



HAL
open science

Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons

Noël Haddad

► **To cite this version:**

Noël Haddad. Etude des propriétés diélectriques des phases MAX par spectroscopie de pertes d'énergies des électrons. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT: . tel-00662325

HAL Id: tel-00662325

<https://theses.hal.science/tel-00662325>

Submitted on 23 Jan 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
UFR SCIENTIFIQUE D'ORSAY

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Noël HADDAD

ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DES
PHASES $M_{n+1}AX_n$ PAR SPECTROSCOPIE DE
PERTES D'ENERGIES DES ELECTRONS

Soutenue le 12 février 2009 devant le jury composé de :

Mme STEPHAN, Professeur, Université Paris-Sud, Orsay

M. CABIOC'H, Professeur, Université de Poitiers

Mme HEBERT, Professeur, EPFL, Lausanne

M. GARCIA-CAUREL, Chargé de recherche, Ecole Polytechnique

M. EKLUND, Chargé de recherche, Université de Linköping, Suède

M. HUG, Maître de recherche, ONERA, Châtillon

Mme REINING, Directeur de recherche, Ecole Polytechnique

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Laboratoire d'étude des microstructures, unité mixte CNRS-ONERA à Châtillon. Je tiens à remercier les directeurs Denis Gratias, Francois Ducastelle et Alphonse Finel de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je remercie Gilles Hug qui m'a encadré au quotidien. Sa rigueur scientifique sa discrétion et son franc parler m'ont beaucoup apporté tant du point de vue personnel que professionnel. Il a su me faire part de ses critiques et me guider tout au long de ce travail. C'est avec respect et une grande estime que je lui adresse ma reconnaissance.

Je remercie Lucia Reining ma directrice de thèse officielle que j'admire en tant que scientifique et en tant que femme. Elle a joué un grand rôle dans ma thèse. Sans elle la partie théorique n'aurait pas vu le jour. Ses précieux conseils ont toujours marqué un tournant dans ma thèse. Elle a su m'orienter et m'épauler quand j'en avais besoin. Pour tout cela je lui en serais éternellement reconnaissant et lui exprime mon entière gratitude.

Merci à Enric Garcia Caurel et à Hans Christian Weissker. Tous deux ont fait preuve d'une grande générosité à mon égard. J'ai trouvé en eux des experts et des amis dans le travail. Je suis fasciné par leur grande curiosité et rigueur scientifique et ils ont su me motiver dans les moments difficiles.

Merci à toute l'équipe de Suède qui m'a accueilli 2 fois pour la synthèse des monocristaux. Je garderais toujours le souvenir du jour ou nous sommes allés manger une glace à -3°C pour fêter la fin de l'hiver et l'apparition d'un rayon de soleil.

Je remercie Wilfried Sigle et Guillaume Wang pour la mise à disposition de leurs microscopes. Leur professionnalisme et leur bonne humeur m'ont toujours touché.

Je tiens à remercier Patrick Veyssière pour ses conseils et ses points de vues qui forcent la remise en question. Derrière cet "ours mal léché" se cache un grand technicien, pour qui la communication et la transparence sont des maîtres mots. Je crois avoir beaucoup appris en sa compagnie et le remercie pour son accessibilité. J'ai trouvé en lui un grand soutien.

Je remercie T. Cabioc'h et C. Hébert pour m'avoir autorisé à soutenir cette thèse, fruit d'un travail acharné. Je salue le reste des membres du jury et particulièrement Odile Stéphan pour l'intérêt porté aux travaux de cette thèse.

Ma famille a été présente tout au long de ce travail et je tiens à les remercier pour cela. Au cours de cette thèse deux petites créatures sont venues gonfler les rangs de la famille déjà grande. Salue à toi Rachel, salue à toi Léonore ! J'adresse une pensée particulière à ma mère qui nous a quittés trop tôt et qui aurait aimé voir l'accomplissement de ce travail.

Ma belle-famille aussi m'a beaucoup encouragé au cours de ce travail et je tiens à les remercier.

L'envie est forte de remercier mes amis qui ont contribué à leur manière à ce travail.

Je pense d'abord à Jun mon frère depuis le collège et fasciné par tout ce qu'il croise. Ta curiosité m'a toujours dit que tu aurais fait un grand chercheur. Je pense à mes frères et soeurs d'armes Umut et Shaïma. L'un a succédé à l'autre et j'ai trouvé en eux deux amis et deux scientifiques. Bien sur Nico est indissociable de Shaïma et je leur adresse à tous deux une pensée particulière en leur souhaitant beaucoup de bonheur. Enfin merci à Damien, Débo et Manon nos amis californiens. Puis je pense à Renaud, Rolland, Fabrice et Olivia, Jack (il se reconnaîtra), Giray, Cricri et Steph, Jean-Luc, Bijou et Bijette, Caro, Jean-Christophe, Eve et François, Marc et Rachel, Arnaud et Marion pour ne citer qu'eux. J'en oublie et je m'en excuse.

Dans mes amis chercheurs, ingénieurs, thésards ou post doc au labo je remercie Céline et sa fraîcheur, Mathieu mon ami australien, Sylvain, Nadi mon caribou d'origine libanaise, Jean-seb, Loïc, Lionel, Georges, Armelle ...

Enfin et je terminerais là dessus, ce travail n'aurait jamais pu être accompli sans la présence continue et inconditionnelle de Magali, ma future épouse. Son courage, sa patience, sa capacité d'écoute, sa combativité et sa bonne humeur sont des qualités qui m'ont incité à tenir le cap. Elle m'a inspiré et éclairé bien des fois. Je l'admire de m'avoir supporté et aimé durant tout ce temps.

La seule chose absolue dans un monde comme le nôtre, c'est l'humour.
Albert Einstein

Au pays des cèdres et à la Mésopotamie,
A une répartition équitable des richesses,
A ma mère.

Table des matières

Introduction	v
1 Les phases $M_{n+1}AX_n$	1
1.1 Définition et structure cristalline	1
1.2 Structure électronique	6
1.2.1 Propriétés de transport	6
1.2.2 Propriétés élastiques	7
1.3 Propriétés physiques	10
1.3.1 Propriétés mécaniques	10
1.3.2 Résistance à l'oxydation	18
1.3.3 Propriétés thermiques	22
1.3.4 Propriétés électriques	28
2 Synthèse et caractérisation	35
2.1 Différentes voies de synthèse	35
2.1.1 Pulvérisation magnétron	35
2.1.2 Compaction isostatique à chaud	39
2.2 Microscopie électronique	41
2.2.1 Présentation et fonctionnement général de l'instrument	41
2.2.2 Principe de fonctionnement	42
2.2.3 Lentilles électromagnétiques	44
2.2.4 Les interactions des électrons avec l'échantillon	44
2.3 Diffraction électronique en aire sélectionné	46
2.3.1 Diffusion par un cristal périodique	46
2.3.2 Diffraction de Bragg	47
2.3.3 Orientation cristalline, lignes de Kikuchi	50
3 Mesures expérimentales	55
3.1 L'ellipsométrie visible proche-ultraviolet	55
3.1.1 Principe de la mesure	56
3.1.2 Technique de mesure	59

3.1.3	Limite de l'étude	61
3.2	Spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS)	62
3.2.1	Les domaines d'applications	62
3.2.2	Description générale d'un spectre	63
3.2.3	Région des faibles pertes	63
3.2.4	Région des pertes lointaines	65
3.2.5	La diffusion inélastique	65
3.2.6	Instrumentation : les spectromètres et filtres en énergie	74
3.2.7	Modes d'acquisition	76
3.2.8	Méthodes de quantification	77
4	Choix d'une méthode adaptée à l'analyse EELS	83
4.1	Différentes techniques de déconvolution	84
4.1.1	Ti ₂ AlN : méthode de déconvolution	84
4.1.2	Le pic élastique	87
4.2	Aluminium, silicium et alumine	88
4.2.1	Cas d'un isolant l'alumine (Al ₂ O ₃)	88
4.2.2	Cas d'un semi-conducteur, le silicium (Si)	90
4.2.3	Cas d'un métal, l'aluminium (Al)	92
4.3	Validation de la méthode sur notre cas test Ti ₂ AlN	94
4.3.1	Optimisation de l'extraction du pic élastique	94
4.3.2	Analyse Kramers-Krönig	96
4.4	Conditions expérimentales des mesures	98
5	Résultats expérimentaux I : massif et couches minces	101
5.1	Ti ₂ AlC	101
5.1.1	Synthèses et préparation d'échantillons	101
5.1.2	EELS et HREELS	103
5.1.3	Microscopie conventionnel vs monochromateur	104
5.1.4	Fonction de perte et fonction diélectrique	106
5.1.5	Pseudofonction diélectrique et propriétés optiques	110
5.1.6	HR-EELS vs ellipsométrie et renormalisation	111
5.1.7	Propriétés de transport	116
5.2	Ti ₂ AlN	117
5.2.1	Synthèse et préparation d'échantillons	118
5.2.2	Propriétés diélectrique	118
5.2.3	Propriétés optique	123
5.2.4	HR-EELS vs ellipsométrie et renormalisation	123
5.2.5	Propriétés de transport	126
5.3	Conditions expérimentales des mesures	128

6	Résultats expérimentaux II : couches minces	129
6.1	Ti ₂ GeC, V ₂ GeC et Ti ₂ SnC	129
6.1.1	Synthèse et conditions expérimentales	129
6.1.2	HR-EELS	130
6.1.3	Fonction de pertes et fonction diélectrique	130
6.1.4	Propriétés optique	134
6.1.5	HR-EELS vs ellipsometrie et renormalisation	141
6.1.6	Propriétés de transport	145
7	Calculs ab initio de la structure électronique et des spectres	
	EELS	147
7.1	Calcul <i>ab initio</i>	147
7.2	Théorie de la fonctionnelle de la densité	149
7.2.1	Choix d'un potentiel d'échange et corrélation	150
7.3	FLAPW	151
7.3.1	Calcul optique	152
7.4	ABINIT	152
7.4.1	Approximation pseudopotentiel	152
7.4.2	Choix d'une grille de point k	153
7.4.3	Choix d'une base d'ondes planes	153
7.5	De la DFT à la TDDFT	154
7.5.1	Regime de réponse linéaire	155
7.5.2	Effets de champs locaux	156
7.5.3	Utilisation du code DP	157
7.6	Contribution des orbitales à la structure de bande de Ti ₂ AlC .	157
7.7	Densité d'état jointes dans Ti ₂ AlC	161
7.7.1	Contributions des états C- <i>s</i> aux transitions	162
7.7.2	Contributions des états Al- <i>s</i> aux transitions	164
7.7.3	Contributions des états C- <i>p</i> et Al- <i>p</i> aux transitions . .	164
7.7.4	Calculs et expérience	164
7.8	Calcul <i>ab-initio</i> du spectre de faibles pertes de Ti ₂ AlC	166
7.8.1	La convergence dans ABINIT	166
7.8.2	ABINIT et WIEN2k : structures de bandes superposées	166
7.8.3	Anisotropie des spectres optique : <i>DP</i>	168
7.8.4	Effets de champs locaux dans Ti ₂ AlC	171
7.8.5	Influence du moment transféré sur les spectres optiques	174
7.8.6	Comparaison avec l'expérience	177
8	Conclusions et perspectives	181

Introduction

Ce sujet s'inscrit dans la thématique des propriétés diélectriques, de transport et de la réponse optique des matériaux anisotropes à l'échelle microscopique. La constante volonté de miniaturisation des objets physiques et le développement de matériaux à l'échelle nanométrique engendrent d'une part de nouveaux problèmes liés au transport du courant dans ces milieux et d'autres part la découverte d'étonnantes propriétés qui en découlent. L'étude d'une classe de matériaux cristallins anisotropes de composition variées mais présentant une structure cristalline commune pourrait s'avérer être un avantage certain quant à la possibilité de moduler ces propriétés. Les phases MAX sont dans ce contexte de bons candidats pour la modulation de ces propriétés en fonction de la composition et de l'orientation. En effet, ces composés ternaires sont des carbures et/ou nitrures hexagonaux présentant une structure en nanofeuillets et de formule générale $M_{n+1}AX_n$ où $n = 1, 2$ ou 3 , M est un métal de transition, A est un élément du groupe A du tableau périodique et X est du carbone et/ou de l'azote. Sur la cinquantaine de ces phases existantes il est aujourd'hui possible d'en synthétiser une vingtaine massivement, la plupart correspondant à la composition $n=1$. Les propriétés physiques différentes en fonction de la composition et de l'orientation de ces phases ont été étudiées aussi bien expérimentalement qu'en théorie [7]. L'étude des propriétés de transport d'un milieu exige l'utilisation de méthodes et/ou théories spécifiques.

L'anisotropie de ces matériaux et les propriétés qui en découlent ne sont pas choses neuves puisqu' en 1972 Nick et coll. [1] sur les traces de Nowotny découvrent que Ti_3SiC_2 est un matériau atypique. Ils remarquent en effet que ce composé est anormalement mou pour un carbure : la dureté de ce composé s'avère en réalité anisotrope puisque la dureté dans la direction perpendiculaire aux plans de base est trois fois supérieure à celle parallèle aux plans de base. C'est Michel Barsoum de l'Université de Philadelphie qui entame la synthèse de ces phases sous forme massive. Son équipe en plus de montrer que Ti_3SiC_2 présentaient des propriétés thermiques, mécaniques, élastiques et d'oxydation intéressantes, se pencha aussi sur leurs propriétés de transport.

Il propose que les porteurs de charges ne sont pas les mêmes en fonction de l'orientation du cristal et que cela pourrait être la raison de l'annulation du pouvoir thermoélectrique de ce composé sur une très large gamme de température [2]. Au cours de la même période, des théoriciens de Pékin, Zhou et al. [3] tentent de comprendre ces différences de propriétés à travers des considérations de structure électronique. Le résultat de leurs calculs confirme le comportement anisotropique de ces phases et prédit une meilleure conductivité pour Ti_2AlC comparé à Ti_2AlN . Suite à cela, Hug et al. [4] reprennent l'étude en modifiant la structure cristallographique considérée plus stable que celle utilisée par Zhou et al. Ils confirment ainsi de leur côté l'anisotropie de ces deux composés mais démontrent une meilleure conductivité pour Ti_2AlN . Tous ces calculs utilisent un formalisme basé sur les propriétés des solides dans l'état fondamental : cependant la prédiction des propriétés de transport concerne l'étude de la réponse du milieu suite à une excitation électromagnétique. Dans ce contexte un formalisme d'états excités est donc nécessaire ; formalisme accessible par l'expérience et par des méthodes appropriées d'analyses. Du fait du manque de monocristaux en quantité suffisante, aucune étude permettant d'accéder aux propriétés diélectriques et de transport n'a jusque là été menée sur ces phases ni théoriquement, ni expérimentalement. C'est ce qui justifie notre étude.

Il s'agit donc de déterminer les propriétés diélectriques et de transport de certaines de ces phases appartenant à une nouvelle classe de carbo-nitride ternaire : les phases MAX. Les propriétés diélectriques et physiques sont mesurées par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons en microscopie électronique en transmission (EELS) et par ellipsométrie dans les domaines visibles et ultraviolets. Ces deux méthodes sont résolues angulairement en vue d'analyser l'éventuelle anisotropie des composés considérés. La démarche a consisté, dans un premier temps, à synthétiser des monocristaux par pulvérisation magnétron en collaboration avec l'Université de Linköping en Suède. Ces échantillons monocristallins nouvellement synthétisés ou ceux déjà disponibles en massifs sont préparés en vue de leur analyse en microscopie électronique en transmission. Dans une deuxième partie les différents traitements du signal utilisés pour extraire la fonction diélectrique des spectres EELS sont présentés. Les méthodes de déconvolution des pertes multiples ont été testées et une optimisation a conduit à leur réadaptation en fonction de nos acquisitions. L'analyse Kramers-Krönig nous permet ensuite d'aboutir à la fonction diélectrique complexe et aux propriétés qui en découlent. Cependant, la résolution limitée de l'instrument et l'incertitude qui règne dans la région des basses énergies ($E < 5$ eV) nous a conduit à compléter l'analyse par des mesures en ellipsométrie. Nous verrons comment l'ellipsométrie couplée avec l'EELS nous permet de déterminer une fonction diélectrique complète sur une

grande gamme d'énergie. Afin de quantifier et essayer de reproduire les propriétés mesurées expérimentalement, un modèle phénoménologique de Drude Lorentz a été utilisé. En effet, la théorie diélectrique nous apprend qu'à partir de la fonction de pertes proches mesurées en EELS et de la fonction diélectrique obtenue, il est dès lors possible, à partir de la construction d'un modèle d'en déduire certaines propriétés diélectriques et de transport. L'anisotropie est dès lors quantifiée et les propriétés physiques sont extraites du modèle à partir de l'expérience, pour différents échantillons en couches minces et en massifs, dans la troisième partie. Ces résultats ont donné lieu à une publication dans "Journal of Applied Physics" clôturant ainsi la deuxième année de thèse. La quatrième et dernière partie est dédiée aux différentes études théoriques menées pour tenter de prédire les résultats expérimentaux. Pour cela nous avons utilisé les méthodes récentes de calcul de structure électronique telles que Wien2k et ABINIT.

Chapitre 1

Les phases $M_{n+1}AX_n$

1.1 Définition et structure cristalline

Les phases $M_{n+1}AX_n$ sont des composés lamellaires hexagonaux qui cristallisent dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les Figures 1.a, b et c montrent, respectivement, la maille élémentaire des phases 211, 312 et 413. Pour chacune des configurations les plans compacts des éléments M sont intercalés entre les couches d'atomes A, les atomes X remplissant les sites octaédriques entre les couches M. L'élément A, quant à lui se situe au centre de prismes trigonaux qui forment des sites de volume plus grand que celui des sites octaédriques M_6X (identiques à ceux trouvés dans les structures cubiques de type NaCl), et qui sont donc à même d'accueillir des atomes A plus gros. La principale différence entre les structures de la figure 1.1 est le nombre de couches d'atomes M séparant les couches d'atomes A. Cette différence est cependant fondamentale puisqu'elle est, en particulier, à l'origine des propriétés mécaniques de ces phases.

Les tableaux 1.1 et 1.2 dressent la liste de la plupart des phases $M_{n+1}AX_n$ connus à ce jour. La configuration électronique de l'élément M est présentée en ligne et celle de l'élément A en colonne. Notons que ce sont les groupes IIIA et IVA de la classification périodique (sp^1 , sp^2) qui dominent pour la formation de ces phases; cette remarque concerne aussi bien les phases 211 que 312 et 413. Pour $n = 2$, à dater d'aujourd'hui, il existe seulement 4 phases : Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_3AlC_2 et Ti_3SnC_2 . Il n'existe pas à ce jour de nitrures possédant cette configuration. Les 4 phases pour lesquelles $n = 3$ sont Ti_4AlN_3 , Ti_4SiC_3 , Ti_4GeC_3 , Ta_4AlC_3 .

L'agencement en plans atomiques purs des phases $M_{n+1}AX_n$ montre la ressemblance étroite de ces phases avec les composés binaires stoechiomé-

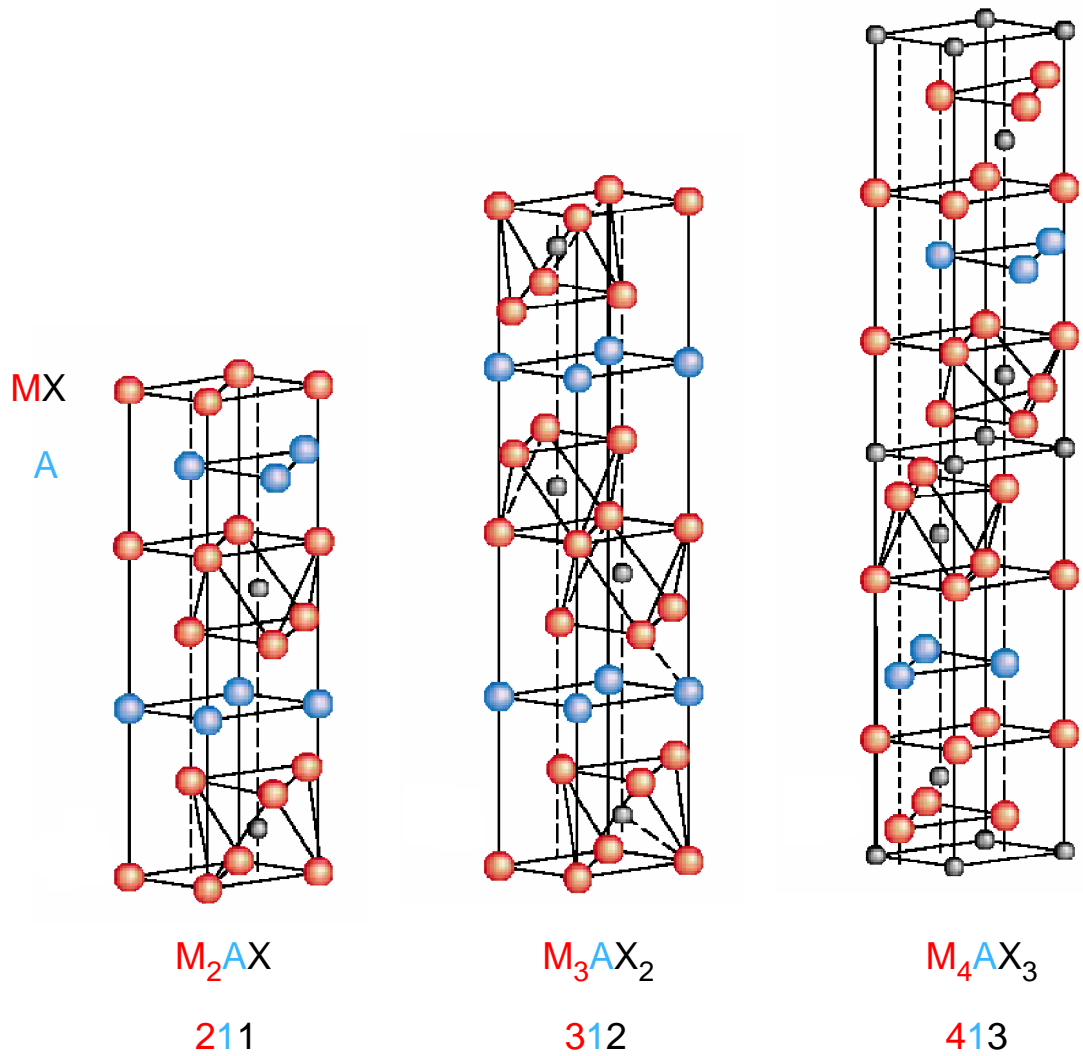


FIG. 1.1 – Les trois structures caractérisant les phases MAX

TAB. 1.1 – Différentes phases 211 connues (d'après Jeitschko et al. [5], Nowotny [6] et Barsoum [7]).

	A s^2	A s^2p^1	A s^2p^2	A s^2p^3	A s^2p^4
M $3d$	Ti ₂ CdC	Sc ₂ InC Ti ₂ {Al, Ga, In, Tl}C V ₂ {Al, Ga}C Cr ₂ {Al, Ga}C Ti ₂ {Al, Ga, In}N V ₂ GaN Cr ₂ GaN	Ti ₂ {Ge, Sn, Pb}C V ₂ GeC Cr ₂ GeC	V ₂ {P, As}C	Ti ₂ SC
M $4d$		Zr ₂ {In, Tl}C Nb ₂ {Al, Ga, In}C Mo ₂ GaC Zr ₂ {In, Tl}N	Zr ₂ {Sn, Pb}C Nb ₂ SnC	Nb ₂ {P, As}C	Zr ₂ SC Nb ₂ SC
M $5d$		Hf ₂ {In, Tl}C Ta ₂ {Al, Ga}C	Hf ₂ {Sn, Pb}C Hf ₂ SnN		Hf ₂ SC

TAB. 1.2 – Les phases 312 et 413 connues.

	A s^2p^1	A s^2p^2
M $3d$	Ti ₃ AlC ₂	Ti ₃ {Si, Ge}C ₂
M $3d$	Ti ₄ AlN ₃	Ti ₄ {Si, Ge}C ₃
M $5d$	Ta ₄ AlC ₃	

triques MX. Les figures 1.2. a et b montrent la corrélation existante entre les paramètres de maille, a et c , en fonction des distances intermétalliques, d_{m-m} , des phases binaires correspondantes. Comme illustré dans la figure 1.2 la corrélation est quasiment parfaite.

Les figures 1.3. a et b représentent la dépendance du paramètre c et de d_x , le diamètre de l'élément X des phases ternaires en fonction des distances d_a le diamètre de l'élément A, respectivement. Sur ces figures nous remarquons que :

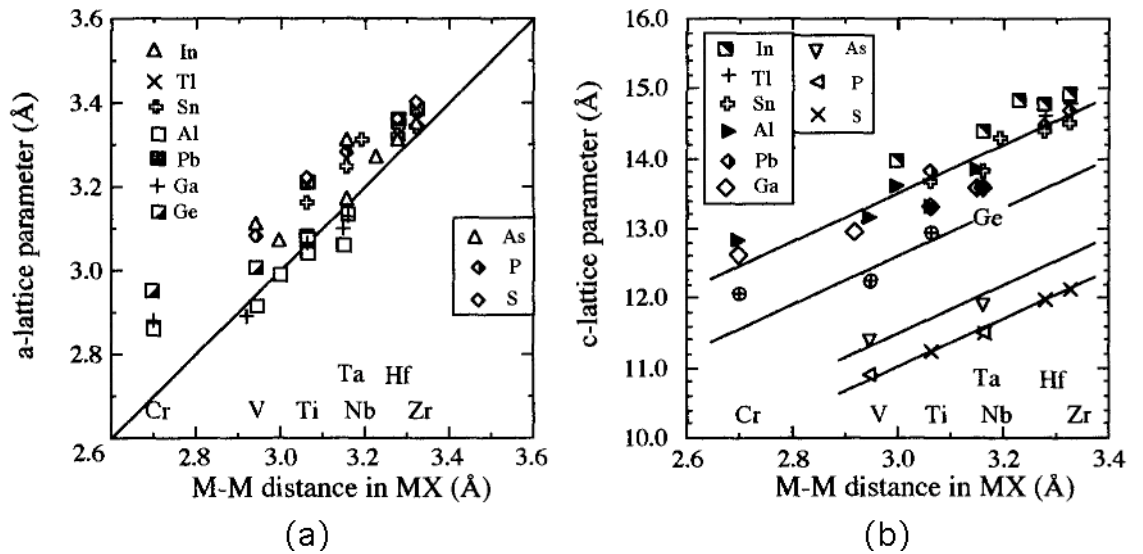


FIG. 1.2 – Paramètre de maille a et c en fonction des distances intermétalliques d_{m-m} [8]

- Deux groupes de phases $M_{n+1}AX_n$ se distinguent par la valeur de c en fonction de d_{m-m} : l'un contient les éléments phosphore (P), soufre et arsenique. L'autre groupe contient les autres éléments. Les composés contenant du Germanium (Ge) se situent entre ces deux groupes.
- le paramètre de maille c augmente linéairement avec la diamètre de l'atome A
- le rapport c/a varie de 3.5 à 4.6. Ce sont les éléments P, S et As qui présentent le plus petit rapport c/a suivi par le Ge,... Par conséquent on pourrait penser que les éléments A et X sont dans des sites interstitiels entre les plans métalliques. Dans le cas des phases 211, l'axe c est environ 4 fois supérieur au paramètre a . Pour les phases 312, le rapport c/a est environ égal à 6 [9, 10]. Les phases 413 ont un rapport c/a de

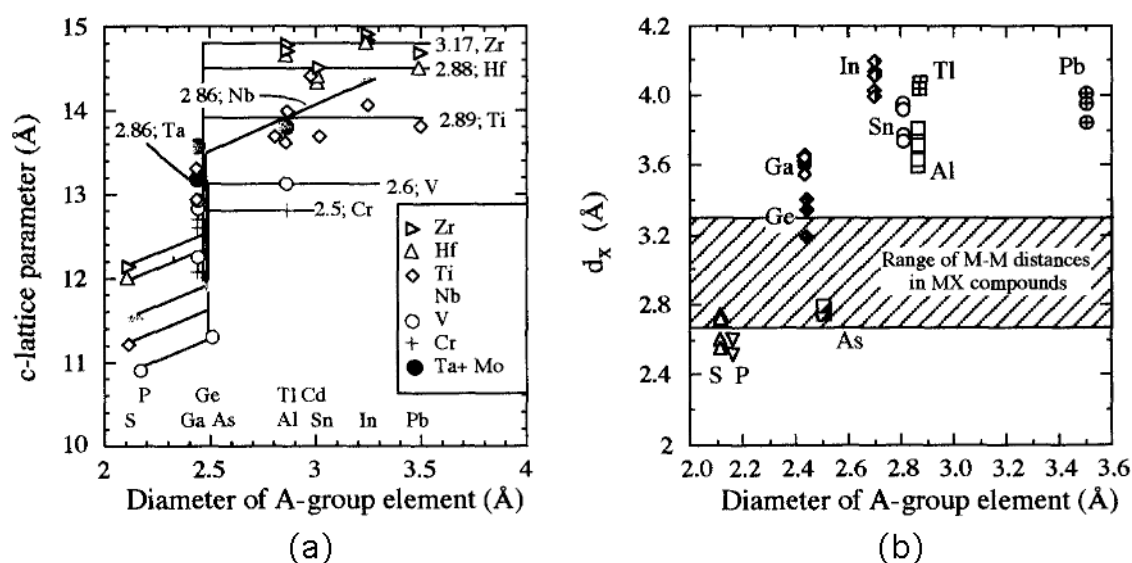


FIG. 1.3 – Paramètre de maille c en fonction du diamètre des atomes A en (a). En (b) est représenté le diamètre des atomes X en fonction du diamètre des éléments A [7]

8 [11, 12].

- la relation entre la valeur du paramètre c et le diamètre des atomes A d_A est plus compliquée, puisque non linéaire. On observe en effet 3 régimes différents (Fig. 1.3.a). Pour $d_A < 2.5$ Å, le paramètre c est relativement petit et croît avec d_A . Autour de 2.5 Å, il y a une forte dépendance de c avec le paramètre d_A . Pour $d_A > 2.5$ Å, le paramètre c est quasiment indépendant de d_A sauf pour les composés contenant du Nb et du Ti. Une explication pourrait être que lorsque les atomes A sont suffisamment petits, des liaisons d-d entre les couches de métal peuvent se former. Lorsque $d_A > 2.5$ Å, ces liaisons ne se formeraient donc pas et si elles se forment elles sont faibles. L'axe c croît conformément à cette hypothèse illustrée par la Fig. 1.3. b où d_x est tracé fonction de d_A .

Notons que ces phases permettent de former un grand nombre de solutions solides. Il est en effet possible de former des solutions solides sur les sites M, A, X, par substitutions ou combinaisons. Par exemple il est possible de former $Ti_2AlC_{0.8-X}N_X$, avec x compris entre 0 et 0.8 à 1490°C, mais également $(Ti, Cr)_2AlC$, $(Ti, V)_2SC$, $(Nb, Zr)_2AlC$, $(Ti, Nb)_2AlC...$ [7]. Ceci offre la possibilité de moduler les propriétés physiques en fonction de la composition et cela

pour des matériaux de structures cristallines identiques et géométriquement semblables.

1.2 Structure électronique

1.2.1 Propriétés de transport

Il est bien établi maintenant que les trois types de liaisons (métallique, covalente et ionique) existent dans les composés TiC et TiN [8]. Pour ces deux composés la densité d'état au niveau de Fermi n'est pas nulle. Pour TiC, E_f est située à un minimum ; pour TiN, E_f est située à l'énergie des états d-d du titane, Ti. Le caractère ionique de la liaison provient du transfert de charge partiel des orbitales d vers l'élément non métallique, c'est à dire le carbone, C ou l'azote, N [13]. Les phases MAX ont des points communs avec celles existant dans les deux matériaux binaires TiC et TiN stoechiométriques.

A titre d'exemple, sont représentées sur les figures 1.4 et 1.5 les densités d'état électronique des deux phases 211 que sont Ti_2AlC et Ti_2AlN . La structure de bande de Ti_2AlC montre une première bande de basse énergie due aux états s du carbone et des états sp du titane comme on peut voir sur la densité d'état partielle de la figure 1.4. Un gap en énergie sépare ces niveaux des niveaux des états C p , Ti d et Al p . L'hybridation principale concerne les états Ti d et C p . Cependant, près du niveau de Fermi l'hybridation principale concerne les états Ti d et Al p . Notons que E_f est située à un minimum de la densité d'état (2.67 états/eV/maille). Les états présents au niveau de Fermi sont essentiellement des Ti d et Al p et le carbone ne contribuerait finalement que très peu aux propriétés de conduction. Ce qui peut être finalement assez surprenant est que ce sont les électrons des états d du titane qui seraient responsables de la conduction dans la MAX alors que, habituellement ce rôle est plutôt propre aux électrons p . Les électrons de l'aluminium ne sont pas présents près du niveau de Fermi, cela étant dû à un phénomène nommé "scooping" ou décalage de ces niveaux, dû à la présence des niveaux d du titane à cette position.

Concernant Ti_2AlN on observe un abaissement des niveaux d'énergie dû à la présence de l'atome d'azote dans la structure. La principale différence vient du fait que l'attraction électrostatique de l'azote N est plus importante que celle du carbone. Le gap en énergie est plus important dans le cas Ti_2AlC . Ainsi les états d du titane sont déplacés vers de plus basses énergies. Les bandes N- p et Ti- d sont elles aussi plus 'éloignées' des bandes Al p -Ti d . Un minimum dans la densité d'états totale apparaît entre -4.6 eV et -2.2 eV. Le remplacement de C par N résulte en une augmentation de la densité d'états

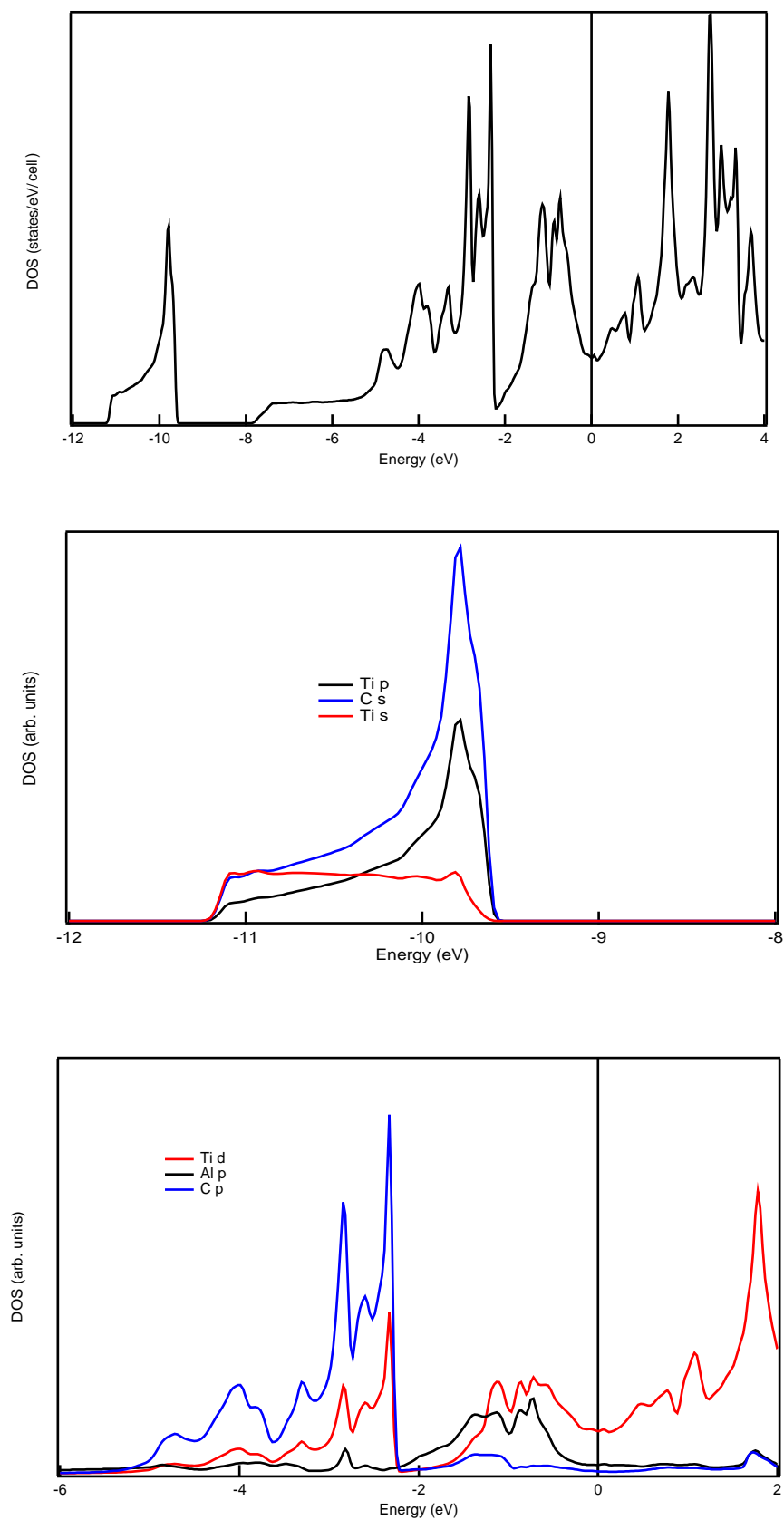
totale au niveau de Fermi. Par conséquent on s'attend à ce que Ti_2AlN soit plus conducteur que Ti_2AlC [3, 4]. Les états p de l'aluminium sont également décalés vers des niveaux d'énergies plus bas. On en déduit que les liaisons Ti d -Al p sont plus intenses dans Ti_2AlN que dans Ti_2AlC .

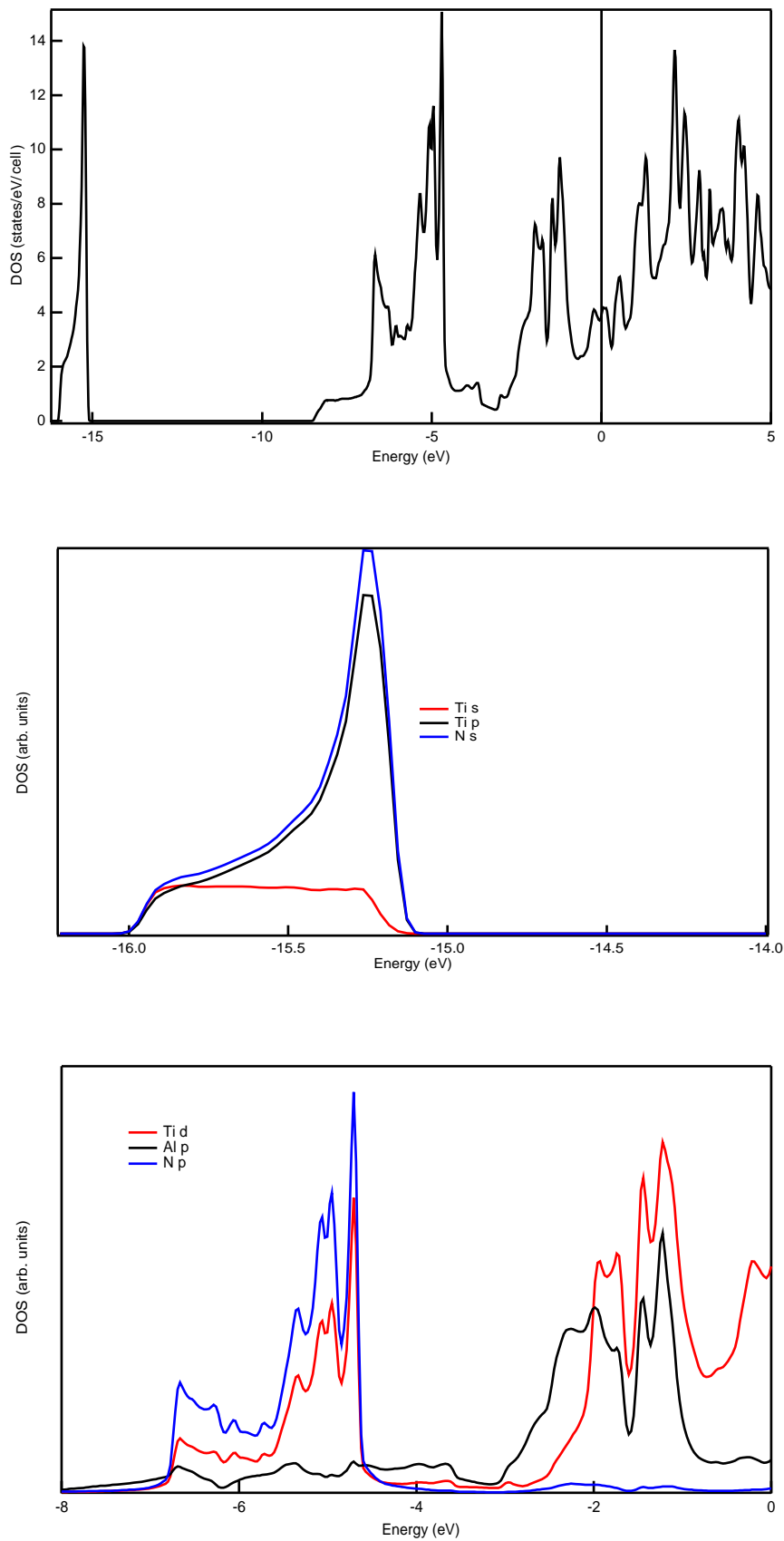
L'incidence de l'anisotropie sur les propriétés physiques liées à la structure électronique a été mise en évidence par Chaput et al. [14] pour Ti_3SiC_2 . Les auteurs ont montré que la raison de la faible valeur du pouvoir thermoélectrique de Ti_3SiC_2 déduite des calculs, pourrait provenir d'une compensation des composantes du tenseur de ce dernier entre les axes cristallographiques. Cette compensation serait attribuée à un comportement trou dans le plan de base et un comportement électrons le long de l'axe c .

En résumé, il existe dans les MAX un fort recouvrement des orbitales liantes et antiliantes proche du niveau de Fermi. La plus grande contribution provient des électrons d des atomes de titane au voisinage de l'élément A. Comme pour TiC les liaisons p - d entre Ti et C sont fortes. L'existence de transferts de charges significatifs des éléments M vers les autres éléments est la signature du caractère ionique des liaisons. C'est l'élément X qui attire les électrons au détriment des éléments M et A. Les modèles prédisent une anisotropie dans les valeurs de conductivité électrique, portée essentiellement par les plans M. [14]

1.2.2 Propriétés élastiques

De nombreux papiers ont été publiés depuis 1998 concernant la structure électronique des phases MAX [15, 4, 14, 16, 17, 18] et leur validité a été établie par comparaison avec des mesures expérimentales comme des mesures d'absorption X (XAS) [15] ou de pertes d'énergie des électrons (EELS) [4]. Les mesures XANES et EXAFS par exemple montrent qu'un mélange de deux types d'atomes différents sur le site de l'élément de transition induit un désordre topologique (gauffrement des plans) responsable d'une diminution de la conductivité électrique. Ainsi la conductivité électrique est fortement diminuée dans le matériau. Cela pourrait être la conséquence d'une diminution du libre parcours moyen due aux collisions [15]. Les propriétés d'équilibre et élastiques se déduisent directement des calculs de la structure électronique dans l'état fondamental. Ceci permet déjà de construire des diagrammes de phase à température nulle ou de calculer, par exemple, le module de compressibilité ou les constantes élastiques. La dépendance des modules avec la composition peut être comprise en évaluant la rigidité des liaisons comme représentée sur la figure 1.6 [19]. La structure lamellaire est caractérisée par la robustesse des liaisons M-X alors que les liaisons M-A sont assez fragiles.

FIG. 1.4 – Densité d'états totale et partielle de Ti_2AlC

FIG. 1.5 – Densité d'états totale et partielle de Ti_2AlN

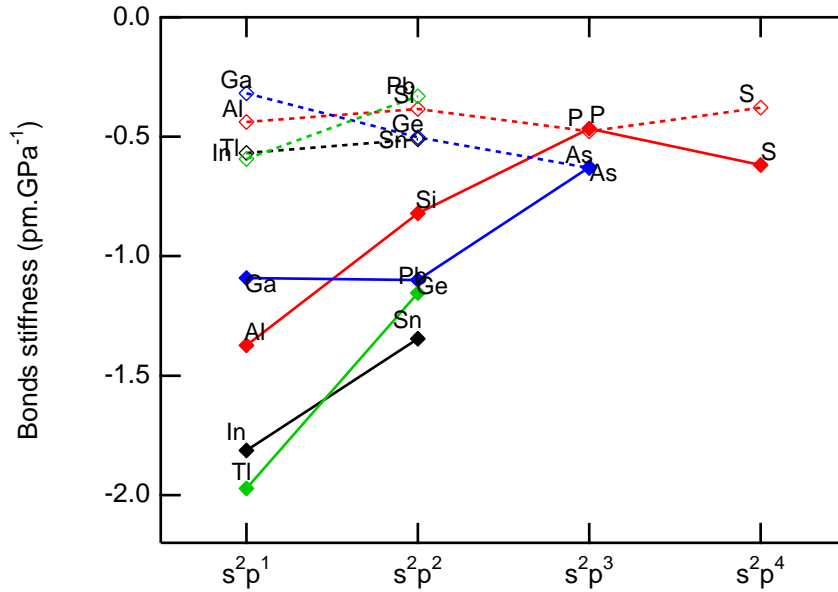


FIG. 1.6 – *Rigidité des liaisons calculées en fonction de la valence de l'élément A pour des composés Ti_2AlC ([19])*

1.3 Propriétés physiques

Comme nous venons de le voir il est possible de moduler la composition des phases MAX tout en préservant la structure cristalline donnant lieu à des propriétés physiques différentes. Dans ce chapitre nous ne citerons que quelques unes de ces modifications afin de converger vers des propriétés, notamment les propriétés de transports, plus en relation avec l'objet de cette étude.

1.3.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des phases MAX sont étonnantes. La majorité des études a été effectuée sur le composé Ti_3SiC_2 . Comme la plupart des matériaux, les propriétés mécaniques de Ti_3SiC_2 dépendent de la taille des grains. Dans les prochains paragraphes, on fera allusion à deux types de microstructures différentes : microstructures à petits grains (FG : fine grains) et gros grains (CG : Coarse Grains).

Comportement en traction et en compression

Les courbes déformation-contrainte typiques des composés Ti_3SiC_2 déformés par compression à différentes températures sont reproduites sur la figure 1.7 [20]. A température ambiante et pour une vitesse de déformation de $5.10^{-3} s^{-1}$, la rupture est fragile. La contrainte à la rupture est fonction de la taille de grains : pour les microstructures à petits grains elle a lieu à environ 1 GPa et pour celles à gros grains à environ 700 MPa. A $1200^\circ C$ il apparaît une zone non linéaire dans la courbe déformation-contrainte suivie d'une région de durcissement. A $1300^\circ C$, la réponse déformation-contrainte en compression, présente trois étapes, dénotées respectivement A, B, C (Fig. 1.7). (a) un régime élastique (b) une étape de déformation inélastique, ou régime de durcissement apparent, et (c), un adoucissement avant rupture. A plus hautes températures, l'étendue du régime d'adoucissement est plus important que celui du régime de durcissement. Les allongements à la rupture sont alors supérieurs à 15 %.

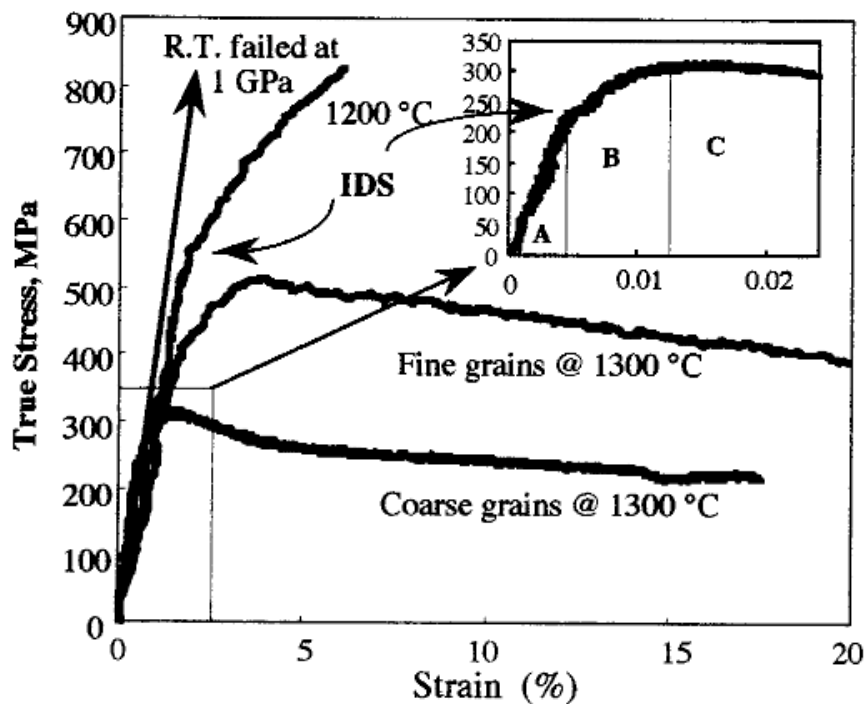


FIG. 1.7 – Courbes déformation-contrainte de Ti_3SiC_2 à différentes températures pour différentes tailles de grains. On remarquera ici l'apparition de 3 régimes en compression [20].

Puisque la transition entre les régimes de déformation plastique ne correspond pas à une véritable limite élastique, la contrainte à laquelle apparaît cette transition est appelée contrainte de déformation inélastique (CDI). Un tracé des CDI en fonction de la température pour des essais de compression est présenté sur la figure 1.8. Il est clair qu'un adoucissement important apparaît pour des températures supérieures à 1100 °C. Cette dernière température peut être considérée comme la température de transition fragile-ductile du matériau. D'après la figure 1.8, la CDI dépend fortement de la microstructure de l'échantillon : elle est plus élevée pour les microstructures à grains fins pour des essais en compression. De plus elle varie beaucoup selon la nature de l'essai pour une microstructure donnée.

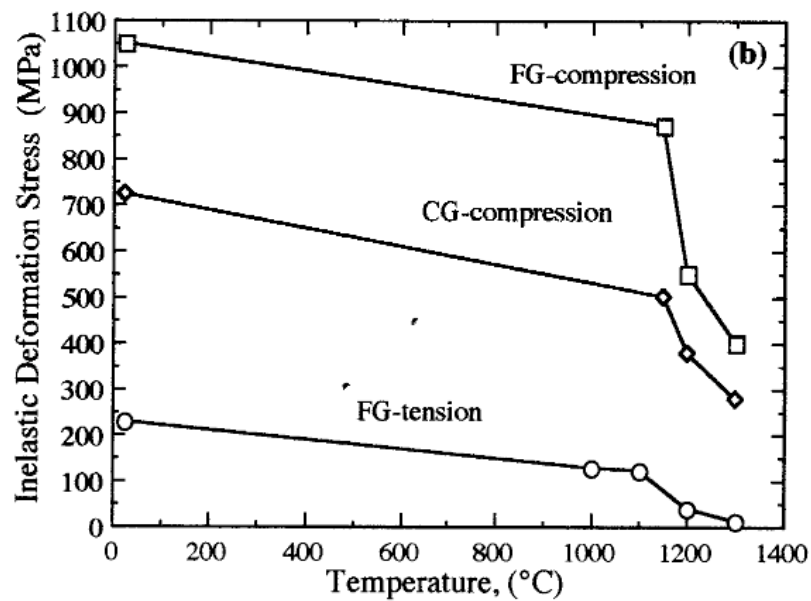


FIG. 1.8 – Courbes contraintes de déformation inélastique pour différentes microstructures de Ti_3SiC_2

La dépendance en température de la réponse en tension des échantillons à grains fins [21], (figure 1.9) pour une vitesse de déformation de $1.38 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, est semblable à celle obtenue lors d'essais en compression : on observe ici aussi un adoucissement considérable supérieur à 1100°C. Les allongements à la rupture dépendent de la température mais aussi de la vitesse de déformation. Une telle sensibilité à la vitesse de déformation, proche de 0.5, correspond davantage à un comportement de solides superplastiques qu'à des métaux ou céramiques classiques [22, 23, 24].

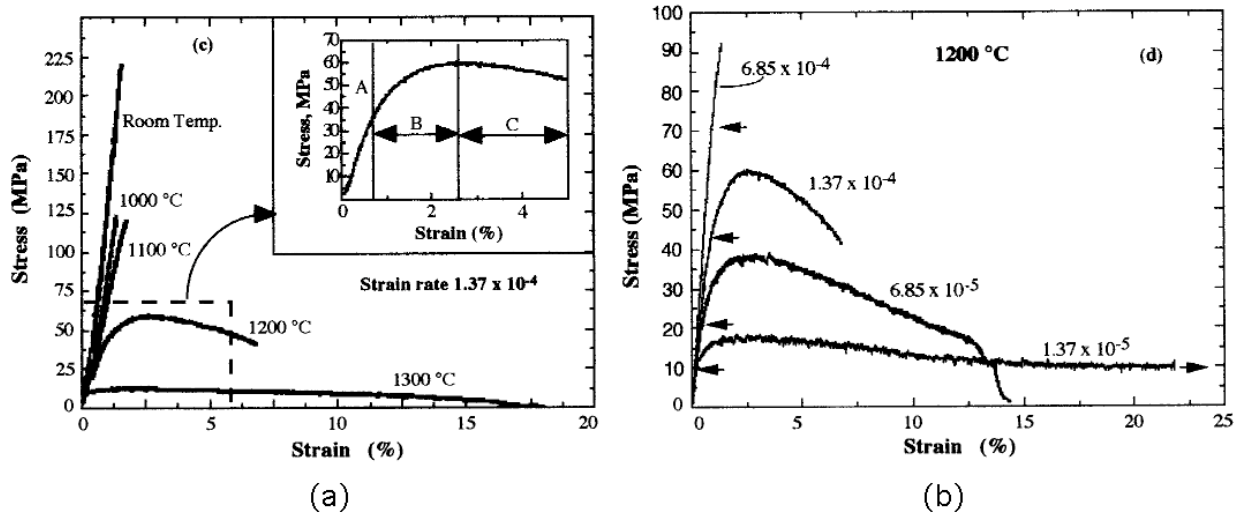


FIG. 1.9 – Courbes contraintes de déformation en tension Ti_3SiC_2 (petits grains) : (a) : en fonction de la température (b) en fonction de la vitesse de déformation à $1200^\circ C$

Il est important de noter que malgré leurs différences évidentes, Ti_3SiC_2 et la glace se comportent de manière très similaire quand on compare leurs propriétés mécaniques [25]. Ce résultat plutôt surprenant provient du fait que ces deux matériaux sont des solides polycristallins plastiquement très anisotropes : la déformation se fait majoritairement, si ce n'est exclusivement, par glissement dans les plans de base. Cette anisotropie explique en l'occurrence pourquoi la réponse de ces solides aux contraintes est si dépendante de la vitesse de déformation. Si la contrainte est appliquée rapidement, les deux matériaux sont fragiles mais si la vitesse de chargement devient faible, ils deviennent légèrement plastiques (figure 1.8 b). Dans chaque cas les microfissures et la nature des liaisons jouent un rôle déterminant dans leur réponse fragile.

Mécanisme de déformation et "kink band"

La formation des bandes de pliage apparaît essentiellement dans les matériaux ayant une forte anisotropie de leur résistance au cisaillement quand on les sollicite parallèlement aux plans de moindre résistance. Orowan fut le premier à observer la formation de bandes de pliage pour des cristaux hexagonaux de zinc sollicités parallèlement à leur plan de base [26]. Plus tard

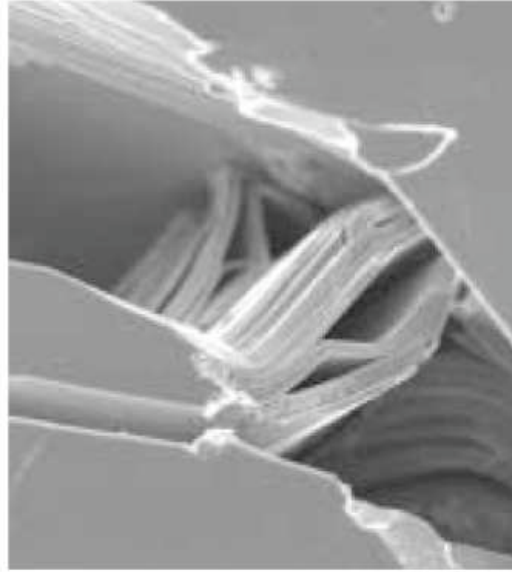


FIG. 1.10 – *bandes de déformation dans Ti_3SiC_2 reliées par des ligaments provenant de grains fortement déformés*

Hess et Barrett [27] proposèrent un modèle pour expliquer la formation de ces bandes à partir d'un glissement ordonné de dislocations. Les principales étapes de leur modèle sont représentées schématiquement sur la figure 1.11. Sous chargement, une longue colonne mince d'une certaine longueur L subit un flambage et dans le cas d'une symétrie parfaite, les zones, où les contraintes de cisaillement sont maximales, sont localisées à $L/4$ et $3L/4$. Au delà d'une valeur critique, cette valeur devient suffisante pour créer dans un volume, des paires de dislocations de signes opposés qui se déplacent en direction opposée (figure 1.11 a). Il en résulte l'apparition de deux régions où le réseau est fortement perturbé séparée l'une de l'autre et d'un cristal non déformé par deux sous-joints de flexion bien définis et notés BC et DE sur la figure 1.11 b. Ces sous-joints contiennent des dislocations coins de même signe ce qui induit une rotation des plans cristallins. De tels sous-joints de flexion ne peuvent exister que dans les matériaux qui ne sont pas sujet au maclage. Les métaux hexagonaux ou les alliages ayant un rapport $c/a > 1.73$ présentent ce comportement sous l'effet d'une contrainte de compression [27]. Il n'est donc pas surprenant que les phases MAX, dont le rapport c/a est bien supérieur à cette valeur, se déforment suivant ce mécanisme [26]. Selon ce modèle il n'est pas nécessaire que le plan où apparaît le sous-joint de flexion coïncide avec un plan cristallographique, son orientation dépend simplement de la contrainte

appliquée.

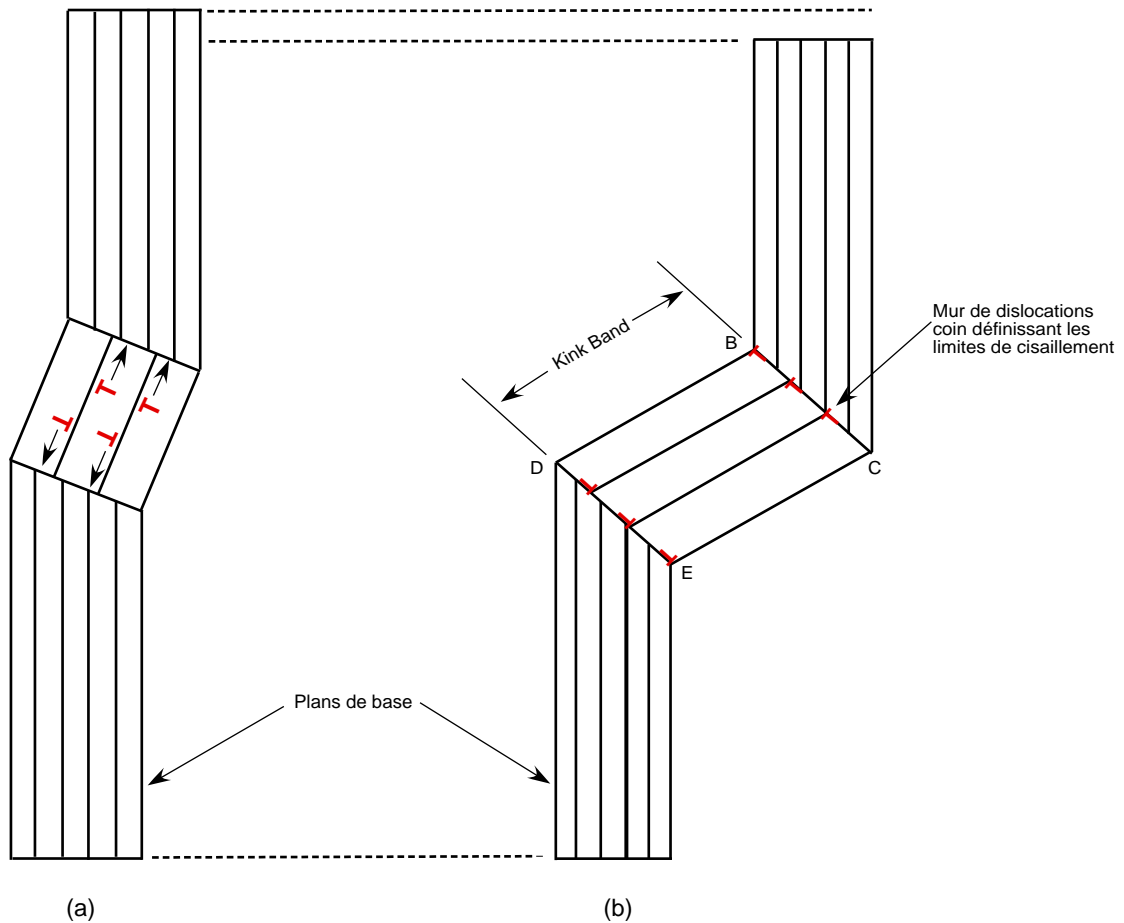


FIG. 1.11 – Représentation schématique du mécanisme de formation des "kink band"

Notons les points suivants :

- le phénomène est réversible (i.e si l'on supprime la contrainte, le cristal revient à sa configuration initiale)
- aussi longtemps que les murs de dislocations restent confinés à l'intérieur d'un grain, seule la contrainte appliquée empêche leur annihilation mutuelle. Dès que les murs de dislocations atteignent une surface libre (surface, joints de grains) cette attraction mutuelle entre les murs disparaît et ils deviennent des plans parallèles comme illustrés sur la figure

1.11. L'effet de la contrainte appliquée entraîne que ces murs s'éloignent progressivement l'un de l'autre. Ce processus de formation de murs de dislocations pouvant être répété suivant le même schéma, il y a formation puis empilement de murs de dislocations amenant à la formation de sous-joints de flexion.

