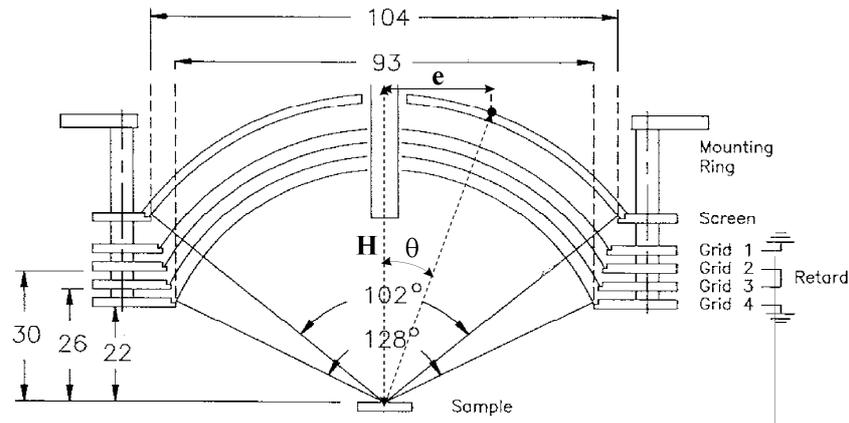


Figure 1. 10. Dispositif LEED quatre grilles, θ est l'angle entre le faisceau incident le faisceau diffracté [9]

Pour une tension variant entre 20 V et 1 kV, la longueur d'onde varie entre 0,3 et 0,04 nm, valeurs valables pour notre équipement LEED.

1.1.4.2 Condition de diffraction sur une surface

Lorsqu'une onde incidente de vecteur d'onde \vec{k}_i est diffusée par surface d'un cristal comme l'illustre la Figure 1. 11, la position des spots du diagramme de diffraction conséquence de l'interférence des ondes diffusées (de vecteur d'onde \vec{k}_f) par tous les atomes du cristal est obtenu en faisant l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque [2,10]. Cette méthode repose sur deux conditions :

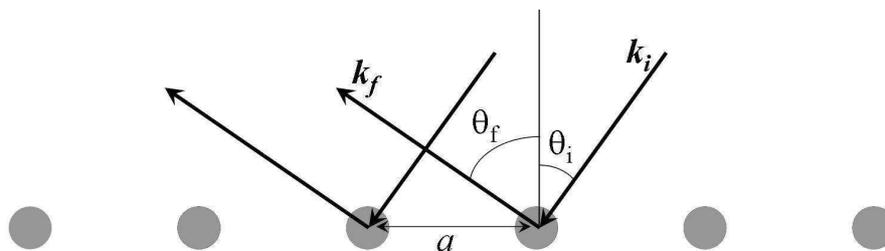


Figure 1. 11. Diffusion d'une onde par les atomes de la surface d'un cristal, θ_i et θ_f les angles que forment respectivement \vec{k}_i et \vec{k}_f avec la normale à la surface.

1°. la conservation de l'énergie de l'onde (diffusion élastique) et donc les vecteurs d'ondes ont la même norme

$$\|\vec{k}_f\| = \|\vec{k}_i\| = k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (1.6),$$

avec λ la longueur d'onde du faisceau d'électrons, k est par définition le rayon de la sphère d'Ewald

2°. l'interférence constructive satisfait à la condition de Bragg

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (1.7)$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque (voir schéma de la Figure 1. 12).

A la base (\vec{a}, \vec{b}) décrivant la surface du cristal, correspondra la base (\vec{a}^*, \vec{b}^*) décrivant le réseau réciproque 2D tel que

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = 2\pi \text{ et } \vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{b} \cdot \vec{a}^* = 0 \quad (1.8)$$

Soient (h, k) les coordonnées d'un vecteur du réseau réciproque et (m, n) les coordonnées d'un atome de la surface, on écrira alors $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$ et la position de l'atome sur la surface $\vec{r}_j = m\vec{a} + n\vec{b}$, avec $\vec{G} \cdot \vec{r}_j = 2\pi(hm + kn)$, donc multiple de 2π .

Pour un plan atomique, il n'y a pas d'atomes suivant z et le réseau réciproque correspondant est constitué de droites parallèles à z .

En LEED, on utilise des électrons ayant une énergie d'une centaine d'eV : 0 à 300 eV. Comme ils pénètrent peu dans l'échantillon, ils n'en sondent que la surface et renseignent sur la manière dont les atomes y sont ordonnés. Le rayonnement incident peut cependant sonder plus d'un plan atomique. Dans ce cas le réseau réciproque sera constitué par des tiges de diffraction modulées en intensité autour des pics de diffraction correspondant au réseau 3D : on les appelle des tiges de troncature.

1.1.4.3 Le LEED et le paramètre cristallin

Dans la géométrie de notre expérience, le faisceau d'électrons arrive perpendiculairement à l'échantillon (Figure 1. 10). Le faisceau diffracté fait un angle θ avec la direction du faisceau incident et permet d'obtenir des spots à une distance $e(hk)$

du centre de l'écran fluorescent. Le faisceau diffracté correspond à une condition de coïncidence entre la sphère d'Ewald et le réseau réciproque. D'après la Figure 1. 10, la mesure expérimentale de l'angle θ est donnée par

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{e(hk)}{H} \quad (1.9)$$

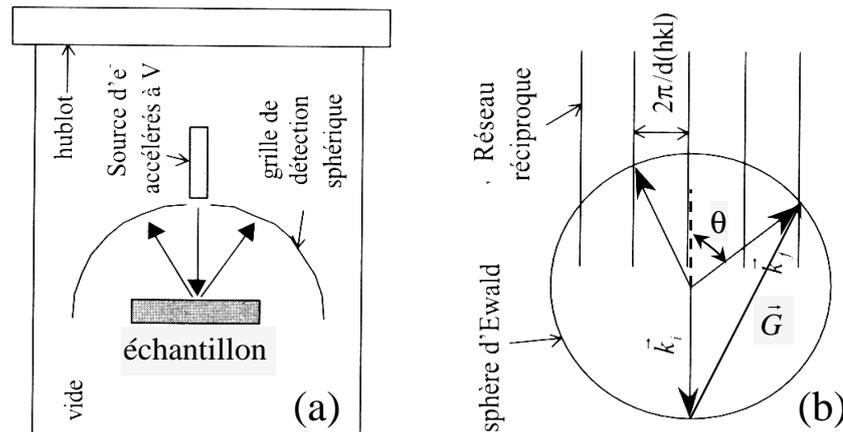


Figure 1. 12. (a) Géométrie d'une expérience de diffraction LEED et (b) construction des faisceaux diffractés dans l'espace réciproque: les tiges de troncatures sont parallèles au faisceau incident d'électrons et donc l'intersection entre la sphère d'Ewald et le réseau de tiges donne directement le réseau réciproque. [2]

