



**HAL**  
open science

# Structures fines des pertes d'énergie et des électrons Auger. Détermination de l'ordre local de l'interface Co/Si(111)

Eric Chainet

► **To cite this version:**

Eric Chainet. Structures fines des pertes d'énergie et des électrons Auger. Détermination de l'ordre local de l'interface Co/Si(111). Physique [physics]. Université scientifique et médicale de Grenoble, 1987. Français. NNT: . tel-03682392

**HAL Id: tel-03682392**

**<https://hal.science/tel-03682392>**

Submitted on 31 May 2022

**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.

TD129  
1987/100

1987.1  
(043)N

**THESE**  
présentée par

**Eric CHAINET**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**  
de

**L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE  
DE GRENOBLE**

**SUJET**

**STRUCTURES FINES DES PERTES D'ENERGIE  
ET DES ELECTRONS AUGER.  
DETERMINATION DE L'ORDRE LOCAL  
DE L'INTERFACE Co/Si(111)**

---

Soutenu le 14 janvier 1987 devant la Commission d'Examen

Président	C. SEBENNE
Examineurs	M. DE CRESCENZI J. DERRIEN G. LE LAY A. MARTINEZ P. VENNEREAU



## SOMMAIRE

pages

<b>Avant-propos</b>	
<b><u>PARTIE A : INTRODUCTION</u></b> .....	1
<b><u>PARTIE B : SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES</u></b> .....	7
I - INTRODUCTION AUX SPECTROSCOPIES D'ELECTRONS.....	9
II - SPECTROSCOPIE AUGER.....	14
III - DIFFRACTION D'ELECTRONS LENTS.....	23
IV - SPECTROSCOPIE DES STRUCTURES FINES DES PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS.....	27
V - SPECTROSCOPIE DES SEUILS DE PERTE D'ENERGIE D'ELECTRONS.....	61
VI - STRUCTURES FINES ETENDUES DANS LES SPECTRES AUGER.....	67
REFERENCES.....	85
<b><u>PARTIE C : EXPERIMENTATION</u></b> .....	89
I - INTRODUCTION : LA NECESSITE DU VIDE.....	91
II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	93
III - TRAITEMENT DES ECHANTILLONS.....	101
IV - EVAPORATEUR DE COBALT.....	101
V - METHODES DE TRAITEMENT DES DONNEES.....	104
REFERENCES.....	111
<b><u>PARTIE D : RESULTATS ET INTERPRETATIONS</u></b> .....	113
I - ORDRE LOCAL SUR UN FILM DE Co MASSIF.....	115
II - ETUDE DES PHASES FORMEES EN FONCTION DU RECUIT.....	124
III - ETUDE DE L'ORDRE LOCAL A L'INTERFACE Co/Si(111).....	135
IV - TECHNIQUE E.E.L.N.E.S. DES ETATS INOCCUPES.....	145
V - RESULTATS OBTENUS AVEC LA TECHNIQUE E.X.F.A.S.....	152
REFERENCES.....	157
<b><u>PARTIE E : CONCLUSION</u></b> .....	161
<b><u>ANNEXES</u></b> .....	167
ANNEXE I : CALCUL DU COURANT NORMALISE POUR LES TRANSITIONS A PARTIR DES NIVEAUX 2p ET 3p.....	169
ANNEXE II : CALCUL DE LA DERIVEE PREMIERE ET SECONDE DE $\chi(k)$ ....	176
REFERENCES.....	181
<b>Table des matières</b> .....	183
<b>RESUME</b> .....	4ème page de couverture



### *Avant-propos.....*

Cette thèse est l'aboutissement d'un travail de recherche commencé en 1984 au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides (CNRS Grenoble), dirigé successivement par Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, directeur de recherche, et par Madame C. SCHLENKER, professeur à l'INPG. Je désire leur adresser ici tous mes remerciements pour leur accueil dans le laboratoire.

Ma reconnaissance est très grande à l'égard de Monsieur J. DERRIEN, professeur à l'Université de Grenoble I qui m'a proposé ce sujet de recherche à la fois novateur du point de vue des méthodes d'investigation sur les surfaces et original du point de vue de l'étude de l'épitaxie des siliciures sur le silicium. Pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son équipe, pour son enthousiasme au cours des études entreprises et pour son dynamisme d'esprit, pour la formation au métier de la recherche qu'il m'a apportée et qui a été récompensée par l'obtention du prix du premier "Fil à plomb d'or" de Luminy-Instruments en 1986, je tiens à lui exprimer ma plus vive et ma plus profonde gratitude.

Durant toute la durée de cette thèse, Monsieur M. DE CRESCENZI, professeur à l'Université de Rome II (Italie), a surveillé l'évolution de mes travaux, n'hésitant pas à intervenir pendant les moments les plus difficiles et notamment par ses nombreux déplacements et séjours effectués dans notre laboratoire. J'ai bénéficié grandement non seulement de l'importance et de la qualité de son travail antérieur sur l'ordre local, mais aussi, il me faut le reconnaître, de l'aide d'un esprit brillant. Je veux lui exprimer ici toute ma reconnaissance pour sa contribution importante à l'obtention du prix scientifique qui m'a honoré et le remercier encore pour avoir consenti à être membre rapporteur de ce jury.



Monsieur C. SEBENNE, directeur de recherche, m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury de thèse après avoir effectué un rapport scientifique sur ce mémoire ; je lui en suis très reconnaissant.

Que Monsieur G. LE LAY, professeur à l'Université d'Aix-Marseille I, veuille bien recevoir l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ces recherches en acceptant d'être rapporteur scientifique de ma thèse. Je remercie également Monsieur A. MARTINEZ, professeur à l'Université de Toulouse, pour sa participation à ce jury.

Monsieur P. VENNEREAU, directeur de recherche et directeur du Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et Génie des Procédés, m'a permis d'être candidat à l'entrée au CNRS sur un poste affecté à son laboratoire. Je voudrais lui exprimer toute ma reconnaissance et je suis très heureux de le compter parmi les membres du jury de ma thèse.

Pour l'interprétation théorique des mécanismes physiques intervenant en E.E.L.F.S. et en E.X.F.A.S., nous avons bénéficié de l'aide précieuse de Madame C. Noguera. Qu'elle en soit ici remerciée.

Cette étude a été réalisée dans l'équipe Surface-Interface au sein du LEPES. Pendant tout mon séjour j'ai bénéficié de discussions fructueuses avec ses différents membres. A tous ceux qui ont contribué à développer une atmosphère sympathique et stimulante pendant cette période, à tous : un grand merci.

Parmi eux, une mention particulière peut être accordée à M. BROZY, ingénieur, qui a assuré avec compétence et efficacité la réalisation pratique des dispositifs expérimentaux. Qu'il trouve ici une marque de sympathie et de reconnaissance.

De même, il m'est agréable de remercier Mademoiselle L. LOTITO, secrétaire, qui a assuré la frappe de mon manuscrit avec courage et bonne humeur malgré les difficultés rencontrées. Pour ce travail, qu'elle reçoive en retour un gage d'amitié.



Je remercie Madame J. TREVISSON et Monsieur B. PICHAND qui ont assuré le tirage et la reliure de ma thèse.

Finalement, il est des remerciements qu'il est difficile d'écrire sans donner l'impression de tomber dans une certaine démesure. A tous, je ne peux que souhaiter des parents comme les miens à qui je dois d'être ce que je suis.

**Eric ,**

## ABREVIATIONS

- A.E.S.** : Auger Electron Spectroscopy
- A.P.S.** : Appearance Potential Spectroscopy
- B.I.S.** : Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy
- C.M.A.** : Cylindrical Mirror Analyser
- D.B.S.** : Derivative Background Substraction
- E.E.L.F.S.** : Electron Energy-Loss Fine Structure
- E.E.L.N.E.S.** : Electron Energy-Loss Near Edge Spectroscopy
- E.L.S.** : Energy-Loss Spectroscopy
- E.S.C.A.** : Electron Scattering for Chemical Analysis
- E.X.A.F.S.** : Extended X-ray Absorption Fine Structure
- E.X.E.L.F.S.** : Extended Energy-Loss Fine Structure
- E.X.F.A.S.** : Extended Fine Auger Structure
- H.R.E.E.L.S.** : High Reflection Electron Energy-Loss Spectroscopy
- I.P.E.** : Inverse Photoemission
- L.E.E.D.** : Low Energy Electron Diffraction
- L.E.E.R.** : Low Energy Electron Reflection
- M.B.E.** : Molecular Beam Epitaxy
- M.E.E.D.** : Medium Energy Electron Diffraction
- ML** : Monolayer
- Ph.D.** : Photoelectron Diffraction
- R.H.E.E.D.** : Reflection High Energy Electron Diffraction
- S.E.X.A.F.S.** : Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure
- S.P.E.** : Solid Phase Epitaxy
- T.E.M.** : Transmission Electron Microscopy
- U.P.S.** : Ultra-violet Photoemission Spectroscopy
- X.A.N.E.S.** : X-ray Absorption Near Edge Structure
- X.A.S.** : X-ray Absorption Spectroscopy
- X.P.S.** : X-ray Photoelectron Spectroscopy



**PARTIE A**  
**INTRODUCTION**

1957

1958

Les systèmes métal-semiconducteur sont actuellement utilisés sur une grande échelle dans de nombreux dispositifs électroniques. Leur miniaturisation de plus en plus poussée demande en conséquence une plus grande compréhension des phénomènes physiques qui interviennent à la surface ou à l'interface métal-semiconducteur.

Par interface métal-semiconducteur, on signifie ici la zone intermédiaire qui s'étend en principe entre le métal et le semiconducteur étudié. Cette zone "tampon" présente souvent des propriétés physiques uniques différentes de celles des matériaux massifs qui l'entourent des deux côtés. La compréhension de la formation de l'interface ne peut s'acquérir sans une étude détaillée de cette couche de transition. A cause de la faible étendue de l'interface, en général sur quelques plans atomiques, son étude exige des techniques sophistiquées, très sensibles à l'échelle microscopique et adaptées aux surfaces et aux films minces, travaillant sous des conditions d'ultra-vide pour éviter les phénomènes de contamination non désirés. La physique des interfaces métal-semiconducteur mise en œuvre au sein de notre équipe peut se résumer essentiellement à l'étude de plusieurs étapes successives qui sont :

- une caractérisation précise de la surface propre et monocristalline du substrat Si ;

- la première étape de la formation de l'interface qui consiste en l'adsorption des atomes métalliques isolés sur la surface de Si. Ces atomes se condensent ensuite en couche ordonnée ou en îlots ou diffusent dans le substrat. Cette étape est l'état précurseur de l'interface. Elle permet la modélisation de la suite de la formation de l'interface (liaisons chimiques, modes de croissance, propriétés physiques...) ;

- la croissance finale de l'interface proprement dite jusqu'aux films minces.

Ce mémoire présente essentiellement les résultats obtenus à l'aide de la technique d'ordre local par analyse des structures fines dans les spectres

de pertes d'énergie, méthode appliquée à l'interface Co/Si(111) et aux différents siliciures de cobalt. Le choix du sujet sur le système Co/Si a été motivé par les nombreux intérêts touchant diverses spécialités de la recherche en physique. Tout d'abord, du point de vue cristallographique,  $\text{CoSi}_2$  a un paramètre de maille très proche de celui du Si (désaccord paramétrique de l'ordre de 1.4 %). Il y a donc de grandes chances d'obtenir une épitaxie quasi-parfaite des couches minces de  $\text{CoSi}_2$  métalliques et monocristallines sur le semiconducteur Si. Dans le cadre de cette épitaxie, la séparation entre Si et  $\text{CoSi}_2$  représente le prototype idéal d'une interface abrupte à l'échelle atomique, la zone "tampon" introduite précédemment se réduisant à un plan atomique. L'interface  $\text{CoSi}_2$ -Si peut alors servir de modèle pour toutes les études expérimentales et théoriques des interfaces. L'épitaxie dans notre cas est réalisée par dépôt sous ultra-vide ( $\sim 10^{-10}$  torr) des atomes de Co sur Si à température ambiante. Un recuit ensuite permet l'interdiffusion des atomes de Co et Si du substrat qui aboutit à diverses phases de siliciures de cobalt  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  et  $\text{CoSi}_2$ , dépendant de la température T et des durées de recuit. L'épitaxie se fait ainsi en phase solide (Solid Phase Epitaxy), méthode extrêmement simple pour diverses applications en technologie des semiconducteurs.

Mais aussi, dans le cadre de la physique des nouveaux matériaux multicouches, dans la mesure où  $\text{CoSi}_2$  est parfaitement épitaxié sur Si, on peut envisager de faire croître un autre matériau de même paramètre (le silicium par exemple) et former ainsi une succession de couches empilées de différents matériaux. Si l'on choisit les épaisseurs des couches alternées d'une façon adéquate, on pourrait élaborer ainsi de nouveaux matériaux dotés de propriétés physiques nouvelles.

Finalement, dans le cadre du développement industriel des matériaux, les études fondamentales entreprises par différentes équipes dans le monde sur  $\text{CoSi}_2$ /Si ont abouti très rapidement à des applications technologiques intéressantes. A la suite des résultats publiés ces quatre dernières années, dont les nôtres, le C.N.E.T. Meylan a réalisé l'interface  $\text{CoSi}_2$ /Si puis a ré-épitaxié du Si sur  $\text{CoSi}_2$  par la technique d'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy), aboutissant à une hétérostructure Si/ $\text{CoSi}_2$ /Si qui forme un transistor bipolaire à base métallique. La base métallique en  $\text{CoSi}_2$  d'épaisseur inférieure à 100 Å est "environnée" d'un

émetteur et d'un collecteur de silicium. Les propriétés de transport d'un électron injecté dans cette base mince doivent suivre un mode balistique sans choc et on s'attend à un comportement très rapide pour le transistor à base métallique. Une autre réalisation en cours (C.N.E.T. Meylan) avec l'hétérostructure Si/CoSi<sub>2</sub>/Si où la base CoSi<sub>2</sub> est intentionnellement divisée en un réseau périodique de plots de dimensions submicroniques (grille métallique) pourrait donner lieu à un transistor à base perméable qui est l'équivalent d'une triode à vide.

La compréhension des phénomènes se déroulant aux surfaces et interfaces des solides passe par une très bonne corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et cristallographiques et leurs propriétés électroniques. Pour étudier les surfaces et interfaces des solides à l'échelle microscopique, les expérimentateurs physiciens et chimistes disposent à l'heure actuelle d'une variété de techniques très sensibles, d'un degré de complexité et de coût d'équipement de plus en plus grand. Conventionnellement, la spectroscopie Auger et la diffraction d'électrons lents caractérisent les propriétés physico-chimiques et cristallographiques des surfaces et interfaces et la photoémission reflète les densités électroniques des densités d'états occupées au-dessous du niveau de Fermi  $E_F$  ( $E \leq E_F$ ). On s'aperçoit tout de suite que deux lacunes existent :

- Dans le cas d'une surface ou interface désordonnée où les méthodes de diffraction s'avèrent impuissantes, il faut développer des techniques portant sur un ordre à plus courte distance.
- Le schéma de bande d'énergie d'un solide ne sera connu complètement que si l'on peut aussi décrire les densités d'états vides.

Ainsi notre but pour ces recherches sur la croissance de films ultra minces de siliciure de cobalt ( $\leq 100\text{\AA}$ ) sur Si(111) a été de développer deux techniques nouvelles d'ordre local et une technique d'états inoccupés, toutes pratiquées in situ et applicables aux surfaces et interfaces.

Ces analyses peuvent paraître au premier abord très éloignées des préoccupations technologiques des industries, même si la connaissance des



phénomènes rattachés à l'interface métal-semiconducteur touche directement les fabricants de composants micro-électroniques. Cette étude strictement de laboratoire vise à préciser les connaissances sur la matière tant sur le plan expérimental que fondamental.

Ce mémoire est organisé de façon à souligner ce double aspect. Ainsi, dans la partie B, tout d'abord sont effectués quelques rappels sur des spectroscopies connues (Auger, L.E.E.D.). Nous attacherons plus d'importance au chapitre sur l'interprétation des structures fines dans les spectres d'énergie loin des seuils de perte. Le chapitre V est consacré à une introduction aux pertes par la théorie diélectrique pour ce qui concerne la région des seuils. Pour clore cette partie, le dernier chapitre introduit une interprétation des structures fines détectées dans les spectres Auger telles que nos connaissances nous permettent présentement de décrire le phénomène.

Après avoir présenté quelques détails expérimentaux, nous passerons aux résultats des expériences et à leur interprétation avant de conclure.

**PARTIE B**

**SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES**

THE  
JOURNAL OF  
POLITICAL ECONOMY

## **I - INTRODUCTION AUX SPECTROSCOPIES D'ELECTRONS**

### **1. Aspect énergétique**

Les spectroscopies d'électrons consistent à analyser les électrons émis en réflexion par les surfaces et interfaces de matériaux sous l'effet d'une source excitatrice qui peut être soit des ions, soit des électrons à différentes énergies ou bien encore des rayonnements électromagnétiques dans une gamme très étendue allant de l'ultra-violet aux rayons X durs (Fig.1). En ce qui nous concerne, l'étude que nous avons effectuée s'est bornée à l'utilisation d'électrons de quelques dizaines d'électron-voits à quelques KeV comme source d'excitation.

Le spectre des électrons secondaires  $N(E)$ , obtenu en bombardant la surface avec des électrons primaires d'énergie déterminée, est caractérisé par le schéma Fig 2. Globalement, ce spectre se décompose comme suit :

- Une première région où les électrons primaires sont diffusés élastiquement par la surface, sans perdre d'énergie ; on a alors un régime de diffraction de Bragg. Les électrons rétrodiffusés contiennent donc une information structurale de la surface qui est l'objet de la diffraction d'électrons lents (L.E.E.D.). Cependant, un diagramme L.E.E.D. ne peut être obtenu que si l'ordre géométrique dans le matériau porte sur une distance au moins égale à la longueur de cohérence du faisceau des électrons primaires. A noter pour mémoire qu'une étude de diffraction est aussi possible avec des électrons beaucoup plus énergétiques (plusieurs KeV) comme c'est le cas pour le M.E.E.D. (Medium Energy Electron Diffraction (1)) et le R.H.E.E.D. (Reflection High Energy Electron Diffraction).

- La seconde région (partie E.L.S. : Energy-Loss Spectroscopy) est représentée par des électrons ayant perdu une quantité discrète d'énergie en provoquant des excitations dans le solide (excitations collectives de plasmons de volume et de surface, transitions interbandes...). En général l'analyse est effectuée avec des électrons lents de l'ordre de 100 à 200 eV

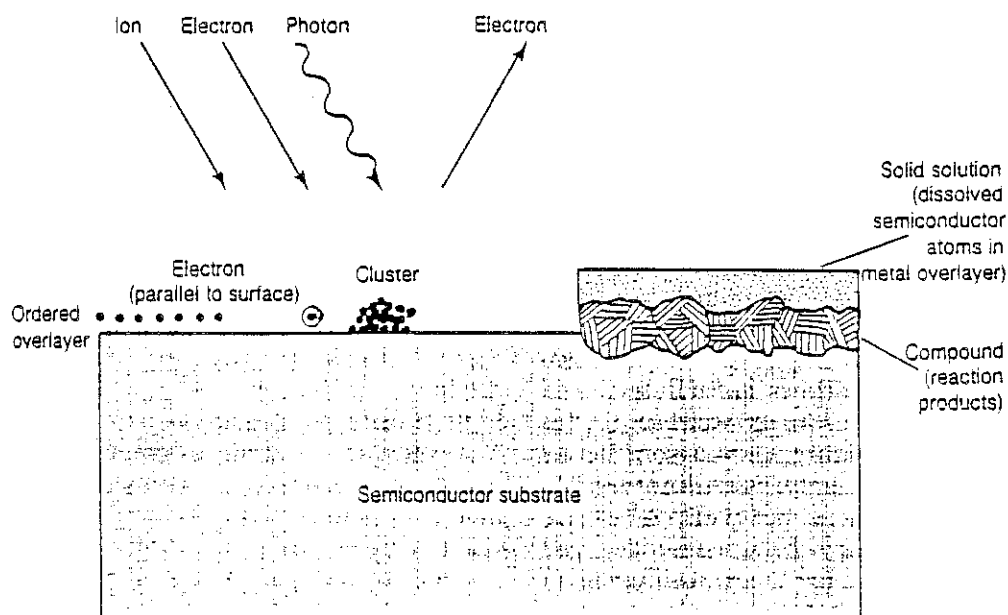


Fig.1 Les spectroscopies d'électrons comme moyens d'analyse de surface avec différentes sources excitatrices (ions, électrons, photons).

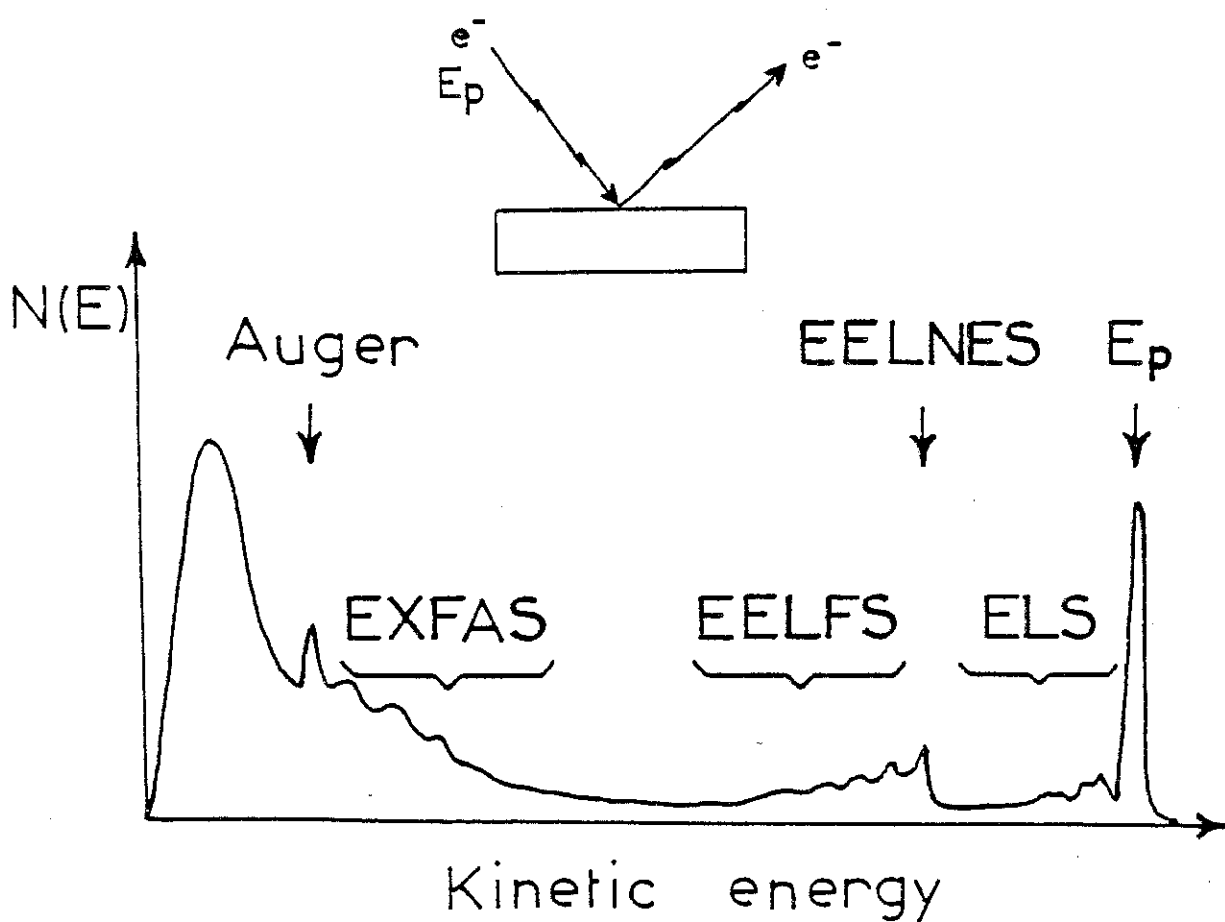


Fig.2 Spectre de réémission des électrons secondaires par une surface bombardée avec des électrons.

et apporte des renseignements sur la structure électronique. Une analyse de la même région, mais avec une très haute résolution (cas de la H.R.E.E.L.S. : High Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy), permet d'avoir accès aux vibrations de surfaces en plus des excitations électroniques citées ci-dessus.

Les électrons primaires peuvent toutefois perdre une quantité d'énergie plus importante qui est utilisée pour ioniser les atomes sur les différents niveaux de cœur (région de l'E.E.L.N.E.S. : Electron Energy-Loss Near Edge Spectroscopy et de l'E.E.L.F.S. : Electron Energy-Loss Fine Structure). Apparaissent alors des pics dans la distribution  $N(E)$  qui correspondent aux seuils d'ionisation. Leur étude (cas de l'E.E.L.N.E.S.) permet d'avoir accès aux informations sur la densité d'états inoccupés près du niveau de Fermi. Plus éloigné des seuils en énergie de perte, la distribution  $N(E)$  présente de faibles oscillations caractéristiques de l'ordre local dans le matériau (analyse E.E.L.F.S.).

En poursuivant notre étude sur les électrons secondaires, nous passons de l'autre côté du spectre, dans une région qui n'est plus véritablement caractéristique de l'énergie du faisceau primaire, mais qui est le siège de structures liées à différents processus de désexcitations. C'est le cas bien connu de l'A.E.S. (Auger Electron Spectroscopy) qui permet une caractérisation physico-chimique de la surface. Un second mode de désexcitation (E.X.F.A.S. : Extended Fine Auger Structure) présent après les seuils Auger est à l'origine de faibles oscillations étendues en énergie ; nous avons récemment montré que celles-ci sont liées à l'ordre local.

Finalement, la région où l'énergie cinétique des électrons secondaires devient faible (0 à 20 eV) met en exergue une population d'électrons d'origines diverses dont le seul point commun est qu'ils ont perdu toute ou partie de leur énergie par différents processus de diffusion inélastique. Cette région a fait l'objet d'études qui ont montré que ces électrons pouvaient apporter une information structurale à longue distance analogue à la diffraction, ainsi que des informations sur la structure électronique (transitions et excitations collectives). Ceci se traduit par des oscillations sur la bordure du pic des secondaires dits "vrais" (analyse L.E.E.R. : Low Energy Electron Diffraction).

Nous venons d'effectuer un tour d'horizon des différentes possibilités d'interaction que les électrons possèdent avec le milieu dans lequel ils sont plongés. Nous avons ainsi présenté leur distribution énergétique un peu sous la forme d'un catalogue de spectroscopies électroniques connues et méconnues, sans nous interroger sur l'origine spatiale des phénomènes observés ; nous allons maintenant mettre en évidence la très grande sensibilité de ces spectroscopies à la surface.

## 2. Aspect spatial

Le paramètre important pour caractériser la sensibilité à la surface des processus précédemment introduits est le libre parcours moyen  $\lambda(E)$  qu'un électron possède en fonction de son énergie. Si l'on fait une compilation des différents résultats expérimentaux publiés sur ce dernier pour différents matériaux, on constate que celui-ci suit une pseudo-courbe universelle qui se présente ainsi (Fig.3) (2) :

- libre parcours moyen important pour les faibles énergies cinétiques ( $\lambda \gg 5 \text{ \AA}$  pour  $E \ll 10 \text{ eV}$ ) : la variation de  $\lambda$  en fonction de l'énergie semble suivre une loi en  $1/\sqrt{E}$ .

- libre parcours moyen minimum de l'ordre de quelques distances interatomiques pour des énergies cinétiques comprises entre 10 et 100 eV. C'est la région énergétique de sensibilité maximale à la surface.

- au-delà de 100 eV, le libre parcours moyen suit une loi en  $\sqrt{E}$ , ce qui montre que la durée de vie  $\tau_e$  de l'électron est grossièrement constante. Avec la relation d'incertitude d'Heisenberg  $\tau_e \Gamma_e = \hbar$ , on peut écrire :

$$\lambda(E) = \left( \frac{\hbar}{\Gamma_e} \sqrt{\frac{2}{m}} \right) \sqrt{E}$$

La courbe obtenue par J.B. Pendry (3) avec  $\Gamma_e = 7 \text{ eV}$  est représentée en pointillés. Une étude très systématique a été effectuée par M.P. Seah et W.A. Dench (4) pour nombre d'éléments et composés tant organiques

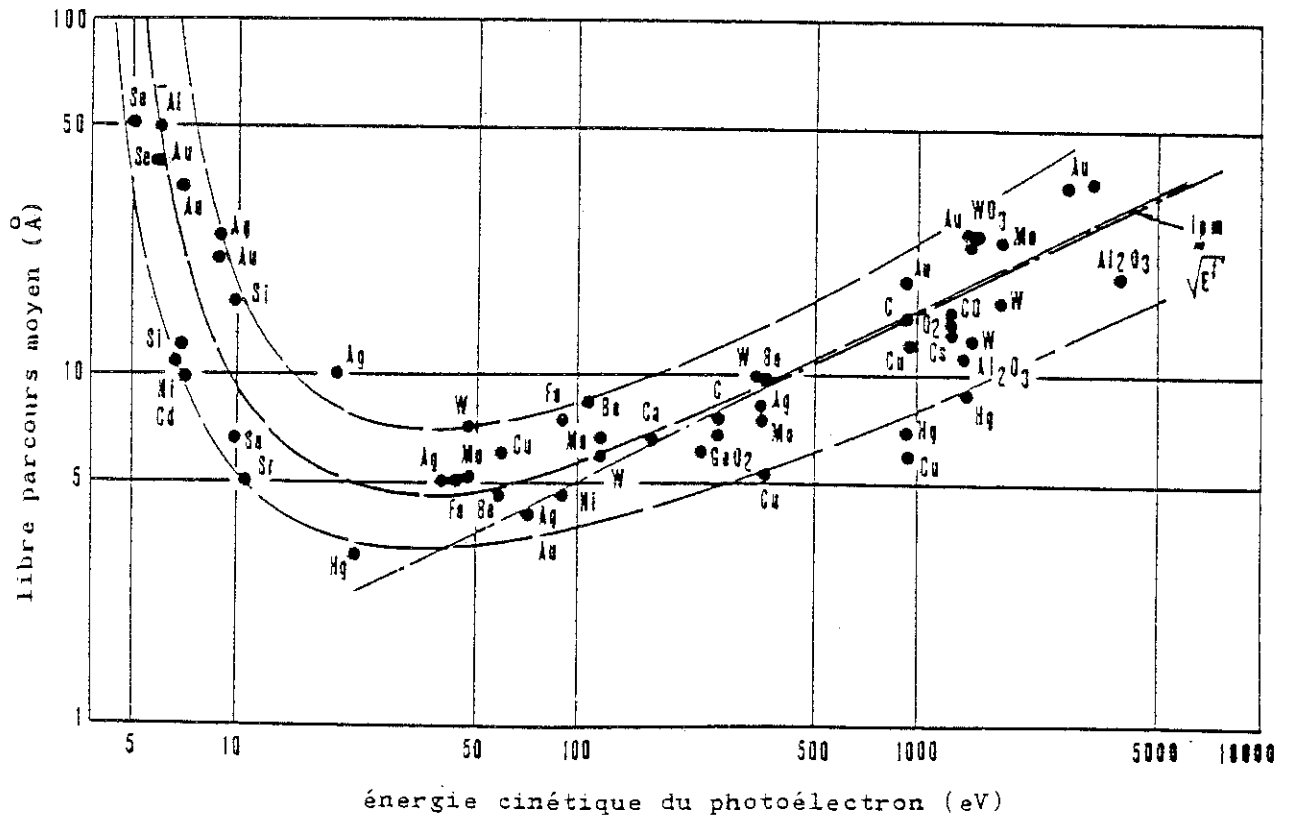


Fig.3 Libre parcours moyen d'un électron en fonction de son énergie cinétique dans différents matériaux (2).



qu'inorganiques et montre de la même façon que la loi trouvée pour le libre parcours moyen suit la tendance exprimée ci-dessus.

L'ensemble de nos travaux porte sur l'utilisation d'électrons de 30 eV à 2 KeV d'énergie cinétique. Les spectroscopies que nous avons utilisées figurent donc parmi les plus sensibles aux phénomènes de surface que nous avons voulu apprécier. Cette sensibilité à la surface traduit en fait la très forte interaction électrons-matière

## II - SPECTROSCOPIE AUGER

### 1. Introduction

Le processus de désexcitation Auger est un phénomène connu maintenant depuis plus de soixante ans. C'est en effet P. Auger (5) qui, en 1923, en étudiant les trajectoires des électrons émis par des molécules de gaz sous l'influence de rayons X, a mis en évidence que l'émission d'un photoélectron s'accompagnait bien souvent par l'émission d'un second électron avec une énergie cinétique beaucoup plus faible.

Il a fallu toutefois attendre jusqu'en 1953 pour que J.J. Lander (6) suggère que dans le cas du solide les pics observés dans le spectre d'émission des électrons secondaires puissent avoir pour origine un phénomène Auger. Par la suite, l'acquisition des spectres a été rendue plus aisée grâce à l'utilisation d'une part dans un premier temps (Weber et Veria 1967) du spectromètre à grilles retardatrices servant jusqu'alors pour la diffraction des électrons lents et d'autre part grâce à la technique de modulation qui permet d'extraire de façon analogique la dérivée du signal des électrons secondaires. Il faut en effet garder en mémoire que le signal Auger dans le spectre d'émission des électrons secondaires  $N(E)$  est très faible comparé au fond continu comme le montre la Fig.2 (cf. Introduction aux spectroscopies électroniques). Le principal intérêt des électrons Auger est qu'ils possèdent un libre parcours moyen dans le solide relativement faible ; en conséquence, ils apportent une information provenant des atomes proches de la surface du matériau étudié. De plus, la

sensibilité de la spectroscopie Auger est excellente. Elle est souvent estimée à environ 1/100 de monocouche de contamination sur une surface.

La simplicité de mise en œuvre de cette technique d'analyse explique son formidable développement ; différents analyseurs ont été produits dont le célèbre analyseur à miroir cylindrique (C.M.A.) que nous avons utilisé pour notre étude et dont l'avantage, par rapport au spectromètre à grilles retardatrices, est sa meilleure résolution énergétique. Aujourd'hui, la spectroscopie des électrons Auger figure parmi les méthodes d'analyse de surface la plus usuellement utilisée.

## 2. Origine de l'émission Auger

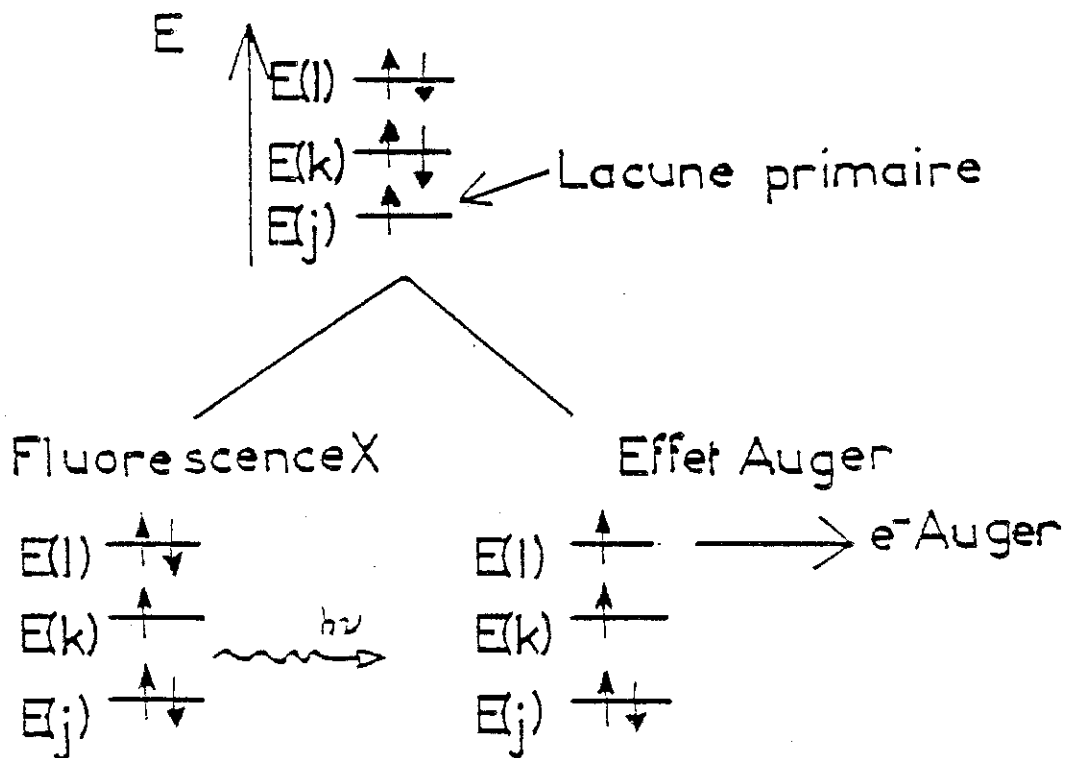
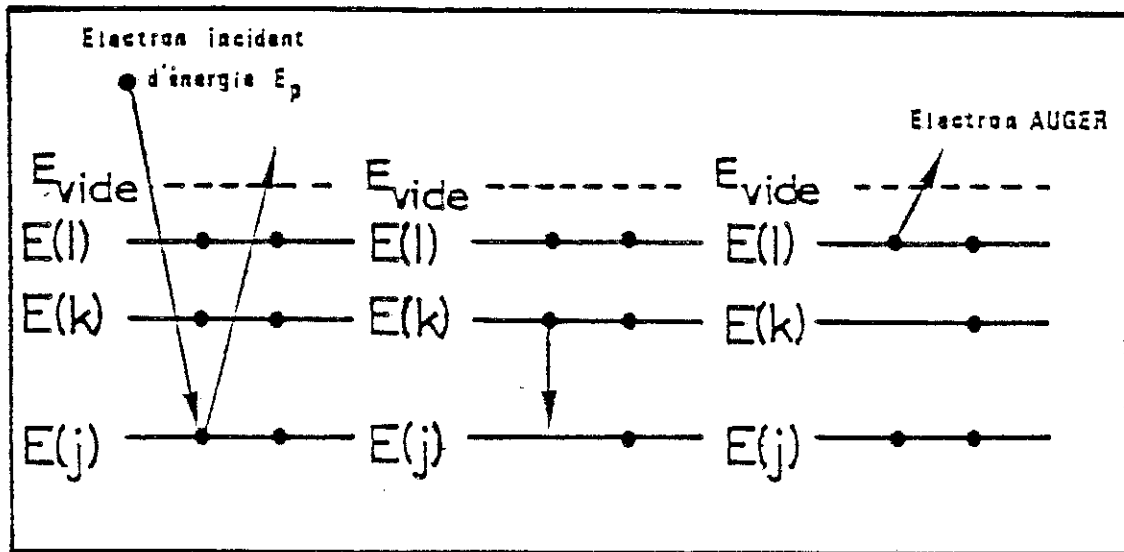
L'émission d'électrons Auger par un solide est observée habituellement en bombardant une surface par des rayons X ou par un faisceau d'électrons d'énergie déterminée (énergie primaire). Dans le cas présent de notre étude, nous avons utilisé un canon à électrons comme source d'excitation.

Le phénomène physique de l'émission d'électrons Auger peut se décomposer en 3 étapes qui sont :

- l'ionisation de l'atome sur un niveau de cœur d'énergie  $E(j)$
- la désexcitation du trou du niveau de cœur par un électron d'une couche plus externe  $E(k)$
- l'émission d'un second électron portant le nom d'Auger, du physicien qui l'a mis pour la première fois en exergue.

L'ensemble du processus est représenté schématiquement sur la Fig.4(a). On notera que la production d'électrons Auger nécessite au minimum 3 électrons, un par étape, et que l'état final de l'atome initialement neutre est doublement ionisé.

Toutefois, la production d'électrons Auger n'est pas le seul processus possible de désexcitation de l'atome ionisé sur son niveau  $E(j)$  (1ère étape) ; en effet, une seconde possibilité est la désexcitation radiative avec émission



**Fig. 4** a Désexcitation Auger provoquée par ionisation de l'atome sous l'effet d'un électron incident d'énergie  $E_p$ .

**b** Les deux principaux principes de désexcitation : la production d'électrons Auger et celle de photons (fluorescence).

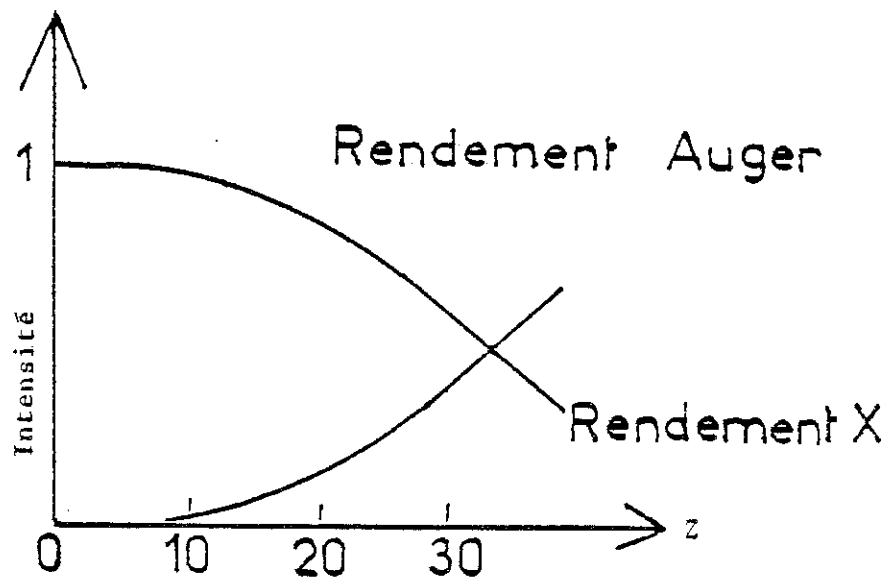
d'un photon (cas de la fluorescence) et une troisième se traduit par un processus mis en lumière au cours de nos travaux que nous avons appelé E.X.F.A.S. et qui fera l'objet d'un prochain chapitre. Pour l'heure, nous nous limiterons aux deux grands types de désexcitation connus, qui sont l'Auger et la fluorescence (Fig.4(b)). La Fig.5 représente la probabilité d'émission  $X$  comparée à celle de l'émission d'un électron Auger par le seuil K d'ionisation (électron 1s) en fonction du numéro atomique (7) ; on constate que la fluorescence est le phénomène dominant pour  $Z > 34$  alors que la probabilité de création d'électrons Auger est maximale jusqu'au silicium (c'est-à-dire  $Z < 14$ ). Comme en général les transitions Auger au-dessous de 2 KeV dominent la fluorescence, leur étude est évidemment effectuée dans cette gamme d'énergie.

La spectroscopie Auger faisant intervenir 3 électrons, son étude phénoménologique est complexe, surtout dans le cas du solide. Nous allons prendre pour sa description le modèle développé par Shirley (8,9,10) pour le cas des atomes libres ; nous l'étendrons ensuite au cas de la matière condensée pour laquelle des termes correctifs doivent être ajoutés afin de tenir compte de l'environnement de l'atome ionisé. Ce modèle ne représente pas en vérité entièrement la réalité physique. Des modifications de ce dernier ont été introduites par Larkins (11,12,13) et Hoogewijs (14,15). Il est clair cependant qu'une description plus adéquate pourrait être fournie par une théorie faisant intervenir des effets à N corps (16). Ce type d'approche est plus complexe et ne semble pas toujours être très bien maîtrisé ; aussi nous nous limiterons à une approche plus simple du problème dont le mérite est peut-être d'apparaître plus descriptif.

### 3. Energie des électrons Auger

#### *a) Cas de l'atome libre :*

Comme nous l'avons signalé précédemment, une transition jkl fait intervenir 3 électrons des niveaux j, k et l (Fig.4(a)), l'état final étant celui d'un ion doublement ionisé. Dans un premier temps, sous l'action d'un électron primaire d'énergie  $E_p$ , un électron de l'atome neutre est éjecté du niveau j. Au cours de la seconde étape, le trou du niveau j est comblé par



**Fig.5** Probabilité d'émission d'un électron Auger comparée à celle de la fluorescence pour les seuils K (1s) d'ionisation des éléments de numéros atomiques les plus faibles (7).

un électron du niveau  $k$ . L'énergie libérée est alors communiquée à un électron du niveau  $l$  qui est émis hors de l'atome, avec une énergie en première approximation :

$$E^A(jk1) = E^A(j) - E^A(k) - E^A(1)$$

où  $E^A$  est l'énergie de liaison d'un électron référencée par rapport au niveau du vide dans le cas atomique.

Cette expression de l'énergie cinétique de l'électron Auger n'est somme toute qu'une approximation grossière car l'électron ne s'échappe pas de l'atome neutre, mais de l'atome ionisé. Il faut cependant remarquer qu'aucune référence à l'énergie de l'électron incident n'apparaît : l'énergie cinétique de l'électron Auger est indépendante de  $E_p$ .

D'après le modèle proposé par Shirley (8,9,10), l'énergie de l'électron Auger peut s'écrire :

$$E^A(jk1,X) = E^A(j) - E^A(k) - E^A(1,X)_k^*$$

où  $E^A(1,X)_k^*$  est alors l'énergie de liaison atomique de l'électron du niveau  $l$  de l'atome ionisé au niveau  $k$ ,  $X$  étant le couplage de l'état final à 2 trous ; cette énergie peut être mise sous la forme :

$$E(1,X)_k^* = E^A(1) + F(k1,X) - R_a(k1)$$

- $F(k1,X)$  décrit l'interaction coulombienne des deux trous dans le cas d'orbitales  $k$  et  $l$  non relaxées
- $R_a(k1)$  est l'énergie de relaxation statique des orbitales atomiques sur le trou du niveau  $k$  après la deuxième étape, son effet étant de réduire l'énergie de liaison  $E^A(1,X)_k^*$ . Elle peut être estimée comme la somme des énergies de relaxation qui comprend globalement un terme de relaxation des électrons d'un même niveau et un terme pour traduire la relaxation des électrons des niveaux plus externes.

L'un ou l'autre de ces deux termes peut dominer suivant le type

d'atome (en fait, suivant le nombre d'électrons) et suivant, bien sûr, les niveaux énergétiques mis en jeu. Quant à la relaxation des électrons de niveaux plus internes que celui considéré, elle est négligeable (16).

Finalement, l'énergie cinétique d'un électron Auger pour le cas d'un atome est donc :

$$E^A(jkl, X) = E^A(j) - E^A(k) - E^A(l) - F(kl, X) + R_a(kl)$$

Dans le cas de la matière condensée, il faut en plus tenir compte de l'environnement de l'atome, c'est-à-dire des électrons intervenant dans les liaisons chimiques.

*b) Cas de la matière condensée:*

Dans le cadre de la physique du solide, il est habituel de prendre le niveau de Fermi comme référence énergétique plutôt que le niveau du vide, ce qui demande l'introduction du travail de sortie de l'électron, i.e. l'énergie qu'il faut lui apporter pour le faire passer du niveau de Fermi au niveau du vide. En conséquence, l'énergie de liaison s'écrit :

$$E^F(j) = E^A(j) - \Delta E_B(j) - e\phi$$

où  $e\phi$  est le travail de sortie et  $\Delta E_B$  le déplacement de l'orbitale  $j$ , fonction de l'environnement chimique de l'atome. L'énergie cinétique de l'électron Auger hors du solide devient alors :

$$E^F(jkl, X) = E^F(j) - E^F(k) - E^F(l) - F(kl, X) + R_a(kl) + R_e + e\phi$$

Le nouveau terme  $R_e$  caractérise la relaxation extra-atomique des électrons. Après ionisation de l'atome, il apparaît un flux de charge vers celui-ci, ce qui a pour effet d'augmenter la répulsion de l'électron Auger.  $R_e$  est donc essentiellement fonction de l'environnement chimique.

Comme l'ont montré Larkins (11,12,13), puis Hoogewijs et al. (14,15), l'énergie statique de relaxation utilisée dans ce modèle n'est pas celle de l'état final car elle est calculée au niveau de la seconde étape et non de la

troisième. L'approximation qui est faite conduit donc à affirmer que la relaxation du système à un trou sur le niveau k est identique à celle avec deux trous aux niveaux k et l ; une erreur de quelques eV sur l'énergie de l'électron Auger est alors faite à cette occasion. L'introduction d'un terme supplémentaire de relaxation  $\Delta E_R = R_a^*(l)$  où  $R_a^*(l)$  est la relaxation dynamique accompagnant l'émission de l'électron, conduit à l'expression :

$$E^F(jkl, X) = E^F(j) - E^F(k) - E^F(l) - \mathcal{F}(kl, X) + R_a(kl) + \Delta E_R + R_e + e\phi$$

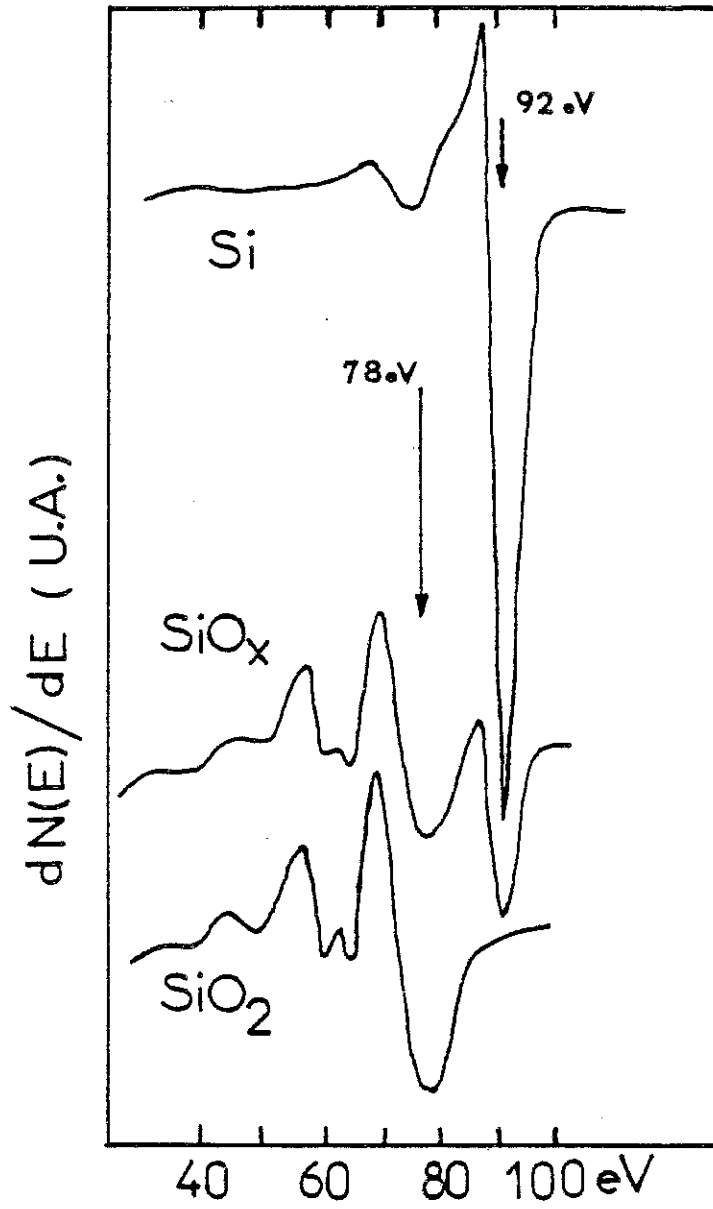
En définitive, l'énergie cinétique de l'électron Auger pour une transition jkl s'écrit comme la différence des énergies de liaison des niveaux j, k et l en ajoutant le travail de sortie du solide et un terme de relaxation effectif  $U_{eff}$  qui rend compte de l'interaction des deux trous ainsi que de la relaxation des orbitales. Les modèles théoriques qui décrivent le phénomène physique fournissent de bons résultats surtout pour ceux de Larkins et Hoogewijs. Ils demandent la connaissance des énergies des niveaux de cœur dans le matériau ( $E^F$ ) et des différents termes pour le calcul de  $U_{eff}$ . Aussi, lorsque l'on étudie des composés et non plus les éléments du tableau périodique, il est souvent difficile d'évaluer les termes de relaxation et l'amplitude du déplacement des niveaux de cœur en fonction de l'environnement chimique de l'atome sur lequel porte l'analyse.

#### 4. Influence de l'environnement chimique

Du point de vue expérimental, il peut être mis en évidence avec l'X.P.S. (X-ray Photoelectron Spectroscopy) que l'énergie de liaison d'une orbitale interne change selon la nature du milieu avec lequel l'atome émetteur est chimiquement lié, résultat d'un mouvement des niveaux profonds qui dépend du remplissage des orbitales de valence responsables de la liaison chimique. Ainsi, compte tenu de l'influence de l'environnement chimique sur les énergies de liaison, sur le terme de relaxation  $U_{eff}$  ainsi que sur le travail de sortie du matériau, la position en énergie d'un pic Auger peut être sujet à d'importants déplacements.

Nous avons illustré l'importance de ce phénomène en prenant l'exemple du silicium, d'une part dans une matrice de Si et d'autre part





**Fig. 6** Importance du déplacement en énergie et du changement de forme du pic Auger L<sub>23</sub>VV du Si dans Si pur, dans SiO<sub>x</sub> et SiO<sub>2</sub>.

dans  $\text{SiO}_2$ , comme le montre la Fig.6. Le déplacement de l'énergie cinétique du pic correspondant à la transition  $L_{23}VV$  du silicium est dans cette circonstance de 14 eV ; pour une stœchiométrie intermédiaire de type  $\text{SiO}_x$  avec  $x < 2$ , ce pic tend vers celui du Si pur d'autant que  $x$  est petit. Un second aspect aussi important que le déplacement en énergie est la modification de la forme du pic Auger qui apparaît de façon très significative dans ce cas précis.