Résistance à l'endommagement

La dureté des phases MAX est faible et plutôt anisotrope par rapport à la dureté des phases MX. La dureté des phases ternaires synthétisées jusqu'à présent est généralement comprise entre 2 et 5 GPa. La valeur la plus élevée de 5.5 GPa est observée dans le cas de $Ti_3AlC_{0.5}N_{0.5}$ [28]. Pour certaines phases MAX comme Ti_3AlC_2 , la dureté est fonction de la charge appliquée (fig 1.12).

Les céramiques polycristallines sont fragiles à température ambiante. C'est pour cette raison que les céramiques polycristallines sont difficiles à usiner, sensibles aux chocs thermiques et à la présence de défauts pouvant être introduits pendant leur élaboration. Cela rend les phases MAX d'autant plus intéressantes puisqu'elles sont raisonnablement usinables.

La tolérance à l'endommagement de Ti_3SiC_2 ([12, 20]) et de Ti_3AlC_2 ([29]) en fonction de la charge appliquée est représentée sur la figure 1.12. Le comportement attendu pour une céramique parfaite est représenté en pointillé. La zone hachurée sur l'axe des ordonnées représente la résistance à la flexion résultant des fissures naturelles dans le matériau.

Il est bien visible que pour Ti_3AlC_2 la résistance à la flexion post-indentation n'est pas fonction de la charge. Le matériau étant relativement mou (dureté comprise entre 5 GPa et 3.5 GPa), une indentation sous une force de 300 N induit la création de défauts de taille avoisinant 0.4 mm. Un tel défaut représente près de 20% de la largeur de l'échantillon et 27% de son épaisseur mais la baisse de la résistance à la flexion n'est que de 25% (passe de 375 à 300 MPa). Une indentation avec une force appliquée de 100 N ne réduit la valeur de la résistance à la flexion que de 7%. Ces commentaires restent vrais pour Ti_3SiC_2 pour lequel la résistance à la flexion est représentée en fonction de la charge appliquée pour deux tailles de grains (fig 1.12 [12]). La diminution à la résistance est plus importante dans le cas de ce composé, les fissures naturelles de Ti_3SiC_2 étant du même ordre de grandeurs que les tailles de grains [12].

Les indentations Vickers dans les solides les plus fragiles entraînent la formation de fissures abruptes qui naissent typiquement aux coins de l'empreinte

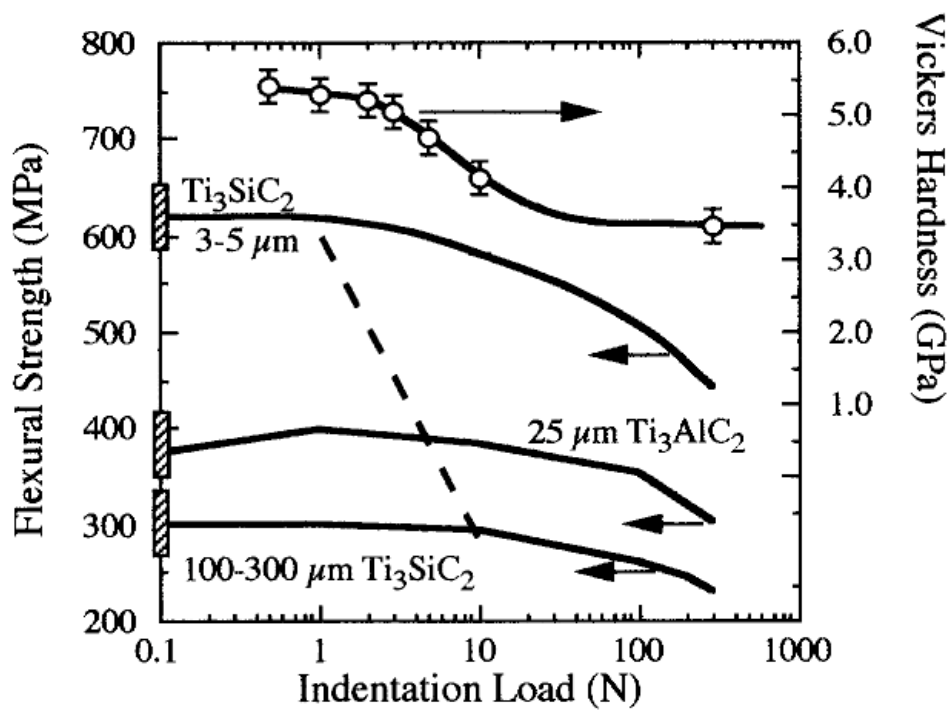


FIG. 1.12 – Résistance à la flexion des phases MAX, [12, 29]

d'indentation. Ces fissures amplifient largement l'effet d'indentation car elles amoindrissent la résistance mécanique en fonction de la taille des fissures ou de la charge appliquée. Dans les phases MAX il est difficile de fissurer le matériau par indentation. En effet ces phases ont la capacité de retenir et de confiner les défauts créés à une très petite région autour de l'empreinte. Par microscopie à balayage il semblerait que ce phénomène d'absorption de l'énergie serait dû à une microfissuration diffuse, une fracture lamellaire, un déchaussement de grains et un flambage de grains individuels [12].

Enfin les observations réalisées à la surface ou juste en dessous de la surface révèlent des zones étendues de micro défauts quasiplastiques sur les sites de contacts. Ces zones endommagées possèdent de multiples bandes de glissement à l'intérieur des grains et des fractures par cisaillement entre les grains et des micro-fractures typiques de fortes déformations. Ces résultats montrent que Ti_3SiC_2 pourrait constituer un matériau de choix pour des applications de type contact pour lesquelles de fortes déformations et une absorption d'énergie élevée permet de retarder la rupture.

1.3.2 Résistance à l'oxydation

Une résistance à l'oxydation est nécessaire pour un matériau susceptible d'être utilisé à l'air à haute température. Les matériaux les plus résistants à l'oxydation sont les oxydes mais ils présentent le désavantage d'être sensibles aux chocs thermiques. La résistance d'un matériau à l'oxydation dépend de sa capacité à créer en surface une couche protectrice d'oxyde imperméable. Peu d'éléments forment des couches d'oxyde suffisamment protectrices pour être appliquées comme barrière d'oxydation à des températures supérieures à $1000^\circ C$. Les oxydes les plus connus ayant ces propriétés sont l'aluminium, le silicium, le chrome. Les superalliages utilisés aujourd'hui dans les moteurs d'avions sont des alliages à base de nickel mais ils contiennent suffisamment de chrome pour les rendre résistants à l'oxydation. En présence d'oxygène ils se forment à leur surface une couche mince d'oxyde de chrome (Cr_2O_3), protectrice et suffisamment adhérente, jusqu'à $1000^\circ C$. Soulignons que c'est en ajoutant du chrome à l'acier que celui-ci devient inoxydable.

Au dessus de $1200^\circ C$, le meilleur oxyde connu est SiO_2 . En effet il est imperméable à la diffusion de l'oxygène et résiste à des températures pouvant aller jusqu'à $1700^\circ C$. De toutes les phases MAX existantes la seule à contenir du silicium est Ti_3SiC_2 . Malheureusement, la concentration en silicium dans cette phase 312 est insuffisante pour stabiliser une couche de SiO_2 pure ; au lieu de cela il se forme une double couche mixte de TiO_2 et de SiO_2 . A $1000^\circ C$, cette couche est aussi protectrice que l'oxyde de chrome mais on observe, à $1400^\circ C$ une augmentation de la vitesse d'oxydation [30]. Pour améliorer la

résistance à l'oxydation de ce composé au delà de 1500°C, un procédé a été imaginé pour que la surface réagisse avec le silicium pour former Ti_2SiC et SiC . Une fois cette couche formée, la résistance à l'oxydation est améliorée d'un facteur 5 car la couche protectrice d'oxyde est désormais du SiO_2 . Ti_2SiC et SiC à la surface améliore aussi la dureté et la résistance à l'usure.

Barsoum et al. [31] ainsi que Wang et Zhou [32] ont observé pour Ti_2AlC la formation d'une couche non protectrice d'oxyde et de TiO_2 . Cette dernière n'est pas protectrice contre l'oxydation au delà de 1400°C à l'inverse de Ti_3SiC_2 . Cependant des études plus récentes [33] ont montré que contrairement à Ti_3SiC_2 , Ti_2AlC forme une couche d'alumine, Al_2O_3 , adhérente et résistante jusqu'à des températures de 1400°C faisant de ce composé un bon candidat pour son application à haute température à pression atmosphérique. Attardons nous quelques instants sur ces résultats.

TAB. 1.3 – Quelques propriétés physiques de l'élément Ti_2AlC , 211, [33]

	Maxthal 211
Densité (g/cm^3)	4.1
CTE ($\times 10^{-6} C^{-1}$)	8
Résistivité électrique ($\mu\Omega m$), 20°C	0.5
Résistivité électrique ($\mu\Omega m$), 1500°C	1.8

Les échantillons de Ti_2AlC étudiés sont monophasés, denses, constitués de grains de tailles approchant les 100 μm . Les cinétiques d'oxydation sont décrites par une constante d'oxydation k_n et son exposant, n . Le résultat de l'oxydation à court terme dans l'air a été analysé par un modèle obéissant à l'équation :

$$m^n = k_n t + C \quad (1.1)$$

où m est la masse spécifique en g/m^2 avec C égal à zéro. Le tableau 1.3 montre quelques propriétés physiques de Ti_2AlC [33]. On voit que Ti_2AlC est conducteur, et que la résistivité dépend de la température. L'oxydation à l'air a été étudiée en particulier. Puisque ce matériau est destiné à des applications hautes températures les expériences ont porté sur les conditions réelles d'utilisation. En effet des échantillons 15 mm \times 150 mm \times 200 mm de dimensions ont été utilisés. La figure 1.13 montre la dépendance en température de la masse spécifique acquise durant l'oxydation à 1100°C, 1200°C et 1300 °C. Ces tests ont duré 8 heures à chaque température. L'oxydation aux temps courts montre un profil de type parabolique jusqu'à 1400°C à l'air (Fig. 1.13) avec une valeur de n approchant 2 à toutes les températures.

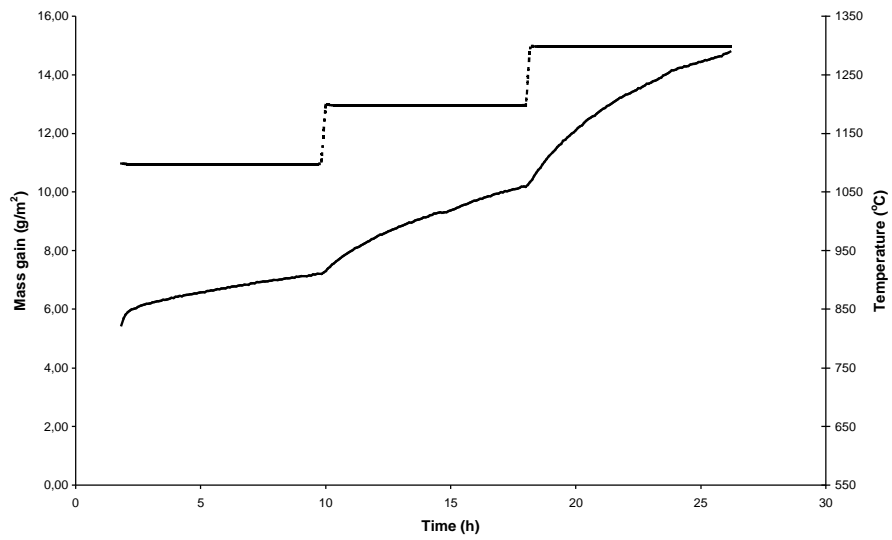


FIG. 1.13 – Masse acquise durant l'oxidation pour Ti_2AlC à $1100^\circ C$, $1200^\circ C$ et $1300^\circ C$, pendant 8 heures pour chaque température montrant une croissance parabolique [33]

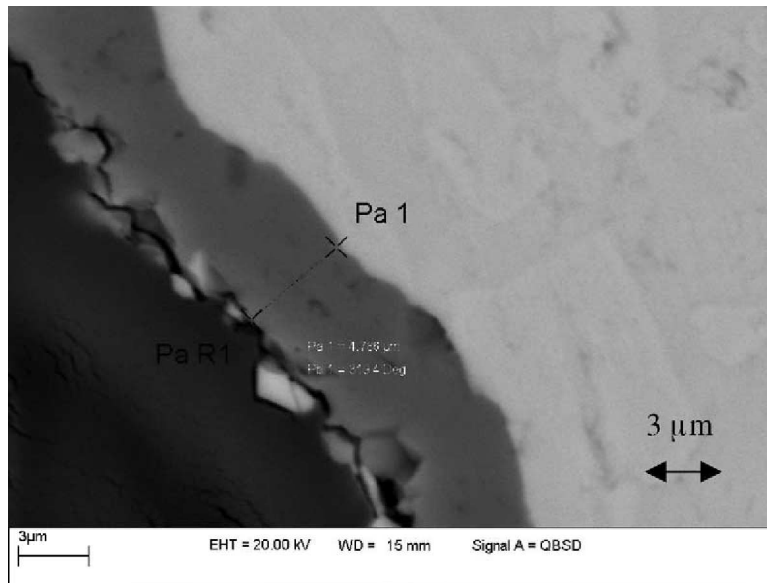


FIG. 1.14 – Image en microscopie électronique à balayage : apparition d'une couche de $5 \mu\text{m}$ après oxydation à 1100°C , 1200°C et 1300°C pendant 8h à chaque température.

La figure 1.14 image la couche d'oxyde formée suite à l'oxydation. Elle présente une épaisseur d'environ $5 \mu\text{m}$. Elle est dense et adhérente au matériau. Pour vérifier la stabilité de cette couche l'échantillon a ensuite été placé dans un four pendant 1000 h à 1200°C à l'air. On observe la formation d'une couche d'alumine à la surface de l'échantillon en sortie de test. Il s'en est suivi un test de 500 h à 1400°C et à 1500°C . La couche d'alumine reste adhérente.

Dix cycles d'oxydation ont par la suite été accomplis à l'air à 1200°C . Le déroulement de chaque cycle est représenté sur la figure 1.15. La masse de l'échantillon ne diminue pas, laissant à penser que la couche d'oxyde est imperméable. Ce résultat n'est pas surprenant puisque les coefficients d'expansion thermique (CTE) de Ti_2AlC et Al_2O_3 sont tous deux égaux à $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Par conséquent, il ne se développe pas de contrainte thermique durant la montée en température et le refroidissement.

L'adhérence de la couche d'alumine a été contrôlée par résistivité en utilisant une résistance de contact entièrement fabriquée en Ti_2AlC . Après 250 h de fonctionnement à 1350°C l'alumine est toujours adhérente ce qui laisse à penser que la résistivité n'a que très peu variée. Ces résultats prometteurs illustrent le fait que Ti_2AlC pourrait être utilisé pour des applications hautes

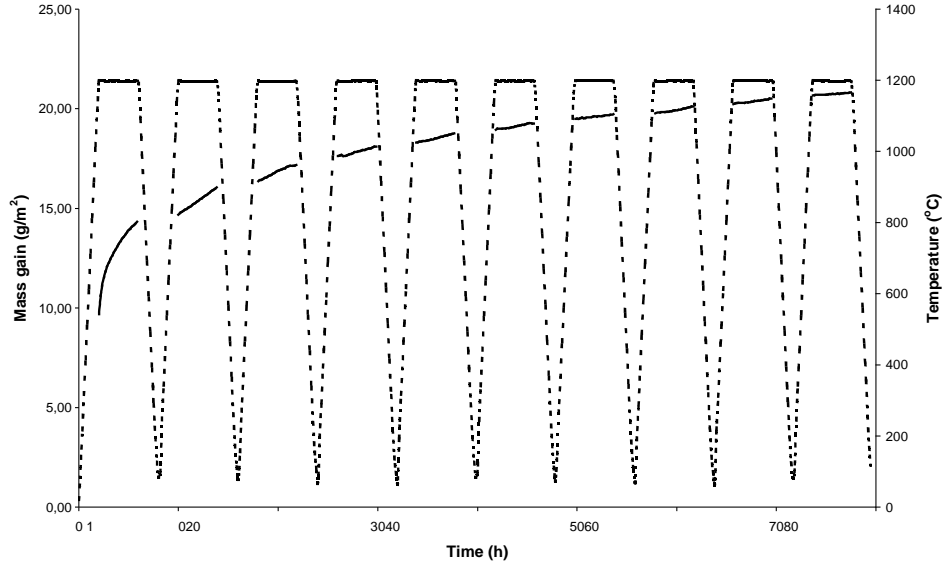


FIG. 1.15 – Cycle d'oxydation de Ti_2AlC à $1200\text{ }^\circ C$ avec un taux de montée en température et de refroidissement de $10\text{ }^\circ C/min$ suggérant une adhérence de l'oxyde sur la surface de l'échantillon.

températures par exemple pour faire des résistances de four.

1.3.3 Propriétés thermiques

La nature des liaisons déduites des données de diffraction neutron

La longueur des liaisons atomiques est déterminée par une analyse Rietveld à température ambiante. Les propriétés de Ti_4AlN_3 , Ti_3SiC_2 et Ti_2AlN sont présentées dans la table 1.4.

Ces résultats indiquent que

- les liaisons Ti-X dans les ternaires sont plus courtes que dans les liaisons Ti-X des binaires.
- Que ce soit pour Ti_3SiC_2 ou $Ti_4AlN_{2.9}$, les liaisons Ti_I-X sont plus courtes que les liaisons $Ti_{II}-X$. Le fait que les liaisons $Ti_{II}N_{II}$ soient plus grandes et donc moins liantes que Ti_I-N_I est cohérent avec le fait que, indépendamment, les lacunes en azote interviennent surtout sur le site N_{II} [11]. Le caractère peu liant des liaisons Ti_I-Si entraîne que la liaison entre les atomes de titane Ti_I dans le plan de base est plus intense qu'entre les atomes de Ti_{II} hors du plan. Cette hypothèse est confirmée par les calculs de structure électronique comme nous le

TAB. 1.4 – Longueurs des liaisons déterminées par une analyse Rietveld de diagrammes de diffraction neutronique à température ambiante (diffraction neutron de poudre) des composés Ti_4AlN_3 , Ti_3SiC_2 et Ti_2AlN . Sont aussi inclus les longueurs des liaisons de TiC, TiN, Ti, Al et Si ([11], [34])

Compound	Atoms	Bond Length (Å)
$\text{Ti}_4\text{AlN}_{2.9}$	Ti(II) -N(II)	2.141 (2)
	Ti(II) -N(I)	2.093 (2)
	Ti(I) -N(I)	2.080 (2)
	Ti(II) -Ti(II) ^a	2.988 ^b
	Ti(II) -T(I) ^c	2.913 (4)
	Ti(I) -T(I) ^a	2.988 ^b
	Ti(I) -Al	2.818 (3)
	Al-Al	2.988 ^b
Ti_2AlN	Ti-N	2.087
	Ti-Ti ^a	2.994
	Ti-Ti ^c	2.910
	Ti-Al	2.823
	Al-Al ^c	2.994
Ti_3SiC_2	Ti(I)-C	2.085 (2)
	Ti(II)-C	2.1814 (8)
	Ti(I)-Ti(I) ^a	3.06557 (6)
	Ti(I)-Ti(II) ^c	2.9634 (2)
	Ti(II)-Ti(II) ^a	3.06557 (6)
	Ti(I)-Si	2.693 (2)
	Si-Si	3.06557 (6)
TiC	Ti-Ti	3.062
	Ti-C	2.165
TiN	Ti-Ti	2.997
	Ti-N	2.12
Ti	Ti-Ti	2.951 ^a
		2.987 ^c
Al	Al-Al	2.863
Si	Si-Si	2.352

a : distance entre les atomes d'une même couche

b : distance déterminée sur des positions (1/3, 2/3, z).

c : distance entre des atomes de couches voisines.

verrons par la suite. Cette anisotropie dans la nature des liaisons peut avoir des conséquences sur, par exemple, les propriétés mécaniques de ces phases.

- Les distances Ti_I-Ti_{II} dans $Ti_4AlN_{2.9}$ et Ti_2AlN sont presque les mêmes mais cependant plus courtes que dans Ti_3SiC_2 ce qui défavorise la force de la liaison Ti_I-Ti_{II} dans $Ti_4AlN_{2.9}$ et Ti_2AlN .
- Malgré le recouvrement des orbitales Ti d et Si p , la distance Ti_I-Si dans Ti_3SiC_2 (2.685 Å) est plus grande que dans la liaison covalente $Ti-Si$ (2.54 Å) mais plus courte que la distance correspondante dans $TiSi_2$ (2.76 Å). Cela indique que les liaisons $Ti-Si$ le long de l'axe c sont plus intenses que dans $TiSi_2$ dont la température de fusion est à 1470°C.
- La distance $Si-Si$ dans le silicium pur (2.3532 Å) est quant à elle plus courte que les liaisons Si dans la phase Ti_3SiC_2 (3.0656 Å). Par conséquent les liaisons $Si-Si$ dans le plan de base sont moins fortes que dans le silicium pur. De la même façon les distances $Al-Al$ sont plus courtes dans l'aluminium pure que dans $Ti_4AlN_{2.9}$ et donc les liaisons $Al-Al$ dans le plan de base sont moins fortes que dans l'aluminium pur.

En résumé, les résultats montrent que les atomes A sont fortement liés aux blocs XTi_6 via le recouvrement des orbitales p d en dehors du plan de base. Ce recouvrement est plus important dans les ternaires contenant de l'aluminium que dans le Ti_3SiC_2 . Jusqu'à maintenant la nature des liaisons des MAX contenant des éléments A de plus grand volume atomique reste inexplorée.

Conductivité thermique

La dépendance en température des conductivités thermiques, k_{tot} est présentée dans la fig. 1.16 pour les composés ternaires Ti_3SiC_2 [34], Ti_2AlC [35], Ti_4AlN_3 [36] et Nb_2SnC [37]. Ti_2AlC possède la conductivité thermique la plus élevée, Ti_4AlN_3 la plus faible avec Ti_3SiC_2 et Nb_2SnC entre les deux. Les conductivités thermiques de Ti_2AlC et Ti_3SiC_2 sont plus élevées que celle du titane pur. On observe une variabilité des pentes des courbes. Elle sont positives pour Nb_2SnC et Ti_4AlN_3 et négatives pour les deux autres composés. En général, k_{total} est donnée par :

$$k_{total} = k_e + k_{ph} \quad (1.2)$$

où k_e et k_{ph} sont respectivement les contributions des électrons et des phonons à k_{tot} . La partie électronique k_e peut être estimée par la loi de Wiedmann-Franz :

$$k_e = \frac{L_0 T}{\rho} \quad (1.3)$$

où ρ est la résistivité électrique à la température T , et L_0 le nombre de Lorenz égal à $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega/\text{K}^2$. Comme décrit précédemment, à des températures plus élevées que 70 K, les résistivités peuvent être représentées par

$$\rho = aT + b \quad (1.4)$$

où $a > 0$, et b est l'intersection à 0 K. A plus hautes températures nous avons :

$$k_e = \frac{L_0 T}{aT + b} \quad (1.5)$$

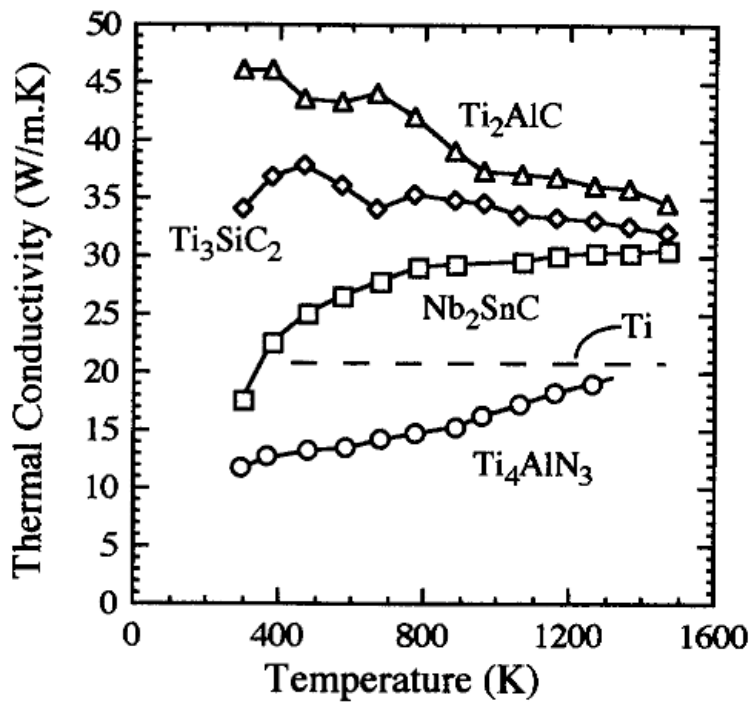


FIG. 1.16 – Dépendance en température de la conductivité thermique des composés ternaires. Les résistivités du titane pur ont été superposées.

A partir de ces relations les paramètres du tableau 1.5 sont déduits des valeurs de résistivités électriques du tableau 1.6. Les mesures de conductivités pour TiC_x , $\text{TiN}_{0.99}$ et NbC_x sont également présentées.

TAB. 1.5 – Quelques valeurs de conductivité thermique (W/m K) pour un certain nombre de carbures ternaires, TiC_x , $TiN_{0.99}$ et NbC_x

Composés	k_{total} à		300K		1300K	
	300K	1300K	k_e	k_{ph}	k_e	k_{ph}
Ti_3SiC_2	34	33	33 (97%)	~ 1 (3%)	32 (97%)	~ 1 (3%)
Nb_2SnC	17.5	30.5	12.5 (72%)	5 (28%)	25 (82%)	5 (18%)
Ti_4AlN_3	12	20	2.8 (23%)	9.2 (77%)	10 (50%)	10 (50%)
Ti_2AlC	46	36	20 (43%)	26 (57%)	NA	NA
TiC_x	33.5	39	12 (36%)	21.5 (64%)	24 (66%)	15 (38%)
$TiC_{0.96}$	14.4	33.4	7.35 (50%)	7.05 (50%)		
$TiN_{0.99}$	27.4	45.3	29.4			
NbC_x	14		21			

Il est maintenant bien établi que pour les métaux de transitions, la contribution des phonons à k_{tot} est plus faible que ce à quoi l'on pourrait s'attendre si l'on s'appuie sur la valeur des rigidités élastiques ; cette différence s'explique par une interaction forte entre les vibrations du réseau (phonons) et les défauts contenus dans ce dernier [38, 39]. Les résultats présentés dans le tableau 1.5 peuvent être interprétés comme suit : comme les éléments du groupe A sont très peu liés à la structure, ils sont favorables à la diffusion de phonons et jouent le rôle de centres diffuseurs. Dans ce contexte on peut donc penser aux atomes A comme à des "grelots" vibrant de façon plus importante que les autres atomes de la structure. La relation la plus simple pour k_{ph} est donnée par Ashcroft et Mermin [40] :

$$k_{ph} = (3c_v\nu_m\lambda)^{-1} \quad (1.6)$$

où c_v , ν_m et λ sont la capacité thermique par unité de volume, la vitesse moyenne du son et le libre parcours moyen de la chaleur transporté par les phonons. Si les "grelots" sont des oscillateurs bien localisés (oscillateurs d'Einstein), il s'ensuit que λ doit être la distance entre les "grelots". Pour Ti_3SiC_2 à température ambiante, $\nu_m \sim 6000$ m/s, $k_{ph} \sim 1$ W/m K, et $c_v \sim 2.3$ J/cm³ mol. Il en résulte de l'équation 2.6 que $\lambda \sim 2.2$ Å, valeur très proche de la distance Si-Si (~ 3 Å) pour Ti_3SiC_2 . Pour Ti_4AlN_3 on obtient 17 Å ; un résultat qui s'explique par le fait que les atomes d'aluminium sont plus fortement liés à la structure que les atomes de silicium et que Ti_4AlN_3 contient un nombre de défauts plus importants. Dans le cas de Nb_2SnC , si l'on suppose que $k_{ph} \sim 5$ W/m K, $\lambda \sim 14$ Å. Dans le cas de Ti_2AlC la situation est moins

claire puisque $\lambda \sim 38 \text{ \AA}$. Mais dans ce cas on peut supposer que les atomes sont tellement liés à la structure qu'ils ne jouent plus le rôle de "grelots". Les preuves d'une diffusion forte par des "grelots" et les défauts sont multiples et entraînent les remarques suivantes :

- Les porteurs de chaleur dans Ti_3SiC_2 et Nb_2SnC sont majoritairement les électrons. La valeur absolue de k_{ph} est assez faible (~ 1 à 5 W/m K). La contribution des défauts à la diffusion de phonons dans le cas de Nb_2SnC n'est pas quantifiée aujourd'hui. La résistivité relativement haute de Nb_2SnC suggère que ce composé pourrait contenir un grand nombre de défauts.
- La substitution du silicium Si par l'aluminium Al pour former Ti_2AlC multiplie par 20 fois la valeur de k_{ph} . Ce résultat renforce l'hypothèse selon laquelle les atomes de Si diffusent plus efficacement les phonons que l'Al malgré les différences structurales entre Ti_2AlC et Ti_3SiC_2
- La substitution des atomes C dans TiC_x par des atomes Al pour former Ti_2AlC augmente considérablement la valeur de k_{ph} . La raison pourrait provenir du fait que les ternaires contiennent moins de défauts pour diffuser les phonons. En effet même dans le meilleur poly ou monocristal de TiC_x , la concentration des lacunes ($\sim 4\%$), est plus importante que celle dans Ti_4AlN_3 ($\sim 1.25\%$). Il est donc plausible que Ti_2AlC contienne moins de défaut que TiC_x .
- La conduction des phonons est plus importante dans Ti_2AlC que dans Ti_4AlN_3 . Quelle est la proportion de phonons diffusés par les lacunes, et quelle est la part des atomes A dans cette diffusion sont toujours des questions ouvertes.

En résumé, des études supplémentaires sont nécessaires pour affirmer ou infirmer les informations discutées ci-dessus. Il est cependant possible de conclure que les propriétés thermiques des phases MAX dépendent essentiellement de la façon dont est lié l'élément A à la structure. Dans le cas où A est faiblement lié, les couches d'éléments A sont, potentiellement des diffuseurs de phonons et dans ce cas la contribution k_{ph} à k_{tot} peut être considérablement réduite. De plus, une forte diffusion phonon-défaut est toujours possible. Finalement, la raison pour laquelle ces phases conduisent bien la chaleur est essentiellement due à leur bonne conductivité électrique.

1.3.4 Propriétés électriques

Conductivité électrique

Les phases MAX sont bons conducteurs électriques puisque leurs résistivités sont comprises entre $0.07 \mu\Omega \text{ m}$ et $2.7 \mu\Omega \text{ m}$ (tableau 1.6) à température ambiante. De la même façon que les métaux usuels leur résistivité décroît linéairement en fonction de la température 1.17. Ainsi pour $T > 100 \text{ K}$

$$\rho(T) = \rho_{300}[1 + \alpha(T - 300)] \quad (1.7)$$

α est exprimée en K^{-1} . La table 1.6 dresse la liste de ρ , $d\rho/dT$ et α pour un certain nombre de composés ternaires. Ces valeurs sont généralement très similaires à celles de Ti, TiSi_2 et Zr. A l'exception de Ti_4AlN_3 , les résistivités des composés contenant du Ti sont moins élevées que celles du titane pur et de TiC_x . Cependant la reproductibilité de ces résultats n'est pas avérée et dépend fortement du composé considéré. On peut ainsi séparer ces composés en 2 groupes :

Le premier groupe contient Ti_2AlC , Hf_2SnC et Ti_3SiC_2 . Dans ce groupe les valeurs de ρ et de $d\rho/dT$ sont bien définies ($\pm 20\%$) et suggèrent que ces phases sont des composés stoechiométriques. Cette conclusion est appuyée par le travail de Wakelkamp et al [41] qui a déterminé pour la première fois la composition stoechiométrique de Ti_3SiC_2 . Concernant le second groupe les choses sont un peu plus compliquées. Ce groupe contient la plupart des composés présents dans le tableau 1.6 et l'incertitude sur les termes de résistivité et de leur dérivée en fonction de la température est plus importante. Par exemple la première valeur de résistivité mesurée pour Ti_2SnC [42] était de $0.07 \mu\Omega\text{-m}$. Des mesures plus récentes ont donné une résistivité de $0.22 \mu\Omega\text{-m}$, valeur 3 fois supérieure à celle donnée précédemment sur un échantillon de composition identique. Ces différences sont trop importantes pour être attribuées à des incertitudes expérimentales. Les principales hypothèses pour expliquer cette large dispersion sont :

- des variations possibles en composition,
- la présence d'impuretés ou de phases mineures,
- la présence de défauts qui peuvent être la conséquence des différents régimes de refroidissement.

Ce dernier point ne peut être véritablement contrôlé, mais ce processus est en général assez lent. De plus, dans les intermétalliques et particulièrement ceux possédant une forte densité d'état électronique au niveau de fermi, les mesures de résistivités ne sont affectées que dans le cas où la concentration en impureté est très élevée. Insistons sur le fait que les variations de ρ et de $d\rho/dT$ avec la température sont caractéristiques des carbures et ni-

trures ternaires. Il est raisonnable de penser que dans les ternaires ces écarts pourraient être dus à la création de lacunes résultant de l'écart à la stoechiométrie. Cette hypothèse est d'autant plus probable que les lacunes sont des objets très efficaces pour diffuser les phonons et les électrons notamment dans Ti_4AlN_3 . Une étude plus complète en fonction du taux de refroidissement et de l'écart à la stoechiométrie sont clairement nécessaires afin de déterminer de façon plus précise les propriétés de transport effectives de ces composés ternaires.

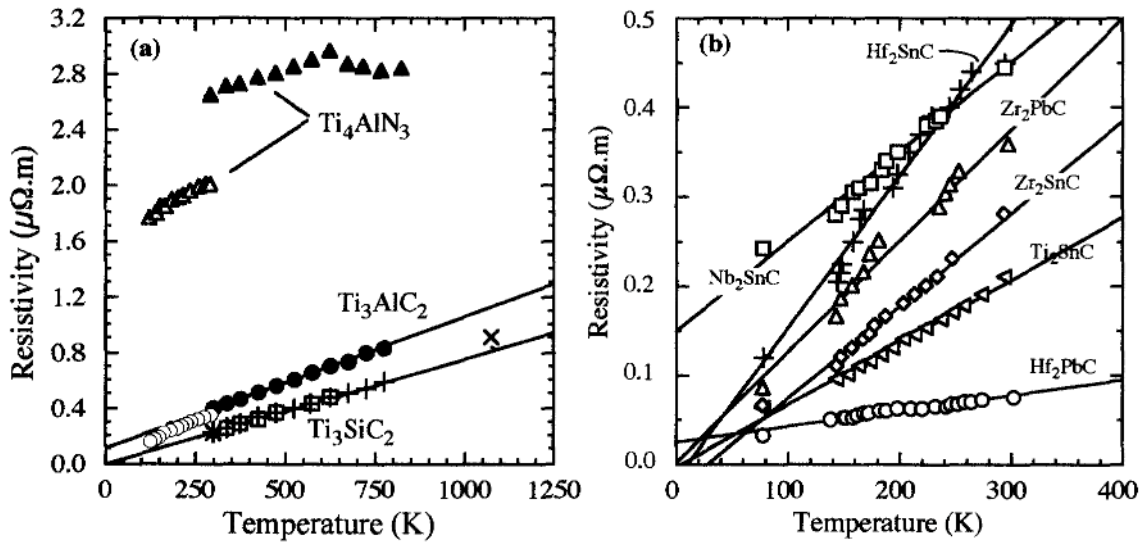


FIG. 1.17 – Dépendance en température de la résistivité de certains composés ternaires : (a) Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 et Ti_4AlN_3 et (b) M_2AC contenant les éléments Sn et Pb [43]

La mesure des coefficients de Seebeck, effet Hall

Les mesures du coefficient Hall pour les composés Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 et Ti_3AlC_2 sont présentées dans la table 1.7 [2]. Pour Ti_4AlN_3 et Ti_3AlC_2 R positif indique que les porteurs majoritaires sont des trous (vacance d'un électron). Les coefficients Hall mesurés à température ambiante pour Ti et TiC_x sont présentés dans la table 1.7. Dans le cas de TiC_x à température ambiante, R est toujours négatif ([49, 50]) mais en augmentant la température, R diminue fortement et atteint un minima à 1000K. Ce comportement est typique d'une conductivité portée par des trous.

TAB. 1.6 – Propriétés électriques des carbures-nitrures ternaires. Les propriétés électriques de Ti, Zr et $TiSi_2$ ont été intégrées au tableau

Composés	ρ_0 ($\mu\Omega\text{-m}$)	$d\rho/dT$ ($\mu\Omega\text{-m K}^{-1}$)	α (K^{-1})	Température (K)	Ref
Ti_4AlN_3	2.64 ± 0.02	0.0009	0.00034	300-620	[44]
Ti_3SiC_2	0.227 ± 0.003	0.00075	0.00328	300-850	[45]
Ti_3GeC_2	0.22				[46]
Ti_2GeC	0.227				[46]
Ti_2AlC	0.36				[46]
Ti_2AlN	0.31				[46]
$Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$	0.32				[28]
Ti_2SnC	0.22	0.00071	0.0032		[43]
Zr_2SnC	0.28	0.00098	0.0035		[43]
Nb_2SnC	0.4	0.00084	0.0021		[43]
Hf_2SnC	0.45	0.0015	0.0034		[43]
Zr_2PbC	0.036	0.0052	0.0144		[43]
Hf_2PbC	0.07	0.00044	0.0063		[43]
$TiSi_2$	0.13	0.0005	0.0038	77-300	[47]
Zr	0.4	0.00176	0.0044		[48]
Ti	0.49	0.002	0.0041	4-300	[48]

La dépendance en température des coefficients de Seebeck (Θ) de Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 et Ti_3AlC_2 est représentée sur la figure 1.18. Ces résultats confirment que dans le cas de Ti_4AlN_3 et Ti_3AlC_2 les porteurs de charges responsables de la conduction sont des trous avec une contribution "électrons" devenant plus important lorsque la température augmente.

La réponse thermoélectrique de Ti_3SiC_2 , quant à elle est unique. En effet, pour ce composé le coefficient de Seebeck est nul dans une large gamme de température. Des matériaux possédant cette propriété peuvent être utilisés pour déterminer le pouvoir thermoélectrique absolu d'autres matériaux et sont considérés comme matériaux de référence. Une explication possible à ce comportement pourrait être que les porteurs de charges (électrons et trous) sont en quantité égale et que leurs mobilités respectives sont également identiques. L. Chaput et al. [14] ont analysé ce comportement étonnant à l'aide de calcul *ab initio*. Le pouvoir thermoélectrique a été calculé à partir de calcul de structure électronique dans le cadre de la théorie du transport de Boltzmann. Ces auteurs montrent que le pouvoir thermoélectrique est négatif suivant la direction z et positive dans le plan de base. La valeur quasi nulle de cette grandeur mesurée expérimentalement s'explique par une compensation du tenseur thermoélectrique en fonction des axes cristallographiques non-équivalents. Cette compensation serait donc due à un comportement "trou" dans le plan de base et un comportement "électron" le long de l'axe z. Il est possible que ce comportement existe dans d'autres phases MAX. Des études complémentaires sont nécessaires pour confirmer ce résultat [51].

TAB. 1.7 – Propriétés de transport calculées à partir des mesures Hall [2]

	$R \times 10^{11}$ m^3/C	σ_{300} $\text{M}(\Omega \text{ m})^{-1}$	$\mu_p \times 10^5$ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\mu_n \times 10^5$ $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$p \times 10^{28}$ m^{-3}	$n \times 10^{28}$ m^{-3}	Refs
Ti_3SiC_2	± 0	4.5	≈ 6	≈ 6	24	24	[2]
Ti_3AlC_2	7 ± 1	2.75 ± 0.2	$\approx 19 \pm 0.3$		9 ± 1		[2]
Ti_4AlN_3	3.5 ± 1	0.23 ± 0.5	0.8 ± 0.3		18 ± 5		[2]
$\text{TiC}_{0.969}$	-166	0.735		122		0.38	[49]
$\text{TiC}_{0.92}$	-167	0.58		97		0.37	[50]

Les mécanismes de conduction

En principe et en supposant un modèle élémentaire pour la conductivité, il est possible de déduire la concentration et la charge de la majorité des

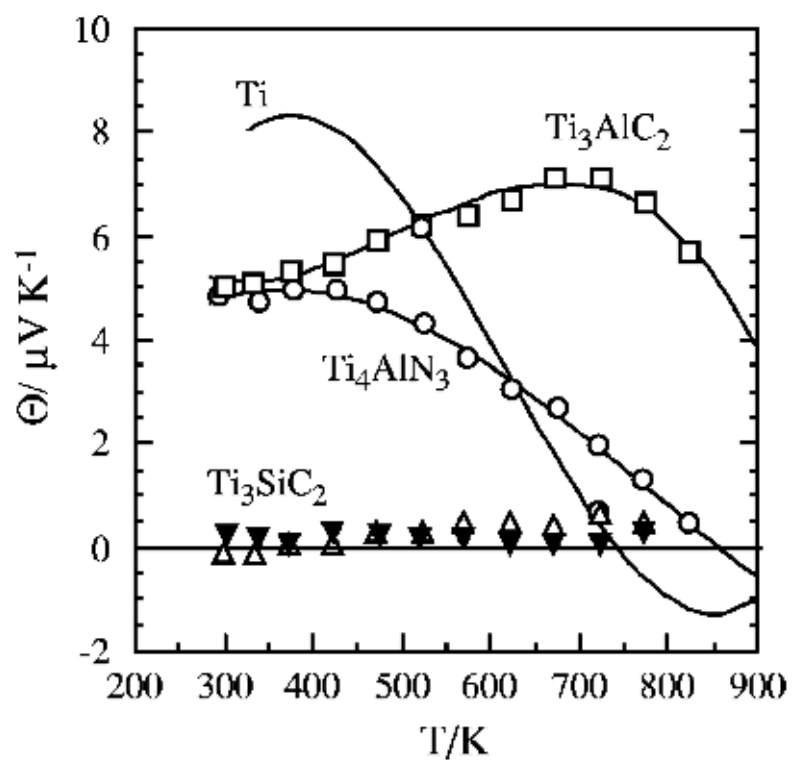


FIG. 1.18 – Dépendance en température sur la valeur des coefficients de Seebeck de Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 et Ti_3AlC_2 [2]. Le coefficient de Seebeck pour le titane pur sont aussi représentés.

porteurs à partir des mesures de R et de σ . Dans le cas de deux porteurs de charges la situation est plus compliquée et les équations deviennent :

$$\sigma = e(n\mu_e + p\mu_p) \quad (1.8)$$

$$R = \frac{p - n(\mu_e/\mu_h)^2}{e(p + n(\mu_e/\mu_h)^2)} \quad (1.9)$$

où μ_e et μ_h et e sont les mobilités des électrons et des trous et la charge de l'électron, respectivement. Pour Ti_3AlC_2 et Ti_4AlN_3 , $p \gg n$ et les équations 2.8 et 2.9 deviennent $\sigma = ep\mu_p$ et $R = 1/ep$, respectivement. Ainsi la détermination de μ_p et de p est immédiate. Lorsque les valeurs de R sont sensibles à des petites variations de défauts dans la structure et/ou à des écarts dans la stoechiométrie du composé comme dans Ti_3SiC_2 ou dans Ti , R ne peut pas être déterminée pour calculer de façon précise le nombre de porteurs de charge. Deux hypothèses sont faites pour tenter de résoudre ce problème. Premièrement et en analogie avec le modèle du gaz d'électron n est supposé être proportionnel au cube de la densité électronique au niveau de fermi. Deuxièmement on suppose que $n = p$ et $\mu_e = \mu_p$. Les résultats sont présentés dans le tableau 1.7. n et p contribuent tous deux à la conductivité et possèdent les valeurs les plus élevées pour Ti_3SiC_2 . Dans Ti_3AlC_2 la conductivité est moins élevée due au faible nombre de porteurs de charge dans ce composé. Cette observation est appuyée par les calculs de structure électronique qui prédisent que la densité d'état au niveau de fermi se situe autour d'un minimum. Par opposition E_f est située proche d'un maximum local dans Ti_3SiC_2 . Finalement, Ti_4AlN_3 possède une mobilité de porteurs la moins élevée ce qui expliquerait sa faible conduction due à une forte diffusion des électrons par les lacunes hautement présentes dans ce composé. En effet il est bien établi que les électrons sont fortement diffusés par les lacunes dans les carbures et des nitrures. Pour autant, TiC_x n'est pas très bon conducteur non pas à cause de la présence de lacunes mais à cause d'un manque de nombre de porteurs.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation

2.1 Différentes voies de synthèse

2.1.1 Synthèse moyenne température par pulvérisation magnétron

En 1852 Grove et plus tard Plucker montrèrent que l'établissement d'une décharge électrique entre deux électrodes conductrices placées dans une enceinte où règne une pression réduite de gaz inerte, entraîne l'apparition à l'anode d'une couche mince du composé constituant l'électrode en regard. Ce phénomène, longtemps perçu comme l'effet limitatif de la durée de vie des tubes à gaz, ne fut repris que cent ans plus tard pour être étudié et développé pour la production de films minces. Les premiers circuits intégrés ont beaucoup contribué à ce renouveau en raison notamment des excellentes qualités mécaniques des films obtenus par ce qui a été appelé la pulvérisation cathodique.

Description générale de la pulvérisation cathodique

Lors de nos synthèses le procédé nommé "diodé" est utilisé. Le plasma est créé par une décharge électrique dans un gaz noble (argon, krypton, xénon ou autre gaz noble) maintenu à une pression de quelques mTorr (1 Torr=133,322368 Pa). La cathode est formée par la cible qui est portée à une tension négative importante et qui par conséquent attire les ions positifs. L'anode est le porte-substrat placé en face de la cible ou tout autre accessoire au potentiel de la masse ou légèrement positive. Si la pression résiduelle dans l'enceinte est comprise entre 1 Pa et 10^2 Pa, le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz résiduel. Cette ionisation apparaît sous la forme d'un plasma, localisé entre les deux électrodes,

formé par la collision des électrons avec les atomes du gaz. Si l'impulsion de l'électron incident est suffisamment grande à la sortie d'une collision on obtient un ion chargé positivement et deux électrons. Ces mêmes électrons, produits de la réaction, vont eux-même être accélérés par de le champ pour produire une réaction en chaine. Les ions quant à eux sont attirés par la cathode sous l'effet du potentiel important auquel ils sont soumis. En plus de pulvériser des atomes de la surface l'impact des ions sur la cathode peut aussi avoir pour effet d'extraire des électrons secondaires qui participent ainsi à l'entretien du plasma. Le reste des particules provenant de la (des) cible(s) sous forme de vapeur vient se déposer sur le substrat et se condense pour former la couche mince. Comme il a été déjà été mentionné précédemment, plusieurs paramètres entrent en jeu dans ce procédé et peuvent venir modifier les caractéristiques du plasma et empêcher son auto-alimentation. Parmi ces paramètres on peut citer la pression du gaz à l'intérieur de l'enceinte, la distance de séparation des électrodes, le libre parcours moyens des particules dans le gaz ainsi que les tensions appliquées entre les cathodes. Tous ces paramètres doivent être optimisés.

Mécanisme de la pulvérisation cathodique

Les techniques de dépôt par pulvérisation cathodique sous vide (PVD) consistent à éjecter des particules de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface avec des particules énergétiques. En première approximation, ce processus mécanique ne dépend donc que de la quantité de mouvement, cédée au moment du choc, de l'ion incident avec l'atome du solide bombardé. L'arrachage d'atomes superficiels se produit lorsque l'énergie effectivement transférée dépassera l'énergie de liaison des atomes. Les atomes pulvérisés à partir de cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique. De plus le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions dans le réseau cristallin.

Ce mécanisme entraîne trois caractéristiques importantes :

- Le caractère mécanique du processus d'éjection fait qu'un matériau cible composé de plusieurs éléments se pulvérise aussi bien qu'un corps simple.
- L'énergie des particules pulvérisées est en moyenne de 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation supérieures à 10000°C.
- Une quantité non négligeable d'atomes est expulsée avec des énergies supérieures à 10 eV. Ils sont donc capables de pulvériser le substrat ou

la couche pendant le dépôt. Ce phénomène de "gravure" a pour effet de nettoyer la surface du substrat avant dépôt et donc d'en augmenter la pureté

Un schéma du mécanisme physique est présenté sur la figure 2.1

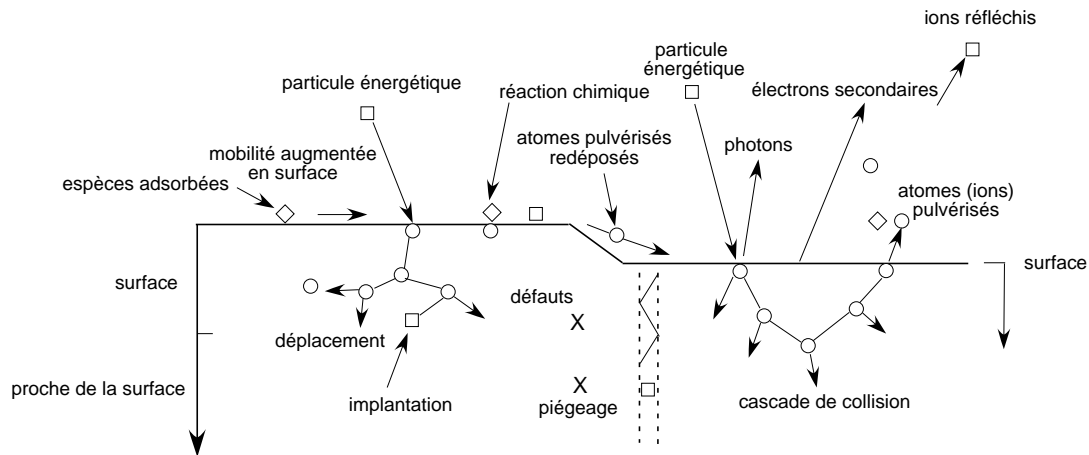


FIG. 2.1 – Schéma de la pulvérisation cathodique (PVD)

Pulvérisation magnétron

Le procédé magnétron est un perfectionnement de la cathode utilisée en pulvérisation classique, qui permet de s'affranchir du filament chaud. Ce perfectionnement résulte de la combinaison du champ magnétique intense, perpendiculaire au champ électrique créé par la cathode, c'est à dire parallèlement à la cible.

L'effet magnétron consiste, comme la pulvérisation cathodique simple, en une décharge diode DC ou RF (courant continu ou basse fréquence) entretenue par des électrons secondaires éjectés de la cathode sous l'effet du bombardement ionique. Dans ce cas, les électrons qui ne rencontrent pas de molécules de gaz, s'éloignent perpendiculairement de la cathode et sont captés par l'anode. Ces électrons ne participent pas à la réaction en chaîne décrite à la section précédente, proche de la cible décrite.

Si on superpose au champ électrique \mathbf{E} un champ magnétique \mathbf{B} , perpendiculaire à celui-ci, c'est à dire parallèle à la cathode et très près de celle-ci,

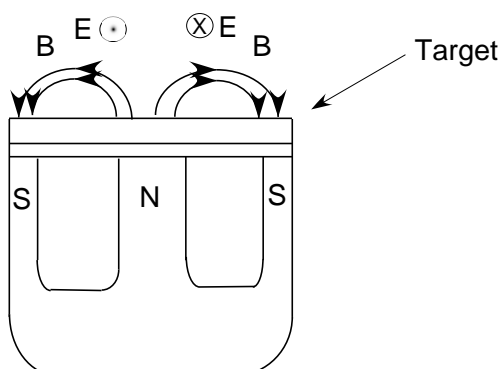


FIG. 2.2 – Schéma de la pulvérisation cathodique (PVD)

les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champs magnétiques, augmentant considérablement, les chances d'ioniser une molécule de gaz au voisinage de la cathode. En effet la combinaison d'un champ magnétique et d'un champ électrique linéairement décroissant depuis la surface résulte en un confinement des électrons proche de la surface (fig. 2.3). Le pouvoir d'ionisation des électrons émis par la cathode est augmenté du fait de l'allongement de leur trajectoire et il s'ensuit une ionisation plus importante des gaz contenus dans l'enceinte. C'est cet effet de confinement qui augmente d'une part le degré d'ionisation mais aussi le taux de pulvérisation et donc son rendement. Il en résulte aussi une augmentation de la vitesse de dépôt et un abaissement de la pression de maintien du plasma. La pulvérisation magnétron s'effectue aussi à des tensions moins importantes et on passe d'une tension d'1 kV à une tension de 0.5 kV. Ce dispositif n'ajoute cependant rien à l'énergie des ions arrivant sur la cible, il ne fait qu'augmenter leur nombre pour une tension de polarisation donnée. Un effet secondaire observé est que le bombardement du substrat et des parois de la chambre par les électrons sont minimisés.

Pulvérisation réactive

L'ajout d'un gaz réactif comme l'oxygène ou l'azote est possible pour la synthèse de composé comme l'alumine par exemple. Cela permet de synthétiser ce matériau sans partir de la composition aluminium plus oxygène. Cette possibilité est particulièrement utile lorsqu'on ne dispose pas des échantillons de composition appropriée à pulvériser dès le départ. C'est la pulvéri-

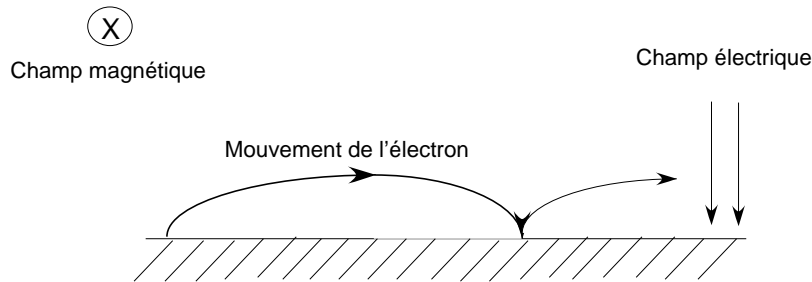


FIG. 2.3 – Schéma de la pulvérisation cathodique (PVD)

sation réactive. Ce procédé est cependant plus complexe que la pulvérisation d'une cible initialement constituée des produits finaux que l'on vient déposer telle quelle sur un substrat. De nombreux changements interviennent dans le plasma lors de l'application d'un gaz réactif dans la chambre. Ces modifications peuvent provenir de la réaction du gaz soit avec le substrat soit avec la cible. Les modifications dues à la réaction avec la cible sont les plus critiques en terme de rendement de pulvérisation lorsque l'on compare les différences avec une pulvérisation classique. Il est possible d'avancer l'hypothèse suivante : lors de la pulvérisation une grande partie de l'énergie (si ce n'est la majorité) absorbée sert à la rupture des liaisons ce qui réduit la part disponible pour la pulvérisation proprement dite et diminue le rendement de pulvérisation et de dépôt.

2.1.2 Compaction isostatique à chaud

La compaction isostatique à chaud (CIC ou HIP, : "Hot Isostatic Pressure" [52]), est utilisée pour densifier et mettre en forme des poudres. On obtient alors des pièces massives de tailles et de formes plus ou moins complexes et dont la microstructure est uniforme et contrôlée. Concrètement, ce procédé consiste à soumettre une enveloppe ou capsule, préalablement remplie de poudre, à un traitement thermique sous pression isostatique ; la pression peut atteindre 400 MPa mais dans notre cas la pression ne dépasse pas 40 MPa et la température 2000°C. La pression est appliquée par l'intermédiaire d'un gaz inerte vis-à-vis du matériau de l'enceinte (argon ou azote). Sous l'action simultanée de la pression et de la température la poudre se densifie. Contrairement au frittage, le HIP permet une densification à plus basse température limitant ainsi le grossissement de grain, d'où son intérêt pour

l'élaboration de matériaux nanocristallins. De plus, l'absence d'additifs dans la poudre évite une dégradation des caractéristiques mécaniques du matériau final. Pour obtenir une déformation homogène de la capsule et donc une densification uniforme, celle-ci est dimensionnée pour avoir :

- une température uniforme au sein de la poudre.
- une épaisseur de paroi suffisamment faible pour permettre la contraction isotrope de la capsule et la transmission de la pression à la poudre.

La capsule (en acier ou en PYREX dans notre cas comme nous le verrons par la suite) est fermée par des couvercles de part et d'autres qui sont généralement soudés. L'un des bouchons comporte en son centre un tube plus étroit. C'est la cinétique de la densification qui garantit la contraction homogène lors des essais.

Le remplissage est une étape déterminante dans le processus d'élaboration. En effet, un mauvais remplissage entraîne une déformation non homogène de l'enveloppe et donc une densification non uniforme. Classiquement, le remplissage de la capsule se fait en la soumettant à une vibration (ultrason par ex.) pour obtenir, par glissement des particules les unes sur les autres, l'empilement le plus compact possible. Dans certain cas, la faible taille des particules nécessite un traitement particulier et ne permet pas d'utiliser cette technique. Pour forcer l'écoulement des grains de poudre les uns sur les autres une presse peut être utilisée avant le scellage. Cette technique permet d'optimiser le remplissage. Cette technique a été utilisée à froid dans notre cas.

Une fois la capsule remplie il faut pomper l'air introduit lors du remplissage avant de la sceller. En effet la présence d'air dans la capsule lors de la compaction empêche la densification ou provoque l'éclatement accidentel de la capsule. En fonction de la taille des grains et pour faciliter le dégazage on peut chauffer les poudres pour désorber les gaz présents en surface. Plus le temps de pompage est grand (cela pouvant aller jusqu'à plusieurs jours) meilleur sera son efficacité. Ci-dessous un schéma de principe qui décrit les principales étapes du processus de compaction.

Les fours utilisés pour le HIP permettent d'atteindre des températures de l'ordre de 2000°C, et l'isolation thermique du four peut être assurée par exemple par des écrans métalliques. Le four peut aussi être parfois équipé d'un dilatomètre in situ, pour la conduite des essais. Il permet de suivre les variations de dimensions externes de la capsule. Par des considérations géométriques il est possible de remonter à la densité réelles du matériau compacté. Ainsi la mise au point des paramètres physiques (la vitesse de montée en température, la température de palier, le temps de palier, la pression de

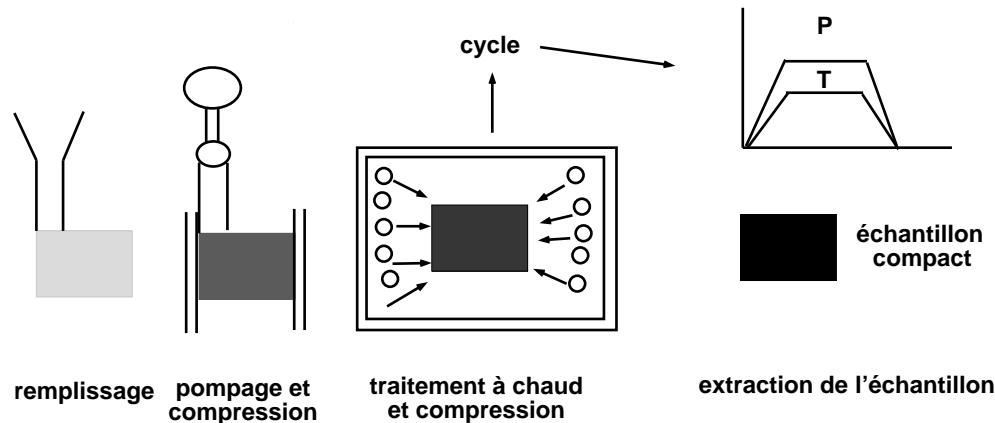


FIG. 2.4 – Schéma de principe de la compaction isostatique à chaud (HIP).

palier) des essais de HIP peut en être grandement facilitée.

2.2 Microscopie électronique

2.2.1 Présentation et fonctionnement général de l'instrument

Le microscope électronique en transmission (MET) apporte d'une part une très grande résolution dans l'espace réel pouvant atteindre l'échelle atomique avec des grossissements de 10^3 à 10^6 et d'autre part la possibilité d'obtenir des clichés de diffraction. La résolution ponctuelle est la plus petite distance d séparant deux objets. Cette distance est donnée en optique, par la relation $d = (0.61\lambda)/n \sin \alpha$ avec n l'indice de réfraction du milieu, α l'ouverture de l'objectif. Elle dépend en microscopie électronique des aberrations chromatiques et sphériques des lentilles composant l'instrument et est typiquement de quelques angströms. Ces caractéristiques sont liées à :

- la nature ondulatoire des électrons : $\lambda = h/mv$ où m et v sont respectivement la masse et la vitesse de l'électron, fonction de la tension d'accélération V . $V=120$ kV, $\lambda = 3,35$ pm,
- l'existence de lentilles adaptées à ce type de rayonnement. Ainsi il est possible de focaliser un faisceau parallèle d'électrons monocinétiques à l'aide de lentilles magnétiques,
- l'existence de sources d'électrons.

