Classification
Physics Abstracts
73.60D — 78.65

Contribution à la détermination de la structure électronique d'alliages métalliques amorphes $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ par spectroscopie optique (*)

J. Rivory, J. M. Frigerio et J. P. Rebouillat (**)

Laboratoire d'Optique des Solides (***), Université Pierre-et-Marie-Curie,
4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

(**) Laboratoire Louis-Néel, 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 3 juillet 1981, accepté le 2 octobre 1981)

Résumé. — Les échantillons de $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ amorphes sont préparés par pulvérisation cathodique triode d'une cible d'alliage de composition déterminée. L'épaisseur des dépôts étudiés varie de quelques centaines d'angströms à plusieurs microns. L'homogénéité en épaisseur est très bonne, même pour les échantillons très minces. La constante diélectrique est déterminée soit à partir des mesures de réflexion et de transmission en incidence normale pour les échantillons semi-transparents, soit à partir des mesures de réflexion en utilisant la transformation de Kramers-Kronig pour les échantillons opaques. Le domaine spectral étudié va de $50\ \mu$ à $0,2\ \mu$.

Les spectres optiques montrent en particulier un pic d'absorption vers 3,5 eV, qui doit être dû à des transitions entre la sous-bande d du cuivre (déplacée vers les grandes énergies de liaison par rapport à sa position dans le métal pur) et le niveau de Fermi. Ces résultats sont en bon accord avec les mesures de photoémission de Oelhafen *et al.*

Abstract. — Amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ samples were prepared by sputtering from an alloy target. The film thicknesses are ranging from a few hundred of angströms to several micrometers. The thickness homogeneity is very good, even for very thin films. The complex dielectric constant is determined from reflectance and transmittance measurements for semi-transparent films, from reflectance measurements only using Kramers-Kronig analysis for opaque samples. The optical results concern $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ alloys between $50\ \mu\text{m}$ and $0.2\ \mu\text{m}$. The optical spectra show in particular, an absorption peak around 3.5 eV, which could be due to transitions starting from the Cu partial d-band, shifted towards higher binding energies with respect to its position in pure Cu. These results are in good agreement with U.P.S. measurements by Oelhafen *et al.*

1. **Introduction.** — Les alliages métalliques amorphes Cu-Zr appartiennent à la famille d'alliages entre un métal de transition du début d'une série et un métal de transition de la fin d'une série. Leur domaine d'existence sous forme amorphe est compris entre environ 30 et 60% de cuivre; les phases cristallines existant dans cet intervalle de composition correspondent à des composés intermétalliques $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$, CuZr , CuZr_2 .

Auparavant, nous avons étudié les propriétés optiques d'une autre famille d'alliages métalliques amorphes du type métal de transition-métalloïde (Co-P,

Ni-P [1, 2]). Nous avons pu montrer que les propriétés optiques pouvaient s'interpréter dans le cadre d'un modèle de structure électronique supposant une hybridation des électrons d du métal de transition avec les électrons p du phosphore. Nous avons également mis en évidence une analogie entre les propriétés optiques des alliages amorphes et celles des composés cristallins Co_2P et Ni_3P , suggérant un ordre atomique local similaire dans les deux cas. Nous avons déduit de ces résultats qu'une étude optique des alliages $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ permettrait de dégager pour cette deuxième famille d'alliages amorphes un modèle de structure électronique.

2. Préparation et caractérisation des échantillons. —

2.1 DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL (Fig. 1). — Les échantillons sont des couches minces préparées par pulvérisation cathodique. L'équipement comprend un bâti standard Alcatel équipé d'une pompe à diffusion Edwards munie d'un piège à azote liquide. L'enceinte

(*) Cet article a été présenté au Congrès de la Société Française de Physique (Clermont-Ferrand, juillet 1981) dans le cadre du Colloque « Verres et Amorphes ».

This article was presented at the Meeting of the French Physical Society (Clermont-Ferrand, July 1981) at the Symposium on « Glass and Amorphous Materials ».

(***) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 462.

