

SCHMITT

Numéro ordre C.N.R.S.  
A.O

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE  
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE  
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Elias AL-KHOURY NEMEH

SUJET

**ETUDE PAR PHOTOEMISSION U.V  
DE LA STRUCTURE ELECTRONIQUE  
DES FACES (110) ET (100)  
DU MOLYBDENE**

---

Soutenue le 13 Octobre 1975 devant la commission d'Examen

Président

MM. J. FRIEDEL

Examineurs

R. KERN  
J.C. BARBIER  
Mme F. CYROT-LACKMANN  
R. CINTI  
B.K. CHAKRAVERTY

2019年12月31日

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

---

M. Michel SOUTIF : Président  
M. Gabriel CAU : Vice-président

---

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mie	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Séméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

#### PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique
	CRABBE Pierre	CERMO
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elle	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

#### MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

#### CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

Fait à Saint Martin d'Hères, OCTOBRE 1974 .

## REMERCIEMENTS

---

Au seuil de ce mémoire, je suis heureux de remercier tous ceux qui m'ont aidé à le mener à bien.

En premier lieu, Monsieur B.K. CHAKRAVERTY, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Directeur du Groupe des Transitions de Phases, pour m'avoir accueilli depuis mon arrivée en France au sein du groupe de recherche qu'il dirige, pour m'avoir constamment encouragé et fait profiter de ses connaissances théoriques. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

Je prie Monsieur le Professeur J. FRIEDEL, Directeur du Laboratoire de Physique des Solides d'Orsay d'accepter mes remerciements pour l'honneur qu'il me fait, malgré ses nombreuses occupations, de venir présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur R. KERN et Monsieur le Professeur J.C. BARBIER, pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Mes remerciements vont à Mme F. CYROT-LACKMANN, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à Monsieur R. CINTI, Chargé de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé mon travail de recherche, et m'a constamment aidé. Si ce mémoire a pu voir le jour, c'est grâce à son aide constante et amicale.

Je tiens à remercier aussi Monsieur NGUYEN T.T. Anh, Chargé de recherche au C.N.R.S., qui m'a aidé et m'a fait part de son expérience ; Monsieur M. AVIGNON qui m'a fait profiter de ses connaissances théoriques et Mademoiselle M.C. DESJONQUERES pour les discussions fructueuses que j'ai eues avec elle.

Les techniciens du Groupe des Transitions de Phases m'ont apporté une aide efficace. Je prie en particulier Monsieur R. BILLAT et Monsieur M. BROZY de croire à l'expression de ma profonde et amicale gratitude.

Je remercie également le personnel du C.R.O.U. S. de Grenoble pour tous les services qu'il n'a cessé de me rendre, en particulier, Mesdames J. PHILIBERT et N. MATICHARD pour leur gentille amabilité.

J'associe dans une même amicale pensée tous mes camarades et amis du laboratoire et de Grenoble qui ont contribué indirectement à l'aboutissement de ce travail.

Je prie Madame R. MAIO d'accepter mes remerciements pour le soin et la rapidité avec lesquels elle a assuré la dactylographie de ce mémoire ; que Madame J. TREVISSON, qui a assumé le tirage et la reliure, soit ici également remerciée.

TABLE DES MATIERES

	<u>P.</u>
<u>INTRODUCTION</u> .....	1
<u>CHAPITRE I . STRUCTURE ELECTRONIQUE DU MOLYBDENE</u> .....	7
I.1. LA BANDE "d" DES METAUX DE TRANSITION .....	8
I.1.1. Généralités .....	8
I.1.2. Caractéristiques de la bande "d" .....	11
I.1.3. Caractéristiques de la densité d'états ..	16
I.2. LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU MOLYBDENE .....	17
I.2.1. Les états de "volume" .....	19
I.3. LES ETATS DE SURFACE .....	31
I.3.1. Les états de Cambridge .....	31
I.3.2. La surface en liaisons fortes .....	37
<u>CHAPITRE II - LA PHOTOEMISSION ET LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES</u> <u>SOLIDES</u> .....	45
II.1. GENERALITES .....	46
II.2. LE MODELE SEMI-PHENOMENOLOGIQUE .....	50

II.2.1. Absorption optique et excitation des électrons .....	52
II.2.1.1. Réflexion et absorption .....	52
II.2.1.2. Excitation optique .....	54
II.2.2. Le transport des électrons excités vers la surface .....	62
II.2.3. L'évasion des photoélectrons dans le vide .....	63
II.3. METHODE D'INTERPRETATION .....	64
II.3.1. Transitions directes .....	65
II.3.2. Transitions non directes .....	67
II.3.3. Emission de surface .....	68
II.3.4. Photoémission directionnelle .....	68
II.4. DISCUSSION .....	70
II.5. LES THEORIES MICROSCOPIQUES .....	70
II.6. CONCLUSION .....	77
<u>CHAPITRE III - APPAREILLAGE EXPERIMENTAL</u> .....	79
III.1. NECESSITES TECHNIQUES DE L'ETUDE .....	80
III.2. APPAREILLAGE .....	81

III.2.1. Le bâti ultra-vide .....	81
III.2.2. Système de contrôle et porte-échantillon .....	83
III.2.3. Sources de photons .....	84
III.2.3.A. La lampe Huffman .....	84
III.2.3.B. La lampe Damany .....	87
III.2.4. Le monochromateur .....	88
III.2.5. L'analyseur d'électrons .....	91
III.2.6. Le système de détection de signal (le comptage des impulsions) .....	93
III.3. PERFORMANCES DES SOURCES U.V. ....	95
III.4. MISE AU POINT DE L'ANALYSEUR - RESOLUTION .....	98
III.5. MODE OPERATOIRE .....	103
<u>CHAPITRE IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX - INTERPRETATION</u> .....	107
IV.1. PLAN DE L'EXPOSE .....	108
IV.2. ECHANTILLONS .....	109
IV.3. PREPARATION D'UNE SURFACE PURE .....	109

IV.4. PHOTOEMISSION NON DIRECTIVE SUR Mo (100) ...	113
IV.4.1. <i>Surface propre</i> .....	113
IV.4.2. <i>Effet des gaz résiduels</i> .....	116
IV.5. PHOTOEMISSION NON DIRECTIVE SUR Mo (110) ...	118
IV.6. PHOTOEMISSION DIRECTIVE SUR LA FACE (100) ...	122
IV.7. PHOTOEMISSION DIRECTIVE SUR LA FACE (110) ...	127
DISCUSSION .....	133
CONCLUSION .....	147
ANNEXE .....	151
BIBLIOGRAPHIE .....	159

INTRODUCTION

Nous avons entrepris cette étude expérimentale dans le but d'apporter des éléments de réponse à la question très actuelle, concernant l'existence éventuelle d'états de surface intrinsèques sur les métaux de transition. Ce but est extrêmement intéressant car la connaissance exacte de la structure électronique des surfaces métalliques est loin d'être acquise, et c'est dans cette connaissance que réside le secret de pratiquement tous les phénomènes de surface : adsorption, catalyse, diffusion de surface, épitaxie, etc...

Pour cela, nous avons choisi :

A - UN CORPS A ETUDIER : LE MOLYBDENE. Le choix de ce matériau nous étant dicté par trois raisons principales :

1 - C'est un métal déjà bien étudié par diffraction d'électrons lents et par spectroscopie Auger <sup>(1, 2)</sup>. On connaît donc la méthode à employer pour obtenir des surfaces cristallines bien définies <sup>(3,4)</sup>, et propres.

2 - Sa structure de bande est bien connue. Ce qui, nous le verrons plus loin, sera précieux pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

3 - Il est assez réactif avec les gaz simples <sup>(4)</sup>. Ce fait nous permettant d'envisager l'effet de l'adsorption de ces gaz sur les états de surface et ouvrant le champ à une étude ultérieure sur l'adsorption, considérée du point de vue électronique.

B - UN MOYEN D'ETUDE : la spectroscopie d'électrons photoémis sous l'influence d'un rayonnement incident ultra violet, que nous nommerons plus simplement dans la suite de l'exposé, la photoémission.

Parmi les techniques de spectroscopie d'électrons, (photoémission U.V, photoémission X ou ESCA (5, 6), neutralisation d'ions<sup>(7)</sup>, pertes caractéristiques d'énergie (8), électrons Auger (9), etc ...)

la photoémission U.V. convient le mieux pour étudier les bandes de valence et les états électroniques de surface des solides (10). Ceci vient principalement des raisons suivantes :

a - Etant un processus à un électron, les spectres expérimentaux de photoémission sont plus directement exploitables et ne nécessitent pas de technique de déconvolution comme c'est le cas pour la neutralisation d'ions par exemple.

b - Les raies d'excitation utilisées en photoémission ont une largeur naturelle de quelques meV et ont des énergies dans la gamme 10 - 21 eV. La résolution en énergie  $\Delta E$  est, pour les électrons de la bande de valence, nettement meilleure que l'ESCA qui, par contre, trouve son rôle privilégié dans l'exploration des électrons de coeur et les déplacements chimiques.

c - Le libre parcours moyen d'interaction des électrons d'énergie cinétique 10 - 100 eV est très faible (inférieur à 10 Å environ), la photoémission U.V est donc très sensible aux phénomènes de surface.

Très riche, cette technique s'est largement développée, depuis les premiers travaux de Berglund et Spicer (11), dans le domaine de l'étude de la structure électronique des solides tant métalliques que semiconducteurs (12, 13), et son champ d'application s'est étendu, ces dernières années, à l'étude des surfaces (14, 15, 16) où elle se montre un outil très puissant, bien que complexe.

Indépendamment des difficultés expérimentales, qui sont réelles, cette complexité est due essentiellement à la connaissance encore bien imparfaite du phénomène de photoémission lui même où bien des points demeurent encore obscurs.

#### PLAN DE LA THESE

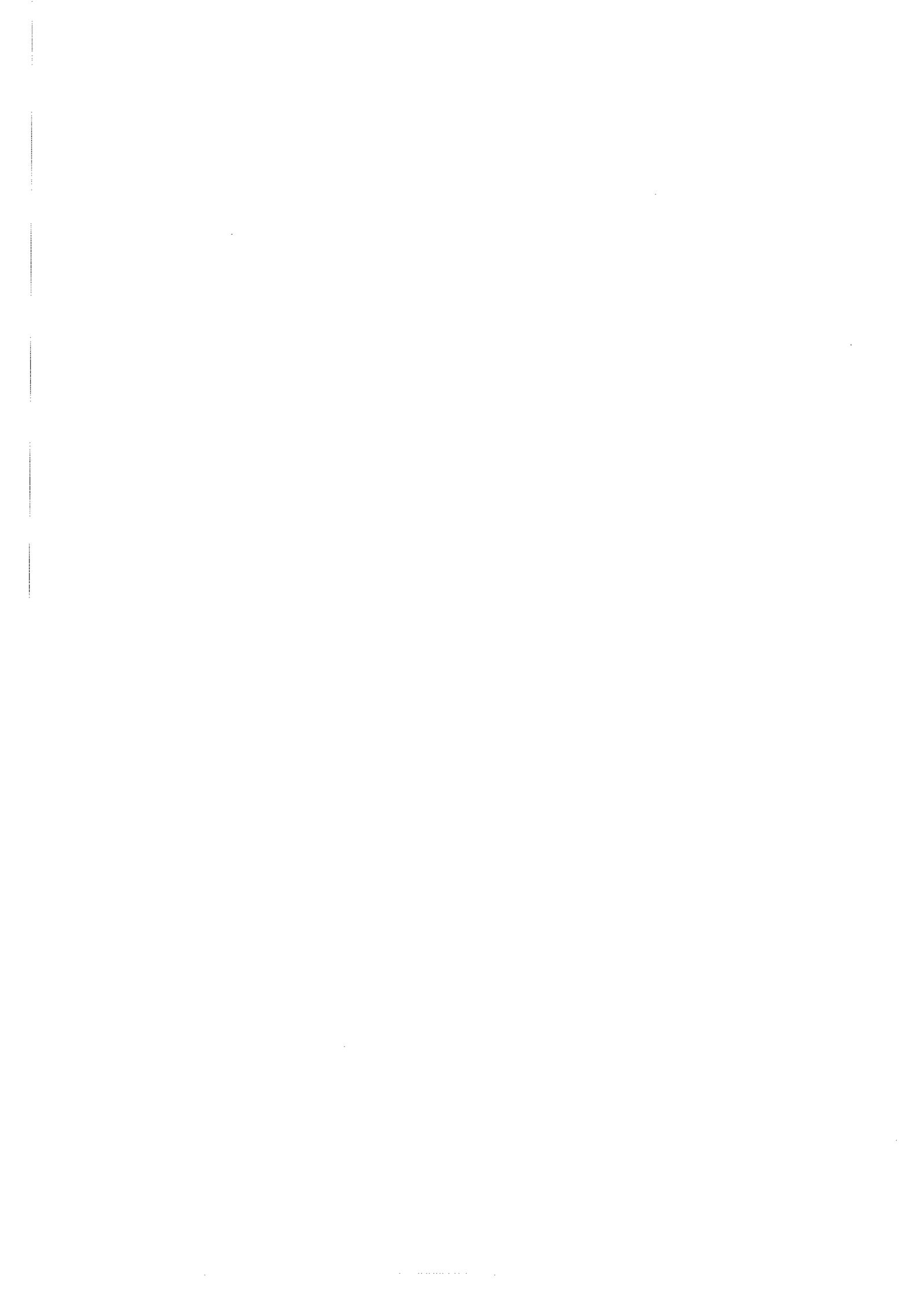
Dans le chapitre I de cette thèse, nous présenterons les connaissances actuelles de la structure électronique du métal de transition qu'est le molybdène.

Dans le chapitre II, nous développerons un rappel assez large des théories actuelles de la photoémission, et de son application à l'étude de la structure électronique des solides et de leur surface.

Le chapitre III rassemblera la description de l'appareillage expérimental de photoémission que nous avons réalisé pour effectuer nos mesures.

Le chapitre IV présentera les résultats que nous avons obtenus, leurs interprétations et discussions à la lumière des théories actuelles.

Enfin, dans une annexe, nous y montrerons également quelques résultats préliminaires relatifs à l'adsorption de l'oxygène.



CHAPITRE I

STRUCTURE ELECTRONIQUE DU MOLYBDENE

## I.1 LA BANDE d DES METAUX DE TRANSITION

### I.1.1 Généralités.

Les caractéristiques générales des propriétés physiques (propriétés de transport, propriétés magnétiques, optiques,...) des métaux dits de transition, avec leurs couches 3d, 4d, 5d, incomplètes, sont dûes au caractère "d" important de leur bande de valence.

Les métaux dits normaux sont caractérisés par des bandes étroites, provenant des couches internes, bien séparées de la bande de valence s-p très large <sup>(17)</sup> (Fig.1 ,a). C'est en particulier le cas pour les éléments de la fin des séries de transition Zn, Cd, Hg, qui ont leur couche "d" complète. Par opposition à ces métaux normaux, dans les métaux de transition les états "d" se trouvent dans la même gamme d'énergie que les états s-p et les deux séries de bande se mélangent. La fonction d'onde d'un électron dans le cristal peut alors s'écrire <sup>(18)</sup> :

$$\psi(\vec{r}) = \alpha \psi_{sp}(\vec{r}) + \beta \psi_d(\vec{r}) \quad (I.1)$$

où  $\psi_{sp}$ , et  $\psi_d$  sont respectivement les fonctions d'ondes d'un état s-p et d'un état "d" dans le cristal.

