

Rapport de stage de Master 2

Étude par photoémission XPS/ARPES de matériaux à propriétés électroniques remarquables

Hanine AL KHABBAZ

Encadrée par Dr. Yannick Fagot-Revurat

Faculté des Sciences et Technologies

Institut Jean Lamour - UMR 7198 – CNRS

Département P2M, équipe 102 « Surfaces & Spectroscopies »

Master2 Matière Condensée et Nanophysique.

Remerciements

Je souhaite remercier les personnes impliquées dans l'aboutissement de mon stage, tout spécialement mon directeur de stage M. Yannick Fagot Revurat pour son encadrement, sa patience et la clarté de son discours. Grand merci pour son aide dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie les membres de mon jury de stage : M. Daniel Malterre, le responsable du Master 2 MCN et le chef de département, M. Dragi Karevski, et spécialement mon rapporteur : M. Julian Ledieu pour avoir pris le temps de lire et évaluer mon manuscrit.

Je remercie infiniment l'équipe 102 de l'Institut Jean Lamour : M. Bertrand Kierren, l'ingénieur Luc Moreau et les deux doctorants : Geoffroy Kremer et Thomas Pierron.

Je souhaite bonne chance à Geoffroy pour sa thèse.

J'adresse ma reconnaissance à tous mes professeurs pendant mes études au Liban et ici.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenue. En particulier, un grand merci de tout mon cœur à mes parents que j'aime beaucoup "Marwan" et "Salam", ma sœur "Hadil" et mon frère "Wael" sans eux je ne saurais absolument pas où j'en suis aujourd'hui.

Table des matières

Introduction	5
Chapitre 1 :.....	7
Dispositif expérimental de photoémission et ses applications (spin-ARPES).....	7
1.1 Présentation générale.....	7
1.2 La spectroscopie de photoélectrons.....	8
1.3 La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X : XPS.....	12
1.4 La spectrométrie de photoélectrons excités par UV : UPS.....	14
1.5 Spectroscopie de photoélectrons résolue en angle ARPES.....	18
1.6 La diffraction d'électrons lents : LEED.....	24
Chapitre 2 :.....	29
Etude des propriétés chimiques et électroniques de l'isolant topologique $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ par XPS/ARPES.....	29
2.1 Introduction aux propriétés de la famille Bi_2Te_3	29
2.2 Le matériau étudié : $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$	30
2.3 Etude de la désorption du Te par XPS.....	31
2.4 Etude des propriétés électroniques du matériau par ARPES.....	37
Conclusion générale :.....	42
Références	43

Acronymes :

UHV: Ultra-high vacuum

MBE: Molecular Beam Epitaxy

LEED: Low Energy Electron Diffraction

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy

UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

ARPES: Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy

LEED: Low Energy Electron Diffraction

MDC: Momentum Dispersion Curve

EDC: Energy Dispersion Curve

Introduction

Mon stage s'est déroulé à l'institut Jean Lamour au sein de l'équipe "Surfaces et Spectroscopies". Cette équipe de recherche étudie par Spectroscopie de Photoémission et Microscopie/Spectroscopie Tunnel les propriétés électroniques des surfaces et des interfaces.

Pour cela, l'équipe a fait l'acquisition d'un nouvel équipement de photoémission résolue en spin (spin-ARPES) installé sur le Tube permettant de collaborer avec de nombreuses autres équipes de recherche de l'institut spécialistes de l'élaboration ou de la caractérisation des propriétés structurales et électroniques sous UHV.

L'objectif initial de ce stage était de contribuer aux opérations de calibration de la détection de spin du nouvel analyseur en réalisant des tests sur deux catégories de matériaux pour lesquels la mesure de la structure de bande résolue en spin présente un intérêt majeur. Il s'agissait d'une part d'étudier des matériaux ferromagnétiques caractérisés par une forte interaction d'échange conduisant à une structure de bande dépendante du spin tels que le Fe(110) ou bien le Ni(111). D'autre part, l'objectif était d'étudier les propriétés des matériaux à fort couplage spin-orbite tels que l'Au(111), Bi/Ag(111) ou bien encore des composés de la famille des isolants topologiques. En effet, pour ce type de matériau, on observe des structures de bande dépendant du spin mais sans champ magnétique appliqué ni aimantation macroscopique résiduelle. Dans les 2 cas (ferromagnétique ou couplage spin-orbite), ces matériaux sont intéressants pour la spintronique. Nous avons commencé à caractériser la surface d'Au(111) pour réaliser un premier test de calibration en spin de l'analyseur. Les expériences sont présentées dans le chapitre 1 dédié aux techniques expérimentales. Malheureusement, une panne sur la détection de spin ne nous a pas permis de réaliser ces tests et de finaliser la calibration.

Nous avons donc décidé de réorienter le sujet de stage sur une autre thématique en cours dans l'équipe. Parmi les matériaux 2D à propriétés remarquables, les couches ultra-minces d'oxydes, en particulier, de Silice 2D, ont été étudiés ces dernières années. Le dioxyde de silicium ou la silice est un matériau abondant sur terre, il peut être naturel ou synthétisé et il existe sous forme cristalline et amorphe. La silice est composée d'atomes d'oxygène et de silicium qui tendent à former des liaisons entre eux de type covalentes et ioniques (1). Sa structure poreuse qui cause un phénomène dite adsorption, fait de lui un élément nécessaire qui joue un rôle actif dans les réactions catalytiques (2). Les propriétés thermiques important de ce matériau (faible coefficient de dilatation thermique, une grande capacité de résister aux variations brusques et de la température) et sa pureté permettent son utilisation dans l'industrie de la microélectronique et dans la fabrication de dispositifs semi-conducteurs. De plus, il est considéré comme un excellent isolant grâce à sa large bande et sa forte rigidité. Il est possible d'élaborer par MBE, une et deux monocouches $SiO_{2.5}$ sur un substrat de Ru(0001). L'équipe en a déterminé récemment la structure de bande au cours d'une thèse et il était naturel d'étudier en complément l'oxyde de Germanium 2D car son élaboration est en tout point similaire. Nous avons donc préparé le substrat de Ru(0001) puis dégazé et tenté de calibrer la source de Ge. Cette fois-ci, le canon à ions s'est monté défectueux et il nous a été impossible de continuer sur cette thématique.

Nous avons donc finalement décidé de travailler sur un matériau qui ne nécessitait pas l'utilisation du canon à ions. Parmi les matériaux 2D nous sommes donc intéressés à un isolant topologique de formule $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ qu'il a été possible de préparer par désorption d'une couche de protection de Tellure. Ce matériau fait l'objet d'une collaboration entre l'équipe et d'autres équipes de l'IJL ainsi qu'un laboratoire chinois et présente des propriétés liées à la présence d'un fort couplage spin-orbite associé à une topologie singulière et présente un intérêt pour la réalisation de dispositif en spintronique.

Le manuscrit présente donc dans une première partie (chapitre 1) le dispositif expérimental utilisé ainsi que les quelques mesures que j'ai pu réaliser sur l'Au(111) et le Ru(0001). Dans le chapitre suivant (chapitre 2), je présente une analyse détaillée par XPS/ARPES du processus de désorption de l'isolant topologique, sa caractérisation ainsi qu'une comparaison aux résultats de la littérature.

Chapitre 1 :

Dispositif expérimental de photoémission et ses applications (spin-ARPES).

1.1 Présentation générale

Dans la salle tube de l'Institut Jean Lamour, l'équipe 102 dispose d'un dispositif expérimental sous ultravide formé de trois chambres principales : une chambre d'épitaxie MBE (Molecular Beam Epitaxy) munie d'un dispositif de diffraction d'électrons lents (LEED), une chambre de photoémission (analyse) reliée à la MBE par un carrefour, ainsi qu'une SAS d'introduction rapide des échantillons. La pression de base dans la chambre ultra vide (UHV) est de l'ordre 10^{-10} - 10^{-11} mbar pour éviter la contamination et protéger l'environnement proche de l'échantillon. On utilise les pompes à vide primaires (pompes à palettes) pour assurer un vide de 10^{-2} mbar et secondaires (pompes turbo moléculaires) pour atteindre un vide de pression de l'ordre de 10^{-8} mbar.

Ensuite les différentes chambres sont chauffées à une température d'environ 150°C pour désorber les molécules d'eau. Après l'étuvage, on met en route la pompe ionique ainsi qu'une pompe à sublimation de titane pour atteindre une pression de 10^{-11} mbar. Les chambres UHV sont reliées entre elles par des tubes de transfert et sont séparées par des vannes manuelles ce qui permet de les isoler et de travailler indépendamment dans d'autres chambres. Ces trois chambres sont interconnectées ce qui rend possible l'élaboration des matériaux, leur étude structurale ainsi que la caractérisation des propriétés électriques. Enfin, la connexion au TUBE principal permet d'utiliser les moyens d'élaboration et de caractérisation (supérieur à 20 dispositifs) présents sur le tube.

La chambre d'épitaxie par jets moléculaires : La chambre d'épitaxie sert à élaborer les échantillons par différentes techniques. L'échantillon est ensuite caractérisé par diffraction d'électrons lents avec un appareil LEED Omicron. Nous préparons les interfaces métalliques à l'aide de cellules d'évaporation par effet joule comme par exemple (cellule de Knudsen) pour évaporer le Ge sur des surfaces de Ru(0001). La chambre d'épitaxie est aussi munie d'un canon à ions, permettant de nettoyer les surfaces par bombardement ionique avec des ions Ar^+ d'énergie cinétique variant entre 500 eV et 4 keV . Après bombardement, les échantillons peuvent être recuits à des températures allant jusqu'à 1300 K , à l'aide d'un chauffage par effet joule situé sur l'étage chaud du manipulateur. Pour l'élaboration de couches minces la chambre d'épitaxie est munie de cellules d'évaporation par effet Joule ainsi que d'une cellule d'évaporation par bombardement électronique (EFM3 omicrons) et une cellule par effusion (chauffage par rayonnement) (cellule de Knudsen). Le flux d'évaporation est contrôlé à l'aide d'une microbalance à quartz pilotée par un fréquencesmètre, ce qui permet de mesurer la quantité de matière déposée avec une très grande précision. Pendant l'évaporation, le substrat peut être maintenu à une température entre 80 K et 300 K sur l'étage "froid" du manipulateur, ou entre 300 K et 1300 K sur l'étage "chaud" du manipulateur.

Le carrefour : le carrefour est une zone de transfert entre la MBE et la chambre de photoémission. Il est muni d'une SAS d'introduction rapide qui permet d'introduire l'échantillon sans contaminer le dispositif.

À l'intérieur se trouve un ascenseur de plusieurs étages où on peut introduire jusqu'à 6 échantillons ou substrats en attente d'être utilisés. Le carrefour est connecté au tube *UHV* dont l'intérêt est de donner accès aux autres dispositifs d'élaboration et de caractérisation physico-chimique.

La chambre de photoémission (ou d'analyse) : La chambre de photoémission est munie d'un tube à rayons X avec une anode en Aluminium Al, dont la raie d'émission la plus intense est appelé raie $K\alpha$ d'une énergie de 1486.6 eV . Elle contient aussi un analyseur hémisphérique SCIENTA DA30-L à très haute résolution en énergie et en angle, ainsi que 2 lampes *UV* à décharge, l'une où on utilise l'hélium, caractérisé par deux raies, He I d'énergie de photons $h\nu = 21.22\text{ eV}$ et He II d'énergie $h\nu = 40.82\text{ eV}$, et l'autre où on utilise le Xénon d'énergie de photons $h\nu = 8.44\text{ eV}$. On dispose d'un cryostat porte-échantillons à 5 degrés de liberté (θ et *tilt* pour les mouvements de rotation et x, y et z pour les mouvements de translation), qui permet d'orienter l'échantillon en le maintenant à une température comprise entre 8.5 K et 400 K et permet d'effectuer de la photoémission résolue angulairement.

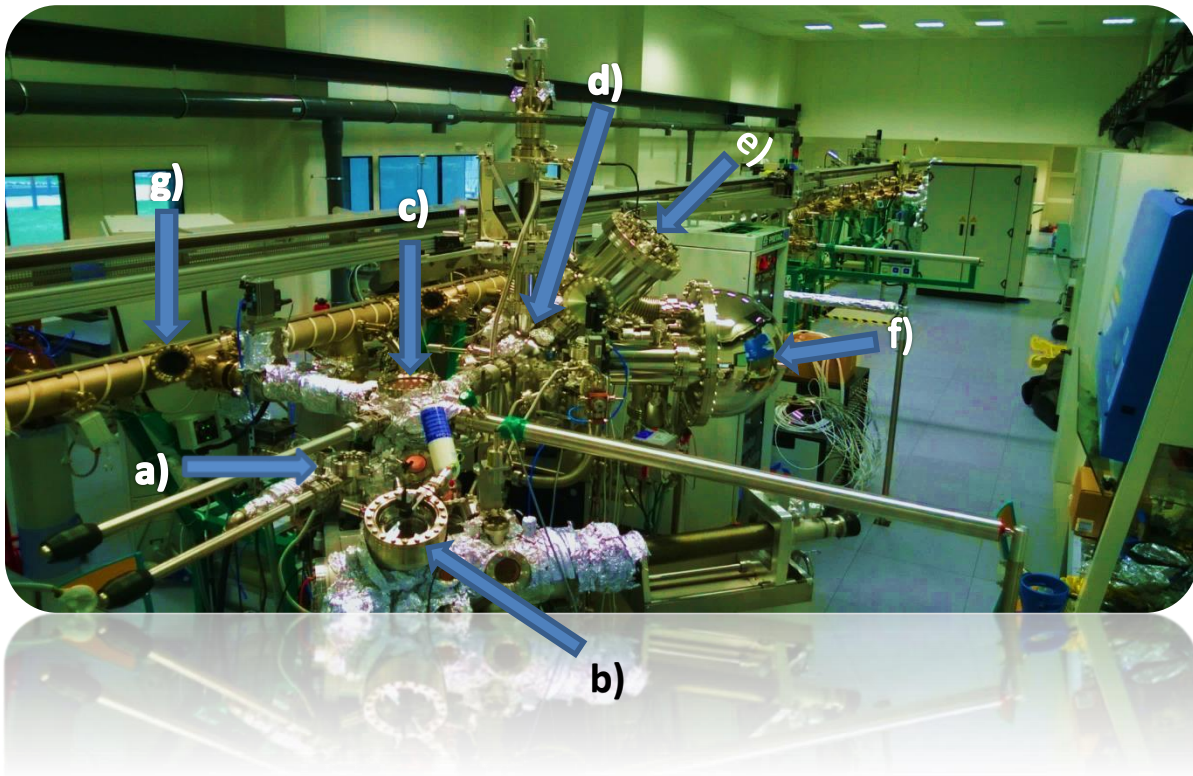


Figure 1.1 : Vue générale du bâti de spin-ARPES dans la salle tube – a) SAS d'introduction ; b) Chambre MBE ; c) Carrefour ; d) Chambre d'analyse ; e) Monochromateur des rayons X ; f) Analyseur Scienta ARPES ; g) Tube UHV.

L'effet photoélectrique, correspondant à l'absorption d'un photon par la matière et l'émission d'un électron, a été découvert expérimentalement pour la première fois en 1887 par Hertz et expliqué théoriquement par Einstein en 1905. (3) La spectroscopie de photoélectrons (*PES*) est basée sur

l'interaction photon-matière. Cette technique peut être résolue en angle d'émission des photoélectrons (*ARPES* pour Angle Resolved Photoemission Electron Spectroscopy) et devient alors un outil majeur pour étudier la structure de bande des matériaux. La résolution en vecteur d'onde des photoélectrons collectés permet de réaliser des mesures directes de la dispersion des états électroniques d'un cristal. Ainsi en déterminant la structure de bande dans l'espace réciproque, la technique de photoémission *UV* est complémentaire de la spectroscopie tunnel qui donne des informations sur la densité d'états locale (LDOS) dans l'espace réel. Le couplage de ces 2 techniques est l'about principal de l'équipe surfaces et spectroscopies pour mener à bien les études.