θ et α (= angle entre les vecteurs d'onde \vec{k}_i et \vec{k}_f) sont deux angles supplémentaires dans la géométrie de la Figure 1. 12 et ont donc le même sinus.

A partir de la relation (1.7) on montre que la valeur de l'angle α est telle que :

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\|\vec{G}(hk)\|}{2\|\vec{k}_i\|}, \text{ soit } \sin \frac{\alpha}{2} = \frac{\lambda}{2a(hk)} \quad (1.10)$$

car

$$\|\vec{G}(hk)\| = \frac{2\pi}{a(hk)} \quad (1.11)$$

Connaissant l'énergie des électrons incidents ($E = |q_e| \times V$) à laquelle nous obtenons la figure de diffraction sur l'écran fluorescent, la masse de l'électron, la constante de Planck, on obtient à partir des expressions (1.5) et (1.10) que le paramètre de maille

dans le plan est donné par

$$a = d(hk) \cong \frac{C}{\sqrt{E}} \quad (1.12)$$

Avec $C = \frac{h}{\sqrt{8m_e} \sin(\alpha/2)}$, une constante.

1.2 Les spectroscopies utilisant le rayonnement synchrotron

1.2.1 Généralités sur le rayonnement synchrotron

1.2.1.1 Notion et propriétés

Le terme *rayonnement synchrotron* se réfère à un spectre électromagnétique continu qui a été accidentellement aperçu dans le rayonnement émis dans un accélérateur circulaire (de General Electric) en 1947. Aux alentours de 1970, les premières sources synchrotrons apparaissent. Dès lors leur technologie n'a cessé d'évoluer conduisant aux performances et propriétés qu'on leur reconnaît aujourd'hui [11].

Principe : toute particule chargée soumise à une accélération émet un champ électromagnétique.

Le rayonnement synchrotron peut être défini comme un rayonnement électromagnétique polychromatique émis par des particules chargées (électrons ou positrons) animées d'une vitesse relativiste (pour des énergies allant de quelques centaines de MeV à quelques dizaines de GeV) dans un champ magnétique intense qui en modifie la trajectoire. Ce processus d'émission est proportionnel à l'inverse de la masse de la particule. Il est donc beaucoup plus efficace pour un électron que pour un proton ou un ion ($m_e/M_p \approx 2 \times 10^{-3}$).

Ces propriétés sont [12-14] :

- 1°. la continuité spectrale à courte longueur d'onde allant des rayons X (RX) à l'infrarouge (IR) : RX ($h\nu \geq 1 \text{ keV}$ soit $\lambda \leq 10 \text{ \AA}$), IR ($1 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 1 \text{ mm}$).
- 2°. la grande brillance spectrale : c'est sa capacité à être focalisé dans un très petit volume de l'espace associé un angle solide très faible. Elle correspond au nombre de photons émis par seconde à l'intérieur d'une bande de fréquence donnée, divisé

par l'angle solide d'émission du rayonnement et par l'aire d'une section de la source. Le rayonnement synchrotron est au moins un milliard de fois ou plus brillant que les sources usuelles de RX.

3°. la collimation naturelle de l'ordre du milliradian. Le rayonnement est émis dans un cône d'ouverture très faible, dont l'axe est tangent à la trajectoire, et la direction orientée vers l'avant. Cette émission peut être focalisée dans le plan de l'orbite des particules.

4°. la polarisation. Le rayonnement émis est polarisé linéairement selon le plan de l'orbite des particules chargées dans l'anneau du synchrotron. Ceci permet d'accéder à la symétrie des états (orbitales) électroniques mis en jeu dans la structure de bande mesurée par photoémission.

5°. la structure temporelle pulsée. Les particules sont injectées dans l'anneau sous forme de paquets, ce qui confère au rayonnement un caractère pulsé.

Les propriétés exceptionnelles du rayonnement synchrotron en font un moyen unique pour la spectroscopie dans l'UV lointain et les RX, qu'il s'agisse d'étudier des atomes, des molécules ou des solides et cela tant en recherche fondamentale qu'en recherche appliquée et industrielle.

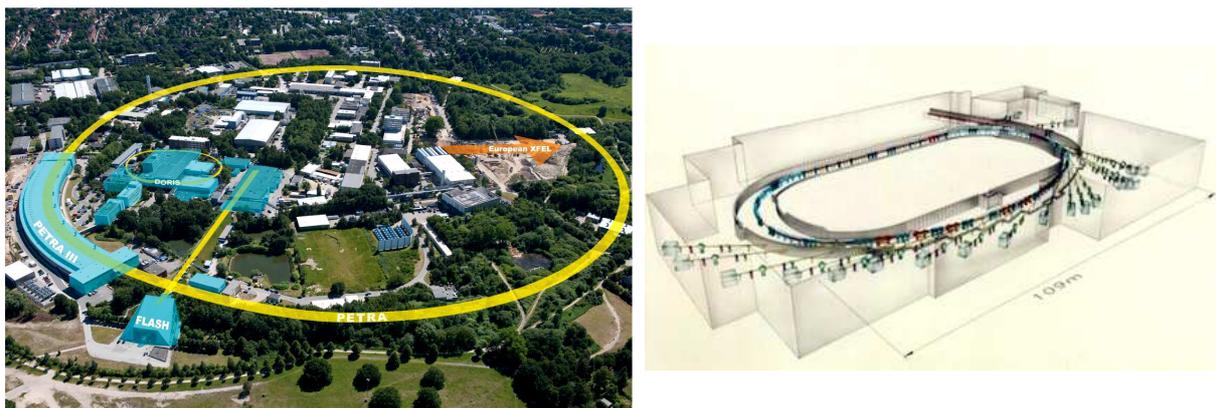


Figure 1. 13: (à gauche) Site de DESY et (à droite) anneau de stockage Doris III (<http://www.desy.de/>)

L'exploitation des possibilités de ces sources a donné lieu à la construction d'un grand nombre d'anneaux de stockage à travers le monde et à l'implantation et au développement auprès de ceux-ci d'un grand nombre d'expériences. La liste de ces

centres peut être consultée au lien suivant :
<http://www.lightsources.org/cms/?pid=1000098>.