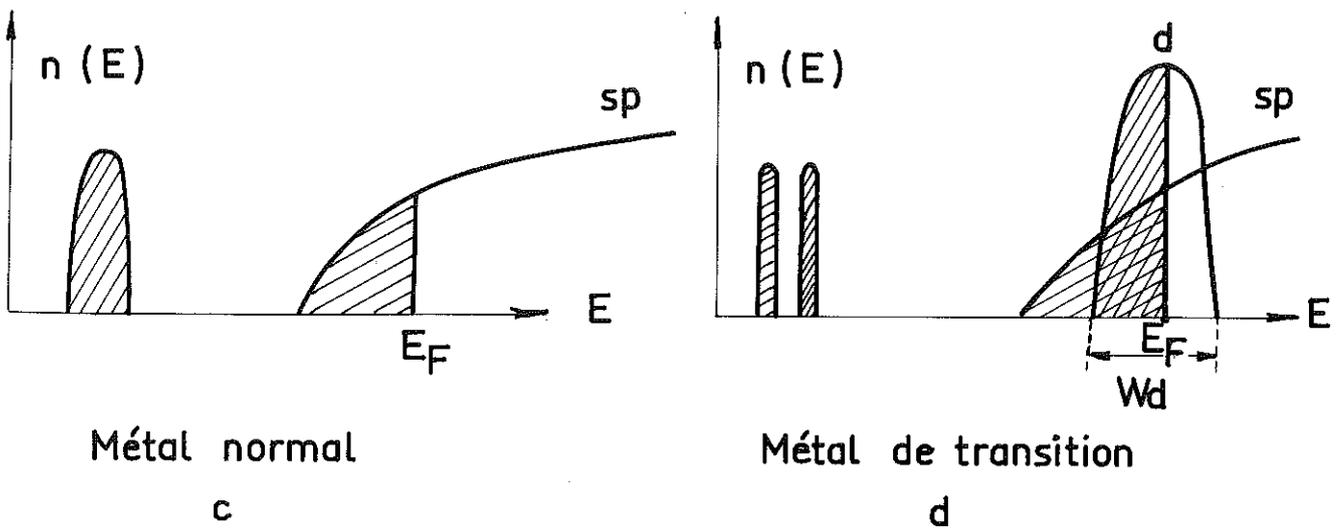
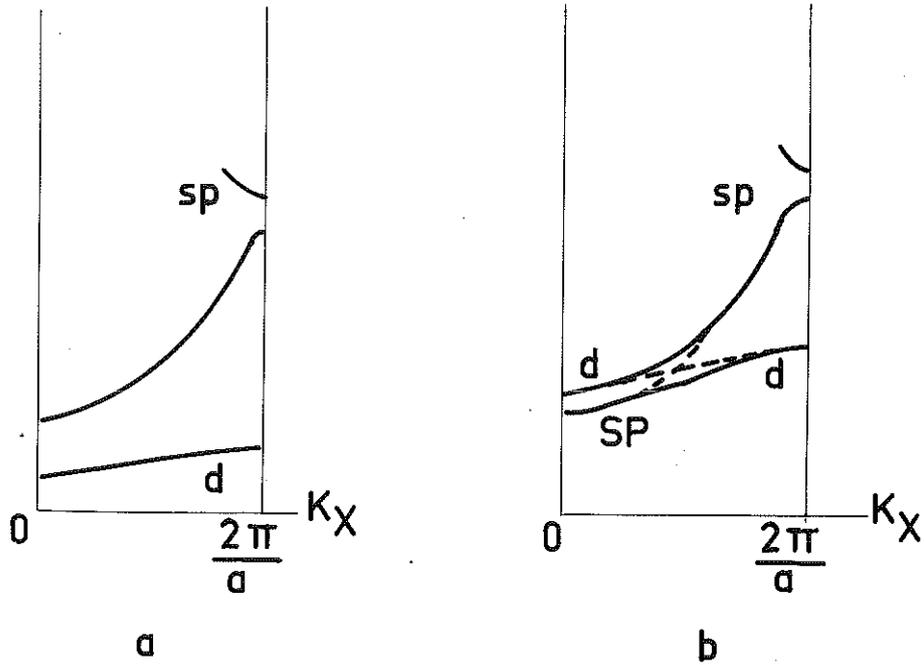


Fig. 1 : Structure de bande s-p et "d"

a et c) pour un métal normal

b et d) pour un métal de transition

L'équation séculaire  $\det ||H - E|| = 0$  qui en résulte, déterminant l'énergie  $E$  des états électroniques cristallins, peut alors se mettre sous la forme :

$$\begin{vmatrix} H_k - E & V_{dk} \\ V_{dk} & H_d - E \end{vmatrix} = 0 \quad (I.2)$$

où les sous-matrices  $H_k$  et  $H_d$  décrivent les états s-p et d, tandis que  $V_{dk}$  représente l'hybridation entre eux.

Les éléments de matrice  $V_{dk}$  mélangent les deux systèmes de bandes comme on peut le voir sur la Fig. 1. b.

Corrélativement les densités d'états respectives des deux types de métaux ont des allures différentes, les métaux de transition possédant une région de haute densité dans leur bande de valence au voisinage de laquelle se trouve le niveau de Fermi <sup>(19)</sup> ( Fig. 1, c, d).

Il reste maintenant à savoir comment on doit représenter raisonnablement ces états cristallins. La bande s-p est très large; on peut donc utiliser pour ceux-ci une approximation du type électrons presque libres. Pour les états "d", la situation est plus complexe et a fait l'objet d'une large controverse entre les partisans d'une description "atomique" considérant les électrons "d" parfaitement localisés, et

partisans d'une description "moléculaire" ou "cristalline" considérant au contraire ces électrons comme des électrons de Bloch (17, 20). Il apparait maintenant qu'une image de bande est certainement mieux appropriée pour décrire les états d (19,21). Par exemple la largeur de la bande "d" croît de 5eV pour la 1ère série de transition (3d) à 10eV pour la 3ème série (électrons 5d), ce qui implique que les électrons "d" ne sont pas localisés.

D'un point de vue classique, on peut considérer un métal de transition, comme la superposition d'une bande large s-p et d'un ensemble de bandes "d" étroites avec un mélange s-d faible (17). Au contraire si les éléments de matrice  $V_{dk}$  étaient grands, comparés à la largeur de bande "d" naturelle (intervenant dans  $H_d$ ) alors il pourrait être préférable de partir d'états atomiques isolés.

### I.1.2 Caractéristiques de la bande d :

Pour décrire la bande "d", il est commode d'utiliser l'approximation des "liaisons fortes" car elle permet de décrire simplement et de façon très concrète ces caractéristiques générales (22).

Ses principes sont bien connus (17)

1) L'on écrit le potentiel du réseau comme la somme de potentiels atomiques  $V_i$  centrés sur les différents sites du réseau :

$$V \approx \sum_i V_i \quad (I.3)$$

2) L'on compose chaque état électronique du solide comme une combinaison linéaire de fonctions atomiques "d". Pour chaque site  $i$ , il y a 5 fonctions atomiques, notées  $|im\rangle$ , dont le moment orbital  $m$  va de 1 à 5 : ce sont les fonctions propres de  $V_i$  d'énergie  $E_0$ . Leur intégrale de recouvrement sur deux sites voisins est négligée.

$$|\psi_n(E_n)\rangle \approx \sum_{im} a_{im} |im\rangle \quad (I.4)$$

$$(T + V_i) |\psi_{im}\rangle = E_0 |\psi_{im}\rangle \quad (I.5)$$

$$\langle im | jm' \rangle \approx \delta_{ij} \delta_{mm'} \quad (I.6)$$

et

$$\sum_{im} |a_{im}|^2 = 1. \quad (I.7)$$

3) Des éléments de matrice  $\langle im | V_\rho | jm' \rangle$  seuls sont retenus les intégrales faisant intervenir des atomes  $i$  et  $j$ , premiers et parfois seconds voisins.

La série d'équations linéaires satisfaites par les coefficients  $a_{im}$  est alors du type

$$(E_0 + \alpha_{im} - E) a_{im} + \sum_{j \neq i, m'} \beta_{im}^{jm'} a_{jm'} = 0. \quad (I.8)$$

avec 
$$\alpha_{im} = \langle im | \sum_{j \neq i} V_j | im \rangle \quad (I.9)$$

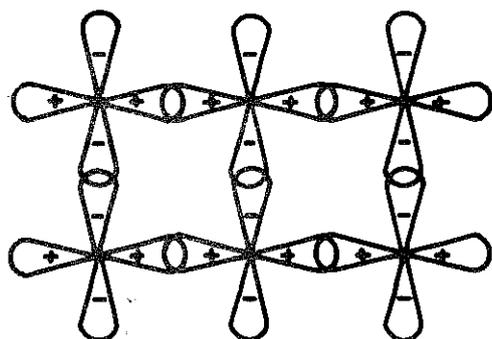
et 
$$\beta_{im}^{jm'} = \langle im | V_j | jm' \rangle \quad (I.10)$$

Les intégrales  $\alpha$  déplacent simplement l'énergie du niveau atomique des orbitales  $\psi_{im}(E_0)$ , tandis que les intégrales  $\beta$  les mélangent pour donner des états cristallins s'étendant dans tout le solide.

En écrivant l'expression de l'énergie :

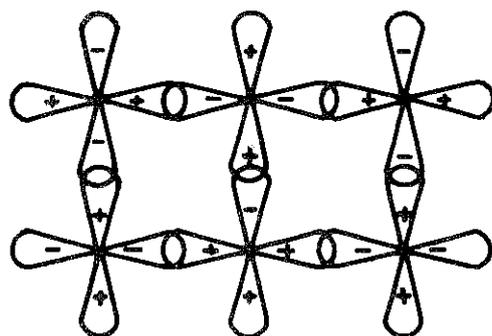
$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \sum_{im} |a_{im}|^2 \alpha_{im} + \sum_{\substack{im \\ j \neq im'}} a_{im}^* a_{jm'} \beta_{im}^{jm'} \quad (I.11)$$

on voit que la contribution des  $\beta$  à l'énergie  $E$  varie avec la valeur du coefficient  $a_{im}$  d'une valeur minimum où la plupart des termes en  $\beta$  sont négatifs à une valeur maximum où ils sont positifs. Ces deux états extrêmes d'énergie  $E_b$  et  $E_a$  correspondent à la formation des états liants et antiliants "d" entre les paires d'atomes (Fig. 2, a et b). Les  $5N$  états atomiques " $d$ ",  $|im\rangle$  donnent donc naissance à une bande de  $5N$  niveaux qui sont distribués de façon quasi continue entre ces deux énergies, la largeur de la bande  $W$  étant déterminée par les intégrales  $\beta$ , le déplacement  $s$ , de son centre par rapport au niveau atomique  $E_0$  dépendant des intégrales  $\alpha$  (Fig. 3).



Etats liants

a



Etats antiliants

b

Fig. 2

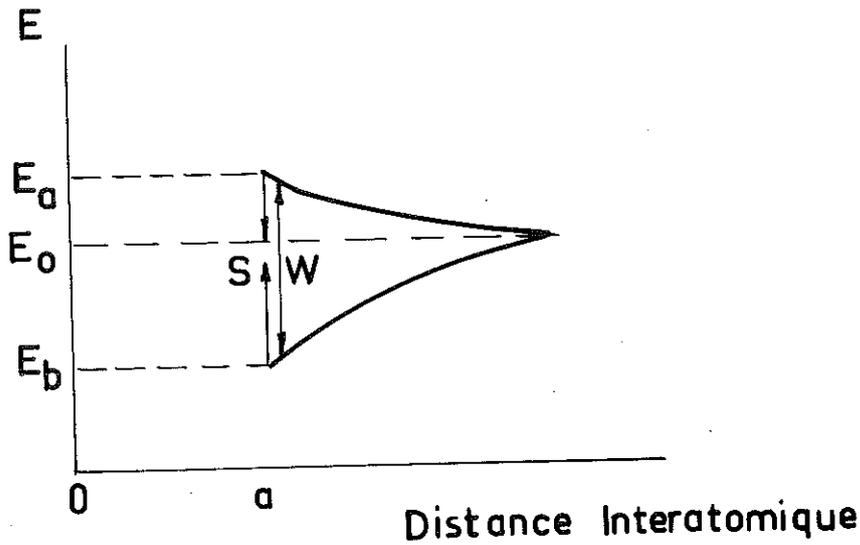


Figure 3

Tous les calculs relatifs aux métaux montrent d'ailleurs que la largeur  $W_d$  de la bande est bien supérieure au déplacement  $s$ , des valeurs typiques sont  $W \approx 5$  à  $10$  eV.

$$s \approx 1 \text{ à } 2 \text{ eV.}$$

Cette situation où  $|\alpha| \ll |\beta|$  permet d'éliminer dans les métaux de transition la possibilité d'une séparation de la bande due au champ cristallin qui aurait pu se produire si les intégrales  $\alpha$  étaient groupées en deux séries de valeurs très différentes vis-à-vis de  $\beta$ .

De ce fait dans les métaux cubiques, qui nous intéressent, les parts de caractère  $e_g$  et  $t_{2g}$  de la densité d'états sont réparties sur toute la largeur de la bande, tout au plus on peut s'attendre à ce que seulement sa base et son sommet aient un caractère  $t_{2g}$  ou  $e_g$  affirmé.

On démontre également, dans l'approximation des liaisons

fortes, que le paramètre de couplage spin-orbite étant faible devant la largeur de bande  $W$ , ce phénomène n'altère pas de façon très sensible ni la largeur, ni la forme de la bande "d", excepté aux bords de bande et sur un domaine d'énergie faible, comparable à la valeur du paramètre.

### 1.1.3 Caractéristiques de la densité d'états :

Quelques calculs de distribution de densité d'états ont été effectués en liaisons fortes pour les structures cristallines simples CC <sup>(22,23)</sup> et CFC <sup>(23,24)</sup>. Leurs caractéristiques principales sont les suivantes :

a) dans ces deux structures la bande "d" est divisée en deux parties liante et antiliante connectées par une région de faible densité d'états <sup>(21)</sup>.

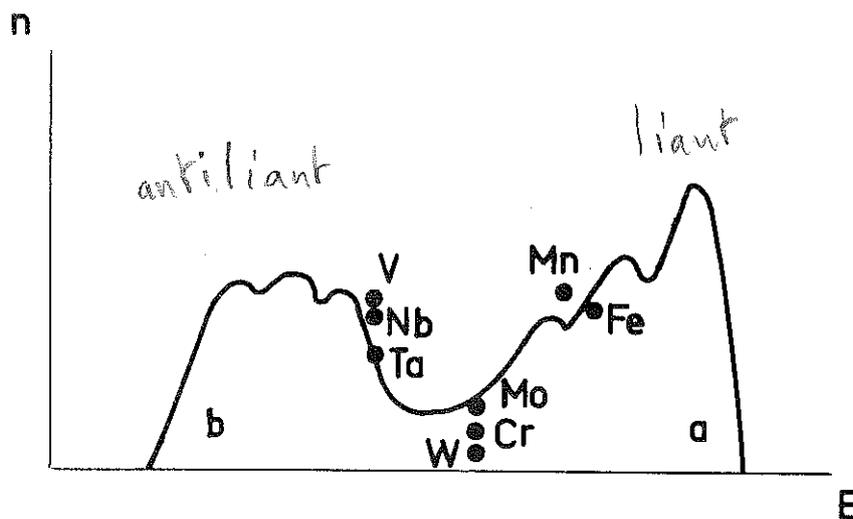


Fig. 4

Cette division reflétant le fait que cette structure permet à chaque fonction d'onde atomique d de construire simultanément un nombre important de liaisons avec son voisinage, des maxima de liaisons existant aux caractères extrêmes liant et antiliant.

La figure 4 représente cette densité d'état calculée, sur laquelle on a placé des valeurs expérimentales de densité d'états au niveau de Fermi de quelques éléments.

On remarque que bien évidemment, le niveau de Fermi est placé sur la courbe en fonction du remplissage de la couche "d" dans les séries de transition.

b) dans la structure CFC, on note l'existence d'un pic aigu proche du sommet de la bande <sup>(24)</sup> (Fig.5)

## I.2. LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DU MOLYBDENE

Nous exposerons cette partie en deux volets. D'abord nous verrons les connaissances actuelles sur la structure de bande du molybdène massif, c'est-à-dire considéré comme un cristal parfait et infini. Nous compléterons ensuite cette description en évoquant les états électroniques supplémentaires que l'on peut attendre de par l'existence d'une surface limitant le solide : les états de surface.

Ni - C.F.C  
volume

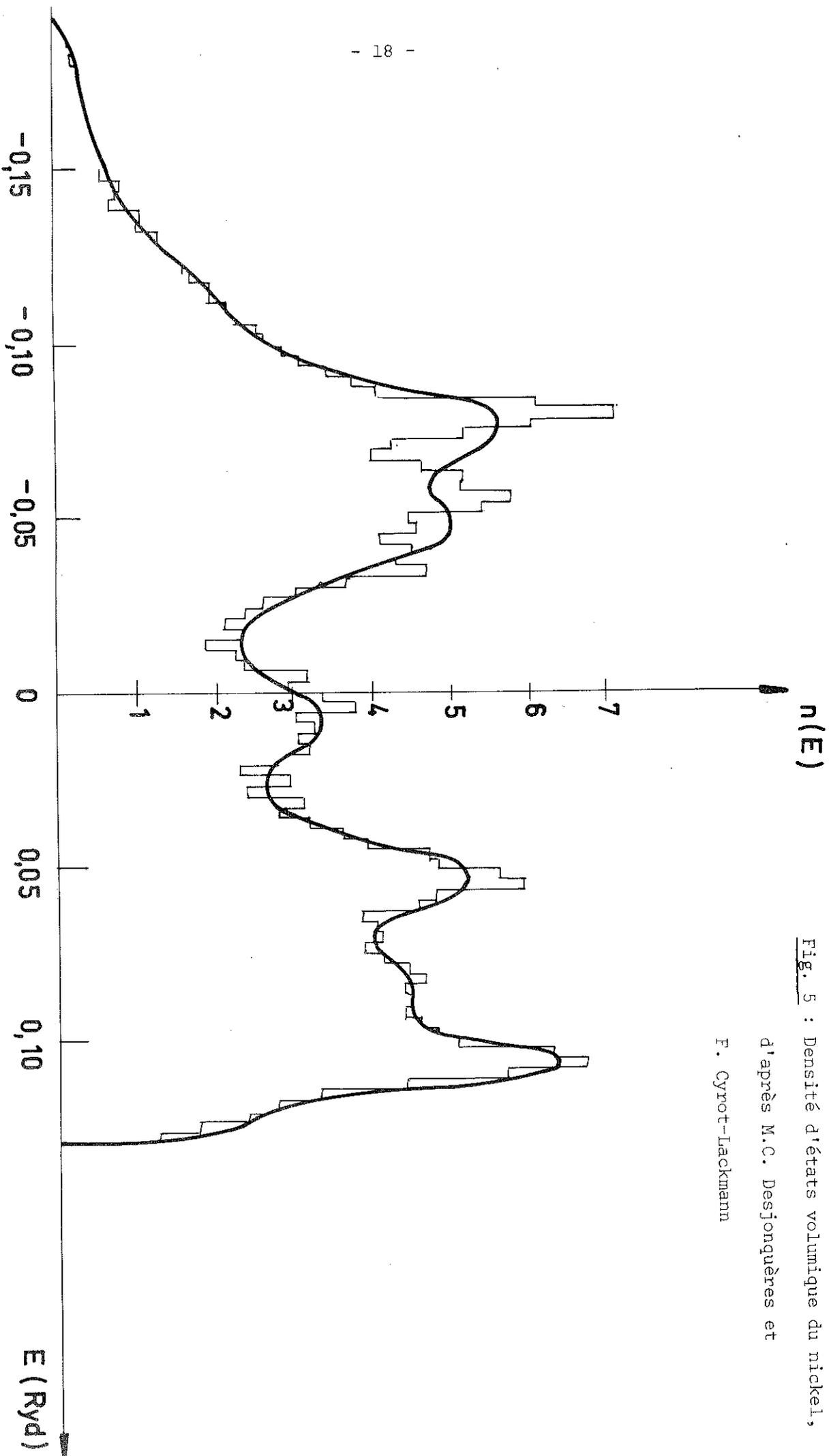


Fig. 5 : Densité d'états volumique du nickel,  
d'après M.C. Desjonquères et

F. Cyrot-Lackmann

### 1.2.1. Les états de "volume"

La structure électronique des métaux du groupe du Chrome (Cr, Mo, W), dont fait partie le molybdène, a été et demeure un sujet d'intérêt pour les physiciens du solide. Un des premiers modèles de la surface de Fermi de ces éléments est dû à Lomer (25) qui utilisa pour le construire les premiers calculs de bande A P W du fer cubique centré effectués par Wood (26).