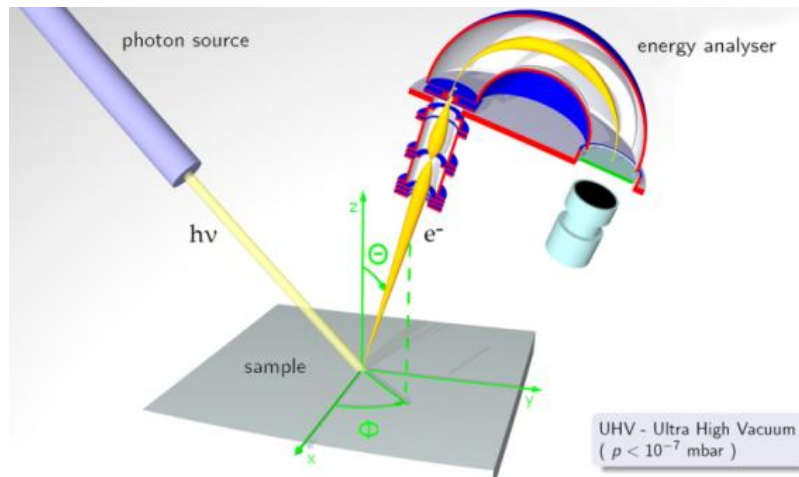


Figure 1.2 : Schéma de principe d'une expérience de photoémission résolue en angle.

Principe de base :

Lorsqu'un solide est exposé sous un faisceau monochromatique de photons d'énergie $h\nu$, un photon peut être absorbé par un électron et un seul, qui d'un état électronique initial, est excité avec conservation du moment vers un état final inoccupé de plus haute énergie. La conservation du moment est liée au fait que le vecteur d'onde du photon est négligeable dans cette gamme d'énergie, la conservation du vecteur d'onde se fait modulo un vecteur du réseau réciproque pour des milieux périodiques. Si l'énergie de l'état final est supérieure à la barrière de potentiel du vide (ou travail de sortie ϕ_s du matériau), le photoélectron pourra sortir du matériau et être détecté par l'analyseur de photoémission (figure 1.2). La mesure de l'énergie cinétique de l'électron dans l'état final à l'extérieur du solide E_c permet si l'on connaît le travail de sortie ϕ_s , de déterminer l'énergie de l'électron dans l'état initial. Pour cela nous utilisons la conservation d'énergie:

$$E_i = h\nu - E_c - \phi_s$$

Où E_i est l'énergie de liaison de l'électron dans le cristal définie par rapport au niveau de Fermi, E_c est l'énergie cinétique du photoélectron, et ϕ_s est le travail de sortie du matériau, c'est-à-dire l'énergie minimale à donner aux électrons du niveau de Fermi pour extraire ces derniers. L'énergie des photons incidents doit donc être suffisamment importante pour vaincre au minimum ce travail de sortie, qui vaut généralement quelques eV . Par ailleurs, l'énergie de photon doit être adaptée au type d'états électroniques étudiés.

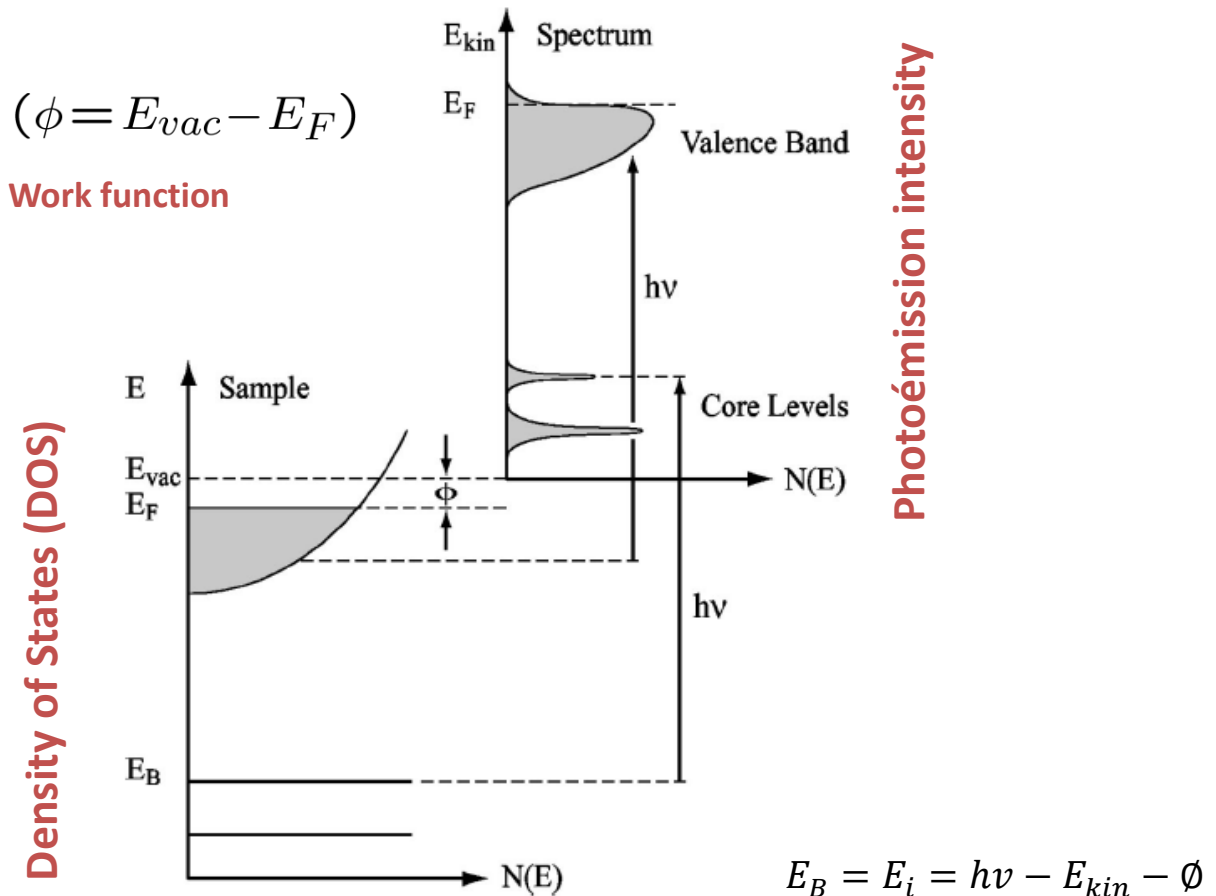


Figure 1.3 : Représentation schématique du processus de photoémission en XPS et UPS.

Pour la photoémission de la bande de valence (*UPS*), on utilise les photons *UV* d'énergie comprise entre $6 eV$ et $40 eV$, on mesure alors la densité d'états de la bande de valence du matériau ou bien les relations de dispersion si on utilise la résolution angulaire. Pour des photons de plus haute énergie, (dans le domaine des rayons *X*), on peut avoir accès non seulement aux états de la bande de valence mais également aux états de cœur (figure 1.3). Pour sonder les électrons des niveaux de cœur des atomes, nous utilisons donc des photons *X* mous d'énergie comprise entre $50 eV$ et $2000 eV$. Les fonctions d'ondes des électrons de cœur sont très localisées et ont donc un caractère atomique. Les raies de

photoémission correspondantes apparaissent donc comme des pics et constituent une signature des différents éléments constituant l'échantillon. Avec l'XPS, on peut donc faire une analyse élémentaire qualitative (tous les éléments sont détectables, sauf H et He), mais on peut aussi réaliser une analyse quantitative et pour obtenir des informations sur les formes chimiques des éléments détectés (comme le type de liaison, le degré d'oxydation...).

Le principe de la photoémission peut être décrit par un modèle « à trois étapes » : (4)

1) Photoexcitation de l'électron dans le solide :

C'est l'absorption optique par un électron décrit par une onde de Bloch.

2) Propagation du photoélectron vers la surface :

Les électrons secondaires se manifestent par un fond continu dans le spectre et un libre parcours moyen fini qui en découle, dépend de l'énergie cinétique des électrons $\lambda = f(E_k)$ (fig 1.4 (b)).

3) Franchissement vers la surface :

L'électron peut finalement sortir du solide dans une condition où son énergie cinétique dans la direction normale à la surface est suffisante pour franchir la barrière de potentiel entre son énergie dans la bande et son état ionisé.

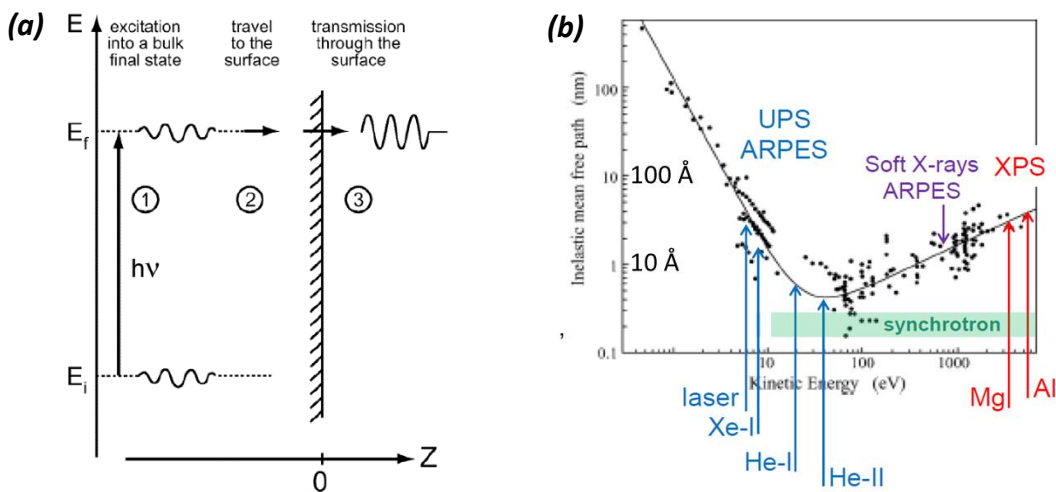


Figure 1.4 (a) : Le modèle à trois étapes qui décrit le processus de photoémission. (b) : Courbe "universelle" du libre parcours moyen (longueur de pénétration) des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique

1.3 La spectroscopie de photoélectrons excités par rayons X : XPS

L'XPS, connu initialement sous le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse chimique largement utilisée pour étudier la composition chimique des surfaces solides. L'XPS permet de décrire les propriétés physico-chimiques des surfaces et interfaces, et de déterminer la présence de contaminants sur la surface d'un échantillon (5) ou bien encore de sonder l'environnement local d'un atome, comme par exemple dans notre cas le Tellure (le caractère métallique VS l'oxyde de Tellure).

Pour effectuer des mesures de photoémission, il est nécessaire d'utiliser une source de rayonnement. Parmi les sources permettant de produire un rayonnement X pour étudier les niveaux de cœur, on a utilisé une source de rayons X où des électrons de grande énergie (quelques keV) émis par un filament (cathode) parcouru par un courant électrique, sont accélérés sous l'effet d'une différence de potentiel élevé (plusieurs dizaines de keV) vers une anode en métal pur (anticathode) refroidie par un circuit d'eau. (6) Ces sources vont exciter les électrons de cœur. Des photons X sont émis lors de la désexcitation sous la forme d'un rayonnement continu « Bremsstrahlung » et d'un spectre de raie. Cette anode est en aluminium dans notre cas (1486.6 eV), le signal de l' $Al K\alpha$ est ici monochromatisé conduisant à une résolution de 0.25 – 0.3 eV (largeur d'excitation) au lieu de 0.8 – 1 eV pour un tube classique de basse résolution.

Un exemple de spectre XPS est donné dans la figure 1.5. L'axe des Y définit l'intensité (en u.a) proportionnelle au nombre de photoélectrons émis, et l'axe des X est l'énergie de liaison des photoélectrons (en eV). L'intensité du signal XPS pour un élément donné est liée à la concentration en surface et en subsurface, la position dans le système, la section efficace d'ionisation et l'énergie d'excitation. Par exemple, nous avons étudié une surface de Ru(0001) préparée par un cycle de bombardement/recuit à 1000 °C. La surface de ruthénium devient propre comme illustre la figure 1.5, on observe sur le spectre les pics de l'atome de ruthénium qui correspondent aux différents niveaux de cœur, notamment les états Ru3s, 3p et 3d ainsi que la bande de valence qui est toujours à la faible énergie de liaison ($E_i \approx 0 - 12 eV$). L'absence des pics de photoémission de l'oxygène ($E_i = 530 eV$) et du carbone ($E_i = 270 eV$) indique bien la propreté de la surface.

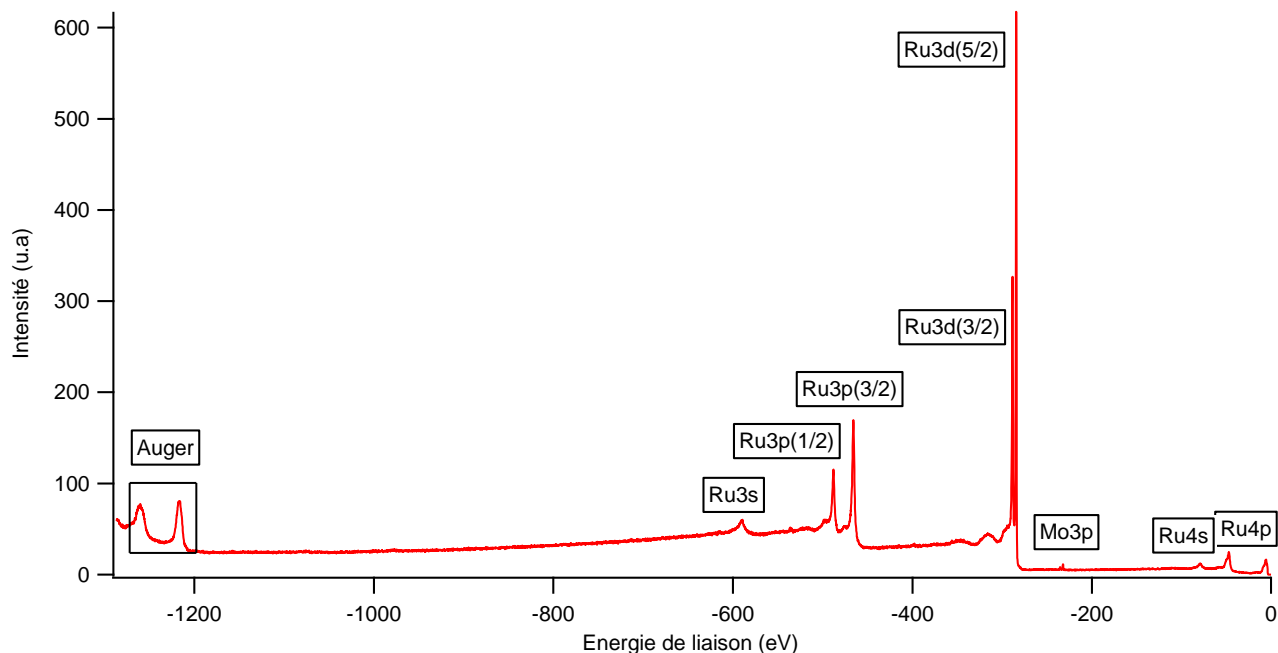


Figure 1.5 : Spectre expérimental Ru(0001) mesuré par photoémission XPS à une énergie de photon de 1486.6 eV sur un support Molybdène.

La présence des 2 raies du $Ru3d$ (le doublet $Ru3d_{3/2}^3$ et $Ru3d_{5/2}^5$), est liée à la présence du couplage spin-orbite (l'interaction entre le spin d'une particule et son mouvement). Plusieurs états sont vus : états s = singulets et états p,d,f = doublets par interaction de spin-orbite. Finalement, l'intensité du signal XPS a comme formule $I_{XPS} = k \times \rho \times \sigma_X$ avec k la sensibilité de l'appareillage, ρ la densité d'états ou Nombre d'atomes sondés en XPS et σ_X la section efficace d'interaction. Pour voir cet effet plus clairement, on présente le spectre du $Ru3d$ détaillé dans la figure ci-dessous. Plusieurs sites cristallographiques et de différentes raies ou couples de raies sont présentes. La différence entre le couple $Ru3d_{3/2}^3$ et $Ru3d_{5/2}^5$ (fig 1.6) est le couplage spin-orbite et le ratio est de 6/4 (le rapport de dégénérescence).

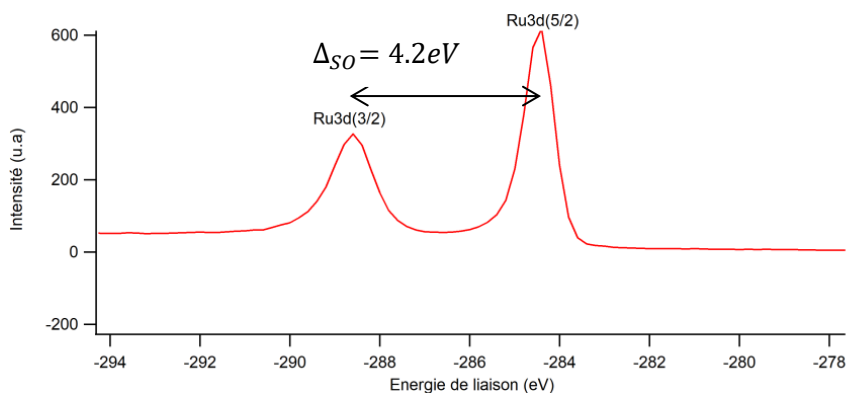


Figure 1.6 : Spectre expérimental du $Ru3d$ mesuré par XPS.