2.2.2 Principe de fonctionnement

Dans cette partie nous rappelons rapidement le fonctionnement d'un microscope électronique en transmission (MET) en s'efforçant d'établir un parallèle avec le microscope optique.

Un MET fonctionne à la manière d'un microscope optique où les photons sont remplacés par des électrons, les lentilles en verre par des lentilles électromagnétiques et l'oculaire par un écran fluorescent.

Le canon fonctionne comme une triode pour produire un faisceau électronique, indispensable pour que les électrons puissent se propager librement avant et après l'échantillon (dans le cas contraire les électrons entreraient en collision avec les molécules d'air et seraient ralentis). Il est constitué d'une pointe métallique de laquelle sont extraits les électrons (la cathode), une lentille électrostatique ou Wehnelt et une anode. En appliquant une différence de potentiel élevée entre le filament et l'anode on extrait des électrons du nuage électronique présent autour du filament et on les accélère. Le Wehnelt a pour fonction de repousser les électrons afin de former un cross-over.

Une fois sortis du canon les électrons passent par l'accélérateur. Le système condenseur a ensuite pour rôle de focaliser le faisceau sur l'échantillon. Le condenseur 1 (C1) détermine la taille de la source d'électrons sur l'échantillon alors que le condenseur 2 (C2) détermine l'intensité de la convergence du faisceau sur l'échantillon et fait ainsi varier l'intensité du faisceau que l'on observe à l'écran.

Le faisceau d'électrons est donc focalisé sur l'échantillon. Les spécimens ne doivent pas dépasser quelques dizaines de nanomètres pour être transparents aux électrons. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous parlerons de la préparation des échantillons.

Après avoir traversé l'échantillon, les électrons pénètrent dans la lentille objectif qui forme une image agrandie de l'échantillon. Cette lentille est la partie délicate de l'instrument qui détermine la qualité des propriétés d'agrandissement et les performances du microscope. Le faisceau incident arrive sur l'échantillon sous la forme d'ondes planes $\psi_0(x, y)$ supposées monochromatiques. A la sortie de l'échantillon les amplitudes et les phases du front d'ondes ont été modifiées. La fonction d'onde de sortie $\psi_s(x, y) = \psi_s(r)$ dépend de la position (x, y) dans le plan de sortie de l'échantillon coïncidant avec le plan objet de la lentille objectif. Le rôle de la lentille est d'opérer une première transformation de Fourier bidimensionnelle de l'onde. On obtient alors, dans plan focal de la lentille, une fonction d'onde qui dépend des vecteurs d'ondes k_x et k_y . Tous les électrons dont l'angle de la direction de propagation avec

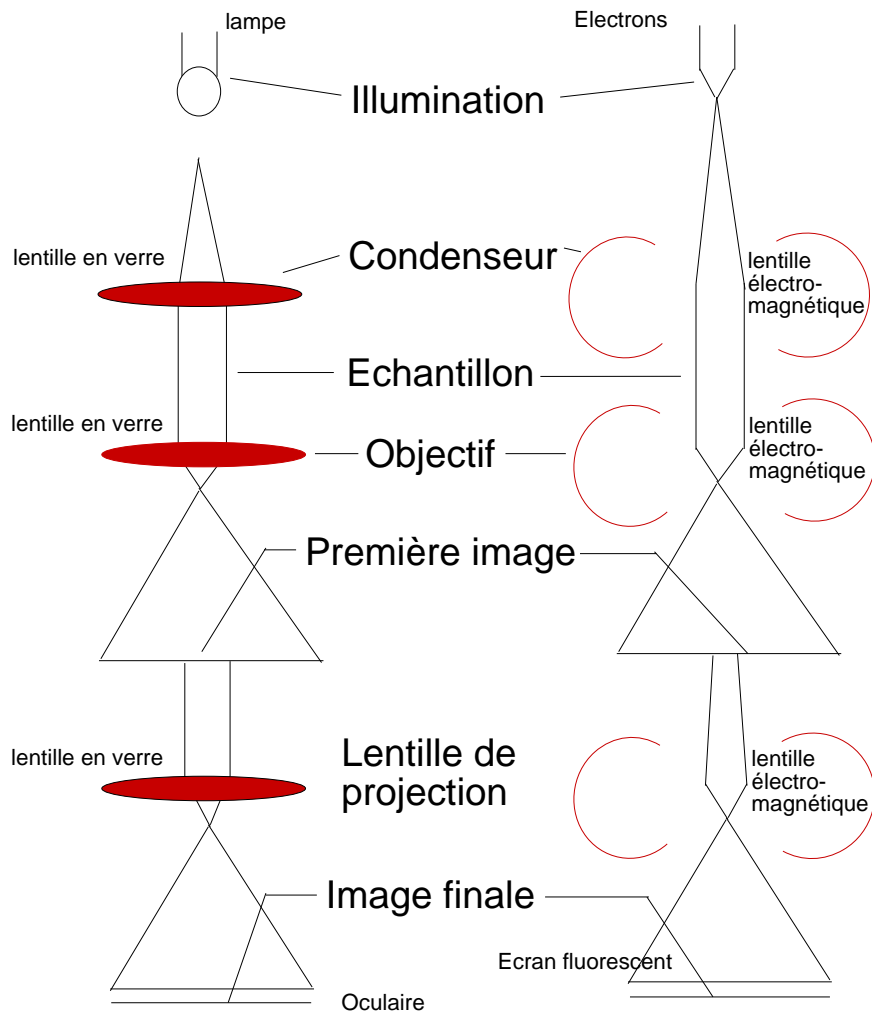


FIG. 2.5 – Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission

l'axe optique est le même se retrouvent au même point du réseau réciproque ; L'image de la fonction d'onde $\psi_s(r)$ issue de l'échantillon est obtenue par une seconde transformation de fourier produisant ainsi une image agrandie de l'objet dans le plan de la lentille objectif.

L'observation du signal s'effectue sur un écran équipé d'un caméra. Le signal peut être enregistré soit sur plaques photographiques soit par l'intermédiaire d'une caméra CCD.

2.2.3 Lentilles électromagnétiques

Le système de projection est constitué d'un ensemble de lentilles magnétiques. Les électrons sont déviés par le champ magnétique créé par les lentilles. Leur déviation est d'autant plus grande que le courant d'excitation des lentilles est important. Les lentilles électromagnétiques possèdent un plan image où se situe l'image de l'objet, et un plan focal où tous les rayons parallèles présents avant la lentille se focalisent. Notons que la lentille doit être refroidie, ce qui est réalisé en utilisant un écoulement constant d'eau froide.

Les lentilles magnétiques présentent des aberrations. Les principales sont l'astigmatisme, l'aberration sphérique C_s et l'aberration chromatique C_c .

Le système de projection peut être considéré comme une seule lentille dont la distance focale doit être ajustée de telle sorte que son plan image coïncide avec le plan d'observation.

2.2.4 Les interactions des électrons avec l'échantillon

Dans un microscope, l'accélération des électrons leur procure une énergie importante donnant lieu à des interactions avec les couches électroniques et les noyaux de la matière irradiée. Il est usuel de classer ces interactions en deux catégories : les interactions élastiques, où l'électron a la même énergie cinétique avant et après l'interaction et les interactions inélastiques au cours desquelles l'électron perd une partie de son énergie cinétique au cours de l'interaction.

Interactions élastiques

Lorsque l'onde incidente interagit avec le spécimen elle est affectée par le potentiel de la matière traversée, c'est à dire par sa densité de charge. (noyau et électrons). On parle de diffusion de l'onde incidente. Si le matériau étudié est cristallin (répartition atomique périodique), les ondes électroniques diffusées élastiquement interfèrent et produisent des intensités importantes dans des directions bien définies. C'est la diffraction de Bragg développée dans

la section suivante. Parmi les électrons élastiques qui ont traversé l'échantillon on distingue un faisceau d'électrons transmis, parallèle au faisceau incident et des faisceaux d'électrons diffractés, formant un angle $2\theta_B$ avec le faisceau incident (θ_B étant l'angle de Bragg). Ces deux signaux sont utilisés dans les deux modes conventionnels du microscope, la diffraction et l'imagerie de contraste.

Les électrons élastiques qui ressortent par la face d'entrée du cristal sont appelés rétrodiffusés. Leur nombre dépend de l'orientation et de la nature du cristal. Sur certains microscopes, un système de balayage et un détecteur adéquat permettent de faire de l'imagerie avec ces électrons.

Interactions inélastiques

Les électrons peuvent interagir avec la matière en cédant une partie de leur énergie, donnant lieu à des émissions d'électrons ou de rayonnement selon que l'interaction se fait avec les noyaux, les électrons de coeur ou de valence.

Rayonnement électromagnétique : Les électrons incidents peuvent interagir avec les électrons de coeur en éjectant un de ces électrons. La lacune ainsi formée est immédiatement remplie par un électron d'une couche supérieure en émettant un photon X caractéristique de l'atome excité. La caractérisation du rayonnement émis, en énergie et en intensité, permet une analyse quantitative du matériau : c'est l'analyse EDX.

Emission d'électrons : L'irradiation électronique incidente et les électrons rétrodiffusés peuvent exciter des électrons au dessus du niveau de Fermi. Ces électrons, appelés électrons secondaires ont un libre parcours moyen de quelques nanomètres dû à leur faible énergie et peuvent être éjectés s'ils se trouvent près de la surface du matériau. Les détecteurs collectant ces électrons secondaires permettent de fournir une image de la topographie du cristal. Enfin, le faisceau incident ou le rayonnement X produit par le transfert d'un électron comblant une lacune dans les niveaux de coeur, peuvent permettre à un électron de la bande de valence de s'échapper.

La perte d'énergie des électrons : L'énergie perdue par un électron incident interagissant avec les électrons de coeur ou de valence est caractéristique de la nature du matériau. La mesure de ces pertes peut être effectuée par un spectromètre dispersant les électrons transmis à l'aide d'un prisme magnétique. La spectroscopie de pertes d'énergies permet d'une part l'analyse de la composition chimique d'un matériau mais aussi de ces propriétés

optiques. En effet selon la gamme en énergie que l'on étudie il est possible d'accéder aux excitations à basses énergies dites des plasmons. Les interactions coulombiennes avec le noyau atomique entraînent une décélération des électrons incidents. L'énergie cinétique perdue est réémise par un rayonnement X continu selon le processus de Bremsstrahlung. L'énergie maximale de ce rayonnement correspond à l'énergie cinétique des ions incidents [53]

Dégâts d'irradiation :

La forte interaction électrons-matière peut induire différents phénomènes, notamment lorsque l'on observe des objets petits (de quelques microns au nanomètres). Le faisceau d'électrons peut en effet provoquer un échauffement de l'échantillon. Ce phénomène dépend de l'énergie des électrons incidents et des propriétés physiques de l'échantillon. Cet échauffement peut provoquer des transformations de phases sous l'action d'un faisceau trop condensé. De plus la focalisation du faisceau induit des effets de pollution au carbone rendant l'échantillon moins transparent.

2.3 Diffraction électronique en aire sélectionné

La diffraction est une méthode puissante d'identification des composés à l'échelle microscopique. Elle est obtenue en projetant le plan focal arrière de la lentille objectif sur le plan d'observation.

Dans le cadre de notre étude l'utilisation de la diffraction électronique est indispensable pour l'orientation des échantillons. L'orientation exacte du cristal en vue d'étudier son influence sur les propriétés optique des matériaux est au coeur de notre problématique. Elle peut être abordée dans le cadre de la théorie cinématique car nous nous intéressons qu'à l'aspect géométrique de cette technique. La prise en compte quantitative de la diffraction électronique nécessite, quant à elle, l'introduction de la théorie dynamique qui ne sera pas présentée.

2.3.1 Diffusion par un cristal périodique

Dans un monocristal les centres diffuseurs sont distribués périodiquement : l'espace est dénombrable, périodique et de dimension physique L , une longueur

$$\mathbf{X}(n, m, p) = n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c} \quad (2.1)$$

La maille cristalline est définie par 3 vecteurs (les périodes spatiales)

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \quad (2.2)$$

Le réseau réciproque est par définition un réseau associé de dimension L^{-1} :

$$\mathbf{K}(n', m', p') = \frac{2\pi}{(a, b, c)} \times [n'\mathbf{b} \times \mathbf{c} + m'\mathbf{c} \times \mathbf{a} + p'\mathbf{a} \times \mathbf{b}] \quad (2.3)$$

2.3.2 Diffraction de Bragg

Considérons une onde plane monocinétique faisant un angle θ avec c une famille de plans cristallographiques (indexés $n'm'p'$ ou de façon plus conventionnelle (hkl) équidistants de d_{hkl} (distance interréticulaire). Pour qu'un phénomène de diffraction soit observé (on parle aussi de diffusion cohérente), il est nécessaire que la différence de chemin soit un multiple de la longueur d'onde. Il y a alors interférence constructive entre les divers faisceaux réfléchis sur les plans atomiques. En calculant le déphasage entre deux ondes réfléchies sur deux plans successifs (figure 2.6) la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.4)$$

où n , entier, est l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Cette interférence constructive donne, sous l'angle θ ainsi défini, une intensité diffractée maximale.

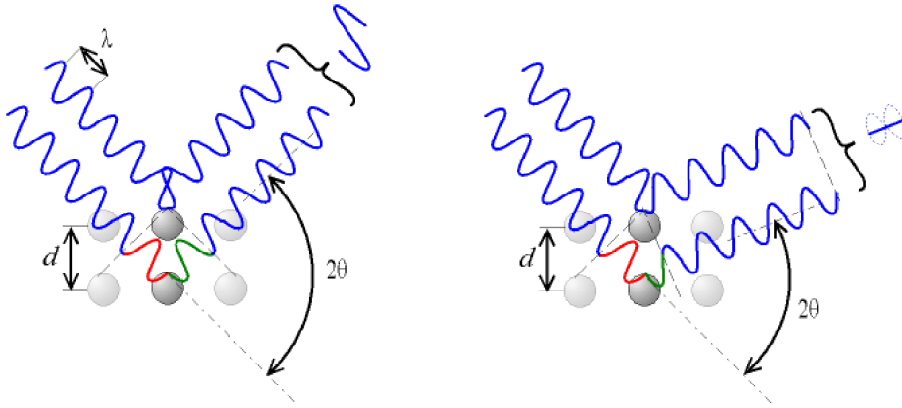


FIG. 2.6 – Illustration de la loi de Bragg

Diffraction par un cristal mince

La théorie cinématique, suppose que l'intensité diffractée est très faible devant l'intensité transmise et néglige les phénomènes de diffraction multiple. Ainsi l'amplitude diffractée par un cristal s'écrit sous la forme

$$A(\mathbf{g}) = \sum_{\mathbf{r}} \exp(-2i\pi\mathbf{r}\cdot\mathbf{g}) \sum_n f_n(\mathbf{g}) \exp(-2i\pi r_n\cdot\mathbf{g}) = L(\mathbf{g}) \cdot F_{hkl}(\mathbf{g}) \quad (2.5)$$

où la somme sur \mathbf{r} est effectuée sur l'ensemble des mailles du cristal et celle sur n sur l'ensemble des atomes à l'intérieur de la maille. Le premier terme, $L(\mathbf{g})$ correspond au facteur de forme du cristal et son expression dépend de la géométrie du cristal. Le second terme, $F_{hkl}(\mathbf{g})$, est le facteur de structure du cristal et est égal à la transformée de Fourier de la densité électronique du motif cristallin. On montre que pour un cristal de dimension finie constitué de N_1 , N_2 et N_3 mailles parallèles à \mathbf{a} , \mathbf{b} , et \mathbf{c} respectivement, l'expression de $L(\mathbf{g})$ est donnée par :

$$L(\mathbf{g}) = \frac{\sin^2\pi N_1 h}{\sin^2\pi h} \frac{\sin^2\pi N_2 k}{\sin^2\pi k} \frac{\sin^2\pi N_3 l}{\sin^2\pi l} \quad (2.6)$$

A partir de là deux possibilités se présentent : si le cristal est infini dans les trois directions de l'espace (cas du cristal massif) ce terme est nul en dehors des noeuds du réseau réciproque. Dans ce cas la diffraction n'a lieu que lorsque le cristal est en position de Bragg stricte. En microscopie électronique en transmission les échantillons doivent être préparés de telle sorte à être transparents aux électrons. Le cristal a un nombre fini de mailles parallèlement à la direction du faisceau électronique. La fonction de l'équation 2.6 s'étend donc le long de l'axe réciproque correspondant \mathbf{c}^* .

Géométrie de la diffraction : sphère d'Ewald

Afin de décrire la géométrie de la diffraction électronique il est utile d'introduire la construction de la sphère d'Ewald qui nécessite de réécrire la loi de Bragg (équation 2.4) sous forme vectorielle. On définit \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f (en rouge sur la figure 2.7) comme étant respectivement les faisceaux d'électrons incidents et diffractés. On montre que la condition d'interférence constructive (équation 2.4) s'écrit :

$$2\pi(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r} = 2n\pi \quad (2.7)$$

Cette relation est vérifiée pour

$$\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{g} \quad (2.8)$$

où \mathbf{g} est un vecteur du réseau réciproque du cristal. Si un rayonnement de vecteur d'onde \mathbf{k}_i est appliqué sur un cristal il ne pourra y avoir diffraction que dans les directions \mathbf{k}_f telles que la condition de l'équation 3.5 soit vérifiée. De plus puisque nous considérons une diffraction élastique, on doit avoir $k_i = k_f = 1/\lambda$

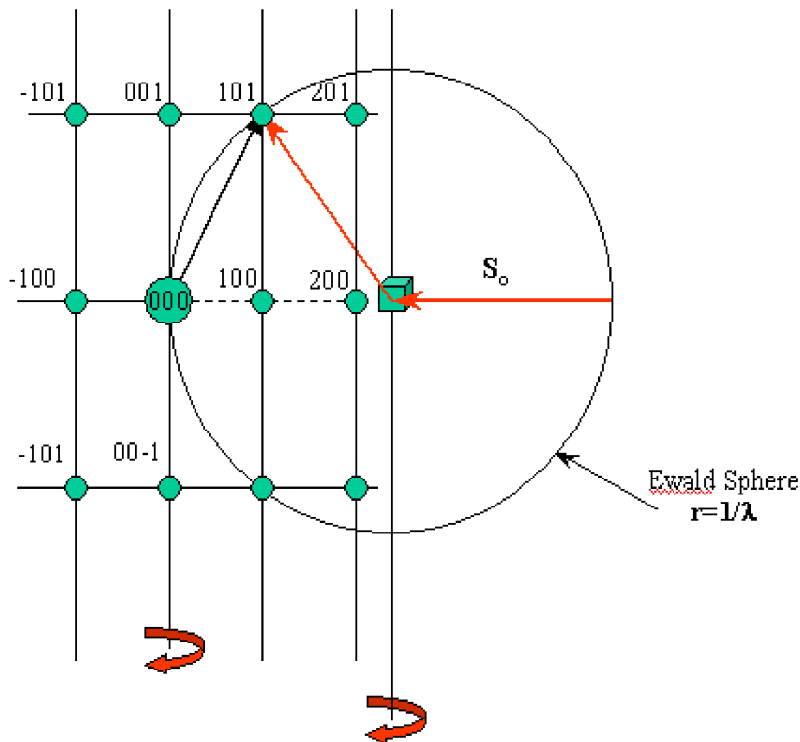


FIG. 2.7 – Construction de la sphère d'Ewald

La figure 2.7 représente la construction de la sphère d'Ewald à partir de la relation 2.12. Cette construction permet de déterminer les directions des faisceaux diffractés par un cristal pour une direction incidente et une longueur d'onde données. Dans le cas des électrons, en raison de leur faible longueur d'onde, le rayon de la sphère est très grand par rapport au paramètre de maille du réseau réciproque. Il est donc localement possible de remplacer la sphère

par son plan adjacent. Le microscope électronique permet l'observation directe d'une coupe de l'espace réciproque où les excitations sont multiples et simultanées.

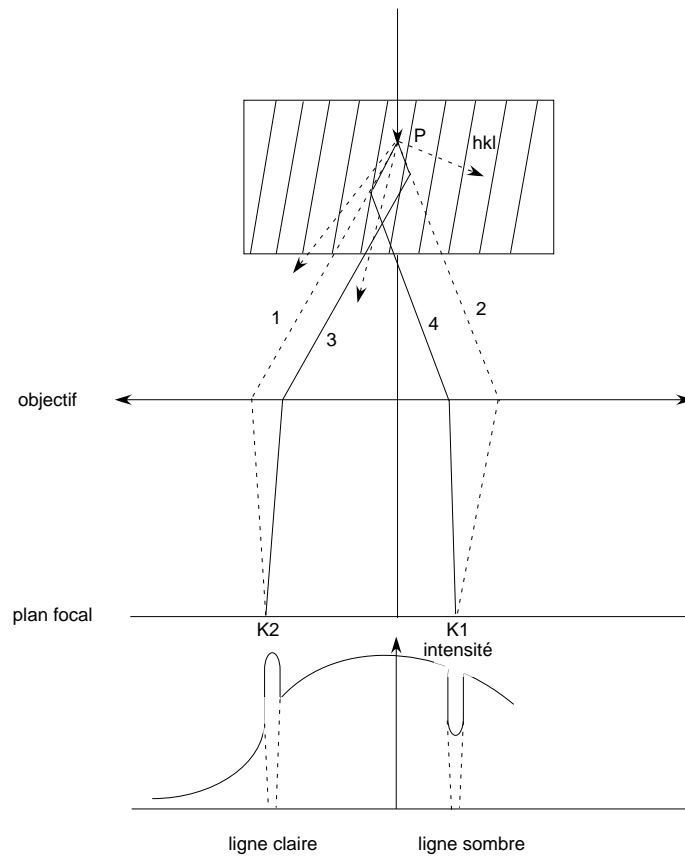
Lorsqu'on veut déterminer la structure d'un matériau massif ou d'une nanoparticule, il faut orienter le matériau dans des conditions dites d'axes de zone c'est à dire lorsqu'une direction $[hkl]$ du cristal est confondue avec la direction \mathbf{k}_i du faisceau incident. Expérimentalement, le cristal n'est que très rarement en condition d'axe de zone parfaite. Cet écart à l'orientation exact du cristal introduit des différences importantes dans l'intensité des faisceaux diffractés et rend difficile l'interprétation quantitative des diagrammes de diffraction. Pour corriger cela il est pratique de prendre comme direction z non pas la direction initiale de propagation des électrons \mathbf{k}_i mais plutôt de se repérer par rapport à un axe de zone du cristal qui est le plus proche de \mathbf{k}_i . Cette méthode est bien décrite dans la thèse de D. Alloyeau [54].

Néanmoins ce sont les lignes de Kikuchi qui nous permettront de façon définitive d'affirmer que l'on est dans une orientation plutôt qu'une autre.

2.3.3 Détermination des conditions d'orientation d'un cristal à l'aide des lignes de Kikuchi

Expérimentalement, l'orientation précise du cristal est déterminée par la position des lignes de Kikuchi, qui permettent de fixer avec précision la position de la sphère d'Ewald par rapport au plan du réseau réciproque. Les lignes de Kikuchi apparaissent dans les diagrammes de diffraction des objets épais et permettent de connaître l'orientation du cristal avec une grande précision. Les lignes de Kikuchi proviennent de la diffraction par le cristal d'électrons ayant par ailleurs subi une interaction inélastique. Elles sont donc particulièrement visibles lorsque l'objet observé est épais ou présente une forte absorption (cas des éléments lourds). Le principe de formation de ces lignes schématisé sur la figure 2.8 est le suivant :

Au point P le faisceau est diffusé inélastiquement dans toutes les directions avec une intensité qui décroît quand l'angle de diffusion augmente. L'intensité I est tracée sur la courbe du bas de la figure 2.8. Parmi tous ces rayons diffusés deux directions, les rayons 1 et 2 (figure 2.8), sont en incidence de Bragg exacte avec la famille de plan (hkl) , l'un forme un petit angle avec la direction du faisceau incident, l'autre un grand angle. Ces électrons diffractés forment des cônes dit de Kossel, centrés sur la source diffractante. L'intersection de ces cônes avec le plan du réseau réciproque constitue une paire de lignes de Kikuchi. En effet à cause des effets de la diffusion plus intense aux petits angles la ligne de Kikuchi la plus proche du faisceau transmis est moins

FIG. 2.8 – *Principe de formation des lignes de Kikuchi*

intense (direction 1), alors que la ligne la plus éloignée du faisceau transmis apparaît plus intense (ligne d'excès) que le fond continu. Ces deux faisceaux étant diffractés par les plans (hkl), ils ne participent pas à l'intensité du diagramme. Les deux rayons 1 et 2 issus du point P, après réflexion, se propagent dans les directions 3 et 4 respectivement. Ils apportent de l'intensité au point K1 et K2. Comme l'intensité du rayon 3 qui arrive en K2 est plus grande que le fond continu, on observe une ligne blanche. On parle de ligne car l'intensité est diffusée dans un cône qui donne en réalité une parabole percue comme des lignes lorsqu'il coupe l'écran compte tenue de la faible valeur de θ_{Bragg} et de la longueur de caméra. En K1 on observe une ligne plus noire que le fond. On remarque sur ce schéma que par construction, la ligne noire est toujours la plus proche de la tache centrale. D'autre part l'écart angulaire entre la ligne blanche et la noire est $2\theta_{Bragg}$. La photo ci-dessous montre un diffractogramme en axe de zone avec les lignes de Kikoucki en blanc.

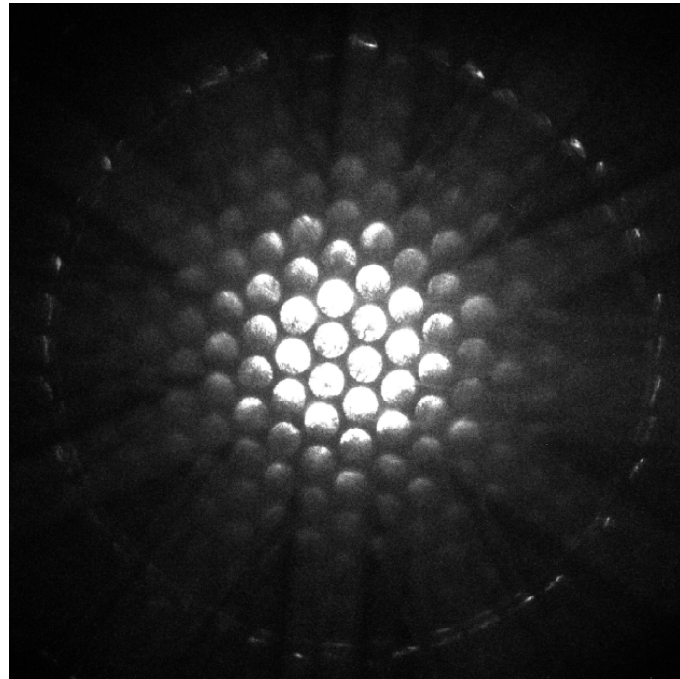


FIG. 2.9 – Diffractogramme de l'axe 6 ou $[001]$ du cristal Ti_2AlC massif. Les lignes de Kikouchi sont visibles et forment des lignes blanches. La première zone de Laue représentée par un cercle blanc à la périphérie illustre l'intersection de la sphère d'Ewald avec les noeud de l'espace réciproque.

La médiane entre deux lignes de Kikuchi représente l'intersection du plan diffractant et du plan de diffraction. L'intersection entre toutes les médianes chacune associée à une paire de lignes de Kikuchi, définit un point du réseau réciproque qui est la projection de l'intersection de tous les plans réticulaires du cristal, c'est à dire la projection de l'origine du cristal où se trouve la sphère d'Ewald. La position des lignes de Kikuchi est donc toujours centrosymétrique par rapport à la projection de la sphère d'Ewald sur le plan du réseau réciproque considéré. Pour ces raisons lorsque l'on oriente le cristal, les tâches de diffraction ne bougent pas (seule leur intensité varie), mais par contre les lignes de Kikuchi se déplacent et ce d'une quantité x proportionnelle à l'angle de rotation θ de l'objet : $x = 2\theta L$ (où L est la longueur de caméra). Cette particularité peut être mise à profit pour déterminer l'angle de rotation de l'objet et ce avec une très bonne précision de l'ordre du dixième de degré.

Chapitre 3

Mesures expérimentales

3.1 L'ellipsométrie visible proche-ultraviolet

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. L'utilisation croissante des traitements de surface (optique, technologie des semi-conducteurs, métallurgie) a contribué au développement de techniques optiques d'analyse de surface : interférométrie, réflectométrie et ellipsométrie. La méthode a été bien décrite à la fin du 19^{ième} siècle dans le travail aussi bien expérimental que théorique de Drude [55, 56]. La réalisation d'appareils industriels pour la détermination des constantes optiques n'est apparue que dans les années 70 grâce au développement des ordinateurs pour l'automatisation et l'interfacage de l'expérience ainsi que leur exploitation de plus en plus complexe. Un des premiers ellipsomètres automatisés a été conçu par Aspnes et al [57] dans les laboratoires de Bell. Les points forts de l'ellipsométrie sont : son caractère non destructif, sa large gamme de mesures (mesures d'épaisseur depuis une fraction de couches monoatomiques jusqu'à quelques micromètres), sa possibilité de contrôle in situ permettant la mesure d'épaisseurs de couches pendant leur croissance en temps réel. Il faut distinguer l'ellipsométrie à une seule longueur d'onde, qui est l'outil le plus simple, mais ne permet l'identification que de deux paramètres, de l'ellipsométrie spectroscopique, qui effectue des mesures sur tout un spectre et permet d'interpréter des structures complexes : multicouches, rugosité d'interface, homogénéité, etc..

L'ellipsométrie a été utilisée au cours de ce travail pour la détermination de la fonction diélectrique des phases MAX. Ce procédé peut être décrit comme suit : si un échantillon est éclairé par une source de lumière monochromatique et polarisée, la lumière réfléchie change la polarisation en fonction

des propriétés de l'échantillon. La polarisabilité ou la fonction diélectrique de l'échantillon détermine ce changement de polarisation. Ainsi, la lumière réfléchie est en général polarisée elliptiquement. En ellipsométrie, le changement de polarisation est mesuré et est utilisé pour déterminer les propriétés d'un matériau.

3.1.1 Principe de la mesure

Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane. Une partie de l'onde est transmise ou absorbée à travers la surface, une autre est réfléchie par cette surface 3.1. Le champ électrique \mathbf{E}_i de l'onde incidente peut être décomposé suivant deux axes. L'un E_{ip} parallèle au plan d'incidence, l'autre E_{is} , perpendiculaire au plan d'incidence. ; avec indice : p pour parallèle, s pour perpendiculaire (de l'allemand *senkrecht*).

Les composantes du champ électrique après réflexion sur l'échantillon (devenu champ E_r) sont données par E_{rp} et E_{rs} la polarisation parallèle au plan d'incidence et la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence respectivement. Il vient

$$E_{rp} = r_p E_{ip} = |r_p| e^{i\delta_p} E_{ip} \quad (3.1)$$

et

$$E_{rs} = r_s E_{is} = |r_s| e^{i\delta_s} E_{is} \quad (3.2)$$

r_p et r_s représentent le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence et le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence. Ces deux coefficients agissent sur chacune des composantes du champ et caractérisent aussi la modification du champ électrique après réflexion.

Les coefficients de réflexions complexes r_p et r_s sont reliés aux indices de réfractations complexes n et peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électriques \mathbf{E} et magnétiques \mathbf{H} à l'interface :

$$r_p = \frac{n \cos \phi - n_0 \cos \phi_{refr}}{n \cos \phi + n_0 \cos \phi_{refr}} \quad (3.3)$$

et, :

$$r_s = \frac{n_0 \cos \phi - n \cos \phi_{refr}}{n_0 \cos \phi + n \cos \phi_{refr}} \quad (3.4)$$

Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction ϕ_{refr} est régi par la loi de Snell-Descartes,

$$n_0 \sin \phi = n \sin \phi_{refr} \quad (3.5)$$

$$\sqrt{\epsilon} = n \quad (3.6)$$

n_0 indique le coefficient de réfraction de l'air et peut être supposé égal à 1 pour l'air ou le vide.

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leur module $|r_p|$ et $|r_s|$ représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leur phase, δ_s et δ_p , le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p| e^{i\delta_p}}{|r_s| e^{i\delta_s}} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{i\Delta} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (3.7)$$

Ces deux angles sont les angles ellipsométriques qui définissent le déphasage et le rapport entre les composants parallèles et perpendiculaires du champ électrique après la réflexion sur la surface de l'échantillon. (figure 3.1). En utilisant 3.5, 3.4 et 3.3 Ψ et Δ définissent à eux seuls la fonction diélectrique :

$$\epsilon = \sin^2 \phi \left(1 + \tan^2 \phi \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \right) \quad (3.8)$$

Une fois de plus les relations 3.8, 3.1 et 3.2 supposent un échantillon isotrope et parfaitement plan dans l'air ou le vide. Cette hypothèse est appelée le "modèle à 2 phases". Néanmoins il est très utile en première approximation. La fonction diélectrique que l'on calcule de cette façon est ainsi qualifiée de "pseudo fonction diélectrique" et est notée $\langle \epsilon \rangle$. La façon de relier les coefficients de Fourier aux propriétés du cristal est bien décrite par le formalisme de Jones. En effet la polarisation de la lumière est représentée par les vecteurs de Jones qui consistent en deux composantes complexes perpendiculaires et parallèles à la direction de propagation du champ électrique. Dans ce formalisme, les composantes du champ électrique sont représentées par une matrice 2×2 incluant les coefficients de transmission et de réflexion. Si la matrice est définie dans l'état propre du composant optique ou du matériau, comme dans l'équation 3.1, la représentation mathématique peut être simplifiée. L'inconvénient de ce formalisme est qu'il ne traite que la lumière totalement polarisée.

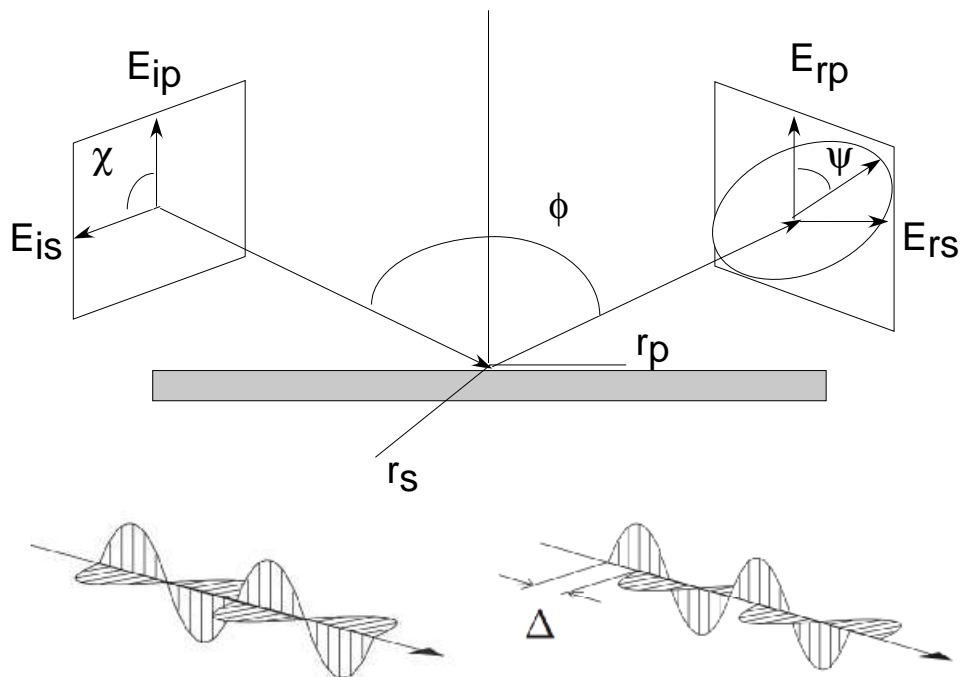


FIG. 3.1 – A cause des modifications des coefficients complexes de réflexions parallèles et perpendiculaires au plan d'incidence (r_p et r_s), la lumière change d'état de polarisation après réflexion sur l'échantillon.

3.1.2 Technique de mesure

Plusieurs techniques de mesure de polarisation par réflexion existent : elles utilisent toutes le montage optique suivant : une source, un polariseur, un analyseur, un détecteur. Ce sont les constituants de base auxquels peuvent être ajoutés différents éléments comme des modulateurs, un compensateur, etc.. L'ellipsomètre que nous avons utilisé est un ellipsomètre utilisant la méthode à modulation de phase.

Cette méthode de mesure se prête bien à l'automatisation de la mesure ainsi qu'à son utilisation sur un large domaine spectral. Le faisceau est modulé en polarisation par la rotation du polariseur et de l'analyseur comme schématisé sur la figure 3.2.

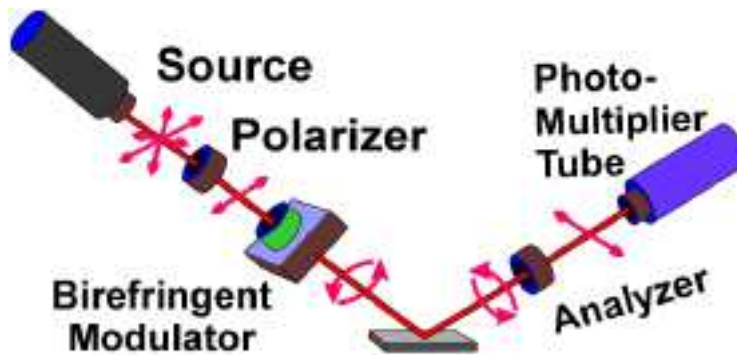


FIG. 3.2 – Schéma d'une expérience d'ellipsométrie

Décrivons plus en détail le montage à polariseur tournant système de base de la méthode à modulation de phase. L'état de polarisation du faisceau peut être décrit à l'aide du système de Jones.

L'amplitude du champ est décomposé suivant les axes **S** et **P**. L'action de chaque élément sur la polarisation du faisceau est représentée par une matrice 2×2 à coefficients complexes.

Polariseur, analyseur

$$\mathbf{P} = \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

(dans le système des axes propres du polariseur ou de l'analyseur)

Echantillon

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{pmatrix}.$$

Rotation

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}.$$

θ étant l'angle de rotation de l'analyseur (A) ou du polariseur (P)

Lampe isotrope

$$\mathbf{L}(\theta) \begin{pmatrix} E_0 \\ E_0 \end{pmatrix}$$

La méthode de modulation de phase inclut un modulateur de phase après le polariseur. Cette méthode est bien décrite dans l'article de Dréwillon et al. [58].

La matrice de transfert du modulateur (dans notre cas un modulateur photoélastique) a la forme suivante :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} \exp j\delta(t) & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Le vecteur champ électrique au niveau du détecteur est obtenu par :

$$\mathbf{E}_d = \mathbf{A} \cdot \mathbf{R}(A) \cdot \mathbf{E} \cdot \mathbf{R}(-M) \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{R}(P - M) \cdot \mathbf{P} \cdot \mathbf{L}$$

Ce qui donne en intensité

$$I = |\mathbf{E}_d|^2 \tag{3.9}$$

$$= (I_0 + I_s \sin \delta(t) + I_c \cos \delta(t)) \tag{3.10}$$

$$\begin{aligned}
I_0 &= B(1 - \cos 2\Psi \cos 2A + \cos 2(P - M) \cos 2M(\cos 2A - \cos 2\Psi) \\
&\quad + \sin 2A \cos \Delta \cos 2(P - M) \sin 2\Psi \sin 2M) \\
I_s &= B[\sin 2(P - M) \sin 2A \sin 2\Psi \sin \Delta] \\
I_c &= B \sin 2(P - M)[(\cos 2\Psi - \cos 2A) \sin 2M \\
&\quad + \sin 2A \cos 2M \sin 2\Psi \sin \Delta]
\end{aligned}$$

$$\text{avec } B = \frac{E_0^2}{4|r_p^2|+|r_s^2|}$$

les fonctions $\sin \delta(t)$ et $\cos \delta(t)$ sont définies par leur développement en série de Fourier :

$$\begin{aligned}
\sin \delta(t) &= \sum_{m=0} J_{2m+1}(a) \sin[(2m+1)\omega t] \\
\cos \delta(t) &= J_0(a) + 2 \sum_{m=1} J_{2m}(a) \cos(2m\omega t)
\end{aligned}$$

avec J_m fonction de Bessel de première espèce d'ordre m .

Dans l'exploitation du signal, seules les harmoniques d'ordre $m = 0, 1$ et 2 sont utilisées, les autres harmoniques n'apportant pas d'informations supplémentaires. Pour les conditions de mesure optimales, a doit vérifier la condition $J_0(a) = 0$ (J_0 fonction de Bessel d'ordre zéro); or l'amplitude de modulation a est proportionnelle à la tension d'excitation V_m du cristal modulateur et inversement proportionnelle à la longueur d'onde λ

$$a = \frac{QV_m}{\lambda}$$

Il conviendra donc d'ajuster la tension en fonction de la longueur d'onde.

Cette méthode ne nécessite pas un alignement très précis (il n'y a pas d'élément en rotation). Son utilisation requiert toutefois une électronique performante, capable d'assurer la saisie du signal et son traitement à une fréquence de modulation très rapide de 50 kHz.

3.1.3 Limite de l'étude

Drude remarqua en premier que les composantes du tenseur diélectrique le long de l'axe \mathbf{c} d'un matériau uniaxe avec l'axe \mathbf{c} orienté perpendiculaire-

ment à la surface contribuait de façon négligeable au rapport des coefficients de Fresnel mesuré en ellipsométrie [59]. Ce résultat provient des conditions aux limites du champ de déplacement \mathbf{D} qui impliquent que la composante normale de la réponse d'un milieu à une excitation est atténuée. Aspnes et al. [60] généralisent cette propriété aux cristaux biaxes. Ils montrent en effet que la pseudofonction diélectrique d'un cristal biaxe est une approximation de la projection de la fonction diélectrique le long de la direction définie par l'intersection du plan d'incidence avec la surface ; les contributions de la composante perpendiculaire de la fonction diélectrique au plan d'incidence et de la projection normale à la surface est négligeable.

C'est pourquoi, quand l'axe optique (AO) est perpendiculaire à la surface d'un matériau absorbant, ce qui est applicable à notre matériau, la pseudo fonction diélectrique peut être bien approximée par la composante du tenseur de la fonction diélectrique le long de la direction perpendiculaire à l'axe optique ε_{\perp} . La composante parallèle du tenseur diélectrique, ε_{\parallel} n'est pas située à l'intersection du plan d'incidence et de la surface de l'échantillon, c'est pourquoi cette composante ne peut être "vue" à l'aide de mesures ellipsométriques. Si nos échantillons avaient été transparents ou semi-transparentes un traitement aurait pu être utilisé pour calculer la composante parallèle de ε_{\parallel} [61]. Nos échantillons en plus de ne pas être transparents sont complètement absorbants et donc aucune information sur la composant ε_{\parallel} ne peut être déterminée même si ces expériences ont été effectuées à plusieurs angles d'incidence [62]. Afin de vérifier et d'illustrer la validité de l'approximation d'Aspnes avec nos échantillons, les mesures qui ont été entreprises ont été effectuées à six angles d'incidence différents. (de 55° à 80° avec un pas de 5°). Les résultats en ellipsométrie seront systématiquement comparés avec les mesures en EELS dans la gamme d'énergie de recouvrement.

3.2 Spectroscopie de pertes d'énergies des électrons (EELS)

3.2.1 Les domaines d'applications

Dans un microscope électronique en transmission, la spectrométrie de perte d'énergie des électrons (EELS) est une technique analytique complémentaire à celle d'émission des rayons X (EDS). Elle est particulièrement intéressante pour l'analyse locale des éléments légers alors que l'EDS est mieux adaptée à l'étude des éléments moyens et lourds. En plus de l'analyse élémentaire, elle fournit des informations structurales et chimiques grâce à l'exploitation des structures fines des spectres, et ce, de façon comparable

aux techniques d'absorption X (XAFS : X-Ray absorption spectroscopy). Les structures fines étendues (EXELFS, EXAFS) donnent accès à la structure topologique locale et les structures fines près du seuil (ELNES, XANES) à la nature de la liaison chimique.

3.2.2 Description générale d'un spectre

Un spectre de pertes d'énergie d'électrons est l'histogramme du nombre d'électrons collectés en fonction de la perte d'énergie qu'ils ont subie à la traversée de l'échantillon. Un spectre se présente sous forme d'une courbe continue dominée par un pic étroit centré autour de la perte d'énergie nulle. Ce pic résulte de la détection des électrons transmis élastiquement (sans modification de l'énergie mais avec déviation possible de la trajectoire) et des électrons diffusés quasi-élastiquement avec excitation des modes de vibrations de réseau (phonons). On mesure la résolution en énergie du dispositif expérimental par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic élastique (enregistré sans échantillon). La figure 3.3 montre un spectre EELS expérimental complet. On distingue deux régions d'intérêts différents : la première zone est la région de pertes proches et provient essentiellement des excitations des électrons de valence alors que la deuxième région concerne plus particulièrement l'excitation des électrons de cœur.

3.2.3 Région des faibles pertes

La technique EELS est très riche car un grand nombre de types d'interactions donnent un signal visible dans le spectre. La région des pertes proches correspond à des interactions entre les électrons incidents et les électrons de valence. Ces interactions peuvent donner lieu à des excitations individuelles des électrons près du niveau de Fermi en créant des transitions interbandes ou donner lieu à des oscillations collectives des électrons. On parle alors de transitions intrabandes ou plasmons. Les plasmons sont des oscillations des électrons libres. Leur observation permet de déterminer la densité d'électrons (à condition d'avoir évalué la masse effective de ces derniers). On peut également obtenir la constante diélectrique complexe, propriété fondamentale d'un matériau, à partir de ces mesures.

La perte d'énergie associée aux plasmons est assez faible (d'où son nom : "région de faibles pertes"). Elle se situe entre 0 et 50 eV et la probabilité de collision des électrons rapides avec des électrons de valence est très forte. Ils peuvent être décrits de façon simple dans le cadre d'un modèle de gaz d'électrons libres (modèle de Drude) ou dans le cadre de gaz d'électron "presque" libres (modèle de Drude-Lorentz). Nous reviendrons sur ces deux modèles

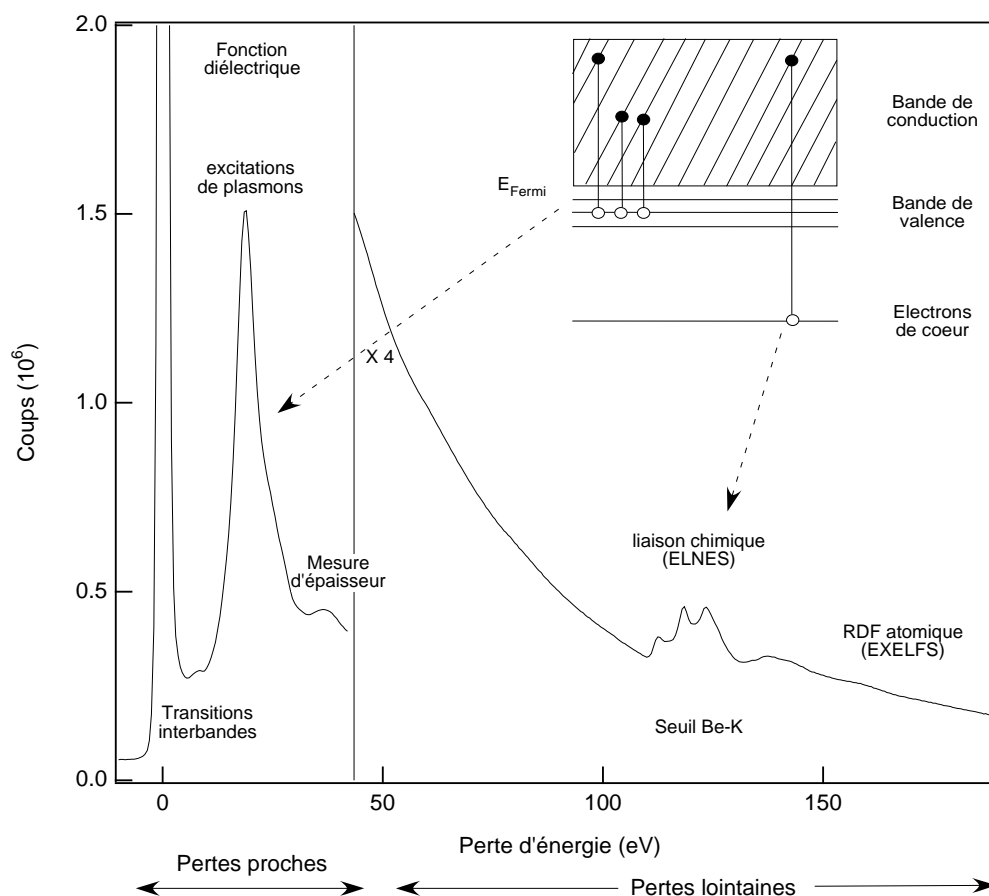


FIG. 3.3 – Spectre expérimental de pertes d'énergie électronique du Beryllium. Trois régions distinctes se profilent. Le pic intense centré à 0 eV correspond aux électrons n'ayant pas interagi lors de la traversée de l'échantillon. La deuxième région est comprise entre 0 et 50 eV : c'est la région des pertes proches. La troisième région débute vers 50 eV : c'est la région des pertes profondes qui comporte une série de seuils caractéristiques des éléments chimiques constituant la cible.

par la suite. Cette région du spectre donne accès, par l'intermédiaire d'une analyse Kramers-Kronig aux propriétés optiques d'un matériau par la détermination de la constante diélectrique, les coefficients de réflexion et de transmission. L'analyse Kramers-Kronig donne également une mesure de la densité d'états jointe qui est la convolution des densités d'états sous et au-dessus du niveau de Fermi.

3.2.4 Région des pertes lointaines

On trouve à plus hautes énergies (zone exploitable entre 50 et 4000 eV) la présence de signaux de sections efficaces plus faibles de plusieurs ordre de grandeur. Ces distributions correspondent aux excitations individuelles des électrons de cœur (niveaux K, L, M..) et sont superposées à un fond continu monotone dû aux excitations. Ces distributions sont à la base de l'analyse chimique élémentaire. Physiquement ces seuils correspondent aux transitions des électrons des couches internes, ayant reçus une énergie suffisante pour être ionisés. L'énergie E_c est propre à chaque couche atomique et l'information donnée par l'EELS dans cette gamme d'énergie est donc par conséquent la signature de la présence d'éléments au sein du matériau. De plus l'intégration du signal sur une gamme d'énergie donnée fournit aussi la concentration de cette espèce. Sur ces seuils d'excitation des électrons profonds, on distingue aussi des variations d'intensités rapides et importantes sur les premiers 30 eV du spectre (fig 3.3), généralement désignées par l'acronyme ELNES (Energy Loss Near Edge Structure) et au delà de 30 eV après le seuil, des structures fines de moindre intensité appelées EXELFS (Extended Energy Loss Fine Structure) qui s'étendent sur plusieurs centaines d'eV ((fig 3.3)). Les structures ELNES reflètent la densité d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Les modulations EXELFS, par leur fréquence et leur amplitude, sont, quant à elles, reliées à l'arrangement atomique autour de l'atome excité. La structure fine au voisinage du seuil est fortement dépendante du type de liaison, de la coordination et de la distance avec le plus proche voisin. Ainsi la forme des seuils pour un même élément est caractéristique du matériau (oxyde, carbure, nitrure ...).

3.2.5 La diffusion inélastique

Il y a une différence très claire entre la perte d'énergie subie par les électrons de cœur et celle subie par les électrons de valence ou de conduction. La principale différence vient du fait que les orbitales des électrons de cœur sont des orbitales bien localisées en terme d'énergie alors que celles des électrons de valence interagissent les unes avec les autres et se recouvrent. Ce

phénomène est à l'origine de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergies et de la formation des bandes d'énergies proche du niveau de fermi. Les orbitales des électrons de cœur sont localisées et ne présentent quasiment pas de recouvrement entre elles. Les électrons de cœur ont un comportement atomique et une largeur en énergie très étroite. Par exemple, la bande K du Sodium (Na) a une largeur de 2×10^{-19} eV et un électron K du sodium change de site en moyenne à peine une fois par semaine ! Ces électrons liés à leurs atomes sont bien décrits par un modèle atomique.

Avant de traiter les différences entre les interactions de cœur et de valence définissons la section efficace lors de la diffusion inélastique d'un électron par un nuage électronique. Dans les éléments légers les diffusions des électrons de valence est dominante.

La théorie de Bethe

L'ionisation d'un atome par un électron incident peut être essentiellement décrite par la règle d'or de Fermi où l'on considère la transition de l'électron de l'atome d'un état initial de fonction d'onde Ψ_i à un état final de fonction Ψ_n . en utilisant la première approximation de Born, Inokuti [63] a défini la section efficace différentielle :

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{m_0}{2\pi\hbar^2} \frac{k_1}{k_i} \left| \int \Psi_n^* V(r) \Psi_i \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}) d\tau \right|^2 \quad (3.11)$$

où k_i ou k_1 sont les vecteurs d'onde de l'électron rapide avant et après l'interaction et \mathbf{r} sa coordonnée. ; le moment transféré à l'atome est : $\hbar\mathbf{q} = \hbar(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_1)$; $V(r)$ est le potentiel d'interaction. L'intégrale s'étend sur tout le volume $d\tau$ de l'atome.

Pour un atome de charge Ze , le potentiel $V(r)$ s'écrit sous la forme d'un terme dû au noyau et d'un terme dû aux interactions avec les électrons de l'atome :

$$V(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j=1}^Z \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (3.12)$$

Dans l'équation 3.12 le premier terme est le terme d'interaction coulombienne. Le second terme est dû aux effets de répulsion entre chaque électron. Dans l'intégrale précédente de l'équation 3.11 le terme nucléaire disparaît dû à l'orthogonalité des fonctions d'onde initiales et finales. Contrairement à la diffusion élastique, la section efficace de diffusion inélastique ne dépend que d'une interaction électrons-électrons. Cependant les masses des particules

(incidentes et cibles) sont les mêmes, le transfert d'énergie est important. La section efficace s'exprime :

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{\gamma^2}{a_0^2 q^4} \frac{k_1}{k_i} |\epsilon_n(q)|^2 \quad (3.13)$$

Dans l'équation 3.13 nous distinguons trois facteurs. Le premier est un terme de diffusion Rutherford pour un électron libre. Le second terme k_1/k_i est proche de l'unité si la perte d'énergie est négligeable devant l'énergie du faisceau incident. Le dernier terme est le facteur de forme inelastique et est sans dimension. Il est défini par le carré du module des éléments de matrice de transition atomique :

$$\epsilon_n = \langle \Psi_n | \sum_{j=1}^Z \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j) | \Psi_0 \rangle \quad (3.14)$$

Il contient toute l'information spécifique à l'atome considéré et est indépendant de la vitesse de l'électron incident. Inokuti définit une force d'oscillateurs généralisée (GOS pour General Oscillator Strength) soit :

$$f_n(q) = \frac{E_n}{R} \frac{|\epsilon_n(q)|^2}{(qa_0)^2} \quad (3.15)$$

où R est l'énergie de Rydberg et E_n la perte d'énergie associée à la transition. Le GOS présente l'intérêt d'être facilement relié à la force d'oscillateur optique (OOS : Optical Oscillator Strength). Lorsque $q \rightarrow 0$ le GOS f_n tend vers la force d'oscillateur optique qui caractérise la réponse d'un atome à une excitation de photons (absorption optique)

La section efficace s'écrit sous la forme

$$\frac{d\sigma_n}{d\Omega} = \frac{4\gamma^2 R}{E_n q^2} \frac{k_1}{k_i} f_n(q) \quad (3.16)$$

Dans la pratique il est nécessaire de définir une section efficace par unité d'énergie ce qui donne la section efficace doublement différentielle utilisée par tous les programmes de calculs :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4\gamma^2 R}{E q^2} \frac{k_1}{k_i} \frac{df}{dE}(q, E) \quad (3.17)$$

Le nombre d'onde de l'excitation s'exprime en fonction de l'angle de diffusion (figure 3.4). Pour un angle de diffusion petit ($\theta \ll 1$ et $E \ll E_0$, où E_0 est l'énergie incidente, on peut écrire que $k_1/k_i = 1$. La conservation du moment s'écrit :

$$q^2 = q_{\parallel}^2 + q_{\perp}^2 \simeq q_E^2 + k_i^2 \theta^2 \quad (3.18)$$

où l'angle caractéristique est donné par :

$$\theta_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2} = \frac{E}{(E_0 + m_0 c^2)(v/c)^2} \quad (3.19)$$

où v est la vitesse de l'électron incident. L'équation résultante pour l'expression de la section doublement différentielle est :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{4\gamma^2 R}{E k_i^2} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \frac{df}{dE} = \frac{8a_0^2 R^2}{E m_0 v^2} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \frac{df}{dE} \quad (3.20)$$

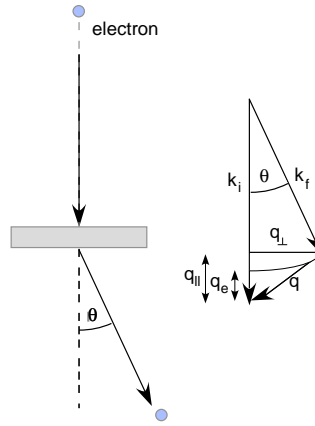


FIG. 3.4 – Géométrie de la diffusion lors de la traversée de l'échantillon par l'électron en EELS. Les angles de diffusions sont surévalués dans cette figure.

Pour θ petite GOS ne dépend pratiquement pas de l'angle. On est alors dans le régime dipolaire et le GOS peut être assimilé à la force d'oscillateur dipolaire. La distribution angulaire de la section efficace différentielle prend la forme d'une Lorentzienne de largeur à mi hauteur θ_E

La théorie diélectrique

Les interactions fortes des électrons de valence dans un solide est la preuve manifeste de la structure en bande des énergies dans un solide. Le spectre en

énergie des électrons de valence (ou de conduction) ne peut pas être décrit par un modèle atomique. Le schéma de la figure 3.5 illustre les différences de nature des excitations lorsqu'on passe d'un atome à un solide.

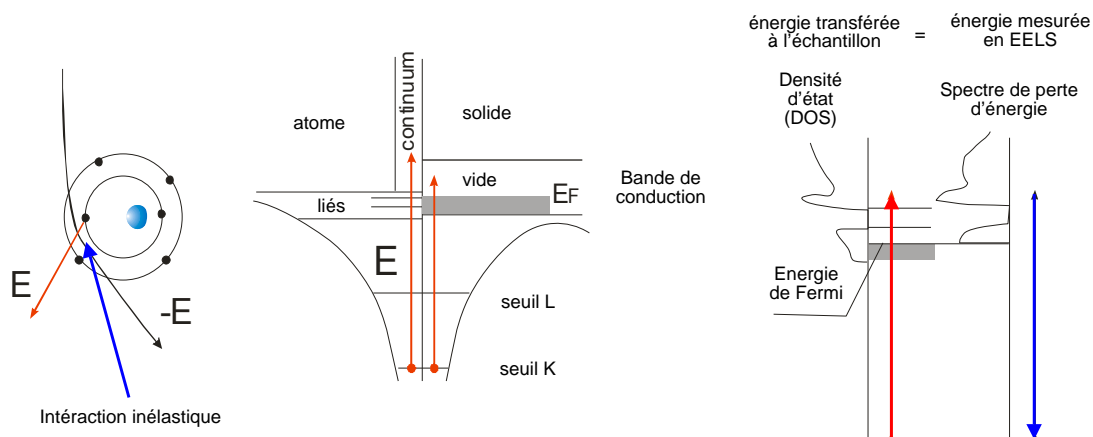


FIG. 3.5 – Schéma de principe d'une excitation d'un atome et d'un solide

Dans la région des "pertes proches" les interactions entre les électrons de conduction ne peuvent plus être traitées comme de simples perturbations mais comme un véritable problème à n corps. Malgré la puissance des ordinateurs il n'est pas possible d'intégrer directement les équations différentielles à n corps de la mécanique quantique. C'est la raison pour laquelle cette région de faible perte est encore assez mal décrite par les théoriciens car de lourdes approximations sont souvent indispensables. Nous nous sommes tournés vers des théories semi-phénoménologiques pour dépouiller nos mesures expérimentales. Ces théories ne prennent pas en compte le caractère discret de la matière mais insiste sur son caractère collectif.