Le réseau cristallin de ces corps étant cubique centré, leur réseau réciproque est cubique faces centrées et la première zone de Brillouin est le dodécaèdre rhomboédrique tracé sur la figure 6.

Le point H est à  $(\frac{\pi}{a}, 0, 0)$  et possède la symétrie cubique pleine, le point P  $(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a})$  a une symétrie tétraédrique Td et le point N  $(\frac{\pi}{2a}, \frac{\pi}{2a}, 0)$  possède la symétrie  $D_{2h}$ .

Sur la figure 7 nous avons tracé deux sections  $\Gamma$ H (direction  $[100]$ ) et  $\Gamma$ N (direction  $[110]$ ) de la courbe de dispersion E (K) d'un calcul A P W (26) et les résultats d'un calcul effectué en liaisons fortes par Asdente et Friedel (27) où n'étaient pris en compte que les niveaux "d" et sur lesquels nous avons surimposé la bande de conduction s.

On remarque qu'à l'hybridation s - d près, ces deux résultats rendent compte très correctement des factures générales des

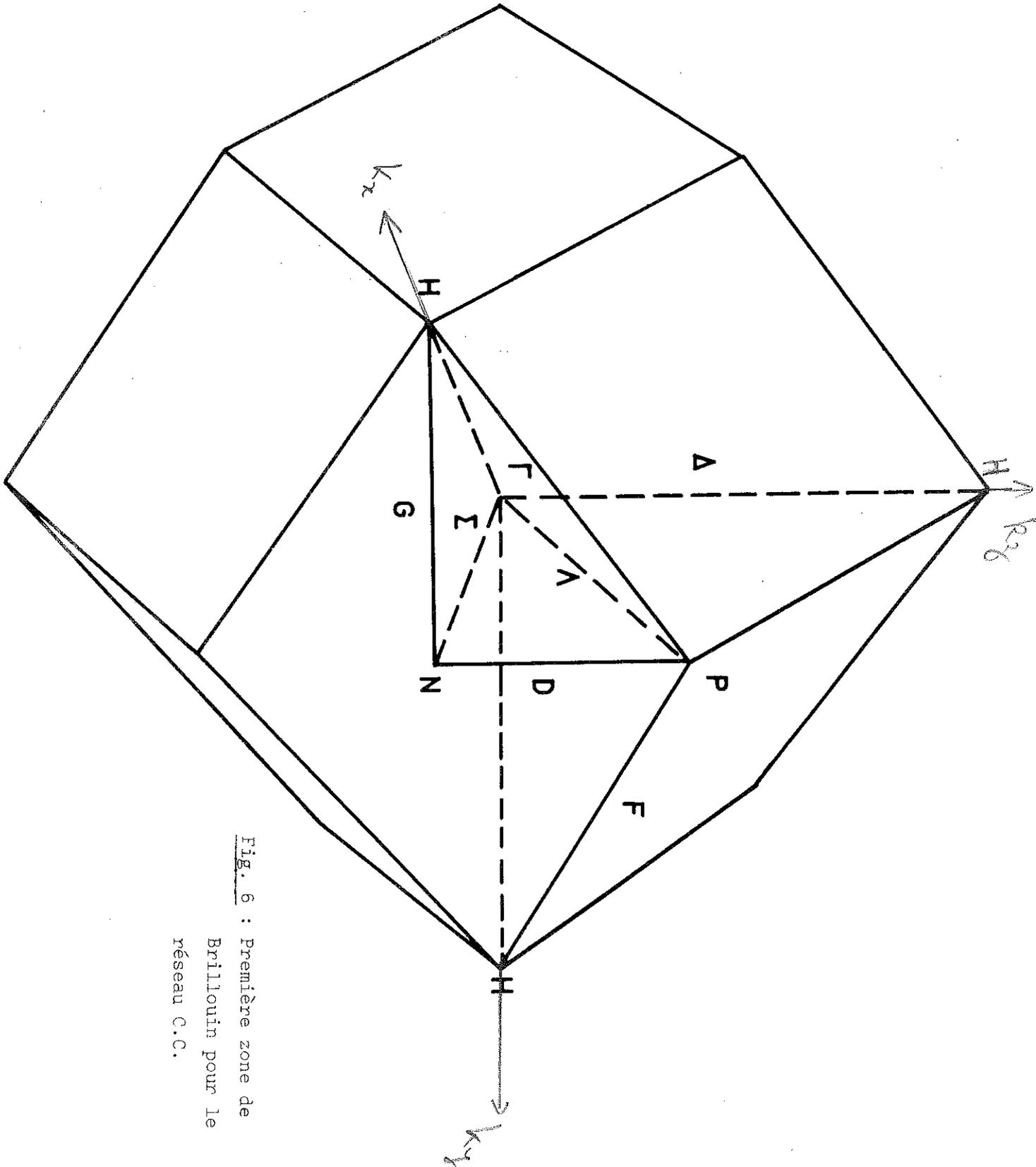
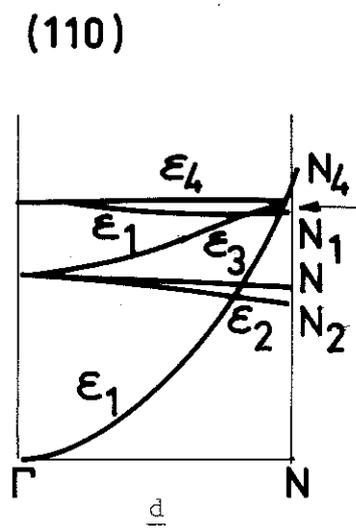
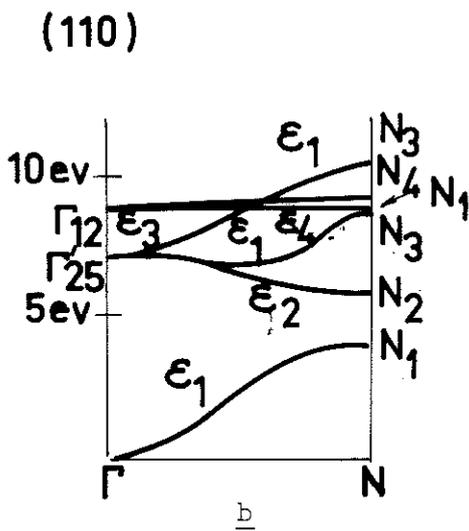
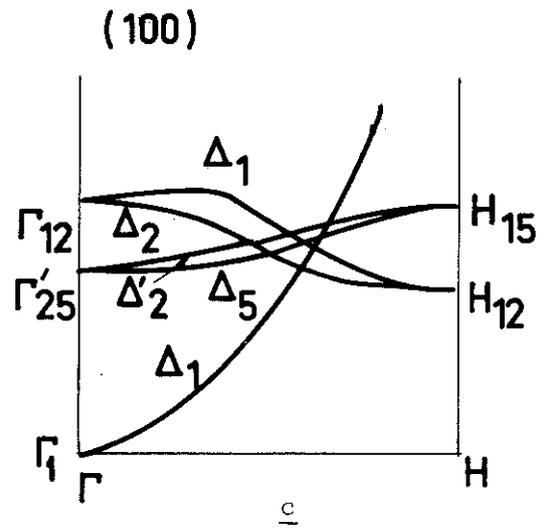
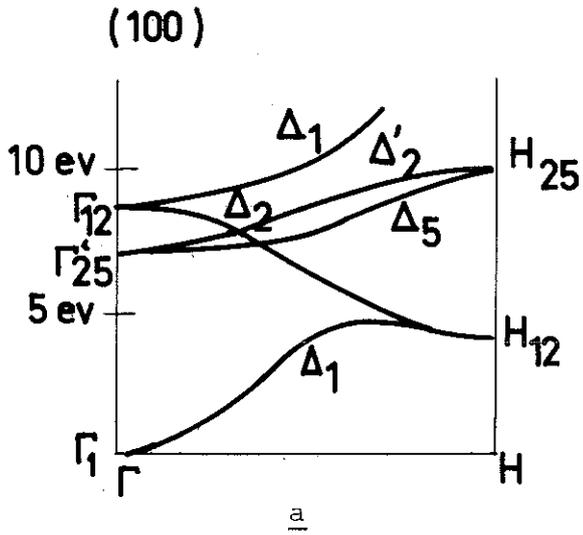


Fig. 6 : Première zone de Brillouin pour le réseau C.C.



a et b

Courbes de dispersion  
 $E(\vec{k})$  calculées par la  
 méthode A.P.W.

c et d

Courbes de dispersion  
 $E(\vec{k})$  calculées par la  
 méthode des liaisons fortes.

Fig. 7

structures de bande de ces métaux cubiques centrés.

Les 5 orbitales d sont séparées par le champ cristallin cubique au point  $\Gamma$  en un niveau  $\Gamma_{25}$ , triplement dégénéré et en un niveau  $\Gamma_{12}$ , doublement dégénéré, d'énergie supérieure. Une des bandes issue de  $\Gamma_{25}$ , se combine, le long de la ligne  $\Gamma H$ , avec un des niveaux issu de  $\Gamma_{12}$  pour plonger vers  $H_{12}$ .

Notons que l'hybridation s - d fait apparaître une bande interdite le long de la direction  $\Gamma N$ , contrairement à ce qui se passe suivant  $\Gamma H$  où aucun niveau interdit n'est créé.

Rappelons aussi, sans nous attarder, que les niveaux  $\Gamma_{25}$ , triplement dégénérés peuvent être séparés par les effets du couplage spin-orbite (Friedel, Lenglant, Leman (28)).

Nous avons choisi trois calculs de structure électronique du molybdène que nous pensons significatifs.

Le premier est très récent, il est dû à F. Cyrot et M.C. Desjonquères (29) qui ont calculé par la méthode des moments (celle-ci utilisant une description en liaisons fortes du métal) la densité d'états du molybdène. Les paramètres utilisés dans ce calcul ont été déterminés de manière à retrouver les énergies calculées par Matheiss (30) en certains points de haute symétrie de la zone de Brillouin, ces points correspondant à des états "d" purs. Le nombre de moments utilisés dans ce calcul était de 22.

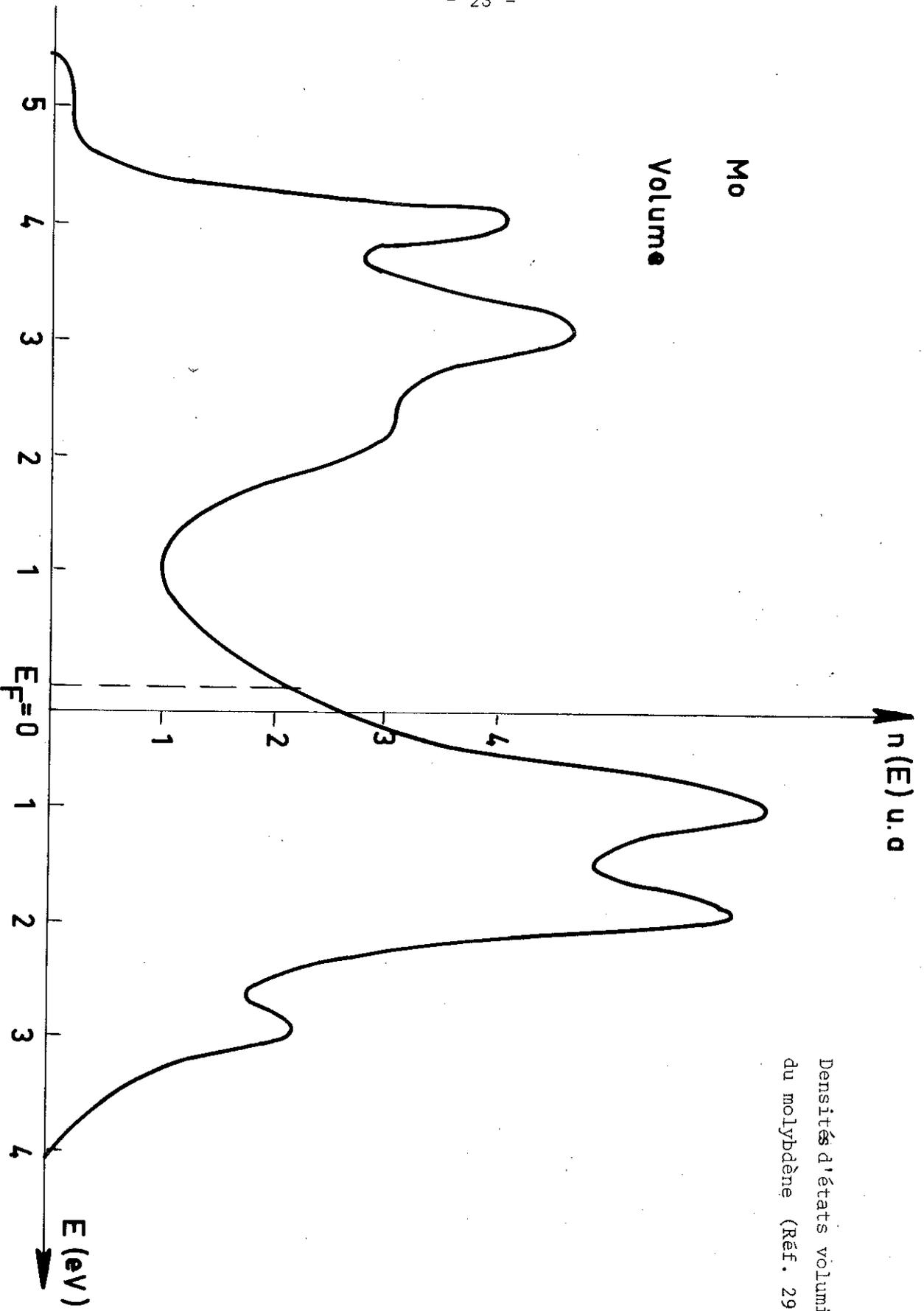


Fig. 8

La figure 8 montre la densité d'état volumique calculée sans tenir compte du couplage spin-orbite. On observe bien sur cette figure les deux régions de haute densité correspondant aux états liants et antiliants, connectés par une région de faible densité. Cette courbe montre également qu'il existe trois structures en dessous du niveau de Fermi.

Les auteurs ont montré que l'introduction du couplage spin-orbite dans le calcul de la densité d'état volumique n'affectait pas (comme nous l'avions déjà signalé) la valeur moyenne des niveaux d'énergie, ni la forme de la bande.

La largeur de la bande "d" trouvée par ce calcul est de 9,2 eV.

Le second a été effectué par I. Petroff et C.R. Viswanathan<sup>(31)</sup> par la méthode des ondes planes augmentées (A P W) sans tenir compte du couplage spin-orbite. La figure 9 montre le schéma calculé, le zéro d'énergie correspondant au potentiel constant entre les sphères de Slater. La largeur de la bande "d" obtenue par ce traitement est de 9,21 eV (distance  $H_{25} - H_{12}$ ), en excellent accord avec le calcul précédent.

La figure 10 montre la courbe de densité d'états massive calculée d'après la courbe de dispersion  $E(\vec{k})$ . Les maxima de densité correspondent aux parties plates des bandes voisines, respectivement des points de symétrie  $N_1$ ,  $\Gamma_{12}$  et  $P_3 N_4$  qu-dessus du niveau de Fermi, et des points  $\Gamma_{25}$ ,  $N_2$ ,  $H_{12}$  et  $N_1$  au-dessous de  $E_F$ .

Structure de bande du molybdène.

Réf. 31.