1.4 La spectrométrie de photoélectrons excités par UV : UPS

La **spectrométrie photoélectronique UV** (en anglais **UV photoelectron spectroscopy : UPS**) est une méthode de spectrométrie photoélectronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons ultraviolets (UV). Elle est utilisée pour étudier les niveaux d'énergie de la couche de valence, la bande de valence, la structure de bande et les relations de dispersion.

Cette méthode a été développée originellement pour des molécules en phase gazeuse en 1962 par David W. Turner. Plus tard, Richard Smalley modifia la technique et utilisa un laser UV pour exciter l'échantillon, afin de mesurer l'énergie de liaison d'électrons de clusters moléculaires gazeux. (7)

Selon la loi photoélectrique d'Einstein pour une molécule libre, l'énergie cinétique (E_c) d'un photoélectron émis est :

$$E_c = h\nu - I$$

Où h est la constante de Planck, ν est la fréquence de la lumière ionisante, et I est une énergie d'ionisation qui correspond à l'énergie d'une orbitale moléculaire occupée (pas nécessairement la plus haute).

La méthode utilisant des photons ultraviolets (UPS) Comme source de photons, emploie une lampe à décharge d'hélium qui émet à une longueur d'onde de 58,4 nm (ce qui correspond à une énergie de 21,2 eV) dans l'ultraviolet à vide. Avec cette source, le groupe de Turner atteint une résolution en énergie de 0,02 eV. Avec la lampe UV (He et Xe) on a une résolution de 1 meV qui est beaucoup plus petit par rapport à la résolution de sources X (250 – 300 meV et 800 – 1000 meV) et pour la plus haute résolution on utilise la source Al monochromatisée. L'angle d'incidence de la lumière, la polarisation et le plan d'incidence (par rapport à la surface, le réseau cristallin) déterminent la fonction spectrale $A(k, E)$ pour le processus d'excitation. Les spectres UPS ont également une forte dépendance angulaire pour l'électron excité, ce qui donne des informations sur la structure de la bande dans l'espace des vecteurs d'onde \vec{k} , on a accès aussi à la structure de bande de surface et en particulier aux états de surface. Jusqu'à présent, nous avons parlé d'UPS pour trouver des informations sur la structure de bande, ce sont les propriétés du solide 3D.

On présente en figure 1.7 (a) un schéma de principe des alignements des niveaux d'énergie entre l'analyseur et le matériau et en 1.7 (b) un spectre typique enregistré en UPS et dont l'axe des x est gradué en énergie cinétique. Si on effectue la mesure sur un métal on peut déterminer le travail de sortie de l'analyseur en mesurant l'énergie cinétique de Fermi : $E_F = h\nu - \phi_S^{ana}$. En analysant le "cut-off" des électrons secondaires et en considérant que celui-ci est donné par la différence de travail de sortie entre celui de matériau et celui de l'analyseur, on a accès au travail de sortie du matériau (fig 1.7 (a)). En déterminant la coupure basse d'énergie cinétique et la coupure élevée d'énergie cinétique (niveau de Fermi pour le métal) pour le spectre d'UPS avec une certaine énergie de photons, la fonction de travail du matériau peut être obtenue à partir de $\phi = h\nu - \Delta E$.

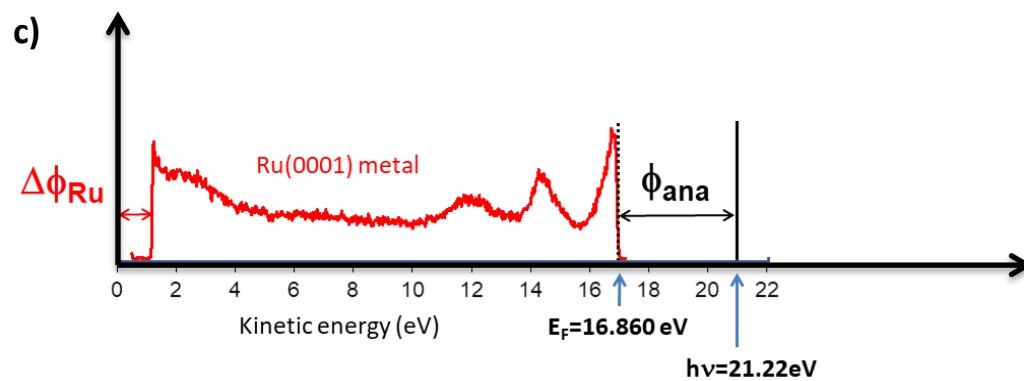
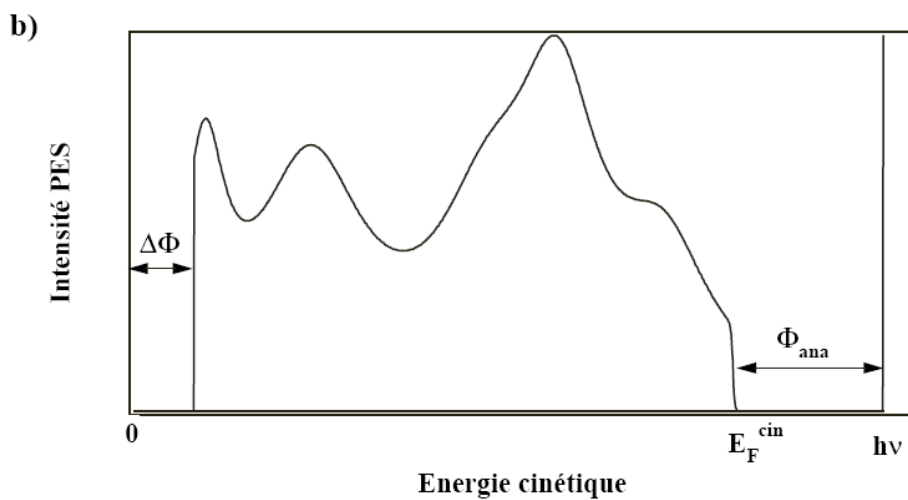
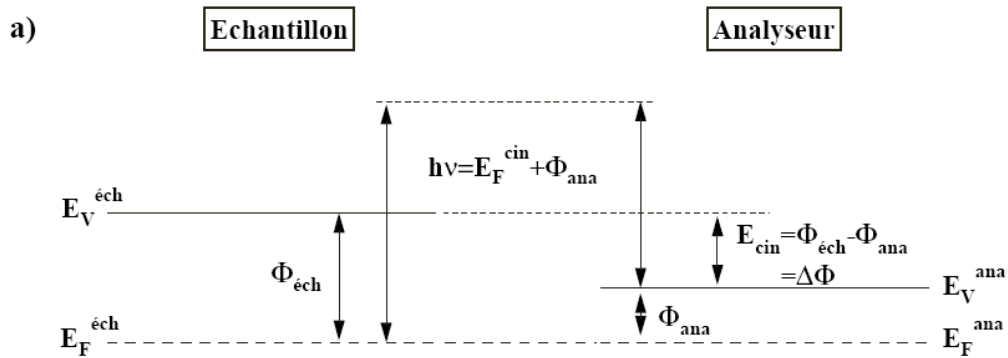
Pour les spectres expérimentaux, on remarque une haute résolution dans la gamme UV (Largeur de ligne spectrale de Source UV ≈ 1 meV) et une mauvaise résolution en rayons X (largeur de raie des sources de rayons X $\approx 0,85-1$ eV diminue jusqu'à 250 meV si monochromatisé)

La spectrométrie photoélectronique UV a vécu une récente renaissance due à la disponibilité croissante des synchrotrons comme sources de lumière qui peuvent fournir des photons monochromatiques dans une gamme large d'énergie.

$\Delta\phi$ est la différence du travail de sortie de l'échantillon et du travail de sortie de l'analyseur.

Dans la figure 1.7 (c) : on présente un spectre expérimental en énergie cinétique de photoémission UPS mesuré sur le substrat métallique Ru(0001), à droite, on peut déterminer le travail de la sortie de l'analyseur par rapport au niveau de Fermi donc on peut déduire le travail de la sortie du matériau, puis à gauche, au niveau des électrons secondaires, on peut mesurer $\Delta\phi$. Après une coupure au niveau de Fermi, on remarque que la différence d'énergie entre la valeur au niveau de Fermi et la valeur de l'énergie de photons correspond au travail de la sortie de l'analyseur. Et ensuite, on présente le spectre de Ru métal comparé au spectre du semi-conducteur dans la figure 1.7 (d), on voit qu'il n'y a pas de densité d'états dans les 2 premiers eV donc on mesure la partie occupée de la bande interdite.

Le diagramme d'énergie dans la figure 1.8 montre qu'on utilise les photons UV pour mesurer la densité d'états de la bande de valence, et les photons des rayons X pour exploiter les niveaux de cœur.



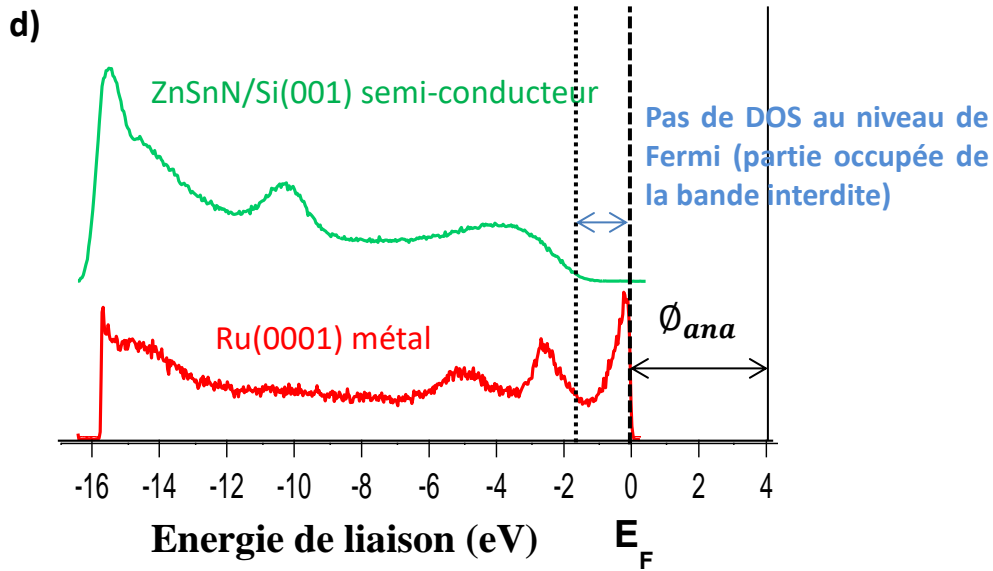


Figure 1.7 (a) : figure montrant les énergies Fermis et les travaux de sorties de l'échantillon et de l'analyseur. (b) : Spectre expérimental de photoémission UPS. (c) : spectre expérimental de photoémission UPS mesuré sur le substrat métal Ru(0001) en fonction de l'énergie cinétique avec la loi de conservation de l'énergie : $E_B = +hv - E_{kin} - \Phi_{ana}$. (d) : spectre expérimental de photoémission UPS mesuré sur le substrat métal Ru(0001) en fonction de l'énergie de liaison.

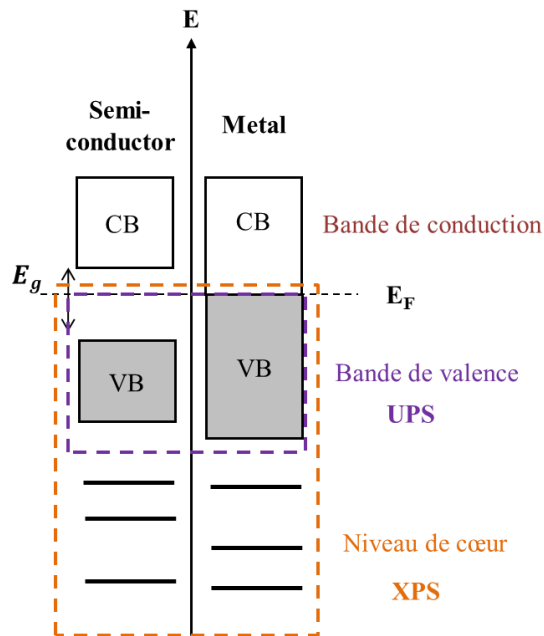


Figure 1.8 : l'état électronique mesuré par un spectre de photoémission pour un semi-conducteur et un métal.

1.5 Spectroscopie de photoélectrons résolue en angle ARPES

La spectroscopie photoélectronique résolue en angle (ARPES) est une technique qui permet d'étudier directement la structure électronique des solides en observant la distribution des électrons dans l'espace réciproque. Elle nous permet de déterminer l'énergie et la quantité de mouvement d'un électron et d'obtenir donc un diagramme de bandes détaillé sous la forme de la mesure des relations de dispersion et des surfaces de Fermi des matériaux. (8)

L'ARPES donne des informations sur les relations de dispersion des électrons de valence dans le solide étudié.

D'un point de vue expérimental, les photoélectrons sont collectés par un analyseur hémisphérique. A l'IJL, nous utilisons le modèle DA30-L de Scienta. Il est nécessaire de travailler sous ultravide afin que les électrons émis ne subissent pas de collisions inélastiques et conservent ainsi l'information sur l'énergie de liaison dans le matériau. A l'entrée de l'analyseur, un système de lentilles électrostatiques focalise le faisceau d'électrons. Le rôle fondamental de l'analyseur est de trier les électrons en fonction de leur énergie cinétique. Pour cela, l'idée de base est d'appliquer des potentiels électriques sur les hémisphères interne et externe, en fonction de la géométrie de l'appareil (rayons des hémisphères), un jeu de tensions donné filtrera les électrons possédant une énergie cinétique bien déterminée, de sorte que ces derniers pourront être détectés en sortie de l'analyseur. Si l'énergie cinétique n'est pas adaptée, les électrons suivent des trajectoires qui les mènent sur les parois. En pratique, les électrons sont ralentis ou accélérés pour qu'ils aient à l'entrée de l'analyseur une énergie constante, appelée Pass Energy (PE), qui est typiquement comprise entre 2 – 20 eV en UPS et 20 – 200 eV en XPS. L'une des caractéristiques importantes de cet analyseur est la détection bidimensionnelle. Ce détecteur est capable de déterminer précisément l'énergie cinétique des électrons émis et leur angle d'émission dans un plan donné (tri des électrons en fonction de E et θ). Des Micro-Channel Plate (MCP) multiplie les électrons par un facteur 10^3 - 10^4 en gardant l'information spatiale et la détection qui se fait par impact sur un écran fluorescent est mesuré par une camera CCD. Dans le mode angulaire on obtient une cartographie d'intensité, en fonction de l'énergie et de l'angle d'émission et en mode spatial, en fonction de l'énergie et de la position horizontale des photoélectrons émis.

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de mesurer à la fois l'énergie cinétique E_c et l'angle d'émission θ des photoélectrons. La mesure de l'angle d'émission permet de remonter au vecteur d'onde en utilisant les lois de conservation du vecteur d'onde de l'électron lors du franchissement de la surface (figure 1.9). En effet, seule la composante parallèle du vecteur d'onde est conservée lors du processus de réflexion à travers la surface. La composante perpendiculaire est modifiée par la marche d'énergie à franchir dans la direction perpendiculaire à la surface. L'énergie cinétique d'un électron libre est donnée par la relation suivante :

$$\frac{\hbar^2(k_{//})^2}{2m^*} + \frac{\hbar^2(k_{\perp})^2}{2m^*} = E_c$$

Dans l'hypothèse d'un électron libre pour le photoélectron on doit avoir :

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_{\perp}^2 \geq E_v - E_0$$

La composante perpendiculaire doit au minimum égale à $E_v - E_0 = V_0$ avec V_0 : variation de l'énergie potentiel entre l'électron de la bande et l'électron dans le vide. La composante parallèle de vecteur d'onde \vec{k} est conservée lors de la transmission dans le vide, de sorte que la quantité de mouvement du photoélectron à l'extérieur du cristal $\vec{p}_{//}$ s'écrit : $\frac{\vec{p}_{//}}{\hbar} = \vec{k}_{//}$

La composante parallèle $\vec{k}_{//}$ et l'énergie cinétique $E_c = \hbar^2 k_{//}^2 / 2m_e$ sont donc reliées par l'équation suivante :

$$k_{//}^{ext} = k_{//}^{int}$$

On a donc :

$$|\vec{k}_{//}| = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} E_c} \sin \theta$$

$$|\vec{k}_{\perp}| = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_c \cos^2 \theta + V_0)}$$

Ainsi, connaissant θ et E_c on peut extraire expérimentalement $k_{//}$ et déterminer les relations de dispersion $E(\vec{k}_{//})$. Pour déterminer k_{\perp} il est nécessaire de connaître V_0 c'est-à-dire la marche de potentiel pour extraire l'électron de sa bande à l'intérieur du cristal vers le vide.