Comme nous l'avons montré, la forme d'un pic Auger et sa position en énergie peuvent être modifiées suivant la nature de l'environnement local de l'atome émetteur observé pour l'analyse. La spectroscopie Auger est donc un moyen de caractérisation des surfaces extrêmement puissant. Elle met en évidence la présence ou l'absence d'un élément sur une surface ainsi que la nature des liaisons chimiques que ce dernier a engagé avec ses voisins.

### III - DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS

#### 1. Introduction

La mise en œuvre de cette technique qui figure parmi les plus anciennes de la physique des surfaces (17) consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec des électrons de faible énergie cinétique (0 à 500 eV) et d'analyser les électrons réémis élastiquement par celle-ci. Comme nous l'avons introduit précédemment, le libre parcours moyen des électrons dans la matière passe par un minimum pour des énergies de l'ordre de 80 eV et ceci, quelque puisse être la nature du matériau. Pour cette énergie, l'analyse porte seulement sur les premières couches atomiques de la surface.

La longueur d'onde associée à la particule incidente nous est fournie par la relation de De Broglie :

$$\lambda(E) = \frac{h}{p} = \sqrt{\frac{2\pi^2 \hbar^2}{mE}}$$

où :  $\hbar$  est la constante de Planck,  
 $p$  la quantité de mouvement de l'électron incident,  
 $m$  sa masse,  
 $E = 1/2 m v^2$  son énergie cinétique,  
 $v$  sa vitesse (non relativiste compte tenu de l'énergie).

On obtient :

$$\lambda(\text{en } \text{Å}) = \sqrt{\frac{150,3}{E}} \quad (E \text{ en eV})$$

Entre 50 et 500 eV, la longueur d'onde associée aux électrons est comprise dans l'intervalle allant de 0.55 Å à 1.73 Å, valeurs du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, ce qui représente la condition nécessaire pour observer un phénomène de diffraction. Même si leur longueur d'onde est comparable à celle des rayons X, la profondeur de pénétration des deux faisceaux est toutefois totalement différente. En effet, les rayons X pénètrent à l'intérieur du cristal sur une distance au moins égale à  $10^4$  Å et fournissent par conséquent un diagramme de diffraction du volume de l'échantillon contrairement aux électrons que nous utilisons présentement.

Comme avec tout phénomène de diffraction, un diagramme ne peut être obtenu qu'avec des matériaux possédant un ordre topologique à longue distance. Pour notre canon à électrons, l'onde du faisceau primaire présente une cohérence de phase sur un domaine de l'ordre de quelques centaines d'Angströms, ce qui signifie qu'un diagramme ne sera obtenu que si les domaines ordonnés présents en surface sont au moins de cette grandeur.

## 2. Conditions de diffraction

Considérons une onde monochromatique de vecteur d'onde  $k_0$  arrivant sur l'échantillon à analyser, et une onde diffusée de vecteur  $k$ . Le cristal tridimensionnel est caractérisé par son réseau dans l'espace réel dont les paramètres sont  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Les conditions de diffraction constructive sont obtenues si  $k$  vérifie simultanément les trois équations de Laue :

$$\vec{a} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi h$$

$$\vec{b} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi k$$

$$\vec{c} \cdot (\vec{k} - \vec{k}_0) = 2\pi l$$

$h, k$  et  $l$  sont ici des entiers. Le réseau réciproque est défini alors par  $A, B$  et  $C$  à partir des relations :

$$\vec{a} \cdot \vec{A} = \vec{b} \cdot \vec{B} = \vec{c} \cdot \vec{C} = 2\pi$$

$$\vec{a} \cdot \vec{B} = \vec{a} \cdot \vec{C} = \vec{b} \cdot \vec{A} = \dots = 0$$

En tenant compte de ces relations, il vient :

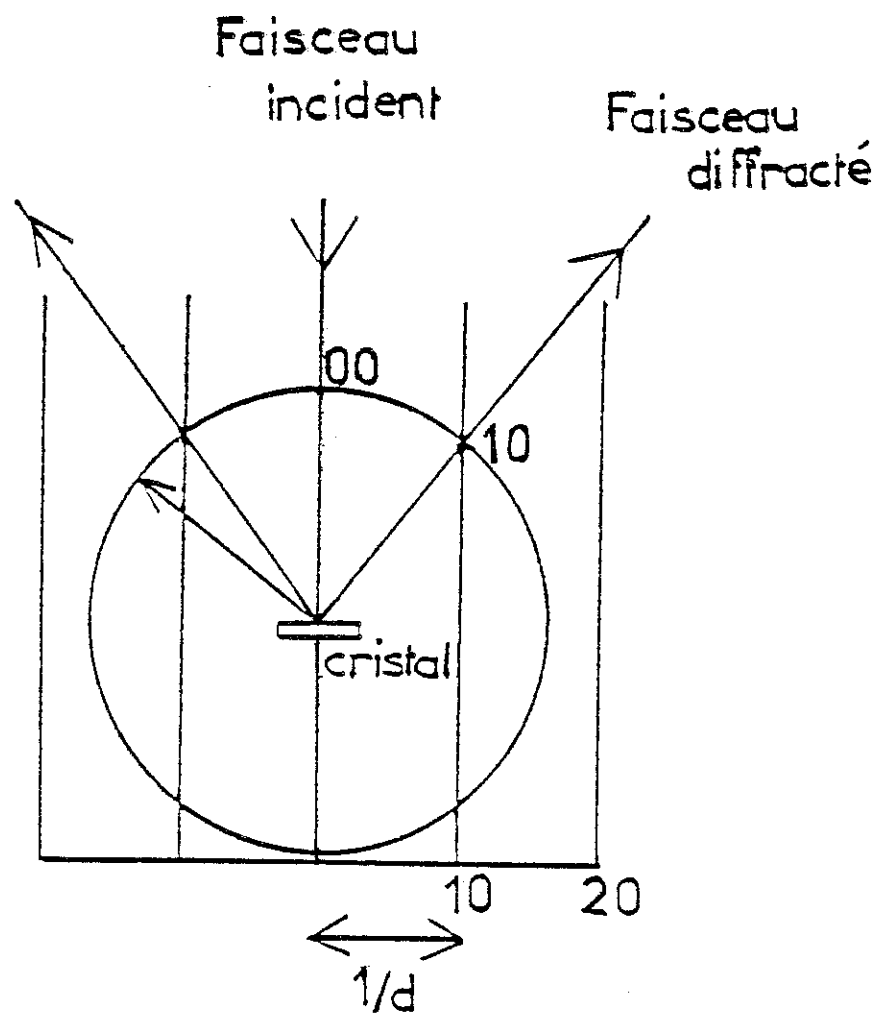
$$\vec{k} - \vec{k}_0 = h \vec{A} + k \vec{B} + l \vec{C} = \vec{G}$$

où  $G$  est un vecteur du réseau réciproque.

Dans le cas d'une surface, c'est-à-dire pour un réseau bidimensionnel, les équations ci-dessus restent applicables en faisant  $c = 0$ . Les points du réseau réciproque à trois dimensions deviennent alors des droites perpendiculaires à la surface. Un diagramme de diffraction (Fig.7) sera obtenu en coupant ce réseau réciproque par la sphère d'Ewald dont le rayon est :

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Expérimentalement, les électrons diffractés sont recueillis sur un écran fluorescent parabolique sur lequel ils forment un diagramme de taches. Une rotation du cristal tourne l'ensemble du diagramme. Le changement d'énergie des électrons primaires fait varier la longueur d'onde du faisceau diffracté : il en résulte alors une dilatation ou une contraction du diagramme par rapport à la tache centrale (tache spéculaire). La



**Fig.7** Représentation d'un diagramme de diffraction : construction de la sphère d'Ewald.

position des taches dépend donc d'une part de celle de l'angle entre le faisceau des électrons incidents et l'échantillon, et d'autre part de l'énergie cinétique de ces derniers. Elle permet ainsi de déterminer la dimension, l'orientation et les symétries de la maille bidimensionnelle de surface.

La mise en œuvre de cette technique d'analyse est de toute importance pour la compréhension des processus physiques régissant la formation d'une interface, en particulier pour ce qui a trait à la disparition, la création ou la relaxation de structures. Par exemple, elle nous a permis de mettre en évidence l'épitaxie de  $\text{CoSi}_2$  sur  $\text{Si}(111)$  après recuit d'une couche mince de cobalt déposée sur le substrat de silicium dont la surface présentait préalablement avant le dépôt, une structure caractéristique d'une surface Si reconstruite (diagramme  $7 \times 7$ ). A noter que notre étude s'est limitée à l'observation de diagrammes sans aucun calcul d'intensité sur le faisceau diffracté. Une analyse à l'aide de la théorie dynamique du L.E.E.D. peut, il est vrai, apporter des informations structurales plus précises, mais demande en revanche des calculs très lourds.

#### **IV - SPECTROSCOPIE DES STRUCTURES FINES DES PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS**

##### **1. Introduction**

La spectroscopie E.E.L.F.S. (Extended Energy-Loss Fine Structure) est une technique récente pour caractériser l'ordre à courte distance dans les matériaux et dont une grande partie de l'interprétation physique du phénomène repose sur le développement de l'absorption X en transmission. Pour cette raison, nous présentons l'étude de l'ordre local avec des électrons faiblement énergétiques au moyen de l'analyse E.X.A.F.S. (Extended X-ray Absorption Fine Structure) même si des différences existent entre ces deux techniques.

Historiquement, les structures fines E.X.A.F.S. observées après les seuils d'ionisation des atomes dans les solides ont été mises en évidence il y a plus de 60 années. C'est en effet en 1920 que la première détection

expérimentale a été effectuée par Fricke et Hertz (18,19). En 1931, Kronig (20) fournit une interprétation du phénomène qui, selon sa théorie, était liée à l'ordre à grande distance dans les solides (théorie dite L.R.O. : Long Range Order) alors que pour les gaz, l'hypothèse de travail portait sur l'ordre à courte distance (S.R.O. : Short Range Order). Par la suite, l'utilisation des hauts flux de photons émis par les accélérateurs de particules (synchrotrons) ont permis une meilleure qualité des spectres. D'autre part, en 1971, Sayers, Stern et Lytle (21-24) ont donné une expression théorique de l'E.X.A.F.S. fondée sur l'exploration par le photoélectron de l'entourage immédiat de l'atome excité ; par transformée de Fourier, la période des oscillations donne la distance entre atomes excités et atomes premiers voisins. Outre l'analyse sur l'ordre géométrique du matériau, l'E.X.A.F.S. peut fournir des informations sur l'ordre chimique avec le nombre de coordinences des atomes et enfin des informations électroniques avec les déphasages subis par l'onde du photoélectron à la traversée des potentiels de l'atome émetteur et rétrodiffusant.

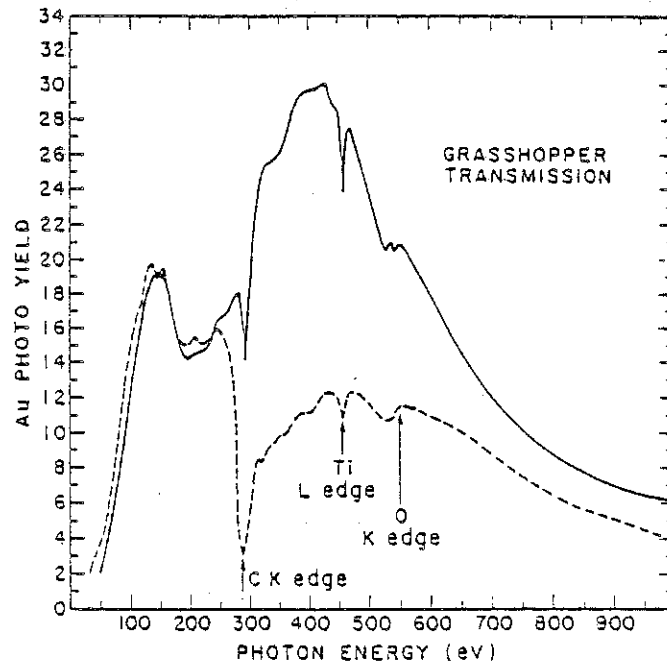
Déjà, en 1974, Ritsko et al. (25) ont montré que l'on pouvait obtenir un signal de type E.X.A.F.S. au moyen de la spectroscopie des pertes d'énergie avec des électrons rapides de 80 à 300 KeV utilisés jusqu'alors en microscopie électronique (technique E.X.E.L.F.S. : Extended Energy-Loss Fine Structure). Ils ont observé qu'après les seuils de perte correspondant à l'ionisation d'un atome sur un niveau donné, des oscillations étaient détectables de façon identique à l'E.X.A.F.S. Ces expériences sont pratiquées en transmission sur des échantillons ultra-minces. Pour un faisceau d'électrons de 200 KeV, en utilisant le calcul du libre parcours moyen  $\lambda(E)$  donné par la relation de Seah et Dench (4), on peut évaluer une profondeur d'analyse de 200 monocouches environ. D'où la difficulté à produire des échantillons dans cette gamme d'épaisseur pour ce type d'analyse.

Enfin, De Crescenzi et al. (26,27) ont mis en évidence de la même manière la présence de structures fines étendues en énergie après les seuils de pertes excités avec des électrons de faible énergie ( $E_p \ll 3$  KeV) et observés en réflexion. Cette technique est d'autant plus prometteuse que l'appareillage nécessaire pour sa mise en œuvre est simple. Pour l'interprétation des spectres, il existe une stricte analogie entre l'E.E.L.F.S., l'E.X.A.F.S. et l'E.X.E.L.F.S. La grande différence avec ces dernières est que

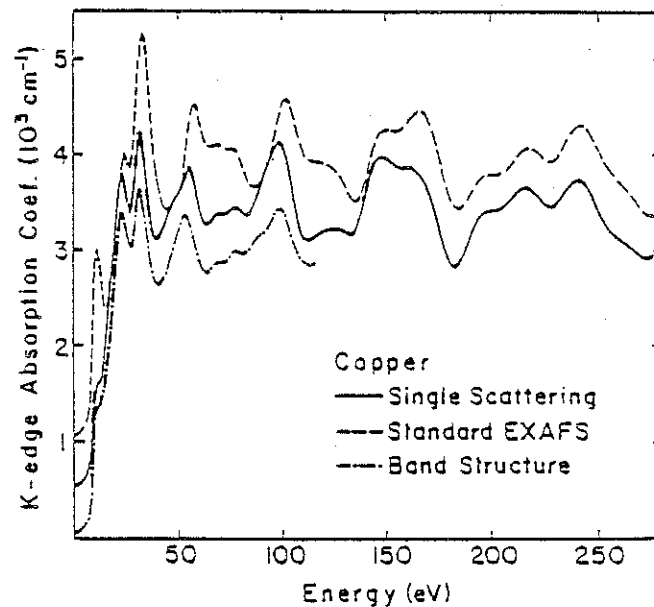
l'E.X.A.F.S. et l'E.X.E.L.F.S. fournissent des informations structurales de volume alors que pour la première, les informations structurales proviennent essentiellement de la surface des échantillons analysés. Cette très grande sensibilité permet l'étude de quelques atomes sur une surface de façon comparable à la S.E.X.A.F.S. (Surface E.X.A.F.S.). Soulignons néanmoins que pour une expérience de S.E.X.A.F.S., il est difficile d'obtenir des flux constants de rayons X dans une plage d'énergie de 200 à 800 eV. Nous montrons comme exemple (Fig.8) le flux de photons dans l'intervalle  $50 \leq h\nu \leq 1000$  eV sortant du monochromateur Grasshopper du Stanford Synchrotron Radiation Laboratory (28). La courbe en trait continu représente la transmission du monochromateur tout de suite après son installation et celle en pointillés a été obtenue dans les mêmes conditions quatre mois plus tard. Comme on peut le noter, la contamination par le carbone en particulier a profondément modifié la transmission du monochromateur surtout au-delà de 280 eV, ce qui peut compliquer d'autant la normalisation du spectre détecté des électrons secondaires pendant une expérience de S.E.X.A.F.S.

Soulignons enfin qu'un spectre d'absorption obtenu à l'aide du rayonnement synchrotron contient différentes informations dont leur interprétation a donné naissance à diverses théories. Pour des raisons historiques, les points de vue théoriques et conceptuels au sujet des structures dans les spectres d'absorption X ont été différents suivant que l'on considérait les structures loin du seuil (E.X.A.F.S.) ou près du seuil (X.A.N.E.S. : X-ray Absorption Near Edge Structure). Avec un traitement de l'état final à une particule, le premier est considéré comme étant lié à l'ordre à courte distance alors que le second est relié à l'ordre à grande distance. L'approche théorique de l'E.X.A.F.S. a pour base différents événements de diffusion simple du photoélectron par les atomes plus proches voisins alors que le X.A.N.E.S. demande des calculs de structure de bandes (29). Il a été montré cependant qu'un traitement complet des deux points de vue pouvait conduire au même résultat (30). Durham a étendu l'approche de l'ordre local de l'E.X.A.F.S. au X.A.N.E.S. en introduisant les événements de diffusions multiples (31). J.E. Müller (32,33) a présenté pour sa part une théorie de diffusion simple valide pour toute énergie au-dessus du seuil et basée sur la structure de bande. Cette technique a été appliquée à différents métaux et divers seuils d'absorption mais le calcul





**Fig. 8** Flux de photons dans l'intervalle  $50 \text{ eV} \leq h\nu \leq 1000 \text{ eV}$  sortant du monochromateur Grasshopper. La courbe en trait continu donne la transmission du monochromateur immédiatement après son installation et celle en pointillés, celle obtenue quatre mois plus tard (28).



**Fig. 9** Spectre d'absorption du niveau K (1s) du Cu (32) calculé avec :  
 - la théorie E.X.A.F.S.  
 - la structure de bande dans la région proche du niveau de Fermi  
 - la structure de bande sur 200 eV au-delà du niveau de Fermi calculée par J.E. Müller.

de structure de bande n'a pas été effectué plus loin que 250 eV au-dessus du niveau de Fermi. La Fig.9 compare pour le seuil K du Cu les trois théories : celle de Müller, le K.A.N.E.S. calculé à partir de la densité d'états et l'EX.A.F.S. classique. On perçoit que la théorie de l'EX.A.F.S. classique ne rend pas exactement compte des structures dans la région du seuil ; en réalité, l'ordre local est généralement étudié à partir de 30-40 eV au-dessus du niveau de Fermi. L'étude que nous avons effectuée avec la technique E.E.L.F.S. reposant sur l'analyse théorique de l'EX.A.F.S., i.e. sur le phénomène de diffraction du photoélectron libre dans son état final qui conduit ici à une modulation de la fonction de perte loin du niveau de Fermi, impose en conséquence les mêmes principes expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous allons tenter de donner une interprétation théorique du phénomène E.E.L.F.S. telle que nos connaissances nous le permettent à ce jour. Cet aspect sera développé dans un premier temps par analogie à la diffusion inélastique d'électrons rapides dans le cadre du calcul de leur section efficace, puis sera repris avec le calcul du courant E.E.L.F.S. détecté, calcul très analogue à celui de l'EX.A.F.S.

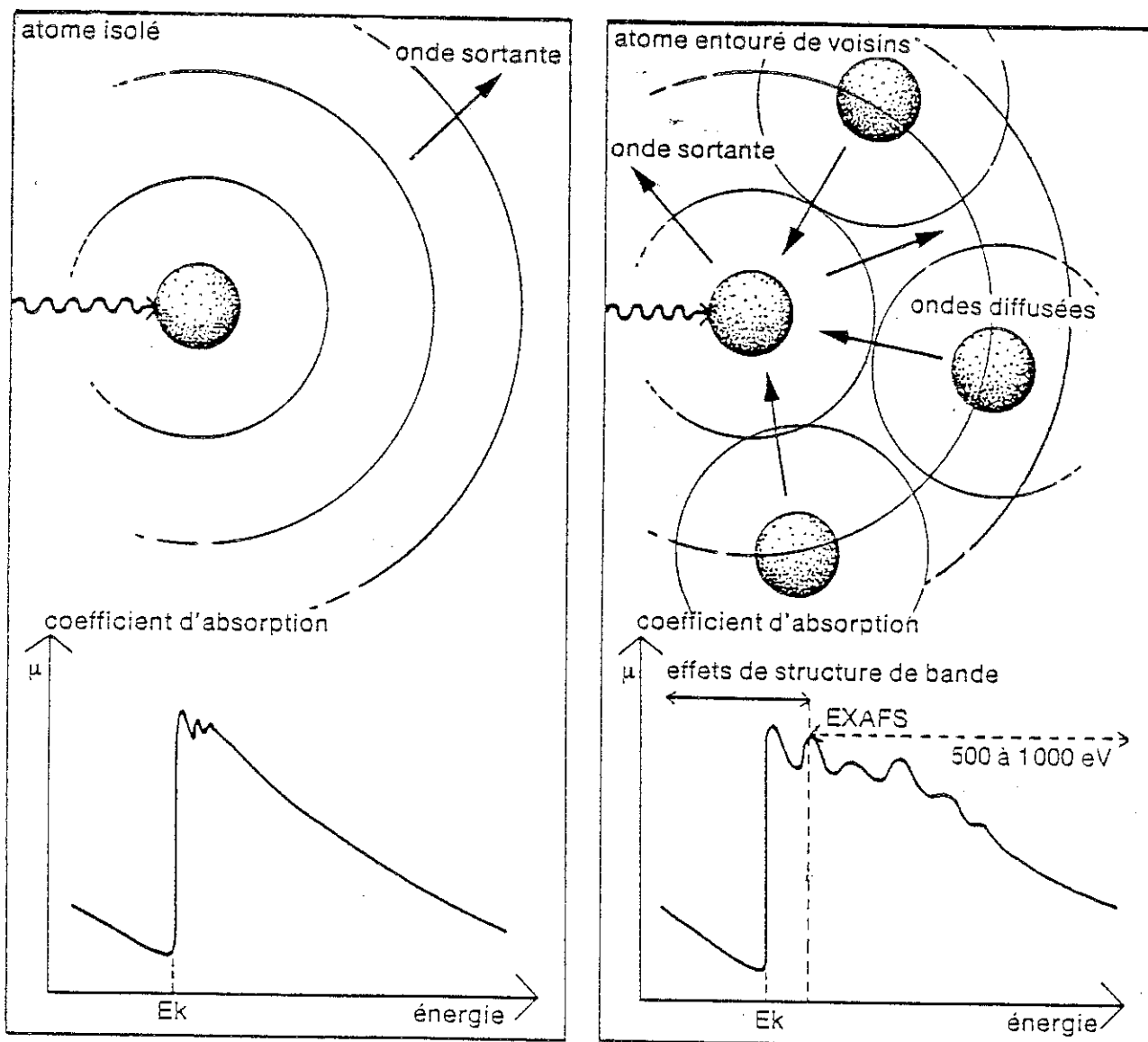
## 2. Aspect qualitatif de l'EX.A.F.S. et de l'E.E.L.F.S.

Quand un rayonnement X traverse un matériau, il s'atténue suite à une série de processus qui font intervenir les transitions électroniques des niveaux atomiques profonds vers les états inoccupés d'énergie au-dessus de  $E_F$ . L'intensité transmise  $I(h\nu)$  est liée à celle incidente  $I_0(h\nu)$  par la formule de Lambert :

$$I(h\nu) = I_0(h\nu) e^{-\mu(h\nu)d}$$

où  $\mu(h\nu)$  est le coefficient d'absorption et  $d$  l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau X. Le spectre d'absorption  $\mu(h\nu)$  obtenu se décompose en trois parties :

- la région du seuil correspondant à la transition d'un électron de cœur au niveau de Fermi ;



**Fig. 10** Description du mécanisme intervenant après l'absorption d'un photon par un atome :  
 - dans le cas d'un atome isolé  
 - dans le cas d'un atome entouré de voisins : origine du phénomène EXAFS.

- une région où le photoélectron est peu énergétique et qui est caractéristique de la structure de bande (X.A.N.E.S.) ;

- finalement, la partie où le photoélectron présente une énergie supérieure à 30-40 eV et où il peut être raisonnablement considéré comme un électron libre. Cette portion du spectre contient des informations utiles pour la caractérisation de l'ordre local décrit sous le terme d'EXAFS. L'aspect phénoménologique de cette méthode d'analyse est généralement dépeint par deux situations (Fig. 10).

Dans le cas d'un gaz monoatomique, le photoélectron émis est représenté par une onde sphérique sortante, centrée sur le site de l'atome excité par le rayonnement X. Le coefficient  $\mu(h\nu)$  exhibe un pic correspondant à l'ionisation de cet atome, puis une décroissance lente et monotone.

Dans le cas de la matière condensée, le photoélectron est diffusé par les différents atomes entourant l'absorbeur, ce qui donne lieu à un phénomène d'interférence entre l'onde sortante et les différentes ondes rentrantes. Ce phénomène se traduit sur le coefficient d'absorption par des oscillations, dont la période est fonction des distances entre l'atome excité et ses voisins.

En général, la partie oscillante de  $\mu(h\nu)$  est normalisée à la fonction continue  $\mu_0$  et est donnée pour une excitation d'un niveau  $1s$  par (22,24) :

$$\chi(k) = \frac{\Delta\mu}{\mu_0} = - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} |f_j(k,\pi)| \sin(2kr_j + \phi_j(k)) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda(k)}}$$

Cette formule décrit la modification de la fonction d'onde du photoélectron de retour sur l'atome central après diffusion par ses  $N_j$  voisins situés à la distance  $r_j$ . L'amplitude de rétrodiffusion  $f_j(k,\pi)$  est :

$$f_j(k,\pi) = |f_j(k,\pi)| e^{i\delta_2(k)} = \frac{1}{2ik} \sum_1 (2l+1) (e^{2i\delta_2(k)} - 1) (-1)^l$$

où  $\delta_2(k)$  est le déphasage de l'onde du photoélectron introduit lors de la diffusion élastique pour un atome  $j$  voisin. Le photoélectron étant considéré comme un électron libre, son vecteur d'onde s'écrit :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)}$$

avec  $E_0$  l'énergie du seuil d'absorption et  $E$  celle du photon ( $E = \hbar\omega$ ). En réalité, l'amplitude de diffusion est modifiée par deux facteurs. Le premier rend compte du fait que les atomes n'ont pas une position stationnaire, mais qu'ils vibrent autour d'une position d'équilibre. Ceci fait apparaître un terme d'atténuation de Debye-Waller dans l'approximation de mouvements corrélés ; l'effet de la température sur le spectre est de diminuer les oscillations de l'E.X.A.F.S. Le second facteur est lié à la diffusion inélastique du photoélectron, qui provoque une certaine dispersion du vecteur d'onde de ce dernier ; c'est la signification du terme  $e^{-2 r_j/\lambda(k)}$  où  $\lambda(k)$  est le libre parcours moyen de l'électron photoémis. Ce facteur justifie par ailleurs la description de l'E.X.A.F.S. en terme d'ordre local : en effet,  $r_j$  doit être faible pour enregistrer un spectre détectable.

La phase totale des oscillations est  $2kr_j + \phi_j(k)$  : elle s'interprète qualitativement comme la phase d'une onde qui se propagerait de l'atome absorbeur jusqu'à l'atome  $j$  (phase  $kr_j + \delta'_1(k)$ ), serait réfléchi par celui-ci (phase  $\delta_2(k) = \arg(f_j(k, \pi))$ ), puis reviendrait sur l'atome central (phase  $kr_j + \delta'_1(k)$ ). Ce raisonnement simple nous fournit la valeur de  $\phi_j(k)$  :

$$\phi_j(k) = 2\delta'_1 + \delta_2(k)$$

$2\delta'_1(k)$  étant le déphasage de l'onde dû à la double traversée du potentiel de l'atome central excité ; ce potentiel est différent de l'atome neutre, ce qui explique la notation  $\delta'_1(k)$ .

La phénoménologie du processus E.E.L.F.S. est identique en tout point à celle qui vient d'être exposée pour le photoélectron en E.X.A.F.S. Présentement, la source excitatrice est un faisceau d'électrons monocinétiques. L'analyse de la technique E.E.L.F.S. porte sur les électrons

primaires qui ont perdu une quantité d'énergie discrète au moins égale à celle nécessaire à l'ionisation du niveau de cœur objet de l'expérience. La distribution en énergie de ces électrons inélastiques présente les mêmes traits que le coefficient d'absorption  $X$ , à savoir en particulier la distinction entre la région du seuil sujet de l'analyse E.E.L.N.E.S. de celle des oscillations E.E.L.F.S. Par la suite, nous appellerons l'électrons émis au-dessus du niveau de Fermi en E.E.L.F.S. sous le terme de photoélectron, compte tenu de la stricte analogie avec celui produit par une excitation  $X$ .

Nous avons figuré l'obtention des deux types de spectres du point de vue énergétique (Fig.11). En absorption, la transition entre l'état fondamental et l'état excité est fixée égale à  $h\nu$ , ce qui impose de faire varier continûment l'énergie des photons afin de sonder l'ensemble des états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Au contraire, en E.E.L.F.S., la transition est d'amplitude énergétique variable alors que l'énergie excitatrice reste fixe. Cette différence entre les deux modes d'excitation montre la puissance et la souplesse des spectroscopies de pertes d'énergie électroniques.

Après avoir posé les bases des méthodes d'investigation de l'ordre à courte distance de façon descriptive, nous allons nous livrer à une analyse plus fondamentale de la technique E.E.L.F.S. dans les paragraphes subséquents.

### 3. La théorie E.E.L.F.S.

Jusqu'à ce jour, la technique E.E.L.F.S. a peu fait l'objet d'études théoriques très développées (34) même si au niveau expérimental, plusieurs résultats ont été publiés. Nous allons tenter ici d'éclairer le phénomène à l'aide de deux approches. La première, très classique, est la diffusion inélastique de particules rapides dans un potentiel (35). Quant à la seconde, elle est naturellement imposée par l'analogie qualitative entre l'E.X.A.F.S. et l'E.E.L.F.S., analogie que l'on doit pouvoir mettre en évidence au niveau fondamental avec le calcul du courant d'électrons que l'on recueille en spectroscopie E.E.L.F.S. Dans ce cadre, nous discuterons la validité de l'approximation dipolaire en comparant différents résultats.

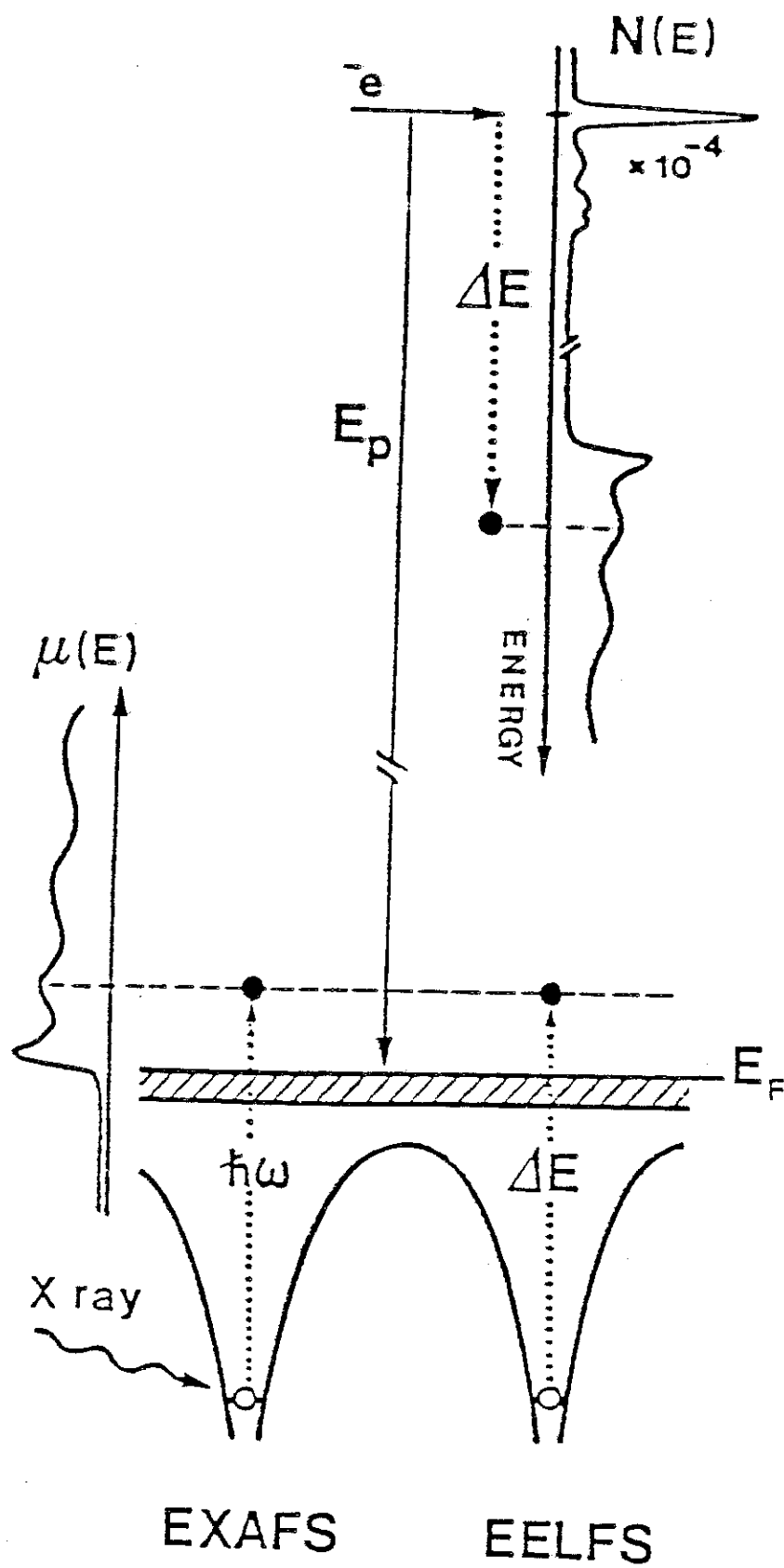


Fig.11 Différence entre EXAFS. et EELFS.

a) Calcul de la section efficace de diffusion des électrons E.E.L.F.S.

Compte tenu de la différence de masse de l'électron incident ( $m$ ) et de l'atome ( $M$ ), nous considérons en première hypothèse l'atome comme fixe pendant l'interaction. La masse réduite de l'électron  $Mm/M+m$  est alors égale à  $m$ , c'est-à-dire celle de l'électron au repos. Le centre d'inertie de l'atome étant fixe, il sera pris comme référentiel pour tous les calculs qui seront développés.

D'autre part, l'évaluation de la section efficace de diffusion est traitée dans le cadre de l'approximation de Born dans la mesure où la vitesse de l'électron incident est grande comparée à celle de l'électron sur son orbitale de cœur de rayon  $r_a$ .  $p_{inc}$  et  $p_s$  étant la quantité de mouvement de l'électron incident avant et après interaction,  $(p_{inc}^2 - p_s^2/2m)$  représente sa perte d'énergie cinétique. La probabilité de transition entre un état d'énergie  $E_i$  de l'atome neutre et un état excité d'énergie  $E_f$  est suivant la théorie des perturbations dans la première approximation de Born :

$$d\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \left| M_{E_f p_s}^{E_{inc} p_{inc}} \right|^2 \delta \left( \frac{p_{inc}^2 - p_s^2}{2m} - E_f + E_i \right) dp_{s_x} dp_{s_y} dp_{s_z}$$

où  $M_{E_f p_s}^{E_{inc} p_{inc}}$  est l'élément de matrice de l'énergie d'interaction de l'électron incident avec l'atome. Il s'écrit :

$$M_{E_f p_s}^{E_{inc} p_{inc}} = \langle \psi_f \psi_s | U(r) | \psi_{inc} \psi_i \rangle$$

avec :

- $\psi_i$  et  $\psi_f$  comme fonctions d'onde du système avant et après la diffusion inélastique
- $\psi_{inc}$  et  $\psi_s$  comme fonctions d'onde de l'électron libre considéré comme ondes planes. Ces fonctions sont normalisées (35) de telle façon que :



$$\Psi_s = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} e^{ik_s r} \quad \text{et} \quad \Psi_{inc} = \sqrt{\frac{m}{p_{inc}}} e^{ik_{inc} r}$$

Avec ces définitions, la probabilité de transition  $d\omega$  est égale à la section efficace de collision  $d\sigma/dE$  (35).

-  $U(r)$  traduit l'interaction coulombienne de l'électron incident avec les électrons et le noyau de l'atome. Elle s'écrit donc :

$$U(r) = \frac{Ze^2}{r} - \sum_{a=1}^Z \frac{e^2}{|r - r_a|}$$

où  $r$  est le rayon vecteur de l'électron incident et  $r_a$  celui des  $Z$  électrons de l'atome.

La fonction de Dirac dans l'expression de la probabilité de transition entre les niveaux d'énergie  $E_i$  et  $E_f$  exprime la conservation de l'énergie ( $(p_{inc}^2 - p_s^2)/2m = E_f - E_i$ ). A noter que  $E_i$  et  $p_{inc}$  sont définis alors que jusqu'ici  $E_f$  et  $p_s$  ont été supposés quelconques, introduits seulement par la relation de la conservation de l'énergie. Passons en coordonnées sphériques dans l'espace des impulsions afin d'exclure la fonction de Dirac ;  $dp_{sx}dp_{sy}dp_{sz}$  est alors remplacé par :

$$p_s^2 dp_s d\Omega = \frac{1}{2} p_s d(p_s^2) d\Omega$$

où  $d\Omega$  est l'accroissement de l'angle solide défini à partir de l'angle de diffusion  $\Theta = \angle(k_{inc}, k_s)$ . - En intégrant sur  $p_s^2$ , il vient :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{dE} &= \frac{\pi}{\hbar} \int \left| M_{E_f}^{E_{inc}} \right|^2 \delta \left( \frac{p_{inc}^2 - p_s^2}{2m} - E_f + E_i \right) p_s d(p_s^2) d\Omega \\ &= \frac{2m\pi}{\hbar} \left| M_{E_f p_s}^{E_{inc} p_{inc}} \right|^2 p_s d\Omega \end{aligned}$$

Comme :  $M_{E_f}^{E_{inc}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \sqrt{\frac{m}{P_{inc}}} \langle \Psi_f e^{ik_S r} | U(r) | e^{ik_{inc} r} \Psi_i \rangle$

$$\frac{d\sigma}{dE} = \frac{m^2}{4\pi^2 \hbar^4} |M'|^2 \frac{P_S}{P_{inc}} d\Omega$$

où :

$$\begin{aligned} M' &= \langle \Psi_f e^{ik_S r} | U(r) | e^{ik_{inc} r} \Psi_i \rangle \\ &= \langle \Psi_f | \int e^{-i(k_{inc} - k_S) r} U(r) dV | \Psi_i \rangle \\ &= \langle \Psi_f | \int e^{-iqr} \frac{Ze^2}{r} dV | \Psi_i \rangle - \langle \Psi_f | \int e^{-iqr} \sum_{a=1}^Z \frac{e^2}{|r - r_a|} dV | \Psi_i \rangle \end{aligned}$$

On a posé  $q = k_S - k_{inc}$  qui correspond à l'impulsion transférée à l'atome. Le premier membre de l'expression de  $M'$  est la transformée de Fourier du potentiel coulombien  $1/r$  ; on a  $TF(1/r) = 4\pi/q^2$ . Cependant, en vertu de l'orthogonalité des fonctions d'onde  $\Psi_f$  et  $\Psi_i$ , le premier membre est nul. Le second membre est pour sa part, la transformée de Fourier de  $1/r$  mais "retardée" de  $r_a$ . Comme :

$$TF\left(\frac{1}{|r - r_a|}\right) = e^{-iqr_a} TF\left(\frac{1}{r}\right) = \frac{4\pi}{q^2} e^{-iqr_a}$$

On obtient alors :

$$M' = -\frac{4\pi}{q^2} e^2 \langle \Psi_f | \sum_{a=1}^Z e^{-iqr_a} | \Psi_i \rangle$$

Finalement, la section efficace s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{dE} = \left( \frac{e^2 m}{\hbar^2} \right)^2 \frac{4p_s}{q^4 p_{inc}} \left| \langle \Psi_f | \sum_{a=1}^Z e^{-iqr_a} | \Psi_i \rangle \right|^2 d\Omega$$

Plutôt que de considérer la section efficace par unité d'angle solide, nous allons la définir par unité d'impulsion transférée ; on a :

$$q^2 = k_{inc}^2 + k_s^2 - 2 k_s k_{inc} \cos\Theta \quad (\Theta \text{ angle de diffusion})$$

$$qdq = k_s k_{inc} \sin\Theta d\Theta = k_s k_{inc} \frac{d\Omega}{2\pi}$$

Ainsi, pour l'interaction de l'électron incident avec un électron de l'atome absorbeur, il vient :

$$\frac{d\sigma}{dE dq} = 8\pi \left( \frac{e^2 m}{\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{q^3 k_{inc}^2} \left| \langle \Psi_f | e^{-iqr_a} | \Psi_i \rangle \right|^2$$

De même, en fonction de  $v_{inc} = \hbar k_{inc}/m$ , on obtient (36) :

$$\frac{d\sigma}{dE dq} = 8\pi \left( \frac{e^2}{\hbar v_{inc}} \right)^2 \frac{1}{q^3} \left| \langle \Psi_f | e^{-iqr_a} | \Psi_i \rangle \right|^2$$

Dans le cas où  $qr_a \ll 1$ , l'exponentielle peut être développée :

$$e^{-iqr_a} = 1 - iqr_a - \frac{1}{2} (qr_a)^2 + \dots$$

$\Psi_f$  et  $\Psi_i$  étant orthogonales, le terme constant est nul. Au premier ordre, on obtient la section efficace différentielle dans le cadre de l'approximation dipolaire, c'est-à-dire :

$$\frac{d\sigma}{dE dq} = 8\pi \left( \frac{e^2}{\hbar v_{inc}} \right)^2 \frac{1}{q} \left| \langle \Psi_f | \epsilon r_a | \Psi_i \rangle \right|^2$$

où  $q = \epsilon |q|$ .

Avec notre appareillage, la distribution  $N(E)$  des électrons détectés est proportionnelle à la section efficace intégrée sur l'intervalle  $[q_{min}, q_{max}]$  de variation des moments de transfert (37), soit :

$$N(E) \propto \frac{d\sigma}{dE} \propto \text{Log} \left( \frac{q_{max}}{q_{min}} \right) \left| \langle \Psi_f | \epsilon r_a | \Psi_i \rangle \right|^2$$

A titre de comparaison, le coefficient d'absorption  $X \mu(E)$  est proportionnel à la section efficace d'ionisation  $\sigma_x(E)$  pour l'excitation d'un niveau profond dans l'état  $|\Psi_i\rangle$  vers l'état final  $|\Psi_f\rangle$ . Il s'écrit :

$$\mu(E) \propto \sigma_x(E) \propto \left| \langle \Psi_f | e r | \Psi_i \rangle \right|^2$$

où  $e$  définit la direction de polarisation du faisceau  $X$ .

Ainsi, dans le cadre de l'approximation dipolaire ( $qr_a \ll 1$ ), le signal E.E.L.F.S. est totalement équivalent à celui de l'EX.A.F.S. Les oscillations observées ont pour origine l'état final  $|\Psi_f\rangle$  qui s'écrit sous la forme d'une somme d'une onde sortante et des ondes diffusées par les voisins. Cette description de l'état final donne naissance à la fonction sinus dans  $\chi(k)$ .

#### *b) Sur les traces de la théorie de l'EX.A.F.S. :*

L'aspect théorique de l'E.E.L.F.S. que nous développons ici est celui utilisé par P.A. Lee (38,39) et récemment reformulé par F. Mila et C. Noguera (34) pour l'excitation des niveaux de cœur par des électrons de faible énergie. Nous allons montrer que le courant E.E.L.F.S. se compose de deux contributions  $\phi_1$  et  $\phi_2$  à l'énergie de détection  $E_5$  (Fig. 12) ; la première représente le courant d'électrons E.E.L.F.S. : ce sont les électrons primaires d'énergie  $E_{inc}$  qui ont perdu une certaine quantité d'énergie servant à

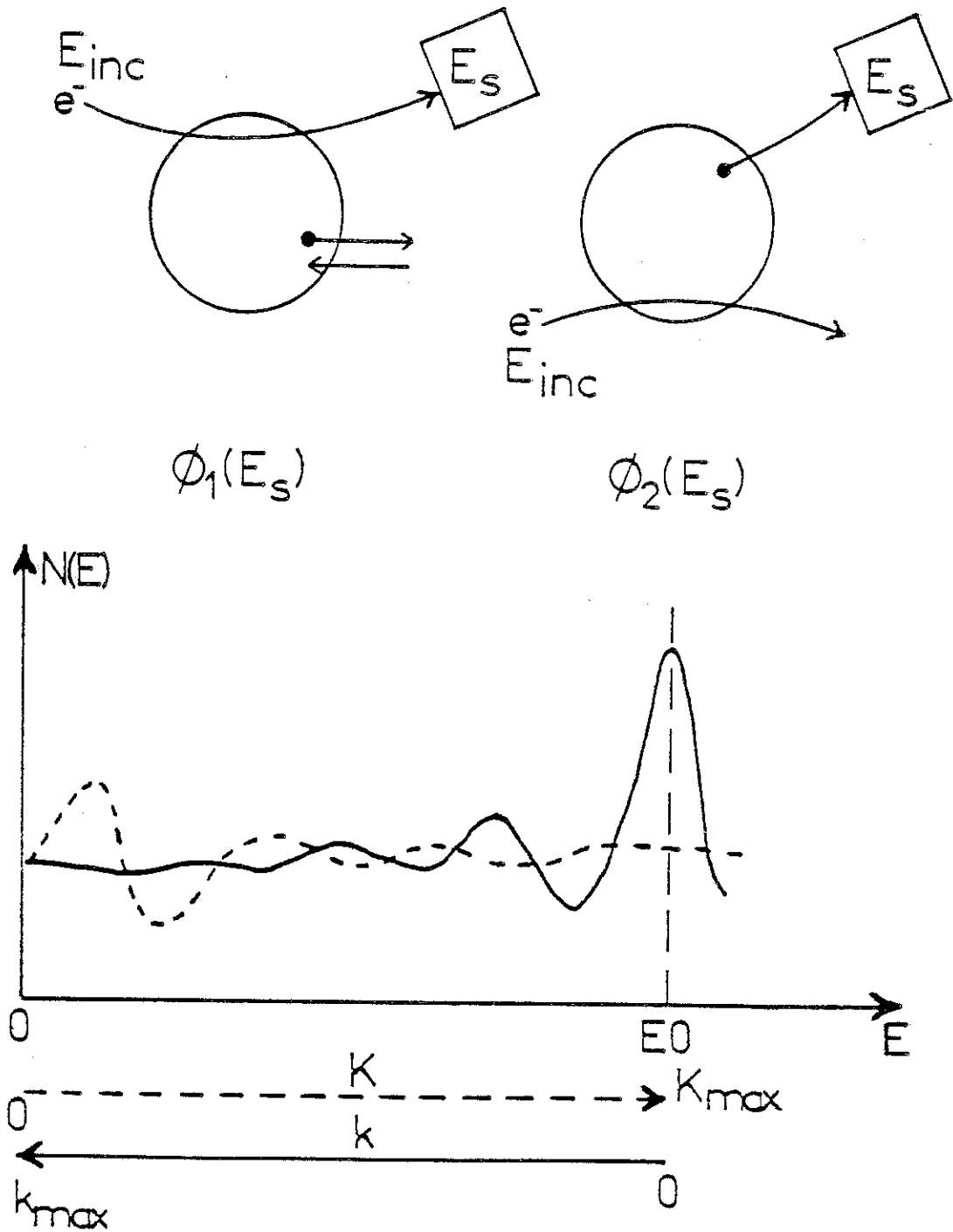


Fig. 12 a Les deux contributions au courant détecté  $\phi_1(E_S)$  et  $\phi_2(E_S)$  à l'énergie de détection  $E_S$ .

b Les deux contributions s'amortissent en sens inverse :

-  $k$  est le vecteur d'onde de l'électron E.E.L.F.S. et a pour origine énergétique le seuil de perte  $E_0$ .

-  $K$  est le vecteur d'onde du photoélectron diffracté et a pour origine énergétique le niveau de Fermi (zéro de l'énergie cinétique).

ioniser l'atome central et à éjecter un électron que l'on appellera par la suite photoélectron de façon analogue à l'E.X.A.F.S. Le second terme est le courant de photoélectrons diffractés qui théoriquement apporte une contribution oscillante.

*b1) Courant de l'électron E.E.L.F.S*

Considérons un électron incident d'énergie  $E_{inc}$  qui excite un atome et provoque la transition d'un électron de cœur d'énergie  $E_i$  vers un état inoccupé d'énergie  $E_f$  au dessus du niveau de Fermi. Le courant détecté à l'énergie  $E_S$  (Fig. 13) est alors proportionnel à la somme des probabilités de transitions données par la règle d'or de Fermi :

$$\omega = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{E_S} \left| M_{E_S P_S}^{E_{inc} P_{inc}} \right|^2 \delta(E_{inc} - E_S - E_f + E_i)$$

avec l'élément de matrice :

$$M_{E_S P_S}^{E_{inc} P_{inc}} = \langle \Psi_f(E_S, r_1) \Psi_S(r_2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \Psi_{inc}(r_2) \Psi_i(r_1) \rangle$$

où  $\Psi_i(r_1)$  est la fonction d'onde du trou profond

$\Psi_{inc}(r_2)$  est la fonction d'onde de l'électron incident

$\Psi_f(E_S, r_1)$  est la fonction d'onde du photoélectron, électron équivalent au photoélectron de l'absorption X et qui prend la même dénomination par abus de langage

$\Psi_S(r_2)$  est la fonction d'onde de l'électron diffusé inélastiquement et qui est analysé en E.E.L.F.S.

Le courant détecté  $\phi_1(E_S)$  s'écrit sous la forme :

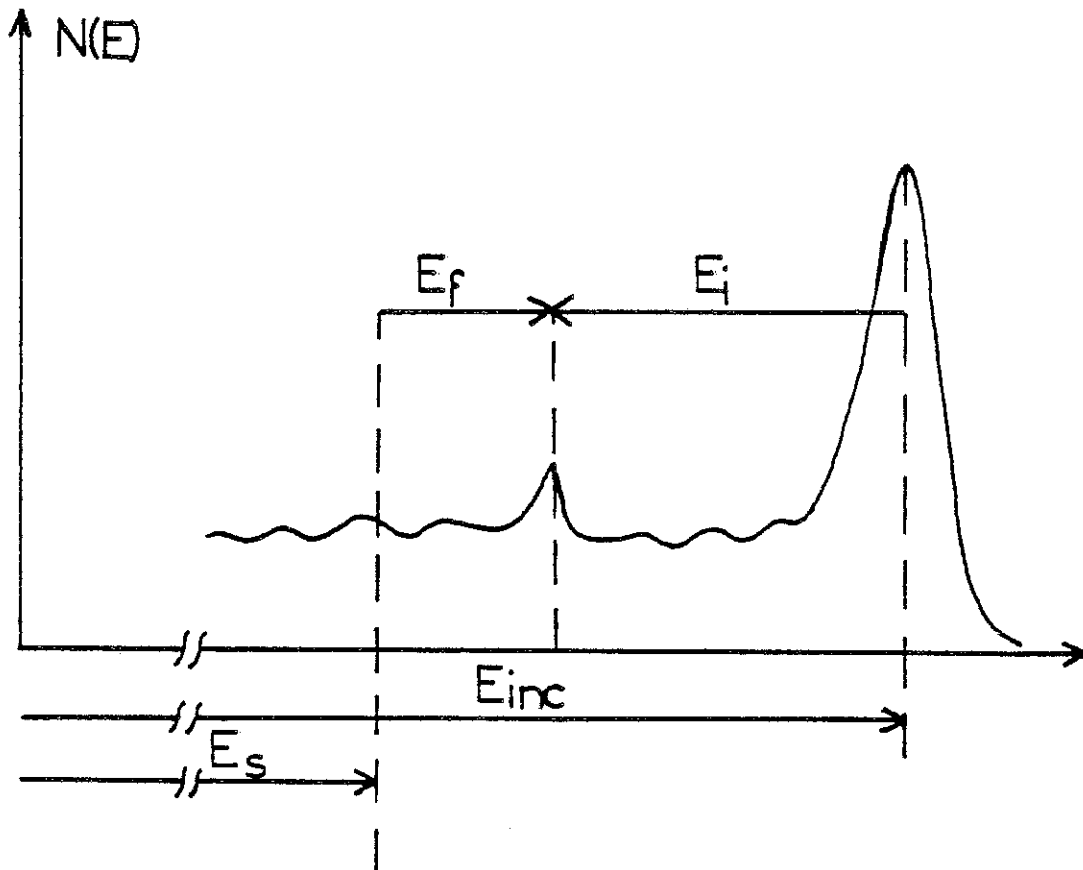


Fig.13 Représentation du processus E.E.L.F.S. : bilan énergétique.

$$\phi_1(E_S) \propto \sum_{E_S} \langle \Psi_i(r_1) \Psi_{inc}(r_2) | \frac{1}{|r_1 - r_2|} | \Psi_S(r_2) \Psi_i(E_S, r_1) \rangle$$

$$\delta(E_{inc} - E_S - E_f + E_i) \langle \Psi_f(E_S, r'_1) \Psi_S(r'_2) | \frac{1}{|r'_1 - r'_2|} | \Psi_{inc}(r'_2) \Psi_i(r'_1) \rangle$$

Dans cette expression apparaît la partie imaginaire de l'opérateur de Green définie par :

$$\sum_{E_S} | \Psi_f(E_S, r_1) \rangle \delta(E_{inc} - E_S - E_f + E_i) \langle \Psi_f(E_S, r'_1) | = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G(r_1, r'_1, E_S))$$

En prenant comme au paragraphe précédent,  $\Psi_{inc}$  et  $\Psi_S$  comme des ondes planes, on fait apparaître l'opérateur  $e^{-iqr}$ . Le courant prend alors la forme de :

$$\phi_1(E_S) = \sum_{E_S} \frac{1}{q} \langle \Psi_i(r_1) | e^{-iqr} \text{Im}(G(r_1, r'_1, E_S)) e^{iqr} | \Psi_i(r_1) \rangle$$

Le calcul de  $\phi_1(E_S)$  demande la détermination de la partie imaginaire de la fonction de Green. A cette fin, nous prenons les mêmes notations que la référence 34.  $L_0 = (l_0, m_0)$  caractérise l'état fondamental du trou de cœur,  $L = (l, m)$  l'onde du photoélectron sortant,  $L' = (l', m')$  celle du photoélectron rentrant. Les fonctions d'onde sont développées sous le formalisme :

$$\vec{\Psi}_L(\vec{r}) = R_L(r) Y_L(\hat{r})$$

où  $Y_L(\hat{r})$  représente la fonction harmonique sphérique et  $R_L(r)$  est la fonction radiale solution de l'équation de Schrödinger dans le potentiel de l'atome central. Les harmoniques sphériques sont données par  $m \geq 0$  par (40) :

$$Y_l^m(\hat{r}) = (-1)^m \left( \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right)^{1/2} P_l^m(\cos\Theta) e^{im\varphi}$$



$P_l^m$  étant le polynôme de Legendre.