En effet la diffusion des électrons de valence est compliquée du fait que les fonctions d'onde de ces électrons sont modifiées par les liaisons chimiques ; de plus les plasmons sont dus à des excitations collectives des électrons externes. La perte d'énergie est faible (15-30 eV) et donc la probabilité de collision des électrons rapides avec les électrons externes est très forte faisant des plasmons une caractéristique du spectres du pertes d'énergie. Ils peuvent être décrits de façon simple par un modèle de gaz d'électrons libres. L'interaction des électrons transmis au solide peut être exprimée en terme de fonction de réponse diélectrique $\epsilon(q, \omega)$. Ce formalisme peut donc dans certaines conditions corréler les mesures d'optique avec les mesures effectuées en spectroscopie de pertes proches. L'électron incident est représenté comme une charge pon-

tuelle de valeur $-e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}t)$. L'électron interagit avec l'échantillon en créant dans le milieu un potentiel électrostatique $\Phi(\mathbf{r}, t)$ vérifiant l'équation de Poisson :

$$\epsilon_0\epsilon(\mathbf{q}, \omega)\nabla^2\phi(\mathbf{r}, t) = e\delta(\mathbf{r}, t) \quad (3.21)$$

La force de freinage subit par l'électron est égale à la force de l'électron dans la direction du mouvement c'est à dire dans la direction z. Cette force est aussi égale à la charge électronique multipliée par le gradient du potentiel dans cette direction. En utilisant les transformées de Fourier, on montre que

$$\frac{dE}{dz} = \frac{2\hbar^2}{\pi a_0 m_0 v^2} \int \int \frac{q_y \omega \Im[-1/\epsilon(q, \omega)]}{q_y^2 + (\omega/v)^2} dq_y d\omega \quad (3.22)$$

où ω la fréquence égale à E/\hbar et q_y est la composante du vecteur de diffusion dans la direction perpendiculaire à \mathbf{v} . La partie imaginaire de $[-1/\epsilon(q, \omega)]$ est la fonction de perte et décrit de façon très complète la réponse du milieu par rapport à l'excitation. La force de freinage peut ainsi être exprimée en fonction la section doublement différentielle pour la diffusion inélastique soit

$$\frac{dE}{dz} = \int \int n_a E \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE \quad (3.23)$$

où n_a représente le nombre d'atomes par unité de volume dans le milieu. En considérant que $dq_y \approx k_i \theta$ et que $d\Omega \approx 2\pi\theta d\theta$ les équations 3.22 et 3.23 donnent :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \approx \frac{\Im[-1/\epsilon(q, E)]}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n_a} \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \quad (3.24)$$

où $\theta_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2}$. l'équation 3.24 contient la même dépendance angulaire que l'équation de Bethe (équation 3.20). En comparant ces deux équations on en déduit que la théorie de Bethe et la théorie diélectrique sont équivalente si

$$\frac{df}{dE}(q, E) = \frac{2E}{\pi E_a^2} \Im[-1/\epsilon(q, E)] \quad (3.25)$$

où $E_a^2 = \hbar^2 n_a e^2 / \epsilon_0 m_0$, E_a étant l'énergie associée aux plasmons, autrement appelée en terme de fréquence, fréquence plasma. Dans la région des petits angles (région dipolaire), $\epsilon(q, E)$ varie peu en fonction de q et peut donc être remplacée par l'expression optique $\epsilon(0, E)$ qui correspond à la permittivité relative du milieu à une fréquence déterminée $\omega = E/\hbar$. Un spectre de perte d'énergie enregistré à petit angle de collection peut être ainsi comparé

aux données optiques. Une telle comparaison exige au préalable une analyse Kramers-Kronig pour obtenir $\Re[1/\varepsilon(0, E)]$. A l'issue de la transformation la détermination de la partie réelle de $\varepsilon(q, E)$ (ε_1) et la partie imaginaire ε_2 est directe. Lorsque les pertes en énergies deviennent importantes ε_2 devient petit et ε_1 tend vers l'unité. $\Im(-1/\varepsilon(q, E)) = \varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}$ devient de cette façon proportionnelle à ε_2 .

Analyse Kramers-Kronig

Une fois $\Im\left\{-\frac{1}{\varepsilon}\right\}$ connue, la relation de Kramers-Krönig entraîne :

$$\Re\left\{\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right\} = 1 - \frac{2}{\pi} \int \frac{\Im\{-1/\varepsilon(\omega')\}}{\omega'^2 - \omega^2} \omega' d\omega' \quad (3.26)$$

et donne

$$\varepsilon(E) = \frac{\Re\left\{\frac{1}{\varepsilon(E)}\right\} + i\Im\{-1/\varepsilon(E)\}}{\left\{\Re\left\{\frac{1}{\varepsilon(E)}\right\}\right\}^2 + \left\{\Im\{-1/\varepsilon(E)\}\right\}^2} \quad (3.27)$$

La relation entre la fonction de perte et ε est illustrée dans la figure 3.6 tiré de nos données expérimentales sur Ti_2AlC . A travers cette exemple nous voudrions montrer que les structures présentes dans ε ne coïncident pas toujours à celles présentes dans la fonction de pertes- une conséquence directe de la présence de $\varepsilon\varepsilon^*$ au dénominateur de l'expression de la fonction de perte. Cela implique ce qui sera appelé un "écranage" de ε_2 par $\varepsilon\varepsilon^*$. 2 configurations sont à prévoir dans ce cas :

$$\Im(-1/\varepsilon) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon\varepsilon^*} = \begin{cases} \varepsilon_2/|\varepsilon_1|^2 & |\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2| & \text{écranage} \\ 1/\varepsilon_2 & |\varepsilon_1| \ll |\varepsilon_2| & \text{anti-écranage} \end{cases} \quad (3.28)$$

Les conséquences de cet effet d'écranage est que les maxima de ε_2 ne sont pas visibles directement dans la fonction de pertes; quand $|\varepsilon_1|$ est grand, ces maxima sont fortement atténués. Dans la figure 3.6 pour l'orientation [001] cet effet peut être observé entre 0 eV et 5 eV. Quand $|\varepsilon_1|$ est petit c'est à dire au voisinage de la fréquence plasma on observe le phénomène inverse : les maxima locaux dans ε_2 entraîne l'apparition de minima locaux dans la fonction de perte. Ce phénomène d'anti-écranage est visible sur le spectre correspondant à l'orientation [100] au voisinage de ω_p . Ces phénomènes sont

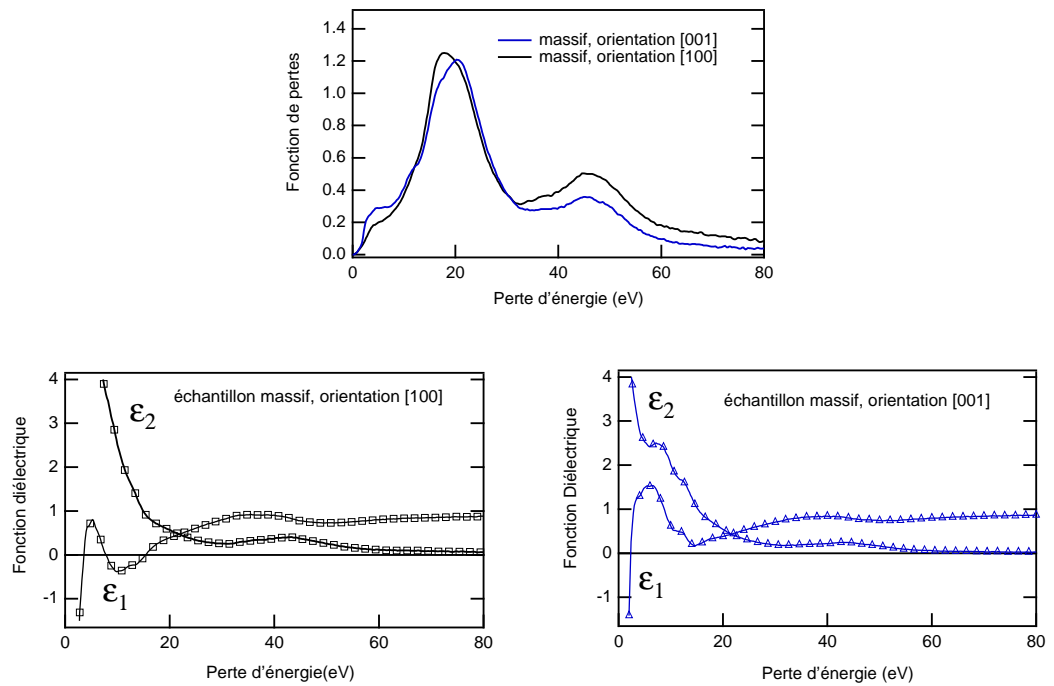


FIG. 3.6 – Ti_2AlC en massif : Fonction de perte et fonction diélectrique pour 2 orientations différentes [100] et [001]

souvent observés dans des milieux pour lesquels de fortes transitions interbandes sont présentes par exemples dans les carbures et nitrures.

En conclusion de ces analyses, notons que l'analyse correcte des structures ne peuvent s'effectuer directement sur la fonction de pertes. Une transformation Kramers-Kronig est indispensable pour assigner de manière fiable les structures avec un énergie particulière. C'est seulement une fois que l'analyse Kramers-Krönig des données a été accomplie que les structures visibles sur ε pourront être interprétées en terme de transitions intra ou interbandes.

Optique et électronique

Dans des conditions bien spécifiques ε déduite du spectre de pertes proche en EELS peut être comparée à ε mesurée directement par des méthodes de réflectométrie. Cependant la nature des interactions ne sont pas les mêmes. En effet comme nous en avons discuté dans le paragraphe 3.1 le champ électrique d'une onde électromagnétique déplace les électrons dans le sens perpendiculaire à la direction de propagation, la densité électronique demeurant inchangée. Dans un microscope électronique le faisceau d'électrons induit un déplacement longitudinal et une modification dans la densité électronique. Les fonctions diélectriques issues d'une expérience d'EELS ou de réflectométrie ne peuvent être comparées que dans le cas où le moment transféré q est petit. C'est précisément dans ces conditions que nous avons travaillé.

L'un des avantages de l'EELS par rapport aux autres techniques photoniques de réflectométrie est la résolution angulaire de la méthode qui permet de faire des expériences résolues en \mathbf{q} alors que les techniques optique ne correspondent qu' à des \mathbf{q} nuls. (fig. 3.4 pour la géométrie de la diffusion). Un autre avantage de cette technique concerne la gamme d'énergie accessible. En effet celle-ci s'étend de l'Infrarouge jusqu'au X mous en passant par le visible et toute la gamme Ultra-Violette des longueurs d'ondes. Ainsi la quantité $\Im(-1/\varepsilon)$ en plus de contenir plus d'informations facilite grandement l'analyse Kramers-Krönig qui suit sa détermination du fait de sa détermination sur une gamme de longueur d'onde étendue. Cette technique s'effectuant dans un microscope nous permet également de coupler les mesures spectroscopiques avec d'autres techniques (diffraction électronique pour l'orientation, microscopie haute résolution) et d'accéder à des zones de l'échantillon sub-nanométriques.

3.2.6 Instrumentation : les spectromètres et filtres en énergie

Les analyses effectuées dans un TEM présentent l'avantage de combiner les mesures spectroscopiques aux modes classiques de microscopie (image-rie haute résolution, diffraction électronique). Pour l'acquisition des données les dispositifs à création et transfert de charges (CCD) présentent une réponse linéaire sur une grande plage dynamique, une bonne résolution et une haute sensibilité. Cependant, la très haute sensibilité des CCD aux dommages d'irradiation ne permet pas leur exposition directe au flux d'électrons. Par conséquent, un dispositif de conversion électrons-photons est utilisé à base d'un matériau aux propriétés photoémisives : le scintillateur. Le principal défaut de ce type est d'éclairer simultanément plusieurs photodiodes. Les photons sont émis par le scintillateur de façon isotrope en fonction des aberrations du système de couplage. Le spectre est par conséquent convolué par une fonction de réponse impulsionnelle PSF (: point spread function) ; cet effet prédomine pour les faibles dispersions en énergie.

Filtre à prismes magnétiques

C'est le filtre le plus utilisé en EELS. Le principe réside dans une déflexion des électrons traversant des pièces polaires d'un aimant. Si l'on choisit \mathbf{F} et \mathbf{v} dans le plan (xy) et \mathbf{B} le long de la direction z la force de Lorentz s'écrit :

$$\vec{F} = e\vec{v} \wedge \vec{B} \quad (3.29)$$

et courbe la trajectoire des électrons d'environ un quart de cercle. le rayon de courbure R se calcule à l'aide de la force centrifuge qui doit être égale à la force de Lorentz :

et

$$R = \frac{mv}{eB} \quad (3.30)$$

Les électrons les plus lents sont ceux qui sont le plus déviés. On obtient une dispersion spatiale des électrons. Ils peuvent être maintenant détectés. Le souci de tous les spectromètres réside dans la focalisation. De plus les lentilles "magnétiques" possèdent une forte aberration chromatique et une aberration sphérique dans une direction.

Les spectromètres commerciaux (Gatan 666) ont des parois cylindriques courbées pour corriger l'aberration. Ce spectromètre peut être attaché en dessous de la chambre de la caméra du TEM.

Filtres Omega dans la colonne

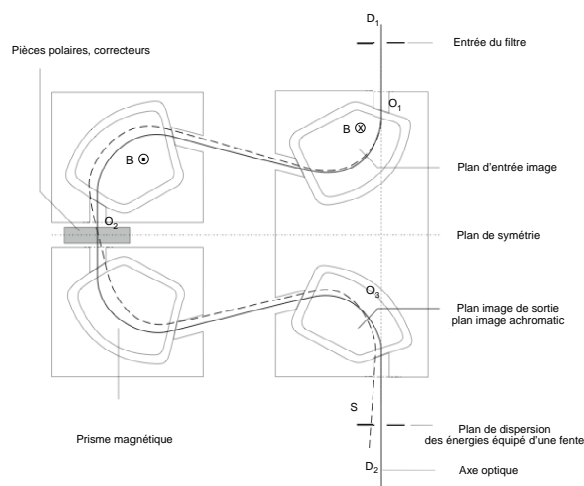


FIG. 3.7 – Schéma des principaux constituants d'un filtre Omega dans la colonne

Dans ce cas 4 prismes magnétiques sont utilisés. Présent sur le Zeiss Libra (par exemple), ce filtre en énergie dans la colonne se trouve entre deux groupes de 3 lentilles projectrices. Sur la figure 3.7 D_1 et D_2 sont conjugués de même que O_1 et O_3 . Deux lentilles projettent l'objet dans le plan O_1 (image réelle) et son image dans le plan O_3 (image virtuelle) qui est conjuguée à l'écran. La fente de sélection des énergies se situe en D_2 . Cette fente permet de former des images filtrées en énergie. Ainsi les études chimiques viennent s'ajouter aux études structurales qui peuvent être faites sur le même microscope dans la même zone de l'échantillon. Les aberrations au premier ordre du filtre s'annule du fait de sa symétrie. Les aberrations restantes sont corrigées par les sextupoles. Le Zeiss Libra possède une dispersion en énergie de $1.85 \mu\text{m}/\text{eV}$ à 200kV et une résolution en énergie inférieur ou égale à 0.7 eV. La plage en énergie pouvant être analysée varie de 0 à 3500 eV.

Filtres Mandoline dans la colonne

Le filtre Mandoline (figure 3.8) est constitué d'un aimant M1 homogène, de deux autres aimants M2 et M3, inhomogènes qui focalisent continûment le faisceau dans le plan de la section. A cela s'ajoutent 9 éléments correcteurs C1-C9 symétriques (correction des aberrations jusqu'au troisième

ordre). L'axe optique lui-même croise deux fois les aimants homogènes résultant en une hauteur totale à l'intérieur de la colonne très faible augmentant ainsi la stabilité mécanique de la colonne du MET. L'utilisation d'aimants inhomogènes est inspirée de la physique des particules. Cependant leur intégration dans un microscope nécessite une précision plus importante du fait des dimensions qui sont plus petites d'où l'ajout de champs quadrupolaire sur les éléments de corrections C1 et C9. Le Zeiss Sésame possède une dispersion en énergie de $6.2 \mu\text{m}/\text{eV}$ à 200 kV et une résolution en énergie inférieure à 0.2 eV avec monochromateur.

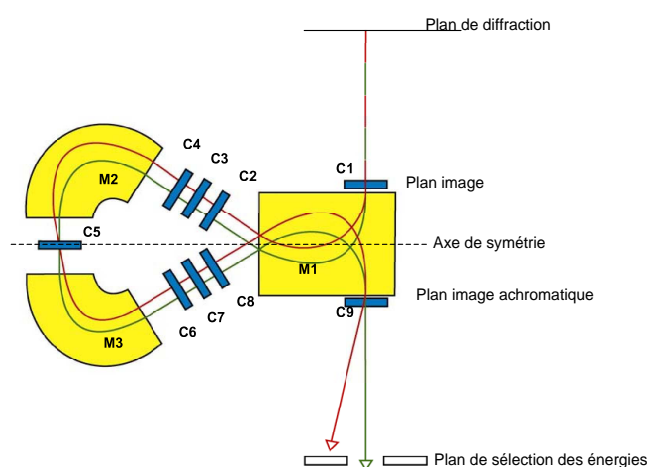


FIG. 3.8 – Schéma des principaux constituants d'un filtre Mandoline dans la colonne

3.2.7 Modes d'acquisition

Les filtres omega et mandoline ont tous deux deux paires de plans conjugués dont l'un est achromatique. La lentille située à l'entrée du spectromètre est située de telle sorte que c'est une image ou un diagramme de diffraction qui est projetée à l'entrée du plan achromatique d'entrée du filtre (cf figure 3.7 et 3.8). La faible distance focale de cette lentille fait que ce plan coïncide avec le plan objet O_1 du spectromètre. En changeant l'excitation du premier projecteur on obtient soit une image soit une diffraction sur le plan d'entrée du filtre. Ces modes de couplages peuvent être réalisés sur un GIF ou sur un filtre dans la colonne.

3.2.8 Méthodes de quantification

L'analyse quantitative repose sur la formule :

$$S_i(\Delta E, \beta) = I_0(\Delta E, \beta) N_i \sigma_i(\Delta E, \beta) \quad (3.31)$$

I_0 est le flux incident, N_i le nombre d'atomes d'espèce i , σ_i la section efficace d'ionisation et S_i est le signal observé après extraction du fond continu. Un spectre EELS est constitué d'un fond continu auquel se superposent des seuils. L'origine et la soustraction du fond sont décrites dans un premier temps. D'autre part, l'interaction électron-matière étant fort, pour des échantillons suffisamment épais le spectre est modifié par des pertes multiples. C'est ce que nous verrons dans un deuxième temps.

Fond continu

On distingue trois contributions :

i) Les excitations collectives des électrons externes, c'est à dire les plasmons. Comme expliqué plus haut ils dominent aux faibles pertes en énergie ($\Delta E < 50$ eV). On peut écrire :

$$\frac{d\sigma}{dE} \propto \Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \text{Ln}\left(\frac{\beta}{\theta_E}\right) \quad (3.32)$$

L'expression de Drude pour $\Im\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right)$ dans le modèle des particules indépendantes (ou Jellium model) est proportionnelle à E^{-3} dans cette gamme d'énergie. La chute d'intensité dans la queue du plasmon devrait avoir une dépendance en E^{-3} .

ii) Les excitations individuelles des électrons externes, interactions électrons-électrons. C'est le mécanisme dominant dans le fond continu. Elles sont bien décrites par la théorie de Bethe.

$$\frac{d\sigma}{dE} \propto E^{-s} \quad (3.33)$$

Pour de faibles valeurs de l'angle de collection on trouve $s \approx 4.5$. En raison de la faible énergie de liaison des électrons de valence, la majorité du fond provient de la crête de Bethe (Egerton) pour les grands angles de diffusion. C'est ce qui explique la contribution relative importante du fond continu pour les grands angles de collection. Réduire l'angle de collection permet souvent d'augmenter le contraste des seuils.

iii) Les "queues" des seuils d'ionisation situés à des énergies plus faibles que l'énergie observée contribuent également au fond.

Dans la pratique, il est difficile de calculer la contribution de tous ces mécanismes. C'est pourquoi, pour les besoins de l'analyse élémentaire on modélise le fond par une fonction phénoménologique de la forme :

$$y = AE^{-r} \quad (3.34)$$

où les paramètres A et r sont en général ajustés par une méthode moindres carrés. Cet ajustement n'est valable que sur un intervalle en énergie faible (centaines d'eV) et l'extrapolation du fond au-delà de la fenêtre d'ajustement pose souvent des problèmes. Aux énergies élevées (5-6 keV) la loi puissance peut être remplacée par une dépendance linéaire.

Pertes multiples déconvolution et libre parcours moyen

On définit le libre parcours moyen λ comme étant la distance moyenne de parcours d'un électron entre deux chocs inélastiques. Il est inversement proportionnel à la section efficace. Dès que l'épaisseur t est supérieure à λ , la probabilité de diffusion multiple devient importante. La probabilité de diffusion inélastique est la plus forte pour les plasmons et les électrons de valence aux faibles pertes d'énergie. Il en découle un libre parcours moyen assez faible (inférieur à une centaine de nanomètres). La probabilité Q_n qu'un électron ait été diffusé n fois ne dépend donc plus de l'angle de diffusion mais seulement de la distance x qu'il parcourt dans l'échantillon.

A la distance x on trouve un nombre $m_n(x)$ d'électrons ayant diffusés n fois. Dans l'intervalle élémentaire dx , m change de la façon suivante (schéma)

$$dm_n = (m_{n-1} - m_n)\alpha dx \quad (3.35)$$

avec α le taux de diffusion. L'équation 3.35 implique une série d'équations différentielles pour m_n . Si l'on somme sur la totalité des électrons présents la probabilité devient :

$$\frac{dQ_n}{dx} = \alpha(Q_{n-1} - Q_n) \quad (3.36)$$

qui a pour solution :

$$Q_n(x) = \frac{(x\alpha)^n}{n!} e^{-\alpha x} \quad (3.37)$$

qui peut être vérifiée en insérant l'éq. 3.37 dans l'eq. 3.36. En posant $n = 0$, on retrouve la décroissance exponentielle du premier faisceau. Si l'on compare avec la loi de décroissance de la forme :

$$I_0(x) = I_0(0)e^{\sigma n x} \quad (3.38)$$

on voit que α est inversement proportionnel au libre parcours moyen :

$$\alpha = \sigma n = \lambda^{-1} \quad (3.39)$$

De l'équation 3.37 il vient, pour l'électron diffusé n fois une expression de la probabilité dépendante de l'épaisseur de l'échantillon qui suit une distribution de Poisson :

$$Q_n = e^{-x/\lambda} \frac{(x/\lambda)^n}{n!} \quad (3.40)$$

$Q_0 = e^{-x/\lambda}$ est la probabilité que la particule ne soit pas diffusée. La probabilité totale de diffusion (qu'une particule soit ou non diffusée) est

$$P = \sum_n Q_n = 1 \quad (3.41)$$

Cette expression ne s'applique pas à un mécanisme de diffusion en particulier. La diffusion peut en effet être élastique, inélastique avec changement de direction ou pas.

L'idée est de définir maintenant la fonction distribution $f_n(E)$ de diffusion n fois. $f_2(E)$ est la distribution en énergie d'un électron diffusé deux fois lors de son interaction avec l'échantillon. Les distributions de diffusion n fois, f_n , sont obtenues à partir de la distribution de diffusion simple f_1 en l'insérant et en l'intégrant tel que :

$$f_n(E) = \int_0^E f_{n-1}(E'') f_1(E - E') dE' \quad (3.42)$$

Par exemple la probabilité f_2 d'une diffusion double est

$$f_2(E) = \int_0^E f_1(E'') f_1(E - E') dE' \quad (3.43)$$

Cette intégrale est une intégrale de convolution : à une énergie fixée, f_2 est déterminée en sommant sur toutes les combinaisons possibles d'événement de diffusion simple à une énergie E telle que décrite dans la figure 3.9

La normalisation de f_n à 1 donne :

$$\int f_n(E) dE = 1 \quad (3.44)$$

La probabilité fonction de l'énergie s'écrit :

$$p(E) = \sum_{n=0}^{\infty} Q_n f_n(E) \quad (3.45)$$

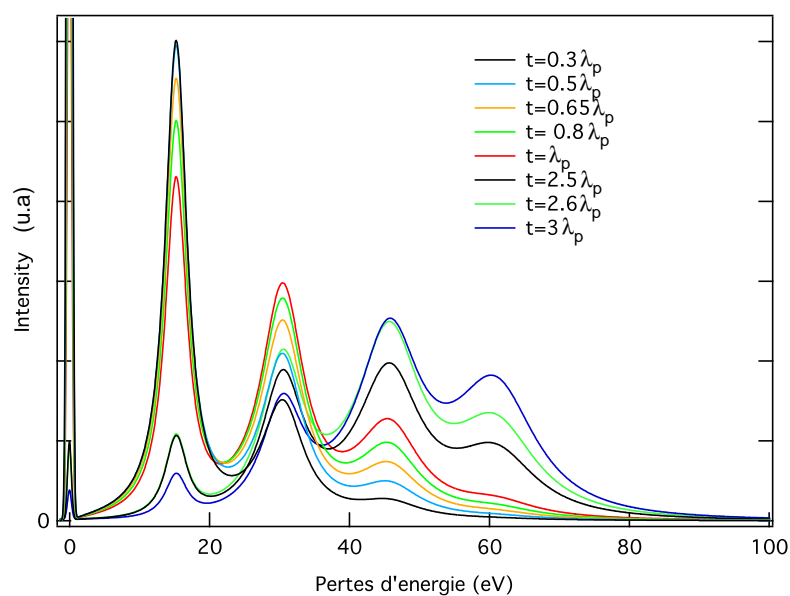


FIG. 3.9 – Spectres de pertes proches pour un nombre de diffusion égal à 4 et pour quatre épaisseur différentes. Les spectres sont normalisés à l'aire totale (I_t). On voit bien dans cette simulation de spectres expérimentaux la dépendance en fonction de l'épaisseur.

L'intégrale de l'équation 3.45 sur E avec l'équation 3.44 donne

$$P = \sum_n Q_n = 1 \quad (3.46)$$

A l'aide de l'expression 3.43 on peut calculer le spectre de perte d'énergie expérimental connaissant la probabilité de diffusion simple et l'épaisseur de l'échantillon. Mais dans l'expérience le problème est inverse : calculer la distribution de diffusion simple f_1 depuis la mesure de la distribution totale i.e l'équation 3.45.

Pour résoudre ce problème inverse, on fait des transformées de Fourier des équations 3.45 et 3.43. Nous savons que la transformée de Fourier d'un produit de convolution est le produit simple des transformées de Fourier des fonctions :

$$\tilde{f}_n(t) = [\tilde{f}_1(t)]^n \quad (3.47)$$

En insérant cette expression dans l'équation 3.45 on obtient :

$$\tilde{p}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} Q_n [\tilde{f}_1(t)]^n \quad (3.48)$$

En utilisant l'équation 3.40 il vient :

$$\tilde{p}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-x/\lambda} \frac{(x/\lambda)^n}{n!} [\tilde{f}_1(t)]^n = e^{-x/\lambda} e^{\tilde{f}_1(t)x/\lambda} \quad (3.49)$$

ou encore :

$$\tilde{p}(t) = e^{x/\lambda(\tilde{f}_1(t)-1)} \quad (3.50)$$

par inversion on trouve \tilde{f}_1

$$\tilde{f}_1 = \frac{\lambda}{x} \ln \tilde{p} + 1 \quad (3.51)$$

Ensuite, on fait la TF inverse pour trouver $f_1(E)$. C'est la déconvolution en Fourier-Log. Elle prend en compte la diffusion multiple des spectres de pertes d'énergie et est particulièrement adaptée pour les pertes faibles. Rigoureusement cette technique n'est valide que dans le cas où tous les électrons sont collectés en angle et en énergie. Dans la pratique c'est seulement une approximation puisque dans le microscope on utilise une diaphragme limitant le nombre d'électrons collectés. λ doit alors être remplacé par le libre parcours moyen fonction de l'angle de collection.

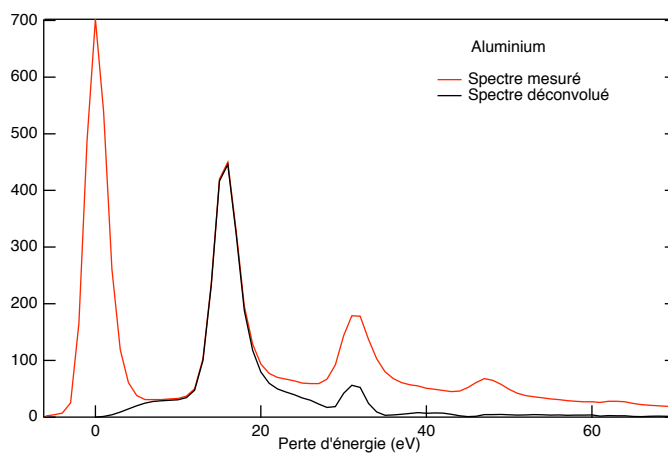


FIG. 3.10 – Déconvolution des pertes multiples en Fourier-Log. Cas de l'Aluminium. Le pic élastique a été soustrait par une procédure standard d'extrapolation en 0 du spectre. Spectre acquis sur un JEOL 4000FX muni d'un PEELS.

La figure 3.10 représente la superposition d'un spectre expérimental avec le spectre déconvolué en Fourier-log. La présence de la structure autour de 30 eV est la conséquence d'une déconvolution incomplète des événements de diffusion multiples due à des conditions d'acquisitions non optimisées. C'est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Choix d'une méthode adaptée à l'analyse EELS

Ce chapitre concerne le traitement du signal utilisé pour l'étude quantitative des spectres de pertes d'énergies. Nous nous intéressons à l'analyse de la région des pertes proches pour laquelle les techniques de traitements numériques sont présentées dans cette section. L'objectif principal consiste à retrouver le spectre de pertes simples, c'est à dire pour un échantillon qui aurait une épaisseur nulle. Cette région contient les pertes en énergies allant de 0 eV jusqu'à 100 eV. Dans cette région de spectre on observe l'excitation des électrons de valence. Lorsqu'ils sont sollicités par une particule excitatrice, les électrons de conduction oscillent librement. Si ces oscillations sont très peu amorties elles se traduisent par une résonance plasma dont la fréquence est proportionnelle à la racine carrée de la densité de porteurs de charges. La plupart du temps les plasmons constituent l'événement le plus probable dans cette gamme d'énergie.

Afin de reconstruire la distribution de pertes simples, nous avons utilisé la méthode de déconvolution en Fourier-Log. C'est une méthode qui est formellement exacte mais elle est cependant limitée par une connaissance incomplète du spectre observé, en angle et en énergie.

La déconvolution en Fourier-Log est utilisée. Sa précision, certes limitée en comparaison des méthodes de maximum d'entropie, donne cependant des résultats raisonnables comme nous allons tenter de l'illustrer dans ce travail en discutant les problèmes de niveau de bruit et d'extraction du pic élastique.

4.1 Différentes techniques de déconvolution

L'équation permettant de retrouver le terme de diffusion simple s'écrit comme suit :

$$s(\nu) = I_0 \ln(j(\nu)/z(\nu)) \quad (4.1)$$

Dans le Fourier-Log, à l'issue de l'équation 4.1 on peut envisager de prendre directement la transformée de Fourier inverse afin de retrouver le signal de diffusion simple. Cependant une telle déconvolution n'est possible que si le spectre mesuré possède une précision infinie ce qui n'est évidemment jamais le cas (Johnson et Spence, 1974). En pratique le spectre contient du bruit qui devient prépondérant à hautes fréquences. A haute fréquence $j(\nu)$ est dominée par le bruit. Comme $z(\nu)$ décroît à hautes fréquences, le bruit contenu dans $j(\nu)$ est amplifié lorsqu'on divise cette quantité par $z(\nu)$.

Si l'équation 4.1 est multipliée par une fonction de coupure, $G(E)$ qui décroît rapidement lorsque ν augmente, les valeurs à hautes fréquence de $\ln(j/z)$ sont atténuées et le bruit est contrôlé. $G(E)$ est aussi appelée "fonction de reconvolution". Les diverses fonctions de reconvolution possibles sont présentées dans Egerton [64]. Nous en avons testé deux différentes. La méthode de déconvolution proposée par Schattschneider [65] a aussi été testée. Nous avons testé ces méthodes sur des standards tels que l'aluminium, l'alumine et le silicium.

4.1.1 Cas de Ti_2AlN : détermination de la méthode de déconvolution

Les deux techniques de reconvolution présentées en annexe basées sur la déconvolution en Fourier-Log ainsi que la méthode matricielle proposée par P. Schattschneider ont été testées sur un même échantillon.

La figure 4.1 présente le spectre de perte proche expérimental du composé Ti_2AlN et les spectres déconvolués obtenus par trois méthodes différentes. Sur ces spectres aucune règle de somme n'a été effectuée pour la renormalisation des spectres. La figure 4.2 représente les fonctions de pertes respectives à ces différentes méthodes mais cette fois-ci renormalisées. Une optimisation dans l'extraction du pic élastique a été entreprise en parallèle.

Plusieurs remarques :

- Si l'on considère dans un premier temps la gamme d'énergie post-plasmon on observe que l'utilisation de différentes techniques de déconvolution (Fourier-Log ou matricielle) ou la reconvolution par des

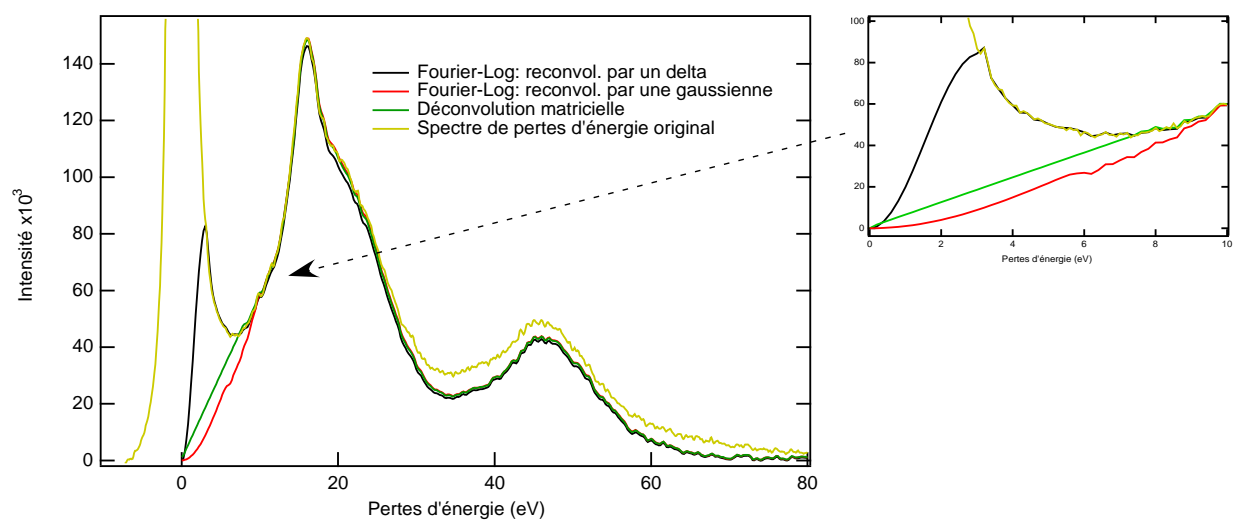


FIG. 4.1 – Événement de diffusion simple pour une épaisseur négligeable obtenu après déconvolution Fourier-Log et Matricielle des pertes multiples. En jaune : spectre initial non déconvolué des pertes multiples. En noir : spectre déconvolué en Fourier-Log avec reconvolution par un delta. En rouge : spectre déconvolué en Fourier-Log avec reconvolution par une gaussienne. En vert : spectre déconvolué par la méthode matricielle.

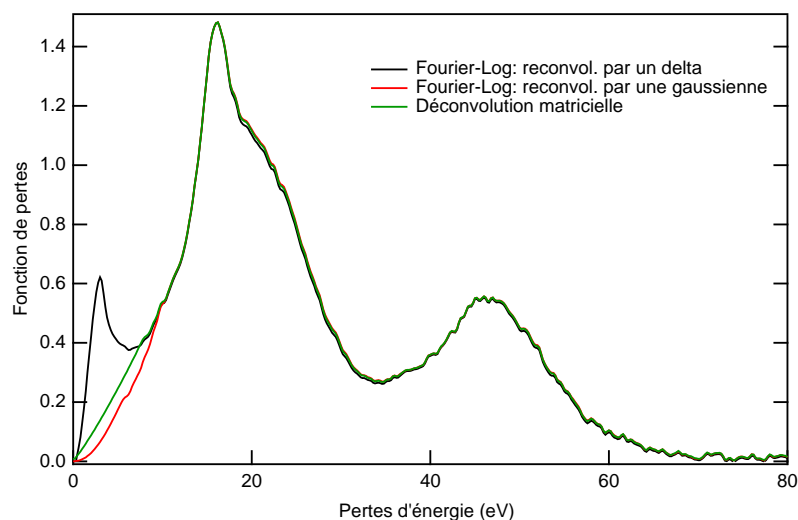


FIG. 4.2 – *Fonction de pertes déduites des évènements de diffusion simple pour les trois cas décrits précédemment. La normalisation des spectres à partir des règles de sommes Kramers-Kronig, équation 4.7, a ici été appliquée afin d'aboutir au calcul de la fonction diélectrique. [64]*

fonctions différentes (Gaussienne ou tout simplement Delta) n'a pas ou que très peu d'incidence sur le spectre déconvolué.

- Si l'on regarde la région post-plasmon on constate que la déconvolution n'a modifié que très peu le spectre initial. Les pertes multiples sont dûes à l'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon d'épaisseur non nulle. Le résultat de l'analyse Kramers-Kronig permet de déduire l'épaisseur de l'échantillon. Pour cet exemple on trouve $0.1 \lambda_p$ ce qui est très peu et explique le peu de différences qu'il y a entre ce spectre initial et les spectres déconvolués. On verra par la suite d'autres spectres où la déconvolution (optimisée) a eu plus d'influence.
- L'extraction du pic élastique peut être erronée : cette affirmation est bien illustrée sur la courbe en noir (zoom de la figure 4.1). En effet, dans les cas présentés ici, le pic élastique est extrait par une procédure consistant à détecter le premier minimum du spectre et à l'extraire systématiquement du spectre. Dans le cas où la courbe devient croissante à cause d'un niveau de bruit plus important mal traité par la procédure, le pic élastique peut être extrait trop tôt. Ce qui peut apparaître comme une absorption forte dans la structure de bande n'est dans ce cas qu'une erreur numérique. Cela pose un problème dans l'automat-

tisation du traitement des spectres. Cette erreur n'est pas reproduite dans les deux autres spectres.

- Un autre problème se présente spécialement à basse énergie. En effet la résolution du microscope est telle que sur l'échantillon le pic élastique ne présente un minimum qu'à des énergies égales à 5-6 eV. Ce qui signifie qu'avant ces énergies là aucune information physique n'est atteignable si on utilise cette technique d'extraction. Aucune absorption ne peut ainsi être observée ni dans le visible ni dans le proche UV. Une optimisation est dans ce sens nécessaire et c'est ce qui a été entrepris.

Le dernier point mérite d'être développé pour réaliser l'importance de l'information contenue avant 5-6 eV de pertes d'énergie.

4.1.2 Le pic élastique

Bien que le pic élastique ne contienne presque que des électrons qui n'ont pas interagi avec l'échantillon, sa "queue" est un élément déterminant particulièrement vers 1-2 eV. Cela est dû essentiellement au canon et au système optique du microscope électronique. Une extraction de ce pic de façon précise est cruciale lorsque l'on traite les pertes proches. Quelles sont les informations physiques contenues dans la région du pic élastique ? Trois événements principaux peuvent se manifester : la diffusion par les phonons, la présence d'excitons et les effets relativistes :

- Les phonons sont présents en général dans des gammes d'énergie allant de 10 à 100 meV. Ils ne peuvent donc pas être visibles dans un microscope conventionnel. Même les microscopes munis d'un monochromateur n'ont pas la résolution suffisante pour résoudre les phonons. Mais cela signifie tout de même que dans tous les cas les phonons sont responsables de l'élargissement du pic élastique. Rappelons que les phonons diffusent à grand angle et que une façon de s'affranchir de leur contribution à l'élargissement du pic élastique est de travailler à très petits angles de collection.
- Le deuxième événement concerne la présence ou non d' excitons de Frenkel (<1 eV) et de Wannier (plusieurs eV). Ce phénomène dépend essentiellement du matériau. Un microscope muni d'un monochromateur doit pouvoir vérifier ce type d'information.
- Le troisième point concerne les effets relativistes. L'intensité de ces événements est très faible à proximité immédiate du pic élastique. De même cela dépend du matériau. Les effets relativistes peuvent aussi contribuer à basses énergies (quelques eV)

Il est dès lors très clair qu'une extraction propre du pic élastique est nécessaire et que les extractions présentées précédemment ne peuvent nous suffire en terme d'erreurs probables et de résolutions très limitées. Dans la littérature il existe plusieurs procédures d'extraction du pic élastique. Pour les raisons évoquées précédemment un pic élastique enregistré séparément n'a jamais la même forme que le pic élastique visible sur le spectre avec échantillon. La soustraction la plus exacte serait donc celle proposée par Rafferty et al. [66] c'est à dire la soustraction d'un pic élastique enregistré dans les mêmes conditions hors échantillon. Cette méthode a de plus l'avantage de ne pas retirer la contribution relativiste s'il y en a une.

4.2 Spectre de l'Aluminium (Al) du Silicium (Si) et de l'alumine (Al_2O_3)

L'optimisation effectuée sur l'extraction du pic élastique sera détaillée au prochain paragraphe. Nous illustrons dans ce paragraphe le traitement du signal réalisé sur chaque spectre c'est à dire la déconvolution en Fourier-Log suivi de l'analyse Kramers-Kronig. Nous profiterons de cet intermède pour parler des caractéristiques optiques des trois grandes familles de matériaux : les isolants, les semi-conducteurs et les métaux.

4.2.1 Cas d'un isolant l'alumine (Al_2O_3)

Les propriétés diélectriques de l'alumine ont été très peu étudiées par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons. Les analyses en spectroscopie V-UV optiques ont été privilégiées dans ce domaine. L'un des articles traitant du sujet et qui nous a permis de superposer nos spectres à leurs résultats est celui de French et al. [67]. Malheureusement l'alumine utilisée dans leur cas est polycristalline contenant les phases α , β , γ . Il s'agit donc plus ici d'une comparaison qualitative que quantitative de ces deux études.

La figure 4.3 représente les fonctions de pertes et indice de réfraction mesurés sur l'alumine- α orientée [0001]. Cette alumine nous a servi de substrat pour le dépôt des phases MAX monocristallines. Superposés à nos spectres on retrouve les spectres mesurés sur l'alumine polycristalline contenant les phases α , γ , β par French et al. La présence de ces phases peut expliquer les différences d'amplitude observées sur la figure, l'alumine étant anisotrope de par sa nature et sa structure cristalline. De plus les lacunes et défauts présents dans les échantillons polycristallins peuvent venir modifier les indices de réfraction. La résolution des spectres que nous avons mesurée est légèrement meilleure que ceux de la littérature, l'épaulement suivant la fréquence

plasma étant bien visible sur la courbe en noir. Le seuil L de l'alumine de la même figure à 78 eV est lui aussi bien visible sur nos mesures. Dans l'article original cette signature est résolue. La correspondance est très bonne.

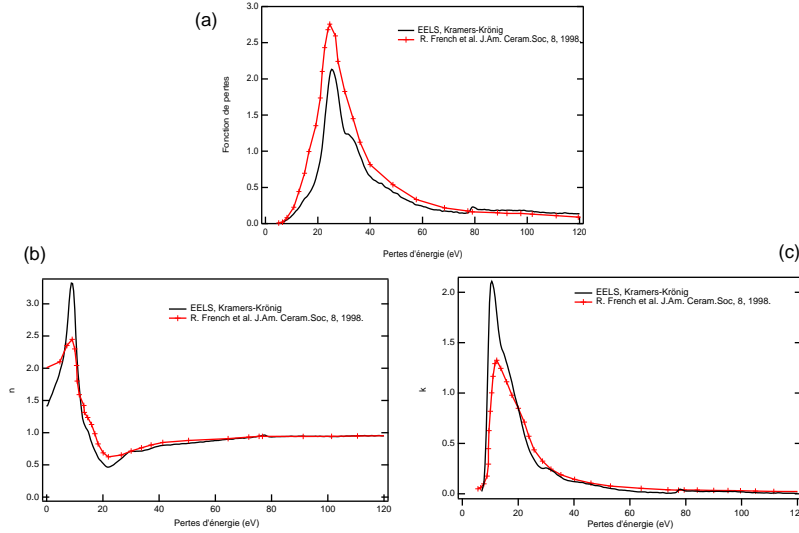


FIG. 4.3 – Alumine : Superposition des propriétés diélectriques de l'alumine polycristalline massif (en rouge) et de l'alumine- α orienté [0001] (en noir). (a) Fonction de perte. (b) et (c) Indice de réfraction et d'absorption resp.

Profitons de ces spectres pour introduire les phénomènes d'absorption et de dispersion dans les solides. Dans le cas des isolants c'est le modèle de Lorentz qui s'applique et celui-ci est bien décrit dans l'article de revue [68]. Ce modèle décrit le mouvement des électrons liés au noyau comme celui d'une masse attachée à un ressort oscillant à une fréquence de résonance ω_0 .

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} + m\Gamma\mathbf{v} + m\omega_0 r^2 = -e\mathbf{E}_{loc} \quad (4.2)$$

Dans l'équation du mouvement on retrouve, outre la masse de l'électron et sa charge, un champ électrique local et un terme de frottement avec l'expression d'un temps de relaxation Γ . L'application d'un champ électrique induit l'apparition d'une polarisation. D'où la mesure d'une fonction diélectrique ou fonction de réponse de ce milieu propre à son caractère isolant. Les indices réfraction et d'absorption s'écrivent :

$$n = \left\{ \frac{1}{2} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (4.3)$$

$$k = \left\{ \frac{1}{2} [(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (4.4)$$

A partir des équations 4.3 et 4.4 et de la figure 4.3 on observe que trois régions se distinguent en terme de réflexion-absorption-transparence : la région I pour laquelle $\omega \ll \omega_0$, la région III où $\omega \gg \omega_0$ et la région II où $\omega \approx \omega_0$. L'alumine a un indice de réfraction compris entre 1.5 et 2 dans la région I. Dans cette région le matériau est transparent, très absorbant et très peu réfléchissant. La région II quant à elle est caractérisée par une forte absorption. Il peut y avoir aussi une forte réflexion dans cette région. En effet la lumière qui n'est pas réfléchie peut tout simplement être absorbée. Lorsque $\omega \gg \omega_0$ c'est à dire dans la région III la réponse du milieu est équivalente à celle que l'on retrouve dans les métaux : les électrons sont libres. La raison à cela est que l'énergie incidente est bien plus grande que l'énergie de liaison des électrons. Les isolants, dans cette région ont une réflexion métallique. Dans le cas de l'alumine cette région est située dans l'UV et bien sûr invisible à l'oeil nu.

Enfin l'EELS permet de déterminer le gap de certains isolants et ce gap ne varie que très peu entre les différentes sortes d'alumine. En EELS ce gap correspond à un départ "retardé" de la fonction de pertes proche de la valeur du gap. On le mesure ici à environ 9.6 eV. Celui-ci est situé en théorie entre 9 et 10 eV Qu'en est il d'un matériau semi-conducteur ?

4.2.2 Cas d'un semi-conducteur, le silicium (Si)

Deux expériences ont été menées dans le cadre de notre étude sur le silicium. En effet nous possédons des Wafers de silicium qui nous a permis d'effectuer des expériences d'ellipsométrie V-UV. Ces mêmes échantillons ont été préparés en vue de leur analyse en EELS. Sur la figure 4.4 sont représentés les résultats des expériences en ellipsométrie et en EELS dans les gammes d'énergies communes. La fonction de pertes proches obtenue en EELS a été superposée à une fonction de pertes extraite d'expériences en synchrotron. En effet seul ces expériences sont capables pour le moment de mesurer $\Im(-1/\varepsilon)$ directement. Enfin le problème d'anisotropie ne se pose pas, ici, pour le silicium, celui-ci étant cubique.

Sur la figure 4.4 a. la correspondance des 2 spectres est bonne sur la gamme d'énergie correspondant au plasmon et bornée par les positions en énergie de la mi-hauteur (environ 3 eV). L'écart relatif dans cet intervalle est inférieur à 1% alors l'écart relatif pré et post plasmon est de 20% environ.

La figure 4.4 b. et c. représente $\Re(\varepsilon)$ et $\Im(\varepsilon)$ dans les gammes d'énergie IR-VIS-proche UV c'est à dire de 0 à 6 eV environ. La résolution en EELS dans

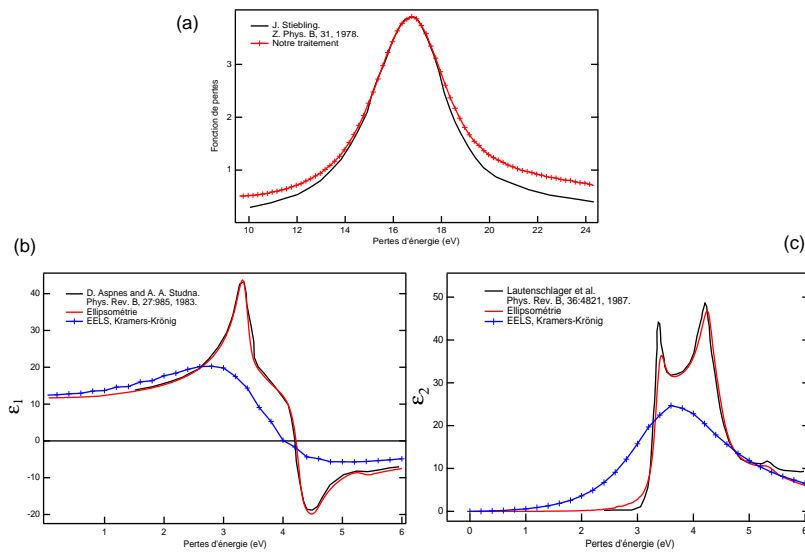


FIG. 4.4 – *Silicium* : Superposition des propriétés diélectriques du *Silicium* monocristallin. Ellipsométrie : en rouge nos expériences et en noir les références. EELS en bleu. (a) Fonction de perte. (b) Partie réelle de la fonction diélectrique (c) Partie imaginaire de la fonction diélectrique

ces expériences est supérieure à 1 eV et les structures visibles en ellipsométrie bien que reconnaissables sur les spectres EELS ne sont pas du tout résolues. Ces spectres mettent en évidence la limite de résolution que l'on a en EELS dans ces gammes d'énergie et la nécessité d'une extraction du pic élastique optimisé et propre lorsque l'on utilise une méthode classique de déconvolution telle que le Fourier-Log.

On remarque que les régions se distinguent à quelque chose près de la même façon que pour l'alumine. Le modèle de Lorentz reste ainsi applicable au silicium. Dans la région I, la transparence est importante et il n'y a pas d'absorption. Dans le silicium on voit que la réflexion augmente fortement vers 3 eV. L'indice de réfraction n dans cette gamme en énergie est bien plus important que pour dans l'alumine i. e ≈ 3.5 eV. C'est pour cette raison que la réflexion est importante dans le cas du silicium dans la région I sans qu'il n'y ait d'absorption. Dans le Si c'est le courant de polarisation induit par l'excitation correspondant à une oscillation des électrons en déphasage avec le faisceau incident, qui provoque cette forte réflectivité. Il n'y a pas d'absorption dans ce phénomène mais les interférences entre le faisceau incident avec l'onde réémise par les électrons de valence impliquent une augmentation de la réflectivité.

De plus si on identifie ω_0 comme la fréquence correspondant à l'énergie du gap on s'attend à ce que ε_1 décroisse lorsque le gap augmente. C'est en effet ce que l'on observe. Le gap de l'alumine est aux alentours de 9.6 eV et n est compris entre 1.5 et 2 eV. Pour le silicium le gap (que l'on ne mesure pas) est en dessous de 1 eV et n est égal à 3.5 environ.

La région II présente toujours une forte absorption. Dans la région III, pour $\omega \gg \omega_0$ la réponse du silicium est différente que pour l'alumine. En effet le gap est dans l'infrarouge et la région de forte réflectivité est située dans le visible (cela est vrai pour le germanium aussi). Ainsi l'alumine est transparente dans le visible mais le silicium est réfléchissant. Lorsque $\varepsilon_1 = 0$ on est à la fréquence plasma c'est à dire :

$$\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m \quad (4.5)$$

La fréquence plasma dans silicium est située autour de 16.9 eV

4.2.3 Cas d'un métal, l'aluminium (Al)

L'aluminium est le dernier échantillon de référence qui nous a été utile pour la validation de notre traitement. C'est le matériau qui se rapproche le plus des propriétés des phases MAX. En effet l'aluminium est métallique, bon conducteur électrique et thermique. La publication de référence concernant

ce matériau est celle de H. Ehrenreich et al.[69]. C'est cependant H. Bross [70] qui traite de façon complète les propriétés diélectriques de l'aluminium du point de vue théorique. On se référera donc à son travail. La concordance est bonne avec les spectres $\Im(-1/\varepsilon)$, ε_1 et ε_2 que nous mesurons.

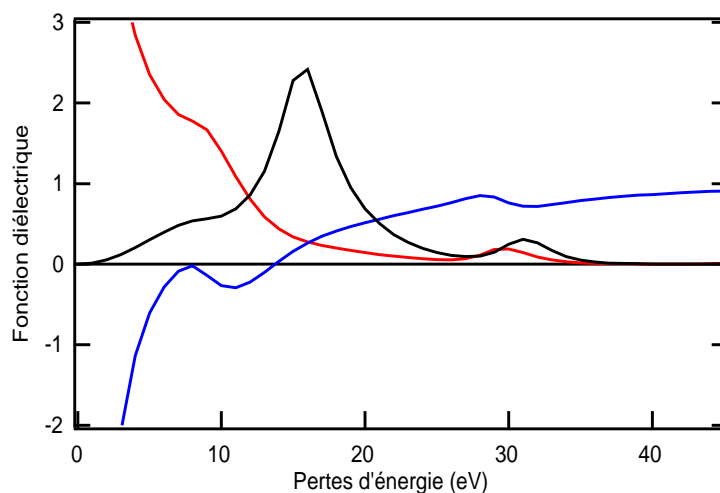


FIG. 4.5 – Aluminium : Propriétés diélectriques de l'aluminium massif. (a) Fonction de perte en noir résultat de la déconvolution des pertes multiples en Fourier-log et reconvolution par une fonction delta. (b) Partie réelle de la fonction diélectrique en bleu (c) Partie imaginaire de la fonction diélectrique en rouge. Ces deux dernières ont été déduites par une analyse Kramers-Kronig.

Les propriétés diélectriques de l'aluminium peuvent être assimilées à un comportement type "gaz d'électrons libres". La fonction d'onde de l'électron libre est distribuée de façon uniforme à travers le métal et le champ qui agit sur l'électron est donc moyenné. Dans un métal les effets de champs locaux sont donc peu probables (mais pas impossibles).

Le modèle de Drude diffère du modèle de Lorentz dans le sens où $\omega_0 = 0$ dans les métaux. Les propriétés diélectriques du métal correspondraient donc aux propriétés optiques des isolants au delà de ω_0 . C'est pour cette raison qu'avant la fréquence plasma i.e lorsque $\hbar\omega < \hbar\omega_0$ la réflectivité des métaux approche l'unité. Et lorsque $\hbar\omega > \hbar\omega_0$ le métal devient transparent et la réflectivité décroît en fonction de la fréquence.

Il est clair que même si le spectre de l'aluminium ressemble à la réponse d'un gaz d'électrons libres à une excitation il reste pour autant un vrai métal où les effets de champs locaux sont tout de même à prendre en compte.

Les transitions interbandes et les effets diffusifs (à l'origine de la résistivité) ne sont pas à exclure. Ainsi l'épaule visible avant 10 eV sur ε_2 de la figure 4.5 est sûrement dû à une absorption dans la structure de bande du matériau.

4.3 Validation de la méthode sur notre cas test Ti_2AlN

4.3.1 Optimisation de l'extraction du pic élastique

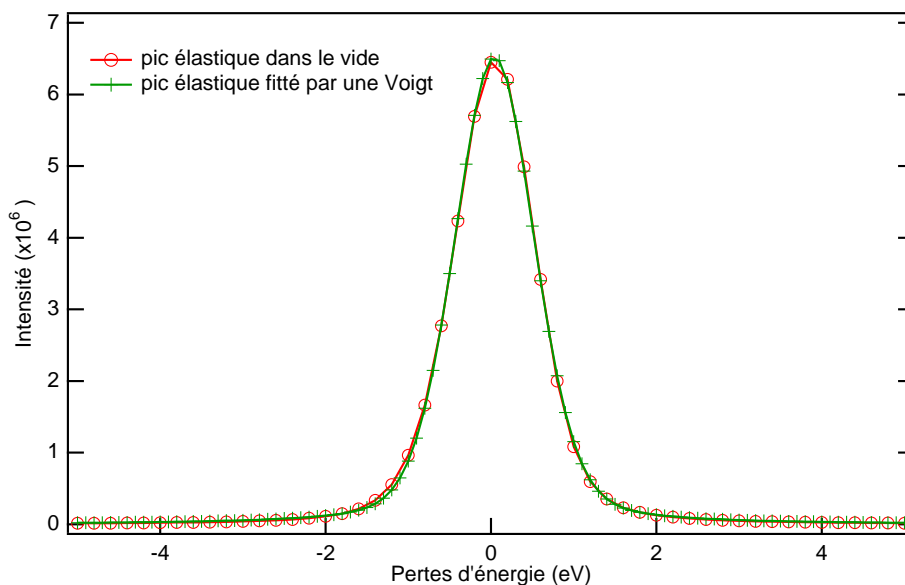


FIG. 4.6 – *Superposition du pic élastique enregistré dans le vide avec le pic élastique ajusté par une Voigt (lorentzienne + une gaussienne).*

Sur la figure 4.6 sont représentés le pic élastique enregistré dans le vide et son ajustement. Sans monochromateur il n'y a aucune raison pour que le pic élastique soit symétrique. Plusieurs tests ont été effectués avec plusieurs fonctions analytiques pour représenter le pic élastique. Une fonction de Voigt a finalement été choisie. Une fonction de Voigt est le produit de convolution d'une fonction gaussienne et d'une fonction lorentzienne ayant le même sommet. C'est une fonction de la forme :

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-a(x-t)^2}}{b + (t - x_0)^2} dt \quad (4.6)$$

Donc dans le cas où le sommet se trouve en 0 on remplace x_0 par 0 dans l'expression 4.6. C'est ce pic là enregistré et ajusté que l'on va soustraire au spectre. Le résultat de la procédure est présenté sur la figure 4.7.

Le spectre de la figure 4.7 représente le spectre de perte proche enregistré sur Ti_2AlN . Il montre la superposition du spectre expérimental avec échantillon, de l'ajustement du pic élastique enregistré sans échantillon et du spectre de diffusion simple à épaisseur nulle déconvolué par la méthode Fourier-Log.

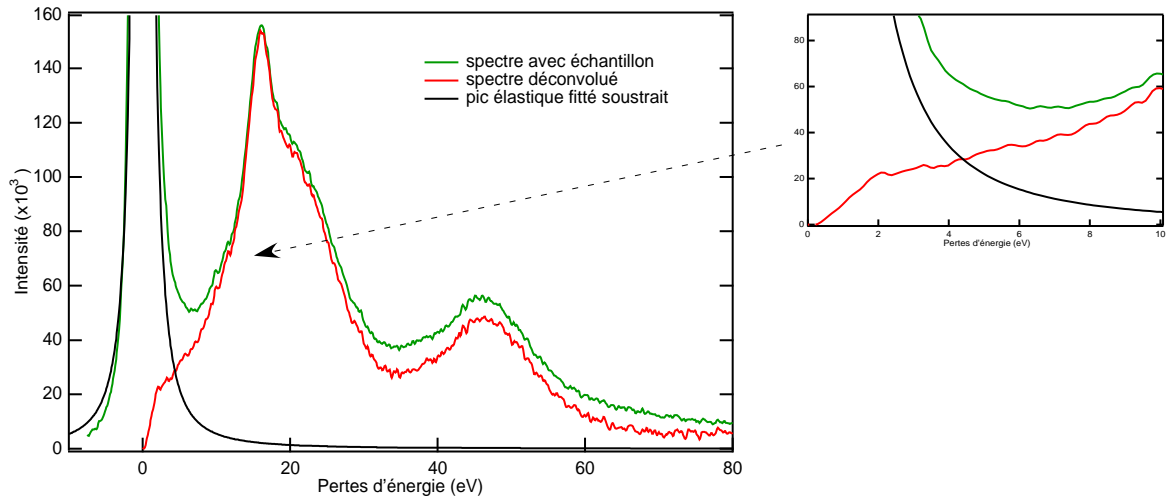


FIG. 4.7 – *Événements de diffusion simple pour Ti_2AlN . La renormalisation à partir des règles de sommes conventionnelles n'est pas appliquée ici. Le spectre est superposé au spectre EELS initial et au fit du pic élastique enregistré sans échantillon.*

La principale différence avec la figure 4.1 concerne la région du pic élastique en raison de la méthode d'extraction utilisée. En effet, précédemment, la procédure repose sur une méthode de détection du premier minimum pour la séparation des événements élastiques des événements inélastiques. Pour éviter une discontinuité importante le spectre est restitué entre ce minimum et zéro par une interpolation. Le premier minimum détecté sur le spectre de

la figure 4.1 se situait aux alentours de 6 eV. Cette technique en plus d'engendrer des artefacts retire l'information physique contenue dans la gamme d'énergie proche du pic élastique (jusqu'à 6 eV dans notre cas). L'infra-rouge (IR) ainsi que le visible (VIS) et le proche ultra-violet (UV) sont dès lors inaccessibles. Or cette région contient toute l'information dont nous avons parlé au paragraphe précédent.