Une façon de connaître $E(\vec{k}_{\perp})$ consiste à faire varier l'énergie incidence à l'aide du rayonnement synchrotron pour faire varier l'énergie cinétique à V_0 constant et pour un angle d'émission = \emptyset (émission normale) et ainsi reconstruire les relations de dispersion $E(\vec{k}_{\perp})$.

En raison de la symétrie de translation associée à la surface, la composante parallèle du vecteur d'onde est conservée, soit :

$$\vec{k}_{//} = \vec{K}_{//} + \vec{G}_{//}$$

Où \vec{K} est le vecteur d'onde caractérisant l'état de Bloch du solide dans lequel l'électron se trouve initialement. L'émission du photoélectron implique l'échange éventuel d'un vecteur $\vec{G}_{//}$ du réseau réciproque. Ceci conduit aux différents cônes d'émission de Mahan. En général, l'émission dans le premier cône ($\vec{G}_{//} = \vec{0}$). (9)

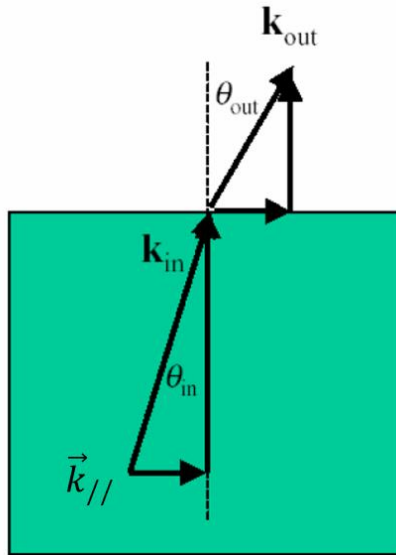


Figure 1.9 : Lois de conservation de vecteur d'onde $\vec{k}_{//}$.

La détection et la mesure des photoélectrons émis par la surface à différents angles permet de tracer des bandes en physique de la matière condensée. Ce processus constitue la mesure ARPES. L'ARPES est utilisée pour sonder la structure électronique du solide, des surfaces et interfaces qui sont décrits par les bandes d'énergie. Pour les électrons délocalisés, et selon le théorème de Bloch on constate que l'énergie est périodique et la périodicité c'est le réseau réciproque.

L'ARPES donne donc une image des états électroniques occupés dans l'espace réciproque. En pratique, l'échantillon est orienté vis-à-vis de l'analyseur de sorte que les photoélectrons possèdent un vecteur d'onde parallèle aligné avec une direction de haute symétrie de la zone de Brillouin de la surface. La manière la plus simple de représenter les mesures ARPES est de montrer l'image formée sur le détecteur, c'est-à-dire la carte d'intensité $I(E_c, \theta)$, qui peut être ensuite transformée en $I(E_i, K_{//})$.

Afin de montrer le principe d'une mesure de photoémission résolue en angle, on a pris l'exemple de la mesure de la dispersion de l'état de surface de l'Au(111).

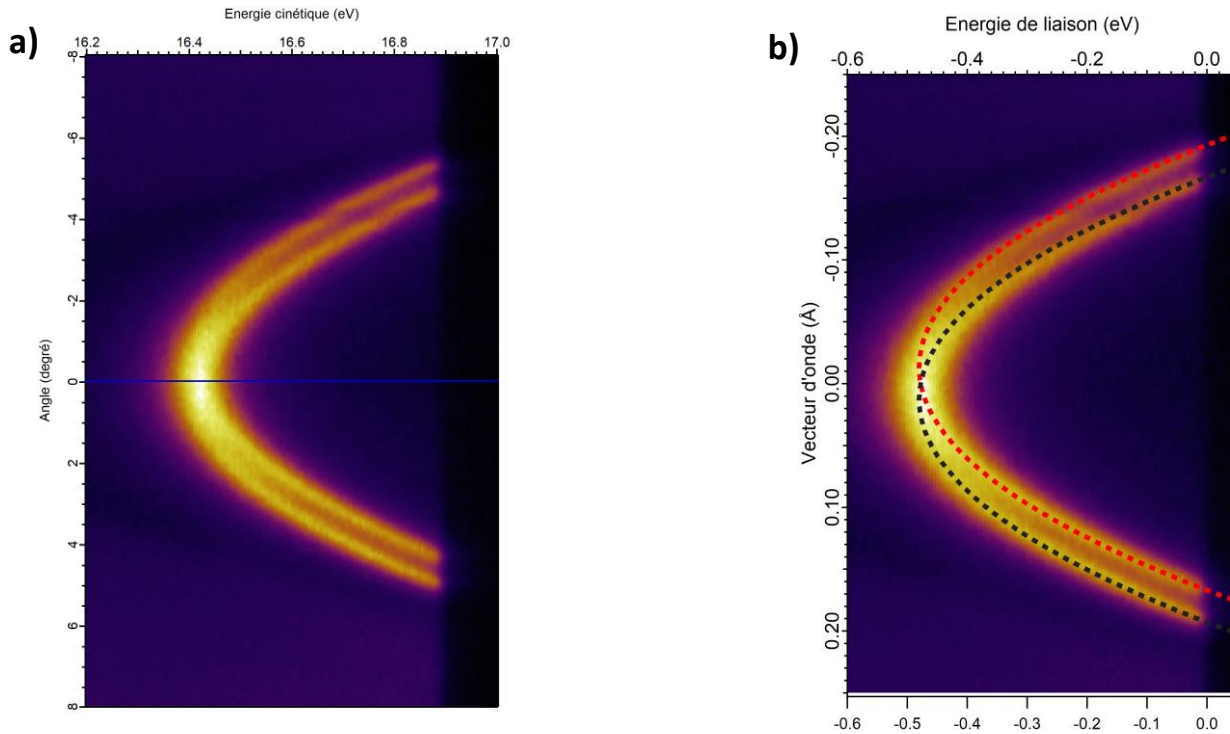


Figure 1.10 (a) : Dispersion de la surface Au(111) mesurée par photoémission résolue en angle ARPES en fonction de l'énergie cinétique E_c et l'angle d'émission θ . (b) : Dispersion de l'état de Shockley de la surface Au(111) mesurée par photoémission résolue en angle, montrant deux bandes décalées par l'interaction spin-orbite.

D'abord, dans la figure 1.10 (a), on a mesuré l'intensité en fonction de l'énergie cinétique et l'angle d'émission $I(E_c, \theta)$, après on retransforme en $I(E_i, k_{//})$ par l'intermédiaire de la conservation du vecteur d'onde et de l'énergie. Ensuite, on voit une dispersion parabolique avec deux paraboles, la relation de dispersion de l'état de surface de l'or s'écrit comme suivante en ajoutant un couplage spin-orbite dit de Rashba :

$$E_{\pm}(k_{//}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*} \pm \alpha_R |k_{//}|$$

En ce qui concerne les états de surface, quatre critères sont énumérés ci-dessous : (10)

- Aucune dépendance vectorielle verticale pour les états de surface, le même $E_i(k_{//})$ doit être observé pour différentes énergies de photons.
- Pour l'émission normale, $k_{//} = 0$, il n'y a pas de dispersion (changement de la position de l'énergie de liaison maximale) contrairement à la masse.
- La bande d'émission de surface tombe dans la bande interdite.

- L'absorption des gaz (contamination) a de forts effets sur la photoémission des états de surface. Cependant, parfois la photoémission à partir de bandes en volume est également sensible au changement environnant, et les états de potentiel d'image sont moins sensibles à la contamination que les états de surface dérivés de cristaux.

L'état de surface de l'Au(111) mesuré à température $T=73\text{ K}$ est utilisé comme test de la bonne résolution de l'expérience. Donc on a utilisé l'or comme étalon. Après l'ajustement nous permet de remonter aux paramètres suivants :

L'énergie : $E_0 = -475\text{ meV}$

L'effet spin-orbite : $\Delta k_{SO} = 0.023\text{ \AA}^{-1}$

La masse effective : $m^* = 0.255 m_e$

Le terme de Rashba : $\alpha_R = 0.33\text{ eV \AA}$

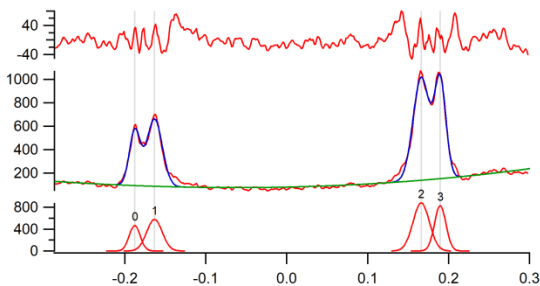
Positions de $k_F(\text{\AA}^{-1})$: -0.188 / -0.163 / 0.166 / 0.190

FWHM (eV) : 0.025/0.024

Position : $E_0 = -0.475\text{ eV}$

FWHM : 54.437 meV

a)



b)

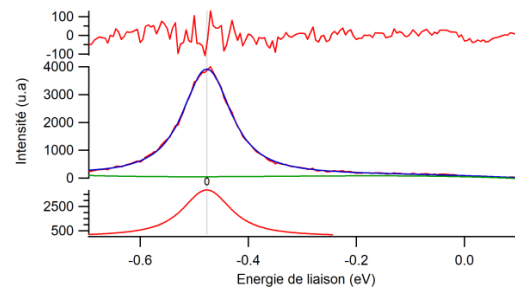


Figure 1.11 (a) : Exploitation du spectre ARPES d'Au (111) pour une coupe verticale appelée **MDC** au niveau de Fermi. (b) : Coupe horizontale au point du croisement des 2 courbes de spin up et spin down ou **EDC** au bas de bande.

Puis on réalise une coupe à énergie constante dans le spectre ARPES (appelée MDC : Momentum Dispersion Curve). Elle permet de vérifier la valeur du couplage spin orbite concernant le vecteur d'onde et d'apprécier directement la résolution en angle de l'analyseur. Le résultat de cette coupe réalisée au niveau de Fermi est donné par la figure 1.11(a), ensuite, on réalise une coupe à vecteur d'onde constant (appelée EDC : Energy Dispersion Curve), elle permet de vérifier la largeur du bas de bande.

Dans les figures ci-dessus, on mesure la largeur à mi-hauteur (FWHM) et les positions des pics.

L'effet du couplage spin-orbite sur la structure de bandes des solides a suscité un intérêt considérable dans les années 1950-1970, notamment pour les calculs de structure de bande dans les semi-conducteurs. Cet effet relativiste provient du mouvement de l'électron dans le potentiel des ions du cristal. Un électron relativiste qui déplace dans un potentiel crée par les ions du cristal va subir un champ magnétique qui va interagir avec le spin de l'électron. (11) L'Hamiltonien correspondant va s'écrire :

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

Dans l'approximation du potentiel central (cas des atomes), le couplage spin-orbite peut s'écrire :

$$H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$$

Où \vec{L} est le moment cinétique orbital et \vec{S} le moment cinétique du spin. Cette forme de l'Hamiltonien a donné son nom à l'interaction de spin-orbite. L'effet du couplage spin-orbite dans un potentiel central est de lever la dégénérescence entre des états de différents moments cinétiques total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, comme par exemple les états $p_{3/2}$ et $p_{1/2}$ pour des états de moment cinétique $L = 1$. Ensuite l'énergie dépend de J, L et S avec : $E \propto \lambda \left(\frac{J^2 - L^2 - S^2}{2} \right)$.

En 1960 Rashba a introduit un modèle décrivant le couplage spin-orbite dans un gaz bidimensionnel d'électrons presque libres []. Dans ce cas le gradient de potentiel n'est non nul que dans la direction perpendiculaire à la surface, $\vec{\nabla}V = \frac{dV}{dz} \cdot \vec{e}_z$, l'impulsion $\vec{p} = \vec{p}_{//} = \hbar \vec{k}_{//}$ où $\vec{k}_{//}$ est le vecteur d'onde parallèle à la surface. La figure 1.12 (a) schématise cette situation. L'Hamiltonien s'écrit alors :

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

Où le facteur α_R , appelé terme de Rashba, est une mesure de l'intensité du couplage proportionnelle au gradient du potentiel. D'après la forme de l'Hamiltonien et la figure 1.12 (a), on peut remarquer que la polarisation, située dans le plan de surface et perpendiculaire au vecteur d'onde, sera affectée par le couplage spin-orbite. On peut très facilement montrer que l'effet de l'Hamiltonien de Rashba est une levée de dégénérescence de spin proportionnelle au vecteur d'onde parallèle, de sorte que la relation de dispersion s'écrit :

$$E_{\pm}(k_{//}) = E_0 + \frac{\hbar^2 k_{//}^2}{2m^*} \pm \alpha_R |k_{//}|$$

On peut l'écrire par une manière différente :

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

$$\text{Avec } \alpha_R = \frac{\hbar^2}{2m^*} \cdot \Delta k_{//}$$

L'interaction spin-orbite conduit donc à deux paraboles d'électrons presque libres séparées en vecteur d'onde k , chacune corresponde à une direction de spin opposée. La polarisation en spin est dans le plan. La surface de Fermi est donc constituée de deux cercles concentriques correspondant aux deux polarisations opposées, ce qui est schématisé en figure 1.12 (b). La polarisation "tourne" dans le sens inverse des aiguilles d'une montre pour la surface de Fermi intérieure et dans le sens opposé pour la surface extérieure. Dans ce modèle d'électrons libres les bandes sont donc 100% polarisées en spin. Cela a conduit les chercheurs à rechercher des matériaux à fort couplage spin-orbite (spin-orbite géant, famille (Bi/Ag(111))). On remarque dans le tableau ci-dessous que $\alpha_R(\text{Bi/Ag}(111)) \gg \alpha_R \text{Au}(111)$, cette différence est due à l'alliage d'un très grand potentiel.

	Au(111)	Bi/Ag(111)
$\alpha_R(\text{eV \AA})$	0.33 (12)	3.05 (13)

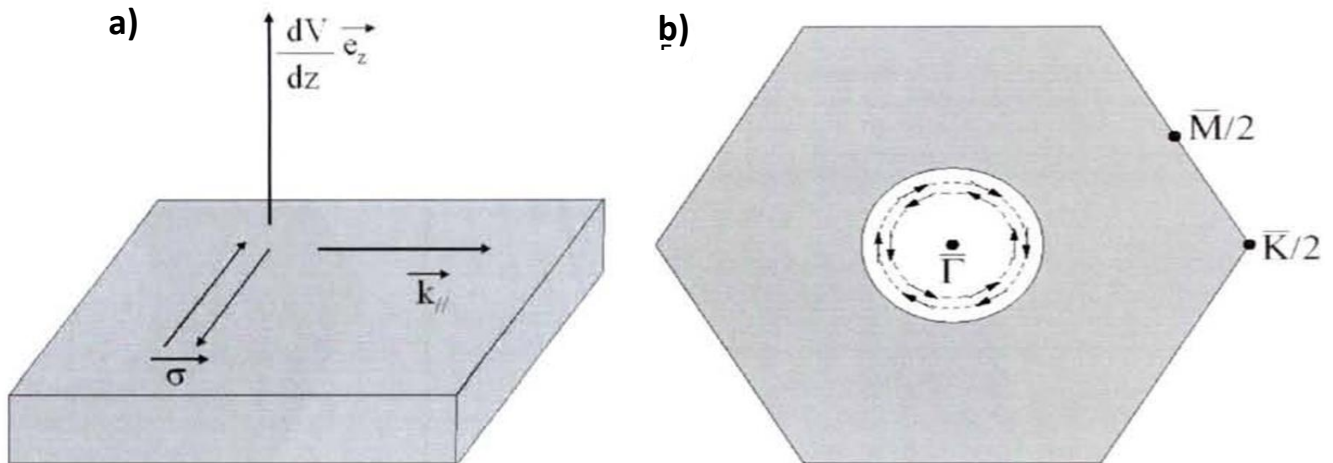


Figure 1.12 **(a)** : Représentation schématique de l'interface montrant les paramètres du modèle de Rashba. **(b)** : Représentation schématique de la surface de Fermi correspondante. La surface de Fermi est constituée de deux cercles concentriques, avec la direction de polarisation indiquée par les flèches.

