

THESE

Présentée par

Johan Rothman

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1

(arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Physique

ETUDE DES PROPRIETES STRUCTURALES,
ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES DES COUCHES
MINCES EPITAXIEES DE CERIUM

Soutenue le 20 janvier 1999

Composition du Jury :

B. Coqblin rapporteur
D. Givord directeur de thèse
B. Johansson examinateur
J.-P. Kappler rapporteur
L. Lévy président
C. Meyer directeur de thèse



Remerciements

Je souhaite avant tout remercier mes directeurs de thèse, *Claire Meyer* et *Dominique Givord*, qui ont eu le courage et la confiance de me laisser les mains libres pour réaliser tous mes idées d'expériences. Leur soutien a été essentiel pour ce travail. Je tiens tout particulièrement à souligner ma gratitude envers eux pour leur aide active en vue de franciser ce manuscrit (les la, les e et les ées...).

Je suis très reconnaissant envers les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont montré pour ce travail ; *Bernard Coqblin* et *Jean-Paul Kappler*, pour leur attention en tant que rapporteurs, *Laurent Lévy*, le président du Jury et *Börje Johansson*, qui est venu d'Uppsala.

Pendant ce travail j'ai réussi à impliquer un grand nombre de personnes au Laboratoire et je suis très reconnaissant envers eux pour l'aide et le soutien qu'ils m'ont apporté ; *Mike Hunt* pour m'avoir relancé, *Stéphane David* pour un bureau plus que bien partagé, les dichroïques (*Alain et Jan*) pour les nuits héroïques, les amis de l'ultra-vide (*Oliver, Sophie et Philipe*) pour un temps proprement partagé, les ITAs pour leur aide, les jeunes sportifs (?) et tous les plus ou moins jeunes toujours prêts à méditer sur les mystères du magnétisme dans ce lieu consacré à son honneur. Cette thèse a été réalisée en parallèle avec une thèse théorique effectuée par *Adeline Crépieux*, sous la direction de *Claudine Lacroix* : je tiens à les remercier pour l'intérêt qu'elles ont montré pour cette étude.

Merci à l'équipe de ID12B (*Nick, Oscar, Kenneth et Marco*) pour leur aide et le temps de faisceau qui m'a permis de finir cette étude.

Je pense aux amis qui m'ont entouré pendant le temps que je n'ai pas passé au laboratoire ; *Yves, RR et PFP* ; *Boubou*, tu ne peux pas savoir comme ça fait du bien de savoir qu'il y a toujours quelqu'un pire que soi ; *Thomas, prinsen* ; *Fredrik, gliid* ; *Sandrine, ha* ; *Pif et Haud* ; merci pour l'appartement ; *Thomas et Claire*, pour les « kartoffel sallat » ; *Andy*, ça coince ; *Les lyonnais*, gauche et de gauche.

Finalement, je remercie *ma famille*, parce qu'ils sont toujours là et *Isabelle*, ma tourbillon toute personnelle.

TABLE DES MATIERES

I. INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
II. CÉRIUM ; PROPRIÉTÉS DANS L'ÉTAT MASSIF, THEORIES ET ETUDES DANS DES COUCHES MINCES	11
1. INTRODUCTION	11
2. CÉRIUM : DE L'ATOME À L'ÉTAT SOLIDE	11
2.1. MAGNÉTISME D'UN ION TR^{3+}	12
2.2. MODIFICATIONS DUES AUX INTERACTIONS DANS LE SOLIDE	13
2.2.1. Hybridation	13
2.2.2. Champ cristallin	14
2.2.3. Echange	15
2.3. MODÈLE D'ANDERSON	16
2.3.1. L'état lié virtuel	18
2.3.2. La limite Kondo ou la limite de fluctuation de spin	19
2.3.3. La limite $U_f = \infty$	25
2.3.4. La limite des grands N_f	27
2.4. EFFET DU CHAMP CRISTALLIN ET COUPLAGE SPIN ORBITE	29
2.5. CONCENTRATION D'IMPURETÉS FINIE : DE L'IMPURETÉ AU RÉSEAU KONDO	31
2.6. APPROCHES AB-INITIO	34
3. CÉRIUM : PROPRIÉTÉS DE L'ÉTAT MASSIF	35
0.0. LES DIFFÉRENTES PHASE CRISTALLOGRAPHIQUE DE CE	35
3.2. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	36
3.3. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT	37
3.4. CHALEUR SPÉCIFIQUE	38
3.5. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	39

4		
3.6.	TRANSITION α - γ : THÉORIE	41
4.	COUCHE MINCES	42
III. CROISSANCE ET CARACTÉRISATION DES COUCHES		47
1.	INTRODUCTION	47
2.	CROISSANCE DES COUCHES MINCES ÉPITAXIALES	48
3.	TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	50
3.1.	DÉPÔT PAR LASER PULSÉ (DLP)	50
3.1.1.	Chambre d'évaporation	51
3.2.	TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION IN-SITU	52
3.3.	CARACTÉRISATION EX SITU	55
3.4.	DIFFRACTION DES RAYONS X (XRD) OU DES NEUTRONS	56
4.	PRÉPARATION DES COUCHES	57
4.1.	CHOIX DE LA COUCHE TAMPON	57
4.1.1.	Croissance de W	58
4.1.2.	Croissance des couches tampon ultra minces de solution solide (W,Nb)	60
4.2.	CROISSANCE DE CE	61
4.2.1.	Relation d'épitaxie et topologie	62
4.2.2.	Observations en AFM	64
4.2.3.	Croissance des couches de Lanthane	66
4.3.	COUCHE PROTECTRICE	66
4.3.1.	Dépôt de W protectrice	66
4.3.2.	Dépôt d'une couche protectrice supplémentaire	66
5.	ETUDES DE DIFFRACTION	67
5.1.	GÉOMÉTRIE NORMALE ET RASANTE À TEMPÉRATURE AMBIANTE	67
5.1.1.	Diffraction en géométrie normale	67
5.1.2.	Diffraction en géométrie planaire	68
5.2.	RÉFLECTIVITÉ DES NEUTRONS	71
5.3.	INCIDENCE RASANTE À BASSE TEMPÉRATURE	73
6.	RÉSUMÉ	75

5
79
IV. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT ÉLECTRIQUE

1.	INTRODUCTION	79
2.	RÉSISTIVITÉ DES COUCHES MINCES ; GÉNÉRALITÉS	80
2.1.	EFFETS DES INTERFACES/SURFACES	80
2.2.	LOCALISATION FAIBLE	85
2.3.	INTERACTIONS ÉLECTRONS/ÉLECTRONS (IEE)	86
3.	MESURES EXPÉRIMENTALES	86
3.1.	ECHANTILLONS	88
3.2.	MESURE	89
4.	RÉSULTATS	91
4.1.	DÉPENDANCE THERMIQUE DE LA RÉSISTIVITÉ	91
4.1.1.	Résistivité des alliages $W_{1-x}Nb_x$	97
4.1.2.	Estimation des contributions respectives à la résistivité	103
4.1.3.	Résistivité magnétique	105
4.2.	MAGNÉTORÉSISTANCE	
5.	RÉSUMÉ	

V. MESURE DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET MAGNÉTIQUES PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION DES RAYONS X ET DICHROÏSME CIRCULAIRE MAGNÉTIQUE

1.	INTRODUCTION	
2.	MAGNÉTOMÉTRIE MACROSCOPIQUE	
3.	XAS ET XMCD AU SEUIL $M_{4,5}$ DE CE	
3.1.	XAS	
3.1.1.	Spectroscopie XAS à température non-nulle	
3.2.	XMCD	
3.2.1.	Règles de somme	
4.	MESURES EXPÉRIMENTALES	
4.1.	LA MESURE D'UN SPECTRE D'ABSORPTION	

LA LIGNE ID12B À L'ESRF

ECHANTILLONS ET EXPÉRIENCES

RÉSULTATS	121
PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES	121
TEY	123
Rendement total de fluorescence <i>TFY</i>	123
Estimation de n_r ; dépendance en épaisseur et en température	123
Dépendance thermique	127
PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES	131
Résultats.	133
Dépendance thermique	135
Dépendance en champ magnétique appliqué	136
RÉSUMÉ	138
CONCLUSION GÉNÉRALES	141
	142
	147
ANNEXE 1	151
ANNEXE 2	155

Chapitre 1

I. INTRODUCTION GENERALE

L'élément Cérium a été découvert en Suède en 1803 (il a été baptisé d'après l'astéroïde Ceres, découvert en 1801). Cet élément est en fait le plus abondant de la série des métaux de terre rare dans la croûte terrestre. Ces faits n'ont pas empêché que le Cérium est avec l'Ytterbium, un des métaux dont les propriétés sont les moins bien comprises. *Ce* et *Yb* ont en effet des propriétés physiques à l'état massif très spécifiques, qui sont associées avec une valeur non-entière du taux d'occupation du niveau électronique $4f$. Le caractère particulier des propriétés de *Ce* et *Yb* se retrouve dans leurs alliages, où ils forment des systèmes dits fermion lourds. Ceux-ci sont caractérisés entre autre par une grande contribution électronique γ à la chaleur spécifique, indiquant une masse effective importante. Pour ces raisons, *Ce* et *Yb* sont des terres rares dites anormales.

Dans *Ce* pur, ces propriétés anormales mènent en particulier à un diagramme de phase structural exceptionnellement riche, offrant 5 phases structurales différentes et des propriétés allant de la supraconductivité dans la phase α' , jusqu'à l'ordre antiferromagnétique dans la phase β . De façon générale les propriétés physiques du Cérium sont décrites par deux approches qui rendent compte de deux aspects différents de ces propriétés :

- leur caractère local est représenté par l'intermédiaire de Hamiltoniens modèles, principalement le modèle d'Anderson, qui permet une bonne description des corrélations localisées autour de chaque électron $4f$.
- leur caractère de réseau est pris en compte par l'intermédiaire de calculs de bandes, avec différentes approximations pour tenir compte des effets des corrélations.

On considère généralement que les modèles localisés permettent une meilleure description des phases magnétiques, tandis que les phases non-magnétiques sont mieux représentées par des modèles 'délocalisés' et les calculs de bandes sont donc plus valables. Chaque type de modèle a cependant été utilisé dans les deux cas, et le problème du caractère localisé de l'électron $4f$ de *Ce* reste une question ouverte.

Dans les descriptions localisées, la physique est gouvernée par l'hybridation entre les électrons de conduction et l'électron localisé, qui induit un couplage antiferromagnétique local entre eux. Ce

couplage tend à écranter le moment magnétique de l'électron localisé par la formation d'un singulet, avec une énergie de liaison donnée par une température caractéristique appelée température de Kondo, T_K . Le phénomène a originellement été mis en évidence dans des systèmes avec des impuretés magnétiques $3d$; il est caractérisé par une remontée de la résistivité à basse température, l'effet Kondo. Dans *Ce* c'est le niveau $4f$ qui joue le rôle d'impureté, mais l'importance des interactions entre les niveaux $4f$ sur différents sites n'est pas négligeable. Dans le cadre des Hamiltoniens modèles, cette situation est décrite par le réseau d'Anderson et le réseau Kondo. Si les propriétés des modèles à une impureté sont aujourd'hui bien comprises, la compréhension des réseaux est encore incomplète. Cette situation est accentuée à basse dimensionnalité où les techniques de champ moyen, souvent utilisées dans ces modèles, échouent. En outre très peu de travaux expérimentaux ont été effectués pour des systèmes dans cette limite.

La motivation d'une étude de *Ce* en couche mince peut ainsi être vue sous deux aspects différents :

- Premièrement, à cause des limitations 'naturelles' imposées par le diagramme de phase structurale, les propriétés des différentes phases de *Ce* restent encore à explorer dans certaines gammes de température. Dans ce travail, nous avons étudié pour la première fois les propriétés de transport, électroniques et magnétiques de la phase γ à basse température, grâce à la conservation de cette phase dans le système sandwich épitaxial $W(110)/Ce(111)/W(110)$ dans tout le domaine de température accessible.
- Deuxièmement, *Ce* peut être considéré comme un réseau de Kondo/Anderson idéal (sans désordre stœchiométrique), et l'étude de ses propriétés en couche mince est un bon moyen pour explorer ces modèles dans la limite $3D \rightarrow 2D$.

Toutefois, les changements des propriétés dans une couche mince peuvent être attribués aux propriétés spécifiques des couches minces telles que les interactions aux surfaces/interfaces et la réduction de la dimensionnalité, mais un grand nombre de contraintes d'origines extrinsèques peuvent aussi être évoquées, comme les défauts liés à la croissance des couches. Certains défauts, comme les contraintes induites par le substrat ou les effets dynamiques liés à la croissance, sont cependant intrinsèques à un système de couche mince donné. Ainsi l'élaboration d'un système en couche mince peut permettre de l'étudier dans des conditions particulières. Nous soulignons l'importance d'identifier les différentes contributions et que ce problème nécessite une connaissance profonde de la structure de la couche étudiée.

Dans ce travail, nous nous concentrons d'abord dans le chapitre 2, sur la physique présente dans les métaux de terre rare en général et le cas particulier de *Ce*. Une grande partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des Hamiltoniens modèles à une impureté et aux résultats principaux obtenus dans ce cadre. Nous présentons aussi quelques résultats sur le réseau Kondo ainsi que sur les différentes approches *ab initio*. A la lumière de ces résultats, principalement théoriques, nous présentons ensuite les différentes phases de *Ce* ainsi que leurs propriétés électroniques et thermodynamiques et nous donnons un résumé des quelques études effectuées sur *Ce* en couche mince.

Le chapitre 3 décrit l'élaboration des couches ainsi que leur caractérisation structurale effectuée à l'aide de nombreuses techniques, *in situ* ou *ex situ*. Nous motivons le choix des systèmes *W/Ce/W/Al₂O₃*. Nous présentons plus en détail les développements réalisés pour obtenir des couches tampon de *W* de haute qualité en vue d'entreprendre des mesures de transport. Une autre partie importante dans ce chapitre est l'étude de la structure cristalline de *Ce* à basse température

Les mesures de transport sont présentées dans le chapitre 4. L'objet de ces mesures est d'estimer la contribution magnétique, liée à l'effet Kondo, de la résistivité de *Ce* et dans ce but nous avons aussi étudié les propriétés de transport des échantillons *W/La/W*. Dans ce chapitre nous présentons aussi les effets habituellement rencontrés dans des couches minces plus normales, pour être capable de distinguer entre les effets 'classiques' et les nouveaux effets spécifiques à *Ce*. Dans ce but les couches de *La* servent aussi de référence.

Les propriétés magnétiques et électroniques ont été estimées à partir des mesures d'absorption des Rayons X, polarisés circulairement (XAS et XMCD). Les résultats de ces mesures figurent au chapitre 5. Le dichroïsme, XMCD, est une technique très sensible et chimiquement sélective, propriétés qui se sont avérées indispensables pour la mesure des propriétés magnétiques, à cause du faible signal paramagnétique de *Ce*.

Dans ce travail figurent en outre deux annexes liées à la technique d'évaluation de l'état de valence (Annexe 1) et des moments magnétiques (Annexe 2).

II. CERIUM : PROPRIETES DANS L'ETAT MASSIF, THEORIES ET ETUDES DANS DES COUCHES MINCES

1. Introduction

Dans ce chapitre nous décrivons d'abord les interactions que subissent des électrons 4f dans un solide. Nous soulignons quelles sont les interactions dominantes dans un métal de terre rare normale, nous développons plus spécifiquement les effets de l'interaction qui est responsable des propriétés spécifiques des systèmes à Fermions lourds et des systèmes à valence intermédiaire, i.e. l'hybridation entre les électrons f et les électrons de conduction. Ensuite nous présentons le diagramme exceptionnel de phase structural de Ce à l'état massif et nous décrivons brièvement les propriétés des différentes phases et nous confrontons les deux théories existantes qui tentent d'expliquer les propriétés de Ce :

- La théorie de l'effondrement du Volume de Kondo (Kondo Volume Collapse, KVC) qui est fondée sur le modèle d'Anderson à une impureté. Elle est utilisée pour décrire les alliages de Ce de type fermion lourd ou à valence intermédiaire. Les phénomènes liés au fait que les ions Ce sont distribués sur un réseau ne sont pas pris en compte dans ce modèle.
- L'approche en terme d'une transition de Mott (MT) qui est fondée sur des considérations concernant le changement de cohésion dû au recouvrement des états 4f voisins.

A la fin de ce chapitre, nous résumons les expériences effectuées antérieurement à notre travail sur Ce en couche mince.

2. Cérium : de l'atome à l'état solide

Les terres rares sont en général caractérisées par un état de valence bien défini : $(GR4f^n)^{3+}$, où GR représente Xe , et n est un entier. Le niveau 4f étant normalement situé bien en dessous du niveau de Fermi, à $\epsilon_f = -(4-8)$ eV, les propriétés des électrons 4f sont bien décrites par la physique atomique ;

l'influence du solide, i.e. le champ cristallin et les interactions avec les électrons de conduction peuvent être traités comme des perturbations. Dans une configuration $4f^n$ l'état fondamental 'ionique' est alors caractérisé par son multiplet $^{2S+1}L_J$, où L et S sont donnés par les règles de Hund et J par le couplage spin-orbite, $H_{so} = -\xi \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, où $\xi \sim 0.5 \text{eV}$ ($\sim 5000 \text{K}$). Dans une terre rare normale, on peut considérer que les propriétés sont entièrement définies à l'intérieur d'un multiplet. Le champ cristallin, qui brise la symétrie sphérique du multiplet est de l'ordre de quelques 10 meV, i.e. $\sim 100 \text{K}$; il en résulte des régimes différents de comportement thermodynamique en fonction de la température. L'interaction avec les électrons de conduction est principalement coulombienne, et conduit à un couplage d'échange indirect entre les moments magnétiques des différents ions.

Dans le cas de *Ce* ou de *Yb*, le niveau $4f$, qui tombe à l'intérieur de la bande de conduction, est relativement proche du niveau de Fermi $\epsilon_f \approx -2 \text{eV}$. Les états $4f$ peuvent se coupler avec les états délocalisés, entraînant la perte des propriétés 'atomiques' et induisant des configurations de valence intermédiaire. L'interaction coulombienne locale, U_{ff} , entre les électrons $4f$, introduit ensuite des corrélations entre les électrons. La physique qui en découle est très riche, elle sera décrite dans la section 2.3.

2.1. Magnétisme d'un ion TR^{3+}

Le magnétisme d'un ion, soumis à une induction magnétique \mathbf{B} , est défini par l'interaction

$$H_m = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{m} = \mu_B \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) \quad \text{II-1}$$

Cette interaction est relativement faible et représente pour un magnéton de Bohr, $m = 1\mu_B$, une énergie d'environ 1K/Tesla. L'effet d'un champ magnétique, à une très bonne approximation, n'est que de lever la dégénérescence à l'intérieur du multiplet $\{JLS\}$, on peut donc réécrire l'équation II-1 en utilisant le théorème de Wigner-Eckardt :

$$H_m = -\mathbf{B} \cdot \mathbf{m} = \mu_B g_J \mathbf{B} \cdot \mathbf{J} \quad \text{II-2}$$

Avec $g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$. A l'intérieur de cette base, on déduit une relation utile entre les moyennes thermodynamiques des observables L_z et S_z , à partir des moyennes des équations II-1 et II-2 :

$$\frac{\langle L_z \rangle}{\langle S_z \rangle} = -\frac{2 - g_J}{1 - g_J} \quad \text{II-3}$$

Un échantillon constitué d'un ensemble d'ions sans interaction forme un système paramagnétique dont la susceptibilité est décrite à bas champ par la loi de Curie, avec un moment effectif $\mu_{\text{eff}} = \mu_J = g_J \sqrt{J(J+1)} \mu_B$ et un moment à saturation $m_{\text{sat}} = -g_J J \mu_B$:

$$\chi(T) = \frac{(\mu_B \mu_{\text{eff}})^2}{3k_B T} \quad \text{II-4}$$

Pour un ion libre Ce^{3+} , la symétrie est sphérique. Considérant que $n=1$ électron $4f$, le multiplet est ${}^2F_{5/2}$ et on peut alors s'attendre à mesurer les paramètres donnés dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Moments effectifs et moments à saturation pour un ion Ce^{3+} , libre ou placé dans un champ cristallin cubique avec un doublet Γ_7 fondamental.

$g_{5/2}$	$m_{\text{sat}}(5/2)$	$\mu_{\text{eff}}(5/2)$	$m_{\text{sat}}(\Gamma_7)$	$\mu_{\text{eff}}(\Gamma_7)$
6/7	$2.14 \mu_B$	$2.54 \mu_B$	$0.71 \mu_B$	$1.24 \mu_B$

2.2. Modifications dues aux interactions dans le solide

2.2.1. Hybridation

Deux types d'hybridation peuvent exister pour des électrons $4f$ placés dans un solide. L'un provient du changement de potentiel atomique associé à l'introduction d'un ion dans un solide. Une délocalisation partielle de l'état électronique se produit qui peut être décrite en terme d'une hybridation entre l'état $4f$ et les électrons de conduction. Dans une terre rare normale le niveau $4f$ est situé loin du niveau de Fermi et l'importance de ce terme est négligeable devant l'interaction

coulombienne locale sur le site $4f$, U_{ff} . Dans Ce au contraire, le niveau $4f$ est suffisamment proche du niveau de Fermi pour permettre des excursions de l'électron $4f$ dans la bande de conduction. Ces excursions sont responsables d'une physique très riche dont l'effet Kondo fait partie. Ce phénomène est décrit par le modèle d'Anderson, il sera traité dans la section 0.

L'autre type d'hybridation possible met en jeu les états $4f$ d'ions voisins. Le recouvrement des fonctions d'onde qui se produit lorsque les ions sont suffisamment rapprochés induit la formation d'une bande- $4f$. Ce type d'interaction est pris en compte dans le modèle MT (et peut avoir un effet dans Ce).

2.2.2. Champ cristallin

Dans un cristal, les états électroniques ressentent le potentiel créé par les ions voisins. Les états propres de même symétrie que le cristal sont favorisés. A titre d'exemple, l'influence d'un champ cristallin cubique sur un état $J=5/2$ est illustré sur la Figure II-1.

Tant que le champ cristallin reste faible devant le couplage spin orbite, il n'induit un mélange qu'entre des états à l'intérieur des sous espaces $\{SLJ\}$ et la relation II-3 est conservée. A chaque sous niveau, on peut associer un spin fictif qui décrit son interaction avec un champ magnétique. Pour un ion Ce^{3+} en symétrie cubique nous avons donné dans le Tableau II-1, le moment à saturation ainsi que le moment effectif attendus pour le doublet Γ_7 , niveau fondamental supposé.

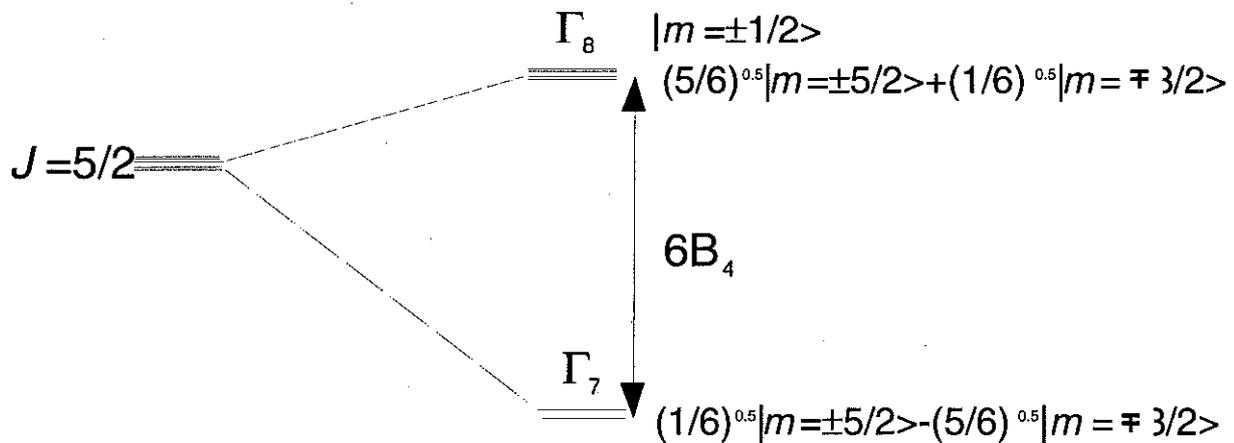


Figure II-1. Influence d'un champ cristallin cubique sur le multiplet $J=5/2$. La dégénérescence du multiplet fondamental est levée en un doublet Γ_7 et un quadruplet Γ_8 . La figure illustre la séparation d'énergie quand $B>0$, pour un état Γ_7 fondamental.

2.2.3. Echange

Les électrons de conduction ne sont pas insensibles au moment magnétique des électrons localisés et il existe deux sources d'interaction d'échange :

Echange normal

Les interactions d'échange directes liées à l'interaction coulombienne, entraînent un couplage localement *ferromagnétique* entre le spin localisé S_f et l'opérateur de spin des électrons de conduction s_c . A cause de l'écrantage cette interactions est très locale et s'exprime sous la forme d'un simple Hamiltonien II-5 :

$$H_{directe} = -\Gamma(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f) \mathbf{S}_f \cdot \mathbf{s}_c(\mathbf{r}) \quad \text{II-5}$$

Où $\Gamma(\mathbf{r}-\mathbf{R}_f)$ est une fonction avec $\Gamma(0) > 0$ qui tend vers une distribution de Dirac. Cette interaction est dominante dans les terres rares normales, mais elle est négligeable devant l'échange indirect (l'échange Kondo) dans *Ce*.

Echange Kondo

Un autre type d'échange découle de l'hybridation entre les électrons de conduction et l'état 4f localisé. L'interaction locale correspondante est de nature antiferromagnétique et peut être décrite par un Hamiltonien semblable à celui donné dans l'équation II-5. Ce couplage, qui induit l'effet Kondo, sera décrit dans la section 2.3.2.

Echange RKKY

Le couplage entre le moment localisé et les électrons de conduction induit, indépendamment de son origine (normal ou Kondo), une polarisation oscillante de la bande de conduction autour de l'impureté. Cette polarisation peut être ressentie par les autres moments localisés et il en résulte un échange entre moments localisés appelé Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY). En supposant un réseau de moments localisés \mathbf{J}_m couplés avec des électrons libres, on déduit un Hamiltonien effectif par un calcul de perturbation au deuxième ordre. En supposant $\Gamma(\mathbf{r}) = \Gamma \delta(\mathbf{r})$ on a :

A température finie, le taux d'occupation $n_{x\sigma}$ est remplacé par la fonction de distribution de Fermi comme c'est habituel dans un problème à N -corps

2.3.1. L'état lié virtuel

Une première mesure de la force d'hybridation est obtenue en considérant le H_A (ou le H_{AG} avec $N=2$) dans la limite $U_{ff}=0$. Si on suppose une densité d'états, $\rho_c(E)=\rho_c$, et un terme d'hybridation $V_{kf}(E)=V$ constants autour de ϵ_f , la densité d'état $4f$ prend la forme d'une résonance Lorentzienne de largeur $\Delta=\pi \rho_c |V|^2$:

$$\rho_{f\sigma} = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta}{\Delta^2 + (E - \epsilon_{f\sigma})^2} \quad \text{II-11}$$

Δ étant de l'ordre de 0.1eV (1000K), un comportement de type paramagnétisme de Pauli est observé sous l'effet d'un champ magnétique appliqué : le spin est bloqué par l'hybridation. Le 'sauveur' du moment magnétique est l'interaction de Coulomb locale, qui empêche deux électrons de spins opposés d'occuper le même état. Le comportement magnétique global peut être déduit à partir de H_A dans l'approximation de Hartree-Fock, qui tient compte du taux d'occupation en champ moyen. Cette approximation supprime cependant toute corrélation entre les électrons. L'existence du moment dépend de l'emplacement de ϵ_f par rapport à Δ et U_{ff} , et on peut définir un critère d'apparition du moment, similaire au critère de Stoner :

$$\rho_{f\sigma}(\epsilon_f)U_{ff} > 1 \quad \text{II-12}$$

Où $\rho_{f\sigma}(\epsilon_f)$ est la densité d'état de l'électron f , avec une occupation égale pour les deux directions de spin

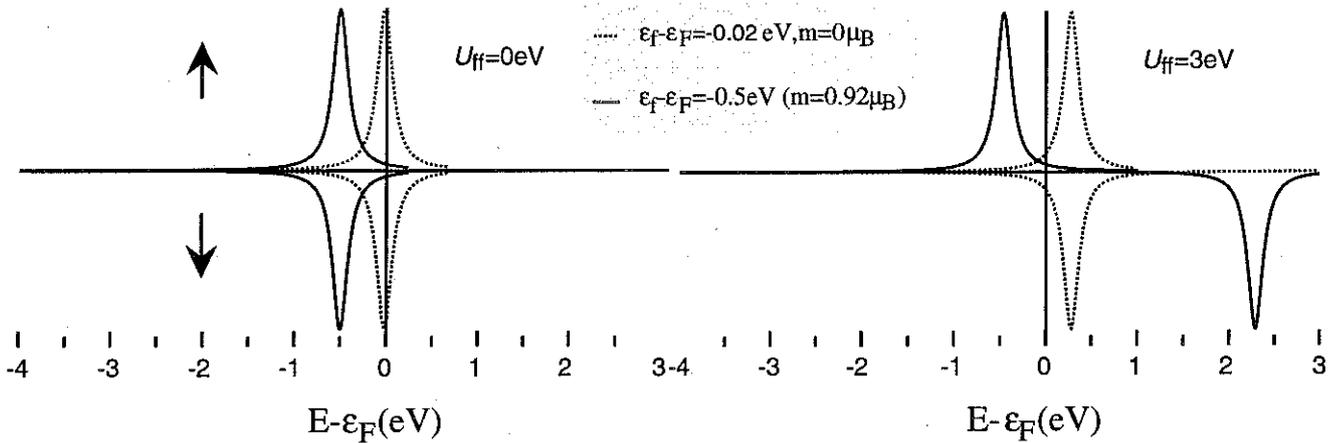


Figure II-2 Exemples de densité d'état dépendant du spin pour deux positions du niveau de l'état $4f$ par rapport au niveau de Fermi, obtenues dans l'approximation de Hartree-Fock, avec $\Delta=0.1\text{eV}$. Quand le niveau $4f$ s'approche du niveau de Fermi le moment de spin est perdu.

A titre d'exemple nous avons illustré sur la Figure II-2 deux situations obtenues pour les mêmes valeurs des paramètres Δ et U_{ff} mais correspondant à deux positions différentes de ϵ_f . Le moment est perdu lorsque ϵ_f s'approche du niveau de Fermi. On remarque le déplacement du niveau $4f$ dû à l'interaction Coulombienne.

Le résultat ci-dessus se généralise pour le H_{AG} ; la description des calculs et leur généralisation se trouvent dans le cours de Coqblin[Coqblin,1980].

2.3.2. La limite Kondo ou la limite de fluctuation de spin

En fait l'hybridation permet aux électrons localisés de faire des excursions dans la bande de conduction et réciproquement. L'état fondamental est ainsi un mélange entre les sous espaces $\{|f^0\rangle\}$, $\{|f^1\rangle\}$ et $\{|f^2\rangle\}$. Dans le cas où ϵ_f est situé bien en dessous du niveau de Fermi ($\epsilon_f \gg \Delta$) et que la répulsion Coulombienne U_{ff} est grande, les poids des états $\{|f^0\rangle\}$ et $\{|f^2\rangle\}$ dans l'état fondamental sont très petits. Le couplage affecte cependant les états propres à l'intérieur de $\{|f^1\rangle\}$. La modification des états propres est décrite en considérant des excursions fictives, prises en compte dans un Hamiltonien effectif qu'on traite dans $\{|f^1\rangle\}$. A partir du modèle d'Anderson dégénéré (équation II-9), on peut ainsi obtenir un Hamiltonien effectif pour un état localisé N fois dégénéré, c'est le Hamiltonien de Coqblin-Schrieffer (H_{CS})[Coqblin.,1969] :

$$H_{CS} = \sum_{k,m} \varepsilon_{k,m} n_{k,m} + \sum_{k,k',m,m'} J_{k,k'} X_{m,m'} c_{k',m'}^\dagger c_{k,m} \quad \text{II-13}$$

Où la constante d'échange $J_{k,k'} = V_k V_{k'} \left[\frac{1}{(U_{ff} + \varepsilon_f - \varepsilon_{k'})} + \frac{1}{(\varepsilon_k - \varepsilon_f)} \right]$ est positive et $X_{m,m'} = f_{m'}^\dagger f_m$ est

l'opérateur de Hubbard. Nous remarquons qu'à l'opposé de l'échange direct (équation II-5) qui ne couple que le spin du moment localisé avec celui des électron de conduction, l'échange décrit par II-13 couple le moment \mathbf{J} entier. Cette transformation a été en réalité d'abord effectuée pour un spin localisé $S=1/2$ par Schrieffer-Wolf [Schrieffer.,1966]. Ils ont montré que dans ce cas le Hamiltonien effectif est celui de Kondo H_K , avec la même définition de $J_{kk'}$:

$$H_K = \sum_{k,k'} J_{k,k'} (S_{k,\sigma}^+ c_{k',-\sigma}^\dagger + S_{k,-\sigma}^- c_{k',\sigma}^\dagger + S_z (c_{k,\sigma}^\dagger c_{k',\sigma} - c_{k,-\sigma}^\dagger c_{k',-\sigma})) \quad \text{II-14}$$

En 1961 Kondo avait démontré que le H_K pouvait expliquer le minimum de la résistivité et son augmentation logarithmique à basse température, souvent observés dans les métaux en présence d'impuretés magnétiques, en supposant que la constante J était positive. C'est ce phénomène qui est maintenant appelé l'effet Kondo. Par un calcul de perturbation au *deuxième* ordre on calcule à partir de H_K la résistivité au *troisième* ordre en J [Hewson,1997] :

$$\rho_{imp}^{spin} = \frac{3\pi m J^2 S(S+1)}{2e^2 \hbar \varepsilon_F} \left[1 - 4J\rho_c(\varepsilon_F) \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) \right] = \rho_{imp}^0 - \rho_{imp}^1 \ln\left(\frac{k_B T}{D}\right) \quad \text{II-15}$$

où D est un paramètre proportionnel à la largeur de la bande de conduction. L'apparition du terme logarithmique dans la variation de la résistivité est due à la non-commutativité entre les opérateur S_+ et S_- ; celle-ci introduit dans le calcul une dépendance dans l'occupation des électrons de conduction $n_c(E,T)$, i.e. des corrélations. Le calcul de perturbation est valable tant que la distribution de Fermi est suffisamment arrondie par rapport à une énergie caractéristique, qui peut être exprimée en fonction d'une température, la température de Kondo, T_K . Il existe plusieurs définitions de T_K dépendant du modèle et de l'approximation utilisés. La plus classique est donnée par la température pour laquelle le terme de perturbation du deuxième ordre excède celui du premier et le traitement perturbatoire s'effondre.

$$T_K = De^{-\frac{\pi \epsilon_f}{2\Delta}} = De^{-\frac{1}{2\rho_c(0)J}}$$

II-16

où D est la largeur de bande de conduction et $J = -\frac{V^2}{\epsilon_f} = -\frac{\Delta}{\pi\rho_c\epsilon_f}$.

Dans le Tableau II-3 nous avons rassemblé quelques définitions différentes de T_K . Dans toutes les définitions, T_K est du même ordre de grandeur. Dans la suite de ce manuscrit, on se référera à T_K plus comme un ordre de grandeur que comme une valeur exacte.

Le calcul des propriétés à des températures inférieures à T_K a constitué un défi théorique jusqu'au milieu des années 70 ; il était alors défini comme *LE* problème Kondo. Il existe aujourd'hui des solutions exactes, pour le modèle Kondo comme pour le modèle de Coqblin-Schrieffer, qui ont été obtenues par des calculs de renormalisation numérique [Wilson, 1975] ou en utilisant un ansatz de Bethe [Andrei, 1980] pour une structure de bande simplifiée, telle qu'elle s'exprime de façon analytique à $T=0K$. Pour $N=2$ le moment localisé forme un singulet avec une combinaison linéaire des électrons de conduction qui constituent un spin localisé à l'intérieur d'une distance ξ_K appelé le rayon Kondo. L'état fondamental est illustré schématiquement sur la figure 3. Pour $N>2$ l'état obtenu est semblable à celui de $N=2$.

La susceptibilité magnétique χ_m obtenue dans la limite Kondo pour différentes dégénérescences du niveau $4f$ est présentée sur la Figure II-4 en fonction de $\log(T/T_K)$. $N=2$ correspond au modèle Kondo. On remarque qu'à la température de Kondo il y a une saturation de la susceptibilité et que pour $N>3$ la saturation est accompagnée d'un maximum de χ_m à $T \sim T_K$. Ce phénomène correspond à

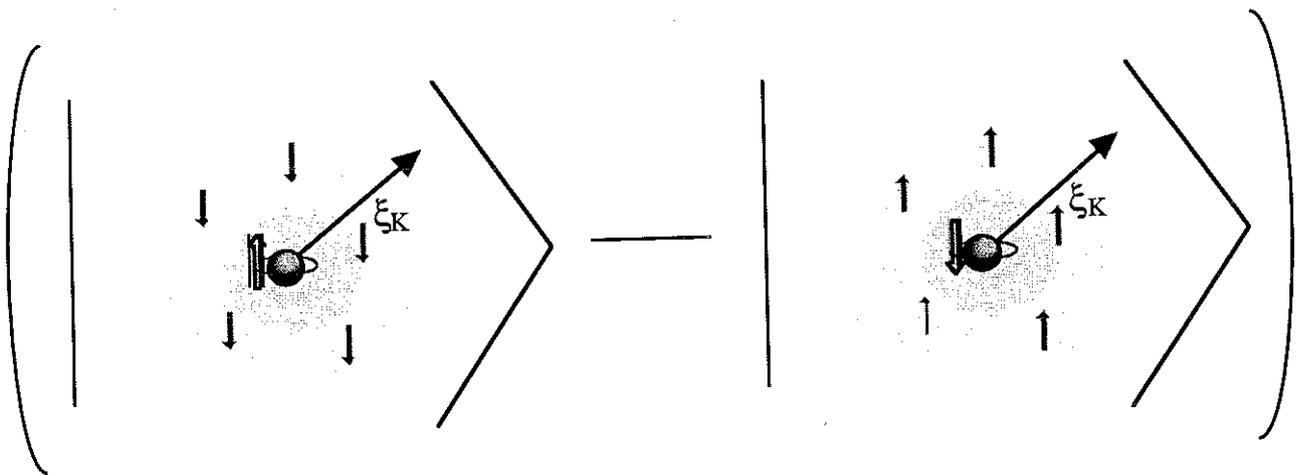


Figure II-3. Représentation schématique de l'état fondamental dans la limite Kondo. L'état fondamental est formé d'une combinaison linéaire des électrons de conduction formant un spin $S=1/2$ à l'intérieur de ξ_K , le rayon Kondo, défini comme l'extension spatiale du nuage d'écrantage du moment localisé.

Un autre effet important à basse température est l'apparition d'un pic dans la densité d'état des quasi particules proche du niveau de Fermi. Cette résonance Kondo est illustrée sur la Figure II-6 pour différentes valeurs de N_f . Le pic est constitué d'un ensemble d'excitations à partir de l'état singulet fondamental, formées de quasiparticules de caractère magnétique contenant un grand poids $4f$. Quand la température augmente l'état fondamental se dépeuple progressivement et le pic disparaît à une température égale à quelques T_K . Pour $N_f=2$ le maximum de la résonance se trouve à une

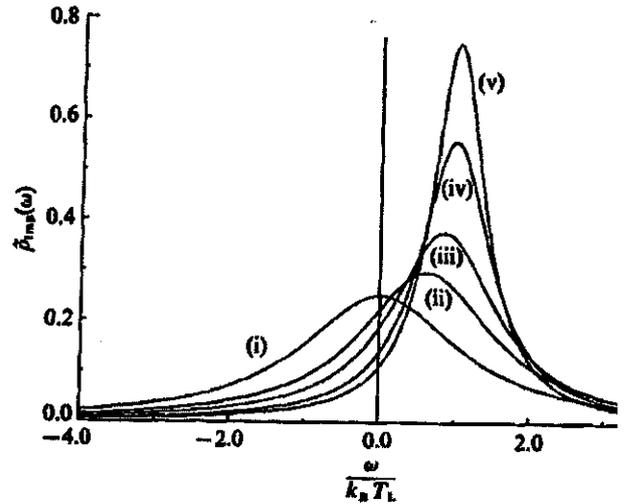


Figure II-6. Evolution de la résonance Kondo pour différentes valeurs de la dégénérescence N_f en fonction de l'énergie $\omega/k_B T_L$. [Hewson, 1997]. Le niveau de Fermi ε_F est à $\omega/k_B T_L = 0$ et T_L est définie à partir de $\chi_{imp} = (g\mu_B)^2 J(J+1)/3k_B T_L$.

énergie ε' , égale à l'énergie de Fermi, mais il est déplacé vers des énergies plus grandes pour des valeurs de N_f plus importantes. A la limite $N_f \rightarrow \infty$ on a $\varepsilon' = T_L = T_K/w_N$, où w_N est la généralisation du nombre de Wilson pour une dégénérescence N . Dans l'état fondamental les propriétés thermodynamiques sont dominées par la résonance Kondo et la susceptibilité donnée dans les expressions II-17 et II-19 est en fait la susceptibilité de Pauli de celle ci. L'évolution des propriétés d'un système Kondo en fonction de N_f peut aussi être qualitativement comprise à partir de la Figure II-6. Quand la température augmente, la résonance Kondo tend d'abord à s'aplatir, ce qui résulte en une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi pour $N_f > 3$, et donne entre autre l'augmentation de la susceptibilité illustrée sur la Figure II-4.

A basse température, le comportement thermodynamique est donc défini par les propriétés des quasi particules qui constituent la résonance Kondo. Pour des perturbations plus faibles que T_K , par exemple l'application d'un champ magnétique, le système se comporte comme un liquide de Fermi avec des masses effectives souvent très grandes par rapport à celle d'un électron nu [Nozières, 1974]. Ce phénomène est particulièrement marqué dans les composés de type Fermions lourds, d'où ils tiennent leur nom.

Définition	Modèle	Commentaire
$T_K = De^{-\frac{\pi \epsilon_{4f} }{2\Delta}}$	Kondo	Définition de Kondo
$T_K = De^{-\frac{\pi \epsilon_{4f} }{\Delta N_f}}$	CS	
$T_K : \chi_{\text{imp}} = (g\mu_B)^2 J(J+1) w_N / 3k_B T_K$	Kondo/CS	Définition de Wilson
$T_L = T_K / w_N$	Kondo/CS	$(\chi_{\text{imp}} = (g\mu_B)^2 J(J+1) / 3k_B T_L)$
$T_K = D \left(\frac{D}{T_K + \Delta_{CC}} \right)^{N_r / N_r} e^{-\frac{\pi \epsilon_{4f} }{N_r \Delta}}$	(CS, AG)+ champ cristallin	Température de Kondo à basse température
T_0	AG (1/N)	Position de la résonance Kondo

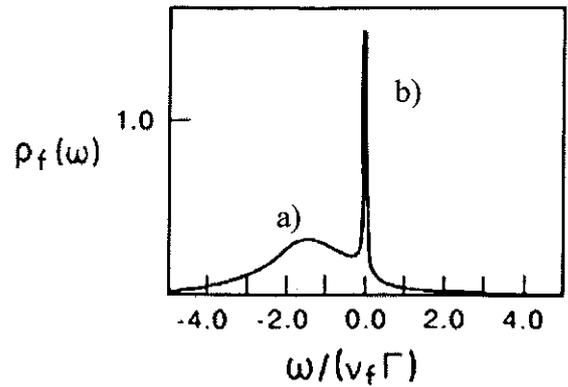
Tableau II-3. Différentes définitions de l'énergie caractéristique dans un système caractérisé par le modèle d'Anderson et correspondant à des limites différentes d'application du modèle.

2.3.3. La limite $U_{ff} = \infty$

Pour le H_A la configuration $4f^2$ est non dégénérée et des résultats exacts ont été obtenus dans certaine limite simplifiée (voir par exemple Hewson [Hewson,1997]). Pour le H_{AG} , une des difficultés est de traiter la grande dégénérescence de la configuration $4f^2$. Une façon de contourner ce problème est de prendre comme approximation $U_{ff} = \infty$, ce qui exclut cette configuration du calcul. Etant donné que U_{ff} est typiquement de l'ordre de 5eV, cette approximation est valable pour le calcul des propriétés qui sont déterminées par des excitations de faible énergie. Nous remarquons cependant que pour des excitations de plus haute énergie, comme la spectroscopie des Rayons X, il est important de tenir compte de la configuration $4f^2$. Notons que cette approximation s'applique également à H_A et peut être utile pour des traitements plus réalistes.

Dans la limite $U_{ff} = \infty$, on tient compte des fluctuations de charge et on peut aussi décrire des systèmes à valence intermédiaire et le H_{AG} a été diagonalisé exactement (voire ref. [Schlottmann,1989]), en utilisant de nouveau l'Ansatz de Bethe. L'état fondamental est encore un singulet, mais il contient un certain mélange d'états, impliquant $|\phi_0\rangle$ l'état singulet avec le niveau $4f$ vide ; en conséquence on a $n_f < 1$. Un exemple de la densité des états $4f \rho(\epsilon)$ à $T=0$ K est présenté schématiquement sur la Figure II-7.

Dans un système avec $n_f < 1$, deux échelles d'énergie différentes existent pour les excitations de charge et les excitations/fluctuations de spin. Elles sont représentées sur la Figure II-7 par les structures a) et b) respectivement. Pour $n_f \geq 0.8$ la structure b) domine le comportement thermodynamique et le système peut être considéré comme étant dans la limite Kondo.



Dans les systèmes à valence intermédiaire, avec typiquement $n_f < 0.8$, les fluctuations de charge

Figure II-7. Densité d'état 4f dans la limite $U_{f\infty}$. La première structure correspond à des excitations de charge $4f^1 \rightarrow 4f^0$ et le pic au niveau de Fermi est la résonance Kondo. [Coleman, 1984]

prennent une grande importance et le

comportement observé est qualitativement différent. Ce fait est illustré par les évolutions de n_f , 1), et de χ_{imp} , 2), en fonction de la température, qui sont présentées sur la Figure II-8 pour des systèmes dont les valences diffèrent.

La dépendance thermique de n_f provient du fait que l'hybridation entre les électrons de conduction et l'état 4f met essentiellement en jeu les états singulets du fondamental. A plus haute température

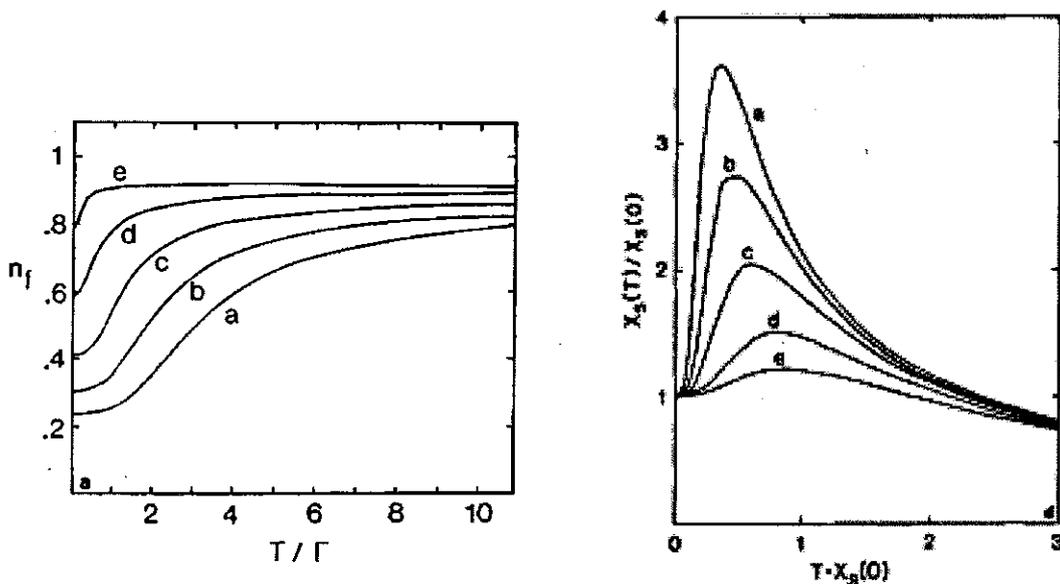


Figure II-8. Calculs exacts de 1) $n_f(T)$ et 2) $\chi_{imp}(T)$ pour une impureté caractérisée par $J=5/2$ ($N=6$), en fonction de l'énergie de ε_f par rapport au niveau de Fermi : a) $\varepsilon_f = 6\Gamma$, b) $\varepsilon_f = 3\Gamma$, c) $\varepsilon_f = 0\Gamma$, d) $\varepsilon_f = -3\Gamma$ et e) $\varepsilon_f = -6\Gamma$. L'état e) peut être considéré comme étant à la limite d'applicabilité du modèle de Kondo [Schlottmann, 1989]. D est la largeur de la bande de conduction et Γ est la largeur de la résonance de 'charge'.

les états magnétiques se peuplent pour des raisons entropiques. Ils sont caractérisés par $n_f \sim 1$ et il en résulte une augmentation de n_f . Remarquons qu'un tel changement de régime qui se produit à température finie, est difficilement observable dans les systèmes à valence intermédiaire. La température de changement de régime est alors donnée par $\Gamma = \Delta = \pi \rho V^2$, qui est typiquement de quelques dixièmes d'eV, i.e. $\sim 1000\text{K}$.

2.3.4. La limite des grands N_f

Les solutions exactes mentionnées dans les sections précédentes décrivent bien la physique attendue dans des système VI ou HF, mais elles sont fondées sur des structures de bande simplifiées et ne permettent pas par conséquent des calculs quantitatifs de paramètres comme le T_K d'un système réel. Elles ne permettent pas non plus de calculer les propriétés dynamiques, telles que la résistivité [Bickers.,1987]. Une approximation qui permet d'aller plus loin est de considérer la dégénérescence du niveau $4f$, N_f , comme grande et d'effectuer alors un traitement perturbatif en $1/N$. Cette approximation a été développée dans le cadre de deux méthodes différentes :

Méthode des diagrammes

Dans la méthode des diagrammes, les propriétés électroniques et thermodynamiques sont en général

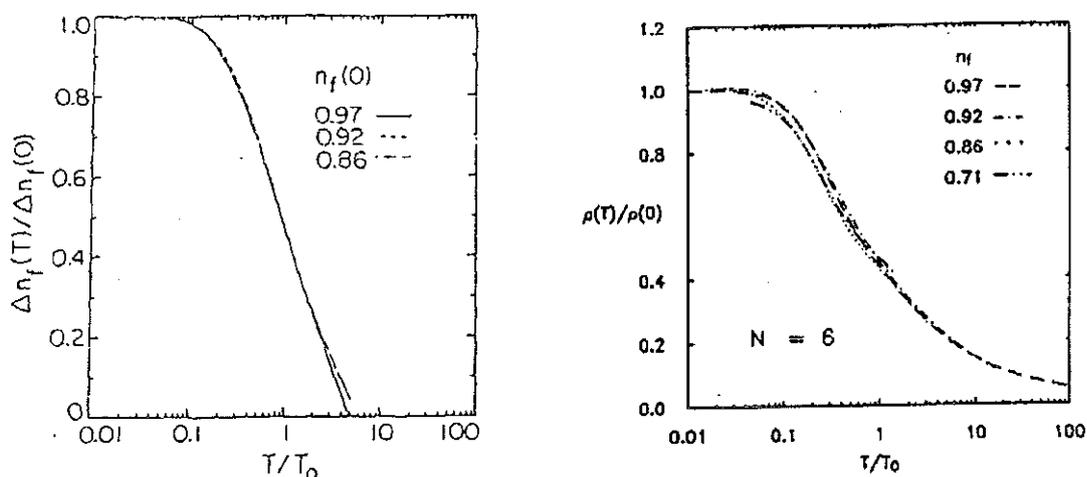


Figure II-9. Dépendance en température de n_f et ρ pour différentes valeurs de $n_f(0)$, mais encore dans la limite de Kondo, calculée dans l'approximation NCA par Bickers et al. [Bickers,1987]

calculées à température finie en effectuant l'addition des diagrammes jusqu'à l'ordre $(1/N)^n$, où $n \geq 1$ [Ramakrishnan]. Une autre méthode souvent utilisée, qui tient compte d'un nombre plus important de termes, est la 'Non Crossing Approximation', NCA, qui permet d'introduire la 'self-energy' de façon auto-cohérente. En posant $U_{ff} = \infty$, Bickers et al [Bickers, 1987] ont utilisé cette approximation pour calculer les propriétés thermodynamiques de systèmes allant de la limite Kondo jusqu'à la limite valence intermédiaire. Ils ont montré que la plupart de propriétés ont un comportement qualitativement universel si l'on utilise une loi d'échelle appropriée. Notamment, les énergies sont comparées à une valeur T_0 , du même ordre grandeur que T_K , qui correspond à la position de la résonance Kondo à $T=0$ K. Ce résultat est illustré par les variations thermiques calculées du taux d'occupation n_f , et de la résistivité ρ , présentées sur la Figure II-9, pour $N_f=6$. Sur la figure X est tracée l'inverse de la susceptibilité magnétique χ_{imp} , calculée dans la même approximation. Pour permettre une comparaison avec l'expression II-18, nous avons ajusté la susceptibilité à une loi de Curie-Weiss dans la région $0.5T_0 < T < 2T_0$. L'ajustement donne une température de Curie paramagnétique $\theta_p \sim 0.5T_0$ et un moment effectif, $\mu_{eff} \sim \mu_J$.

Cependant cette méthode de calcul ne marche pas dans la limite des très basses températures où des singularités apparaissent [Gunnarsson, 1987].

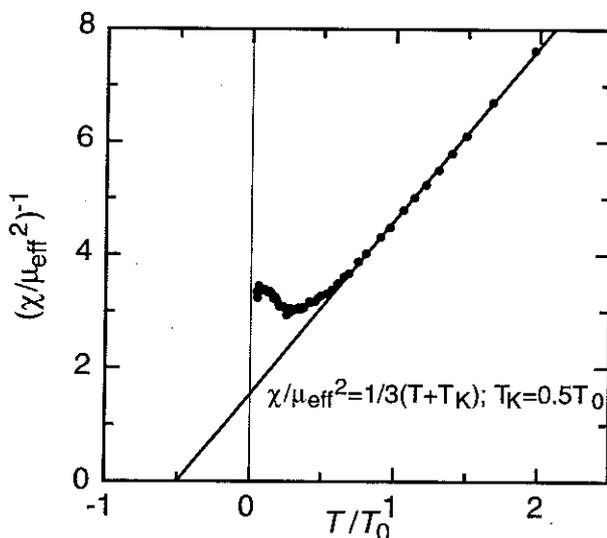


Figure II-10. Ajustement d'une loi de Curie-Weiss à la susceptibilité obtenu dans l'approximation NCA par Bickers et al. [Bickers, 1987] L'ajustement donne $T_K = 0.5T_0$.

Méthode variationnelle

Gunnarsson et Schönhammer ont développé une méthode variationnelle valable à $T=0$ K qui permet de calculer l'état fondamental et les excitations de haute énergie en vue de comparaison avec des

expériences de spectroscopie électronique des rayons X [Gunnarsson.,1983, Gunnarsson.,1983, Gunnarsson.,1985, Gunnarsson,1987]. L'état fondamental est construit à partir d'une combinaison linéaire d'états à plusieurs électrons, avec une probabilité de taux d'occupation de chaque orbitale localisée m_j égale, si bien que le caractère de singulet de l'état fondamental est respecté. La base des états utilisés est restreinte par l'ordre en $1/N_f$ considéré. L'approche permet des calculs utilisant un U_{ff} fini, et donc la prise en compte de la configuration f^2 , ainsi qu'une hybridation réaliste V_{km} basée sur des calculs de bande [Liu.,1992].