Le calcul de la partie imaginaire de la fonction de Green donne enfin :

$$\text{Im}(G(r,r')) = \sum_{LL'} k R_L(r) R_{L'}(r) \left( \delta_{LL'} + 4\pi \sum_j \text{Im}(-i^{l+1} Y_L(\hat{r}_j) Y_{L'}^*(-\hat{r}_j) f_j(k, \pi) \frac{e^{i(2kr_j + \delta_j + \delta_{j'})}}{kr_j^2} ) \right)$$

qui se traduit dans l'expression du courant par :

$$\phi_1(E_S) \propto \sum_{LL'q} \frac{1}{4} M_{LL'} (\delta_{LL'} + 4\pi \sum_j \text{Im}(-i^{l+1} Y_L(\hat{r}_j) Y_{L'}^*(-\hat{r}_j) f_j(k, \pi) \frac{e^{i(2kr_j + \delta_j + \delta_{j'})}}{kr_j^2} ))$$

où :

$$M_{LL'} = \langle L_0 | e^{-iqr} | L \rangle \langle L' | e^{iqr} | L_0 \rangle$$

Cette formulation du courant E.E.L.F.S. différencie deux effets : le premier traduit dans  $M_{LL'}$  est celui du potentiel central sur le photoélectron émis du niveau de cœur  $L_0$ . Le carré de l'élément de matrice coulombien varie lentement avec l'énergie de l'état final  $E_S$ . Le second effet se rattache à la propagation du photoélectron dans l'environnement local de l'atome central, ce qui crée les oscillations dans le spectre E.E.L.F.S. par le biais de la fonction de Green.

Notons que l'expression du courant ne tient compte ni de l'effet de l'agitation thermique ni de la diffusion inélastique du photoélectron. Ces deux processus sont respectivement introduits par les deux facteurs  $e^{-2\alpha_j 2k^2}$  et  $e^{-2r_j/\lambda(k)}$  qui tendent à réduire l'amplitude de la partie oscillante.

Dans le cas de l'approximation dipolaire ( $qr_a \ll 1$ ), l'expression du courant normalisé  $\Delta\phi/\phi_0$  est identique à  $\chi(k)$  en E.X.A.F.S. En effet, pour un trou de cœur de moment orbital  $L_0 = (0, 0)$  (seuil 1s, 2s, 3s...), il vient :

$$\frac{\Delta\phi}{\phi_0} = - \sum_j \frac{3\cos^2\theta_j}{kr_j^2} |f_j(k,\pi)| e^{-\frac{2r_j}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kr_j + 2\delta_1 + \arg(f(k,\pi))) = \frac{\Delta\mu(k)}{\mu_0}$$

Les niveaux de cœur sur lesquels nous avons établi cette étude sont de symétrie p ( $L_{23}$ ,  $M_{23}$ ), ce qui donne dans ce cas :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\phi}{\phi_0} = \sum_j \frac{|f_j(k,\pi)|}{kr_j^2} e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda(k)}} & \left[ \frac{|M_{01}|^2}{2} \sin(2kr_j + 2\delta_0 + \arg(f(k,\pi))) \right. \\ & + \frac{|M_{21}|^2}{2} (1 + 3\cos^2\theta_j) \sin(2kr_j + 2\delta_2 + \arg(f_j(k,\pi))) \\ & \left. + |M_{12}M_{01}|^2 (1 - 3\cos^2\theta_j) \sin(2kr_j + \delta_0 + \delta_2 + \arg(f_j(k,\pi))) \right] \\ & \times \left( M_{21}^2 + \frac{1}{2} M_{01}^2 \right)^{-1} \end{aligned}$$

Pour des échantillons polycristallins,  $\langle 3\cos^2\theta \rangle = 1$ , annulant le terme croisé. Quant aux termes diagonaux, l'évaluation de  $M_{21}/M_{01}$  donne un résultat entre 4 et 5 (42) ; le terme comprenant  $M_{01}^2$  est donc négligeable devant celui qui contient  $M_{12}^2$ . Il en résulte la même formulation que pour les niveaux de symétrie s.

Nous avons considéré jusqu'ici l'électron E.E.L.F.S. comme une onde plane se propageant dans la direction du détecteur. En toute rigueur, cette description est impropre ; en effet, l'électron E.E.L.F.S. avant de sortir du cristal peut faire l'objet de multiples diffusions élastiques par les atomes. Il semble préférable dans ce cas de décrire l'état final de l'électron E.E.L.F.S. à l'énergie  $E_5$  par une onde L.E.E.D.  $\phi_j(r_2)$  qui contient alors une information sur la structure du matériau. Celle-ci se superpose à l'information E.E.L.F.S. sans qu'il soit toutefois possible de dissocier les deux. L'effet de diffraction de l'électron E.E.L.F.S. va se manifester sur le spectre par une réduction probable du nombre d'oscillations observables.

*b 2) Courant de diffraction des photoélectrons*

La production de photoélectrons par excitation d'un niveau de cœur représente une source cohérente d'électrons secondaires dans le solide et peut théoriquement donner naissance à un phénomène observable de diffraction. Avec la représentation de la Fig.14, la diffraction au premier ordre du photoélectron (Ph.D. : Photoelectron Diffraction) donne une contribution au courant détecté à l'énergie  $E_S$  qui est avec un formalisme de diffusion simple (Fig.14) (34):

$$\phi_2(E_S) \propto \sum_{E_S} \left| \langle \phi_s(r_1) \Psi_S(E_S, r_2) \mid \frac{1}{|r_1 - r_2|} \mid \Psi_{inc}(r_2) \Psi_i(r_1) \rangle \right|^2 \\ \times \delta(E_{inc} - E_S - E_f + E_i)$$

La mesure à l'énergie de détection  $E_S$  porte ici sur l'électron  $\phi_s(r_1)$  de vecteur d'onde :

$$K = \sqrt{0.263 E_S}$$

et telle que :

$$\phi_s(r_1) = \sum_L R_L(r) 4\pi i^L e^{i\delta_L} \left( Y_L^*(\hat{K}) + \sum_j Y_L^*(\hat{r}_j) f_j(K, \theta_j) \frac{e^{iKr_j(1-\cos\theta_j)}}{r_j} \right)$$

Le problème a précédemment été analysé par P.A. Lee (39) qui utilise la même représentation du photoélectron qu'en photoémission. L'état final du photoélectron diffracté par un atome  $j$  est représenté par une onde plane et une somme d'ondes sphériques rentrantes. Sur cette base, le courant  $\phi_2(E_S)$  s'écrit (34) :

$$\phi_2(E_S) \propto \sum_{LL'} M'_{LL'} \left( Y_L^*(\hat{K}) + \sum_j Y_L^*(\hat{r}_j) f_j(K, \theta_j) \frac{e^{iKr_j(1-\cos\theta_j)}}{r_j} \right) \\ \times \left( Y_L^*(\hat{K}) + \sum_j Y_L^*(\hat{r}_j) f_j(K, \theta_j) \frac{e^{iKr_j(1-\cos\theta_j)}}{r_j} \right)$$

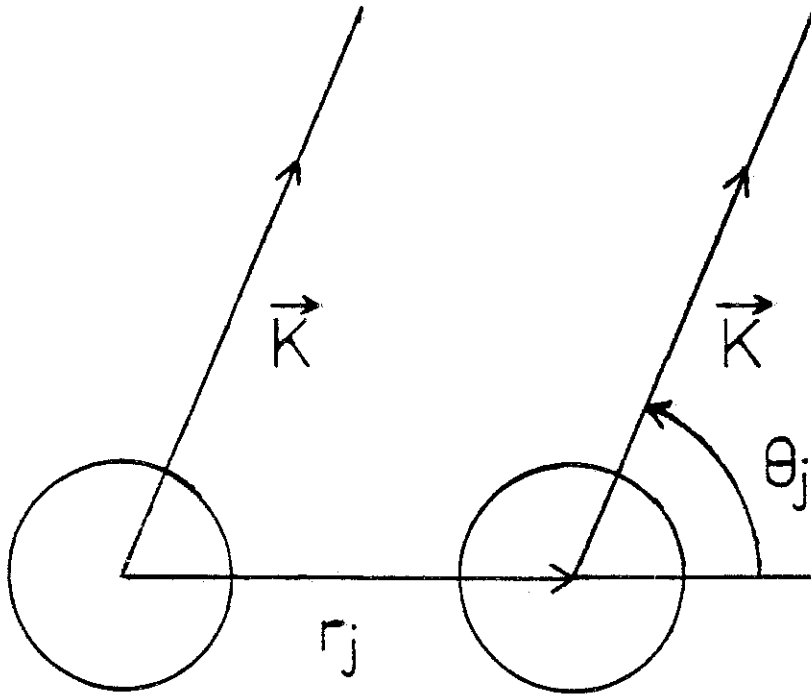


Fig.14 Diffraction simple du photoélectron : origine du Ph.D. (34)

La phase du courant  $\phi_2(E_S)$  est différente de celle de  $\phi_1(E_S)$ .

*b 3) Le courant total détecté*

Nous avons montré qu'à l'énergie  $E_S$ , le courant total détecté  $\phi_1(E_S) + \phi_2(E_S)$  contient deux contributions (Fig.12). La première est la mesure des électrons en perte qui apportent l'information liée à la rétrodiffusion des photoélectrons par l'environnement local de l'atome absorbant. Ce terme est pondéré par la diffraction par les atomes du solide des électrons sortants. La seconde contribution apparaît par la mesure du courant de photoélectrons qui présente un terme oscillant donné par le Ph.D. dont la phase est ici  $Kr_j(1 - \cos\theta_j)$ . En intégrant sur tout l'espace angulaire pour les matériaux polycristallins, les oscillations dues au Ph.D. conduisent à :

$$\int_0^\pi \frac{d\Omega}{4\pi} \left| 1 + \sum_j \frac{f_j(K, \theta_j) e^{iKr_j(1 - \cos\theta_j)}}{r_j} \right|^2 = 1 + \sum_j \operatorname{Im} \left( f_j(K, \theta_j) \frac{e^{i2Kr_j}}{Kr_j^2} \right)$$

Ainsi, dans tous les cas, la phase du Ph.D. pour ce processus de diffusion est différente de celle des oscillations E.E.L.F.S. Il est à noter que nos spectres E.E.L.F.S. ont été enregistrés avec une énergie primaire de 2 KeV et que la perte maximale étudiée n'a pas dépassé 1100 eV, c'est-à-dire 900 eV en énergie cinétique ( $K_{\min} \geq 15 \text{ \AA}$ ). Le terme  $\phi_2$  qui oscille en fonction de :

$$K = \sqrt{0,263 E_S}$$

est alors une perturbation négligeable. Ainsi, le signal que nous avons obtenu est-il seulement interprétable en terme E.X.A.F.S.

En réalité, la quantité  $\phi_2$  semble être à négliger dans nombre de cas. Comme nous le verrons plus tard en E.X.F.A.S., les oscillations de  $\phi_2(E_S)$  n'apportent pas de contribution notable même à basse énergie, sauf si ce n'est peut-être au niveau du pic des électrons secondaires.

c) Problème de l'approximation dipolaire en E.E.L.F.S

Dans tout ce qui précède, nous avons supposé comme valide l'approximation dipolaire basée sur  $qr_a \ll 1$ . Aussi convient-il d'effectuer le calcul du moment transféré  $q$  lors de l'interaction inélastique de l'électron incident avec un atome afin de justifier cette hypothèse.

c 1) *Evaluation du moment de transfert*

Notre analyse porte sur les électrons émis par une surface sous l'effet d'un bombardement électronique. Plus particulièrement, nous nous intéresserons aux électrons qui ont perdu une quantité d'énergie utilisée pour l'excitation d'un niveau de cœur d'un atome. L'électron entrant dans le détecteur est supposé avoir subi un processus de diffusion inélastique suivi ou précédé de diffusion(s) élastique(s) comme l'ont mentionné Avery (43) et El Gomati (44). Le moment total  $q_T$  transféré au cristal est donc la somme d'un moment de transfert inélastique  $q$  et élastique  $q_{el}$ , ce dernier intervenant seulement sur l'angle de diffusion (Fig.15). Cette étude est consacrée au seul moment de transfert inélastique  $q$ .

Le but est en premier lieu de déterminer l'ordre de grandeur du moment  $q$  après un processus inélastique entre un électron libre incident d'énergie :

$$E_{inc} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

et un électron lié d'un atome. Par cette interaction, l'électron incident perd une quantité d'énergie :

$$\Delta E = \frac{P_{inc}^2 - P_s^2}{2m}$$

et de la relation de conservation des moments donne Fig.16 :

$$q^2 = k_{inc}^2 + k_s^2 - 2k_s k_{inc} \cos\theta$$

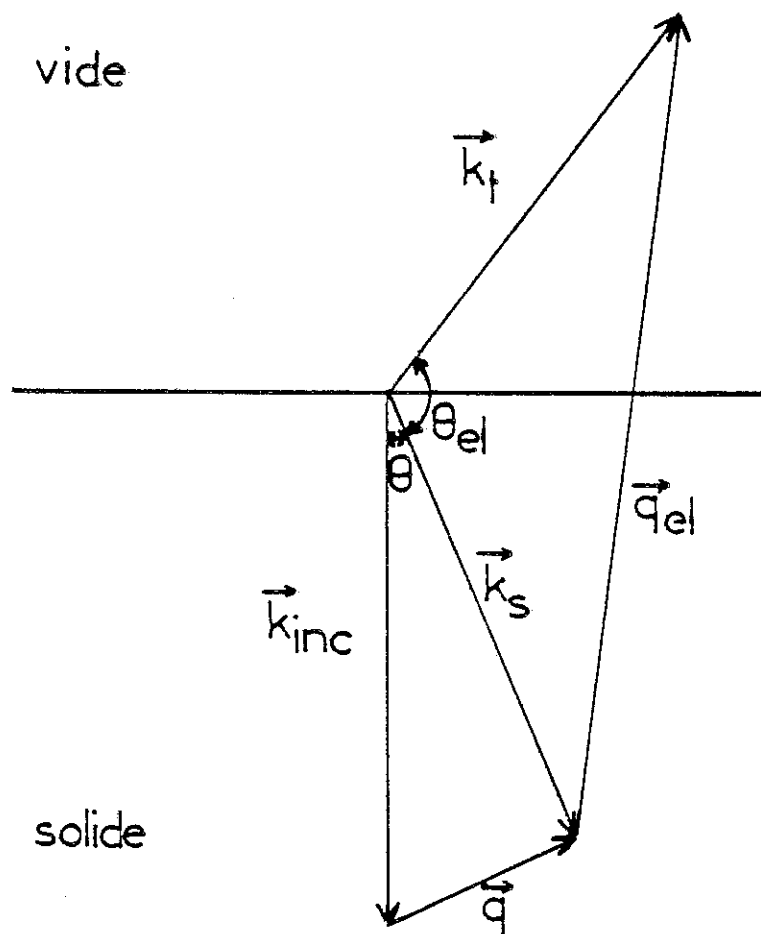


Fig. 15 Le moment total transféré est la somme du moment de transfert élastique  $q_{el}$  et inélastique  $q$ .

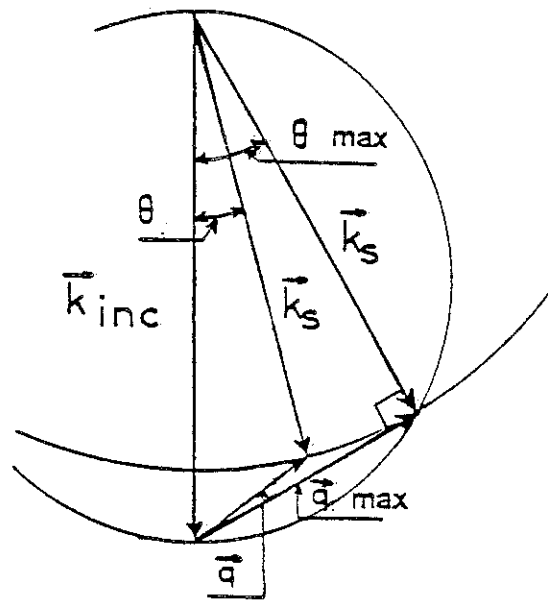


Fig. 16 Description du processus de diffusion inélastique (45).

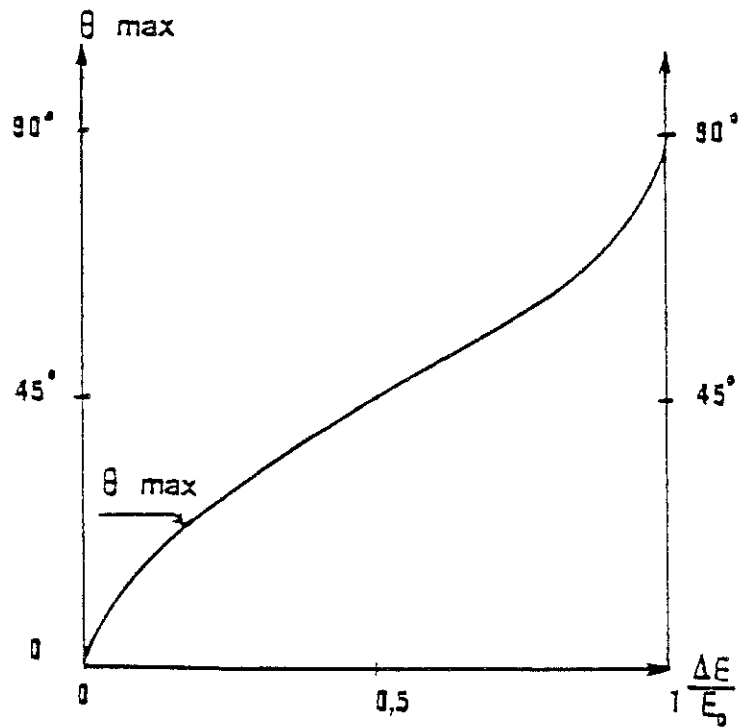


Fig. 17 Loi de variation de l'angle de diffusion inélastique en fonction du rapport de l'énergie cédée (45).



où  $\theta = \angle(k_{inc}, k_s)$  définit l'angle de diffusion tel que  $0 < \theta < \theta_{max}$  pour  $k_s$  donné. Par construction géométrique (45), on trouve (Fig.17) :

$$\theta_{max} = \text{Arcsin} \sqrt{\frac{\Delta E}{E_{inc}}}$$

Le maximum maximum de  $\theta$  est la valeur de l'angle pour laquelle l'électron incident perd toute son énergie, soit  $\Delta E = E_{inc}$  (cas de la spectroscopie de seuil). Dans ce cas précis :

$$\theta_{max} = \frac{\pi}{2}, k_s = 0$$

Le calcul de  $q_{max}$  tel que  $q_{max}^2 = k_s^2 - k_{inc}^2$ , donne :

$$q_{max} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \Delta E}$$

Les valeurs de  $q_{max}$  ne dépendent donc que de l'énergie perdue.

Pour  $\theta = 0$ , on détermine

$$q_{min} = |k_{inc}| - |k_s| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} (\sqrt{E_{inc}} - \sqrt{E_{inc} - \Delta E})$$

la valeur de  $q_{min}$  est pour sa part fonction à la fois de l'énergie incidente et de l'énergie perdue.

La Fig. 18 représente pour différentes énergies incidentes l'amplitude de variation du moment de transfert  $q$ . Quand l'énergie incidente est très grande devant la perte ( $E_{inc} \gg \Delta E$ ), on a alors :

$$q_{min} = k_{inc} \frac{\Delta E}{2E_{inc}} = k_{inc} \theta_E$$

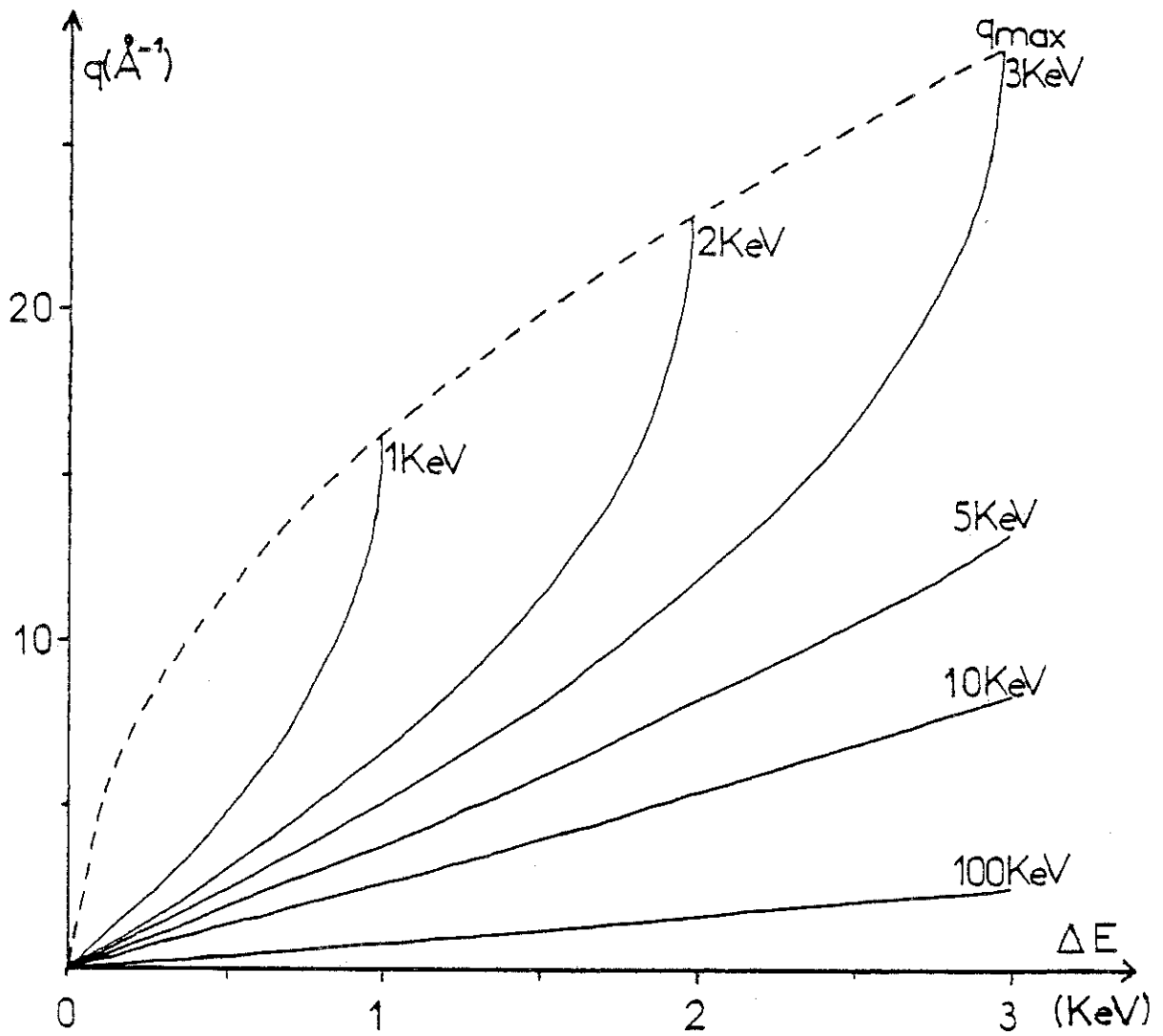


Fig. 18 Intervalle de variation du moment de transfert  $q$  en fonction de l'énergie incidente et de la perte d'énergie  $\Delta E$ .

qui est le résultat classique des pertes E.K.E.L.F.S. Pour une perte de 1000 eV avec une énergie primaire de 100 KeV, le résultat montre que  $q$  appartient à l'intervalle entre 1 et  $16 \text{ \AA}^{-1}$ .

*c 2) Validité de  $qr_a \ll 1$*

Le rayon de l'orbitale d'un électron de cœur de l'atome peut être calculé à l'aide de :

$$r_a = \frac{a_0 n^2}{Z} \left( 1 + \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1(1+1)}{n^2} \right) \right)$$

$a_0$  étant le rayon de Bohr,  $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$

$n, l$  les nombres quantiques du niveau considéré

$Z$  le numéro atomique.

Dans le cas du cobalt ( $Z = 27$ ), pour le seuil  $M_{23}$ , on a ( $n = 3, l = 1$ )  
 $r_a \approx 0.245 \text{ \AA}$ .

L'énergie incidente étant de 2 KeV et l'énergie de liaison de l'électron de cœur  $E_B = 60 \text{ eV}$ , le moment de transfert pour le seuil  $M_{23}$  varie entre  $0.5$  et  $3.5 \text{ \AA}^{-1}$  environ, d'après les calculs de la Fig. 18. Dans le meilleur des cas,  $qr_a \approx 0.12$ .

Pour le seuil  $L_{23}$  ( $n = 2, l = 1$ ), on obtient  $r_a \approx 0.098 \text{ \AA}$ .  $E_B$  étant de  $778 \text{ eV}$ ,  $q$  varie entre  $4.8 \text{ \AA}^{-1}$  et  $14 \text{ \AA}^{-1}$ .

Ainsi, dans les deux cas, l'approximation dipolaire basée sur  $qr_a \ll 1$  est un défaut comme l'ont déjà signalé nombre d'auteurs (45,46). Expérimentalement, les spectres obtenus en E.E.L.F.S. peuvent être comparés à ceux obtenus en E.X.A.F.S. (Fig. 19 a et b (46)) pour les seuils  $L_{23}$  du Cu et Ni ; ces figures montrent que les seuils  $L_1$  sont beaucoup plus importants en E.E.L.F.S. qu'en E.X.A.F.S., ce qui prouve l'importance des transitions optiquement interdites  $2s \rightarrow 3d$  (terme quadrupolaire). Dans le cas du seuil  $L_1$ , l'effet quadrupolaire est lié à la présence d'une très grande densité d'états  $d$  ; quant à la transition du seuil  $L_{23}$ , un terme

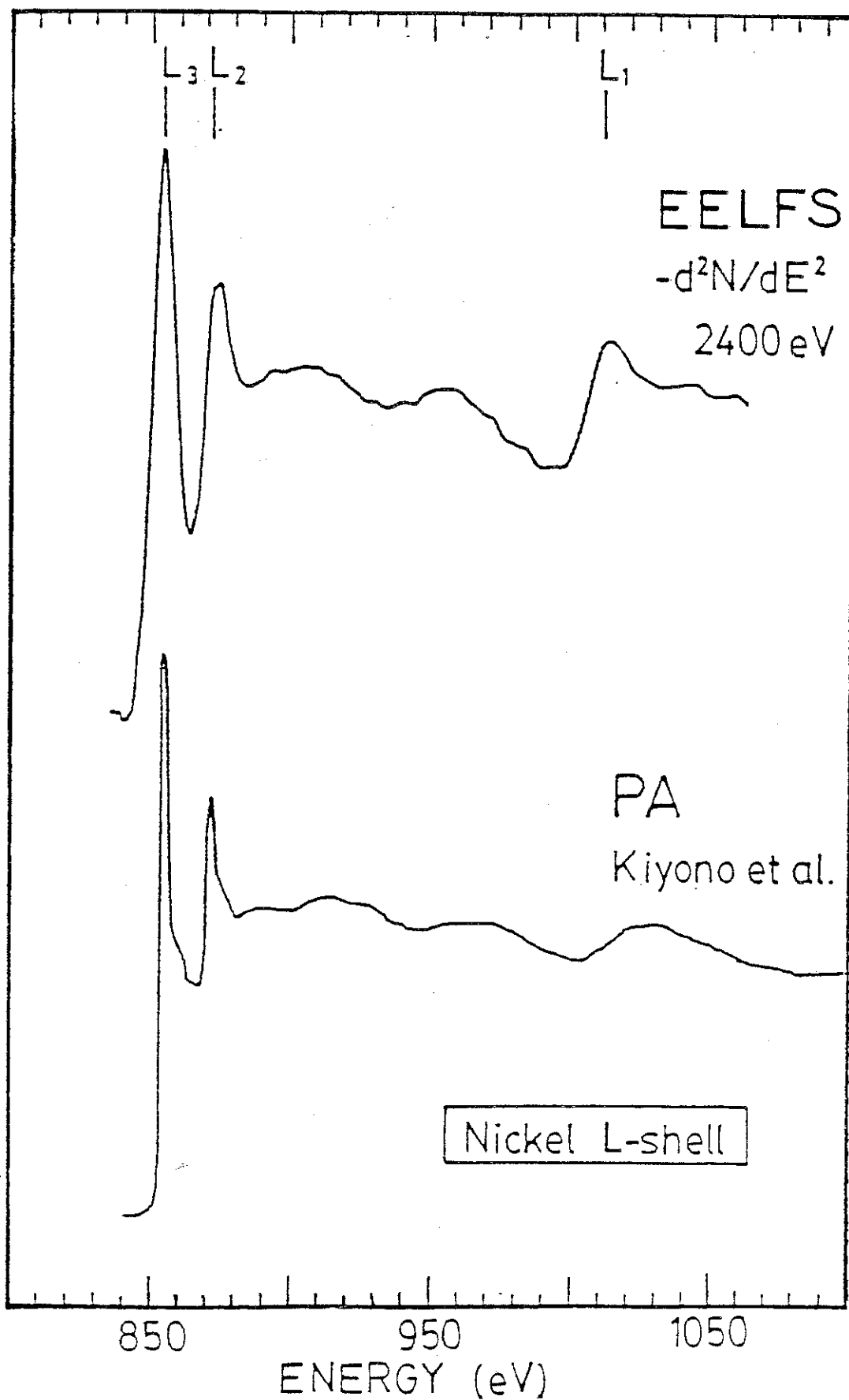


Fig. 19a Comparaison E.E.L.F.S. et Photoabsorption pour le seuil  $L_{23}$  du Ni.

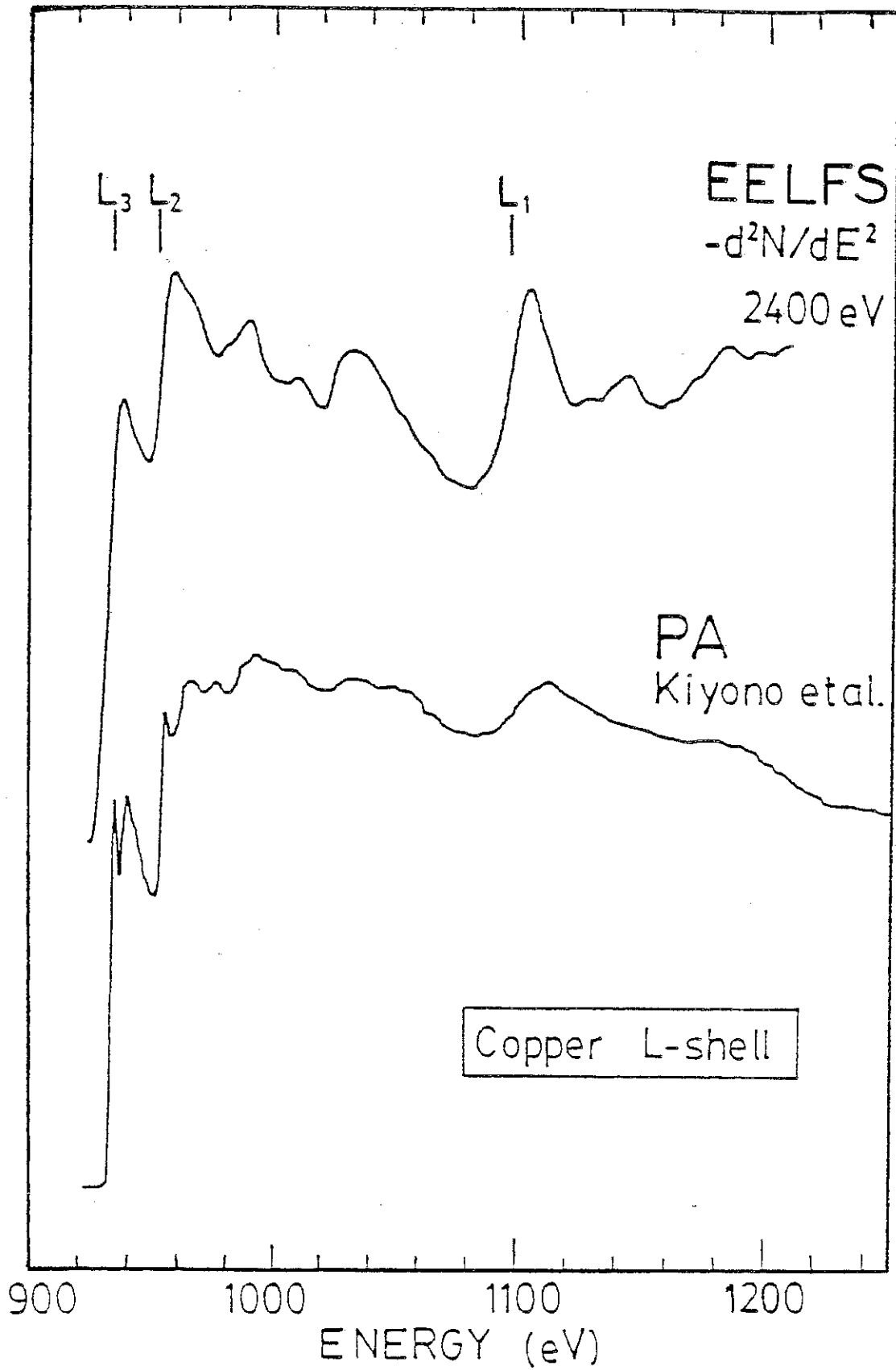


Fig. 19b Comparaison E.E.L.F.S. et Photoabsorption pour le seuil  $L_{23}$  du Cu  
(46)

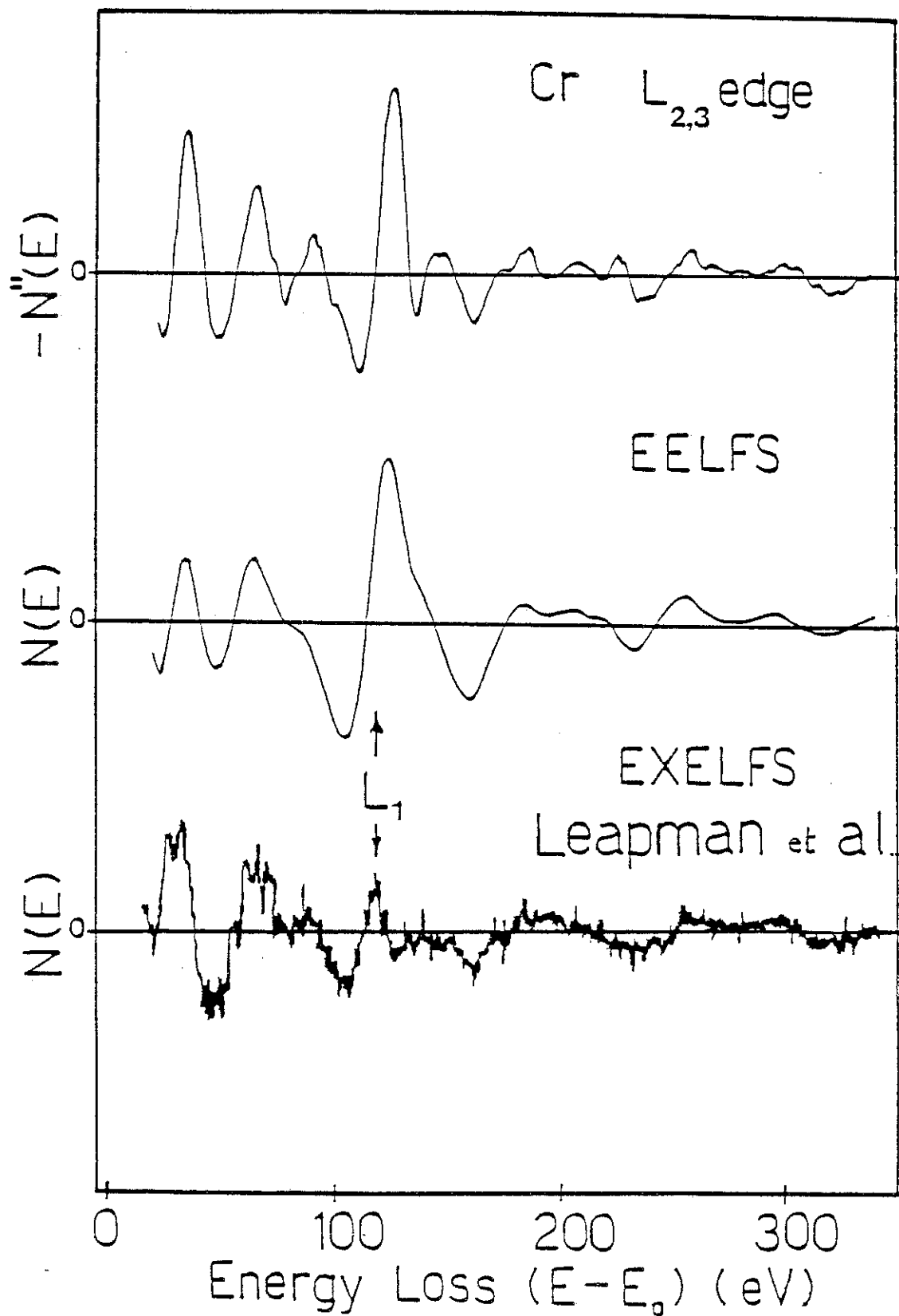


Fig.20 Résultats enregistrés sur le Cr : comparaison E.E.L.F.S. et EX.E.L.F.S.

quadrupolaire doit faire intervenir des transitions  $2p \rightarrow 4f$  et on comprend dès lors que ce type est beaucoup moins probable.

Pour notre part, nous avons effectué la comparaison entre l'E.X.E.L.F.S. et l'E.E.L.F.S., les deux pouvant être expliquées par la diffusion inélastique d'électrons rapides. Le spectre (Fig.20) a été enregistré sur le seuil  $L_{23}$  du Cr en dérivée seconde, puis intégré deux fois après soustraction du fond continu. Nous comparons le résultat obtenu avec le spectre E.X.E.L.F.S. de Leapman (47) ; les oscillations sont identiques en phases bien qu'il faille noter ici encore l'importance de la transition  $2s \rightarrow 3d$  ainsi qu'une différence de la fonction enveloppe des deux spectres. L'analyse par transformée de Fourier de la période des oscillations donne alors le même résultat dans les deux cas, ce qui prouve de façon expérimentale la validité de l'approximation dipolaire pour les oscillations après un seuil  $L_{23}$ . Toutefois, pourquoi de façon théorique une analyse de type E.X.A.F.S. pour la détermination de l'ordre local reste-t-elle applicable en E.E.L.F.S. ?

La réponse est en fait très simple. Nous avons effectué le calcul théorique de l'expression du courant normalisé  $\Delta\phi/\phi_0$  pour les seuils  $L_{23}$  et  $M_{23}$  en faisant apparaître les transitions dipolaires et quadrupolaires (voir Annexe I). Avec les mêmes hypothèses que celles utilisées en E.X.A.F.S., le résultat trouvé sur la base des calculs effectués par J.E. Müller (33) est que les transitions dipolaires dominent. Nous pouvons donner une explication sommaire toute qualitative de ce résultat. Le spectre dipolaire après le seuil  $L_{23}$  est donné par la transition  $2p \rightarrow 3d$  essentiellement et celui quadrupolaire fait intervenir les transitions  $2p \rightarrow 4f$ . Le calcul de l'élément de matrice quadrupolaire donne une contribution notable sur la région où les fonctions d'onde  $2p$  et  $4f$  se chevauchent. En réalité, comme les fonctions d'onde  $2p$  sont très localisées, lorsqu'elles possèdent un "poids" important, les fonctions d'onde  $4f$  sont faibles et inversement, ce qui fournit en définitive un élément de matrice faible par rapport à celui des transitions dipolaires  $2p \rightarrow 3d$ .

En conséquence, l'hypothèse qui consiste à développer  $e^{-iqr_a}$  seulement au premier ordre n'est pas applicable dans la mesure où nous ne pouvons pas affirmer que  $qr_a \ll 1$ . Cependant, comme le développement à

l'ordre supérieur en  $q^2r^2$  apporte une contribution négligeable, l'emploi de l'approximation dipolaire pour les transitions à partir des seuils  $L_{23}$  et  $M_{23}$  de notre étude est ainsi justifiée.

## **V - SPECTROSCOPIE DES SEUILS DE PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS**

### **1. Introduction**

Un des développements les plus significatifs dans la physique du solide dans les années 1970 a été l'utilisation plus intense des moyens liés à la spectroscopie des photoélectrons pour étudier les états électroniques occupés de la matière condensée. On reconnaît cependant que les états inoccupés dans la gamme 0 - 10 eV au-dessus du niveau de Fermi sont d'égale importance pour la compréhension de beaucoup de propriétés physiques des matériaux. Ceci explique l'intérêt porté aujourd'hui sur les études des états inoccupés de façon similaire à celui de la spectroscopie des états occupés. Des techniques comme la "Bremsstrahlung Isochromat Spectroscopy" (B.I.S.), la photoémission inverse (I.P.E.), l'"Appearance Potential Spectroscopy" (A.P.S.)... et même des techniques plus anciennes comme la spectroscopie d'absorption X (X.A.S. : X-ray Absorption Spectroscopy) sont toutes orientées sur les densités d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi.

Disposant d'une technique comparable à l'absorption X pour l'ordre local, il est somme toute naturel que notre étude se soit tournée vers la région du seuil après avoir interprété les oscillations loin de celui-ci. Les transitions que nous observons ont pour origine des niveaux très localisés en énergie ; l'observation du seuil est alors le reflet de la structure électronique de l'état final en fonction des règles de sélection régissant la transition (Fig.21). On comprend aisément que quand la région du seuil est balayée en énergie par l'analyseur d'électrons, les photoélectrons analysés sont la représentation des états électroniques vides du matériau. Les spectres que nous pouvons obtenir représentent la densité partielle d'états au-dessus du niveau de Fermi ; la règle de sélection que nous avons



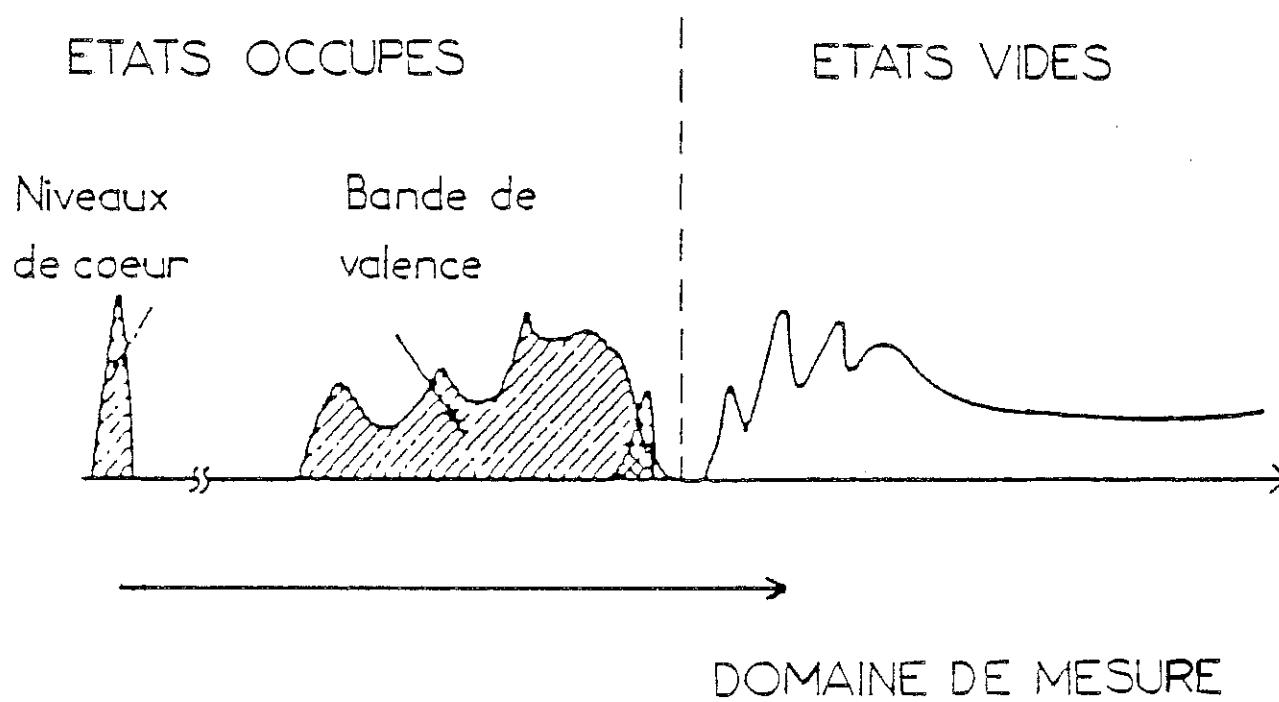


Fig.21 Structure en densité d'états d'un matériau (ici semi-conducteur)

employée est celle des transitions dipolaires pour les mêmes raisons qui ont été présentées en E.E.L.F.S.

## 2. Description du comportement des électrons de valence

L'interaction électron libre avec un électron du solide est basée sur le fait que les électrons liés interagissent avec le champ coulombien à grande distance généré par les fluctuations de la densité de charge induite dans le milieu par le champ électrique accompagnant l'onde de l'électron incident. L'ensemble des électrons d'un métal peut être caractérisé par une constante diélectrique qui est fonction à la fois de la fréquence et du vecteur d'onde de la perturbation électromagnétique. Autant que l'on considère l'interaction électronique sur une grande distance par rapport à la distance entre les électrons, le métal peut être traité comme un milieu homogène continu d'électrons et être décrit à partir de ses propriétés diélectriques.

Représentons l'électron incident se déplaçant à la vitesse  $v$  comme une distribution de charges  $\rho(r, t) = -e \delta(r - vt)$ . L'expression du potentiel électrique  $\phi(r, t)$  qui est généré est donnée par l'équation de Poisson :

$$\epsilon(q, \omega) \nabla^2 \phi(r, t) = -4\pi\rho(r, t) = 4\pi e \delta(r - vt)$$

Par transformée de Fourier, on obtient :

$$\phi(q, \omega) = -\frac{8\pi^2 e}{\epsilon(q, \omega)} \frac{\delta(qv + \omega)}{q^2}$$

L'expression du potentiel en fonction de la distance et du temps s'exprime alors par la transformée de Fourier inverse de  $\phi(q, \omega)$ , soit :

$$\phi(r, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int dq \int d\omega e^{i(qr + \omega t)} \phi(q, \omega)$$

La perte d'énergie par unité de chocs des électrons dans le milieu est obtenue par :

$$-\frac{dW}{dx} = eE_x \Big|_{r=vt} = \frac{e}{v} v E_x \Big|_{r=vt}$$

où  $E_x$  est la composante du champ électrique suivant l'axe  $x$ . Le champ s'exprimant par le gradient du potentiel  $\phi(r, t)$ , sa représentation en transformée de Fourier permet le calcul de la perte d'énergie (48) :

$$-\frac{dW}{dx} = \frac{e^2}{\pi^2 v} \int dq \int_0^\infty d\omega \omega \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right) \frac{\delta(qv + \omega)}{q^2}$$

On en déduit la probabilité de transition par unité de parcours :

$$\begin{aligned} P(q, \omega) &= \frac{1}{\hbar \omega} \frac{dW}{dx} \\ &= \frac{e^2}{\pi^2 \hbar v} \frac{1}{q^2} \operatorname{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon} \right) \end{aligned}$$

La fonction  $\operatorname{Im} (-1/\varepsilon)$  est généralement appelée fonction de perte dans la mesure où elle caractérise l'absorption du milieu. Il vient en effet en écrivant la fonction diélectrique  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2$  :

$$-\operatorname{Im} \left( \frac{1}{\varepsilon} \right) = \operatorname{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon_1 + i \varepsilon_2} \right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$$

Classiquement, le comportement des solides est décrit par le modèle de Drude et de Lorentz. Le modèle de Drude considère les électrons de valence dans un métal comme un gaz d'électrons libres ; il décrit assez convenablement le comportement de quelques métaux pour lesquels le cœur atomique est assez lié comme c'est le cas de l'aluminium, le magnésium, ... Le modèle de Lorentz considère les électrons liés harmoniquement aux atomes comme des oscillateurs de fréquences

définies et il est plus particulièrement adapté pour la description du comportement des isolants et des semiconducteurs.

### 3. Application aux transitions des niveaux de cœur

La région des pertes d'énergie que nous venons de décrire fournit des informations sur les différentes excitations collectives (plasmons de volume, de surface) et les excitations interbandes de l'ordre de la dizaine d'eV des électrons faiblement liés comme les électrons de la bande de valence. Elle fait l'objet de l'absorption optique, de l'E.L.S. et de l'H.R.E.E.L.S.

Notre observation s'est portée sur l'excitation des niveaux atomiques profonds (niveaux de cœur) qui permet d'identifier la composition chimique par la position et la forme des seuils d'absorption. Ces pertes peuvent être décrites comme pratiquement des excitations à un seul électron contrairement aux pertes de type plasmons ; les contributions des excitations collectives peuvent être négligées au premier ordre.

Dans le cas des transitions à partir des niveaux de cœur ( $E_B \geq 20$  eV),  $\epsilon_2$  est en général faible alors que  $\epsilon_1$  est sensiblement constante égale à l'unité. Ainsi :

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) \sim \epsilon_2$$

La fonction de perte présente alors la même forme que  $\epsilon_2$ , ce qui montre que l'étude des seuils par notre technique est identique à celle qui peut être pratiquée en absorption optique. Pour illustrer cette démonstration, nous avons effectué le calcul de la somme de deux oscillateurs de Lorentz séparés de 2.5 eV et dont le deuxième possède une force deux fois plus faible que le premier (Fig.22). Rappelons que l'expression de l'oscillateur de Lorentz est donné par :

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i \frac{\omega}{\tau}}$$

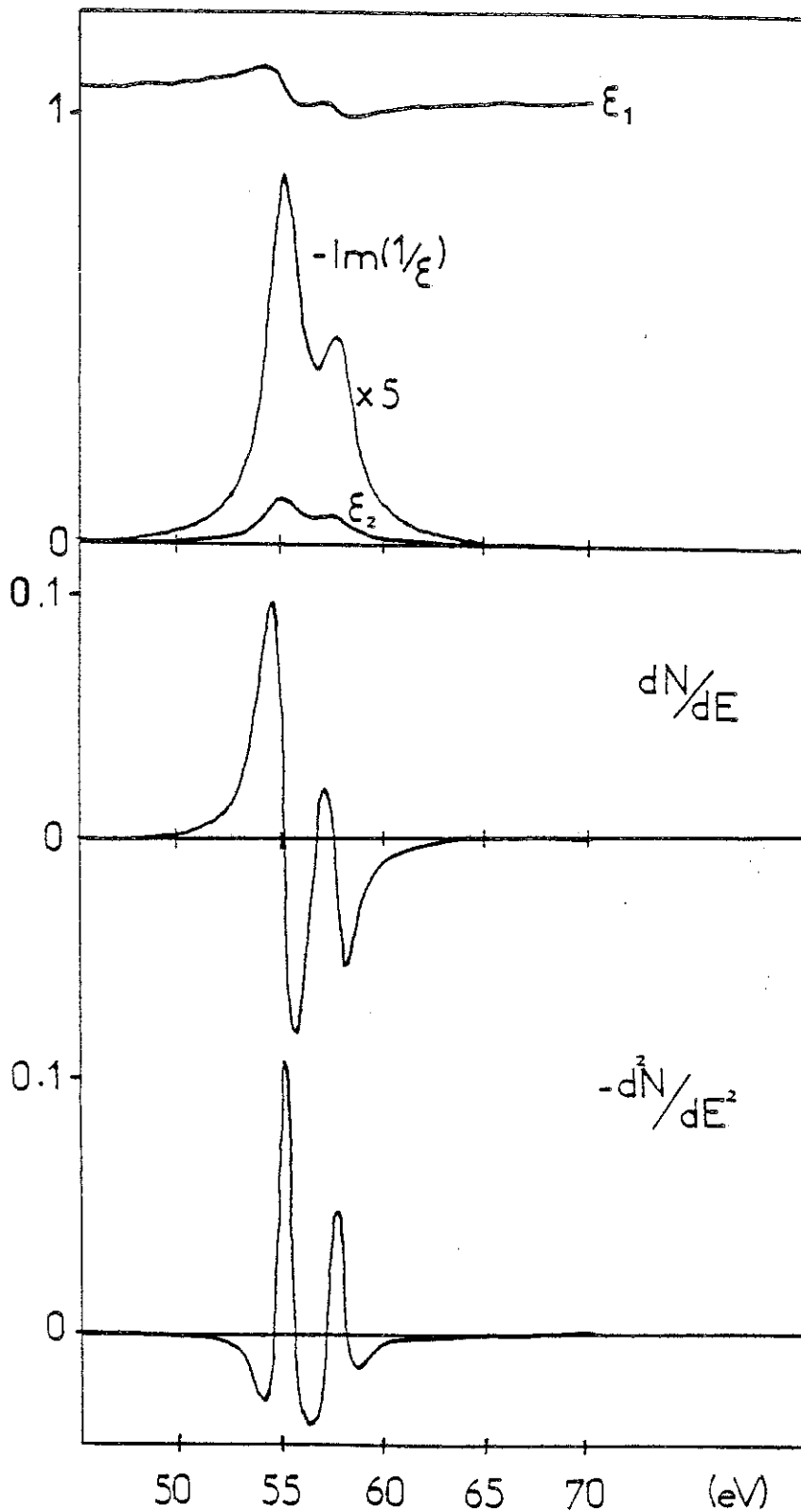


Fig.22 Somme de deux oscillateurs de Lorentz séparés de 2.5 eV et dont le second possède une force deux fois plus faible que le premier. La dérivée seconde  $-d^2N/dE^2$  présente les mêmes positions de maxima que  $\epsilon_2$  et que  $-\text{Im}(1/\epsilon)$ .