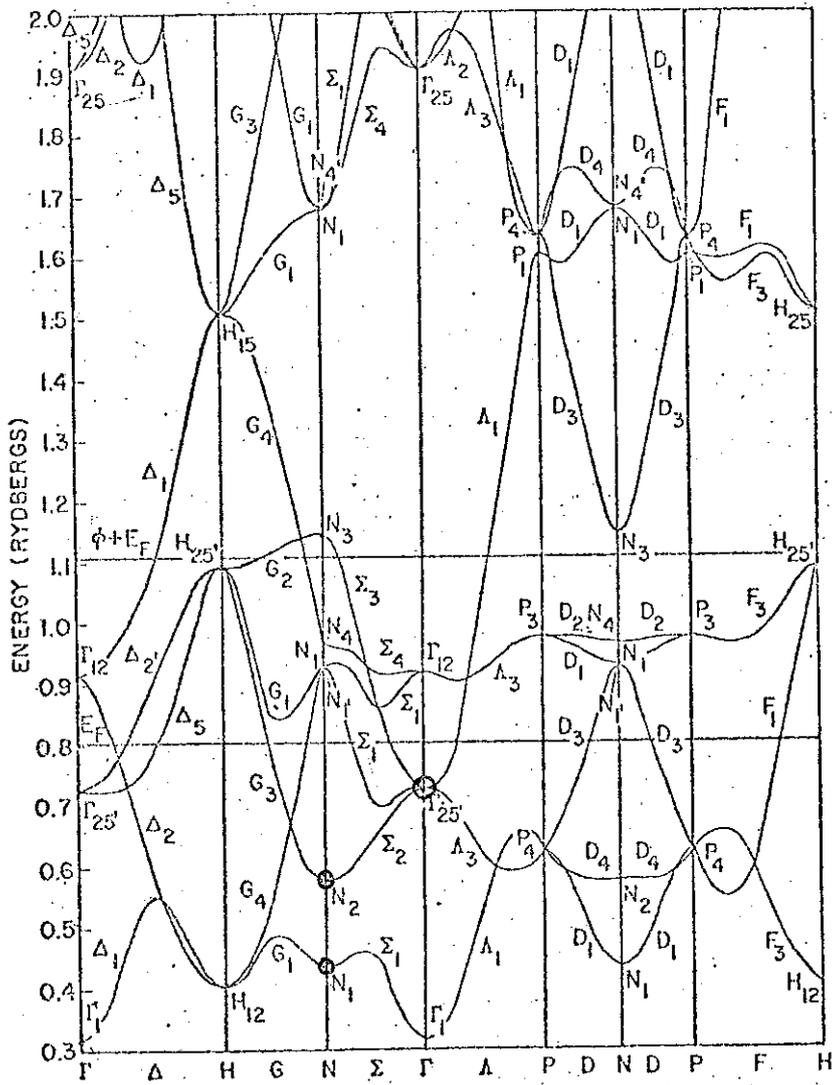


Fig. 9

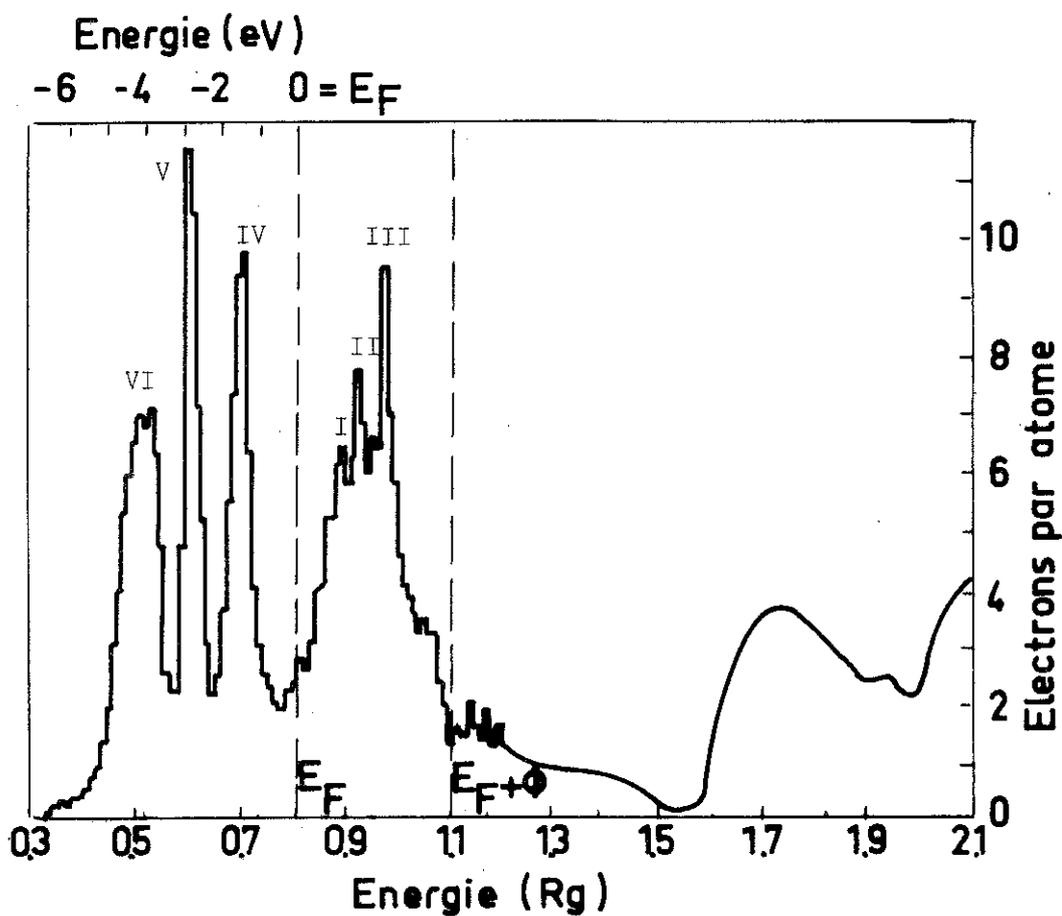


Fig. 10 : Densités d'états du molybdène (Réf. 31)

maxima

I, II, III correspondent aux points de symétrie  $N_1$ ,  $\Gamma_{12}$  et  $P_3$ ,  $N_4$

IV, V, VI correspondent aux points de symétrie  $\Gamma_{25}$ ,  $N_2$ ,  $H_{12}$  et  $N_1$

Il est à remarquer qu'on trouve par la méthode des moments (qui tient compte uniquement de la bande "d"), la même allure de courbe et les mêmes maxima trouvés par la méthode A.P.W. qui inclut l'hybridation entre les états "d" et la bande s - p (fig. 8 et 10). Le fait que la structure de la densité d'état de la figure 8 soit moins résolue que celle de la figure 10, vient simplement de la limitation du nombre de moments employés dans le calcul de liaisons fortes.

Le troisième exemple que nous avons choisi est la structure calculée par N.E. Christensen <sup>(32)</sup>, toujours en A P W, mais en incluant cette fois-ci les effets de couplage spin-orbite. La courbe de dispersion obtenue (Figure 11) a la même allure que la précédente, cependant l'introduction du couplage spin-orbite lève la dégénérescence du point  $\Gamma_{25}$ , et fait apparaître des niveaux interdits au croisement des bandes de même symétrie le long des lignes  $\Delta$ , G et A.

\* \*  
\*

Pour terminer cet exposé sur la structure de bande massive du Molybdène, il est utile de faire deux remarques :

- La première consiste à souligner que malgré l'évolution et l'amélioration des techniques de calcul, les résultats les plus récents sont toujours très proches de ceux obtenus par les premiers calculs de liaisons fortes. Le fait majeur qui émerge de tous ces calculs est que la surface de Fermi du molybdène est

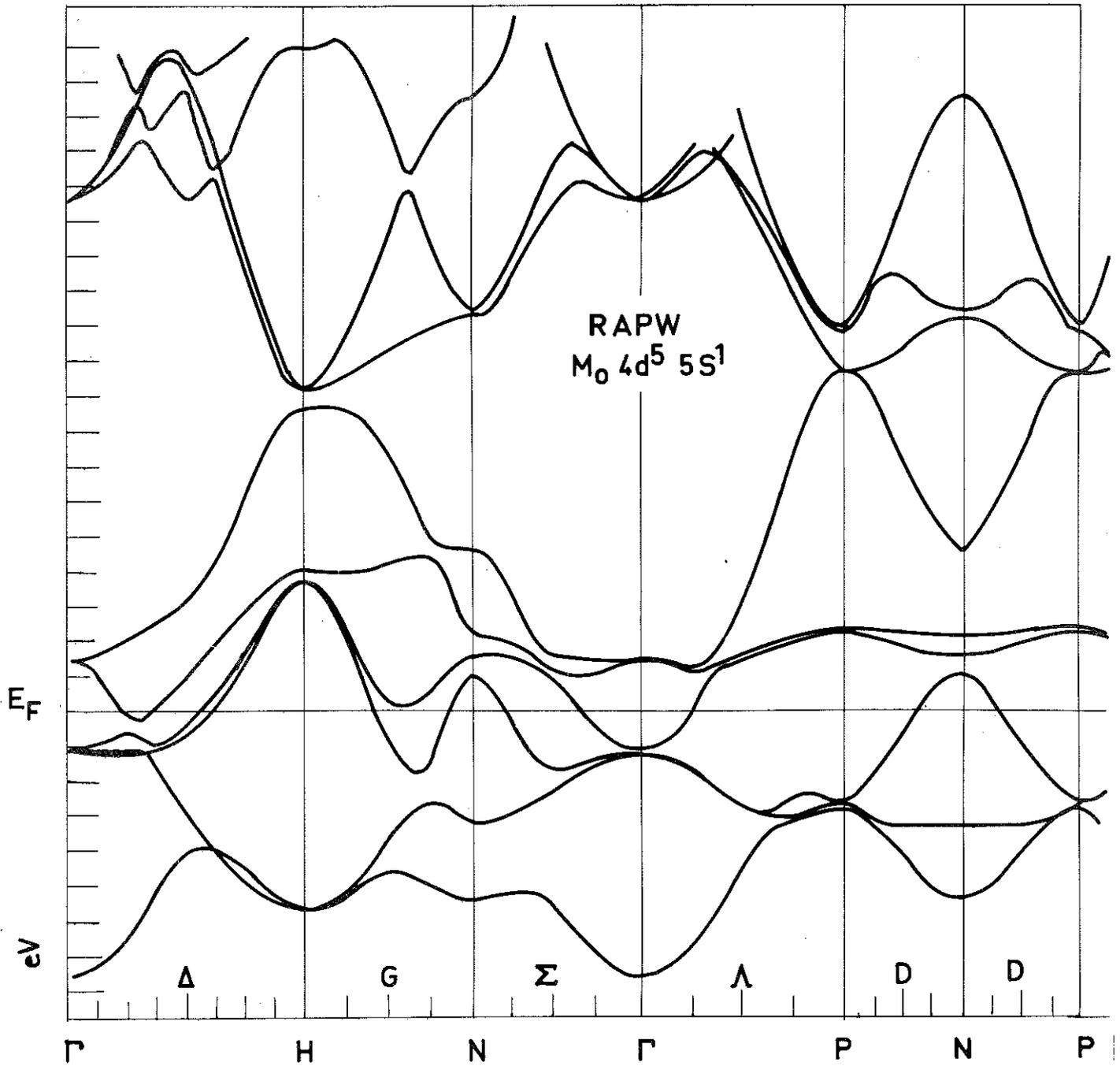


Fig. 11 : Structure de Bande du Mo  
(Réf. 32)

constituée de quatre parties (figure 12,a).

\* La plus grande d'entre elles, due à la 4ème bande, forme la "poche" d'électrons centrée sur le point  $\Gamma$ .

\* La suivante est l'octaèdre de trous dû à la 3ème bande, en H.

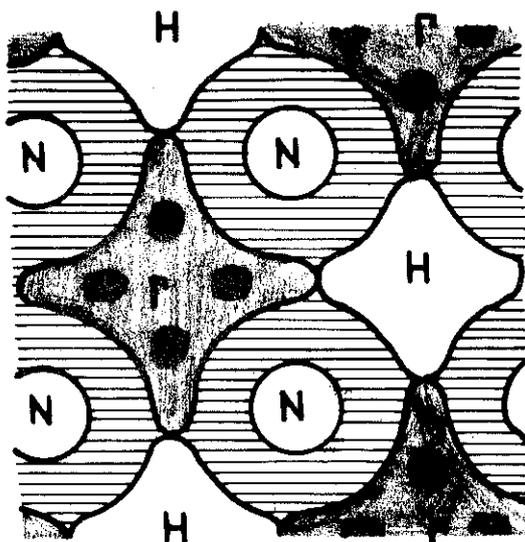
\* La troisième est constituée de six surfaces de trous, quasi-ellipsoïdales aux points N.

\* La plus petite enfin rassemble les six lentilles formées par la 5ème bande et situées sur les lignes  $\Delta$ .

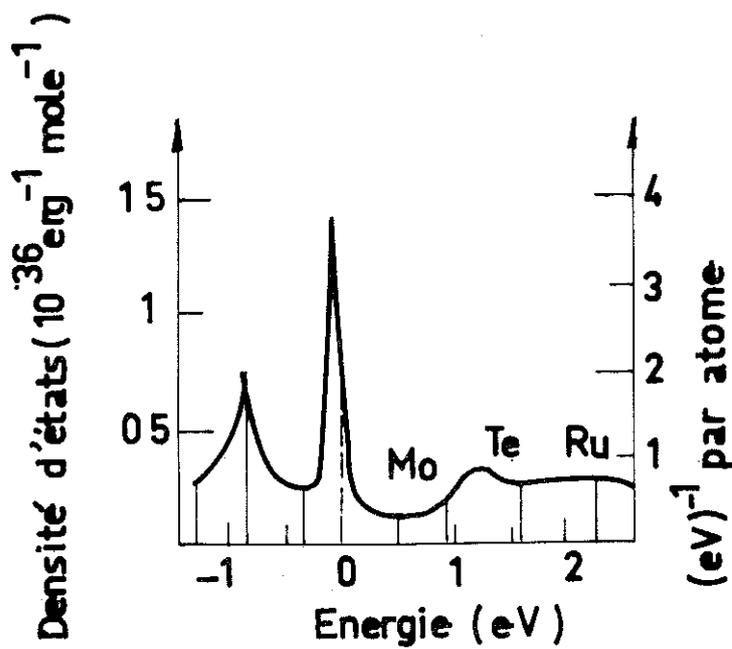
- La seconde remarque note que toutes les mesures placent le niveau de Fermi dans la région minimum de la densité d'état (figure 12, b).

Nous aurons l'occasion de revenir sur ces deux points dans la discussion de nos résultats expérimentaux.

Il est nécessaire également d'apporter une critique générale à tous ces calculs qui négligent les fonctions d'onde 5p (seules les 5s et les 4d sont en fait considérées). En effet, les spectres de rayons X mous obtenus sur le molybdène (33) montrent que l'émission  $M_5$  est due à la transition 5p  $\rightarrow$  3d.



a



b

Fig. 12

Il est évident que malgré la non occupation du niveau 5p dans l'atome libre, ce dernier se mélange notablement avec le 4d pour donner le spectre observé.

### I.3. LES ETATS DE SURFACE

L'existence des états de surface fut envisagée pour la première fois par Tamm <sup>(34)</sup> qui, partant d'un cristal unidimensionnel et semi infini, montra qu'en plus des fonctions d'onde classiques de Bloch (qui donnent une densité de charge constante dans tout le réseau) pouvaient exister des fonctions d'onde localisée à la surface du cristal.

Les niveaux d'énergie correspondant à ces fonctions d'onde furent appelés états de surface de Tamm.

Depuis, cette idée a été largement exploitée et actuellement il y a deux façons d'aborder le problème des états de surface.

#### 1.3.1. Les états de Cambridge

Leur point de départ est le travail de Shockley <sup>(35)</sup> qui mit les résultats de Tamm sous une forme plus quantitative et montra que l'existence ou la non existence des états de surface dépendait d'une impérative condition aux limites : le raccordement à la surface des fonctions d'onde de l'électron à l'intérieur et à l'extérieur du cristal.

On peut mieux comprendre les arguments de Shockley en considérant le diagramme d'énergie des électrons d'un solide hypothétique en fonction de l'espacement  $a$  des atomes de son réseau (figure 13,a). Les différents niveaux atomiques, discrets dans les atomes isolés, s'élargissent en bandes quand  $a$  décroît et éventuellement se recouvrent. Il en résulte des bandes pleines et des bandes vides séparées par des bandes interdites.

Shockley distinguait deux sortes de bandes interdites : l'une dans la limite de la bande étroite, avant le croisement (point  $a_1$  de la figure 13,a) ; l'autre après le croisement (point  $a_2$ ), comme par exemple après l'hybridation s - p dans les cristaux covalents (Friedel <sup>(36)</sup>). La bande interdite de type  $a_1$  est illustré dans le cas d'un cristal unidimensionnel par la figure 13,b, où nous savons que les réflexions de Bragg apparaissent à  $K = \pm \frac{\pi}{a}$ . Les fonctions d'onde à ces valeurs ne sont plus des ondes de propagation de Bloch mais des ondes stationnaires  $\psi_A$  et  $\psi_B$  formées de deux ondes progressives  $e^{\frac{i\pi Z}{a}}$  et  $e^{-\frac{i\pi Z}{a}}$

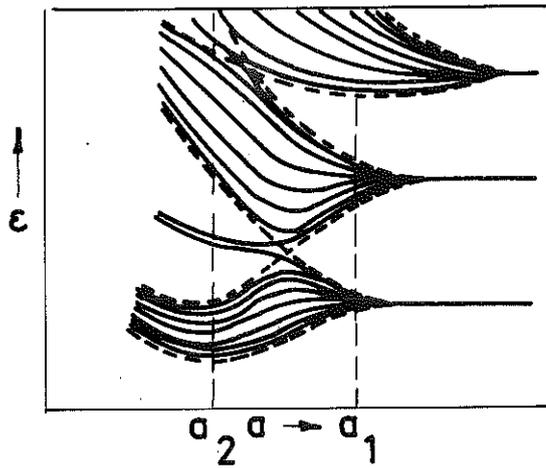
$$\psi_A = A \left( e^{\frac{i\pi Z}{a}} + e^{-\frac{i\pi Z}{a}} \right) = 2 A \cos \frac{\pi Z}{a} \quad (\text{I.12})$$

$$\psi_B = B \left( e^{\frac{i\pi Z}{a}} - e^{-\frac{i\pi Z}{a}} \right) = 2 B i \sin \frac{\pi Z}{a} \quad (\text{I.13})$$