Avec cette méthode on peut calculer différents types de spectres électroniques, (XPS, PES, BIS et XAS) à l'aide d'un seul jeu de paramètres [Gunnarsson,1987]; on peut en même temps évaluer des propriétés telles que la susceptibilité statique χ ou le taux d'occupation du niveau $4f$, n_f .

2.4. Effet du champ cristallin et couplage spin orbite

Les effets du champ cristallin et du couplage spin orbite se traduisent par une levée de la dégénérescence du niveau $4f$, ce qui induit des changements quantitatifs et qualitatifs de la température de Kondo et des différentes grandeurs mesurables. Si la température de Kondo est très inférieure à ces interactions, les propriétés seront définies par la dégénérescence du niveau fondamental N_f^* , telle qu'elle résulte de l'effet de celles-ci. Dans le cas de Ce^{3+} on peut en général ne considérer que l'effet du couplage spin-orbite qui définit le multiplet fondamental $J=5/2$ avec $N=6$. Le champ cristallin peut cependant être du même ordre que la température de Kondo et on doit

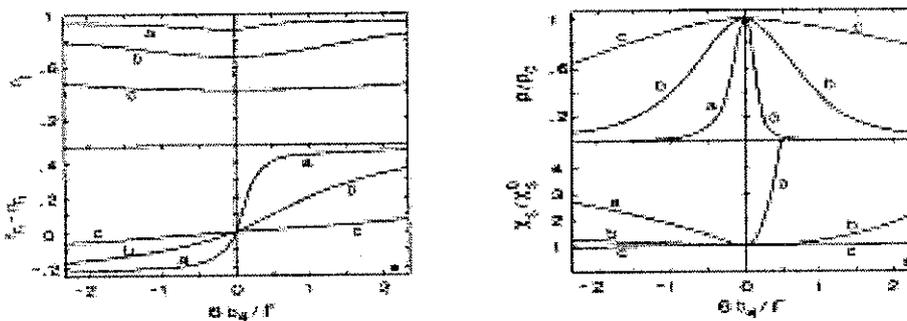


Figure II-11. Influence du champ cristallin cubique à $T=0K$, donnant une séparation $6b_4$ des niveaux Γ_7 et Γ_8 , sur les propriétés de l'état fondamental pour différents états de valence: a) limite Kondo, c) valence intermédiaire [Schlottmann,1989]. Le graphe montre l'évolution du taux d'occupation du niveau $4f$, n_f , la différence entre l'occupation des niveaux Γ_7 et Γ_8 , n_7-n_8 , l'évolution de la résistivité résiduelle ρ/ρ_0 , ainsi que l'évolution de la susceptibilité magnétique χ_s/χ_{s0}

considérer les deux niveaux Γ_7 et Γ_8 définis par un champ cristallin cubique. Sur la Figure II-11 nous montrons le taux d'occupation n_f , la susceptibilité magnétique et la résistivité, calculés exactement, à $T=0K$, pour un ion $J=5/2$ dans un champ cristallin cubique introduisant une séparation $6b_4$ entre les niveaux Γ_7 et Γ_8 . Le comportement peut être qualitativement compris en considérant que la valeur de T_K diminue avec la dégénérescence.

Les variations thermiques de diverses propriétés ont été calculées aussi en fonction du champ cristallin par Maekawa et al [Maekawa.,1985]. La résistivité calculée pour les paramètres $\Delta_{cc}=150K$ et $\rho_c J = -0.0315$, est présentée sur la Figure II-12 pour une impureté caractérisée par $J=5/2$ et placée dans un champ cristallin de symétrie cubique où Γ_7 est le niveau fondamental. On observe un changement de régime entre un comportement à haute température où l'impureté présente le comportement caractéristique d'une dégénérescence $N=6$ et un comportement à basse température, déterminé principalement par le niveau fondamental, mais où les niveaux excités dans Γ_8 ont cependant une importance. Dans un tel système on peut définir deux températures de Kondo [Hewson,1997]:

$$T_K = D e^{(-1/N\rho J)} \text{ à } T > \Delta$$

et

$$T_K = D \left(\frac{D}{T_K + \Delta_{CC}} \right)^{N_r/N_r} e^{-\frac{\pi|e_d J|}{N_r \Delta}} \quad \text{II-20}$$

Les effets du couplage spin orbite se traduisent par des expressions équivalentes. Ils se ramènent

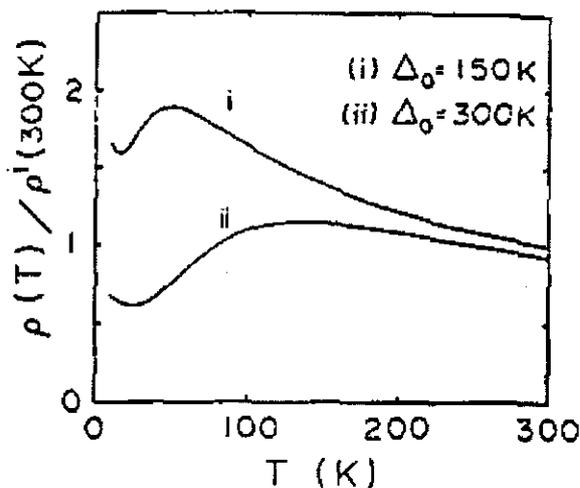


Figure II-12. Evolution thermique de la résistivité Kondo en présence d'un champ cristallin cubique avec $6b_4 = \Delta_0 = 150K$ et $300K$ et un Γ_7 fondamental [Maekawa,1985].

dans le cas général à introduire une constante de renormalisation du coefficient D semblable à celle donnée dans l'expression II-20.

2.5. Concentration d'impuretés finie : de l'impureté au réseau Kondo

Quand la concentration en impuretés devient grande, comme c'est le cas dans la plupart des alliages Fermions lourds et bien sûr dans le métal Ce , il est évident que l'on ne peut plus négliger les interactions entre impuretés. L'interaction la plus importante de ce point de vue est l'interaction RKKY décrite dans la section 2.2.3. Il y a alors une compétition entre l'effet Kondo qui tend à écranter les spins localisés et l'interaction RKKY qui essaye de les ordonner. Un ordre magnétique a été observé dans des composés de Ce , mais avec un moment magnétique réduit (exemple $CeAl_2$). Un autre effet important est la cohérence entre les états diffusés, qui crée une bande de quasi-particules et tend ainsi à délocaliser les électrons $4f$. La cohérence est détruite à une température T_{cor} et pour des températures $T > T_{cor}$ le système se comporte comme un système dilué. La délocalisation des électrons $4f$ à basse température affecte principalement les propriétés de transport. Elle donne une résistivité proportionnelle à T^2 pour $T \rightarrow 0$ et un maximum de la résistivité à T_{cor} . Ce phénomène est illustré sur la Figure II-13 par des mesures de la résistivité en fonction de la concentration en Ce dans l'alliage $Ce_xLa_{1-x}Pb_3$.

La situation peut être décrite en terme de réseau d'Anderson, constitué d'un réseau d'impuretés d'Anderson. Sous une forme 'simplifiée', elle peut être décrite en supposant un réseau de Kondo où le nombre d'électrons $4f$ est fixé à $n_f=1$. Dans la limite Kondo, le système peut être caractérisé par trois températures caractéristiques distinctes, la température de Kondo d'une impureté, T_{K0} , l'échange RKKY sans effet Kondo, T_{N0} et finalement la température de cohérence T_{cor} . Le

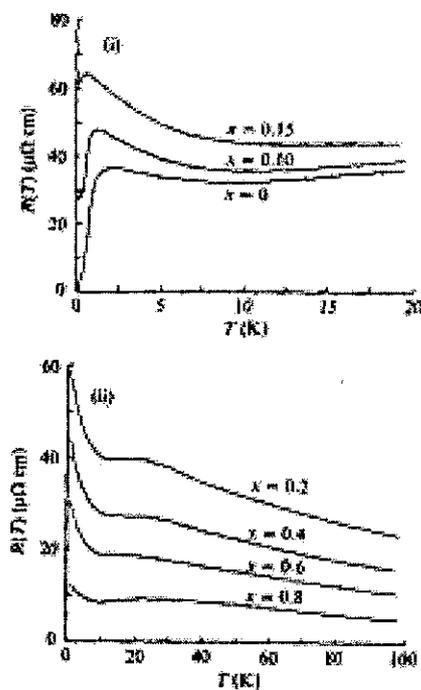


Figure II-13. Illustration de la diminution de la résistivité pour des températures inférieures à T_{coh} , à laquelle la formation des états cohérents commence. Observé dans $Ce_{1-x}La_xPb_3$ [Lin., 1987]

comportement d'un réseau Kondo peut être qualitativement compris à partir du diagramme de Doniach présenté sur la Figure II-14. Pour un couplage Kondo J_K on a approximativement $T_{K0} \propto \exp(-1/J_K\rho(\epsilon_F))$ et $T_{N0} \propto |J_K\rho(\epsilon_F)|^2$. On peut distinguer deux régimes différents :

- $T_{N0} > T_{K0}$: L'état fondamental est ordonné magnétiquement, mais avec un moment magnétique réduit.

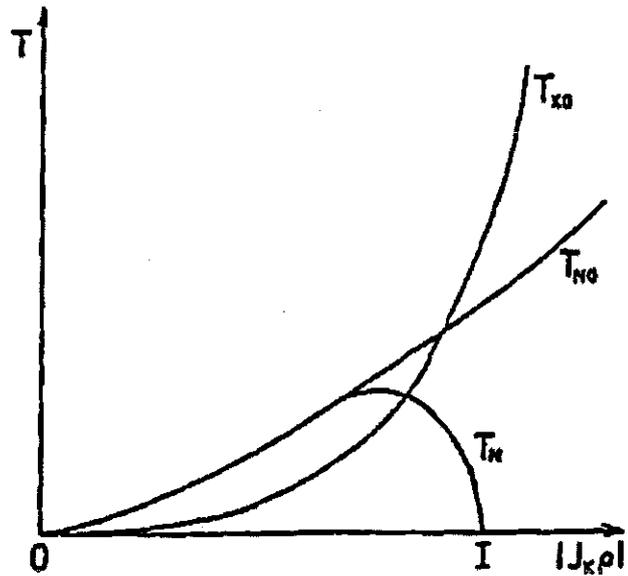


Figure II-14. Diagramme de Doniach, d'après Iglesias et al. [Iglesias, 1997]

- $T_{N0} < T_{K0}$: L'état fondamental est non magnétique (on ne tient pas compte des interactions entre quasi particules). Dans ce régime des expériences montrent que la température de Kondo est souvent inférieure à T_{K0} et aux corrélations antiferromagnétiques.

Des expériences en fonction de la pression sur divers systèmes fermions lourds ont permis de reproduire le diagramme de Doniach, en considérant qu'une pression positive entraîne une augmentation de $|J_K\rho(\epsilon_F)|$. La disparition d'un ordre antiferromagnétique a par exemple été observée dans $CeRh_2Si_2$. Dans la phase non-magnétique, obtenue à haute pression, l'évolution de T_K , estimée à partir des mesures de chaleur spécifique, ne suit pas la loi exponentielle attendue. Ce phénomène a été expliqué par l'existence de corrélations antiferromagnétiques qui réduisent T_K [Iglesias., 1997]. Dans plusieurs systèmes Fermions lourds, un état supraconducteur est aussi observé à très basses températures, et il a été suggéré que les excitations antiferromagnétiques sont responsables du couplage qui permet la formation des paires de Cooper.

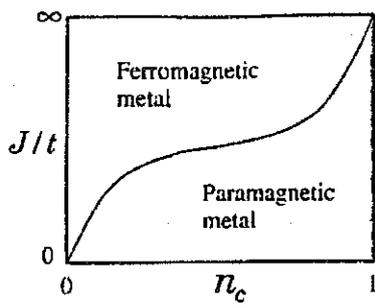


Figure II-15. Diagramme de phase pour un réseau Kondo 1D obtenu à partir d'une diagonalisation exacte. [Tsunetsugu.,1997]

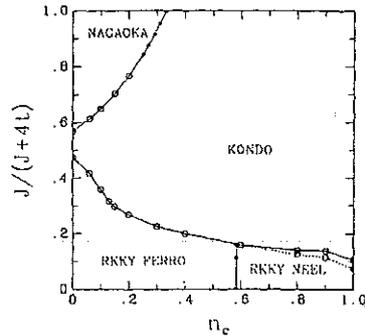


Figure II-16. Diagramme de phase pour un réseau carré 2D obtenu dans une approche variationnelle [Fazekas.,1991]

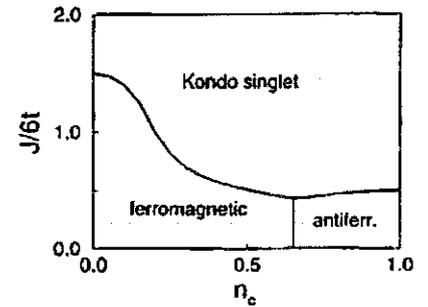


Figure II-17. Diagramme de phase 3D obtenu en champ moyen par Lacroix et Cyrot[Lacroix.,1979]

Dans $CeRh_2Si_2$, la transition d'un état fondamental magnétique à un état non magnétique est du deuxième ordre, i.e. critique, et comme la transition existe à $T=0$ K, le point critique est dit quantique. Le comportement des système proches d'un point critique quantique, QCP, n'est pas de type liquide de Fermi. En se rapprochant du QCP à partir d'un état magnétique, le moment magnétique ordonné devient de plus en plus petit et T_N décroît. Les fluctuations Kondo et les fluctuations magnétiques sont d'importance comparable dans les deux cas et la physique résultante peut être très sensible à des effets variés, tels que la dimensionnalité. Un autre paramètre important est le nombre d'électrons de conduction par impureté, n_c , car il faut une certaine densité d'électrons de conduction pour pouvoir former le singulet Kondo. L'influence de la dimensionnalité sur le comportement a été évaluée théoriquement. Elle peut être illustrée par des diagrammes de phase en fonction du couplage J et de la densité d'électrons de conduction à $T=0$ K. Des diagrammes de phases pour les différentes dimensionnalités obtenus par des calculs variés sont présentés sur les figures dans les cas 1D, 2D et 3D. Ces exemples illustrent quelle est la *richesse des comportements physiques* que l'on peut attendre dans des systèmes *fortement corrélés de basse dimensionnalité*. En 2D cependant, d'un côté les calculs sont difficiles et, d'un autre côté, très peu d'expériences ont été réalisées.

2.6. *Approches ab initio*

Ainsi, nous avons montré dans ce chapitre que l'utilisation d'un Hamiltonien modèle comme celui de Anderson ou celui de Kondo permet de décrire les effets des corrélations qui dominent les propriétés électroniques et thermodynamiques à basse température. L'extension au réseau donne une compréhension au moins qualitative des systèmes denses. Des interactions du système, comme par exemple l'hybridation directe entre les électrons f ou l'interaction coulombienne entre les électrons f et les électrons de conduction, sont cependant négligées et il est raisonnable de se demander si une approche de type calcul de bandes ne peut être favorable. Une difficulté dans ce cas est que les calculs de bandes ne peuvent pas prendre en compte les corrélations de façon exacte [Trygg, 1995]. Les approximations les plus courantes, LDA et LSDA, ne deviennent exactes que dans la limite d'un système homogène mais ne peuvent pas décrire des systèmes de moments localisés et donc reproduire un comportement de type 'Kondo'. Des améliorations de ces approximations existent qui tentent de mieux décrire des systèmes localisés, mais leur validité est encore mise en question. Ce sujet constitue aujourd'hui un grand défi pour les calculs de bandes.

La validité respective des deux approches, Kondo ou calcul de bande, dépend en principe du degré de localisation des électrons f . Un système qui est bien décrit par un Hamiltonien modèle, surtout dans la limite Kondo, est difficilement décrit par un calcul de bande. Pour cette question est le sujet d'une polémique, étant donné que certains aspects peuvent être reproduits par des calculs de bandes tandis que d'autres sont obtenus par une approche 'Kondo'. La validité respective des deux approches sera abordée dans la section 3.6, à la lumière des propriétés du métal Ce à l'état massif, qui sont décrites dans la section qui suit.

3. Cérium : propriétés de l'état massif

Un premier aperçu de la richesse des comportements possibles de Ce apparaît dès l'observation de son diagramme de phase qui est représenté sur la Figure II-18. On trouve pas moins de 5 phases cristallographiques différentes dont deux sont de type c.f.c. (les phases γ et α) mais dont les volumes atomiques diffèrent de 18 %. La transition entre ces deux phases présente un point critique solide-solide, le seul connu pour une transformation structurale dans un élément simple.

Dans cette section, nous décrivons d'abord les différentes structures qui sont représentées sur la Figure II-18. Nous présentons ensuite leurs

propriétés thermodynamiques, principalement tirées de la revue de Koskenmaki et Gschneidner [Koskenmaki,1978], puis nous discutons les résultats d'expériences de spectroscopie électronique.

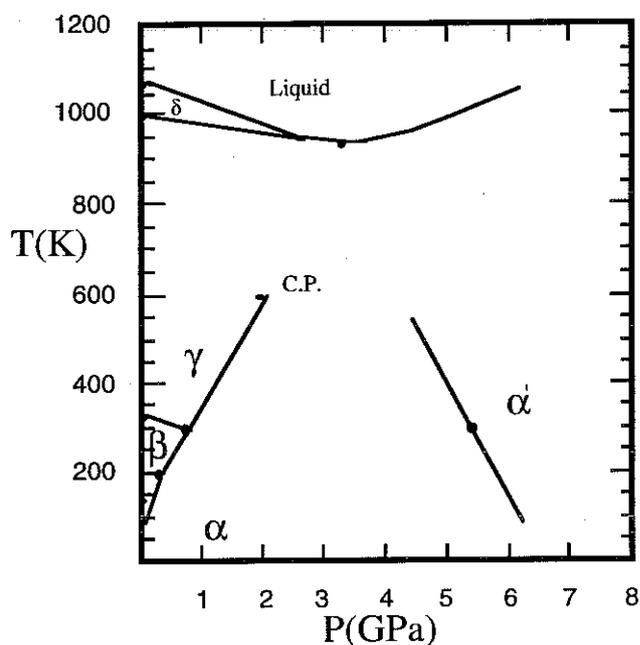


Figure II-18. Diagramme de phase structural de Ce.

3.1. Les différentes phase cristallographique de Ce

Tableau II-4. Présentation des différentes structures cristallines de Ce [Koskenmaki,1978]. On remarque des études récents à haute pression indique la présence des phases nouvelles, voir le résumé dans [Mahon,1997].

Phase	Structure	Paramètres de maille (Å)			Conditions	
		a	b	c	T(K)	P(GPa)
α'	orthorhombique	3.049	5.998	5.215	298	5.8
α	c.f.c.	4.85	-	-	77	0
β	d.h.c.p.	3.681	11.857	-	298	0
γ	c.f.c.	5.161	-	-	298	0
δ	b.c.c.	4.11	-	-	1041	0

La structure cristallographique des différentes phases de Ce métal est présentée dans le Tableau II-4. Le diagramme de phase décrit les conditions d'équilibre thermodynamique pour chaque phase et définit en principe l'accessibilité expérimentale pour effectuer des mesures physiques dans chaque phase. Les transitions d'une phase à l'autre sont cependant du premier ordre et des phénomènes irréversibles importants existent. Ainsi, la phase β a pu être stabilisée à basse température, après un refroidissement rapide. Pour la phase γ , il n'est pas possible de l'obtenir à basse température ; les propriétés physiques de l'état fondamental ne sont par conséquent pas connues. Par contre la structure de la phase γ est proche de celle de la phase β . Seule une légère déformation et une différence d'empilement selon l'axe c qui est illustrée sur la Figure II-19 distinguent ces deux phases. Par conséquent leurs propriétés sont à priori similaires.

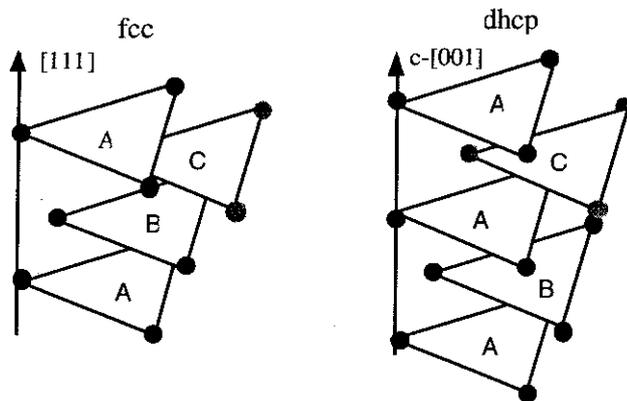


Figure II-19. Illustration de la différence d'empilement des plans hexagonaux dans les phases c.f.c. (γ) et d.h.c.p. (β).

3.2. Propriétés magnétiques

Les susceptibilités magnétiques des phases β et γ suivent à haute température une loi de Curie-Weiss avec un moment effectif proche de l'ion libre, $\mu_{\text{eff}}(\beta) = 2.61\mu_B$ et $\mu_{\text{eff}}(\gamma) = 2.52\mu_B$ et des températures de Curie paramagnétiques négatives, $\theta_p(\beta) = -41\text{K}$ et $\theta_p(\gamma) = -50\text{K}$, suggérant des interactions de nature antiferromagnétique, ou la présence d'un effet Kondo. Comme les propriétés de la phase γ ne peuvent être mesurées qu'à haute température l'incertitude sur la valeur de θ_p est grande. La signature de l'établissement d'un ordre antiferromagnétique dans β a été établie à $T_N \sim 12\text{K}$ par Bugardt et al. [Bugardt, 1976]. Le moment effectif des ions Ce reste inchangé jusqu'à $T \sim 30\text{K}$, température à laquelle un léger changement de pente dans la variation thermique de $1/\chi$ peut être observé. L'influence du champ cristallin semble ainsi faible dans la phase β -Ce.

La phase α présente un paramagnétisme de Pauli, constant en fonction de la température. Dans le Tableau II-5., la susceptibilité de la phase α est comparée à celles des phases β et γ extrapolées à $T=0K$, ainsi que la susceptibilité du Lanthane. On remarque la forte valeur de la susceptibilité de la phase α par rapport à celle de La , indiquant une contribution des électrons $4f$.

	α -Ce	β -Ce	γ -Ce	$La(dhcp)$
$\chi(\mu_B/T)$	$0.95 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$\gamma(mJ/K^2mol)$	12.8	9.4*	7.5*	9.4

Tableau II-5. Comparaison des susceptibilités et de la chaleur spécifique à $T=0K$ pour les phases α , β , γ de Ce et $La(dhcp)$. La susceptibilité des phases β et γ a été obtenue par extrapolation à $T=0K$ des lois de Curie-Weiss. * Les données de chaleur spécifique à $T=0$ pour ces phases sont des estimations à partir de la valeur mesurée pour $La(\beta-Ce)$ et des mesures à haute température ($\gamma-Ce$).

3.3. Propriétés de transport

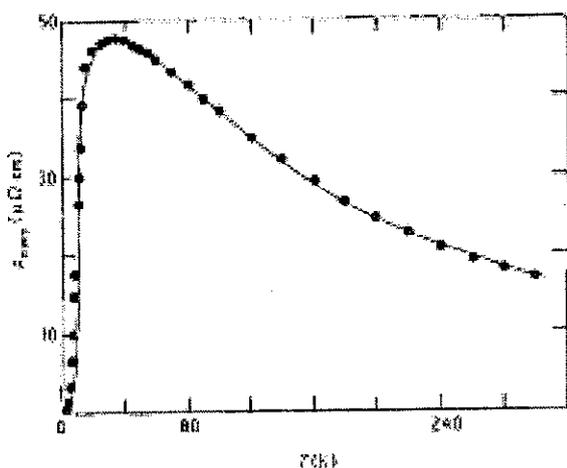


Figure II-20. Résistivité magnétique de β -Ce ajustée par un modèle Kondo tenant compte des corrélations AF entre deux spins.

Bugardt et al.[Bugardt,1976] ont mesuré les propriétés de transport de β -Ce et de γ -Ce (Figure II-20). La résistivité de la phase β évolue peu entre $T=300K$ et $T\sim 20 K$ où elle chute brusquement. Ce changement de régime a été associé à l'établissement de l'ordre AF qui enlève une contribution Kondo supposée présente à plus haute température. La contribution magnétique à la résistivité de la phase β , tracée sur la Figure II-20. a été estimée en soustrayant la résistivité de $La(dhcp)$ à la

résistivité totale mesurée. Les valeurs expérimentales ont été comparées à celles prédites par une théorie semi phénoménologique, qui sont représentées par la ligne continue sur la figure. Pour ce calcul, on a supposé la résistivité Kondo bloquée par le champ moléculaire dans l'état d'ordre magnétique et une résistivité de désordre de spin prenant en compte des corrélations AF à plus haute température[Liu.,1976]. Le bon accord obtenu semble établir la présence d'un effet Kondo dans la phase β . Des indications allant dans le même sens ont aussi été obtenues à partir des mesures de la magnétorésistance. La résistivité de la phase γ se comporte qualitativement de la même façon que dans la phase β et on peut donc supposer également la présence d'un effet Kondo. La phase α se comporte plutôt comme un métal ordinaire. La résistivité présente une variation thermique en $\rho \propto T^{3.4}$ pour $T \rightarrow 0$ K, ce qui indique une contribution dominante de l'interaction électron-phonon (T^3). Certaines expériences ont suggéré un comportement qui serait plutôt en T^2 , mais des doutes existent dans ces cas sur la pureté des échantillons.

3.4. Chaleur spécifique

L'ordre AF dans β -Ce peut aussi être détecté par des mesures de chaleur spécifique[Koskimaki,1974]. Deux maxima ont été mesurés à $T_{N1}=13.7$ K et $T_{N2}=12.45$ K, correspondant à l'établissement de l'ordre AF sur les deux sites cristallographiques de Ce qui ont des symétries différentes, i.e. cubique et hexagonale. La contribution électronique γ à la chaleur spécifique est assez grande dans α -Ce, (Tableau II-5) ; elle reste cependant comparable à celles des autres métaux de terre rare avec $\gamma_{\text{typique}}=5-10$ mJ/K²mol. L'augmentation de la contribution électronique dans α -Ce peut être attribuée à une contribution des électrons 4f à la densité électronique au niveau de Fermi. La valeur reste faible par rapport à celles des systèmes fermions lourds typiques comme CeAl₃ ou CeCu₆ pour lesquels $\gamma \sim 1600$ mJ/K² par mole de Ce.

3.5. Propriétés électroniques

Une clé de la compréhension des propriétés de *Ce* peut certainement être obtenue par l'étude des propriétés électroniques en général, celles des électrons *4f* en particulier. Il existe aujourd'hui un grand nombre de techniques de spectroscopie électronique permettant de mesurer des aspects différents des propriétés électroniques :

- XPS : L'émission des électrons de cœur est provoquée par des rayons X monochromatiques. Une information sur le niveau *4f* est accessible à travers son interaction avec le trou de l'état final.
- BIS : L'échantillon est irradié par un faisceau d'électrons, et les spectres de photon émis lors d'une désexcitation sont mesurés.
- PES : L'émission des électrons proches du niveau de Fermi est stimulée par des photons d'énergie $h\nu = 20-100\text{eV}$. Dans *Ce* la section efficace augmente avec l'énergie du photon et la contribution *4f* peut être estimée à partir de deux spectres mesurés à différentes énergies, typiquement 40 et 60 eV.
- XAS : L'absorption des Rayons X est mesurée en fonction de l'énergie. La technique permet grâce à des règles de sélection d'examiner des couches atomiques sélectivement. Le niveau *4f* peut être examiné sur le seuil $M_{4,5}$, correspondant à des transition $3d^{10}4f^n \rightarrow 3d^p4f^{n+1}$.

L'interprétation des données spectroscopiques est toujours délicate, étant donné qu'elle peut dépendre du modèle utilisé. Un ajustement d'un spectre ne peut pas être meilleur que le modèle. Il existe cependant un certain nombre de règles de somme, qui permettent des estimations quantitatives indépendantes des modèles.

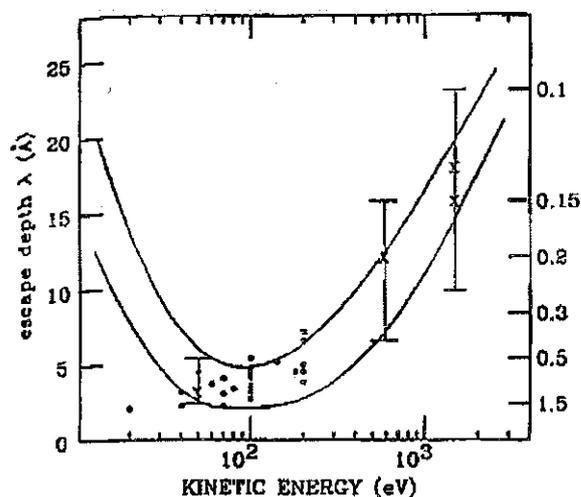


Figure II-21. Longueur d'échappement des électrons et rapport entre contribution de la surface et contribution du volume, I_s/I_B , en fonction de l'énergie.

Tableau II-6. Propriétés électroniques obtenues à partir de l'ajustement de Liu et al.

	α -Ce		γ -Ce	
	massif	surface	massif	surface
ε_f (eV)	-1.27	-1.75	-1.27	-1.73
Δ_{av} (meV)	66.3		32.3	
U_{ff} (eV)	6		6	
n_f	0.861	1.001	0.971	0.999
n_M	0.166	0.0126	0.0473	0.013
n_{f1}	0.808	0.9737	0.944	0.976
n_{f2}	0.0026	0.014	0.013	0.012
$\chi(0)$ (10^{-3} emu/mole)	0.7	69.1	8.0	50.9
T_K (meV)	81.5	2.2	8.2	2.2
$E_{c.f.}$ (meV)	270	95.7	122	87.3

L'interprétation des données spectroscopiques est toujours délicate, étant donné qu'elle peut dépendre du modèle utilisé. Un ajustement d'un spectre ne peut pas être meilleur que le modèle. Il existe cependant un certain nombre de règles de somme, qui permettent des estimations quantitatives indépendantes des modèles.

Un bon test de la validité d'un modèle est la possibilité ou non de l'utiliser pour ajuster des spectres différents de façon auto-cohérente en utilisant un seul jeu de paramètres. Une telle analyse a été effectuée pour les spectres 4f (BIS,PES) et 3d (XPS) existant dans la littérature pour les phases α et γ [Liu,1992]. Les auteurs ont utilisé le modèle d'une impureté d'Anderson dégénérée dans l'approximation variationnelle, valable à $T=0K$, du développement en $1/N_f$ qui a été décrite dans la section 2.3.4. Ils ont tenu compte de la sensibilité de surface et d'un éventuel changement de structure électronique associé. L'accord entre expériences et calculs, illustrée par la Figure II-22 est très bon ! Les paramètres utilisés pour l'ajustement, donnés dans le Tableau II-6, montrent que les deux phases sont dans le régime Kondo $n_f > 0.8$ et que la différence

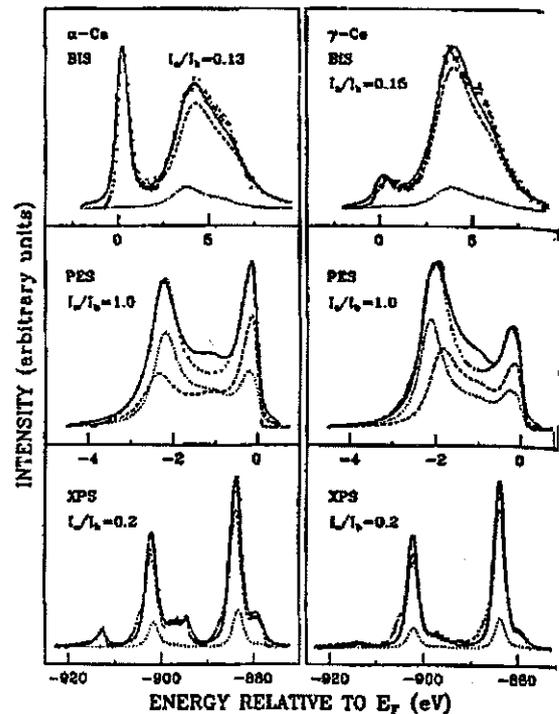


Figure II-22. 4f BIS/PES et 3d XPS à 300K pour α -Ce et γ -Ce, comparés avec les spectres théoriques obtenus par Liu et al. [Liu,1992] avec un seul jeu de paramètres.

d'énergie de l'état fondamental est dans le bon ordre de grandeur pour expliquer la transition de phase α - γ . On remarque aussi que la surface de la phase α est de type γ , avec n_f proche de l'unité, et que les valeurs de la susceptibilité $\chi(0)$ sont en bon accord avec les expériences, voir Tableau II-5. Ces résultats donnent du crédit à la théorie KVC, selon laquelle le changement de phase α - γ est induit par un changement de l'énergie Kondo et les interactions inter-impureté sont négligées. Une difficulté avec cette analyse vient du fait que les spectres théoriques sont calculés à $T=0$ K, alors que les expériences ont été effectuées à $T_{mes} \neq 0$. Ceci est particulièrement gênant dans le cas de γ -Ce où $T_{mes} > T_K$, et la résonance Kondo n'est par conséquent pas complètement développée.

3.6. Transition α - γ : théorie

La transition structurale α - γ a été un sujet de débat pendant plus de 40 ans. Deux points de vue différents existent encore aujourd'hui. Selon la théorie KVC, l'électron 4f est localisé et la limite Kondo est appropriée dans les deux phases. Selon la théorie MT, les électrons 4f sont délocalisés dans la phase α . L'origine de la transition de phase est qualitativement différente pour les deux descriptions ; dans la théorie KVC la phase α est stabilisée à basse température grâce à une augmentation de la température Kondo tandis que dans la théorie MT elle est stabilisée par l'énergie de cohésion gagnée due à la formation de la bande 4f.

La ligne de transition de phase a été calculée dans le modèle KVC par Allen et al. en 1983[Allen.,1992]. L'approche de type MT a de son côté été proposée dès 1974 par Johansson qui a attribué la transition α - γ à une délocalisation de l'électron 4f, en vue d'interpréter des expériences d'annihilation des positrons selon lesquelles le taux d'occupation n_f était proche de l'unité et l'énergie de liaison des électrons 4f autour de 2eV dans les deux phases. Depuis, des calculs de DF dans l'approximation SIC-LDA, ont suggéré que la différence d'énergie de l'état fondamental à $T=0$ K entre les deux phases est du bon ordre grandeur pour expliquer le diagramme de phase. La description quantitative du diagramme est cependant beaucoup plus délicate car il faut introduire une dépendance en température et en pression des propriétés électroniques ainsi qu'inclure de façon

phénoménologique les différentes contributions à l'entropie. Les deux dernières tentatives dans ce domaine datent de 1995 par Johansson et al. [Johansson.,1995] et de 1997 par Jarlborg et al. [Jarlborg.,1997]. Elles ont utilisé des approximations et des hypothèses différentes. Notamment [Jarlborg,1997] Jarlborg a inclus les états 4f dans le calcul DF même pour la phase γ . Les théories donnent toutes les deux une description qualitativement correcte du diagramme de phase, mais elles reposent sur des hypothèses physiques bien différentes. La question de la validité d'une théorie par rapport à l'autre est plus une question de découvrir qui a le plus raison et comment on peut relier les deux théories à une description correcte. En somme, la compréhension de Ce dans tous ses états reste un problème tout à fait ouvert.

4. Couche Mince

Pour mieux comprendre la physique spécifique du Cerium et de ses alliages/composés, l'étude en couche mince constitue un outil unique en raison des conditions particulières imposées au matériau sous cette forme. Ces conditions incluent la stabilisation de nouvelles phases structurales ou de phases amorphes, la fabrication de monocristaux et la présence d'effets de dimensionnalité. D'autre part on a la possibilité de mettre en évidence les interactions entre différents métaux en étudiant leur interface et de caractériser les effets de surface. Dans la plupart des systèmes étudiés tous ces effets sont présents et il existe peu d'exemples de 'système modèle' qui permette d'isoler l'influence d'un effet par rapport à un autre.

La littérature sur ce sujet commence à devenir importante et il est difficile d'en faire une revue exhaustive. Dans le tableau II-7 nous avons tout de même rassemblé un certain nombre d'études dans différents systèmes, rangés en fonction de leurs caractéristiques structurales. D'abord figurent les systèmes épitaxiés monocristallins. Dans ces systèmes, Ce a principalement été évaporé sur des substrats de métaux réfractaires (W [4-6]/ Mo [3] et V [2]) en raison de l'immiscibilité de Ce avec ces métaux, ce qui garantit l'absence de formation d'un alliage d'interface avec des propriétés particulières. Ces systèmes ont permis de mettre en évidence des phénomènes de croissance très riches reflétant le diagramme de phase structural exceptionnel de Ce. Par exemple, au cours du stade initial de croissance de Ce sur $W(110)$, Gu et al. [4] ont mis en évidence une transition

structurale α - γ accompagnée d'un changement de structure électronique. Cette étude va être discutée ultérieurement dans la section 5.1.1 du chapitre V.

A l'opposé, la réactivité de Ce avec certains métaux (*Pt*[7-8]/ *Be*[9], *Rh*[10]) a été utilisée pour créer des monocristaux d'alliage ultra-mince. Ces systèmes ont été étudiés par photo-émission des électrons de haute résolution (PES), pour vérifier l'applicabilité des Hamiltoniens modèles à une impureté (modèle d'Anderson) et mettre en évidence des effets de réseau. D'éventuelles influences de la dimensionnalité dans ces systèmes n'ont pas été discutées, et les mesures des propriétés thermodynamiques, telles que les propriétés magnétiques restent à compléter.

Dans la deuxième partie du tableau figurent les études sur des systèmes caractérisés par un désordre structural plus important, allant de l'amorphe jusqu'aux couches texturées. Dans cette partie on remarque particulièrement les études sur les systèmes en multicouche *Ce/Fe*[16-17], *La/Ce/La/Fe* et *Ce/La/Ce/Fe*[18], qui ont mis en évidence, entre autre, une instabilité ferromagnétique des électrons *5d* dans une phase amorphe avec forte hybridation *4f-5d*, et l'importance de l'hybridation directe entre les électrons *4f* de *Ce* et *3d* de *Fe* dans la polarisation magnétique du niveau *4f* de *Ce*. Dans les multicouches *Ce/Fe*, *Ce* garde une signature de l'hybridation forte, même pour des couches épaisses, caractérisées par un paramètre de maille proche de celui de la phase γ , indiquant qu'une zone d'interface importante garde un caractère électronique de type α -*Ce*. Une autre étude de multicouches porte sur le système *Ce/Ta*[13], avec des épaisseur de *Ce* $d=8-100\text{\AA}$. Des mesures de transport et de magnétométrie ont été effectuées sur les échantillons, caractérisés comme étant amorphes pour $d\leq 15\text{\AA}$, et polycristallins pour des épaisseurs plus importantes. Ces mesures révèlent une susceptibilité magnétique plus importante dans les échantillons les plus minces, ce qui s'explique par une transformation structurale γ - α dans les couches épaisses.

L'effet de la dimensionnalité sur des systèmes fortement corrélés est difficilement discutable dans des multicouches, étant donné que celle-ci est mal définie dans ces systèmes. Ce problème a cependant été examiné par des mesures de transport électrique dans un système comportant des impureté de *Ce* dans une matrice de *La* texturée [15]. Cette étude a montré une invariance du couplage Kondo, *J*, en fonction de l'épaisseur de la couche.

Dans ce cadre, notre travail constitue la première étude d'un système ordonné et caractérisé structurellement où les mesures complémentaires des propriétés de transport électrique, de structure électronique et magnétique ont été effectuées

Tableau II-7. Résumé des quelques études sur *Ce* en couche mince, rangées d'après leur caractère structurale.

Système	Expériences	Commentaire	Ref.
épitaxié			
$Ce(111)/V(110)^1$	RHEED, XRD	Nouvelle phase : Ce^* (Oxydé ?)	[Homma.,1987]
$Ce(111)/V(110)^2$	RHEED, AES, XPS	Changement de paramètre de maille avec l'oxydation	[Kierren,1994]
$Ce/Mo(110)^3$	RHEED, Recuit	expansion de 8% du paramètre de maille par rapport à la phase γ .	[Tanaka.,1995]
$Ce(111)/W(110)^4$	RHEED, PES	Transition γ - α d< mono couche nouvelle phase	[Gu,1991]
$Ce(111)/W(110)^5$	RHEED, PES	Oxydation 300Å γ -Ce	[Vescovo.,1996]
$\beta Ce(0001)/W(110)^6$	LEED, PES résolu en angle	'Surface core level shift' dans <i>Ce</i> et <i>La</i>	[Weschke.,1998]
$Ce/Pt(111)^7$	PES ($\Delta E=100meV$)	Composé $CePt_{2+x}$, dépendance angulaire d'une structure proche du niveau de Fermi ($T \gg T_K$)	[Andrews,1995]
$Ce(10\text{\AA})/Pt(111)^8$	PES ($\Delta E=5meV$)	Composé $CePt$, dépendance angulaire de la résonance Kondo.	[Granier,1997]
$Ce/Be(0001)^9$	PES ($\Delta E=5meV$)	Composé $CeBe_{<13}$, résonance Kondo dépendant de la température	[Granier,1998]
$Ce/Rh(100)^{10}$	PES	Bande 4f pour faible couverture de Ce	[Berg,1994]
'mal-cristallisé'			
Ce/Ta^{11}	UPS	Préparation à haute (γ) et basse température (α)	[Eb.,1998].
Ce/Pt^{12}	AES	Oxydation de Ce	[Fargues.,1994]
ML Ce/Ta^{13}	$M(H,T), R(T,H)$ XRD	Conservation de Ce magnétique pour $d \leq 15\text{\AA}$.	[Aoki,1996]
ML Ce/Cu^{14}	RHEED, XRD, $\rho(T)$	Vide 10^{-7} - 10^{-9} torr !	[Sato.,1997]
$La_{1-x}Ce_x^{15}$	$\rho(T,H), x \leq 0.04$	Aucune évolution de couplage Kondo en fonction de l'épaisseur	[Roth.,1996]
ML Ce/Fe^{16}	XAS, XMCD $L_{2,3}$ Ce	Moments $5d$ ordonnés	[Klose,1994]
ML Ce/Fe^{17}	XAS, XMCD $M_{4,5}$ Ce	Mélange $J=5/2$ et $J=7/2$	[Finazzi,1995]

ML : ¹⁸	XAS, XMCD M _{4,5} , L _{2,3} Ce et	Différence de polarisation de Ce par rapport à La. Polarisation des électrons 4f induite par hybridation avec Fe.	[Arrend,1998]
Ce/La/Ce/Fe*x	La		
La/Ce/La/Fe*x			
CeCu ₆ (2000Å) ¹⁹	$\rho(T)$	T ² à basse température	[Groten.,1998]

III. CROISSANCE ET CARACTERISATION DES COUCHES

1. Introduction

Les propriétés spécifiques des couches minces ont des origines intrinsèques (quand elles dépendent de la dynamique ou des changements dans les interactions) et extrinsèques (liées aux défauts). Il est essentiel de séparer ces différentes contributions, ce qui nécessite une caractérisation structurale poussée. Pour cela l'expérimentateur dispose d'un grand choix de techniques de caractérisation, in situ ou ex situ. Nous pouvons souvent détecter les défauts, mais pour estimer leur importance il faut savoir les contrôler, ce qui n'est pas compatible avec leur apparition dans le cas où ils ne sont pas souhaités. Dans ce chapitre, nous décrivons d'abord brièvement le phénomène de croissance des couches minces en général et discutons les différents types de défauts que l'on peut obtenir. Dans ce travail les couches ont été élaborées par Dépôt par Laser Pulsé (DLP) sous ultra vide (UHV). Les avantages et les inconvénients relatifs à cette technique seront aussi discutés. Dans une deuxième partie, nous passons en revue les techniques de caractérisation structurale utilisées lors de cette étude. Dans la section suivante nous présentons la croissance des différents métaux mise en œuvre pendant cette étude ainsi que leur caractérisation in situ.

Les résultats des différentes méthodes de caractérisation seront présentés en vue d'établir une image d'un échantillon type et nous discuterons la reproductibilité des propriétés des échantillons. Cette démarche est importante, car nous avons dû fabriquer des échantillons destinés à une mesure spécifique, excluant parfois les autres. Dans ce chapitre figurent aussi les résultats d'une étude de diffraction des Rayons X à géométrie planaire en fonction de la température, qui nous a permis d'établir un diagramme de phase de *Ce* en couche mince.

2. Croissance des couches minces épitaxiales

Le mode de croissance d'une couche mince est souvent défini par rapport à sa propriété la plus macroscopique, la rugosité. Ces modes de croissance sont déterminés par un grand nombre de paramètres. Les paramètres concernés peuvent être rangés en deux groupes principaux :

- **Phénomènes énergétiques:**

- Interaction 'chimique' : Energie d'interaction d'un adatome avec la surface du substrat
- Relation d'épitaxie: Quand le taux de recouvrement des adatoms est tel que le dépôt est quasi continu, la couche devient métallique et l'interaction d'interface est commandée par les électrons délocalisés, des électrons de Bloch soumis au potentiel électrostatique du dépôt lui-même. Pour des électrons de Bloch définis par un vecteur d'onde $\{g\}$ et une densité électronique $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{g}} n_{\mathbf{g}} e^{i\mathbf{g}\mathbf{r}}$, en interaction avec un substrat de périodicité $\{G\}$, produisant un potentiel $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$, on peut calculer l'interaction avec le substrat au premier

ordre [Zangwill, 1988]:

$$U_{\text{int}} = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int \sum_{\mathbf{g},\mathbf{G}} n_{\mathbf{g}}V_{\mathbf{G}}e^{i(\mathbf{g}+\mathbf{G})\mathbf{r}}d\mathbf{r} \propto \delta_{\mathbf{g},\mathbf{G}} \quad \text{III-1}$$

Cette expression montre que l'interaction s'annule si les deux réseaux ne sont pas commensurables ; il doit exister m et n entiers tels que $m\mathbf{G} = n\mathbf{g}$. ce qui est équivalent à ce que le désaccord de maille $q = a_{\text{dépôt}}/a_{\text{substrat}} = n/m$, soit rationnel. Le dépôt favorise donc des phases cristallines dans lesquelles une condition de commensurabilité peut être respectée.

3. Relaxation des contraintes : Le substrat peut imposer un paramètre de maille à la couche pour assurer la commensurabilité (l'homoépitaxie correspond à $q=1$) jusqu'à des épaisseurs importantes ($\sim 30\text{\AA}$). Quand l'énergie des déformations devient trop grande, la couche se relaxe en formant à l'interface un réseau de dislocations permettant d'accommoder le désaccord de maille. La déformation autour d'une dislocation s'étend jusqu'à la surface de la couche et peut entraîner l'existence de sites préférentiels pour les adatoms. Ce phénomène peut favoriser une croissance tridimensionnelle lorsque le dépôt est poursuivi. L'introduction de dislocations permet aussi de renforcer l'interaction avec le substrat, par opposition à une interface non-commensurable, dans laquelle la brisure de périodicité du potentiel dans la couche déposée.

- **Phénomènes dynamiques**

1. Température du substrat. Quand un adatome arrive sur le substrat, il peut se promener sur la surface tant qu'il n'a pas rencontré un autre atome ou bien une marche atomique. Sa mobilité dépend de la température de substrat. Une température élevée permet au film d'atteindre plus facilement le minimum d'énergie imposé par les paramètres ci-dessus ; elle peut cependant favoriser la formation de structures désordonnées.
2. Vitesse de dépôt: Quand la vitesse de dépôt augmente, de nouveaux adatoms peuvent arriver avant que les autres adatoms n'aient eu le temps de se réarranger. La croissance se produit donc hors équilibre thermodynamique et des phénomènes non linéaires mènent à la formation de structures organisées.
3. Vitesse d'adsorbât. Une grande vitesse d'adsorbât donne une mobilité supplémentaire à l'adatome, mais elle peut aussi induire la formation d'un alliage à l'interface.

Le jeu très étendu de paramètres ci-dessus est la source des mécanismes de croissance très variés qui peuvent être observés. Dans la littérature, on trouve ainsi des exemples de systèmes bi-dimensionnels 'parfaits', qui permettent par exemple la mise en évidence d'effets de dimensionnalité sur la transition ferromagnétique [Elmers,1995], ou à l'opposé d'autres systèmes caractérisés par la formation de plots auto-organisés de taille μ -métrique [Jaren,1998].

3. Techniques expérimentales

3.1. Dépôt par Laser Pulsé (DLP)

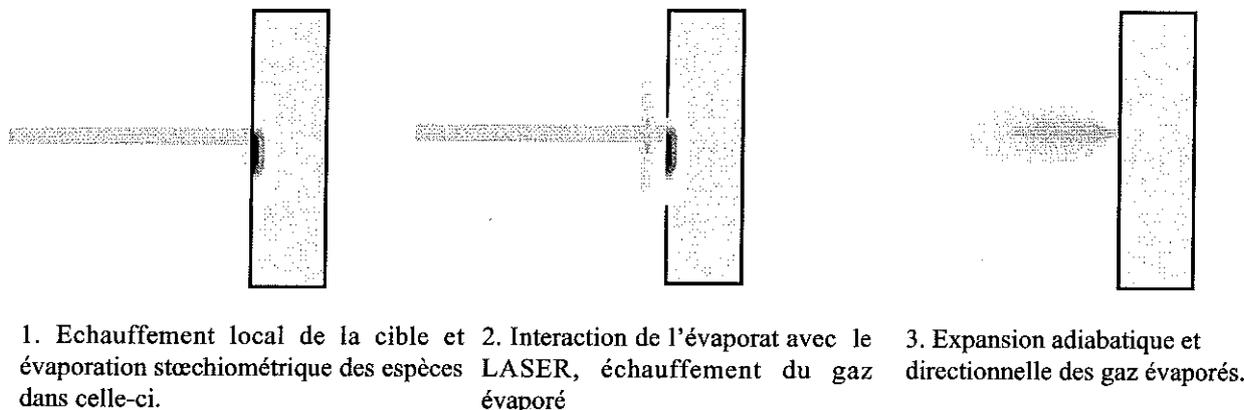


Figure III-1. Principe de la formation d'un jet d'atome par un LASER pulsé. A cause de la deuxième étape les espèces évaporées sont très énergétiques, avec une énergie cinétique $E_c \sim 10\text{eV}$ proche du seuil d'ablation[Robaut,1995].

La première étape de toute croissance de couche consiste à créer un flux d'atomes ou d'ions bien caractérisés qui vont se déposer sur le substrat. Avec le DLP le flux est créé en trois étapes comme le montre la figure. Le mode d'évaporation spécifique du DLP présente des avantages et des inconvénients par rapport à d'autres techniques de dépôt sous ultraviolette, telles que l'épitaxie par jet moléculaire (MBE) ou la pulvérisation cathodique:



-Formation de gouttelettes: dans les systèmes métalliques en particulier, le mécanisme d'ablation de la cible peut entraîner la formation de gouttelettes dont la taille est typiquement micrométrique.

-Faible vitesse de dépôt: Pour éviter la formation des gouttelettes on est obligé de travailler très près du seuil d'ablation. La vitesse de dépôt est par conséquent très petite. Pour des métaux difficiles tels que les terres rares on travaille souvent à $V=0.2\text{Å}/\text{min}$.

-Vitesse élevée des adatoms: Les adatoms ont une large distribution de vitesse avec une énergie cinétique moyenne de $E_c=10\text{eV}$ quand on travaille près du seuil d'ablation[Robaut,1995]. Il a été argumenté qu'une telle vitesse peut induire une pénétration

des adatoms dans le substrat, mais aucune étude poussée de ce phénomène n'a été effectuée.

-Destruction de la cible: La forme de la plume d'évaporation, et donc la vitesse des espèces évaporées, dépendent de la structure locale de la cible. Si la cible est rugueuse la plume est moins directionnelle et la vitesse de dépôt décroît. La dégradation de la cible peut être importante durant un dépôt long et le contrôle de la vitesse et de l'épaisseur est ainsi difficile. En outre une cible usée peut expulser des morceaux de cible de l'ordre de quelques 1000Å, suffisamment énergétiques pour arriver sur l'échantillon.



-Taille de la cible : La taille de la cible n'est en principe limitée que par la taille du spot LASER ($\sim 0.1\mu\text{m}$). Etant donné que nous balayons la cible durant le dépôt, il est quand même nécessaire de prévoir une surface de l'ordre de $10*10\text{ mm}$. Cette spécificité rend l'utilisation très souple : nous pouvons facilement fabriquer une nouvelle cible (même à partir d'une pièce de 10 centimes).

-Grand vitesse de dépôt instantané : Même si la vitesse de dépôt moyenne est faible ($\langle v \rangle \sim 1\text{Å}/\text{min}$) nous devons considérer que les atomes arrivent sur le substrat de façon pulsée. La durée du pulse laser étant de $t_p = 10\text{ ns}$, la vitesse de dépôt instantanée peut alors être très importante : $v_{\text{instantané}} \sim 10\mu\text{m}/\text{s}$! Pendant un dépôt laser nous avons ainsi accès à des phénomènes dynamiques inaccessibles par d'autres techniques. Ce fait a été illustré récemment par Shen et al. [Shen., 1997] qui ont trouvé une augmentation du taux de nucléation aux premiers stades de croissance par rapport à la MBE.

3.1.1. Chambre d'évaporation

Le schéma de la configuration de la chambre ultra-vide du laboratoire est montré dans la Figure III-2. La distance entre la cible et l'échantillon est relativement importante, $\sim 15\text{cm}$, ce qui réduit la vitesse de dépôt mais permet un dépôt homogène.

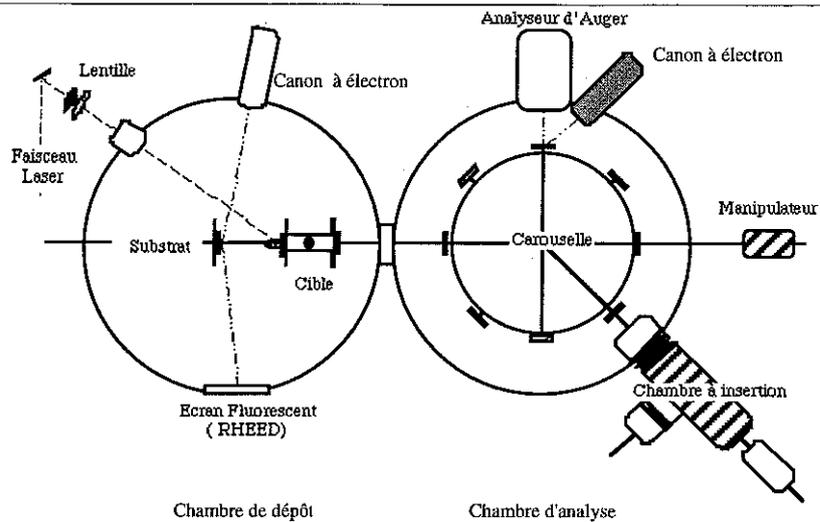


Figure III-2. Illustration schématique des chambres ultravide utilisées pour le dépôt par laser pulsé.

Le vide de base de la chambre d'évaporation pendant le dépôt est $p \leq 1 \cdot 10^{-10}$ torr. Une particularité du dépôt de *Ce* est que le Cérium fonctionne comme une pompe pour les gaz réactifs, et que, après quelques heures d'ablation, le vide s'améliore. On a ainsi pu atteindre un vide $p < 1 \cdot 10^{-11}$ torr. Le laser utilisé est un Nd-YAG pulsé de Quantel doublé en fréquence ($\lambda = 550 \text{ nm}$). Le laser travaille avec une fréquence $f_p = 10 \text{ Hz}$ et une durée d'impulsion $t_p = 10 \text{ ns}$, pour une puissance moyenne comprise entre 0.1 et 1 W. La fluence sur la cible est réglée par une lentille de focalisation, voir la Figure III-2, ou par un changement de la puissance délivrée par le Laser.