Les paramètres que nous avons utilisés sont :

$$\hbar\omega_1 = 55 \text{ eV} \quad \hbar\omega_2 = 57.5 \text{ eV} \quad \hbar\omega_p = 4 \text{ eV} \quad -\hbar/\tau = 2 \text{ eV}$$

Nous constatons tout d'abord que  $\epsilon_2$  est effectivement sensiblement égal à  $\text{Im}(-1/\epsilon)$ . La dérivée première que nous utilisons pour l'acquisition des spectres E.E.L.N.E.S. et la dérivée seconde permettent d'apprécier les changements de la fonction d'amplitudes des spectres. La dérivée seconde qui a été utilisée pour les spectres E.E.L.F.S. prouve que la position des maxima et des minima n'est pas altérée par l'opération de dérivation.

## **VI - STRUCTURES FINES ETENDUES DANS LES SPECTRES AUGER**

### **1. Introduction**

La spectroscopie Auger est la plus usuelle des techniques de surface pour obtenir des informations sur la composition chimique. Elle ne fournissait pas jusqu'ici de façon précise d'informations structurales tout au moins sur les distances interatomiques (ordre local). Nous avons comblé cette lacune en démontrant que des structures fines pouvaient être observées essentiellement après les transitions Auger du type CVV ; l'origine de celles-ci suppose un lien avec le phénomène d'interférence qui produit les structures fines en E.X.A.F.S. et en E.E.L.F.S. Ainsi, après la transformée de Fourier des oscillations que nous observons, nous obtenons la distribution radiale  $F(R)$  des atomes autour de l'atome excité, ce qui offre de nouvelles possibilités d'études à partir des spectres Auger (49).

La spectroscopie Auger ayant donné lieu à de très nombreuses études, les oscillations que nous obtenons à partir des transitions  $M_{2,3}VV$  de matériaux comme le Cu, le Co, le Fe, le Cr et le Ni ont en réalité été mises en évidence par différents autres auteurs (57,58) qui les ont associées à des phénomènes de diffraction d'électrons secondaires sans qu'aucune analyse structurale n'ait été véritablement réalisée. Nous avons effectué pour notre part non seulement une démarche expérimentale pour l'observation et le

traitement des spectres, mais aussi cherché à établir une base fondamentale à ce phénomène physique.

## 2. Aspect phénoménologique

Nous allons tout d'abord décrire les phénomènes qui sous-tendent l'origine physique des structures fines que nous avons observées dans les spectres Auger et appelées EX.F.A.S. (Extended Fine Auger Structure) comparativement à l'EX.A.F.S. La Fig.23 permet d'établir le parallélisme entre ces deux phénomènes.

En EX.A.F.S., le photoélectron émis est rétrodiffusé par les différents voisins de l'atome absorbeur, ce qui donne naissance à des interférences entre l'onde sortante représentant le photoélectron émis et les ondes rentrantes du photoélectron rétrodiffusé. Ces interférences sont traduites par une modulation du coefficient d'absorption.

De la même manière, lorsqu'on ionise un atome sur un niveau de cœur à l'aide d'un électron incident d'énergie  $E_p$ , l'équivalent du photoélectron produit va subir le même processus de diffraction dans son état final. Notons que l'ionisation d'un niveau de cœur représente aussi la première étape de l'apparition du phénomène Auger. Si maintenant, plutôt que de considérer l'état initial avec un trou comme dans le cas de l'Auger, on considère ce trou couplé par interaction coulombienne avec le "photoélectron", la désexcitation de cet état peut s'effectuer de manière différente de celle de l'Auger. Le photoélectron peut en effet combler lui-même le trou qu'il a créé ; la désexcitation qui suit est alors caractéristique de l'état du photoélectron, c'est-à-dire d'un état oscillant  $\Delta$  en fonction de l'énergie dans le cas présent : c'est le principe de base de l'EX.F.A.S.

Dressons le bilan énergétique des processus Auger et EX.F.A.S. En négligeant la relaxation intra et extra-atomique contenue dans l'expression de  $U_{eff}$ , c'est-à-dire en considérant des orbitales gelées (théorème de Koopman), l'énergie d'une transition  $CV_1V_2$  est donnée par :

$$E_K(CV_1V_2) \approx E(C) - E(V_1) - E(V_2)$$

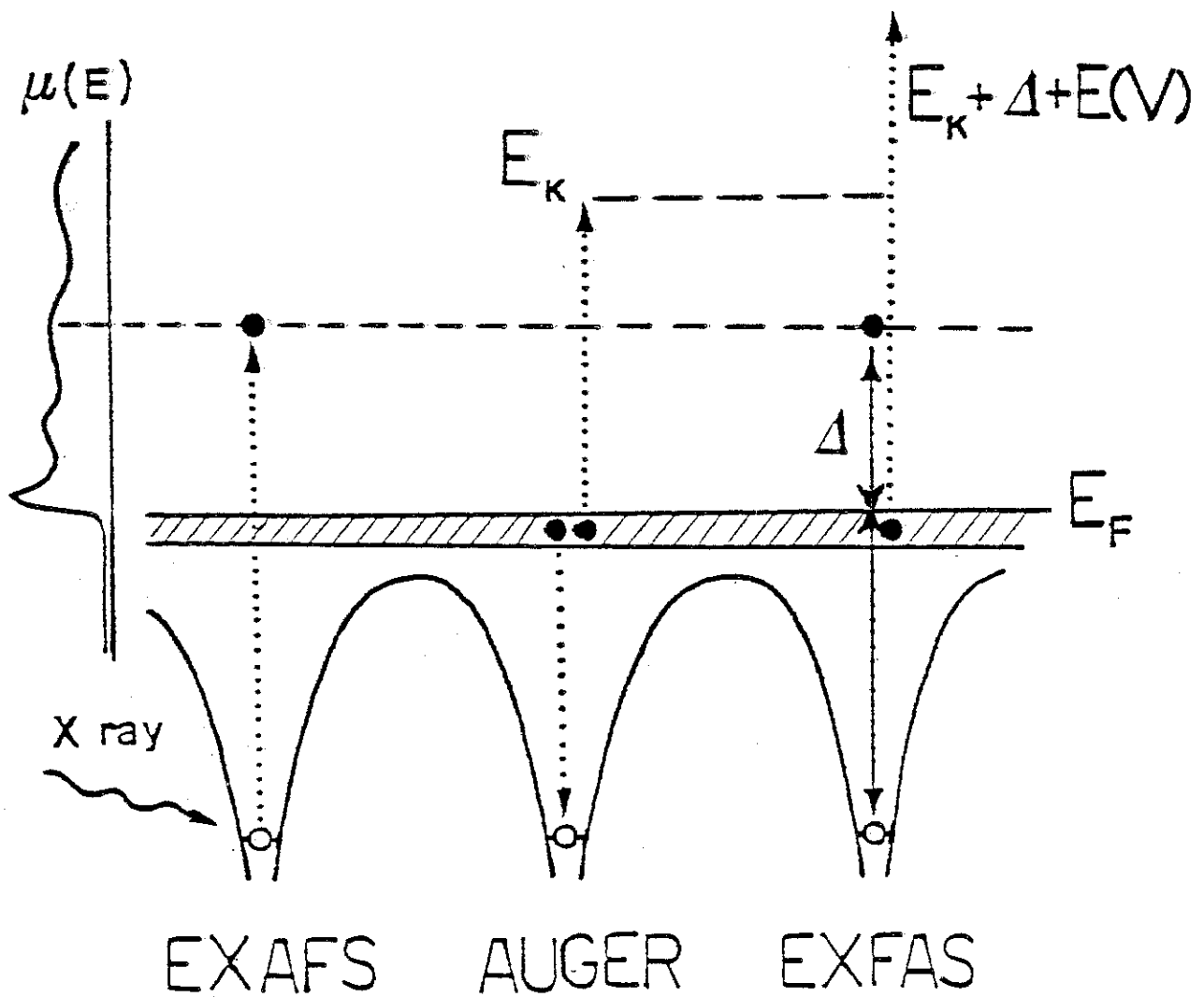


Fig.23 Parallélisme entre EX.A.F.S. et EX.F.A.S. Relation entre processus Auger et EX.F.A.S. (49).



Selon le fondement de l'EX.F.A.S., le trou de cœur est comblé par le photoélectron d'énergie cinétique  $\Delta$ , l'énergie cédée par cette transition étant ainsi égale à  $E(C) + \Delta$ ; cet excès d'énergie sur l'atome sera utilisé pour ioniser le niveau de cœur d'énergie  $E(V_2)$ . L'énergie cinétique de l'électron EX.F.A.S. émis est alors avec le même modèle que l'Auger :

$$E_K(C\Delta V_2) = E(C) + \Delta - E(V_2)$$

c'est-à-dire supérieure à celle de la transition Auger  $CV_1V_2$  de  $\Delta + E(V_1)$ .

Les oscillations données par  $\Delta$  doivent donc apparaître dans un spectre Auger à partir d'une énergie  $E(C) - E(V_2)$ , supérieure à la transition  $CV_1V_2$ ; expérimentalement, on constate qu'elles s'étendent sur 300 eV environ.

En faisant intervenir l'état final du photoélectron, on pressent tout de suite que l'EX.F.A.S. est lié qualitativement à la technique E.E.L.F.S. Cette dernière est la détection d'un électron primaire qui a perdu une quantité d'énergie discrète après excitation d'un niveau de cœur. Suite à la création d'un trou, les deux principes de désexcitation non radiative que l'on peut imaginer sont d'une part l'Auger et d'autre part l'EX.F.A.S. On peut voir l'Auger comme la désexcitation interne de l'atome avec un trou sur un niveau en négligeant tout phénomène de relaxation. Au contraire, l'EX.F.A.S. dont le fondement repose sur l'état du photoélectron relie l'atome à son environnement local. La grande différence entre la technique E.E.L.F.S. et la technique EX.F.A.S. est que la première détecte l'électron qui a servi à l'excitation alors que la seconde est la détection d'un électron secondaire émis après désexcitation de l'atome (Fig.24); leur point commun est d'être chacune liée à la diffraction du photoélectron par les plus proches voisins de l'atome central.

### 3. Aspect fondamental

Nous proposons de développer l'expression du courant des électrons EX.F.A.S. détectés; il est clair que nous ne pouvons pas prétendre donner un formalisme généralisé de l'EX.F.A.S., compte tenu du peu de données

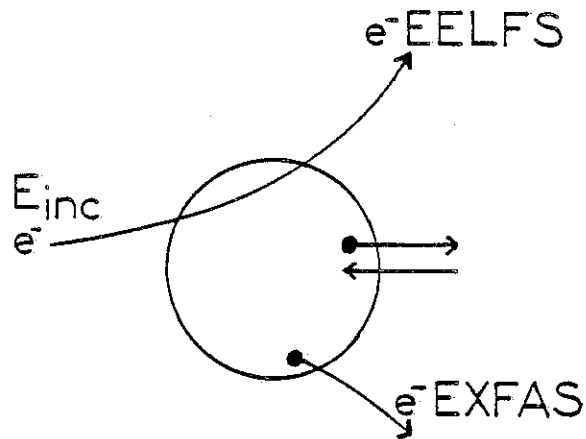


Fig.24 L'EELFS reflète un processus d'excitation alors que l'EXFAS est un processus de désexcitation.

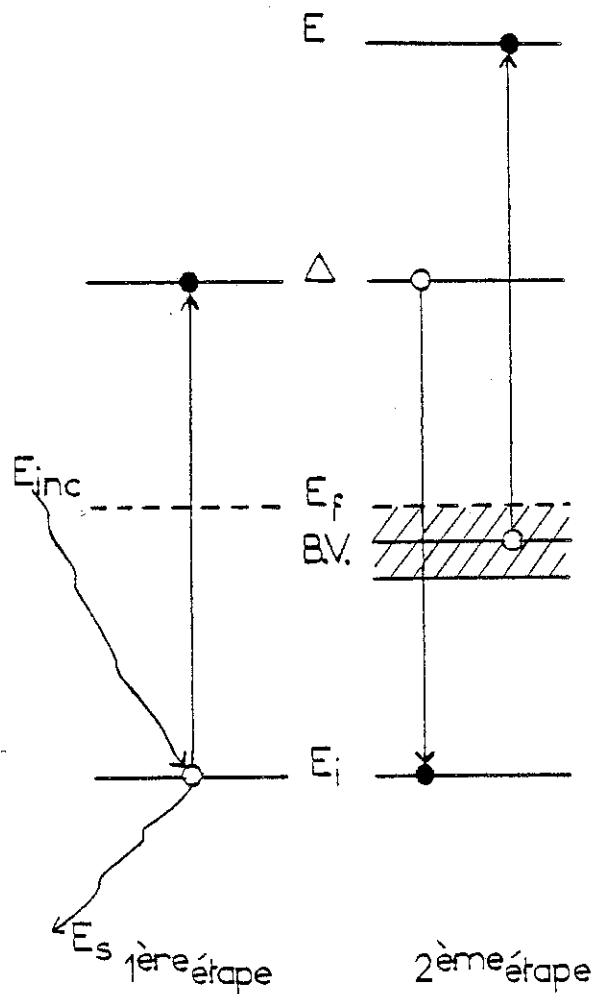


Fig.25 1ère étape : excitation d'un état  $\Delta$   
2ème étape : désexcitation de l'état  $\Delta$  suivi de la création de l'électron EXFAS.

dont nous disposons à ce jour sur le sujet. Remerçons néanmoins Mme C. NOGUERA envers qui nous sommes très redevables pour cette présentation.

Le processus E.X.F.A.S., comme nous l'avons précédemment souligné se caractérise par deux étapes (Fig.25). La première correspond à l'excitation du trou profond d'énergie  $E_i$  par un électron incident d'énergie cinétique  $E_{inc}$ . Le photoélectron libre émis de vecteur d'onde  $k$ , est diffusé par les voisins de l'atome central ; l'électron exciteur qui s'échappe est alors un électron de type E.E.L.F.S. d'énergie  $E_s = \hbar^2 k_s^2 / 2m$ . Nous supposons par commodité que les électrons incidents et diffusés inélastiquement peuvent être représentés comme des ondes planes en première approximation. La seconde étape est la recombinaison du photoélectron et du trou sur le niveau de cœur, ce qui donne naissance à l'électron E.X.F.A.S. émis à partir de la bande de valence ; ce dernier sera caractérisé par sa fonction d'onde dans l'état final  $\psi_E(r)$  à l'énergie  $E$  de détection et par sa fonction d'onde dans l'état initial  $\phi_{BV}$ . L'ensemble du processus E.X.F.A.S. est schématisé Fig.26 avec la représentation des graphes de Feynman.

Le bilan donne l'expression du courant détecté sous la forme :

$$\begin{aligned} \phi(E) \propto \sum_{ig} & \langle e^{ik_{inc}r_1} \psi_c(\vec{r}_2) | \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | e^{ik_s r_1} \psi_f(E, \vec{r}_2) \rangle \delta(E_{inc} - E_s + E_i - E_f) \\ & \langle \psi_f(E, \vec{r}_3) \phi_{BV}(\vec{r}_4) | \frac{e^2}{|\vec{r}_3 - \vec{r}_4|} | \psi_c(\vec{r}_3) \psi_E(\vec{r}_4) \rangle \delta(E_f - E_i + E_{BV} - E) \\ & \langle \psi_E(\vec{r}'_4) \psi_c(\vec{r}'_3) | \frac{e^2}{|\vec{r}'_3 - \vec{r}'_4|} | \phi_{BV}(\vec{r}'_4) \psi_g(E, \vec{r}'_3) \rangle \delta(E_{inc} - E_s + E_i - E_f) \\ & \langle \psi_g(E, \vec{r}'_2) e^{ik_s r'_1} | \frac{e^2}{|\vec{r}'_2 - \vec{r}'_1|} | \psi_c(\vec{r}'_2) e^{ik_{inc} r'_1} \rangle \end{aligned}$$

ce qui est globalement :

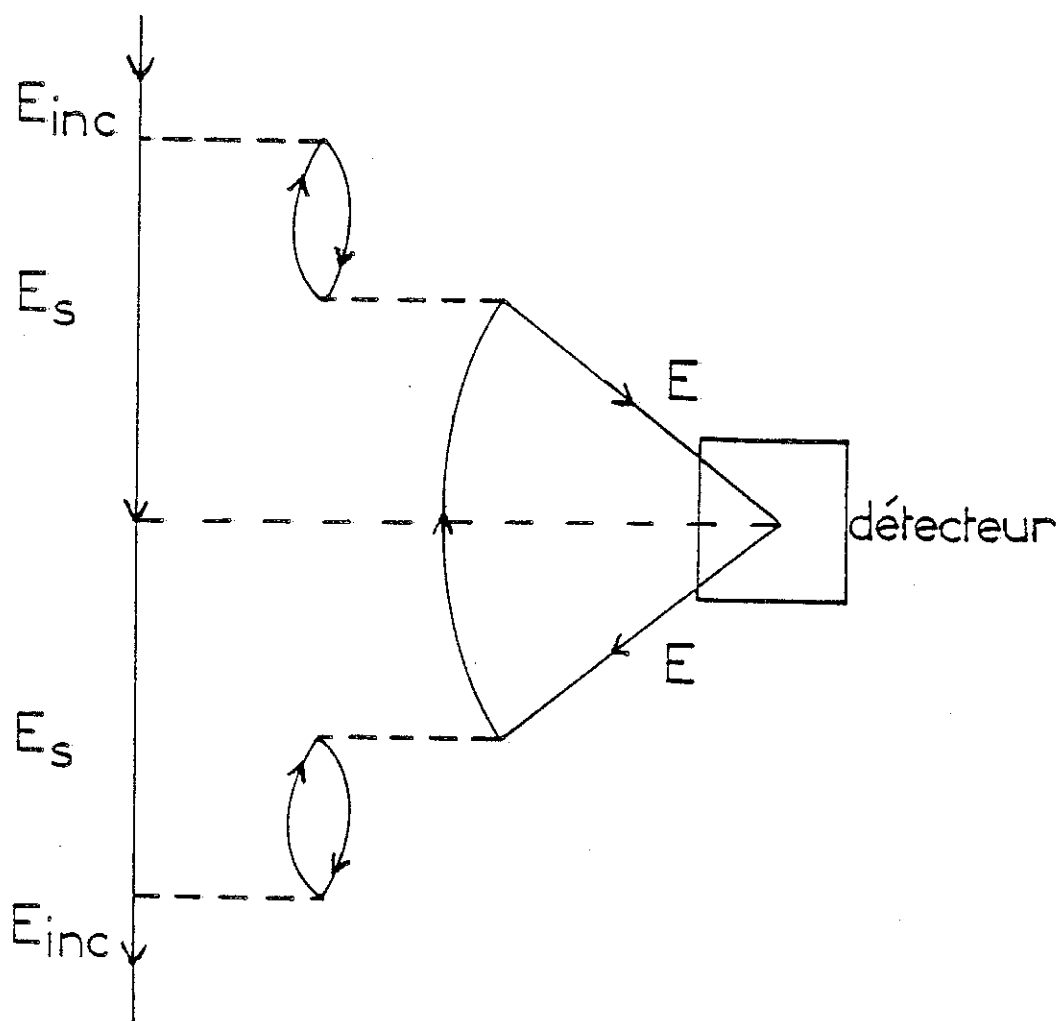


Fig.26 Le processus E.X.F.A.S. représenté avec un graphe de Feynman.

$$\begin{aligned} \phi(E) \propto |M|^2 |M'|^2 [\delta_{LL'} + \chi_{LL'}(\Delta)] [\delta_{LL'} + \chi_{LL'}(\Delta)] \\ [\delta_{LL'} + \text{PhD}(E)] \times [1 + \chi_{L_1 L'_1}(E)] \end{aligned}$$

L'évaluation ainsi faite contient :

- deux fois l'opérateur de Green du photoélectron par :

$$\begin{aligned} \sum_i \Psi_f(E, \vec{r}_2) \delta(E_{\text{inc}} - E_s + E_i - E_f) \Psi_f^*(E, \vec{r}_3) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G(r_2, r_3)) \\ \sum_g \Psi_g(E, \vec{r}_3) \delta(E_{\text{inc}} - E_s + E_i - E_f) \Psi_g^*(E, \vec{r}_2) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}(G(r_3, r_2)) \end{aligned}$$

- l'opérateur de Green de l'électron exciteur dans son état final :

$$|e^{ik_s r_1}\rangle \langle e^{ik_s r'_1}| = G(r_1, r'_1)$$

Ce terme disparaît dans la mesure où l'on suppose une interaction coulombienne à longue distance (non écrantée).

- La fonction L.E.E.D. au carré de l'électron EX.F.A.S. qui fournit le terme oscillant du Ph.D. Dans le cas présent, comme le trou dans l'état final appartient à la bande de valence et comme l'interaction coulombienne est supposée à longue portée, on peut considérer que la fonction L.E.E.D. ne crée pas d'oscillations.

#### 4. Discussion

Après avoir émis l'hypothèse de l'EX.F.A.S., différentes questions nous ont été adressées afférentes à la possibilité de percevoir ce phénomène sur tous les matériaux, à l'influence des processus de Ph.D., de

diffraction des électrons secondaires. Nous allons donc développer tous ces différents aspects.

Donnons tout d'abord quelques indications sur la durée des divers processus intervenant dans l'émission des électrons secondaires. Nous supposons qu'il est possible de décrire l'émission d'un photoélectron par un atome par un processus à deux étapes : d'une part, la création du trou et du photoélectron consécutive à l'interaction avec un électron incident, et d'autre part la propagation du photoélectron hors de l'atome dans le champ du trou qu'il laisse derrière lui. Cette distinction est valable lorsque les deux échelles de temps sont très différentes. La première étape se déroule en un temps considérablement plus court que la seconde ; sa durée peut être calculée comme étant l'inverse de la probabilité de transition donnée par la règle d'or de Fermi, soit un temps de l'ordre de  $10^{-20}$  s. Quant à la seconde étape, elle fait intervenir différents processus successifs qui sont :

- le temps de transit de l'électron à l'intérieur de l'atome, égal sensiblement au rayon de l'atome divisé par la vitesse de l'électron sortant. Le résultat donne  $t \approx 5 \cdot 10^{-17}$  s pour un électron d'énergie de 30 eV et  $t \approx 10^{-18}$  s pour un électron de 1000 eV ;

- le temps de relaxation intra et extra-atomique, soit  $t \approx 10^{-16}$  s ;

- le temps de vie du trou qui est supérieur à toutes les durées caractéristiques de l'écrantage, la largeur du trou étant en général supérieure à  $10^{-15}$  s (50). Habituellement, l'EX.A.F.S. suppose que la durée de vie du trou est au moins supérieure au temps d'aller et de retour du photoélectron.

Ces quelques grandeurs conduisent à admettre que si le photoélectron et le trou sont créés de façon instantanée, la durée de vie du trou est globalement celle du phénomène observé en EX.F.A.S. tout comme en Auger. Ainsi, dans l'échelle des temps, il est tout à fait admissible que la création du photoélectron, sa sortie de l'atome puis son parcours aller et retour dans le voisinage immédiat de l'atome central puissent donner lieu à l'EX.F.A.S. avant que le trou soit comblé par un électron autre que le photoélectron. Ainsi, l'hypothèse selon laquelle le photoélectron peut

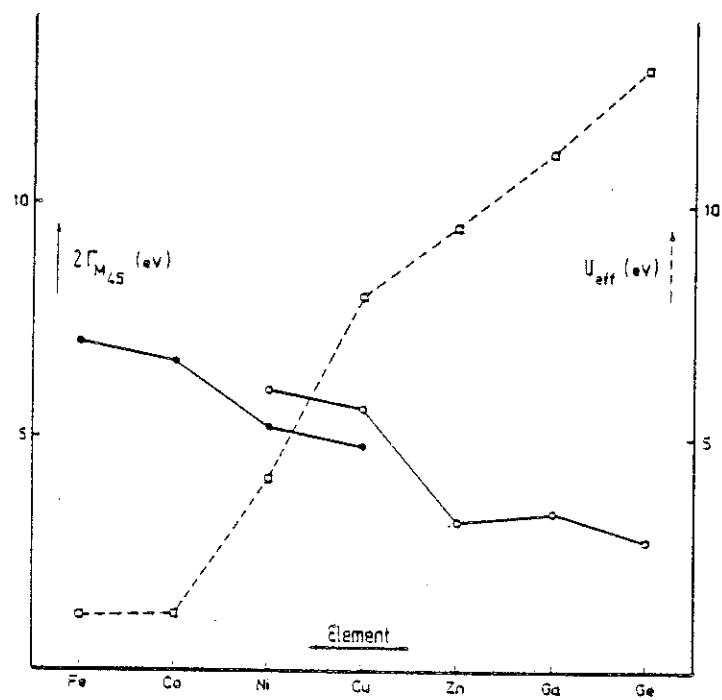


Fig.27  $U_{eff}$  (carrés sur pointillés) et  $2\Gamma_{M_{45}}$  (cercles sur traits continus) en fonction du numéro atomique (51).

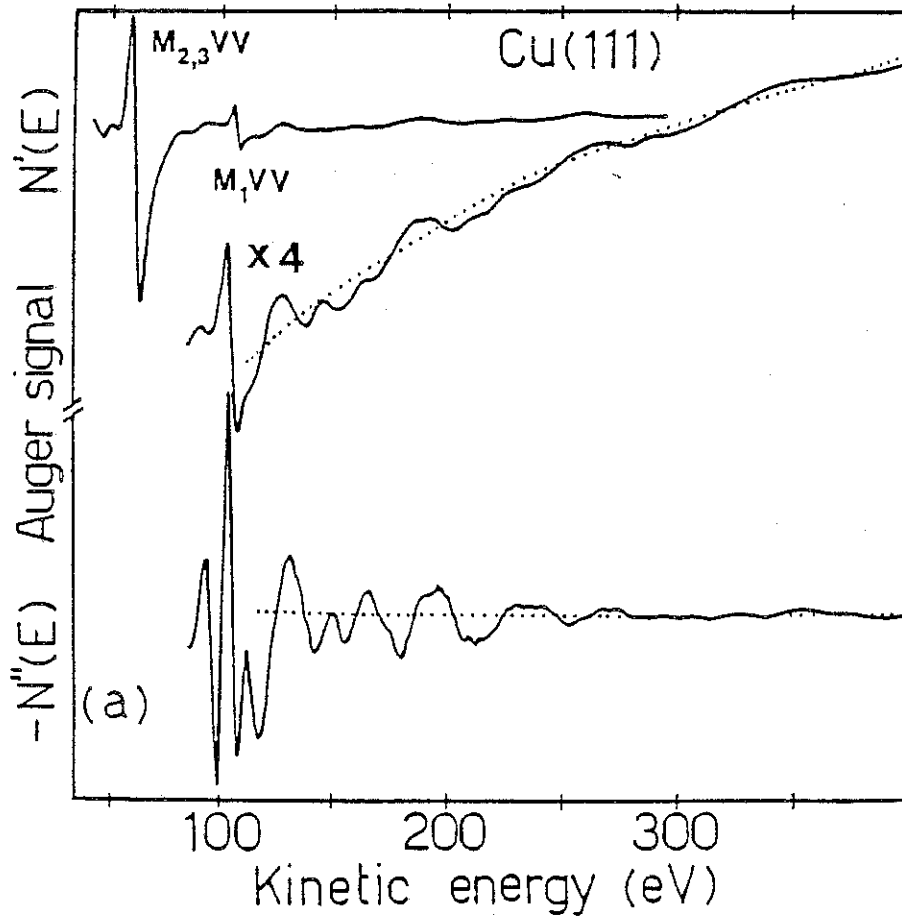
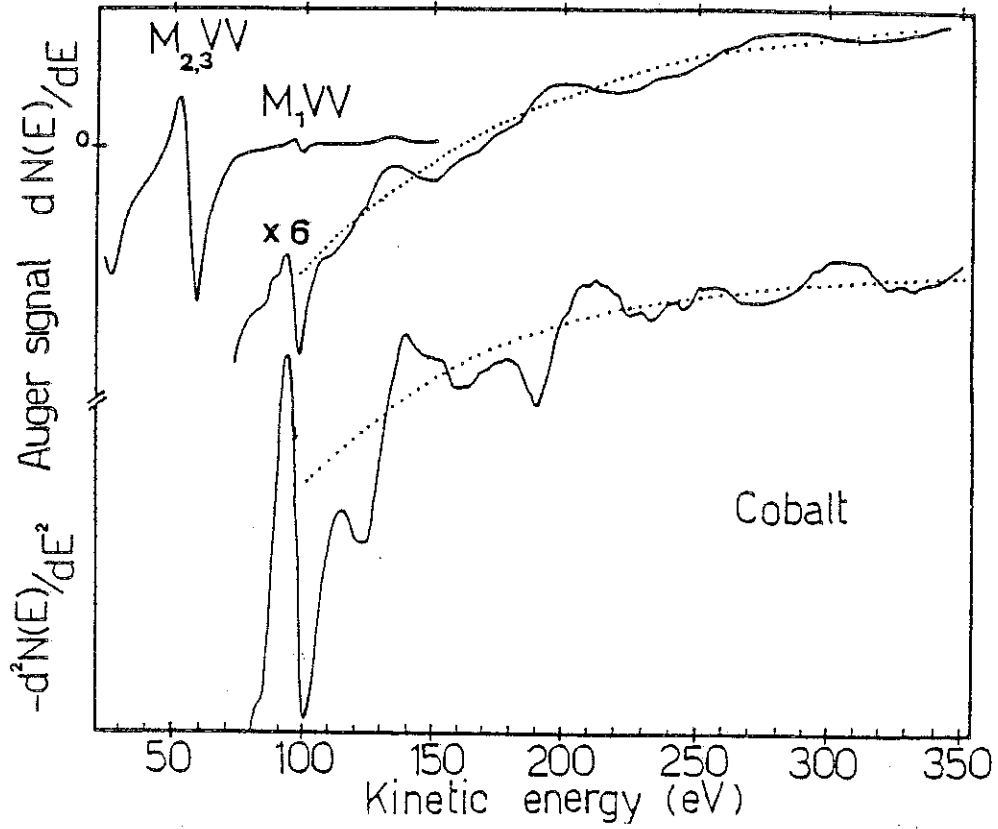


Fig.28 Spectre EX.F.A.S. de Co et Cu enregistrés en dérivée première et seconde de  $N(E)$  (49).



retomber sur le trou qu'il a créé ne semble pas être une hypothèse dénuée de tout sens physique.

Nous avons montré d'autre part que  $U_{\text{eff}}$  qui intervient en Auger pour traduire la relaxation intra et extra-atomique ainsi que la répulsion des deux trous dans l'état final, n'est pas un facteur déterminant sur les oscillations observées (49). L'importance de ce terme en Auger pour expliquer la forme des raies des transitions  $M_{23}VV$  a été mise en évidence par Sawatzky (51). Cet auteur a montré que si  $U_{\text{eff}}$  était supérieur à la double largeur de la bande de valence de caractère d (Fig.27), la transition  $M_{23}VV$  présente une largeur très fine qui est comparable à celle d'un spectre de l'élément atomique : cette observation s'applique en particulier au Cu, Zn, Ga et Ge. A l'inverse, le spectre Auger sera caractéristique de la structure de bande si  $U_{\text{eff}} < 2 \Gamma_{45}$ . Comme on peut le constater,  $U_{\text{eff}}$  est très différent entre le Co et le Cu. Les spectres de l'EXF.A.S. du Co et du Cu (Fig.28) que nous avons réalisés montrent des oscillations spécifiques de la structure géométrique locale des matériaux sans que rien n'atteste réellement l'influence du terme  $U_{\text{eff}}$ .

Le problème qui peut toutefois se présenter est que l'énergie de l'électron EXF.A.S. n'est définie qu'à la largeur de la bande de valence près. Schématiquement, si  $\Gamma$  est la largeur de la bande de valence, à l'énergie  $E$  de détection, plusieurs contributions vont contribuer à l'EXF.A.S. suivant l'énergie du photoélectron (Fig.29). En effet, l'état énergétique du photoélectron au-dessus du niveau de Fermi s'étage entre  $\Delta$  et  $\Delta + \Gamma$ . Cette délocalisation en énergie peut contribuer à noyer les oscillations de l'EXF.A.S. d'autant que la bande de valence est plus large. Jusqu'ici, nous avons porté notre étude sur les métaux de transition de type 3d du tableau périodique. Pour ces éléments, la bande d doit jouer un rôle prédominant dans le processus de désexcitation EXF.A.S. à cause de l'importance de sa densité d'états. A l'avenir, il serait intéressant de vérifier pour d'autres éléments si des oscillations peuvent être détectées et analysées sur les mêmes bases que celles que nous avons élaborées ici.

Nous avons cherché de plus à déterminer l'influence du Ph.D. si ce n'est au moins sa présence dans nos spectres. Nous avons montré au chapitre sur la technique E.E.L.F.S. que le Ph.D. pouvait donner des

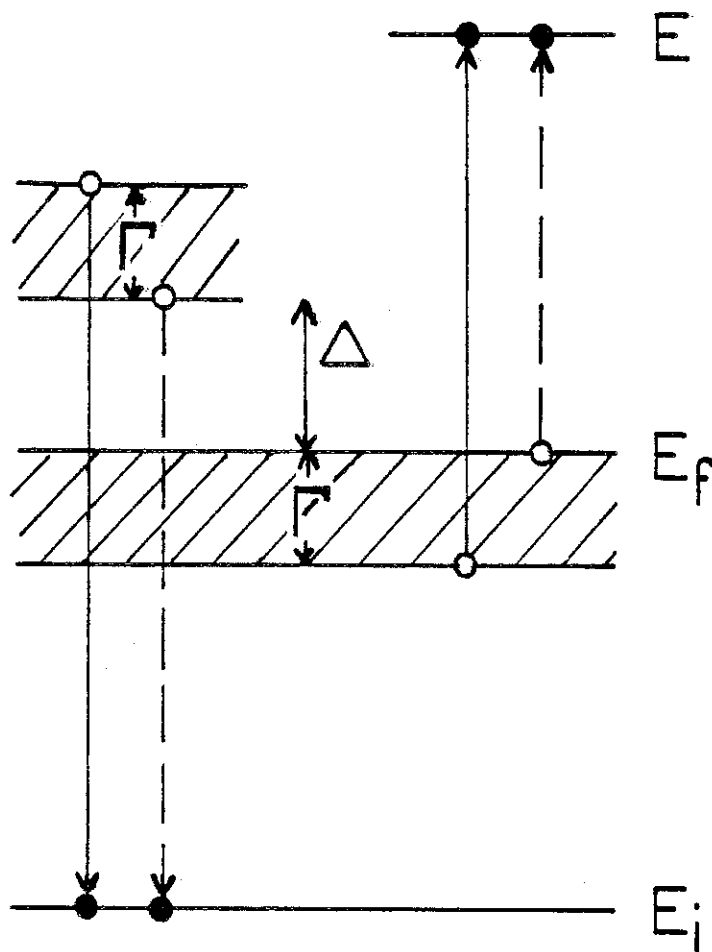


Fig.29 Effet de la largeur  $\Gamma$  de la bande de valence.

oscillations en  $\sin(2KR_x)$  en intégrant sur tout l'espace angulaire. Nous avons donc tracé pour le cas du Cu où la distance interatomique est 2.55 Å la fonction  $\sin(2 \times 2.55 K)$  ( $K = \sqrt{0.263 E}$  (Å<sup>-1</sup>)). Il est manifeste que les oscillations qui auraient dû être observées (Fig.30) sont absentes du spectre enregistré, ce qui prouve que le Ph.D. n'est pas observable au-dessus de 100 eV.

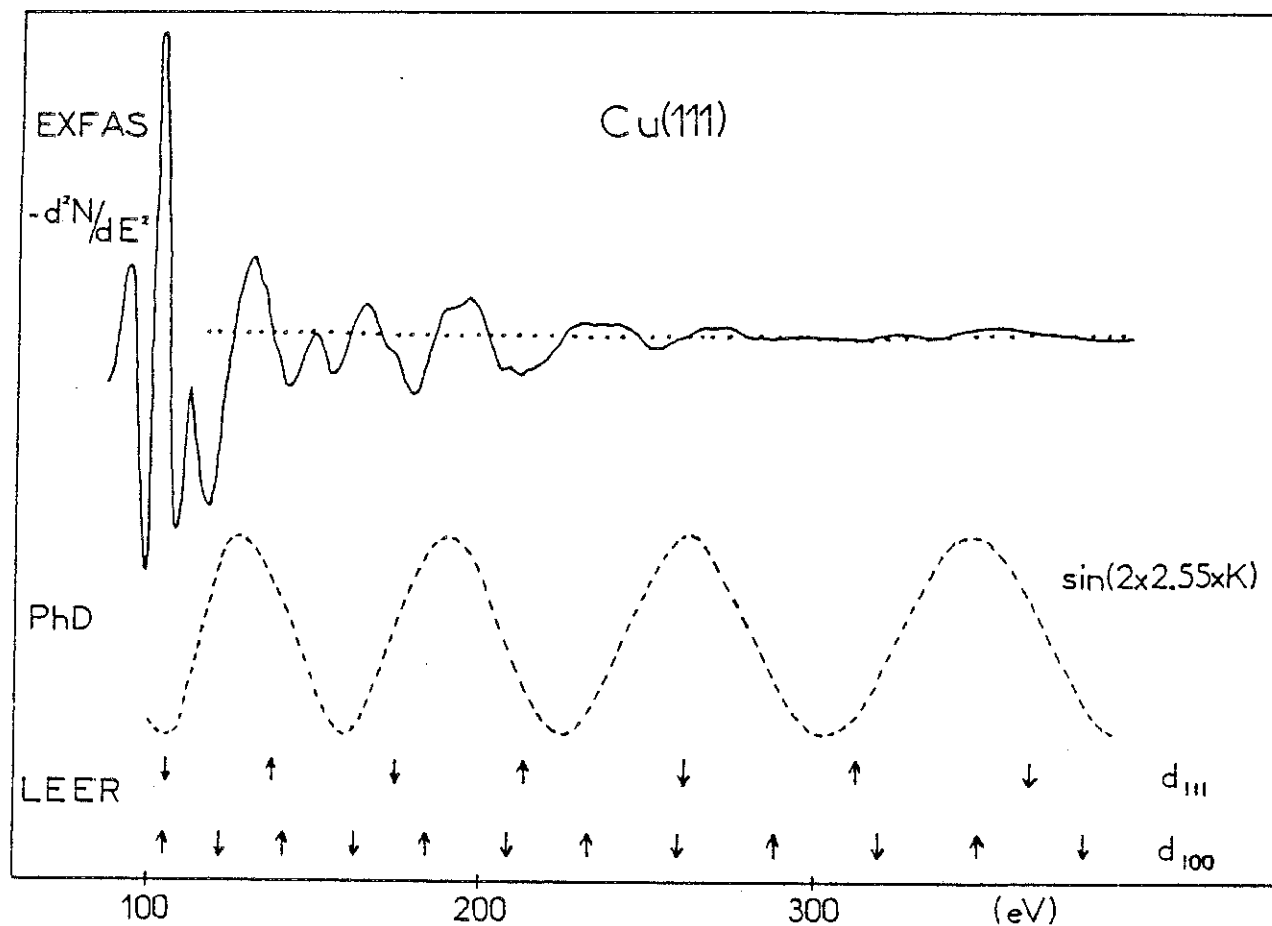
Jusqu'à ce jour, il était connu que près du pic des secondaires, des structures pouvaient être mises en évidence. Généralement, elles sont étudiées en termes de transitions interbandes (52), d'émission de plasmons (53), d'absorption de plasmons (54) ou bien encore comme étant liées à des effets de diffraction (55). Afin de déterminer si notre observation pouvait correspondre à un effet de diffraction des électrons secondaires par le réseau cristallin, nous avons représenté Fig.30 les pics de Bragg (56) pour un monocristal (111) de Cu tels que :

$$2 d_{111} = n \lambda \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad \text{pour les maxima}$$

$$2 d_{111} = (n + \frac{1}{2}) \lambda \quad n = 0, 1, 2, 3 \dots \quad \text{pour les minima}$$

Le cuivre présente une structure c.f.c., de paramètre de maille  $a = 3.61$  Å. Deux plans (111) sont séparés par  $d_{111} = 2.08$  Å.  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'électron donnée par  $\lambda = \sqrt{150/E}$  (Cf. théorie du L.E.E.D.). Nous avons tracé la position des maxima et minima pour les directions [111] et [100] au cas où la diffraction aurait différentes origines. Manifestement, la théorie L.E.E.R. (Low Energy Electron Reflection) ne peut pas fournir une explication satisfaisante du spectre que nous avons obtenu à partir d'un monocristal de Cu(111).

Pour leur part, G.E. Becker et H.D. Hagstrum (57) avaient obtenu des oscillations sur le Ni qu'ils avaient déjà comparées avec les pics observés en absorption X à partir de la même transition  $M_{23}VV$ . La position des pics relevés par ces auteurs et ceux de l'absorption X semblent en bon accord ; comparé aux maxima relevés en L.E.E.D., il est alors indiscutable que l'accord avec l'absorption X est meilleur que celui avec les positions des pics en L.E.E.D. (Fig.31). Ces auteurs ont toutefois opté pour une interprétation



**Fig. 30** Spectre E.X.A.F.S. du Cu (111) en dérivée seconde comparé à la fonction oscillante du Ph.D. ou à la théorie L.E.E.R. dans les directions  $d_{111}$  et  $d_{100}$  (↑ et ↓ marquent les maxima et minima respectivement).

(1)	(2)	(2)-(1)	(4)	(4)-(1)
119	119	0	98	-21
136	143	7	127	-9
169	171	2	163	-6
196	201	5	190	-6
236	247	11	229	-7
280	285	5	288	8
384	376	-8	345	-39

**Fig.31** Comparaison absorption X, L.E.E.D. et EX.F.A.S. d'après les mesures données dans la référence 57.

Colonne (1) : position des pics dans le spectre des électrons secondaires.

Colonne (2) : position des pics dans le spectre d'absorption.

Colonne (3) : (2)-(1)

Colonne (4) : position des maxima dans le spectre L.E.E.D.

Colonne (5) : (4)-(1)

basée sur la diffraction, ce qui, à nos yeux, semble bien incompréhensible au regard de leurs résultats. Une étude importante avait été effectuée préalablement une année auparavant par Mc Donnell, B.D. Powell et D.P. Woodruff (58) sur la dépendance des oscillations avec la température. Plus la température croît, plus l'intensité des oscillations diminue ; ces expérimentateurs ont trouvé que cette dépendance était une fonction exponentielle. Ce résultat reste applicable à l'E.X.F.A.S. où la dépendance en fonction de la température doit pouvoir être aussi représentée par un facteur de type Debye-Waller en  $e^{-\sigma^2 k^2}$ . Ces derniers auteurs notent en particulier que les spectres obtenus soit à partir de Cu(100), Cu(111) ou soit à partir de surfaces polycristallines sont extrêmement semblables. Nous avons observé un effet identique, ce qui ne semble pas accrédi-ter très favorablement l'hypothèse du phénomène de diffraction qu'ils soutiennent. Alors que la diffraction reflète l'ordre sur une grande distance comme c'est le cas avec le L.E.E.D., l'ordre local donne le même résultat pour ce qui est des distances avec le premier voisin quelque puisse être la structure cristallographique du matériau.



**REFERENCES**

- 1 - G. Shimaoka, Appl. Surf. Sci. 22/23, 55 (1985)
- 2 - C.R. Brundle, Surf. Sci. 48, 99 (1975)
- 3 - J. Pendry, "Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces"  
(J.Wiley and Sons 1978)
- 4 - M.P. Seah and W.A. Dench, N.P.L. Report Chem. 82 (1978)
- 5 - P. Auger, Surf. Sci. 48, 1 (1975)
- 6 - J.J. Lander, Phys. Rev. 91, 1382 (1953)
- 7 - C. Le Gressus, "Le Vide, Les Couches minces", 189, 101 (1978)
- 8 - S.P. Kowalczyk, R.A. Pollak, F.R. Mc Feely, L. Ley and D.A. Shirley,  
Phys. Rev. B8, 2387 (1973)
- 9 - D.A. Shirley, Phys. Rev. A7, 1520 (1973)
- 10 - S.P. Kowalczyk, L. Ley, F.R. Mc Feely, R.A. Pollak and D.A. Shirley,  
Phys. Rev. B9, 381 (1974)
- 11 - F.P. Larkins, Chem. Phys. Lett. 55, 335 (1978)
- 12 - F.P. Larkins, J. Phys. C10, 2453 (1977)
- 13 - F.P. Larkins, Appl. Surf. Sci. 13, 4 (1982)
- 14 - R. Hoogewijs, L. Fiermans and J. Vennik, Chem. Phys. Lett. 38, 192  
(1976)



- 15 - R. Hoogewijs, L. Fiermans and J. Vennik, Chem. Phys. Lett. 38, 471 (1976)
- 16 - G. Blaise, Ecole d'hiver sur les spectrometries d'électrons ESCA-Auger, Electrons secondaires, Pertes d'énergie ; "Le Vide, Les Couches minces", 215, 25 (1983)
- 17 - C.J. Davisson and L.H. Germer, Phys. Rev. 30, 705 (1927)
- 18 - H. Fricke, Phys. Rev. 16, 705 (1920)
- 19 - G. Hertz, Z. Phys. 3, 19 (1920)
- 20 - R. de L. Krönig, Z. Phys. 70, 317 (1931)
- 21 - D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971)
- 22 - E.A. Stern, Phys. Rev. B10, 3037 (1974)
- 23 - F.W. Lytle, D.E. Sayers, E.A. Stern, Phys. Rev. B11, 4825 (1975)
- 24 - E.A. Stern, D.E. Sayers, F.W. Lytle, Phys. Rev. B11, 4836 (1975)
- 25 - J.J. Ritsko, S.E. Schnatterly, P.C. Gibbson, Phys. Rev. Lett. 32, 671 (1974)
- 26 - M. De Crescenzi, L. Papagno, G. Chiarello, R. Scarmozzino, E. Colavita, R. Rosei, S. Mobilio, Solid Stat. Comm. 40, 613 (1981)
- 27 - L. Papagno, M. De Crescenzi, G. Chiarello, R. Scarmozzino, L. Caputi, R. Rosei, Surf. Sci. 11, 525 (1982)
- 28 - J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau, P. Pianetta, Phys. Rev. B20, 664 (1979)
- 29 - J.E. Müller, Phys. Rev. Lett. 40, 720 (1978)

- 30 - W.L. Schaich, Phys. Rev. B8, 4028 (1973)
- 31 - P.J. Durham, J.B. Pendry, C.H. Hodges, Solid Stat. Comm. 38, 159 (1981)
- 32 - J.E. Müller, W.L. Schaich, Phys. Rev. B27, 6489 (1983)
- 33 - J.E. Müller, J.W. Wilkins, Phys. Rev. B29, 4331 (1984)
- 34 - F. Mila, C. Noguera, J. de Phys. ( à paraître)
- 35 - L. Landau, E. Lifchitz, "Mécanique quantique " (théorie non relativiste)
- 36 - voir par exemple M. Inokuti, Rev. Mod. Phys. 43, 297 (1971)
- 37 - M. De Crescenzi, G. Chiarello, J. Phys. C8, 3595 (1985)
- 38 - P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger and B.M. Kincaid, Rev. Mod. Phys. 53, 769 (1981)
- 39 - P.A. Lee, Phys. Rev. B13, 5261 (1976)
- 40 - A. Messiah, " Mécanique non relativiste ", tome 1
- 41 - S.M. Heald, E.A. Stern, Phys. Rev. B16, 5459 (1977)
- 42 - B.K. Teo, P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979)
- 43 - N.R. Avery, Surf. Sci. 111, 358 (1971)
- 44 - F.P. Netzer, M.M. El Gomati, Surf. Sci. 124, 26 (1983)
- 45 - A.G. Nassiopoulos, J. Cazaux, Surf. Sci. 165, 203 (1986)
- 46 - A.W. Hitchcock and C.H. Teng, Surf. Sci. 149, 558 (1985)

- 47 - R.D. Leapman dans "EXAFS Spectroscopy, Techniques and Applications" (édité par B. K. Teo et D. C. Joy, Plenum, New York, 1981)
- 48 - R.H. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957)
- 49 - M. De Crescenzi, E. Chainet, J. Derrien, Solid Stat. Comm. 57, 487 (1986)
- 50 - R. Weissmann, K.E. Müller, Surf. Sci. 105, 251 (1981)
- 51 - E. Antonides, E.C. Janse, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 15, 1669 (1977)
- 52 - R.F. Willis, B. Feuerbacher, B. Fitton, Phys. Rev. B 9, 1926 (1974)
- 53 - V.E. Enrich, Phys. Rev. B 7, 3512 (1973)
- 54 - L.H. Jenkins, M.F. Chung, Surf. Sci. 26, 151 (1971)
- 55 - E.B. Pattinson, P.R. Harris, J. Phys. D 5, L59 (1975)
- 56 - R.E. Thomas, J.W. Gibson, G.A. Haas, Appl. Surf. Sci. 5, 398 (1980)
- 57 - G.E. Becker, H.D. Hagstrum, J. Vac. Sci. Technol. 11, 284 (1974)
- 58 - L. Mc Donnell, B.D. Powell, D.P. Woodruff, Surf. Sci. 40, 669 (1973)

**PARTIE C**

**EXPERIMENTATION**

### 3. 討論

#### 3.1 研究動機と研究目的

本研究は、近年急速に進歩している人工知能（AI）技術の普及に伴って生じる倫理的課題を明らかにし、その解決策を模索することを目的とした。特に、AIの判断が人間の生命や財産に重大な影響を及ぼす場面における責任の所在を明らかにすることが本研究の主要な目的である。

本研究は、AIの倫理的課題を明らかにし、その解決策を模索することを目的とした。特に、AIの判断が人間の生命や財産に重大な影響を及ぼす場面における責任の所在を明らかにすることが本研究の主要な目的である。

本研究は、AIの倫理的課題を明らかにし、その解決策を模索することを目的とした。特に、AIの判断が人間の生命や財産に重大な影響を及ぼす場面における責任の所在を明らかにすることが本研究の主要な目的である。

本研究は、AIの倫理的課題を明らかにし、その解決策を模索することを目的とした。特に、AIの判断が人間の生命や財産に重大な影響を及ぼす場面における責任の所在を明らかにすることが本研究の主要な目的である。

本研究は、AIの倫理的課題を明らかにし、その解決策を模索することを目的とした。特に、AIの判断が人間の生命や財産に重大な影響を及ぼす場面における責任の所在を明らかにすることが本研究の主要な目的である。

本研究は、AIの倫理的課題を明らかにし、その解決策を模索することを目的とした。特に、AIの判断が人間の生命や財産に重大な影響を及ぼす場面における責任の所在を明らかにすることが本研究の主要な目的である。

本研究は、AIの倫理的課題を明らかにし、その解決策を模索することを目的とした。特に、AIの判断が人間の生命や財産に重大な影響を及ぼす場面における責任の所在を明らかにすることが本研究の主要な目的である。

## I - INTRODUCTION : LA NECESSITE DU VIDE

Les analyses des surfaces dans leur ensemble portent sur quelques plans atomiques. Aussi on comprend que pour ce type d'études, il est de la plus haute importance d'éviter toute contamination de la surface à l'échelle de la monocouche avec des impuretés apportées par les gaz résiduels dans l'enceinte de travail. La nécessité du vide se justifie entièrement par la vitesse de contamination de la surface de l'échantillon sous analyse. Il convient donc d'estimer le temps pendant lequel l'expérimentateur pourra œuvrer sans que les propriétés qu'il observe soient profondément modifiées.

Une estimation d'un ordre de grandeur peut être effectuée à l'aide de l'équation d'Hertz Knudsen (1), tirée de la théorie cinétique des gaz et qui montre que le flux de particules qui viennent frapper la surface est proportionnel à la pression P des gaz :

$$F = \frac{2 \cdot 10^{22}}{\sqrt{MT}} P$$

où F est le nombre de molécules par cm<sup>2</sup> et par seconde

M est la masse en grammes

P est la pression en torr

T est la température en Kelvin.