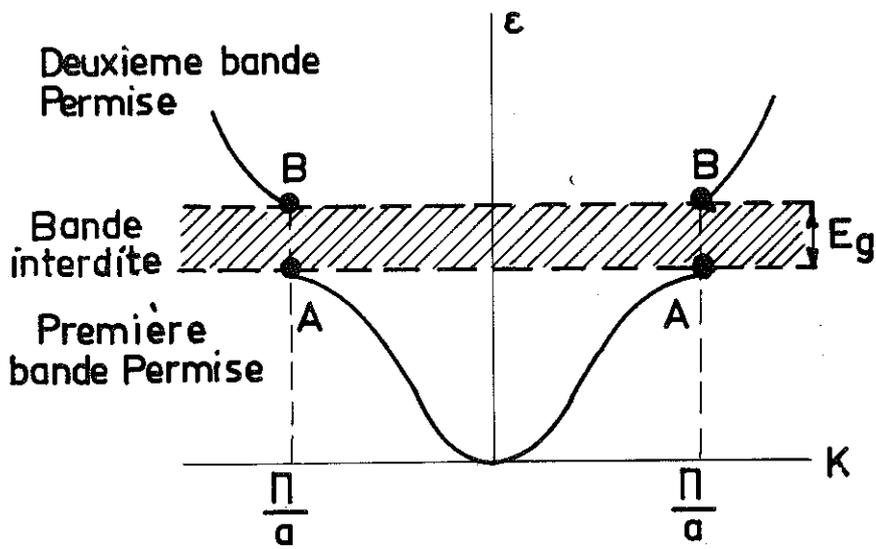
où B est imaginaire pur, de sorte que

$$\psi_B = 2 \sin \frac{\pi Z}{a} \quad (\text{I.14})$$

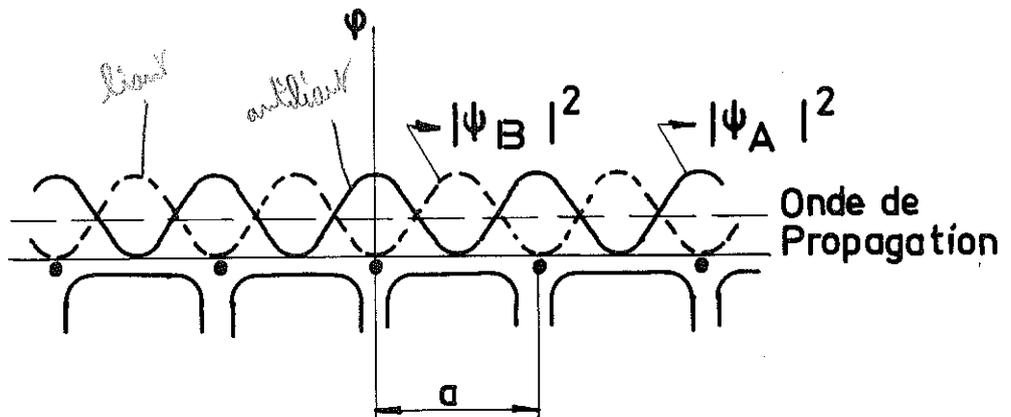
Ces deux valeurs  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont les valeurs des fonctions d'onde aux points A et B.



a



b



c

Fig. 13

D'après leur densité de charge  $|\psi|^2$ , représentée par la figure 13,c,<sup>(37)</sup> on voit que la charge électronique s'accumule sur les atomes pour  $\psi_A$ , tandis qu'elle se répartit entre eux pour  $\psi_B$  :  $\psi_A$  est une fonction d'onde antiliante et  $\psi_B$  est de type liant.

Cette description est valable pour toutes les bandes interdites de type  $a$ , et Shockley a montré que dans ces cas il ne pouvait y avoir d'états de surface à cause de l'impossibilité de raccordement dans cette bande d'énergie entre des fonctions d'ondes intérieures et extérieures au cristal.

Il a démontré également que dans les bandes interdites de type  $a_2$  (où à l'énergie la plus basse l'hybridation s - p donne un état liant, donc une stabilité de réseau) la situation est inverse et des états de surface peuvent apparaître car il est toujours possible alors de raccorder des fonctions d'onde intérieures et extérieures dans le domaine d'énergie considéré.

De façon très intuitive, voici les arguments de Shockley :

a) Les états de Bloch habituels des niveaux d'énergie permis peuvent toujours être raccordés en surface à une fonction d'onde décroissante à l'extérieur du solide, ce fait annihilant la possibilité d'existence d'états de surface.

b) Un électron dans un état de surface est localisé sur celle-ci et ne peut s'en échapper. Il doit donc posséder une énergie dans la bande interdite, car ceci lui donne un  $k_{\perp}$  imaginaire donc aucune possibilité de mouvement perpendiculaire à la surface.

c) Un électron dans un niveau interdit de type  $a_1$  trouve son origine dans un état antiliant, c'est-à-dire localisé sur les atomes, du point A. Comme il s'élève en énergie vers le point B, il tend à devenir plus liant, donc à "étaier" sa fonction d'onde entre les atomes et à perdre de sa "localisation" ; il a de ce fait une possibilité nulle de donner naissance à un état de surface.

Plus quantitativement, la fonction d'onde en  $\cos \frac{\pi Z}{a}$  au point A, devient lorsqu'on s'élève vers le point B de la forme :

$$\psi (Z) = e^{qZ} \cos \left( \frac{\pi Z}{a} + \delta \right) \quad \text{dans le cristal où } Z < 0 \quad (\text{I.15})$$

où la longueur d'atténuation  $q$  est une fonction de l'énergie comme le facteur de phase  $\delta$ .

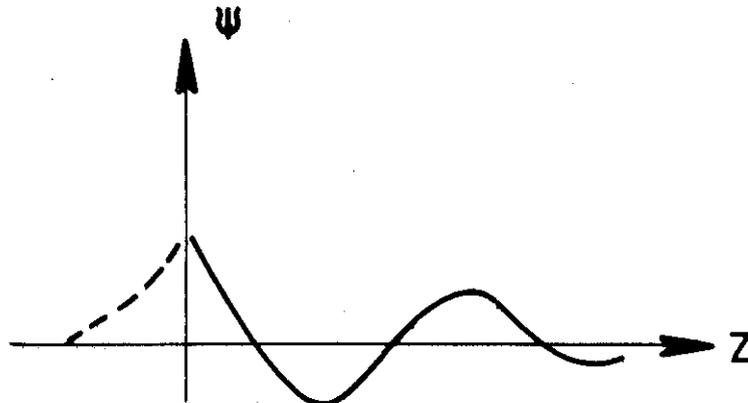
En fait  $q = 0$  aux points A et B, et  $\delta$  est égal à zéro en A et à  $\pm \pi/2$  en B, de manière à ce que cette équation se réduise aux valeurs (1) en ces deux points limites.

Les expressions exactes de  $q$  et  $\delta$  sont données par :

$$\left. \begin{aligned} q^2 &= -E - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + \sqrt{4E \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 + V^2} \\ \text{et } \sin 2\delta &= -\frac{4\pi q}{aV_1} \end{aligned} \right\} \quad (\text{I.16})$$

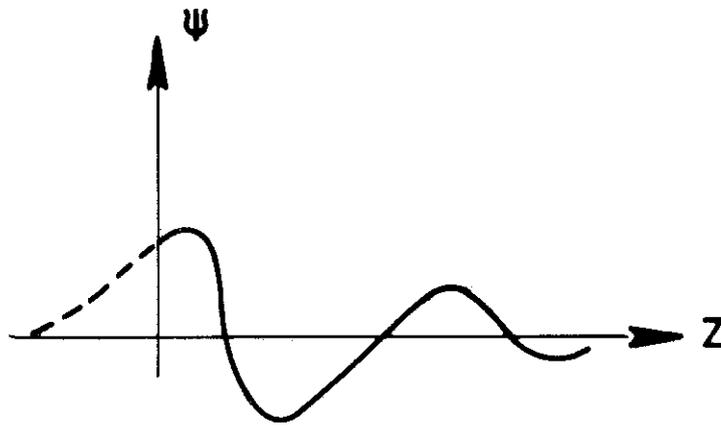
où  $V_1$  est le premier coefficient du développement de Fourier du potentiel du cristal.

Les équations (I.15) et (I.16) forment la base du travail de



a

$$\delta > 0$$



b

$$\delta < 0$$

Fig. 14 : Fonction d'onde d'un état de surface

Heine et de l'école des états de surface de Cambridge <sup>(38)</sup>, pour prouver l'existence ou la non existence de ces états localisés.

Il est clair que lorsque  $\delta$  est positif (c.a.d quand  $V_1$  est négatif comme c'est le cas dans les bandes interdites de type  $a_1$ ) on ne peut raccorder la fonction d'onde du cristal à une fonction exponentiellement amortie extérieure (figure 14,a). Tandis que si  $\delta$  est négatif (comme c'est le cas quand  $V_1$  est positif dans les gaps d'hybridation de type  $a_2$ ) le raccordement, donc les états de surface, sont possibles (figure 14,b).

Disons, pour résumer cette partie, que Shockley d'abord, puis Heine et ses collaborateurs, ont définitivement postulé la possibilité d'existence d'états localisés en surface dans les bandes interdites d'hybridation  $s - p$  et  $s - d$  (39,40,41,42,43). (Dans le même esprit, on peut en prévoir également dans les bandes interdites ouvertes par le couplage spin - orbite).

### 1.3.2. La surface en liaisons fortes

Une seconde façon d'aborder la structure électronique des surfaces, peut-être plus cohérente que celle que nous venons de voir où l'on "plaque" sur une structure massive des états supplémentaires, est de se poser la question suivante.

Quelle est la perturbation apportée par la surface, dans la densité d'états du cristal ?

On renonce donc à l'étude détaillée des états propres en choisissant une description plus globale de la structure électronique et semble-t-il, intuitivement, mieux adaptée à l'interprétation des résultats de photoémission.

Cette approche a été utilisée dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes. La densité d'états totale du cristal semi-infini est décomposée en "densités d'états locales"  $n_i(E)$  sur les plans successifs :

$$n_i(E) = \frac{1}{5} \sum_{n,m} a_{im}(E_n) a_{im}(E_n) \delta(E - E_n)$$

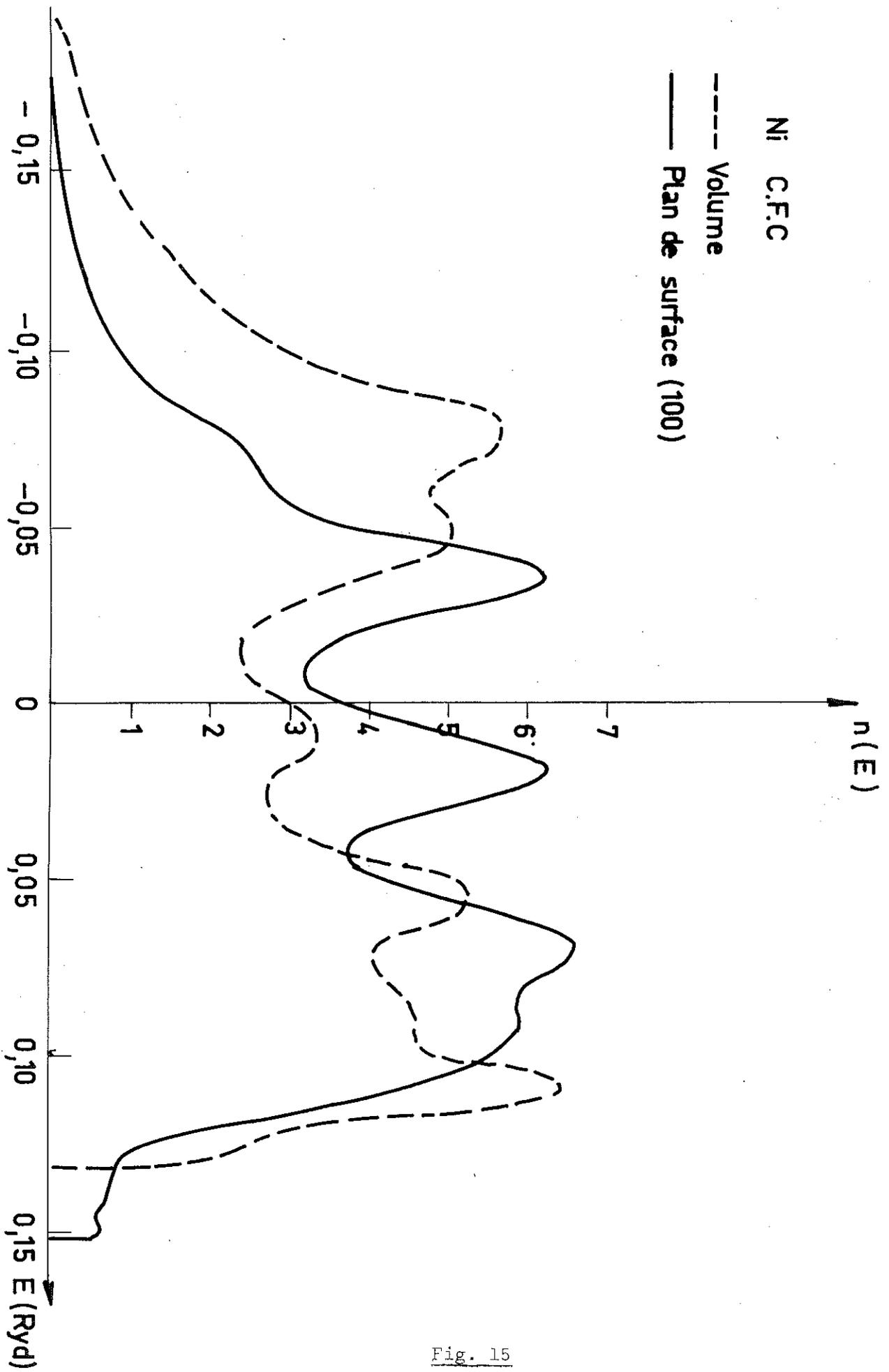
$$\text{où } a_{im}(E_n) = \langle \varphi_{im} | \psi_n \rangle$$

et  $i$  désigne un atome quelconque au  $i^{\text{ème}}$  plan. La comparaison de ces densités d'états locales avec la densité d'états de volume :

$$n(E) = \frac{1}{5N} \sum_n \delta(E - E_n)$$

donne donc les informations recherchées et notamment peut permettre de mettre en évidence l'existence d'états localisés à la surface.

Kalkstein et Soven<sup>(44)</sup> furent les premiers à calculer  $n_i(E)$  pour une surface cubique simple et des orbitales atomiques de type  $s$ , en utilisant une méthode de liaisons fortes. Par la suite, F. Cyrot-Lackmann et M.C. Desjonquères firent des calculs de  $n_i$  plus complets et plus réalistes en utilisant la méthode des moments pour la bande "d" des métaux de transition cubiques centrés et faces centrées.



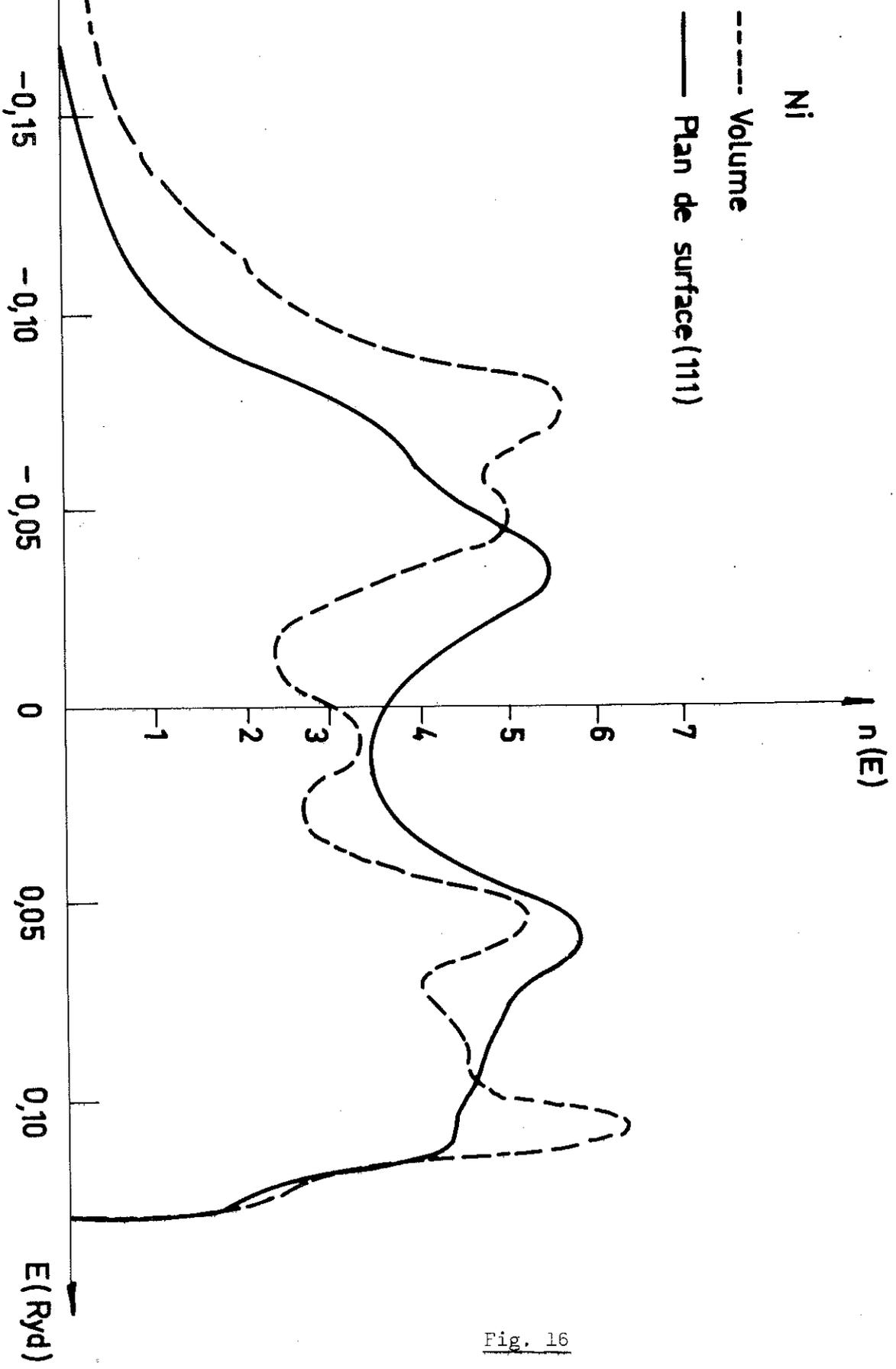


Fig. 16

Quelques-uns de leurs résultats sont représentés sur les figures 15 et 16 relatives au nickel (100) et (111)<sup>(24)</sup> et au molybdène (110) et 100<sup>(29)</sup> (figures 17 et 18).