3.2. Techniques de caractérisation in-situ

RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)

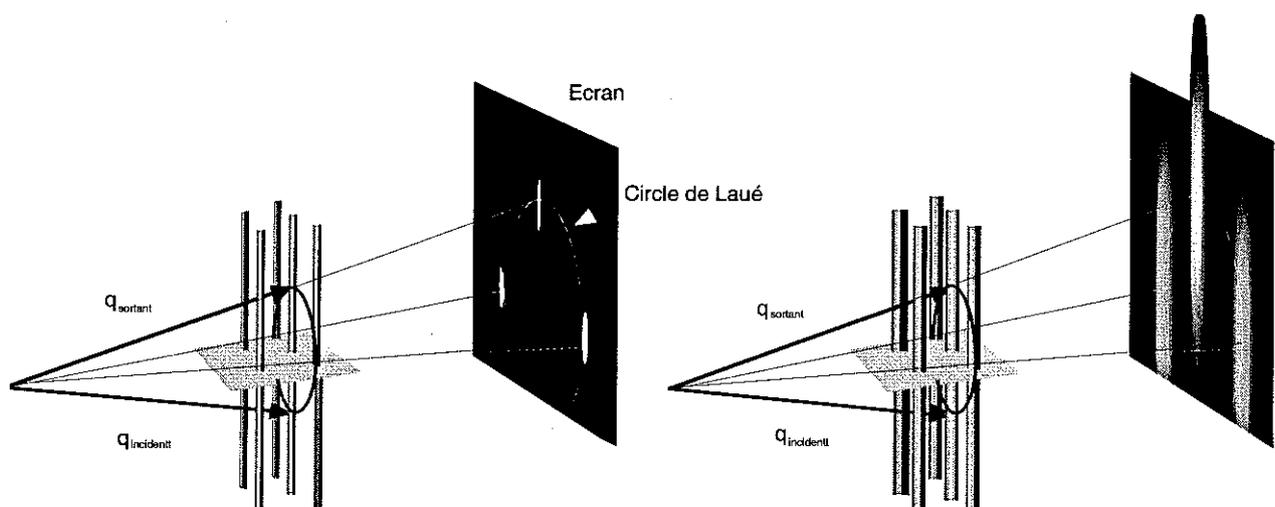


Figure III-3. Représentation schématique de l'évolution d'un cliché RHEED associé avec une perte de cohérence

Des électrons accélérés à haute énergie ($E=10-20\text{keV}$, correspondant à une longueur d'onde $\lambda \sim 0.1\text{\AA}$) sont réfléchis sous un angle rasant ($0.5^\circ-5^\circ$) sur la surface de l'échantillon et recueillis sur un écran fluorescent. Etant donné que la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la distance interatomique on peut observer des phénomènes de diffraction. Pour une surface plane, le réseau réciproque est la transformée de Fourier d'un réseau bidimensionnel, à cause de la faible longueur de pénétration des électrons. Dans ces conditions le réseau réciproque est constitué de lignes d'épaisseur nulle. On observe ainsi, pour un faisceau parfait sur une surface parfaite, un cliché RHEED constitué de points lumineux, correspondant aux points d'intersection des lignes du réseau réciproque avec la sphère d'Ewald. En présence d'une source de cohérence spatiale limitée, les lignes du réseau réciproque deviennent des tiges cylindriques. Les points d'intersection sont ainsi transformés en lignes courtes et fines étant donné l'énergie élevée du faisceau et la faible courbure de la sphère d'Ewald, voir Figure III-3. Les différents types de défaut de surface peuvent engendrer diverses déviations par rapport au cliché 'parfait', ce qui nous permet une analyse qualitative de l'état de surface. On peut ainsi déterminer entre autres les propriétés suivantes:

Rugosité : Une rugosité est caractérisée par l'amplitude de fluctuation de hauteur, ou fluctuation en z , et par la périodicité des fluctuations dans le plan xy , définie par λ_r . Toute rugosité caractérisée par une périodicité plus courte que la longueur de cohérence du faisceau d'électrons, peut être détectée par RHEED. Elle induit une dépendance en z dans le réseau réciproque et des minima sont créés au point d'extension du réseau tridimensionnel.

Relation d'épitaxie : comme on peut faire tourner l'échantillon autour de l'axe perpendiculaire au plan de la couche, on peut déterminer les directions respectives des axes parallèles du substrat et du dépôt pour différents azimuts.

Mosaïcité : La mosaïcité se traduit par une rotation du réseau réciproque autour du point (00) qui conduit à un allongement des lignes sur le cliché de RHEED.

Taille de cristallite : Théoriquement le diamètre des tiges dans l'espace réciproque est lié à la taille des cristallites.

Théoriquement il est possible d'effectuer une analyse quantitative à partir du RHEED et de déterminer les paramètres de maille et la cohérence cristalline. L'analyse est malheureusement compliquée par des effets expérimentaux :

-cohérence spatiale de faisceau.

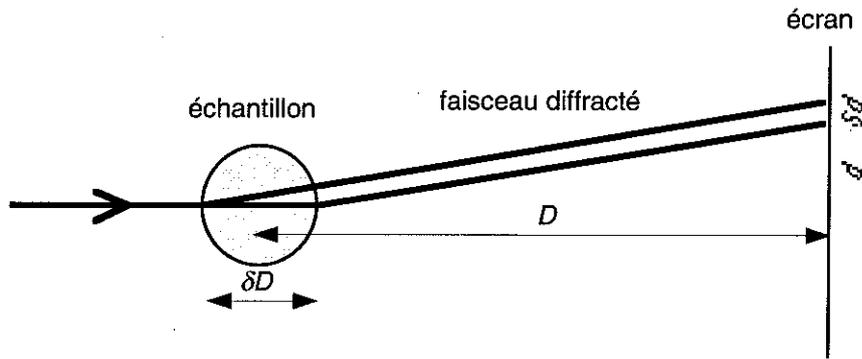


Figure III-4. Elargissement des lignes RHEED à cause de la taille finie δD d'un échantillon. On a qualitativement: $\delta d/d = dD/D$

-problèmes liés à la géométrie de faisceau, largeur et divergence, qui peuvent induire un élargissement des lignes RHEED. Par exemple, la largeur du faisceau engendre la diffraction sur toute la longueur de l'échantillon. Etant donné que la séparation d des lignes observées sur l'écran est donnée par : $d = q_{\{klm\}} D / k_e$, où $q_{\{klm\}}$ est le vecteur de diffusion, k_e est le vecteur d'onde et D la distance à l'écran, nous observerons un élargissement de raie proportionnel à la largeur de l'échantillon, voir la Figure III-4. Cette seule contribution introduit un élargissement de raie de l'ordre de 2% de d , ce qui est équivalent à une largeur de cristallite de $1/q_{\{klm\}}/0.02 \sim 100 \text{Å}$, pour un échantillon de taille $\delta D = 5 \text{mm}$ et pour $D = 24 \text{cm}$

Ces différents effets font que l'aspect quantitatif des informations extraites d'un cliché RHEED est limité. Les résolutions limites sont les suivantes :

- Mesure de paramètres de maille a : $\Delta a/a = 1.5\%$
- Cohérence : Insensible à des tailles inférieures à $l_c = 100 \text{Å}$.

Compte tenu de ces limites quantitatives, le RHEED reste cependant un outil performant pour une analyse qualitative et rapide de l'état de surface des échantillons et de la structure cristallographique du plan d'épitaxie.

Oscillateur à Quartz :

Les épaisseurs de dépôt sont contrôlées à l'aide d'une balance à quartz. On utilise le fait que la fréquence de résonance d'une lame de quartz dépend de sa masse. En évaporant un élément sur la lame dans les mêmes conditions que sur un échantillon, la fréquence varie avec la masse déposée et une estimation de la vitesse de dépôt est possible à partir d'une calibration. L'épaisseur estimée à partir de la vitesse mesurée avec le quartz est par la suite appelée « épaisseur nominale ».

AES (Auger Electron Spectroscopy)

La spectroscopie Auger est basée sur le processus de désexcitation Auger, relatif à l'émission d'un électron lors de la désexcitation d'un trou dans une couche électronique profonde. Le spectre d'énergie des électrons Auger est la signature de chaque élément et permet d'une façon très sensible de détecter la composition chimique d'une surface. Dans notre chambre on peut ainsi détecter une pollution par des impuretés d'azote ou d'oxygène de l'ordre de 1 % par monocouche de surface.

3.3. Caractérisation ex situ

AFM (Atomic Force Microscope)

L'AFM est un microscope souple, de résolution latérale allant de 0.1 nm à 0.1mm permettant de déterminer la topographie d'une surface avec une résolution inférieure à 1Å. La technique comprend un détecteur de force, en général un levier mécanique équipé d'une pointe, et un module de déplacement piezo-électrique offrant une grande gamme de linéarité selon X-Y-Z. Deux modes de détection de force sont utilisés :

Mode contact : La force est détectée en mettant la pointe en contact avec le substrat. La déflexion est mesurée et maintenue constante par action du moteur selon Z à une valeur fixée. Le signal du moteur en Z peut ensuite être utilisé pour obtenir une micrographie topographique en balayant la cible en XY.

Mode non-contact : L'interaction de Van der Waals entre la pointe et l'échantillon est détectée en excitant le levier proche de sa résonance. La courbure du potentiel d'interaction entre la pointe et l'échantillon va déplacer la résonance, et un point de travail peut être défini par une amplitude de vibration constante.

La technique demande une bonne calibration et une attention particulière aux effets de pointe ; on risque en effet d'imager la pointe et non la couche. Dans notre AFM, de marque Park, le moteur XY est constitué d'un tube piézo-électrique, entraînant un mouvement parabolique en Z. Dans les micrographies présentées dans ce travail le seul traitement d'images a consisté à enlever cette composante.

3.4. Diffraction des Rayons X (XRD) ou des neutrons

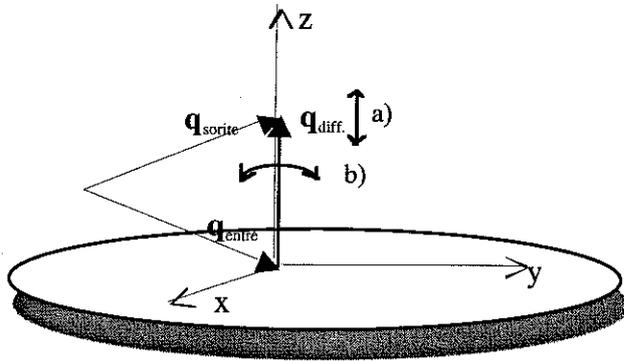


Figure III-5. Géométrie normale

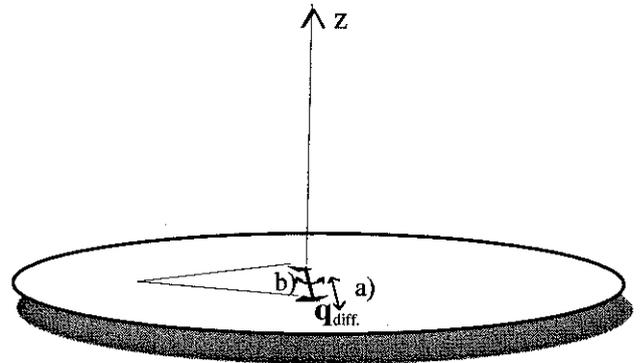


Figure III-6 Géométrie rasante

Lors de nos expériences de diffraction nous avons utilisé deux géométries différentes comme illustré dans la Figure III-5.

I) Géométrie normale, avec le vecteur de diffusion, \mathbf{q} , perpendiculaire au plan de la couche, i.e. parallèle à l'axe z . On distingue en général deux régimes dans la diffraction normale :

i) Petits angles ou réflectivité : dans ce régime on est sensible au phénomène d'interférence induit par la réflexion spéculaire des ondes aux interfaces. Le spectre obtenu est sensible à l'épaisseur de la couche mais aussi à la rugosité des interfaces. Une estimation de ces paramètres peut être obtenue par ajustement, à l'aide de divers modèles. Dans nos estimations nous avons utilisé l'approximation de l'onde déformée de Born[Mikulik,1997]. La réflectométrie peut être mesurée avec des neutrons ou des rayons X. Dans ce travail nous avons utilisé les deux techniques avec deux longueurs d'onde différentes , $\lambda_{\text{neutron}}=5.5\text{\AA}$ et $\lambda_{\text{X}}=1.54\text{\AA}$, et une différence dans l'indice optique $n=1-\delta-i\eta$ qui détermine les coefficients de transmission et de réflexion aux interfaces. L'utilisation d'une longueur d'onde plus importante augmente la résolution en q_z et diminue la valeur de q_z critique, q_{zC} , donnée par l'angle d'incidence critique pour la première interface. Ceci est un avantage car aucune information ne peut être obtenue pour $q_z < q_{zC}$

ii) Grands angles : deux types de balayage ont été utilisés (voir la Figure III-5) :

a) balayage radial ou θ - 2θ : mesure le paramètre de maille et les corrélations du réseau cristallin selon l'axe z . Une longueur de cohérence peut aussi être estimée à partir de la loi de Bragg pour une largeur à mi-hauteur (LMH) $\Delta\theta_B$:

$$lc \approx \frac{1}{\Delta q} \approx \frac{1}{2\Delta\theta_B \cos\theta_B / \lambda} = \frac{\lambda}{2\Delta\theta_B \cos\theta_B} \quad \text{III-2}$$

b) 'Rocking' curve : mesure la mosaïcité, i.e. la distribution d'orientation des grains .

II) Géométrie planaire (ou rasante) : La cristallinité dans le plan est sondée à l'aide d'un faisceau incident rasant, proche de l'angle critique de réflexion totale $\alpha_i = \theta_c$. Dans ces conditions un maximum d'intensité est réfléchi et l'onde dans la matière peut être approximée par une onde plane se propageant dans le plan de la couche avec un vecteur d'onde :

$$q_{//} = q_{\text{incident}} \cos(\alpha_i) \approx q_{\text{incident}}$$

Les deux types de balayage, a) et b) sont utilisés aussi dans cette géométrie comme c'est illustré dans la Figure III-6. Les études quantitatives dans cette géométrie sont souvent compliquées à cause des problèmes de taille finie des échantillons (c.f. RHEED). Pour des études de RX nous pouvons cependant réduire la surface 'diffractante' en utilisant des fentes de Sollers ou en réduisant la taille du faisceau. Ces solutions réduisent cependant considérablement l'intensité diffractée, ce qui rend l'étude des couches ultra minces difficiles. L'utilisation des fentes de Sollers donne une largeur expérimentale de $\Delta(\theta_B)_{\text{LMH}} = 0.15^\circ$.

Dans ce travail nous avons utilisé deux diffractomètres 4-Cercles différents pour les expériences en géométrie planaire. Le premier montage est spécialement conçu pour ce genre d'expérience et est installé au Laboratoire de Cristallographie du CNRS, Grenoble. Il possède deux axes de rotation sur l'échantillon et deux axes sur le détecteur. Le deuxième est un diffractomètre normalement conçu pour l'étude des monocristaux à température variable, avec 3 axes sur l'échantillon et un seul sur le détecteur. L'utilisation de cet appareillage a été possible moyennant quelques astuces décrites dans le paragraphe 5.3.

4. Préparation des couches

4.1. Choix de la couche tampon

Une contrainte dans la préparation des échantillons était de pouvoir fabriquer des couches tampon et des couches protectrices suffisamment minces pour qu'une mesure de transport électrique soit possible. Un autre souhait initial était que l'élément constituant la couche tampon ne forme pas d'alliage avec le Cérium. Le choix d'une couche tampon de *W* était motivé principalement par cette raison mais aussi par le fait que sa forte énergie de surface favorise un mouillage et une croissance

bi-dimensionnelle. La faisabilité du système était en outre établie par des études de croissance effectuées antérieurement, voir le chapitre 2.

4.1.1. Croissance de W

Les métaux réfractaires (M-R), comme *W*, *Nb* ou *Mo*, sont en général déposés sur du saphir à haute température. Cette méthode donne une croissance initiale tridimensionnelle, avec des îlots disjoints, jusqu'à une épaisseur de 60Å environ. Les différents stades de croissance ont été étudiés au laboratoire [Fruchart, 1998] et on a pu constater qu'au delà de 60Å, il y a coalescence des îlots et que pour des épaisseurs importantes ($d \sim 1000\text{Å}$) on obtient des couches de très bonne qualité [Gibaud, 1993, Gibaud, 1995]. Le problème avec cette approche, pour la DLP en général et pour notre système en particulier, est qu'il nécessite des épaisseurs trop importantes.

Avec la DLP, la fabrication d'une couche de 1000Å prend trop de temps (typiquement 18 h) et impose une usure importante des matériaux et des cibles. En plus, pour le système étudié dans ce travail, même une couche de 60Å de *W* est trop épaisse pour que l'on puisse effectuer des mesures de transport électrique. Toute l'intensité du courant passera dans la couche de *W* du fait que sa résistivité est 10 fois plus petite que celle de *Ce*. Un autre problème associé avec la croissance des M-R de structure cubique centré (110) sur le saphir (11-20) est l'existence d'une deuxième relation d'épitaxie, située à 70° de la plus favorisée. Avec la technique traditionnelle nous n'avons pas pu contrôler l'apparition de ces mâcles, qui sont surtout gênantes dans les études d'anisotropie dans les systèmes ferromagnétiques.

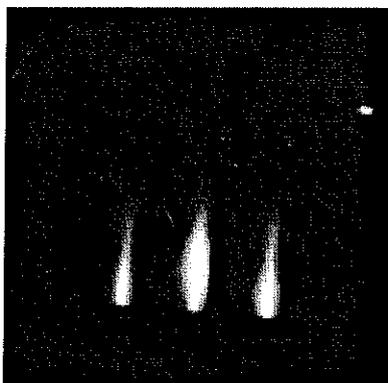


Figure III-7. Cliché RHEED sur la surface de *W* selon azimut [1-10] dans une couche d'épaisseur $d=60\text{Å}$.

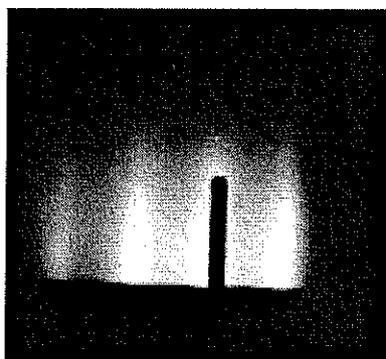


Figure III-8. Cliché RHEED dans une couche d'épaisseur $d=7.5\text{Å}$. Nous remarquons l'absence de réflexions associées avec le saphir.

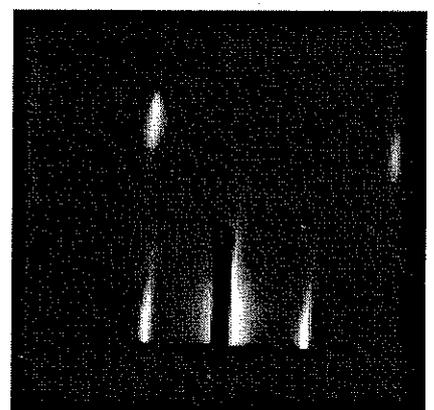


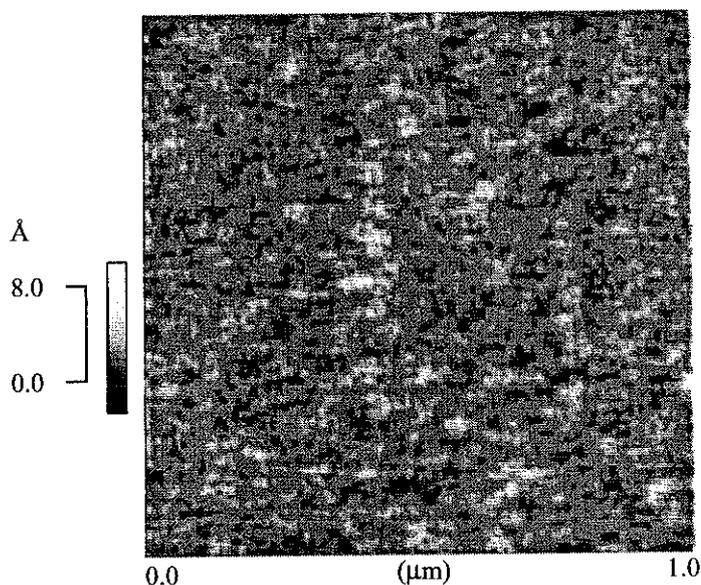
Figure III-9. Cliché RHEED d'une couche de *W* d'épaisseur $d=35\text{Å}$. Les lignes supplémentaires indiquent que la couche est mâclée.

Pour éviter la croissance tridimensionnelle en début de dépôt, on a effectué des dépôts avec un substrat froid pour augmenter la densité de sites de nucléation et ainsi induire une croissance plus bi-dimensionnelle. La température est ensuite progressivement augmentée pour favoriser la relaxation des contraintes et la création d'une surface moins rugueuse, en utilisant le fait que les métaux réfractaires ont une énergie de surface importante et qu'une surface plane est ainsi favorisée énergétiquement. Les étapes utilisées sont:

1. Début de croissance à basse température; $T_{\text{initiale}}=60-70^{\circ}\text{C}$ sur une épaisseur de l'ordre de 10\AA .
2. Dépôt du reste de la couche en rampe de température jusqu'à $T_{\text{med}}=20-400^{\circ}\text{C}$ avec un ou deux plateaux de température en cours de route.
3. Recuit de la couche à $T_{\text{fin}}=800^{\circ}\text{C}$ pendant 20-30 min.

La méthode permet d'obtenir des couches de MR continues et bidimensionnelles pour des épaisseurs très faibles (ex: 0.75nm). Pour des couches relativement épaisses, une excellente qualité cristalline à la surface est observée par RHEED, voir la figure Figure III-7. En plus, pour des couches de *Mo*, il a été démontré que le recuit supprime les mâcles quand la température dépasse

$T=700^{\circ}\text{C}$ [Fruchart,1998]. Cet effet n'a pas été observé pour des couches de *W*, probablement parce que la dynamique de *W* est plus lente de par sa masse plus importante, et qu'il faudrait une température supérieure à la température maximum de notre four $T_{\text{max}}=800^{\circ}\text{C}$ pour supprimer les mâcles. La couche la plus mince que nous avons élaborée en obtenant un



RHEED bidimensionnel était de $d=7.5\text{\AA}$. Un cliché RHEED obtenu sur cet échantillon est présenté sur la Figure III-10. Micrographe d'AFM de la surface d'une couche de *W* d'épaisseur $d=35\text{\AA}$. La rugosité est caractérisée par un écart type $\sigma=0.97\text{\AA}$.

Figure III-8. Dans cette gamme d'épaisseur les lignes RHEED sont assez larges, ce qui démontre une qualité cristalline assez pauvre, probablement induite par la relaxation des contraintes dans la couche de *W*.

La topographie de la surface a été quantitativement déterminée par observation directe en AFM et indirectement par XRD et par réflectométrie des neutrons (ou des X). La Figure III-9 montre le cliché RHEED d'une couche d'épaisseur $d=37.5\text{\AA}$, comparé à un micrographe d'AFM obtenu sur la même surface ex-situ, Figure III-10. La rugosité moyenne de cette surface est estimée à $\sigma_{\text{rms}} < 1\text{\AA}$. Les résultats obtenus par différentes techniques de diffraction sont en accord avec ce résultat et seront présentés dans la section 5.

4.1.2. Croissance des couches tampon ultra minces de solution solide (W, Nb)

Etant donné la faible résistivité de W , $\rho \sim 4 \mu\Omega\text{cm}$ à $T=300\text{K}$, il est très difficile de mesurer la résistivité de Ce , $\rho \sim 60 \mu\Omega\text{cm}$ à $T=300\text{K}$, dans un système sandwich $W/Ce/W$. Pour avoir une information sur la contribution de Ce il faut que la résistance des couches de W , tampon et couche protectrice, soit du même ordre de grandeur que celle de la couche de Ce . Il existe deux solutions pour s'approcher d'une telle situation:

- 1) on peut diminuer l'épaisseur : l'augmentation de la résistivité est due à la diffusion diffuse aux interfaces.
- 2) on peut augmenter la résistivité résiduelle en introduisant des impuretés.

Nous avons choisi d'appliquer les deux solutions simultanément en déposant des couches ultra-minces $d \sim 20\text{\AA}$ d'alliage WNb . L'alliage a été obtenu par co-évaporation des deux constituants en utilisant une double cible, où un bout de Nb a été collé sur une cible de W , voir le chapitre 4. Les

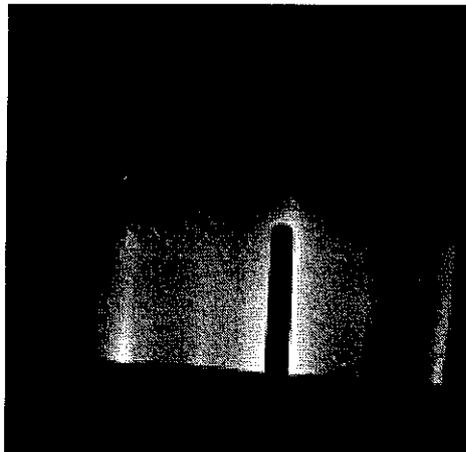


Figure III-11. Cliché RHEED selon l'azimut $[001]$ d'une couche de WNb d'épaisseur $d=20\text{\AA}$.

conditions de dépôt utilisées pour l'alliage sont les mêmes que celle de W pur. Dans la Figure III-11 nous montrons un cliché RHEED obtenu sur la surface d'une couche de WNb . Outre les lignes principales, on remarque la présence de lignes de faible intensité entre les maximum intenses. Ces lignes apparaissent à cause du désordre qui supprime les règles d'extinction relatives à ces réflexions. Les propriétés de transport obtenues pour ces couches sont rapportées dans le chapitre 4.

4.2. Croissance de Ce

Les paramètres de dépôt de Ce ont été choisis dans la littérature, où l'on trouve que Ce pousse en symétrie hexagonale avec un paramètre de maille proche de celui des phases γ et β , pour des températures de dépôt allant de la température ambiante à $T=300^\circ$ [Gu,1991, Vescovo,1996]. Pour favoriser un taux de nucléation élevé nous avons déposé le Ce à température ambiante $T=20-40^\circ\text{C}$, suivi par un recuit flash à $T=100^\circ\text{C}$, pour lequel une amélioration de l'état de surface s'est manifestée par le rétrécissement des lignes RHEED et la disparition des structures tridimensionnelles. La Figure III-12 montre l'amélioration du cliché RHEED par l'effet du recuit.

La pureté de la surface des dépôts de Ce a été vérifiée par AES lors de l'introduction de chaque nouvelle cible dans la chambre d'évaporation. L'examen était effectué sur le dépôt obtenu pendant le décapage de la cible. Le temps moyen de décapage était de 6h. La Figure III-13 montre un spectre obtenu sur un échantillon d'épaisseur $d=42\text{\AA}$ après un tel décapage. Le taux d'oxygène est en dessous de la limite de détection, i.e. 1%.

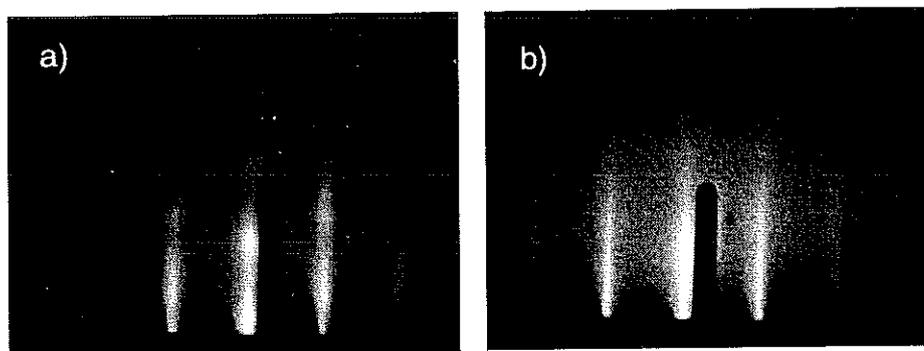


Figure III-12. Clichés RHEED d'une couche d'épaisseur $d=84\text{\AA}$, avant a) et après b) recuit.

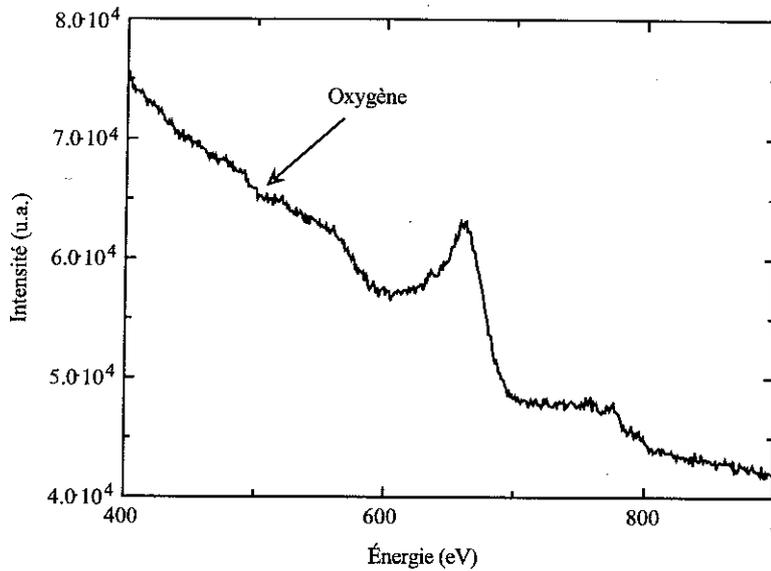


Figure III-13. Spectre Auger obtenu sur un échantillon d'épaisseur $d=42\text{\AA}$.

4.2.1. Relation d'épitaxie et topologie

La Figure III-14 et la Figure III-15 montrent des clichés RHEED obtenus pour une couche d'épaisseur $d=120\text{\AA}$, dans les directions principales de Ce, i.e. avec le faisceau perpendiculaire aux directions $[11\bar{2}]$ et $[1\bar{1}0]$. Les paramètres de maille déduits des clichés correspondent à ceux qui sont attendus dans $\gamma\text{-Ce}$ ou $\beta\text{-Ce}$, $d[11\bar{2}]=6.38\pm 0.1\text{\AA}$ et $d[1\bar{1}0]=3.70\pm 0.06\text{\AA}$ et sont à comparer avec les valeurs données dans le Tableau III-1. Les axes sont parallèles aux axes $[\bar{1}10]$ et $[001]$ de W, respectivement, ce qui correspond à une relation d'épitaxie de type Nichiyama-Wassermann, N-

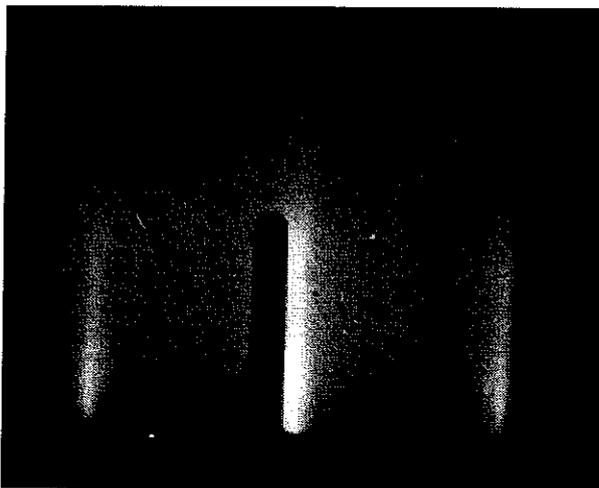


Figure III-14. Cliché RHEED d'une couche de Ce selon l'azimut $[1-10]//W[001]$.

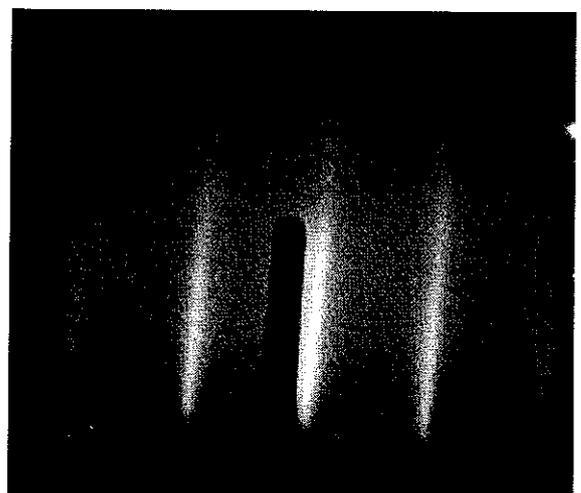


Figure III-15. Cliché RHEED d'une couche de Ce selon l'azimut $[11-2]//W[1-10]$.

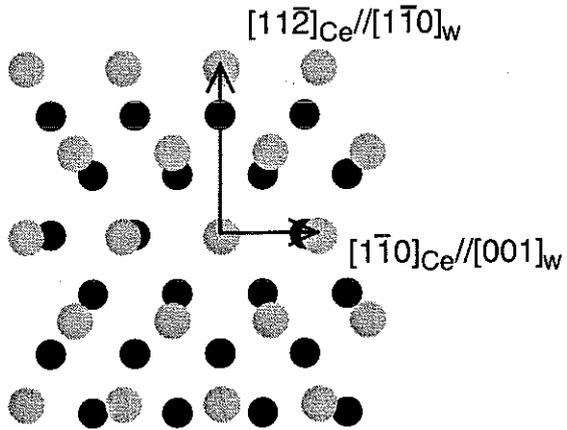


Figure III-16 Relation d'épitaxie de N-W pour $\text{Ce}(111)$ sur $\text{W}(110)$. Les disques noirs représentent les atomes de W et les disques gris les atomes de Ce

W . Cette relation est illustrée dans la Figure III-16 où le paramètre de maille de la phase γ du Cérium a été utilisé. La relation N-W est la seule qui a été observée dans les couches, indépendamment de l'épaisseur.

Dans la Figure III-17 sont reportées les valeurs des paramètres de maille en fonction de l'épaisseur, mesurés avec le RHEED en cours de dépôt et après le dépôt pour l'azimut $[2-1-1]$. Il est difficile d'en déduire une tendance générale pour l'évolution des paramètres de maille. Sur la Figure III-18 nous montrons un histogramme obtenu à partir des données de la Figure III-17. Les mesures sont distribuées autour d'une valeur moyenne avec un écart type $\sigma=0.1\text{\AA}$. Cet écart type correspond à une incertitude relative $2\sigma/m\sim 3\%$, du même ordre de grandeur que l'incertitude attendue pour la position de l'échantillon. Nous concluons qu'aucune déformation ne peut être détectée en fonction de l'épaisseur à l'incertitude expérimentale près.

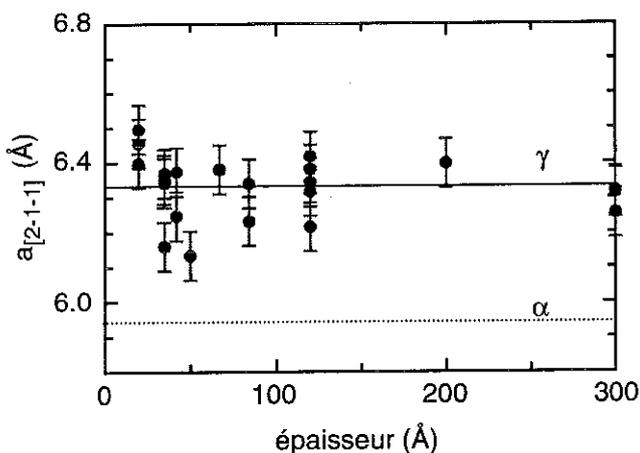


Figure III-17. Paramètres de maille $a_{[2-1-1]}$ obtenus en RHEED en fonction de l'épaisseur, comparés avec les valeurs de γ -Ce et α -Ce. Les barres d'erreur tiennent compte uniquement des erreurs de lecture

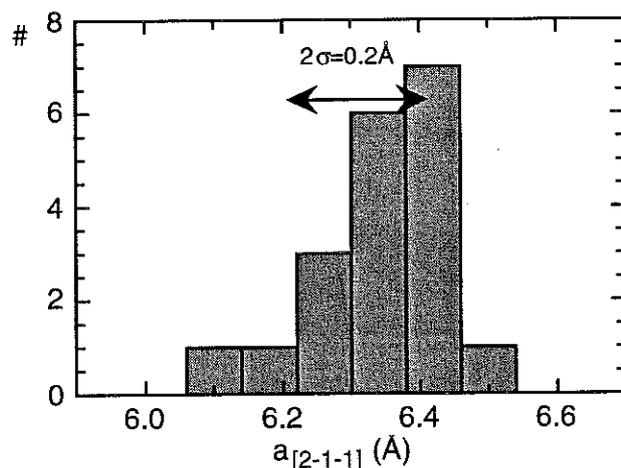


Figure III-18. Distribution des paramètres de maille $a_{[2-1-1]}$ obtenus à différentes épaisseurs de Ce ($d=20-300\text{\AA}$).

axe	α -Ce		γ -Ce*		β -Ce	
	$[11\bar{2}]$	$[1\bar{1}0]$	$[11\bar{2}]$	$[1\bar{1}0]$	$[11\bar{2}0]$	$[1\bar{1}00]$
$d(\text{\AA})$	5.94	3.43	6.32	3.65	6.37	3.68
$q=d_{Ce}/d_W$	1.33~4/3	1.084	1.41	1.15	1.42	1.16

Tableau III-1. Désaccords de maille pour la relation d'épitaxie N-W dans α , β et γ -Ce à $T=300\text{K}$. Le paramètre de maille de W à $T=300\text{K}$ est $a_W=3.165 \text{\AA}$. Les valeurs dans le tableau donnent les distances de plus proche voisin dans les directions indiquées.

On remarque qu'aucune commensurabilité n'est obtenue pour cette relation d'épitaxie que ce soit dans la phase γ ou la phase β , et que les interactions des interfaces devraient selon ce critère favoriser la phase α qui a $q=4/3$ selon l'axe $[11\bar{2}]$. On remarque cependant que pour γ -Ce on a une commensurabilité [2:1] parfaite pour une relation d'épitaxie orienté à 90° par rapport à la relation N-W. Le fait que l'on observe quand même la relation N-W indique que l'argument de commensurabilité n'est pas suffisant et que d'autres interactions rentrent en jeu pour favoriser cette relation. On ne peut donc notamment pas exclure l'existence d'une forte interaction à l'interface $W(110)/Ce(111)$.

4.2.2. Observations en AFM

Même si les clichés RHEED de Ce sont de bonne qualité en présentant des lignes fines et pas trop longues, on remarque un fond diffus plus important que celui des couches tampon de W . Ce bruit de fond pourrait avoir pour origine une contribution diffuse des cristallites désordonnés, qui apparaissent en présence de gouttelettes ou de morceaux de cibles. Ces défauts ont été aussi observés en AFM comme le montre le micrographe d'un échantillon d'épaisseur $d_{Ce}=200\text{\AA}$, utilisé pour les expériences de XAS rapportées dans le chapitre 5. Dans cette région on observe une gouttelette, caractérisée par sa géométrie circulaire et une taille de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Les nombreuses petites 'particules' déformées sont probablement des morceaux de cible. Ce micrographe peut paraître inquiétant en vue des expériences d'absorption X où l'on mesure la moyenne sur une surface $(1*0.1) \text{mm}^2$. Cependant, le taux de recouvrement de cette surface est seulement de 2% ce

qui est négligeable pour les mesures d'absorption X. Pour les autres échantillons de la même série nous avons mesuré un taux encore plus petit.

Cette conclusion est aussi valable pour les mesures de transport où nous pouvons aussi négliger la contribution des gouttelettes et des morceaux de cible.

Nous avons observé que la distribution de gouttelettes et de morceaux de cible dépend de l'état de la cible et de la vitesse moyenne du dépôt. Pour une vitesse de $\langle v \rangle = 0.2 \text{ \AA}/\text{min}$ (focalisation), le nombre de gouttelettes est faible, mais les morceaux de cible peuvent atteindre une concentration équivalente à celle qui est illustrée sur la Figure III-20.

La microstructure de la surface des échantillons est avant tout déterminée par la croissance de la couche protectrice. La méthode de préparation de cette couche est décrite dans le paragraphe 4.2,

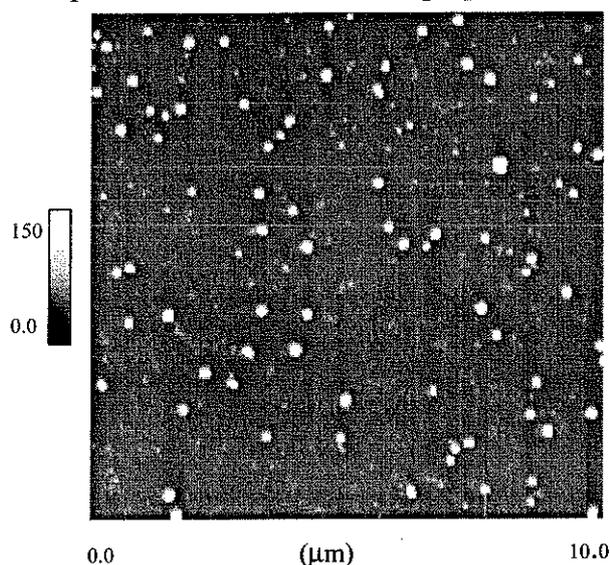


Figure III-20 Visualisation des morceaux de cible sur la surface d'un échantillon utilisé pour des mesures XAS. Les défauts couvrent $\sim 2\%$ de la surface. La rugosité moyenne hors morceaux est de $\sigma = 4 \text{ \AA}$.

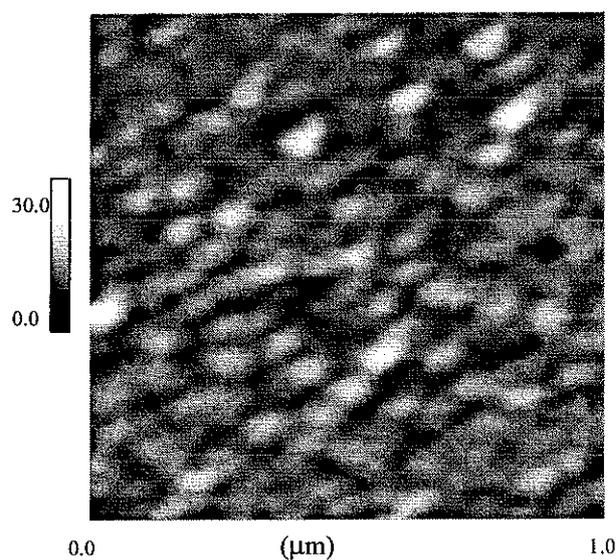


Figure III-19. Micrographie d'AFM de la surface de la couche Ce26 d'épaisseur $d = 220 \text{ \AA}$. La rugosité est estimée à $\sigma = 4.4 \text{ \AA}$

mais sa topologie traduit aussi les propriétés d'interface avec Ce , qui devrait être moins rugueuse. Sur la Figure III-19 nous présentons ainsi un micrographe pris dans une région sans gouttelettes/morceaux pour un échantillon de $d_{Ce} = 220 \text{ \AA}$ (nominale), également caractérisé par XRD pour différentes géométries (voir le paragraphe 5). La rugosité de cette couche est caractérisée par un écart type $\sigma = 4.36 \text{ \AA}$. Cette valeur est représentative de tous les échantillons examinés avec une variation de quelques \AA .

4.2.3. Croissance des couches de Lanthane

Pour pouvoir estimer la contribution magnétique à la résistivité dans le Cérium, on a aussi préparé des couches de Lanthane. Compte tenu des propriétés chimiques proches de *Ce* et *La*, on a utilisé les mêmes paramètres de dépôt pour *La*. Les observations en RHEED semblent indiquer que la croissance est semblable. Aucune autre caractérisation structurale n'a été effectuée.

4.3. Couche protectrice

4.3.1. Dépôt de *W* protectrice

En vue d'obtenir des interfaces chimiquement équivalentes, la couche protectrice est aussi constituée de *W*. Pour diminuer les effets de mélange à l'interface, la croissance est effectuée à température ambiante et initialisée à une faible puissance laser, d'où une faible vitesse de dépôt, afin de limiter la vitesse des adatoms.

La croissance de *W* apparaît assez désorganisée, avec un mode intermédiaire entre le mode de croissance épitaxial N-W triplement dégénéré d'une phase c.c. (110) sur du c.f.c. (111) [Rothman.,1997] et une croissance texturée selon la direction (110). Cette croissance est illustrée dans la Figure III-23 du paragraphe 5.1.2.

L'épaisseur de la couche protectrice dépend de l'utilisation prévue pour chaque couche :

Dans le cas des couches fabriquées en vue de mesures d'aimantation macroscopiques, seule une couche de *W* est déposée sur une épaisseur minimum de 50Å.

Pour les couches nécessitant une faible épaisseur ($d \sim 20\text{Å}$) de *W* (couches destinées aux expériences de XAS ou à la mesure des propriétés de transport) une couche supplémentaire d'Aluminium (XAS) ou de Silicium (transport) est déposée.

4.3.2. Dépôt d'une couche protectrice supplémentaire

Deux matériaux de protection supplémentaire ont été utilisés pour les études où une couche protectrice de *W* ultramince était nécessaire :

Aluminium : Plusieurs raisons peuvent être données pour justifier l'utilisation de *Al*:

Le libre parcours moyen des électrons dans *Al* est important ce qui favorise la probabilité d'échappement des électrons secondaires, propriété nécessaire aux expériences de XAS et de XMCD en mode TEY, voir le chapitre 5. De plus *Al* forme un oxyde stable localisé à la surface, ce qui assure une bonne protection contre l'oxydation des couches de *Ce*. Des essais de croissance d'*Al* sur *W* ont mis en évidence une croissance épitaxiale bi-dimensionnelle.

Silicium : Utilisé pour recouvrir les échantillons destinés à des mesures de transport, grâce à sa faible conductance. *Si* forme aussi un oxyde stable à la surface mais la croissance d'un semi-conducteur sur un métal est moins bien maîtrisée.

5. Etudes de diffraction

5.1. Géométrie normale et rasante à température ambiante

5.1.1. Diffraction en géométrie normale

La Figure III-21 montre un spectre de XRD en géométrie normale effectué sur une couche de *Ce* d'épaisseur nominale $d_{Ce}=120\text{\AA}$. Les oscillations de taille finie sont associées à la couche tampon de *W*.

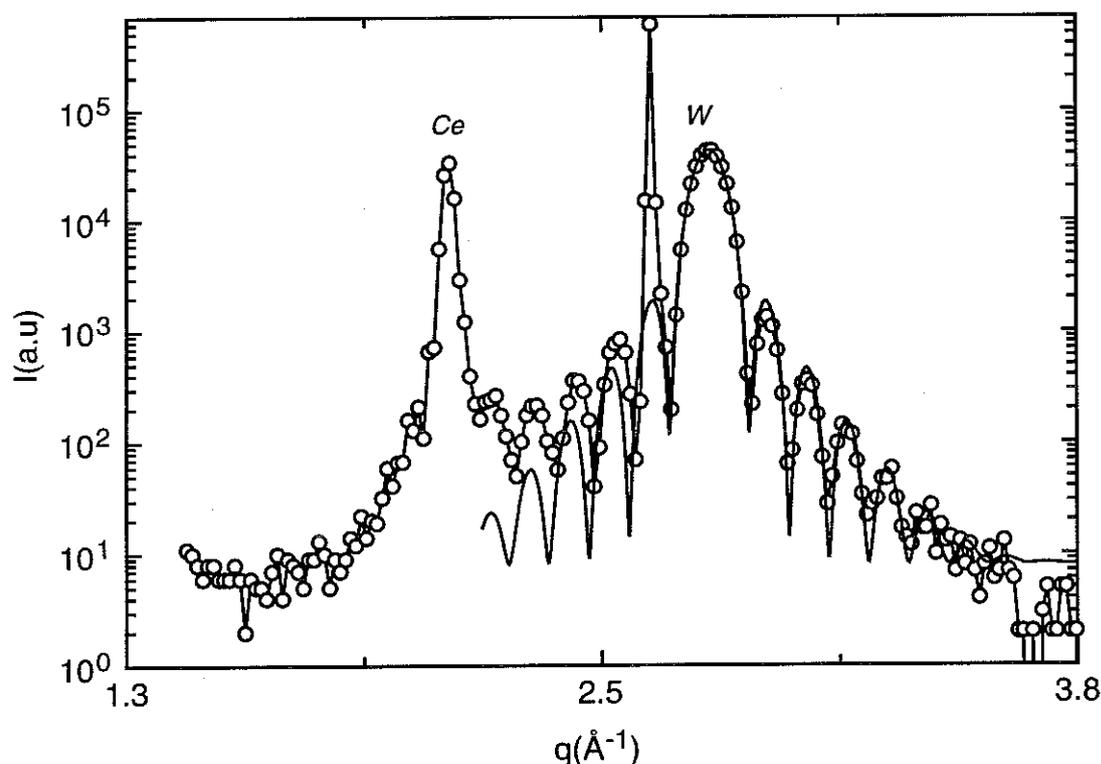


Figure III-21. Spectre XRD d'un échantillon d'épaisseur $d_{Ce}=120\text{\AA}$ (nominale) en géométrie normale. La ligne continue est un ajustement par une fonction de porte arrondie modélisant la couche tampon de *W*.

Elles dénotent sa faible rugosité par rapport à celle de la couche protectrice, voir la section 4.1.1. Le spectre est comparé à une fonction de forme obtenue à partir d'une fonction de porte arrondie pour tenir compte de la rugosité. La rugosité $\sigma=2.6\text{\AA}$, l'épaisseur $d_{tw}=59\text{\AA}$ et le paramètre de maille perpendiculaire $a_{[110]}=2.247\text{\AA}$ ($a_w=3.1773\pm 3e-4\text{\AA}$), ont été estimés par un ajustement aux moindres carrés. On remarque que la rugosité ($\sigma=2.6\text{\AA}$) ainsi déterminée est la moyenne de celles de la couche protectrice et de la couche tampon, et qu'ainsi la rugosité de la couche tampon doit être très faible ($\sim 1\text{\AA}$) ce qui indique une excellente interface avec *Ce*. Des balayages en θ ont donné une valeur de la mosaïcité perpendiculaire équivalente à celle du Saphir i.e. $\Delta\theta=0.11^\circ$ (LMH), mais limitée par la résolution expérimentale de cette mesure. D'autres mesures plus précises ont donné $\Delta\theta=0.02^\circ$.

A partir du spectre de la Figure III-21 on détermine aussi le paramètre de maille de *Ce*, $a_{Ce[111]}=5.16\text{\AA}$, à comparer avec la valeur attendue pour la phase γ , $a_\gamma=5.16\text{\AA}$ et la phase β (traduit en paramètres c.f.c.), $a_\beta=5.13\text{\AA}$. La largeur à mi-hauteur donne une estimation de l'épaisseur $d_{Ce[111]}=200\text{\AA}$ (équivalente à l'épaisseur nominale $d=220\text{\AA}$) ; la mosaïcité dans cette direction est de $\Delta_\theta=0.35^\circ$, compte tenu d'une résolution expérimentale de 0.11° déterminée à partir de la mesure sur le saphir.

Des études quantitatives avec une bonne résolution n'ont pas été effectuées pour tous les échantillons dans cette géométrie. Qualitativement ce résultat est tout de même représentatif de l'ensemble des échantillons fabriqués. Nous avons ainsi trouvé que *Ce* a un paramètre de maille plus proche de la phase γ que de la phase β . Malheureusement on ne peut pas distinguer les phases l'une de l'autre dans cette géométrie, à cause du fait qu'elles présentent les mêmes raies dans cette direction. La distinction est cependant possible par diffraction en géométrie planaire.

5.1.2. Diffraction en géométrie planaire

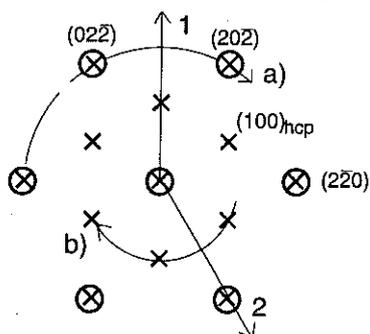


Figure III-22 Illustration des différences dans la projection de l'espace réciproque dans le plan de la couche pour les phase γ et β . Dans la phase β les pics supplémentaires ont une intensité 64% plus faible que la réflexion aussi présente dans la phase γ .

La manière de distinguer les phases β et γ est illustrée sur la Figure III-22, où est montrée la projection du réseau réciproque de la phase γ , marqué par des o, et de la phase β , marqué par des x. On peut ainsi déterminer la phase structurale en utilisant deux types de balayage : i) balayage radial dans les directions 1 et 2, ou, ii) balayage 'en phi' avec des vecteurs de diffusion définis sur les rayon a) et b), voir Figure III-22. Nous présentons dans la Figure III-23 les résultats des balayages en phi pour trois vecteurs de diffusion $q_{//} = 1.97 \text{ \AA}^{-1} (\theta=14^\circ)$, $2.81 \text{ \AA}^{-1} (\theta=20.16^\circ)$, et $3.45 \text{ \AA}^{-1} (\theta=14^\circ)$, qui sondent $\beta\text{-Ce}\{100\}$, $W\{110\}$ et $\gamma\text{-Ce}\{220\}$ respectivement, ceci pour un échantillon d'épaisseur $d_{\text{Ce}}=80 \text{ \AA}$. La figure contient une quantité d'information assez importante et nous discutons d'abord le spectre de W. On remarque que cette courbe est nettement plus compliquée que ce à quoi on

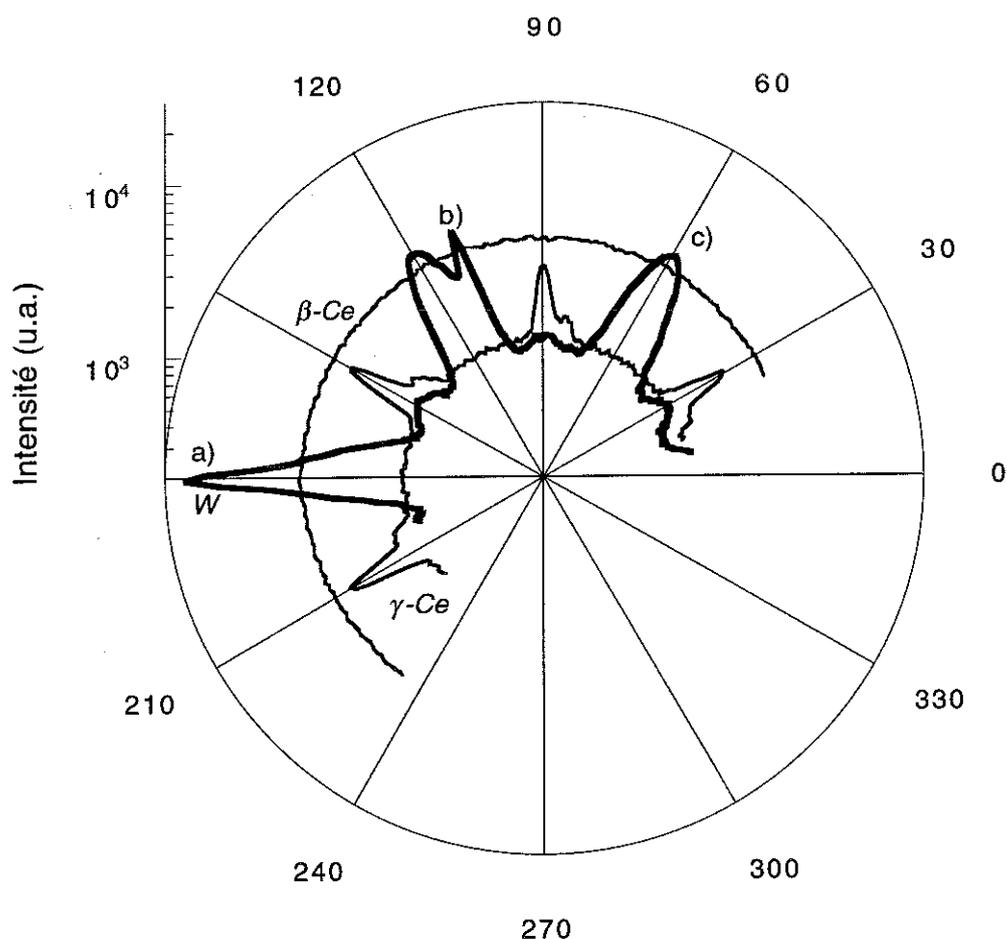


Figure III-23. Balayage en Phi pour différents vecteurs de diffusion : $q_{//}=1.97 \text{ \AA}^{-1}$ ($\beta\text{-Ce}\{001\}$), $q_{//}=3.45 \text{ \AA}^{-1}$ ($\gamma\text{-Ce}\{220\}$) et $q_{//}=2.81 \text{ \AA}^{-1}$ ($W\{110\}$). Les intensités sont tracées parallèlement au vecteur de diffusion dans l'espace réciproque. La figure est ainsi une illustration directe de la relation d'épitaxie dans l'espace réciproque (et dans l'espace direct pour des structures cubiques). Les données ont été obtenues sur un échantillon d'épaisseur $d=80 \text{ \AA}$ de Ce.

pourrait s'attendre pour une couche cc(110). En plus d'un pic principal indexé a) on a un pic b) à 70° de a), dénotant l'existence de mâcles, ainsi que des pics c) distribués dans une symétrie hexagonale. Ces derniers pics correspondent à l'épitaxie de la couche protectrice sur Ce(111) avec une triple dégénérescence de la relation d'épitaxie. Nous remarquons aussi la présence de faibles pics à des positions situées à $(2n+1)*30^\circ$ du pic principal. Ces diagrammes montrent que la couche protectrice présente en fait une structure issue d'un mélange entre le monocristal triplement dégénéré et la texture. Des balayages radiaux mettent aussi en évidence une intensité de $W\{110\}$ indépendant de l'angle Phi. D'après la figure enfin, on constate que **Ce est cristallisé uniquement dans la phase γ , puisqu'aucun pic d'intensité n'est observé pour un balayage en β -Ce{100}**.