Pour un gaz tel que l'oxygène (M = 32 g), à une pression de 10<sup>-6</sup> torr et à température ambiante (T = 300 K), le flux est 2 · 10<sup>14</sup> molécules par seconde sur une surface de 1 cm<sup>2</sup>. Dans les mêmes conditions, mais avec une pression de 10<sup>-10</sup> torr, il n'est plus alors que de 2 · 10<sup>10</sup> molécules par seconde, soit encore 7.3 · 10<sup>13</sup> molécules à l'heure. Sachant que la surface de silicium comprend 7.8 · 10<sup>14</sup> atomes au cm<sup>2</sup>, il suffirait de moins de deux secondes pour absorber une monocouche d'oxygène dans le premier cas, alors qu'il faudra plus de 5 heures dans le second.

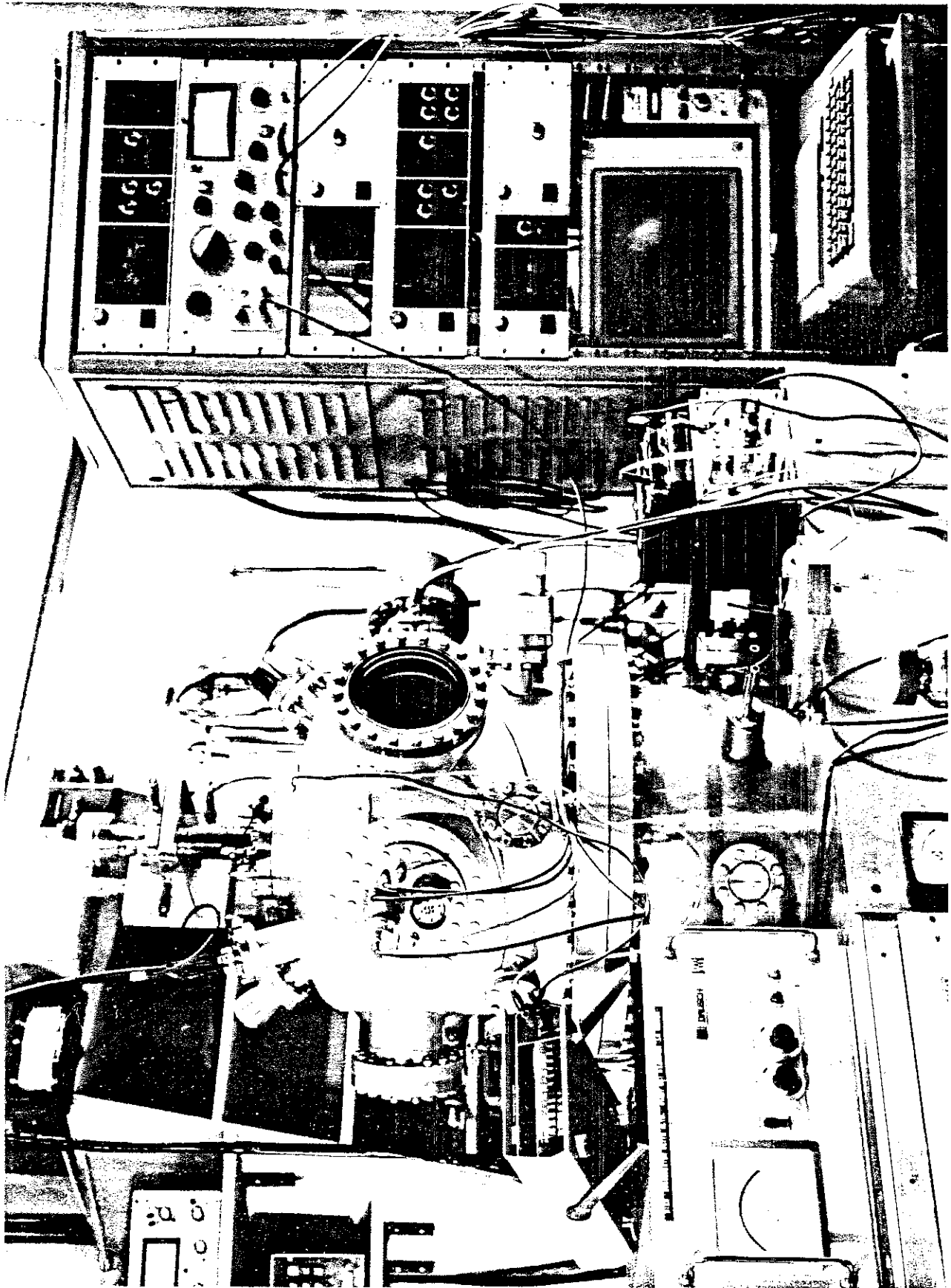


Fig. 1 Ensemble bâti ultra-uvide et appareillages.

Ce calcul a été effectué en supposant un coefficient de collage égal à l'unité ; en réalité, les coefficients de collage varient suivant la nature des gaz et des substrats et ils peuvent être inférieurs à l'unité dans certains cas. Le simplisme de cette évaluation permet cependant d'apprécier l'ordre de grandeur des pressions où doivent être effectuées les expériences sur les surfaces ainsi que la nécessité d'une certaine diligence expérimentale.

## **II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL**

Nous allons décrire ci-dessous très brièvement la constitution de notre ensemble ultra-vide et les différents appareillages que nous avons utilisés pour obtenir les résultats fondamentaux sujets de cette étude.

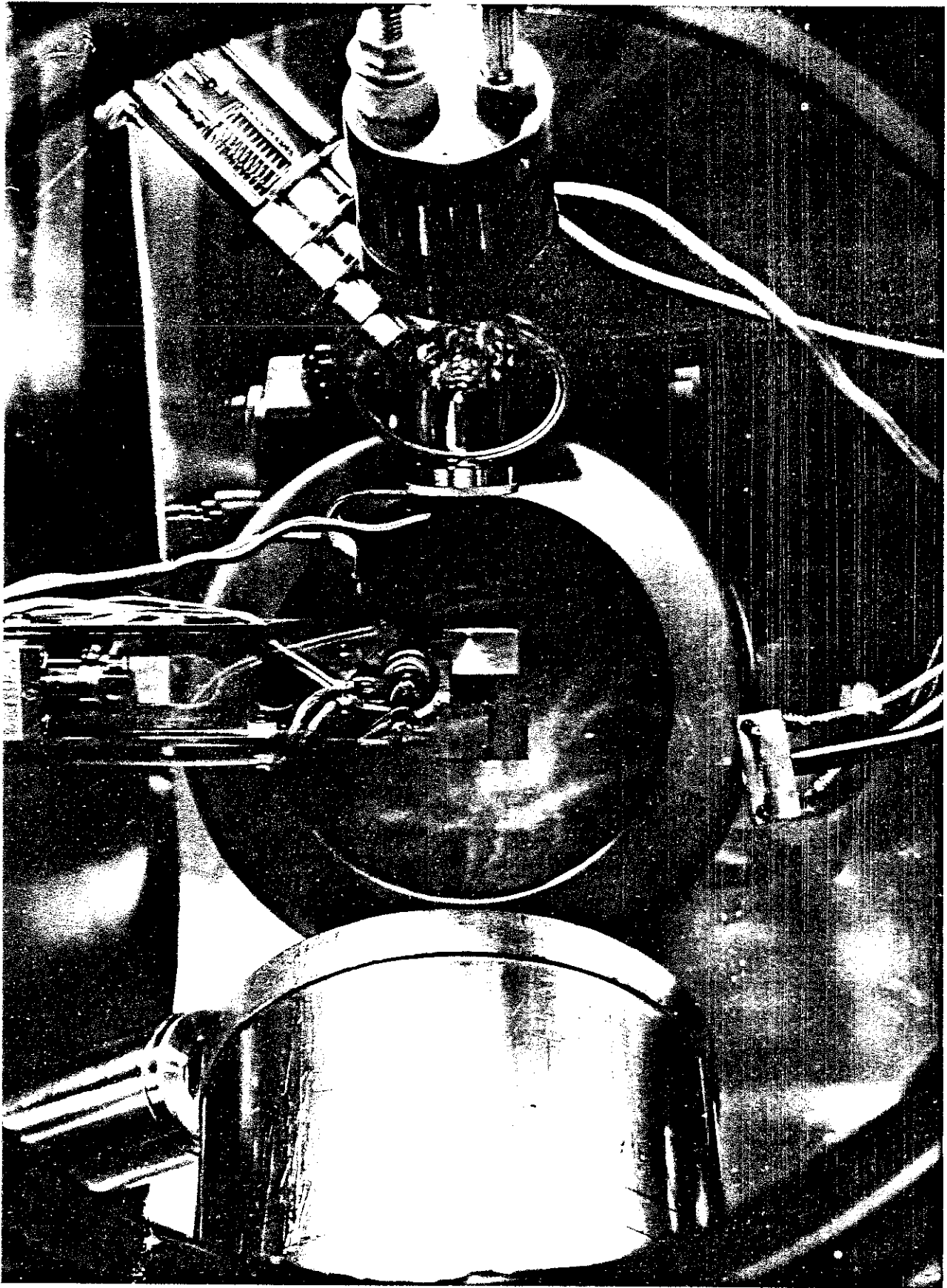
### **1. L'enceinte ultra-vide**

Le bâti ultra-vide est de forme cylindrique. Il a fait l'objet d'une étude au laboratoire et sa réalisation a été confiée aux Services Centraux du C.N.R.S. de Grenoble. Il est constitué d'acier inoxydable et possède un blindage en mu-métal intérieur (photos jointes pour la description de l'ensemble Fig.1 et 2).

Sur sa partie supérieure est situé le manipulateur d'échantillons, de marque RIBER, qui peut admettre deux échantillons diamétralement opposés et sert de support à un monocristal de quartz pour la mesure des épaisseurs. Il est doté d'un système de rotation-translation qui permet de déplacer les échantillons dans un plan  $(X,Y,\theta)$ , mais aussi suivant l'axe Z. De plus, sont présents à ce niveau, la jauge Bayard Alpert pour la mesure de la pression, un canon à incidence rasante qui peut être utilisé avec le C.M.A., ainsi que le canon à ions pour le nettoyage par bombardement de nos surfaces.

Le second étage est essentiellement celui des analyses. Il comprend un analyseur de gaz (quadropôle), le diffracteur d'électrons lents, le spectromètre à miroir cylindrique (C.M.A.). S'ajoutent à cette liste sur le





**Fig. 2** Vue intérieure à partir du hublot.

même étage, deux évaporateurs, l'un pour le cuivre et l'autre pour le cobalt, ainsi qu'une lampe de 150 W utilisable pour le chauffage des échantillons par rayonnement en vue d'une réaction de la surface avec un gaz (formation de  $\text{SiO}_2$  par exemple...).

Sur le niveau immédiatement inférieur se trouve un petit canon à électrons qui peut être amené par déplacement derrière les porte-échantillons en molybdène (pour leur conductivité thermique) afin d'assurer le recuit des échantillons par bombardement électronique. Ce canon est constitué d'un filament de tungstène, relié à une alimentation de courant portée à une haute tension négative ; l'alimentation que nous avons montée permet d'utiliser une puissance maximale de chauffage de 300 W. Sur le même niveau est aussi présente une vanne fuite pour l'introduction des gaz dans l'enceinte (argon, oxygène, ...).

## 2. L'ensemble de pompage

Toute la partie au-dessous de la table est destinée à l'ensemble de pompage. La production du vide peut se définir par les différentes étapes :

- pompage avec une pompe à membrane (pompe "sèche") de la pression atmosphérique à 1 torr environ

- pompage avec deux pompes à zéolithes constituées de tamis moléculaires refroidis à l'azote liquide qui permettent d'atteindre une pression de  $5 \cdot 10^{-3}$  torr

- puis finalement, démarrage de la pompe ionique de 400 l/s de marque ULTEK. Toutefois, pour atteindre des pressions plus faibles que  $10^{-8}$  torr, il convient d'étuver l'ensemble enceinte + pompe ionique. Cette procédure est réalisée à l'aide d'une lampe rayonnant dans l'infrarouge, placée à l'intérieur du bâti et alimentée par 900 W en puissance sur une période de 24 heures environ.

En complément du système de pompage précédemment introduit, nous disposons d'une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à azote

liquide qui intervient souvent lors du démarrage de la pompe ionique. Ce système est aussi utilisé pour le pompage de l'argon introduit dans l'enceinte lors d'un bombardement ionique. En général, pour le bombardement, cette pompe permet le passage de  $10^{-4}$  torr à  $10^{-9}$  torr en quelques minutes.

Finalement, cet ensemble est complété par un sublimateur de titane et d'une double paroi pouvant être refroidie à l'azote liquide.

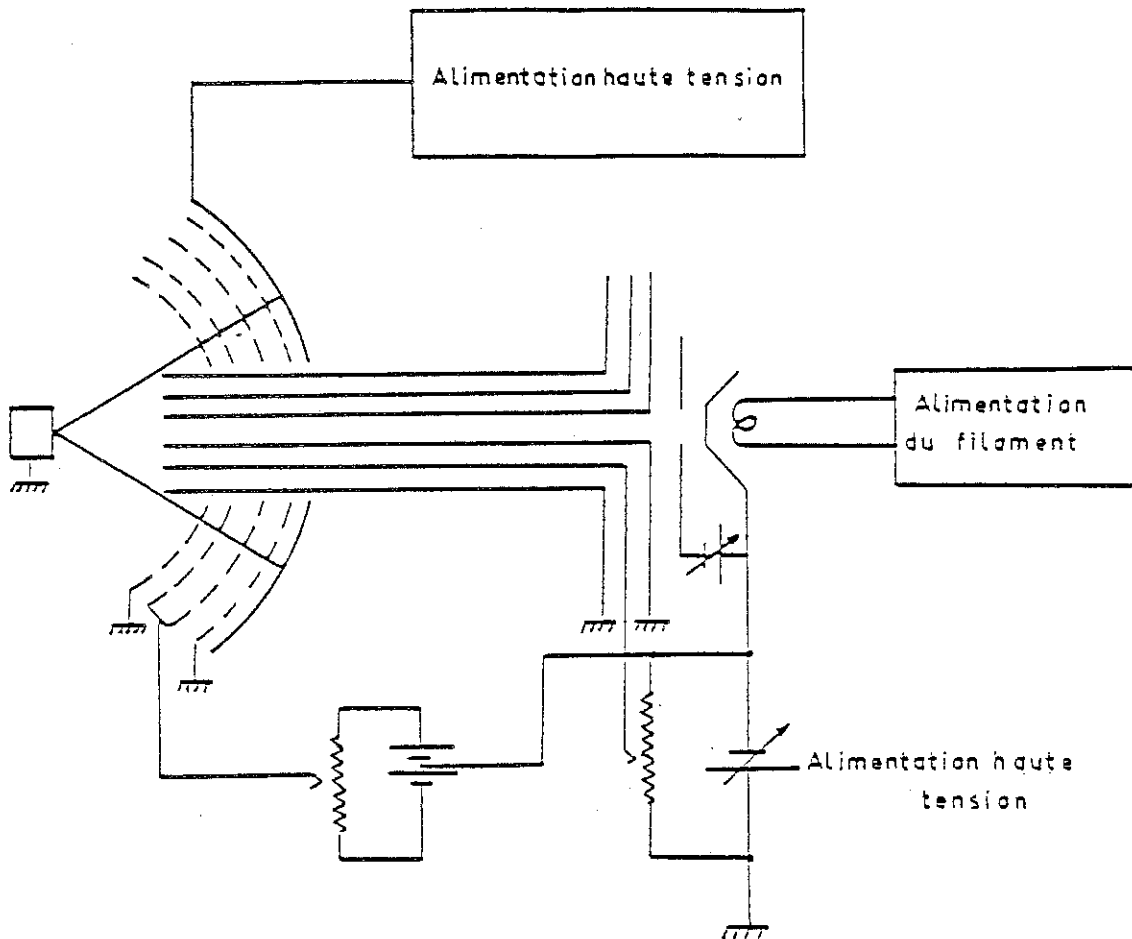
La mise en œuvre de l'ensemble de ces moyens de pompage nous a permis d'atteindre une pression de  $10^{-10}$  torr, gamme de pression nécessaire pour les études des surfaces.

### 3. Le diffracteur d'électrons lents

Le diffracteur d'électrons lents est un analyseur de conception très classique muni d'une optique à 4 grilles concentriques de transparence élevée, d'un écran fluorescent et d'un canon à électrons en son centre. Les deux grilles centrales sont portées à un potentiel voisin de celui de l'émission des électrons primaires et les grilles les plus externes sont à la masse. De ce fait, le système retardateur est isolé et permet le filtrage en énergie des électrons diffusés élastiquement par la surface de l'échantillon qui est analysée. Ils sont ensuite accélérés sur l'écran fluorescent porté à une tension de plusieurs KeV afin d'obtenir des taches de diffraction de brillance suffisante. Le schéma de principe est donné Fig 3.

### 4. Le spectromètre à miroir cylindrique

L'ensemble des travaux présentés dans ce mémoire a été effectué avec un spectromètre à miroir cylindrique (modèle OPC 103 RIBER) pour l'étude des électrons secondaires dans la gamme d'énergie 0-3000 eV, à l'exception bien sûr des diagrammes de diffraction LEED dont le dispositif expérimental vient d'être brièvement présenté. Cet analyseur se compose essentiellement de deux cylindres coaxiaux. Le cylindre intérieur est relié à la masse et présente deux "fenêtres" permettant le passage des électrons



**Fig.3** Le diffracteur d'électrons lents (4 grilles retardatrices). Schéma de principe.

secondaires. Quant au cylindre extérieur, il est porté à un potentiel négatif variable. Le balayage par une rampe de tension de celui-ci permet le filtrage des électrons secondaires suivant leur trajectoire déterminée par leur énergie cinétique  $E_c$ . La relation entre  $E_c$  et le potentiel appliqué  $V_{app}$  est linéaire :

$$\frac{e V_{app}}{E_c} = 1,72$$

Le courant à la sortie du miroir est très faible, de l'ordre de  $10^{-10}$  A, ce qui oblige l'emploi d'un multiplicateur d'électrons comme système d'amplification faible bruit. Dans notre cas, ce dernier se compose d'une série de dynodes qui présentent un gain de  $10^6$  environ. Le courant obtenu après passage dans l'amplificateur peut s'écrire sous la forme (2) :

$$I(E) = F(E) \cdot N(E)$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} F(E, \epsilon) N(\epsilon) d\epsilon$$

où  $N(E)$  est la distribution des électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon et  $F(E, \epsilon)$  est la fonction réponse de l'analyseur, c'est-à-dire sa réponse impulsionnelle. La résolution de l'analyseur étant supposée constante  $R = \Delta E/E$ , la fonction réponse est décrite par une gaussienne de largeur variable égale à  $RE$  :

$$F(E, \epsilon) = e^{-\frac{2(E-\epsilon)^2}{R^2 E^2}}$$

Si  $F(E, \epsilon)$  présente une largeur faible, l'expression du courant devient en approximant le signal de sortie par sa valeur moyenne sur  $\Delta E$  :

$$I(E) \approx N(E) \Delta E = R E N(E)$$

L'importance essentielle de ce type d'analyseur réside dans le fait que le signal obtenu est directement proportionnel à  $N(E)$  à  $E$  près. Comme le signal utile est très faible, on a coutume d'utiliser la dérivée première

voire la dérivée seconde pour mieux repérer les structures. A cette fin, un signal sinusoïdal d'amplitude variable est superposé à la tension de la rampe de balayage du cylindre externe de l'analyseur. Une détection synchrone à la même fréquence ou à l'harmonique de rang 2 fournit alors un signal proportionnel à  $dN(E)/dE$  ou à  $d^2N(E)/dE^2$  respectivement. Ce principe d'analyse ne mérite pas d'être détaillé ici (les non-spécialistes pourront se reporter aux notices d'utilisation des spectromètres par exemple).

Alors que cette technique a été initialement développée pour mettre en évidence les pics Auger, paradoxalement, nous pouvons l'utiliser à une fin tout à fait contraire. En effet, le spectromètre à miroir cylindrique présente une meilleure résolution à basse énergie ; néanmoins, la présence des pics Auger dans certaines régions nous empêchait jusqu'ici de pratiquer une analyse E.E.L.F.S. Globalement, trois techniques peuvent nous aider à surmonter cette difficulté. Elles sont :

- la modulation du filament du canon au lieu de celle du cylindre extérieur du C.M.A.
- la modulation du cylindre externe du C.M.A. et de l'échantillon en opposition de phase avec une amplitude adéquate (3)
- la modulation classique du C.M.A. avec l'application d'un potentiel positif sur l'échantillon (3).

Même si ces techniques n'ont pas été mises en œuvre pour le travail présenté ici, elles méritent d'être citées dans la mesure où, à l'avenir, elles pourraient permettre un plus grand développement de la technique E.E.L.F.S. et E.E.L.N.E.S.

La Fig.4 représente l'ensemble de la chaîne de mesure de notre appareillage. Le pilotage de la rampe de tension ainsi que le système d'acquisition des données a été développé sur un micro-ordinateur Apple IIe par la Société Luminy Instruments.

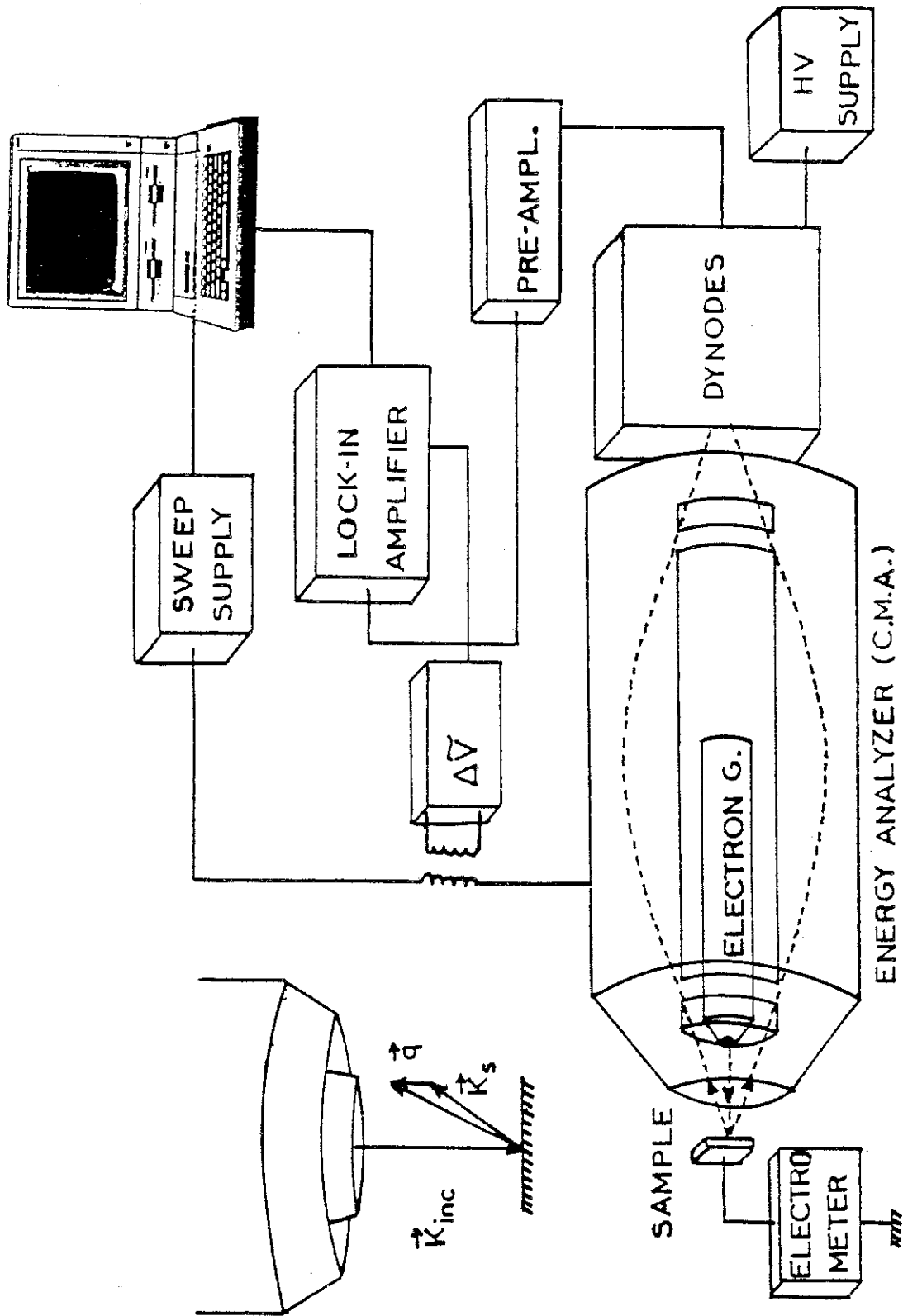


Fig.4 Ensemble de la chaîne de mesure : C.M.A. avec son pilotage, détection synchrone, et acquisition des données sur micro-ordinateur.

### **III - TRAITEMENT DES ECHANTILLONS**

Le substrat sur lequel nous avons travaillé est une plaquette de silicium, dopée au bore, de résistivité 10  $\Omega$ cm. Elle a été découpée aux dimensions 10 x 10 mm à partir d'un "wafer" de 3 pouces de diamètre et de 300  $\mu$ m d'épaisseur.

Le monocristal n'a subi aucun traitement avant son introduction dans l'enceinte ultra-vide et possède une surface polie "miroir" sur laquelle les dépôts sont effectués.

Après avoir fait le vide, nous nettoyons la surface de l'échantillon in situ. En effet, le but est d'ôter les principaux contaminants présents sur la surface qui sont principalement de l'oxygène sous forme de  $\text{SiO}_x$  et du carbone. A cette fin, l'échantillon subit un bombardement par des ions argon après introduction d'une pression de  $5 \cdot 10^{-5}$  torr environ de ce gaz. Pour une énergie d'ions de 600 eV, un courant ionique mesuré sur l'échantillon de  $5 \cdot 10^{-6}$   $\mu$ A, le traitement nécessaire au décapage complet pour obtenir une surface propre dure une heure environ.

La surface ne présente plus alors de contaminant si ce n'est l'argon du bombardement comme on peut le constater en Auger. La surface ayant été amorphisée par le bombardement, un recuit de 5 mn à 850°C permet sa recristallisation et, en même temps, d'extraire l'argon implanté dans le silicium. Un diagramme L.E.E.D. caractéristique de la reconstruction est alors observé (diagramme 7x7). Les travaux que nous présentons sur le substrat de Si ont tous été effectués à partir de cette surface.

### **IV - EVAPORATEUR DE COBALT**

Les épaisseurs des couches que nous avons déposées vont de 1 Å à 200 Å en règle générale. Ces épaisseurs nécessitent la mise en œuvre de



systèmes avec des vitesses d'évaporation suffisamment lentes et qui ont pour principe la sublimation du métal à déposer.

La relation de Clapeyron en thermodynamique donne la chaleur latente massique de sublimation :

$$L_s = T(v_G - v_s) \frac{dP_s}{dT}$$

où  $v_G$  et  $v_s$  sont les volumes massiques du gaz et du solide à la température de changement de phase. Sachant que  $v_G \ll v_s$  et en prenant l'approximation des gaz parfaits pour la vapeur métallique  $P_G v_G = RT/M$ , il vient :

$$L_G = \frac{RT^2}{MP_s} \frac{dP_s}{dT}$$

avec M masse molaire du gaz

R constante des gaz parfaits.

La chaleur latente massique de sublimation peut aussi être exprimée par :

$$L_s = L_0 - IT \quad (I = \text{cste})$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} \text{Log}(P) &= A - \frac{L_0 M}{RT} - \frac{IM}{R} \text{Log}(T) \\ &\approx A - \frac{B}{T} \end{aligned}$$

qui est la formule de Rankine dans une région où  $L = L_0 = \text{cste}$ .

La Fig.5 représente la fonction  $P(T)$  pour différents éléments dont le cobalt. Dans le domaine de pression où nous travaillons habituellement, remarquons que la température de sublimation du Co n'est pas très élevée.

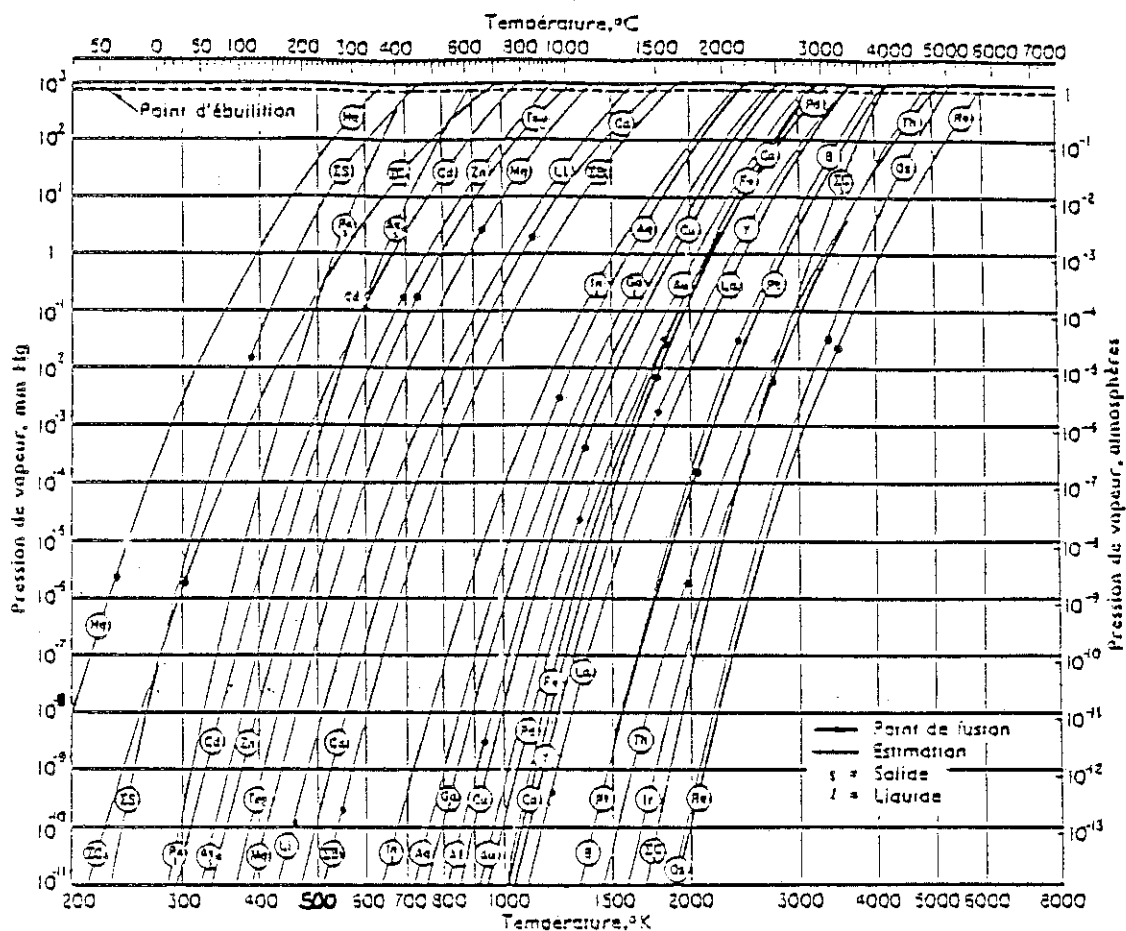


Fig.5 Pressions de vapeur des éléments les plus usuels (10).

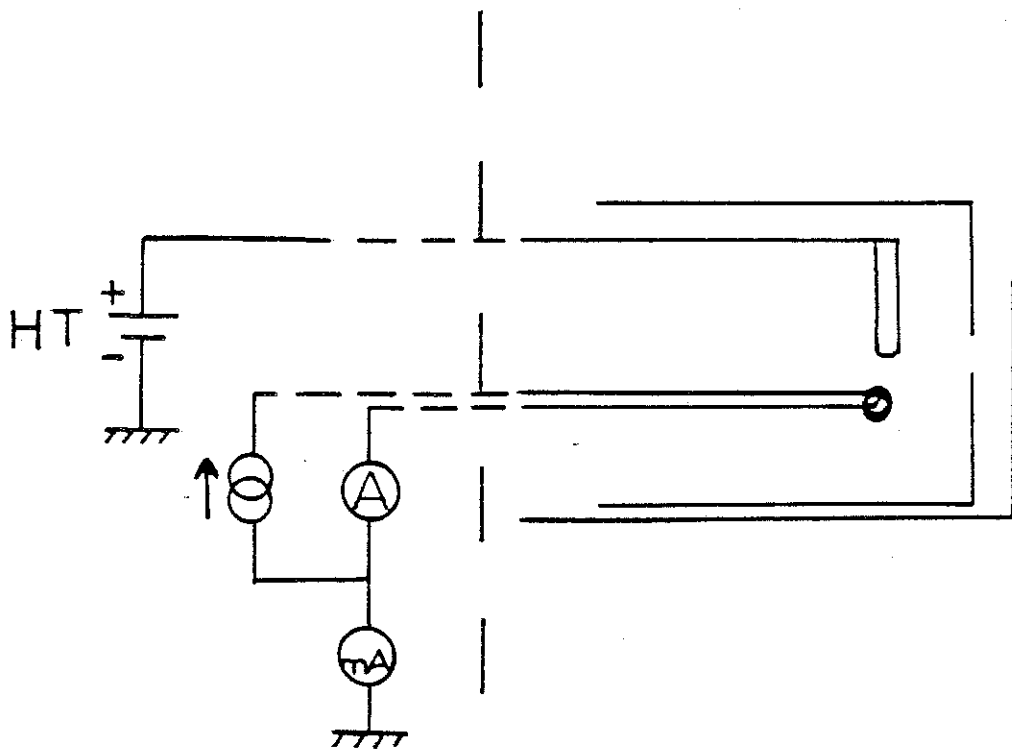


Fig.6 Schéma de principe de l'évaporateur de cobalt.

Ainsi, du point de vue pratique, nous avons tout d'abord tenté l'évaporation par chauffage d'un barreau de cobalt placé dans un filament de tungstène. Malheureusement, le cobalt forme un alliage avec ce dernier et le filament casse assez rapidement. La solution que nous avons finalement retenue est celle du canon à électrons (Fig.6). Un barreau de cobalt de diamètre 1.5 mm, porté à la haute tension (1000 V) est suspendu au-dessus d'un filament émetteur d'électrons. La faible distance filament barreau permet de récupérer l'ensemble du courant électronique émis. Ce système est placé dans un boîtier de tantale muni de 2 caches mobiles : le premier permet d'isoler l'échantillon de l'évaporateur tandis que le second est utilisé pour la visualisation du barreau de cobalt. La puissance nécessaire pour obtenir des vitesses de sublimation de 1 à 15 Å par minute est comprise entre 4 et 7 W pour la charge que nous avons utilisée. En conséquence de cette faible puissance, ce dispositif ne nécessite pas de système de refroidissement, la pression dans l'enceinte pouvant être maintenue inférieure à  $5 \cdot 10^{-10}$  torr.

Les épaisseurs des couches sont mesurées à partir d'une microbalance à quartz. Le boîtier supportant le quartz a été fixé sur l'axe du manipulateur, ce qui nous permet de le placer face à l'évaporateur par simple rotation de celui-ci. Les épaisseurs de dépôts sont caractérisées par la mesure de la microbalance (en Å) et parfois traduites en nombre de monocouches de dépôt. Rappelons qu'un recouvrement d'une monocouche de cobalt ( $\Theta = 1$  ML) est défini par un nombre d'atomes de cobalt au  $\text{cm}^2$  de substrat équivalent à la densité de la face (111) du silicium, soit  $7.83 \cdot 10^{14}$  atomes au  $\text{cm}^2$ . Un plan (110) de Co représente  $1.83 \cdot 10^{15}$  atomes au  $\text{cm}^2$ . La distance entre deux plans (110) étant de 2.034 Å, une monocouche de Co est équivalente à 1.15 Å de Co en épaisseur.

## **V - METHODES DE TRAITEMENT DES DONNEES**

### **1. Soustraction du fond continu des spectres E.E.L.F.S.**

Le rapide développement de l'EX.A.F.S. est dû principalement à Sayers (4) qui a montré que la transformée de Fourier  $F(r)$  du signal en

fonction de  $k$  est une fonction de la distance et présente des pics bien définis à chaque fois que  $r = R_j$ . Elle est donnée par :

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} e^{-i2kr} \chi(k) dk$$

La transformée de Fourier ci-dessus demande donc dans un premier temps la mise en forme du signal  $\chi(k)$ , c'est-à-dire le passage de l'espace des énergies où est enregistré le spectre à l'espace des vecteurs d'onde par la relation :

$$k = \sqrt{0.263 (E_0 - E)}$$

$E_0$  étant l'énergie du seuil de perte.

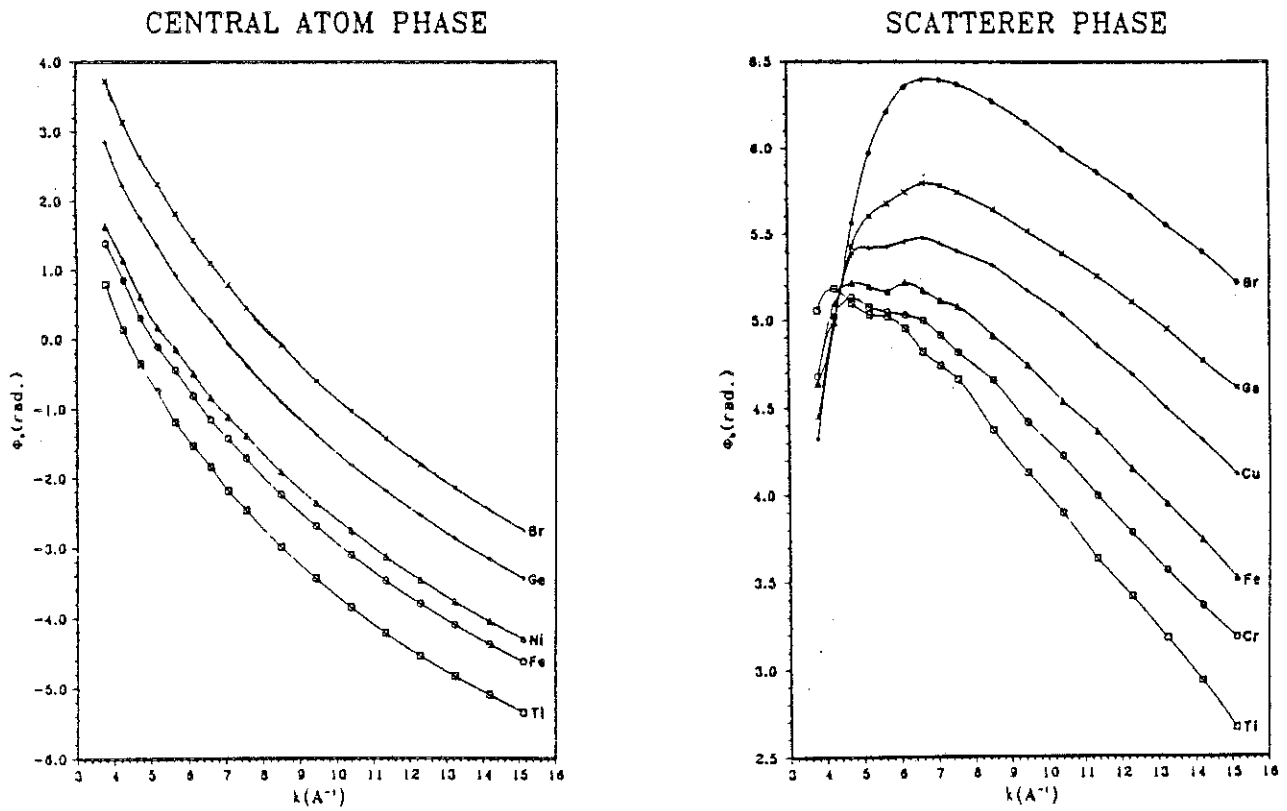
Préalablement, il est nécessaire de déterminer le fond continu du spectre afin d'obtenir  $\chi(E)$ . De façon générale,  $N(E)$  présente un très fort fond continu et c'est la raison pour laquelle les études Auger sont souvent effectuées en dérivant analogiquement les spectres. Dériver un spectre comme nous le montrerons dans ce qui suit peut permettre de faire disparaître un fond continu lentement variable par rapport au signal que l'on désire extraire. Suivant cette remarque, nos spectres E.E.L.F.S. ont été enregistrés en mode dérivée seconde. Un second point important est la comparaison avec ceux pouvant être obtenus par ailleurs avec l'utilisation du rayonnement synchrotron. Sur ce point, nous avons déjà souligné que la position des maxima et des minima de  $-d^2N/dE^2$  était identique à celle de l'absorption.

Les spectres en mode dérivée seconde présentent encore toutefois de faibles variations qui peuvent être ajustées par une série de segments de droite ; cette méthode a l'avantage de la simplicité de programmation, mais fait apparaître des cassures dans le fond continu. La soustraction du fond continu à l'aide de ce type de traitement n'est donc pas toujours très satisfaisante.

Une seconde manière de procéder est le lissage itératif du spectre. En fonction du pas d'énergie utilisé lors de l'acquisition, il convient de choisir convenablement le nombre de points sur lequel portera le lissage pour converger suffisamment rapidement vers le fond continu. Cette méthode est plus appropriée que la précédente dans la mesure où elle fait beaucoup moins intervenir l'expérimentateur. La simplicité de sa mise en œuvre fait que nous l'avons retenue pour la détermination du fond continu de nos spectres E.E.L.F.S.

Malgré cette procédure, il peut subsister parfois une certaine influence du fond continu sur nos spectres qui se manifeste sur la transformée de Fourier par un pic à  $r$  très faible, caractéristique d'une fonction lentement variable et dont le pic ne peut être en aucune façon rattaché à un phénomène physique. En intégrant deux fois le spectre et en effectuant à chaque étape cette procédure de soustraction, il est possible de faire disparaître ce pic et en même temps d'obtenir  $N(E)$  ; c'est ce que nous avons fait pour le spectre E.E.L.F.S. du Cr en vue de le comparer à celui de Leapmann obtenu en E.X.E.L.F.S.

Dériver un spectre présente l'avantage d'obtenir un fond continu plus simple à traiter, mais apporte en revanche certaines difficultés, en particulier au niveau de la fonction enveloppe de la courbe. En E.X.A.F.S., celle-ci est utilisée pour la détermination du nombre de premiers voisins. En E.E.L.F.S., les fonctions enveloppes ont toujours été différentes de celles de l'E.X.A.F.S. sans qu'on ait véritablement expliqué cette différence. Dans l'Annexe II, nous avons dérivé deux fois par rapport à  $k$  la formule  $\chi(k)$  de l'E.X.A.F.S. Nous constatons qu'effectivement, le résultat est proportionnel à  $-\chi(k)$ , après un certain nombre d'approximations. Ces approximations ne semblent pas intervenir de façon significative sur la détermination des distances ; il est cependant possible qu'elles conditionnent en partie la différence notée entre l'enveloppe des spectres E.E.L.F.S. et E.X.A.F.S. Ceci justifie en définitive que la détermination expérimentale du nombre de coordinence n'ait pas été effectuée jusqu'à ce jour sur la base des spectres E.E.L.F.S. ; espérons qu'à l'avenir cette difficulté pourra être surmontée.



**Fig. 7** Phases de l'atome central Co et de l'atome diffuseur Co ou Si utilisées pour la détermination de la distance interatomique autour de l'atome de Co (7).

## 2. Détermination expérimentale de la distance entre les atomes

Dans un système où les distances entre les atomes sont inconnues, il est nécessaire d'utiliser des tables de déphasages pour résoudre l'équation de  $\chi(k)$ . La distance trouvée expérimentalement par transformée de Fourier ne tient pas compte en effet du déphasage  $\phi_j(k)$ , mais seulement de  $2kR_j$ . Nous avons employé, pour notre étude, les déphasages théoriques tabulés par B.K. Teo et P.A. Lee (5) en assurant que ceux-ci pouvaient être transférés dans des composés chimiquement différents suivant P.H. Citrin et al. (6). La Fig.7 montre les déphasages de quelques éléments ; on peut obtenir les déphasages de numéro atomique intermédiaire en effectuant une interpolation linéaire de ces résultats. De plus, ces fonctions de déphasages peuvent être paramétrées par soit une fonction linéaire en  $k$  (7), par un polynôme du second degré (6) ou soit par une fonction plus complexe avec quatre paramètres (8). En résumé,  $\phi_j(k)$  s'écrit suivant la forme de l'ajustement par :

$$\phi_j(k) = ak + b$$

$$\phi_j(k) = ak^2 + bk + c$$

$$\phi_j(k) = ak^2 + bk + c + \frac{d}{k^3}$$

Les phases que nous avons utilisées ont été ajustées avec la forme linéaire qui fournit une bonne approximation.

## 3. Traitement des spectres E.E.L.N.E.S.

Les spectres E.E.L.N.E.S. ont été enregistrés en dérivée première afin d'obtenir le maximum de signal sans devoir employer une modulation trop importante. Le fond continu que présentent les spectres est faiblement variable et pour ôter cette composante, nous avons utilisé la même technique que pour les spectres E.E.L.F.S., c'est-à-dire une méthode basée sur la dérivation mais numérique cette fois. Nous dérivons deux fois les spectres, puis nous les intégrons trois fois consécutivement pour obtenir la

véritable distribution au niveau du seuil d'absorption. Cette méthode appelée D.B.S. (Derivative Background Subtraction) a été décrite par J.E. Houston (9) et appliquée pour le traitement de spectres en A.P.S. Elle consiste à dériver  $n$  fois le spectre  $S(x)$ , puis à l'intégrer  $n$  fois ; soit  $f(a,x)$  la fonction :

$$\begin{aligned} f(a,x) &= \int_a^x \dots \int_a^x dx_1 \dots dx_n S^{(n)}(x_n) \\ &= S(x) - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{S^{(m)}(a) (x-a)^m}{m!} \end{aligned}$$

Le spectre se décompose en une partie contenant le signal utile  $u(x)$  et la fonction  $b(x)$  qui représente le fond continu. Ainsi :

$$f(a,x) = u(x) + b(x) - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{u^{(m)}(a) (x-a)^m}{m!} - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{b^{(m)}(a) (x-a)^m}{m!}$$

Si le rayon de convergence de  $b(x)$  est beaucoup plus grand que celui de  $u(x)$ ,  $b(x)$  peut être correctement représentée par les  $n$  premiers ordres de son développement de Taylor. Dans ce cas :

$$f(a,x) \approx u(x) - \sum_{m=0}^{n-1} \frac{u^{(m)}(a) (x-a)^m}{m!} \approx u(x)$$

Par cette méthode, la partie utile d'un spectre peut ainsi être soustraite du fond continu. Dans notre cas, nous avons décrit un spectre par un "cubic spline" pour calculer sa dérivée seconde avant une triple intégration.





**REFERENCES**

- 1 - E.S. Brandt et al., J. Electron. Relat. Phenom. 14, 113 (1978)
- 2 - C. Fretigny, D. Marchand, A. Legrand, "Le Vide, Les Couches Minces" 202, 147 (1980)
- 3 - Hideynki Matsuta, Kichinosuke Hirokawa, Surf. Inter. Anal. 7, 122 (1985)
- 4 - D.E. Sayers, E.A. Stern, F.W. Lytle, Phys. Rev. Lett. 27, 5549 (1971)
- 5 - B.K. Teo et P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979)
- 6 - P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid, Phys. Rev. Lett. 36, 1346 (1976)
- 7 - E.A. Stern, Phys. Rev. B 10, 3027 (1974)
- 8 - P.A. Lee, B.K. Teo, A.L. Simons, J. Am. Chem. Soc. 99, 3856 (1977)
- 9 - J.E. Houston, Rev. Sci. Instrum. 45, 897 (1974)
- 10 - R.E. Honig, RCA Rev. 23, 567 (1962)



**PARTIE D**

**RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

8 11987

UNIVERSITY OF MICHIGAN

## **I - ORDRE LOCAL SUR UN FILM DE Co MASSIF**

### **1. Introduction**

Récemment, la technique des structures fines des pertes d'énergie a été appliquée pour rechercher l'ordre géométrique à la fois en volume et à la surface des matériaux (1,2). Dans la perspective de l'étude de l'interface Co/Si(111), nous avons développé cette technique au laboratoire et nos travaux ont débuté par l'analyse d'un film de cobalt massif à partir des niveaux d'ionisation 2p et 3p.

A cette fin, nous avons effectué le dépôt d'une couche de Co de 200 Å d'épaisseur mesurée avec une microbalance à quartz sur une surface propre de Si(111), maintenue à température ambiante (caractérisation Auger + 7x7 en L.E.E.D.). La pression pendant cette opération est restée inférieure à  $10^{-9}$  torr. Dans ce cas, le film de cobalt est uniforme, sans atome de Si diffusant à travers, à l'exception d'une fine couche interfaciale qui représente à peu près 5 ML de Co déposé (3,4). La caractérisation de la couche a été effectuée à l'aide de l'A.E.S. et montre l'absence de toute contamination dans la limite de la sensibilité de l'Auger. Quant à la diffraction d'électrons lents, elle met en évidence la présence d'une couche polycristalline (pas de diagramme L.E.E.D.), ce qui semble être un trait général des couches obtenues par l'utilisation de cette technique de dépôt pour les métaux.

A partir de ce film mince, nous avons enregistré en perte les structures fines après les seuils  $L_{23}$  et  $M_{23}$  (Fig.1) (5). Les spectres s'étendent sur une zone énergétique de 300 eV environ pour les seuils analysés. Après soustraction du fond continu par les techniques que nous avons indiquées précédemment (partie C) et après transformée de Fourier, la distribution radiale autour de l'atome central est déterminée sans la correction de phase qui est effectuée seulement dans un second temps.

Dans le présent chapitre, nous mettons en évidence que la distance

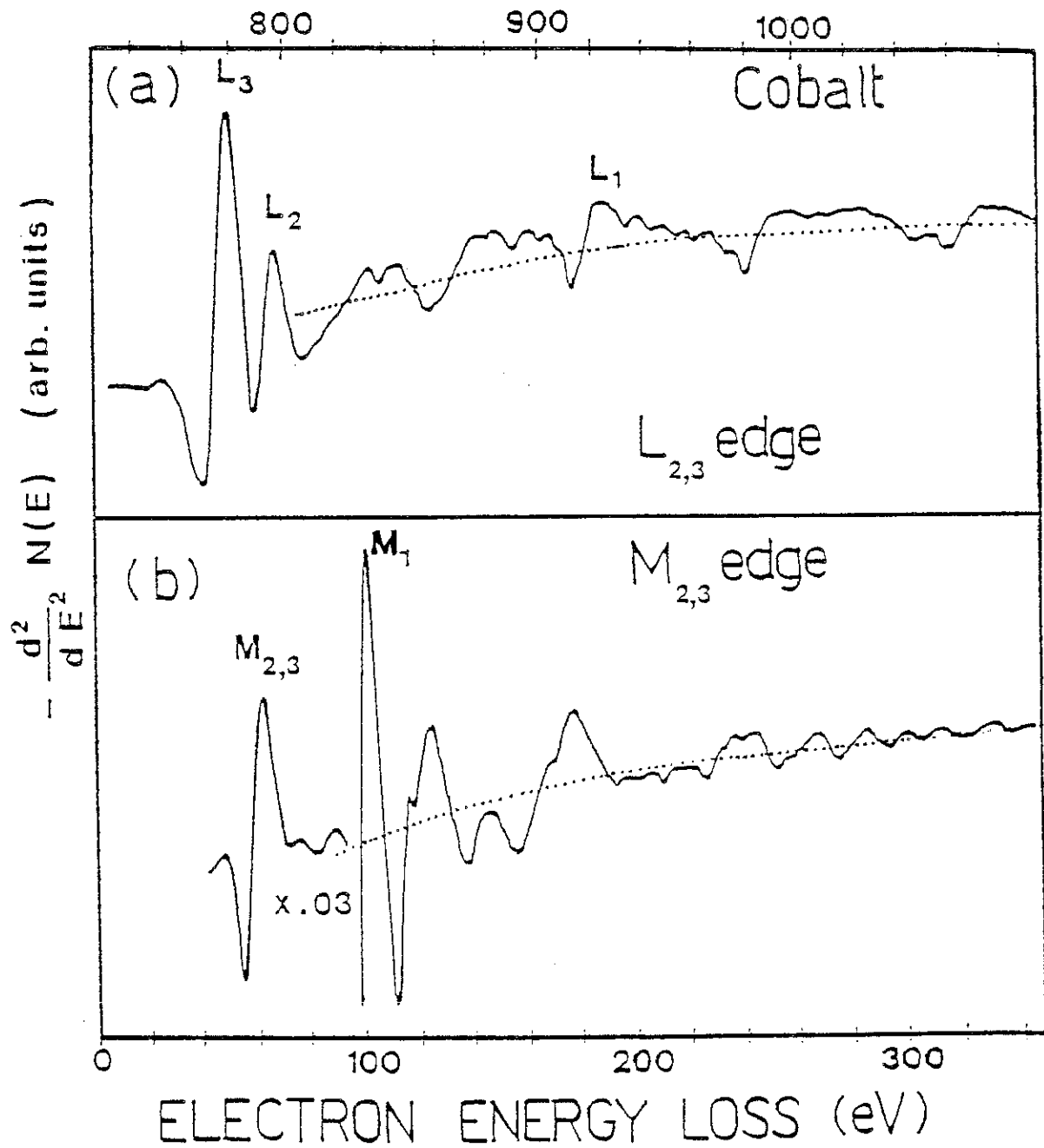


Fig.1 Spectres E.E.L.F.S. du Co après les seuils L<sub>23</sub> et M<sub>23</sub> (5).

entre atomes de cobalt premiers voisins coïncide avec la valeur cristallographique pour les seuils  $L_{23}$  alors qu'elle diffère sensiblement pour les seuils  $M_{23}$ . Pour finir, nous discutons des hypothèses que ce résultat suggère.