Fig. 1. — Dispositif expérimental : c_1 : cible à pulvériser ; c_2 : cible en attente ; cc : cache-cible ; pc : plateau porte-cible ; s_1 : substrat ; s_2 : substrats en attente ; ps : porte-substrat rotatif ; m : magasin à substrats ; f : filament ; a : anode ; b_1 : bobine du canon à plasma ; l : ligne de force du plasma ; b_2 : bobinage de concentration du plasma ; n : noyau de fer doux.

[Experimental set-up : c_1 : target to be sputtered ; c_2 : waiting-target ; cc : target shutter ; pc : target holder ; s_1 : substrate ; s_2 : waiting substrates ; ps : rotating substrate holder ; m : storage of substrates ; f : filament ; a : anode ; b_1 : plasma gun coil ; l : plasma field line ; b_2 : plasma concentrating coil ; n : soft-iron magnet.]

de pulvérisation contient d'une part un canon Triode Alcatel et d'autre part un système multicathode et un porte-substrat tournant qui ont été conçus et réalisés au Laboratoire Louis-Néel à Grenoble.

Le système multicathode est constitué d'un plateau horizontal en cuivre refroidi à l'eau, d'un cache-cible et d'un système de concentration du plasma. Sur le plateau en cuivre, quatre emplacements sont prévus pour quatre cibles différentes, le contact thermique se faisant généralement au moyen d'un joint liquide indium-gallium. Le cache-cible associé permet de dégager à volonté l'une ou l'autre des cibles et de la présenter dans le plasma, par simple rotation du plateau porte-cible et sans avoir à ouvrir l'enceinte. Le plasma est concentré à la sortie du canon triode par une bobine de champ magnétique placée à l'extérieur de l'enceinte et munie d'un noyau de fer doux qui traverse la paroi de l'enceinte et qui vient frôler l'arrière du plateau porte-cible, perpendiculairement à celui-ci.

En regard de la cible, le porte-substrat présente trois particularités intéressantes :

- i) Il est à température variable, de l'azote liquide à des températures supérieures à l'ambiante.
- ii) Il est rotatif : sa vitesse de rotation de 40 tours par minute et son axe de rotation décalé par rapport à l'axe de la cible favorisent la fabrication de dépôts homogènes en épaisseur et en composition chimique, même dans le cas où la cible est composite.
- iii) Un système original permet de changer de substrats en cours d'expérience. Un magasin vient alimenter le porte-substrat en substrats vierges, tandis qu'un

deuxième magasin reçoit les substrats après dépôt. Le contact thermique entre substrat et porte-substrat est habituellement réalisé au moyen de graisse à basse tension de vapeur.

Ce système autorise la fabrication de dépôts successifs sans avoir à ouvrir l'enceinte de pulvérisation, tout en permettant de modifier l'un des paramètres de travail, par exemple température du substrat ou épaisseur.

2.2 CARACTÉRISATION ET MESURES. — Les dépôts sont faits à température ambiante sur des supports de silice ou de verre soigneusement polis. L'adhérence étant très bonne pour les épaisseurs inférieures au micron, il n'est pas possible de décoller la couche de son support avec du collodion, nous avons donc été amenés à effectuer simultanément des dépôts sur collodion et sur NaCl de manière à pouvoir étudier la structure de nos échantillons en microscopie et diffraction électroniques. Nous n'avons pas observé de différences entre les dépôts sur collodion et sur NaCl. Les échantillons dans tous les cas sont amorphes. La figure 2 montre l'enregistrement densitométrique du cliché de diffraction électronique d'un alliage $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, où l'on voit essentiellement le 1^{er} anneau diffus centré

à θ_m tel que $K = \frac{4 \sin \theta_m}{\lambda} = 2,70 \text{ \AA}^{-1}$.

Fig. 2. — Enregistrement densitométrique du diagramme de diffraction électronique d'un alliage $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ amorphe.

[Microdensitometer analysis of the electron diffraction pattern of an amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ alloy.]

L'épaisseur des échantillons minces (moins de 800 Å) est déterminée par interférences de rayons X (franges de Kiessig) avec une précision de quelques angströms [3]. Pour les échantillons épais, on utilise, si cela est nécessaire, un talystep. Nous avons vérifié optiquement que, grâce à notre porte-échantillon tournant, l'homogénéité en épaisseur des échantillons minces est très bonne sur toute la surface utile (30 × 20 mm).