La figure est aussi une visualisation directe de la relation d'épitaxie et on peut constater que les plans $\{110\}$ de Ce sont à $(2n+1)*30^\circ$ de la direction principale de W ce qui confirme la relation d'épitaxie de type NW donnée dans le paragraphe 4.2.1. On remarque aussi un faible pic d'intensité situé $\sim 10^\circ$ à côté des maxima de la courbe γ -Ce. Cette contribution correspond à l'épitaxie de Ce sur les zones mâclées de W. Ce est par conséquent aussi mâclé. Enfin la mosaïcité de Ce dans nos échantillons est assez grande, $\Delta_{FWHM} = 4 \pm 1^\circ$, à comparer avec le buffer de W $\Delta_{FWHM} = 1.9 \pm 0.5^\circ$.

Le résultat présenté dans la figure est qualitativement représentatif de tous les échantillons, mais nous observons généralement un taux de mâcles plus faible que celui qui est illustré. Comme nous ne nous intéressons pas aux propriétés associées à l'anisotropie dans le plan, cet effet est jugé négligeable pour les propriétés mesurées par la suite.

Des balayages radiaux nous permettent finalement d'estimer le paramètre de maille ainsi que la

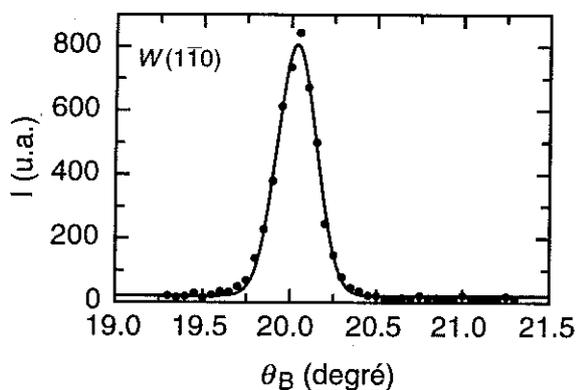


Figure III-24. Balayage radial avec $q \parallel$ à $W[1-10]$. La ligne continue est un ajustement par une Gaussienne, qui donne $\langle \theta_B \rangle = 20.04^\circ$ ($d_{1-10} = 2.248 \text{ \AA}$) et $\Delta_{LMH} = 0.26^\circ$. L'intensité de ce balayage provient principalement de la couche tampon.

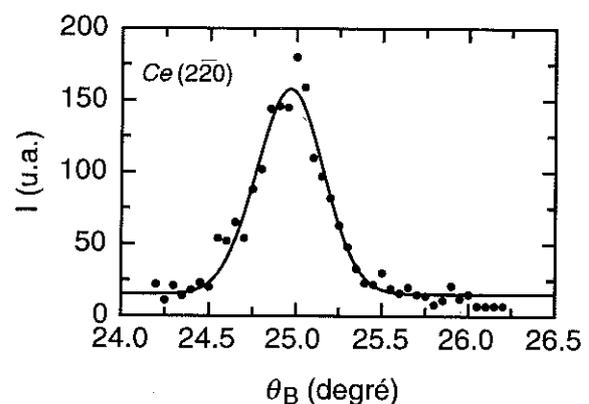


Figure III-25. Balayage radial avec $q \parallel$ à $Ce[2-20]$. La ligne continue est un ajustement par une Gaussienne, qui donne $\langle \theta_B \rangle = 24.96^\circ$ ($d_{2-20} = 1.825 \text{ \AA}$) et $\Delta_{LMH} = 0.45^\circ$.

longueur de cohérence dans chaque couche. Dans la Figure III-24 et la Figure III-25 nous montrons les courbes de balayage parallèles à $W[1-10]$ et à $Ce[2-20]$ obtenues pour un échantillon d'épaisseur nominale $d=120\text{\AA}$ en utilisant des fentes de Sollers avec une résolution de $\Delta\theta(\text{LMH})=0.15^\circ$. A partir des figures nous déterminons $a_{//W(cc)}=3.18\text{\AA}$ avec $\Delta\theta_w = \sqrt{\Delta_{ex}^2 - \Delta_{fente}^2}=0.21^\circ$ et $a_{//Ce(cfc)}=5.16\text{\AA}$ avec $\Delta\theta_{Ce}=0.42^\circ$. Les longueurs de cohérence correspondantes sont $l_w=218\text{\AA}$ et $l_{Ce}=118\text{\AA}$. Nous en concluons que dans la limite de résolution expérimentale nous n'avons pas de déformation dans les couches de Ce et W .

Les résultats rapportés ci-dessus sont valables qualitativement pour la plupart des échantillons mesurés. Cependant une série d'échantillons de faible épaisseur offre des déviations importantes.

Dans ces échantillons, dont l'épaisseur est comprise entre 20 et 60 \AA , une nouvelle phase semble être stabilisée. Une dilatation de 6% du paramètre de maille dans le plan a été observée par rapport à la phase γ . Cette expansion engendre une commensurabilité 3:2 dans la direction parallèle à $[001]$ de W . Dans les couches les plus épaisses, pour $d\sim 60\text{\AA}$, on observe en plus, la coexistence de la phase γ et de cette 'nouvelle' phase, comme le montre la

Figure III-26. Nous remarquons que le paramètre de maille de cette phase est comparable à celui de CeO_2 ou CeO_x [Kierren.,1993]. Comme nous n'avons trouvé aucune correspondance entre cette phase et le diagramme de diffraction RHEED final des échantillons concernés, nous concluons que l'observation de cette phase est la conséquence d'une oxydation des échantillons ex-situ. Soulignons aussi que ce résultat

nous prouve que les couches normales ne sont pas oxydées.

5.2. Réflectivité des neutrons

Des expériences de réflectométrie de neutrons avec $\lambda_{\text{neutron}}=5.5\text{\AA}$ ont été effectuées sur la ligne EVA à l'ILL sur une série d'échantillons d'épaisseur nominale $d=120-300\text{\AA}$. Sur la Figure III-27. nous reportons le spectre mesuré pour l'échantillon Ce26 d'épaisseur nominale $d=220\text{\AA}$, comparé avec un ajustement effectué dans l'approximation de Born distordue. Les valeurs obtenues par cet

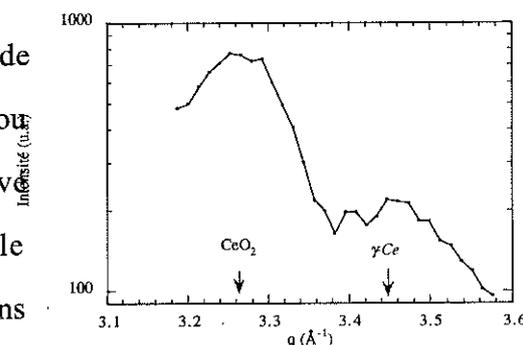


Figure III-26. Observation simultanée de la phase γ et de la nouvelle phase (dont le paramètre de maille coïncide avec celui de CeO_2 et CeO_x) dans une couche d'épaisseur $d=60\text{\AA}$.

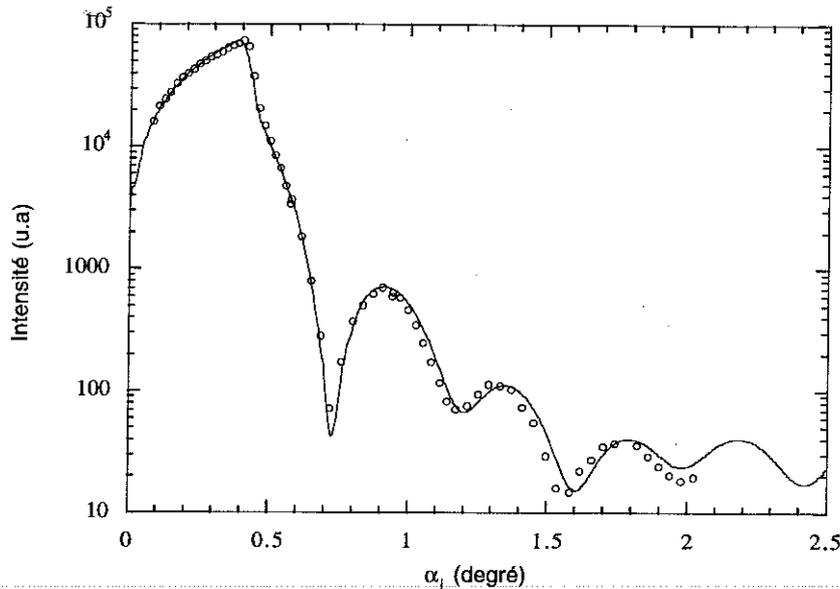


Figure III-27. Spectre de réflectivité de neutrons ($\lambda=5.5\text{\AA}$) ajusté dans l'approximation de Born distordue. Les paramètres ajustés sont reportés dans le Tableau III-2.

ajustement sont reportées dans le Tableau III-2 pour les différents échantillons. Nous remarquons que les valeurs nominales d'épaisseur sont 10% plus grandes que celles qui sont obtenues à partir de l'ajustement (15% pour l'échantillon de 300\AA). Par la suite nous considérons que les valeurs nominales sont correctes avec une incertitude de 10%.

Les valeurs de la rugosité à l'interface $Ce/W_{\text{protectrice}}$ sont assez faibles, en accord avec les valeurs observées par AFM ($\sigma_{\text{AFM}} \sim 4\text{\AA}$, Figure III-19) ce qui n'est pas le cas pour la rugosité trouvée sur la surface libre, probablement à cause de la contribution des gouttelettes.

Tableau III-2. Rugosité des interfaces σ et épaisseurs d obtenues à partir de l'ajustement des spectres de réflectivité de neutrons ($\lambda=5.5\text{\AA}$). Les valeurs sont données en Ångström. Notons que les paramètres indiqués par une étoile n'ont pas été ajustés et que la couche protectrice de W est modélisée en deux parties : une partie non-oxydée et une partie oxydée, cette dernière donnée entre parenthèses. La valeur importante de la rugosité à la *surface* ne correspond pas à la valeur mesurée par AFM, probablement à cause de la contribution des gouttelettes.

Echantillon[$d(\text{nominal-Ce})$]	Ce21[120]	Ce26[220]	Ce22[300]
$\sigma(W_{\text{protectrice}})$	150	13	17
$d(W_{\text{protectrice}})$	91(+16)	81(+11)	106(+19)
$(W_{\text{protectrice}} / Ce)$	2	5	0.5
$d(Ce)$	108	209	257
$(Ce/ W_{\text{tampon}})^*$	1	1	1
$d(W_{\text{tampon}})$	57	60.4	55
$(W/ Al_2O_3)^*$	3	3	3

5.3. Incidence rasante à basse température

A basse température, Ce subit normalement deux transitions structurales, d'abord une transition de la phase γ à la phase β qui se transforme en la phase α , voir Chapitre 2. Pour examiner le comportement structural à basse température nous avons effectué des mesures de XRD à basse température dans des échantillons d'épaisseur $d=60-300\text{\AA}$. Nous avons choisi de travailler en géométrie rasante pour pouvoir détecter une éventuelle transition vers la phase β , voir le paragraphe 5.1.2. Trois balayages radiaux dans l'espace réciproque ont été mesurés en fonction de la température. Le balayage a), parallèle à $[100]_{\text{hcp}}$ pour identifier la phase β , et le balayage b), parallèle à $[1-10]_{\text{cfc}}$ pour les phases α et γ . Le balayage c) mesure le paramètre de maille de W et sert de référence.

Les expériences ont été réalisées au laboratoire sur un diffractomètre 4-cercles avec anode tournante Rigaku pour la génération des rayons-X ($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda=1.5406\text{\AA}$). Ce diffractomètre est équipé avec un dispex d'ADP CRYOGENICS, qui permet d'atteindre une température minimum de $T=20\text{K}$. Par contre, le diffractomètre n'est pas idéalement conçu pour des expériences en géométrie planaire. Nous étions entre autre confrontés à des problèmes d'intensité, à cause de la forme rectangulaire de faisceau sortant de l'anode tournante orientée perpendiculairement au plan de l'échantillon, voir la Figure III-28. De plus, comme le détecteur n'a qu'un axe de rotation (voir

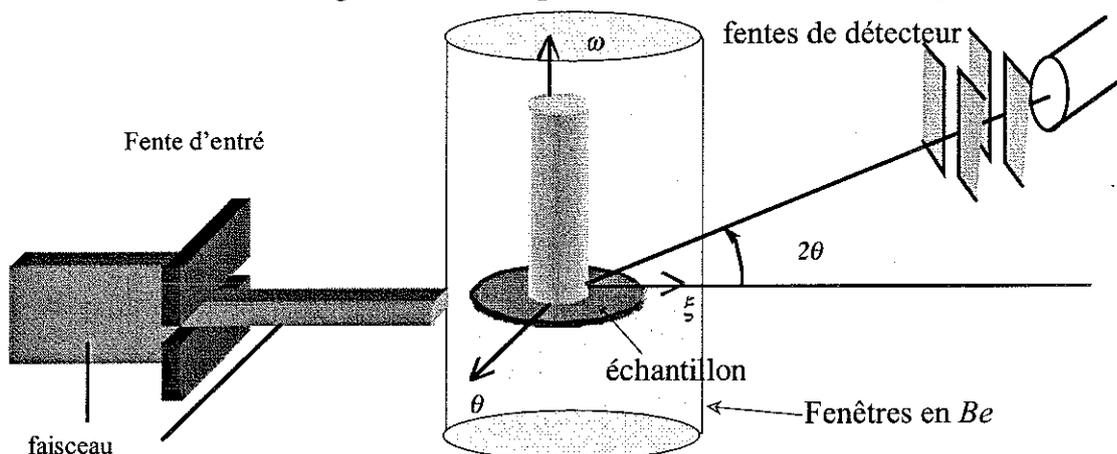


Figure III-28. Configuration de diffraction utilisée dans la géométrie planaire à basse température. La distribution de l'intensité du faisceau sortant est orientée dans le mauvais sens par rapport à l'échantillon et beaucoup d'intensité est perdue. La fente d'entrée sert à limiter la divergence du faisceau et à avoir un faisceau bien défini pour le centrage de l'échantillon. En outre nous avons appliqué deux fentes au niveau du détecteur pour filtrer le signal diffus généré par les fenêtres en Be du dispex. Les fentes limitent aussi la surface diffractante et nous avons obtenu une résolution comparable à celle du 4-cercles du laboratoire de Cristallographie équipé de fentes de Sollers.

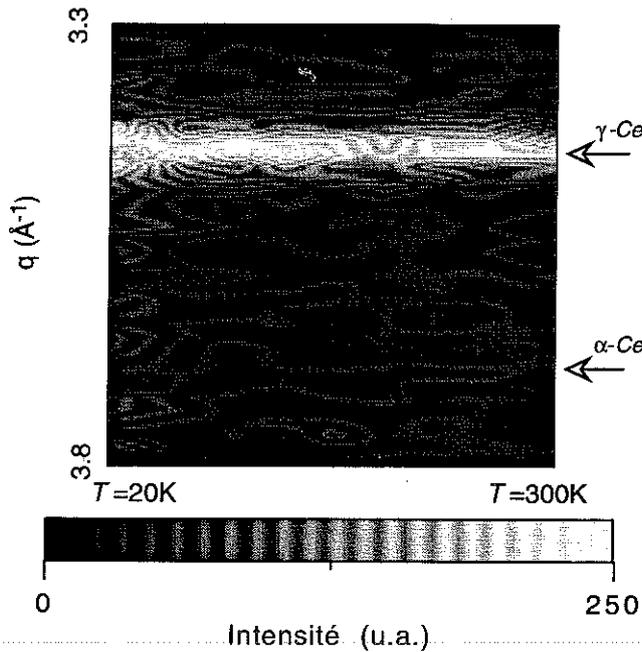


Figure III-29 Balayage radial avec $q //$ à $[2-20]_{fcc}$ de Ce en fonction de la température. Les valeurs de q pour les phases γ et α sont indiquées par des flèches.

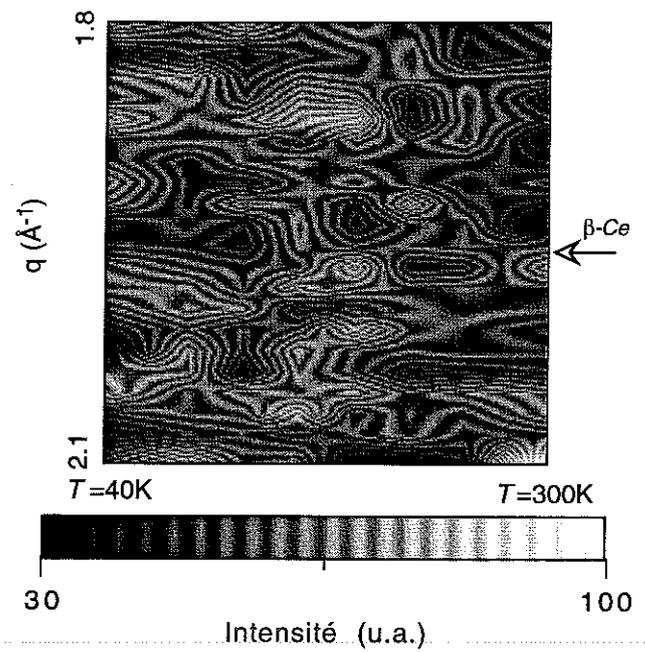


Figure III-30. Balayage radial avec $q //$ à $[100]$ de β - Ce en fonction de la température. La valeur q pour la phase β est indiquée par une flèche.

figure), nous ne pouvons pas optimiser l'angle de détection par rapport à l'angle d'incidence. Ce problème a cependant été contourné par un réglage manuel de la hauteur du détecteur ainsi que de l'ouverture importante des fentes dans la direction hors du plan. Nous avons aussi ouvert les fentes d'entrée pour permettre à l'échantillon entier de diffracter. En conséquence, la largeur de raie expérimentale obtenue pour ces mesures est plus importante que celle qui est présentée sur la Figure III-24 et la Figure III-25 (même si la largeur expérimentale a été réduite par l'utilisation de deux fentes au niveau de détecteur, voir la Figure III-28) ; nous observons typiquement $\Delta\theta(LMH)=0.4-0.6^\circ$.

Sur la Figure III-29 et la Figure III-30 nous montrons les résultats obtenus pour les balayages a), b) respectivement pour une couche d'épaisseur nominale $d=220\text{\AA}$ (Ce_{26}), présentés sous forme de courbes de niveau en fonction de la température. A partir de la figure nous concluons qu'aucune transformation structurale n'a lieu dans Ce vers une autre phase cohérente avec celle-ci. Sur la Figure III-31, nous avons porté le paramètre de maille ainsi estimé en comparaison avec celui de la phase α . Aucune évolution significative du paramètre de maille n'a pu être détectée. Sur la Figure III-32 nous montrons l'intensité intégrée estimée à partir de l'ajustement des données présentées sur la Figure III-29. La valeur est trouvée constante dans toute la gamme examinée. Ces résultats montrent en effet que la phase γ est conservée à basse température. Nous remarquons que ce résultat

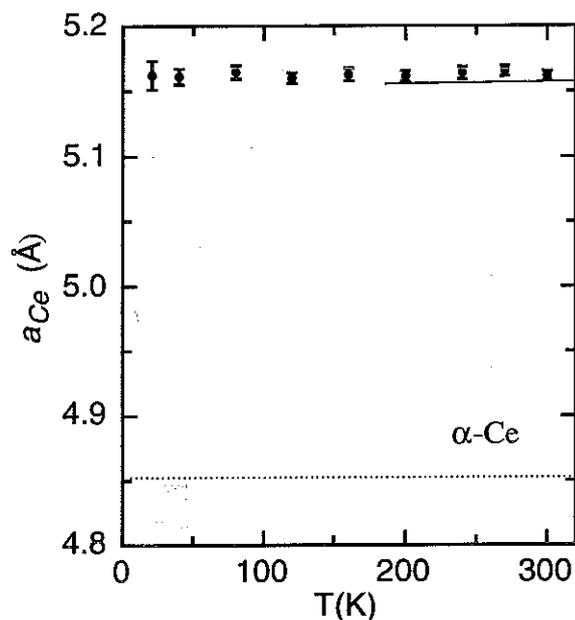


Figure III-31. Evolution du paramètre de maille de Ce cfc en fonction de la température à partir des données présentées dans la Figure III-29. Les barres d'erreur tiennent seulement compte de l'incertitude d'ajustement. Le trait continu correspond à l'évolution du paramètre de maille de la phase γ massif en fonction de la température, et la ligne pointillée indique celle du paramètre de la phase α .

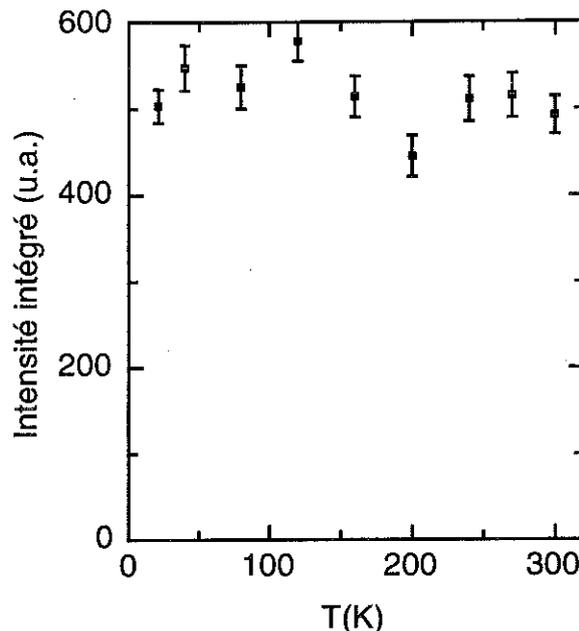


Figure III-32. Evolution de l'intensité intégrée estimée à partir de l'ajustement par une Gaussienne. Aucune tendance de l'évolution du signal ne peut être observée.

est reproductible dans tous les échantillons examinés jusqu'à des épaisseurs $d=300\text{\AA}$. Nous pouvons ainsi conclure que la croissance des couches minces épitaxiales de $Ce(111)$ sur $W(110)$ (par PLD) conserve la phase γ à basse température. Il est cependant très difficile de savoir si cette phase est réellement stabilisée ou si elle est conservée à basse température dans un état métastable par des interactions de couche mince. Nous proposons toutefois quelques origines possibles à cette conservation :

- Effet des contraintes
- Effet de la dimensionnalité
- Pollution (O_2 ou H_2)
- Interaction avec le substrat.

6. Résumé

Des échantillons de tri-couche $W/Ce/W$, éventuellement protégés par Al ou Si ont été fabriqués par

DLP sous ultra vide, $P=10^{-11} - 10^{-10}$ torr. Nous avons mis au point une nouvelle méthode de dépôt de la couche tampon, section 4.1.1, qui permet la fabrication d'une couche tampon de W bidimensionnelle ultra-mince, $d \geq 10 \text{ \AA}$. Nous avons aussi déposé des couches de solution solide WNb dans le but d'augmenter la résistivité des couches tampon/protectrice dans les mesures de transport. Nous avons également effectué la première caractérisation ex-situ du système $W(110)/Ce(111)/W(110)$. Nous avons pu constater que l'empilement des plans hexagonaux correspond à une phase c.f.c., avec le paramètre de maille de la phase γ . Les couches ont été caractérisées par un grand nombre de techniques, section 3.2, et nous avons pu établir l'image d'une couche 'standard'. La couche tampon de W est caractérisée par une interface avec Ce ultra plane avec une rugosité $\sigma \sim 1 \text{ \AA}$. Cette couche de W est mâclée, mais avec une cohérence cristalline assez importante, $l_c \sim 220 \text{ \AA}$ dans la direction $[1-10]$, compte tenu des contraintes induites par le saphir. Ce croît avec une relation d'épitaxie N-W et présente une cohérence cristalline plus faible que celle de W , $l_c \sim 120 \text{ \AA}$, et une mosaïcité assez importante $\Delta_{LMH} \sim 4^\circ$. L'interface $Ce/W_{protectrice}$ est caractérisée par une rugosité $\sigma \sim 4 \text{ \AA}$. La couche protectrice croît dans un mode intermédiaire entre une croissance épitaxiale triplement dégénérée selon la relation N-W, et une croissance texturée. Les couches présentent parfois des gouttelettes et des morceaux de cible, mais leur faible densité n'est pas gênante pour les expériences de transport et de XAS.

Le résultat le plus important de ce chapitre est finalement issu de l'étude de la structure de Ce par diffraction en géométrie planaire. Nous avons démontré que la phase γ est conservée à basse température : elle ne se transforme ni dans la phase β ni dans la phase α . Ce résultat ouvre des perspectives intéressantes pour la suite ; nous avons ainsi pu étudier les propriétés de la phase γ à basse température pour la première fois.

IV. PROPRIETES DE TRANSPORT ELECTRIQUE

1. Introduction

Le transport électrique est l'exemple typique d'un phénomène physique qui peut être fortement affecté à l'état de couche mince. Les interfaces/surfaces introduisent une diffusion non spéculaire supplémentaire, due à la réduction de la dimensionnalité ; une amplification des corrections quantiques a lieu qui est due aux interactions entre les électrons (IEE) ; des phénomènes d'interférence existent qui sont sources de localisation (faible). Ces effets qui ont attiré beaucoup d'attention sont brièvement présentés dans les sections 2.2 et 2.3. Dans ce cadre rentre aussi l'effet Kondo. Celui-ci est caractérisé par un écrantage non-local du moment localisé à l'intérieur du rayon Kondo ξ_K . On peut donc prévoir que ses propriétés dépendront des dimensions d'un échantillon lorsque celles-ci deviendront de l'ordre de ξ_K . Ce problème met en question l'image même de ce mécanisme impliquant un moment localisé à l'intérieur de la sphère Kondo. D'autant plus qu'un certain nombre des études destinées à établir l'évolution de l'effet Kondo dans des couches minces contenant des impuretés magnétiques et d'épaisseur comparable au rayon Kondo, ont donné des résultats contradictoires [Roth,1996]. Blachly et Girodano [Blachly.,1992, Blachly.,1994] ont mesuré une diminution de l'amplitude de la résistance Kondo en fonction de l'épaisseur dans des couches minces $Cu(Fe)$ et $Au(Fe)$. La similitude du comportement de ces deux systèmes est en contradiction avec leurs grandes différences de températures Kondo et de rayons Kondo (dans $Cu(Fe)$ $T_K=20K$ et $\xi_K=0.1\mu m$, dans $Au(Fe)$ $T_K=0.2K$ et $\xi_K=2\mu m$). Ces auteurs ont souligné que la correction du rayon Kondo par la longueur de diffusion élastique λ_e , $\xi_K^*=\sqrt{\xi_K\lambda_e}$, ne parvient pas à expliquer le comportement observé et que d'autres longueurs caractéristiques doivent avoir une importance. La compréhension de ce phénomène est rendue encore plus compliquée par l'étude de Chandrasekhar et al. [Chandrasekhar.,1994] qui ont démontré que pour de faibles concentrations de Fe dans Cu, et une fois les contributions IEE correctement prises en compte, la résistivité Kondo ne dépend pas de la largeur de l'échantillon. Dans une étude sur Ce dilué dans La , Roth et al. [Roth,1996] ont déduit

des mesures de magnétorésistance un couplage Kondo J indépendant de l'épaisseur, ce qui souligne le caractère local du couplage. Du point de vue théorique, l'image du nuage Kondo sphérique a été mise en question par Bergmann[Bergmann,1991], qui a montré dans le cas d'une résonance de charge que le volume requis pour développer celle-ci dépend fortement de la géométrie de l'échantillon considéré. Ce résultat est illustré par la réduction de volume nécessaire dans un échantillon parallélépipédique par rapport à un échantillon sphérique. L'importance de l'anisotropie de l'interface a été discutée par Ujsaghy et al. , et les effet d'une distribution de la température de Kondo par Crépieux et Lacroix. Il demeure que l'effet Kondo dans des systèmes dilués de dimensions réduites n'est pas bien compris.

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 2, très peu des études entreprises jusqu'à aujourd'hui ont concerné des systèmes denses, i.e. du type réseau Kondo. Dans ce chapitre nous présentons les résultats que nous avons obtenus sur les films épitaxiés de cérium que nous avons préparés, et nous décrivons la méthodologie spécifique que nous avons utilisée, pour extraire une information spécifique de C_e de la mesure totale qui incluait les contributions de la couche tampon et de la couche protectrice.

2. Résistivité des couches minces ; généralités

2.1. Effets des interfaces/surfaces

L'importance des effets des surfaces sur les propriétés de transport a été réalisée il y a plus de 100 ans. L'augmentation de la résistivité résiduelle observée lorsque l'épaisseur décroît a été interprétée en terme de diffusion non spéculaire à la surface par Thomson en 1901[Thomson,1901]. Cette approche phénoménologique a été discutée de façon semi-classique par Fuchs et Sondheimer (FS), en utilisant l'équation de Boltzman. Dans leur analyse, la diffusion à la surface impose des conditions aux limites pour la fonction de distribution $f = f_0(\mathbf{k}) + \delta f(\mathbf{k}, z)$, qui est solution de l'équation de Boltzman, car celle-ci présente une dépendance selon la direction perpendiculaire à la couche, z . A la surface, on a une probabilité p qu'un électron soit réfléchi spéculairement et $1-p$ qu'il soit diffusé de façon isotrope :

$$\delta f(k_x, k_y, -k_z) = p \delta f(k_x, k_y, k_z)$$

IV-1

L'origine de la diffusion non spéculaire à la surface est principalement liée à la rugosité, mais d'autres origines sont aussi possibles comme par exemple un changement de structure électronique

ou la présence d'impuretés [Chopra, 1969]. Dans le traitement de Fuchs et Sondheimer, le coefficient p est supposé indépendant de k_z , mais des traitements plus réalistes ont été proposés, entre autre par Parrott [Parrott, 1965] et Soffer [Soffer, 1967]. Une approche semi-classique a aussi été développée pour des multicouches magnétiques [Camley, 1989] ou non-magnétiques [Dimmich, 1985]. Dans ces cas, les interfaces sont caractérisées par des coefficients phénoménologiques ; la probabilité de transmission d'une couche à une autre est T et la probabilité de réflexion spéculaire est R . T et R dépendent, non seulement de la topologie de l'interface, mais aussi de la structure de bande de chaque matériau et éventuellement du spin des électrons.

La résistivité ρ_c d'une couche mince d'épaisseur d , caractérisée par un libre parcours moyen λ_b et dont les deux surfaces sont équivalentes et caractérisées par la probabilité de réflexion spéculaire p , est donnée selon le modèle de FS et dans la limite $d \gg \lambda$ par l'expression :

$$\frac{\rho_c}{\rho_b} = 1 + \frac{3\lambda_b}{8d}(1-p) \quad \text{IV-2}$$

où ρ_b est donné par le formule de Drude : $\rho_b = \frac{\pi \hbar k_F}{n_e e^2 \lambda_b}$.

Dans une telle approche semi-classique, les électrons interagissent avec chaque interface/surface de façon locale, les coefficients p , R ou T sont par conséquent indépendants de l'épaisseur. De tels modèles sont adaptés à la description des systèmes d'épaisseur importante ($d \gg \lambda$, le libre parcours moyen à l'état massif) mais ne parviennent pas à reproduire le comportement des couches ultra minces. On doit tenir compte alors des modifications de la structure électronique liées au confinement des électrons. Les états propres sont décrits par $E = E_v + E(\mathbf{q})$, où v est le mode de confinement en z et $\mathbf{q} = (k_x, k_y)$. Le nombre de modes N et l'énergie de chaque mode dépendent explicitement de l'épaisseur d : $E_v = \frac{\hbar^2 \pi^2 v^2}{2m^* d^2}$, $N = \text{int}(k_F d / \pi)$. En présence de rugosité, E_v et N présentent une dépendance spatiale dans le plan de la couche qui va engendrer une durée de vie finie de chaque état électronique. Une résistivité résiduelle d'origine purement quantique apparaît qui est absente dans des théories de type FS. L'approche quantique a d'abord été abordée dans le cas des métaux par Tesanovic et Jaric (TJ) [Tesanovic, 1986], Trivedi et Ashcroft (TA) [Trivedi, 1988] et Fishman et Calecki [Fishman, 1989]. Ces études sont valables dans la limite $d \ll \lambda_b$, et λ_b est d'abord supposé identique à la valeur de l'état massif. Cependant, il apparaît que le libre parcours moyen, induit par les surfaces, λ_v dépend du mode v . En particulier, le mode fondamental $v=1$ est le moins dépendant de l'état de surface :

$$\lambda_v = \frac{\lambda_1}{v^2} \quad \text{IV-3}$$

Tesanovic[Tesanovic,1986] a déduit que $\lambda_1 = \frac{6\pi N}{k_F^2 H^2} d$, où H^2 est l'écart type d'une rugosité non-corrélée et $N \sim k_F d / \pi$ est le nombre de modes pour l'épaisseur moyenne d . L'effet des surfaces est alors de filtrer les modes portant le courant. La majeure partie du courant est portée par les électrons du mode fondamental $v=1$. Cet effet a récemment reçu une confirmation spectaculaire dans des couches de W de 100 nm d'épaisseur environ, pour lesquelles un tel 'filtrage' de mode a été invoqué pour décrire des effets de transport balistique, observés pour la première fois dans une couche métallique[Mikhailov.,1998].

En restant dans l'approximation $d \ll \lambda_b$, Tesanovic[Tesanovic,1987] a aussi discuté le comportement d'une couche en présence d'autres sources de diffusion, y compris un éventuel effet Kondo, ainsi que la possibilité d'une localisation faible induite par les effets des surfaces. Il a obtenu la résistivité totale à partir d'un libre parcours moyen efficace pour chaque mode et en prenant en compte les contributions des phonons, des impuretés et de l'effet Kondo :

$$\rho = \frac{\pi \hbar}{k_F e^2} \left[\sum_{v=1}^N \left(\frac{N}{\lambda_b} + \frac{v^2}{\lambda_1} \right)^{-1} \right]^{-1} \quad \text{IV-4}$$

où $\lambda_b^{-1} = \lambda_{\text{impureté}}^{-1} + \lambda_{\text{phonon}}^{-1} + \lambda_{\text{Kondo}}^{-1} + \dots$. Les résultats de Tesanovic ont été obtenus dans l'approximation N , le nombre de modes, grand, i.e. pour des couches relativement épaisses. Le traitement pour des épaisseurs ultra minces (N petit) proposé par (TA) donne un résultat qualitativement équivalent ; la conductivité est encore la somme des contributions de chaque mode, avec un libre parcours moyen effectif défini par les différentes contributions à la diffusion :

$$\sigma_{TA} = \frac{e^2 k_F}{\hbar \pi^2} \frac{1}{\kappa} \sum_{v=1}^N \frac{1 - v^2 / \kappa^2}{\left[\frac{2N+1}{k_F \lambda_b \kappa} + \left[\frac{\delta d}{d} \right]^2 \frac{s(N)v^2}{3\kappa} \right]} \quad \text{IV-5}$$

En outre TA a obtenu une résistivité oscillante en fonction de l'épaisseur, phénomène induit principalement par des oscillations dans le temps de relaxation. Ces oscillations sont atténuées par l'existence d'une rugosité à longue distance. FC ont traité l'effet de la rugosité uniquement, et montré que la résistivité doit suivre une loi de puissance dans la limite où la rugosité est caractérisée par une longueur de corrélation $\xi < k_F^{-1}$; $\rho \propto d^{2.1}$ pour $N \gg 1$ et $\rho \propto d^6$ pour $N=1$.

Lorsque le libre parcours moyen du massif devient comparable à l'épaisseur de la couche, il est

évident que les effets de confinement doivent s'atténuer entraînant une réduction de la contribution quantique. On a donc une transition entre un régime quantique dominé par la diffusion à la surface et un comportement de type FS. Dans la plupart des systèmes métalliques réels et à température finie, on se trouve dans ce régime intermédiaire où ni le traitement quantique ni le semi-classique ne sont pleinement valables. Cette difficulté a été réalisée par Sheng et al. qui ont proposé une approche générale valable lorsque la rugosité reste faible $\delta d k_F \ll 1$. On retrouve les résultats de FS dans la limite $d \gg \lambda_b$ et ceux de TA et de FC dans la limite $d \ll \lambda_b$. Une propriété générale des couches minces, dans la limite classique ou quantique, est que la résistivité résiduelle dépend du libre parcours moyen et par là de la température. Par conséquent, la règle de Matthiessen¹ est violée.

L'extension du traitement quantique de la magnétorésistance des couches magnétiques aux multicouches magnétiques a fait l'objet de plusieurs travaux [Levy.,1990]. Les effets de diffusion aux interfaces et de diffusion par les impuretés ont été principalement considérés.

Des sources de diffusion telles que la IEE ou l'effet Kondo n'ont pas été incluses dans le traitement quantique d'une couche rugueuse. Tesanovic [Tesanovic,1987, Tesanovic,1986] a cependant montré la possibilité de localisation faible induite par la diffusion de surface et il a discuté le comportement en présence d'un terme Kondo, introduit phénoménologiquement dans la contribution du massif à la résistivité. Il a trouvé que dans l'approximation des modes indépendants, une divergence Kondo peut être associée à un libre parcours moyen $\lambda_{Kondo} \propto \ln(T)$. En présence de rugosité, la 'violation' de la règle de Matthiessen entraîne que la résistivité ne présente plus une dépendance $\rho(T) \propto \ln(T)$. Le cas d'une impureté Kondo placée à différentes positions dans une couche parfaite (sans rugosité) a été étudié par A. Crépieux et C. Lacroix (CL) [Crépieux.,1998]. Ces auteurs ont montré que dans certaines conditions le couplage Kondo J peut être considéré comme constant. Dans ce cas, la contribution Kondo est principalement déterminée par la densité d'état locale au niveau de Fermi dans le plan atomique d'indice γ . $\rho_\gamma(\epsilon_F)$ est différent pour chaque plan atomique. En moyennant les contributions des différents plans, un comportement de type Kondo est obtenu. Il est jusqu'à 100% plus important que dans le massif, mais est atténué sur une distance de dix couches atomiques environ (Figure IV-1). Dans le cas général, J est cependant modifié dans toute l'épaisseur de la couche, et des corrections plus importantes interviennent.

¹ Le règle de Matthiessen postule l'indépendance des différents contributions à la résistivité : $\rho_{tot} = \rho_{res} + \rho(T)$

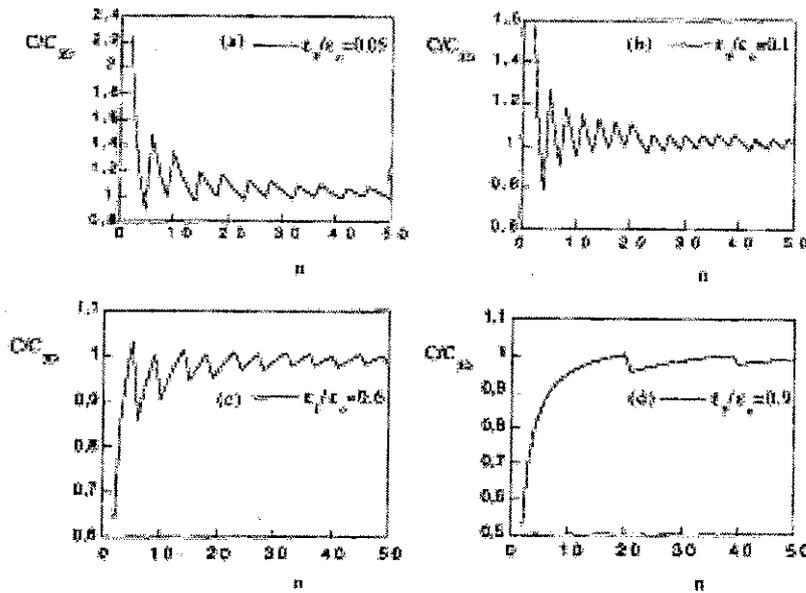


Figure IV-1 Evolution de la pente logarithmique de la contributions Kondo pour des différent niveau de Fermi.

Remarquons finalement que tous les traitements quantiques décrits ci-dessus ont été effectués en supposant un niveau de Fermi constant, ce qui entraîne une réduction importante de la densité électronique n_e . Dans une couche mince réelle, cette hypothèse n'est pas correcte. On attend un changement du niveau de Fermi ϵ_F et du vecteur d'onde de Fermi k_F . L'hypothèse inverse, n_e constant, a été discutée par Wang[Wang.,1997]. L'augmentation résultante du niveau de Fermi, devrait avoir des implications importantes pour un système Kondo en réduisant le couplage Kondo dans le film entier.

Une autre contribution à la résistivité et un éventuel phénomène de localisation peuvent être obtenus en considérant une surface définie par une rugosité à longue échelle formée de terrasses atomiques d'une longueur $l > d$, l'épaisseur de la couche. Dans un échantillon qui ne présenterait pas de centres diffuseurs élastiques ou inélastiques, la transmission entre différentes régions serait nulle à température nulle du fait de la conservation du vecteur d'onde et de l'énergie. La conductivité est

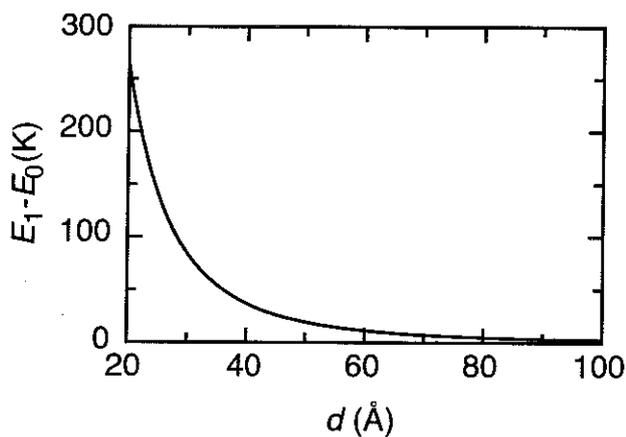


Figure IV-2. Séparation d'énergie due au confinement 'vertical' des modes $v=1$ et $v=0$ pour un même vecteur d'onde k

réintroduite par les diffuseurs élastiques. Un tel phénomène doit fortement dépendre de l'épaisseur de la couche. A titre d'exemple, nous avons tracé la séparation en énergie, donnée en Kelvin, des modes $v=1$ et $v=2$ en fonction de l'épaisseur. Une couche d'épaisseur $d=20$ Å sans diffuseur élastique, aurait une grande résistivité en dessous de $T=300K$, en considérant $\Delta E \propto k_B T$ due à une diffusion inélastique (par exemple les phonons).

Nous remarquons finalement que les effets quantiques liés au confinement doivent être considérablement modifiés dans une multicouche ou un système sandwich.

2.2. Localisation faible

Les interférences entre les ondes diffusées par des impuretés (ou par une surface) sont à l'origine de la localisation faible. Ce phénomène est très sensible à la dimensionnalité du système du fait que la rétrodiffusion cohérente, source principale de localisation, est plus importante pour les basses dimensionnalités. La localisation faible engendre une correction dans la conductivité que l'on a plus de chances d'observer dans une couche mince comme l'illustrent les relations ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{e^2}{\hbar\pi^2} \ln\left(\frac{L}{\lambda_e}\right) \text{ dans un système 2D.}$$

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{e^2}{\hbar\pi^3} \left(\frac{1}{\lambda_e} - \frac{1}{L}\right) \text{ dans un système 3D.}$$

où λ_e est le libre parcours moyen élastique dû à la diffusion 'rigide', i.e. la diffusion sans changement de phase aux impuretés ou à la surface, et L est le libre parcours moyen inélastique qui définit le parcours d'un électron avant déphasage. L est limité, entre autres, par la diffusion avec les phonons et la diffusion par les ions magnétiques. Ainsi, la présence d'impuretés magnétiques conduit à une réduction de la localisation. Remarquons que σ_{2D} , la conductivité bidimensionnelle, est égale à la conductance carré $\sigma_{2D} = G_{\square} = 1/R_{\square}$. En présence d'impuretés magnétiques qui réduisent la longueur de phase, on s'attend à observer une réduction de l'effet de localisation. Le problème du désordre en présence d'impuretés magnétiques a été discuté par [Haesendonck.,1987, Ohkawa.,1983].

2.3. Interactions électrons/électrons (IEE)

Dans la limite 2D, les interactions entre électrons (IEE) sont une autre cause possible de divergence logarithmique de la conductivité à basse température. Dans un système désordonné les défauts créent des inhomogénéités spatiales de la densité électronique qui constituent une source de diffusion supplémentaire. Leur contribution à la conductivité s'exprime sous la forme [Datta, 1995] :

$$\delta\sigma_{IEE} = -\frac{e^2 g}{\pi^2 \hbar} \ln\left(\frac{v_F \hbar / k_B T}{\lambda_e}\right) \quad \text{IV-6}$$

où le facteur g dépend de la longueur d'onde de Fermi et de la longueur d'écrantage ; g vaut approximativement l'unité. Contrairement aux mécanismes responsables de la localisation faible, les contributions dues aux IEE ne sont pas sensibles à l'application d'un champ magnétique.

3. Mesures expérimentales

3.1. Echantillons

La mesure des propriétés de transport de Ce dans les couches minces que nous avons élaborées soulève d'importantes difficultés expérimentales : la faible résistivité de W , matériau formant les couches tampon et protectrice, $\rho_W(T=300K) \sim \rho_{Ce}(T=300K)/10$, induit un court circuit de la couche de Ce . Pour réduire cet effet, nous avons dû préparer des couches tampon/protectrice très minces, telles que $d_W \ll d_{Ce}$. Cette contrainte nous a conduit à développer la méthode spécifique de dépôt de métaux réfractaires sur le corindon, qui a été décrite dans le chapitre 3. Pour accéder à une sensibilité améliorée, nous avons aussi choisi de 'polluer' les couches de W en co-déposant du Nb . A cet effet, un morceau de Nb a été collé sur la cible de W (voir la Figure IV-3). La structure idéale d'une couche utilisée pour les mesure de transport est schématisée par la Figure IV-4. La couche tampon est constituée d'un mélange $W_{70}Nb_{30}$, elle est recouverte d'une monocouche de W pur en vue de reproduire le mieux possible les propriétés des couches de Ce préparées pour les autres études physiques qui ont été déposées sur des couches de W pur. Une couche de Si d'une épaisseur nominale $d_{Si}=50\text{\AA}$ est finalement déposée, elle a un rôle de protection contre l'oxydation.

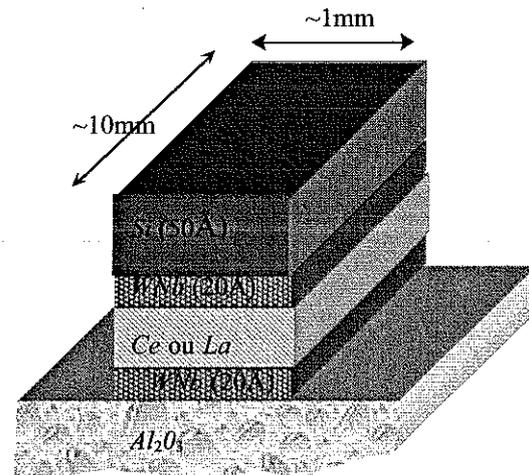
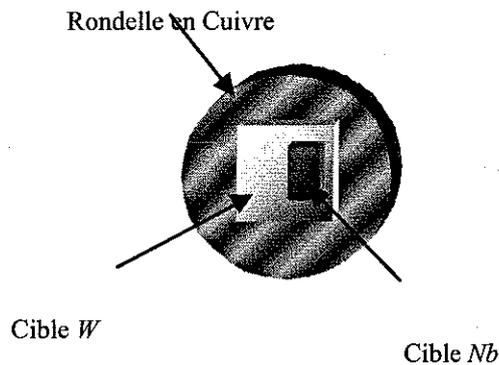


Figure IV-3. Illustration de la cible utilisée pour fabriquer l'alliage WNb . L'incertitude de taux de Nb dans les échantillons vient de l'incertitude sur l'estimation de l'aire de Nb attachée pendant le dépôt.

Figure IV-4. Représentation schématique d'une piste fabriquée pour les mesures de transport.

Pour estimer la contribution de Ce à la résistance totale mesurée, nous avons suivi le protocole expérimental décrit ci-après. De façon systématique, cinq couches de Ce d'épaisseurs différentes ont été déposées durant une même campagne de dépôt. Pour séparer les échantillons physiquement, nous avons utilisé un cache en forme de serpentín monté sur le porte échantillon. Pour chaque série de 5 échantillons, nous avons préparé une couche témoin constituée des couches tampon et protectrice en vue de mesurer sa résistivité indépendamment et finalement d'extraire la résistivité de la seule couche de Ce . Dans cette couche témoin, nous avons cependant déposé une monocouche atomique de Ce pour reproduire les effets d'interface.

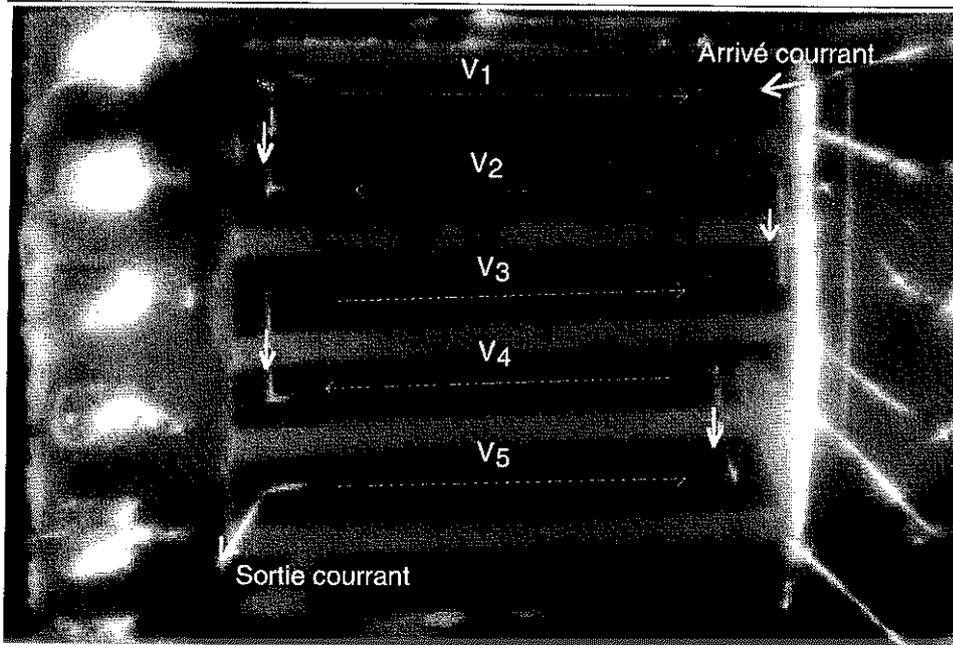


Figure IV-5. Photo de la série des échantillons Ce40. Les différents pistes sont mises en série et le courant suit le chemin indiqué par les flèches. Les tensions V_1 à V_5 sont mesurées entre les points indiqués par les flèches en trait fin.

Nous avons préparé trois séries telles que décrites ci-dessus, deux séries de couches de *Ce*, ainsi qu'une série de couches de *La*, en vue d'extraire la contribution magnétique de *Ce*. Les épaisseurs des couches pour chaque série sont données dans le Tableau IV-1.

	Épaisseur de <i>Ce</i> / <i>La</i> (Å) de la piste :				
	1	2	3	4	5
Ce37	3	50	100	150	350
Ce40	3	23	42	70	150
La	3	25	60	110	350

Tableau IV-1. Épaisseurs des couches pour les différentes séries d'échantillons préparées.

3.2. Mesure

Pour faciliter l'évaluation de la contribution de *Ce* à la résistivité, nous avons construit une canne de mesure câblée avec 12 fils coaxiaux. Cette canne permet de mesurer cinq tensions échantillons simultanément par une méthode quatre points, deux fils apportant un courant continu et constant qui alimente tous les échantillons mis en série. Le schéma du montage est illustré sur la photo de la série Ce40 présentée sur la Figure IV-5. Les contacts sont effectués par micro-soudure aux ultrasons d'un fil d'aluminium de diamètre 60 μ m. Les fils établissent le contact entre les différentes pistes connectées en série, ainsi qu'entre les pistes et une plaque pré-gravée, sur laquelle arrivent tous les câbles de mesure. Étant donné la grande dimension latérale des pistes par rapport au diamètre des

fil, l'influence des contacts sur la mesure peut être négligée même si la soudure détruit localement la couche.

On remarque sur la Figure IV-5 que les largeurs des pistes ne sont pas parfaitement définies. Pour évaluer la résistivité nous avons supposé que N résistances R_i étaient mises en série, de largeur w_i et de longueur l_i : $R_i = \frac{R_{\square} l_i}{w_i}$. On peut ainsi déduire la résistance carré R_{\square} de chaque échantillon

$$R_{\square} = \frac{R_{\text{échantillon}}}{N l_i} \frac{1}{\left(\sum_i \frac{1}{w_i} \right)} = \frac{R_{\text{échantillon}} w_{\text{eff}}}{l_{\text{tot}}} \quad \text{IV-7}$$

où l_{tot} est la longueur totale entre les contacts de tension et w_{eff} est une largeur effective pour chaque échantillon. Nous avons estimé le rapport $w_{\text{eff}}/l_{\text{tot}}$ pour chaque échantillon à partir des photos des échantillons, comme illustré sur la Figure IV-5.

4. Résultats

4.1. Dépendance thermique de la résistivité

La résistance carré obtenue pour chaque série d'échantillons est présentée sur la Figure IV-6 à la Figure IV-8.

Les mesures ont été effectuées successivement en température décroissante et croissante. La réversibilité des courbes des couches de Ce est vérifiée à toute épaisseur excluant toute transition de phase à basse température, ce qui est en accord avec les résultats de diffraction aux rayons X.