## 2. Résultats

Les spectres, après les transitions  $M_{23}$  à  $\sim 60$  eV et  $L_{23}$  à  $\sim 778$  eV, sont donnés Fig. 1. Ces données ont été acquises en appliquant une forte modulation au C.M.A., ce qui donne normalement une faible résolution. Le spectre du  $M_{23}$  a été enregistré avec une modulation de 8 Vpp et de 10 Vpp pour celui du  $L_{23}$ . Cette amplitude de modulation permet l'acquisition d'un spectre avec un bon rapport signal sur bruit même si en contrepartie, nous perdons en résolution. A ce propos, Fanfoni et al. (6) ont montré que les positions des pics restaient invariantes suivant la modulation bien que la résolution de la transformée de Fourier soit quelque peu altérée, ce qui se traduit par un élargissement des pics. Ce phénomène s'explique par le fait que la fonction réponse de l'analyseur est une gaussienne (7) qui dépend de la modulation. Il s'agit alors de trouver un compromis pour que le rapport signal sur bruit soit convenable sur une grande plage d'énergie, sans que la résolution de l'analyseur nous fasse perdre pour autant des informations. Ces deux spectres ont été enregistrés avec une durée d'acquisition inférieure à 1/2 heure.

Soulignons par ailleurs l'importance relative des seuils  $L_1$  et  $M_1$ , alors qu'en absorption X, ils sont beaucoup plus faibles. La comparaison entre la S.E.X.A.F.S. (Surface E.X.A.F.S.) et la technique E.E.L.F.S. a été effectuée sur un monocristal de cobalt par Fanfoni et al. (6) ; leur spectre E.E.L.F.S. comparé à la dérivée seconde du spectre S.E.X.A.F.S. semble traduire tout à fait la présence d'une transition quadrupolaire sur le seuil  $M_1$ . Les oscillations des spectres n'ont pas subi pourtant de modifications très notables. Ce résultat peut être rattaché aux observations faites sur le spectre du chrome que nous avons précédemment présenté.

Nos spectres ont été analysés en supposant que les structures fines après les seuils  $L_{23}$  et  $M_{23}$  ont pour origine essentielle la transition



$2p \rightarrow 3d$  et  $3p \rightarrow 3d$  respectivement, en négligeant les oscillations des transitions  $2p \rightarrow 4s$  et  $3p \rightarrow 4s$ . Cette hypothèse de travail se justifie tout d'abord par les rapports des éléments de matrice qui traduisent la probabilité de transition, et qui sont de l'ordre de 4 à 5 en faveur des transitions vers les états d (8). D'autre part, la densité d'états d pour un métal de transition comme le cobalt étant supérieure à la densité d'états s, le phénomène est encore amplifié. Pour ces raisons, les transitions  $L_{23}$  et  $M_{23}$  seront considérées comme des transitions vers les états finaux de symétrie d.

De plus, l'analyse que nous appliquons sur les seuils  $L_{23}$  et  $M_{23}$  est compliquée par le chevauchement de 3 seuils sur le même spectre, à savoir  $L_3$ ,  $L_2$  et  $L_1$  ou  $M_3$ ,  $M_2$  et  $M_1$ . Ce trait est propre aux éléments de transition 3d pour lesquels les niveaux  $L_2$  et  $L_3$  sont très proches en énergie ; sur la même ligne du tableau périodique, la séparation du  $L_2$  et  $L_3$  va de 6 eV pour le Ti à 20 eV pour le Cu, ce qui implique que les structures de ces deux seuils normalement se chevauchent. Pour le cobalt, la séparation du spin orbite que nous avons mesurée pour ces deux transitions est de 15 eV, en accord avec l'X.P.S. Cette différence est petite comparée à l'espacement des maxima des structures fines loin des seuils. Il est donc raisonnable en première approximation de négliger l'influence du  $L_2$  et pour la même raison, du  $M_2$ . Cette approximation ne semble pas intervenir sur la distance séparant l'atome absorbeur et son premier voisin (9). Quant à la transition  $L_1$  (ou  $M_1$ ), sa faiblesse par rapport au seuil  $L_3$  (ou  $M_3$ ) nous conduit à la négliger.

Après ces quelques précisions sur le fondement de l'analyse E.E.L.F.S., revenons au traitement des spectres obtenus. Après soustraction du fond continu déterminé par la méthode des lissages itératifs et qui apparaît en pointillés sur les Figs.1, les transformées de Fourier effectuées sur l'intervalle  $3 \text{ \AA}^{-1}$  à  $9 \text{ \AA}^{-1}$  dans l'espace des vecteurs d'onde sont données Fig.2. Elles ont été calculées à partir de :

$$F(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{K_{\min}}^{K_{\max}} \chi(k) e^{-i2kR} dk$$

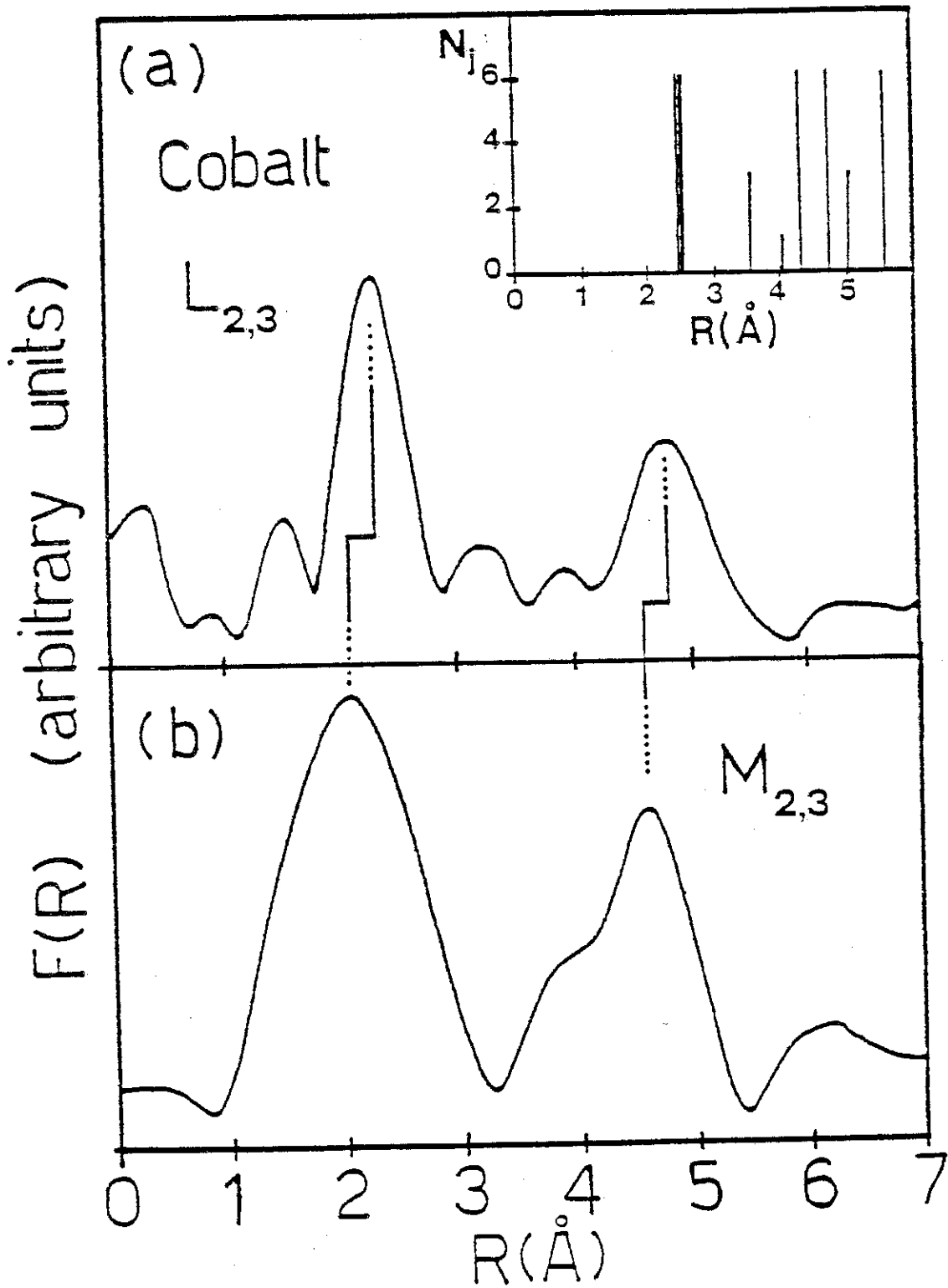


Fig.2 Transformées de Fourier des oscillations de la Fig.1 après soustraction du fond continu (5).

Pour les seuils  $L_{23}$ , deux pics apparaissent essentiellement, le premier à 2.28 Å et le second à 4.50 Å. Pour obtenir la distance réelle entre les atomes de cobalt premiers voisins, il convient d'ajouter la phase théorique calculée à partir des données de Teo et Lee (8); rappelons qu'elle traduit l'influence des potentiels de l'atome absorbeur et diffuseur que le photoélectron traverse pendant son aller et retour entre ces deux atomes. Elle est représentée Fig.3. Ce déphasage donne finalement la distance  $2.28 \text{ \AA} + 0.22 = 2.50 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$  pour Co-Co ; ce résultat est en parfait accord avec celui donné par l'analyse de diffraction X de la structure hexagonale compacte du cobalt massif (10,11). Par transformée de Fourier inverse sur ce pic, nous pouvons déterminer la phase expérimentale en imposant la distance Co-Co égale à  $R = 2.50 \text{ \AA}$ . La phase totale  $\phi_T(k)$  est obtenue par :

$$\phi_T(k) = 2kR + 2\delta_2 + \arg(f(k,\pi)) = \text{Arctg} \left( \frac{\text{Re}(\chi(k))}{\text{Im}(\chi(k))} \right)$$

- où  $\phi(k) = 2\delta_2 + \arg(f(k,\pi))$  est le déphasage résultant des champs de l'atome central et de l'atome diffuseur,
- où  $\chi(k)$  est ici le spectre filtré sur le premier pic à  $R = 2.28 \text{ \AA}$ . En imposant la distance  $R = 2.50 \text{ \AA}$ , la phase  $\phi(k)$  s'obtient aisément.

La phase expérimentale est tracée Fig.3; elle présente une partie linéaire tout à fait parallèle à la phase théorique, ce qui amène un décalage identique des pics de la transformée de Fourier dans l'espace R.

Pour ce qui concerne l'étude du seuil  $M_{23}$ , la situation est très différente. La distance déterminée par transformée de Fourier est de 2.05 Å, ce qui après correction de la phase théorique conduit à une distance Co-Co de  $2.27 \text{ \AA} \pm 0.03 \text{ \AA}$ . Par transformée de Fourier inverse, nous trouvons évidemment que la phase expérimentale ne correspond pas à la phase théorique (Fig.3). La question qui se pose alors est de savoir pourquoi nous trouvons deux résultats différents sur le même échantillon suivant le seuil que l'on analyse.

Soulignons tout d'abord que les études effectuées à partir des seuils  $M_{23}$  en E.E.L.F.S. sur le Ti, le Fe, le Co, le Ni et le Cu ont toutes montré une

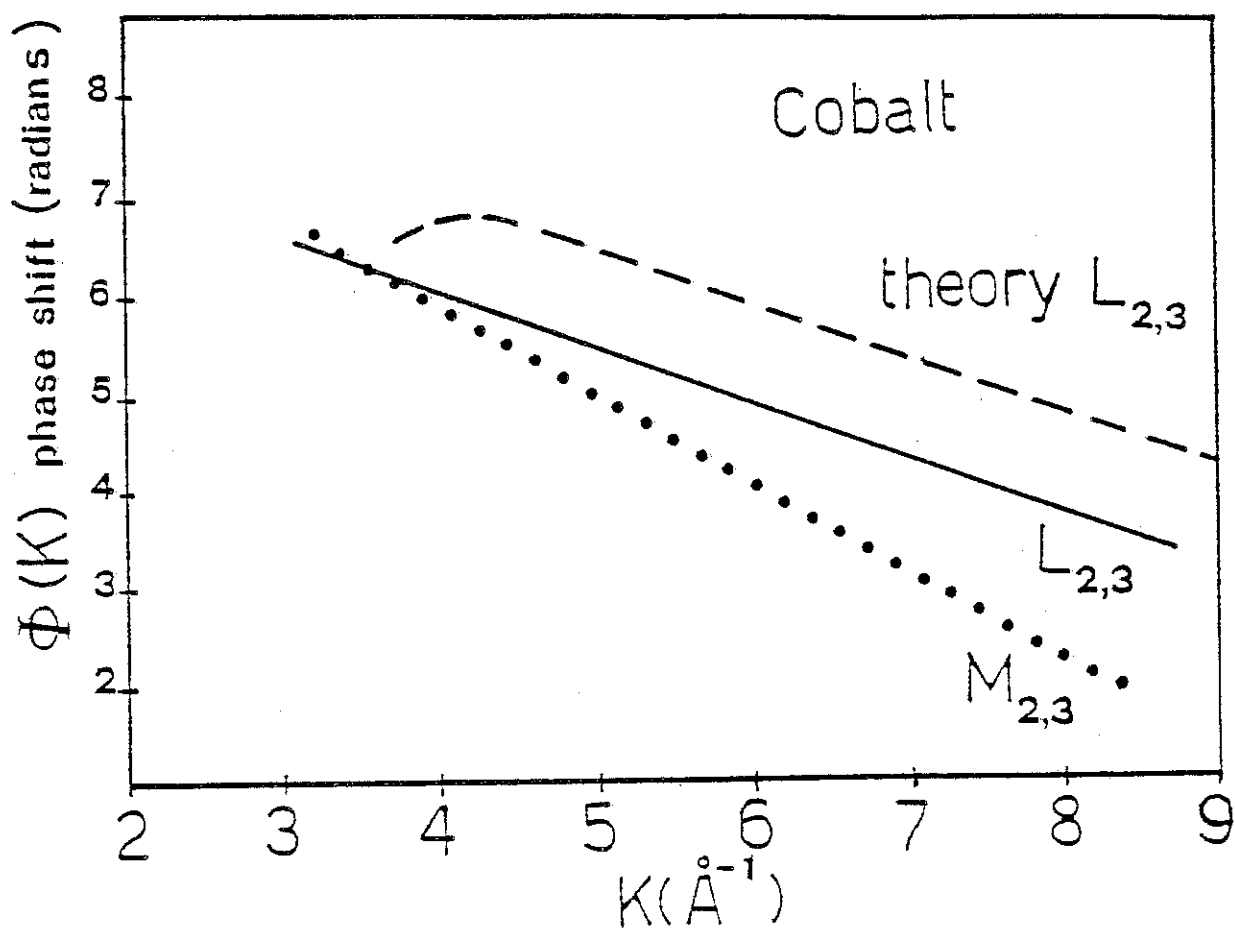


Fig.3 Phases théoriques et expérimentales pour les seuils  $L_{2,3}$  et  $M_{2,3}$ (5).

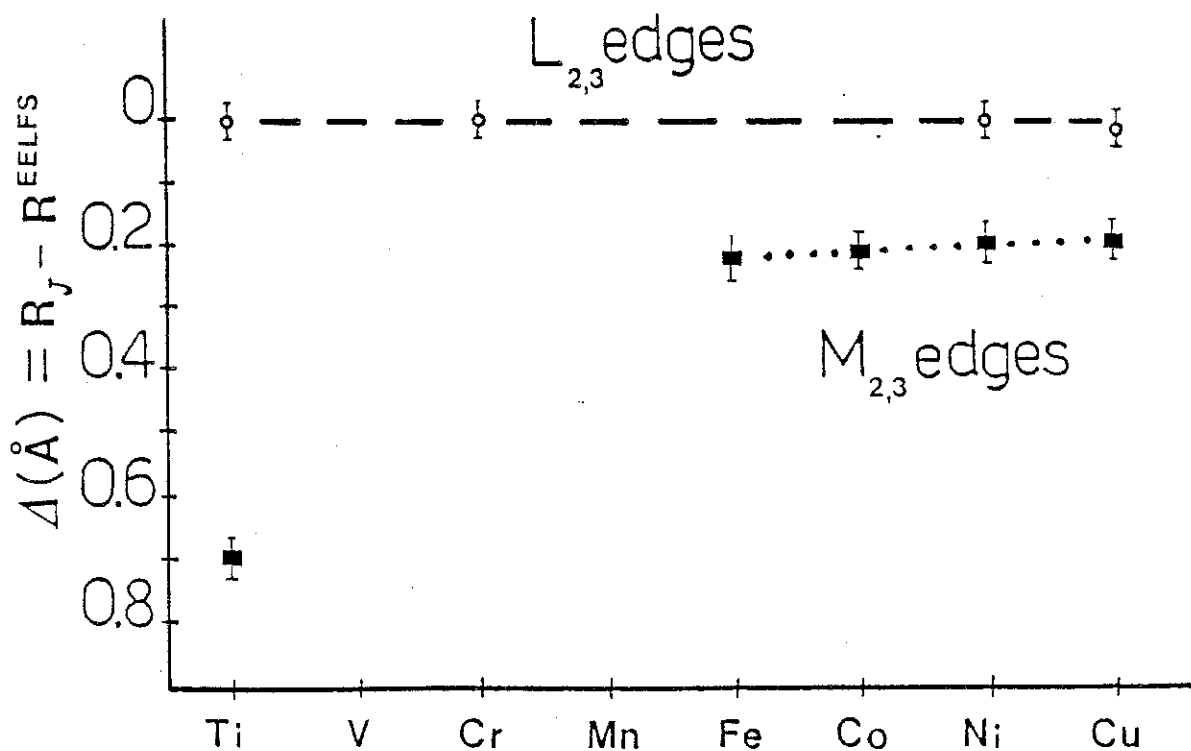


Fig.4 Différences entre les distances déterminées à partir des seuils  $L_{2,3}$  et  $M_{2,3}$  avec la technique E.E.L.F.S. pour quelques éléments (14).

différence par rapport aux études à partir du seuil  $L_{23}$ . Ces résultats expérimentaux sont en complet désaccord avec l'étude de W. Ekardt et D.B. Tran Thoai (12) qui ont effectué les calculs des déphasages pour les seuils  $M_{23}$  du Cu et du Ni sur la base des calculs de Lee et Beni (13). Leur étude montre que l'utilisation du déphasage du seuil  $L_{23}$  est tout à fait justifiée pour le seuil  $M_{23}$  du Cu ; pour le seuil  $M_{23}$  du Ni, la différence de phase qu'ils ont mise en évidence, provoque une erreur sur la distance "d'au moins  $0.05 \text{ \AA}$ ". Nous trouvons une différence de  $0.23 \text{ \AA}$  pour le Co à titre de comparaison. Une compilation des résultats sur différents matériaux (Fig.4) (14) met en évidence un  $\Delta R$  systématique avec l'utilisation des phases théoriques. Cet écart ne peut être toutefois aucunement imputable à l'application de la technique E.E.L.F.S., mais semble plutôt résulter de l'imprécision du modèle théorique de calcul des déphasages pour les niveaux 3p. En effet, Fanfoni et al. ont montré que la distance Co-Co déterminée en S.E.X.A.F.S. et en E.E.L.F.S. est identique avec les deux techniques soit  $2.05 \text{ \AA}$ , ce qui prouve indiscutablement que cette différence n'est pas une conséquence liée à l'utilisation de la technique E.E.L.F.S.

La détermination du déphasage qui intervient dans le calcul des distances interatomiques dépend essentiellement de la description que l'on peut donner de l'atome central, une fois ionisé sur un niveau ; le calcul du déphasage est effectué en général dans l'approximation de l'ion  $(Z + 1)$ . Il est évident en effet, qu'en réponse à la création d'un trou sur un niveau, les électrons des autres niveaux vont relaxer vers l'intérieur de l'atome. Intuitivement, on comprend qu'un électron sur un niveau  $i$  écrante le potentiel positif du noyau d'une unité pour un électron externe. Retirer l'électron de cœur  $i$  revient à diminuer la charge écran d'une unité pour les électrons externes qui, en conséquence, resserreront leurs orbitales autour du noyau. Le potentiel ressenti par un électron externe est équivalent à celui d'un noyau de charge  $Z + 1$  écrantée par un électron sur la couche  $i$ . Sur la base de cette représentation, le calcul du déphasage du photoélectron en E.X.A.F.S. est déterminé par le potentiel d'un atome de charge  $(Z + 1)$  avec un électron externe manquant pour l'absorbeur.

Strictement parlant, cette image n'est pas entièrement satisfaisante car l'atome est mieux représenté par un atome  $(Z + 1)$  complètement relaxé

aux faibles énergies de photoélectrons, alors qu'à haute énergie cinétique, la représentation devrait être celle de l'ion  $Z$  non écranté (8,13). L'ion  $(Z + 1)$  non écranté est choisi comme un compromis raisonnable entre ces deux extrêmes et est couramment appliqué avec succès pour les niveaux profonds tels que les niveaux  $1s$ ,  $2s$  et  $2p$ . Dans le cas présent, les électrons proviennent du niveau de cœur  $3p$  à  $\sim 60$  eV sous le niveau de Fermi. La relaxation des électrons de valence pour écranter le trou semble devoir expliquer la correction supplémentaire qu'il faut effectuer pour les seuils  $M_{23}$ , tout au moins pour les éléments  $3d$ , afin de retrouver les distances interatomiques véritables. A notre connaissance, aucune étude théorique n'a été appliquée à ces transitions et nul nous a apporté confirmation de cette remarque expérimentale ; espérons qu'à l'avenir d'autres expériences seront faites et que des physiciens pourront effectuer le calcul des déphasages pour ces seuils qui sont d'une importance capitale pour la technique E.E.L.F.S.

Récemment, dans un article consacré au cuivre, Tran Thoai et al. (15) a tenté de montrer que l'intervalle  $3 - 9 \text{ \AA}^{-1}$  sur lequel portent en général nos analyses, est responsable de cette différence. Il affirme à cet effet que l'influence des transitions  $3p \rightarrow 4s$  n'est pas négligeable à basse énergie. Le déphasage donné par cette transition est beaucoup plus important, ce qui relève d'un trait connu en E.X.A.F.S. : plus le nombre quantique du moment orbital croît, moins le déphasage est important. Ils trouvent une contribution des états  $d$  plus importante à haute énergie par rapport aux états  $s$  et inversement. Ainsi, le résultat est différent sur  $3 - 12 \text{ \AA}^{-1}$  de celui entre  $3 - 9 \text{ \AA}^{-1}$  et le pic de la transformée de Fourier est déplacé vers les distances plus grandes. A noter toutefois qu'aucune oscillation n'est véritablement présente dans la partie du spectre entre  $9$  et  $12 \text{ \AA}^{-1}$ . Aussi, du point de vue expérimental, leur analyse n'apparaît-elle pas crédible sur la base du spectre qu'ils fournissent. D'autre part, Teo et Lee (8) ont montré que les rapports des éléments de matrice vers les états  $p$  sur ceux vers les états  $s$  sont compris entre  $4$  et  $5$ . Aussi, en se rappelant que l'analyse E.E.L.F.S. fait intervenir les carrés de ces éléments de matrice, au niveau de l'analyse fondamentale leur résultat apparaît des plus surprenants, puisqu'ils trouvent un rapport des contributions  $d$  sur  $s$  pouvant être inférieur à l'unité.

Notons finalement que la région des seuils  $M_{23}$  est connue pour présenter une particularité commune aux éléments de transition 3d. En effet, lorsque le photoélectron passe au niveau de Fermi, il excite les électrons de la bande de valence (16) : ce phénomène porte le nom d'effet Fano et influe sur la forme des seuils d'absorption  $M_{23}$ . Quand le photoélectron se situe loin du seuil en énergie, l'excitation des niveaux de valence est certainement beaucoup moins probable et ne semble donc pas pouvoir expliquer le déphasage supplémentaire.

### 3. Conclusion

L'analyse E.E.L.F.S. nous a permis de déterminer l'ordre local sur un film mince de Co polycristallin obtenu par évaporation ; l'étude pratiquée à partir des seuils  $L_{23}$  du Co donne ainsi la distance correspondant à la structure hexagonale compacte telle qu'elle peut être déterminée par la diffraction X (10,11). La même analyse pratiquée à partir du seuil  $M_{23}$  à  $\sim 60$  eV sous le niveau de Fermi nous donne la possibilité de soulever un aspect fondamental qui, jusqu'ici, n'avait véritablement pas été abordé en E.X.A.F.S. Les déphasages utilisés pour les seuils K,  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  ne semblent plus être applicables au cas des seuils d'ionisation 3p des métaux de transition 3d. Cette observation suggère un effet important de relaxation des électrons de valence sur l'atome central, remettant alors en cause l'approximation de l'ion ( $Z + 1$ ). Ne disposant pas d'informations suffisantes sur la phase électronique que nous devons employer pour l'étude sur les seuils  $M_{23}$ , la suite de ces travaux sera exclusivement consacrée à l'étude des oscillations après le seuil  $L_{23}$  du cobalt.

## **II - ETUDE DES PHASES FORMEES EN FONCTION DU RECUIT**

### 1. Introduction

Les études que nous avons effectuées en fonction du recuit ont toutes été pratiquées dans les mêmes conditions de dépôt sur un substrat de silicium dopé au bore et de résistivité  $10 \Omega\text{cm}$ . Avant dépôt, la surface

du substrat d'orientation (111) ne présente aucune contamination détectable en Auger, et fournit un diagramme 7x7 en L.E.E.D. Nous déposons une couche de 30 Å environ en moins de 5 minutes. Avec cette épaisseur, le silicium n'est plus détectable en Auger. Les différentes phases de siliciures sont alors obtenues en recuisant ce film mince pour permettre l'interdiffusion du cobalt et du silicium.

En fonction du recuit, 3 phases se forment (25) :  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  et  $\text{CoSi}_2$ . Le diagramme de phases 3D prévoit en plus une phase  $\text{Co}_3\text{Si}$  que nous n'avons pas observée (Fig.5). Ces composés ont été caractérisés en fonction du rapport  $\text{Co}(\text{L}_{23}\text{VV})/\text{Si}(\text{L}_{23}\text{VV})$  en Auger. Il est évident que ces rapports ne traduisent que la formation apparente d'une phase sur l'épaisseur sondée par les électrons soit sensiblement 20 Å environ, sans que nous puissions affirmer obtenir la même stœchiométrie sur toute l'épaisseur du film par cette technique. Les résultats de T.E.M. attestent que les différentes phases chimiques des siliciures apparaissent séquentiellement (17), ou qu'elles peuvent coexister dans le cas de films plus épais (~ 600Å) (18). Notons finalement que les résultats publiés en fonction de la température ne sont pas tous concordants ; la formation d'une phase de siliciure dépend à la fois des paramètres temps et température. A cet effet, nous avons noté qu'à température fixée, le rapport  $\text{Co}/\text{Si}$  pouvait évoluer en fonction du temps. La montée en température étant effectuée manuellement, les recuits peuvent donc être parfois plus longs que ceux d'autres équipes. Ceci permet d'expliquer en particulier la différence de température que nous trouvons pour la formation des mêmes siliciures. La dernière phase  $\text{CoSi}_2$  est chimiquement la plus stable ; après sa formation, des recuits à plus hautes températures que 750°C font craquer la couche.

## 2. Formation de $\text{Co}_2\text{Si}$

Après le dépôt des 30 Å de cobalt, nous avons effectué un recuit rapide à 300°C pour obtenir  $\text{Co}_2\text{Si}$ . Très rapidement, l'amplitude du pic  $\text{M}_{23}\text{VV}$  du Co diminue alors que parallèlement le pic du Si apparaît. L'intensité des pics Auger est sensiblement constant de 250°C à 350°C et le rapport pic à pic  $\text{Co}(\text{L}_{23}\text{VV})/\text{Si}(\text{L}_{23}\text{VV}) \approx 1.63$ , très proche de celui que l'on peut estimer à partir des sections efficaces Auger (19) et qui est



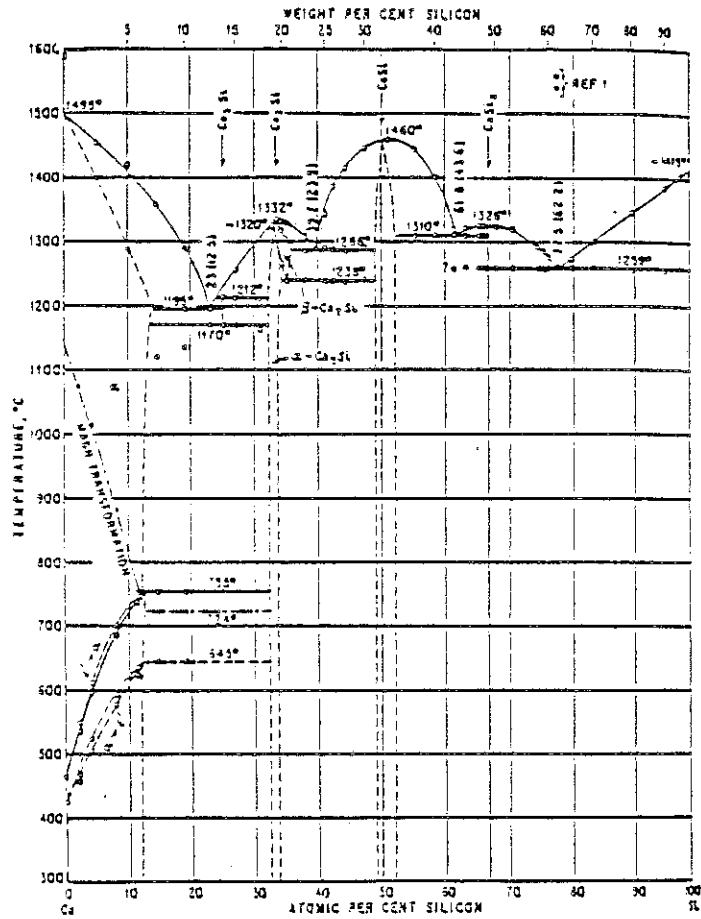


Fig.5 Diagramme de phase du système Co/Si.

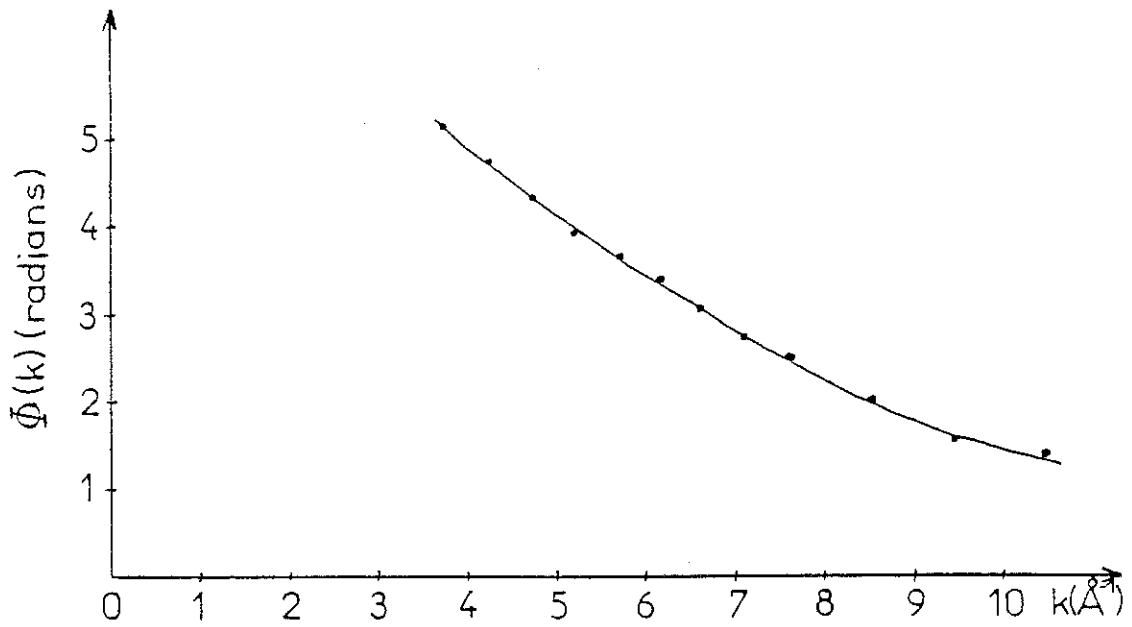


Fig.6 Phase théorique du couple Co-Si avec Co comme atome absorbeur et Si comme diffuseur.

sensiblement égal à 1.57. Aucun diagramme L.E.E.D. n'a pu être observé pour cette phase.

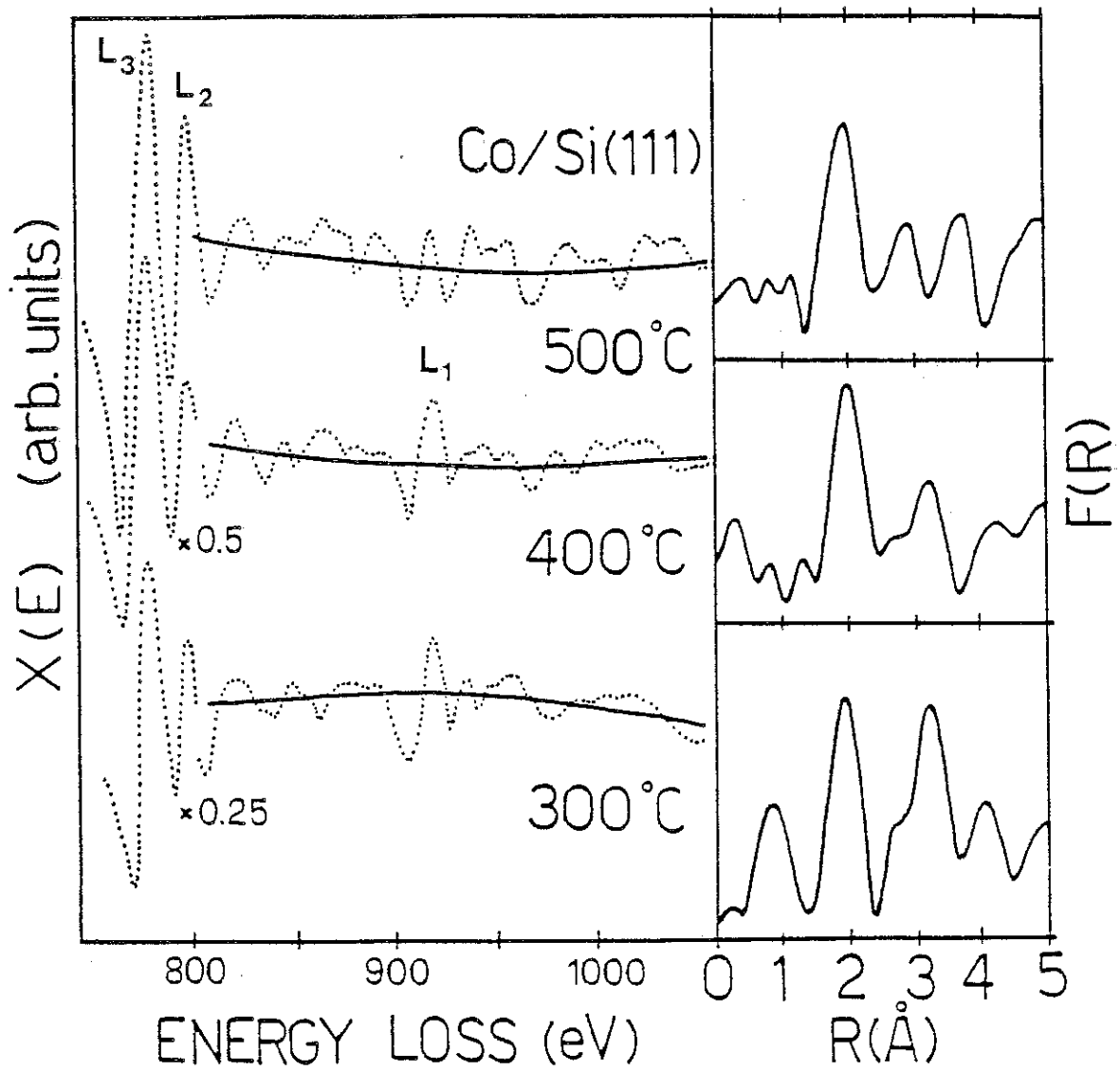
Nous avons alors expérimenté la technique E.E.L.F.S. sur ce composé. Les oscillations obtenues après les seuils  $L_{23}$  sont données Fig.7. En prenant l'hypothèse de la possibilité de transfert de la phase théorique (20) du couple Co-Si (Fig.6), l'analyse par transformée de Fourier résulte en une distance Co-Si de  $2.33 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ . La figure présente la transformée de Fourier sans la correction du déphasage théorique qui est d'environ  $0.36 \text{ \AA}$ , estimée dans la partie linéaire de la courbe de phase (Fig.6).

La valeur expérimentale  $d_{\text{Co-Si}} = 2.33 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$  correspond à la distance déterminée par diffraction X. La structure de  $\text{Co}_2\text{Si}$  est orthorhombique (C23) de type  $\text{PbCl}_2$ , de paramètre de maille  $a = 4.918 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.019 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.738 \text{ \AA}$  (11). Dans cette maille, le cobalt occupe deux sites non équivalents : les deux fonctions de distribution radiale que nous avons calculées sont représentées Fig.8. Notons au premier abord une certaine complexité de cette structure. Il semble légitime de penser que la fonction de distribution radiale que l'on mesure est en fait la moyenne des fonctions de distribution des deux sites.

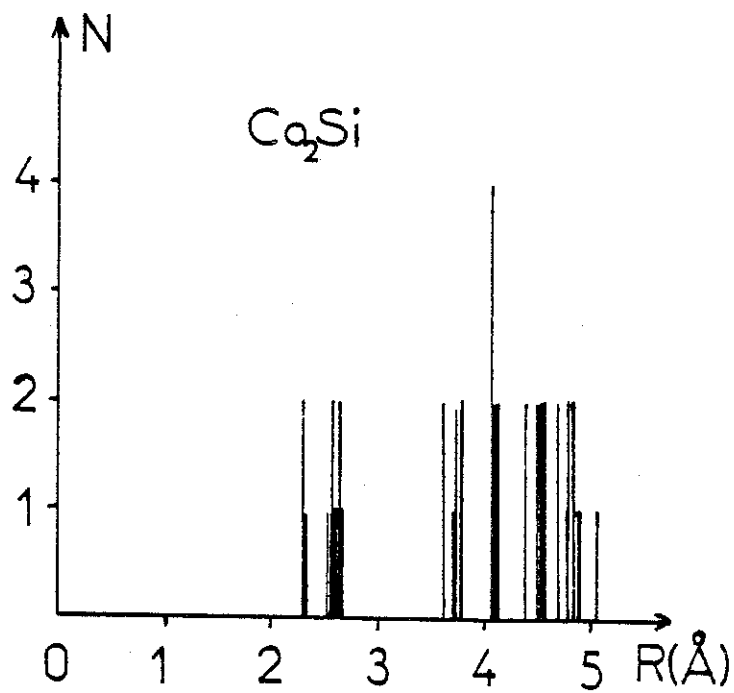
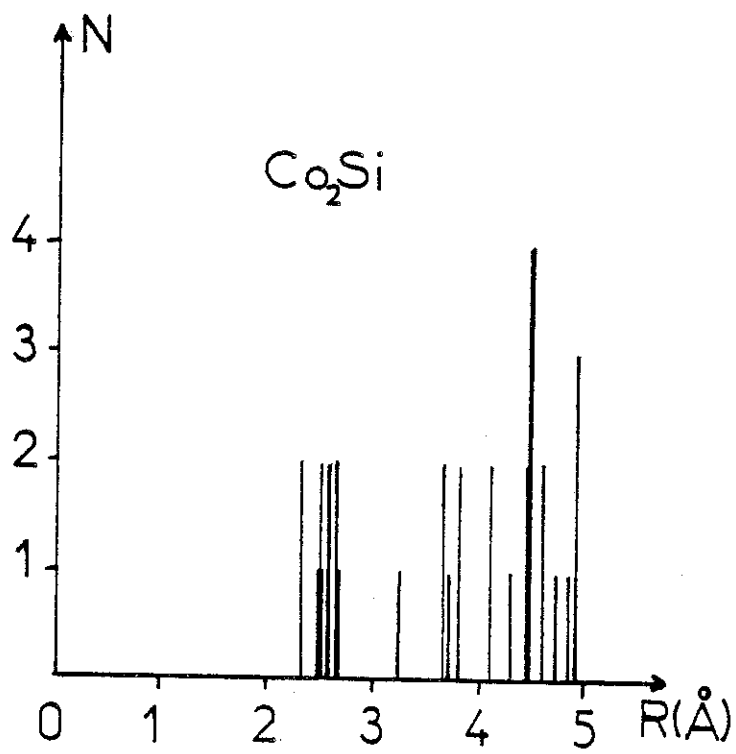
Avec un déphasage Co-Co de  $\sim 0.22 \text{ \AA}$ , le premier pic de la transformée de Fourier doit donc aussi contenir l'information de la distance interatomique de ce couple dans cette structure. Il est néanmoins impossible de séparer toutes les contributions, dans ce cas précis même si comme nous l'avons souvent remarqué, les premiers voisins présentent une importance prépondérante.

### 3. Formation de $\text{CoSi}$

Un recuit à plus haute température accentue l'interdiffusion du Co et du Si ; à  $400^\circ\text{C}$ , le rapport  $\text{Co}(L_{23}\text{VV})/\text{Si}(L_{23}\text{VV})$  expérimental est de 0.88. Celui de la phase chimique  $\text{CoSi}$  calculé à partir des sections efficaces d'Auger est de 0.79. Ici encore, aucun diagramme de diffraction d'électrons lents n'est observable, ce qui dénote l'absence d'ordre à grande distance dans le composé formé.



**Fig.7** Oscillations après le  $L_{23}$  du Co pour les différentes phases de siliciures en fonction de la température de recuit ( $Co_2Si$ ,  $CoSi$  et  $CoSi_2$ ) (25).



**Fig. 8** Fonctions de distributions radiales des deux sites non équivalents de Co dans la maille de  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

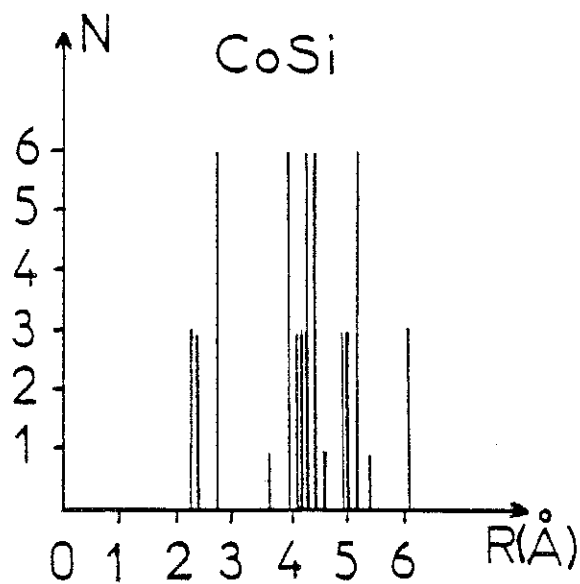
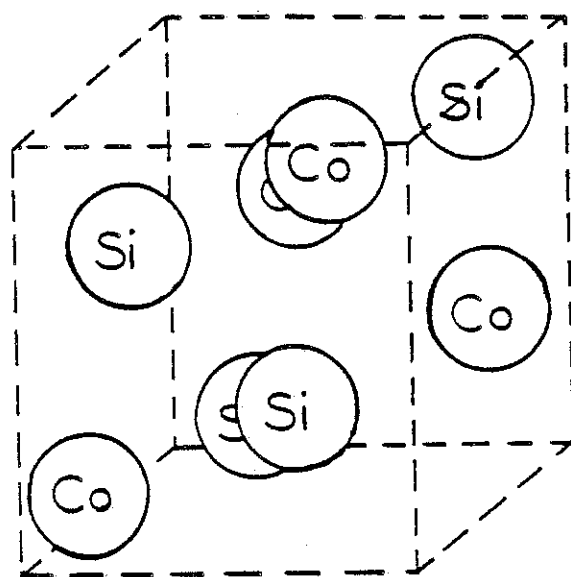
L'utilisation de la technique E.E.L.F.S. nous a conduit à la détermination de la distance Co-Si de  $2.38 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ , après transformée de Fourier des oscillations de la Fig.7. La phase utilisée est la même que celle pour  $\text{Co}_2\text{Si}$ .

Du point de vue structure cristallographique, la maille de CoSi est cubique simple de type FeSi (B 20) avec  $a = 4.4426 \text{ \AA}$  (Fig.9). Le calcul de la distribution radiale montre que les premiers voisins d'un atome de Co sont des atomes de Si, dont la distance varie de  $2.29 \text{ \AA}$  à  $2.47 \text{ \AA}$ , la position barycentrique des atomes étant située à  $2.38 \text{ \AA}$ . La distance déterminée avec la technique E.E.L.F.S. après le seuil  $L_{23}$  du cobalt est encore ici en bon accord avec le modèle de la structure.

#### 4. Formation de $\text{CoSi}_2$

A partir de  $500^\circ\text{C}$ , le rapport  $\text{Co}(L_{23}\text{VV})/\text{Si}(L_{23}\text{VV})$  ne présente plus de variation et reste sensiblement égal à 0.4, aux erreurs de mesures des amplitudes des pics près. Ce plateau atteste la formation d'une phase chimiquement stable qui, d'après le rapport des sections efficaces, correspond à  $\text{CoSi}_2$ . Le diagramme de phase 3D autorise, il est vrai, la formation de cette phase après celle de CoSi.

L'observation en L.E.E.D. se caractérise par l'apparition d'un diagramme  $1 \times 1$  identique à la maille  $1 \times 1$  du Si ; la présence de ce diagramme démontre la formation d'une structure ordonnée dont la maille de surface est proche de la maille de volume du Si. De nombreuses analyses ont été effectuées sur ce composé aujourd'hui et elles ont toutes montré une épitaxie quasi-parfaite de  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ . En particulier, la T.E.M. (Transmission Electron Microscopy) a permis la visualisation de la perfection de cette épitaxie à l'échelle du plan atomique (21). Notons que la technique de croissance S.P.E. (Solid Phase Epitaxy) que nous utilisons n'est pas la seule à conduire à ce résultat ; de même, l'utilisation de la M.B.E. (Molecular Beam Epitaxy) permet d'obtenir une qualité d'interface identique.



**Fig. 9** Maille élémentaire et fonction de distribution radiale autour d'un atome de Co pour CoSi.

L'épitaxie de  $\text{CoSi}_2$  sur  $\text{Si}(111)$  peut simplement s'expliquer par la structure cristallographique de  $\text{CoSi}_2$  qui est cubique à faces centrées, de type  $\text{CaF}_2(\text{C1})$  avec un paramètre de maille  $a = 5.356 \text{ \AA}$  (10,11) très proche de celui du silicium (où  $a = 5.43 \text{ \AA}$ ) (Fig.10a), ce qui représente une différence de paramètre de maille relativement faible de 1.4 %. La modélisation de  $\text{CoSi}_2$  sur une surface idéale de  $\text{Si}(111)$  conduit à quatre possibilités de structures schématisées Fig.10b et qui sont :

a) siliciure de type A pour lequel la direction  $[011]$  dans  $\text{CoSi}_2$  est la même que celle du substrat de Si ; les atomes de Si dans la couche de  $\text{CoSi}_2$  assurent les liaisons avec ceux du substrat

b) siliciure de type A dans lequel les atomes de Co de la couche interfaciale sont liés aux atomes de Si du plan terminal du substrat

c) siliciure de type B pour lequel la direction  $[011]$  a subi une rotation de  $180^\circ$ . Les atomes de Si dans  $\text{CoSi}_2$  sont liés aux atomes de Si du plan terminal du substrat

d) siliciure de type B où les atomes de Co sont liés aux atomes de Si du substrat.

Remarquons que le cobalt dans  $\text{CoSi}_2$  massif est lié à 8 atomes de Si alors qu'à l'interface, ce nombre se réduit à 7 pour les cas (a) et (c) et à 5 pour (b) et (d). Les deux types de siliciures A et B ont récemment été observés en T.E.M. avec une préférence pour une coordinence 7 pour les atomes de Co à l'interface (modèle (a) et (c)) (17), bien que des résultats antérieurs privilégiaient la seule présence du type B avec une coordinence 5 pour le Co (modèle (d)) (22).

En ce qui nous concerne, notre analyse est incapable de trancher ce dilemme de l'interface  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ . Pour  $\text{CoSi}_2$ , nous avons déterminé la distance Co-Si égale à  $2.32 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ , en parfait accord avec la fonction de distribution radiale que nous avons calculée.

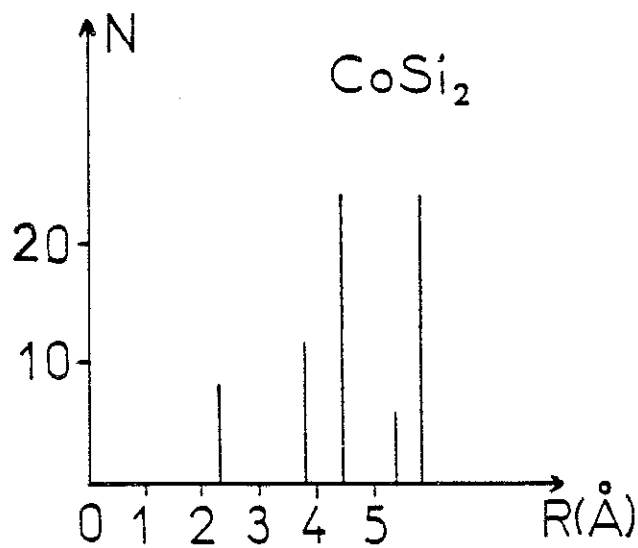
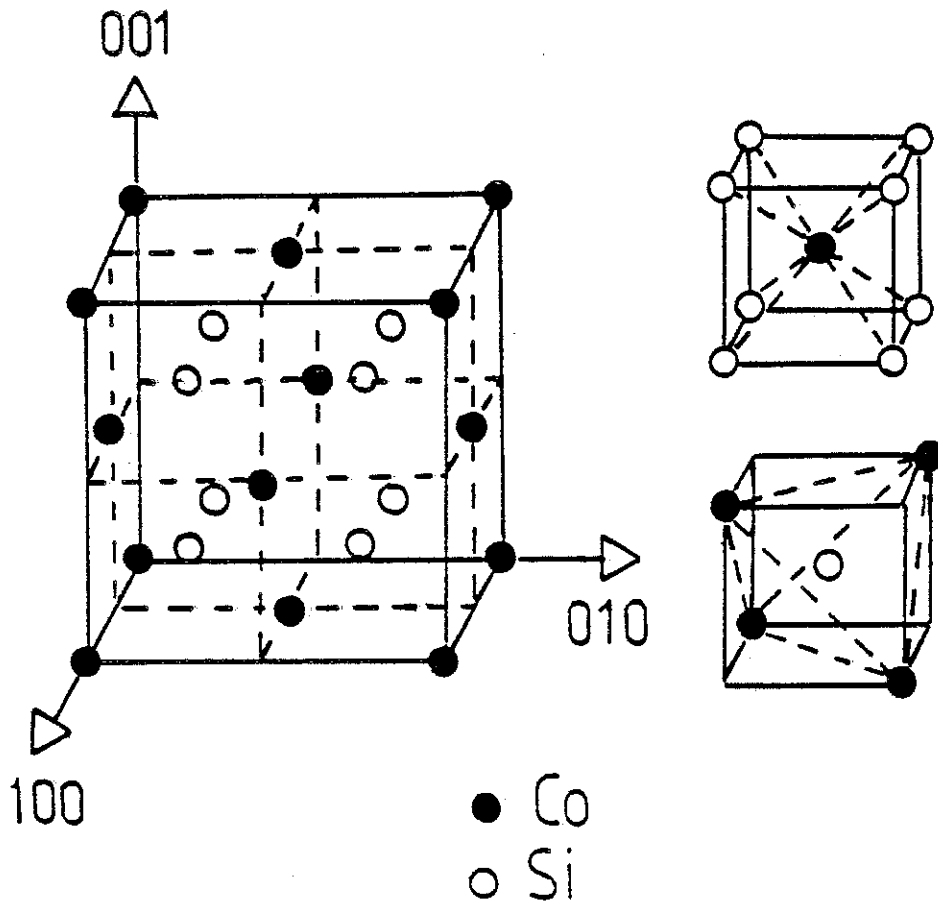
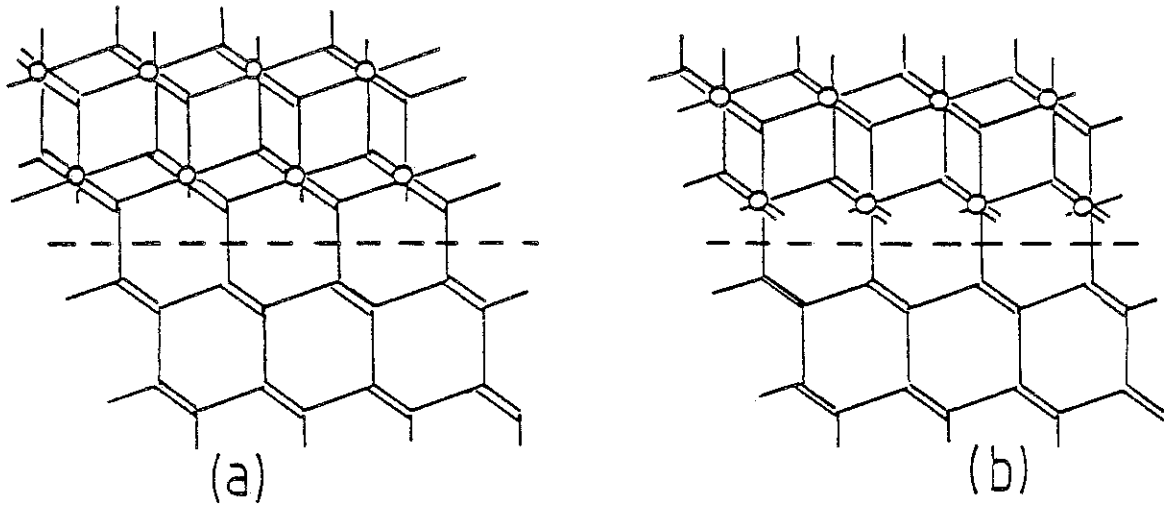


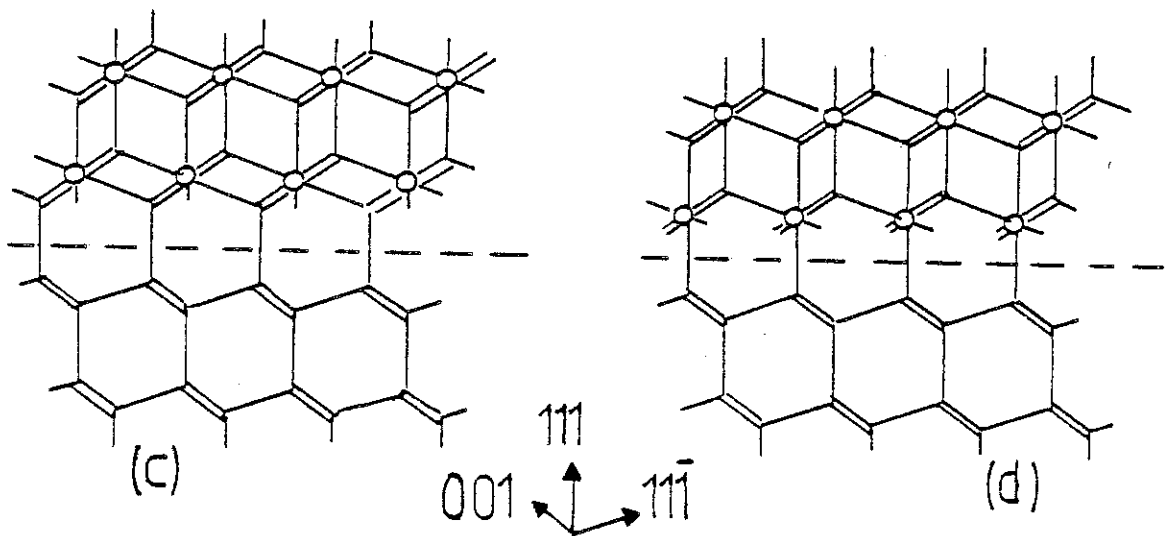
Fig. 10a Maille élémentaire de  $\text{CoSi}_2$  et distribution radiale autour d'un atome de Co.