Nous avons principalement effectué nos mesures au laboratoire HASYLAB (*Hamburger Synchrotronstrahlungslabor*), utilisant l'anneau de stockage DORIS III, de DESY (*Deutsches Elektronen-Synchrotron*), à Hambourg, en Allemagne (voir Figure 1. 13).

1.2.1.2 Dispositifs magnétiques

Les sources de rayonnement synchrotron sont des complexes instrumentaux constitués entre autre des anneaux de stockage de taille variable autour desquels sont construits tangentiellement des lignes de lumière (qui sont les stations expérimentales). Les anneaux de stockage comprennent des sections courbes et droites constituées des combinaisons des sources de champs magnétique et électrique. Les sources de champs magnétiques (aimants de courbure et éléments d'insertion de la Figure 1. 14) servent à produire le rayonnement en déviant le faisceau des particules de leur trajectoire. Lors de l'émission il y a décélération des particules, les secondes sources de champ électrique (cavité radiofréquence) servant à réaccélérer les particules pour maintenir leur énergie (Figure 1. 14a) [12,14].

Selon qu'on utilise un *aimant dipolaire de courbure* ou des éléments d'insertion (un *onduleur* ou un *wiggler*) dans la zone de variation du mouvement de la particule et d'émission, le spectre d'émission n'est pas de la même forme comme on peut le voir à la Figure 1. 14(c).

- Les aimants dipolaires dévient le faisceau d'électrons dans le plan de l'orbite grâce à leur champ magnétique de l'ordre du Tesla. La divergence verticale du faisceau émis est donnée par $1/\gamma = mc^2/E$, avec m la masse au repos de la particule et E son énergie de stockage.
- Les éléments d'insertion sont intercalés entre les aimants de courbure [15,16]. On obtient ainsi une intensité et une brillance nettement supérieures. Ils sont constitués d'une série de N périodes de dipôles magnétiques dont l'alternance force le faisceau d'électrons à suivre une trajectoire sinusoïdale. En effet, quand un faisceau d'électrons

(en bleu sur la Figure 1. 14(a)) de forte énergie parcourt une structure magnétique périodique (l'onduleur), le champ magnétique périodique, de période λ_0 , (en vert) fait osciller les particules autour de leur axe de propagation (ligne bleue) et leur fait émettre de la lumière synchrotron (en rouge). Le *wiggler* est différent de l'*onduleur* par l'amplitude des oscillations. Pour le *wiggler* l'amplitude des oscillations et la divergence verticale du faisceau émis sont supérieures à $1/\gamma$ et la brillance est de l'ordre de N . Dans le cas de l'*onduleur*, l'amplitude est inférieure à $1/\gamma$, la divergence verticale est réduite d'un facteur $1/\sqrt{N}$ et le gain en brillance pour l'harmonique la plus intense est de l'ordre de N^2 , pour un flux équivalent à celui d'un *wiggler*.