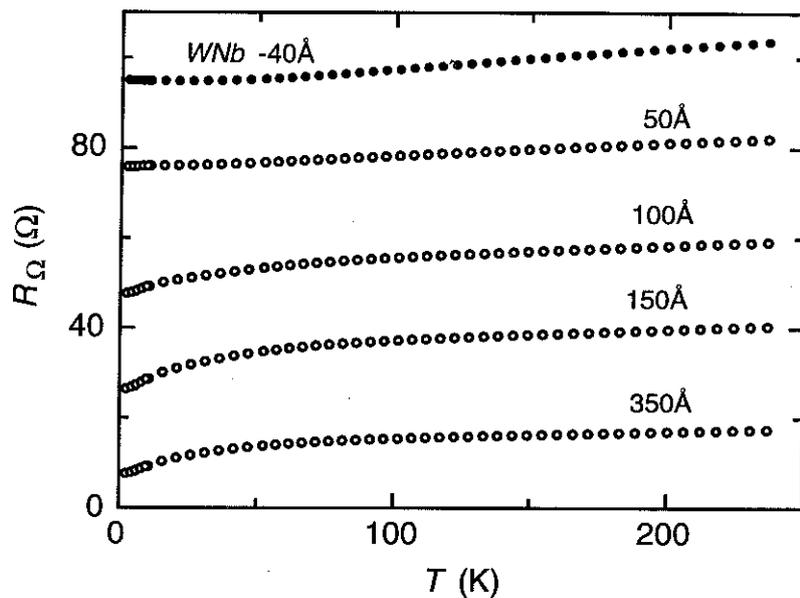


Figure IV-6. Evolution thermique de la résistance carré de la série Ce37.

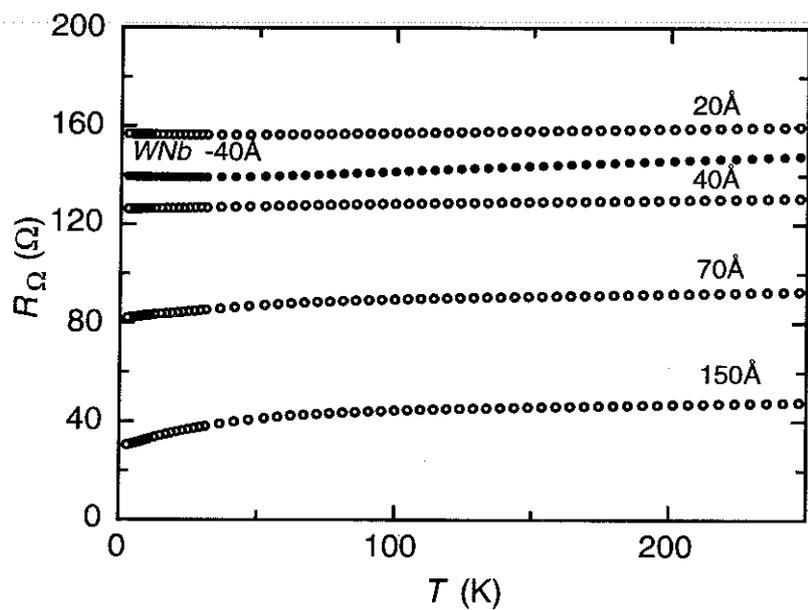


Figure IV-7. Evolution thermique de la résistance carré de la série Ce40.

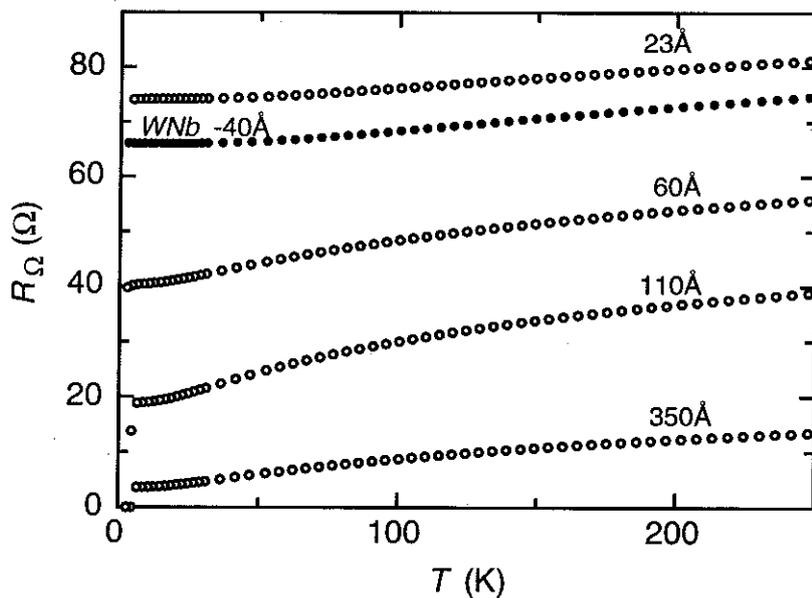


Figure IV-8. Evolution thermique de la résistance carré de la série La.

4.1.1. Résistivité des alliages $W_{1-x}Nb_x$

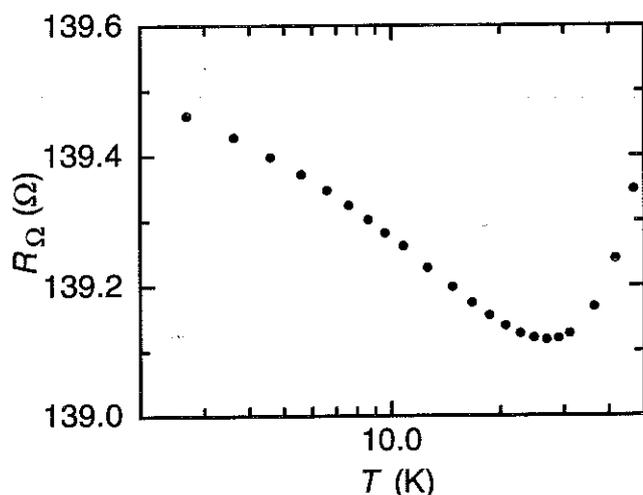


Figure IV-9. Divergence logarithmique dans la résistance carré de la couche témoin de la série Ce40. La remontée est plus importante dans les couches de plus grande résistivité résiduelle et est par conséquent induite par le *désordre*.

Les Figure IV-6 à Figure IV-8 révèlent une grande variation de la résistivité résiduelle de la couche témoin pour les différentes séries d'échantillons préparés. Nous attribuons ce phénomène à une variation de la concentration en Nb d'un alliage à l'autre, variation qui résulterait de la méthode de dépôt utilisée : pour obtenir un film d'alliage, un morceau de Nb a simplement été placé à la surface de la cible de W . A basses températures, la résistance carré des couches témoin présente une remontée logarithmique illustrée sur la Figure IV-9 pour la série Ce40. Ce

comportement peut être dû soit à la présence de IEE soit à celle d'une localisation faible. Les mesures de la magnétorésistance ne révèlent aucune influence d'un champ magnétique appliqué. D'après la discussion présentée au paragraphe 2.3, ceci indique que la remontée de résistivité doit être attribuée aux effets de IEE.

4.1.2. Estimation des contributions respectives à la résistivité

La Figure IV-6 à la Figure IV-8 font apparaître un phénomène surprenant au premier abord : aux faibles épaisseurs de Ce ou La , $d \sim 25 \text{ \AA}$, la résistance carré est supérieure à celle des couches témoin. Nous pensons que cet effet révèle l'importance des effets d'interface. Si on néglige l'influence de la monocouche de terre rare dans les échantillons témoins, le dépôt d'une couche introduit deux interfaces supplémentaires. Or, la diffusion des électrons à ces interfaces contribue à augmenter la résistance. On observe aussi que la dépendance thermique de la résistance dans les couches avec $d_{Ce/La} \sim 25 \text{ \AA}$ est très similaire à celle des couches témoin, ce qui indique que la résistivité dans Ce/La de faible épaisseur est beaucoup plus importante que celle de WNb .

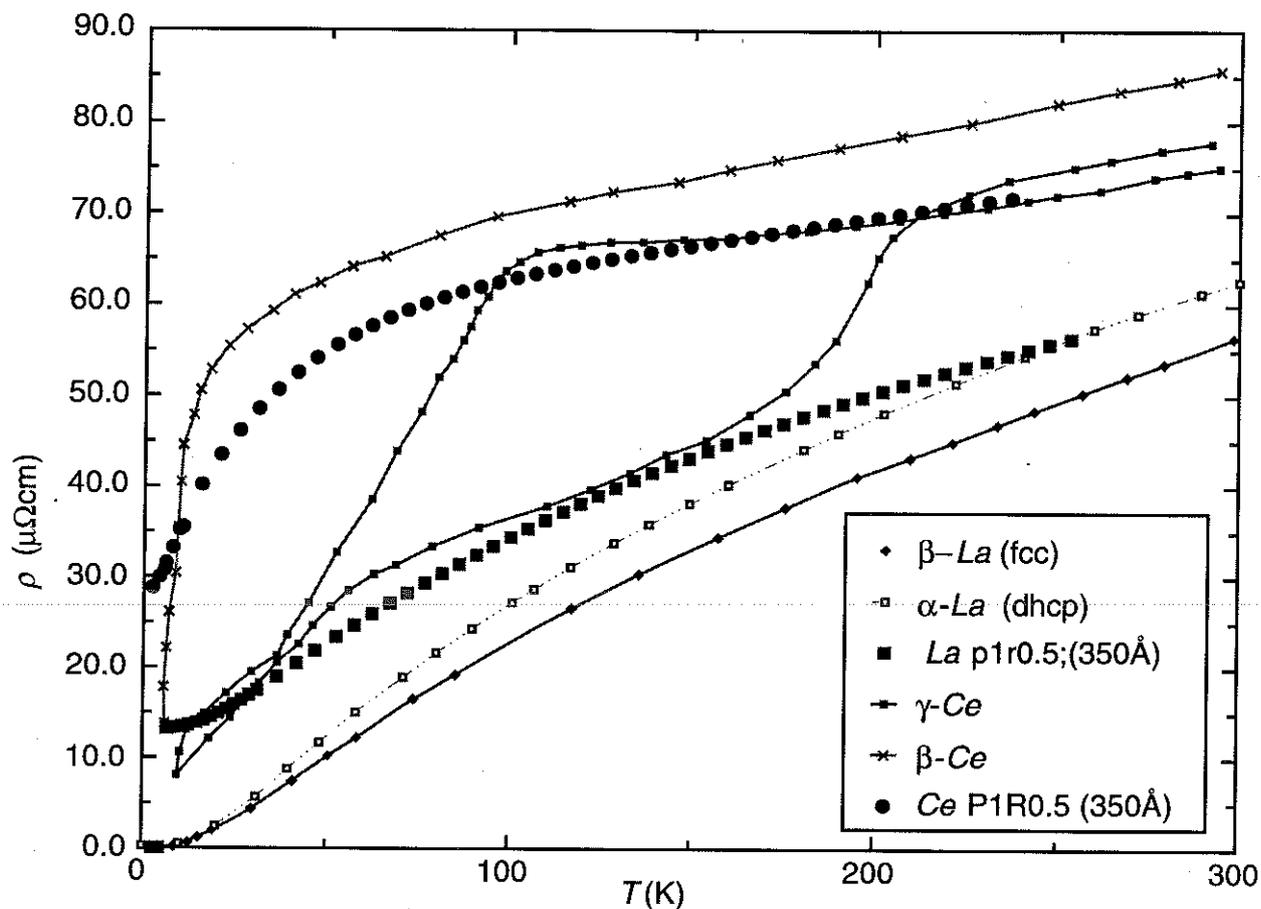


Figure IV-10. Résistivité de Ce37-350Å et La-350Å estimée selon la procédure décrite dans le texte. Les courbes mesurées sont comparées aux données de la littérature.

Ainsi, en vue d'extraire de l'information sur les propriétés de transport de la couche de *Ce/La* il faut tenir compte des contributions des interfaces/surfaces. Une approche séduisante consiste à reproduire la résistance mesurée en modélisant l'échantillon, en tenant compte des nombreuses différentes contributions possible à la résistivité. Le problème avec un telle approche est que le nombre de paramètres libres est trop important. Il n'est donc pas possible d'obtenir un ajustement crédible des courbes expérimentales. C'est pourquoi, nous avons choisi d'extraire la résistance des couches de *Ce/La* à partir de la résistance totale en utilisant un minimum d'hypothèses initiales.

Une telle approche n'a de sens que si les électrons transmis à l'interface ne contribuent pas au transport. Cette hypothèse est raisonnable dans le cas présent. Etant donné l'incommensurabilité dans le plan de la couche des deux réseaux de *WNb* d'une part, et de *Ce/La* d'autre part, l'hybridation entre les états de Bloch dans les matériaux différents doit être faible en effet (voir le chapitre 3 section 2). L'évaluation de la contribution de *Ce/La* à la résistance se fait alors en 2 étapes :

- Evaluation de l'effet des interfaces supplémentaires sur la résistance carré totale des couches de *WNB*. Un libre parcours moyen λ_m à chaque température T est estimé à partir des mesures de la couche témoin, en supposant une réflexion parfaite aux interfaces. La valeur obtenue de la résistance est corrigée de façon phénoménologique des effets de réflexion aux interfaces en utilisant le modèle de FS pour deux couches séparées. Les paramètres de probabilité de réflexion utilisés sont présentés sur la figure VI-10. Chaque interface *WNB/TR* est caractérisée par une probabilité égale, $r=0$ à 1 . L'interface *WNB/Si* est caractérisée par un coefficient $p_a=0-1$. Avec ce choix nous retrouvons la résistance de la couche témoin en choisissant r et p_a égaux à 1 . En considérant que le témoin est parfait nous sous-estimons le libre parcours moyen, ce qui change quantitativement les paramètres r et p_a . Cette approximation n'introduit cependant pas de grandes erreurs compte tenu de la faible variation thermique de la résistance dans la couche témoin.
- La contribution de la résistance carré des couches tampon et de protection est alors enlevée en supposant des résistances connectées en parallèle.

Le choix des coefficients r et p_a est arbitraire. Leurs valeurs ont été choisies en vue d'obtenir une cohérence maximale entre les différentes séries de mesures, mais aussi en considérant que les résistivités des échantillons les plus épais ($d=350\text{\AA}$) devaient approcher celles des métaux Ce et La à l'état massif. Les résistivités ainsi évaluées sont reportées sur les Figure IV-11a-d). Les résistivités pour les échantillons les plus épais sont comparées (Figure IV-10) aux résistivités dans le massif des phases β et γ de Ce [Koskenmaki, 1978], et des phases α (dhcp) et β (cfc) de La . La résistivité de La dans ce film diffère notablement de celle de la phase α normalement stable à basse température, $T < 320\text{K}$, en particulier les variations thermiques sont différentes. Les valeurs expérimentales correspondent plutôt à celles mesurées dans β - La . L'hypothèse que les films de La élaborés sont cristallisés dans cette phase n'a malheureusement pas pu être vérifiée dans le cours de ce travail. Cependant les évolutions thermiques, $\Delta\rho = \rho(T=250\text{K}) - \rho(T=0\text{K})$, diffèrent encore. Ce phénomène peut être expliqué par la violation de la règle de Matthiessen, qui sera discutée plus loin.

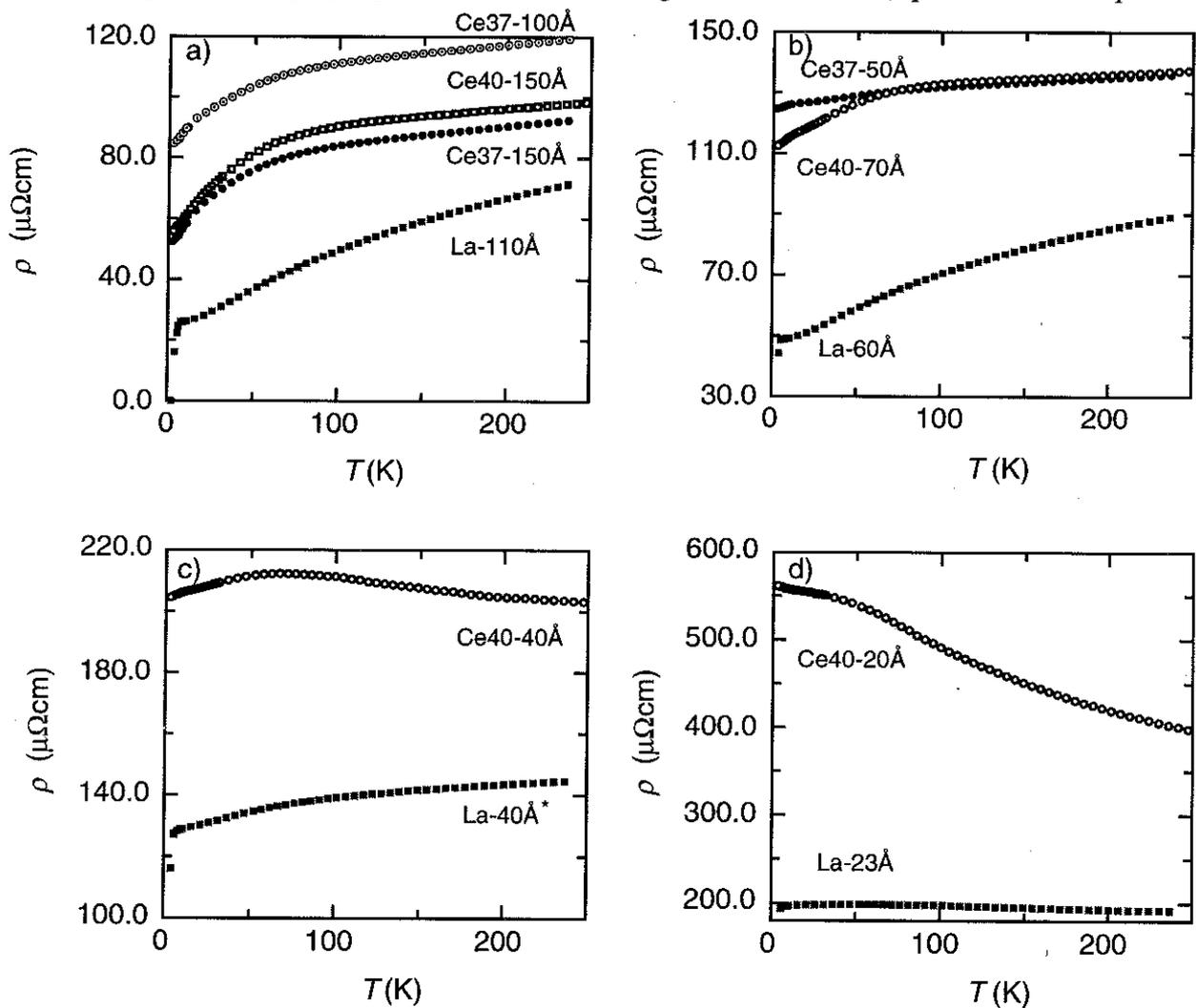


Figure IV-11. Résistivité estimée pour Ce et La dans les différents échantillons.

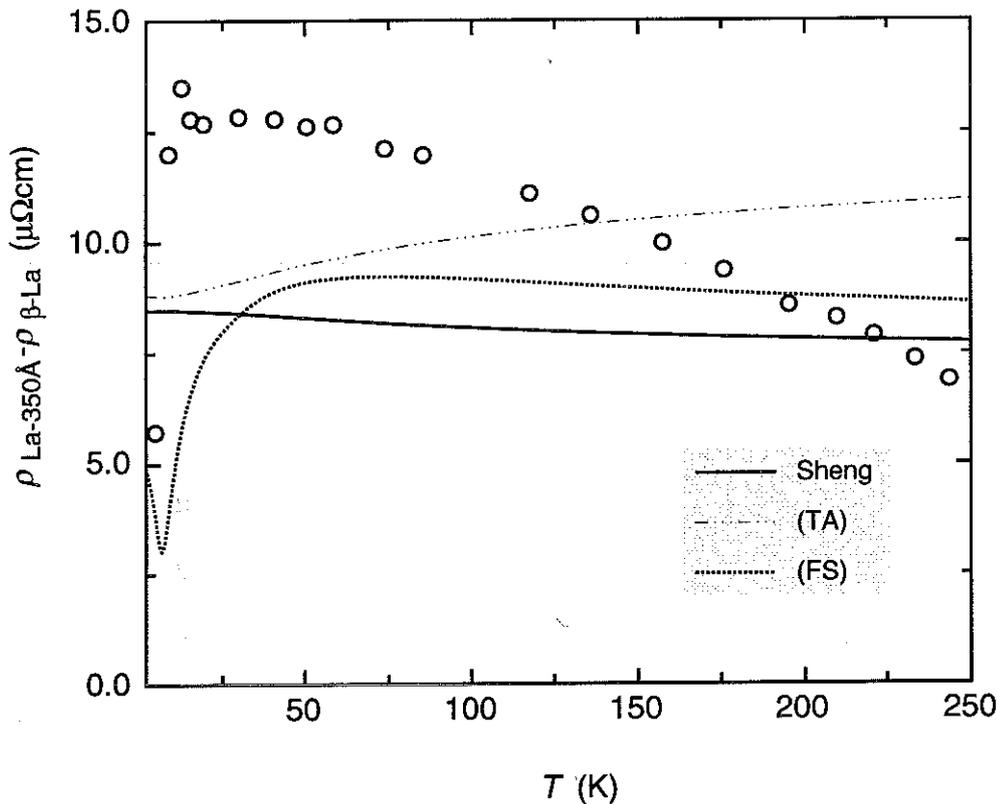


Figure IV-12. $\rho_{\text{La-350Å}} - \rho_{\beta\text{-La}}$ et comparaison à différents modèles théoriques. Nous remarquons que la ligne continue obtenue à partir du modèle de Sheng est la seule qui rende compte qualitativement du résultat expérimental.

Dans la couche la plus épaisse de *Ce*, la résistivité coïncide avec celle de $\gamma\text{-Ce}$ massif avant la transition structurale.

Lorsque l'épaisseur des couches diminue on observe deux phénomènes : d'une part une augmentation importante de la résistivité résiduelle, d'autre part une réduction de la dépendance thermique illustrée par la réduction de $\Delta\rho = \rho(T=250\text{K}) - \rho(T=0\text{K})$ qui devient même négative dans les échantillons les plus minces.

Considérons d'abord le cas du lanthane dont le comportement est à priori plus simple. L'examen des courbes présentées sur la Figure IV-10 et la Figure IV-11 révèle que, aux épaisseurs $d=60\text{-}350\text{Å}$, $\Delta\rho$ est à peu près constant mais plus faible que dans les phases $\alpha\text{-}$ ou $\beta\text{-La}$ à l'état massif (voir la Figure IV-10). La résistivité résiduelle déduite, $\rho_{\text{film}} - \rho_{\text{massif}}$, augmente avec la température comme le montre la Figure IV-12 sur laquelle $\rho_{\text{film}} - \rho_{\text{massif}}$ de l'échantillon $\text{La}(350\text{Å})$ est comparé aux modèles de FS, TA et Sheng. Sur cette Figure, les valeurs des modèles ont été calculées avec λ_b estimé à partir de la résistivité de $\beta\text{-La}$ (Figure IV-10) $\lambda_b = A/\rho_{\beta\text{-La}}$, où A est une constante dépendant de la structure électronique de *La*. Le comportement expérimental observé n'est prédit par aucun des modèles ; même si le rapport $\rho_{\text{couche}}/\rho_{\text{massif}}$ augmente dans tous les modèles quand $T \rightarrow 0$ ($\lambda \rightarrow \infty$)

, une diminution de $\rho_{\text{couche}} - \rho_{\text{massif}}$ avec la température est plutôt prédite. Etant donné que, à température ambiante, l'épaisseur des films préparés est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen $\lambda_b \sim 100 \text{ \AA}$, les modèles TA ou FS ne sont pas utilisables et il n'est pas étonnant de constater leur échec. Le modèle de Sheng reproduit mieux les résultats expérimentaux. Les différences entre calcul et expériences peuvent être attribuées aux phénomènes suivants :

- a) Une rugosité plus importante que celle supposée dans les modèles.
- b) Des contributions à la résistivité non prises en compte et donnant une divergence à basse température, telles que la localisation faible ou les IEE. En ajoutant une correction logarithmique par mode on peut ajuster parfaitement le modèle de TA à la résistivité observée pour les épaisseurs les plus importantes.
- c) Une contribution difficilement quantifiable due à la transmission entre *La* et *WNb*.

Les résultats obtenus pour les couches de *Ce* sont différents de ceux des couches de *La* : on observe une diminution plus importante et plus continue de $\Delta\rho$ en fonction de l'épaisseur. Ce comportement spécifique peut trouver son origine dans la contribution magnétique à la résistivité. Pour les films de *Ce* d'épaisseurs les plus faibles (20 Å et 40 Å), nous observons même une remontée de la résistivité en températures décroissantes, similaire à celle déjà observée pour le film le plus mince de *La* (32 Å) (Figure IV-11.d)). Pour ces épaisseurs, la correction due la contribution des couches de *WNb* est très difficile et on ne peut pas avoir une confiance absolue dans les résultats obtenus. Qualitativement la remontée de résistivité est certaine pour l'échantillon Ce40-20 Å et probable pour Ce40-40 Å et La-23 Å. Nous pouvons ainsi établir que l'effet est le plus fort dans *Ce*, même s'il ne lui est pas spécifique.

Cette remontée de résistivité pourrait être due à une oxydation ou une hydrogénation partielle des échantillons. Cette hypothèse est très peu probable en raison de la grande propreté des échantillons préparés (voir chapitre 2), et compte tenu du fait que les mesures de transport ont été réalisées immédiatement après la préparation. Nous pensons pour ces raisons que le phénomène observé à une origine physique intrinsèque aux couches. Les hypothèses suivantes peuvent être avancées :

-1° Localisation faible ; cette hypothèse nous semble improbable étant donné que l'effet est plus fort dans *Ce* où la diffusion magnétique réduit la longueur de déphasage et par conséquent la localisation faible.

-2° Interaction IEE dans Ce et La, à laquelle s'ajoute dans Ce le couplage entre IEE et l'effet Kondo dans un réseau de basse dimensionnalité.

-3° Nous nous interrogeons finalement sur la possibilité d'une contribution associée à l'inhomogénéité du confinement liée à une rugosité de longue portée, mentionnée à la fin de la section 2.1. Nous n'avons pas trouvé de résultats dans la littérature qui confirment l'existence d'un tel effet, mais il est vrai que les couches minces épitaxiées de terre rare pure ont été très peu étudiées, et nous ne pouvons pas exclure une amplification de ce phénomène liée à la structure électronique spécifique des terres rares.

4.1.3. Résistivité magnétique

La contribution magnétique dans les systèmes Kondo ou fermions lourds est souvent estimée en

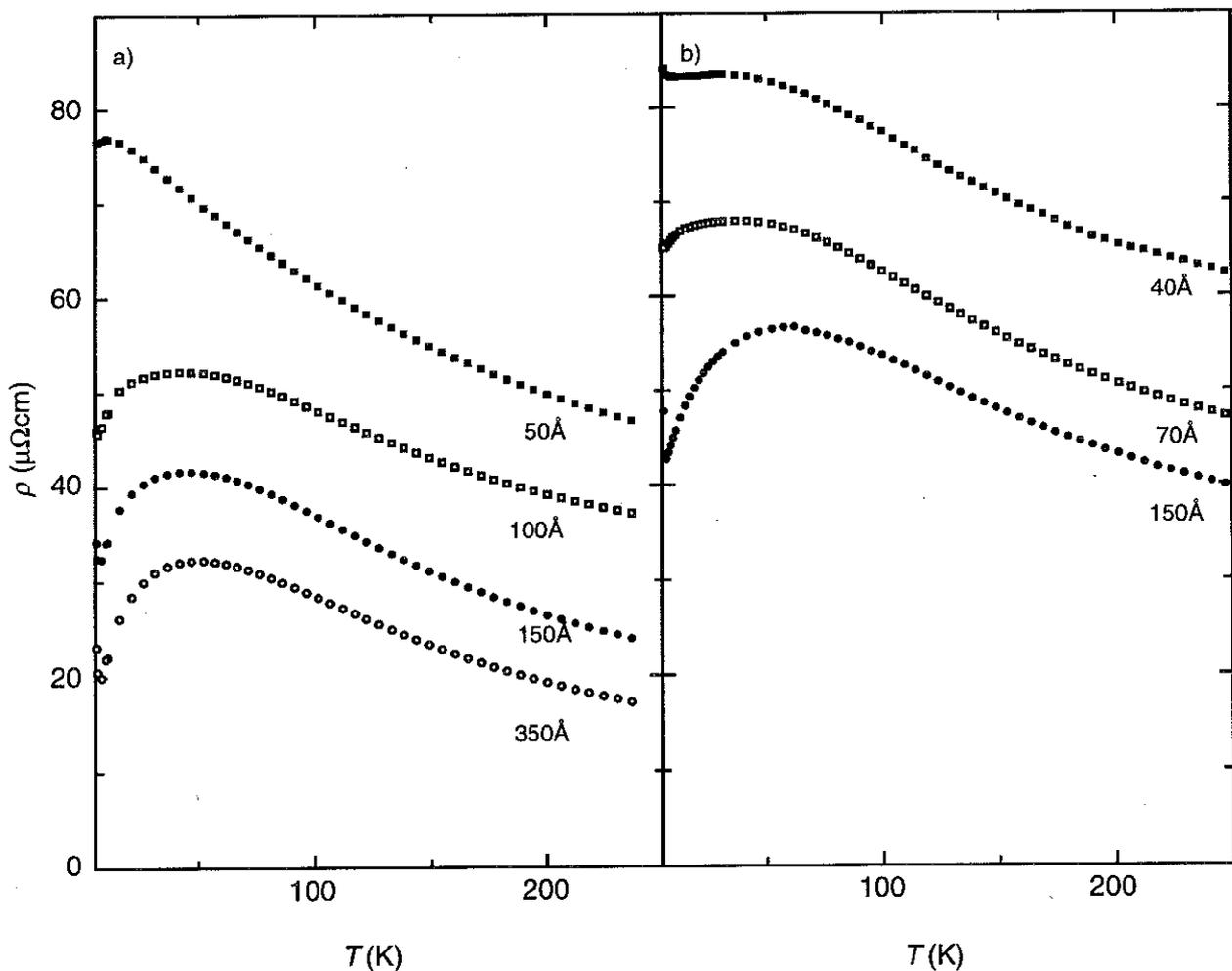


Figure IV-13. Résistivité magnétique extraite des données pour la série Ce37 a) et la série Ce40 b)

supposant que la règle de Matthiessen est vérifiée. On aurait alors pour le Ce :

$$\rho_{Ce} = \rho_{\text{résiduel}} + \rho_{\text{phonon}} + \rho_{\text{magnétique}}$$

L'étape suivante consiste à soustraire les contributions non-magnétiques qui peuvent être estimées à partir de la résistivité de La, par exemple:

$$\rho_{La} = \rho_{\text{résiduel}} + \rho_{\text{phonon}}$$

Le problème dans les couches minces est que la règle de Matthiessen est souvent violée et nous avons effectivement observé une faible déviation à cette règle dans nos échantillons, surtout à basse température (voir paragraphe 4.1.2). N'ayant pas la possibilité de corriger cet effet, nous avons utilisé la simple relation: $\rho_{\text{magnétique}} = \rho_{Ce} - \rho_{La}$, en gardant en mémoire que cette hypothèse pouvait être une source d'erreur.

Les résultats obtenus par cette simple soustraction sont présentés sur la Figure VI-13. Nous rappelons que la courbe correspondant à l'épaisseur la plus importante (350 Å) est insensible aux corrections du témoin et que l'erreur peut seulement provenir de l'estimation des épaisseurs et de la violation de la règle de Mathiessen. Cette courbe présentée sur la figure est ainsi la première estimation expérimentale de la résistivité magnétique de γ -Ce, à des corrections d'interfaces et de dimensionnalité près. Nous allons dans un premier temps nous concentrer sur cette couche, puis dans un deuxième temps analyser l'évolution de la résistivité avec l'épaisseur.

Résistivité magnétique (ρ_{mag}) de la couche Ce37-350Å.

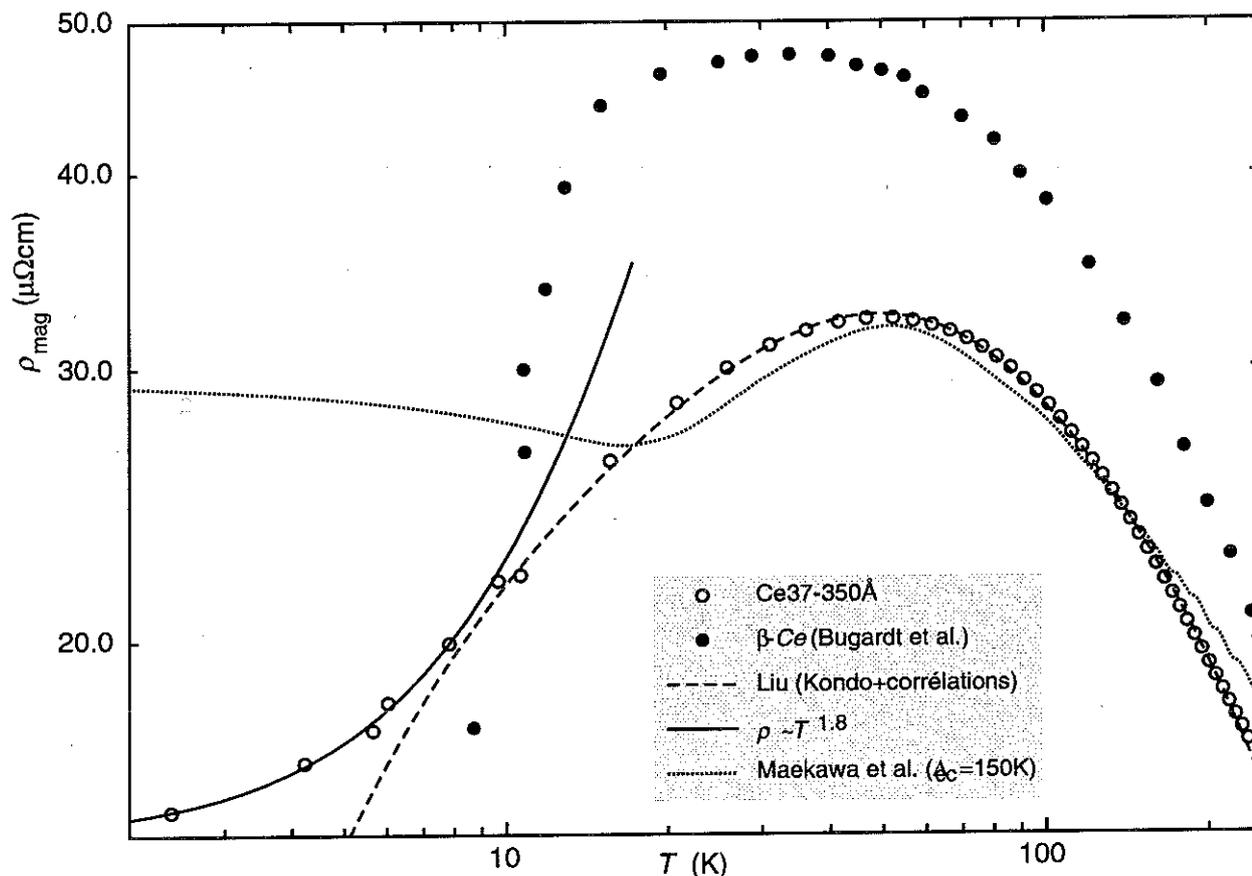


Figure IV-14. Résistivité magnétique de l'échantillon Ce37-350Å comparée à celle de β -Ce et à différents résultats prédits par des modèles.

Sur la Figure IV-14, nous montrons la résistivité de Ce37-350Å en échelles logarithmiques, comparée avec celle de β -Ce[Burgardt, 1976 #7]. Dans les deux cas, on remarque un comportement Kondo à haute température i.e. $\rho_{\text{mag}} \propto \ln(T)$, suivi par un maximum de la résistivité pour une valeur $\rho_{\text{Mag,Max}}$ à une température T_{max} . La température T_{max} est différente pour les deux phases, $T_{\text{max}\gamma} = 52\text{K} > T_{\text{max}\beta} = 40\text{K}$ et on observe aussi une différence qualitative dans le comportement à $T < T_{\text{max}}$. Dans la phase β la décroissance de ρ_{mag} est plus rapide. Dans ce cas, le changement de régime a été attribué à l'établissement d'un ordre AF à $T_N = 13\text{K}$, par Liu et al.[Liu,1976]. Ces auteurs ont obtenu un excellent accord entre les données expérimentales et un modèle de champ moléculaire où les corrélations magnétiques sont estimées au dessus de T_N à partir des corrélations entre deux spins, $C(T)$, et la contribution Kondo est représentée par une expression phénoménologique, valable pour $T \sim T_K$. D'éventuelles contributions de champ cristallin sont négligées. On obtient :

$$\rho(T) = \rho_0 \left[1 - C(T)/C(0) \right] \left\{ 1 - a \ln \left[(T^2 + T_H^2)^{1/2} / T_F \right] \right\}$$

Le même modèle peut logiquement être appliqué aux films de γ -Ce. Dans ce cas, la faible décroissance à $T < T_0$ indiquerait que les corrélations magnétiques dans cette phase sont moins fortes (ou différentes) et qu'aucun ordre magnétique ne s'établit. Un bon ajustement par le modèle de Liu et al. est possible pour $T > 8K$, comme l'illustre la courbe en tirets de la Figure IV-14. Mais les valeurs des paramètres $T_F \sim T_K$ peuvent varier d'un facteur 10^3 , entre 0.35K et 300K. Une détermination de la température de Kondo à partir de cet ajustement n'est donc pas possible.

Par ailleurs, on remarque, en dessous de $T=8K$, une déviation importante par rapport au comportement prédit par le modèle.

D'autres explications possibles de la diminution de résistivité à basses températures sont l'influence du champ cristallin ou la formation d'une bande de quasi-particules cohérentes. Pour estimer l'importance du champ cristallin, nous avons ajusté la courbe présentée sur la Figure II-12 du chapitre 2 aux données expérimentales, en la normalisant à la valeur ρ ($T=300K$). La courbe ainsi obtenue est montrée sur la figure VI-14 pour les paramètres utilisés, $\Delta_{cc}=150K$ et $\rho_c J = -0.0315$; elle reproduit très bien l'expérience pour des températures $T \geq 20K$. A partir de ces paramètres, nous pouvons estimer la température de Kondo dans les régimes de haute et de basse température respectivement à partir des équations données dans le tableau 3 du chapitre 2 et en supposant une largeur de bande $D=10000K$:

$$T_{KH} \sim 50K$$

$$T_{KB} = 5.4K$$

Il faut rappeler que ces valeurs de températures de Kondo sont très sensibles à la valeur exacte de $\rho_c J$ et ne doivent être considérées que comme des ordres de grandeur. Nous remarquons aussi que l'accord entre la courbe de Maekawa et les données expérimentales n'est que semi-quantitatif. Ce problème apparaît aussi quand on essaye d'effectuer un ajustement de la résistivité dans un calcul de Bickers et al. [Bickers, 1987] (Figure II-9 de chapitre 2) pour en extraire une température de Kondo dans cette limite.

La différence qui apparaît à basses températures entre expérience et calcul, peut s'expliquer par des corrélations magnétiques ou par des effets de cohérence entre les quasi particules. Si un état cohérent est formé à basse température, il doit s'accompagner d'un comportement de liquide de Fermi, caractérisé par $\rho_{mag} \propto A T^2$ dans la limite $T \rightarrow 0$. Un ajustement de ρ_{mag} par une loi de

puissance $\rho_{mag} = A T^n$ donne pour $T < 8K$, $n = 1.8 \pm 0.4$, ce qui est illustré dans la Figure IV-14. Une telle interprétation implique un moment localisé écranté en dessous de T_{KB} associé à une susceptibilité magnétique indépendante de la température.

En résumé, la résistivité magnétique de la phase γ présente deux régimes :

- A haute température, la résistivité se comporte comme celle d'impuretés indépendantes et nous observons un maximum associé avec un splitting de champ cristallin $\Delta_{cc} \sim 150K$. Deux températures de Kondo peuvent être définies : $T_{KH} \sim 50K$ et $T_{KB} \sim 5K$

- En dessous de $T = 20K$, nous observons des effets liés au réseau Kondo. Le comportement limite à $T \rightarrow 0$ est caractérisé par une dépendance en $T^{1.8 \pm 0.4}$, ce qui suggère un comportement de type liquide de Fermi. Un ajustement avec une loi $\rho = AT^2$ donne $A = 7.2 (\pm 0.4) 10^{-2} \mu\Omega cm / K^2$. Cette valeur est de quatre ordres de grandeur plus petite que celle que l'on trouve habituellement dans les systèmes à fermions lourds comme $CeAl_3$ où $A = 35 \mu\Omega cm / K^2$. La grande différence entre ces valeurs indique que le comportement observé à basse température peut avoir une autre origine et par conséquent nous ne pouvons pas exclure que d'éventuels effets des corrélations magnétiques (création de paramagnons) ou des corrections d'origine quantique liées à la localisation faible ou aux IEE.

Influence de l'épaisseur

La Figure IV-13 révèle une certaine cohérence dans l'évolution de ρ_{mag} en fonction de l'épaisseur. Quand l'épaisseur diminue ρ_{magmax} augmente, tandis que la température T_{max} diminue, ce qui s'accompagne d'une atténuation de la remontée de ρ_{mag} à basse température. L'effet est illustré sur

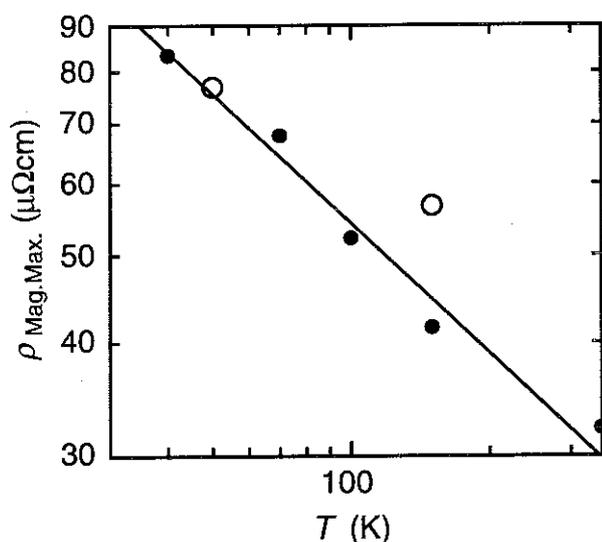


Figure IV-15. ρ_{magmax} en fonction de l'épaisseur. La courbe continue représente un ajustement par une loi de puissance : $\rho = 4.9 10^{-4} d^{0.48}$.

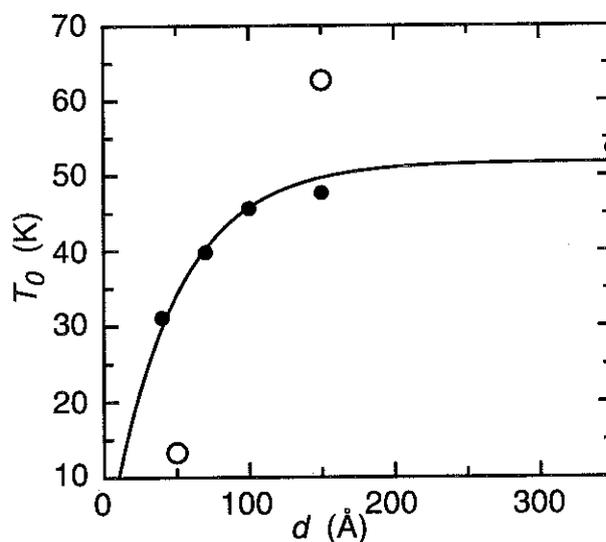


Figure IV-16. T_{max} en fonction de l'épaisseur. La courbe est un ajustement par une loi exponentielle : $T_{max} = 52 (1 - \exp(-d/47))$

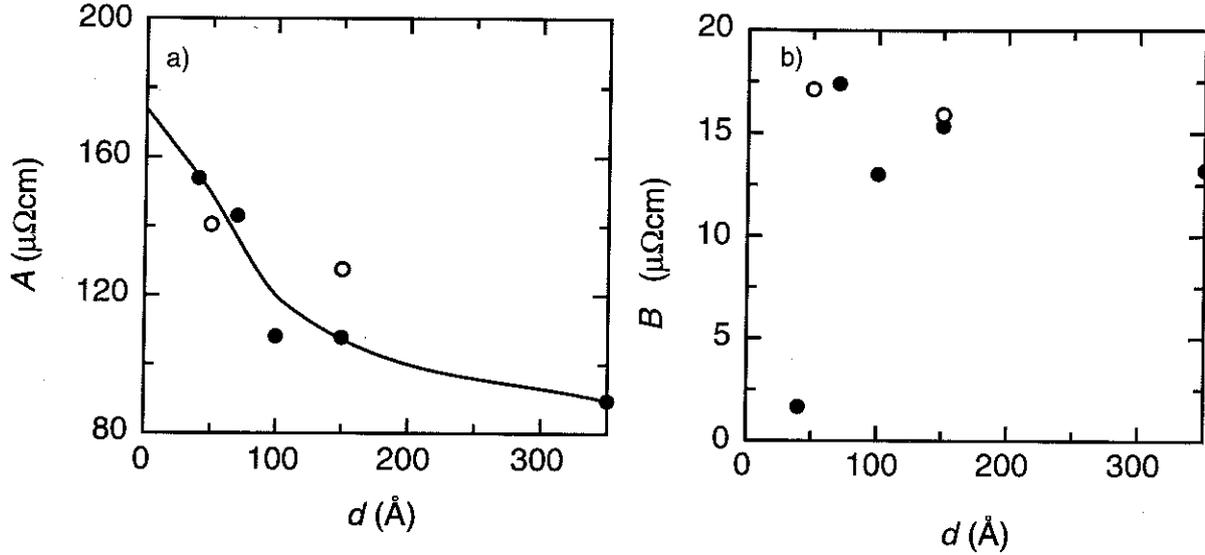


Figure IV-17. Evolution des paramètres A et B obtenus à partir de l'ajustement d'une fonction $\rho_{\text{mag}} = A - B \ln(T)$.

les Figure IV-15 et la Figure IV-16. Les points blancs représentent les données des échantillons Ce37-50Å et Ce40-150Å dont le comportement diffère significativement de celui des autres échantillons. Cette différence peut provenir d'une erreur dans l'évaluation de la résistivité magnétique, comme par exemple une mauvaise estimation de l'épaisseur. Nous ne tiendrons par conséquent pas compte de ces échantillons dans la suite.

Nous notons que l'augmentation de la résistivité magnétique lorsque l'épaisseur des films diminue est un phénomène déjà présent à haute température où une approche d'impureté est valable. Nous avons par conséquent ajusté la résistivité à une loi $\rho_{\text{mag}} = A - B \ln T$ pour $T > 80\text{K}$ et pour chaque épaisseur. La constante B ainsi estimée devrait caractériser la contribution Kondo dans la couche et les valeurs obtenues sont présentées dans la Figure IV-17. B est à peu près constant pour $d > 70\text{Å}$ et sa valeur pour $d = 40\text{Å}$ est significativement plus petite. La contribution majeure à l'augmentation de la résistivité est donc concentrée dans A . Dans l'hypothèse que cette augmentation est d'origine purement Kondo on considère le développement en perturbation suivant :

$$\rho_{\text{mag}} = \rho_0 \left[1 - 4\rho_c \tilde{J} \ln\left(\frac{T}{\tilde{D}}\right) \right]$$

Où \tilde{D} et \tilde{J} sont respectivement la largeur de bande et le couplage d'échange renormalisé. On peut toujours définir T_K tel que : $T_K = \tilde{D} e^{\frac{1}{N_f \rho_c \tilde{J}}}$. On identifie alors $B = \rho_0 4\rho_c \tilde{J} = \text{constante}$ et $A = \rho_0 (1 + 4\rho_c \tilde{J} \ln(\tilde{D}))$. La forte augmentation de A pour des épaisseurs faibles correspondrait dans ce cas à une augmentation exponentielle de \tilde{D} et par conséquent de T_K . Ce résultat est peu plausible et nous concluons que d'autres contributions, propres aux faibles épaisseurs, sont cause de

l'augmentation de résistivité. En particulier, des corrections quantiques liées à la co-existence des IEE, de la localisation faible et de la rugosité d'interface peuvent intervenir.

L'autre effet à discuter est le fait que la résistivité décroît faiblement, ou même ne décroît pas, à basses températures dans les films les plus minces. Cet effet est réminiscent de l'augmentation de résistivité observée dans ces couches les plus minces et déjà discuté. Nous faisons l'hypothèse que ce phénomène est associé à une divergence de ρ_{mag} à basses températures qui compenserait la décroissance de ρ_{mag} due aux effets de réseau.

4.2. Magnétorésistance

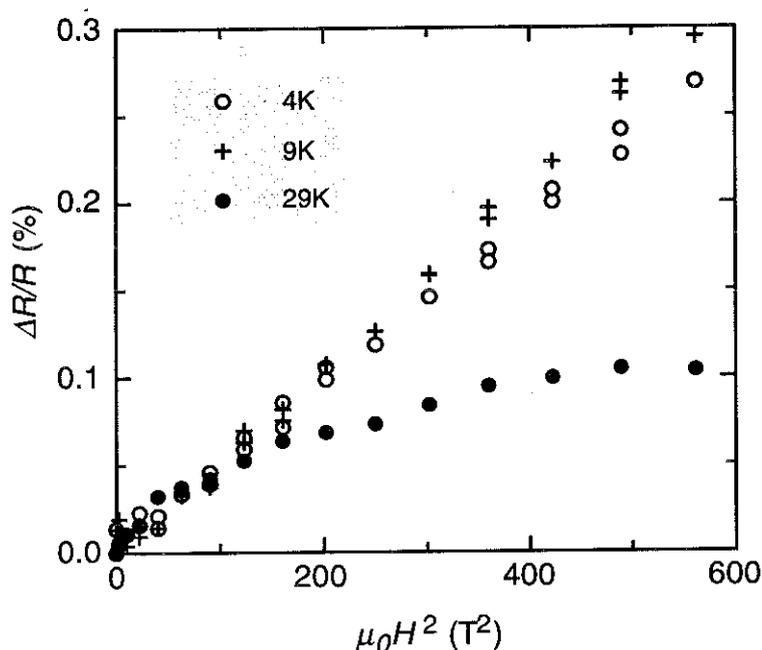


Figure IV-18. Magnétorésistance de l'échantillon Ce40-150Å à $T=4\text{K}$, 9.7K et 29K . Cet échantillon présente un comportement quantitativement différent de celui des autres échantillons. Qualitativement le résultat est cependant fiable.

La magnétorésistance des couches a été mesurée entre $T=4\text{K}$ et $T=150\text{K}$, avec un champ magnétique appliqué $\mu_0 H=0-7\text{T}$ pour les séries d'échantillons Ce40 et La. Les effets observés sont en général faibles, sauf dans la couche de La à des températures proches de la température critique de supraconductivité. Pour des températures $T>30\text{K}$, la magnétorésistance est négligeable ($\Delta R/R < 0.1\%$) comme on s'

y attend pour des systèmes Kondo, puisque l'effet Zeeman ne parvient pas

à changer le taux d'occupation des

différents niveaux de l'impureté. En dessous de $T=30\text{K}$, nous observons dans l'échantillon d'épaisseur $d=150\text{Å}$, une magnétorésistance positive et proportionnelle à H^2 , qui augmente jusqu'à $T=10\text{K}$ et sature ensuite ou diminue légèrement pour $T<10\text{K}$. Les données à $T=10\text{K}$ pour cet échantillon, sont aussi comparées à celles d'une couche de La d'épaisseur $d=110\text{Å}$, mesurées à $T=10\text{K}$ (Figure IV-19). On remarque que l'effet observé dans La est négligeable par rapport à celui qui est observé dans Ce et on peut par conséquent attribuer le comportement observé à des propriétés spécifiques de Ce. La présence d'une magnétorésistance positive doit être corrélée avec

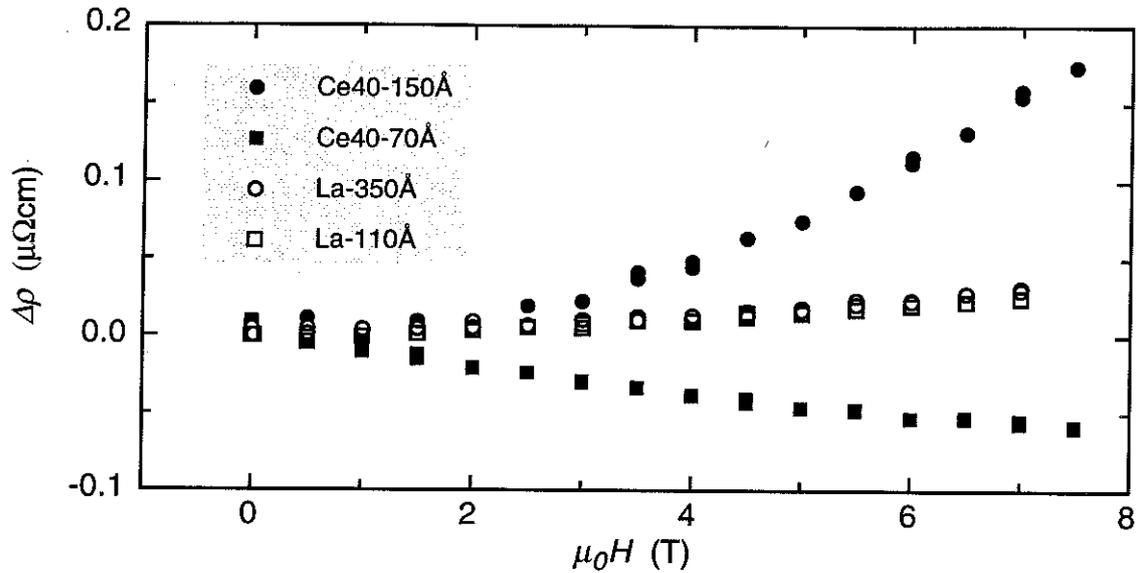


Figure IV-19. résistivité magnétique dans les couches indiqués sur la figure-

la suppression de l'effet Kondo par des effets de réseaux pour $T < T_{\max}$, étant donné que la magnétorésistance est normalement négative dans un système Kondo. La dépendance en H^2 peut indiquer la présence de corrélations AF, puisque la magnétorésistance d'un système anti-ferromagnétique ordonné est positive et proportionnelle à H^2 quand le champ est appliqué selon l'axe d'anisotropie[Yamada.,1974]. Cet effet est ainsi dominant à basse température. La déviation qui apparaît en champ magnétique intense et à $T=29\text{K}$ peut indiquer un changement de régime au voisinage de $T = T_{\max}$.

Sur les Figures VI-20 et VI-21, nous comparons les résultats obtenus à $T=10\text{K}$ pour différentes épaisseurs. La magnétorésistance la plus forte est observée dans l'échantillon le plus épais, Ce40-150Å. L'amplitude de la remontée diminue avec l'épaisseur et aux épaisseurs $d < 100\text{Å}$, on observe finalement une magnétorésistance négative. Cette évolution est en accord avec le phénomène de compensation proposé ci-dessus pour expliquer le comportement de la résistivité à basse température dans les couches les plus minces.

La clé de ce comportement devrait se trouver dans l'étude des couches ultra minces où l'effet doit dominer. La correction du substrat rend cependant cette étude très difficile.