1.6 La diffraction d'électrons lents : LEED

Le LEED est une technique très répandue pour contrôler la structure des surfaces et en particulier identifier les reconstructions de surface. Elle est basée sur le principe de diffraction par un ensemble d'objets périodiques, de l'onde de de Broglie associée à l'électron. Pour des électrons d'une énergie d'une certaine d'eV, la longueur d'onde caractéristique est de l'ordre de l'Å. On peut donc s'attendre à ce qu'ils soient diffractés par les atomes du réseau. (14) Comme de plus, ils pénètrent peu dans l'échantillon, ils

ne sondent que la surface de celui-ci et renseignent sur l'ordonnement des atomes de surface. On observe ainsi, sur un écran fluorescent une image du réseau réciproque de la surface. On s'attend à voir des tâches fines et intenses pour une surface bien ordonnée. L'intensité de taches est modulée par les effets de diffusion multiple et varie fortement en fonction de l'énergie incidente.

La diffraction d'électrons lents (LEED : Low Energy Electron Diffraction) est une technique qui permet de mettre en évidence les reconstructions de surface de l'échantillon et d'étudier la structure cristallographique des surfaces en se basant sur l'interaction forte des électrons avec la matière. Le LEED est constitué d'un canon à électrons, d'un système de grilles et d'un écran hémisphérique qui permet la visualisation directe de la figure de diffraction (Figure 1.13). Le canon à électrons sert à produire par un filament chauffé à haute température un faisceau d'électrons qui arrive en incidence normale à la surface avec une énergie comprise entre 20 eV et 1 keV. Ces électrons sont alors diffractés et donnent par réflexion un cliché de diffraction observé sur un écran fluorescent placé devant une caméra CCD qui enregistre les images. Les électrons sont diffractés seulement par les premières couches, en raison de leur faible libre parcours moyen (5 à 10 Å) à ces énergies, ce qui fait donc du LEED une technique sensible à quelques plans atomiques sous le plan de surface.

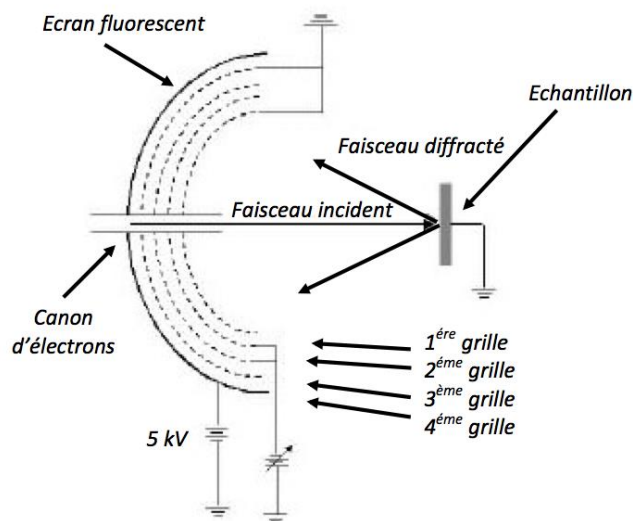


Figure 1.13 : Schéma de principe d'un diffracteur d'électrons lents.

La condition de diffraction est donnée par la relation :

$$\vec{K} - \vec{K}' = \vec{g}$$

Où \vec{K} et \vec{K}' respectivement les vecteurs d'onde des électrons incidents et diffusés et \vec{g} est un vecteur du réseau réciproque. La construction de la sphère d'Ewald permet de donner une représentation géométrique de cette relation (Figure 1.14). L'intersection de cette sphère avec le réseau réciproque de la surface, définit les directions d'interférences constructives. L'observation des faisceaux diffractés sur l'écran fluorescent donne directement une image du réseau réciproque de la surface, ce qui permet de déduire la structure cristalline de la surface.

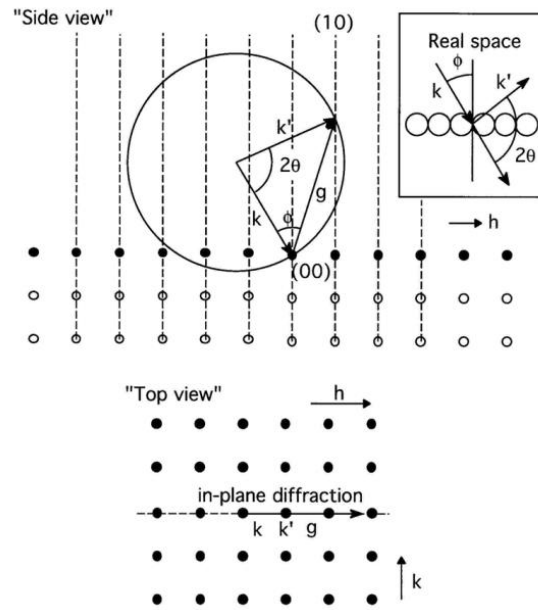


Figure 1.14 : Construction de la sphère d'Ewald à 2D

Résultat (LEED) :

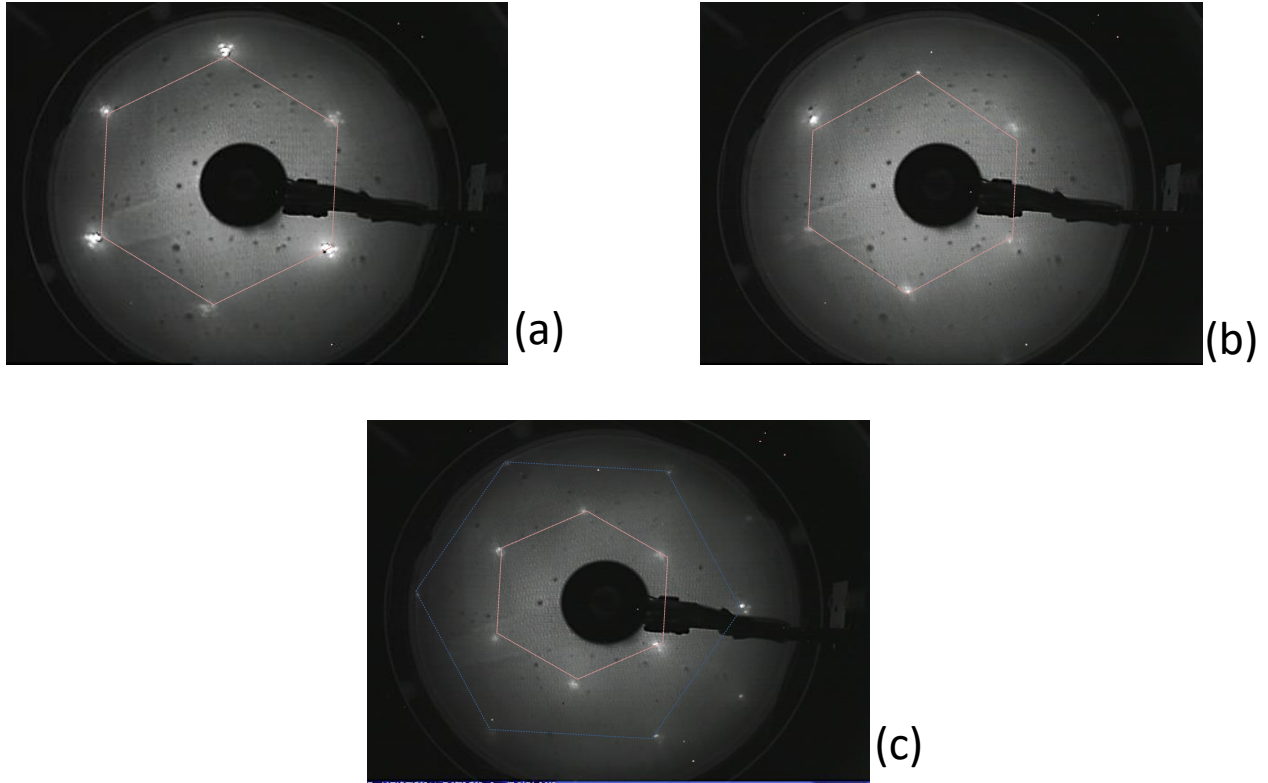


Figure 1.15 : Schéma représentant les clichés de diffraction LEED de l'Au(111) à différentes énergies, (a) : 60 eV, (b) : 80 eV, et (c) : 120 eV.

Interprétation des clichés de diffraction LEED :

La figure 1.15 présente une succession de clichés LEED d'une surface d'Au(111) à différentes énergies. Les taches de diffraction forment un réseau hexagonal compatible avec ce qui est attendu pour une surface d'Au(111). En effet, la structure cristallographique de l'or est de type cubique face centrée. La direction (111) correspond à un empilement de plans hexagonaux dans l'espace direct avec une distance entre atomes de $d = 2.87 \text{ \AA}$. Le réseau réciproque d'un réseau hexagonal 2D est un réseau hexagonal 2D dont les paramètres $\|\vec{a}_1^*\|$ et $\|\vec{a}_2^*\|$ sont reliés aux paramètres du réseau direct.

Réseau direct : (\vec{a}_1, \vec{a}_2) si ce réseau direct est hexagonal c'est-à-dire $\|\vec{a}_1\| = \|\vec{a}_2\|$ et l'angle entre les 2 vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 c'est 60° .

Réseau réciproque : $(\vec{a}_1^*, \vec{a}_2^*)$ si ce réseau réciproque est hexagonal c'est-à-dire $\|\vec{a}_1^*\| = \|\vec{a}_2^*\|$ et l'angle entre les 2 vecteurs $\vec{a}_1^* = \vec{G}_1$ et $\vec{a}_2^* = \vec{G}_2$ c'est 120° .

Les relations qui permettent de passer du réseau direct au réseau réciproque :

$$\vec{a}_1^* \cdot \vec{a}_2 = 0$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1^* = 2\pi$$

$$\|\vec{a}_2^*\| = \frac{4\pi}{d\sqrt{3}}$$

$$\vec{a}_2^* \cdot \vec{a}_1 = 0$$

$$\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2^* = 2\pi$$

Après calibration, la distance entre les taches de diffraction permet de remonter à la nouvelle élémentaire dans l'espace direct donc à la distance entre atomes dans notre cas particulier. On voit ailleurs que la distance entre les taches de diffraction diminue avec l'augmentation de l'énergie. En effet, en changeant l'énergie, on modifie la longueur d'onde incidente donc les conditions de diffraction. Si l'énergie augmente, la sphère d'Ewald diminue et les taches de diffraction se rapprochent. En réalité, chaque spot est entouré par un autre petit hexagone, mettant en évidence une reconstruction de la surface d'or connue sous le nom de (reconstruction en chevrons).

Enfin, le diagramme LEED nous est utile pour connaître l'orientation du réseau réciproque et en particulier l'orientation de la 1ere zone de Brillouin (fig 1.16 (b)). Celle-ci, présentée en figure 1.16 (b) est hexagonale et les directions de haute symétrie $\Gamma - M$ et $\Gamma - k$ (fig 1.16 (c)) correspondent aux directions de mesure de la structure de bande du matériau. On peut définir la partie irréductible de la 1ere zone de Brillouin qui conduit aux mêmes relations de dispersion dans toute la zone par application des éléments de symétrie du réseau.

Les images LEED ce sont des images du réseau réciproque où on voit une reconstruction de la surface de l'or et des taches additionnelles (supplémentaires). On fait le LEED après une préparation de la surface (cycle de nettoyage Bombardement/Recuit à 500°C). Les 3 figures montrent que la surface est bien propre, dans la fig 1.15 (a) on observe des taches plus lumineuses et plus intenses qui forment une structure hexagonale. L'intensité de ces taches est en fonction de l'énergie, en variant cette énergie, la section efficace varie mais les 3 images gardent la même reconstruction. La fig 1.16 (b) représente notre réseau réciproque hexagonal, pour dessiner la 1ere zone de Brillouin, on prend les plans médiateurs. Ce qui nous intéresse dans la photoémission est de connaître les directions dans laquelle on va mesurer la structure de bande, alors une fois qu'on a le LEED, on en déduit la première zone de Brillouin.

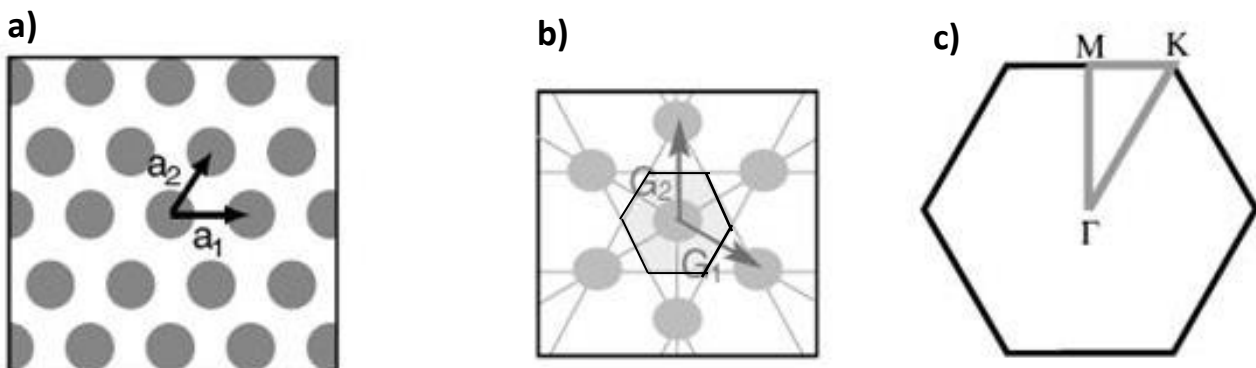


Figure 1.16 (a) : le réseau direct. (b) : la 1ere zone de Brillouin du réseau réciproque hexagonal. (c) : la zone de Brillouin irréductible.

Chapitre 2 :

Etude des propriétés chimiques et électroniques de l'isolant topologique $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ par XPS/ARPES

2.1 Introduction aux propriétés de la famille Bi_2Te_3

Les isolants topologiques sont des matériaux aux propriétés remarquables, ils ont une structure de bande de type isolant mais possédant des états de surface métalliques topologiquement protégés. Ces matériaux sont donc isolants "en volume" et conducteurs "en surface".

Ils sont apparus à la fin des années 2000, en effet, en 2007, cette propriété d'isolant topologique a été réalisée pour la première fois en 2D dans un puits quantique de $(Hg, Cd)Te$ (15). Le BiSb (antimoniure de bismuth) est le premier isolant topologique 3D à avoir été identifié (16). La spectroscopie de photoélectrons résolue en angle a été l'outil principal qui a servi à démontrer l'existence de l'état isolant topologique.

La structure électronique de ces matériaux est caractérisée par une faible largeur de bande interdite (gap séparant l'état de plus haute énergie de la bande de valence, de l'état de plus faible énergie de la bande de conduction) de l'ordre de quelques dixièmes d'eV. Ce gap est donc plus petit que pour un semi-conducteur "classique". C'est dans ce faible gap que sont localisés les états de surface qui coupent le niveau de Fermi et assurent la conduction électronique. Les électrons possédant un spin 1/2 et pour des raisons de symétrie par rapport à l'inversion du temps, il existe pour chaque état de Bloch de vecteur d'onde k , un état de même énergie et de spin et vecteur d'onde $(-k)$ opposés. En bordure de zone de Brillouin ($k = 0$ et $k = \pi/a$) ces états de surface sont donc doublement dégénérés. L'existence des états de surface conducteurs (états de bandes) est la conséquence du raccordement des propriétés électroniques du matériau dont la topologie est non triviale au vide qui possède une topologie triviale.

En dehors des points de haute symétrie en bordure de zone, la dégénérescence est levée par le couplage spin-orbite (couplage entre le spin et le mouvement de l'électron) et les états présentent une dispersion $E(k)$ linéaire en forme de cônes de Dirac, responsable des propriétés électroniques remarquables du matériau. Les porteurs de charges dans ces états de surface sont en particulier protégés des phénomènes de rétrodiffusion, qui doivent nécessairement s'accompagner d'un retournement du spin (à chaque sens de mouvement (\vec{k} et $-\vec{k}$) correspond un spin bien défini). Cette protection topologique (i.e. liée à des raisons de symétrie) de leurs états électroniques rend ces matériaux intéressants pour le développement d'applications en spintronique ou encore pour le traitement de l'informatique quantique.

On présente la figure 2.1 pour parler de la structure et des propriétés électroniques d'IT et leur intérêt pour la spintronique (états polarisés en spin).