On note les différences importantes entre les densités locales de surface et les densités d'états massives :

La largeur moyenne de la bande est réduite au voisinage de la surface<sup>(45, 46)</sup>. Ce rétrécissement est attendu, il est dû à la diminution du nombre de coordination moyen. En effet, la largeur moyenne de bande est proportionnelle à  $\sqrt{Z}$ , où Z est le nombre de proches voisins.

Tandis que les densités d'états locales de surface des plans denses diffèrent peu des densités massives, les densités  $n_i(E)$  des plans de clivage non denses montrent un pic supplémentaire important au milieu de la bande. Ce pic est uniquement dû aux liaisons non saturées des plans non denses et devrait être violemment perturbé par la contamination des surfaces. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce fait dans la discussion de nos résultats expérimentaux.

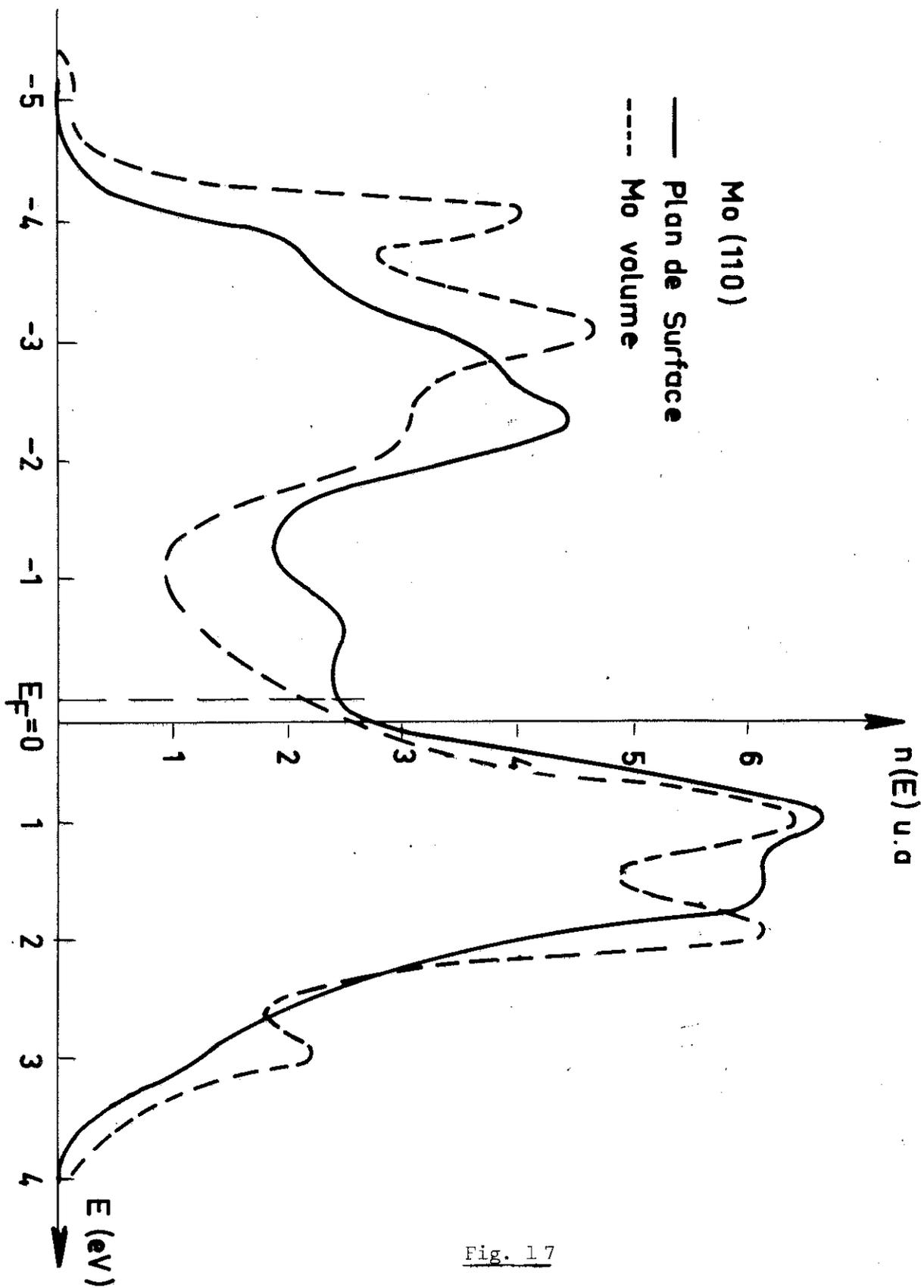


Fig. 17

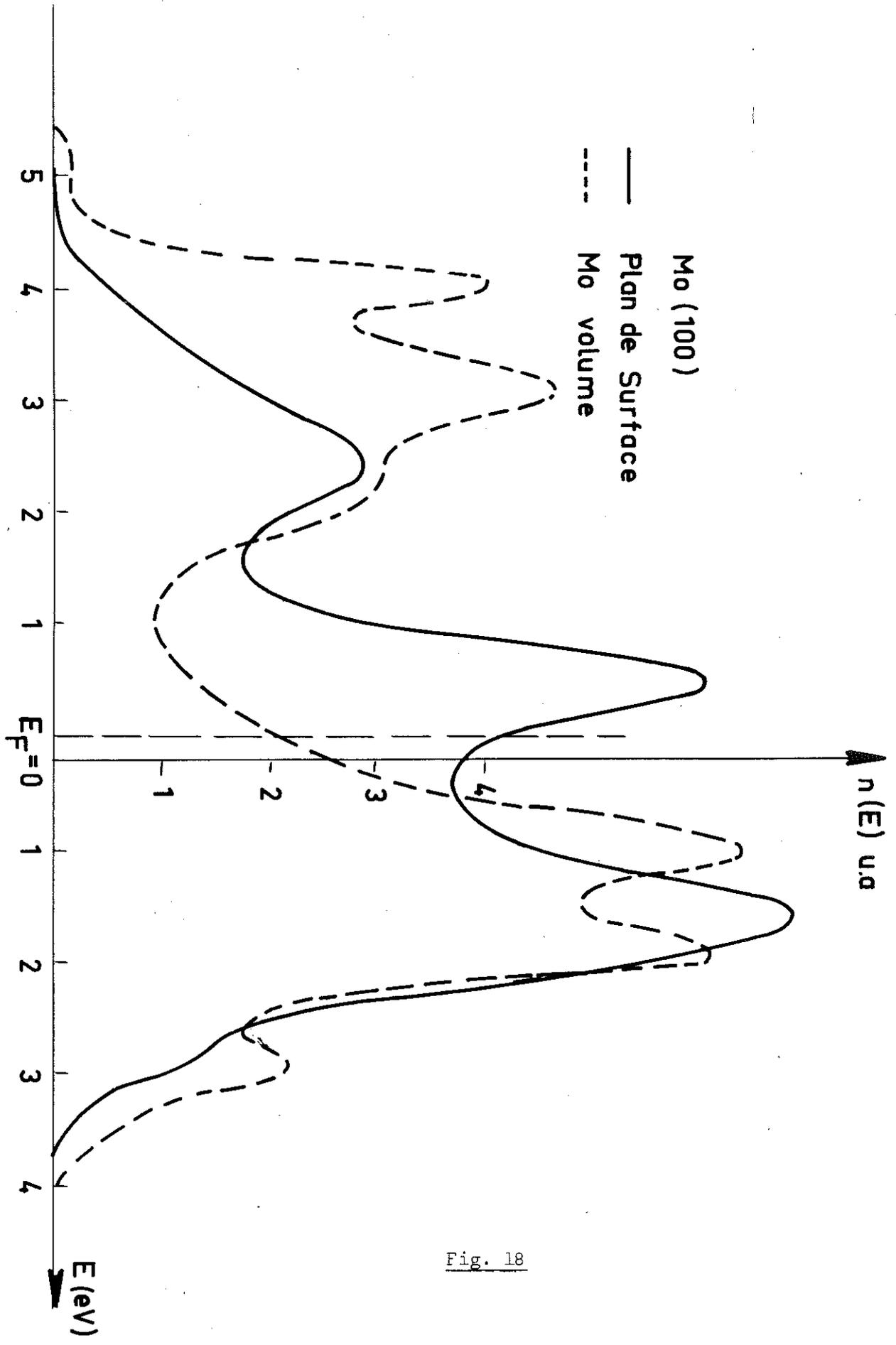


Fig. 18



CHAPITRE II

LA PHOTOEMISSION ET LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES SOLIDES

## II.1. GENERALITES

La photoémission consiste à soumettre un solide à un rayonnement monochromatique, d'énergie  $h\nu$  supérieure à son potentiel d'extraction.

Sous l'influence de ces photons, des électrons du solide sont émis. Ces photoélectrons sont recueillis et analysés en énergie cinétique de façon à former des spectres du type ci-dessous (fig. 19).

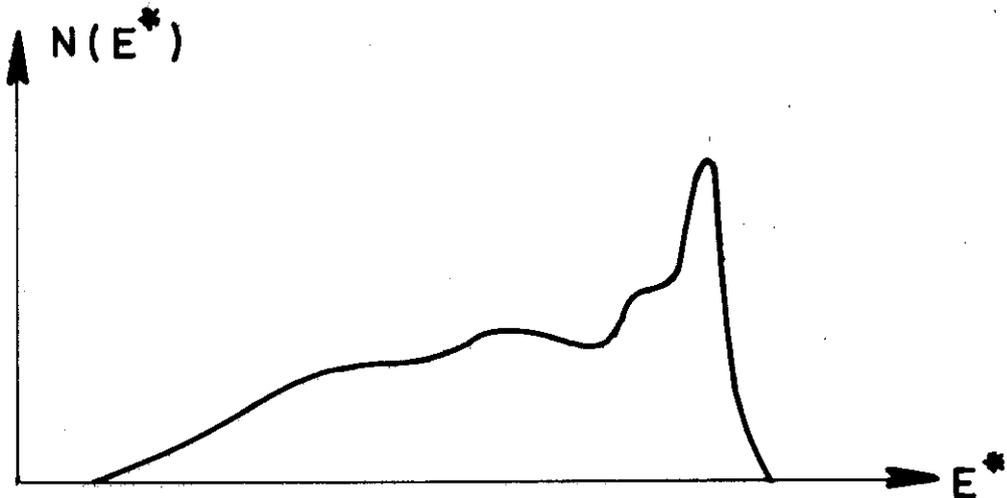


Fig. 19

où l'on a en ordonnée le nombre de photoélectrons par tranches d'énergie et en abscisse l'énergie cinétique des particules émises dans le vide.

Si l'on néglige tout phénomène parasite, la loi de conservation de l'énergie montre que l'on a une relation simple entre l'énergie cinétique mesurée  $E^*$  et l'énergie initiale des électrons dans le solide avant leur excitation  $E_i$ .

$$E^* = h\nu - \phi - E_i \quad (II.1)$$

C'est pour cela que les spectres expérimentaux sont souvent tracés avec pour abscisse l'énergie initiale des électrons dans le solide, le zéro étant le niveau de Fermi.

Avec ce schéma très simplifié, on peut s'attendre à ce qu'un maximum de densité d'état à l'intérieur du solide donne un maximum dans le spectre expérimental, et que le spectre obtenu reflète d'une certaine manière la densité d'états du solide - figure 20.

Illustration du processus de photoémission dans un métal

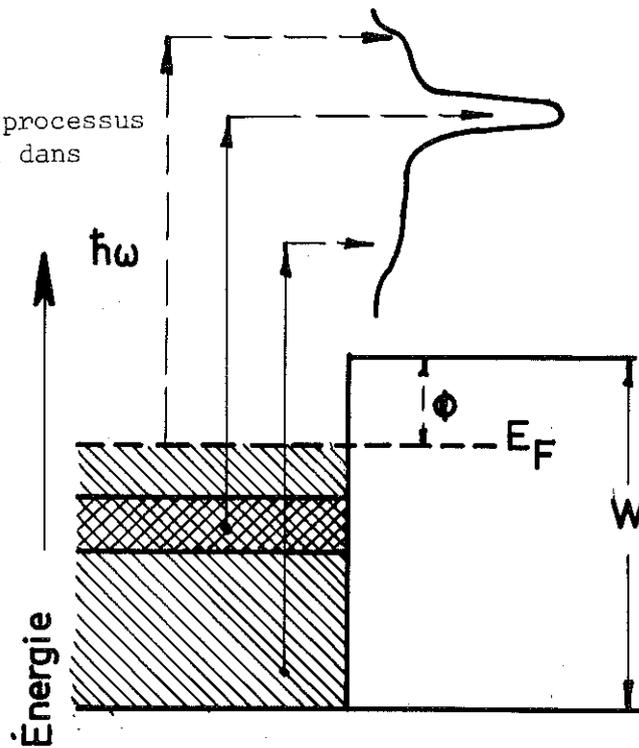


Fig. 20

Notons ici que dans le domaine U.V. on explorera les états situés jusqu'à une dizaine d'eV sous le niveau de Fermi. Donc la bande de valence essentiellement.

Malheureusement, tout ceci est trop simple et il est nécessaire de fouiller un peu plus le phénomène.

Historiquement, la photoémission a été découverte par Hertz en 1887, et son interprétation fondamentale, proposée par Einstein en 1905. Depuis, cet effet a fait l'objet de nombreuses recherches expérimentales <sup>(47)</sup>, l'impact industriel de ces travaux étant considérable du point de vue notamment de la mise au point de photomultiplicateurs et analyseurs d'images <sup>(48)</sup>

Le 1er traitement théorique, très simple, est dû à Fowler <sup>(49)</sup> (1931), nous ne ferons ici que l'évoquer.

Il décrit les propriétés photoémisives d'un gaz d'électrons libres au voisinage du seuil. Pour calculer le rendement quantique, on écrit qu'en présence d'une radiation, le travail d'extraction est diminué de  $h\nu$ . Ne sortent alors du solide que les électrons dont le moment transversal  $K_{\perp}$  est suffisant, c'est-à-dire tels que,

$$\frac{\hbar^2 K_{\perp}^2}{2m} > \phi - h\nu \quad (\text{II.2})$$

où  $\phi$  est le travail d'extraction mesuré par rapport au bas de la bande. On écrit alors que le rendement quantique  $Y$  est proportionnel au nombre d'électrons de l'espace des  $\vec{k}$  satisfaisant à la condition (II-2), on trouve

$$Y \sim (h\nu - h\nu_0)^2 \quad (\text{II.3})$$

$h\nu_0$  étant le seuil de photoémission égal à  $\phi - E_F$  ;  $E_F$  désignant le niveau de Fermi.

Ce modèle suppose que les éléments de matrice des transitions optiques sont constants. De plus, on note que le vecteur d'onde  $\vec{k}$  n'est pas conservé au cours de la transition optique ; il y a uniquement une conservation de l'énergie. Ceci revient à assimiler l'effet photoélectrique dans les métaux à un effet de surface, la variation du potentiel à un électron au voisinage de la surface permettant de ne plus satisfaire la loi de conservation des  $\vec{k}$ . (50)

Le modèle de Fowler a connu un relatif succès, car, dans les métaux alcalins, il semblait bien décrire la variation de  $\gamma$  au voisinage du seuil (51).

En 1957, H. Mayer et H. Thomas (52, 53) effectuèrent des mesures de réflectivité, de transmission et de photoémission sur des films de potassium d'épaisseur variable. Ils notèrent d'abord que le comportement photoélectrique était étroitement lié aux propriétés optiques du volume. Ils observèrent également une dépendance importante du rendement quantique en fonction de l'épaisseur des films d'alcalins, la saturation de ce courant n'intervenant qu'après le dépôt de plusieurs centaines d'Angström de matériau.

Devant cette réalité physique, le modèle de Fowler se trouvait en défaut, et ces expériences furent à l'origine du point de vue actuel qui relie les propriétés photoémisives des solides à leur structure de bande volumique.

Il existe, à présent, grossièrement, deux types d'approche théorique de la photoémission. D'abord le modèle semi-phénoménologique résultant des travaux expérimentaux de Spicer et Berglund (11, 54),

appelé le modèle à étapes, qui est encore à présent le plus utilisé. Ensuite, les modèles théoriques modernes, plus rigoureux (Caroli <sup>(55)</sup>, Schaich et Asheroft <sup>(56, 57)</sup> mais développés seulement pour des métaux idéaux, trop simples pour être reliés aux corps étudiés expérimentalement.

Il est rassurant de noter ici, que très récemment Eastman et Feibelman <sup>(58)</sup> ont, par des développements théoriques simples, rapproché les conclusions des deux types de traitements.

Nous allons décrire le modèle semi-phénoménologique en II.2, le modèle microscopique plus moderne en II.3.

## II.2. LE MODELE SEMI-PHENOMENOLOGIQUE

Ce modèle est habituellement utilisé par les expérimentateurs de photoémission à la suite des premiers travaux de Spicer. Il reprend pour base le traitement théorique de l'absorption optique par les solides.

L'hypothèse de départ consiste à décomposer l'effet photoélectrique en trois étapes, <sup>(11)</sup> comme le montre la figure 21 ci-après.