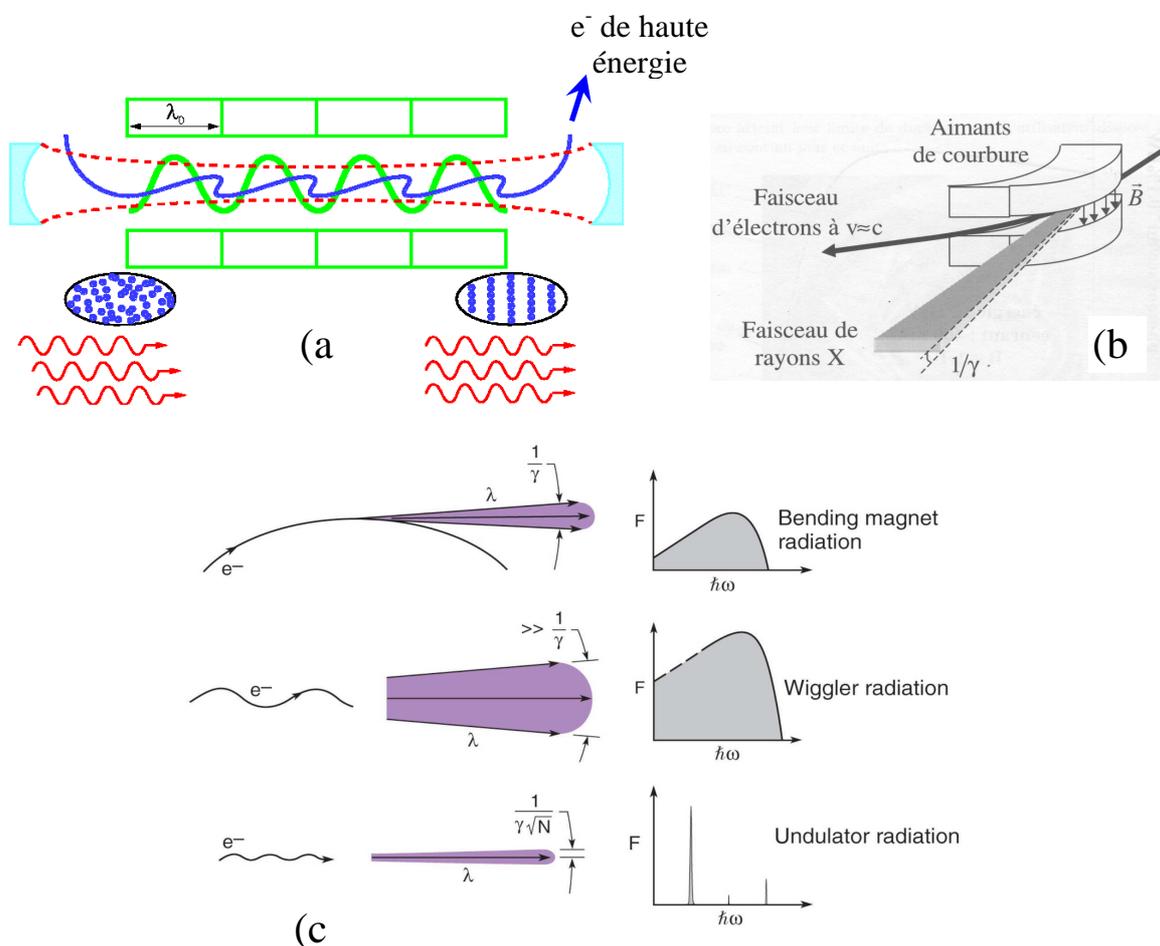


Figure 1. 14 Schémas de principe du rayonnement synchrotron (a) utilisant un onduleur dans une cavité résonante qui permet de réaccélérer les particules ayant perdu leur énergie par rayonnement [14] et (b) utilisant un aimant de courbure [2]. (c) Profil (à gauche) et spectre d'émission (à droite) des diverses structures magnétiques d'une source de rayonnement synchrotron de troisième génération : aimant de courbure (en haut), wiggler (au milieu) et onduleur (en bas) [15]. $1/\gamma = mc^2/E$ est la divergence verticale du faisceau, avec m la masse au repos des particules

1.2.1.3 *Caractéristiques de Doris III*

L'anneau de stockage Doris III de DESY à Hambourg est dédié à la production de rayonnement synchrotron. Il possède les caractéristiques suivantes :

- type particules : des anti-électrons (positons).
- énergie : 4,5 GeV.
- il possède neuf ondulateurs et 36 lignes de lumière.
- le courant de stockage est de 140 mA de positons en 5 paquets (de 19,5 mm de longueur), typiquement avec une durée de vie de 10 à 18 heures.
- la fréquence de rotation est ~ 1 MHz. A chaque tour dans l'anneau, les particules perdent $\sim 3,5$ MeV de leur énergie initiale.
- la circonférence est de 298,193 m. Actuellement le plus long anneau de stockage est le LHC avec 27 km de circonférence (www.cern.ch) où des intensités jusqu'à 10^{19} photons par seconde sont atteints.

1.2.2 **La photoémission par RX durs (HAXPES)**

L'avantage de faire de la spectroscopie des photoélectrons avec les sources de rayonnement synchrotron est lié à leur grande intensité et à la possibilité de modifier (sélectionner) l'énergie des photons. En effet, ces sources sont, de plusieurs ordres de grandeur, plus brillantes que les meilleurs tubes à RX, ce qui va conduire à des mesures avec des temps d'acquisition de données de l'ordre de quelques secondes. La possibilité d'ajuster l'énergie des photons permet de sélectionner l'élément et l'état électronique à sonder.

1.2.2.1 *Principe de la photoémission*

Le phénomène de l'effet photoélectrique expliqué par Einstein en 1905 est à l'origine des diverses techniques de photoémission. Il s'appuie sur les théories d'interactions rayonnement-matière. En 1981, Siegbahn reçoit le prix Nobel de la Physique pour sa contribution à l'élaboration de l'ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), regroupant diverses techniques de photoémission telles que l'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) et l'UPS (*Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*).

On envoie un faisceau de photons sur l'échantillon et on détecte les électrons émis. La démarche consistera donc à mesurer l'énergie cinétique E_K des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de photons d'énergie $h\nu$ connue.

La conservation de l'énergie lors du processus permet d'écrire

$$h\nu = E_{B,vide} + E_K = E_{B,Fermi} + \phi_a + E_K \quad (1.13)$$

où $E_{B,vide}$ et $E_{B,Fermi}$ sont les énergies de liaison mesurées respectivement par rapport aux niveaux du vide et de Fermi, et ϕ_a le travail d'extraction de l'analyseur (ϕ_s , le travail d'extraction de l'échantillon) comme illustré par la Figure 1. 14 (b).

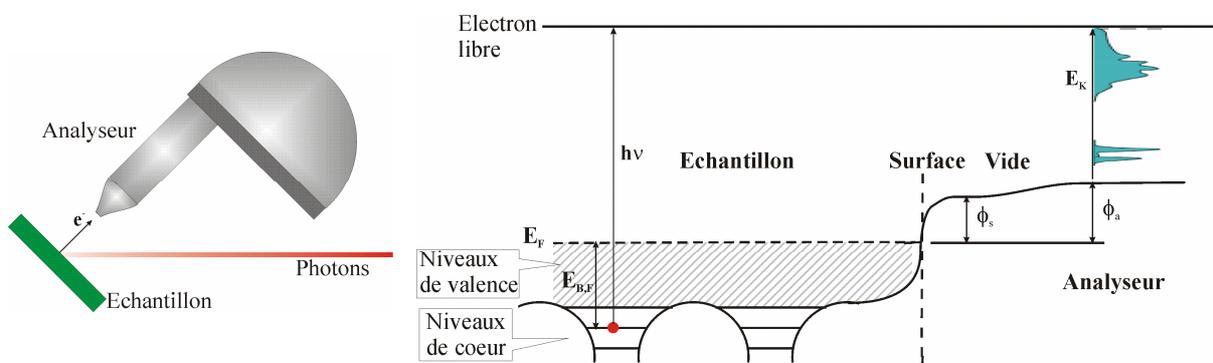


Figure 1. 15 (a) Géométrie de principe de mesures en photoémission et (b) processus schématique d'émission et de détection d'un photoélectron émis de la surface d'un échantillon.