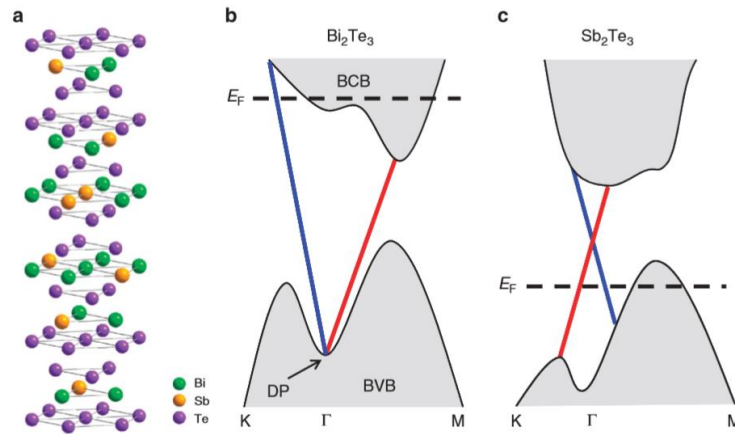


Figure 2.1 (a) : La structure cristalline de type tétradymite de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ où les atomes Bi sont partiellement substitués par Sb. (b) : La structure de bande électronique schématique du Bi_2Te_3 pur et (c) du Sb_2Te_3 pur sur la base des calculs théoriques et des expériences ARPES. (18)

Nous allons donc étudier un alliage de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ dont les propriétés ont été étudiées depuis quelques années. Cet alliage appartient à une catégorie de matériaux appelée les isolants topologiques. Une manière de caractériser ces états électroniques est d'utiliser la photoémission résolue en angle (ARPES) pour estimer la structure de bande. C'est ainsi qu'à partir de 2010 les premières mesures d'ARPES sur des alliages de Bi, Sb, Te ont été effectuées. Les premiers isolants topologiques mesurés expérimentalement ont été le Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 . La structure de bande typique de ces alliages est représentée par la figure 2.1. Elle se traduit par des états de surface ayant une dispersion linéaire proche du niveau de Fermi. Les deux branches du cône ont la particularité de se croiser au point Γ , en un point appelé point de Dirac et forment un cône de Dirac. Chacune des deux branches constituant ce cône est polarisé en spin. Il est possible de faire varier les propriétés physiques (électroniques) de manière continue et faisant varier la concentration en Antimoine.

2.2 Le matériau étudié : $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$

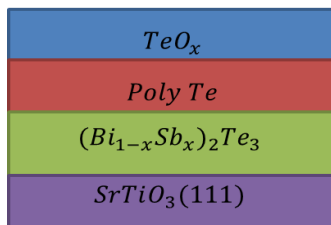


Figure 2.2: l'échantillon à étudier

Dans notre cas particulier, et comme représente la figure 2.2, le matériau que nous avons étudié a été élaboré par épitaxie par jets moléculaires (MBE) sur un substrat de $\text{SrTiO}_3(111)$ d'épaisseur 0.5 mm dans un laboratoire partenaire en chine. Il est constitué d'une couche de 10 nm de $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ avec une concentration supposée être $x=0.25$. Il a ensuite été recouvert par une couche de protection d'environ 10 nm de *Te* polycristallin pour pouvoir être transporté jusqu'à l'IJL dans une valise UHV.

L'objectif est de réaliser la désorption par chauffage de la couche de Tellure in situ puis d'utiliser le matériau pour faire un dispositif de spintronique.

Mon travail a donc, consisté à contrôler la désorption du Tellure tout en conservant les propriétés de l'isolant topologiques. La composition chimique est étudiée par XPS et la structure de bande est contrôlée par ARPES. Une fois les propriétés caractérisées après désorption, l'échantillon est donné à l'équipe de Yuan Lu pour réaliser le dispositif spintronique.

La formule chimique théorique avant désorption du premier échantillon étudié est $(Bi_{0.75}Sb_{0.25})_2Te_3$. Pour désorber la couche de Te en surface, On recuit l'échantillon pendant plusieurs heures à une température d'environ 200°C et on suit l'évolution des raies de cœur $Te\ 3d$, $Sb\ 3d$ et $Bi\ 4f$ ainsi que celle de l' $O\ 1s$.

2.3 Etude de la désorption du Te par XPS

On étudie les raies de cœur en fonction du temps de chauffage à une température de 200°C, on étudie les raies de cœur du Tellure ($Te\ 3d$), du Bismuth ($Bi\ 4f$), de l'antimoine ($Sb\ 3d$) et de l'oxygène ($O\ 1s$).

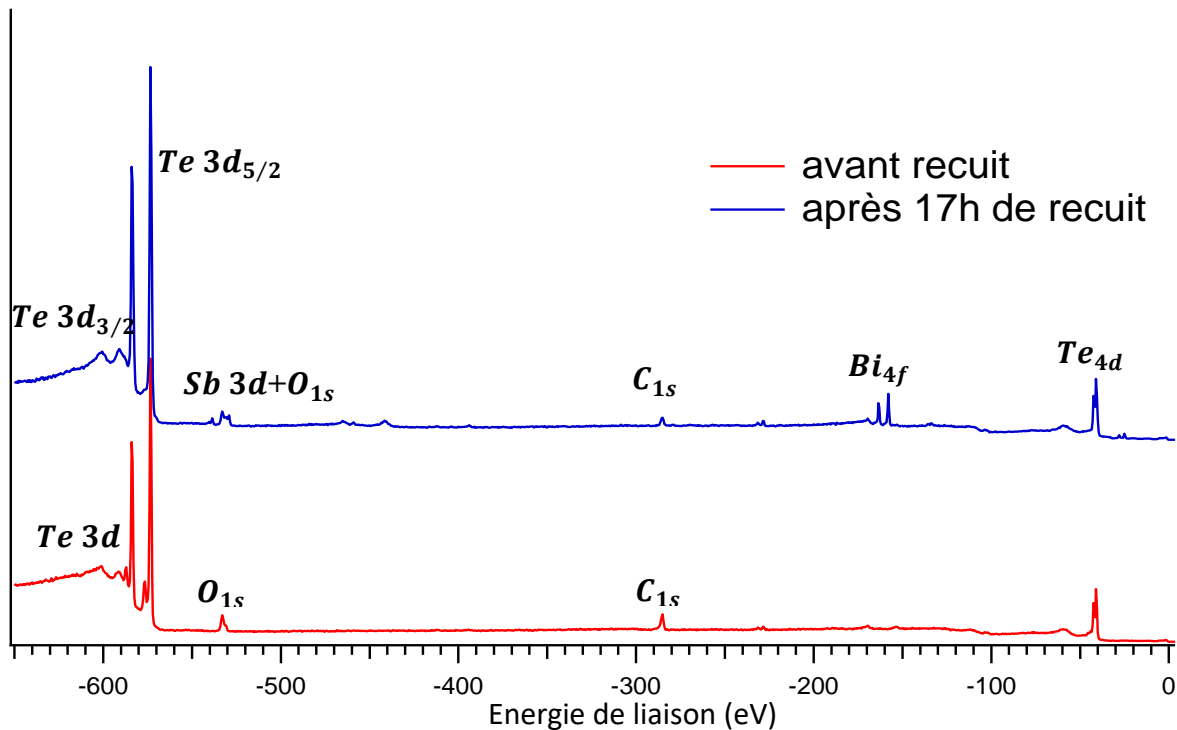


Figure 2.3 : Spectre XPS global avant et après la désorption de la couche de protection pour l'échantillon $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$.

Dans la figure 2.3, on présente les spectres globaux obtenus de $Te/(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3/SrTiO_3(111)$ avant et après la désorption. Avant désorption, on voit du Tellure, d'oxygène $O\ 1s$ et du carbone $C\ 1s$ (la contamination). Après recuit, on observe les mêmes éléments qu'avant mais en plus, on voit le Bismuth $Bi\ 4f$, l'antimoine $Sb\ 3d$ et on remarque l'abaissement de la quantité de carbone et d'oxygène.

L'évolution des spectres de chaque espèce chimique en fonction du temps est présentée en figure 2.4. Le spectre du Te3d est représenté sous la forme d'un doublet ($3d_{3/2}, 3d_{5/2}$) dont l'écart en énergie est de 10.34 eV et le ratio des aires des composantes $r = \frac{6}{4} = \frac{3}{2}$ est lié à l'interaction spin-orbite. La différence d'énergie entre les deux pics $Te\ 3d_{3/2}$ et $Te\ 3d_{5/2}$ est due à l'interaction spin-orbite, qui dépend du couplage entre le moment de spin de l'électron $s = 1/2$, et son moment cinétique orbital $l = 2$. Donc les deux pics correspondent aux deux états finals qui sont caractérisés par le moment cinétique total : $j = l - s = 2 - 1/2 = 3/2$ et $j = l + s = 2 + 1/2 = 5/2$. Il y a en plus deux sites visibles, l'un pour le Te et l'autre pour le TeO_x séparés de 3.3 eV . Le pic de TeO_x apparaît à plus haute énergie de liaison. Sous l'effet de l'oxydation, l'écrantage électronique diminue et la liaison au noyau augmente. Avec le recuit, la concentration en oxyde baisse et la contribution non oxydée (métallique) ne change pas de position. Cependant, après 17h de recuit une nouvelle contribution apparaît causant un épaulement.

Dans le cas du bismuth, on voit 2 raies sous la forme d'un doublet ($4f_{5/2}, 4f_{7/2}$), $l = 3, s = 1/2$ alors $j = l - s = 3 - 1/2 = 5/2$ et $j = l + s = 3 + 1/2 = 7/2$. La concentration de Bi augmente jusqu'à saturer après 16h et diminuer après 17h de chauffage. On remarque une diminution de la raie oxydée même s'il reste une petite oxydation. Au début, il n'y a que de l'oxygène puis l'antimoine apparaît avec (2X2) états. L'antimoine se mélange avec l'oxygène, il y a bien une augmentation de la quantité d'antimoine.

Avant la désorption de la couche de protection TeO_2 , on observe sur le spectre XPS global une contamination sous forme d'un pic d'oxygène et d'un pic de carbone, les 2 raies du cœur du Te de la couche de protection partiellement oxydée due au passage à l'air, et on observe aucun signal sur la raie de cœur du Bi et du Sb.

Après un recuit de 2h avec un courant toujours de 2 A, on remarque une augmentation de l'intensité de pic de Tellure polycristallin, et une forte diminution de l'intensité de pic de Tellure oxydé (disparition de la couche d'oxyde).

Après un chauffage de 16 à 17h, tous les atomes du tellure oxydé ont été enlevés de la surface et la contamination en carbone et en oxygène est baissée. Mais on remarque une petite modification (épaulement) au niveau de pic de Tellure métallique $Te\ 3d$ et l'apparition de 2 sites (une contribution supplémentaire). Alors, après 16h de recuit et une fois la couche de Te oxydée disparaît, on enlève la couche de Te polycristallin. Par ailleurs, le signal du Bi augmente avec le temps de recuit (fig 2.4 (b)) en même temps que le signal de l'antimoine (fig 2.4 (c)) (on voit les 2 raies du Bi, $Bi\ 4f_{7/2}$ pour $E_i = 156.8 \text{ eV}$ et $Bi\ 4f_{5/2}$ pour $E_i = 162.2 \text{ eV}$).

Pour comprendre en détails, il faut faire des ajustements des courbes.

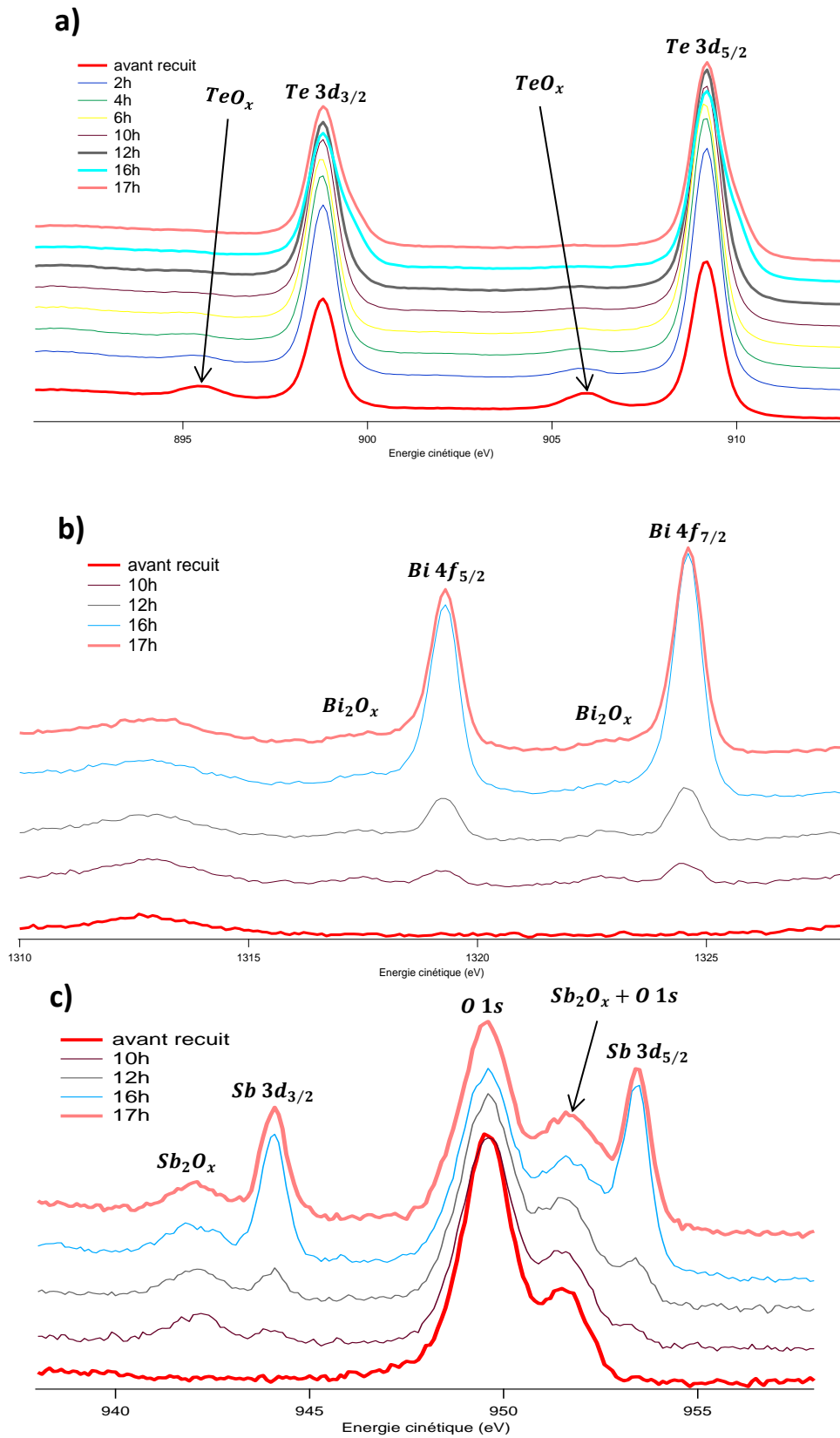


Figure 2.4: L'évolution respective du spectre de photoémission XPS du **a)** Tellure Te, **b)** Bismuth Bi et **c)** Antimoine Sb en fonction du temps de désorption.

Etude quantitative :

Pour ajuster quantitativement le Tellure Te avant et après recuit, on a utilisé le logiciel CASAXPS avec des contributions à GL (85) et un "Background" de type Shirley. Pour le bismuth Bi on a travaillé avec GL (30) comme majoritaire un pic gaussien et un "Background" de type Tougaard alors que pour l'antimoine Sb, on a ajusté avec GL (50) comme mélange entre deux types gaussiennes et lorentziennes et un "Background" de type Shirley. La figure 2.5 présente les ajustements obtenus pour le spectre du Te.

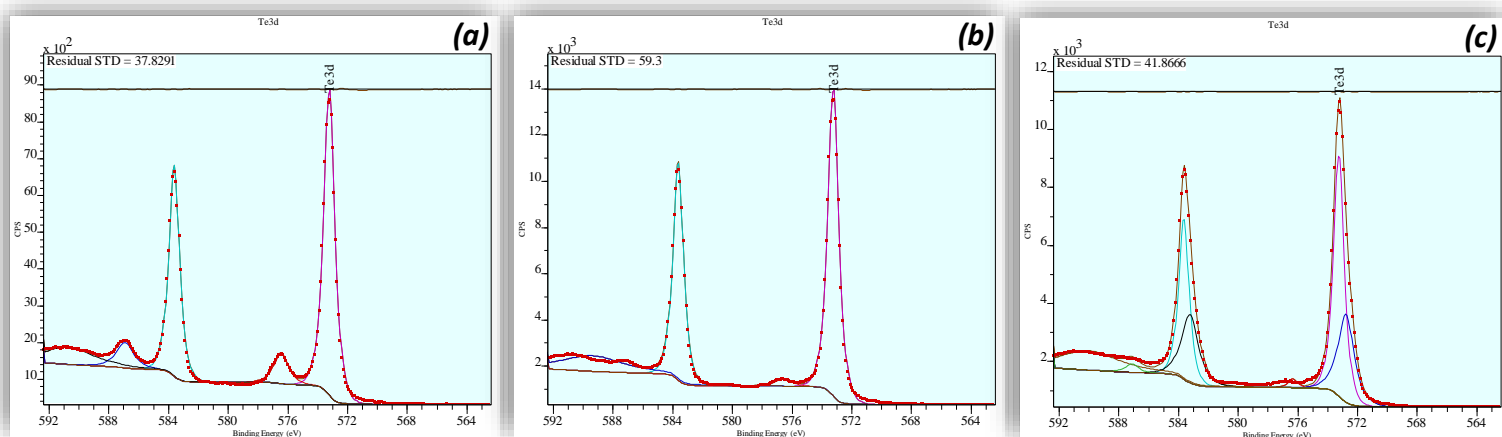


Figure 2.5 : L'ajustement de la raie du Tellure $Te\ 3d$ a) avant recuit, b) après 4h et c) après 17h.