La soustraction d'un pic ajusté par une fonction analytique dans le vide montre une avancée certaine en terme d'informations accessibles en début de spectre. Si l'on compare les zooms des figures 4.1 et 4.7 on voit déjà que le croisement du pic élastique et du spectre expérimental intervient aux alentours de 4 eV. Cela s'explique par le fait qu'un pic élastique dans le vide est toujours plus fin qu'un pic élastique contenu dans le spectre enregistré avec l'échantillon. On obtient déjà un gain de 2 eV comparé à la méthode "détection du minimum". Enfin lorsque le pic élastique ajusté est soustrait au spectre avec échantillon on obtient un résultat "physique" jusqu'à 2 eV environ. En tout donc, 4 eV d'informations supplémentaires ont été gagnés sur le spectre incluant ainsi tout le spectre du proche UV et la quasi totalité du spectre visible. La partie gauche du spectre est retirée et une interpolation en polynôme de degrés n (n allant de 7 à 21) est appliquée jusqu'en zéro sur 2 eV.

4.3.2 Analyse Kramers-Krönig et comparaison avec l'ellipsométrie

L'Analyse Kramers-Kronig (AKK) qui s'ensuit est celle décrite dans Eger-ton [64]. Les deux points essentiels et déterminants pour l'analyse sont la normalisation et l'extrapolation. En effet ces deux informations dépendent beaucoup de la façon dont le spectre a été enregistré.

Afin de résoudre les intégrales de l'AKK de l'équation 3.26 les données doivent être extrapolées. Dans notre cas les spectres ont été enregistrés jusqu'à 100 eV et parfois au-delà afin de rendre l'extrapolation à l'"infini" la plus exacte possible. Une extrapolation en puissance AE^{-r} a été choisie, r allant de 3 à 5 en fonction des données expérimentales extrapolées.

$\Im\{-1/\epsilon\}$ doit être donnée en échelle absolue et cela se fait grâce à la règle de somme ci-dessous :

$$1 - \Re\left\{\frac{1}{\epsilon(0)}\right\} = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \Im\left\{\frac{-1}{\epsilon(E)}\right\} \frac{dE}{E} \quad (4.7)$$

Comme $\Re\{1/\epsilon(0)\} = \epsilon_1/(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)$, le membre de gauche de l'équation 4.7

peut être pris égal à l'unité pour un métal ce qui est à priori notre cas. Dans ce cas ϵ_1 et ϵ_2 deviennent grand lorsque $E \rightarrow 0$.

La normalisation quant à elle consiste à diviser chaque intensité par la perte d'énergie associée à cette intensité et à l'intégrer sur toute la gamme d'énergie disponible comme dans l'équation 4.7. Cette intégrale est divisée par $(\pi/2)\{1 - \Re\{1/\epsilon(0)\}\}$ le rapport étant égale à la constante $K = I_0 t / (\pi a_0 m_0 v^2)$, I_0 étant l'intensité totale sous le pic élastique, t l'épaisseur, m_0 la masse de l'électron et v sa vitesse.

La figure 4.8 représente le résultat de la transformation Kramers-Krönig pour Ti_2AlN . En a) la fonction de perte renormalisée avec notre extraction optimisée et en b) la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ϵ_1 et ϵ_2 .

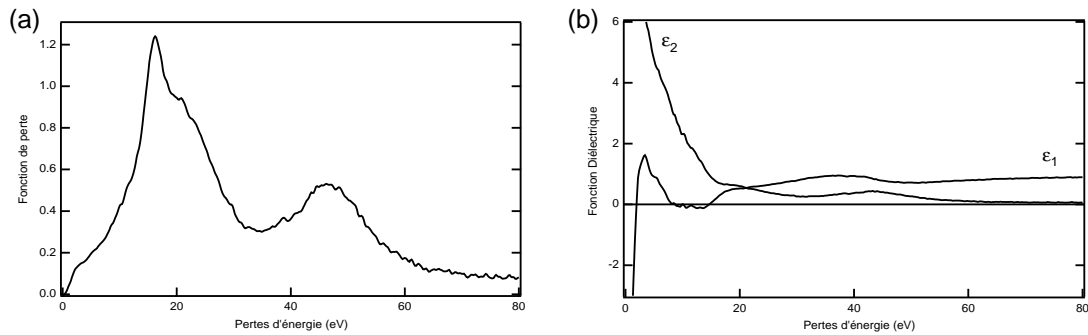


FIG. 4.8 – Ti_2AlN . Fonction de perte après déconvolution des pertes multiples et normalisation (a). Fonction diélectrique déduite de l'analyse Kramers-Krönig (b)

La principale critique faite à l'analyse KK réside dans sa complexité puisque cette analyse implique au préalable une déconvolution des pertes multiples. Les incertitudes engendrées par la technique de déconvolution quelque soit la méthode utilisée, peuvent entraîner des résultats faux pour ϵ . Cela est particulièrement vrai aux petites énergies, l'AKK donnant de bons résultats dans la région des plasmons et d'autant meilleurs à plus hautes énergies. Cette particularité nous est favorable puisque la fonction diélectrique des matériaux peut être déterminée de façon précise par réflectométrie optique dans l'IR, le VIS et le proche UV c'est à dire dans les régions dans lesquelles il règne la plus grande incertitude en EELS. De plus la détermination de ϵ dans le cas de couches absorbantes est directe en ellipsométrie V-UV. La complé-

mentarité des deux techniques a été exploitée dans ce sens. Une vérification de nos résultats issus du Kramers Kronig par une méthode optique dans ces gammes de longueur d'onde serait grandement bénéfique et c'est ce que nous avons entrepris.

Des mesures en ellipsométrie V-UV ont pu être effectuées sur nos échantillons en couches minces et la figure 4.9 représente la comparaison de ϵ_1 et ϵ_2 issus de ces deux techniques pour Ti_2AlN . Cette comparaison permet de vérifier le traitement des spectres EELS et notamment l'ordre de grandeur des constantes ϵ_1 et ϵ_2 .

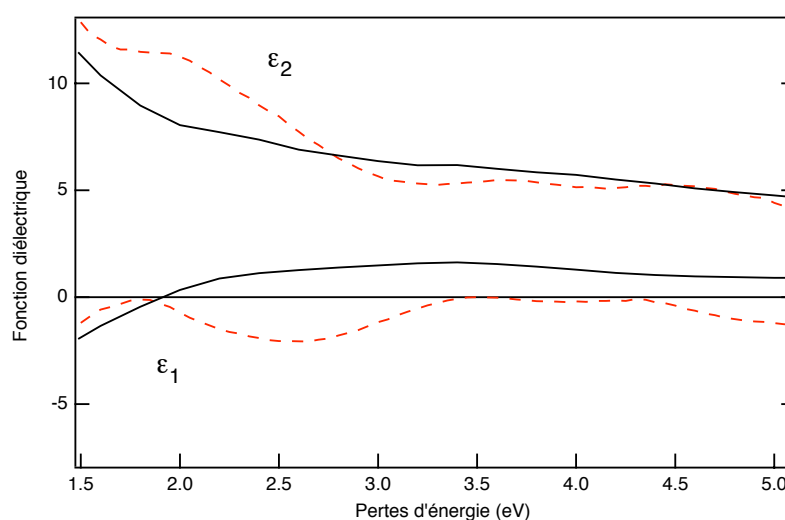


FIG. 4.9 – Ti_2AlN . En noir fonction diélectrique issue de l'EELS superposée avec la fonction diélectrique mesurée en ellipsométrie V-UV.

L'accord entre les deux fonctions diélectriques (partie réelle et partie imaginaire) est encourageant. La meilleure résolution en énergie en ellipsométrie permet de résoudre des structures inaccessibles à l'EELS. Les ordres de grandeurs sont cependant respectés. Ces observations nous permettent de valider nos traitements numériques pour la détermination des propriétés diélectriques.

4.4 Conditions expérimentales des mesures

Dans cette partie, pour tous les spectres et analyses présentés en EELS, l'angle de convergence α est de 3mrad, l'angle de collection β est situé autour ou en dessous de 1mrad. Les spectres en EELS ont été enregistrés en

mode diffraction. La longueur de caméra est située entre 850 mm et 1,65m de tel sorte à être dans les conditions dites optique d'acquisition. La taille du diaphragme de sélection d'aire est de $10\mu\text{m}$.

L'analyse Kramers-Kronig nous permet d'évaluer une épaisseur d'échantillon. Au cours de nos mesures le rapport t/λ est compris entre 0.15 et 0.35, les épaisseurs d'échantillons analysés entre 30 et 70 nm. Le microscope utilisé est un TECNAI F20, muni d'un FEG sans monochromateur. Les résultats expérimentaux présentés dans les chapitres suivants sont issus de mesures effectuées sur un ZEISS Sésame muni d'un monochromateur. La haute tension pour ces microscopes est de 200kV.

Chapitre 5

Résultats expérimentaux I : massif et couches minces

5.1 Ti_2AlC

La section qui suit présente les résultats obtenus pour les campagnes d'expériences menées sur Ti_2AlC en massifs et en couches minces synthétisés à l'Université de Philadelphie et à l'Université de Linköping respectivement. Les propriétés optiques de ces composés ont été déterminées dans la gamme d'énergie comprise entre 2 et 100 eV incluant les régions du visible et de l'UV pour deux orientations du cristal et perpendiculaires. Les spectres issus des expériences d'EELS et d'ellipsométrie ont été superposés et comparés. L'accord entre les deux techniques est bon dans la gamme d'énergie commune. Comme nous allons le voir, on observe dans Ti_2AlC une sensibilité de la fonction diélectrique et un déplacement de la fréquence plasma en fonction de l'orientation du cristal. Les fonctions diélectriques ont ensuite été simulées à l'aide d'un modèle semi-classique de Drude-Lorentz. Cela nous a permis d'évaluer le temps de relaxation et d'obtenir les paramètres physiques relatifs aux propriétés de transport du cristal. Enfin nous tenterons d'interpréter ces propriétés en terme de transitions interbandes dans la structure de électronique du matériau.

5.1.1 Synthèses et préparation d'échantillons

Des échantillons de Ti_2AlC massif ou en couches minces ont été respectivement synthétisés par HIP ou par pulvérisation magnétron. Comme nous l'avons décrit dans les chapitres précédents les températures de synthèses sont différentes pour chacune de ces voies. On doit donc s'attendre à des différences de qualité structurale comme par exemple le taux de défauts ponctuels. La

présence de défauts (lacunes, antisites et phases minoritaires) ont évidemment une influence directe sur les mécanismes de diffusion des électrons ou des phonons et par voie de conséquence sur les propriétés de transport des matériaux.

Les échantillons massifs sont synthétisés en mélangeant les éléments de départ sous forme de poudre avec la stoechiométrie appropriée. La taille des grains varie en fonction des composés mais sont de l'ordre du micromètre. Ce mélange est compacté à froid à l'aide d'une presse puis placé dans des conteneurs qui sont ensuite scellés sous vide. Ces conteneurs subissent un traitement thermique sous une pression isostatique de 40 MPa pendant 24h. Les températures varient de 1275°C à 1600 °C suivant les compositions. Les échantillons à disposition se présentent sous forme d'un bloc d'environ 1cm³ de volume. Les échantillons ont ensuite été préparés en vue de les rendre transparents aux électrons. Une préparation en vue plane est effectuée. La première étape consiste donc en un amincissement mécanique à l'aide d'un papier SiC suivi de disques diamants de grains variables (de 15 μm à 0.5 μm). L'amincissement mécanique s'achève lorsqu'une épaisseur de 50 μm ou inférieure d'échantillon est atteinte pour laisser place à l'amincissement ionique dans un PIPS Gatan. A la fin de ce processus l'échantillon est transparent dans une zone bien définie de l'échantillon. Les échantillons synthétisés sont denses, massifs, polycristallins et possèdent des grains orientés de façon aléatoire de tailles moyennes égales à 15 μm. Les observations en MET (image, diffraction) et les diffractions aux RX effectuées sur ces échantillons confirment que ce composé est hexagonal compact de groupe d'espace P6₃/mmc [28].

Les phases MAX en couches minces sont synthétisées par pulvérisation magnétron des cibles individuelle Ti, Al et C ou d'une cible de phase MAX préalablement synthétisés en massif. Le processus dans le cas de Ti₂AlC est non réactif puisqu'aucun gaz n'est injecté dans l'enceinte (afin d'incorporer de l'azote par ex.). La croissance de Ti₂AlC s'effectue par épitaxie sur un substrat d'alumine (Al₂O₃) orienté [0001] à des températures avoisinant les 900°C donc bien inférieures à celles utilisées pour les échantillons massifs [71, 72, 73].

Dans le cas des couches minces, des coupes transverses sont préparées et rendues transparentes par polissage mécanique dans un premier et par amincissement ionique dans un deuxième temps. L'angle d'incidence du faisceau est réglé à 5° pendant l'opération. La transparence est atteinte au bout d'environ 4h d'amincissement à une tension de 5 kV et un courant de 20μA pour un échantillon d'une épaisseur initiale de 50 μm. Afin de retirer les défaut de surface un amincissement à incidence rasante à 3 kV est effectué à la fin de

chaque préparation.

5.1.2 EELS et HREELS

Les spectres de pertes proches ont été enregistrés sur deux microscopes électroniques différents. Le premier microscope est un TECNAI F20 muni d'un filtre Gatan, GIF, et d'un canon à effet de champ. Ce microscope possède une résolution en énergie de l'ordre de 0.8 eV déterminée par la largeur à mi-hauteur du pic élastique enregistré dans le vide. Le deuxième microscope est un ZEISS Sesame muni d'un filtre mandoline d'un canon à effet de champ et d'un monochromateur. La résolution en énergie est définie par une fente ajustable. Nous avons choisi de travailler dans des conditions telles que la résolution mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic élastique enregistré sans échantillon est de 0.2 eV. Cette valeur, meilleure d'un facteur cinq environ nous a permis de résoudre des structures indécélables sur des spectres issus d'un microscope conventionnel. Les mesures ont été effectuées à des angles de collections ne dépassant pas le milliradians et parfois le dixième de milliradians en mode diffraction. Le moment transféré à l'électron correspondant à cette d'angle est inférieur à 0.2^{-1} . L'approximation dipolaire ($\epsilon(\omega, q) = \epsilon(\omega, 0)$) est ainsi respectée. Les spectres bruts sont corrigés des variations de gain du détecteur par la procédure standard du logiciel Digital Micrograph de Gatan. La déconvolution des pertes multiples a été effectuée par Fourier-log comme suit : le pic élastique a été enregistré au préalable séparément sans échantillon. La hauteur du pic élastique est ajustée au spectre expérimental afin d'extrapoler le pic élastique à hautes énergies. Cette opération permet de séparer proprement les contributions élastiques et inélastiques comme décrit dans le chapitre précédent. Les spectres sont ensuite extrapolés au delà de l'intervalle en énergie mesuré par une fonction puissance de la forme $I(E) = AE^{-r}$. $I(E)$ est la distribution en énergie du spectre expérimental, E est l'énergie et A et r sont les paramètres ajustés. La diffusion simple est calculée par une déconvolution en Fourier-log avec reconvolution par un pic delta. Une analyse Kramers-Kronig (AKK) permet ensuite de calculer les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ($\epsilon(\omega, \mathbf{q})$). Les résultats de l'AKK permettent d'une part de calculer l'épaisseur de l'échantillon et d'autre part de déduire par des relations simples relatives aux mesures de réflectivité les propriétés optiques des matériaux.

Les indices de réfraction et d'absorption sont reliés à la partie réelle et imaginaire, ϵ_1 et ϵ_2 , de la fonction diélectrique grâce aux formules 5.1 et 5.2, respectivement.

$$n = \left(\frac{1}{2} [(\varepsilon_2^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \varepsilon_1] \right)^{1/2} \quad (5.1)$$

$$k = \left(\frac{1}{2} [(\varepsilon_2^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \varepsilon_1] \right)^{1/2} \quad (5.2)$$

A partir de ces grandeurs on obtient une expression pour la réflectivité :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (5.3)$$

5.1.3 Microscopie conventionnel vs monochromateur

Le but de ce paragraphe est d'illustrer sur un exemple, ici Ti_2AlC en couche mince, l'amélioration apportée par le monochromateur sur la qualité des spectres de pertes proches. Dans les sections qui suivent, seuls les résultats issus du microscope muni d'un monochromateur seront présentés et discutés.

La figure 5.1 a, b et c présentent la superposition des spectres bruts, des fonctions de pertes et des fonctions diélectriques respectivement issues des microscopes Tecnai F20 (FEG) et Zeiss Sesame, ce dernier étant muni d'un monochromateur (MC-FEG). Dans la pratique la résolution d'un microscope est définie en par la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic élastique enregistré sans échantillon celle-ci étant de 0.2 eV pour un MC-FEG et de 0.8 eV sur un FEG, on peut déjà voir l'amélioration de la FWHM apportée par le monochromateur sur les spectres de la fig.5.1 a. Le premier critère est le premier minimum qui suit le pic élastique. Ce minimum se situe autour de 4 eV pour la courbe en vert (MC-FEG) et autour de 7 eV pour la courbe en rouge (FEG conventionnel) illustrant le gain apporté par le monochromateur dans les basses fréquences. La figure 5.1 b. présente la fonction de perte d'énergie pour chacun des spectres. Avant 10 eV, sur la courbe en rouge aucune structure n'est véritablement visible alors que sur la courbe en vert il apparaît de nouvelles structures : une à 3 eV et une autre vers 7 eV. Le contraste des structures déjà visibles sur le spectre le moins résolu (en rouge) est augmenté sur le spectre de meilleure résolution (en vert). Les épaulements visibles autour de 12 eV et de 25 eV sont ainsi bien définis sur la courbe en vert.

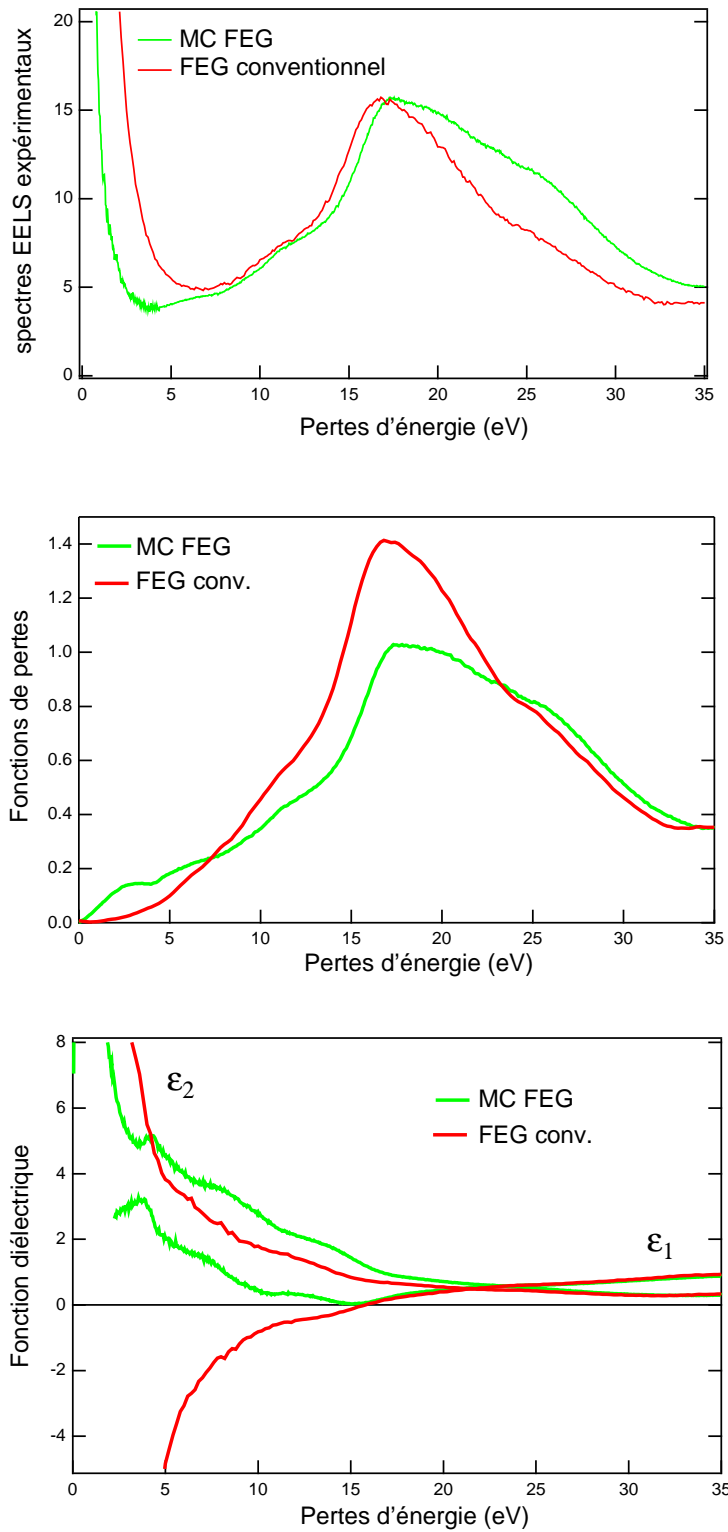


FIG. 5.1 – Ti_2AlC couches minces orientés [210]. Spectres enregistrés avec et sans monochromateur en vert et en rouge respectivement. Figure du haut : spectres de pertes proches de Ti_2AlC . Figure du milieu : fonction de perte déduite de la déconvolution en Fourier-log. Figure du bas : ϵ_1 et ϵ_2 déduites de l'analyse Kramers-Kronig.

La figure 5.1 c. présente les fonctions diélectriques associées aux fonctions de pertes de la fig. 5.1 b. déduites par transformation Kramers-Kronig. Sur cette figure l'influence de la présence de ces transitions sur les propriétés diélectriques de Ti_2AlC en couches minces est visible. En effet dans le cas des courbes en rouge les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique présentent un comportement de type "gaz d'électrons" tout à fait comparable à celui de l'aluminium (cf. figure 4.5 de la section 4.2.3). Aucune structure correspondant à une transition interbande n'est clairement définie. La partie réelle et la partie imaginaire déduites de la fonction de perte mesurée avec le MC-FEG (courbe en vert de la fig. 5.1 c.), présentent un comportement semblable à celui d'un carbure. En effet, ϵ_1 positif dans les basses énergies est caractéristique d'un matériau résistif. Les nombreuses structures observées sur la fonction de pertes (en vert sur la fig. 5.1 b.) sont ici plus intenses du fait du phénomène d'écrantage (ou effet de champ locaux). Nous y reviendrons dans le prochain paragraphe.

Les mesures effectuées dans les mêmes conditions expérimentales sur ces deux microscopes montrent l'intérêt d'un microscope FEG avec un monochromateur dans le canon pour l'étude des spectres proches et de façon plus générale pour l'étude des propriétés optiques des matériaux. Les résultats présentés dans la suite de ce travail ne concerneront que les spectres acquis sur le Zeiss Sesame.

5.1.4 Fonction de perte et fonction diélectrique

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I lorsque nous avons traité la structure électronique des phases MAX, des études ont proposé que Ti_2AlC possède une conductivité statique qui est fonction de l'orientation du cristal [3, 4]. Cette hypothèse ne s'appuie que sur des considérations théoriques de calculs *ab initio* qui prédit que peu de bandes ne croisent le niveau de Fermi le long de l'axe **c**. Expérimentalement aucune observation n'est venue confirmer cette assertion jusqu'à présent.

La figure 5.2 présente les spectres de pertes proches acquis sur Ti_2AlC massif ainsi que les fonctions diélectriques associées déduites par transformation Kramers-Kronig pour les deux orientations [001] et [100]. Les diffractogrammes pour ces deux orientations représentés sur la même figure montrent les conditions d'orientation dans lesquelles les spectres ont été enregistrés.

La figure 5.3. a représente les fonctions de pertes de Ti_2AlC pour les échantillons massif et en couche mince. Les figures. 5.3. b, c et d représentent les parties réelles et imaginaires déduites des fonctions de pertes par une analyse Kramers-Kronig. La résonance plasma pour les couches minces est mesurée à 16.9 eV alors qu'elle est située à 15.5 eV pour l'orientation [100]

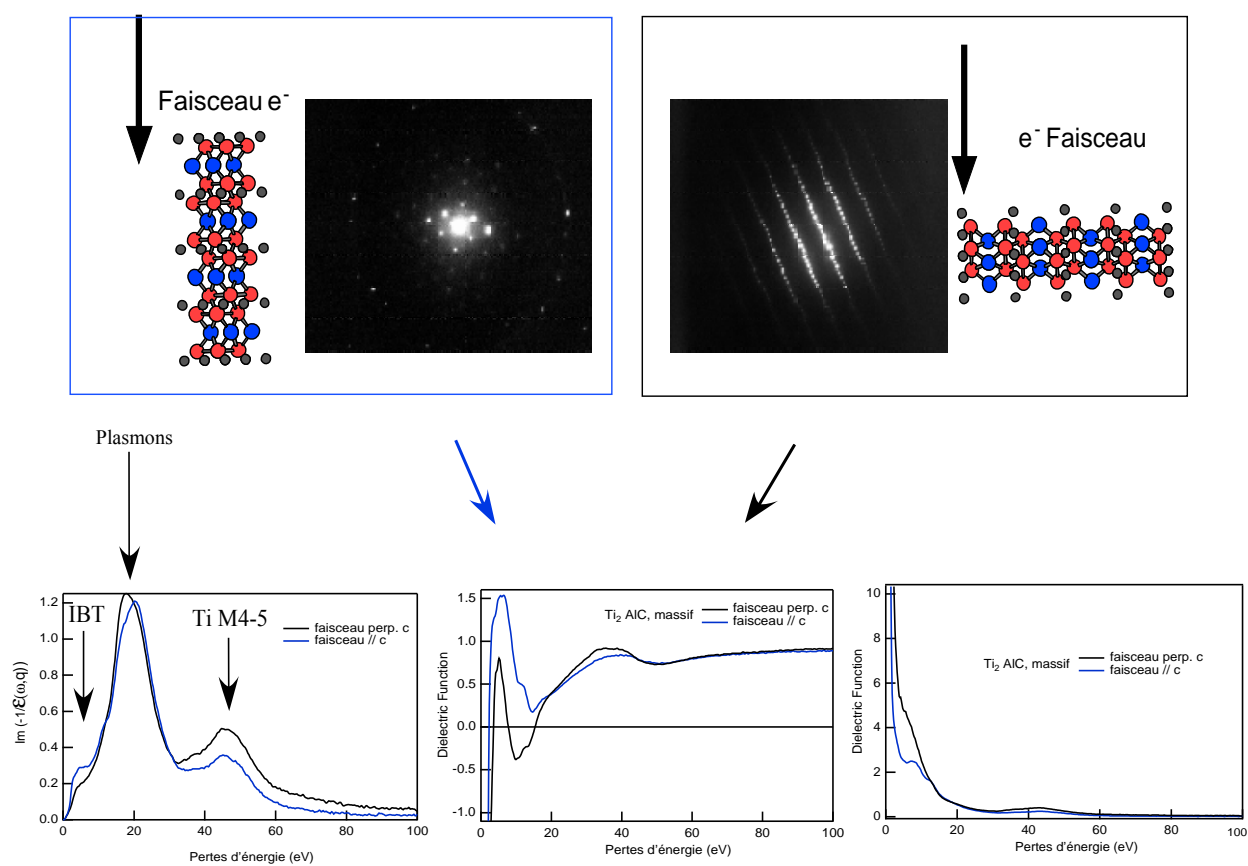


FIG. 5.2 – Ti_2AlC . Dans la partie supérieure : les diffractogrammes de Ti_2AlC orientés de gauche à droite $[001]$ et $[100]$ respectivement. Dans la partie inférieure de la figure de gauche à droite : en noir la fonction de perte, ϵ_1 et ϵ_2 pour l'orientation $[100]$. En bleu la fonction de perte, ϵ_1 et ϵ_2 pour l'orientation $[001]$

et à 18 eV dans le cas de l'orientation [001]. Le décalage des plasmons est de 2.5 eV entre l'orientation [001] et [100]. La position du plasmon dans les couches minces est intermédiaire entre ces deux positions. La position du plasmon est proportionnelle à la racine carrée de la densité d'état des électrons libres. Cela implique, en principe, que la densité des électrons libres varie en fonction de l'orientation du cristal. Ainsi la densité des électrons de valence semble être plus importante dans le cas où le faisceau d'électrons est le long de [001] plutôt que le long de [100]. La largeur à mi-hauteur (FWHM) du plasmon quant à elle, est en relation avec la durée de vie de l'oscillation plasma [64]. Cette notion est cohérente avec la théorie de Drude (Ashcroft and Mermin [40]) qui considère un temps de relaxation τ prenant en compte l'amortissement dû aux interactions électron-électron et électron-phonon.

La temps de vie de l'oscillation plasma mesurée par la FWHM du plasmon varie en fonction de l'orientation et est visiblement plus importante dans le cas des couches minces. Ce temps de relaxation τ est bien reproduit par le modèle Drude-Lorentz en rouge sur la figure 5.3. De plus, un épaulement sur la courbe en vert à proximité des plasmons indique une absorption supplémentaire dans le cas des couches minces. Ces propriétés ne sont quantifiables qu'en ayant une mesure de la fonction diélectrique complète du matériau et pas seulement de sa fonction de perte.

Dans la limite des grandes énergies, le matériau devient "transparent". On observe alors que ε_1 tend vers 1 et ε_2 est négligeable. La fonction de perte peut être assimilée à ε_2 . Dans les basses énergies, la fonction de pertes dépend de la partie réelle et de la partie imaginaire d'une façon non triviale. Deux cas limites se distinguent et peuvent être interprétés en terme de propriétés diélectriques :

$$\Im(-1/\varepsilon) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon\varepsilon^*} = \begin{cases} \varepsilon_2/|\varepsilon_1|^2 & |\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2| & \text{écranage} \\ 1/\varepsilon_2 & |\varepsilon_1| \ll |\varepsilon_2| & \text{anti-écranage} \end{cases}$$

Dans le premier cas la présence de ε_1 au dénominateur "écranent" les structures visibles dans la fonction de perte. Cet effet est qualifié de "screening" (ou écranage) de ε_2 par ε_1 . Les maxima de ε_2 ne sont pas toujours visibles dans la fonction de perte quand ε_1 est grand car ils peuvent être fortement atténués. Ce phénomène est un inconvénient dans notre cas l'objectif de l'étude étant d'identifier les transitions interbandes à partir des calculs de structure électronique. La figure 5.3 illustre bien ces effets.

En effet les maxima de ε_2 ne sont pas visibles directement sur la fonction de perte. En effet les structures apparaissent comme un léger épaulement pour l'orientation [001] et [100] lorsque $|\varepsilon_1|$ est grand. Sur la figure 5.3 ce phénomène est visible entre 2 eV et 10 eV. Dans le deuxième cas lorsque $|\varepsilon_1|$

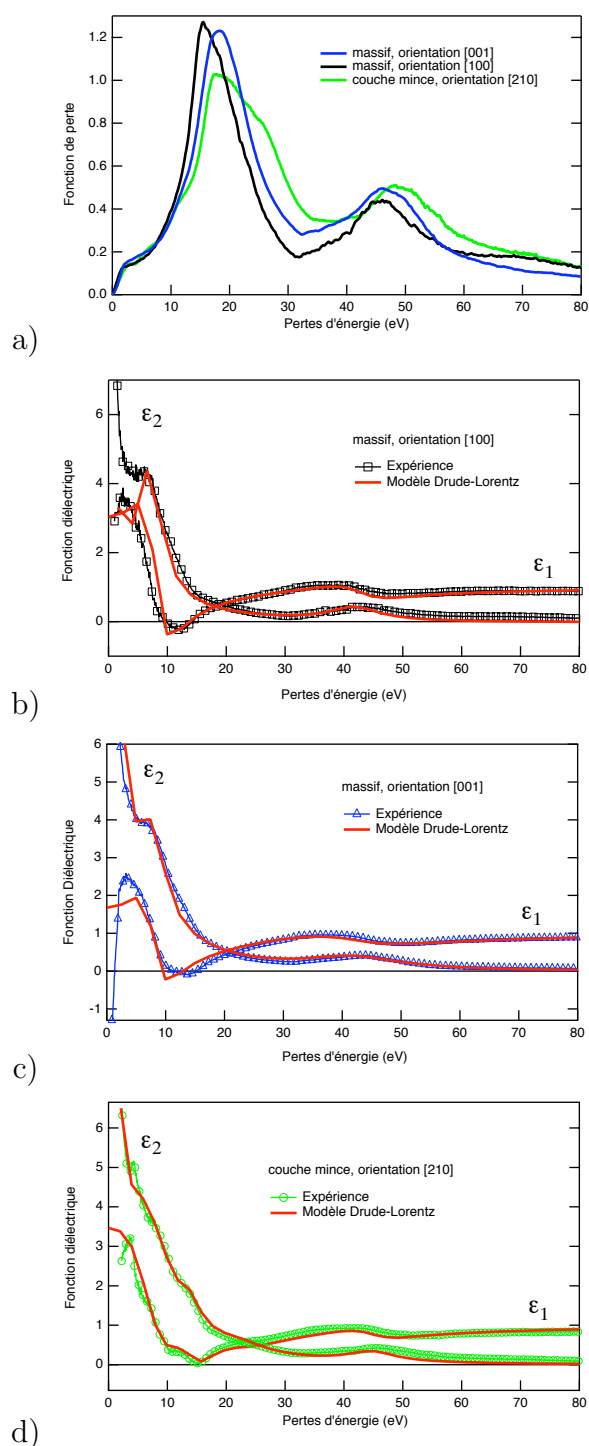


FIG. 5.3 – Ti_2AlC . Fonction de pertes résultant de la déconvolution des pertes multiples (a), échantillons massif orientés [100] et [001] et couches minces orientés [210] (en noir, bleu et vert respectivement). Fonction diélectrique résultat de l'analyse Kramers-Kronig des échantillons en (a) massif orienté [100] (b), [001] (c) couche mince (d). En (b), (c) et (d), les spectres contenant des symboles correspondent aux données expérimentales et les spectres en rouge correspondent aux spectres fittés aux données expérimentales par un modèle Drude-Lorentz. Les valeurs des paramètres résultants du fit sont présentées dans le tableau 5.1. L'équation 5.4 décrit le modèle sur laquelle repose le fit

devient petit c'est à dire au voisinage de la résonance plasma, la situation devrait être inversée : des maxima locaux de ε_2 induisent des minima locaux dans la fonction de perte (anti-écranage). Mise à part la résonance plasma qui correspond au croisement de ε_1 avec l'axe des abscisses aucune structure n'est visible sur les fonctions de pertes des orientations [001] et [100]. Cette absence de structure sur la fonction de pertes alors que ε_1 et ε_2 en présentent est surtout visible sur la fonction diélectrique des couches minces de Ti_2AlC sur la figure 5.3. d. Entre 10 eV et 15 eV des structures apparaissent sur la fonction de perte de la couche mince. On observe aussi un épaulement juste après la résonance plasma pour ce même échantillon. In fine, l'écranage est clairement un obstacle à la résolution des transitions sur la fonction de perte d'où la nécessité d'effectuer une analyse Kramers-Kronig.

De plus dans le cas des échantillons massifs ε_1 croise deux fois l'axe des abscisses. Le premier zéro correspondrait à une transition interbande alors que la seconde à la résonance des plasmons. C'est la fonction diélectrique de Ti_2AlC synthétisé en couche mince qui montre des particularités. En effet une transition très forte similaire à celle que l'on observe sur les échantillons massif apparaît. La fonction de réponse de Ti_2AlC n'est plus similaire à celle d'un gaz d'électron libre sans contribution interbande. Cette assertion sera confirmée par l'ajustement.

En théorie la résonance plasma se manifeste lorsque ε_1 croise zéro et ε_2 petit. C'est le cas pour l'orientation [001] et [100] en massif. En couche mince ε_1 effleure à peine zéro sans le croiser. Le plasmon est perturbé par les transitions interbandes autour de 10 eV. La proximité de la fréquence plasma et des transitions interbandes semble être la cause des différences d'amortissement et du déplacement vers les hautes énergies du plasmon. Ce comportement de fortes transitions incluant des amortissements important au sein du matériau est typique des carbures et nitrures tel que TiC, TiN. Les résultats des ajustements sont superposés aux spectres expérimentaux sur la figure 5.3.b, c et d. Les temps de relaxation, les positions et les forces d'oscillateurs modélisées sont présentés dans le tableau 5.1.

5.1.5 Pseudofonction diélectrique et propriétés optiques

La figure 5.4 montre la fonction diélectrique de Ti_2AlC mesurée en ellipsométrie pour différents angles d'incidence afin de sonder la biréfringence du cristal. La partie réelle, ε_1 , de la pseudo-fonction diélectrique présente des singularités (zéros). Ces singularités seraient dûes essentiellement aux transitions interbandes proches du niveau de Fermi bien qu'elles ne soient que très peu visibles dans ε_2 . On peut voir aussi que l'intersection de ε_1 avec l'axe horizontal ne correspond pas à un maximum dans ε_2 . C'est une illus-

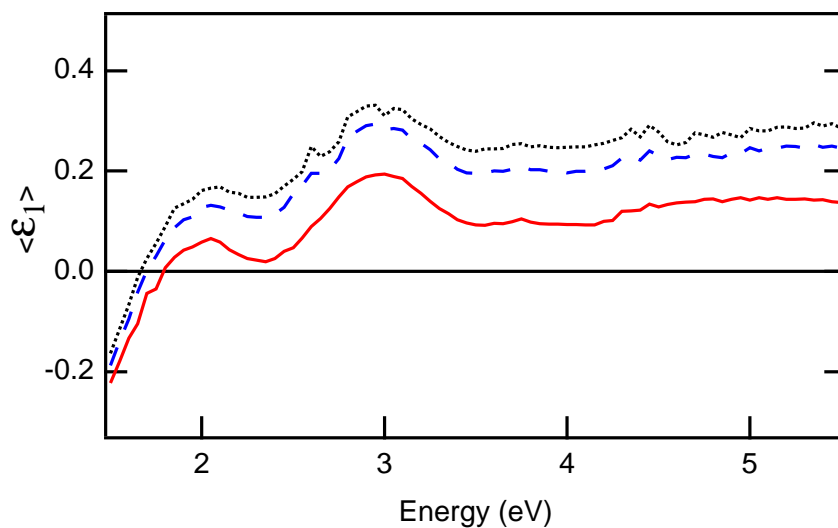
tration supplémentaire de l'effet d'écrantage qui atténue les structures de ε_2 . On observe de plus une variation dans l'amplitude de ε_1 en fonction de l'angle d'incidence. Cela est probablement dû à un élargissement angulaire du faisceau ou à des effets de surface. De ces expériences on conclut qu'aucun changement majeur n'est véritablement observé dans le comportement de la fonction diélectrique avec l'angle d'incidence. Comme nous avons expliqué dans le chapitre III, dans le cas de matériau où l'axe optique (AO) est perpendiculaire à la surface de l'échantillon la composante parallèle du tenseur diélectrique ε_{\parallel} n'est pas située à l'intersection du plan d'incidence et de la surface de l'échantillon et ne peut donc pas être vue à l'aide des mesures ellipsométriques. L'anisotropie ne peut être observée directement en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau lors des mesures.

Les coefficients de réflexion et de transmission de Ti_2AlC calculés à partir de l'expression 5.3, sont présentés dans la figure 5.5. Nous avons vu dans le chapitre 1 lorsque l'on a présenté la structure électronique des phases MAX que les états d dominent la densité d'état autour du niveau de fermi E_f . Par conséquent, la région des basses énergies du spectre pourrait bien être une région de fortes transitions interbandes. Le comportement de ε_1 et ε_2 de la figure 5.3 en est l'illustration. Ces absorptions non résolues par les expériences EELS dans le visible pourrait expliquer pourquoi la réflectivité est faible dans les basses énergies, le reste de la lumière étant absorbé par le matériau. Ti_2AlC se trouve ainsi être peu réfléchissant et absorbant dans le visible.

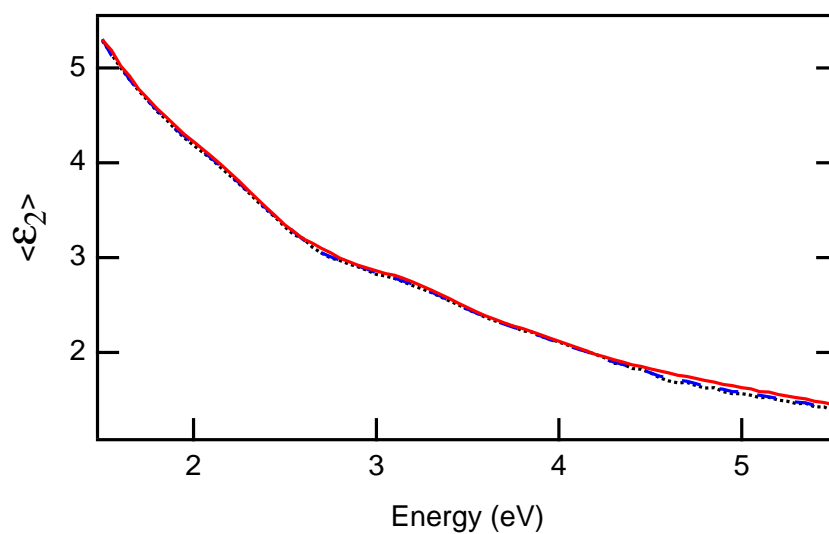
5.1.6 HR-EELS vs ellipsométrie et renormalisation

La figure 5.6 montre la superposition des spectres enregistrés en ellipsométrie et en HR-EELS dans le cas de Ti_2AlC en couche mince. La détermination de ε en EELS est fonction du facteur de normalisation appliqué dans le Kramers-Kronig. La normalisation est déterminée par la règle de somme. Nous observons cependant des différences notables entre les spectres obtenus (représentés en trait pointillés sur la figure 5.6) et les spectres mesurés en ellipsométrie sur le même échantillon c'est à dire Ti_2AlC en couche mince.

En supposant que les indices de réfraction déduits des mesures d'ellipsométrie soient exactes, nous avons étudié l'effet de ce paramètre sur les mesures obtenus en EELS, calées sur $\langle \varepsilon_1 \rangle$ et $\langle \varepsilon_2 \rangle$. Nous observons sur la figure en trait plein qu'une correction de 3% du facteur de normalisation permet d'obtenir un meilleur accord avec les mesures acquises en ellipsométrie. L'accord est cependant plus flagrant dans le cas de ε_1 comparé à ε_2 . En effet dans les basses énergies, ε_1 change radicalement de tendance plongeant à partir de 1.5 eV vers des indices négatifs.



a)



b)

FIG. 5.4 – Ti_2AlC . Pseudofonction diélectrique mesurée en ellipsométrie à des angles d'incidence variables (AOI). En noir pointillé AOI= 80° . En bleu tirets AOI= 70° . En rouge trait plein AOI= 60°

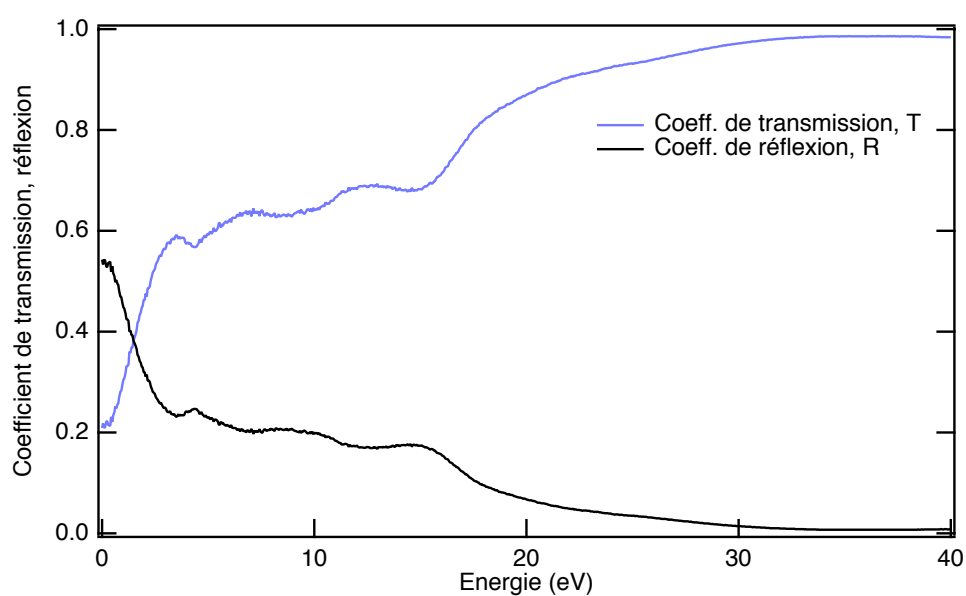


FIG. 5.5 – Ti_2AlC couche mince. Coefficients de réflexion et de transmission déduits des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique mesurée en EELS. En bleu : le coefficient de transmission. En noir, le coefficient de réflexion.

Massif	[100]	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)	$\hbar\omega_1(eV)$	τ_1 (fs)	n_1
		15.5 ± 0.01	0.12 ± 0.01	8.3 ± 0.1	0.78 ± 0.02	0.6 ± 0.01
		$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
		18 ± 0.1	0.4 ± 0.01	0.01 ± 0.01	42.9 ± 0.1	0.4 ± 0.01
		n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
			0.7 ± 0.03			2545
	[001]	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)	$\hbar\omega_1(eV)$	τ_1 (fs)	n_1
		18.5 ± 0.1	0.19 ± 0.01	8.2 ± 0.1	0.78 ± 0.02	0.25 ± 0.01
		$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
		18 ± 0.1	0.41 ± 0.01	0.01 ± 0.01	43 ± 0.1	0.21 ± 0.01
		n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
			0.8 ± 0.03			2545
Film mince	[210]	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)	$\hbar\omega_1(eV)$	τ_1 (fs)	n_1
		16.9 ± 0.01	0.16 ± 0.01	8.1 ± 0.1	0.41 ± 0.02	0.6 ± 0.01
		$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
		14 ± 0.1	0.1 ± 0.01	0.1 ± 0.02	23 ± 0.1	0.41 ± 0.01
		n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
			0.4 ± 0.03	45 ± 0.1	0.41 ± 0.01	0.4 ± 0.03

TAB. 5.1 – Ti_2AlC : paramètres des affinements du modèle Drude-Lorentz sur les spectres expérimentaux acquis avec monochromateur (fig. 5.3). Ces paramètres correspondent aux termes de l'équation 5.4. Les indices 1, 2, 3 et 4 correspondent aux oscillateurs décrits par le modèle.

Si l'on suppose que la normalisation des mesures optique (ϵ_1 et ϵ_2) est correcte et que l'on cale le modèle décrit et utilisé précédemment sur les spectres EELS "renormalisés" les valeurs des paramètres sont modifiées et la valeur du temps de relaxation (ou terme de collision) varie d'environ 37 %. Ces nouvelles valeurs sont comparées aux paramètres précédent mesurés sur Ti_2AlC en couche mince et présentées dans le tableau 5.2.

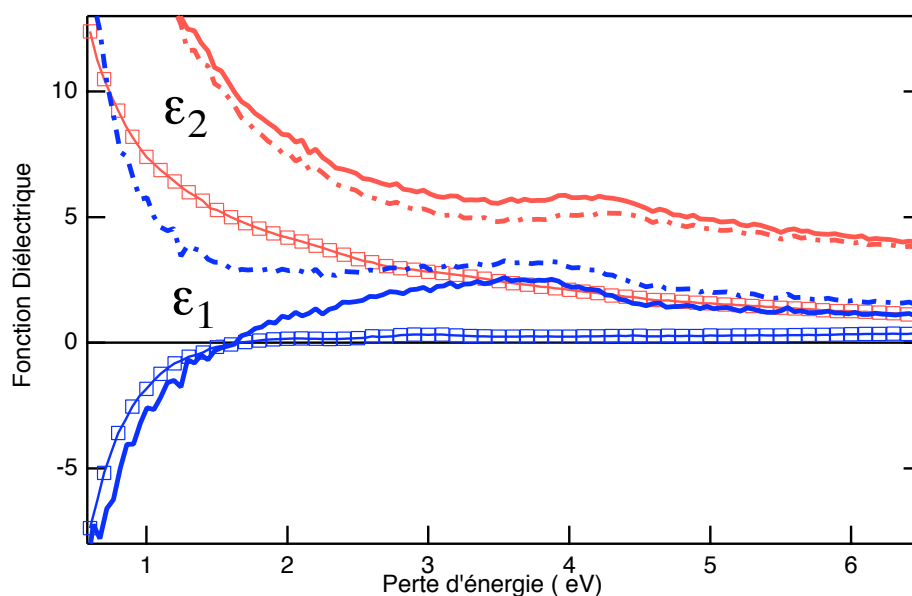


FIG. 5.6 – Ti_2AlC : superposition des fonctions diélectriques mesurées en HR-EELS et en ellipsométrie. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée en rouge avec, en trait plein, les fonctions diélectriques dont le facteur de renormalisation a été corrigé et en traits pointillés les spectres initiaux. Les données ellipsométriques pour un AOI de 70° sont représentées avec des symboles. La partie réelle de la fonction diélectrique est représentée en bleu.

Une variation de 5% du facteur de normalisation implique une variation de près de 40% de la valeur du temps de relaxation modifiant ainsi les mesures de résistivité du matériau à énergie de plasmon constante.

5.1.7 Propriétés de transport

Nous avons discuté précédemment du modèle de Drude-Lorentz décrivant la réponse des métaux à une excitation électromagnétique extérieure.

	Orientation	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)
Ti ₂ AlC	[210]	16.9±0.1	0.16±0.01
Ti ₂ AlC renorm	[210]	16.9±0.02	0.26±0.01

TAB. 5.2 – Ti₂AlC : Paramètres utilisés pour la modélisation des fonctions diélectriques expérimentales après renormalisation et recalage sur les mesures ellipsométriques.

Ce modèle est illustré dans le chapitre précédent et bien décrit dans le livre de F. Wooten [68]. Le milieu est décrit comme un plasma composé d'ions positifs et d'électrons. Dans une approche semi-classique on peut interpréter le phénomène d'excitation comme une oscillation collective d'un gaz d'électrons et d'une série d'oscillateurs indépendants représentant les transitions des états quantiques entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Chaque transition est représentée par la fréquence ω_i et un facteur d'amortissement Γ_i . $\hbar\omega_p$ et $\hbar\omega_i$ sont les pertes d'énergie des électrons correspondant, respectivement, aux fréquences plasma et aux fréquences de transitions dans la structure électronique du matériau. La fonction de réponse du système s'écrit :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{n_p e^2}{m\epsilon_0(\omega^2 - i\omega\gamma_p)} + \frac{e^2}{m\epsilon_0} \sum_j \frac{n_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j\omega} \quad (5.4)$$

avec n_j le nombre d'électrons contribuant à la transition j à l'énergie $E_j = \hbar\omega_j$. Un nombre approprié de fréquences de transition est choisi en fonction du nombre de structures résolues sur le spectre expérimental. On retrouve le modèle de Drude en imposant $n_j = 0 \forall j$. Dans un modèle de Drude c'est la pulsation plasma ω_p et le temps de relaxation des porteurs de charge γ_p qui sont les grandeurs clé de la dynamique des électrons. Le mouvement des charges liées est défini par les paramètres n_j , ω_j et γ_j . Une fois que l'on a déterminé la fonction diélectrique les paramètres ω_p et γ permettent d'obtenir la résistivité statique [40] (ou son inverse, la conductivité statique) :

$$\rho = \gamma / (\epsilon_0 \omega_p^2). \quad (5.5)$$

Les propriétés de transport (résistivité et conductivité) sont calculées à partir de l'équation 5.5 dans l'approximation d'un plasma (ions + électrons) et comparées aux valeurs macroscopiques mesurées par Barsoum et al. [28] (tableau 5.3). Pour les échantillons synthétisés en massif les valeurs montrent

	Ti ₂ AlC bulk		Ti ₂ AlC film mince
Orientation	[100]	[001]	[210]
$\rho_{EELS}(\mu\Omega.m)$	1.64±0.04	0.76±0.03	1.02±0.03
$\rho_{macro.}(\mu\Omega.m)$			0.38

TAB. 5.3 – Ti₂AlC : résistivités macroscopiques déduites des paramètres de fit comparés aux mesures macroscopiques trouvées dans la littérature. (Barsoum and al. [28])

une meilleure conductivité lorsque le faisceau est colinéaire à l'axe **c** relativement à l'autre orientation ; cette propriété est cohérente avec ce que l'on mesure en couche mince.

Enfin si l'on applique la formule de Drude avec les paramètres recalculés du tableau 5.2, une resistivité de 0.64 $\mu\Omega.m$ est mesuré pour Ti₂AlC en couche mince. Cette valeur se rapproche de ce que Barsoum et al. mesurent macroscopiquement.

5.2 Ti₂AlN

La section qui suit présente les résultats obtenus pour les campagnes d'expériences menées sur Ti₂AlN en massif et en couches minces synthétisées à l'Université de Philadelphie et à l'Université de Linköping respectivement. Les propriétés optiques de ces composés ont été déterminées dans la gamme d'énergie comprise entre 2 et 100 eV incluant régions du visible et de l'UV dans deux orientations du cristal différentes et perpendiculaires entre elles. Les spectres issus des expériences EELS et ellipsométrie ont été superposés et comparés comme précédemment. Comme nous allons le voir on observe dans Ti₂AlN une dépendance de la fonction diélectrique en fonction de l'orientation du cristal mais pas de la résonance plasma contrairement à Ti₂AlC. Les fonctions diélectriques ont ensuite été modélisées à l'aide du modèle Drude-Lorentz semi-classique permettant d'évaluer le temps de relaxation et d'obtenir les paramètres physiques et propriétés de transport du cristal. Enfin nous tenterons d'interpréter ces propriétés en terme de transition interbande dans la structure de bande du matériau.

5.2.1 Synthèse et préparation d'échantillons

Des échantillons de Ti_2AlN massifs et en couches minces ont été respectivement synthétisés en HIP et en pulvérisation magnétron. Des échantillons massifs de Ti_2AlN sont synthétisés suivant le même protocole que celui décrit dans la section 5.1, le point central étant que ces deux techniques de synthèses se déroulent à des températures différentes et sont à l'origine de différences en terme de qualité structurale. Les containers subissent cette fois-ci un traitement thermique sous une pression isostatique de 40 MPa pendant 48h. La température est située autour de 1400°C . Les échantillons ont été préparés selon le même protocole que pour Ti_2AlC en vue de les rendre transparents aux électrons. Les échantillons obtenus sont denses, massifs polycristallins. Les grains ont des tailles plus grandes que ceux de Ti_2AlC c'est à dire $\approx 100 \mu\text{m}$. Ces échantillons s'avèrent être moins monophasés que le composé précédent Ti_2AlC [28]. En effet les échantillons de Ti_2AlN semblent contenir trois phases mineures différentes en plus de Ti_2AlN à hauteur de 10% et cela de façon assez homogène. Ces trois phases sont Al_2O_3 , Ti_3P et une phase de composition Ti_4AlN_3 en stoechiométrie [44].

Les phases MAX en couches minces sont synthétisées par pulvérisation magnétron [72]. La réaction de pulvérisation magnétron est cette fois-ci réactive puisqu'un flux d'azote est injecté dans l'enceinte lors de la pulvérisation du composé $2\text{Ti}:\text{Al}$. La croissance des monocristaux s'effectue par épitaxie sur un substrat d'alumine Al_2O_3 orienté [0001] et monophasé à 95%. D'autres substrats tels que le silicium (100) peuvent tout aussi bien être utilisés. Le détail de cette synthèse est décrite plus en détail dans la littérature [74].

Dans le cas des couches minces les échantillons sont préparés en section transverses de la même façon que pour Ti_2AlC .

5.2.2 Propriétés diélectrique

La figure 5.10.a représente les fonctions de pertes déduites des spectres acquis sur Ti_2AlN pour les deux orientations en massif (orientation [001] et [100]) et en couches minces (orienté [210]). Les figures 5.10. b, c et d présentent les parties réelles et imaginaires de ε résultant de l'analyse Kramers-Kronig. Contrairement à Ti_2AlC aucune variation notable n'est visible concernant la fréquence plasma en fonction de l'orientation ou du type de synthèse (massif ou couches minces). L'énergie des plasmons E_p est située autour de 15.5 eV et de 15.9 eV pour les échantillons en couches minces et en massifs (orientés [001] et [100]) respectivement. Cela implique, en principe, que la densité des électrons impliqués dans l'oscillation plasma est invariante suivant l'orientation du cristal. La particularité de ce composé est que la résonance

plasmon présente deux pics, le second pic étant un épaulement de quelques eV au dessus du premier maximum plus intense. On s'attend donc à observer une transition située à cette énergie.

La largeur à mi-hauteur de chaque composé ne varie pas, elle non plus, de façon significative. L'orientation [001] présente un élargissement de la résonance plasmon légèrement plus important. Sur la fonction de pertes les structures visibles sont situées aux basses énergies. Plusieurs d'entre elles apparaissent avant 5 eV et un épaulement apparaît entre 5 eV et 10 eV pour l'orientation [001]. Pour les raisons d'écrantage (ou effet de champ locaux) évoquées dans la section précédente une mesure de la fonction diélectrique est nécessaire afin de pouvoir associer ces structures à des transitions interbandes dans la structure de bande du matériau. Celles-ci peuvent clairement avoir un effet sur la durée de vie de l'oscillation plasma.

Rappelons que dans les basses énergies la fonction de perte dépend toujours de la partie réelle et de la partie imaginaire et le phénomène d'écrantage apparaît. En effet, avant 10 eV, $|\varepsilon_1|$ est très grand relativement à $|\varepsilon_2|$ et les structures visibles sur la fonction diélectrique sont fortement atténuées sur la fonction de perte. Sur les fonctions diélectriques de la figure 5.10 on peut ainsi voir que les deux transitions présentes à basses énergies sur ε_1 et visibles dans ε_2 sont fortement atténuées sur la fonction de pertes mais : la première absorption est située à 1.8 eV et la seconde à 4 eV environ. Une autre transition pré-plasmon (< 10 eV) est visible dans les deux orientations en massif mais apparaît plutôt comme un épaulement. Enfin lorsque $|\varepsilon_1|$ devient petit les minima locaux qui devraient apparaître sur la fonction de perte sont absents.

Dans le cas des couches minces (figure 5.10. d) la situation est différente. On observe en effet une transition très intense sur ε_2 et ε_1 entre 5 et 10 eV. Ti_2AlN en couches minces apparaît ainsi plus résistif qu'en massif.

Un changement notable est cependant observé lors du croisement de $|\varepsilon_1|$ avec l'axe des abscisses. En couches minces et massif orienté [100], ε_1 croise deux fois l'axe horizontale alors que ε_1 de l'échantillon massif orienté [001] ne fait que l'effleurer. Le croisement de ε_1 avec l'axe des abscisses correspond globalement au maximum de $\Im(-1/\epsilon)$ et est relié à la durée de vie de l'oscillation plasma. La présence des fortes transitions influe sur ces phénomènes. Tel que nous l'avons mentionné dans la section précédente, ce comportement de fortes transitions est observé dans les nitrures tels que TiN [13].