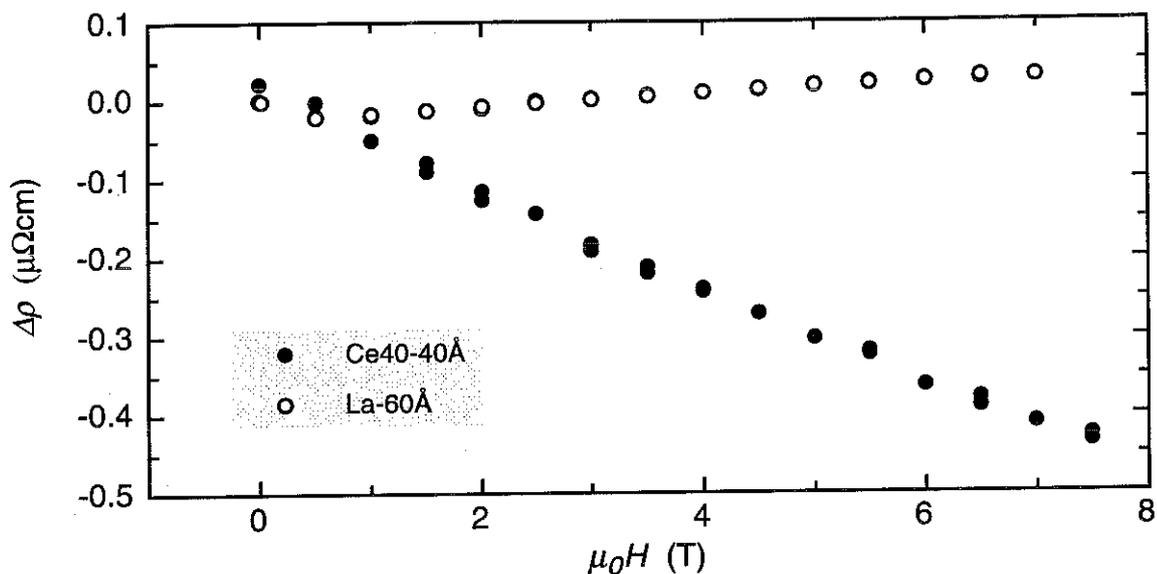


Figure IV-20. Résistivité magnétique à $T=10\text{K}$ pour les épaisseurs indiquées sur la figure.

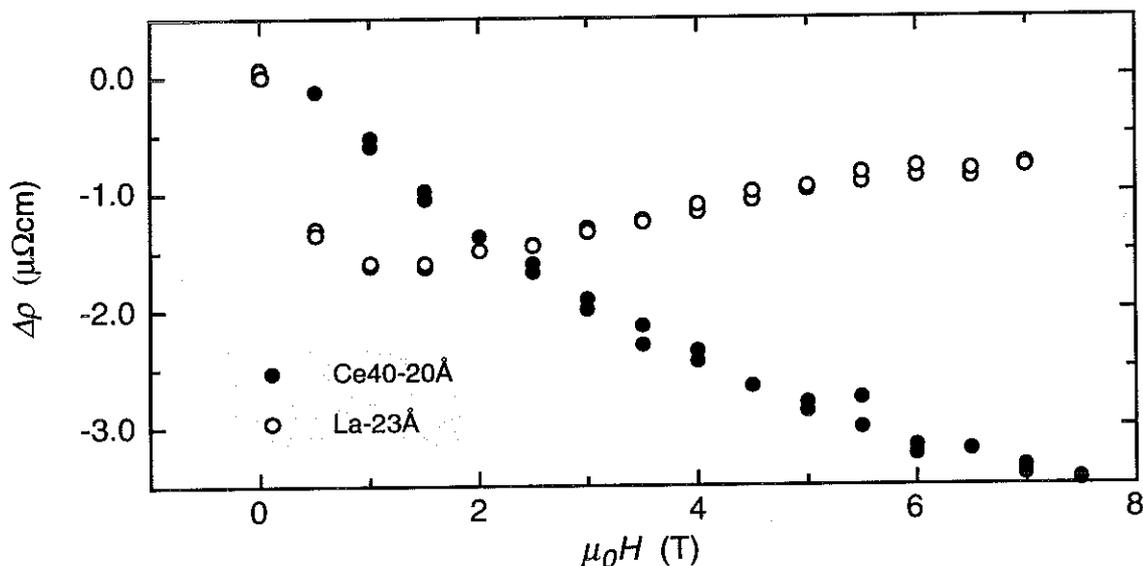


Figure IV-21. Résistivité magnétique à $T=10\text{K}$ pour les épaisseurs indiquées sur la figure.

5. Résumé

Nous avons mesuré les propriétés de transport dans des couches sandwichs $\text{Si}/\text{W}\text{Nb}/\text{Ce}/\text{W}\text{Nb}$ et $\text{Si}/\text{W}\text{Nb}/\text{La}/\text{W}\text{Nb}$, en vue de déterminer la contribution magnétique à la résistivité de Ce dans de tels systèmes. Les contributions à la résistivité des sous-couches WNb ont été estimées par la mesure de couches témoins, et en utilisant la théorie semi-classique de Fuchs et Sondheimer, pour tenir compte des effets des interfaces. Les résistivités alors déduites de Ce et La montrent une forte dépendance en épaisseur, qui ne peut s'expliquer dans des modèles divers tenant seulement compte des effets

d'interface. Ceci suggère l'importance des effets de localisation faible et/ou des IEE. Cette évolution est plus prononcée dans Ce , ce qui indique que les effets peuvent être renforcés par le caractère magnétique de Ce .

Dans la couche de Ce la plus épaisse ($d_{Ce}=350\text{\AA}$) l'extraction de la contribution magnétique à la résistivité est relativement directe. Les propriétés alors déduites doivent représenter celles de γ - Ce dans l'état massif. Nos mesures sur cet échantillon permettent ainsi la première détermination des propriétés de transport de la phase γ à basse température. Nous avons mis en évidence un effet Kondo en présence d'un champ cristallin $\Delta_{cc}=150\text{K}$, qui définit un maximum de la résistivité à $T=50\text{K}$. Nous avons pu estimer deux différentes températures de Kondo correspondant à la limite haute et basse température : $T_{KH}\sim 50\text{K}$ et $T_{KB}\sim 5\text{K}$.

A plus basse température nous observons une déviation du comportement d'impureté, liée à des effets de réseau ; ceux-ci introduisent soit des corrélations entre ions magnétiques soit des cohérences entre les quasiparticules proches du niveau de Fermi. Cette dernière interprétation est suggérée par la loi en $\rho=AT^2$ observée à plus basse température avec un coefficient $A=7.2 \cdot 10^{-2} \mu\text{cm/K}^2$.

La contribution magnétique augmente considérablement quand l'épaisseur diminue, mais avec une même pente logarithmique. Ce comportement suggère l'intervention d'une autre contribution qui impliquerait une augmentation exponentielle de la température de Kondo. Nous suggérons la possibilité d'interférences dans ces systèmes de basse dimensionnalité, entre différentes contributions, telles que l'IEE ou la localisation faible et l'effet Kondo.

La magnétorésistance est faible dans tous les échantillons et à toutes températures. Pour l'échantillon le plus épais elle présente une dépendance en H^2 , ce qui suggère une domination des effets de corrélations AF dans le système. Dans les systèmes dominés par des effets de cohérence, on s'attend plutôt à mesurer une magnétorésistance négative. Quand l'épaisseur diminue la magnétorésistance devient négative et nous avons associé ce phénomène avec l'augmentation de la contribution magnétique à la résistivité.

En conclusion, nous avons mis en évidence l'effet Kondo en présence d'un champ cristallin dans γ - Ce , illustré par le comportement de l'échantillon le plus épais. A basse température nous observons des effets de réseau, pour lesquels les effets de corrélations AF et des effets de cohérence semble jouer un rôle. Pour les faibles épaisseurs le comportement est plus difficile à interpréter et il semble

que des effets d'interférence, liés à la réduction de la dimensionnalité entre différentes contributions à la résistivité jouent un rôle central.

V. MESURE DES PROPRIETES ELECTRONIQUES ET MAGNETIQUES PAR
SPECTROMETRIE D'ABSORPTION DES RAYONS X ET DICHROÏSME CIRCULAIRE
MAGNETIQUE

1. Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, l'effet Kondo influe fortement sur les propriétés magnétiques et électroniques. La susceptibilité sature à basse température pour une valeur proportionnelle à $1/T_K$ et le taux d'occupation du niveau $4f$ décroît lors de la formation de la résonance Kondo (à $T=0$: $n_{4f}=1/(1+s)$, avec $s=\pi k_B T_A/N\Delta$ (au premier ordre dans l'approximation $1/N$ [Hewson,1997])). Les propriétés magnétiques sont aussi une mesure directe des interactions entre les moments localisés. Usuellement, l'aimantation et la susceptibilité magnétique sont directement mesurées par des méthodes de magnétométrie classique, tels que le magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) et le magnétomètre à SQUID. Nous avons cependant rencontré des problèmes importants pour effectuer de telles mesures, en raison de faible signal du *Ce* par rapport à celui du substrat de Saphir et à cause des contributions parasites. Pour cette raison, les résultats de ces mesures n'ont pas dépassé le stade qualitatif ; ils seront décrits brièvement dans la section 2 de ce chapitre.

Nous nous sommes alors dirigés vers le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD), qui permet une mesure quantitative et sélective de la polarisation magnétique moyenne d'un niveau électronique, choisi par le seuil d'absorption des rayons X étudié. Nous avons étudié les seuils $M_{4,5}$ d'absorption des rayons X (XAS) de *Ce*, qui sondent les transitions entre un état initial $3d^{10} 4f^n$ et un état final $3d^9 4f^{n+1}$. En outre cette mesure nous donne des informations directes sur les propriétés électroniques dans *Ce* et nous permet d'estimer le taux d'occupation du niveau $4f$, n_{4f} . Dans la section 3 nous décrivons les seuils $M_{4,5}$ de *Ce* et les informations que l'on peut tirer des spectres XAS et XMCD. La ligne ID12B à l'ESRF où les expériences ont été réalisées, ainsi que le

déroulement des différentes mesures sont décrits dans la section 4. Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans la section 5 et le résumé du chapitre dans la section V.6

2. Magnétométrie macroscopique

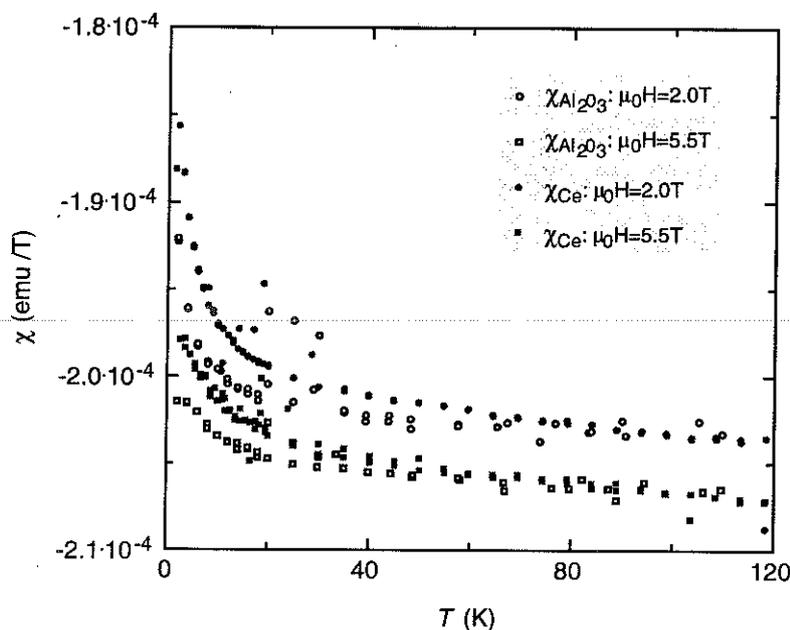


Figure V-1. Comparaison de la susceptibilité obtenue à $\mu_0 H = 2.0\text{T}$ et à $\mu_0 H = 5.5\text{T}$ pour un substrat seul et pour un substrat avec une couche mince de Ce d'épaisseur $d = 120\text{\AA}$. La susceptibilité du substrat seul a été normalisée par un facteur $2/2.5$ pour tenir compte de la différence de taille entre le substrat seul et celui contenant la couche

La mesure de l'aimantation d'une couche ultra mince est toujours associée avec une estimation de la contribution du substrat qui doit être soustraite. Celle-ci peut être plusieurs fois plus grande que le signal de la couche. Le saphir, substrat que nous avons toujours utilisé, est normalement caractérisé par une contribution diamagnétique, mais aussi par des contributions dues aux impuretés para et ferromagnétiques. Cet effet est illustré sur la Figure V-1, où nous comparons les susceptibilités d'un échantillon de Ce d'épaisseur $d = 120\text{\AA}$ et d'un substrat seul de Al_2O_3 , mesurées dans des champs magnétiques de $\mu_0 H = 2.0\text{T}$ et $\mu_0 H = 5.5\text{T}$. Les mesures révèlent l'existence de contributions paramagnétiques et ferromagnétiques dans les deux types d'échantillons. La contribution ferromagnétique est identifiée par la différence de susceptibilité observée à différents champs de mesure. La composante ferromagnétique reste présente dans toute la gamme de température, ($T \leq 300\text{K}$) et ne peut par conséquent pas être associée avec Ce . Ce est alors caractérisé par un comportement paramagnétique difficilement quantifiable du même ordre de grandeur que les contributions paramagnétiques propres au seul substrat. *Aucune transition de phase magnétique* n'est observée jusqu'à $T = 1.5\text{K}$ et les mesures sont réversibles. Ceci exclut une transition de phase structurale ou un ordre magnétique pour les couches de Ce .

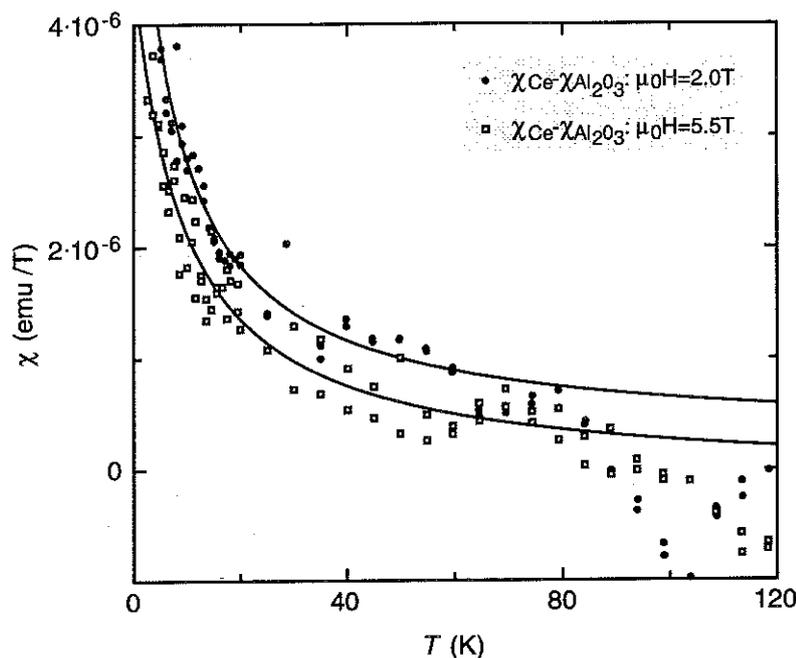


Figure V-2. Résultats de la soustraction du signal de Al_2O_3 et du signal de l'échantillon avec un dépôt de Ce . Les courbes représentent des ajustements par une loi de Curie-Weiss.

Une tentative d'analyse quantitative des données, illustrée sur la Figure V-1, peut être effectuée en soustrayant la susceptibilité du saphir de celle de l'échantillon contenant la couche de Ce . Le résultat de cette soustraction est illustré sur la Figure V-2. Une dépendance thermique équivalente est obtenue pour les deux champs de mesures. La courbe obtenue pour $\mu_0 H = 2.0 T$ est cependant légèrement décalée vers les valeurs positives. Nous attribuons ce phénomène à une erreur de correction. L'ajustement par une loi de Curie-Weiss donne des moments effectifs $\mu_{eff} = (1.1 \pm 0.1)\mu_B$ et $\mu_{eff} = (1.1 \pm 0.1)\mu_B$ et des températures de Curie paramagnétiques $\theta_p = (-9.6 \pm 2)K$ et $\theta_p = (-7.2 \pm 2)K$, pour les mesures à $\mu_0 H = 5.5 T$ et $\mu_0 H = 2.0 T$ respectivement. Nous remarquons que les valeurs du moment effectif sont compatibles avec un doublet fondamental Γ_7 ($\mu_{eff} = 1.24\mu_B$).

Ces mesures de susceptibilité macroscopique doivent être considérées comme semi quantitatives, à cause des erreurs possibles lors de la correction du signal de substrat. Pour réduire les erreurs de ce type, on pourrait envisager de mesurer avant dépôt le substrat même sur lequel la couche doit être déposée. Cependant, rien ne garantit que l'état du substrat et les éventuelles contaminations soient les mêmes. Ainsi le caractère paramagnétique de Ce et son faible moment magnétique rendent très difficile une estimation des propriétés magnétiques par des mesures classiques macroscopiques, par VSM ou SQUID. C'est ce qui nous a conduit à utiliser une technique chimiquement sélective, telle le XMCD.

3. XAS et XMCD au seuil $M_{4,5}$ de Ce

3.1. XAS

Un spectre d'absorption consiste en général en l'estimation de la section efficace σ d'un élément en fonction de l'énergie des photons. L'obtention d'un tel spectre sera discutée dans la section 4. Nous prenons comme convention de noter I une grandeur proportionnelle à la section efficace σ . L'absorption aux seuils M_4 et M_5 sonde les transitions entre un état initial $3d^{10}4f^n$ et un état final $3d^94f^{n+1}$. Dans la gamme d'énergie considérée ($\sim 1000\text{eV}$) les transitions sont principalement dipolaires, ce qui permet des transitions entre des états de la représentation du moment cinétique global, JM et $J'M'$, associés respectivement aux configurations initiale ($3d^{10}4f^n$) et finale ($3d^94f^{n+1}$), avec les règles de sélection $\Delta J = J' - J = 0, \pm 1$ et $\Delta M = M' - M = 0, \pm 1$ suivant la polarisation des photons. Dans une terre rare normale, l'état initial est défini par le multiplet fondamental associé à $4f^n$, et les états finals sont séparés en deux seuils M_4 et M_5 regroupant les multiplets définis à l'intérieur des configurations $4f^{n+1}$ pour chaque multiplet à l'intérieur des configurations $3d^9$, $j=3/2$ et $j=5/2$ respectivement. Les deux seuils sont principalement séparés par le couplage spin orbite du niveau $3d$ de l'état final. Dans Ce les interactions d'échange du multiplet total de l'état final ($3d^94f^{n+1}$) ne sont cependant pas négligeables et les deux seuils sont en réalité issus d'un mélange entre les sous espaces $3d^{5/2}$ et $3d^{3/2}$. Le rapport d'intensité des deux seuils M_4 et M_5 est par conséquent différent du rapport idéal qui est attendu pour un couplage spin-orbite pur $I_{M_5}/I_{M_4}=6/4$, à cause de la dégénérescence du niveau $3d$ dans l'état final. L'effet est illustré sur la Figure V-3 qui présente les spectres expérimentaux, tirés de [Kaindl, 1984], de différents composés de Ce caractérisés par divers états de valence (taux d'occupation n_f), depuis un état proche de Ce^{4+} ($n_f \sim 0$) dans CeO_2 jusqu'à un état presque trivalent Ce^{3+} ($n_f \sim 1$) pour la phase γ de Ce pur. Dans tous les spectres, l'intensité au seuil M_4 est au moins comparable à celle de M_5 . Dans cette figure on remarque aussi que l'augmentation

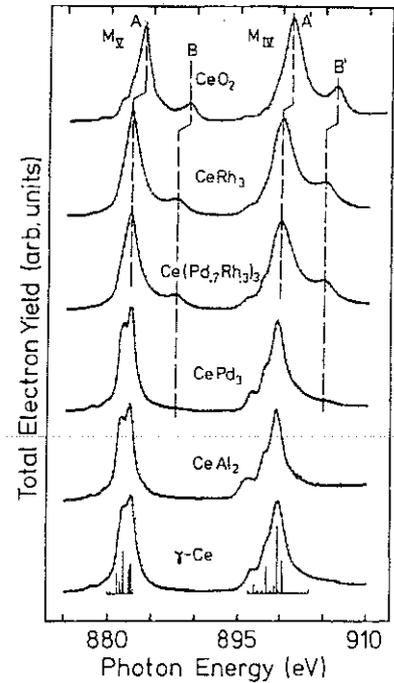


Figure V-3. Illustration des différents spectres de seuils $M_{4,5}$ de Ce , caractérisés par différents états de valence. On remarque le décalage en énergie pour le spectre de CeO_2 . [Kaindl, 1984]

de valence est associée à l'apparition sur chaque seuil d'un deuxième type de structures, B et B', situées à environ 5eV au dessus des structures principales, A et A'. Ces structures correspondent à l'apparition d'une configuration $4f^1$ dans l'état final, ce qui implique une configuration $4f^0$ dans l'état initial. ΔE est la différence d'énergie entre les deux configurations de l'état final $4f^1$ et $4f^2$. Elle peut être estimée à partir de ε_{4f} , l'énergie du niveau $4f$, U_{ff} , l'interaction Coulombienne entre les électrons $4f$ et de U_{fc} , l'interaction Coulombienne entre un électron $4f$ et le trou de cœur :

$$\Delta E = E(4f^1) - E(4f^2) = (\varepsilon_{4f} - U_{fc}) - (2\varepsilon_{4f} + U_{ff} - 2U_{fc}) = U_{fc} - U_{ff} - \varepsilon_{4f} \approx (10 - 6 + 1.5)eV \approx 5.5eV$$

Où les valeurs numériques données sont des valeurs typiques pour un système métallique de *Ce*.

Dans l'analyse d'un spectre XAS au seuil $M_{4,5}$ de *Ce*, il faut donc en général considérer un mélange des configurations dans l'état initial. L'hybridation est aussi présente dans l'état final et a une importance dans l'interprétation quantitative des spectres, [Fuggle.,1983]. En considérant que les configurations avec plus de deux électrons sont interdites à cause de l'interaction Coulombienne trop importante, on doit tenir compte des trois configurations illustrées dans la Figure V-4, en fonction de leur énergie typique pour *Ce* avec ou sans trou de cœur.

La mesure d'un spectre d'absorption consiste à déterminer la section efficace σ ou la probabilité totale de transition P_i entre un état initial $|i\rangle$, qui peut être l'état fondamental du système, et des états excités finals $|f\rangle$. En utilisant la règle d'or de Fermi on a :

$$I_i(\omega) \propto \sigma_i \propto P_i(\omega) = \sum_f P_{if}(\omega) = \sum_f |\langle i | H_{photons} | f \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad V-1$$

L'état fondamental et les états finals peuvent être calculés en utilisant le modèle d'Anderson. L'état fondamental s'exprime avec la notation introduite au chapitre 2 sous la forme suivante:

$$|i\rangle = a_0 |f^0\rangle + a_1 |f^1\rangle + a_2 |f^2\rangle \quad V-2$$

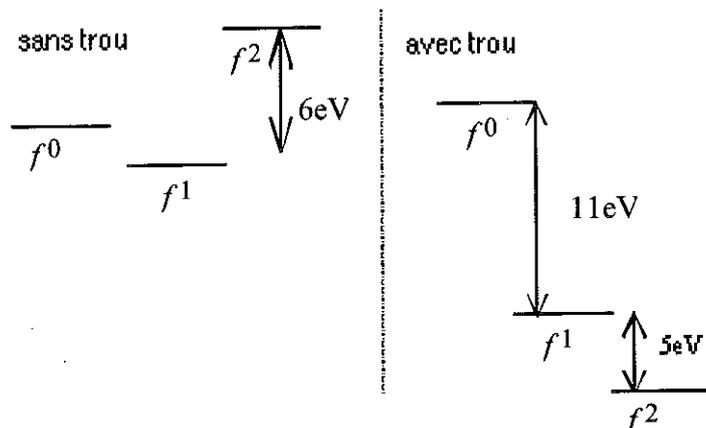


Figure V-4. Représentation schématique des niveaux d'énergie des différentes configurations de l'état initial, sans trou dans le niveau 3d, et des configurations de l'état final avec trou.

Les différents états finals peuvent s'écrire d'une façon similaire :

$$|{}^n f^n\rangle = c_0^n |f^0\rangle + c_1^n |f^1\rangle + c_2^n |f^2\rangle \quad \text{V-3}$$

En général l'hybridation est plus forte dans l'état fondamental étant donné que les différentes configurations sont plus proches. L'état final d'une transition est défini par une configuration prépondérante et on appelle 'canal $4f^n$ ' une transition associée à une configuration finale formée essentiellement de $n+1$ électrons $4f$. Le spectre associé à un canal peut être considéré individuellement. Par exemple la probabilité du canal $4f^0$ est donnée par :

$$p_i(f^0) \propto |a_0 c_1^0 + a_1 c_2^0|^2 \quad \text{V-4}$$

L'effet d'hybridation dans l'état final joue un rôle important dans le spectre d'absorption à cause des effets d'interférence entre les différentes transitions à l'intérieur d'un canal. Cette interférence a d'abord été considérée par Fuggle et al [Fuggle, 1983]. Ils ont montré que dans les états finals du canal $4f^0$ l'hybridation des configurations f^1 et f^2 est antiliante, i.e. c_1 et c_2 sont de signe opposé tandis que a_1 et a_2 dans l'état fondamental sont de même signe. Il en résulte que le poids du canal $4f_0$, $r = I(4f^0) / I_{\text{tot}}$ dans le spectre est réduit par rapport au poids de la configuration $4f^0$ dans l'état fondamental $w(4f^0) = a_0^2 = 1 - n_f$. L'effet est illustré sur la Figure V-5, où les courbes ont été obtenues à partir de calculs de l'état fondamental et de l'état excité dans l'approximation $1/N_f$ pour différentes largeurs de bande B et différentes valeurs maximales de l'hybridation Δ . La détermination du taux d'occupation est ainsi indirecte et dépend quantitativement des paramètres spécifiques à chaque matériau. Qualitativement r est toujours plus petit que w , et une valeur approximative peut être obtenue à partir de l'une des courbes données dans le Figure V-5. Nous remarquons qu'une

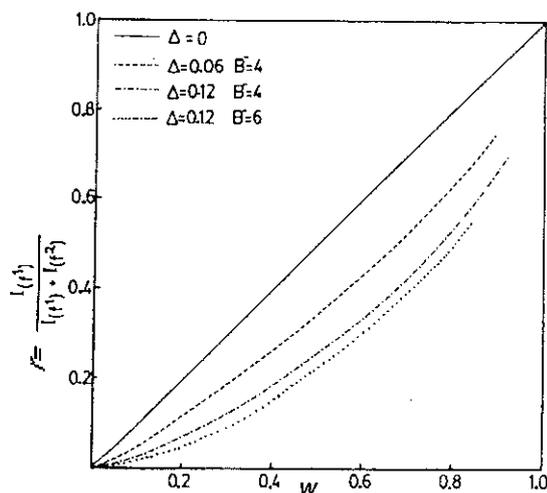


Figure V-5. Rapport d'intensité $r = I(4f^0) / I(\text{tot.})$ en fonction de $w = a_0^2$, le poids de $4f^0$ dans l'état initial, pour différentes forces maximales d'hybridation, $\Delta = 2V^2/B$, où B est la largeur d'une bande elliptique, et pour $N_f = 14$ et $U = 6.4 \text{ eV}$. B^- est la partie remplie de la bande de conduction. [Fuggle, 1983]

estimation plus exacte peut être tirée des valeurs calculées pour différents paramètres selon la méthode utilisée par Liu et al.[Liu,1992], dans une description unifiée de différentes techniques de spectroscopie, décrite dans le chapitre 2.

Les spectres de type α et γ sur la Figure V-3 ne se distinguent pas seulement par la différence d'occupation du niveau $4f$. On remarque sur la Figure V-3 une disparition des structures de multiplets quand l'hybridation augmente. Ce phénomène résulte d'un élargissement de l'état initial et/ou des états finals et il peut être pris comme une signature d'une délocalisation de l'électron $4f$.

3.1.1. Spectroscopie XAS à température non-nulle

Théoriquement, une estimation du taux d'occupation n_f par mesures XAS est possible à $T=0K$. A température finie, la tâche se corse à cause du peuplement thermique des états excités multi-électroniques, $\{|\phi_m\rangle\}$. Un mélange statistique des différents états a lieu, chacun est caractérisé par un mélange de configurations différent, qui produisent des phénomènes d'interférence différents dans le spectre d'absorption. La plupart des états excités sont des états magnétiques avec un fort caractère $4f^1$ (qui sont rassemblés dans la résonance Kondo) et avec une énergie $\Delta\varepsilon_m \sim T_K$ au dessus du niveau fondamental. En raison de cet effet, on observe une variation de n_f avec la température, (voir la Figure 9 dans le chapitre 2) et la disparition de la résonance Kondo. En supposant un mélange statistique des états excités magnétiques de caractère $4f^1$ pur d'énergie $\varepsilon_m = \varepsilon_f + k_B T_K$, avec l'état fondamental, on a un spectre d'absorption qui est l'addition incohérente des contributions des différents états initiaux, pondérées par leur probabilité de Boltzmann.

$$I_{tot} = \alpha I^{fondamentale} + \sum_{i \in \{|\phi_m\rangle\}} \beta_i I_i^{excité} \quad V-5$$

Comme la traduction de l'intensité $I(4f^0)$ en taux d'occupation dépend des phénomènes d'interférence (décrite par l'expression V-4) introduits par l'hybridation, et comme les différents états qui contribuent à l'absorption ne sont pas hybridés au même degré, nous ne pouvons plus remonter à n_f en utilisant directement une relation entre $I(4f^0)$ et $w(4f^0)$ comme celles qui sont illustrées dans la Figure V-5. Cette relation est en effet seulement valable pour l'état fondamental. Ce point de vue n'apparaît pas dans la littérature, où les spectres sont évalués à partir des propriétés de l'état fondamental indépendamment de la température. Dans le cas des états excités de caractère

$4f^1$ pur et en supposant une relation linéaire $w=\alpha r$, une estimation directe de $n_f=1-w$ est possible et donne la moyenne thermique de celle-ci. Si la relation n'est pas linéaire, la dépendance thermique du poids de $4f^0$ dans le spectre, r , peut cependant être estimée à partir de l'équation V-5. En supposant que $\alpha=1$ et $\beta=e^{-T_K/T}$, nous avons :

$$r = \frac{I_f(f^0)}{I_f(f^1) + I_f(f^0) + N_f e^{-\frac{T_K}{T}} I_e(f^1)} \quad \text{V-6}$$

Où I_f est l'intensité du canal n dans l'état fondamental, I_e est l'intensité des états excités et N_f est la dégénérescence du niveau $4f$. L'expression se simplifie en supposant le rapport $r_0 \sim I_f(f^0)/I_f(f^1)$ et que $I_f(f^1) \sim I_e(f^1)$:

$$r(T) = \frac{r_0}{1 + N_f e^{-\frac{T_K}{T}}} \quad \text{V-7}$$

Dans une première approximation nous pouvons ainsi utiliser la dépendance thermique du rapport r pour estimer la température de Kondo et r_0 pour en déduire n_f . Nous remarquons cependant que les états excités ont toujours une contribution $4f^0$, qui détermine la valeur à saturation de n_f pour des températures $T \gg T_K$; \tilde{n}_f . Une autre complication est la présence d'un champ cristallin qui introduit une dépendance thermique de T_K et de N_f et peut donner une évolution non-monotone de n_f .

3.2. XMCD

L'utilisation d'une lumière polarisée rend une expérience de XAS sensible aux propriétés magnétiques par l'intermédiaire des règles de sélection imposées par la polarisation de la lumière. Considérons une expérience utilisant de la lumière polarisée circulairement avec l'axe de quantification z parallèle à la direction de propagation de la lumière. Dans un système décrit par un état initial $|\alpha JM\rangle$ et un état final $|\alpha' J'M'\rangle$, les transitions dipolaires électriques obéissent aux règles de sélection suivantes:

$\Delta M = +1$ pour une lumière polarisée gauche.

$\Delta M = -1$ pour une lumière polarisée droite.

Si l'état initial est polarisé, ce qui se manifeste par une différence d'occupation des différents états M , le spectre d'absorption mesuré est différent pour une lumière polarisée gauche, I^{+1} ou une lumière polarisée droite, I^{-1} . La différence des deux définit le spectre dichroïque (XMCD) associé à une polarisation magnétique, parallèle au sens de propagation des photons, qu'elle soit induite par un champ magnétique appliqué ou par un champ moléculaire:

$$I_{XMCD} = I^{+1} - I^{-1}$$

Pour un système sans hystérèse, le spectre XMCD peut aussi être obtenu par renversement du champ magnétique appliqué:

$$I_{XMCD} = I^{+1}(\mu_0 H) - I^{-1}(-\mu_0 H)$$

Dans un système où l'état initial est décrit par une combinaison linéaire à l'intérieur d'un multiplet électronique J , on peut démontrer que le spectre de dichroïsme est proportionnel à la polarisation à une énergie donnée [Schillé., 1993]:

$$I_{XMCD}(\omega) = 2 \langle J_z \rangle I_1(\omega) \quad V-8$$

Où $\langle J_z \rangle$ est la moyenne de J_z dans l'état initial et $I_1(\omega)$ une fonction qui détermine l'allure du spectre dichroïque, celui-ci ne dépendant que des états accessibles à partir du multiplet initial. Remarquons que la forme du spectre est indépendante du mélange de l'état initial dans la base JM , et que par conséquent le spectre dichroïque circulaire garde la même forme en présence d'un faible champ cristallin (ou magnétique), qui conserve le caractère J dans l'état fondamental. A température finie le spectre XMCD est donné par la moyenne thermique des contributions des différents états initiaux

$$I_{XMCD}(\omega) = \frac{\sum_i I_{XMCD}^i(\omega) e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = 2 I_1(\omega) \langle \langle J_z \rangle \rangle_{thermique} \quad V-9$$

Le spectre XMCD issu d'un état initial caractérisé par un multiplet pur J est donc proportionnel à l'aimantation du niveau $4f$. La forme de la fonction I_1 peut être estimée par des calculs atomiques avec des intégrales d'échange modifiées pour rendre compte de l'effet du solide. Sur la Figure V-6

nous montrons des exemples de spectres XAS et XMCD de *Ce*, calculés pour un multiplet fondamental $J=5/2$ ou $J=7/2$.

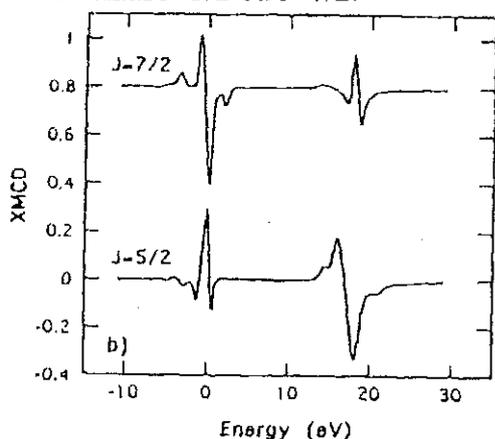


Figure V-6. Prédiction théorique des spectres de dichroïsme pour des multiplets $J=5/2$ et $J=7/2$, d'après Finazzi et al.[Finazzi,1995]

Ces courbes théoriques ont été obtenues en tenant compte d'un certain élargissement des raies, dû à la durée de vie supposée constante de chaque niveau excité et à la résolution expérimentale. Dans un système réel la durée de vie dépende fortement de l'énergie[Vogel,1994] et une correspondance exacte entre spectres expérimental et théorique est difficile.

On cherche seulement une coïncidence des structures les plus importantes. Soulignons cependant que l'allure d'un spectre XMCD porte la signature du multiplet de l'état fondamental. A titre d'exemple nous montrons sur la Figure V-8 le spectre expérimental d'un composé *CeFe₂* [Delobbe, 1998] caractérisé par un état initial issu d'un mélange entre $J=5/2$ et $J=7/2$, et dans la Figure V-7 le spectre expérimental de *CeCuSi*[Schillé.,1994], qui est un spectre de $J=5/2$ typique. Nous soulignons la différence entre les spectres $J=5/2$ théorique et expérimental.

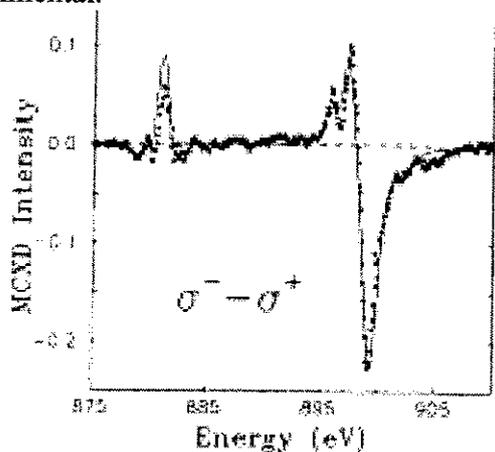


Figure V-7. Spectre XMCD expérimental (*CeCuSi*) typique de $J=5/2$, comparé avec le spectre théorique.[Schillé,1994]

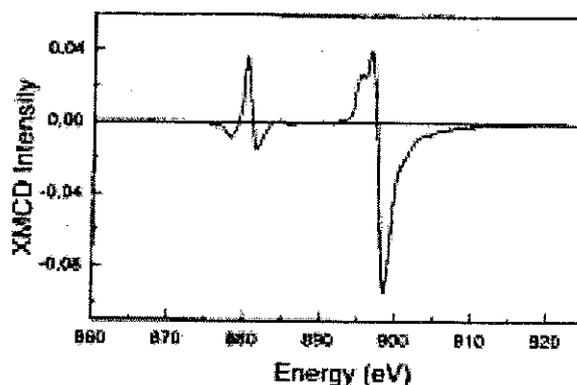


Figure V-8. Spectre XMCD expérimental de *CeFe₂* pour un état initial issu d'un mélange entre $J=5/2$ et $J=7/2$ [Delobbe, 1998]

3.2.1. Règles de somme

Dans *Ce* et dans les métaux de transition l'état initial n'est en général pas issu d'un multiplet unique à cause des effets d'hybridation et du mélange de configurations. Pour l'analyse quantitative des spectres il existe deux règles de somme, pour un domaine d'application assez général. La première a été proposée par Thole et al. [Thole.,1992] et permet d'estimer la moyenne du moment orbital à partir d'un état initial arbitraire :

$$\frac{\int_{M_{4,5}} I^1 - I^{-1}}{\int_{M_{4,5}} I^1 + I^{-1} + I^0} = \frac{\langle L_z \rangle}{l(2(2l+1) - n_f)} \quad \text{V-10}$$

Cette relation ne dépend que du moment orbital du niveau orbital sondé l et du taux d'occupation de celui-ci, n_f . La deuxième règle de somme [Carra.,1993] a un champ d'application plus restreint et permet d'estimer une combinaison linéaire de la moyenne du moment de spin $\langle S_z \rangle$ et d'un opérateur de moment dipolaire de spin $\langle T_z \rangle$. Cette règle impose la présence de deux seuils, ($M_{4,5}$ ou $L_{2,3}$) dans le spectre d'absorption associés avec des multiplets purs, définis par le couplage spin orbite $c \pm 1/2$, au niveau d'un trou de cœur de moment orbital c . Comme ce n'est pas le cas pour le seuil $M_{4,5}$ de *Ce*, cette hypothèse exclut en principe son utilisation pour ce seuil. Nous donnons quand même la règle pour une transition entre le niveau c et le niveau $l=c+1$:

$$\frac{\int_{c+1/2} I^1 - I^{-1} - \int_{c-1/2} I^1 - I^{-1}}{\int_{M_{4,5}} I^1 + I^{-1} + I^0} = \frac{2}{3(2(2l+1) - n_f)} \left(\langle S_z \rangle + \frac{2l+3}{l} \langle T_z \rangle \right) \quad \text{V-11}$$

L'utilisation de l'expression V-11 pour la détermination de $\langle S_z \rangle$ est aussi compliquée par la détermination de $\langle T_z \rangle$. Cette discussion est hors du propos de ce travail et renvoie le lecteur intéressé à la discussion de Altarelli et Saintavit dans [Beaurepaire.,1997] et aux références incluses.

4. Mesures Expérimentales

4.1. La mesure d'un spectre d'absorption

La mesure idéale du spectre d'absorption d'un matériau consiste à mesurer l'intensité I , transmise (en moyenne) par un échantillon d'épaisseur d :

$$I = I_0 e^{-\mu d}$$

V-12

Où μ est le coefficient d'absorption linéaire, lié à la section efficace $\sigma(\omega)$ pour l'énergie ω , par l'expression $\mu = \sigma \rho$, où ρ est la densité volumique des atomes sondés dans le matériau examiné. Dans la gamme d'énergie utilisée les photons interagissent cependant fortement avec la matière, en général l'absorption de substrat rend impossible une telle mesure. Une autre approche est la mesure des effets liés à la désexcitation, à partir des états excités par l'absorption. Nous disposons ainsi des photons issus de la fluorescence ainsi que des photo-électrons, principalement des électrons d'Auger.

On montre en particulier que le rendement total des électrons (Total Electron Yield, TEY, le nombre total des électrons excités en dehors de l'échantillon) est approximativement proportionnel à la section efficace σ :

$$I_{\text{TEY}} \propto \sigma$$

Le TEY peut être obtenu par deux méthodes différentes; soit on récupère les électrons éjectés, soit on mesure le courant produit pour garder l'échantillon à un potentiel donné. Les deux techniques donnent des résultats équivalents [Beaurepaire, 1997]. Le TEY dépend de la longueur d'échappement des électrons et sonde par conséquent une région proche de la surface. Les électrons secondaires sont inclus dans la mesure de rendement total et l'estimation exacte de la région sondée n'est pas simple. En particulier un électron excité dans la profondeur de la couche peut être détecté même s'il a subi un processus inélastique. De ce fait, on sonde une épaisseur plus importante que celle qui est donnée dans la figure pour une expérience de XPS. Un électron 'profond' a en plus une plus grande probabilité de participer à un processus créant plusieurs électrons secondaires qui peuvent tous être détectés et avoir une plus grande probabilité d'être comptés. La distribution de probabilité de détection n'est par conséquent même pas exponentielle et doit dépendre de l'échantillon. Elle peut être altérée par une couche de couverture. On considère en général qu'une région de 30-50Å est sondée [Turchini., 1994].

La détection de la fluorescence présente l'avantage par rapport à la détection d'électrons d'être plus sensible aux événements qui se produisent dans la profondeur de la couche. Dans une couche mince on considère que la mesure est représentative des propriétés moyennes de l'échantillon. La mesure peut cependant être affectée par des problèmes de self-absorption, qui introduisent des effets non-

linéaires dans le spectre. Comme ces effets sont toujours plus importants dans les échantillons massifs, on est souvent amené à supposer que dans une couche mince :

$$I_{TFY} \propto \sigma$$

Où I_{TFY} est le rendement de fluorescence totale (TFY).

4.2. La ligne ID12B à l'ESRF

Toutes les expériences d'absorption ont été effectuées sur la ligne ID12B à l'ESRF, la seule ligne sur ce site qui permet l'utilisation des rayons X mous ($E \leq 1500 \text{ eV}$). La lumière est créée par un onduleur hélicoïdal, 'Helios I' qui offre un taux de polarisation circulaire de $85 \pm 10\%$ dans la gamme de $h\nu = 700-900 \text{ eV}$. Deux dispositifs différents ont été utilisés.

- a) Le 'BIGMAG' ; Equipé d'un cryostat à Hélium pompé et d'un aimant supraconducteur permettant l'application du champ magnétique jusqu'à $\mu_0 H = 7 \text{ T}$ dans une gamme de température $T = 5-300 \text{ K}$.
- b) Le 'Flipper' ; Equipé d'un cryostat à 'doigt froid' de flux d'hélium et d'un électro-aimant permettant l'application d'un champ magnétique $\mu_0 H = 0.5 \text{ T}$ pour $T = 18-450 \text{ K}$.

Les deux dispositifs offrent les possibilités de mesures TFY et TEY, par la mesure du courant sur une photodiode et du courant échantillon respectivement. L'intensité ainsi mesurée est ensuite normalisée par l'intensité du faisceau incident, I_0 , mesurée par une grille d'or placée avant l'entrée du dispositif. Pour une vue générale de la ligne ID12B et pour des détails concernant les dispositifs nous référons au site web de la ligne, accessible sur www.esrf.fr

4.3. Echantillons et expériences

Nous avons mesuré trois séries d'échantillons :

-Série 1. Mesure des spectres XAS et XMCD par TEY et TFY sur 4 échantillons d'épaisseur a) 180 \AA , b) 90 \AA , c) 60 \AA et d) 20 \AA (déterminée par RBS après l'expérience) protégés par 20 \AA ou 35 \AA de W et 20 \AA de Al. Les mesures ont été effectuées sur 'BIGMAG'.

-Série 2. Mesure des spectres XAS et XMCD (TEY et TFY) sur 'BIGMAG' d'une couche séparée en deux parties, l'une avec une couche tampon de W (a), l'autre avec une couche tampon de Mo (b). La géométrie de la couche est illustrée dans la Figure V-9 a). La couche a été réalisée à l'aide

d'un cache installé dans la chambre de dépôt qui a permis d'avoir une épaisseur strictement égale sur les deux moitiés de l'échantillon.

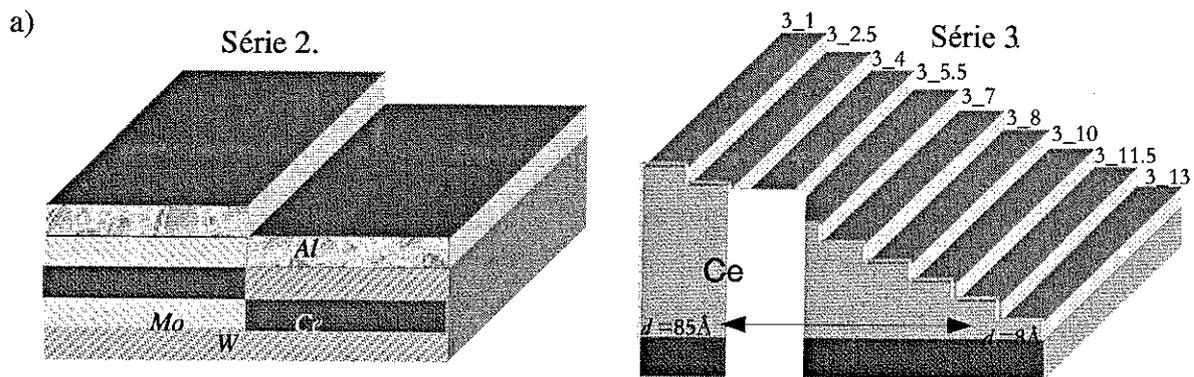


Figure V-9. Illustration schématique de : a) la série 2. et b) la série 3. Les couches protectrices de la série 3 n'ont pas été dessinées.

-Série 3. Mesure de XAS par TEY d'une couche d'épaisseur variable préparée sous forme d'escalier à l'aide du cache, voir la Figure V-9 b). La mesure de cette série a été réalisée sur 'Flipper' qui permet de balayer une plus grande surface de l'échantillon avec les photons. La taille du faisceau est approximativement $100\mu\text{m} \times 1\text{mm}$ et avec une largeur d'échantillon de 1.5mm, nous tirons au maximum sur deux épaisseurs à la fois.

5. Résultats

5.1. Propriétés électroniques

5.1.1. TEY

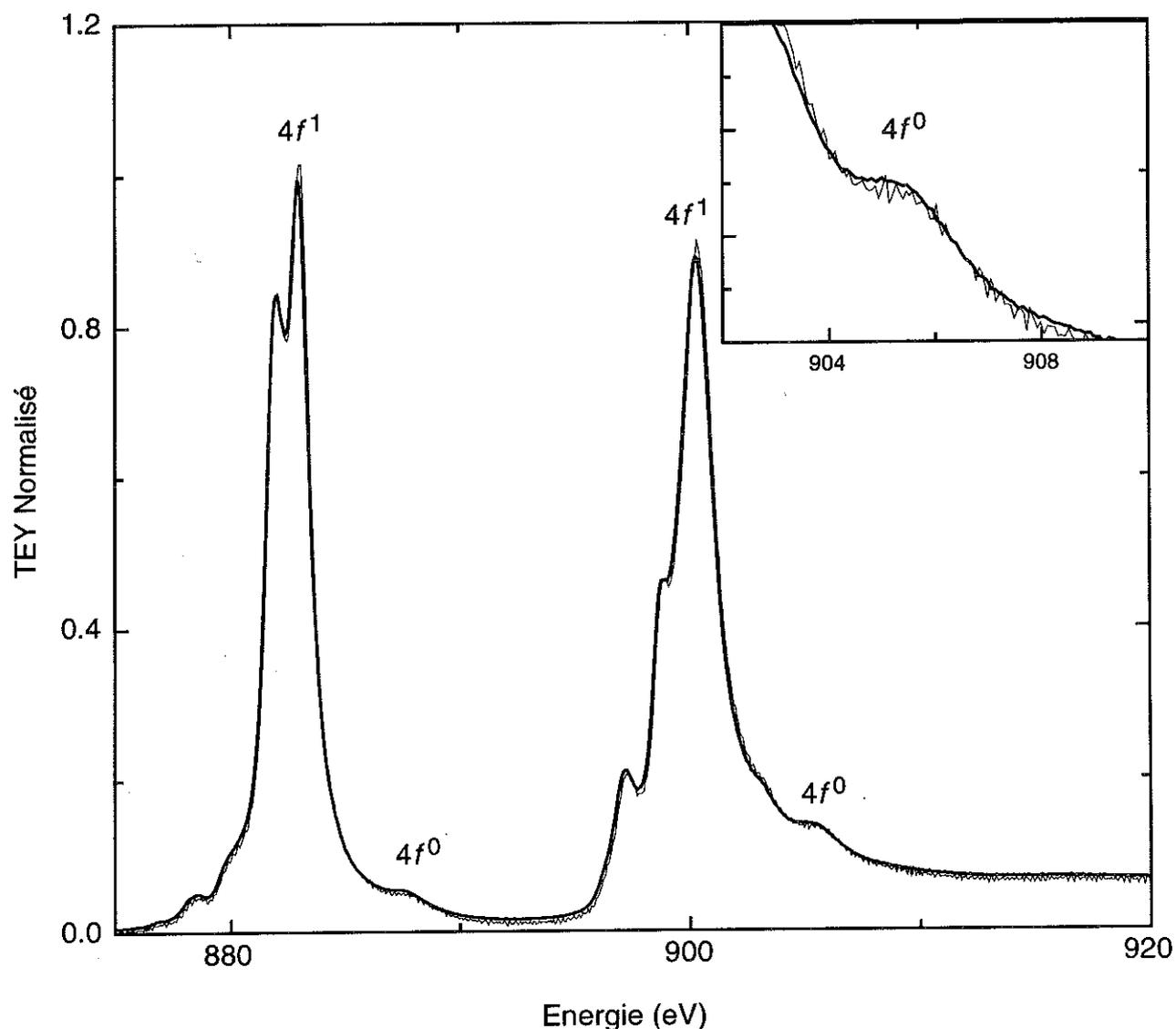


Figure V-10. Spectre TEY normalisé des seuils $M_{4,5}$ de Ce à $T=300\text{K}$, pour deux échantillons de 90\AA , 1b)- $W20\text{\AA}$ et 1b)- $W35\text{\AA}$. A chaque seuil les structures sont indexées par rapport à leur état initial.

Sur la Figure V-10 nous avons superposé deux spectres XAS, représentatifs de la série 1 et de la série 3, obtenus par TEY à $T=300\text{K}$ sur deux couches de 90\AA , 1b)- 20\AA et 1b)- 35\AA , différant par l'épaisseur de la couche protectrice de W , 20\AA et 35\AA respectivement. Le bruit est considérablement augmenté pour l'échantillon 1b)- 35\AA à cause de la réduction de la probabilité de détection des électrons provenant de la couche de Ce . Ce fait est illustré dans la Figure V-11 où les

intensités non normalisées des deux mesures sont comparées ; l'amplitude au seuil M_5 de l'échantillon 1b)-35Å est divisée par un facteur 2.5. On remarque cependant que sur la Figure V-10 les deux spectres normalisés se superposent partout et qu'il y a une contribution des deux canaux, $4f^1$ et $4f^0$ sur les deux seuils, indiquant un mélange de configurations dans l'état initial. La présence du canal $4f^0$ est a priori inattendu en considérant le spectre XAS de γ -Ce rapporté sur la Figure V-3, où le canal $4f^0$ est très peu intense. La différence peut avoir une origine

intrinsèque et être liée à des effets d'interface, ou extrinsèque due à une pollution/oxydation (CeO_2 a

une forte contribution $4f^0$ accompagnée d'un shift d'environ 1.4eV vers des énergies plus importantes et Ce_2O_3 est trivalent et ne donnerait pas de contribution $4f^0$), d'une partie de la couche de Ce. La pollution in-situ peut être écartée grâce aux études d'Auger, c.f. chapitre 3. et une éventuelle pollution ex-situ semble également exclue par le fait que le signal des deux échantillons dans la Figure V-10 est *identique*. Une oxydation ex-situ devrait en effet être plus importante dans la couche 1b)-20Å.

Ainsi la contribution du canal $4f^0$ doit être intrinsèque au système $W(110)/\gamma$ -Ce(111)/ $W(110)$. Etant donné que la structure cristalline des couches est celle de γ -Ce, une première interprétation est que cette contribution vienne d'une contribution de l'interface, pour laquelle l'hybridation serait plus forte que dans le massif. (Dans une interprétation Kondo cela correspondrait à une augmentation de l'hybridation et peut indiquer une augmentation de la température de Kondo à l'interface).

Le caractère $4f$ de l'interface de Ce(111)/ $W(110)$ a été précédemment étudié par Gu et al.[Gu,1991] par photo-émission (PES) résonante (transition $4d \rightarrow 4f$ à $h\nu=122eV$) pour des taux de couverture de Ce compris entre 0.5 monocouche (MC) et quelques MCs. Les auteurs ont observé de nombreuses phases structurales associées avec des PES différents. Les spectres obtenus sont reportés sur la Figure V-12: l'intensité de la structure proche du niveau de Fermi est généralement interprétée comme une mesure de l'hybridation.

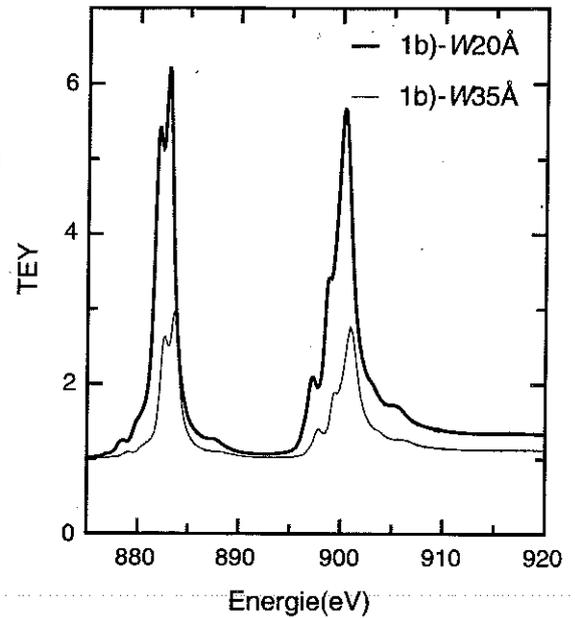


Figure V-11. Comparaison de l'intensité TEY des échantillons 1b)-W20Å et 1b)-W35Å, normalisée par rapport à la valeur avant le seuil M_5 .

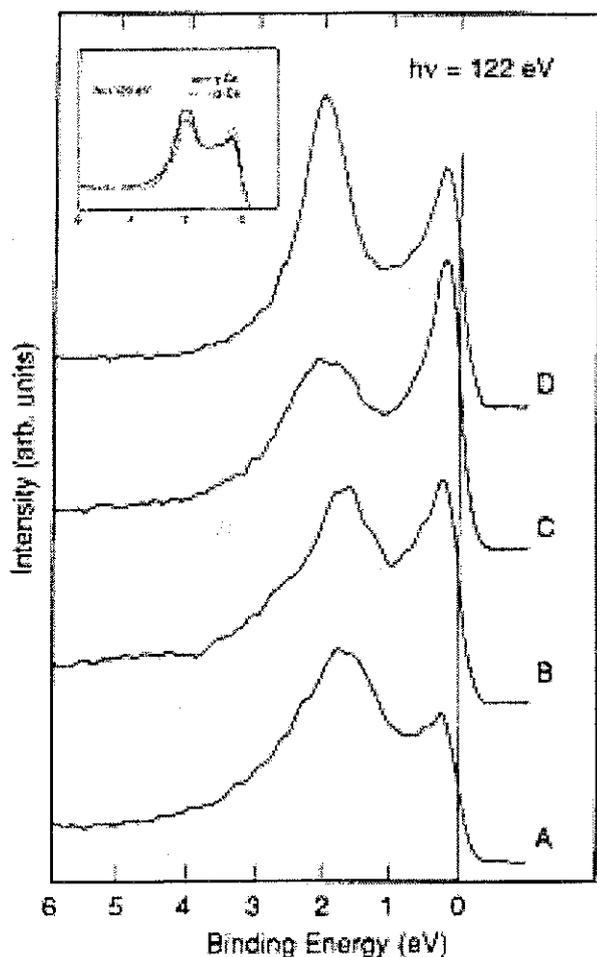


Figure V-12. Spectres PES obtenus par Gu et al. pour des taux de couverture différents de $Ce(111)$ sur $W(110)$. Le spectre B correspond à un paramètre de maille égal à celui de la phase γ .