## A orientation



## B orientation



**Fig. 10b** Les 4 possibilités de structures de  $\text{CoSi}_2$  (21) :

- type A : conservation de l'orientation du réseau
  - a : le Si du substrat est lié au Si du  $\text{CoSi}_2$
  - b : le Si du substrat est lié au Co du  $\text{CoSi}_2$
- type B : rotation de  $180^\circ$  de la direction [011]
  - c : le Si du substrat est lié au Si du  $\text{CoSi}_2$
  - d : le Si du substrat est lié au Co du  $\text{CoSi}_2$

### 5. A plus haute température

Le diagramme de phase de formation des siliciures ne prévoit pas de formation de phase plus riche en silicium à température plus élevée. Si l'on effectue un recuit de la couche précédente de  $\text{CoSi}_2$  à plus de  $750^\circ\text{C}$ , le pic du Si en Auger augmente légèrement en intensité alors que sa forme devient très proche de celle du Si massif. Une analyse en L.E.E.D. permet d'observer un diagramme  $7 \times 7$  naissant alors que la couche de  $\text{CoSi}_2$  initialement d'aspect miroir prend une couleur blanchâtre. F. Arnaud d'Avitaya et al. (23) ont mis en évidence que le film de  $\text{CoSi}_2$  craquait et qu'une loi semble lier l'épaisseur du dépôt à la température critique après laquelle la couche n'est plus continue.

### 6. Conclusion

Nous avons effectué le recuit d'un film de  $30 \text{ \AA}$  de cobalt à différentes températures pour obtenir la formation des phases  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$  et  $\text{CoSi}_2$ .

L'analyse de l'ordre local à l'aide de la technique E.E.L.F.S. sur ces différentes phases chimiques de siliciures a mis en évidence une distance Co-Si de  $2.33 \text{ \AA}$ ,  $2.38 \text{ \AA}$  et  $2.32 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ . Pour les deux premières phases, la fonction de distribution est complexe et la distance obtenue ne représente en fait qu'une certaine moyenne, la transformée de Fourier des spectres n'offrant pas une résolution suffisante pour percevoir la position de chaque atome.

## III - ETUDE DE L'ORDRE LOCAL A L'INTERFACE Co/Si(111)

### 1. Introduction

La formation de l'interface  $\text{Co/Si}(111)$  à température ambiante a donné lieu à de précédentes études portant notamment sur la structure électronique (U.P.S. et X.P.S.), sur la mesure du travail de sortie, sur

l'observation L.E.E.D. (3,4) et sur l'émission angulaire Auger (24). Il a été mis en évidence que l'interface Co/Si est diffuse pour des dépôts d'épaisseur très faible de l'ordre de 5 ML. Pour des recouvrements plus importants, le silicium disparaît assez rapidement et le film formé se compose de cobalt pur.

Nous avons testé la sensibilité de la technique E.E.L.F.S. à la surface sur différents dépôts. Pour des recouvrements inférieurs à 2 Å (~ 1.75 ML), le signal après le seuil  $L_{23}$  du Co est trop faible pour obtenir un résultat crédible. Soulignons toutefois que la perte sur le seuil  $L_{23}$  est très importante (supérieure à 778 eV) ce qui peut expliquer en partie la faiblesse du signal pour ces épaisseurs : 2 Å sera donc la limite inférieure de nos mesures.

Les conditions de dépôt restent les mêmes que pour le cobalt massif mais avec, bien sûr, des vitesses d'évaporation beaucoup moins importantes. La caractérisation du substrat de Si a été réalisée par analyse Auger et par diffraction d'électrons lents après reconstruction de la surface par recuit à ~ 850°C. Un dépôt de 1 Å de Co suffit à faire disparaître en diffraction d'électrons lents, la structure 7x7 typique de la maille de surface du silicium; ne subsiste alors qu'une structure 1x1 sur un fond continu de plus en plus intense pour des épaisseurs croissantes de dépôt. La présence de cette structure peut être attribuée au signal du substrat de silicium. Après 3-4 Å de Co déposé, aucun diagramme n'est plus observable, ôtant à cette technique toute sa potentialité comme analyse structurale. La mise en œuvre d'une technique d'ordre local trouve alors toute sa justification.

## 2. Analyse E.E.L.F.S. en fonction du recouvrement

Nous avons analysé les recouvrements de 2, 4, et 6 Å de Co sur le silicium ce qui représente 1.75 ML, 3.50 ML et 5.25 ML de Co respectivement. Après soustraction du fond continu des spectres (Fig. 11), la transformée de Fourier de la partie oscillante dans les trois cas donne 2.02 Å sans aucune correction de phase (Fig. 12). En appliquant la fonction de déphasage Co-Si précédemment calculée (8), cette distance se trouve

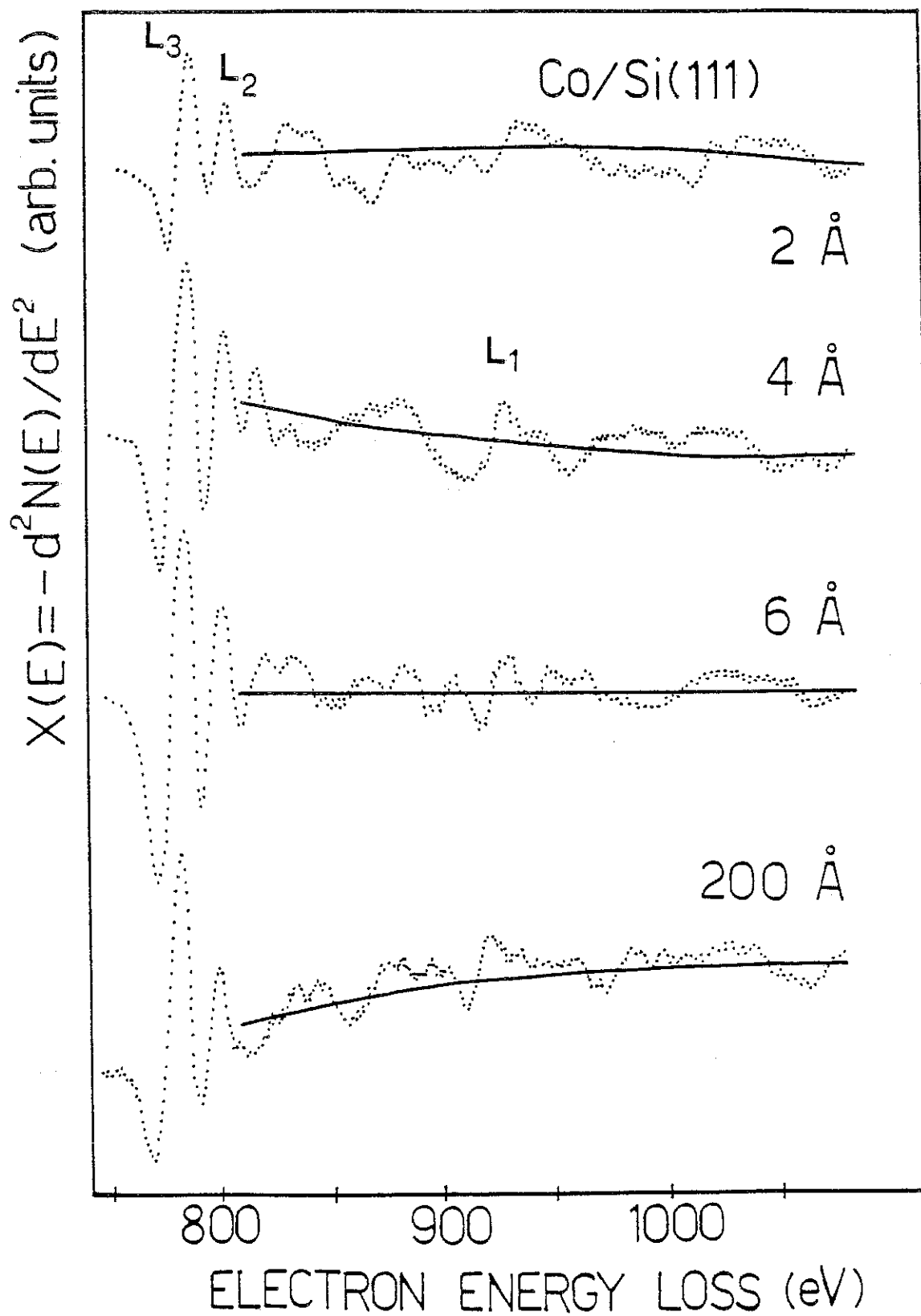


Fig. 11 Spectres E.E.L.F.S. après le seuil  $L_{23}$  du Co en fonction du recouvrement (25).

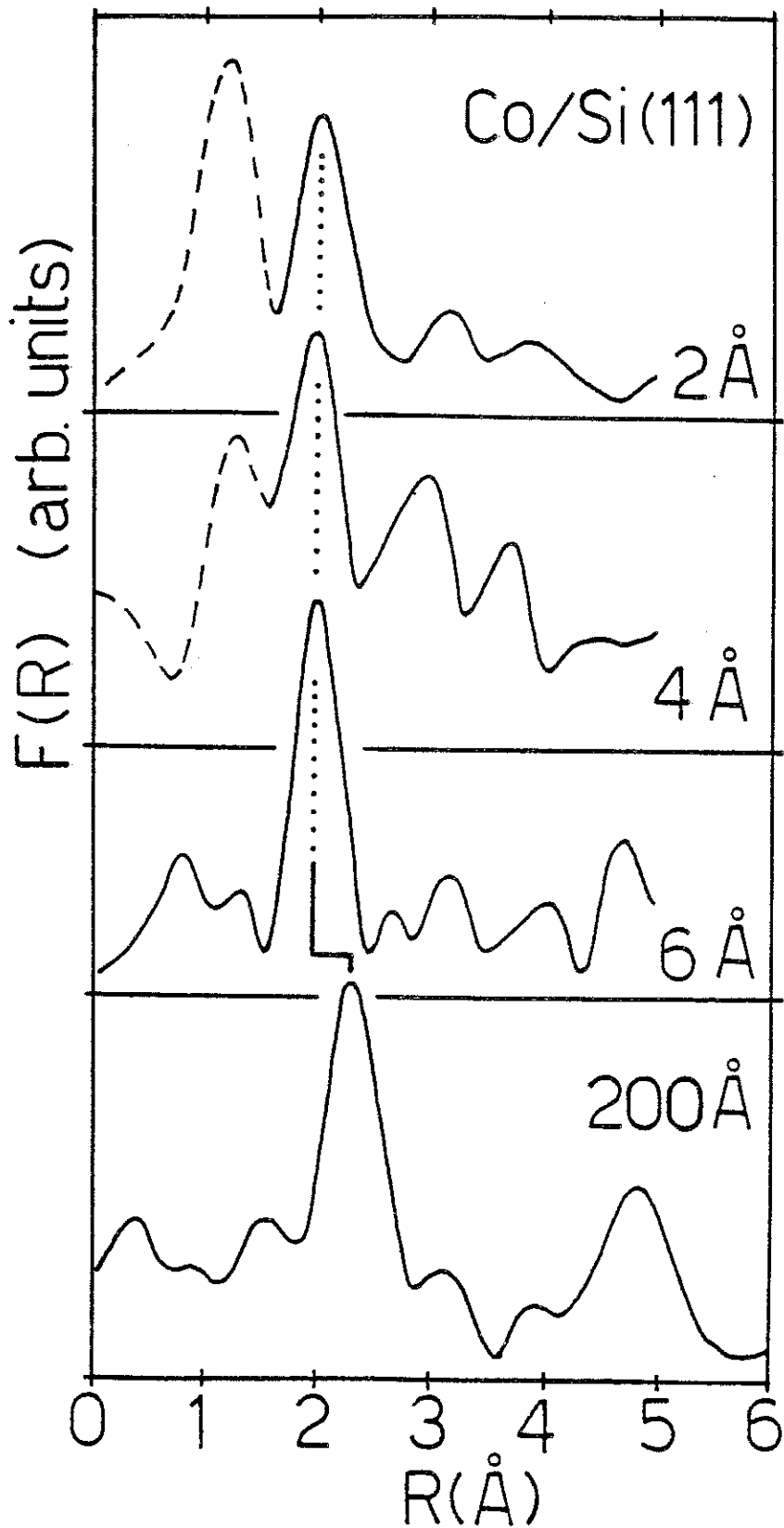


Fig. 12 Transformées de Fourier des oscillations de la figure 11 après soustraction du fond continu (25).

portée à  $2.38 \text{ \AA} \pm 0.05 \text{ \AA}$ . Cette valeur expérimentale démontre la formation d'un siliciure à l'interface Co/Si, dans la mesure où la distance du plus proche voisin est de  $2.50 \text{ \AA}$  dans le cas du Co massif. La présence d'un atome de Si comme premier voisin de l'atome de Co excité est perçue sur le spectre par une oscillation près du seuil pratiquement en opposition de phase ( $\sim \pi$ ) par rapport aux oscillations dans le spectre du Co massif (Fig.11). Cette observation se trouve surtout vérifiée pour le spectre de  $4 \text{ \AA}$  et moins pour celui de  $2 \text{ \AA}$ .

Avec ces résultats, nous avons tenté de comprendre où les atomes de Co pouvaient se placer à leur arrivée sur la surface de Si. A cette fin nous avons effectué les calculs de modélisation de l'interface Co/Si(111).

### 3. Modélisation de la formation de l'interface

La surface de Si reconstruite a fait l'objet de nombreuses études, sans doute à cause de sa grande complexité due à sa maille élémentaire de taille imposante comprenant 49 atomes. Différents modèles ont été proposés qui supposent pour la maille de surface, soit un réarrangement induit par des défauts structuraux (26,27,28), soit une distorsion de la position des atomes de façon périodique (29). Les dernières mesures effectuées avec la microscopie à effet tunnel sur cette surface (Fig.13) (30) semblent privilégier le premier type de structure. Pour notre modélisation, nous utiliserons une surface (111) idéale dont la maille est celle extrapolée du volume. Les atomes seront représentés en projection dans le plan [111] et  $[\bar{1}10]$  (Fig.14).

Le système Co/Si(111) à température ambiante fait l'objet actuellement d'une étude au synchrotron à L.U.R.E. (31). A cette heure, nous ne connaissons pas encore les conclusions de celle-ci et nous sommes donc privés d'une analyse comparative avec nos résultats. Sur un système très proche Ni/Si(111), la modélisation faite par Comin et al. (32) montre la formation d'une couche mince de type  $\text{NiSi}_2$  après le dépôt à température ambiante de quelques monocouches de Ni sur le substrat de Si; pour une couverture plus importante il se forme ensuite un film continu de Ni.

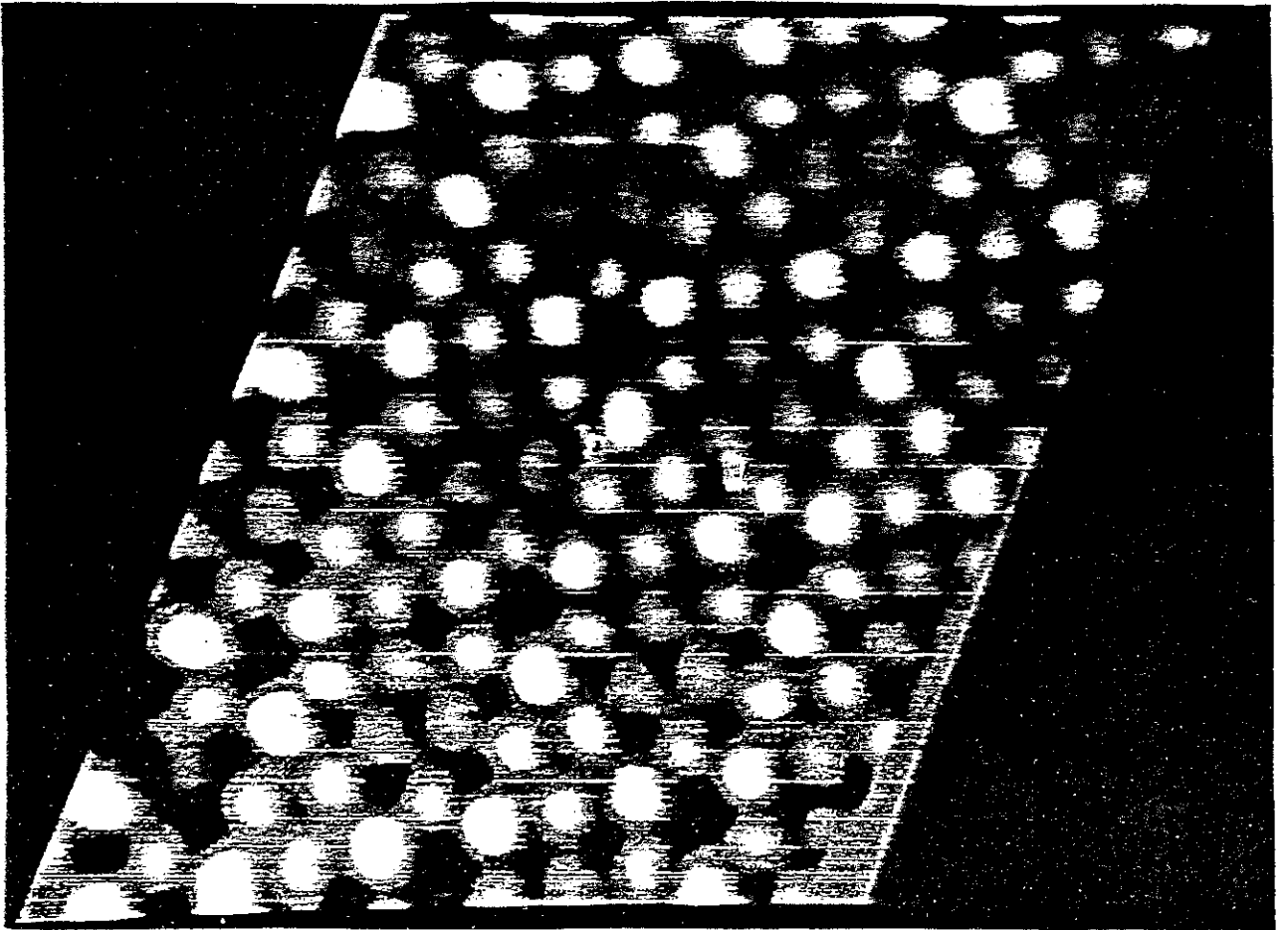
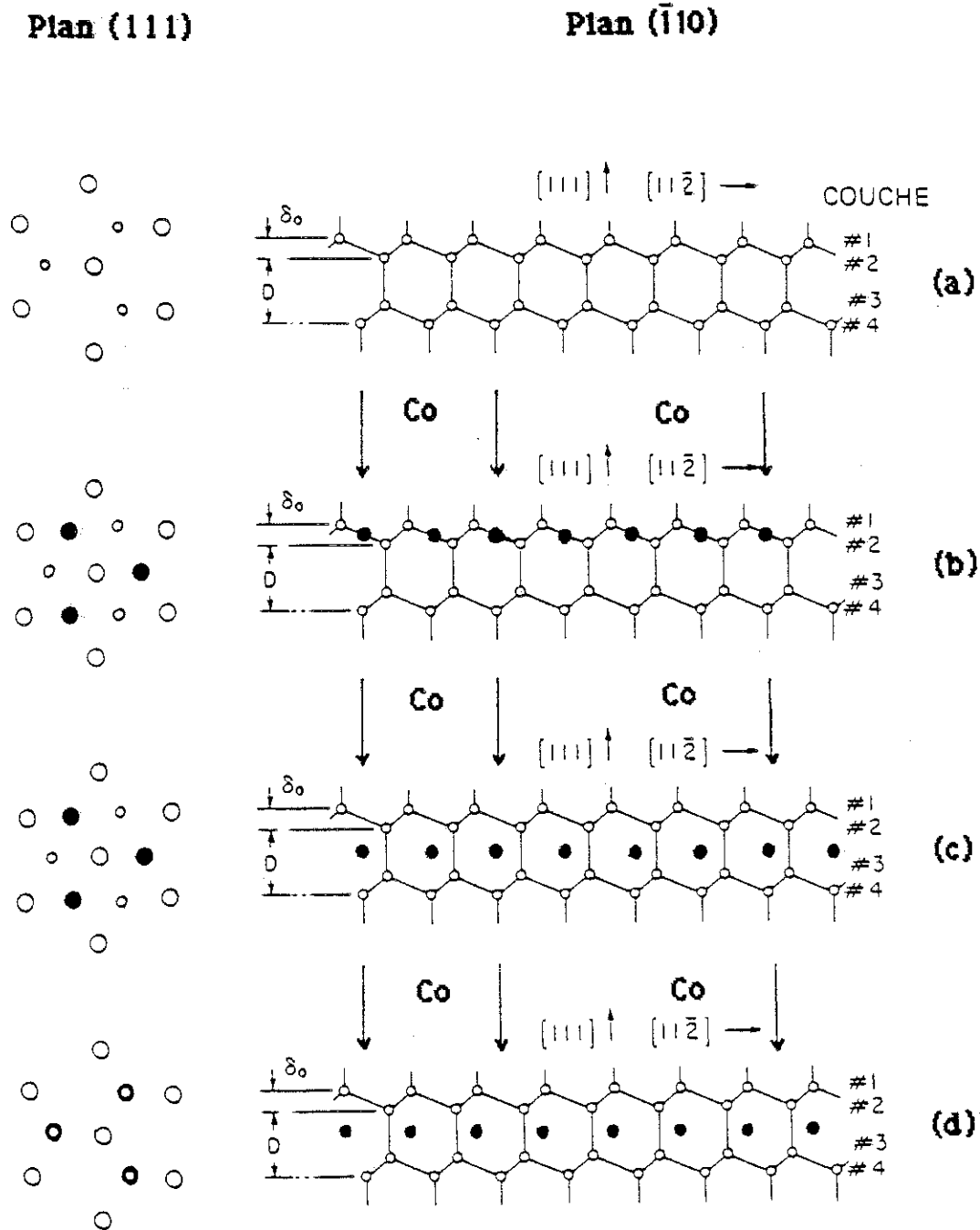


Fig. 13 Surface reconstruite 7x7 du Si vue par microscopie à effet tunnel (30).



**Fig. 14** Les différentes possibilités de placement en interstitiels du Co sur une surface de Si(111). Vues dans le plan de surface (111) et ( $\bar{1}\bar{1}0$ ).

- atome de Si
- atome de Co



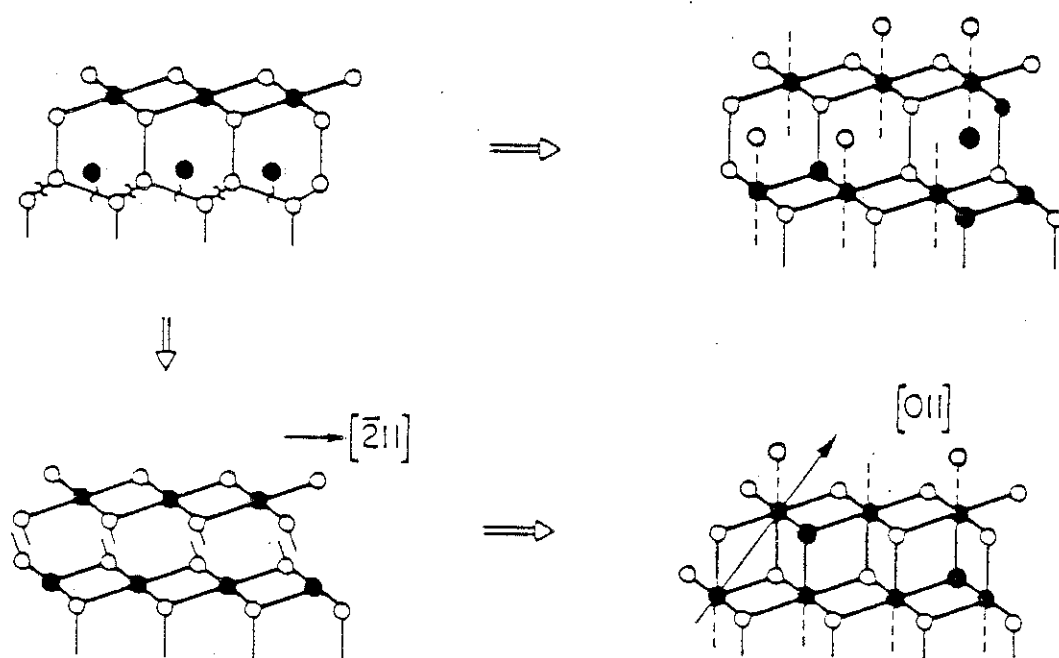
Par son analyse, Pirri et al. (3,4) a montré la même tendance pour le système Co/Si(111). Sur la base de l'ensemble des observations faites sur l'interface, nous avons effectué les calculs de modélisation à partir du modèle proposé par Comin pour Ni sur Si.

Lorsque les premiers atomes de Co arrivent sur la surface, ils vont se placer dans les interstices du réseau de silicium. Plusieurs sites sont alors à envisager. Nous allons tout d'abord supposer que les atomes de Si ne changent pas de position quand le Co étranger pénètre dans la matrice. Le réseau de Si est représenté Fig.14a Si le Co se place entre les plans (1) et (2) (Fig.14b), la distance Co-Si est dans ce cas de 2.25 Å, beaucoup trop courte comparée à celle de 2.38 Å trouvée pour un dépôt de 2 Å d'épaisseur. En supposant que le Co diffuse en interstitiel entre les plans (2) et (3), deux cas peuvent être étudiés. Dans le premier cas (Fig.14c), nous trouvons  $d_{\text{Co-Si}(2),(3)} = 2.55 \text{ \AA}$  et  $d_{\text{Co-Si}(4)} = 1.87 \text{ \AA}$  ; ces deux résultats ne présentent aucun accord avec nos mesures. Ainsi, plutôt que de placer le Co sur le plan médiateur entre (2) et (3), prenons par hypothèse  $d_{\text{Co-Si}(2)} = 2.38 \text{ \AA}$  et effectuons le calcul de la distribution du premier voisin pour cette représentation ; ceci amène :

$$\begin{aligned}d_{\text{Co-Si}(4)} &= 2.26 \text{ \AA} \\d_{\text{Co-Si}(1)} &= 2.76 \text{ \AA} \\d_{\text{Co-Si}(3)} &= 2.82 \text{ \AA}\end{aligned}$$

Le cas de la Fig 14d donne un résultat identique pour les distances, prouvant en définitive que le réseau du substrat de Si doit être modifié, aucune des hypothèses précédentes ne pouvant justifier nos résultats. De la même façon que le changement rapide de la structure de la bande de valence en U.P.S. (3,4), la disparition de la structure 7x7 en L.E.E.D. atteste une interaction forte entre les atomes de Co et de Si. Le cobalt, en arrivant à la surface, rompt les liaisons Si-Si permettant ainsi l'expansion spatiale nécessaire du réseau.

Nous reprenons alors nos calculs précédents. Se plaçant entre (1) et (2), le Co brise les liaisons Si-Si pour s'intercaler entre ces deux plans. Pour  $d_{\text{Co-Si}(1),(2)} = 2.38 \text{ \AA}$ , la distance inter-plan de Si doit être de 1.73 Å, soit 0.95 Å d'expansion vers l'extérieur. Ce modèle concernant la première



**Fig.15** Lorsque le recouvrement croît, les atomes de Co brisent les liaisons entre (3) et (4). Il est alors possible d'obtenir soit une couche bidimensionnelle de  $\text{CoSi}_2$ , soit une couche tridimensionnelle de  $\text{CoSi}_2$  après glissement des premiers plans superficiels suivant la direction  $[\bar{2}11]$  (d'après le modèle proposé pour  $\text{NiSi}_2$  (32))

couche de cobalt semble être la seule représentation possible du phénomène car en interstitiel entre (2) et (3), la distribution des distances Co-Si serait très différente. En effet, en supposant que  $d_{\text{Co-Si}(2)} = 2.38 \text{ \AA}$ , nous serions obligés d'envisager une extension du plan Si(4) vers l'intérieur pour obtenir  $d_{\text{Co-Si}(4)} = 2.38 \text{ \AA}$ , sans que  $d_{\text{Co-Si}(3)}$  soit correcte pour autant.

Lorsque d'autres atomes de Co sont déposés sur la surface, nous envisageons essentiellement le placement de ceux-ci entre (1) et (2), (3) et (4), ... c'est à dire entre les plans de Si les plus proches, parallèles à la surface (111). Pour une seconde couche, les atomes de Co placés entre (3) et (4) demandent la même expansion spatiale que pour les plans (1) et (2), soit  $0.95 \text{ \AA}$  vers l'extérieur (Fig.15). En définitive, le composé formé présente un aspect bidimensionnel ; il a la même stœchiométrie que  $\text{CoSi}_2$ , bien que sa structure n'est pas celle de  $\text{CoSi}_2$  3D. Pour obtenir  $\text{CoSi}_2$  3D, il faut que les deux structures 2D glissent l'une par rapport à l'autre suivant la direction  $[\bar{2}11]$ , ce qui peut être rendu possible par la fragilisation des liaisons Si-Si entre (2) et (3) sous l'effet de la diffusion du Co et de l'extension très importante des plans (3) et (4) vers l'extérieur. Ainsi la croissance de la deuxième couche va-t-elle probablement provoquer un certain nombre de défauts. La diffraction d'électrons lents montre toutefois un diagramme  $1 \times 1$  jusqu'à 5 ML. Cette structure peut en fait avoir pour origine soit le substrat de Si non perturbé et vu à travers les quelques couches de dépôt ou bien représenter la formation de domaines ordonnés de  $\text{CoSi}_2$  2D. Il est difficile d'effectuer une véritable distinction entre ces deux possibilités seulement avec l'observation du diagramme L.E.E.D.

Pour des recouvrements supérieurs à 5 ML, la couche tend très rapidement vers celle du Co massif.

#### 4. Conclusion

L'ensemble des mesures effectuées sur Co/Si(111) formé à température ambiante s'accorde pour affirmer la formation d'un siliciure à l'interface. Nos mesures avec la spectroscopie E.E.L.F.S. ne nous ont pas permis de déterminer avec précision les phases de siliciures formées car les fonctions de distribution radiale de ces dernières sont très voisines. En

corrélation avec d'autres spectroscopies, il semble que le dépôt de Co forme un composé très proche de  $\text{CoSi}_2$  pour des recouvrements inférieurs à 4 Å. Pour les dépôts de 4 et 6 Å, l'enrichissement en Co nous pousse à penser à un passage aux phases  $\text{CoSi}$  et  $\text{Co}_2\text{Si}$  avant d'obtenir un film de Co pur pour un recouvrement plus important. Suivant cette hypothèse, le film de siliciure interfacial servirait de barrière à l'interdiffusion des atomes de Si et de Co. Pour leur part, les spectres de  $\text{CoSi}$  et  $\text{Co}_2\text{Si}$  présentent certaines similitudes avec ceux des dépôts 4 et 6 Å respectivement. Cette tendance est surtout notée avec l'étude des seuils de perte que nous allons présenter dans le prochain chapitre.

#### **IV- TECHNIQUE E.E.L.N.E.S. DES ETATS INOCCUPES**

##### **1. Introduction**

L'analyse E.E.L.N.E.S. comme nous l'avons présentée permet de façon très simple de mesurer la densité d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Du point de vue expérimental l'utilisation d'un C.M.A. comme analyseur, de la modulation qui permet avec la détection synchrone d'obtenir la dérivée première, représente en fait une difficulté à surmonter pour l'utilisation de cette technique. En effet pour obtenir un bon niveau de signal, il est nécessaire de moduler assez fortement, ce qui en contrepartie nous fait perdre toute résolution. Dans ce domaine, nos résultats n'ont donc rien de comparable avec ceux que l'on peut obtenir avec l'utilisation de la photoémission inverse (I.P.E. ou B.I.S.), mais nous pouvons noter qualitativement un bon accord avec la densité d'états inoccupés ; ceci nous amène à envisager son utilisation éventuelle comme méthode d'analyse, en particulier grâce à un traitement numérique plus approprié qui peut être effectué sur les spectres.

##### **2. Résultats préliminaires en fonction de la température de recuit**

Après le dépôt d'un film de 30 Å de Co, son recuit aux différentes températures 300°C, 400°C, et 650°C nous a permis d'enregistrer en dérivée

première ( $dN(E)/dE$ ) les spectres à 778 eV en perte des transitions  $L_3$  et  $L_2$ , c'est-à-dire des états  $2p_{3/2}$  et  $2p_{1/2}$  vers les états inoccupés par-delà le niveau de Fermi. Après soustraction du fond continu par une méthode de double dérivation du "cubic spline" du spectre, suivie d'une triple intégration, la représentation de cette densité d'états inoccupés est donnée Fig.16.

Nous avons enregistré les spectres dans les mêmes conditions (mêmes caractéristiques appliquées sur le canon à électrons, même nombre de passages d'accumulation ...). Chaque spectre a demandé 2 heures d'acquisition environ avec une modulation de 3.6 V<sub>pp</sub>. La résolution mesurée sur le pic élastique est alors de 5 eV à 1960 eV soit de l'ordre de 2.6 ‰ à l'énergie où nous travaillons. A l'énergie d'ionisation des seuils, la résolution  $\Delta E/E$  étant supposée constante,  $\Delta E$  est légèrement supérieur à 2 eV. Cette résolution est trop importante pour la mesure de densité d'états. Une possibilité utilisée en A.P.S. est la déconvolution du spectre par la fonction réponse de l'analyseur. Cette méthode n'a pas été expérimentée ici dans la mesure où elle demande une expérience certaine sur le traitement numérique des données que nous n'avons pas encore acquise à ce jour. Cependant, au cours de ce travail, la recherche de l'amélioration de la résolution nous a conduit à expérimenter des méthodes pour écarter les pics Auger des spectres afin de travailler à beaucoup plus faible énergie d'excitation. Les résultats ici n'ont donc pour finalité qu'une présentation des possibilités liées à cette méthode qui pourra être rendue plus performante à l'avenir.

En fonction de la température de recuit, nous percevons une diminution très sensible de la densité partielle d'états inoccupés de symétrie d, à mesure de l'accroissement de la température, ce qui correspond à l'augmentation de la concentration en Si dans le matériau. A la formation de  $Co_2Si$  à 300°C, la densité d'états chute très nettement. Pour  $CoSi$  à 400°C, la diminution s'accroît à un point tel que pour  $CoSi_2$  à 650°C, l'amplitude de la transition  $L_3$  est du même ordre de grandeur que les oscillations qui sont étudiées en E.E.L.F.S. Dans tous les cas, aucune dispersion de la position du maximum n'a pu être observée.

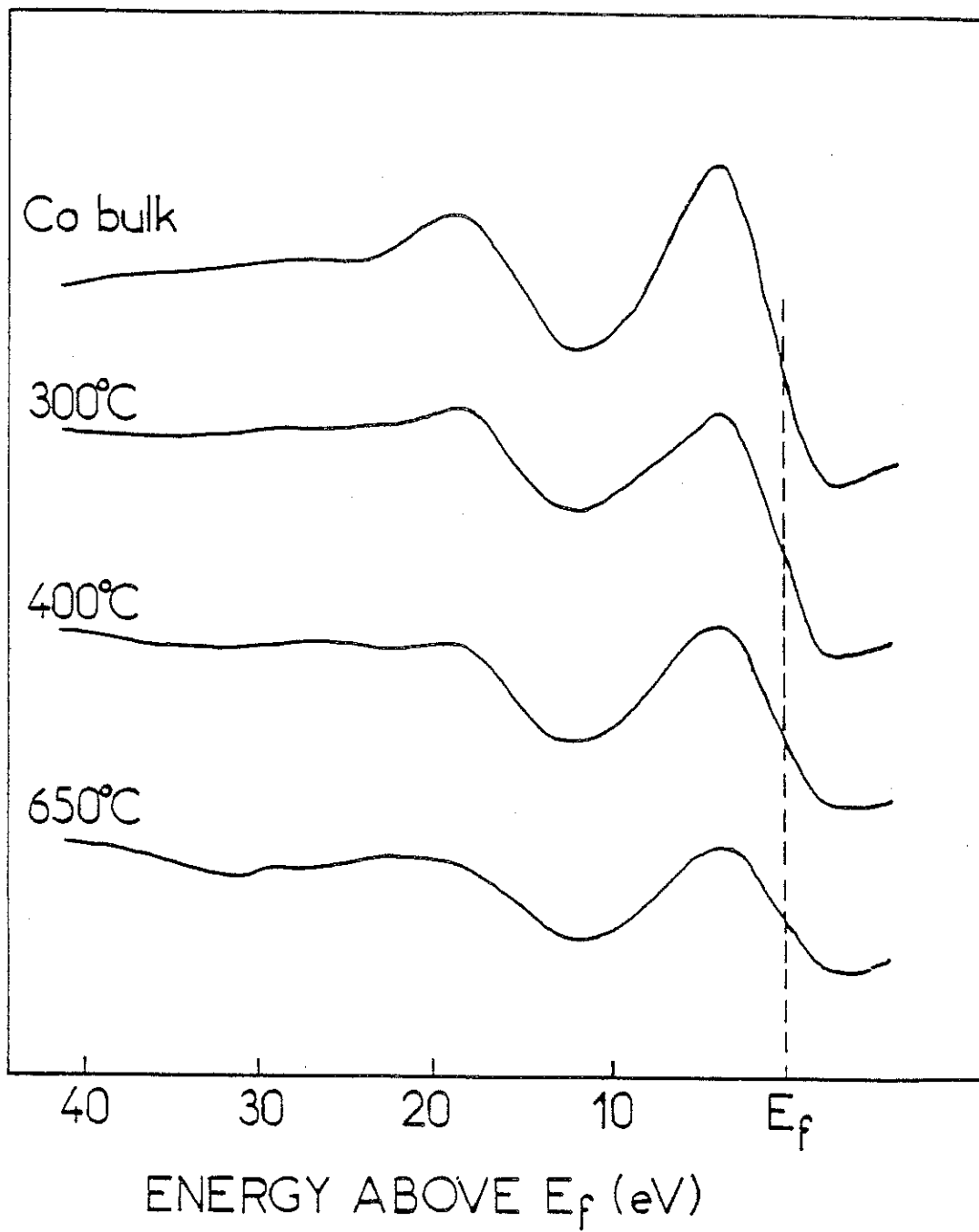


Fig. 16 Densité d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi suivant la température de recuit.

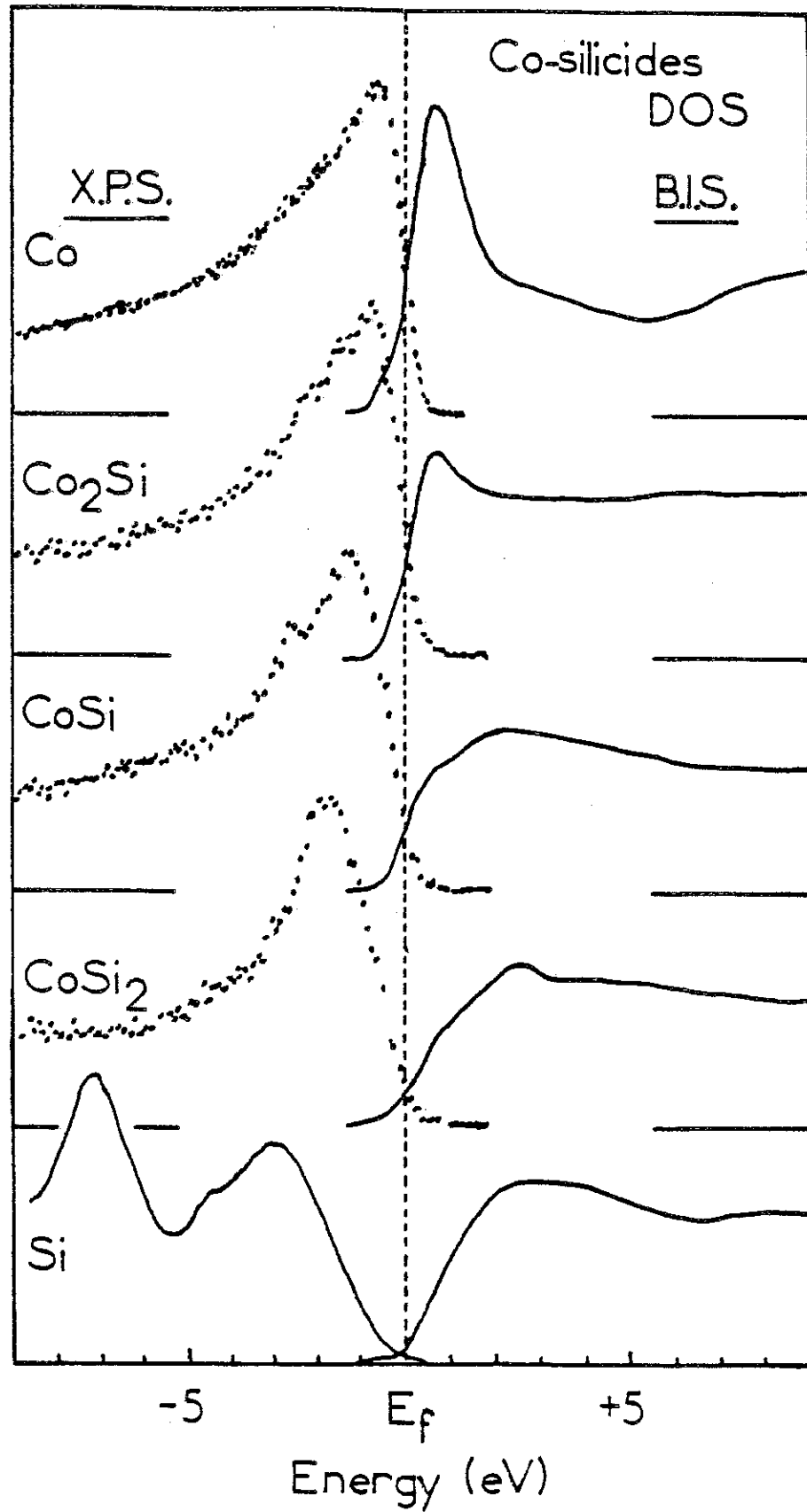


Fig. 17 Densités d'états autour du niveau de Fermi obtenues en X.P.S. et en B.I.S. par M. Campagna (Communication privée).

La Fig.17 donne les résultats obtenus par M. Campagna sur les mêmes siliciures expérimentés en B.I.S. Notons que la résolution est nettement supérieure à celle de nos spectres. Qualitativement nous retrouvons les mêmes tendances qu'en E.E.L.N.E.S. La différence importante est la position du niveau de Fermi ; la déconvolution compte tenu de l'asymétrie du seuil  $L_3$  doit rapprocher le maximum du niveau de Fermi. Il faudra toutefois effectuer cette opération avant de pouvoir prétendre tirer une véritable conclusion. Pour comparaison, nous avons mesuré les rapports normalisés au maximum de la bande d'états inoccupés du spectre du Co massif (Fig.18). La différence la plus importante est notée sur les phases  $CoSi$  et  $CoSi_2$  plus riches en Si, et qui correspondent en B.I.S. à une diminution de la densité d'états ; en conséquence de cette diminution, on comprend aisément l'écrasement des structures enregistré sur les spectres E.E.L.N.E.S..

### 3. Résultats en fonction du recouvrement

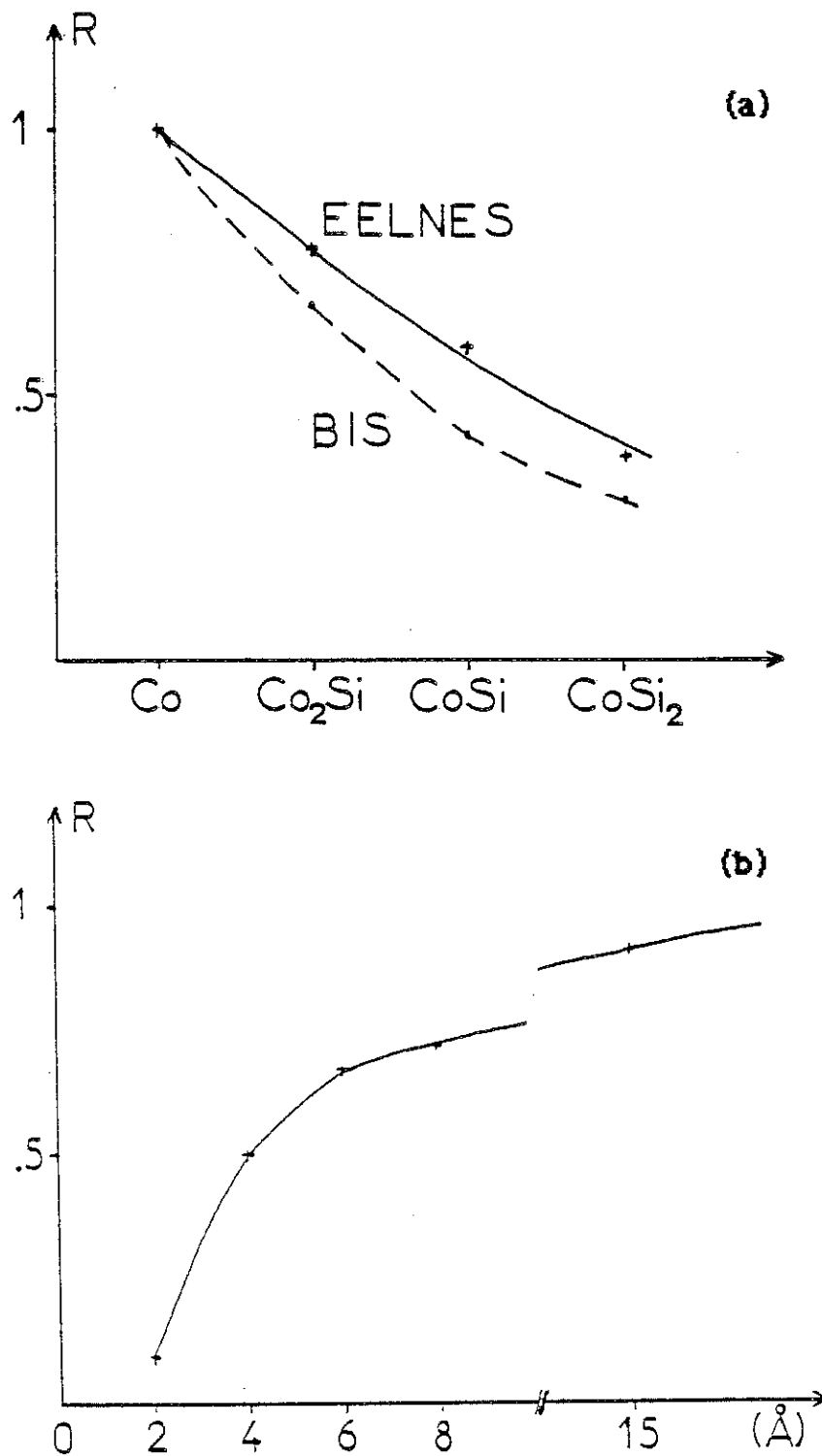
De la même façon, nous avons effectué l'évolution en perte de la région correspondant aux transitions états de cœur  $\rightarrow$  états vides et enregistré l'intensité des seuils  $L_{23}$  en fonction du taux de couverture en cobalt sur la surface (Fig.19). Avec le même type de traitement, les résultats normalisés sont donnés Fig.18

Pour  $2 \text{ \AA}$ , la densité d'états au-dessus du niveau de Fermi est très faible. Elle augmente considérablement à  $4 \text{ \AA}$  puis suit une progression plus lente jusqu'à Co massif. Suivant les dépôts croissant en épaisseur, la densité augmente au niveau de Fermi ce qu'explique l'importance plus grande du "white line" comparée à l'intensité des oscillations qui suivent ces seuils. Comme dans les siliciures, aucune dispersion du maximum n'est à noter, la position en énergie du maximum restant différente comparée avec la technique B.I.S.

### 4. Conclusion

Avec seulement un C.M.A. pour analyseur, nous avons cherché à





**Fig. 18** Importance relative par rapport au maximum de la bande d'états inoccupés du spectre de Co massif ( $R = I_{\text{Co-Si}}/I_{\text{Co pur}}$ ) pour :

- a les spectres en fonction du recuit
- b les spectres en fonction du recouvrement

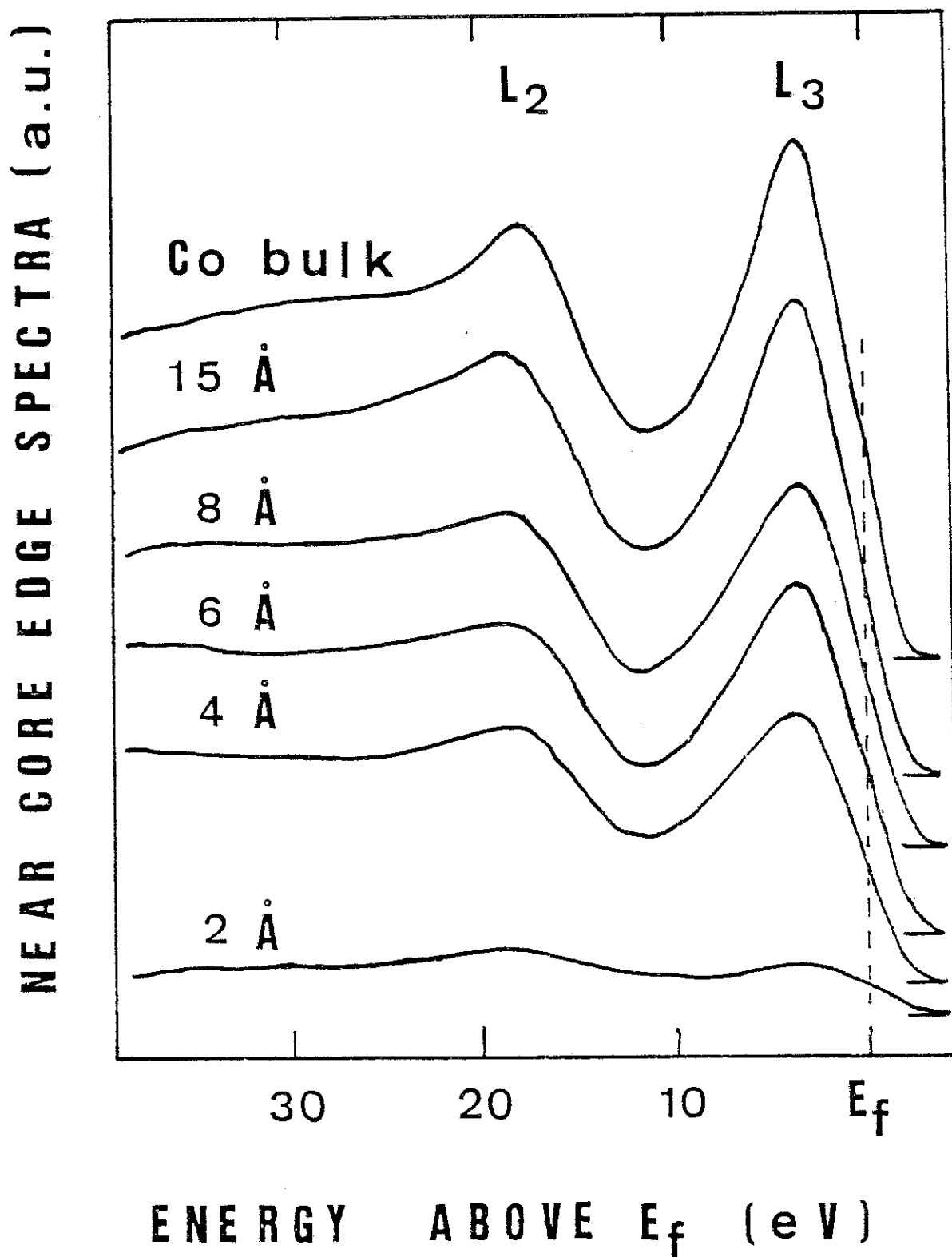


Fig. 19 Densités d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi en fonction du recouvrement.

obtenir une image des états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi avec une source d'excitation électronique. Notre étude nous a permis du point de vue technique, d'évaluer l'importance des difficultés à surmonter. Du point de vue du matériau, l'étude qualitative en fonction de la température nous a permis de mettre en exergue une diminution des états d au fur et à mesure de l'enrichissement en silicium. En fonction de l'épaisseur du dépôt, cette technique permet d'observer la formation de siliciures en couches minces à l'interface avant l'obtention d'un film de Co massif. Cette couche interfaciale semble être très proche de  $\text{CoSi}_2$  à faible taux de recouvrement ( $\sim 2 \text{ \AA}$ ).