Des mesures optiques de réflexion et de transmission sont effectuées à l'air en incidence quasi normale entre 0,2 et 2,5 μm sur un spectrophotomètre Cary 14 ; des mesures sont également effectuées sur les échantillons

opaques, en réflexion dans l'infrarouge lointain entre 2,5 et 50 μm sur un Perkin-Elmer 580B, ainsi qu'en ellipsométrie à quelques longueurs d'onde dans le visible.

Pour les couches semi-transparentes, la connaissance du facteur de réflexion R et de transmission T , ainsi que celle de l'épaisseur, permettent de déterminer les parties réelle n et imaginaire k de l'indice complexe $\tilde{n}$, reliées à la constante diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}$ par :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 - i\epsilon_2 = (n - ik)^2.$$

Pour les échantillons opaques, nous utilisons la transformation de Kramers-Kronig qui relie R au déphasage à la réflexion ∂_R , à condition que R soit connu pour des fréquences ω allant de zéro à l'infini. Le domaine de mesure étant nécessairement fini, nous avons choisi dans l'ultraviolet un prolongement analytique pour R en ω^{-s} ; s est un paramètre positif qui est déterminé par ajustement à une longueur d'onde où n et k sont connus par exemple par ellipsométrie [4].

3. Absorption optique dans l'alliage $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.

3.1 DESCRIPTION DES RÉSULTATS. — Sur la figure 3 nous avons représenté le spectre d'absorption optique ϵ_2/λ d'un alliage amorphe $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ entre 0,5 et 6 eV. Dans ce cas, ce spectre reflète essentiellement les structures de la densité des états occupés. Nous remarquons l'aspect très peu contrasté de ce spectre, que nous allons comparer à celui du cuivre pur et du zirconium pur (Fig. 4). Aux énergies inférieures à 2,5 eV, on observe une large structure, probablement formée de deux maxima difficilement résolus, qui ressemble beaucoup à l'absorption optique du Zr pur dans cette même région. Au-dessus de 2,5 eV commence une nouvelle bande d'absorption, également très large, dont le maximum se situe vers 3,5 eV. Cette deuxième structure, qui s'étend jusqu'à 5 eV au moins, ne présente pas la même forme que celle que l'on observe dans cette gamme spectrale dans le cuivre pur et qui représente l'absorption due aux transitions interbandes dont le seuil correspondant à des transitions entre le haut de la bande d et le niveau de Fermi, se situe à 2,1 eV.

Fig. 3. — Absorption optique ϵ_2/λ en fonction de l'énergie d'un alliage amorphe $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$.

[Optical absorption ϵ_2/λ versus energy for an amorphous $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ alloy.]

Fig. 4. — Absorption optique ϵ_2/λ en fonction de l'énergie d'un film de zirconium pur (—) et d'un film de cuivre pur (·····).

[Optical absorption ϵ_2/λ versus energy for pure zirconium (—) and pure copper (·····).]

Dans le cas des alliages $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, il est difficile de mettre en évidence la contribution des électrons de conduction à l'absorption optique, car on s'attend à la présence d'états d au voisinage immédiat du niveau de Fermi, donc à l'existence de transitions interbandes de très faibles énergies. Les mesures de réflectivité effectuées sur les échantillons épais entre 0,5 et 0,025 eV ne montrent pas de nouvelles structures; l'absorption optique reste à peu près constante avec une valeur pour ϵ_2/λ de l'ordre de $28 \mu^{-1}$. On peut remarquer que cette valeur est voisine de celle que l'on peut déduire des mesures électriques ($30 \mu^{-1}$) à condition d'assimiler conductivité électrique et conductivité optique à fréquence nulle [5]; la résistivité électrique des alliages amorphes $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ est d'environ $250 \mu\Omega \cdot \text{cm}$.

3.2 DISCUSSION. — Le spectre optique que nous venons de décrire se compose de deux contributions superposées : à basses énergies, celle d'un ensemble de transitions qui, en raison de l'analogie des spectres, proviennent certainement de la sous-bande d du zirconium, dont la largeur dans le métal pur est d'environ 3,9 eV [6]; au-dessus de 2,5 eV, celle d'un ensemble de transitions qui doivent provenir de la sous-bande d du cuivre. Nos mesures optiques suggèrent donc un modèle de structure électronique dans lequel les sous-bandes d des deux constituants sont en première approximation séparées.