Les auteurs ont conclu par comparaison avec l'insert, illustrant les spectres des phases α et γ dans l'état massif, que leurs spectres expérimentaux suivent l'évolution des paramètres cristallins dans le plan. Selon ces auteurs le spectre B, (correspondant à un paramètre de maille de la phase γ) ressemble à celui de la phase γ . Nous remarquons cependant que les intensités des deux structures dans le spectre B sont comparables, ce qui n'est même pas le cas dans la phase α (illustré dans l'encart). L'interface γ -Ce/W serait ainsi caractérisée par une hybridation encore plus forte que celle de la phase α ! Ces arguments soutiennent l'interprétation que la contribution du canal $4f^0$ observée dans nos spectres est essentiellement d'origine interfaciale.

Nous remarquons cependant que ce comportement est l'opposé de celui de la

surface libre de Ce où une augmentation de n_f a été observée par différentes techniques [Liu, 1992, Weschke, 1998] et a été attribuée à un déplacement du niveau $4f$ vers des énergies négatives, $\epsilon_{fm}^- = -1.6\text{eV}$ et $\epsilon_{fs}^- = -1.8\text{eV}$, accompagné d'une diminution de l'hybridation, $\Delta_m = 0.4\text{eV}$ par rapport à $\Delta_s = 0.3\text{eV}$ [Weschke, 1998], où l'indice m ou s signifie le massif ou la surface respectivement. Ces faits suggèrent une deuxième interprétation de la différence entre les spectres des couche W/ γ -Ce/W et celui de γ -Ce massif, étant donné que les mesures sur la surface libre comportent une grande contribution de cette surface, avec n_f très proche de l'unité. La différence entre les spectres s'explique dans ce cas par une augmentation de l'hybridation à l'interface par rapport à la surface libre, mais pas forcément par rapport à l'état dans le massif, loin de l'interface. Dans ce cas la contribution du canal $4f^0$, à l'interface peut être très proche de celui du massif, au moins à la température ambiante. La validité des deux interprétations sera discutées dans la section 5.1.3.

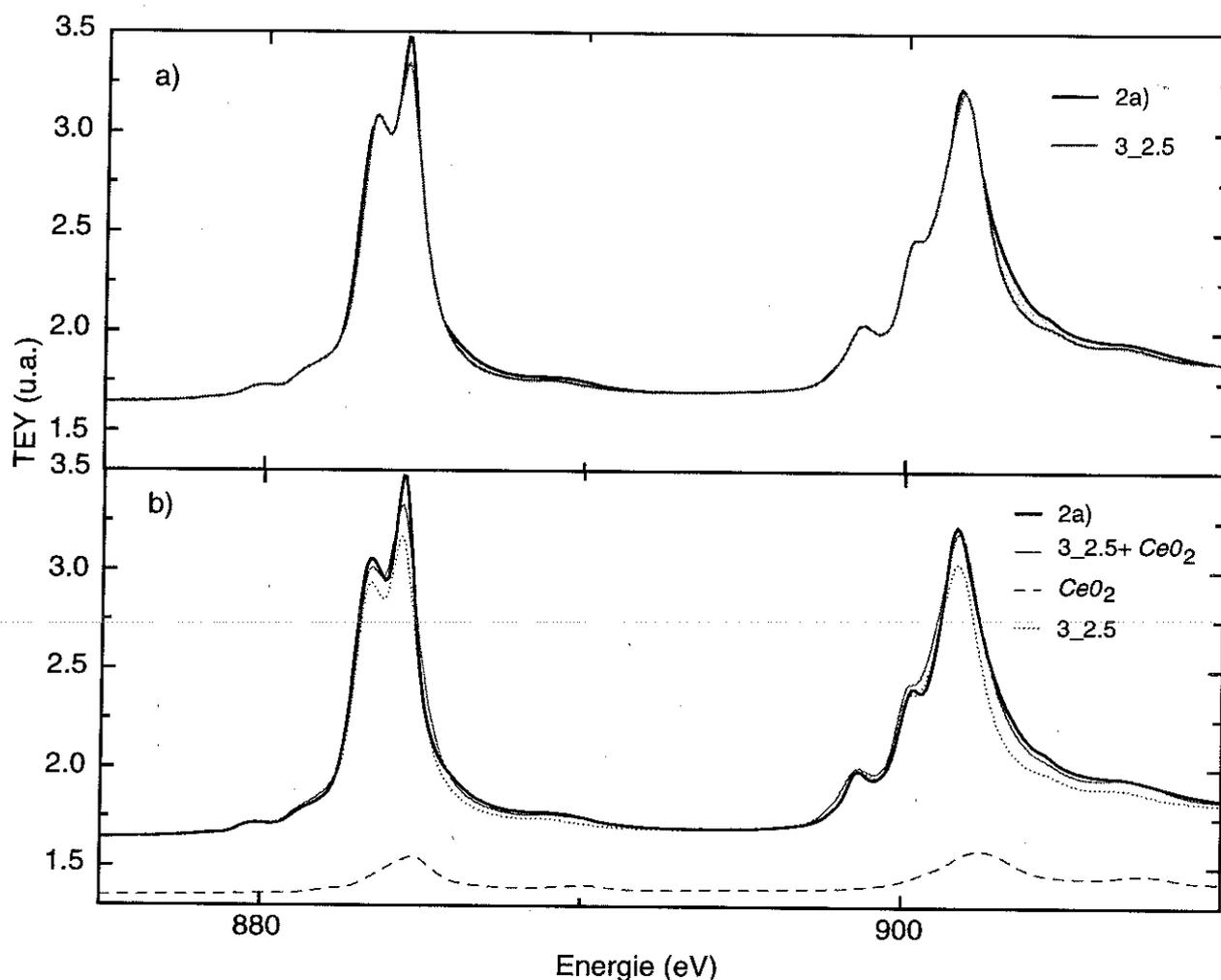


Figure V-13. Comparaison entre : -a) un spectre typique des séries 1 et 3 (échantillon 3_2.5, voir la Figure V-9) et le spectre de l'échantillon 2a)-Ce/W à $T=300\text{K}$. Le spectre de l'échantillon 3_2.5 a été normalisé par rapport à l'amplitude et au saut de continuum du spectre 2a)-Ce/W et une composante linéaire a été ajoutée pour permettre un meilleur ajustement. -b) L'ajustement d'un spectre hypothétique $I=\alpha I(3_2.5)+\beta I(CeO_2)$. La contribution de CeO_2 est de 22% du poids total du spectre.

Les spectres obtenus pour les échantillons de la série 2 sont qualitativement différents des spectres des séries 1 et 3. Ce fait est illustré sur la Figure V-13a) où nous comparons les spectres des échantillons 3_2.5) et 2.a)-(Ce/W). Dans le spectre de la série 2, on remarque à chaque seuil un certain transfert d'intensité, illustré par la zone ombrée, à des énergies plus importantes. Nous interprétons ce transfert par la superposition d'un spectre de Ce métallique et d'un spectre de type CeO_2 non métallique/isolant caractérisé par un shift vers des énergies plus importantes. Cet effet est illustré sur la Figure V-13b) où nous comparons le spectre de 2a) avec un spectre reconstruit à partir de la somme d'un spectre de type série 1 ou 3, avec celui de CeO_2 décalé du premier de 1.4 eV. La contribution de CeO_2 au spectre total est de 22%. Nous répétons ici que les spectres des séries 1. et 3. ne présentent aucune trace de cette contribution. Nous remarquons que cet effet montre que la contribution $4f^0$ observée dans ces échantillons des séries 1 et 3 n'est pas issue d'une oxydation.

L'existence d'une contribution de CeO_2 dans les spectres de la série 2 pose de façon générale la question de la présence d'une éventuelle contribution d'un oxyde trivalent CeO_x dans nos films. Lors des expériences de diffraction des rayons X effectuées après les expériences de XAS nous n'avons pas pu détecter de telles phases dans les échantillons de la série 1. Dans ce qui suit nous considérons que le signal obtenu est caractéristique de Ce métal pour les séries 1 et 3 mais nous sommes plus réservés en ce qui concerne les propriétés de la série 2.

5.1.2. Rendement total de fluorescence TFY

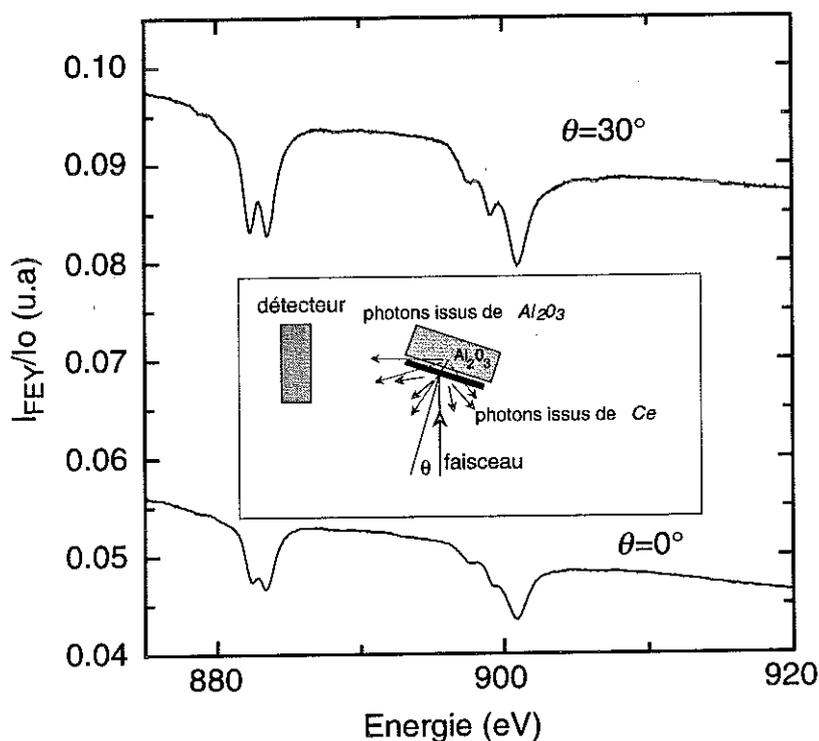


Figure V-14. Dépendance angulaire de I_{TFY} . Quand on s'éloigne de la normale un pic inversé apparaît dans le seuil M_5 à cause d'une raie intense dans la fluorescence de Ce .

Pour tenter de comprendre l'origine du canal $4f^0$ dans le spectre TEY, des spectres ont été mesurés par rendement total de fluorescence TFY, normalement sensible à l'épaisseur de la couche entière. Une comparaison entre les différentes contributions a cependant été rendue difficile par un effet inattendu. Celui-ci est illustré sur la Figure V-14 où nous avons reporté les spectres TFY non-normalisés obtenus pour l'échantillon 1b)(90Å) à $T=300K$ pour deux angles d'incidence différents $\theta=0^\circ$ et $\theta=30^\circ$. L'inversion du spectre, comparé aux spectres TEY correspond en fait à la détection d'un signal de transmission généré par la fluorescence du substrat de Saphir, excité par la lumière transmise par l'échantillon $I_t = I_0 e^{-\mu x}$. Le phénomène est illustré dans l'encart de la Figure V-14. L'utilisation de ces données est assez difficile puisqu'aucune calibration de la linéarité ou de

la sensibilité en fonction de l'énergie de notre détecteur/substrat n'a été effectuée, et que notre dispositif détecte à la fois la fluorescence de Ce lui même, approximativement proportionnelle à la section efficace σ , ainsi que les photons issus du substrat et retransmis /absorbés par l'échantillon, proportionnellement à $\exp(-\sigma)$. Le signal détecté peut s'exprimer à partir d'une fonction de transfert $g(\sigma)$ donnée par la section efficace à l'énergie E , si le rendement de fluorescence de Ce, I_{FYCe} , est supposé proportionnel à la section efficace:

$$I_{TFY} = g(\sigma(E)) = \alpha' I_{FYCE}(E) + \beta e^{-\sigma(E)\delta} + a + bE \approx \alpha \sigma(E) + \beta e^{-\sigma(E)\delta} + a + bE \quad V-13$$

Dans la relation V-13 les deux premiers termes représentent la contribution directe et transmise et les deux derniers caractérisent le bruit de fond du signal. L'inverse de la fonction de transfert permet, sous l'hypothèse que V-13 soit valable, une détermination de σ . Cette détermination demande la connaissance du jeu de paramètres $\{\alpha, \beta, \delta, a \text{ et } b\}$, a priori unique pour chaque échantillon et chaque position de l'échantillon. Une estimation de ce jeu est possible par ajustement, si on suppose que $\sigma = I_{TEY}$, où I_{TEY} est obtenu simultanément. Nous pouvons ainsi estimer σ à partir de I_{TFY} en procédant en deux étapes :

1° Le jeu de paramètres $\{\alpha, \beta, \delta, a \text{ et } b\}$ est estimé par ajustement pour $\sigma = I_{TEY}$. Le résultat d'un tel ajustement est illustré sur la Figure V-15 pour l'échantillon 1b) à $T=300K$ et un angle d'incidence de $\theta=30^\circ$.

2° σ_f est estimé par résolution numérique de l'équation $I_{TFY}(\text{expérimentale}) = g(\sigma_f)$.

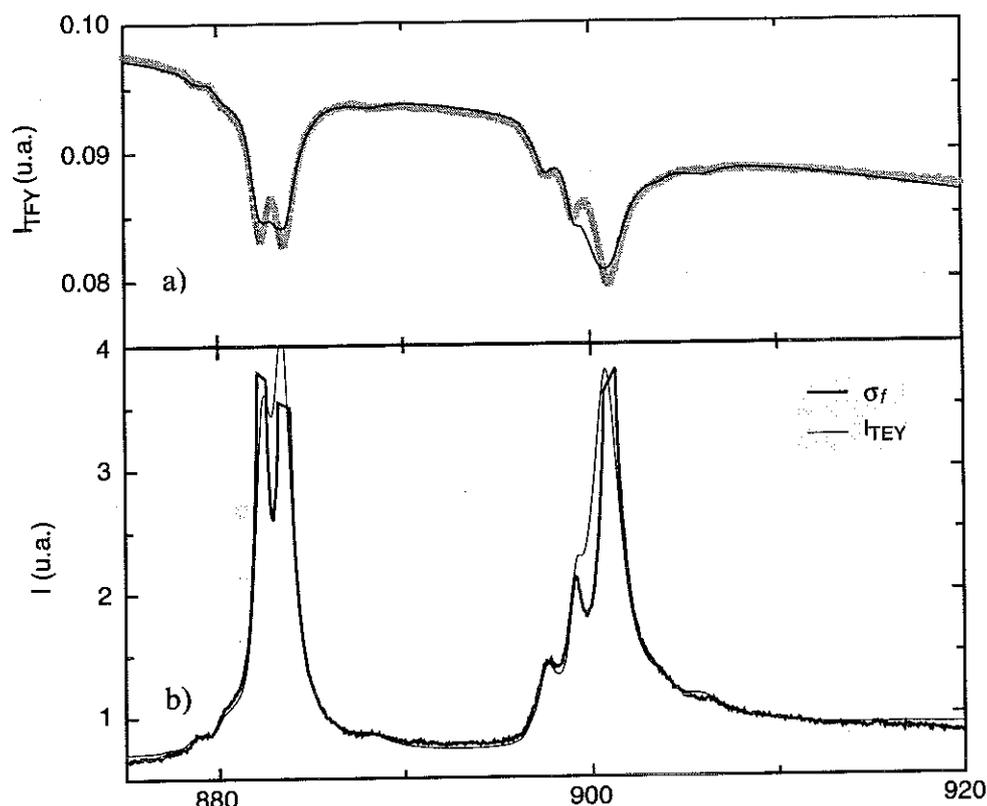


Figure V-15. Exemple d'évaluation d'un spectre d'absorption à partir de l'intensité I_{TFY} . a) La fonction de transfert g est d'abord ajustée pour déterminer $\{\alpha, \beta, \delta a \text{ et } b\}$ et b) σ_f est ensuite calculé et comparé avec le spectre TEY obtenu simultanément.

La valeur de σ_f ainsi estimée est normalisée par rapport au spectre I_{TEY} . La comparaison est immédiate comme le montre la figure V-15 b), où on compare σ_f avec I_{TEY} pour l'échantillon 1b), utilisé dans l'étape 1°. On remarque un bon accord pour les faibles valeurs de σ où les structures de faible amplitude sont bien reproduites. Une plus grande différence existe pour les grandes amplitudes où le spectre est fortement déformé par rapport au spectre I_{TEY} . Dans σ_f on remarque l'apparition d'une séparation des deux structures principales en deux pics distincts. Nous attribuons cette différence à la non proportionnalité entre le rendement de fluorescence I_{FYCe} de Ce et la section efficace. Le 'dip' dans le spectre correspond en fait à une raie intense du spectre I_{FYCe} qui donne une grande contribution positive dans le spectre I_{TFY} . Cette déformation rend impossible une analyse quantitative des spectres σ_f . Cependant, pour de faibles valeurs d'absorption, le spectre est déterminé par la contribution donnée par la transmission et une comparaison qualitative est possible dans cette région avec les spectres TEY.

Une mesure de TFY en fonction de l'angle d'incidence a été effectuée sur l'échantillon 1b) à $T=300K$. L'estimation du spectre d'absorption déduit de cette mesure ressemble de plus en plus à

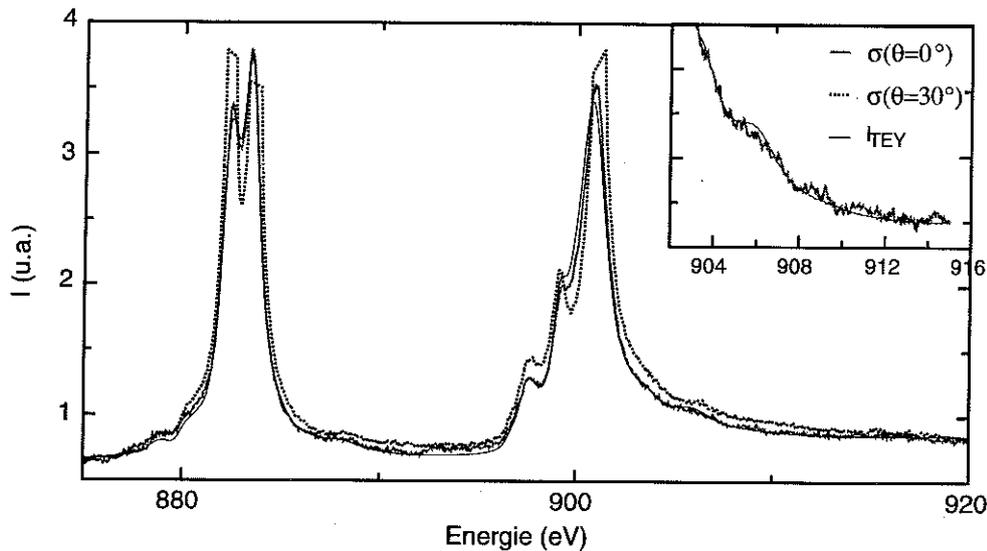


Figure V-16. Comparaison de σ_f estimé pour différents angles d'incidence, $\theta=30^\circ$ et $\theta=0^\circ$. A l'incidence normale on retrouve pratiquement le spectre I_{TFY} , mais avec une intensité $4f^0$ réduite (insert).

celui déduit des rendement d'électrons (TEY) quand on s'approche de l'incidence normale. Cet effet est dû à la diminution de la contribution due à la fluorescence de Ce , I_{FYCe} . Sur la Figure V-16, nous montrons les spectres σ_f obtenus à $\theta=30^\circ$, à $\theta=0^\circ$ (normale), comparés au spectre I_{TFY} à $\theta=0^\circ$. La diminution de la contribution de I_{FYCe} est illustrée par la disparition du 'dip' au maximum du seuil M_5 .

Sur la Figure V-16, nous observons une autre tendance importante ; le canal $4f^0$ est moins intense dans le spectre transmis, voir l'encart. Cet effet est reproduit dans tous les échantillons, mais semble être moins fort dans l'échantillon le plus mince 1d) (20\AA). Cette observation suggère une contribution $4f^0$ plus importante à l'interface que dans le massif.

Nous concluons cette section par deux remarques importantes :

1. Le Saphir peut fonctionner comme 'détecteur' de transmission dans une expérience de Rayons X mous. La détection vers 'l'avant' est possible mais le signal est mélangé avec la fluorescence de Ce lui-même, ce qui rend l'analyse quantitative difficile voire impossible. Ce problème peut être contourné par une détection en transmission ou par une détection des photons vers 'l'avant' avec résolution en énergie (Ce et le saphir émettent de la lumière de longueur d'onde différente).
2. Dans la gamme des absorptions faibles, le signal détecté est proportionnel à l'intensité transmise. Tous les spectres de 'transmission' montrent une contribution $4f^0$ plus faible que

celle qui est obtenue en TEY, ce qui suggère que la partie principale de cette contribution est associée à l'interface W/Ce .

5.1.3. Estimation de n_f ; dépendance en épaisseur et en température

Pour déduire la valeur de n_f , il faut déterminer le poids de la contribution de $4f^0$ dans le spectre défini par le rapport r . Cette détermination est rendu délicat par la présence d'autres raies d'absorption proches du canal $4f^0$. La méthode que nous avons utilisée est décrite dans l'annexe 1. Une contribution de l'interface différente de celle du massif impliquerait bien entendu que les spectres TEY mesurés sont issus de la moyenne des contributions incohérentes issues de couches à différentes profondeurs. Le rapport d'intensité $4f^0$ mesuré à température nulle, $\langle r_0 \rangle$ est alors donné par la moyenne :

$$\langle r_0 \rangle = \int_0^d r_0(z) \rho(z) dz$$

V-14

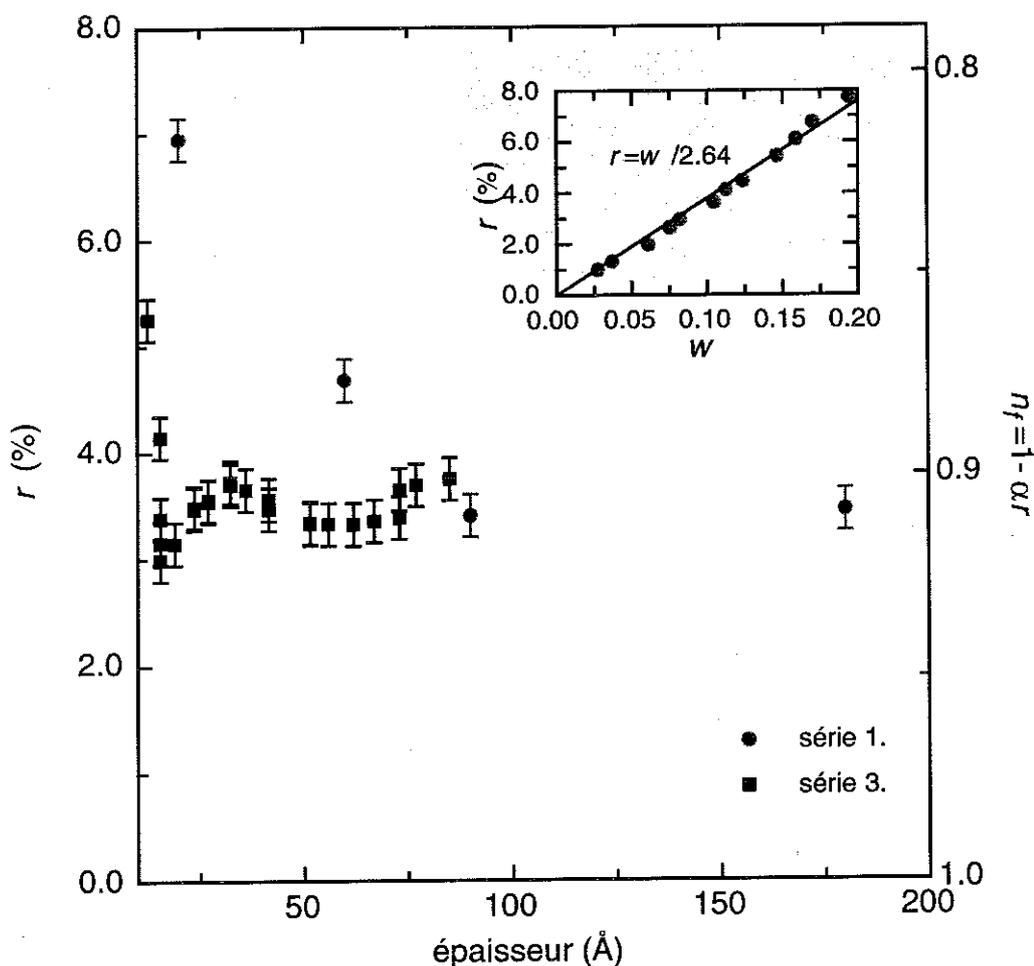


Figure V-17. Dépendance en épaisseur de r et n_f (estimé avec $\alpha=2.64$), pour les séries 1. et 3. L'encart montre l'ajustement linéaire déterminant α . Les points sont extraits de la référence [Gunnarsson, 1983]

Où $\rho(z)$ est la probabilité de détection à une profondeur z à partir de l'interface. w_0 n'est pas une fonction strictement linéaire de r_0 , voir Figure V-5, mais dans une assez bonne approximation on peut supposer : $\langle n_f \rangle = 1 - \langle w_0 \rangle = 1 - \alpha \langle r_0 \rangle$ si $r_0(z) < 0.2$ et où $\alpha > 1$ et $\langle n_f \rangle = \int_0^d n_f(z) \rho(z) dz$. On peut ainsi comparer directement les différentes valeurs $\langle n_f \rangle$ obtenues pour différents échantillons. A des températures finies cette estimation est approximative et la valeur obtenue doit être considérée avec prudence. Une autre complication est la dépendance de la structure de bande à l'intérieur de la couche, qui va conduire à une dépendance en z de α . Dans ce qui suit nous avons cependant négligé cet effet.

Sur la Figure V-17, nous avons reporté les valeurs de $\langle r \rangle$ et $\langle n_f \rangle$ (estimée avec $\alpha=2.64$, à partir de la figure) obtenues à $T=300\text{K}$ pour les différents échantillons et en fonction de leur épaisseur. Le rapport r est concentré autour de $\langle r \rangle = 3.5\%$ [$n_f(T=300\text{K}) = 0.9$] dans l'ensemble des échantillons, à l'exception des deux échantillons les plus minces de la série 1 (20Å et 60Å) et des deux échantillons de la série 2 qui ont des valeurs supérieures : $r > 3.5\%$. L'augmentation de r dans les couches les plus minces est cohérente avec une augmentation de l'hybridation à l'interface. Cependant, la différence entre les comportements de la série 1 et 3, suggère que d'autres origines peuvent être évoquées. La présence d'une faible déformation dans les couches de faible épaisseur, pas complètement reproductible d'un échantillon à l'autre, peut en effet générer le comportement observé.

Si on suppose que la distribution de probabilité d'échappement des électrons est exponentielle avec une valeur moyenne $\lambda=10\text{Å}$, et que les propriétés d'interface s'étendent sur ~ 2 monocouches, la contribution de l'interface est approximativement 50% du signal total. Nous pouvons ainsi estimer la valeur moyenne de n_f de l'interface en supposant que $n_f(\text{massif}) = n_f(\text{phase } \gamma) = 0.96$:

$$n_f(\text{interface}) = 0.84$$

Cette valeur doit cependant être considérée avec les précautions déjà mentionnées. De plus l'analyse repose sur l'hypothèse d'une distribution de n_f inhomogène qui n'a pas pu être confirmée.

5.1.4. Dépendance thermique

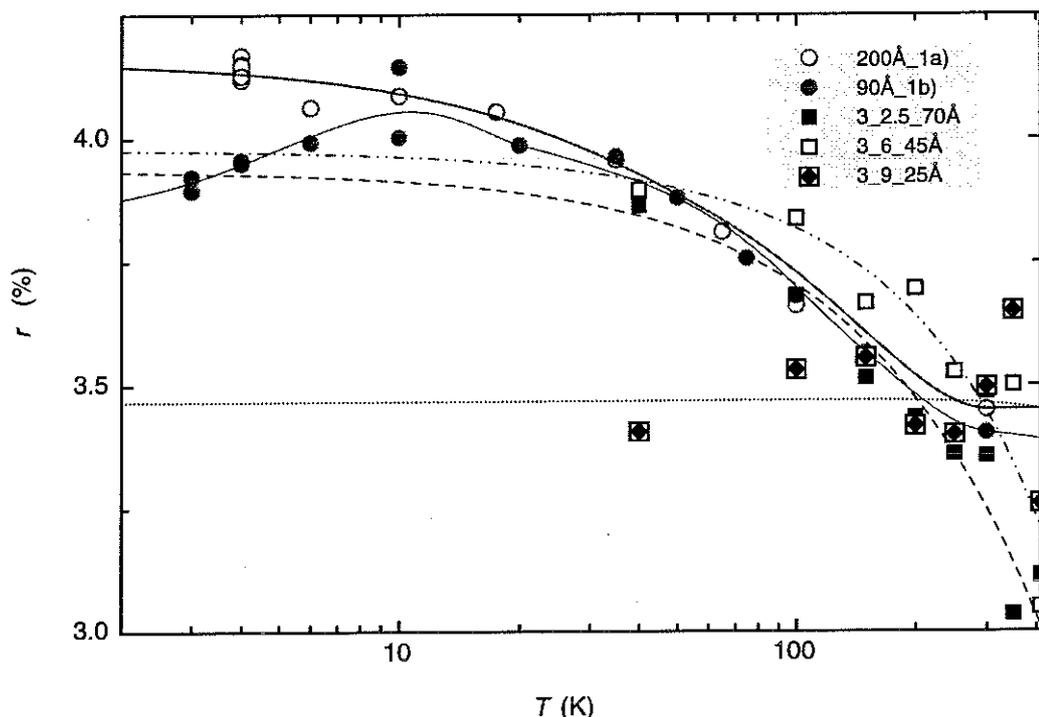


Figure V-18. Evolution thermique du rapport r pour des épaisseur $d=25-200\text{\AA}$. Les courbes sont des guides pour l'œil.

Nous montrons sur la Figure V-18 l'évolution de r en fonction de la température pour les couches épaisses de la série 1 et pour trois épaisseurs différentes de la série 3. Dans les échantillons épais on observe une variation thermique significative de r , tandis que dans les couches ultra-minces, r n'évolue que très peu. Ce résultat suggère qu'il existe une différence entre le comportement d'interface et le comportement du massif : le massif sera caractérisé par une valeur de r assez dépendante de la température, au contraire la valeur de r à l'interface se montre insensible à la température. Le comportement du massif peut se comprendre à partir du modèle d'Anderson qui décrit l'évolution du taux d'occupation n_f quand le système passe la température Kondo. Bickers et al.[Bickers,1987] ont trouvé que l'évolution de n_f , $\Delta n_f(T)$ suit une loi d'échelle, $\Delta n_f(T/T_K)/\Delta n_f(T=0K)$ indépendamment de la valeur de $n_f = \tilde{n}_f - \Delta n_f(T)$ à $T=0K$, où \tilde{n}_f est le taux d'occupation à une température $T \gg T_K$. Ce résultat permet la comparaison avec l'expérience à condition d'estimer $\Delta n_f(T)/\Delta n_f(T=0K)$ correctement. Cette estimation est rendue difficile par les problèmes d'interférence entre les différentes configurations de l'état initial et les états excités; la dépendance thermique de la fonction $w(T>0K)=w(r(T))$ n'est pas connue, voir la section 3.1.1.

Cependant, étant donné que nous devons aussi estimer la contribution du massif arbitrairement (la dépendance en épaisseur n'a pas été concluante pour une estimation précise) nous pouvons cependant négliger cette dépendance thermique et supposer :

$n_f = 1 - w = 1 - \alpha r$, avec α indépendant de la température.

Nous supposons ensuite comme dans la section précédente, que le signal dans les films épais provient à 50% du volume de type massif et à 50% de l'interface et nous pouvons ainsi estimer Δn_f du massif en supposant qu'à l'interface $\Delta n_{fi} = 0$:

$$\Delta n_{fm}(T) = \frac{\Delta \langle n_f \rangle(T)}{0.5} - \Delta n_{fi} \approx \frac{\Delta \langle n_f \rangle}{0.5}$$

En choisissant $\Delta n_{fm}(T=0) = [n_f(T=400K) - n_f(T=0K)] / 0.5$, nous pouvons ensuite comparer le résultat avec la théorie de Bickers et al[Bickers,1987], voir la Figure V-19. Un très bon accord est obtenu pour une température de Kondo $T_K=164K$, comme illustré dans la figure. Nous soulignons que ce résultat est cohérent avec les mesures de résistivité où nous avons trouvé un comportement à haute température caractérisé par un multiplet $J=5/2$ et une température de Kondo $T_K \sim 50K$, associée à un changement de régime lié à l'influence du champ cristallin qui définit un doublet Γ_7 fondamental avec $T_K=5K$. L'évolution de n_f à haute température correspond alors au multiplet $J=5/2$ caractérisé par une valeur de T_K plus importante. La différence entre les deux valeurs de T_K s'explique dans ce cas par une surestimation de la valeur T_0 dans la Figure V-19, où la saturation de Δn_f est plutôt associée au changement de régime avec le champ cristallin et non à l'établissement d'un état fondamental Kondo. A basse température n_f devrait présenter encore une variation autour de $T_K(\Gamma_7)$. Cette variation peut cependant être inhibée par les effets du réseau observés dans les mesures de transport.

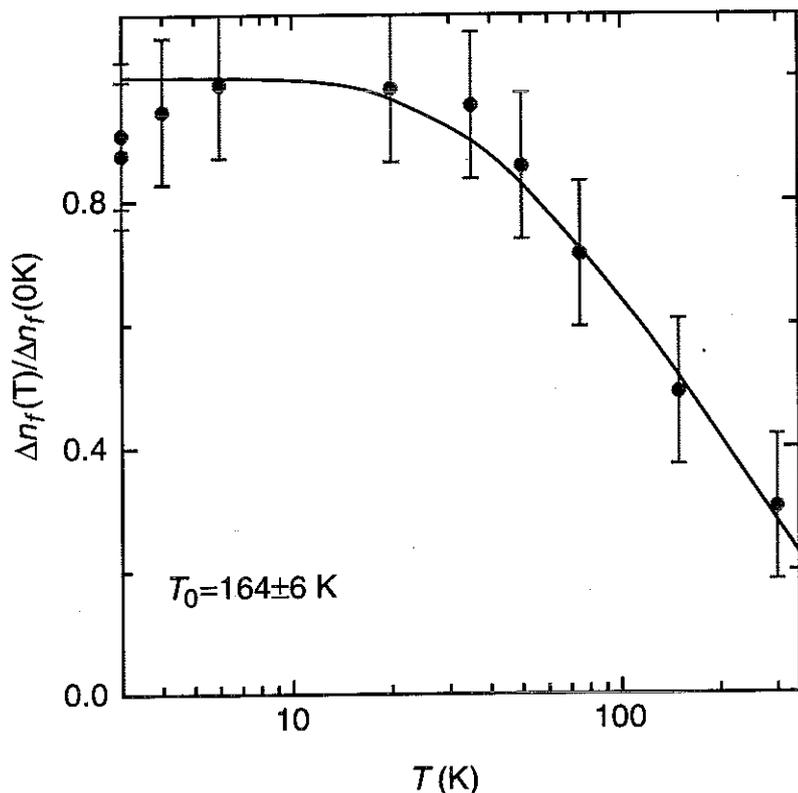


Figure V-19. Comparaison de l'évolution thermique de n_f dans l'échantillon 1b) avec la courbe universelle de Bickers et al. pour un multiplet $J=5/2$.

Le fait que n_f à l'interface soit indépendant de la température peut s'expliquer de deux façons:

1° La valeur observée est associée à une température de Kondo élevée $T_K > T_{\text{mesure}}$ et la valeur observée est ainsi proche de la valeur de l'état fondamental $n_{f\bar{i}} = n_{f\bar{i}}(T=0K)$. Cette possibilité impliquerait un paramagnétisme de Pauli faible et indépendant de la température. Celui-ci devrait être observé dans les couches les plus minces, ce qui n'est pas le cas.

2° Une autre possibilité est que T_K est de l'ordre de quelques Kelvin et que la valeur observée est associée à la valeur de saturation \tilde{n}_f à des températures intermédiaires. Qu'aucun changement de n_f associé avec le champ cristallin ne soit observé comme dans le massif, peut alors s'expliquer par un champ cristallin fort, $\Delta_{cc} > 400K$ qui définit un doublet fondamental caractérisé par un \tilde{n}_f assez élevé et une faible $T_K < 10K$.

5.2. Propriétés magnétiques

Le dichroïsme circulaire, XMCD, mesure une quantité directement proportionnelle à la polarisation du niveau $4f$. Cette propriété implique que nous n'avons plus de problèmes concernant la valeur moyenne spatiale mesurée, tant que les états initiaux magnétiques sont issus du même multiplet.

Nous pouvons ainsi considérer que la mesure en XMCD en TEY nous donne pour toute grandeur G , proportionnelle à la polarisation magnétique, une valeur moyenne définie par :

$$\langle G \rangle = \int_0^d G(z) \rho(z) dz$$

Dans la suite nous laisserons tomber les crochets $\langle \rangle$, et toute grandeur tirée du XMCD doit être considérée comme cette moyenne spatiale.

Nous avons ainsi effectué deux séries de mesures de dichroïsme, série 1 et 2. Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur les propriétés de la série 1, étant donné l'oxydation probable de la série 2.

5.2.1. Résultats.

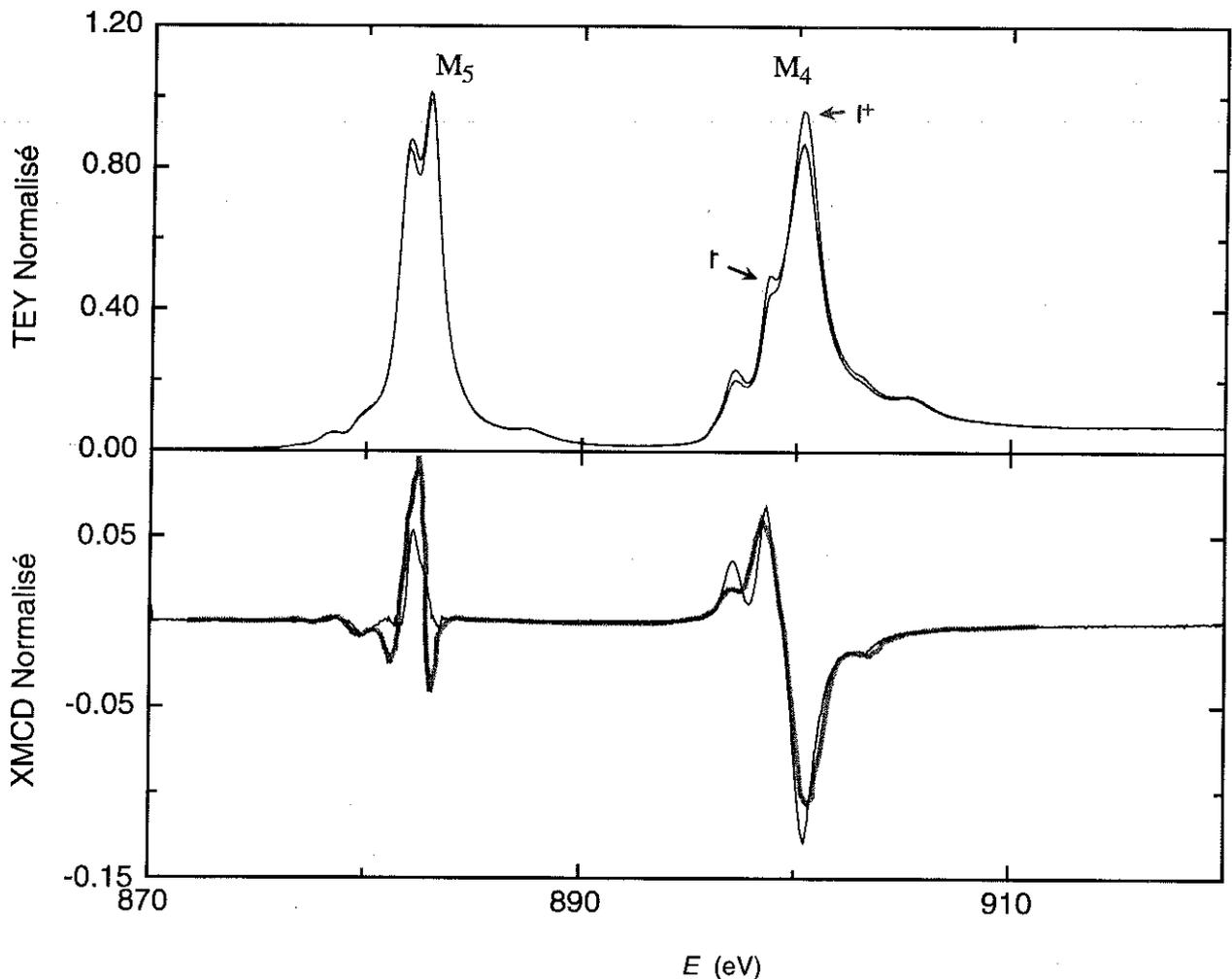


Figure V-20. Spectres XAS(I+ et I-) et XMCD obtenus à $T=5K$ avec un champ magnétique $\mu_0 H=5T$. Le spectre expérimental (la ligne fine) est comparé avec le spectre théorique pour $J=5/2$ donné dans la Figure V-6.

Sur la Figure V-20 nous montrons un spectre XMCD représentatif de la série 1, obtenu avec l'échantillon de 1a) ($d_{Ce}=180\text{\AA}$) à $T=5K$, pour un champ magnétique appliqué $\mu_0 H=5T$. Le spectre est comparé à un spectre atomique du multiplet $J=5/2$. On voit que les structures générales sont bien représentées, même si certains pics ont des largeurs différentes. D'ailleurs, le spectre expérimental a

l'allure typique du spectre généralement obtenu dans *Ce* lorsque l'état initial est caractérisé par un multiplet $J=5/2$. Nous concluons donc que la configuration $4f^1$ dans les échantillons est caractérisée par ce multiplet. Ce résultat est important étant donné qu'à l'intérieur du multiplet nous pouvons utiliser la première règle de somme pour estimer la polarisation orbitale $\langle L_z \rangle$, et en déduire $\langle S_z \rangle$ ou $\langle J_z \rangle$ en utilisant le théorème de Wigner-Eckardt pour le multiplet $J=5/2$: $\langle L_z \rangle / \langle S_z \rangle = -8$ et $\langle L_z \rangle / \langle J_z \rangle = 8/7$. L'utilisation d'une règle de somme est, par définition, associée à des incertitudes de calcul liées à des problèmes expérimentaux : la quantité estimée à partir des intégrales est la somme des parties négatives et positives, et représente une valeur numérique assez faible et très sensible au bruit au niveau de la ligne de base. L'évaluation du moment orbital doit alors être effectuée avec beaucoup de soin, donc sur un spectre très propre, afin d'éliminer ces incertitudes. Aussi, nous avons appliqué les règles de somme seulement à quelques spectres propres, garantissant des incertitudes faibles. Les valeurs ainsi obtenues sont proportionnelles à l'amplitude en tout point du spectre dichroïque. Nous choisissons alors de déterminer la polarisation magnétique de chaque spectre, en estimant l'amplitude pic-à-pic au seuil M_4 , normalisé par le saut vers le continuum, et en lui affectant un facteur de proportionnalité, β , obtenu à partir de l'application des règles de somme pour un spectre de référence. Une description exacte et détaillée de la méthode employée se trouve dans l'annexe 2. Dans le Tableau V-1 nous donnons les résultats de l'application de la règle de somme pour le spectre de référence, illustré sur la Figure V-20, ainsi que le facteur de conversion, β , utilisé pour calculer la polarisation dans les échantillons de la série 1. Les erreurs expérimentales obtenues pour la règle de somme ($\Delta m/m=2.6\%$) sont, pour ces spectres, principalement liées à l'estimation de l'intégrale du spectre isotrope I^0 , du fait de l'incertitude sur la soustraction du fond continu. En tenant compte de l'incertitude associée à l'estimation de l'amplitude normalisée (amp) au seuil M_4 , $\Delta amp/amp=0.8\%$, on évalue une incertitude sur β de 3.4%. Les valeurs rapportées par la suite ne tiennent pas compte de cette incertitude, étant donné le caractère systématique de cette erreur.

Tableau V-1. Résultat de l'application des règles de somme (RS) sur l'échantillon 1a ($d=180\text{\AA}$) et facteur de conversion β permettant de calculer la polarisation à partir de l'amplitude normalisée au seuil M_4 , amp . L'incertitude sur le facteur de conversion est de $\Delta\beta/\beta=3.4\%$.

L_z (RS)	S_z (RS)	L_z / S_z (RS)	m (μ_B)(RS)	m (μ_B)($L/S=-8$)	amp . (M_4)	$\beta = m/amp$.
-0.243 ± 0.006	0.045	-5.45	0.155	0.183 ± 0.005	97.2 ± 0.7	$1.87(\pm 0.06) 10^{-3}$

5.2.2. Dépendance thermique

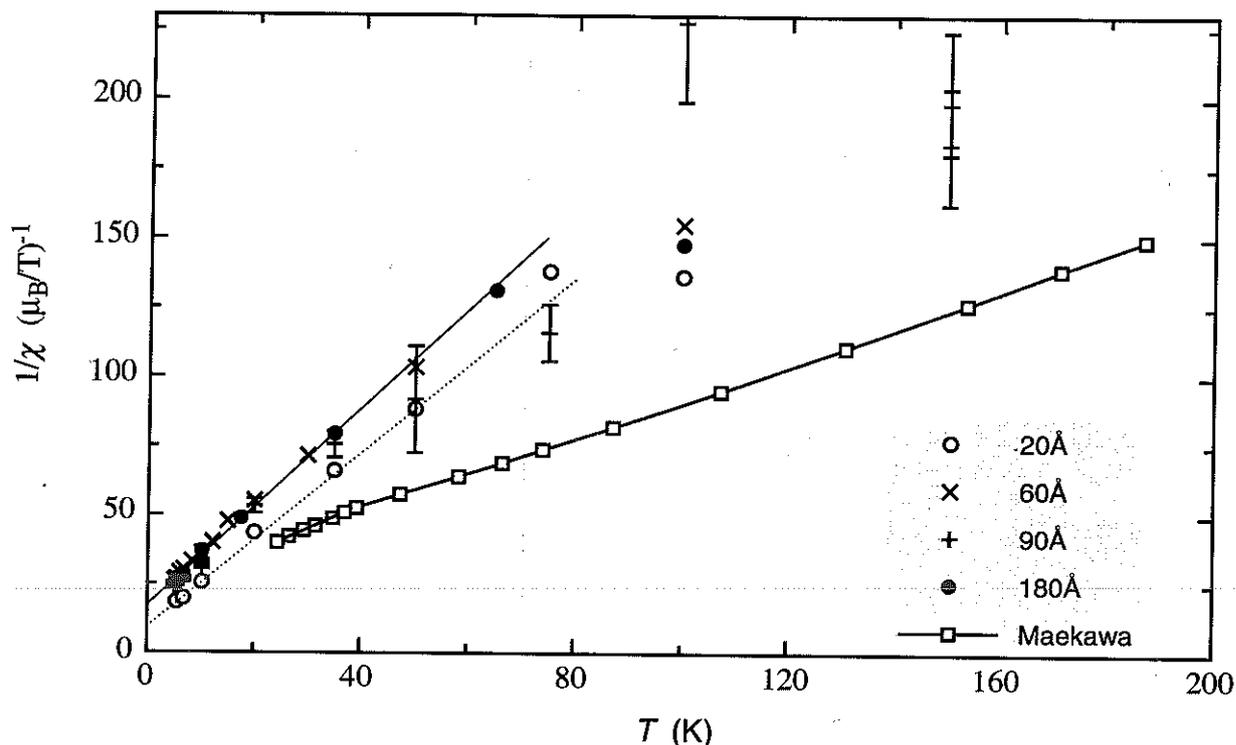


Figure V-21. Inverse de la susceptibilité pour les échantillons de la série 1, déduit des mesures avec un champ magnétique appliqué $\mu_0 H = 2T$. Les lignes continues sont des ajustements par la loi de Curie-Weiss dans le régime de basse température et pour les échantillons $d=20\text{\AA}$ et $d=90\text{\AA}$. Les carrés connectés sont des valeurs issues d'un calcul pour une impureté C-S en présence d'un champ cristallin $\Delta_c=150K$ et pour $\rho J=-0.0315$, paramètres déjà utilisés pour la comparaison avec la résistivité magnétique dans le chapitre 4. Pour raison de clarté les barres d'erreur ($\Delta=2\sigma$ à partir de l'ajustement, voir l'annexe 2) ont été tracées seulement pour l'échantillon $d=90\text{\AA}$.

Sur la Figure V-21 nous présentons l'inverse de la susceptibilité magnétique χ par atome de Ce , mesuré sous un champ magnétique $\mu_0 H = 2T$, pour l'ensemble des échantillons de la série 1. Tous les échantillons présentent un comportement paramagnétique de type Curie-Weiss, sans trace d'ordre magnétique. A basse température nous pouvons ajuster les données par une loi de Curie-Weiss, représentée par les lignes continues. Les valeurs numériques ainsi obtenues pour les moments effectifs et pour la température de Curie paramagnétique sont reportées sur la Figure V-22. Ces résultats sont aussi rassemblés dans le Tableau V-2. Nous observons en moyenne un moment magnétique plus petit que celui du multiplet dégénéré $\mu_{eff}=2.54\mu_B$, et plus grand que celui qui est attendu pour un niveau fondamental Γ_7 ($\mu_{eff}=1.24\mu_B$). De plus une légère augmentation est observée pour les épaisseurs les plus faibles. θ_p présente aussi une dépendance en épaisseur : nous obtenons $\theta_p = -9K$ dans les couches épaisses et $\theta_p = -6K$ dans la couche la plus mince.

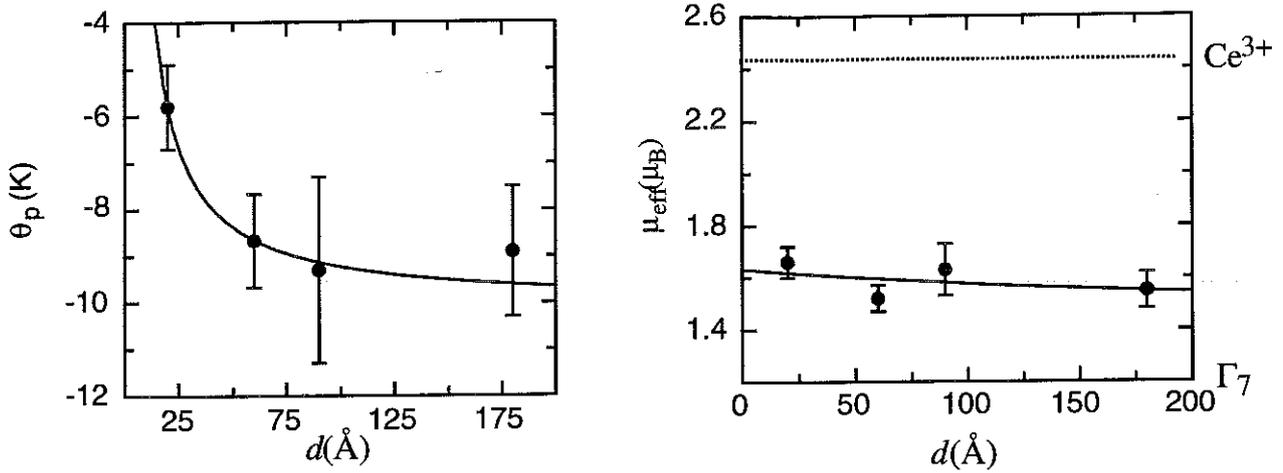


Figure V-22. Evolution de la température paramagnétique de Curie-Weiss, θ_p et du moment effectif μ_{eff} en fonction de l'épaisseur.

Tableau V-2. Caractéristiques d'une loi de Curie-Weiss pour les différents échantillons dans différentes gammes de température. (Une incertitude systématique de 3.4% existe sur chaque valeur du moment effectif due à la conversion.)

Températures	$d(\text{\AA})$	$\mu_{eff}(\mu_B)$	θ_p (K)
$T \leq 50$	20	1.66 ± 0.06	-5.8 ± 0.9
$T \leq 50$	60	1.52 ± 0.05	-8.7 ± 1.1
$T \leq 50$	90	1.63 ± 0.1	-9.3 ± 2
$T \leq 50$	180	1.55 ± 0.06	-8.9 ± 2
$50 < T \leq 150$	90	2.11 ± 0.1	-43 ± 10

Sur la Figure V-21, nous remarquons aussi une déviation du comportement de Curie-Weiss des points expérimentaux à plus haute température, $T > 50\text{K}$. Dans cette région l'incertitude relative de chaque point commence à être importante mais la déviation existe dans toutes les mesures. Ce changement de pente indiquerait une augmentation du moment magnétique effectif accompagnée d'une augmentation de la valeur absolue de θ_p correspondant à l'effet attendu d'un champ cristallin. Maekawa et al. ont calculé la susceptibilité d'une impureté $J=5/2$ soumise à un champ cristallin cubique $\Delta_{cc}=150\text{K}$ pour une hybridation $\rho_c\Delta=-0.0315$ (le même jeu de paramètres a été utilisé pour le calcul de la résistivité magnétique dans la Figure 13 du chapitre 4). Dans la Figure V-21 nous comparons aussi leurs résultats avec nos données expérimentales de susceptibilité. On remarque que les pentes (proportionnelles à l'inverse du carré du moment effectif) sont comparables, mais que les

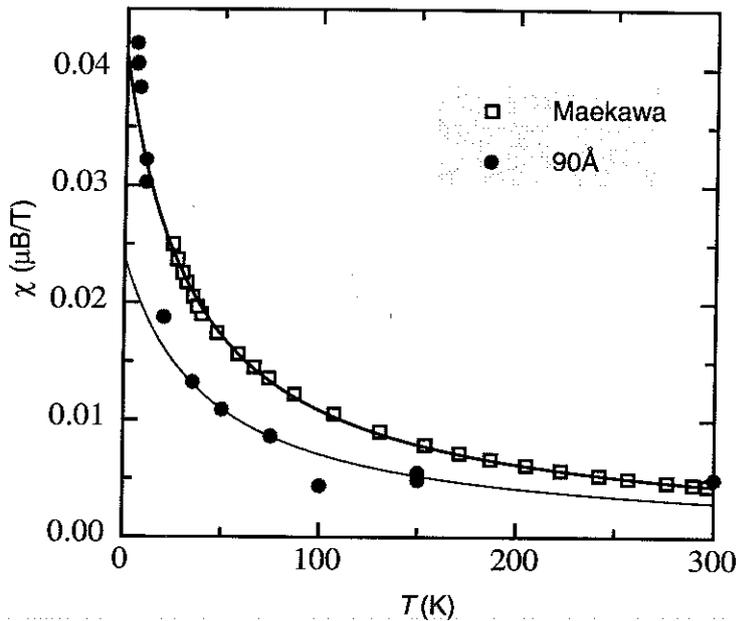


Figure V-23. Illustration des résultats de l'ajustement de $\chi(T)$ avec une loi de Curie-Weiss à haute température pour l'échantillon 1b) et la théorie de Maekawa.

courbes expérimentales sont décalées vers des valeurs plus importantes. Pour obtenir une comparaison quantitative, nous avons ajusté par une loi de Curie-Weiss, les points expérimentaux de l'échantillon 1b) entre $T=50$ et 150K et la courbe théorique, voir la Figure V-23. L'ajustement donne $\mu_{\text{eff}}(1b)=2.12(\pm 0.1)\mu_B$ et $\theta_p=-42(\pm 9)\text{K}$, à comparer avec $\mu_{\text{eff}}(\text{Maekawa})=2.56(\pm 0.2)\mu_B$ et $\theta_p=-35(\pm 1)\text{K}$. En fait, le changement de μ_{eff} est plus significatif que celui de θ_p et la différence entre les courbes expérimentales et la théorie peut être interprétée par une augmentation de T_K , une contribution RKKY ou par la contribution de l'interface.