La photoémission se fait en trois étapes :

- 1° le rayonnement incident est absorbé par un électron qui passe de son état initial à un état excité
- 2° l'électron se déplace vers la surface de l'échantillon
- 3° il arrive dans le vide en provenance de la surface de l'échantillon.

Le processus s'inscrit dans un solide à l'équilibre comportant N électrons. L'excitation provoque l'apparition d'un trou de cœur, c'est à dire l'absence d'électron sur un niveau d'énergie. Ce trou est comblé par réarrangement du nuage électronique et capture d'un électron. La durée du processus fixera la largeur de la raie d'émission. Des décalages en énergie vont s'opérer à cause des corrélations entre électrons pour minimiser l'énergie totale du système à $N-1$ électrons. Les états de cœur ne sont pas totalement découplés des autres états de cœur et des états de valence, et le couplage entre les états

donne lieu à des structures plus complexes dans les raies de photoémission. Des modèles et des programmes de calculs appropriés sont souvent utilisés pour expliquer différents changements et structures observés dans les raies de photoélectrons. Nous reviendrons sur les plus importants au chapitre 3.

Les électrons qui arrivent à l'analyseur contribuent à la constitution du spectre correspondant à la densité des états électroniques dont les pics sont caractéristiques de chaque élément constituant le matériau analysé. Un exemple de spectre est présenté à la Figure 1. 16. Il illustre des principales caractéristiques de la technique :

- analyse élémentaire quantitative et information chimique à partir des niveaux électroniques de cœur correspondant aux pics formés par les électrons primaires sortant sans perte d'énergie ;
- fond secondaire des électrons inélastiques ;
- bande de valence.

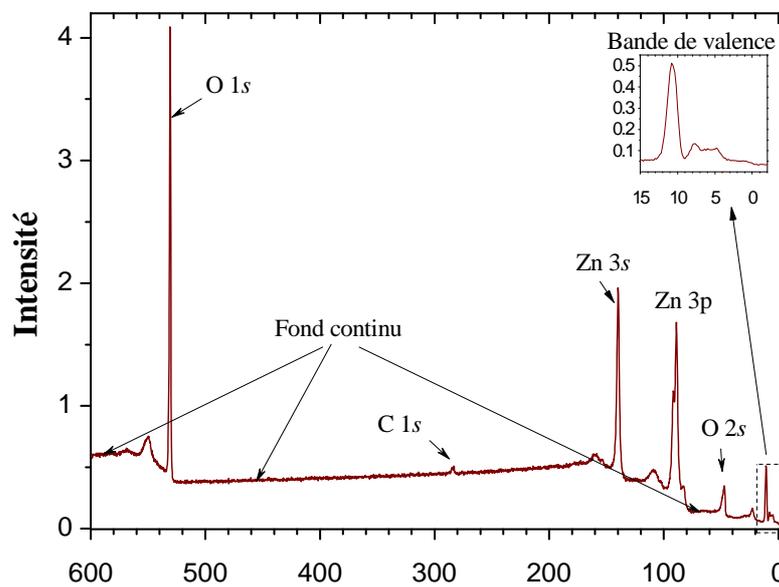


Figure 1. 16 Spectre de photoémission ($h\nu = 3500$ eV) de ZnO

Les photoélectrons interagissent fortement avec les autres particules du système, et peuvent donc perdre une partie de leur énergie et modifier leur trajectoire et direction d'émission. Ces processus inélastiques limitent le temps de vie des photoélectrons et la distance sur laquelle ceux-ci peuvent se propager sans interaction dans le cristal. La distance moyenne entre deux interactions inélastiques est appelée *libre parcours*

moyen. En raison du libre parcours moyen fini, le signal de photoémission est atténué exponentiellement en fonction de la distance parcourue par le photoélectron pour atteindre la surface (des modèles de quantification de ces signaux seront présentés au chapitre 3). Ceci limite l'épaisseur sondée et donne à la photoémission une grande sensibilité à la surface. La longueur caractéristique de cette atténuation exponentielle est proche du libre parcours moyen inélastique. La courbe de la Figure 1. 17 présente des valeurs du libre parcours moyen en fonction de l'énergie des électrons. Le minimum observé dans l'intervalle de 50 et 100 eV est un comportement quasi-universel. Les photoélectrons émis par un rayonnement UV (HeI et HeII) ont un libre parcours moyen inférieur à une dizaine d'angströms, ce qui signifie que seuls les tout premiers plans atomiques sont sondés par cette technique.

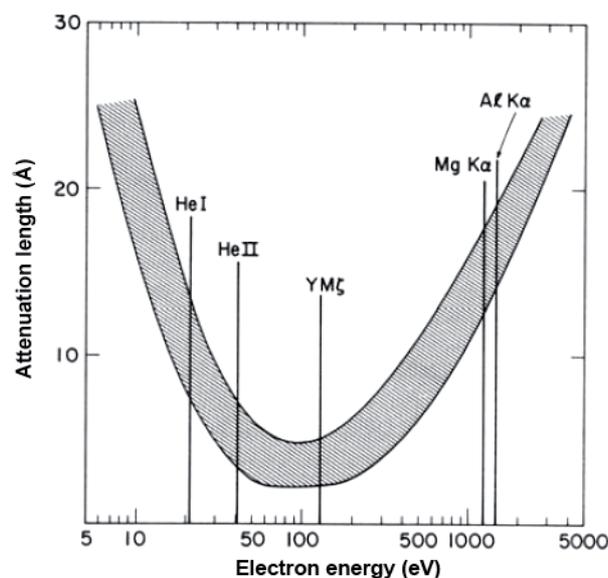


Figure 1. 17 Courbe du libre parcours moyen des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique [17].

Enfin, l'intensité des sources de RX de laboratoire limite la sensibilité des spectromètres habituels à des concentrations atomiques de quelques pour cent alors qu'avec une source synchrotron, on peut atteindre 1/10 pour cent. Cette règle est liée aux sections efficaces des orbitales correspondantes aux états électroniques sondés. La section efficace d'une orbitale dépend de l'énergie de photoionisation. Les tables de différentes valeurs de section efficace de différents éléments chimiques ont fait l'objet de la publication de Yeh et Lindau [18] que nous recommandons pour les détails.