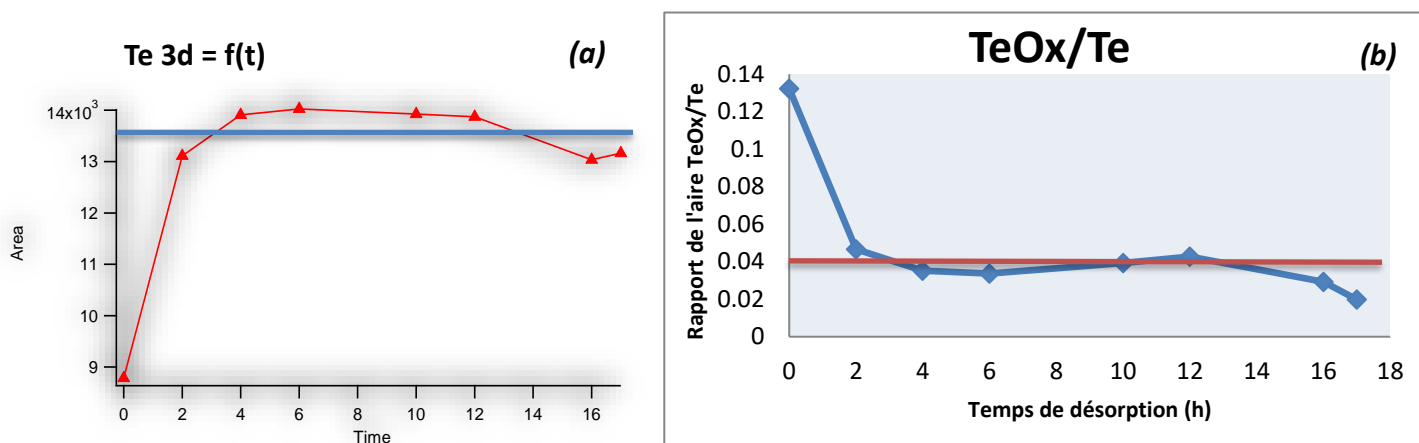


Figure 2.6 : a) Evolution de l'aire du Tellure métallique $Te\ 3d$ en fonction du temps de désorption, b) Evolution du rapport de l'aire TeO_x/Te pendant l'expérience.

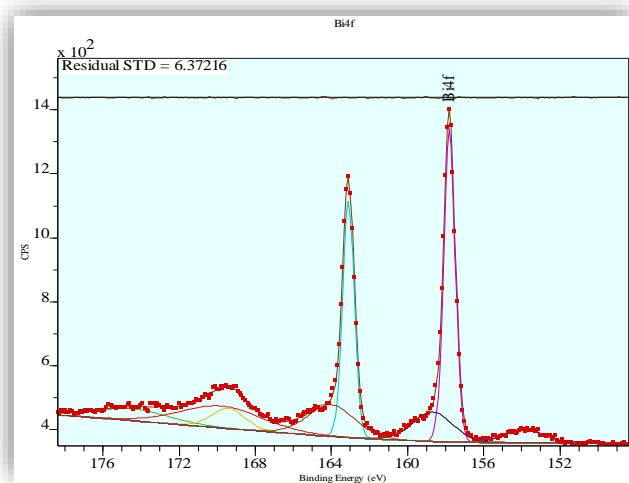


Figure 2.7 : L'ajustement de la raie de Bismuth $Bi\ 4f$ à 17h.

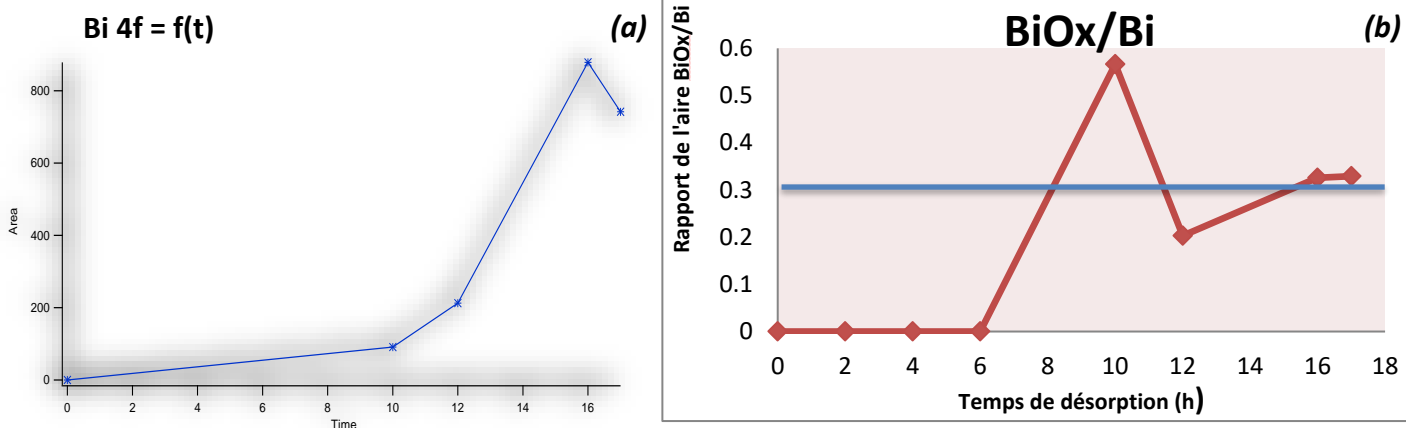


Figure 2.8 : a) Evolution de l'aire du Bismuth métallique $Bi\ 4f$ en fonction du temps de désorption, b) Evolution du rapport de l'aire BiO_x/Bi pendant l'expérience.

La figure 2.6 (b) présente le ratio de l'aire de TeO_x/Te en fonction du temps de désorption. Pour le tellure, on remarque une forte oxydation au départ liée probablement au passage à l'air de l'échantillon, qui diminue ensuite pour finir par un taux d'oxydation à peu près constant et égal à 4%. La quantité de Tellure oxydé est donc négligeable après 17h de chauffage.

La figure 2.8 (b) montre qu'avant recuit, on n'observe pas de bismuth, et la proportion reste négligeable même après 6h mais en chauffant de 4h en plus, le taux de Bismuth et de Bismuth oxydé croit pour atteindre 30%.

On remarque dans la figure 2.9 (b) que l'antimoine est fortement oxydé après 12h de recuit, il apparait plus d'antimoine oxydé que d'antimoine non oxydé, et pendant un peu de temps, on arrive à 50% d'oxyde. On a trouvé une grande difficulté de faire les ajustements à cause de sites (les 2 sont au même niveau) et du mélange ente $O 1s$ et $Sb 3d$.

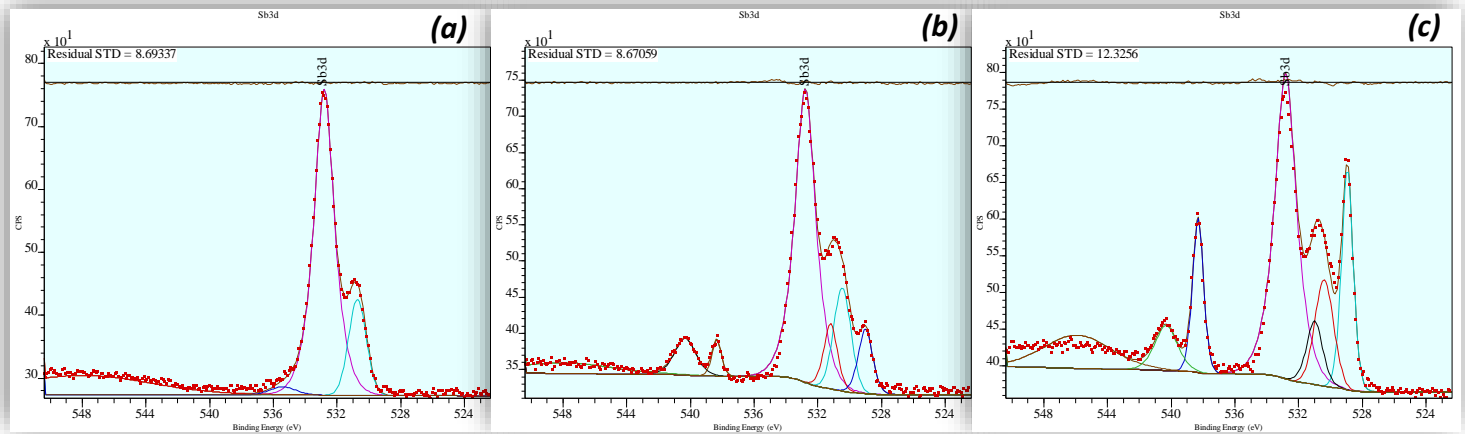


Figure 2.9 : L'ajustement de la raie de l'antimoine $Sb 3d$ a) avant recuit, b) après 12h et c) après 17h.

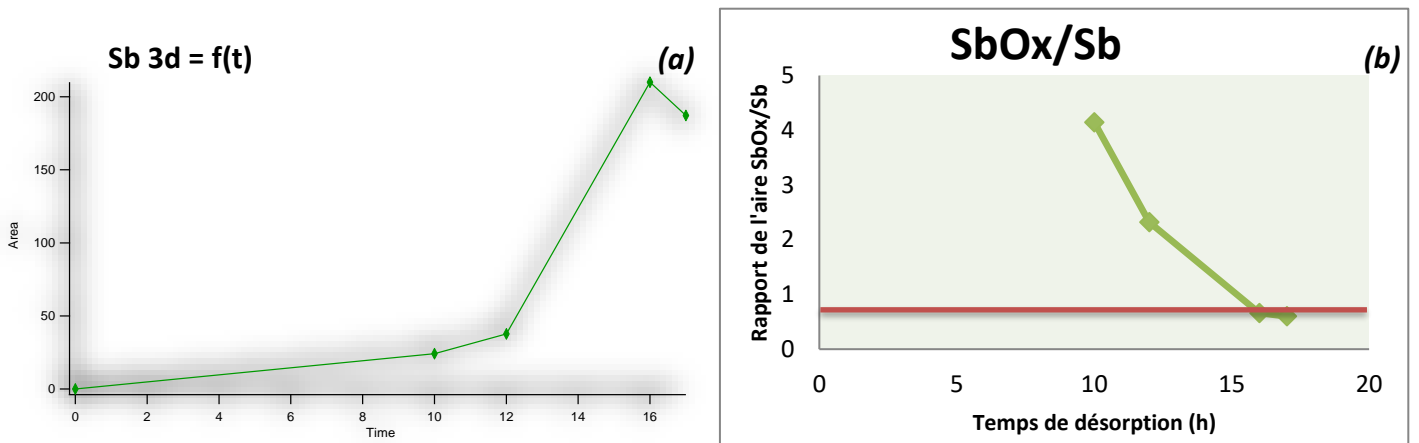


Figure 2.10 : a) Evolution de l'aire de l'Antimoine métallique $Sb 3d$ en fonction du temps de désorption, b) Evolution du rapport de l'aire SbO_x/Sb pendant l'expérience.

On modifie la position de mesure sur l'échantillon, on a changé l'endroit (localisation de la mesure). Toute la mesure sur l'échantillon a été fait à $(X=0)$, mais à la fin, on a bougé l'échantillon pour se mettre à $(X=2)$, après le changement de la position et en envoyant des rayons X, on remarque l'augmentation du nombre d'atomes du bismuth, tellure et antimoine sondé, cependant, le nombre d'oxygène sondé est diminué donc l'oxygène mesuré là c'est de l'oxygène du porte échantillon, et pas forcément de l'échantillon. Ça

veut dire qu'on sonde de l'oxygène mais qui n'est pas forcément de l'oxygène du matériau, et peut-être de l'oxygène autour du matériau. En revanche, pour le bismuth oxydé et l'antimoine ça nous pousse à penser que le bismuth lui-même est en liaison avec l'oxygène dans le matériau.

Un scénario possible pour comparer les données XPS :

L'objectif c'est d'enregistrer les spectres XPS du départ, faire un état de lieu, ensuite recuire pendant 10 heures, puis refaire de l'XPS, regarder comment ça a évolué, en regardant à chaque fois le Te, le Bi et le Sb, et ensuite recuire de nouveau jusqu'à temps que le Bi n'évolue plus alors on peut dire qu'on a enlevé toute la couche de Tellure de protection et mis à nu le matériau recherché.

La figure 2.11 présente l'évolution qualitative de l'échantillon sans l'effet du recuit. A $t = 0h$ nous allons étudier l'alliage de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ recouvert de Te et de TeO_x . Un recuit de $10h$, la composante oxydée disparaît, une fois la couche de Te oxydée en surface est désorbée, nous retirons la couche de Te polycristallin, après $17h$ de recuit, nous obtenons l'alliage de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ épitaxié sur le substrat de $SrTiO_3(111)$ comme illustre la figure 2.11. Il subsiste néanmoins une phase parasite d'oxyde.

La saturation du Te, du Bi et de l'Sb permet de conclure à la présence du matériau à la fin de $17h$ de recuit. Néanmoins, il reste une composante oxydée pour le Bi et l'Sb ce qui montre que la composition n'est pas pure. Pour finir nous avons calculé la composition chimique à partir de l'étude théorique du spectre XPS. On a fait le calcul de la concentration pour vérifier la composition chimique du matériau. Avec l'aire qui est proportionnel à une constante, la section efficace et la concentration, on a déduit les concentrations absolues suivantes : 93% de Te (beaucoup de Tellure non enlevé de la surface appartenant à la composée), 3.6% de Bi et 3.4% de Sb. Il faut mettre les pourcentages relatifs : 54% de Bi et 46% de Sb car le Te est majoritaire.

Après cette préparation et désorption, il faut utiliser l'échantillon rapidement avant qu'il se contamine.

2.4 Etude des propriétés électroniques du matériau par ARPES

Après avoir réalisé la désorption contrôlée de la couche de Tellure de protection, l'échantillon a été mesuré en ARPES afin de voir si la structure électronique était en accord avec la composition chimique supposée pour la surface et la comparer avec la littérature.

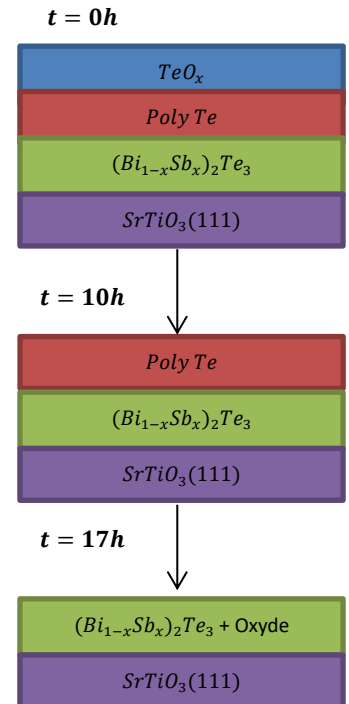


Figure 2.11 : Evolution schématique de l'échantillon au cours des heures de recuit sous ultra vide.