Ces résultats nous conduisent à des conclusions importantes :

1° La valeur négative de θ_p indique la présence soit d'un effet Kondo, soit de corrélations anti-ferromagnétiques. L'absence d'un ordre magnétique suggère que θ_p est en majeure partie issue de l'effet Kondo.

2°. L'interface est bien magnétique et caractérisée par un moment magnétique plus fort que celui d'un doublet fondamental Γ_7 , étant donné que le moment effectif observé augmente à basse épaisseur et que la moyenne est plus importante que la valeur attendue pour le Γ_7 . En supposant (en accord avec la section 5.1.3) que 50% du signal provient de l'interface et que le massif est caractérisé par Γ_7 à basse température, nous pouvons évaluer le moment effectif associé à l'interface et en tenant compte que $m \propto \mu_{\text{eff}}^2$:

$$\mu_{\text{eff}}(\text{in terface}) = \sqrt{\frac{\mu_{\text{eff}}(\text{exp.})^2}{0.5} - \mu_{\text{eff}}(\Gamma_7)^2} = 1.81\mu_B$$

en prenant $\mu_{eff}(exp.)=1.55\mu_B$, obtenu pour l'échantillon d'épaisseur $d=180\text{\AA}$. Cette valeur suggère que le niveau fondamental à l'interface est défini par les effets de champ cristallin.

3° Le magnétisme de l'interface exclut l'hypothèse d'une température de Kondo importante, $T_K > 300K \gg \theta_p$. L'interface se définit plutôt par une faible valeur de $T_K < 6K$, un champ cristallin a priori important $\Delta_{cc} > 300K$, mais aussi d'après la section 5.1.3, par une valeur du taux d'occupation $4f$ à saturation à température intermédiaire \tilde{n}_f assez importante ($\tilde{n}_f \sim 0.84$ pour 50% d'interface).

4° Le massif est caractérisé par une température de Kondo $T_K > 9K$. La rupture de pente dans $1/\chi$ et les faibles valeurs de μ_{eff} ($\sim 1.5-1.6\mu_B$) observées indiquent, avec l'augmentation de μ_{eff} à basse épaisseur, que cette partie est caractérisée par le niveau Γ_7 fondamental. En considérant un comportement distinct entre l'interface et le massif, nous pouvons prédire la valeur à haute température (avec encore l'hypothèse de 50%) du moment effectif total :

$$\mu_{eff}(tot.) = \sqrt{0.5(\mu_{eff}(Interface)^2 + \mu_{eff}(J=5/2)^2)} = 2.21\mu_B$$

Cette valeur est très proche de celle qui est observée dans l'échantillon 1b) ($d=90\text{\AA}$), $\mu_{eff}=2.12\mu_B$!

5.2.3. Dépendance en champ magnétique appliqué

Sur la Figure V-24 nous avons porté l'aimantation des échantillons $d=20, 60$ et 180\AA à $T=5K$ et celui de $d=60\text{\AA}$ à $T=8K$. Pour le champ le plus intense, nous observons un légère déviation par

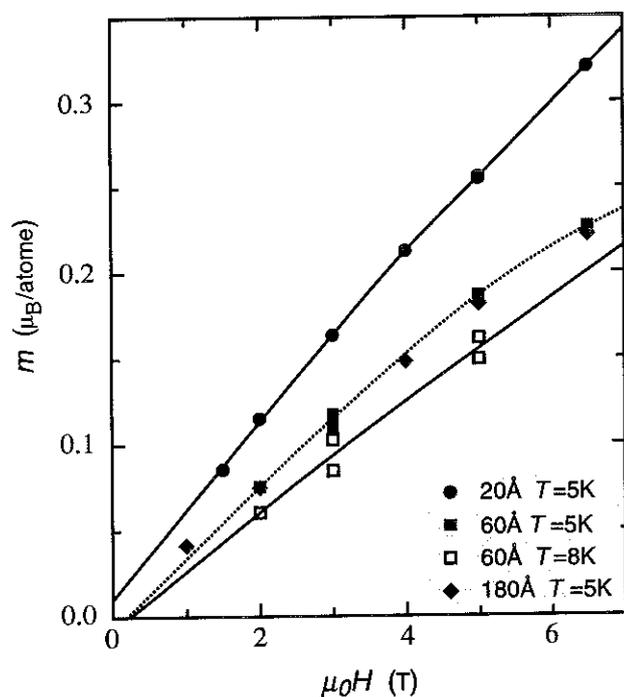


Figure V-24. Polarisation magnétique en fonction du champ magnétique. Les courbes sont des guides pour l'oeil.

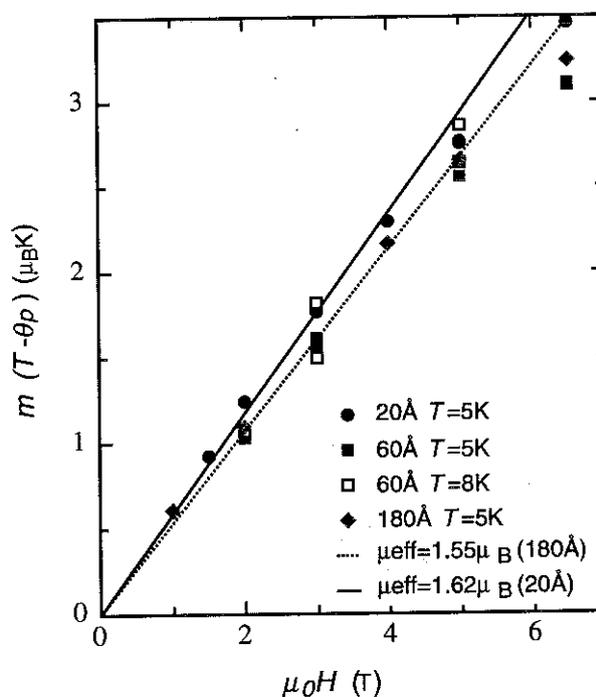


Figure V-25. Polarisation magnétique normalisée par $(T-\theta_p)$, obtenue à partir de la Figure V-24, en fonction du champ magnétique.

rapport à un comportement linéaire, mais il n'est pas assez significatif pour que nous puissions évaluer un moment de saturation. Etant donné la saturation lente de l'aimantation prédite pour une impureté Kondo (figure 5 chapitre 2), la polarisation observée semble être en accord avec le μ_{eff} obtenu à partir de la loi de Curie-Weiss. Pour vérifier cette loi, nous avons normalisé l'aimantation avec $(T-\theta_p)$ dans la Figure V-25, en utilisant les θ_p données dans le Tableau V-2. La différence entre la Figure V-24 et la Figure V-25 illustre le fait que l'échantillon d'épaisseur $d=20\text{\AA}$, où l'on observe la polarisation la plus importante ($m=0.3\mu_B/\text{atome}$), est caractérisé par une réduction assez importante de θ_p et un petit changement de μ_{eff} . La superposition des courbes obtenues à $T=5\text{K}$ et $T=8\text{K}$ pour l'échantillon d'épaisseur $d=60\text{\AA}$ montre la validité du θ_p utilisé. Un ajustement des courbes donne finalement des moments effectifs en accord avec ceux qui ont été tirés de $m(T)$, voir la Figure V-25. Nous concluons donc que la dépendance avec le champ magnétique appliqué est en accord avec la dépendance thermique.

6. Résumé

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats des mesures XAS et XMCD aux seuils $M_{4,5}$ de Ce, détectés par rendement total des électrons (TEY) et fluorescence (TFY). Dans le TFY nous avons mis en évidence deux contributions au signal : l'une provient de la fluorescence de Ce et l'autre de celle du Saphir induite par la transmission du signal à travers la couche de Ce. Cet effet est au premier abord nuisible, mais nous a permis de montrer la faisabilité des expériences en transmission en utilisant le substrat comme détecteur du faisceau transmis.

A partir des mesures en TEY nous avons trouvé un taux d'occupation moyen, n_f , inférieur à celui qui est attendu pour $\gamma\text{-Ce}$. Dans les couches les plus épaisses, nous avons constaté une diminution de n_f avec la température, tandis que dans les couches les plus minces cette grandeur est indépendante de la température. Les propriétés magnétiques sont caractérisées par un comportement de type Curie-Weiss, vérifié en fonction du champ et de la température. Aucune trace d'ordre magnétique n'a été observée. Le moment magnétique effectif évalué est relativement indépendant de l'épaisseur, $\mu_{\text{eff}} \cong 1.6\mu_B/\text{atome}$, même si une légère augmentation a pu être détectée à faible épaisseur. Ce moment effectif est intermédiaire entre celui du multiplet entier ($2.54\mu_B$) et celui du

doublet Γ_7 ($1.24\mu_B$). Une variation plus significative a été estimée pour la température de Curie paramagnétique θ_p , allant de $\theta_p = -9K$ dans les échantillons épais à $\theta_p = -6K$ dans l'échantillon le plus mince. A plus haute température, le moment effectif pour l'ensemble des échantillons est plus important ($\mu_{\text{eff}} = 2.12\mu_B$) ; il est associé à un changement important de $\theta_p = -43K$.

Nous avons pu établir une image cohérente à partir de ces résultats en considérant des propriétés distinctes à l'interface et dans le massif. Il ressort de notre analyse, d'une part que le comportement du massif dans les couches les plus épaisses est semblable à celui de Ce massif et d'autre part que 50% du signal provient de l'interface. Nous pouvons alors attribuer un comportement distinct à chaque partie de la couche:

- L'interface est responsable de la diminution de n_f , ayant une valeur supérieure à celui de la surface libre. Une analyse quantitative est cependant difficile étant la difficulté de séparer la contribution de l'interface de celle du massif. En supposant que la valeur du massif est la même que celle qui est observé dans la littérature, $n_{\text{fm}} = 0.96$, l'interface est caractérisée par un état de valence intermédiaire avec un taux d'occupation dans la limite des hautes températures $n_f \sim 0.84$. Cette valeur s'oppose cependant à la température de Kondo relativement faible $T_K \leq 6K$, estimée à partir de θ_p mesurée dans l'échantillon le plus mince ($d = 20\text{\AA}$). La détermination exacte de n_f à l'interface reste ainsi en suspens. La faible valeur de T_K explique pourquoi aucune évolution thermique n'est trouvée dans n_f . En outre l'interface est caractérisée par un champ cristallin uniaxial important, imposant un doublet comme seul état occupé dans toute la gamme de température étudiée. Ce doublet est caractérisé par un moment effectif, $\mu_{\text{eff}} = 1.81\mu_B$.
- Le massif est caractérisé à $T = 300K$ par une valeur de n_f proche de l'unité. La dépendance thermique de n_f a été trouvée compatible avec celle d'une impureté Kondo $J = 5/2$ caractérisée par une température de Kondo $T_K \cong 160K$. Cette observation est compatible avec les mesures de transport où nous avons trouvé que le champ cristallin définit une région à haute température, caractérisée par la température de Kondo du multiplet $J = 5/2$ entier avec $T_{\text{KH}} \sim 50K$, et un régime à basse température avec $T_{\text{KB}} \sim 5K$. La variation thermique de n_f (massif) peut alors être associée avec l'établissement de la résonance Kondo pour le multiplet entier. Ces observations sont en accord avec les propriétés magnétiques pour lesquelles le changement de comportement à haute température correspond bien à celui attendu en présence d'un champ cristallin cubique.

L'augmentation de θ_p correspond ainsi à l'évolution de T_K associée avec le peuplement du multiplet entier.

Pour l'ensemble de la couche, le moment magnétique effectif mesuré $\mu_{\text{eff}}=2.12\mu_B$ doit alors être considéré comme la moyenne entre celui de l'interface, constant en fonction de la température, et celui du multiplet entier calculé, $\mu_{\text{eff}}(\text{moyen})=2.2\mu_B$

Dans cette analyse nous avons supposé que les différentes grandeurs ont un caractère local semblable. Cette hypothèse est correcte pour le champ cristallin, qui définit le moment magnétique ainsi que la dégénérescence des niveaux 4f en fonction de la température. Ces effets peuvent donc être supposés à peu près indépendants de l'épaisseur. Ceci n'est pas le cas pour le couplage Kondo dont le caractère n'est pas strictement local, et nous avons vu dans le chapitre 4 que la réduction de l'épaisseur peut changer la température de Kondo dans la couche entière. La même chose vaut naturellement pour les interactions RKKY.

Nous avons donc obtenu dans ce chapitre une compréhension semi-quantitative des propriétés électroniques et magnétiques en fonction de l'épaisseur en tenant compte seulement d'une différence des propriétés à l'interface et dans le massif. D'éventuels effets de la dimensionnalité pourront peut être détectés à plus basse température.

VI. CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques de *Ce* en couche mince épitaxiale, ceci dans le but d'établir de nouveaux résultats sur les propriétés de *Ce* lui-même et d'effectuer une première étude sur un (éventuel) réseau Kondo ordonné de basse dimensionnalité.

Dans ce cadre nous avons montré que dans des couches minces épitaxiales $W(110)/Ce(111)/W(110)$, fabriquées sous ultra vide par dépôt par Laser pulsé, *Ce* croît dans la phase γ , habituellement caractérisée par une structure c.f.c et un moment magnétique localisé associé aux électrons 4f. Une étude de diffraction des rayons X à basse température dans une géométrie planaire a montré que cette phase est conservée à basse température même dans une couche aussi épaisse que $d=300\text{\AA}$, à l'opposé du comportement dans le massif. Cette conservation a aussi été confirmée par les études des propriétés physiques. Nous n'avons pas pu élucider si cette conservation correspond à une stabilisation réelle ou si la phase γ est seulement conservée dans un état métastable. La question de savoir quel type d'interaction peut être responsable de ce phénomène est également en suspens.

Cette découverte nous a permis d'étudier les propriétés de la phase γ à basse température pour la première fois. Dans toutes les grandeurs estimées nous avons mis en évidence l'importance d'un effet Kondo couplé avec un champ cristallin cubique donnant une séparation de l'ordre $\Delta_{cc}=150\text{K}$ entre le doublet fondamental Γ_7 et le quadruplet Γ_8 . La présence d'un effet Kondo se traduit par une augmentation logarithmique à haute température de la résistivité magnétique et par l'observation d'une température de Curie paramagnétique assez importante, par rapport à la faible valeur du moment effectif. La dépendance thermique du taux d'occupation n_f a aussi été reliée à l'établissement de la résonance Kondo. L'existence du champ cristallin permet d'expliquer le maximum observé dans la résistivité magnétique, le changement de régime dans la susceptibilité magnétique, ainsi qu'une grande valeur de $T_K=160\text{K}$, déduite de la dépendance thermique de n_f et associée à la température de Kondo du multiplet entier. Cette valeur de T_K est du même ordre de grandeur que celles estimées à partir de comportement à haute température de la résistivité

magnétique et de la susceptibilité, $T_{KH}(J=5/2) \approx 50K$. On remarque que $T_{KH}(J=5/2) = 50-160K$ est en accord avec la valeur obtenue pour la phase γ par Allen et al. à partir de données spectroscopiques, $T_K(\text{Allen}) = 80K$. A basse température, la température de Kondo (associée au doublet Γ_7) est réduite par un ordre grandeur. De la susceptibilité magnétique on déduit $T_{KB}(\Gamma_7) \leq |\theta_p| \sim 9K$.

Les effets de réseau ont été le plus clairement mis en évidence dans le cadre des mesures de résistivité magnétique, même si les valeurs estimées de la température de Curie paramagnétique ($\theta_p = -9K$ à basse température dans les échantillons épais) contiennent sûrement une contribution issue de l'interaction RKKY. Ces effets de réseau se manifestent à basse température où nous avons observé une déviation du comportement prédit pour la résistivité magnétique d'une impureté. Dans ce régime ($T < 10K$), nous avons trouvé une dépendance thermique en $\rho = A T^2$, avec $A = 7.2 \cdot 10^{-2} \mu\Omega \cdot \text{cm}/K^2$. Ce comportement a souvent été observé dans des systèmes fortement corrélés où il est attribué à un liquide de Fermi constitué par une bande cohérente de quasi-particules associées à la résonance Kondo sur chaque site. Par contre, les mesures de magnétorésistance ont révélé une dépendance en $\Delta\rho_H \propto H^2$ qui souligne l'importance des corrélations antiferromagnétiques. Il est ainsi probable que les deux effets ont une importance.

Les moments magnétiques effectifs obtenus à partir des ajustements d'une loi de Curie-Weiss de la susceptibilité magnétique, $\mu_{eff} = 1.52-1.66\mu_B$ sont intermédiaires entre le moment attendu pour un doublet Γ_7 fondamental, $\mu_{eff} = 1.24\mu_B$ et celui du multiplet entier, $\mu_{eff} = 2.54\mu_B$. Cette valeur a été interprétée comme étant le résultat d'une contribution de l'interface. En supposant qu'une contribution de l'ordre de 50% du signal mesuré provient de l'interface et que le moment effectif du massif à basse température est celui du doublet Γ_7 , nous avons évalué le moment effectif de l'interface : $\mu_{eff}(Ce/W) = 1.81\mu_B$. Cette valeur peut être engendrée par un doublet fondamental défini par le champ cristallin uniaxial présent à l'interface. Cette évaluation est aussi en accord quantitatif avec la susceptibilité à haute température : pour un champ cristallin à l'interface important donnant un moment de l'interface indépendant de la température, nous devrions observer une valeur de $\mu_{eff}(50\%) = 2.2\mu_B$, à comparer avec les $2.12\mu_B$ mesurés.

Dans notre analyse, ces effets d'interface sont dominants pour les propriétés magnétiques et électroniques à basse épaisseur. Nous avons ainsi observé une réduction de l'évolution thermique du taux d'occupation de niveau $4f$, n_f , qui peut être attribuée à la disparition de la contribution du massif, jugée responsable de cette évolution. Une autre possibilité serait la présence d'une

déformation qui induirait un champ cristallin plus important dans la partie massif. En outre, dans les couches les plus minces, le moment magnétique effectif est faiblement augmenté en accord avec un moment plus important à l'interface. Nous avons aussi observé une diminution significative de θ_p , allant de -9K dans les couches les plus épaisses à -6K dans une couche de 20\AA . Cette évolution peut être attribuée à une plus faible valeur de T_K (ou de l'interaction RKKY) à l'interface, ou bien à une diminution de T_K dans la couche entière soit par l'influence d'un changement de structure électronique dans la couche entière, soit par un effet lié à la réduction de la dimensionnalité. Qualitativement les propriétés évoluent peu avec l'épaisseur et il est difficile de quantifier une éventuelle influence de la dimensionnalité.

Les effets de l'épaisseur sont plus importants pour les propriétés de transport, où nous avons observé une augmentation importante de la résistivité magnétique, accompagnée d'un changement de signe de la magnétorésistance qui devient négative, quand l'épaisseur diminue. Cette augmentation peut difficilement être attribuée à un changement de la contribution Kondo à la résistivité. Elle semble tout de même être liée au caractère magnétique de *Ce*, étant donnée la grande différence de comportement observée entre *Ce* et *La*. Il est possible que ce comportement résulte d'un phénomène d'interférence entre l'effet Kondo et différentes contributions ayant une grande importance à basse épaisseur telles que les interactions électrons-électrons, la localisation faible et la rugosité.

Au titre des perspectives, il serait indispensable de compléter cette étude à très basse température. Une étude du dichroïsme à très basse température nous donnerait en effet des informations clé concernant les états fondamentaux en fonction de l'épaisseur et permettrait d'observer un éventuel ordre magnétique. L'étude des propriétés critiques en fonction de la dimensionnalité dans un tel système serait aussi très intéressante. En outre la grande sensibilité de la technique de dichroïsme devrait autoriser l'étude d'une monocouche de *Ce*, système idéal au moins au niveau magnétique, pour l'étude d'un réseau Kondo 2D.

L'utilisation d'autres types de substrats permettrait finalement de faire varier les paramètres de maille dans le plan, et ainsi de changer les interactions Kondo et RKKY pour explorer le diagramme de phase associé avec le réseau Kondo.

VII. ESTIMATION DU POIDS DU CANAL $4f^0$, r , DANS LE SPECTRE XAS

La détermination du poids r du canal $4f^0$ dans le spectre d'absorption est délicate pour les raisons suivantes :

c) La faible intensité de ce canal.

3. L'existence de structures du canal $4f^d$ proches de la structure associée à la contribution $4f^0$, surtout au seuil M_4 .

Le fait que l'estimation de r dépend de façon sensible de l'emplacement du saut vers le continuum, souvent caractérisé par une fonction \tanh .

Ces sources d'erreur impliquent que l'estimation de r peut dépendre de la méthode utilisée, ce qui complique la comparaison entre différentes expériences. Ce problème motive une explication un peu plus technique. Dans cette annexe nous décrivons comment nous avons estimé r dans ce travail, en utilisant deux étapes :

1. Estimation de la forme des spectres à l'aide d'une somme de Lorentziennes au voisinage du seuil $4f^0$, en vue de définir le signal de fond.
2. Détermination du poids r par comparaison avec un spectre de référence sans contribution $4f^0$.

1. Estimation du signal de fond par ajustement de Lorentziennes

La forme des spectres a été estimée à chaque seuil par ajustement de trois Lorentziennes, une située

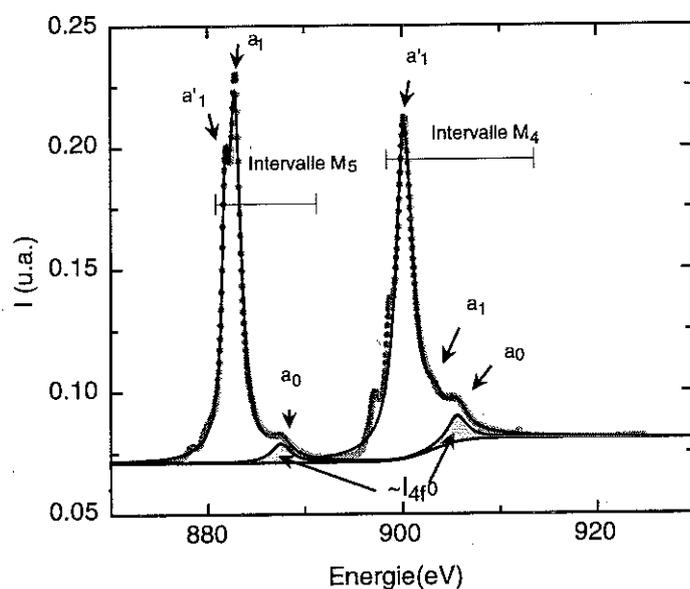


Figure VII-1. Illustration de l'estimation du poids $4f^0$ aux seuils $M_{4,5}$ par l'ajustement de I_{XAS} . Les valeurs des paramètres pour la fonction \tanh sont $E_c=903\text{eV}$ et $k=0.33\text{eV}^{-1}$.

Tableau VII-1. Valeurs des paramètres utilisés dans les fonctions I_{XAS} aux différents seuils. Les valeurs indiquées avec une étoile sont ajustables. La largeur à mi-hauteur du canal $4f^0$ est $\Delta_{LMH}=2/\sqrt{K_1}=2.4\text{eV}$.

	a_1	K_1	m_1	a_2	K_2	m_2	a_3	K_3	m_3
	(u.a.)	(eV ⁻²)	(eV)	(u.a.)	(eV ⁻²)	(eV)	(u.a.)	(eV ⁻²)	(eV)
M_4	0.011	0.70	5.25	0.011	0.79	3.0	0.135	0.91*	900.2
M_5	0.008	0.69	5.71	0.14	1.72	1.01	0.075	6.53	881.8

sur le canal $4f^0$ et les deux autres sur les pics de $4f^1$ les plus proches de la contribution $4f^0$. En outre nous avons inclus une fonction tanh, qui permet de décrire les transitions vers le continuum. Le spectre au voisinage de la contribution $4f^0$ est ainsi décrit par une fonction I_{XAS} :

$$I_{XAS} = \frac{a_0}{(1 + K_0(E - m'_1 - m_0)^2)} + \frac{a_1}{(1 + K_1(E - m'_1 - m_1)^2)} + \frac{a'_1}{(1 + K'_1(E - m'_1)^2)} + \Delta \{1 + \tanh(k(E - E_c))\} + I_0$$

Où E_c définit le centre de la fonction tanh et I_0 est l'intensité avant le seuil M_5 . m_0 et m_1 indiquent la position des deux premières Lorentziennes par rapport à la troisième. La première Lorentzienne est associée au canal $4f^0$ et les deux autres servent de référence pour l'emplacement des pics et donnent l'estimation du signal de fond. Les structures ajustées à chaque seuil sont indiquées sur la figure VII-1 et les paramètres utilisés de la fonction I_{XAS} sont donnés dans le tableau VII-1. Sur la figure VII-1 nous avons aussi illustré un exemple de l'ajustement de l' I_{XAS} , effectué dans les intervalles d'énergie montrés sur la figure VII-1, à chaque seuil.

Selon cette méthode le poids de $4f^0$ peut naturellement être estimé à partir de la Lorentzienne ajustée pour cette contribution (voir la figure VII-1). Cette méthode est cependant indirecte ; de plus, l'ajustement au seuil M_4 dépend fortement de l'emplacement du saut des transitions vers le continuum. Pour éviter ce problème et pour effectuer une estimation plus directe nous avons choisi de déterminer r à partir de la comparaison avec une fonction de référence, I_{4f^1} , dans laquelle la contribution $4f^0$ a été soustraite. C'est ce qui est expliqué dans le paragraphe suivant.

2. Estimation par l'ajustement par une fonction I_{4f1}

Le spectre de référence I_{4f1} a été construit à partir d'un spectre expérimental (échantillon 3_2.5, $d=70\text{\AA}$ à $T=250\text{K}$) qui a été ajusté aux seuils M_4 et M_5 par la fonction I_{XAS} décrite ci-dessus. L'amplitude a_0 a ensuite été mise à zéro et les points expérimentaux ont été ramenés sur la ligne de base ainsi définie. Cette procédure est illustrée sur la figure VII-2. Le spectre fictif ainsi créé a ensuite été utilisé pour estimer la contribution $4f^0$ pour tous les spectres, en ajustant une fonction I_{4f1} créée à partir d'une interpolation 'spline' du spectre fictif :

$$I_{4f1} = a \text{ spline}(E - \Delta E) + \Delta y$$

Où a , ΔE et Δy sont des variables ajustables. Le résultat d'un tel ajustement est illustré sur la figure VII-3. Le poids de $4f^0$ est ensuite obtenu par simple intégration de $I_{\text{expérimentale}} - I_{4f1}$. Cette méthode introduit une erreur systématique associée à la détermination du spectre fictif qui n'excède pas quelques %. L'incertitude sur l'estimation est alors principalement associée à l'incertitude sur l'intensité de l'intégrale totale, I_{tot} , elle aussi dépendant de l'emplacement du saut vers le continuum. Cette incertitude est de l'ordre de $\Delta I/I \sim 2\%$.

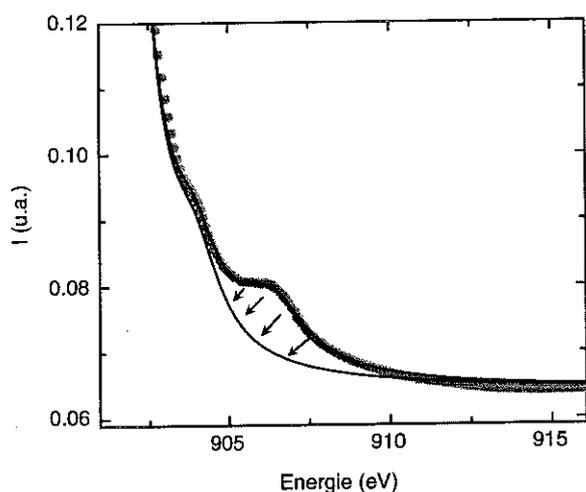


Figure VII-2. Création du spectre fictif à partir du spectre obtenu pour l'échantillon 3_2.5 (série 3) d'épaisseur $d=70\text{\AA}$. Après ajustement de la fonction I_{XAS} les points expérimentaux ont été ramenés sur la ligne de base. Le spectre ainsi obtenu a été utilisé pour créer I_{4f1} .

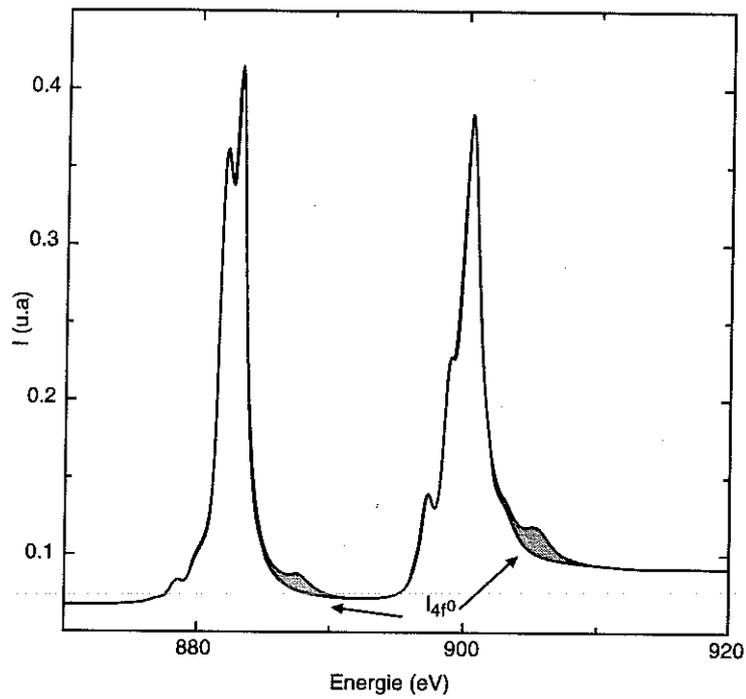


Figure VII-3. Illustration de l'ajustement de la fonction I_{4f^0} au spectre d'un échantillon de la série 1 d'épaisseur $d=90\text{\AA}$. On remarque la reproductibilité de la forme des deux spectres, celui de référence et celui à ajuster qui proviennent des deux séries différentes.

VIII. EVALUATION DU MOMENT MAGNETIQUE A PARTIR DES SPECTRES DE DICHROÏSME

Pour de faibles champs et à haute température, l'évaluation du moment magnétique à partir de règles de somme devient très délicate : la difficulté principale concerne la définition de la ligne de base qui n'est pas strictement égale à zéro et qui donne une contribution non-négligeable aux différentes intégrales. Une première approche consiste à réaliser un ajustement manuel de la ligne de base. Cette méthode introduit cependant une certaine

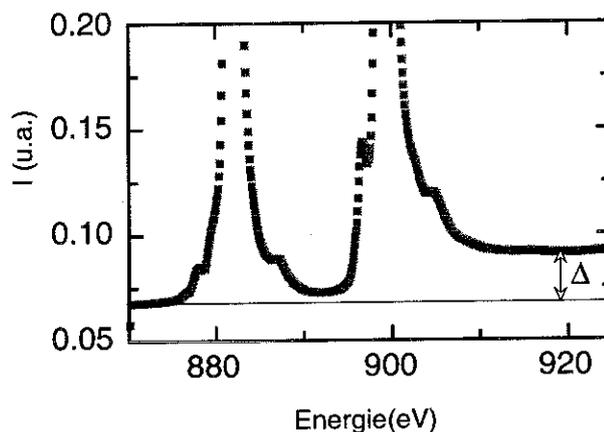


Figure VIII-1 Illustration du saut vers le continuum, Δ , utilisé pour normaliser les spectres.

subjectivité. Nous avons préféré appliquer les règles de somme à quelques spectres de référence pour lesquels les erreurs d'analyse sont minimales dans le but de déterminer un facteur de conversion, β , entre le moment estimé à partir des règles de somme et une amplitude normalisée du spectre XMCD au seuil M_4 . Ensuite, ce facteur β a permis d'estimer l'aimantation à partir des autres spectres en utilisant l'amplitude normalisée, sans utiliser expressément les règles de somme. L'évaluation du moment magnétique s'effectue alors en quatre étapes.

- Estimation du saut d'intensité vers le continuum, Δ , proportionnel à la quantité de Ce sondé (voir la figure VIII-1). Cette estimation est relativement directe. Des erreurs peuvent cependant être introduites pour de faibles signaux XAS, pour lesquels le fond continu peut être important, ce qui n'est pas le cas pour les mesures des échantillons de la série 1
- L'amplitude (ou l'intensité) du spectre XMCD est estimée par comparaison avec un spectre de référence obtenu pour l'échantillon d'épaisseur $d=20\text{\AA}$ à $T=5\text{K}$ et $\mu_0H=2\text{T}$ (voir la figure VIII-2). Ce spectre a été ajusté par une fonction spline, utilisée comme fonction de référence I_{XMCD} . L'amplitude a du spectre traité est estimée ensuite par ajustement, avec deux paramètres

variables supplémentaires, le décalage en énergie ΔE et l'intensité, Δy . On ajuste alors la fonction ;

$$I_{\text{xmcd}} = a \text{ spline } (E - \Delta E) + \Delta y.$$

Où a est égal à 1 pour le spectre de référence.

- L'amplitude normalisée est estimée à partir de :

$$\text{amp} = a/\Delta$$

4. Le moment magnétique est estimé en utilisant le facteur de conversion β :

$$m = \beta \text{ amp}$$

Où $\beta = 1.87 \pm 0.06$, a été déterminé à partir des valeurs de $m = 0.18$ (obtenues à partir de l'application de la règle de somme) et de $\text{amp} = 97$, (obtenu à partir de la procédure de normalisation) pour l'échantillon d'épaisseur $d = 180 \text{ \AA}$ à $T = 5 \text{ K}$ et $\mu_0 H = 5 \text{ T}$ (c.f. la figure V-X et le tableau V-X).

Cette méthode est basée sur un principe de reconnaissance de forme et a l'avantage de donner un bon ajustement même pour des signaux très faibles. Sur les figures VIII-2 à VIII-5, nous montrons

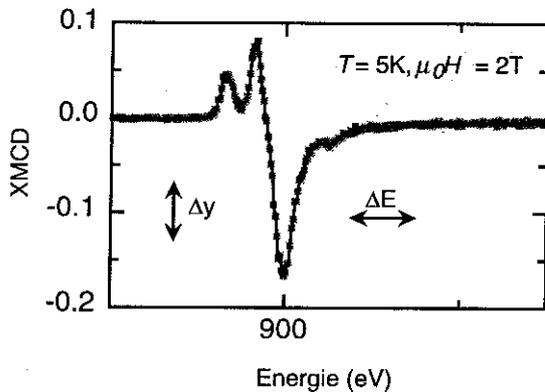


Figure V-III-2 Ajustement du spectre de référence, ($d = 90 \text{ \AA}$ à $T = 5 \text{ K}$), à l'aide d'une fonction spline, permettant de créer la fonction I_{XMCD}

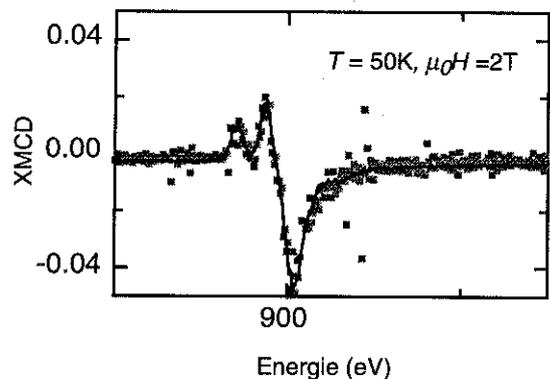


Figure VIII-3. Ajustement du spectre dichroïque de l'échantillon $d = 90 \text{ \AA}$ à $T = 50 \text{ K}$

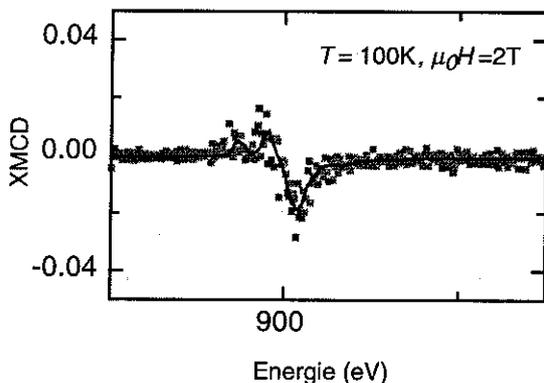


Figure VIII-4. Ajustement du spectre dichroïque de l'échantillon $d = 90 \text{ \AA}$ à $T = 100 \text{ K}$

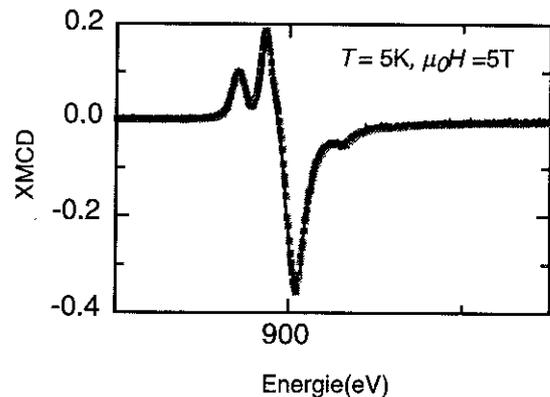


Figure VIII-5. Ajustement du spectre dichroïque de l'échantillon $d = 180 \text{ \AA}$ à $T = 5 \text{ K}$ et $\mu_0 H = 5 \text{ T}$, utilisé pour déterminer β .

quelques exemples d'ajustement du spectre de référence à des spectres de faible intensité. Les valeurs de amp et m estimées à partir de ces spectres sont reportées dans le tableau VIII-1.

On remarque finalement que la validité de la méthode repose sur l'hypothèse que la forme du spectre dichroïque est conservée. A priori, cette hypothèse est valable tant que le peuplement des niveaux reste à l'intérieur du même multiplet, indépendant du champ magnétique et de la température.

Tableau VIII-1. Valeurs obtenues à partir des ajustements présentés sur les figures. On remarque que le moment magnétique estimé pour l'échantillon d'épaisseur $d=180\text{\AA}$ est obtenu à partir des règles de somme sur ce spectre et que le facteur β est déterminé à partir de cette valeur ! Les erreurs données sur m tiennent compte des incertitudes sur a et β ($\sim 3.4\%$). Des contributions liées à la dérive en énergie n'ont pas été incluses.

Epaisseur (\AA)	IX. (K)	T	$\mu_0 H$ (T)	Δ	a	amp	m (μ_B)
90	5	2	0.0235	1	43.224	0.081 ± 0.002	
90	50	2	0.0224	0.26 ± 0.06	11.6 ± 1.4	0.02 ± 0.003	
90	100	2	0.0237	0.11 ± 0.014	4.7 ± 0.3	0.009 ± 0.001	
180*	5	5	0.02196	2.136 ± 0.03	97.2 ± 0.7	0.183 ± 0.005	

Bibliographie :

- [Allen,1992] J. W. Allen and L. Z. Liu, *Phy. Rev. B* **46**, 5047-5054 (1992).
- [Andrei,1980] N. Andrei, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 379 (1980).
- [Andrews,1995] A. B. Andrews et al., *Physica B* **206&207**, 83-85 (1995).
- [Andrews,1995] A. B. Andrews, J. J. Joyce, A. J. Arko, *et al.*, *Phys. Rev. B* **51**, 3277 (1995)
- [Aoki,1996] Y. Aoki, H. Sato, Y. Komaba, *et al.*, *Phys. Rev. B* **54**, 12172-12175 (1996).
- [Arrend,1998] M. Arrend et. al, *Phys. Rev. B* **57**, 2174 (1998).
- [Beaurepaire,1997] E. Beaurepaire, B. Carrière, and J.-P. Kappler, editeur de *Magnetism and Synchrotron Radiation* (les éditions de physique, 1997).
- [Berg,1994] C. Berg, S. Raaen, A. Borg, and H. J. Venvik, *Phys. Rev. B* **50**, 1976 (1994).
- [Bergmann,1991] G. Bergmann, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2545 (1991).
- [Bickers,1987] N. E. Bickers, D. L. Cox, and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **36**, 2036-2079 (1987).
- [Blachly,1992] M. A. Blachly and N. Giordano, *Phys. Rev. B* **56**, 2951-2957 (1992).
- [Blachly,1994] M. A. Blachly and N. Giordano, *Phys. Rev. B* **49**, 6788-6793 (1994).
- [Bugardt,1976] P. Bugardt, K. A. G. Jr., D. C. Koskenmaki, D. K. Finnemore, and J. O. Moorman, *Phys. Rev. B* **14**, 2995-3006 (1976).
- [Camley,1989] R. E. Camley and J. Barnas, *Phys Rev.Lett.* **63**, 664-667 (1989).
- [Carra,1993] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 694-697 (1993).
- [Chandrasekhar,1994] V. Chandrasekhar and e. al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2053-2056 (1994).
- [Chopra,1969] Chopra, *Thin film phenomena* (McGraw-Hill, 1969).
- [Coleman,1984] P. Coleman, *Phys. Rev. B* **29**, 3035 (1984).
- [Coqblin,1980] B. Coqblin, in *Magnetisme of metals and alloys*, edited by M. Cyrot (North-Holland, North-Holland, 1980), p. 295-377.
- [Coqblin,1969] B. Coqblin and J. R. Schrieffer, *Phys Rev.* **185**, 847 (1969).
- [Crépieux,1998] A. Crépieux and C. Lacroix, submitted to SCES 98 (1998).
- [Datta,1995] S. Datta, *Electronic transport in mesoscopic systems*, Cambridge, 1995).

- [Delobbe,1998] A. Delobbe, A.-M. Dias, M. Finazzi, *et al.*, *Europhys. Lett.* **43**, 320-325 (1998).
- [Dimmich,1985] R. Dimmich, *J. Phys F: Met. Phys.* **15**, 2477-2487 (1985).
- [Eb,1998] J. W. v. d. Eb, S. L. Friedman, D. v. d. Marel, and Z.-X. Shen, *Physica B SCES' 98* (1998).
- [Elmers,1995] H.-J. Elmers, *Int. J. Mod. Phys.* **B9**, 3115 (1995).
- [Fargues,1994] D. Fargues, A. Gally, and J. J. Ehrhardt, *Thin Solid Films* **252**, 105-110 (1994).
- [Fazekas,1991] P. Fazekas and E. Muller-Hartmann, *Z. Phys. B* **85**, 285-300 (1991).
- [Finazzi,1995] M. Finazzi and e. al., *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4654-4657 (1995).
- [Fishman,1989] G. Fishman and D. Calecki, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1302-1305 (1989).
- [Fruchart,1998] O. Fruchart, Thèse(Université Joseph Fourier, Grenoble, 1998).
- [Fuggle,1983] J. C. Fuggle, F. U. Hillebrecht, J. M. Esteva, *et al.*, *Phys. Rev. B* **27**, 4637-4663 (1983).
- [Gibaud,1993] A. Gibaud, R. A. Cowley, D. F. Mcmorrow, R. C. C. Ward, and M. M. R. Wells, *Phys. Rev. B* **48**, 14463-14471 (1993).
- [Gibaud,1995] A. Gibaud, D. F. McMorro, and P. P. Swaddling, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 2645-2654 (1995).
- [Granier,1997] M. Granier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **56**, 11399 (1997).
- [Granier,1998] M. Granier, D. Purdie, K. Breuer, M. Hengsberger, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **58**, 3515 (1998).
- [Groten,1998] D. Groten, G. J. C. V. Baarle, R. W. A. Hendiks, *et al.*, *Physica B Submitted SCES 98'* (1998).
- [Gu,1991] C. Gu, X. Wu, C. G. Olson, and D. W. Lynch, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1622-1625 (1991).
- [Gunnarsson,1983] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **28**, 4315-4341 (1983).
- [Gunnarsson,1983] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 604-607 (1983).
- [Gunnarsson,1985] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, *Phys. Rev. B* **31**, 4815-4834 (1985).

- [Gunnarsson,1987] O. Gunnarsson and K. Schönhammer, in *Handobook of the Physics of Rare Earths*,, edited by J. K.A. Gschneider, L. Eyring and S. Hufner (Elsvier Science Publishers B.V., 1987), Vol. 10, p. 103-163.
- [Haesendonck,1987] C. v. Haesendonck, J. Vranken, and Y. Bruynseraede, *Phys Rev. B* **58**, 1968-1971 (1987).
- [Hewson,1997] A. C. Hewson, *The Kondo Problem to Heavy Fermions* (Cambridge University Press, Cambridge, 1997).
- [Homma,1987] H. Homma, K. Y. Yang, and I. K. Schuller, *Phys Rev. B.* **36**, 9435-9438 (1987).
- [Iglesias,1997] J. R. Iglesias, C. Lacroix, and B. Coqblin, *Phys. Rev. B.* **56** (1997).
- [Jaren,1998] S. Jaren, Thèse(Université Josphe Fourier, Grenoble, 1998).
- [Jarlborg,1997] T. Jarlborg, E. G. Moroni, and G. Grimvall, *Phys. Rev. B.* **55**, 1288-1291 (1997).
- [Johansson,1995] B. Johansson, I. A. Abrikosov, M. Aldén, A. V. Ruban, and H. L. Skriver, *Physical Review Letters* **74**, 2335-2338 (1995).
- Kaindl,1984] G. Kaindl, G. Kalkowski, W. D. Brewer, B. Persheid, and F. Holtzberg, *J. Appl. Phys.* **55**, 1910-1915 (1984).
- [Kierren,1994] B. Kierren, F. Bertran, T. Gourieux, and G. Krill, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, L201-L206 (1994).
- [Kierren,1993] B. Kierren, T. Gourieux, F. Bertran, and G. Krill, *Applied Surface Science* **68**, 341-345 (1993).
- [Klose,1994] F. Klose, O. Schulte, F. Rose, *et al.*, *Physical Review B* **50**, 6174-6183 (1994).
- [Koskenmaki,1978] D. C. Koskenmaki and K. A. G. Jr., in *Handbook on the Physics of Rare Earths*, edited by N.-H. P. Company, 1978), p. 337-377.
- [Koskimaki,1974] D. C. Koskimaki and K. A. G. Jr., *Phys. Rev.B* **10**, 2055 (1974).
- [Lacroix,1979] C. Lacroix and M. Cyrot, *Phys. Rev. B* **20**, 1969 (1979).
- [Levy,1990] P. M. Levy, S. Zhang, and A. Fert, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1643-1646 (1990).
- [Lin,1987] C. L. Lin, A. Wallash, J. E. Crow, and T. Mihalisin, *Phys. Rev. Lett* **58**, 1232 (1987).

-
- [Liu,1992] L. Z. Liu and J. W. Allen, Physical Review B **45**, 8934-8941 (1992).
- [Liu,1976] S. H. Liu, K. A. G. Jr., and S. Legvold, J. Phys. F **6**, L55-L58 (1976).
- [Maekawa,1985] S. Maekawa, S. Takahashi, S. Kashiba, and M. Tachiki, J. Phys. soc. Japn. **54**, 1955-1963 (1985).
- [Mahon,1997] M.I. McMahon and R.J. Nelmes, Phys. Rev. Lett. **78**, 3884 (1997).
- [Mikhailov,1998] G. M. Mikhailov, A. V. Chernykh, S. V. Dubonos, *et al.*, Submitted to Nature (1998).
- [Mikulik,1997] P. Mikulik, Thèse (Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997).
- [Nozières,1974] Nozières, J. Low Temp. Phys. **17**, 31 (1974).
- [Ohkawa,1983] F. J. Ohkawa, H. Fukuyama, and K. Yosida, J. of the Phys. Soc. of Japan **52**, 1701-1709 (1983).
- [Parrott,1965] Parrott, Proc. Phys. Soc. London **85**, 1143 (1965).
- [Rajan,1982] V. T. Rajan, Phys. Rev. Lett. **51**, 308 (1982).
- [Robaut,1995] F. Robaut, Thèse(UFJ, Grenoble, 1995).
- [Rocher,1962] Y. A. Rocher, Thèse d'état (Orsay, 1962).
- [Roth,1996] C. Roth, C. Sürgers, and H. v. Löhneysen, Phys. Rev. B **54**, 3454-3461 (1996).
- [Rothman,1997] J. Rothman, D. Givord, and C. Meyer, JMMM **165**, 202-204 (1997).
- [Sato,1997] N. Sato and e. al., ICMFS-97 , 118-119 (1997).
- [Schillé,1994] J. P. Schillé, F. Bertran, M. Finazzi, *et al.*, Phys. Rev. B **50**, 2985-2989 (1994).
- [Schillé,1993] J. P. Schillé, J. P. Kappler, P. Sainctavit, *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 9491-9496 (1993).
- [Schlottmann,1989] P. Schlottmann, Phys. Rep. **1 & 2**, 1-119 (1989).
- [Schrieffer,1966] J. R. Schrieffer and P. A. Wolf, Phys.Rev. **149**, 491 (1966).
- [Shen,1997] J. Shen, P. Ohresser, C. V. Mohan, *et al.*, ICMFS 97' (1997).
- [Soffer,1967] S. B. Soffer, J.Appl. Phys. **38**, 1710 (1967).
- [Tanaka,1995] Y. Tanaka, M. Kamei, and Y. Gotoh, Surface Science **336**, 13-18 (1995).
- [Tesanovic,1987] Z. Tesanovic, J. Phys. C **20**, L829-L834 (1987).

- [Tesanovic,1986] Z. Tesanovic, M. V. Jaric, and S. Maekawa, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2710-2763 (1986).
- [Thole,1992] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. v. d. Laan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1943-1946 (1992).
- [Thomson,1901] J. J. Thomson, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **11**, 1120 (1901).
- [Trivedi,1988] N. Trivedi and N. W. Ashcroft, *Phys. Rev. B* **38**, 12298-12309 (1988).
- [Trygg,1995] J. Trygg, Thèse (Uppsala University, Uppsala, 1995).
- [Tsunetsugu,1997] H. Tsunetsugu, M. Sigrist, and K. Ueda, *Reviews of Modern Physics* **69**, 809-863 (1997).
- [Turchini,1994] S. Turchini, R. Delaunay, P. Lagarde, J. Vogel, and M. Sacchi, *J. Elec. Spec. and Rel. Phen.* **71**, 31-37 (1994).
- [Vescovo,1996] E. Vescovo and C. Carbone, *Phys. Rev. B* **53**, 4142-4147 (1996).
- [Vogel,1994] J. Vogel, Thèse (Katholieke Universiteit Nijmegen, 1994).
- [Wang,1997] Z. Wang, S. Wang, S. Shen, and S. Zhou, *Phys. Rev. B* **55**, 10863-10868 (1997).
- [Weschke,1998] E. Weschke, A. Höhr, G. Kaindl, *et al.*, *Phys. Rev. B* **58**, 3682-3689 (1998).
- [Wieliczka,1982] D. Wieliczka, J. H. Weaver, D. W. Lynch, and C. G. Olson, *Physical Review B* **26**, 7056-7059 (1982).
- [Wilson,1975] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975).
- [Witkowski,1997] N. Witkowski, F. Bertran, and D. Malterre, *Phys. Rev. B* **56**, 7056 (1997)
- [Yamada,1974] H. Yamada and S. Takada, *Prog. Theor. Phys.* **52**, 1077 (1974).
- [Zangwill,1988] A. Zangwill, *Physics at surfaces* (Cambridge University Press, Cambridge, (1988).

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de couches minces épitaxiées de Cérium ont été étudiées avec l'objectif de mieux connaître l'élément Ce lui-même, ainsi que d'effectuer une première étude d'un système de basse dimensionnalité présentant des propriétés de type réseau Kondo.

Les couches ont été préparées sous ultra-vide par Dépôt Laser Pulsé sur une couche tampon de W(110) ou de WNb(110), elle-même initialement épitaxiée sur un substrat d' $Al_2O_3(11-20)$. Une nouvelle méthode originale de croissance des couches tampon a été développée, qui permet une croissance parfaitement bi-dimensionnelle dès les plus faibles épaisseurs.

Les couches de Ce croissent dans la phase γ (cfc) selon les plans (111), avec une relation d'épitaxie de type Nichiyama-Wassermann. Aucune déformation n'a pu être établie dans toute la gamme d'épaisseur étudiée. Une étude de diffraction X en géométrie planaire a montré que la phase γ est conservée à basse température.

La conservation de la phase γ a ouvert la voie à l'étude approfondie des propriétés physiques de cette phase dans des couches minces. Les propriétés magnétiques et de structure électronique ont été estimées à partir de mesures de spectroscopie d'absorptions des rayons X (XAS) en lumière polarisée circulairement (XMCD) aux seuils $M_{4,5}$ de Ce.

Les dépendances thermiques de l'ensemble des grandeurs physiques correspondantes révèlent la présence d'un effet de type impureté Kondo couplé à des effets de champ cristallin, l'intensité de ce champ différant à l'interface et dans le massif. Les mesures de résistivité magnétique amènent aux mêmes conclusions mais elles révèlent en plus des effets spécifiques associés à la présence d'un réseau Kondo-Anderson. Aux basses épaisseurs une augmentation importante de la résistivité magnétique est observée, induite par des phénomènes d'interférence entre, d'une part, l'effet Kondo et, d'autre part, les interactions entre les électrons et la localisation faible.

Abstract

The structural, electronic and magnetic properties of epitaxial thin films of cerium have been studied in the aim to get a better knowledge of the element Ce itself, and to perform a first experimental study of a low dimensional system presenting Kondo lattice properties.

The films were grown under ultra high-vacuum using Pulsed Laser Deposition on a W(110) or WNb(110) buffer layer initially grown on a $Al_2O_3(11-20)$ substrate. A new original growth-method has been developed, allowing a perfect 2D growth of the buffer layer even for very thin films.

The Ce layers grow in a (111)-fcc γ -phase and with the Nichiyama-Wassermann epitaxial relation. No deformation has been established in the studied thickness range and an in plane X-ray diffraction study has revealed that the γ -phase is preserved down to low temperatures.

The conservation of the γ -phase has cleared the way for a profound investigation of the physical properties of this phase in thin films. The magnetic and electronic structure properties have been estimated from X-ray absorption measurements (XAS) with circularly polarised light (XMCD) on the $M_{4,5}$ edges of Ce. The temperature dependence of the corresponding estimated properties shows on a Kondo-impurity behaviour coupled with a crystalline field, which has a different intensity and symmetry at the interface and in the bulk part of the film. The measurement of the magnetic contribution to the resistivity gives the same conclusions, but in addition they show on specific effects associated with the presence of a Anderson-Kondo-lattice. The magnetic resistivity shows an important increase at low thickness, due to interference phenomena in-between the Kondo contribution and the contributions arising from the electron-electron interaction and weak localisation.

Mots clés :

Epitaxie

XAS

Champ cristallin

γ -Cérium

Dépôt Laser Pulsé

Effet Kondo

Couche Mince

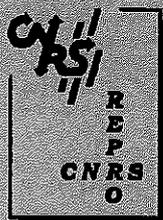
Résistivité Magnétique

Réseau Kondo

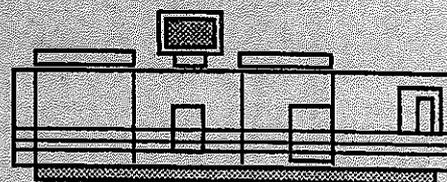
XMCD

Valence

Magnétisme



Grenoble, février 1999



Imprimé sur "Xerox 5090",
au Service Reprographie du CNRS de Grenoble.