1.2.2.2 La ligne de lumière BW2

Nos mesures de spectroscopie des photoélectrons ont été faites à la ligne BW2 de l'anneau de stockage DORIS III de DESY que nous avons décrit précédemment. La spectroscopie de photoélectrons aux RX à haute énergie ajustable est en opération depuis 1993 [19 et références internes] à la ligne de lumière BW2. La source de photons est un *wiggler* (56-pôles, hybride) qui produit un important impact thermique sur les premiers éléments de l'optique. Pour réduire cet effet thermique mais aussi la divergence effective du faisceau l'énergie est ajustée (optimisée) à une valeur appropriée comprise entre 5 et 10 keV et cela en fonction de la gamme d'énergie nécessaire pour l'expérience. Un premier miroir inclinable collimate le faisceau polychromatique (de lumière blanche) incident avant de rencontrer le monochromateur (Si DCM pour *double-crystal monochromator*) qui, lui, est fixe. Le faisceau monochromatique est focalisé verticalement par un deuxième miroir inclinable et horizontalement par un deuxième cristal finement ajustable dans le DCM. En fonction de la gamme d'énergie nécessaire et de la résolution souhaitée, le monochromateur est utilisé avec deux paires de cristaux de silicium orientés (111), (220) ou (311). Pour Si(111), on peut atteindre une résolution $\Delta E/E = 1,3 \times 10^{-4}$ dans une gamme d'énergie de 2,3 à 10 keV avec un spot de 0,2 mm (en verticale) \times 2 mm (en horizontale) sur l'échantillon et un flux de photons typique de $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

La distribution des photoélectrons est analysée dans une chambre UHV par un analyseur hémisphérique commercial de type SCIENTA SES-200. L'angle d'acceptance des électrons est de 45° par rapport à l'arrivée du faisceau (Figure 1.15(a)). Cet analyseur est d'usage depuis 1995 et au fil du temps il a été empiriquement optimisé pour permettre des mesures jusqu'à une énergie cinétique de 5 keV. Au-dessus de cette valeur, il faut appliquer une tension positive externe sur l'échantillon. Nous l'avons utilisé pour une énergie d'excitation de 3,5 keV.

A la chambre d'analyse est connectée une chambre de préparation (avec une ligne d'argon pour le décapage, des sources d'évaporations de métaux, etc.). Entre les deux chambres est intercalée une autre chambre pour la caractérisation LEED. Les échantillons sont positionnés avec précision (horizontalement et verticalement) dans le

faisceau avec un manipulateur motorisé.

1.2.3 L'absorption des RX durs (XANES)

1.2.3.1 Notions de bases

Lorsqu'un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ traverse un matériau, plusieurs mécanismes contribuent à la diminution de son intensité. Dans le domaine d'énergie des RX, le mécanisme principal est l'effet photoélectrique (tous les éléments absorbent beaucoup plus qu'ils ne diffusent). La variation de l'intensité du faisceau de RX à travers un échantillon d'épaisseur z peut ainsi être directement reliée au coefficient d'absorption μ de l'échantillon par la loi Beer-Lambert [2,11,15] :

$$I(h\nu, z) = I_0(h\nu)e^{-\mu(h\nu)z} \quad \text{ou} \quad \mu(h\nu) = \frac{1}{z} \ln \frac{I_0(h\nu)}{I(h\nu, z)} \quad (1.14)$$

avec I_0 l'intensité du faisceau incident, I l'intensité du faisceau transmis par l'échantillon. Le coefficient d'absorption μ est proportionnel à la section efficace d'absorption par effet photoélectrique.

Lorsque l'énergie incidente correspond à l'énergie de liaison d'un électron, autrement dit lorsque le photon est suffisamment énergétique pour faire transiter un électron dans un état vide au dessus du niveau de Fermi, on observe une brusque augmentation du coefficient d'absorption, appelée *seuil d'absorption*, comme illustré sur la Figure 1. 18. Etant donné le caractère atomique des niveaux de cœur, l'énergie des seuils d'absorption est spécifique à la nature de l'élément observé : le processus est *chimiquement sélectif*. Au voisinage d'un seuil d'absorption, le coefficient d'absorption présente des variations en fonction de l'énergie. Ces variations sont dues au fait que le processus d'absorption fait passer l'atome absorbeur dans un état excité : l'électron éjecté va sonder les premiers états vides au-dessus du niveau de Fermi. Les modulations du coefficient d'absorption au niveau du seuil sont donc directement liées à la structure électronique locale de l'atome absorbeur.

On va distinguer trois parties dans le spectre d'absorption :

- Le seuil d'absorption
- Avant le seuil ou pré-seuil d'absorption et

- Les modulations après le seuil d'absorption.

Lorsqu'on ne s'intéresse qu'aux informations tout près du seuil d'absorption on parle de XANES (*X-ray Absorption Near Edge structure*) mais on rencontre aussi la terminologie NEXAFS (*Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure*). Dans la deuxième zone du spectre, on parle d'EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine structure*).

Par cette technique on étudie la structure cristallographique de surface tout en étant sélectif chimiquement.

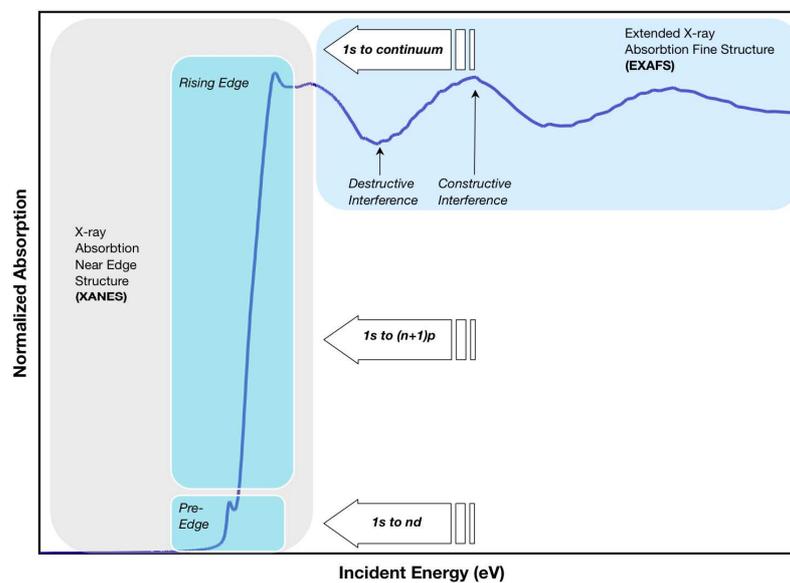


Figure 1.18 Spectre d'absorption de RX au voisinage du seuil K [20].