## **V - RESULTATS OBTENUS AVEC LA TECHNIQUE E.X.F.A.S.**

### **1. Introduction**

Des oscillations étendues en énergie ont pu être détectées après les seuils  $M_{2,3}VV$  de différents métaux (Co, Cu, Fe, Ni, Cr...) (33). Après avoir posé les principes régissant le phénomène physique dans la partie B, nous effectuons ici l'analyse de la partie oscillante des spectres par transformée de Fourier, de façon identique à la technique E.E.L.F.S.

### **2. Les spectres E.X.F.A.S.**

Les spectres ont été obtenus à partir de monocristaux (Cu, Ni) et de films évaporés polycristallins, les oscillations n'étant pas sensibles à l'ordre à grande distance. Après soustraction du fond continu obtenu par lissages itératifs des spectres, une analyse par transformée de Fourier nous permet d'accéder à la distance entre l'atome excité et son premier voisin. Nous fixons la position du seuil servant d'origine pour l'énergie du photoélectron au point d'inflexion de la transition Auger  $M_{2,3}VV$ .

La figure 20 permet d'apprécier l'importance des oscillations que nous détectons par rapport à l'amplitude des transitions Auger  $M_{2,3}VV$  et  $M_1VV$  du Cu. Le signal a été enregistré en dérivées première et seconde de

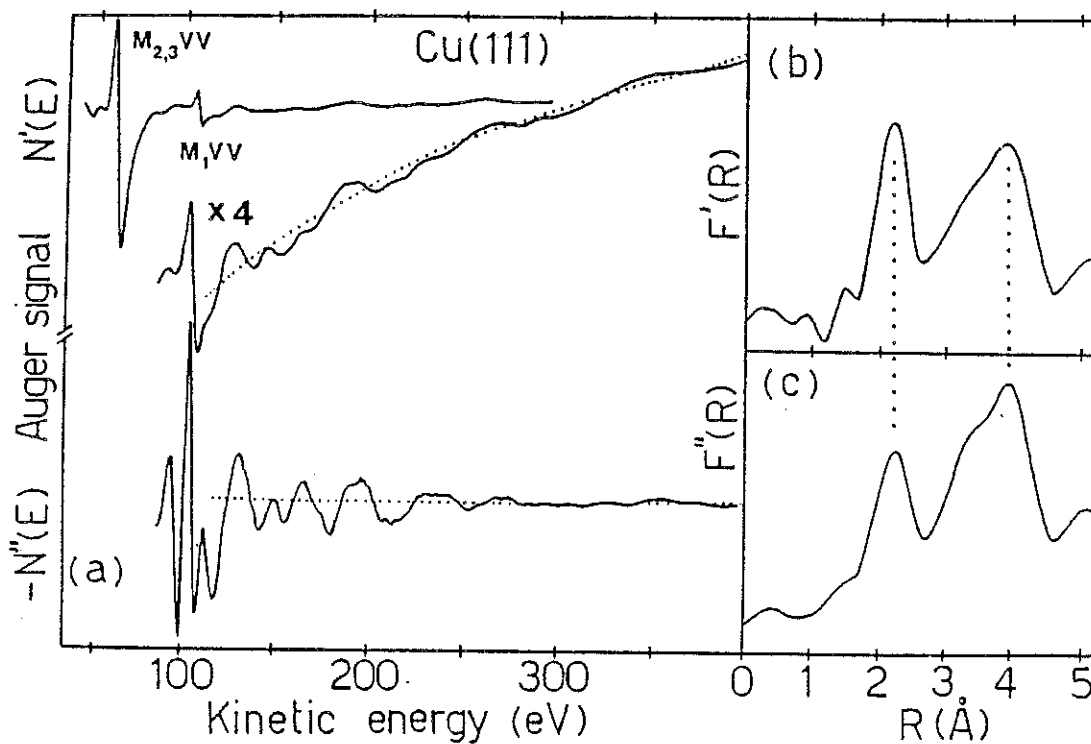


Fig.20 EXF.A.S. après le seuil  $M_{2,3}VV$  du Cu (33, 34).

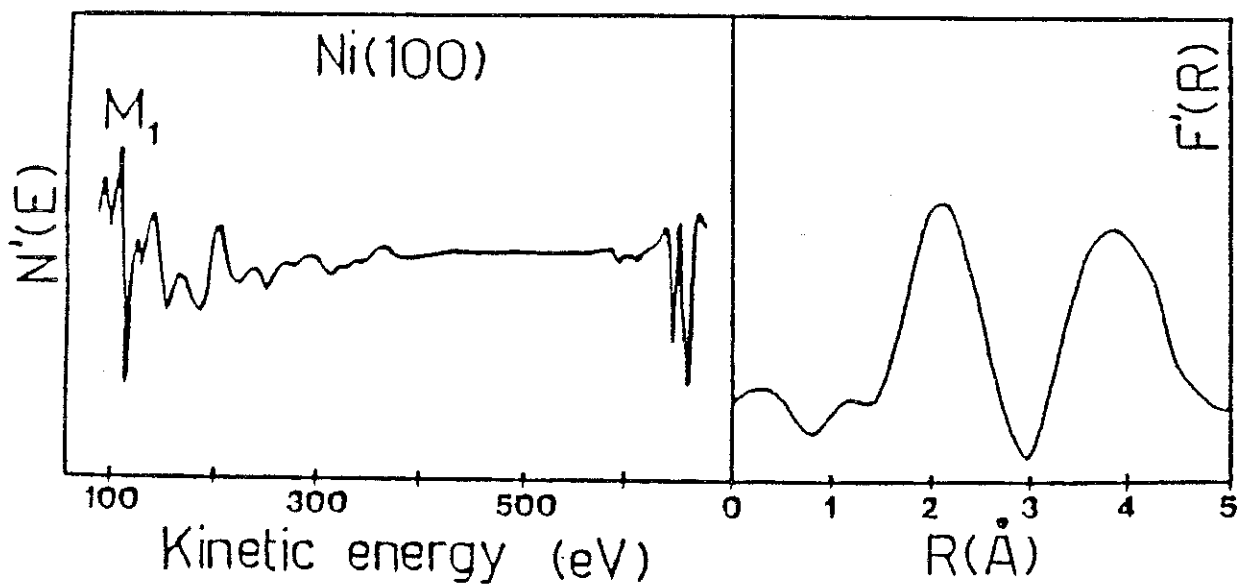


Fig.21 EXF.A.S. après le seuil  $M_{2,3}VV$  du Ni (33).

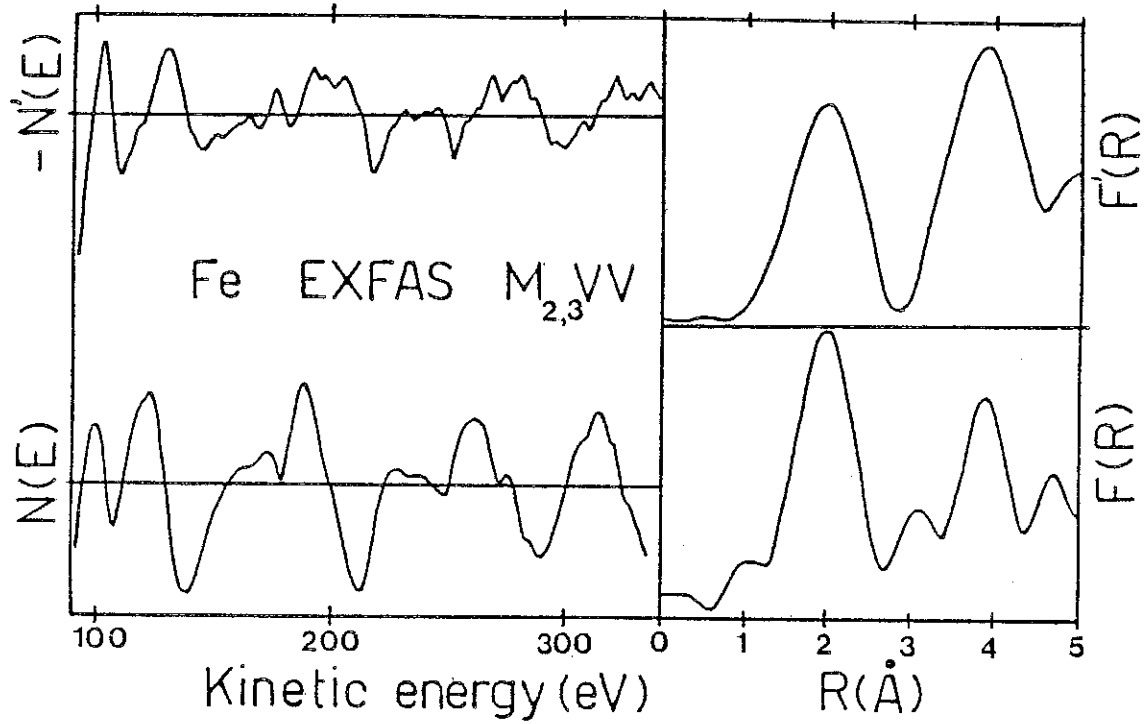


Fig.22 EXF.A.S. après le seuil  $M_{2,3}VV$  du Fe (33)

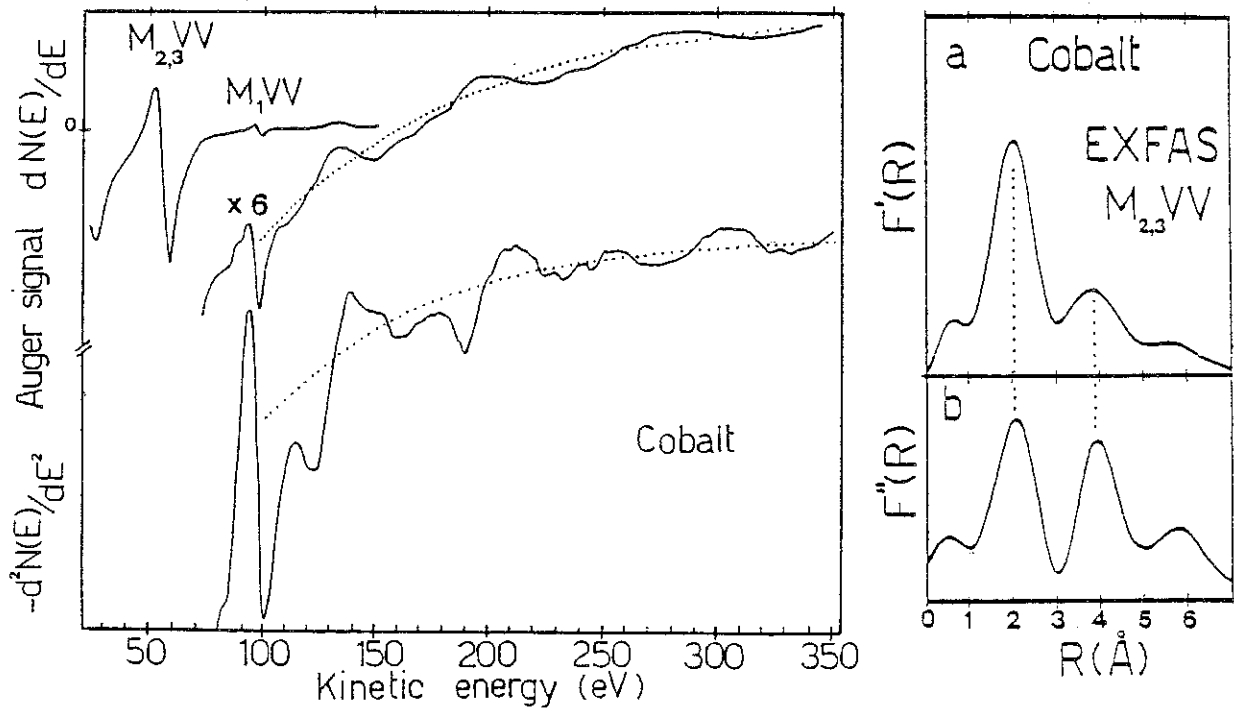


Fig.23 EXF.A.S. après le seuil  $M_{2,3}VV$  du Co (33, 34).

façon à être en mesure de comparer les résultats. Dans les deux cas, les transformées de Fourier sur l'intervalle  $3.5 \text{ \AA}^{-1}$  et  $9.5 \text{ \AA}^{-1}$  donnent la même distance ; l'amplitude des transformées est différente, mais nous avons déjà montré que la dérivée seconde augmente l'importance des pics aux  $R_i$  grands. L'amplitude de la dérivée seconde est multipliée par  $R$  par rapport à la dérivée première. La distance Cu-Cu obtenue ici est de  $2.20 \text{ \AA}$  quand on ne tient pas compte du déphasage intervenant sur le photoélectron ; après cette correction, la distance trouvée est  $2.55 \pm 0.05 \text{ \AA}$ , identique à celle de Cu-Cu de structure cubique à faces centrées analysée en diffraction X. De façon identique la détermination des distances sur le Ni et le Fe (Fig.21, 22) donne  $2.06 \text{ \AA}$  pour le premier et  $2.03 \text{ \AA}$  pour le second.

Dans le cas du Co auquel nous nous sommes plus particulièrement intéressés pour notre étude du système Co/Si(111), les spectres (Fig.23) sont représentés tant en dérivée première que seconde. La distance Co-Co déterminée de  $2.05 \text{ \AA}$  en EX.F.A.S., correspond exactement à celle trouvée en E.E.L.F.S. (5) et en S.E.X.A.F.S. (6) sur le même seuil  $M_{23}$ .

### 3. Conclusion

Les résultats ci-dessus montrent tout d'abord que l'approximation dipolaire utilisée lors de l'analyse E.E.L.F.S. et dont nous avons discuté l'application dans la partie B, semble être tout aussi valide pour cette dernière technique. De plus, le déphasage supplémentaire que nous avons introduit pendant l'étude du Co massif sur le seuil  $M_{23}$  (5) conforte l'hypothèse formulée de la non-validité de l'approximation à l'ion  $(Z + 1)$  pour le calcul du déphasage par les différentes analyses E.E.L.F.S., EX.F.A.S. et EX.A.F.S. comme le montre la Fig.23. Finalement, l'énergie  $U_{eff}$  qui joue un rôle important pour expliquer la forme et la position en énergie des transitions Auger de type CVV faisant intervenir deux électrons de la bande de valence, ne semble aucunement influencer sur la détermination de la distance interatomique en EX.F.A.S. (34) ; en effet, les deux éléments Cu et Co présentent deux formes de raies  $M_{23}VV$  très différentes, dont l'explication repose sur la comparaison de leur  $U_{eff}$  respectif comparé à la double largeur de la bande de valence de chacun. Les distances interatomiques déterminées sont toutefois en parfait accord avec les

données de la diffraction X. Ainsi après avoir posé les fondements phénoménologiques de la théorie E.X.F.A.S. (cf. partie B), nous démontrons ici la puissance expérimentale de cette nouvelle méthode d'analyse à partir des spectres Auger. La présence de pics Auger à l'intérieur de la région des oscillations limite cependant les possibilités : il ne faut en effet aucune transition Auger dans le spectre.

**REFERENCES**

- 1 - M. De Crescenzi, G. Chiarello, E. Colavita and R. Memeo, Phys. Rev. B29, 3730 (1984)
- 2 - M. De Crescenzi, F. Antonangeli, C. Bellini and R. Rosei, Phys. Rev. Lett. 50, 1949 (1983)
- 3 - C. Pirri, J.C. Perruchetti, G. Gewinner and J. Derrien, Phys. Rev. B29, 3391 (1984)
- 4 - C. Pirri, J.C. Perruchetti, G. Gewinner and J. Derrien, Phys. Rev. B30, 6227 (1985)
- 5 - E. Chainet, M. De Crescenzi and J. Derrien, Phys. Rev. B31, 7469 (1985)
- 6 - M. Fanfoni, S. Modesti, N. Motta, M. De Crescenzi, R. Rosei, Phys. Rev. B32, 7826 (1985)
- 7 - C. Fretigny, D. Marchand, A. Legrand, "Le Vide, Les Couches Minces" 202, 147 (1980)
- 8 - B.K. Teo and P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1978)
- 9 - R.D. Leapman, L.A. Grunes and P.L. Fejes, Phys. Rev. B26, 614 (1982)
- 10 - W.B. Pearson, "International Series of Monographs on Metal Physics and Physical Metallurgy", Vol. 4, Pergamon Press
- 11 - R.G.W. Wyckoff, "Crystal Structures", Vol. 1, 2nd edition, J. Wiley & Sons, New York
- 12 - W. Ekardt and D.B. Tran Thoai, Solid State Comm. 45, 1083 (1983)



- 13 - P.A. Lee and G. Beni, Phys. Rev. B 15, 2862 (1977)
- 14 - M. De Crescenzi, G. Chiarello, J. Phys. C 18, 3894 (1985)
- 15 - A. Santoni, D.B. Tran Thoai and J. Urban, Solid State Comm. 58, 315 (1986)
- 16 - R.E. Dietz, E.G. McRae, J. H. Weaver, Phys. Rev. B 21, 2229 (1980)
- 17 - C. D'Anterroches, Surf. Sci. 168, 751 (1986)
- 18 - A. Appelbaum, R.V. Knoell and S.P. Murarka, J. Appl. Phys. 57, 1880 (1985)
- 19 - G.E. McGuire, "Auger Electron Spectroscopy Reference Manual", Plenum Press
- 20 - P.H. Citrin, P. Eisenberger, and B.M. Kincaid, Phys. Rev. Lett. 36, 1346 (1976)
- 21 - J. Derrien, Surf. Sci. 168, 171 (1986)
- 22 - J.M. Gibson, J.C. Bean, J.M. Poate and R.T. Tung, Appl. Phys. Lett. 41, 818(1982)
- 23 - F. Arnaud d'Avitaya, S. Delage, E. Rosencher and J. Derrien, J. Vacuum Sci. Technol. B 2, 770 (1985)
- 24 - S.A. Chambers, S.B. Anderson, H.W. Chen, and J.H. Weaver, Phys. Rev. B 34, 913 (1986)
- 25 - E. Châinet, M. De Crescenzi, J. Derrien, T.T.A. Nguyen and R.C. Cinti, Surf. Sci. 168, 801 (1986)
- 26 - J.J. Lander, G.W. Gobeli and J. Morrison, J. Appl. Phys. 34, 2298 (1963)

- 27 - W.A. Harrison, Surf. Sci. 55, 1 (1976)
- 28 - K.A.R. Mitchell, Surf. Sci. 64, 797 (1977)
- 29 - J.D. Levine, S.M. McFarlane and P. Mark, Phys. Rev. B 16, 5415 (1977)
- 30 - Calvin F. Quate, Physics Today 39, 26 (1986)
- 31 - Rapport d'activité du Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, page 305, 1983-85
- 32 - F. Comin, J.E. Rowe and P.H. Citrin, Phys. Rev. Lett. 51, 2402 (1983)
- 33 - E. Chainet, J. Derrien, R.C. Cinti, T.T.A. Nguyen and M. De Crescenzi, J. de Physique (à paraître)
- 34 - M. De Crescenzi, E. Chainet and J. Derrien, Solid State Comm. 57, 487 (1986)



**PARTIE E**  
**CONCLUSION**

SYSTEM  
CONTROLS

La compréhension des phénomènes se déroulant aux surfaces et interfaces des solides passe par une très bonne corrélation entre leurs propriétés physico-chimiques et cristallographiques et leurs propriétés électroniques. Pour étudier les surfaces et interfaces des solides à l'échelle microscopique, les expérimentateurs physiciens et chimistes disposent à l'heure actuelle d'une variété de techniques très sensibles, d'un degré de complexité et de coût d'équipement de plus en plus grand. Conventionnellement, la spectroscopie Auger et la diffraction d'électrons lents caractérisent les propriétés physico-chimiques et cristallographiques des surfaces et interfaces et la photoémission reflète les densités électroniques des densités d'états occupées au-dessous du niveau de Fermi  $E_F$  ( $E \leq E_F$ ). On s'aperçoit tout de suite que deux lacunes existent :

- Dans le cas d'une surface ou interface désordonnée où les méthodes de diffraction s'avèrent impuissantes, il faut développer des techniques portant sur un ordre à plus courte distance.
- Le schéma de bande d'énergie d'un solide ne sera connu complètement que si l'on peut aussi décrire les densités d'états vides.

Nous avons donc développer au cours de nos recherches sur la croissance de films ultra minces de siliciure de cobalt ( $\leq 100 \text{ \AA}$ ) sur Si(111) deux techniques nouvelles d'ordre local et une technique d'états inoccupés, toutes pratiquées in situ et applicables aux surfaces et interfaces.

Rappelons que pour caractériser l'ordre local dans un matériau, la technique la plus utilisée jusqu'ici était essentiellement l'EXAFS dont l'essor s'est effectué il y a à peine plus d'une décennie grâce en particulier à l'utilisation des sources à rayonnement synchrotron qui fournissent de hauts flux de photons d'énergie continûment variable. Ces techniques étudient les structures fines oscillantes qui apparaissent dans le spectre d'absorption X (extended). Ces oscillations ont pour origine un phénomène d'interférence entre l'onde du photoélectron excité par les rayons X, sortant directement de l'atome absorbeur et l'onde réfléchiée par ses différents

voisins. L'analyse de la période des oscillations permet de mesurer les distances interatomiques et éventuellement aussi le nombre de coordinations. Toutefois, lorsque l'on veut étudier les films minces ou les phénomènes se déroulant aux surfaces et aux interfaces des matériaux, le signal recueilli est très faible et une expérience de S.E.X.A.F.S. (surface E.X.A.F.S.) au synchrotron peut durer jusqu'à plusieurs dizaines d'heures.

Nous proposons une alternative simple : la technique E.E.L.F.S. Analysons la distribution des électrons secondaires  $N(E)$  réfléchis par la surface d'un échantillon bombardé par un faisceau d'électrons primaires. On peut trouver auprès des pics de pertes d'énergie correspondant à l'ionisation des niveaux de cœur des atomes présents à la surface de l'échantillon, des structures fines provenant du même phénomène d'interférence que celui rencontré en E.X.A.F.S. On accède donc à l'ordre local des surfaces et interfaces. Les avantages de la technique E.E.L.F.S. peuvent se résumer par :

- Sensibilité aux phénomènes de surface
- Possibilité d'études simultanées et comparatives de plusieurs seuils d'ionisation sur un même spectre
- Application possible à l'étude des éléments légers, de faible numéro atomique
- Facilité de mise en œuvre au laboratoire car ne nécessite qu'un appareillage de spectroscopie Auger conventionnel.

Quant au choix du système Co/Si(111) et des différents siliciures obtenus à partir de ce même substrat, il a été motivé en premier lieu par son attrait technologique pour la physique des composants micro-électroniques liée à l'épitaxie de  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ . Celle-ci a permis la naissance du premier transistor à base métallique réalisé au C.N.E.T. Meylan ainsi prochainement qu'un transistor à grille perméable. Secondement, l'étude de Co/Si que nous présentons ici fait suite au travail entrepris par C. Pirri pour sa thèse où les méthodes de caractérisation employées étaient basées sur l'Auger, le L.E.E.D., les photoémissions U.P.S. et X.P.S., la mesure du travail de sortie. Le travail précédemment accomplis a été d'un précieux intérêt d'autant que nos recherches présentent un caractère tout à fait novateur dans ce domaine de la physique, et entièrement nouveau dans notre

laboratoire. Notre recherche se situe donc à la fois sur le domaine des sciences des matériaux et du développement de techniques expérimentales.

Les résultats obtenus sur Co/Si(111) montrent la formation d'une interface diffuse jusqu'à 5 ML pour des dépôt de Co réalisé à température ambiante sans qu'il soit possible toutefois d'affirmer la présence d'une seule phase de siliciure. Il semble que l'on assiste à un enrichissement en Co en fonction des épaisseurs croissantes de dépôt. Après 8 Å déposé, la couche tend rapidement vers celle d'un film de Co pur. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux des analyses de C. Pirri.

Nous avons effectué de la même façon l'analyse des phases  $\text{Co}_2\text{Si}$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{CoSi}_2$  obtenues à partir d'un film mince de 30 Å de Co sur Si(111) (7x7). L'issue de cette étude permet de retrouver pour les différentes phases la distance Co-Si prévue par les mesures de diffraction X.

La distance interatomique n'est pas la seule information que l'on peut tirer des spectres de perte d'énergie d'électrons. L'analyse de la forme de la raie du seuil d'ionisation d'un niveau de cœur est le reflet de la densité d'états inoccupés. Cette remarque simple nous a permis d'élargir le potentiel d'analyse à partir des spectres de perte des niveaux de cœur. En fonction d'une épaisseur croissante de dépôt, nous avons pu noter une augmentation de la densité d'états inoccupés même si le traitement des données reste à affiner. Après le recuit du film de 30 Å à différentes températures, on perçoit que plus la phase est riche en Co, plus la densité d'états vides devient importante.

Finalement, l'ensemble de nos analyses portant sur le spectre des électrons secondaires  $N(E)$  nous a conduit à mettre en exergue un nouveau phénomène rattaché à l'ordre local. En effet, comme nous l'avons noté sur des matériaux comme le Co, le Cu, le Ni, le Fe, des oscillations sont présentes après les pics Auger  $M_{2,3}VV$  pour ce qui concerne l'excitation de ces niveaux avec des électrons. Cette remarque n'est toutefois pas valable pour un spectre Auger enregistré en E.S.C.A. où le photoélectron est en général trop énergétique pour donner des oscillations observables. Pour les métaux précédemment cités, la transformée de Fourier des oscillations permet



d'accéder à la distance interatomique sur les principes qui sous-tendent la théorie EXF.A.S.

L'ensemble de ces études a été réalisé avec le seul spectromètre à miroir cylindrique (C.M.A.) couplé à un système d'acquisition et de pilotage. A l'avenir, il nous apparaît que la simplicité du dispositif expérimental devrait permettre à nombre de physiciens et chimistes dont les études fondamentales sont liées à l'utilisation de ce type de matériels, d'accéder à la connaissance de l'ordre local et de la densité d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi à la surface et aux interfaces des matériaux, informations des plus importantes pour la caractérisation de ces derniers. Les techniques dont nous discutons dans ce mémoire complémentent ainsi les spectroscopies déjà existantes. Le vif intérêt pour celles-ci se manifeste à ce jour par un grand nombre de demandes formulées par la communauté scientifique internationale, preuve d'un besoin certain de ce type d'analyses versatiles et qui présentent en même temps l'avantage d'être toutes pratiquées in situ. Il est clair que nous ne pouvons pas prétendre présenter des théories très développées ici dans l'état actuel de nos connaissances, mais nous voulons tout au moins poser les principes servant de base à une explication du phénomène physique observé. Car même si l'histoire n'a pas entièrement donné raison à Leucippe et Démocrite lorsqu'ils ont posé le principe philosophique de l'atome comme entité élémentaire de la matière au Vème siècle avant J.C., la racine grecque de ce mot nous les rappelle encore aujourd'hui comme les pères légitimes de la physique atomiste.

# ANNEXES



**ANNEXE I****Calcul du courant normalisé pour les transitions à partir des niveaux 2p et 3p**

L'expression du courant normalisé pour les seuils  $L_{23}$  et  $M_{23}$  est donnée par :

$$\frac{\Delta\phi}{\phi_0} = \sum_{m_0} \sum_{LL'} M_{LL'} 4\pi \sum_j \text{Im}(-i^{1+l'} Y_L(r_j) Y_{L'}^*(-r_j) f_j(k, \pi) \frac{e^{2ikr_j + \delta_1 + \delta_1}}{kr_j^2})$$

$$\left( \sum_{m_0 L} | \langle L_0 | e^{-iqr} | L \rangle |^2 \right)^{-1}$$

où :

$$M_{LL'} = \langle L_0 | e^{-iqr} | L \rangle \langle L' | e^{iqr} | L_0 \rangle = M_{1_0 l} M_{1_0 l'}$$

Elle décrit l'excitation de l'état  $|L_0\rangle$  de l'électron de cœur ( $L_0 = (l_0, m_0)$ ) vers un état  $L = (l, m)$  représenté par une onde sortante qui se propage dans la direction  $r_j$  avec une probabilité  $Y_L(r_j)$ . Après rétrodiffusion par l'atome  $j$ , l'onde sphérique réfléchie  $L' = (l', m')$ , centrée sur le site de l'atome  $j$  à la distance  $r_j$ , est développée en harmoniques sphériques  $Y_{L'}(-r_j)$  telles que (A1) :

$$Y_{L'}(-r_j) = (-1)^{l'} Y_L(r_j)$$

Sa conjuguée est définie par :

$$Y_{L'}^*(r_j) = (-1)^{m'} Y_{L, -m'}(r_j)$$

L'excitation des niveaux p ( $l_0 = 1$ ) provoque une transition vers les niveaux s ( $l = 0$ ) ou d ( $l = 2$ ) dans le cadre de l'approximation dipolaire, c'est-à-dire pour  $\Delta l = \pm 1$ . Nous allons effectuer le calcul aussi avec des

transitions quadrupolaires ; nous supposons donc la transition d'un état  $p$  vers un état  $f$  ( $l = 3$ ) comme possible.

Pour simplifier, le calcul est effectué suivant la direction du moment de transfert  $q$  ce qui impose  $m_0 = m = m'$  de la même manière qu'en E.X.A.F.S. (A2, A3). Le résultat est le suivant :

$$l_0 = 1 \quad m_0 = m = m' = 0$$

$l$	$l'$	$4\pi M_{LL'} Y_L(r_j) Y_{L'}^*(-r_j)$
0	0	$M_{10}^2$
0	2	$M_{10} M_{12} \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
0	3	$-M_{10} M_{13} \frac{\sqrt{7}}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
2	0	$M_{12} M_{10} \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
2	2	$M_{12}^2 \frac{5}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)^2$
2	3	$-M_{12} M_{13} \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{\sqrt{7}}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
3	0	$M_{13} M_{10} \frac{\sqrt{7}}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)$
3	2	$M_{13} M_{12} \frac{\sqrt{7}}{2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \frac{\sqrt{5}}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$
3	3	$-M_{13}^2 \frac{7}{4} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta)^2$

$$l_0 = 1 \quad m_0 = m = m' = 1$$

1		1'		$4\pi M_{LL} Y_L(r_j) Y_L^*(-r_j)$
2		2		$-M_{12}^2 \frac{15}{2} \sin^2 \theta \cos^2 \theta$
2		3		$M_{12} M_{13} \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \theta \frac{\sqrt{21}}{4} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$
3		2		$-M_{13} M_{12} \frac{\sqrt{21}}{4} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sqrt{\frac{15}{2}} \sin \theta \cos \theta$
3		3		$M_{12}^2 \frac{21}{16} \sin^2 \theta (5 \cos^2 \theta - 1)^2$

Effectuons le calcul du dénominateur. Il vient :

$$l_0 = 1 \quad m_0 = m = m' = 0$$

1		$M_{10}^2$
0		$M_{10}^2$
2		$M_{12}^2$
3		$M_{13}^2$

$$l_0 = 1 \quad m_0 = m = m' = 1$$

1		$M_{10}^2$
2		$M_{12}^2$
3		$M_{13}^2$

$$\phi_0 = M_{10}^2 + 2M_{12}^2 + 2M_{13}^2$$

Ce qui donne, en faisant la somme :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\phi}{\phi_0} = & \sum_j \frac{|f_j(k,p)|}{kr_j^2} \{M_{10}^2 \sin(2kr_j + 2\delta_0(k) + \phi_j(k)) \\ & + M_{12}^2 \left( \frac{5}{4} (3\cos^2\theta - 1)^2 - \frac{15}{2} \sin^2\theta \cos^2\theta \right) \sin(2kr_j + 2\delta_2(k) + \phi_j(k)) \\ & + M_{13}^2 \left( \frac{7}{4} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)^2 - \frac{21}{16} \sin^2\theta (5\cos^2\theta - 1)^2 \right) \sin(2kr_j + 2\delta_3(k) + \phi_j(k)) \\ & + M_{10} M_{12} \sqrt{5} (1 - 3\cos^2\theta) \sin(2kr_j + \delta_0(k) + \delta_2(k) + \phi_j(k)) \} \\ & \times (M_{10}^2 + 2M_{12}^2 + 2M_{13}^2)^{-1} \end{aligned}$$

avec:

$$\phi_j(k) = \arg(f_j(k,\pi))$$

On trouve pour le calcul du terme après  $M_{12}^2$  :

$$F_1 = \frac{5}{4} (15\cos^4\theta - 12\cos^2\theta + 1)$$

et celui après  $M_{13}^2$  :

$$F_2 = \frac{1}{16} (1225\cos^6\theta - 1575\cos^4\theta + 483\cos^2\theta - 21)$$

Remarquons que :

$$\begin{aligned} \frac{5}{4} & \ll F_1 \ll 5 \\ -\frac{21}{16} & \ll F_2 \ll 7 \end{aligned}$$

Il apparaît que ces deux facteurs sont du même ordre de grandeur. En effectuant la moyenne sur l'espace angulaire pour les matériaux polycristallins, l'expression du courant se simplifie ; en effet :

$$\langle \cos^2 \Theta \rangle = 1/3$$

$$\langle \cos^4 \Theta \rangle = 1/5$$

$$\langle \cos^6 \Theta \rangle = 1/7$$

Dans ce cas :

$$F_1 = \frac{13}{14} \approx 5$$

$$F_2 = 0$$

le terme après  $M_{10}M_{12}$  est nul.

Il reste alors :

$$\frac{\Delta\phi}{\phi_0} = \sum_j \frac{|f_j(k,\pi)|}{kr_j^2} \{M_{10}^2 \sin(2kr_j + 2\delta_0(k) + \phi_j(k)) + M_{12}^2 \sin(2kr_j + 2\delta_0(k) + \phi_j(k))\} \\ \times (M_{10}^2 + 2M_{12}^2 + 2M_{13}^2)^{-1}$$

S.M. Heald et E.A. Stern (A4) notent que par définition, le coefficient d'absorption est un tenseur de rang 2 et que la dépendance angulaire ne peut pas être présentée par des fonctions trigonométriques de puissance supérieure à 2. Toutefois, il convient de noter qu'il est difficile de simplifier l'expression de  $\Delta\phi/\phi_0$  en éliminant simplement certains termes avec cette hypothèse.

Pour finir, il convient de s'interroger sur l'importance relative des termes  $M_{10}^2$ ,  $M_{12}^2$  et  $M_{13}^2$ . B.K. Teo et P.A. Lee (A4) montrent que le rapport  $M_{12}/M_{10}$  est de l'ordre de 4 à 5. Nous pouvons en conséquence négliger le terme  $M_{10}^2$  devant celui de  $M_{12}^2$ . Il en est de même pour le terme quadrupolaire  $M_{13}^2$ . J.E. Müller (A5) a effectué les calculs des contributions des transitions quadrupolaires sur dipolaires (Fig.1) dans le cas de l'utilisation de photons de vecteur d'onde  $q$ . Pour le cuivre, à 40 eV



Element	$K (1s)$	$L_1 (2s)$	$L_{2,3} (2p)$
$_{13}\text{Al}$	0.012	0.004	0.001
$_{29}\text{Cu}$	<u>0.058</u>	0.026	0.010
$_{47}\text{Ag}$	0.152	<u>0.073</u>	0.029
$_{70}\text{Yb}$	0.314	0.194	0.063
$_{79}\text{Au}$	0.397	0.270	<u>0.084</u>

**Fig. 1** Validité de l'approximation dipolaire. La valeur moyenne du rapport  $\langle c | q^2 r^2 | k, j \rangle^2 / \langle c | q r | k, j \rangle^2$  des contributions quadrupolaires sur dipolaires jusqu'à 3 Ry au-dessus de  $E_F$  est donnée pour différents systèmes et différents niveaux de cœur. L'approximation dipolaire est supposée satisfaite pour les éléments au-dessus des pointillés (A5).

au-dessus du niveau de Fermi, le rapport est de l'ordre du pour cent, justifiant ainsi l'approximation que nous faisons.

En définitive, nous avons démontré que les spectres E.E.L.F.S. obtenus par excitation des niveaux 2p et 3p sont interprétables avec l'approximation dipolaire de façon identique à l'E.X.A.F.S. Soulignons l'importance des fonctions angulaires qui interviennent dans ce calcul, ce qui pourrait motiver une étude plus poussée sur les effets d'anisotropie.

**ANNEXE II**Calcul de la dérivée première et seconde de  $\chi(k)$ 

Nous allons effectuer la dérivée première et seconde de  $\chi(k)$  afin de montrer que la dérivée ne modifie pas la forme des oscillations.  $\chi(k)$  est donné par :

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$

La dérivée première donne comme résultat :

$$\begin{aligned} \frac{d\chi(k)}{dk} = & - \sum_j \frac{N_j}{k^2 r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\ & + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -4\sigma_j^2 k + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} \right) e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\ & + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} \frac{dF_j(k)}{dk} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\ & + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \left( 2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk} \right) \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \end{aligned}$$

Pour la dérivée seconde, on obtient :

$$\frac{d^2 \chi(k)}{dk^2} = \sum_j \frac{2N_j}{k^3 r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k))$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -4 \sigma_j^2 k + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} \right) e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& - \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} \frac{dF_j(k)}{dk} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& - \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \left( 2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk} \right) \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& - \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -4 \sigma_j^2 k + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} \right) e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -4 \sigma_j^2 - \frac{4r_j}{\lambda^3(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d^2 \lambda(k)}{dk^2} \right) e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -4 \sigma_j^2 k + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} \right)^2 e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -4 \sigma_j^2 k + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} \right) e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} \frac{dF_j(k)}{dk} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -4 \sigma_j^2 k + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} \right) e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \left( 2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk} \right) \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& - \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} \frac{dF_j(k)}{dk} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{k r_j^2} \left( -2 \sigma_j^2 k + \frac{2r_j}{\lambda^2(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk} \right) e^{-2k^2 \sigma_j^2 \frac{2r_j}{\lambda(k)}} \frac{dF_j(k)}{dk} \sin(2kr_j + \phi_j(k))
\end{aligned}$$

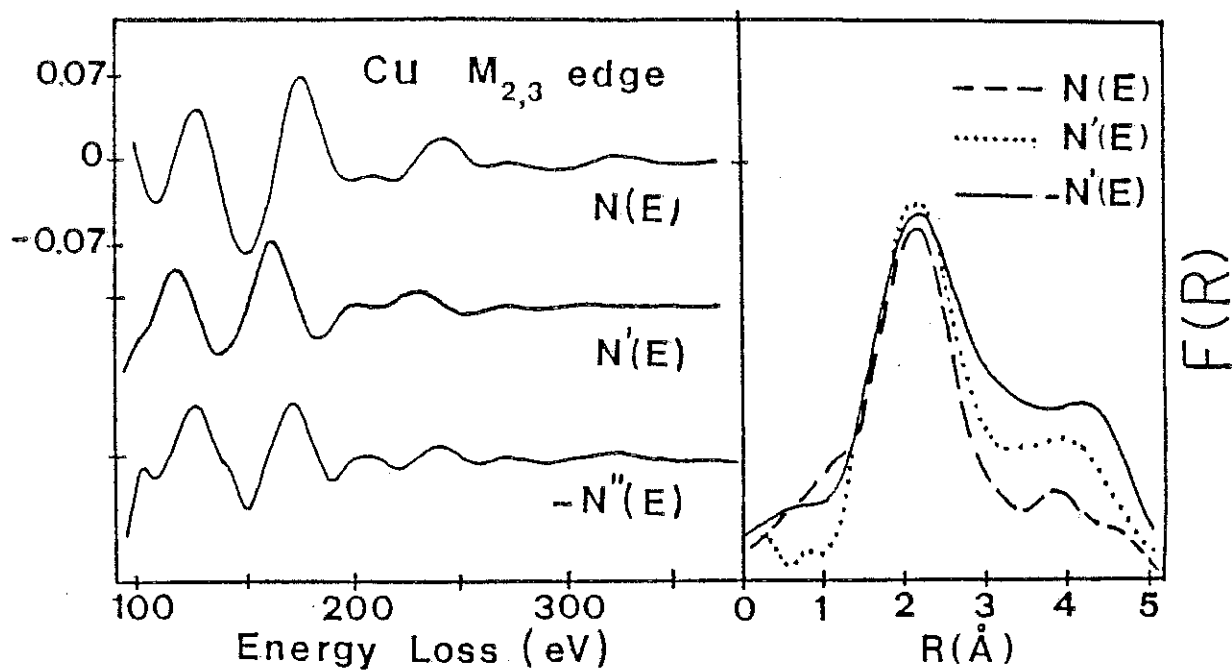
$$\begin{aligned}
& + \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{2r_j}{\lambda(k)} \frac{d^2 F_j(k)}{dk^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{2r_j}{\lambda(k)} \frac{dF_j(k)}{dk} \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right) \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{2r_j}{\lambda(k)} F_j(k) \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right) \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} \left(-4k\sigma_j^2 + \frac{2r_j}{\lambda(k)} \frac{d\lambda(k)}{dk}\right) e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{2r_j}{\lambda(k)} F_j(k) \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right) \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{2r_j}{\lambda(k)} \frac{dF_j(k)}{dk} \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right) \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& + \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{2r_j}{\lambda(k)} F_j(k) \frac{d^2 \phi_j(k)}{dk^2} \cos(2kr_j + \phi_j(k)) \\
& - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2} \frac{2r_j}{\lambda(k)} F_j(k) \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right)^2 \sin(2kr_j + \phi_j(k))
\end{aligned}$$

Les approximations que nous utilisons sont :

-  $2-3 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 9-10 \text{ \AA}^{-1}$ , les termes en  $1/k^3$  et  $1/k^2$  sont faibles par rapport à ceux en  $1/k$ .

-  $\sigma_j^2 \approx 10^{-3} \text{ \AA}^2$  : les termes avec  $\sigma_j^2$  en amplitude deviennent négligeables.

-  $\phi_j(k)$  est sensiblement linéaire, donc sa dérivée première est constante et sa dérivée seconde nulle.



**Fig.2** Modification de l'amplitude relative des pics de la transformée de Fourier en fonction de l'ordre de la dérivée du spectre (A6).

-  $F_j(k)$  varie lentement en fonction de  $k$ , ce qui annule ses dérivées.

-  $\lambda(k) > r_j$  et donc  $\lambda^2(k) \gg r_j$

Finalement, pour la dérivée première il reste :

$$\frac{d\chi(k)}{dk} = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right) \cos(2kr_j + \phi_j(k))$$

et pour la dérivée seconde :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\chi(k)}{dk^2} &= - \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} e^{-2k^2 \sigma_j^2 - \frac{2r_j}{\lambda(k)}} F_j(k) \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right)^2 \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \\ &= - \sum_j \left(2r_j + \frac{d\phi_j(k)}{dk}\right)^2 \chi_j(k) \end{aligned}$$

La dérivée première de  $\phi_j(k)$  étant sensiblement constante et ici inférieure à l'unité, la transformée de Fourier du spectre en dérivée seconde va présenter des pics dont l'amplitude sera fonction de  $r_j^2$  dans la mesure où la dérivée de  $\phi_j(k)$  est très petite devant  $2r_j$ . Nous avons expérimentalement montré cette dépendance en intégrant deux fois un spectre enregistré sous cette forme. Le premier pic de la transformée de Fourier ne change pas de position alors que l'amplitude des pics suivants est visiblement modifiée (A6 Fig.2).

**REFERENCES**

- A1 - A. Messiah, "Mécanique quantique", (Wiley, New York, 1958)
- A2 - S.M. Heald, E.A. Stern, Phys. Rev. B 16, 5549 (1977)
- A3 - P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, B.M. Kincaid, Rev. Mod. Phys. 53, 769 (1981)
- A4 - B.K. Teo et P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc. 101, 2815 (1979)
- A5 - J.E. Müller, J.W. Wilkins, Phys. Rev. B 29, 4331 (1984)
- A6 - E. Chainet, M. De Crescenzi, J. Derrien, Vuoto XVI, 52 (1986)





**Table des matières.....**

	pages
<b>Sommaire</b>	
<b>Avant-propos</b>	
<b>Abréviations</b>	
<b><u>PARTIE A : INTRODUCTION</u></b>	<b>1</b>
<b><u>PARTIE B : SPECTROSCOPIES ELECTRONIQUES</u></b>	<b>7</b>
<b><u>I - INTRODUCTION AUX SPECTROSCOPIES D'ELECTRONS</u></b>	<b>9</b>
1. Aspect énergétique	9
2. Aspect spatial	12
<b><u>II - SPECTROSCOPIE AUGER</u></b>	<b>14</b>
1. Introduction	14
2. Origine de l'émission Auger dans un solide	15
3. Energie des électrons Auger	17
<i>a) Cas de l'atome libre</i>	17
<i>b) Cas de la matière condensée</i>	20
4. Influence de l'environnement chimique	21
<b><u>III - DIFFRACTION DES ELECTRONS LENTS</u></b>	<b>23</b>
1. Introduction	23
2. Conditions de diffraction	24

<b>IV - <u>SPECTROSCOPIE DES STRUCTURES FINES DES PERTES D'ENERGIE D'ELECTRONS</u></b>	<b>27</b>
1. Introduction	27
2. Aspect qualitatif de l'EX.A.F.S. et de l'E.E.L.F.S.	31
3. La théorie E.E.L.F.S.	35
<i>a) Calcul de la section efficace de diffusion des électrons E.E.L.F.S.</i>	37
<i>b) Sur les traces de la théorie de l'EX.A.F.S.</i>	41
<i>b1) Courant de l'électron E.E.L.F.S.</i>	43
<i>b2) Courant de diffraction des photoélectrons</i>	48
<i>b3) Le courant total détecté</i>	50
<i>c) Problème de l'approximation dipolaire en E.E.L.F.S.</i>	51
<i>c1) Evaluation du moment de transfert</i>	51
<i>c2) Validité de <math>q r_a \ll 1</math></i>	56
<b>V - <u>SPECTROSCOPIE DES SEUILS DE PERTE D'ENERGIE D'ELECTRONS</u></b>	<b>61</b>
1. Introduction	61
2. Description du comportement des électrons de valence	63
3. Application aux transitions des niveaux de cœur	65
<b>VI - <u>STRUCTURES FINES ETENDUES DANS LES SPECTRES AUGER</u></b>	<b>67</b>
1. Introduction	67
2. Aspect phénoménologique	68
3. Aspect fondamental	70
4. Discussion	74
<b><u>REFERENCES</u></b>	<b>85</b>
<b><u>PARTIE C : EXPERIMENTATION</u></b>	<b>89</b>
<b>I - <u>INTRODUCTION : LA NECESSITE DU VIDE</u></b>	<b>91</b>

<b>II - <u>DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u></b>	<b>93</b>
1. L'enceinte ultra-vide	93
2. L'ensemble de pompage	95
3. Le diffracteur d'électrons lents	96
4. Le spectromètre à miroir cylindrique	96
<b>III - <u>TRAITEMENT DES ECHANTILLONS</u></b>	<b>101</b>
<b>IV - <u>EVAPORATEUR DE COBALT</u></b>	<b>101</b>
<b>V - <u>METHODES DE TRAITEMENT DES DONNEES</u></b>	<b>104</b>
1. Soustraction du fond continu des spectres E.E.L.F.S.	104
2. Détermination expérimentale de la distance entre les atomes	108
3. Traitement des spectres E.E.L.N.E.S.	108
<b><u>REFERENCES</u></b>	<b>111</b>
<b><u>PARTIE D : RESULTATS ET INTERPRETATIONS</u></b>	<b>113</b>
<b>I - <u>ORDRE LOCAL SUR UN FILM DE Co MASSIF</u></b>	<b>115</b>
1. Introduction	115
2. Résultats	117
3. Conclusion	124
<b>II - <u>ETUDE DES PHASES FORMEES EN FONCTION DU RECUIT</u></b>	<b>124</b>
1. Introduction	124
2. Formation de $\text{Co}_2\text{Si}$	125
3. Formation de $\text{CoSi}$	127
4. Formation de $\text{CoSi}_2$	130
5. A plus haute température	135
6. Conclusion	135

III - <u>ETUDE DE L'ORDRE LOCAL A L'INTERFACE Co/Si(111)</u>	135
1. Introduction	135
2. Analyse E.E.L.F.S. en fonction du recouvrement	136
3. Modélisation de la formation de l'interface	139
4. Conclusion	144
IV - <u>TECHNIQUE E.E.L.N.E.S. DES ETATS INOCCUPES</u>	145
1. Introduction	145
2. Résultats préliminaires en fonction de la température de recuit	145
3. Résultats en fonction du recouvrement	149
4. Conclusion	149
V - <u>RESULTATS OBTENUS AVEC LA TECHNIQUE E.X.F.A.S.</u>	152
1. Introduction	152
2. Les spectres E.X.F.A.S.	152
3. Conclusion	155
<u>REFERENCES</u>	157
<u>PARTIE E : CONCLUSION</u>	161
<u>ANNEXES</u>	167
ANNEXE I : CALCUL DU COURANT NORMALISE POUR LES TRANSITIONS A PARTIR DES NIVEAUX 2p ET 3p	169
ANNEXE II : CALCUL DE LA DERIVEE PREMIERE ET SECONDE DE $\chi(k)$	176
<u>REFERENCES</u>	181

**Table des matières**

183

**Jury du FIL A PLOMB D'OR 1986**

**RESUME**

4ème page de la couverture



LE FIL A PLOMB D'OR 1986

A ETE DECERNE LE 12 SEPTEMBRE 1986 A MARSEILLE

A MONSIEUR ERIC CHAINET

Par le jury suivant :

- Professeur SIEGBAHN, Président, Prix Nobel de Physique 1981
- Professeur LEGRESSUS, du CEA Saclay
- Professeur KERN, du CRMC2 Marseille
- Professeur DABOSI, de l'Ecole de Chimie de Toulouse
- Professeur BIENFAIT, de la Faculté des Sciences de Luminy Marseille
- Monsieur MALHERBE, de l'ECAN St Tropez
- Monsieur ALNOT, de Thomson-CSF Corbeville
- Monsieur BOYER, de la COGEMA Pierrelatte
- Monsieur CONTOUR, du CNRS Sophia-Antipolis

JEAN-PAUL BIBERIAN  
PRESIDENT DIRECTEUR GENERAL







## RESUME

Le manuscrit de thèse décrit trois techniques récentes développées au laboratoire et appliquées à l'étude de l'ordre local et des densités d'états inoccupés des interfaces Co/Si(111) et de différents siliciures de cobalt.

- Par l'observation des structures fines qui apparaissent dans les spectres de pertes d'énergie d'électrons au-delà des seuils d'ionisation (technique EELFS), nous montrons qu'il est possible d'accéder aux distances interatomiques à la surface et aux interfaces des solides. Nous avons appliqué cette technique à l'étude des premiers stades de la formation de l'interface Co/Si(111) et des divers siliciures de cobalt ( $\text{CoSi}_2$ ,  $\text{CoSi}$ ,  $\text{Co}_2\text{Si}$ ) sur Si(111).

- L'analyse du seuil d'ionisation dans les spectres de pertes (technique EELNES) permet l'accès à la densité d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi de façon complémentaire à la photoémission des états occupés. Nos résultats préliminaires obtenus sur l'interface Co/Si(111) et sur les siliciures de cobalt font apparaître que cette technique est très prometteuse et qu'elle mérite d'être approfondie.

- L'étude des spectres Auger nous a permis de mettre en évidence un nouveau phénomène appelé EXFAS qui conduit à la détermination de la distance interatomique à la surface de certains matériaux. Nous présentons nos résultats expérimentaux obtenus pour Fe, Ni, Co et Cu et une interprétation des mécanismes physiques est suggérée.

Mots clés siliciures, ordre local, pertes d'énergie, photoélectron, densité d'états inoccupés, EELFS, EXFAS, EELNES.