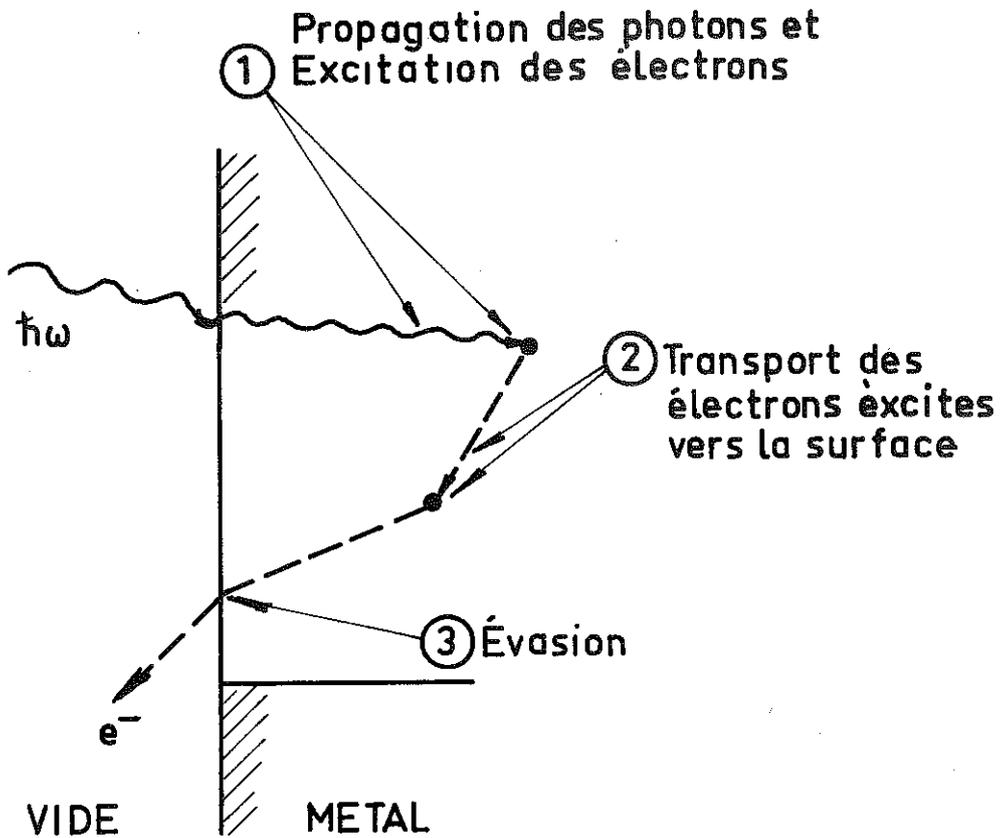


Fig. 21

Ces trois étapes étant

1) L'absorption optique et excitation des électrons à l'intérieur du solide à un niveau d'énergie supérieur au niveau du vide.

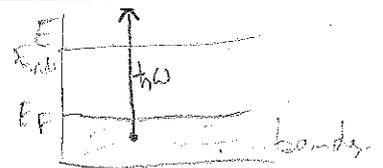
2) Le transport des électrons excités vers la surface.

3) L'évasion des électrons dans le vide, à travers la surface.

De ces processus, résulte une distribution en énergie des électrons photoémis, de la forme :

$$N(E^*, \omega) = T_{\text{eff}}(E) D(E, \omega) + \text{électrons secondaires} \quad (\text{II.4})$$

Pour  $E^*$  compris entre 0 et  $\hbar\omega - \phi$ .



$\phi = E_{\text{vide}} - E_F$

Où  $T_{\text{eff}}(E)$  est une fonction décrivant la probabilité effective d'évasion des électrons chauds ;  $D(E, \omega)$  est la distribution en énergie des électrons excités optiquement.

Comme nous le verrons ci-dessous,  $D(E, \omega)$  est relié à la structure électronique du solide étudié, que l'on pourra donc atteindre par la distribution mesurée  $N(E^*, \omega)$ .

### II.2.1. Absorption optique et excitation des électrons

#### II.2.1.1. Réflexion et absorption

Considérons une onde électromagnétique non polarisée dans le vide, de fréquence  $\omega = 2\pi\nu$ , tombant sur une surface métallique isotrope. L'interaction peut être décrite macroscopiquement par une constante diélectrique complexe.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (\text{II.5})$$

ou par un indice de réfraction.

$$n_1(\omega) = n(\omega) + i K(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)} \quad (\text{II.6})$$

Le coefficient de réflexion est alors :

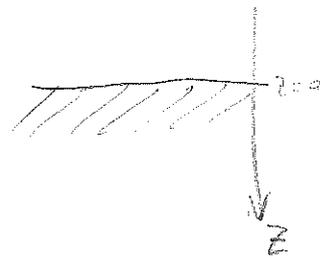
$$R(\omega) = \left| \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + K^2}{(n+1)^2 + K^2} \quad (\text{II.7})$$

La fraction (1-R) du flux incident étant absorbée et excitant les électrons du solide.

La densité du flux absorbé décroît exponentiellement au-dessous de la surface (Z = 0) suivant :

$$e^{-\alpha(\omega)Z}$$

(II.8)



$\alpha(\omega)$  étant le coefficient d'absorption optique :

$$\alpha(\omega) = 4 \pi K(\omega) / \lambda = \omega \epsilon_2(\omega) / cn \quad (\text{II.9})$$

avec :

- $\lambda$  = longueur d'onde dans le vide,
- $n$  = l'indice de réflexion, *réfraction ?*
- $c$  = vitesse de la lumière dans le vide,
- $K(\omega)$  = l'indice d'extinction.

Notons que la profondeur caractéristique d'absorption  $\alpha^{-1}(\omega)$  est de l'ordre de 100 Å dans les métaux pour des énergies comprises entre 5 et 25 eV (10).

Microscopiquement, le phénomène d'excitation des électrons du solide par la partie absorbée du rayonnement incident est décrit par le schéma théorique rappelé ci-dessous.

### II.2.1.2. Excitation optique

L'Hamiltonien de l'interaction d'un champ électromagnétique représenté par son potentiel vecteur  $\vec{A}$  et d'une particule chargée est (59) :

$$H' = \frac{i e \hbar}{m c} \vec{A} \cdot \vec{\text{grad}} + \frac{e^2}{2 m c^2} \vec{A}^2 \quad (\text{II.10})$$

ou

en posant l'opérateur  $-\ i \hbar \vec{\text{grad}} = \vec{P}$

$$H' = - \frac{e}{m c} \vec{A} \cdot \vec{P} + \vec{A}^2 \frac{e^2}{2 m c^2} \quad (\text{II.11})$$

Si la particule chargée est, en l'absence de rayonnement, dans un solide, elle peut être représentée par l'Hamiltonien à un électron du solide non irradié :

$$H_0 = \frac{P^2}{2 m} + v(x) \quad (\text{II.12})$$

où  $v(x)$  est le potentiel périodique du cristal.

En traitant le champ comme une perturbation, le système

perturbé a pour hamiltonien

$$\begin{aligned}
 H = H_0 + H' &= \frac{1}{2m} \left( \vec{P} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 + v(x) & (II.13) \\
 &= \frac{\vec{P}^2}{2m} + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m c^2} - \frac{e}{2m c} \left[ \vec{A} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{A} \right] + v(x)
 \end{aligned}$$

donc l'opérateur du 1er ordre décrivant l'interaction entre la radiation et les électrons du solide est :

$$H_{\text{rad}}(\vec{r}, t) = \frac{e}{2 m e} \vec{A} \cdot \vec{P} \quad (II.14)$$

La théorie des perturbations (Landau et Lifshitz)<sup>(60)</sup> montre qu'une perturbation agissant sur un système qui possède des états propres  $\psi_i(\vec{K}, \vec{r})$  discrets excite les particules de leur état non perturbé vers un état excité avec la probabilité :

$$W(\omega, t, \vec{K}_v, \vec{K}_c) = \frac{e^2}{m^2 \hbar^2} \left| \int_0^t dt \int_v d\vec{r} \psi_c^*(\vec{K}_c, \vec{r}, t) \vec{A} \cdot \vec{P} \psi_v(\vec{K}_v, \vec{r}, t) \right|^2 \quad (II.15)$$

où au temps  $t = 0$ , l'état  $\psi_c$  d'énergie  $E_c(\vec{K})$  est vide et l'état  $\psi_v$  d'énergie  $E_v(\vec{K})$  est plein.

$$\text{En ayant } \vec{A} = \vec{A}_0 \vec{e} \exp [i (\vec{K} \vec{r} - \omega t)] + c.c \quad (II.16)$$

où  $\vec{e}$  est le vecteur de polarisation dans la direction du champ électrique

et

$\psi_c$  et  $\psi_v$  sont des fonctions de Bloch.

$$\psi_c(\vec{k}_c, \vec{r}, t) = \exp[-i \hbar^{-1} E_c(\vec{k}_c) t] \exp[i \vec{k}_c \vec{r}] u_c(\vec{k}_c, \vec{r}) \quad (\text{II.17})$$

$$\psi_v(\vec{k}_v, \vec{r}, t) = \exp[-i \hbar^{-1} E_v(\vec{k}_v) t] \exp[i \vec{k}_v \vec{r}] u_v(\vec{k}_v, \vec{r})$$

où  $u_c$  et  $u_v$  ont la périodicité du réseau. On obtient en sachant que  $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$

$$W(\omega, t, \vec{k}_v, \vec{k}_c) = \frac{e^2 \vec{E}_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \int_0^t dt' \exp\left[\frac{i}{\hbar} (E_c - E_v - \hbar \omega) t'\right] \vec{e} \cdot \vec{M}_{ve} \right|^2 \quad (\text{II.18})$$

avec l'élément de matrice

$$\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}(\vec{k}) = \int_V d\vec{r} \exp[-i(\vec{k}_c - \vec{k}) \cdot \vec{r}] u_c^* \vec{e} \cdot \vec{\nabla} \exp[i \vec{k}_v \cdot \vec{r}] u_v \quad (\text{II.19})$$

qui est nul sauf quand

$$\vec{k}_c - \vec{k} = \vec{k}_v + \vec{k} \quad (\text{II.20})$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur du réseau réciproque et  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$  est le vecteur d'onde de la radiation incidente.

La relation (II.18) qui donne la probabilité d'excitation fait donc apparaître la condition de conservation d'énergie et une condition de conservation du moment cristallin  $\vec{k}$ .

Comme l'on néglige le moment du photon, il ne pourra y avoir transition qu'entre deux états de même vecteur  $\vec{k}$  dans le schéma de dispersion réduit  $E(\vec{k})$ .

Ce type de transition est appelé transitions directes en opposition aux transitions non directes qui ne conservent que l'énergie

et que nous discuterons plus loin.

Il est donc nécessaire pour qu'une transition ait lieu qu'il existe un état initial plein et un état final vide disponible de même  $\vec{K}$  et séparé de l'énergie  $\hbar\omega$ .

En continuant l'intégration de la relation (II.18), on obtient

$$W(\omega, t, \vec{K}_v, \vec{K}_c) = \frac{e^2 \vec{E}_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \frac{\exp \left[ i (E_c - E_v - \hbar\omega) \frac{t}{\hbar} \right] - 1}{i (E_c - E_v - \hbar\omega) / \hbar} \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} \right|^2 \quad (\text{II.21})$$

ce qui donne par unité de temps pour la probabilité de transition

$$\frac{dW}{dt} = \frac{e^2 \vec{E}_0^2}{m^2 \omega^2} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}(\vec{K}) \right|^2 2\pi \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (\text{II.22})$$

et finalement pour la probabilité de transition entre tous les états d'une paire de bande v et c, par unité de temps et de volume

$$W_{cv} = \frac{h e^2 \vec{E}_0^2}{2\pi m^2 \omega^2} \int d\vec{K} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{cv}(\vec{K}) \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (\text{II.23})$$

l'espace d'intégration étant la première zone de Brillouin.

Cette expression est la base de l'interprétation des expériences d'absorption optique. Elle se relie à  $\epsilon_2(\omega)$ , partie imaginaire de la constante diélectrique, de la façon suivante :

La perte d'énergie subie par l'onde plane incidente est :

$$W_{vc} \cdot \hbar\omega \quad (\text{II.24})$$

$W_{vc}$  étant relatif à toutes les paires de bandes qui peuvent participer aux

transitions.

Par la théorie de Maxwell, on sait d'autre part que cette perte est égale à :

$$\frac{1}{2} \sigma \vec{E}_0^2 \quad (\text{II.25})$$

où  $\sigma$  est la conductivité optique, donc

$$\sigma = \frac{2 W_{vc} \hbar \omega}{\vec{E}_0^2} \quad (\text{II.26})$$

et comme

$$\epsilon_2(\omega) = 4 \pi \frac{\sigma}{\omega} \quad (\text{II.27})$$

on obtient :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4 \hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int d\vec{K} \left| \vec{e} \cdot \vec{M}_{vc} \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (\text{II.28})$$

qui est l'expression liée à l'absorption expérimentale.

La fonction  $\delta$  dans (II.28) impose que les transitions directes soient restreintes à une surface d'énergie constante dans l'espace de  $\vec{K}$  donnée par la relation

$$E_c - E_v = \hbar\omega \quad (\text{II.29})$$

$\epsilon_2(\omega)$  peut être réécrite par la méthode classique pour transformer une intégrale de volume en une intégrale de surface, en se servant de la propriété de la fonction  $\delta$

$$\int_a^b g(x) \delta[f(x)] dx = g(x_0) \left| \frac{\partial f}{\partial x} \right|^{-1} \Big|_{x=x_0} \quad (\text{II.30})$$

on obtient

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4 \hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \int_S \frac{dS |\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}|^2}{|\nabla_{\vec{K}}(E_c - E_v)|} \quad (II.31)$$

$E_c - E_v = \hbar\omega$

Si l'élément de matrice est peu variable, on le sort de l'intégrale et on a :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4 \hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} |\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}|^2 \int \frac{dS}{|\nabla_{\vec{K}}(E_c - E_v)|} \quad (II.32)$$

$E_c - E_v = \hbar\omega$

L'intégrale de cette dernière expression étant la densité d'états jointe

$$J_{vc}(\omega) = \int \frac{dS}{|\nabla_{\vec{K}}(E_c - E_v)|} \quad (II.33)$$

$E_c - E_v = \hbar\omega$

$J_{vc}(\omega)$  est le nombre total de transitions directes qui peuvent exister à l'énergie  $\hbar\omega$ . Elle possède des singularités si le gradient

$$\nabla_{\vec{K}} E_{cv} = \nabla_{\vec{K}} E_c(\vec{K}) - \nabla_{\vec{K}} E_v(\vec{K}) = 0 \quad (II.34)$$

Ce sont les singularités de Van Hove <sup>(61)</sup>.

Nous avons défini ci-dessus la probabilité de transition par unité de temps et de volume  $W_{cv}$ . C'est en fait le nombre de transitions ayant lieu à l'énergie  $\hbar\omega$ .

On peut faire le spectre de ces transitions en fonction de l'énergie initiale en rajoutant une fonction  $\delta$  qui sélectionne les transitions provenant d'états initiaux  $E$ .

On obtient :

$$D(E, \omega) = \frac{\hbar e^2 E^2}{2 \pi^2 m^2 \omega^2} \int \frac{dS |\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}|^2 \delta(E - E_V)}{v_K(E_c - E_V)} \quad (II.35)$$

$E_c - E_V = \hbar\omega$

Cette expression est l'élément central du modèle de Spicer ; logiquement, c'est elle, modulée par les effets des deux autres étapes du processus : le transport des électrons vers la surface et l'évasion des électrons à travers la surface, qui sera à rapprocher des résultats expérimentaux.

En fait, faute d'informations précises sur les deux dernières étapes, que nous discuterons ci-dessous, c'est à cette distribution que l'on compare les courbes expérimentales directement. Plus grossièrement encore, le plus souvent, on suppose l'élément de matrice de transition constant et l'on ne tient compte que de la distribution de la densité jointe d'états

$$D^*(E, \omega) \approx \int_S \frac{dS}{v_K(E_c - E_V)} \delta(E - E_V) \quad (II.36)$$

$E_c - E_V = \hbar\omega$

Cette dernière approximation est certainement très rude, car, aucun argument théorique sérieux ne peut la soutenir. Malheureusement ce n'est qu'en calculant explicitement pour chaque transition les fonctions d'onde des états initiaux et finaux, de façon à obtenir la valeur de l'élément  $|\vec{e} \cdot \vec{M}_{vc}|^2$  que l'on pourra s'en affranchir et les spécialistes du calcul de bandes ne sont pas prêts actuellement à aborder ce problème.

La seule correction simple que l'on puisse aisément

apporter est de rechercher les zéro de l'élément de matrice prévisibles de par les symétries du corps étudié, décrites par le groupe d'espace cristallographique du cristal.

Pour finir cette partie relative à l'absorption optique et à l'excitation des électrons, nous évoquerons maintenant les transitions non directes.

Elles ont été introduites en photoémission, comme en absorption, pour expliquer un certain nombre de résultats expérimentaux. Ces transitions impliquent que la loi de conservation du moment cristallin est violée durant l'excitation optique <sup>(11,54)</sup> par des effets secondaires : interactions élastiques ou quasi élastiques avec des phonons ou des impuretés, effets à N corps, etc ... contribuant au moment du processus d'excitation (avec un échange d'énergie négligeable).

Dans ce cas, la seule règle de sélection qui demeure est celle de la conservation de l'énergie.

Si l'on suppose encore que l'élément de matrice  $|\vec{e} M_{vc}(\vec{k})|^2$  est indépendant de  $\vec{k}$ , la distribution des électrons excités ne reflète plus la densité jointe d'états mais simplement la convolution des densités d'états pleins et vides séparés par l'énergie  $\hbar\omega$  :

$$D(E, \omega) \approx \rho_v(E - \hbar\omega) \rho_c(E) \quad (\text{II.37})$$

### 11.2.2. Le transport des électrons excités vers la surface

Le transport des électrons excités vers la surface est en général très complexe, car ils peuvent subir divers types d'interaction durant leur parcours dans le solide.