Afin de quantifier toutes ces grandeurs caractéristiques associées à chaque composé, le modèle de Drude-Lorentz a été adapté et utilisé pour modéliser les spectres hautement résolus. Afin de reproduire les données expérimentales plus de 14 paramètres ont été intégrés dans le modèle. Les résultats des ajustements sont superposés aux spectres expérimentaux sur la figure 5.10 et

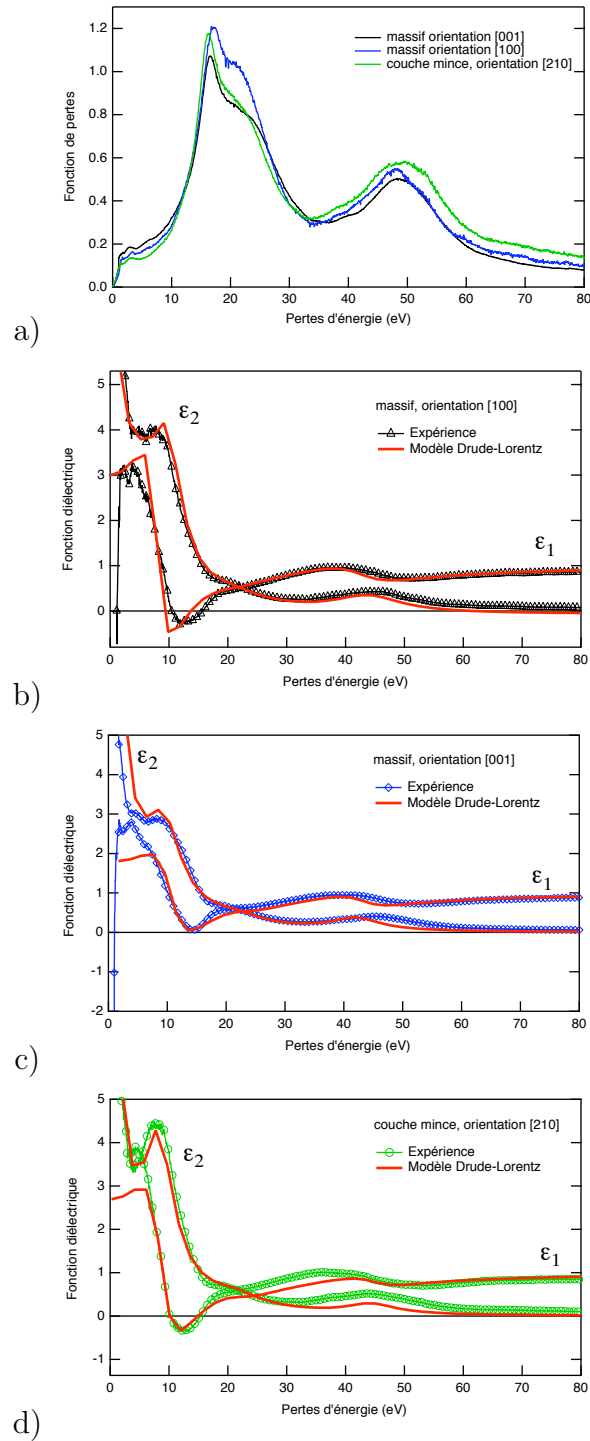
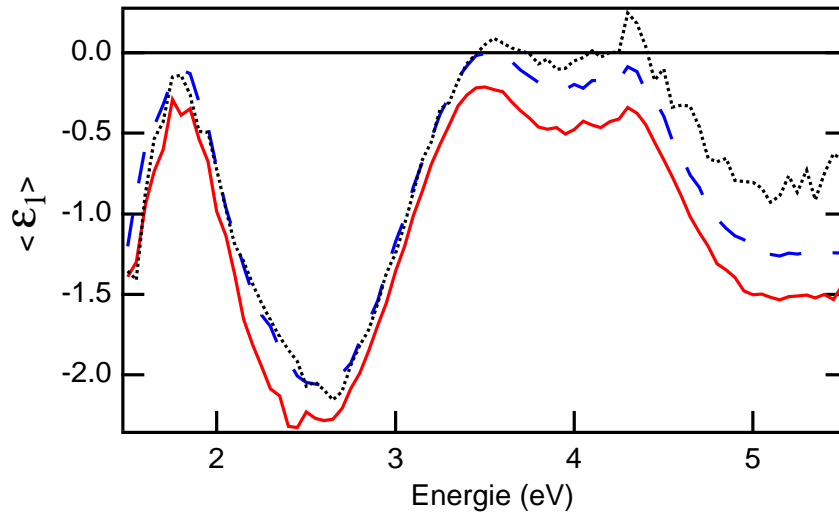


FIG. 5.7 – Ti_2AlN . Fonction de pertes résultant de la déconvolution des pertes multiples de spectres acquis sur un microscope muni d'un monochromateur (a), échantillons massifs orientés [100] et [001] et couches minces orientées [210] (en noir, bleu et vert respectivement). Fonction diélectrique résultat de l'analyse Kramers-Kronig des échantillons en (a) massif orienté [100] (b), [001] (c) couche mince (d). En (b), (c) et (d), les spectres contenant des symboles correspondent aux données expérimentales et les spectres en rouge correspondent aux spectres fittés aux données expérimentales par un modèle Drude-Lorentz.

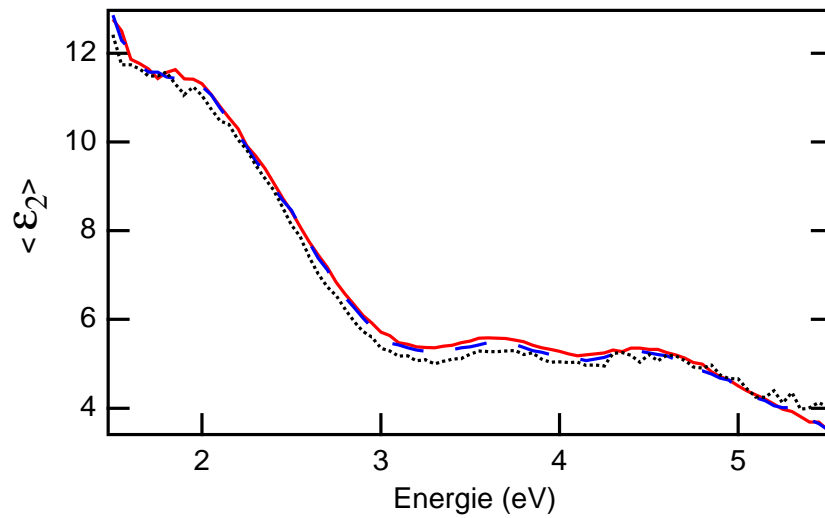
les valeurs des paramètres sont présentées dans le tableau 5.4. La fréquence plasma et les transitions pré-plasmons situées aux alentours de 10 eV sont bien reproduites. La transition post plasmon commune à tous les échantillons et située autour de 20 eV explique l'épaule visible au dessus du premier pic des plasmons plus intenses. Les transitions à très basses énergies quant à elles ne sont pas visibles. L'amortissement dû aux interactions électrons-électrons, électrons-phonons et/ou liées à la présence de défaut dans le cristal varie entre les composés. Le temps de relaxation de l'échantillon en massif orienté [100] et en couches minces sont plus longs indiquant de meilleures propriétés de transport pour ces deux composés, le nombre total d'électrons variant peu.

	Orientation	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)	$\hbar\omega_1(eV)$	τ_1 (fs)	n_1
Massif	[100]	15.935 ± 0.01	0.2 ± 0.01	9.7 ± 0.1	0.57 ± 0.02	0.4 ± 0.01
		$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
		22 ± 0.1	0.41 ± 0.01	0.15 ± 0.01	42 ± 0.1	0.4 ± 0.01
		n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
		0.5 ± 0.03				2545
		[001]	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)	$\hbar\omega_1(eV)$	τ_1 (fs)
		15.5 ± 0.1	0.16 ± 0.01	8.3 ± 0.1	0.82 ± 0.02	0.6 ± 0.01
		$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
		20 ± 0.1	0.32 ± 0.01	0.2 ± 0.01	43 ± 0.1	0.32 ± 0.01
		n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
		0.7 ± 0.03				2545
Film mince	[210]	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)	$\hbar\omega_1(eV)$	τ_1 (fs)	n_1
		15.9 ± 0.01	0.18 ± 0.01	9.1 ± 0.1	0.66 ± 0.02	0.6 ± 0.01
		$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
		22 ± 0.1	0.41 ± 0.01	0.2 ± 0.02	45 ± 0.1	0.41 ± 0.01
		n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
		0.4 ± 0.03				2545

TAB. 5.4 – Ti_2AlN : paramètres des affinements du modèle Drude-Lorentz sur les spectres expérimentaux acquis avec monochromateur (fig. 5.10). Ces paramètres correspondent aux termes de l'équation 5.4. Les indices 1, 2, 3 et 4 correspondent aux oscillateurs décrits par le modèle.



a.)



b.)

FIG. 5.8 – Ti_2AlN . Pseudofonction diélectrique mesurée en ellipsométrie à des AOI (angles d'incidence) variables. En noir pointillé AOI= 80° . En bleu tirets AOI= 70° . En rouge trait plein AOI= 60°

5.2.3 Propriétés optique

La figure 5.8 montre la pseudo-fonction diélectrique de Ti_2AlN mesurée en ellipsométrie pour différents angles d'incidence. La partie réelle, ε_1 , présente de fortes oscillations en amplitude suggérant de fortes variations dans l'indice de réfraction du matériau dans cette gamme d'énergie. Des structures bien distinctes, et d'amplitudes décroissantes en fonction de l'angle d'incidence, sont situées à 1.8 eV, 3.5 eV et 4.2 eV. ε_2 présente des absorptions visibles correspondant à ces valeurs en énergies. Comme nous l'avons mentionné précédemment l'anisotropie n'est pas mesurable lorsque l'on effectue des mesures ellipsométriques résolues angulairement sur un cristal donc l'axe \mathbf{c} est perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Afin de vérifier ce point nous avons quand même entrepris des mesures en faisant varier l'angle d'incidence. Cela permet aussi de vérifier que l'axe \mathbf{c} est en effet bien orienté perpendiculaire à la surface ce qui est loin d'être certain lorsque l'on synthétise des couches minces par pulvérisation magnétron. Dans la partie réelle, ε_1 quelques différences sont observées. Plus l'incidence est normale plus l'amplitude d' ε_1 est grande. De plus pour un angle de 80° ε_1 croise quatre fois zéro entre 3 eV et 5 eV alors que celle-ci ne croise jamais zéro pour un angle d'incidence de 60° . Ces variations étant très faibles, elles peuvent être dues à plusieurs choses. Par exemple des effets de la surface et/ou une mauvaise croissance de l'axe \mathbf{c} localement peuvent être à l'origine de ce phénomène. C'est l'intérêt de la microscopie par rapport aux méthodes de réflectométrie qui donnent une information macroscopique et donc incertaine lorsqu'on désire obtenir des informations très locales.

Les coefficients de réflexion et de transmission de Ti_2AlN calculés à partir de l'expression 5.3, sont présentés dans la figure 5.9. Les calculs *ab-initio* prédisent des transitions plus fréquentes autour du niveau de Fermi, pour ce composé par rapport à Ti_2AlC . Ainsi, malgré l'incertitude régnant dans la région de basses énergies ($< 2\text{eV}$) dans ces mesures on situe le coefficient de réflexion de Ti_2AlN autour de 50 % ce qui est relativement faible pour un métal. Cela explique pourquoi, en couches minces, ces phases apparaissent très sombres. Elles sont en effet très absorbantes dans le visible à toutes les longueurs d'ondes. Entre la région basses fréquences et hautes fréquences on retrouve les phénomènes de transitions décrits dans le paragraphe précédent. Enfin, à haute fréquence la transparence des métaux est observée.

5.2.4 HR-EELS vs ellipsométrie et renormalisation

La figure 5.10 présente une comparaison entre les données ellipsométriques et les spectres HREELS (en noir) et EELS enregistrés sur un le Tecnai F20

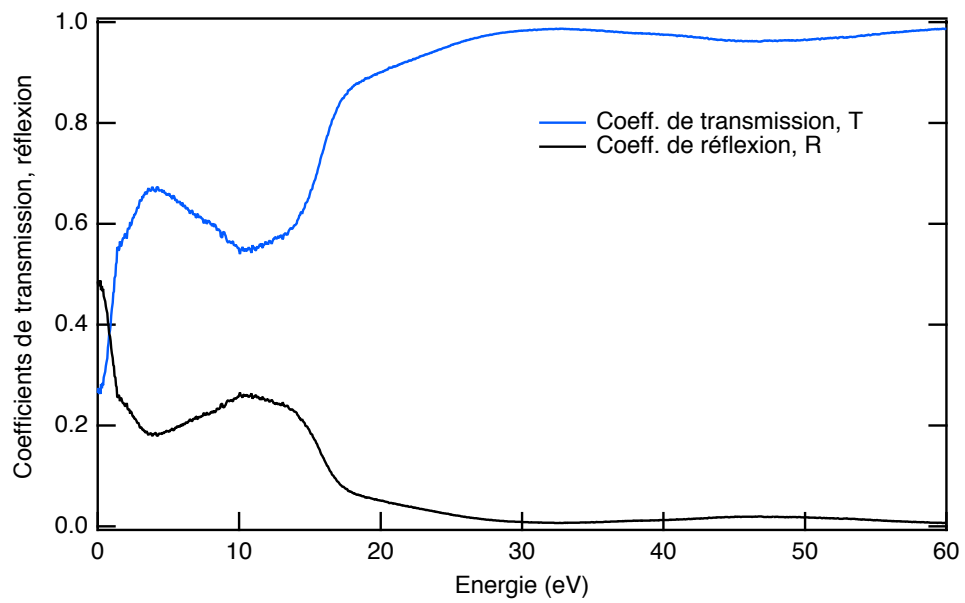


FIG. 5.9 – Ti_2AlN couches minces. Coefficients de réflexion et de transmission déduit des parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique mesurée en EELS. En bleu : le coefficient de transmission. En noir, le coefficient de réflexion.

(en rouge) de Ti_2AlN orienté [100]. Le choix de cette orientation n'a aucune importance pour la comparaison avec les données ellipsométriques puisque l'ellipsométrie n'est pas sensible au caractère anisotrope d'un cristal dont l'axe c est perpendiculaire à la surface. Ainsi, nous observons que les structures à 1.8 eV, 3.5 eV et 4.5 eV sont bien reproduites sur ϵ_1 et ϵ_2 (en noir) alors qu'elles sont à peine visibles en spectroscopie conventionnelle (en rouge). Les données ellipsométriques et la spectroscopie haute résolution montrent un très bon accord en terme de structures visibles malgré la résolution limitée de l'EELS, comparées aux méthodes optiques. L'HREELS permet ainsi d'observer des transitions situées dans des gammes d'énergie du visible-proche UV avec une bonne fiabilité. D'où la nécessité d'avoir des spectres hautement résolus.

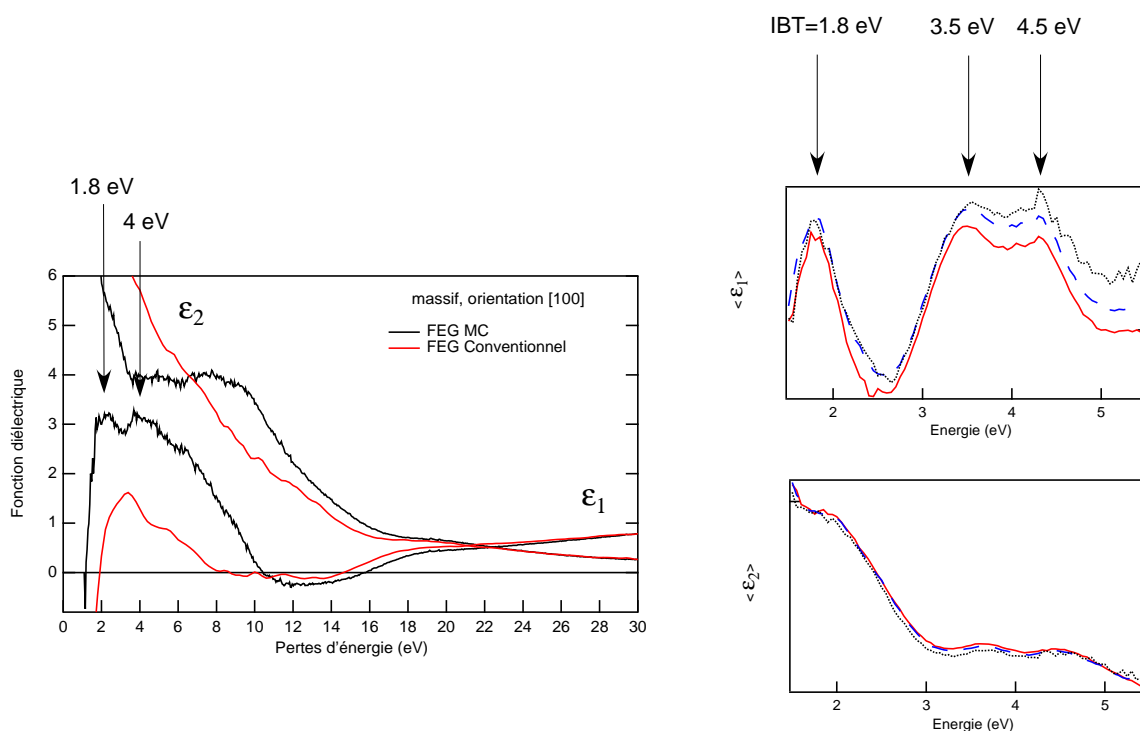


FIG. 5.10 – A gauche : superposition des fonctions diélectriques de Ti_2AlN déduites du traitement des données HREELS en noir et EELS en rouge. A droite : données ellipsométriques de Ti_2AlN pour plusieurs angles d'incidence (voir section précédente)

Bien que la séparation des structures visibles sur les spectres coïncident entre les deux techniques, des différences sont à noter lorsque l'on compare

les fonctions diélectrique de la figure 5.10 et de la figure 5.8, issues des deux types d'expériences. Outre le fait que ces différences peuvent provenir de la nature même des interactions et des informations recueillies à l'aide de ces deux techniques, une indétermination récurrente en EELS concerne le facteur de normalisation. Cette grandeur présente dans le Kramers-Kronig modifie la mesure de façon non négligeable. La figure 5.11 montre les spectres HR-EELS issus de la figure 5.10 d. (Ti_2AlN en couches minces orienté [210]) sur la gamme d'énergie 1.5 eV-5.5 eV (vert trait-pointillés), les pseudofonctions diélectriques issues de l'ellipsométrie (rouge avec symbole) superposés avec les spectres renormalisé (vert trait-pleins). La corrections apportées au facteur de normalisation dans le cas de cet échantillon est de 3%. On observe que l'accord est meilleur sur ε_2 que sur ε_1 , cette dernière grandeur demeurant positive en EELS.

Une fois de plus si l'on suppose que l'amplitude des mesures ellipsométriques est exacte et si l'on applique le modèle de Drude-Lorentz aux fonctions diélectriques renormalisées de la figure 5.11 on observe une différence de 32 % sur l'estimation du temps de relaxation pour ce composé comme présenté dans le tableau 5.5. Ces nouveaux paramètres vont bien entendu fortement influencer les propriétés de transport.

	Orientation	$\hbar\omega_p$ (eV)	τ (fs)
Ti_2AlN	[210]	16.9 ± 0.1	0.18 ± 0.01
Ti_2AlN renorm	[210]	16.9 ± 0.02	0.23 ± 0.01

TAB. 5.5 – Ti_2AlN : Paramètres utilisés pour la modélisation des fonctions diélectriques expérimentales après renormalisation et recalage sur les mesures ellipsométriques.

5.2.5 Propriétés de transport

Les propriétés de transport (résistivité/conductivité) sont calculées à l'aide de la formule de Drude à partir des paramètres du modèle. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.6. Elles sont comparées aux données macroscopiques de Barsoum et al. [28]. L'anisotropie est mesurée par le modèle appliqué aux spectres HREELS. Les résultats du fit montrent qu'une meilleure conductivité est mesurée lorsque l'échantillon est orienté [100]. L'accord avec les données macroscopiques de Barsoum est tout à fait correct.

Enfin si l'on applique la formule de Drude avec les paramètres recalculés du tableau 5.5, une résistivité de $0.7 \mu\Omega.m$ est mesurée pour Ti_2AlN en

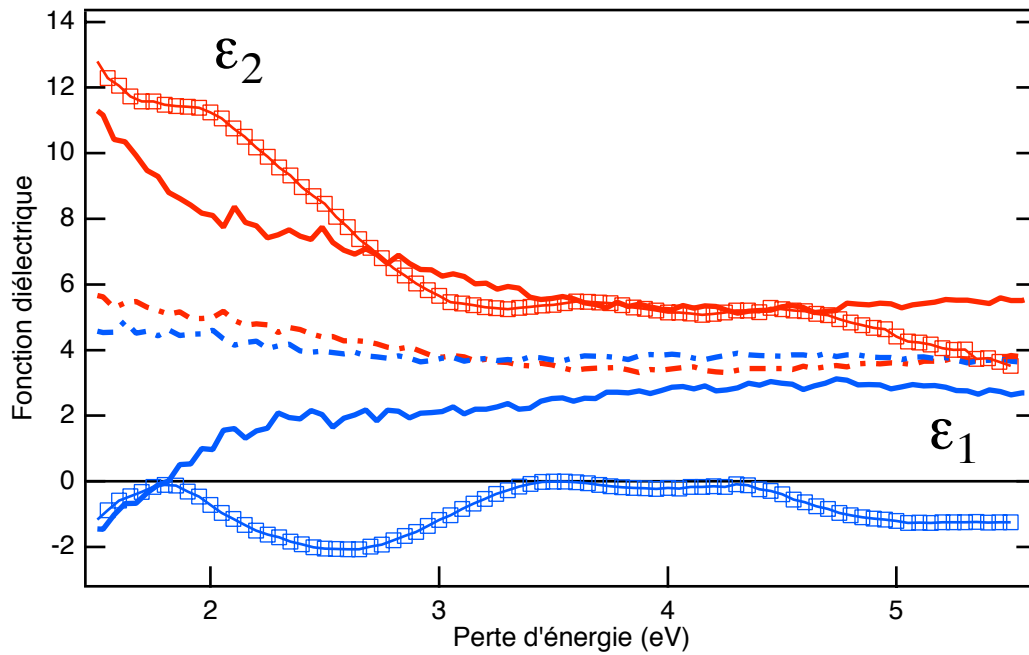


FIG. 5.11 – Ti_2AlN : superposition des fonctions diélectriques mesurées en HR-EELS et en ellipsométrie. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée en rouge avec, en trait plein, les fonctions diélectriques dont le facteur de renormalisation a été corrigé et en traits pointillés les spectres initiaux. Les données ellipsométriques pour un AOI de 70° sont représentées avec des symboles. La partie réelle de la fonction diélectrique est représentée en bleu.

couche mince. Cette valeur, comme celle de Ti_2AlC , se rapproche des mesures macroscopiques de Barsoum et al.

	Ti ₂ AlN bulk		Ti ₂ AlN film mince
Orientation	[100]	[001]	[210]
$\rho_{exp.}(\mu\Omega.m)$	0.9 ± 0.04	1.23 ± 0.03	1.05 ± 0.03
$\rho_{macro.}(\mu\Omega.m)$			0.31

TAB. 5.6 – Ti₂AlN : résistivités macroscopiques déduites des paramètres de fit comparées aux mesures macroscopiques trouvées dans la littérature. (Barsoum and al. [28])

5.3 Conditions expérimentales des mesures

Dans cette partie, pour tous les spectres et analyses présentés en EELS, l'angle de convergence α est de 3mrad, l'angle de collection β est situé autour ou en dessous de 1mrad. Les spectres en EELS ont été enregistrés en mode diffraction. La longueur de caméra est située entre 850 mm et 1,65m de tel sorte à être dans les conditions dites optique d'acquisition. La taille du diaphragme de sélection d'aire est de $10\mu\text{m}$.

L'analyse Kramers-Kronig nous permet d'évaluer une épaisseur d'échantillon. Au cours de nos mesures le rapport t/λ est compris entre 0.15 et 0.35, les épaisseurs d'échantillons analysés entre 30 et 70 nm. Le microscope utilisé est un ZEISS Sésame muni d'un monochromateur. La haute tension pour ce microscope est de 200kV.

Chapitre 6

Résultats expérimentaux II : couches minces

6.1 Ti_2GeC , V_2GeC et Ti_2SnC

Ce chapitre présente les résultats obtenus pour les couches minces de Ti_2GeC , V_2GeC et Ti_2SnC synthétisées à l'Université de Linköping. Les propriétés optiques de ces composés ont été déterminées par EELS dans la gamme d'énergie comprise entre 0 et 80 eV incluant les régions du visible et de l'UV. Les spectres issus des expériences EELS hautement résolues et d'ellipsométrie ont été superposés et comparés. L'accord entre ces deux techniques pour ces composés est bon dans leur gamme d'énergie commune. Les fonctions diélectriques ont ensuite été modélisées à l'aide du modèle Drude-Lorentz et les temps de relaxation ont été extraits. Enfin, nous avons cherché à identifier les transitions interbandes responsables de la perturbation des propriétés du gaz d'électron.

6.1.1 Synthèse et conditions expérimentales

Les phases MAX, Ti_2GeC , V_2GeC et Ti_2SnC ont été synthétisées en couches minces sur un substrat d'alumine Al_2O_3 orienté [0001]. La synthèse a été effectuée par pulvérisation magnétron dans un réacteur préalablement placé sous ultra vide à une pression de $7.5 \cdot 10^{-12}$ Pa environ. Les ions argon Ar^+ pulvérisent des cibles individuelles des différents constituants Ti, V, Ge, Sn et C et le dépôt s'effectue sur les substrats portés à des températures situées à 700° , 800° et 850° pour les composés Ti_2SnC , V_2GeC et Ti_2GeC respectivement. Le dépôt obtenu mesure 200 nm d'épaisseur. Une couche tampon de 20 nm de TiC orienté [111] est déposée en début de synthèse afin d'initier la nucléation de la phase MAX. La synthèse de Ti_2GeC et de Ti_2SnC

est décrite en détail par J. Emmerlich et coll. [75]. La synthèse de V_2GeC est, quant à elle décrite en détail dans l'article récent de O. Wilhelmsson et coll. [76]. Les échantillons ont ensuite été préparés en sections transverses suivant la même procédure que pour les échantillons Ti_2AlC et Ti_2AlN synthétisés également en couches minces et décrite dans le chapitre précédent.

6.1.2 HR-EELS

Comme cela a été présenté au chapitre 5, les spectres de pertes proches ont été enregistré sur un ZEISS Sesame muni d'un monochromateur dans le canon. La résolution en énergie est définie par une fente ajustable. Nous avons choisi de travailler dans des conditions telles que la résolution mesurée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic élastique enregistré sans échantillon est de 0.2 eV. Cette résolution est meilleure d'un facteur 5 environ à celle d'un microscope conventionnel.

6.1.3 Fonction de pertes et fonction diélectrique

Les figures 6.1, 6.2, et 6.3 présentent les spectres de pertes proches acquis sur les couches minces de Ti_2GeC , Ti_2SnC et V_2GeC respectivement ainsi que les fonctions diélectriques associées déduites par transformation Kramers-Kronig. Sur ces figures en a), sont représentées les fonctions de perte et en b) les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique auxquelles sont superposés les résultats des modèles que nous discuterons par la suite. La résonance plasma est située autour de 20 eV pour Ti_2GeC , à 17.3 eV pour Ti_2SnC et à 21 eV pour V_2GeC . Ces plasmons de volumes sont décalés par rapport à ceux de Ti_2AlC et Ti_2AlN en couches minces (16.9 eV et 15.9 eV respectivement, cf chap. 5). Cela suggère que la densité d'électrons libres participant à l'oscillation plasma varie en fonction de la nature et de la valence de l'élément A et de l'élément X. Enfin les plasmons de V_2GeC (fig. 6.3 a) montrent un décalage vers les hautes énergies par rapport à ceux de Ti_2GeC (fig. 6.2 a). Ceci est cohérent avec le remplissage électronique des éléments A et M des phases MAX : on s'attend à ce que la densité d'état au niveau de Fermi soit plus importante pour Ti_2GeC et Ti_2SnC que pour Ti_2AlC et plus importante pour V_2GeC que pour les deux précédents.

La durée de vie de l'oscillation plasma est mesurée par la FWHM du plasmon. Dans Ti_2GeC le pic des plasmons est fin et bien localisé. En effet celui-ci ne présente pas ou peu de transitions pré- ou post-plasmon comme nous l'avons observé et discuté dans le chapitre 5 pour les composés Ti_2AlC et Ti_2AlN . Contrairement à Ti_2GeC un élargissement de la FWHM relié à la durée de vie du plasmon de Ti_2SnC et V_2GeC est observé. La présence de

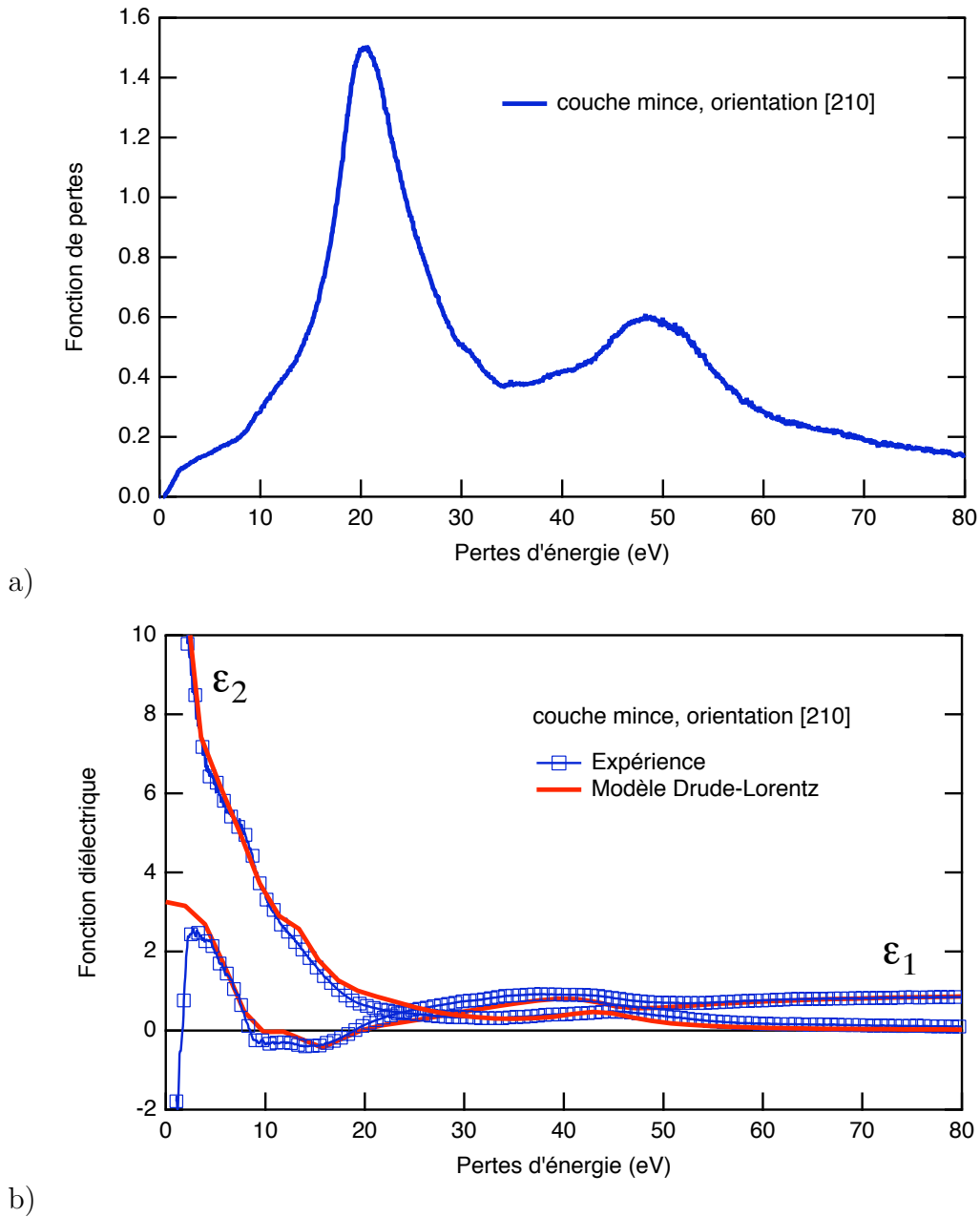


FIG. 6.1 – Ti_2GeC orientés $[210]$ (a), Fonction de pertes résultant de la déconvolution des pertes multiples de spectres acquis sur un microscope muni d'un monochromateur (b), Fonction diélectrique résultat de l'analyse Kramers-Kronig des échantillons en couche mince. En (a) et (b), les spectres contenant des symboles correspondent aux données expérimentales et les spectres en trait plein correspondent aux spectres ajustés aux données expérimentales par un modèle Drude-Lorentz.

transitions interbandes peut expliquer ces particularités. En effet les fonctions des pertes des figures 6.2 a. et 6.3 a. montrent déjà de nombreuses structures laissant présager des absorptions importantes dans la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. L'écantage doit, une nouvelle fois, être pris en considération avant d'assigner telles ou telles structures à une transition dans la structure électronique du matériau. Pour ce faire, une analyse Kramers Kronig de la fonction de perte est nécessaire.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique de Ti_2GeC , ε_2 (fig. 6.1 b), ne présente pas de maximum clairement défini dans la gamme d'énergie comprise entre 5 eV et 10 eV. Les éventuelles structures apparaissent plutôt comme des épaulements. De plus $|\varepsilon_1|$ est grand dans cet intervalle, ce qui implique que l'écantage de ε_2 par $\varepsilon\varepsilon^*$ peut avoir lieu, comme l'indique l'équation reliant ces deux grandeurs (cf début de la section 5.1.4). On note en effet que les structures sont très atténuées sur la fonction de perte $\Im(-1/\varepsilon)$ (fig. 6.1 a.). Concernant Ti_2SnC , dans la région des basses énergies (fig. 6.2 b), $|\varepsilon_1|$ est très grand comparé à $|\varepsilon_2|$ et y est même supérieur sur une gamme d'énergie non négligeable (entre 3 eV et 5 eV). La forte absorption observée autour de 5 eV, bien qu'atténuée, est présente sous la forme d'un plateau sur la fonction de perte à cette énergie. V_2GeC présente un comportement comparable à celui de Ti_2SnC . On note que dans les basses énergies de la figure 6.3 b. (autour de 5 eV) ε_1 est grand devant ε_2 mais une absorption de grande intensité est visible sur ε_2 autour de 5 eV. Les composés Ti_2SnC et V_2GeC semblent posséder un écantage moins important que Ti_2GeC . En effet pour ce dernier composé aucune structure présente dans ε n'est visible dans la fonction de perte.

Dans la gamme d'énergie comprise entre 10 et 20 eV, c'est à dire au voisinage de la fréquence plasma, ε_1 de Ti_2GeC est petit comparé à ε_2 (fig. 6.1b.). Dans ce cas, les relations d'écantage (5.1.4) implique que les maxima locaux de ε_2 correspondent à des minima locaux sur la fonction de perte. Une structure visible sur ε_1 dans cette région est faiblement représentée sur ε_2 et difficilement décelée dans $\Im(-1/\varepsilon)$. En ce qui concerne V_2GeC , une transition est clairement définie autour de 10 eV (fig. 6.3 b.) sur ε_1 , et moins bien sur ε_2 . Cette transition apparaît sur $\Im(-1/\varepsilon)$ comme un léger épaulement. La transition suivante, autour de 18 eV, n'est que très peu intense sur ε_1 mais détectable sur $\Im(-1/\varepsilon)$.

Le croisement de ε_1 avec l'axe des abscisses est fonction du temps de relaxation (ou terme de collision) de chaque composé. Dans le cas de Ti_2GeC par exemple ε_1 croise deux fois zéro. Dans le cas de Ti_2SnC la présence de structures influence fortement la position de E_p et sa durée de vie. Dans ce composé les croisements de ε_1 avec cet axe autour de 12 eV et 17 eV sont assimilés à une transition et à la fréquence plasma, respectivement. Les

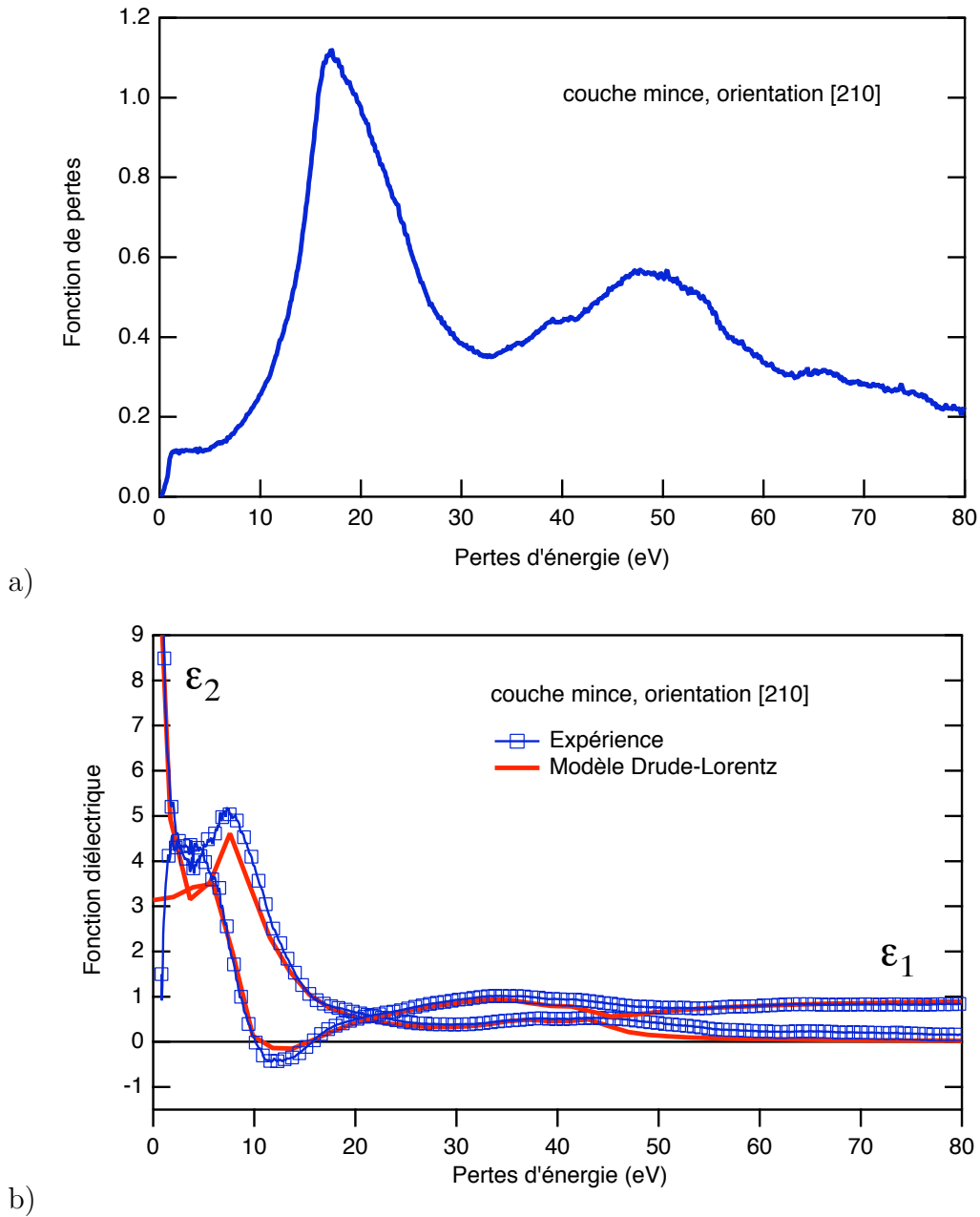


FIG. 6.2 – Ti_2SnC orientés $[210]$ (a), Fonction de pertes résultant de la déconvolution des pertes multiples de spectres acquise sur un microscope muni d'un monochromateur (b), Fonction diélectrique résultat de l'analyse Kramers-Kronig des échantillons en couches minces. En (a) et (b), les spectres contenant des symboles correspondent aux données expérimentales et les spectres en traits pleins correspondent aux spectres ajustés aux données expérimentales par un modèle Drude-Lorentz.

nombreuses transitions pré-plasmons visibles sur V_2GeC auraient, quant à elles tendance à décaler les plasmons vers de plus hautes énergies.

Un modèle de Drude-Lorentz a été utilisé pour reproduire les spectres de ces trois composés. Quatre oscillateurs représentés chacun par 3 paramètres (position, force d'oscillateur et temps de relaxation) ont été nécessaires : deux oscillateurs pré-plasmons et deux oscillateurs post-plasmon ont été introduits dans le cas de Ti_2GeC et Ti_2SnC et 3 oscillateurs pré-plasmon et 1 oscillateur post-plasmon ont été nécessaires dans le cas de V_2GeC . Les troisième et quatrième oscillateurs reproduisent les seuils M_{45} du germanium, M_{45} du titane et M_{45} du vanadium. Les résultats du modèle sont superposés aux fonctions diélectriques expérimentales sur les figures 6.1, 6.3 et 6.2 montrant un assez bon accord entre l'expérience et le modèle appliqué. Le temps de relaxation ainsi que les paramètres issus de l'affinement sont présentés dans la table 6.1 pour ces trois composés.

Le modèle indique une résonance plasma de V_2GeC située à 21.5 ± 0.02 eV et légèrement supérieure à celle mesurée dans Ti_2GeC autour de 20 eV. La mesure du temps de relaxation de V_2GeC est comparable, quant à elle, au temps de relaxation de Ti_2SnC . Le pic des plasmons du composé Ti_2GeC montre un temps de relaxation deux fois plus grand favorisant ainsi les propriétés de conduction à fréquence plasma constante. On s'attend à ce que Ti_2GeC soit le meilleur conducteur parmi ces constituants.

Dans Ti_2GeC deux oscillateurs pré-plasmons sont révélés par l'affinement à 8 ± 0.01 eV et $14 \text{ eV} \pm 0.3$ eV pour Ti_2GeC . Ces derniers sont situés à 8.4 ± 0.01 eV et 12.3 ± 0.3 eV dans Ti_2SnC . Pour cette dernière énergie on observe un croisement de ϵ_1 avec l'axe des abscisses. La présence d'une troisième transition pré-plasmon à 18 eV dans V_2GeC et la présence d'une transition post-plasmon à 23 eV dans Ti_2GeC peuvent expliquer le décalage vers les hautes énergies de la résonance plasma de V_2GeC vers le bleu par rapport à Ti_2GeC .

Aux hautes énergies l'affinement révèle la présence d'un oscillateur à 37.5 eV dans Ti_2SnC (fig.6.2). Le seuil du titane dans Ti_2GeC et Ti_2SnC se situe autour de 44 eV et 43.5 eV respectivement.

6.1.4 Propriétés optique

Les fonctions diélectriques de Ti_2GeC , Ti_2SnC et V_2GeC ont également été mesurées par ellipsométrie dans la gamme d'énergie allant du visible au proche UV. Les fonctions $\langle \epsilon_1 \rangle$ et $\langle \epsilon_2 \rangle$ sont représentées sur les figures 6.4, 6.5 et 6.6 pour plusieurs angles d'incidence.

Pour ces analyses, la quantité de chacun de ces composés disponible a été

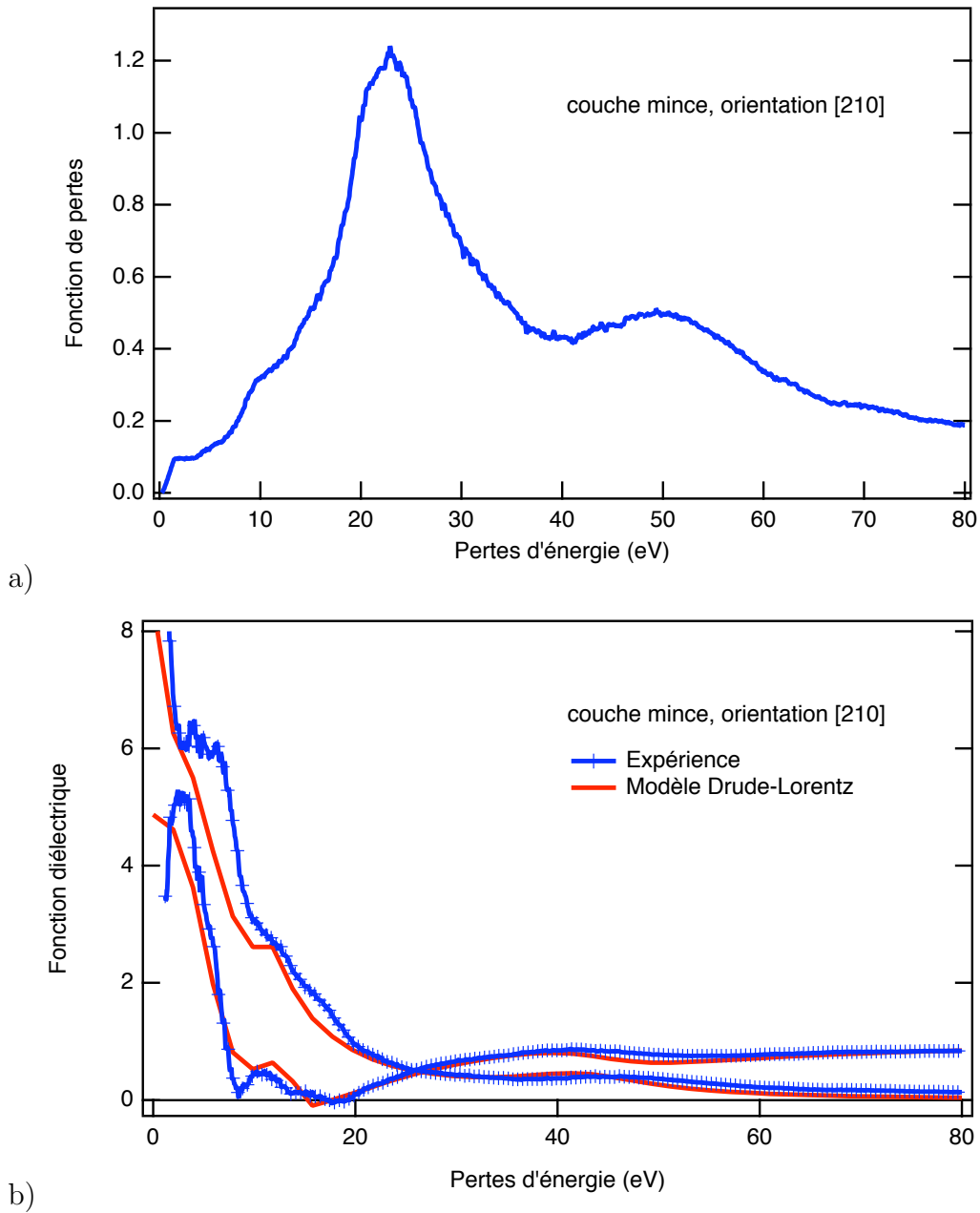


FIG. 6.3 – V_2GeC orienté $[210]$ (a), Fonction de pertes résultant de la déconvolution des pertes multiples de spectres acquis sur un microscope muni d'un monochromateur (b), Fonction diélectrique résultat de l'analyse Kramers-Kronig des échantillons en couches minces. En (a) et (b), les spectres contenant des symboles correspondent aux données expérimentales et les spectres en traits pleins correspondent aux spectres ajustés aux données expérimentales par un modèle Drude-Lorentz.

	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)	$\hbar\omega_1(eV)$	τ_1 (fs)	n_1
Ti ₂ GeC	20±0.1	0.23±0.01	8±0.01	0.41±0.02	0.45±0.1
	$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
	14±0.3	1.03±0.1	0.1±0.01	23±0.5	0.41±0.01
	n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
	0.1±0.04	44±1.1	0.41±0.02	0.4±0.01	2545
Ti ₂ SnC	17.3±0.02	0.12±0.01	8.4±0.02	0.78±0.02	0.45±0.01
	$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
	12.3±0.4	0.7±0.1	0.2±0.01	37.5±0.5	0.41±0.01
	n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
	0.4±0.04	43.5±1.1	0.82±0.02	0.2±0.01	2545
V ₂ GeC	21.5±0.02	0.12±0.01	7.1±0.01	0.41±0.02	0.4±0.01
	$\hbar\omega_2(eV)$	τ_2 (fs)	n_2	$\hbar\omega_3(eV)$	τ_3 (fs)
	14±0.3	0.24±0.1	0.1±0.01	18±0.5	0.41±0.01
	n_3	$\hbar\omega_4(eV)$	τ_4 (fs)	n_4	χ^2
	0.1±0.04	45±1.1	0.24±0.02	0.1±0.01	2545

TAB. 6.1 – Ti₂GeC, Ti₂SnC et V₂GeC : paramètres des affinements du modèle Drude-Lorentz sur les spectres expérimentaux acquis avec monochromateur (fig. 6.3, 6.1, 6.2). Ces paramètres correspondent aux termes de l'équation 5.4. Les indices 1, 2, 3 et 4 correspondent aux oscillateurs décrits par le modèle.

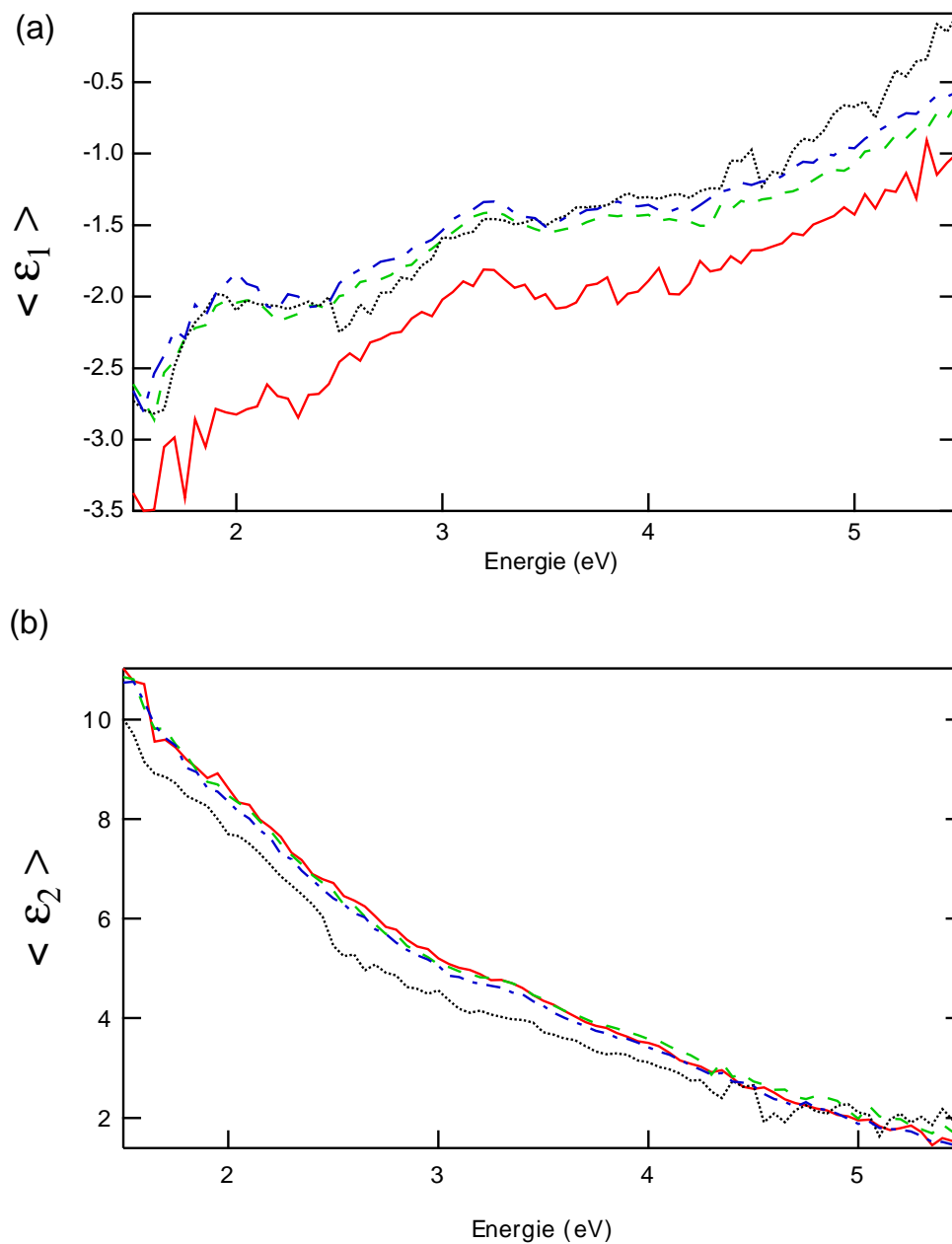


FIG. 6.4 – Ti_2GeC . Pseudofonction diélectrique mesurée en ellipsométrie à des AOI (angles d'incidence) variables. En noir pointillé AOI= 80°. En bleu tirets AOI= 70°. En vert pointillés AOI= 60°. En rouge trait plein AOI= 55°.

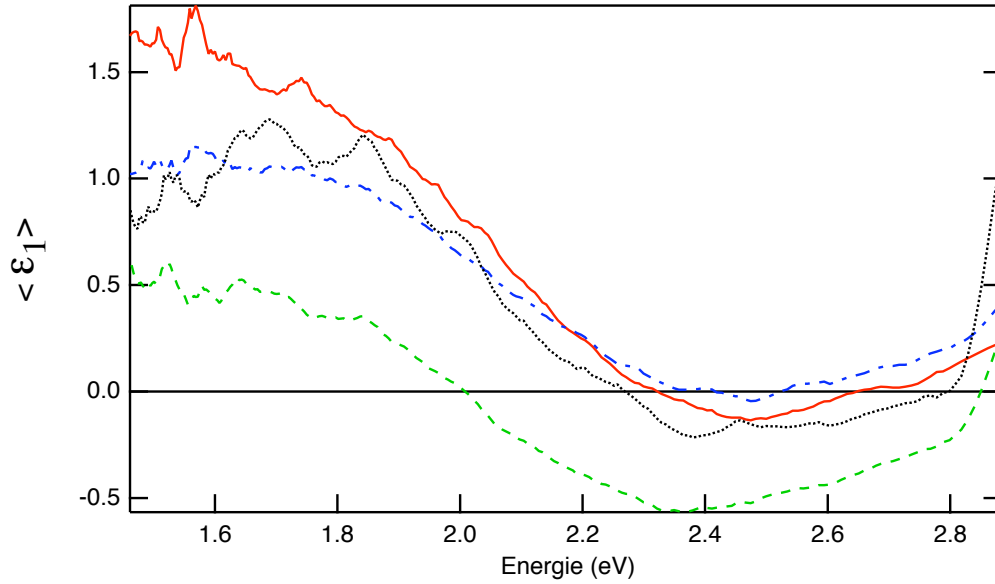
déterminante. La dimension de l'échantillon est en effet contraignante pour le choix de l'ellipsomètre et de la gamme d'énergie analysable.

Ainsi la taille des échantillons de Ti_2GeC et V_2GeC était suffisante pour utiliser un faisceau de diamètre de quelques mm sur une gamme d'énergie allant de l'IR au proche UV (ce qui nous a permis d'utiliser le même ellipsomètre que celui utilisé pour les échantillons Ti_2AlC et Ti_2AlN). Dans le cas de Ti_2SnC nous n'avions à notre disposition que de petits échantillons de surcroît de qualité médiocre. Nous avons utilisé un ellipsomètre capable de fournir un faisceau de l'ordre du micron de l'IR au visible.

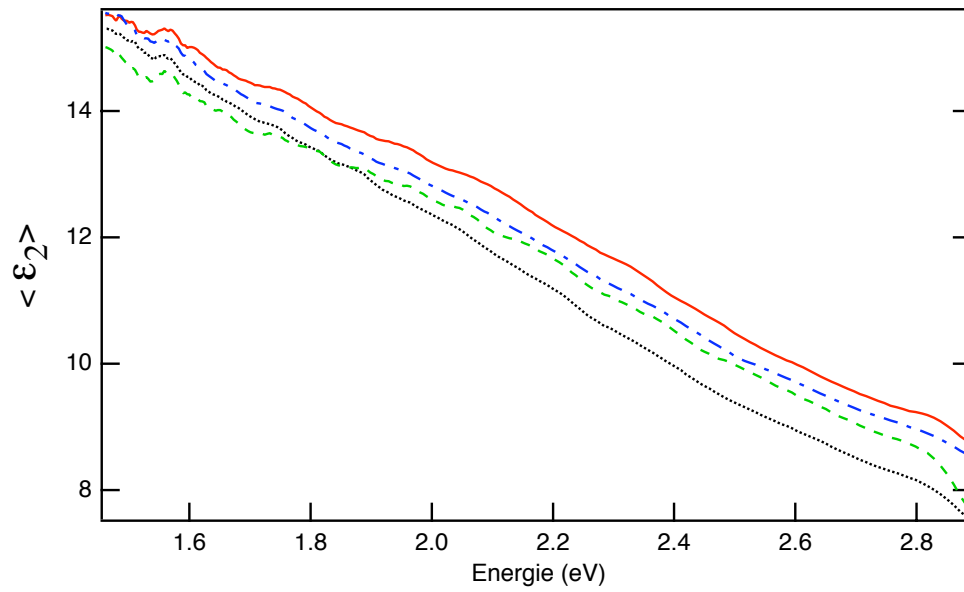
$\langle \varepsilon_1 \rangle$ et $\langle \varepsilon_2 \rangle$ de Ti_2GeC (fig. 6.4) présentent peu d'absorptions contrairement à Ti_2AlN par exemple où de fortes différences d'amplitudes étaient observées. Des structures sont tout de même discernables sur $\langle \varepsilon_1 \rangle$ autour de 2 eV et 3.5 eV pour les angles d'incidence de 80° à 60° . La courbe en rouge correspond à une incidence rasante et contient un niveau de bruit important. Cela peut être dû à des effets de surface ce qui est courant à cette faible valeur d'AOI.

Dans Ti_2SnC (fig. 6.5) les parties réelles des pseudo-fonctions diélectriques sont présentées dans une gamme d'énergie allant de l'IR au visible pour les raisons évoquées plus haut. Aux basses énergies, la fonction $\langle \varepsilon_1 \rangle$ fluctue autour de zéro et présente des structures distinctes dont un maximum centré autour de 1.7 eV et un minimum autour de 2.4 eV. L'absorption représentée par $\langle \varepsilon_2 \rangle$ semble être quant à elle assez importante mais les oscillations visibles sur $\langle \varepsilon_1 \rangle$ ne sont pas reproduites. Des différences d'amplitude sont à noter lorsque l'on fait varier l'angle d'incidence. L'ellipsométrie est une technique peu sensible à l'anisotropie d'un monocristal dont l'axe \mathbf{c} est perpendiculaire à la surface de l'échantillon (cf section 3.1). C'est en théorie le cas pour notre échantillon. Cependant, dans le cas où l'axe ne serait pas exactement perpendiculaire des variations peuvent être perçues. Enfin ces différences peuvent aussi s'expliquer par des effets de surface de plus en plus importants au fur et à mesure que l'incidence du faisceau est plus faible.

Les parties réelles et imaginaires des pseudo-fonctions diélectriques de V_2GeC en couches minces sont présentées dans la figure 6.6. La grande dimension de l'échantillon disponible et son excellente qualité de surface nous ont permis d'obtenir, sur une gamme d'énergie étendue (de 1.8 eV à 5.5 eV environ), des spectres avec un meilleur rapport signal/bruit. Des structures sont visibles de façon distincte autour de 2.5 eV et 3.5 eV. Un épaulement est visible avant 2 eV sur $\langle \varepsilon_1 \rangle$. Ces maxima sont assez bien reproduits sur $\langle \varepsilon_2 \rangle$ et les deux croisements de $\langle \varepsilon_1 \rangle$ correspondent bien à des maxima dans $\langle \varepsilon_2 \rangle$. Nous n'observons pas de modifications notables dans les spectres obtenus en fonction de l'angle d'incidence.

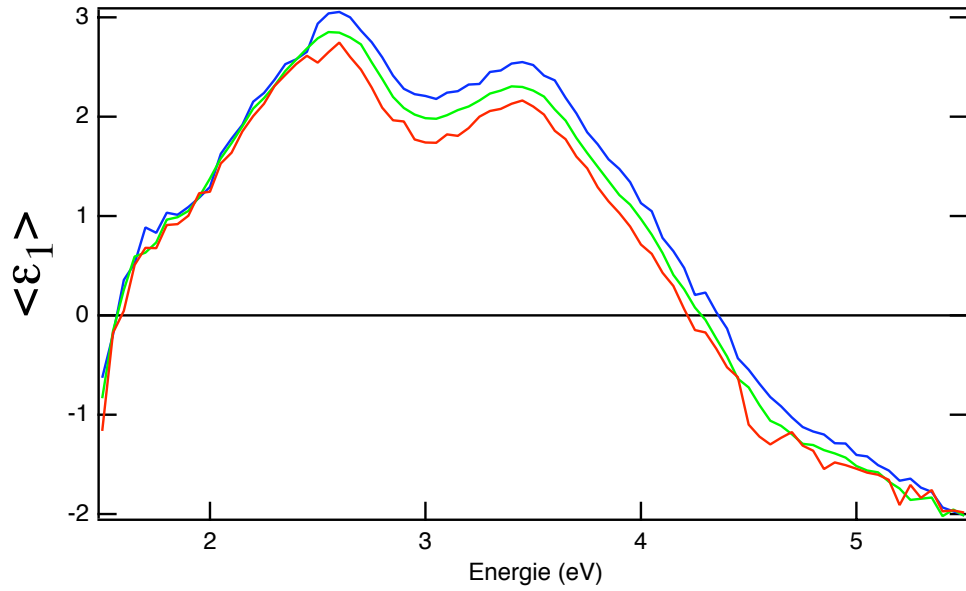


a)

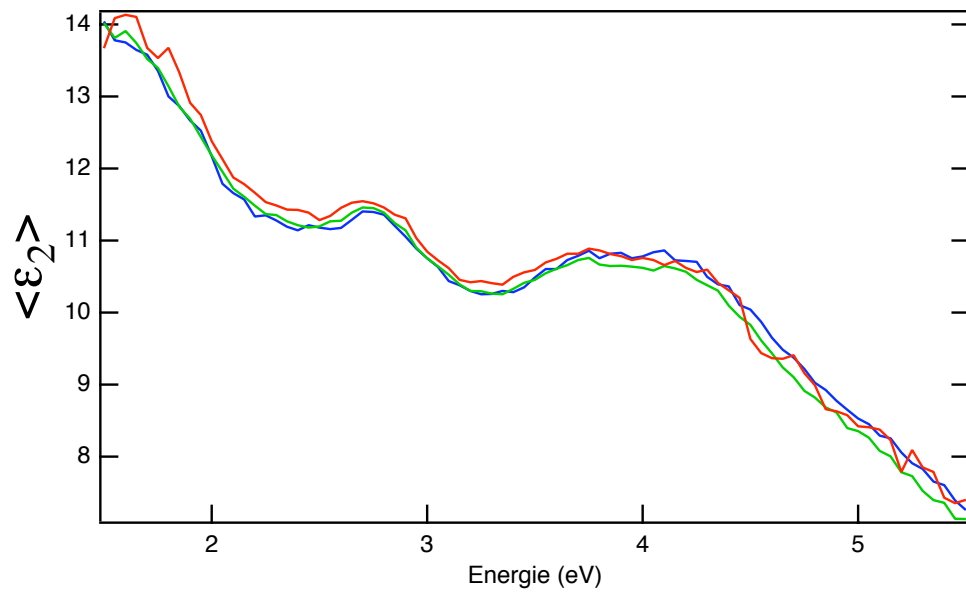


b)

FIG. 6.5 – Ti_2SnC . Pseudofonction diélectrique mesurée en ellipsométrie à des AOI (angles d'incidence) variables. En rouge trait plein AOI= 55° . En noir pointillé AOI= 60° . En bleu tirets AOI= 70° . En vert pointillés AOI= 80° .



a)



b)

FIG. 6.6 – V_2GeC . Pseudofonction diélectrique mesurée en ellipsométrie à des AOI (angles d'incidence) variables. En bleu AOI= 80°. En vert AOI= 70°. En rouge AOI= 60°.