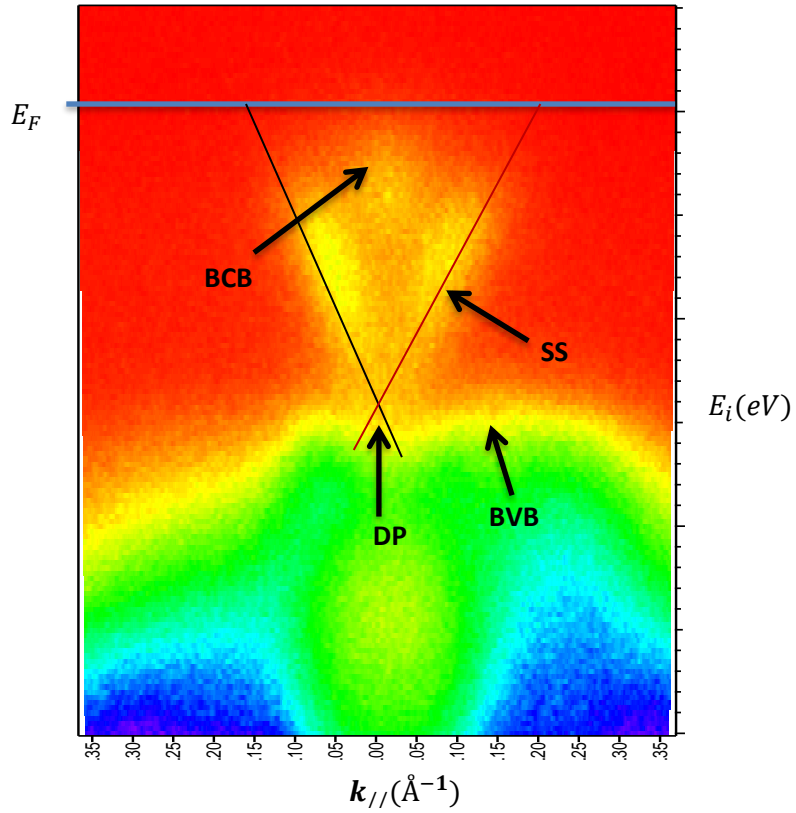


Figure 2.12 : Mesure ARPES représente le spectre APRES pris en HeI ($h\nu = 21.2 \text{ eV}$) et $T = 300 \text{ K}$ après la désorption de la couche de protection.

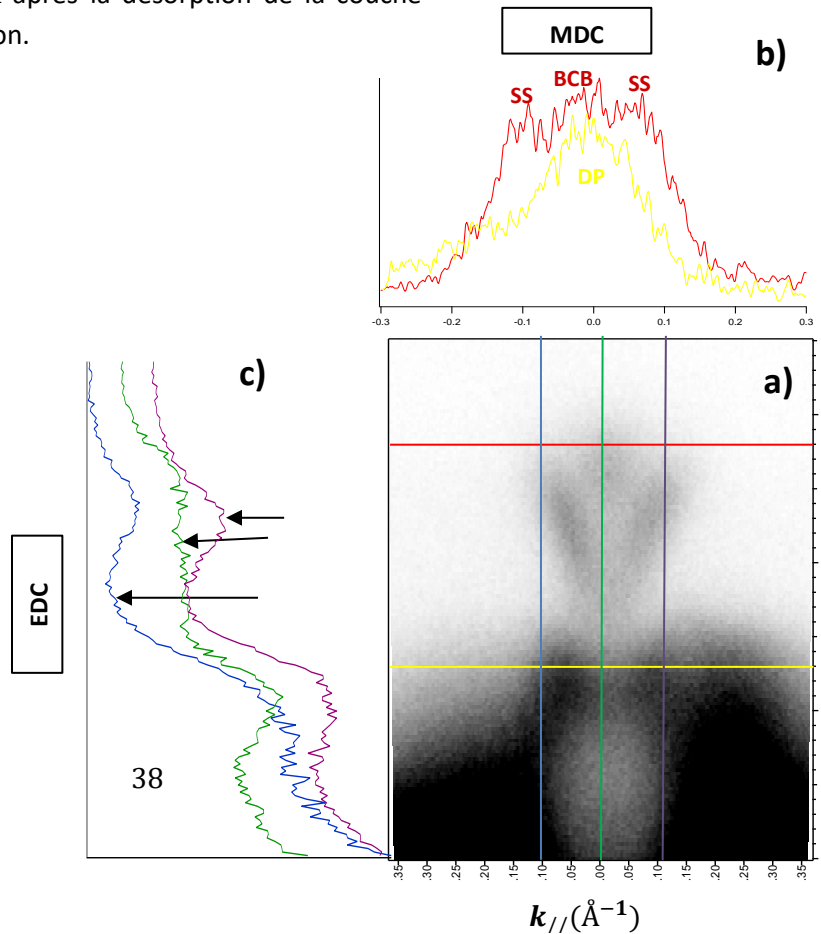


Figure 2.13 a) : Analyse de l'état de surface. b) : coupe MDC. c) : coupe EDC.

On réalise des mesures ARPES avec notre lampe à He. En figure 2.12, on présente l'image de l'intensité $I(E_i, k_{//})$ avec une représentation en fausse couleur. On distingue la bande de valence des états de volume (BVB), la bande de conduction des états de volume (BCB) et la bande interdite est de l'ordre de 200 à 300 meV. Dans cette bande interdite, on distingue l'état de surface caractérisant cet isolant topologique (SS) ainsi que le point de Dirac (DP = Dirac Point) en centre de zone au point $k=0$ qui est le point de croisement des 2 états de surface.

Deux coupes à énergie constante (MDC) sont présentées en figure 2.13 illustrant la présence des 2 bandes proche du niveau de Fermi (BCB, SS) et du point de Dirac. Des coupes à vecteur d'onde constant (EDC) $k_F = \pm 0.11 \text{ \AA}^{-1}$, mettant en évidence la dispersion de l'état de surface et le sommet de la bande de valence. Les deux sous bande $k \geq 0$ et $k \leq 0$ sont théoriquement polarisées en spin mais du fait du non fonctionnement de notre détecteur pendant le stage, nous n'avons pas pu le montrer expérimentalement.

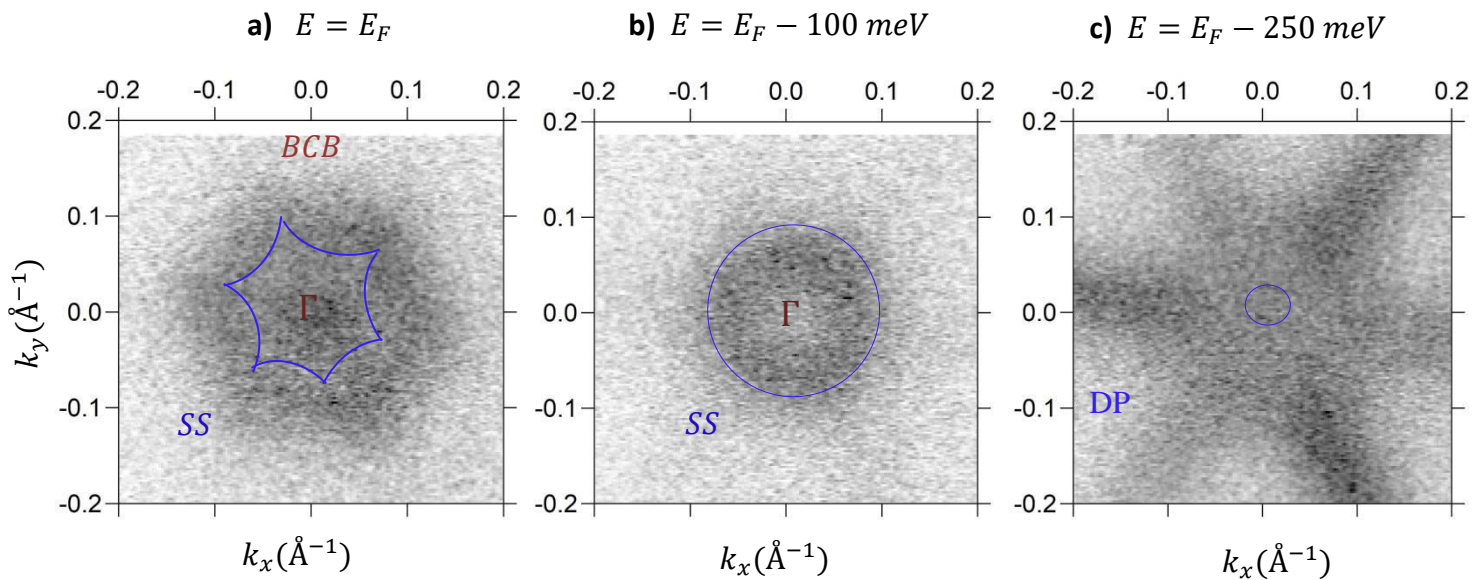


Figure 2.14 : Les surfaces isoénergétiques à **a)** E_F , **b)** $E_F - 100 \text{ meV}$ et **c)** $E_F - 250 \text{ meV}$

La figure 2.14 présente des cartographies isoénergétiques $I(E = E_0, k_x, k_y)$ à 3 énergies données : Au niveau de Fermi (a), 100 meV sous le niveau de Fermi (b) et 250 meV sous le niveau de Fermi dans les états de volume. On distingue la bande de conduction (BCB) au centre en $\Gamma(k_x = 0, k_y = 0)$ ainsi que l'état de surface présentant une forme en flocon de neige. A 100 meV sous le niveau de Fermi, l'état de surface prend une forme circulaire. A 250 meV sous le niveau de Fermi, l'état de surface est caractérisé par une forme de fleur à 6 branches, les 2 branches se coupent en un point de Dirac et sur les bords se croisent les états du volume. (17)

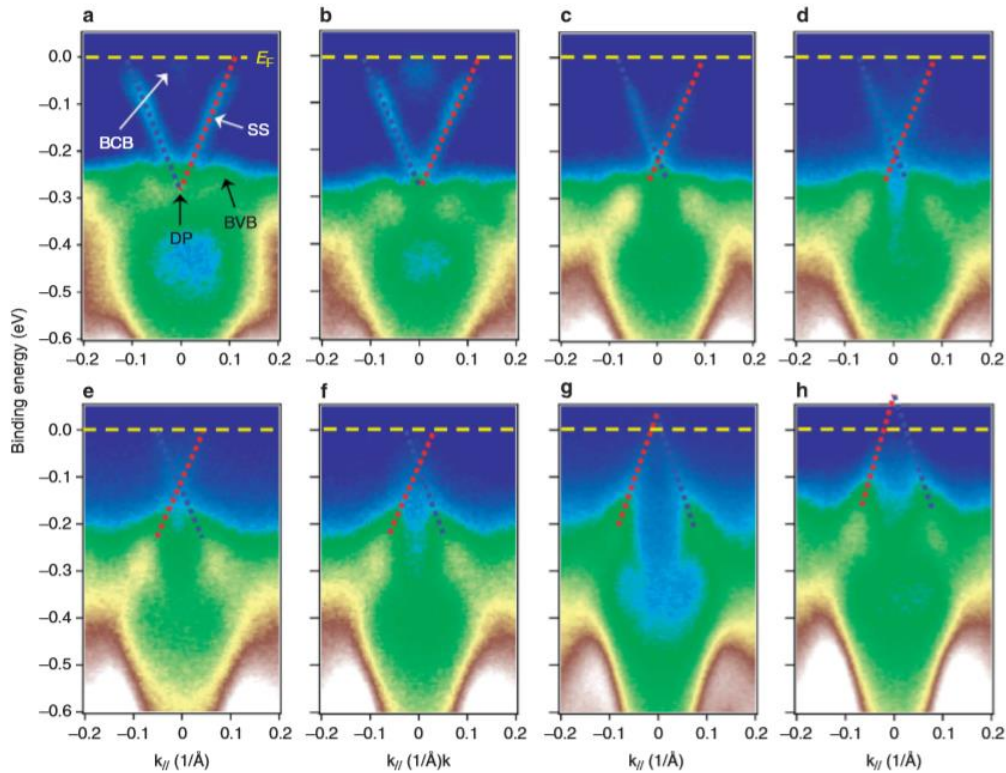


Figure 2.15 : Résultats ARPES sur les cinq films $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ mesurés selon la direction $K - \Gamma - K$. A partir de (a) à (h) les structures de bande mesurées de $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ avec $x=0, 0.25, 0.62, 0.75, 0.88, 0.94$, et 1.0 respectivement. Les états de surface topologiques de type Dirac existent dans tous les films. La ligne pointillée jaune indique la position du niveau de Fermi (E_F). Les lignes pointillées bleues et rouges indiquent les états de surface de Dirac avec des polarités de spin opposées et ils se croisent au DP.

Comparaison avec la littérature.

Nous présentons en figure 2.15 les données de photoémission enregistrées sur la même famille de matériau. Les mesures ARPES in situ sont réalisées à température ambiante à l'aide d'un analyseur d'énergie Scienta SES2002. Une lampe à décharge à hélium est utilisée comme source de photons avec une énergie $h\nu = 21,218$ eV. La résolution en énergie de l'analyseur est fixée à 15 meV. Tous les spectres présentés en figure 2.15 sont pris dans la direction $K - \Gamma - K$ et sont présentés en fonction de x la concentration en Antimoine. Pour éviter le chargement de l'échantillon pendant les mesures ARPES, un film de titane est déposé aux deux extrémités du substrat, pour connecter le porte-échantillon.

On voit que l'état de surface et le point de Dirac se rapproche du niveau de Fermi en fonction de la concentration x qui augmente. Le point de Dirac est en dessous de E_F pour $x=0$ et passe en dessus de E_F

pour $x=1$. Nos mesures montrent un bon accord avec la concentration supposée donnée par les collaborateurs qui ont fabriqué l'échantillon c'est-à-dire $x=0.25$. Ainsi, les mesures ARPES sont en accord avec le fait que le matériau préparé correspond à une concentration $x=0.25$. Le composé est donc du $(Bi_{0.75}Sb_{0.25})_2Te_3$. En revanche, la composition chimique calculée par XPS est plutôt éloignée et se rapproche relativement de $(Bi_{0.54}Sb_{46})_2Te_3$. On a mis les pourcentages relatifs : 54% de Bi, 46% de Sb et le Te est majoritaire.

C'est la phase d'oxyde minoritaire qui fait un parasite, peut-être l'oxygène est migré du substrat $SrTiO_3$, ou bien il provient quand on enlève le tellure, le recuit qui favorise la migration d'oxygène fausse la composition chimique mais les propriétés électroniques de l'échantillon restent bien.

Conclusion générale :

Au cours de ce stage j'ai eu l'occasion de me familiariser avec les techniques expérimentales de préparation et de caractérisation de matériaux sous ultravide. En particulier, j'ai utilisé la photoémission X comme une sonde de la composition chimique de la surface et j'ai appris à utiliser cette technique de manière quantitative en réalisant l'exploitation des données avec le programme CASAXPS. J'ai utilisé la photoémission résolue en angle pour sonder la structure de bande des matériaux en particulier dans le cas d'états de surface ou d'un interface tels que l'état de Shockley de l'Au(111) et les états topologiques du composé $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$. J'ai montré qu'il est possible de désorber la couche de protection de Tellure jusqu'à mettre à nu le matériau sans perdre les propriétés remarquables tels que les états de surface topologiques. Cet échantillon va être utilisé pour réaliser des dispositifs en spintronique du fait que ses propriétés dépendantes du spin.

La continuité de ce travail sera de mettre en évidence la polarisation en spin des états topologiques de ces matériaux en utilisant la photoémission résolue en spin quand le détecteur sera à nouveau disponible.

Références

1. *American Mineralogist*. **L. Pauling**. 1980, Vols. 65, P.321.
2. *Advanced Synthesis & Catalysis*. **M. Boudart**. 1969, Vols. 20, p. 153.
3. **C. Didiot**. thèse de doctorat de l'université de Lorraine. 2007.
4. **A. Tejeda, D. Malterre**. *Photoémission dans les solides*. 2015.
5. **M. EL KAZZI**. Thèse de doctorat de l'école centrale de Lyon. 2007.
6. **F. Trad**. *rapport de stage de l'université de Lorraine*. 2017.
7. **lasurface.com**. <http://www.lasurface.com/ups/index.php?lang=fr>. [Online]
8. **W. Srour**. thèse de doctorat de l'université de Lorraine. 2012.
9. **C. Tournier-Colletta**,. thèse de doctorat de l'université de Lorraine, IJL. 2011.
10. **Y. Fagot-Revurat**. Cours de photoémission Tor Vergata-Lorraine université. Rome : s.n., 16-19 janvier 2018.
11. **H. Cercellier**. Thèse de doctorat de l'université de Lorraine. 2004.
12. *Phys. Rev. B*. **H. Cercellier, C. Didiot, Y. Fagot-Revurat, B. Kierren, L. Moreau, D. Malterre, and F. Reinert**. 195413, 2006, Vol. 73.
13. *Physical Review Letters PRL*. **M. Grioni, K. Kern et al.** 186807, 2007, Vol. 98.
14. **cnrs, Institut des Nanosciences de Paris**. La diffraction d'électrons lents (LEED).
15. *Science*. **M. König, S. Wiedmann, C. Brüne et al.** 1148047, 2 Nov 2007, Vol. 318.
16. **D. Hsieh, D. Qian et al.** Nature International journal of science. 2008. 452.
17. **G. Kremer**. Thèse de doctorat en cours à l'université de Lorraine.
18. *nature communications (Band structure engineering in (Bi_{1-x}Sbx)₂Te₃)*. **J. Zhang, C. Chang et al.** Nov 2011.