1.2.3.2 Aspects expérimentaux

La spectroscopie d'absorption de RX consiste précisément à mesurer la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie $h\nu$ du rayonnement incident. La mesure peut être effectuée selon différents modes de détection :

- Soit directement en *transmission* en comparant l'intensité du faisceau transmis à l'intensité incidente avec l'équation (1.15).
- Soit indirectement en mesurant le rendement en fluorescence totale (TFY, *Total Fluorescence Yield*) induit par le processus d'absorption. Celui-ci est directement proportionnel à la section efficace d'absorption :

$$\mu(h\nu) = \frac{I_{TFY}(h\nu)}{I_0(h\nu, z)}, \quad (1.15)$$

où I_{TFY} est l'intensité de fluorescence totale.

- Soit en mesurant le rendement électronique total (TEY, *Total Electron Yield*) induit par le processus d'absorption. La position du seuil d'absorption est également sensible au degré d'oxydation de l'atome absorbeur.

Le mode TFY permet d'étudier les échantillons dont l'épaisseur est supérieure à la profondeur d'atténuation des RX qui est de l'ordre de quelques dizaines de μm au seuil K des métaux de transitions. Elle est également privilégiée dans le cas d'échantillons très dilués.

Dans le cadre de cette thèse, les mesures XANES ont été effectuées sur la ligne BW2 de DORIS III (déjà décrite au § 1.2.1.3.) par détection de l'intensité totale des photons absorbés (*drain current*) pendant qu'on ajuste l'énergie des photons au voisinage du seuil d'absorption K du métal de transition, c'est-à-dire aux alentours de 6560 eV pour Mn et 7730 eV pour Co.

1.2.4 La spectroscopie basée sur les ondes stationnaires (KXSW)

A l'intérieur d'un cristal, l'onde plane incidente (associé aux RX) peut de manière cohérente interférer avec l'onde diffractée par les plans atomiques du cristal et donner lieu à un phénomène d'ondes stationnaires (voir agrandissement (b) d'une portion de la surface de l'échantillon de la Figure 1. 19) [21-24]. En général la période de l'onde stationnaire est égale à celle des plans de diffraction. Sa phase dépend de la déviation par rapport aux conditions exactes de Bragg. Cette propriété est utilisée dans la technique basée sur l'interférence des RX durs XSW (*X-ray standing waves*) dans le cristal. Cette technique permet d'utiliser l'interférence et la diffusion des RX.

Le changement dans la position de nœuds et des ventres de vibration du champ associé à l'onde stationnaire est fonction de la rotation du cristal, ce qui conduit à la variation du rendement de fluorescence. La forme et l'amplitude de cette variation peuvent être utilisées pour détecter la position des atomes émetteurs dans la maille élémentaire du cristal et donc analyser la structure de celui-ci. Seuls les niveaux atomiques dont le

seuil d'absorption est inférieur à l'énergie E_0 du faisceau incident contribuent au signal de fluorescence.

Pour des cristaux non parfaits et des films minces mosaïques, la technique basée sur la diffraction dynamique [25] dans la technique XSW traditionnelle s'avère limitée à cause de la mauvaise qualité du signal élastiquement diffusé comparé aux RX incidents. Ici les déviations sont importantes par rapport aux conditions de Bragg. Soit $\Delta\theta$ la variation par rapport aux conditions de Bragg d'angle θ_B . Si cette valeur est plus importante que la largeur à mi-hauteur du faisceau incident l'amplitude de l'onde diffuse devient faible et dans ce cas, on recourt à l'approche cinématique et on parle du KXSW (*kinematical x-ray standing waves*). Cette technique tolère bien les imperfections cristallines et l'énergie du faisceau incident est librement choisie.

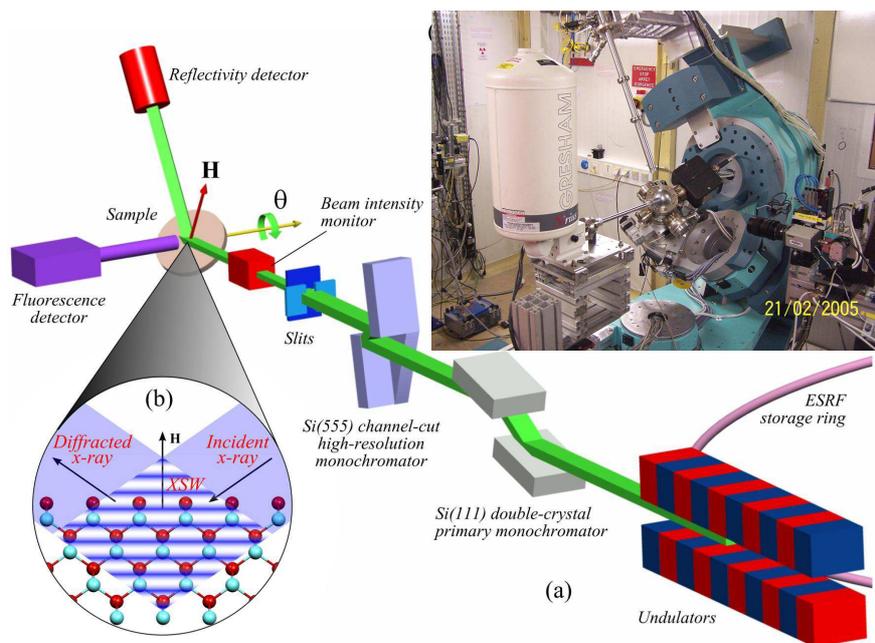


Figure 1.19 (a) Schéma de principe d'une expérience KXSW à la ligne de lumière ID32 de l'ESRF, Grenoble, France. La normale aux plans de diffusion de Bragg est dans la même direction que l'axe azimutal de rotation. (b) agrandissement d'une portion de la surface de l'échantillon. [21]