6.1.5 HR-EELS vs ellipsometrie et renormalisation

Les spectres issus des deux techniques ont été superposés dans leur gamme d'énergie commune sur les figures 6.7, 6.8 et 6.9 pour les composés Ti_2GeC , Ti_2SnC et V_2GeC respectivement. Les mesures ellipsométriques représentées en trait pointillés sont décalées vers des valeurs inférieures par rapport aux spectres EELS de la section précédente. Bien que les amplitudes restent dans le même ordre de grandeur, ce décalage peut s'expliquer par une indétermination de la normalisation effectuée pendant la transformation Kramers-Kronig. Une correction de 5% du facteur de normalisation permet d'obtenir un meilleur accord des mesures EELS avec celles acquises en ellipsométrie. Les constantes diélectriques ainsi que leurs corrections en fonction du facteur de normalisation appliqué sont représentées sur les figures 6.7, 6.8 et 6.9.

Pour les composés Ti_2SnC et V_2GeC ces corrections influencent surtout la partie réelle de la fonction diélectrique, ε_1 , et moins ε_2 . Ainsi, ε_1 "renormalisée" est en meilleur accord avec les données ellipsométriques (fig. 6.8 et 6.9, trait plein et symboles comparés au pointillés). Dans le cas de V_2GeC la superposition des parties réelles est étonnante. Pour Ti_2SnC , l'ordre de grandeur est respecté excepté à très basse énergie où ε_1 "tombe" sous zéro en dessous de 2 eV. Des différences sont toujours visibles concernant ε_2 mais elles sont plus faibles que précédemment.

Si l'on suppose correcte la normalisation des mesures optique (ε_1 et ε_2 issues de l'ellipsométrie) et que l'on cale le modèle de Drude Lorentz au spectres EELS "renormalisé" les valeurs des paramètres sont modifiées et la valeur du temps de relaxation (ou terme de collision) peut varier jusqu'à 40%. Ces paramètres corrigés sont présentés dans le tableau 6.2 pour les trois composés, Ti_2GeC , V_2GeC et Ti_2SnC .

Outre les incertitudes dues aux traitements des spectres EELS les différences observées entre ces deux techniques peuvent avoir plusieurs origines :

- l'ellipsométrie est une technique de caractérisation très sensible à l'état de surface des échantillons. Une surface d'échantillon rugueuse et imparfaite peut réduire le rapport signal/bruit en ellipsométrie.
- l'HREELS nous donne une information locale sur quelques nanomètres de l'échantillon orienté de façon précise grâce à la diffraction électronique. En ellipsométrie la zone caractérisée est plus importante du fait de la taille du diamètre du faisceau compris entre quelques microns et quelques millimètres.
- Enfin, si l'axe \mathbf{c} n'est pas strictement perpendiculaire à la surface de l'échantillon, mais présente un léger décalage par endroit comme c'est souvent le cas lors des dépôts de couches minces, la fonction de réponse peut être modifiée.

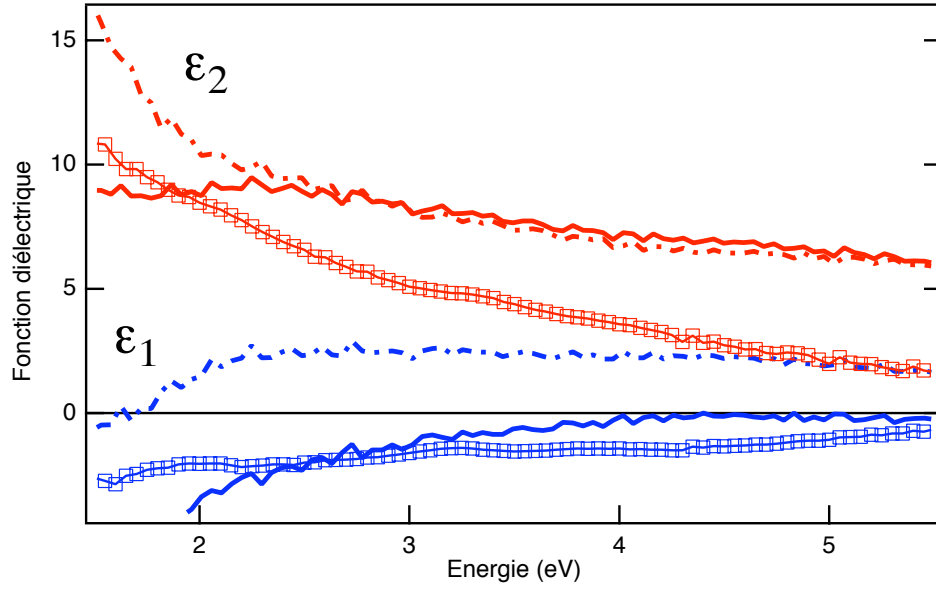


FIG. 6.7 – Ti_2GeC : superposition des fonctions diélectrique mesurées en HREELS et en ellipsométrie. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée en rouge avec, en trait plein, les fonctions diélectriques dont le facteur de normalisation a été corrigé et en trait pointillés les spectres initiaux. Les données ellipsométriques pour un AOI de 70° sont représentées avec des symboles. La partie réelle de la fonction diélectrique est représentée en bleue.

	Orientation	$\hbar\omega_p(eV)$	τ (fs)
Ti_2GeC	[210]	20 ± 0.1	0.41 ± 0.01
Ti_2SnC	[210]	17.3 ± 0.02	0.32 ± 0.01
V_2GeC	[210]	21.5 ± 0.02	0.24 ± 0.01

TAB. 6.2 – Ti_2GeC , Ti_2SnC et V_2GeC : Paramètres utilisés pour la modélisation des fonctions diélectriques expérimentales après renormalisation et recalage sur les mesures ellipsométriques.

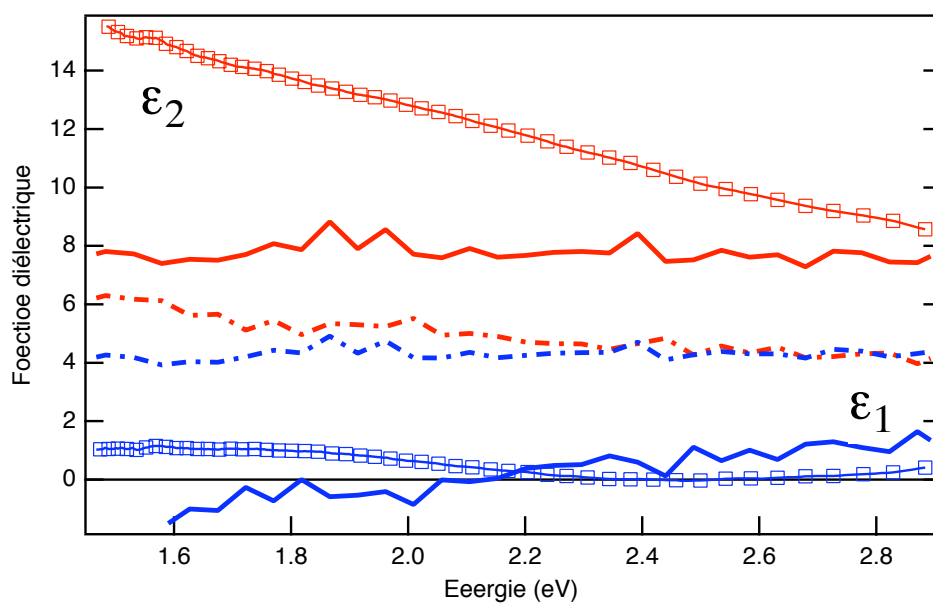


FIG. 6.8 – Ti_2SnC : superposition des fonctions diélectrique mesurées en HREELS et en ellipsométrie. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée en rouge avec, en trait plein, les fonctions diélectriques dont le facteur de normalisation a été corrigé et en trait pointillés les spectres initiaux. Les données ellipsométriques pour un AOI de 70° sont représentées avec des symboles. La partie réelle de la fonction diélectrique est représentée en bleue.

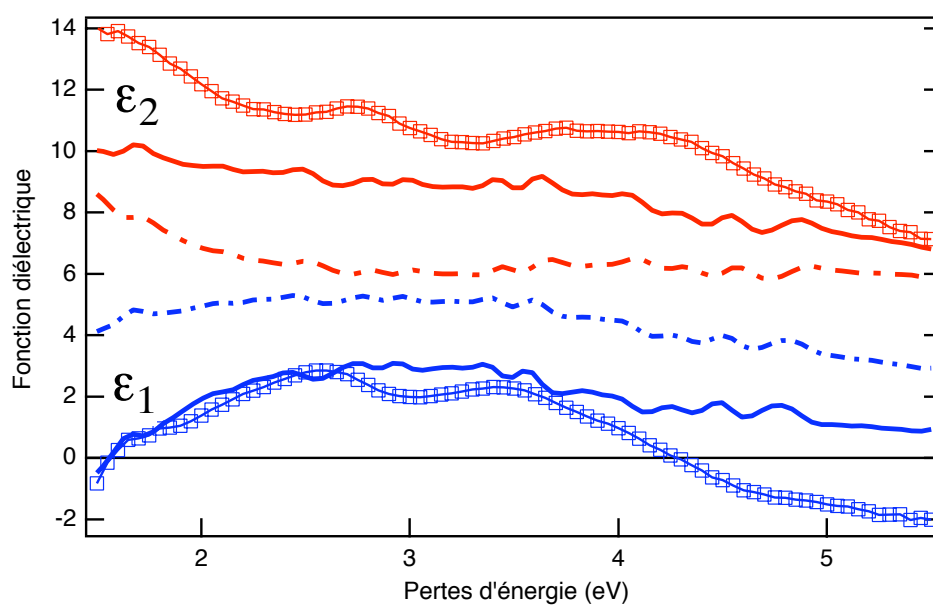


FIG. 6.9 – V_2GeC : superposition des fonctions diélectrique mesurées en HREELS et en ellipsométrie. La partie imaginaire de la fonction diélectrique est représentée en rouge avec, en trait plein, les fonctions diélectriques dont le facteur de normalisation a été corrigé et en trait pointillés les spectres initiaux. Les données ellipsométriques pour un AOI de 70° sont représentées avec des symboles. La partie réelle de la fonction diélectrique est représentée en bleue.

6.1.6 Propriétés de transport

A partir des paramètres d'ajustement et de la formule de résistivité du modèle Drude les propriétés de transport sont calculées et présentées dans le tableau 6.3. La résistivité, calculée dans un deuxième temps est présentée dans le tableau 6.2. Les résultats obtenus ont été comparés aux valeurs mesurées précédemment par M. W Barsoum, O. Wilhelmsson et J. Emmerlich et coll. [7, 76, 75]. Il semblerait que les résultats des calculs après renormalisation soient en meilleur accord avec les mesures macroscopiques. Les échelles de valeurs sont respectées.

Dans tous les cas, le composé Ti_2GeC en couche mince est le meilleur conducteur parmi ces trois composés.

		Ti_2SnC	V_2GeC	Ti_2GeC
$\rho_{exp.}(\mu\Omega.m)$	Thin films	1.3 ± 0.1	0.89 ± 0.05	0.53 ± 0.03
$\rho_{exp.renorm}(\mu\Omega.m)$	Thin films	0.51 ± 0.1	0.44 ± 0.05	0.29 ± 0.03
$\rho_{macro.}(\mu\Omega.m)$	bulk	$0.2 - 0.46$	0.29	$0.15 - 0.2$

TAB. 6.3 – Valeurs des résistivités calculées à partir de notre modèle comparées aux mesures macroscopiques de M. W Barsoum, O. Wilhelmsson et J. Emmerlich et coll. [7, 76, 75]

Chapitre 7

Calculs *ab initio* de la structure électronique et des spectres EELS

La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons donne accès à des informations sur la structure électronique du matériau. Les spectres de pertes proches dépendent de la densité d'états des électrons de valence c'est à dire de la densité d'états électroniques proches du niveau de Fermi. La comparaison des spectres expérimentaux aux spectres calculés peut aider à l'interprétation des spectres observés. Pour le calcul des spectres de pertes proches nous avons utilisé deux codes basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT et TDDFT). Ces deux codes sont décrits brièvement dans ce chapitre.

7.1 Calcul *ab initio*

Les calculs, dit *ab-initio* ont vocation à étudier et décrire les matériaux et les molécules sans paramètre ajustable. En calculant leurs structure électronique, ils permettent d'avoir accès à des propriétés tels que l'énergie totale, les densités d'états et les paramètres de maille. La puissance actuelle des ordinateurs permet d'effectuer aujourd'hui ces calculs lourds pour des milliers d'atomes (100-1000).

La DFT remplace le problème à N corps constitués par l'ensemble des électrons et des noyaux par le problème à un corps d'un électron soumis au potentiel moyen des autres particules. La grandeur principale qu'il faut calculer est la densité électronique.

R.M Martin dans son livre donne une description de ces calculs ainsi qu'une littérature fournie sur le sujet [77].

Si l'on néglige les effets relativistes, de champ magnétique ou d'électrodynamique quantique l'hamiltonien décrivant le système noyaux-électrons s'écrit :

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

On reconnaît le terme d'énergie cinétique de chaque particule (premier terme), l'interaction électron-électron et électron-noyau (deuxième et troisième terme) et les termes reliés aux noyaux (quatrième et dernier terme). Les électrons, de masse m_e et de charge e , sont dénotés par les indices minuscules, et les noyaux, de masses M_I et de charge Z_I , sont dénotés par les indices majuscules.

L'approximation de Born-Oppenheimer (ou approximation adiabatique) repose sur la différence de masse des électrons et des noyaux. L'hamiltonien décrivant le comportement d'un système à N électrons est donné par :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) \tag{7.2}$$

où les positions des noyaux deviennent alors des paramètres du problème.

Connaissant cet hamiltonien le but est de déterminer ses états propres $\psi(\{\mathbf{r}_i\})$ qui sont des fonctions d'onde à N corps, par la résolution de l'équation de Schrödinger stationnaire :

$$H\psi = E\psi \tag{7.3}$$

Les états propres connus, la densité électronique peut être déterminée :

$$n(r) = \langle \hat{n}(r) \rangle = \frac{\langle \psi | \hat{n}(r) | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle},$$

où

$$\hat{n}(r) = \sum_i \delta(r - r_i)$$

est l'opérateur densité.

7.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie basée sur le théorème qui montre que toutes les propriétés (les états propres à N corps) d'un système de particules en interaction sont déterminées par la densité $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental. Ainsi toute observable décrivant le système est une fonctionnelle de la densité $n_0(\mathbf{r})$. Cette affirmation a été démontrée par Hohenberg et Kohn [78] à travers deux théorèmes.

Le premier théorème permet de dire que le potentiel V_{ext} est déterminé par la densité électronique de l'état fondamental. L'hamiltonien du système et les états propres à N corps du système sont donc complètement déterminés par la donnée de la densité électronique $n_0(\mathbf{r})$.

Le deuxième théorème stipule que l'on peut définir l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité $E^{HK}[n(\mathbf{r})]$, comprenant une contribution d'énergie cinétique $T^{HK}[n(\mathbf{r})]$ et une contribution d'interaction entre électrons $E^{HK}_{int}[n(\mathbf{r})]$, dont la minimisation par rapport à $n(\mathbf{r})$ fournit l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique de l'état fondamental $n_0(\mathbf{r})$.

En dépit de la puissance des deux théorèmes (théorème HK) nous n'avons toujours pas de méthode pratique pour résoudre le problème à N corps.

Des simplifications ont été apportées par Kohn et Sham [79]. Les équations Kohn-Sham sont des équations à une particule qui donnent la densité exacte ainsi que l'énergie totale du problème à plusieurs corps.

L'équation de Kohn et Sham (K-S) s'écrit alors :

$$(H^{KS} - \varepsilon_\alpha)\psi_\alpha(r) = 0, \quad (7.4)$$

et nous fournit un ensemble de fonctions d'ondes à 1 électron $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ et d'énergies ε_α . L'état fondamental K-S est alors obtenu en remplissant les orbitales d'énergies minimales par les N électrons du système conformément au principe de Pauli.

Dans ce système, la densité électronique est :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^N |\psi_\alpha(\mathbf{r})|^2,$$

L'énergie totale de l'état fondamental d'un système de N électrons s'écrit sous la forme :

$$E^{KS} = T^{KS}[n] + \int_V V_{ext}(r)n(r) + E_{Hartree}[n] + E_{xc}[n].$$

$T^{\text{KS}}[n]$ est la fonctionnelle décrivant l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction et avec la même densité électronique dans l'état fondamental que celle du gaz d'électrons avec interactions. $E_{\text{Hartree}}[n]$ définit l'interaction classique électrons-électrons de la densité continue d'électrons $n(\mathbf{r})$.

Tous les effets des interactions électrons-électrons sont regroupées dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{\text{xc}}[n]$ et dans E_{Hartree} que sont regroupés. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par :

$$E_{\text{xc}}[n] = \langle T \rangle - T^{\text{KS}}[n] + \langle V_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n]$$

et le potentiel de Kohn et Sham s'écrit :

$$V^{\text{KS}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(r)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(r)}.$$

où $V_{\text{ext}}(r)$ est le potentiel dû aux noyaux, $\frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(r)}$ est le potentiel de Hartree, le potentiel de répulsion Coulombienne entre électrons, et $\frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(r)}$ est le potentiel d'échange et corrélation.

La difficulté consiste à faire des bonnes approximations de $E_{\text{xc}}[n]$, qui si elle était connue exactement donnerait la vraie énergie et la vraie densité de l'état fondamental du système d'électrons en interaction.

En pratique la résolution de problème à 1 électron nécessite une densité $n_{\text{in}}(\mathbf{r})$ d'essai qui est utilisée pour générer $V^{\text{KS}}(r)$. On résout alors l'équation 7.4 qui nous permet d'obtenir une nouvelle densité $n_{\text{out}}(\mathbf{r})$. On recommence cette procédure jusqu'à l'auto-cohérence ($n_{\text{out}}(\mathbf{r})=n_{\text{in}}(\mathbf{r})$).

7.2.1 Choix d'un potentiel d'échange et corrélation

Dans nos calculs c'est l'approximation de la densité locale (LDA) que l'on a utilisé. Cela consiste à exprimer l'énergie d'échange et corrélation en fonction de la densité locale. Elle est définie par :

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}} = \int ([n], \mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (7.5)$$

où ϵ_{xc} est l'énergie d'échange et corrélation du gaz d'électrons homogène de densité $n(\mathbf{r})$.

7.3 Méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves) et le code Wien2k

Dans le calcul DFT en FLAPW tous les électrons aussi bien de cœur que de valence sont relaxés. L'espace est découpé en sphères atomiques dans lesquelles les électrons sont représentés par des orbitales atomiques et une région interstitielle dans laquelle les électrons sont représentés par des ondes planes. Cette méthode sur laquelle est basé le code WIEN2k [80], a été décrite dans de nombreux articles [81, 82, 83, 84, 85].

Les états de Bloch électroniques $\Psi_{\mathbf{k}}^{\nu}$, où \mathbf{k} est le vecteur de Bloch et ν l'indice de bande, qui sont les solutions des équations de Kohn et Sham sont décomposés suivant :

$$\Psi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} C_{\mathbf{K}}^{\nu, \mathbf{k}} \phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (7.6)$$

où les vecteurs \mathbf{K} sont les vecteurs du réseau réciproque et les fonctions d'ondes sont données par :

$$\phi_{\mathbf{K}}^{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \exp i(\mathbf{k} + \mathbf{K})\mathbf{r} & \text{si } \mathbf{r} \in \text{espace interstitiel} \\ \sum_{l,m} (A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} u_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha}) + B_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}} \dot{u}_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha})) Y_{l,m}(\mathbf{r}) & \text{si } \mathbf{r} \in \text{sphère de l'at. } \alpha \end{cases}$$

Dans cette équations, V est le volume de la cellule unité, $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{r}_{\alpha}$, $\dot{u}_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha}) = \frac{\partial u_l^{\alpha}(r', E_l^{\alpha})}{\partial E}$ et les fonctions $Y_{l,m}(\mathbf{r})$ sont les harmoniques sphériques.

Les énergies E_l^{α} sont les énergies pivot. Les coefficients $A_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ et $B_{l,m}^{\alpha, \mathbf{k}+\mathbf{K}}$ sont calculés en imposant la continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée sur la surface des sphères atomiques. La méthode FLAPW ne sera assez précise que si on effectue le développement décrit dans l'équation précédente avec un nombre suffisant de vecteurs du réseau réciproque. Une fois les fonctions de Bloch $\Psi_{\mathbf{k}}^{\nu}(\mathbf{r})$ et leurs énergies propres $E_{\nu}(\mathbf{k})$ calculées, la densité d'états locale $n(\mathbf{r}, E)$ est obtenue en effectuant une intégration sur la première zone de Brillouin de volume V_{ZB} du cristal ainsi qu'une sommation sur les différentes bandes d'énergie :

$$n(\mathbf{r}, E) = \frac{1}{V_{ZB}} \sum_{\nu} \int_{1^{\circ}ZB} \delta(E - E_{\nu}(\mathbf{k})) |\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, E_{\nu}(\mathbf{k}))|^2 d^3\mathbf{k} \quad (7.7)$$

La densité électronique $n(\mathbf{r})$ est obtenue en intégrant $n(\mathbf{r}, E)$ jusqu'au niveau de Fermi E_F . L'équation de Poisson permet d'obtenir le potentiel d'Hartree. L'équation 7.7 montre qu'il est nécessaire - pour effectuer l'intégration sur la première zone de Brillouin - de calculer les $\Psi_{\mathbf{k}}'(\mathbf{r})$ et $E_{\nu}(\mathbf{k})$ pour un nombre de vecteur de Bloch de la première zone de Brillouin suffisamment grand. Dans l'ouvrage de P. Blaha on trouve un organigramme des programmes utilisés par le code WIEN2k [86].

7.3.1 Calcul optique dans l'approximation des particules indépendantes

Le spectre de faibles pertes d'énergie est obtenu à partir de la fonction $\Im[-1/\varepsilon(q \rightarrow 0, \hbar\omega)]$ où $\varepsilon(q, \hbar\omega)$ est la fonction diélectrique macroscopique. Dans le code WIEN2k les effets de corrections de champ locaux sont négligés et $\varepsilon(q, \hbar\omega)$ est donnée par l'équation :

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \hbar\omega) = 1 - \frac{V(q)}{\Omega_c} \sum_{n, n', \mathbf{k}} \frac{f_0(\varepsilon_{n, \mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f_0(\varepsilon_{n', \mathbf{k}})}{\varepsilon_{n, \mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{n', \mathbf{k}} - \hbar\omega} |\langle n', \mathbf{k} | \exp(-i\mathbf{q}\mathbf{r}) | n, \mathbf{k}+\mathbf{q} \rangle|^2 \quad (7.8)$$

Dans cette équation, $V(q)$ est la transformée de Fourier du potentiel Coulombien, Ω_c est le volume de la cellule élémentaire, f_0 est la fonction de distribution de Fermi-Dirac, $\varepsilon_{n, \mathbf{k}}$ et $|n, \mathbf{k}\rangle$ sont les valeurs et les vecteurs propres solutions de l'équation de Kohn-Sham (\mathbf{k} : vecteur de la première zone de Brillouin et n : indice de bande) [87].

7.4 ABINIT

ABINIT est un code de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise des pseudopotentiels sur des bases d'ondes planes.

7.4.1 Approximation pseudopotentiel

L'utilisation de pseudopotentiel suppose que les électrons de cœur des composés sont "gelés" et ne contribuent pas, de façon significative, aux liaisons chimiques. En effet les pseudopotentiels [88] sont des potentiels d'interaction électrons-ions fictifs et ont pour rôle d'agir sur les électrons de valence en reproduisant de manière effective leur interaction avec les électrons de cœur (ces derniers étant "gelés") en rendant leurs fonctions d'ondes plus "lisses". Cette technique a un double avantage : réduire l'énergie dite de "cutoff", les

fonctions d'ondes de la région de cœur variant lentement (fonctions d'ondes dites "soft"); et de réduire le nombre d'électrons puisque seuls les électrons de valence sont pris en compte. Dans ces calculs nous avons utilisé le pseudopotentiel dit de Troullier-Martins [89].

7.4.2 Choix d'une grille de point \mathbf{k}

Un cristal idéal est invariant par la translation d'un vecteur définissant le réseau de Bravais (cellule unitaire). Lorsque les conditions aux limites périodiques sont appliquées, ce sont les états de Bloch électroniques de la première zone de Brillouin (ZB) qui définissent les états propres du système (théorème de Bloch). La structure de bande, i. e la dispersion des niveaux d'énergies dans l'espace des \mathbf{k} , est habituellement montrée le long de directions de hautes symétries dans la ZB. Le nombre de points \mathbf{k} permis est égal au nombre de cellules élémentaires constituant le cristal. Dans le cas d'un cristal infini, il en résulte un nombre infini de points. Lorsque l'on somme sur tous les points \mathbf{k} la somme devient une intégrale dans la ZB.

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\Omega_{cell}}{(2\pi)^3} \sum_n^{occ} \int_{ZB} |\Phi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})|^2 d^3\mathbf{k} \quad (7.9)$$

$\Phi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})$ sont les orbitales Kohn-Sham et Ω_{cell} est le volume de la cellule élémentaire. En pratique, pour le calcul, l'intégrale est discrétisée sur un ensemble de points \mathbf{k} , N_k , par vecteur unitaire de la première zone de Brillouin.

$$n(\mathbf{r}) = \sum_n^{occ} \sum_{i=1}^{N_k} \omega_i |\Phi_{\mathbf{k},n}(\mathbf{r})| \quad (7.10)$$

Les calculs de densité de charge (ou d'énergie) consistent à approcher le résultat d'une intégrale dans la première zone de Brillouin par une somme grâce aux choix judicieux de \mathbf{k} et de leur poids ω_i .

7.4.3 Choix d'une base d'ondes planes

Le choix le plus simple pour décrire la fonction d'onde d'une particule dans un cristal supposé infini et périodique est une base d'ondes planes. Le théorème de Bloch nous permet d'écrire :

$$\phi_{n,\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) = \frac{\exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})}{\sqrt{\Omega_{cell}}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}_i}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}) \cdot u_{n,\mathbf{k}_i}(\mathbf{r}) \quad (7.11)$$

où u_{n,\mathbf{k}_i} ont la même périodicité que le réseau du cristal et \mathbf{G} sont des vecteurs du réseau réciproque. Le choix d'une base d'ondes planes présente plusieurs avantages :

- simplification dans le calcul des éléments de matrice de l'hamiltonien
- l'utilisation des transformées de Fourier rapide (FFT) permettent de passer rapidement de l'espace réelle à l'espace réciproque et vice et versa.
- les ondes planes forment un ensemble complet et orthonormal, indépendantes des positions atomiques.
- le nombre d'onde planes est contrôlé à l'aide d'un paramètre appelé cutoff en énergie.

Le cutoff en énergie est définie comme suit :

$$\frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cutoff}} \quad (7.12)$$

Ce cutoff est lié au nombre d'ondes planes dans la base par l'expression

$$N_{PW} \propto \Omega_{\text{cell}}(E_{\text{cutoff}})^{3/2} \quad (7.13)$$

La convergence du calcul d'une grandeur donnée est contrôlée en augmentant la valeur du cutoff.

7.5 De la DFT à la TDDFT

Jusque là, les méthodes présentées concernent le cas d'un potentiel externe statique. Mais que se passe-t-il lorsqu'on applique un potentiel qui dépend du temps comme dans une expérience d'absorption optique par exemple ? La situation change de façon importante puisque le système passe de l'état fondamental à l'état excité. Nous sommes intéressés ici par le calcul des énergies d'excitations et de polarisabilités. Ce sont Zangwill et Soven [90] qui ont pour la première fois extrapolé le formalisme DFT au cas dynamique. La méthode a été confirmée par Runge and Gross [91] qui l'établirent par des théorèmes présentés dans l'article plus récent de Marques et al. [92]. Cette section a pour but de décrire brièvement les fondements de cette théorie de la TDDFT (Time dependent density functional theory).

Les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps sont une extension du cas statique et le point départ de cette théorie :

$$i \frac{\partial \phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \phi_i(\mathbf{r}, t) \quad (7.14)$$

et

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_i^{occ} |\phi_i(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (7.15)$$

$v_{KS}[\mathbf{r}, t]$ est le potentiel Kohn-Sham dépendant du temps. Les solutions des équations 7.14 et 7.15 sont les orbitales Kohn-Sham dépendantes du temps.

7.5.1 Regime de réponse linéaire

On s'intéresse maintenant à l'effet d'une perturbation $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ sur un système. Dans l'approximation de la réponse linéaire, la densité de charge induite est reliée au potentiel externe perturbatif

$$n_{ind}(\mathbf{r}, t) = \int d^3r dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') V_{ext}(\mathbf{r}', t') \quad (7.16)$$

par une fonction de réponse $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ appelée polarisabilité.

Dans le cadre des équations de Kohn-Sham (KS) dépendante du temps il est possible de définir la fonction de réponse χ à partir d'un potentiel effectif donné par :

$$V_{tot}(\mathbf{r}, t) = V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_H(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t), \quad (7.17)$$

via

$$n_{ind}(\mathbf{r}, t) = \int d^3r dt' \chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') V_{tot}(\mathbf{r}', t'), \quad (7.18)$$

La polarisabilité des particules indépendantes χ^0 est la réponse linéaire du système Kohn-Sham et est de la forme pour la partie résonante :

$$\chi^0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \sum_{vc} \frac{(f_v - f_c) \phi_v^*(\mathbf{r}) \phi_c(\mathbf{r}) \phi_c^*(\mathbf{r}') \phi_v(\mathbf{r}')}{\omega - (\epsilon_c - \epsilon_v) + i\eta} \quad (7.19)$$

La partie antirésonante est obtenu en intervertissant les indices v et c dans l'équation 7.18. η est le terme d'amortissement. f_v et f_c sont les nombres d'occupation (v pour valence et c pour conduction), ϵ_c et ϵ_v sont les valeurs propres KS. La somme inclue toutes les orbitales KS y compris le continuum. Les énergies de transitions et les éléments de matrice nécessaire pour la détermination de χ_0 sont obtenus à partir du calcul des valeurs propres et états propres issus de la résolution de l'équation de KS [79].

Les deux fonctions de réponse χ et χ^0 sont reliées entre elles par l'équation 7.17. Il vient :

$$\chi = \chi^0 + \chi^0(v + f_{xc})\chi \quad (7.20)$$

où il a été introduit la quantité $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \frac{\delta V_{xc}[n](\mathbf{r}, t)}{\delta n(\mathbf{r}', t')}$. C'est $f_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t')$ qui prend en compte les effets d'échanges et corrélations dans l'excitation [93].

Afin de relier les quantités optiques mesurées macroscopiquement à la structure électronique microscopique, la matrice diélectrique ε doit être définie. Dans l'approximation de la réponse linéaire, le potentiel effectif est relié au potentiel externe par la relation :

$$V_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega) = \int d^3r \varepsilon^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) \quad (7.21)$$

où l'inverse de la fonction diélectrique ε^{-1} décrit l'écrantage du potentiel externe. La définition de cet écrantage se fait en deux étapes :

- la perturbation externe V_{ext} induit une densité de charge dans le système $n_{\text{ind}} = \chi V_{\text{ext}}$, χ est la polarisabilité.
- les charges induites créent un écrantage décrit par ε^{-1} , dépendante de la fonction de réponse χ et de l'interaction coulombienne v .

$$\varepsilon^{-1} = 1 + v\chi + f_{xc}\chi \quad (7.22)$$

7.5.2 Effets de champs locaux

Lorsque des atomes d'un solide sont soumis à une perturbation extérieure ils interagissent d'une part avec le champ macroscopique mais "sentent" aussi l'effet d'un potentiel "local" créé par le moment dipolaire induit par le champ \mathbf{E} sur chacune des particules [94]. Ces interactions dues aux dipôles induits par le champ extérieur entre les atomes, modifie la polarisabilité du milieu surtout dans le cas d'un matériau inhomogène comme les phases MAX. Ces effets ont une incidence forte sur la position et la forme des plasmons [95, 96, 97]. Les différences entre les champs locaux et macroscopiques constituent les corrections de champs locaux de la réponse électromagnétique.

La fonction diélectrique macroscopique dépend de l'inverse de la matrice diélectrique microscopique [98, 99] :

$$\varepsilon_M(\omega) = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{G}=0, \mathbf{G}'=0}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)} \Big|_{\mathbf{G}=\mathbf{G}'=0} \quad (7.23)$$

Dans un milieu homogène, la fonction diélectrique macroscopique serait ainsi la moyenne spatiale de la fonction diélectrique microscopique :

$$\varepsilon_M = \lim_{q \rightarrow 0} \varepsilon_{\mathbf{G}=0, \mathbf{G}'=0} \quad (7.24)$$

Une façon de prendre en compte les effets de champs locaux est d'inclure les éléments non diagonaux de la matrice diélectrique au moment de son inversion. Dans l'espace direct cela signifie que la fonction diélectrique microscopique dépend des positions \mathbf{r} et \mathbf{r}' .

Les spectres de pertes d'énergie dépendent de la fonction diélectrique macroscopique par la relation :

$$EELS = -\Im(\varepsilon_{0,0}^{-1}) \quad (7.25)$$

7.5.3 Utilisation du code DP

Pour la détermination des spectres optiques nous avons utilisé le code DP. En effet le code WIEN2k ne prend pas en compte les effets de champs locaux. Résumons les principales étapes de calcul :

- La première étape consiste à effectuer un calcul avec ABINIT de l'état fondamental du système. Pour cela on choisit un potentiel raisonnable d'échange et corrélation V_{xc} . On obtient la structure électronique de l'état fondamental en terme de fonctions d'onde ϕ_i et de valeurs propres (énergies propres) ε_i . La convergence en terme de nombre de point \mathbf{k} et de dimension de la base d'onde plane doit être vérifiée dans ABINIT.
- La polarisabilité des particules indépendantes χ^0 est calculée en utilisant ces fonctions d'ondes et les valeurs propres obtenues précédemment. Dans DP la convergence en fonction du nombre de point \mathbf{k} de la fonction de perte est contrôlée.
- La polarisabilité complète $\chi = (1 - \chi^0 v - \chi^0 f_{xc})^{-1} \chi^0$ est calculée. Ce calcul implique le choix de f_{xc} .
- La matrice diélectrique calculée à l'aide de $\varepsilon^{-1} = 1 + v\chi$ permet d'obtenir les spectres d'absorption et de fonction de pertes mesurées en EELS via la fonction macroscopique $\varepsilon_M = 1/\varepsilon_{00}^{-1}$

7.6 Contribution des orbitales à la structure de bande de Ti_2AlC

Les structures électroniques des composés $M_{n+1}AX_n$ sont complexes et la dispersion des états de Bloch doit être analysée dans toutes les directions de hautes symétries de la première zone de Brillouin du réseau hexagonal représentées sur la figure 7.1.

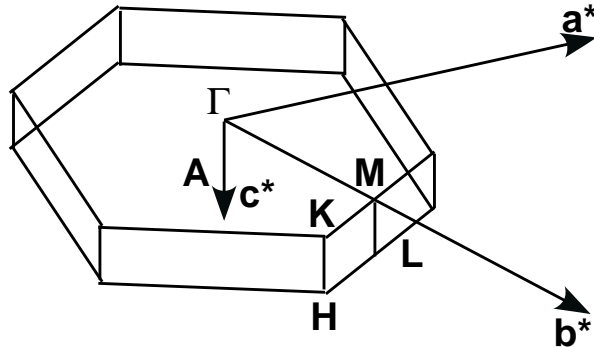


FIG. 7.1 – Première zone de Brillouin du réseau hexagonal.

La structure de bande, la densité d'état totale et les densités d'états partielles du composé Ti_2AlC calculées avec WIEN2k ont été présentées en partie dans la section 1.2 et précédemment publiées par Hug et al [4]. Cette structure de bande est constituée d'une bande de valence entièrement occupée sous le niveau de Fermi, suivie d'un groupe de bandes entièrement puis partiellement occupées qui confèrent à Ti_2AlC son caractère métallique. Les bandes d'énergie autour du niveau de Fermi correspondent aux états électroniques sondés par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons dans la région des pertes faibles. La seule bande d'énergie interdite, révélée par cette structure de bande, sépare la bande de valence de plus basse énergie des bandes supérieures entre les points Γ et K de la zone de Brillouin. Cette région interdite en énergie est également visible dans la représentation de la densité d'état totale et égale environ à 1.75 eV. Les états électroniques de Bloch dont les énergies sont représentés sur la structure de bande peuvent être projetés sur une base d'orbitales atomiques du titane, de l'aluminium et du carbone.

Les contributions des orbitales atomiques $Ti-d$, $Al-s$, $Al-p$, $Al-d$, $C-s$ et $C-p$ aux bandes d'énergie sont respectivement représentées sur les figures 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6 et 7.6 (les autres contributions non représentées ici ne sont pas significatives des phénomènes étudiés ici).

La fig. 7.2 montre qu'à partir de quelques eV en-dessous du niveau de Fermi jusqu'à 5 eV au-dessus, on retrouve principalement les électrons des états d du titane et due à un effet de "scooping" des électrons s et p par les électrons d bien décrit dans l'article de Hug et al. [4], les électrons s et p sont absents du niveau de Fermi. Les orbitales $C-s$ (fig. 7.3) quant à elles contribuent majoritairement à la bande située autour de 11 eV en dessous du niveau de Fermi. Les états $C-s$ d'une part et $C-p$ (fig. 7.4), $Ti-d$, $Al-s$ (fig.

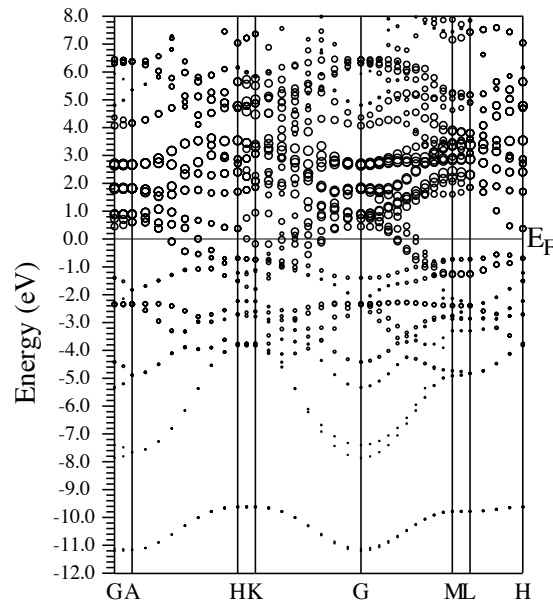


FIG. 7.2 – Contribution des orbitales atomiques $Ti-d$ à la la structure de bande de Ti_2AlC (la taille des symboles est proportionnelle à cette contribution)

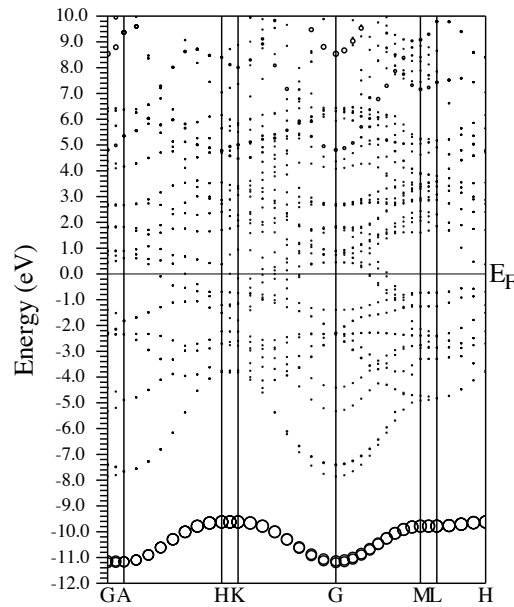


FIG. 7.3 – Contribution des orbitales atomiques $C-s$ à la la structure de bande de Ti_2AlC (la taille des symboles est proportionnelle à cette contribution)

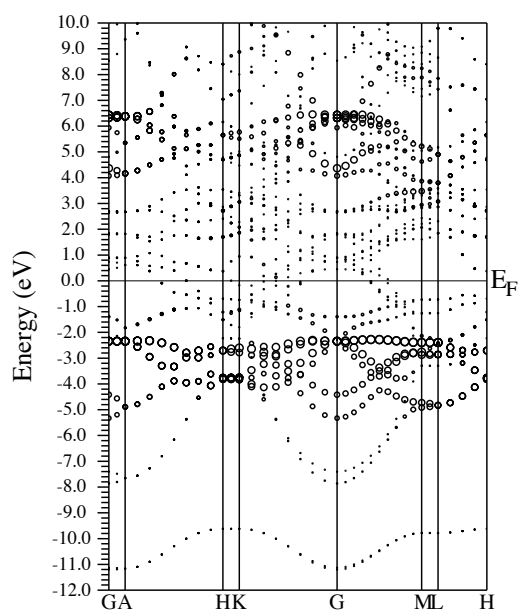


FIG. 7.4 – Contribution des orbitales atomiques C-p à la structure de bande de Ti_2AlC (la taille des symboles est proportionnelle à cette contribution)

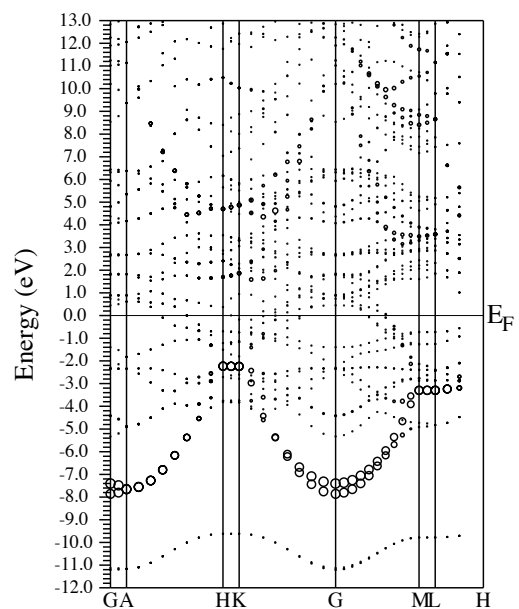


FIG. 7.5 – Contribution des orbitales atomiques Al-s à la structure de bande de Ti_2AlC (la taille des symboles est proportionnelle à cette contribution)

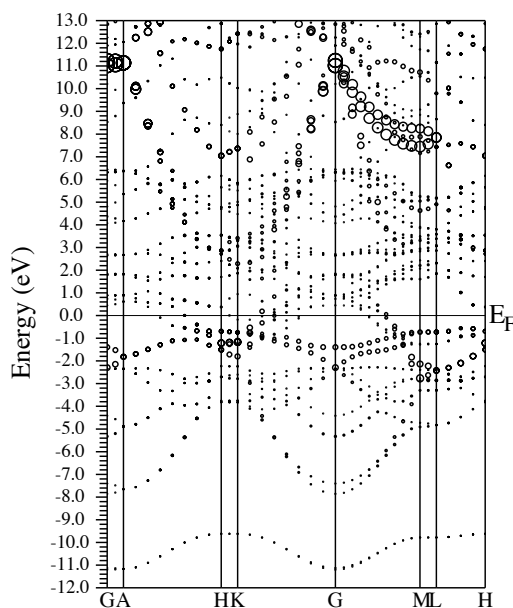


FIG. 7.6 – Contribution des orbitales atomiques Al- p à la la structure de bande de Ti_2AlC (la taille des symboles est proportionnelle à cette contribution)

7.5) et Al- p (fig. 7.6) d'autre part sont séparés par une bande interdite (gap) de 1.75 eV environ.

7.7 Densité d'état jointes dans Ti_2AlC

La quantité observée en spectroscopie de pertes d'énergie des électrons est l'inverse de la constante diélectrique. Elle est reliée à la fois à la densité d'état inoccupés et à la densité d'états initiaux. Lorsque l'énergie d'excitation est grande, les états initiaux peuvent être des états atomiques pratiquement représentés par un Dirac en énergie (états de coeur), et ils ne contribuent pas ou très peu aux structures fines. Au contraire, dans les basses énergies d'excitation, les états initiaux sont très structurés car il s'agit des états de la bande de valence. La grandeur correcte qui doit être reliée à $\varepsilon(\omega, \mathbf{q})$ est la densité d'états jointe (fig. 7.8). Afin d'étudier l'origine des structures observées dans les spectres, nous avons calculés des densités d'états jointes bande par bande.

Les contributions de poids forts sont déterminées et les états participant aux transitions interbandes sont identifiés en fonction de l'énergie d'excitation. On peut ainsi étudier les orientations favorables de la zone de Brillouin.

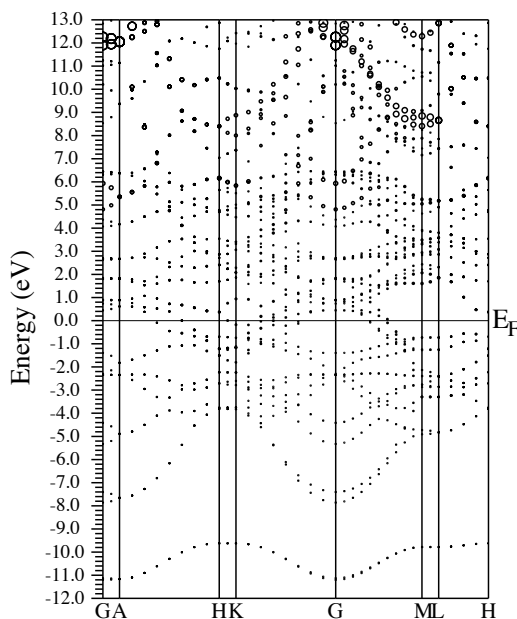


FIG. 7.7 – Contribution des orbitales atomiques Al-d à la la structure de bande de Ti_2AlC (la taille des symboles est proportionnelle à cette contribution)

Ces transitions sont nombreuses et pas toujours évidentes à bien séparer. Les densités d'états jointes pour les contributions principales des différentes orbitales mises en jeu sont présentées dans la figure 7.8.

7.7.1 Contributions des états C-s aux transitions

La comparaison des densités d'états jointes des états C-s calculées d'une part et des figures 7.2 et 7.3 d'autre part, permet d'associer les états finaux aux transitions interbandes dont l'état initial est C-s. Trois énergies de poids forts peuvent être identifiées à 12.5 eV, 18 eV et 25 eV.

Ainsi les transitions autour de 12.5 eV seraient dues à des excitations depuis les états C-s vers Ti-d et Ti-p vers Ti-d (minoritaires). La probabilité de transition vers des états excités est la plus forte le long des directions ΓA , ML et autour du point Γ de la zone de Brillouin là où les bandes présentent un comportement peu dispersif.

Les transitions possibles autour de 18 eV et 25 eV concernent les états finaux C-p et Al-p (au-dessus du niveau de Fermi). Ces états sont situés au-dessus des états d du titane qui coupent le niveau de Fermi. La probabilité de transitions vers des états excités est la plus forte le long de ΓK et ΓM

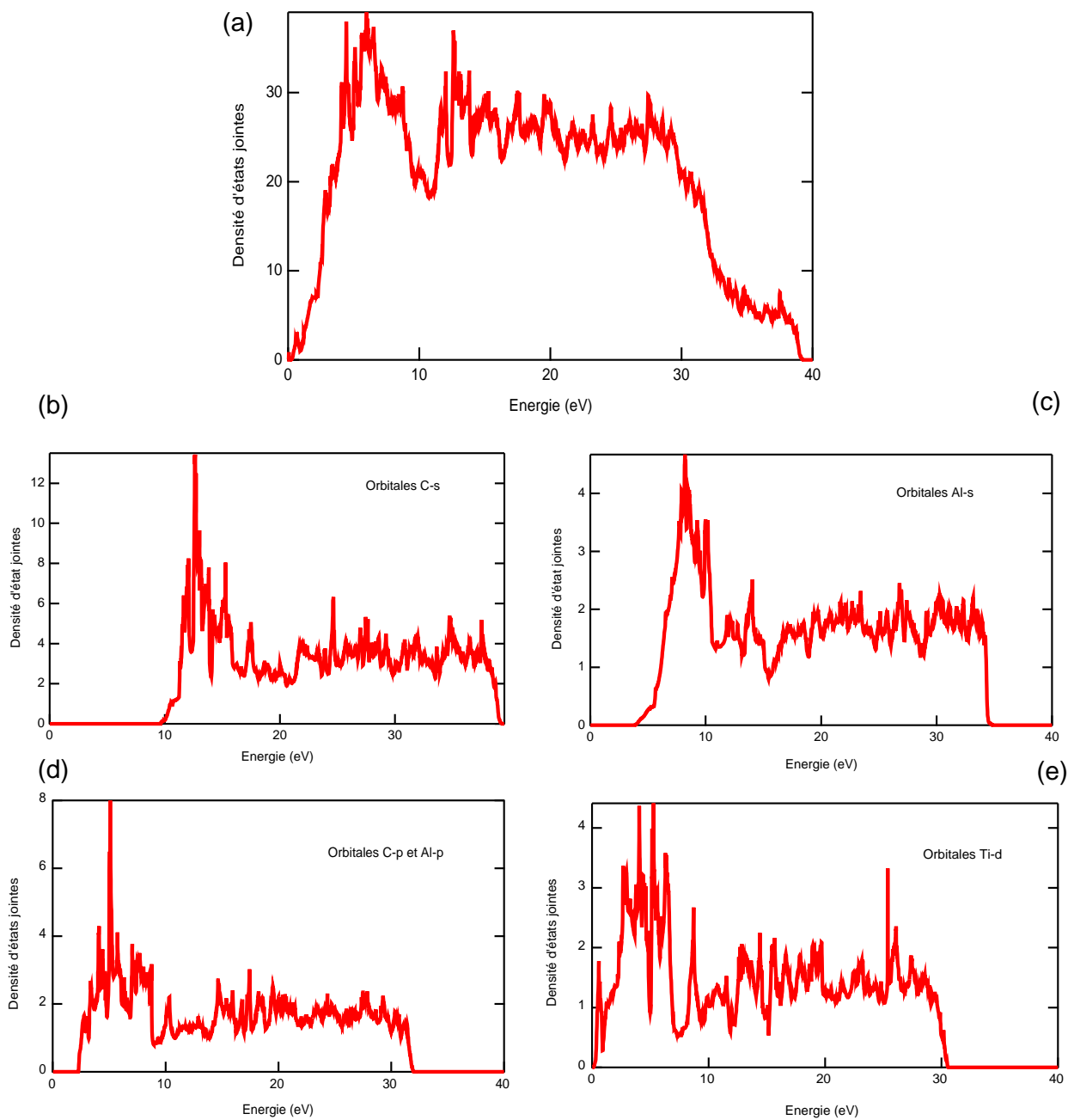


FIG. 7.8 – Densités d'état jointes totale (a), des états initiaux C-s (b), Al-s (c), C-p et Al-p (d) et Ti-d (e) calculées avec Wien2k

c'est à dire perpendiculaires à l'axe c du cristal.

7.7.2 Contributions des états Al- s aux transitions

Les bandes d'énergie situées entre 7.5 eV et 4 eV en-dessous du niveau de Fermi possèdent une dispersion importante due à la contribution des états s de l'aluminium dans cette région, (fig. 7.5). Les densités d'états jointes indiquent des transitions interbandes de poids forts autour de 8 eV. Les états finaux, pouvant contribuer à ces transitions dans cette gamme d'énergie, sont les états p du carbone ou, ce qui est moins probable du fait des règles de sélection, les états d du titane. Ces transitions auraient lieu le long des directions ΓK et ML de la zone de Brillouin, là où les bandes initiales et finales sont plates, pour des moments transférés à l'échantillon non nul.

7.7.3 Contributions des états C- p et Al- p aux transitions

Dans la gamme en énergie de -5 eV au niveau de Fermi, la DOS est dominée par les états Al- p et C- p . Sur les densités d'états jointes on constate qu'il existe des transitions de poids forts dont les énergies sont comprises entre 7 eV et 4 eV et qui pourraient exister dans toutes les orientations de la zone de Brillouin depuis les états p du carbone (majoritaires) et les états p de l'aluminium (minoritaires) vers les états d du titane. Aucune direction n'est privilégiée dans ce cas. En effet les états d du titane occupent tout "l'espace" autour du niveau de Fermi, favorisant ainsi de multiples transitions dans toutes les directions de la zone de Brillouin.

Notons que des transitions de poids faibles et plus élevées en énergie sont également observées. On peut donc s'attendre à observer quelques transitions supplémentaires entre des états d du titane, juste en-dessous du niveau de Fermi, vers les états p de l'aluminium ou des états p du carbone situées autour de 11 eV et 7 eV respectivement au-dessus du niveau de Fermi.

7.7.4 Calculs et expérience

Expérimentalement nous avons observé dans Ti_2AlC massif deux transitions interbandes autour de 8 eV et 18.5 eV. Cette dernière est située au voisinage de la fréquence plasma pour la direction $[001]$. Dans le cas de l'échantillon en couches minces, les transitions interbandes se situent plutôt autour de 8 eV, 14 eV et 23 eV. Les mesures ellipsométriques effectuées sur Ti_2AlC en couches minces indiquent des absorptions dans les basses fréquences, autour de 2 eV et 3 eV.

Tout d'abord, concernant les excitations à basses fréquences, c'est à dire autour de 3 eV et 8 eV, les transitions interbandes calculées correspondraient à des phénomènes d'absorptions dans toutes les orientations de la zone de Brillouin à partir des états C- p et Al- p vers les états Ti- d , et depuis les états Al- s vers les états C- p . Ces transitions sont observées dans les échantillons massifs et dans les couches minces et sont en accord avec les prédictions théoriques.

Les transitions prédites autour de 12.5 eV mettent en jeu les orbitales C- s vers Ti- d et Ti- p vers Ti- d et sont supposées s'effectuer parallèlement à l'axe c . Seules les couches minces présentent des transitions autour de 14 eV. Il est cependant surprenant de ne pas observer de transitions à ces fréquences dans les échantillons massifs orientés [100].

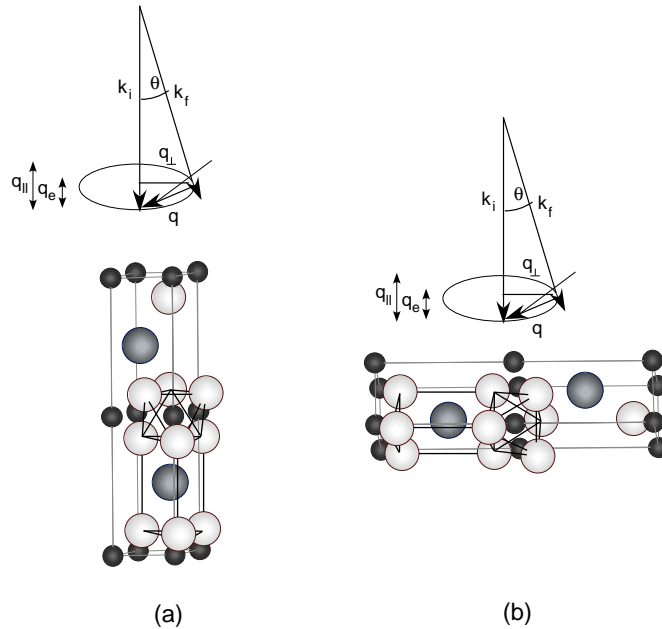


FIG. 7.9 – Contribution perpendiculaire et parallèle du moment transféré à l'échantillon lors de l'interaction du faisceau avec le composé

D'après les calculs, les transitions interbandes autour de 18 eV sont attendues dans les directions de la zone de Brillouin perpendiculaire à l'axe c . Or nous avons mesuré ces deux transitions dans les deux orientations sondées, en massifs. Dans l'approximation dipolaire c'est à dire pour des petits angles de collection, la composante majoritaire du moment transféré à l'échantillon est la composante perpendiculaire au faisceau. Lorsque l'échantillon est orienté

[001] le moment transféré est perpendiculaire à l'axe \mathbf{c} dans le plan de base de l'échantillon et il est cohérent pour cette orientation d'observer des transitions autour de 18 eV. Par contre lorsque l'échantillon est orienté [100], le moment transféré peut avoir deux orientations l'une le long de l'axe \mathbf{c} et l'autre perpendiculaire à cet axe (fig. 7.9). En fin de compte il n'est donc pas étonnant d'observer des transitions à cette fréquence concernant des excitations des orbitales C- s vers des orbitales C- p .

Pour les mêmes raisons, les transitions se situant autour de 25 eV, et mettant en jeu des excitations entre les états C- s vers les états C- p ainsi que depuis les états C- s vers les états Al- p dans des directions perpendiculaires à l'axe \mathbf{c} de la zone de Brillouin, sont mesurées sur les couches minces orientées [210].

7.8 Calcul *ab-initio* du spectre de faibles pertes de Ti_2AlC

7.8.1 La convergence dans ABINIT

Sur la figure 7.10, nous montrons le comportement de l'énergie totale de la structure de Ti_2AlC en fonction du nombre d'ondes planes. Ce nombre est déterminé par la valeur donnée à une variable nommée "ecut" dans ABINIT. En général, le choix d'une valeur dépend de la précision que l'on veut donner au calcul. Dans notre cas nous avons estimé qu'une incertitude autour d'une énergie moyenne de 10^{-4} Ry (cf. 7.10) était raisonnable et cette précision de calcul est atteinte pour une valeur du ecut=15 (cf. 7.11).

Nous présentons sur la figure 7.11 l'énergie totale de Ti_2AlC en fonction du nombre de point- k par vecteur unitaire de la première zone de Brillouin, calculé avec ABINIT. L'énergie de la structure de Ti_2AlC converge pour N_k situé autour de 300.

Ces valeurs des paramètres concernant le nombre de point k et le ecut ne sont évidemment pas entièrement suffisantes pour étudier les états excités du système et d'autres tests de convergence devraient être effectués dans les calculs DP pour le calcul de ε .

7.8.2 ABINIT et WIEN2k : structures de bandes superposées

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'étude des propriétés diélectriques d'un composé nécessite dans un premier temps la connaissance de sa structure électronique dans son état fondamental. ABINIT et Wien2k

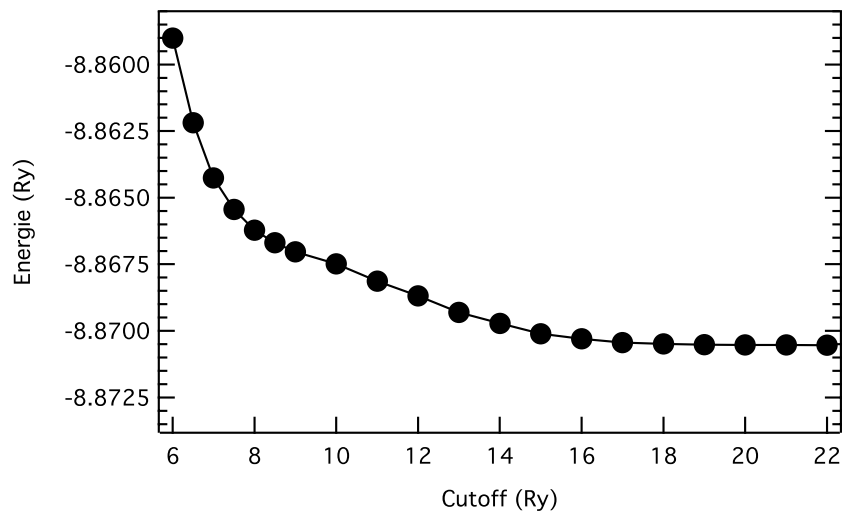


FIG. 7.10 – *Energie totale de la structure de Ti_2AlC en fonction du nombre d'onde plane donné en Hartree dans ABINIT.*

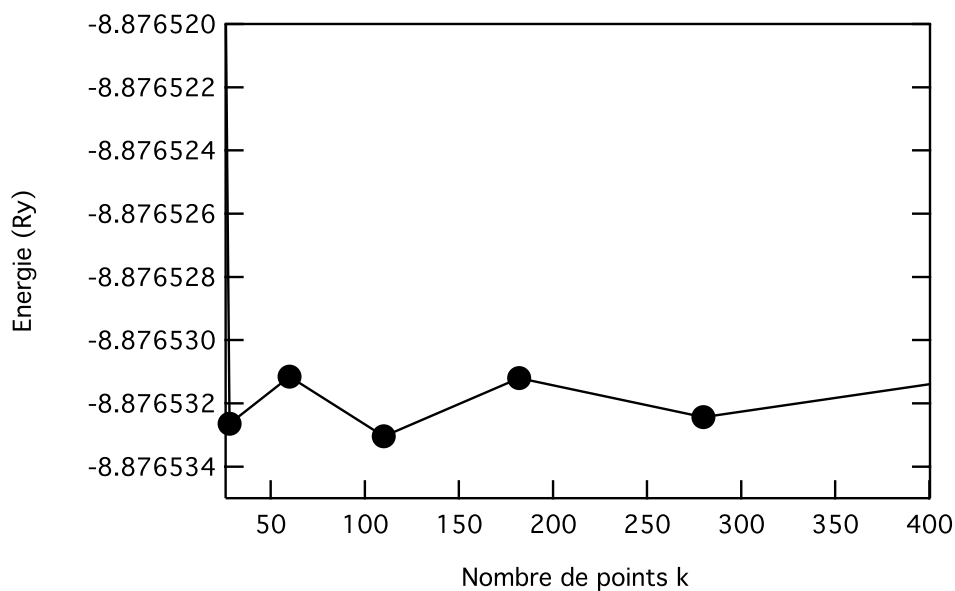


FIG. 7.11 – *Energies de la structure de Ti_2AlC en fonction de N_k , le nombre de point-k de la zone de Brillouin irréductible (IBZ).*

peuvent être utilisés dans ce but. Afin d'étudier les états excités de Ti_2AlC nous avons utilisé DP ('dielectric properties'). Ce code nous a permis d'étudier les effets de champs locaux présents dans ces composés.