Cette interprétation est en accord avec des mesures de photoémission effectuées sur des échantillons obtenus par trempe à partir de l'état liquide [7, 8], qui montrent que la densité d'états d au niveau de Fermi est essentiellement due au zirconium, alors que la deuxième structure, située à 3,5 eV au-dessous du niveau de Fermi pour la composition $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, est due à la densité d'états d partielle du cuivre dont le centre de gravité est déplacé par rapport à sa position dans le cuivre pur. Ces mesures montrent également que la largeur de la sous-bande d du cuivre a diminué dans l'alliage amorphe et que la densité d'états partielle est réduite à un simple maximum. Le déplacement

du centre de la bande peut être déduit du déplacement des niveaux profonds mesuré par XPS, par analogie avec les résultats obtenus sur les alliages Pd-Zr [9]. Il est de l'ordre de 0,8 eV pour le cuivre dans le sens d'un éloignement du niveau profond par rapport au niveau de Fermi dans l'alliage; un déplacement en sens contraire mais plus faible est mesuré pour la sous-bande d du zirconium. Par nos mesures optiques, il n'est pas facile de mettre en évidence ces déplacements; cependant, en comparant les figures 3 et 4, on voit que la contribution des transitions partant de la sous-bande d du cuivre débute à plus haute énergie dans l'alliage que dans le métal pur : environ 2,5-2,6 eV au lieu de 2-2,1 eV.

Des calculs de densité d'états pour les composés intermétalliques [10] CuZr_2 , et un hypothétique Cu_3Zr_2 semblent montrer que cette structure de bandes d séparées existe également dans les composés

cristallins; cependant, si le déplacement du centre de la sous-bande d du cuivre est très voisin de celui observé dans les alliages amorphes, la forme de la densité d'états partielle est différente : elle garde le dédoublement caractéristique du cuivre pur dans le composé intermétallique. Donc, s'il y a de grandes analogies entre composé intermétallique et alliage amorphe de même concentration, il faut cependant s'attendre à des différences, comme le montrent les résultats de mesure de chaleur spécifique pour des concentrations en cuivre inférieure à 50% [11]. Pour notre part, des mesures optiques sont en cours sur les alliages $\text{Cu}_x\text{Zr}_{1-x}$ pour les compositions autres que $x = 0,5$ et sur les composés intermétalliques existant dans le domaine d'obtention des alliages métalliques amorphes, pour préciser ces différences.

Ce travail a bénéficié de l'aide financière de la D.R.E.T. par la convention 79/440.

Bibliographie

- [1] RIVORY, J. et BOUCHET, B., *J. Phys. F : Metal Phys.* **9** (1979) 327.
- [2] RIVORY, J., BOUCHET, B. et BERTRAND, Y., *J. Physique Colloq.* **41** (1980) C8-430.
- [3] UMRATH, W., *Z. Angew. Phys.* **22** (1967) 406.
- [4] ROESSLER, D. M., *Br. J. Appl. Phys.* **17** (1966) 1313.
- [5] THÈYE, M. L., *Phys. Rev. B* **2** (1970) 3060.
- [6] IYAKUTTI, K., MAJUMDAR, C. K., RAO, R. S. et DEVANATHAN, V., *J. Phys. F : Metal Phys.* **6** (1976) 1639.
- [7] AMAMOU, A. et KRILL, G., *Solid State Commun.* **28** (1978) 957.
- [8] OELHAFEN, P., HAUSER, E., GÜNTHERODT, H.-J. et BENNEMANN, K. H., *Phys. Rev. Lett.* **43** (1979) 1134.
- [9] HAGUE, C. F., FAIRLIE, R. H., TEMMERMAN, W. M., GYORFFY, B. L., OELHAFEN, P. et GÜNTHERODT, H.-J., *J. Phys. F : Metal Phys.* **11** (1981) L 95.
- [10] OELHAFEN, P., HAUSER, E. et GÜNTHERODT, H.-J., *Solid State Commun.* **35** (1980) 1017.
- [11] GAROCHE, P., Thèse d'état, Orsay (1981).