Ainsi par exemple, elle peut être appliquée à la détermination de la position d'un atome Co ou Mn dans ZnO après incorporation. Cette position est obtenue à partir du rendement de fluorescence [23]

$$Y(\Delta\theta) \propto 1 + \frac{\Gamma}{\sin 2\theta_B} \Upsilon_c \frac{1}{\Delta\theta} \quad (1.16)$$

avec Γ une constante d'approximation et Υ_c le paramètre définissant la position de l'atome. Il est donné par

$$\Upsilon_c = |F_G| f_c \cos(2\pi\Phi_c - \arg F_G) \quad (1.17)$$

Si l'atome de Co ou de Mn occupe une position non-équivalente dans la maille élémentaire de la matrice du ZnO, la position cohérente Φ_c donne la position moyenne mesurée par rapport aux plans de diffraction et l'indice de cohérence ou fraction de cohérence $f_c = \Upsilon_{c, \text{expérimental}} / \Upsilon_{c, \text{théorique}}$ correspond à la déviation de position de ces atomes autour de la position moyenne. $|F_G|$ et $\arg F_G$ sont respectivement la valeur absolue et la phase du facteur de forme de la matrice (ici ZnO), G réfère au vecteur de position dans le réseau réciproque.

Les mesures KXSW sur nos échantillons ont été effectuées sur les lignes de lumière E2 de HASYLAB, DESY, Hambourg, Allemagne [26] et ID32 à l'ESRF, Grenoble, France suivant les géométries de la Figure 1. 19. Un monochromateur à double cristaux Si(111) a été utilisé pour sélectionner la longueur d'onde correspondant aux RX incidents d'énergie $E_0 = 9,7$ keV au dessus du seuil d'absorption K du Zn. Pour un raffinement dans la détermination de la position du cobalt (respectivement Mn), l'énergie est ajustée (calibrée) à 9,1 keV (respectivement à 8,65 keV), valeur en dessus du seuil d'absorption K du zinc. Les harmoniques élevées, les hautes fréquences sont supprimées à l'aide des miroirs. Un diffractomètre à cercles multiples permet l'alignement de l'échantillon avec possibilité de le tourner autour du vecteur du réseau réciproque dans le plan de Bragg. Ceci permet de contrôler les effets dus aux réflexions multiples. La diffusion de Bragg est détectée par un compteur de fluctuations rapides (scintillations), le signal de fluorescence est analysé par un détecteur de type silicium VORTEX dans la même géométrie tel qu'illustré par la Figure 1. 19(a).

Références

-
- [1] Omicron Nanotechnology, CMA 100/CMA 150, Cylindrical mirror analyser, version 3.2, Taunusstein (2003).

- [2] S. Andrieu et P. Müller, *Les surfaces solides : concepts et méthodes*, EDP Sciences et CNRS Editions, Paris (2005).
- [3] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Methods and applications*, Cambridge University Press, New York (1994).
- [4] C. Julian Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Second Edition*, Oxford University press Inc., New York (2008).
- [5] H-J. Güntherodt and R Wiesendager, *Scanning Tunneling Microscopy I*, Spriger-Verlag, Berlin (1992).
- [6] http://eaps4.iap.tuwien.ac.at/www/surface/STM_Gallery/
- [7] J. Dumont, *Growth and electronic properties of Ag/Pd superlattices : investigation by STM, electron spectroscopies, and DFT calculations*, Thèse, Presses universitaires de Namur (2003).
- [8] Z.Q. Yu, C.M. Wang, Y. Du, S. Thevuthasan, and I. Lyubinetsky, *Ultramicroscopy*, **108** (2008), 873.
- [9] Omicron Spectaleed, Optics and Electron Sourceuser's guide, version 4.3 (2003).
- [10] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod, Paris (2008).
- [11] F. de Groot and A. Kotani, *Core Level Spectroscopy of solids*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2008).
- [12] Y. Farge, *J. Phys. Colloques*, **36** (1975), C7.
- [13] L. Cardenas, Thèse de doctorat, Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS, Nancy-Université, France (2010).
- [14] J.-M. Ortega, *Introduction au Rayonnement Synchrotron*, <http://deagi.lal.in2p3.fr/Enseignements/IntroRS-SFP.pdf>.
- [15] F. Rodolakis, *Spectroscopie à l'aide du rayonnement synchrotron appliquée aux systèmes fortement corrélés : Transition métal-isolant dans les oxydes de vanadium*, Thèse de Doctorat, Inédit ; Université Paris-Sud XI (2009).
- [16] J. Ghijsen, *An Introduction to Synchrotron Radiation*, Lecture, Not published (1999).
- [17] L. Ley and M. Cardona, *Photoemission in solids I*, Springer-Verlag, Berlin (1978)
- [18] J.J. Yeh and I. Lindau, *At. Data Nucl. Data Tables*, **32** (1985), 1.
- [19] W. Drube, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A*, **547** (2005), 87.
- [20] <http://en.wikipedia.org/wiki/File:XASFig.jpg>
- [21] J. Zegenhagen, *Photoelectron emission excited by an X-ray standing wave: Principle and applications*, Lecture at Photoemission workshop/Winter School MAINZ, Dijon (2010).
- [22] J. Zegenhagen, *Surf. Sci. Rep.*, **18** (1993), 199.
- [23] M. Tolkieln, D.V. Novikov, and S.S. Fanchenko, *Phys. Rev. B*, **71** (2005), 165404.
- [24] D.P. Woodruff, *Rep. Prog. Phys.*, **68** (2005), 743
- [25] B.W. Batterman and H. Cole, *Rev. Mod. Phys.*, **36** (1964), 681.

-
- [26] R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer, and G. Materlik, *Rev. Sci. Instruments*, **66** (1995), 1677.