Nous avons dans un premier temps cherché à vérifier que la structure de bande calculée avec ABINIT est la même que celle calculée avec Wien2k. En effet les valeurs des paramètres de mailles et rentrés en "input" dans ABINIT sont issus de calculs auto-cohérents de minimisation de l'énergie totale [15] réalisés avec WIEN2k.

La superposition des structures de bandes obtenue avec les deux calculs est présentée sur la figure 7.12 et montre un accord raisonnable entre les deux calculs. Cela confirme que la structure électronique est correctement calculée par ABINIT pour ce qui concerne des propriétés du système dans son état fondamental. Qu'en est-il de ses propriétés optiques i.e lorsque le potentiel du système est soumis à une perturbation extérieure ?

7.8.3 Anisotropie des spectres optique : DP

Les propriétés diélectriques ont été calculées avec DP et l'approximation RPA (random phase approximation) a été utilisée. Les interactions dû à la création de paire électrons-trous ne sont pas prises en compte de même que les effets d'excitations d'un électron ou d'un trou individuel (effet de self-energy). f_{xc} est donc zéro (cf section 7.2.1). Les figures 7.13 et 7.14 montrent les résultats pour les calculs des spectres de pertes faibles avec et sans champs locaux en fonction de la direction des moments transférés à l'échantillon.

La figure 7.13 montre des différences importantes de la fonction de pertes en fonction de la direction de polarisation lorsque les effets de champs locaux sont pris en compte. Tout d'abord on observe un décalage de la fréquence d'environ 4 eV suivant que l'on sonde soit le plan de base (\mathbf{q}_x et \mathbf{q}_y) ou l'axe \mathbf{c} (\mathbf{q}_z) du cristal. Ce pic est de plus bien plus fin et localisé que le pic des plasmons correspondant à l'autre direction.

De plus une structure importante autour de 25 eV est observée dans la direction le long de l'axe \mathbf{c} mais absente lorsque l'on sonde les états dans le plan de base. Cette structure est prédite par le calcul des densités d'états jointes et sur le spectre de pertes faible expérimental des couches minces (cf. fig 5.3). Elle pourrait concerner des excitations mettant en jeu des excitations entre les états C-*s* et Al-*p* et entre Al-*s* et Al-*p*.

Dans le cas où les effets de champs locaux sont négligés l'anisotropie n'est plus aussi marquée mais toujours présente. En effet, le décalage en énergie observé dans le cas précédent est moins important mais bien visible. Une structure autour de 17 eV marque un fort épaulement pour le spectre calculé le long de la direction z , structure qui n'est pas observée pour les spectres de

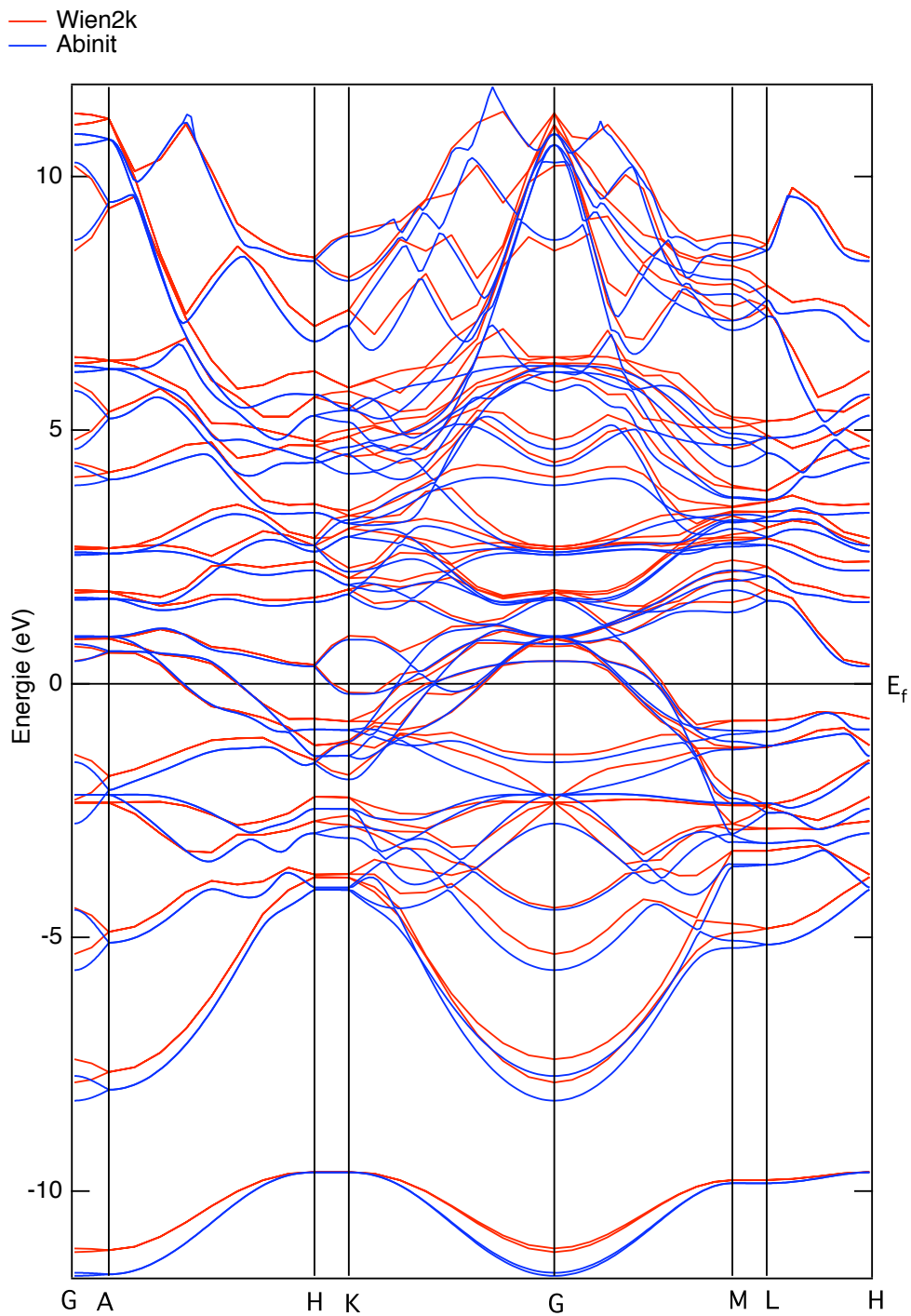


FIG. 7.12 – *Superposition des structures de bandes de Ti_2AlC calculées avec Wien2k et ABINIT.*

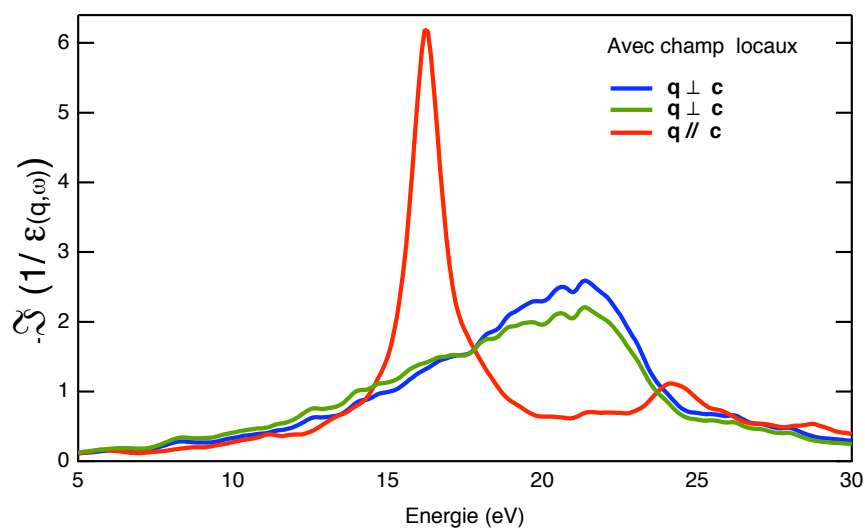


FIG. 7.13 – Ti_2AlC : spectres théoriques calculés avec les effets de champs locaux à $\mathbf{q} = 0$ pour des contributions de la fonction de pertes parallèles et perpendiculaires à l'axe \mathbf{c} du cristal.

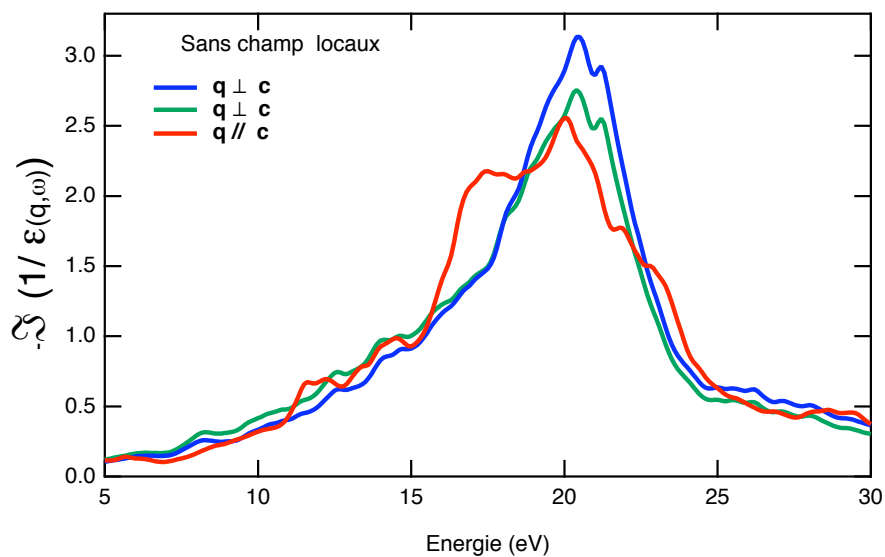


FIG. 7.14 – Ti_2AlC : spectres théoriques calculés sans les effets champs locaux à $\mathbf{q} = 0$ pour des contributions de la fonction de pertes parallèles et perpendiculaires à l'axe \mathbf{c} du cristal.

perles faibles calculés dans le plan de base.

Un problème subsiste cependant concernant les spectres calculés pour la polarisation suivant \mathbf{q}_x et \mathbf{q}_y . En effet, la symétrie de la structure hexagonale impose une isotropie dans le plan de base. Les figures 7.13 et 7.14 présentent des spectres de pertes faibles présentant des variations d'amplitude suivant \mathbf{x} et \mathbf{y} . L'origine de ce problème est purement technique et concerne la façon dont nous avons créé la grille de points k . En effet, les points k ont été générés de façon aléatoire dans la zone de Brillouin. Cela présente un double avantage : ne pas faire apparaître d'anisotropie artificielle due à la symétrie du jeu de points k choisis (comme cela peut-être le cas lorsqu'on utilise une grille de points k shiftés) et nous permettre de procéder au calcul des spectres optiques pour un nombre nécessaire et suffisant de points k pour atteindre la convergence. En effet avec le choix de grille de points k aléatoires la convergence a pu être atteinte puisqu'il a été possible de partitionner la somme sur les points k dans le calcul de χ_0 . Il semblerait donc qu'il subsiste un petit défaut de convergence qui n'est cependant pas rédhibitoire pour étudier les propriétés du système.

7.8.4 Effets de champs locaux dans Ti_2AlC

Les effets de champs locaux sont-ils eux-mêmes anisotropes ? Les figures 7.15 et 7.16 montrent les spectres de pertes faibles, avec et sans effet de champs locaux calculés le long de l'axe \mathbf{c} et dans le plan de base respectivement. Ce que l'on observe est surprenant : les effets de champs locaux ne sont pas les mêmes et il semblerait qu'ils soient très forts pour la polarisation parallèle à l'axe \mathbf{c} et peu importants pour la polarisation dans le plan de base.

La figure 7.17 présentent les fonctions diélectriques correspondants à l'orientation où les champs locaux sont les plus forts i.e lorsque \mathbf{q} est parallèle à l'axe \mathbf{c} . La relation reliant la fonction de perte $\Im(-1/\varepsilon)$ et la fonction de perte est égale à $\varepsilon_2/(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ et présente un maximum à l'endroit où ε_1 croise l'axe des abscisses et d'autant plus intense que ε_2 est petit.

Généralement on observe que les effets de champs locaux déplacent ε_2 vers des plus hautes énergies [100]. Cet effet est visible sur la fig. 7.17 avec la présence d'une structure autour de 15 eV sur ε_2 sans champs locaux qui se décalent sur la droite (autour de 25 eV) sur ε_2 avec champ locaux. Cette structure (et donc la prise en compte des effets de champs locaux) est à l'origine du croisement prématuré de ε_1 avec l'axe des abscisses correspondant au maximum de $\Im(-1/\varepsilon)$.

Cet effet est cependant assez faible comparé à ce que l'on observe sur la fonction de perte indiquant qu'il faut sans doute s'assurer une nouvelle fois

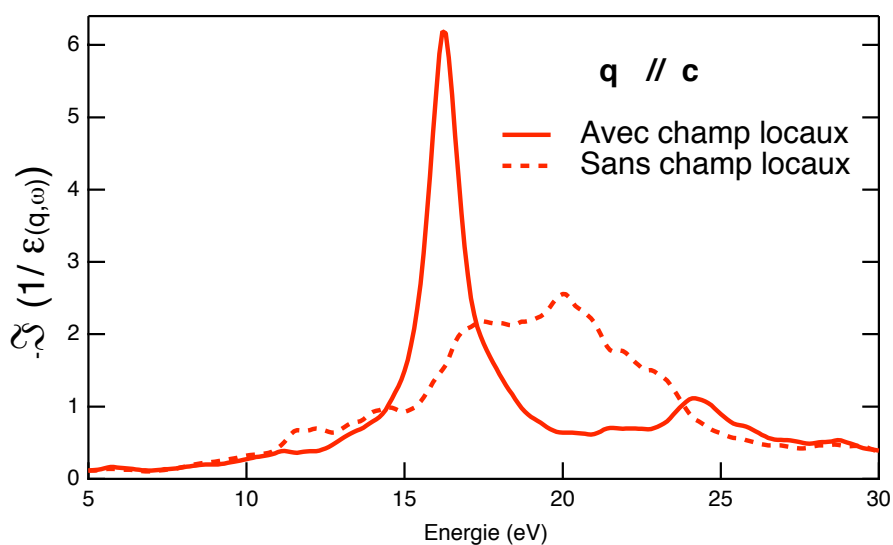


FIG. 7.15 – Ti_2AlC : Influence des champs locaux sur la fonction de perte calculée à $\mathbf{q} = 0$ pour des contributions de la fonction de pertes parallèles à l'axe \mathbf{c} du cristal.

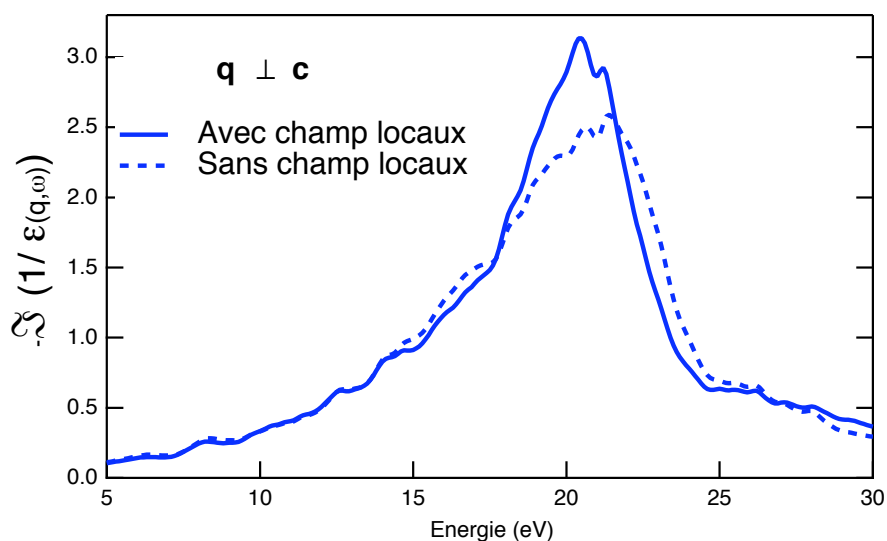


FIG. 7.16 – Ti_2AlC : Influence des champs locaux sur la fonction de perte calculée à $\mathbf{q} = 0$ pour des contributions de la fonction de pertes perpendiculaires à l'axe \mathbf{c} du cristal.

de la bonne convergence des spectres optiques.

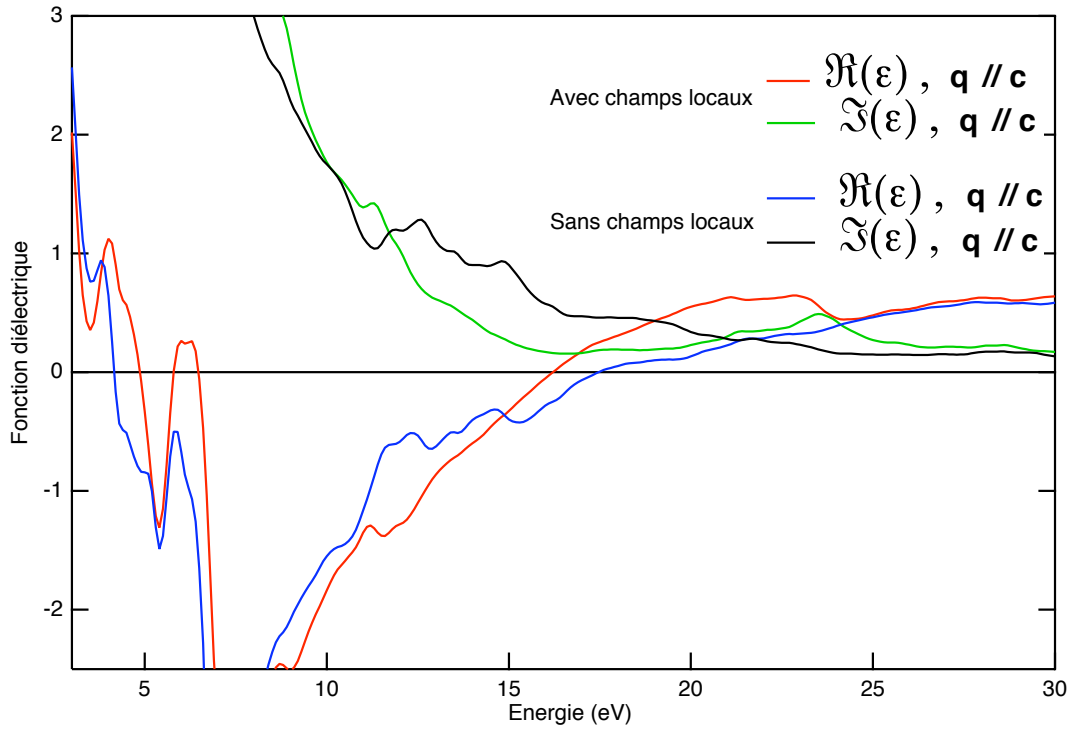


FIG. 7.17 – Ti_2AlC : Influence des champs locaux sur les fonctions diélectriques calculée à $\mathbf{q} = 0$ pour des contributions parallèles à l'axe \mathbf{c} du cristal.

Lorsqu'un solide est placé dans un champ électrique \mathbf{E} , les électrons se décalent par rapport aux noyaux, créant une perturbation du potentiel interne. Le moment induit est plus ou moins important suivant l'inhomogénéité présente à l'échelle atomique. Sachant que le long de l'axe \mathbf{c} cette inhomogénéité est plus importante que dans le plan de base il n'est donc pas surprenant que les effets de champs locaux ressentis soient plus importants augmentant ainsi le couplage entre les composants de la perturbation externe et les composants du changement du potentiel total dans cette direction. Ce sont en effet les termes non diagonaux de la matrice diélectrique qui créent les effets de champ locaux.

7.8.5 Influence du moment transféré sur les spectres optiques

Nous avons effectué une étude préliminaire de la dispersion des plasmons dans Ti_2AlC . Les fonctions de pertes expérimentales à différents angles de collection sont présentées sur les figures 7.18 et 7.19.

Sur la figure 7.18 on observe un pic des plasmons qui se décale dans le sens des énergies croissantes lorsque le moment transféré à l'échantillon devient plus important dans la direction parallèle à l'axe \mathbf{c} . C'est le comportement attendu de la dispersion de l'oscillation plasma en fonction du moment transféré [64]. Néanmoins ce que l'on observe dans le cas où \mathbf{q} est perpendiculaire à \mathbf{c} est tout à fait inattendu puisque l'oscillation plasma semble décroître en énergie lorsque le moment \mathbf{q} croît. Cette dispersion est atypique lorsque l'on étudie les spectres de pertes faibles résolus en angle (ou moment transféré) et nous avons voulu vérifier ce point théoriquement par les calculs.

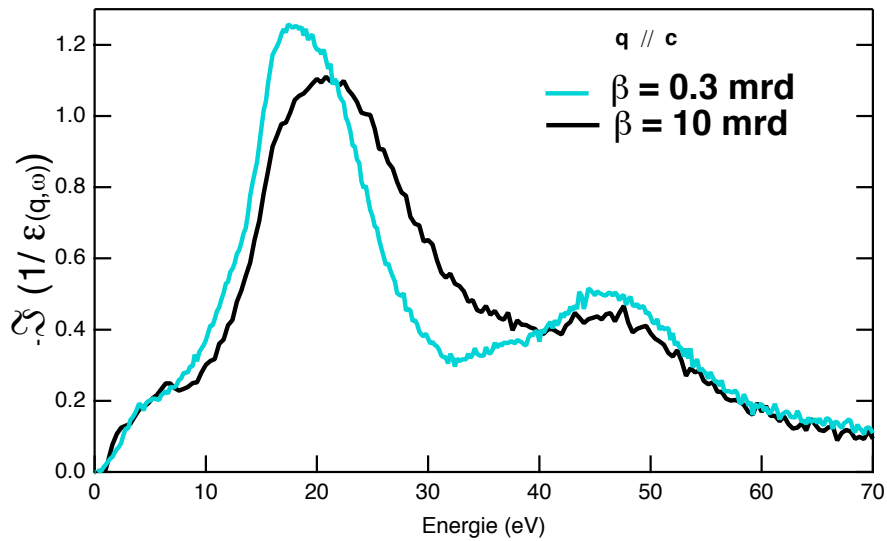


FIG. 7.18 – Ti_2AlC : fonctions de pertes expérimentales pour différents transferts de moment

Les figures 7.20 et 7.21 représentent les calculs effectués avec DP sur Ti_2AlC pour différentes valeurs de transfert de moment auxquelles nous avons inclus les spectres de pertes faibles correspondants aux valeurs de moment égales à zéro. Les calculs présentés prennent en compte les effets de champs locaux. Ainsi dans le cas où \mathbf{q} est perpendiculaire à \mathbf{c} le pic des plasmons est

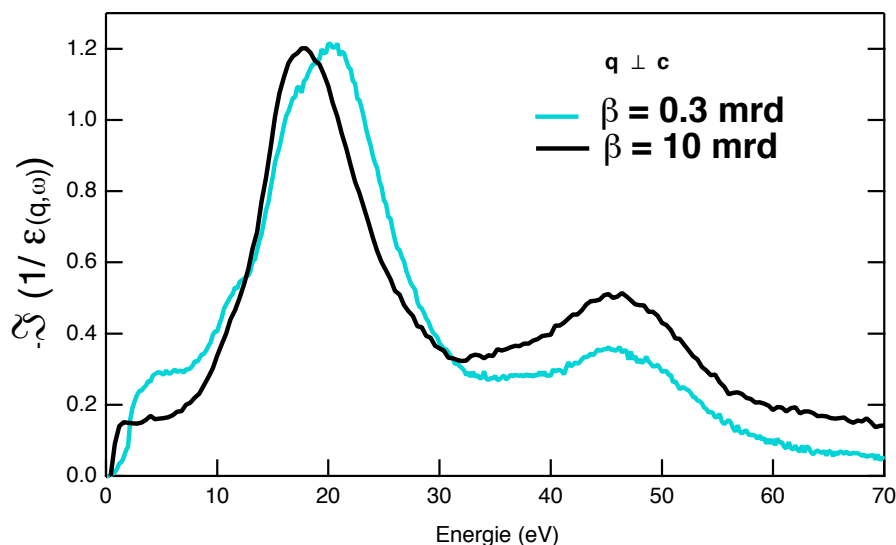


FIG. 7.19 – Ti_2AlC : fonctions de pertes expérimentales pour différents transferts de moments

situé autour de 21 eV, pour $\mathbf{q}=0$, puis décroît pour atteindre environ 18 eV pour des vecteurs de moment transférés égaux à $(0.08,0,0)$ et $(0.25,0,0)$ respectivement (courbe en bleu clair et en vert sur la figure 7.20). Puis le pic des plasmons évolue vers des fréquences plus grandes lorsque l'on augmente la valeur du transfert de moment. Lorsque le moment est orienté perpendiculairement à l'axe \mathbf{c} il semblerait donc aussi bien expérimentalement que théoriquement, que l'on observe une dispersion négative du plasmon inattendue en fonction du moment transféré.

Dans le cas où \mathbf{q} est orienté le long de l'axe \mathbf{c} , le plasmon se décale aussi de façon surprenante. D'une valeur de \mathbf{q} , allant de $(0,0,0)$ à $(0,0,0.33)$, le pic des plasmons tend à augmenter en fréquence. Pour des valeurs plus importantes on observe un léger décalage en énergie (environ 0.4 eV) vers des énergies plus basses lorsque le moment transféré augmente (fig. 7.18). Ce phénomène est difficilement décelable et il faudrait, pour confirmer cela, des calculs avec un nombre de points \mathbf{k} plus important afin d'améliorer la convergence des calculs. Cependant au fur et à mesure que le moment transféré à l'échantillon augmente une forte structure apparaît autour de 20 eV sur la fonction de pertes faible.

Les expériences et calculs résolus en angle nous permettent de prédire une dispersion anormale des plasmons dans le cas où \mathbf{q} est perpendiculaire

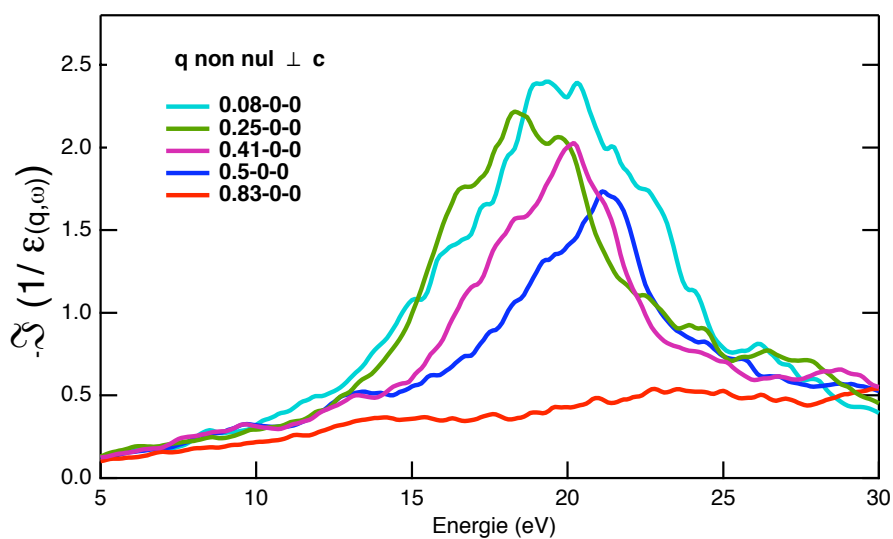


FIG. 7.20 – Ti_2AlC : fonction de perte calculée avec DP-RPA pour différentes valeurs de moments transférés orientés perpendiculairement à l'axe c .

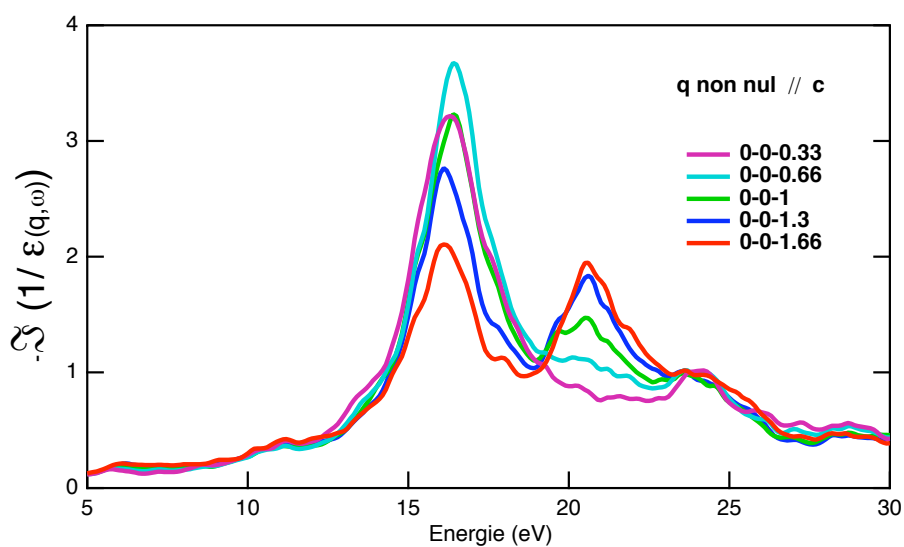


FIG. 7.21 – Ti_2AlC : Ti_2AlC : fonction de perte calculée avec DP-RPA pour différentes valeurs de moments transférés orientés parallèlement à l'axe c .

à l'axe \mathbf{c} et l'apparition d'une forte structure lorsque \mathbf{q} est parallèle à l'axe. La comparaison à l'expérience dans ce cas n'est pas évidente et des calculs prenant en compte une intégration des moments dans un angle solide correspondant à l'angle d'acceptance du spectromètre seraient nécessaires pour corrélérer dans ce cas expériences et théorie.

7.8.6 Comparaison avec l'expérience

Il est bon maintenant de comparer les spectres expérimentaux dits "optiques" ($\mathbf{q}=0$) avec les spectres de pertes faibles calculés en prenant en compte les effets de champs locaux pour ces derniers. Comme nous l'avons montré dans le chapitre traitant des résultats expérimentaux obtenus avec Ti_2AlC une anisotropie est observée. Insistons sur le fait que, dans nos mesures, lorsque le faisceau est parallèle à l'axe \mathbf{c} , le moment transféré \mathbf{q} est parallèle au plan de base. Lorsque le faisceau est perpendiculaire à l'axe \mathbf{c} la direction du vecteur \mathbf{q} est une moyenne des contributions parallèles et perpendiculaires à l'axe. Ce phénomène est due à la géométrie hexagonale du système (fig. 7.9). Afin de se rapprocher au mieux de ce que l'on mesure expérimentalement pour cette dernière direction nous avons effectué la moyenne des spectres calculés et les avons superposés aux spectres expérimentaux. Les figures 7.22 et 7.23 montrent les fonctions de pertes expérimentales mesurées dans chaque direction du cristal, superposées aux spectres calculés le long de la direction correspondante.

Ainsi le décalage de la fréquence plasma observé expérimentalement autour de 3 eV est confirmé par les calculs. En effet un pic de plasmons situé autour de 16 eV est observé lorsque le moment transféré contient une moyenne des contributions parallèles et perpendiculaires à l'axe \mathbf{c} (fig. 7.22) alors que celui-ci est situé autour de 20 eV lorsque le moment transféré est orienté dans le plan de base de l'échantillon. Cette observation nous permet de confirmer que les champs locaux sont en effet importants lorsque le moment transféré contient une composante le long de l'axe \mathbf{c} et moins importants dans le plan de base et sont responsables du décalage de la fréquence plasma en fonction de l'orientation (cf. fig. 7.16 et fig. 7.15).

L'échantillon synthétisé en couches minces orienté [210] semble inclure des couplages de moments transférés plus importantes dans des directions différentes que dans les échantillons massifs orientés [001] ou [100]. En effet la position de la fréquence plasma se trouve être intermédiaire à ces deux dernières orientations. De plus et comme nous l'avons mentionné plus haut la transition visible à 25 eV pourrait témoigner de la présence d'une transition dans l'échantillon en couches minces incluant les états C- s , Al- p et Al- s et Al- p et bien visibles sur le spectre de pertes faibles de Ti_2AlC (cf. chap. 5).

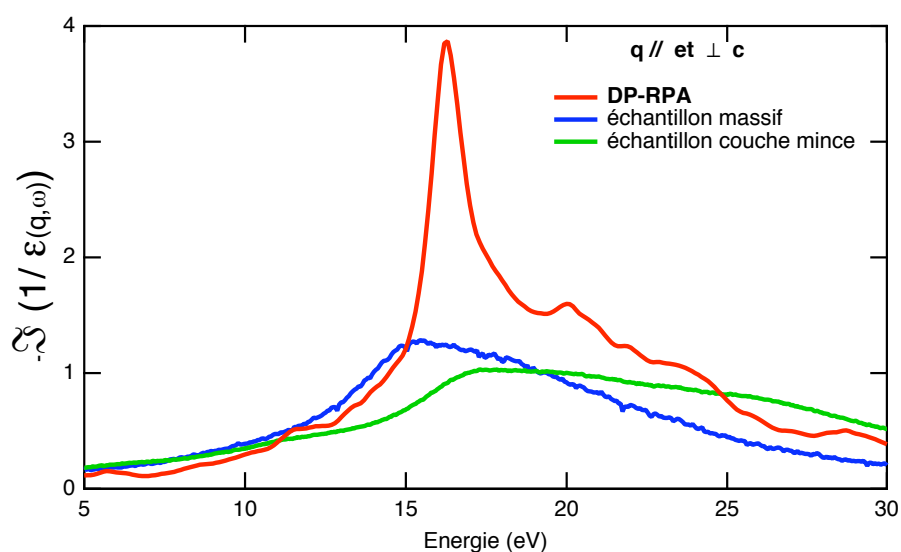


FIG. 7.22 – Ti_2AlC : superposition des spectres optique calculés incluant les effets de champs locaux avec les spectres expérimentaux à $\mathbf{q} = 0$ pour des contributions de la fonction de pertes parallèle à l'axe \mathbf{c} du cristal.

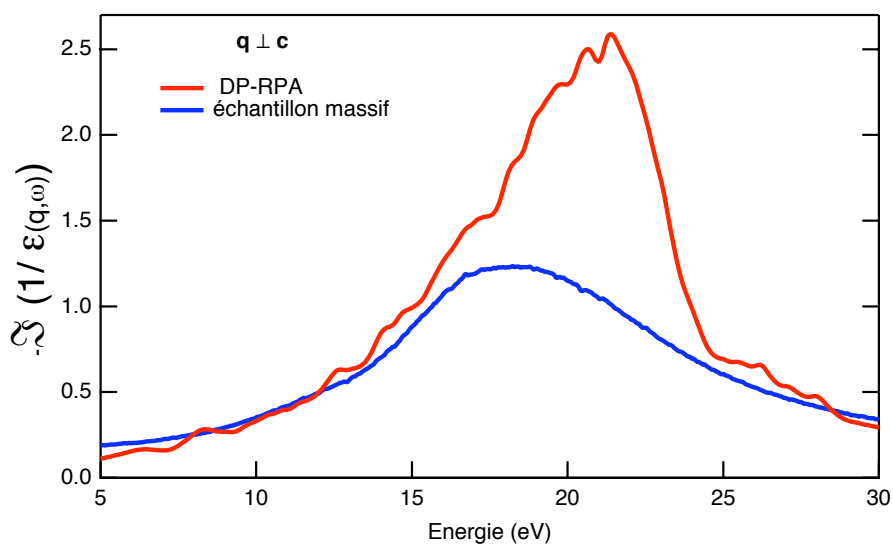


FIG. 7.23 – Ti_2AlC : superposition des spectres optique calculés incluant les effets de champs locaux avec les spectres expérimentaux à $\mathbf{q} = 0$ pour la polarisation perpendiculaire à l'axe \mathbf{c} du cristal.

Enfin des différences plus importantes lorsque \mathbf{q} possède une contribution selon \mathbf{c} et moins importantes dans le plan de base sont observées : le premier problème concerne la différence d'amplitude sur les spectres calculés et mesurés. C'est un problème de normalisation de la fonction de perte proche que nous avons illustré dans le chapitre 5 et 6. L'autre problème concerne l'élargissement du pic des plasmons plus important dans les mesures expérimentales. Cet élargissement est relié à la durée de vie de l'oscillation plasma qui n'est pas prise en compte dans les calculs. C'est aussi le paramètre mesuré qui nous donne accès à une mesure microscopique de conductivités par l'utilisation du modèle Drude-Lorentz.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

Les objectifs de ce travail étaient d'étudier les propriétés diélectriques d'une nouvelle classe de carbo-nitrides ternaires anisotropes, les phases MAX, par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons, ellipsométrie visible-ultra-violet et par calcul *ab-initio*. Les résultats expérimentaux ont été utilisés pour tenter de comprendre l'influence de l'orientation, l'influence des procédés de synthèses sur des échantillons et l'effet de la modulation de la composition (variation des éléments M, A et X de ces phases) sur les propriétés diélectriques. Les calculs *ab initio* menés sur Ti_2AlC nous ont permis d'établir des relations entre les prédictions théoriques et l'étude expérimentale et d'observer l'effet des champs locaux dans cet échantillon en fonction de l'orientation. Plusieurs étapes ont donc été envisagées pour mener à bien ce travail.

Tout d'abord l'influence de l'orientation cristalline de certains composés, Ti_2AlC et Ti_2AlN , sur le spectre de perte faible a été étudiée et une dépendance de la fonction diélectrique en fonction de l'orientation du cristal a été observée. Nous avons vu en particulier un décalage de la fréquence plasma dans Ti_2AlC pour des orientations perpendiculaires entre elles et nous avons cherché à caractériser ce comportement à travers l'utilisation d'un modèle phénoménologique de Drude Lorentz et l'expliquer avec des méthodes de calcul *ab initio* de structure électronique dans les états excités. Cette anisotropie semble elle-même dépendre de la composition de l'échantillon puisque Ti_2AlN ne présente pas ce comportement. Ainsi le décalage de la fréquence plasma en fonction de l'orientation trouve son origine dans plusieurs phénomènes : d'une part la présence de transitions interbandes fortes et d'autre part la présence de champs locaux forts et fortement anisotropes. En effet, de fortes transitions interbandes dont le poids et les fréquences varient en fonction de la composition, ont été mesurées grâce au modèle de Drude Lorentz, et sont éventuellement situées à proximité de la fréquence plasma. Ces transitions

représentées comme des oscillateurs dans le modèle, interagissent avec l'oscillation collective des électrons et viennent modifier sa fréquence. Le calcul des densités d'états jointes nous a permis d'associer certains pics du spectre expérimental à une famille de bande inoccupées de diagramme d'énergie. Les calculs *ab-initio* nous renseignent sur les effets de champs locaux présents dans ces composés. Ils ont montré que ces effets sont plus importants dans Ti_2AlC , le long de l'axe \mathbf{c} que dans le plan de base. La comparaison des spectres calculés et expérimentaux montre une tendance similaire quant au décalage de l'oscillation plasma en fonction de l'orientation dans Ti_2AlC .

Les échantillons dont nous disposons nous ont permis d'observer une influence des procédés de synthèse sur les propriétés diélectriques de Ti_2AlC et Ti_2AlN . Ainsi les mesures effectuées à l'aide d'un microscope muni d'un monochromateur et l'application du modèle indique une meilleure conductivité dans les échantillons synthétisés en couches minces dans le cas de Ti_2AlN mais la tendance se trouve être inversée dans le cas de Ti_2AlC . Dans le cas de Ti_2AlN les résultats trouvent leurs origines dans les propriétés de transport et optiques propres aux couches minces métalliques (une synthèse complète a été apportée par F. Abelès [101]). Dans un premier temps il convient de préciser que l'expression de la résistivité totale que l'on utilise encore aujourd'hui et telle que l'a résolue en premier Fuchs [102] et ensuite Sondheimer [103] contient une contribution de la diffusion des électrons de conduction par les phonons et une contribution venant des imperfections du réseau cristallin du métal. Dans les couches minces métalliques, la densité et l'importance des défauts, sont en général plus grands que dans un métal massif impliquant ainsi une résistivité plus importante de couches minces. A cela il faut rajouter les réflexions diffuses des électrons de conduction sur les surfaces des différentes couches qui viennent ajouter un terme de plus dans l'expression de la résistivité totale et qui expliqueraient pourquoi on observe une résistivité plus importante dans Ti_2AlN synthétisé en couches minces.

La situation de Ti_2AlC est différente puisque l'échantillon synthétisé en couches minces est meilleur conducteur. Les raisons à cela sont encore peu comprises. Nous en proposerons deux. Tout d'abord et comme nous l'avons vu les effets de champs locaux le long de l'axe \mathbf{c} de l'échantillon sont très importants, comparé à l'orientation perpendiculaire, et peuvent être à l'origine de cette résistivité "anormale" pour un échantillon massif. Les effets de champs locaux seraient donc moins importants dans cette orientation dans Ti_2AlN . Il serait bon de vérifier ce point par le calcul. La deuxième proposition serait basée sur des arguments thermodynamiques engendrant un taux de défauts/lacunes plus important dans Ti_2AlC en massif. En effet les températures mises en jeu sont clairement différentes et séparées de quelques

centaines de degrés suivant les procédés de synthèses utilisés. Des arguments thermodynamiques nous permettent de dire que plus la température de synthèse est élevée, et plus le taux de lacunes devrait augmenter. Cela donnerait ainsi lieu à des résistivités plus élevées.

Une modulation de composition tout en préservant la structure de ces phases est l'avantage de ces phases et nous l'avons exploité en faisant varier les éléments M, A et X afin d'étudier l'influence de ces variations sur les propriétés diélectriques de ces phases. Une variation de la densité d'électrons libres participant à l'oscillation plasma en fonction de la nature et de la valence des éléments M, A et X a été observée. Ceci est cohérent avec le remplissage électronique des éléments A et M des phases MAX : ainsi la densité d'état au niveau de Fermi est plus importante pour Ti_2GeC et Ti_2SnC que pour Ti_2AlC , et plus importante pour V_2GeC . Les mesures de la durée de vie de l'oscillation plasma effectuées avec le modèle DL corrélé avec la fréquence plasma indique que Ti_2GeC possède les propriétés de conduction les plus favorables comparées aux autres échantillons. Enfin le modèle DL prédit toujours la présence de transitions fortes.

Ces résultats indiquent que les phases MAX sont des matériaux dont les propriétés diélectriques peuvent être modulées en fonction de l'orientation, de la composition et des procédés de synthèse utilisés. L'étude des propriétés de transport d'un milieu exige des méthodes spécifiques et l'estimation du temps de relaxation (temps moyen entre deux collisions) à l'aide d'un modèle de Drude-Lorentz s'est montré très efficace même si une description théorique des propriétés de transport incluant le calcul du temps de relaxation électronique serait souhaitable afin de confirmer ces résultats. Enfin, ces méthodes nous ont permis de coupler l'information microscopique mesurée par des expériences HREELS et ellipsométrie V-UV à des propriétés physiques de transport macroscopique en accord avec les mesures macroscopiques présentes dans la littérature. D'autant plus que ce terme de collision est en général très difficile à prendre en compte directement par le calcul.

A court et moyen terme il reste des problématiques à clarifier : premièrement, une étude couplant analyse structurale et analyse quantitative afin d'étudier le rôle et l'influence des défauts/lacunes sur les propriétés diélectriques aussi bien en couches minces qu'en massif. Pour cela des simulations théoriques, par exemple par la technique des supercellules semble indispensables.

Nous avons vu que les effets de champs locaux et leurs anisotropies sont importants dans les phases MAX. Ces effets sont à l'origine d'un changement de densité d'état au niveau de Fermi. Afin de réduire les divergences expé-

riences/théories, des approximations plus approfondies de calculs prenant en compte la modification du potentiel lié à la création de paire électron-trou ou encore des effets excitonique pourrait s'avérer pertinents.

Enfin et ce n'est, de loin, pas le point le moins intéressant, de nouvelles expériences et calculs résolus en angles permettraient d'obtenir plus d'informations sur cette dispersion de plasmon "anormale" observé et présenté dans le dernier chapitre. Cette propriété est en effet tout à fait atypique dans un carbure tel que Ti_2AlC .

De manière générale les échantillons que nous avons étudiés concernent une partie des phases MAX dans la stoechiométrie 211. Il faudrait envisager une étude systématique des propriétés diélectriques de la famille 312 des phases MAX afin de prétendre dans le futur pouvoir effectuer une ingénierie des propriétés diélectriques de ces composés.

Bibliographie

- [1] J.J Nick, K.K Schweitzer, and P. Luxenberg. Gasphasenabscheidung im system Ti-C-Si. *J. Less Common Metals*, 26 :283, 1972.
- [2] M.W Barsoum, H.-I. Yoo, I.K. Polushina, V.Yu.Rud, Yu.V.Rud, and T.El-Raghy. Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of Ti_3AlC_2 , Ti_4AlN_3 , and Ti_3SiC_2 . *Phys. Rev. B*, 62(15), 2000.
- [3] Y.Zhou and Zhimei Sun. Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics. *Phys. Rev. B*, 61(19) :12570–12573, May 2000.
- [4] Gilles Hug and Evelyne Fries. Full-potential electronic structure of Ti_2AlC and Ti_2AlN . *Phys. Rev. B*, 65 :113104, 2002.
- [5] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky. Die H-Phasen : Ti_2CdC , Ti_2GaC , Ti_2GaN , Ti_2InN , Zr_2InN and Nb_2GaC . *Monatsh. Chem.*, 95 :1004, 1964.
- [6] H. Nowotny. Strukturchemie Einiger Verbindungen der Ubenrgangsmetalle mit dem elementen C, Si, Ge, Sn. *Prog. Solid. State. Chem.*, 2 :27, 1970.
- [7] M.W Barsoum. The $M_{N+1}AX_N$ Phases : A New Class of Solids ; Thermodynamically Stable Nanolaminates. *Prog. Solid. State. Chem.*, 28 :201–281, 2000.
- [8] A. Cottrell. *Chemical Bonding in Transition Metal Carbides*. Institute of Mater., Cambridge, 195.
- [9] M.A. Pietzka and J. C. Schuster. Summary od Constitution Data of the System Al-C-Ti. *J. Phase Equilibra*, 15 :392, 1994.
- [10] W. Jeitschko and H. Nowotny and F. Benesovsky. Die Kristallstruktur von Ti_3GeC_2 -ein neuer Komplexcarbid-Typ. *Monatsh. fur Chem.*, 98 :2401, 1967.
- [11] C. J. Rawn, M.W. Barsoum, T.El-Raghy, A.Procopio, C. M. Hoffman, and C. Hubbard. Structure of Ti_4AlN_{3-X} a layered $M_{n+1}AX_n$ Nitride. *Mater. Res. Bull. in press*.

- [12] T. El-Raghy, A.Zavaliangos, M.W Barsoum, and S Lalidinidi. Damage Mechanisms Around Hardness Indentations in Ti_3SiC_2 . *J.Am. Ceram.Soc.*, 80 :513–16, 1997.
- [13] J.Pflüger, J.Fink, W.Weber, and K.-P. Bohnen. Dielectric properties of TiC_x , TiN_x , VC_x , and VN_x from 1.5 eV to 40 eV determined by electron-energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 30(3) :1155, August 1984.
- [14] L. Chaput and G. Hug and P. Pécheur and Hubert Scherrer. Anisotropy and thermopower in Ti_3SiC_2 . *Phys. Rev. B*, 71(121104), 2005.
- [15] G. Hug, M. Jaouen, and M. W. Barsoum. X-ray absorption spectroscopy, EELS, and full-potential augmented plane wave study of the electronic structure of Ti_2AlC , Ti_2AlN , Nb_2AlC and $(\text{Ti}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_2\text{AlC}$. *Phys. Rev. B*, 71 :024105, 2005.
- [16] D. Music, Z. Sun, A. A. Voevodin, and J. M Schneider. Ab initio study of basal slip in Nb_2AlC . *J. Phys : Condens. Matter*, 18 :4389–4395, 2006.
- [17] A. Grechnev, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, U. Jansson, and O.Wilhemsson. Layered compound Nb_3SiC_2 predicted from first-principles theory. *Applied Physics Letters*, 85(15) :3071, 2004.
- [18] Z. Sun, R. Ahuja, S. Li, and J. M Schneider. Structure and bulk modulus of M_2AlC (M=Ti, V, and Cr). *Applied Physics Letters*, 83(5) :899, 2003.
- [19] G. Hug. Electronic structures of and composition gaps among the ternary carbides Ti_2MC . *Phys. Rev. B*, 74 :184113, 2006.
- [20] T. El-Raghy, M. W. Barsoum, A.Zavaliangos and S Lalidinidi. Processing and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 , Part II : Effect of Grain Size and Deformation Temperature. *J. Amer. Cer. Soc.*, 82 :2855–2859, 1999.
- [21] M. Radovic and M. W. Barsoum and T. El-Raghy and J. Seidensticker and S. Wiederhorn. Tensile Properties of Ti_3SiC_2 in the 25-1300 °C Temperature Range. *Acta Met.*, 48 :453–459, 2000.
- [22] T. G. Nieh, C. M. McNally, and J. Wadsworth. Superplastic Properties of a Fine-grained Yttria-Stabilized Tetragonal Polycrystal of Zirconia. *Scrip. Met.*, 22 :1297, 1988.
- [23] L. A. Xue and I-W. Chen. Superplastic Alumina at Temperatures below 1300 °C Using Charge Compensating Dopants. *J. Amer. Cer. Soc.*, 79 :233, 1996.

- [24] T. G. Langdon. *Superplasticity in Aerospace Materials II*. Metals and Materials Society, 1990.
- [25] V. Petrenko and R. Whitworth. *Physics of Ice*. Oxford Univ. Press, 1999.
- [26] E. Orowan. A Type of Plastic Deformation New In Metals. *Nature*, 149 :463, 1942.
- [27] J. B. Hess and C.S. Barrett. Structure and Nature of Kink Bands in Zinc. *Trans. AIME*, 185 :599, 1949.
- [28] M.W Barsoum and T. El-Raghy. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A(1857), 2000.
- [29] N. Tzenov and M.W Barsoum. *J.Am. Ceram.Soc.*, 83 :825–32, 2000.
- [30] Michel W. Barsoum, Tamer. El-Raghy, and Linus U. J. T. Ogbuji. Oxidation of Ti_3SiC_2 in Air. *J. Electrochem. Soc.*, 144(7), July 1997.
- [31] M.W Barsoum, N. Tzenov, A. Procopio, T. El Raghy, and M. Ali. Oxidation of $Ti_{n+1}AlX_n$ ($n=1-3$ and $X=C, N$). Experimental Results. *J. Electrochem. Soc.*, 148(8) :C551–C562, 2001.
- [32] X.H Wang and Y.C Zhou. High temperature oxidation of Ti_2AlC in air. *Oxidat. Metals*, 59 :303–320, 2003.
- [33] M. Sundberg, G. Malmqvist, A. Magnusson, and T. El-Raghy. Alumina forming high temperature silicides and carbides. *Ceramics International*, 30 :1899–1904, 2004.
- [34] M. W. Barsoum, T. El Raghy, C. J. Rawn, W. D. Porter, H. Wang, A. Payzant, and C. Hubbard. Thermal Properties of Ti_3SiC_2 . *J. Phys. Chem. Solids*, 60 :429–439, 1999.
- [35] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, C. Rawn, W. D. Porter, and H. Wang. Electrical and Thermal Properties of Ti_2AlC . *Submitted for publication*.
- [36] M. W Barsoum, C. J. Rawn, T. El-Raghy, A. Procopio, W. D. Porter, H. Wang, and C. R. Hubbard. Thermal properties of Ti_4AlN_3 . *Journal of Applied Physics*, 87 :8407–14, 2000.
- [37] M. W. Barsoum, T. El-Raghy, W. D. Porter, H. Wang, J. C. Ho, and S. Chakraborty. Thermal Properties of Nb_2SnC . *J. Appl. Phys.*, in press.
- [38] L. G. Radosevitch and W. S. Williams. Phonons Scattering by Conduction Electrons and by Lattice Vacancies in Carbides of the Transitions Metals. *Phys. Rev.*, 188 :770, 1969.

- [39] R. E. Taylor. Thermal Conductivity of ZrC at High Temperatures. *J. Amer. Cer. Soc.*, 45 :345, 1962.
- [40] N. Ashcroft and N. Mermin. *Solid State Physics*. 1976.
- [41] W. J. J. Wakelkamp and F. J. Van Loo and R. Metselaar. Phase Relations in the Titanium-Silicon-Carbon System. *J. Europ. Cer. Soc.*, 8 :135, 1991.
- [42] M.W Barsoum, G. Yaroschuck, and S.Tyagi. *Scripta. Mater.*, 37 :1583–91, 1997.
- [43] T. El-Raghy, S. Chakraborty, and M. W. Barsoum. Synthesis and Characterization of Hf₂PbC, Zr₂PbC and M₂SnC (M=Ti, Hf, Nb or Zr). *J. Europ. Cer. Soc.*, in press.
- [44] A.T. Procopio, T. El-Raghy, and M.W. Barsoum. Synthesis of Ti₄AlN₃ and Phase Equilibria in the Ti-Al-N System. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 31A, February 2000.
- [45] H-I. Yoo, M. W. Barsoum, and T. El-Raghy. Ti₃SiC₂ Has Negligible Thermopower. *Nature*, 407 :581–82, 2000.
- [46] M. W. Barsoum, D. Brodtkin, and T. El-Raghy. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scrip. Met. et. Mater.*, 36 :535, 1997.
- [47] T. Hirano and M. Kaise. Electrical Resistivities of Single-Crystalline Transition-Metal Disilicides. *J. Appl. Phys.*, 68 :627, 1990.
- [48] T. Berlincourt. Hall Effect, Resistivity and Magnetoresistivity of Th, U, Zr, Ti and Nb. *Phys. Rev.*, 114 :969, 1959.
- [49] W. S. Williams. *Phys. Rev. A*, 135 :505, 1964.
- [50] F. A Modine and M. D. Foegelle and C. B. Finch and C. Y. Allison. Electrical Properties of Transition Carbides of Group IV. *Phys. Rev. B*, 40 :9558, 1989.
- [51] L. Chaput and G. Hug and P. Pécheur and Hubert Scherrer. Thermopower of the 312 MAX phases Ti₃SiC₂, Ti₃GeC₂, and Ti₃AlC₂. *Phys. Rev. B*, 75(035107), 2007.
- [52] H. V Atkinson and S. Davies. Fundamental aspect of hot isostatic pressing : an overview. *Metallurgical and Materials Transactions*, 31A, December 2000.
- [53] H. Überall. High energy interference effect Bremsstrahlung and pair production in crystal. *Phys. Rev.*, 103 :1055, 1956.

- [54] Alloyeau Damien. *Etude quantitative par microscopie électronique des nanoparticules de CoPt : croissance et effets de taille sur les phénomènes ordre-désordre*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [55] P. Drude. Bestimmung der optischen constanten der metalle. *Ann. Phys.*, 39 :481, 1890.
- [56] P. Drude. Ueber die gesetze der reflexion und brechung des lichtes an der grenze absorbirender krystaller. *Ann. Phys.*, 32 :584, 1887.
- [57] D.E. Aspnes et A. A. Studna. High precision scanning ellipsometer. *Applied Optics*, 14 :220, 1975.
- [58] B. Dré villon and J. Perrin and R. Marbot and A. Violet and J.L Darby. A fast polarization modulated ellipsometer. *Rev. Scientific Instr.*, 3 :53, 1982.
- [59] P. Drude. Ueber Oberflächenschichten. II Teil. *Ann. Phys. Chem. N. F.*, 36 :865–897, 1889.
- [60] D.E. Aspnes. Approximate solution of ellipsometric equations for optically biaxial crystals. *J. Opt. Soc. Am.*, 70(10) :1275, October 1980.
- [61] R.M. A. Azzam and N.M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North Holland, 1977.
- [62] Jr G.E Jellison and J.S. Baba. Pseudodielectric functions of uniaxial materials in certain symmetry directions. *J. Opt. Soc. Am. A*, 23(2) :468, February 2006.
- [63] M. Inokuti. Inelastic Collisions of Fast Charged Particules with Atoms and Molecules. The Bethe Theory Revisited. *Rev. Mod. Phys*, 43 :297–346, 1971.
- [64] Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. 1996.
- [65] P. Schattschneider. *Phil. Mag. B*, 47 :555–560, 1983.
- [66] B. Rafferty, S. Pennycook, and L. Brown. *Journal of Electron Microscopy*, 49 :517, 2000.
- [67] R.H. French, H.Mülle jeans, and D. J. Jones. Optical properties of aluminium oxide : determined from vacuum ultraviolet and electron energy-loss spectroscopy. *J.Am. Ceram.Soc*, 81(10) :2549–57, 1998.
- [68] Frederick Wooten. *Optical properties of solids*. Academic Press, 1972.
- [69] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall. Optical properties of aluminium. *Physical Review*, 132(5) :1918–1928, 1963.

- [70] H. Bross. Pseudopotential theory of the dielectric function of all the volume plasmon dispersion. *J. Phys. F*, 8(12) :2631–2649, 1978.
- [71] O. Wilhelmsson and J.-P. Palmquist et al. Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti-Al-C system by DC magnetron sputtering. *Journal of crystal growth*, 291 :290–300, 2006.
- [72] T. Joelsson, A. Hörling, J. Birch, and L. Hultman. Single crystal Ti_2AlN thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :111913, 2005.
- [73] H. Höglberg, L. Hultman, J. Emmerlich, T. Joelsson, P. Elkund, J. M. Molina-Aldareguia, J.-P. Palmquist, O. Wilhelmsson, and U. Jansson. Growth and characterisation of max-phase thin films. In *Surface & coatings technology*, volume 193, pages 6–10. AEPSE 2003, Elsevier, September 2005.
- [74] M. Beckers and N. Schell and R. M. S. Martins and A. Mücklich and W. möller. The influence of the growth rate on the preferred orientation of magnetron sputtered Ti-Al-N thin films studied by in situ x-ray diffraction. *Journal of Applied Physics*, 98(044901), 2005.
- [75] J. Emmerlich. Electrical resistivity of TiAC (A=Si, Ge, Sn) thin films. *J. Mater. Res.*, 22(2279), 2007.
- [76] O. Wilhelmsson and al. Structural, electrical and mechanical characterization of magnetron-sputtered V-Ge-C thin films. *Acta. Mat.*, 56 :2563–2569, 2008.
- [77] R. M. Martin. *Electronic Structure : Basics Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [78] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136(864-871), 1964.
- [79] W. Kohn et L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 41 :7892–7896, 1965.
- [80] K. Schwartz, P. Blaha, and G. K. H. Madsen. *Comp. Phys. Comm*, 147(71), 2002.
- [81] D. J. Singh. *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW method*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [82] D. D Koeling and G. O. Arbman. *J. Phys. F*, 5 :2041, 1975.
- [83] O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, 12 :3060, 1975.
- [84] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh. *SSC*, 114 :15, 2000.
- [85] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwartz, and L. Nordström. *Phys. Rev. B*, 64 :195134, 2001.
- [86] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties*. Karlheinz Schwarz, Wien, Austria, 2002.

- [87] C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo. Linear optical properties of solids within the full potential linearized augmented plane wave method. *Cond. Mat.*, 2523 A, 2004.
- [88] B.J. Austin, V. Heine, and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 127(1) :276–282, 1962.
- [89] N. Troullier and J.L. Martins. *Solid State Commun*, 74 :613, 1990.
- [90] A. Zangwill and P. Soven. *Phys. Rev. A*, 21 :1561, 1980.
- [91] E. Runge and E. K. U. Gross. *Physical Review Letters*, 52 :997, 1984.
- [92] M. A. L. Marques and E. K. U. Gross. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 55 :427, 2004.
- [93] M. Petersilka, U.J. Gossmann, and E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :1212, 1996.
- [94] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, 8th edition, 2005.
- [95] R. Daling, W. van Haeringen, and B. Farid. *Phys. Rev. B*, 45 :8970, 1992.
- [96] K. Sturm. *Physical Review Letters*, 40 :1599, 1978.
- [97] S. G. Louie, J. Chelikowsky, and M. L. Cohen. *Physical Review Letters*, 34 :155, 1975.
- [98] S. L. Adler. *Phys. Rev.*, 126 :413, 1962.
- [99] N. Wiser. *Phys. Rev.*, 129 :62, 1963.
- [100] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio. *Rev. Mod. Phys.*, 74 :601–659, 2002.
- [101] *Propriétés de transport et optique des couches minces métalliques*, number 2-3. Journal de physique, 1968.
- [102] K. Fuchs. *Proc. Camb. Phi. Soc.*, 34 :100, 1938.
- [103] E. H. Sondheimer. *Adv. in Physics*, 1 :1, 1952.