#### a) des interactions élastiques ou quasi élastiques

Comme les interactions électrons-impuretés, électron-phonon, électron-trou, ces types d'interactions peuvent donner lieu à des transitions non directes.

#### b) des interactions inélastiques

En fait, on remarque expérimentalement que c'est l'interaction électron-électron qui est la plus importante dans la plupart des matériaux. Durant celle-ci les particules excitées perdent leur information et il est heureux que, le plus souvent, les électrons qui subissent cette diffusion n'ont plus assez d'énergie pour s'évader dans le vide ou ne font simplement qu'augmenter le bruit dans la partie basse énergie du spectre.

Il est à noter ici que le libre parcours moyen de cette interaction est extrêmement faible dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, de l'ordre de  $5 \text{ à } 10 \text{ \AA}^{(10)}$ . Les photoélectrons qui sortent sans subir de chocs apportent donc une information relative à une couche très mince de matériau et c'est ici que l'on voit l'intérêt de la photo-émission pour l'étude de la structure électronique des surfaces.

### II.2.3. L'évasion des photoélectrons dans le vide

C'est l'étape la moins connue. Elle apparaît dans l'expression générale de Spicer sous la forme d'un facteur de probabilité  $T(E^*)$ .

Pratiquement, faute d'informations sur le processus, on pose ce facteur égal à l'unité pour toutes les particules qui possèdent un moment perpendiculaire à la surface, suffisant pour passer la barrière de potentiel ; on l'admet égal à zéro dans les autres cas <sup>(63)</sup>. Remarquons quand même que pour un système quantique,  $T(E^*)$  n'atteint pas l'unité immédiatement <sup>(64)</sup> quand on franchit le seuil de barrière de potentiel (figure 22), mais seulement après une résonance de transmission,

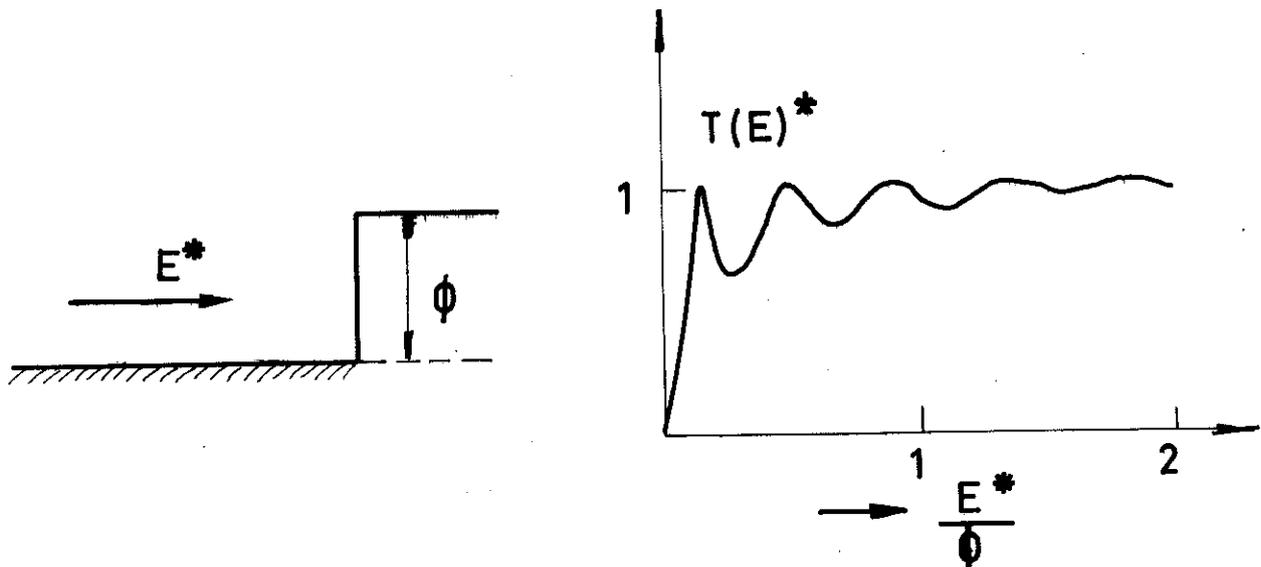


Fig. 22

qu'il serait peut-être possible de mettre en évidence par la photoémission.

Cette approximation utilisée pour  $T(E^*)$  implique l'idée d'une conservation du moment cristallin  $K_{11}$  des électrons s'évadant,

suivant le schéma ci-dessous (figure 23) :

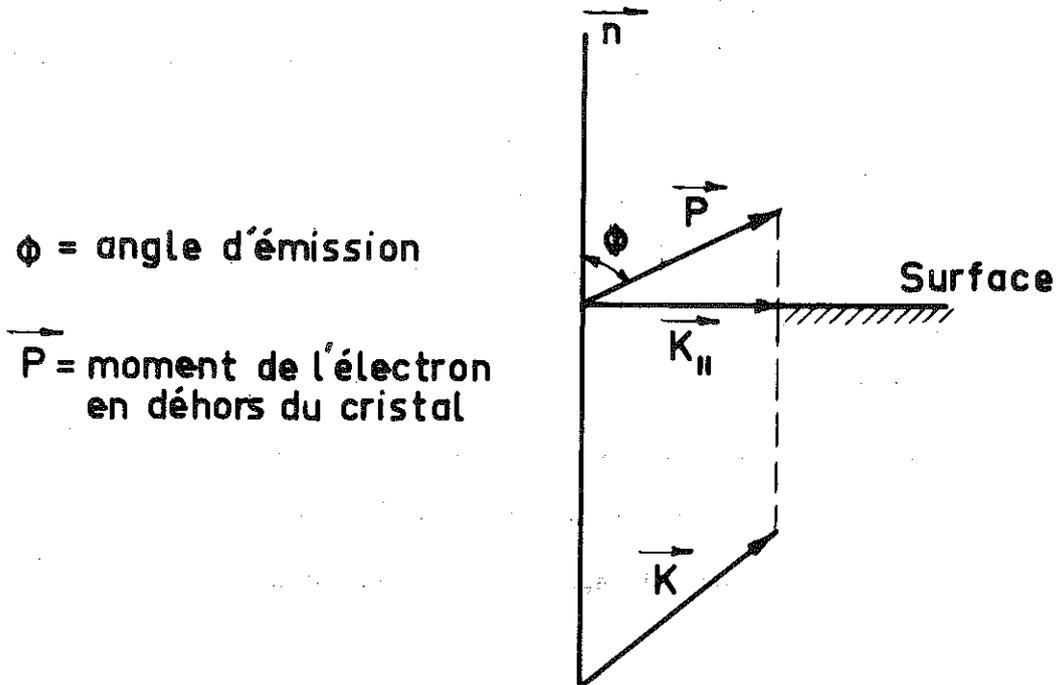


Figure 23

Comme cette conservation de  $K_{||}$  se fait à un vecteur du réseau réciproque de surface près, le photoélectron peut être trouvé suivant diverses directions à l'extérieur du solide (46, 65).

### II.3. METHODE D'INTERPRETATION

Dans l'optique du schéma explicatif de Spicer, que nous venons de revoir, il est utile de dresser un "manuel d'interprétation" rassemblant les caractéristiques spécifiques des structures attendues dans les spectres expérimentaux. Ce recueil, qui facilitera par la suite l'interprétation de nos résultats, est fondé essentiellement sur les différences de comportement des structures dues aux divers types de transitions, quand

l'énergie d'excitation  $\hbar\omega$  varie.

### II.3.1. Transitions directes

Nous avons représenté sur la figure 24 un schéma arbitraire comportant une bande pleine  $i$  et une bande vide  $f$ . Nous avons tracé également les courbes de distribution des photoélectrons émis pour différentes énergies de photons.

Pour  $\hbar\omega_1$  inférieur à la différence d'énergie  $AB$ , il n'y a pas de transitions possibles. Lorsque l'énergie d'excitation atteint  $\hbar\omega_2$ , on voit apparaître une contribution, que nous avons représentée par un pic gaussien, qui se déplace lorsque l'énergie des photons croît (pics  $E_3$  et  $E_4$  pour  $\hbar\omega_3$  et  $\hbar\omega_4$ ). Ce déplacement  $\Delta E$  sera en général inférieur à l'énergie  $\Delta\hbar\omega$ , sauf évidemment dans le cas très particulier où la bande d'états initiaux est parfaitement horizontale.

Enfin pour des valeurs supérieures à  $\hbar\omega_4$ , la transition disparaît.

Ainsi, nous pouvons dire que le déplacement d'un pic en fonction de l'énergie d'excitation, ainsi que sa disparition à une énergie bien définie, sont caractéristiques des transitions directes.

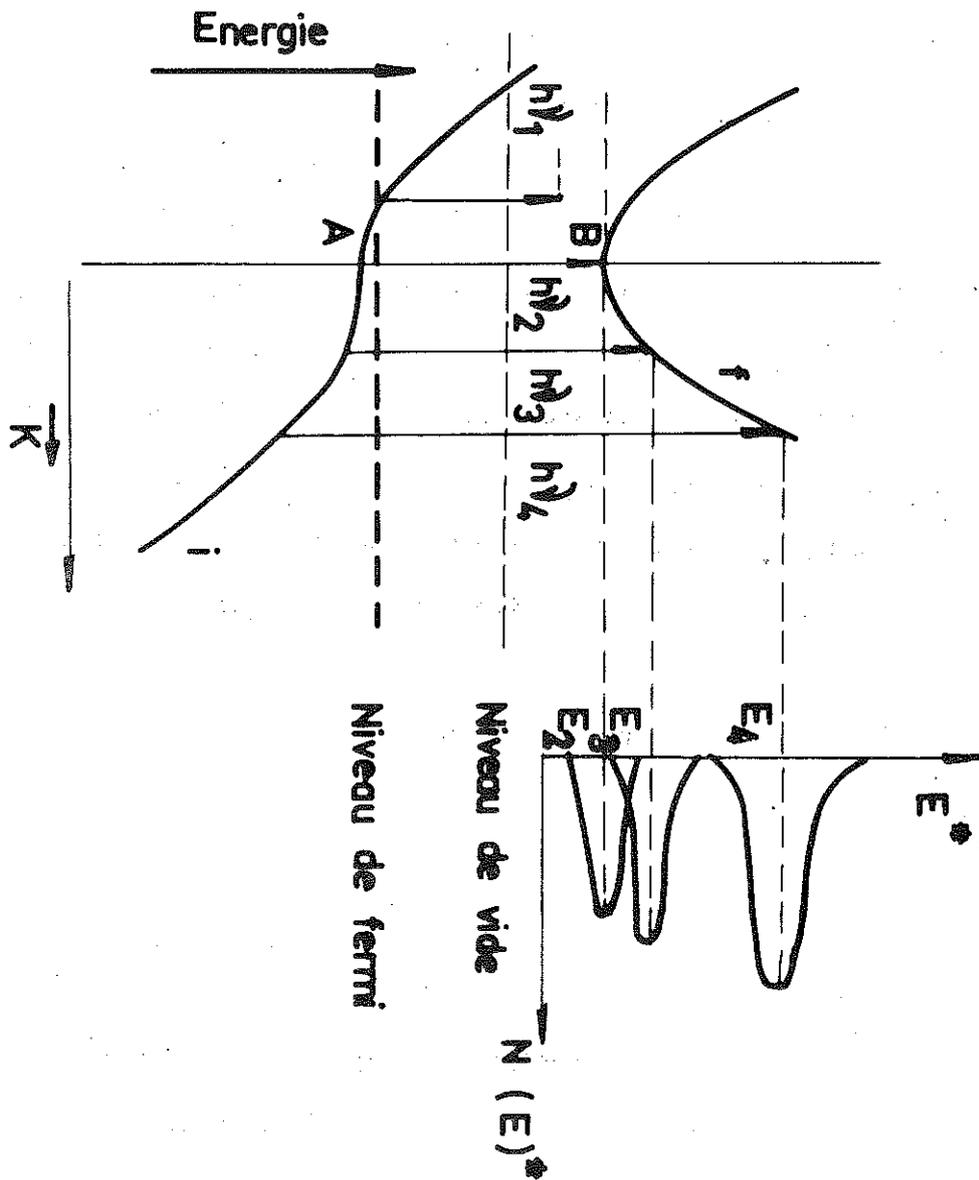


Fig. 24 : Structure de bande et transitions directes

### II.3.2. Transitions non directes

Nous avons vu (relation II.37) que la distribution des électrons excités était alors le produit de la densité d'états initiaux par la densité d'états finaux.

Les structures dues à ce type de transition pourront donc avoir deux caractères différents suivant leur origine :

1) Si elles correspondent à un maximum de la densité d'états finaux, elles seront stables sur l'échelle des énergies cinétiques, quelle que soit l'énergie d'excitation (figure 25, a), donc varieront comme  $\hbar\omega$  sur l'échelle des énergies initiales.

2) Si elles correspondent à un maximum de la densité d'états initiaux, elles seront stables sur l'échelle des énergies initiales quand  $\hbar\omega$  variera (figure 25, b).

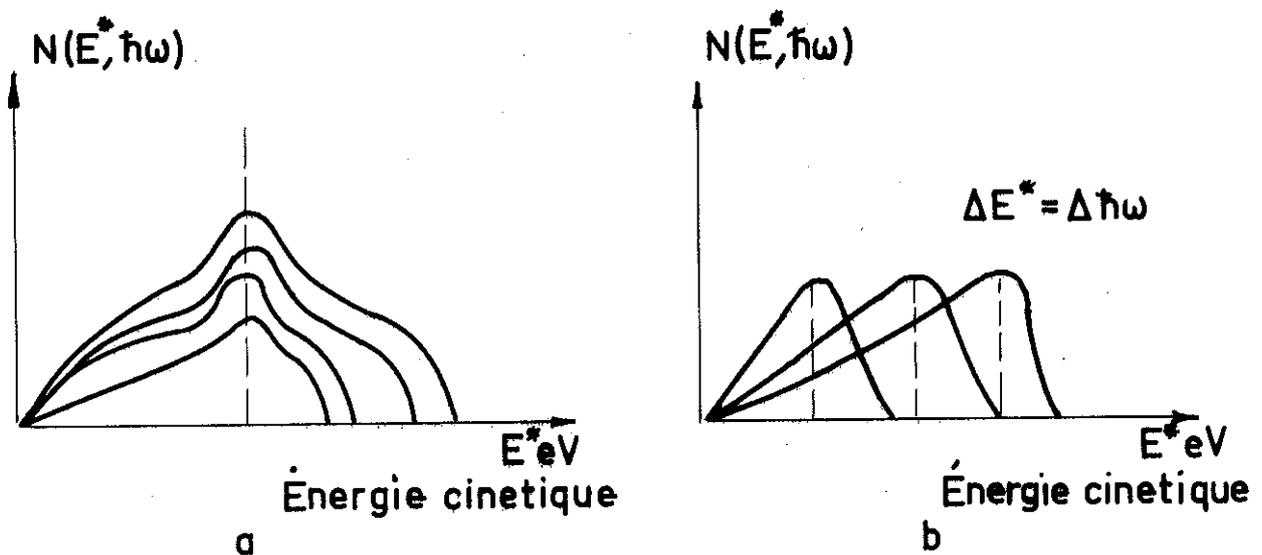


Fig. 25 : Caractéristiques des transitions non directes

### II.3.3. Emission de surface

Ce mécanisme d'émission, différent de celui que nous venons de voir, a été utilisé par Feuerbacher et Christensen <sup>(66)</sup> pour interpréter des résultats obtenus par photoémission directionnelle sur le tungstène. En effet, sur ce corps étaient observés des maxima attribuables ni au processus de transitions directes, ni au produit des transitions non directes au sens de Spicer, puisque les états finaux vides indispensables dans ces schémas n'existaient pas dans la direction de la zone de Brillouin considérée

Suivant cette hypothèse, l'émission de surface est considérée comme un processus à une étape localisé sur les toutes premières <sup>(67,56,68)</sup> couches de la surface. Les électrons excités n'ont alors plus besoin d'états de Bloch vides pour se propager, leur état final est une onde plane dans le vide. Cette idée a été reprise par Eastman tout récemment ; nous verrons plus loin qu'il avance quelques arguments théoriques pour la justifier.

Il est nécessaire ici de souligner une confusion à ne pas faire entre émission de surface et états de surface. Le premier concept signifie un mécanisme d'émission qui trouve son origine dans les atomes de surface et qui reflète la densité d'états initiaux (de surface et de volume) occupés sur ces atomes. Nous avons vu en détail, dans la première partie, le second.

### II.3.4. Photoémission directionnelle

Le modèle de Spicer a également été étendu à la photo-

(46)  
émission directionnelle, où l'on travaille sur des monocristaux et où l'on analyse en énergie des photoélectrons émis dans un angle solide faible, centré sur une direction connue par rapport au réseau du cristal étudié. Alors, si l'on suppose que les photoélectrons traversent la surface en conservant les composantes parallèles à la surface de leur vecteur d'onde  $\vec{k}_{//}$ , on peut espérer explorer les relations de dispersion  $E(K)$  des cristaux étudiés suivant diverses directions de la zone de Brillouin.

Expérimentalement, le cas le plus simple consiste à analyser seulement les photoélectrons émis dans un angle solide faible centré sur la normale au cristal ( $\vec{k}_{//} = 0$ ), celle-ci étant une direction simple du réseau cristallin.

Alors pour des transitions directes, la densité d'état jointe à considérer est celle relative à une direction de la zone de Brillouin (la direction correspondant à l'axe de collection des photoélectrons dans le vide).

Dans le cas des transitions non directes, c'est la convolution des densités d'états initiaux dans toutes les directions de l'espace des  $\vec{k}$  avec la densité d'états finale dans la direction d'observation qui est à comparer aux spectres expérimentaux.

Cette méthode a d'ores et déjà permis de déceler sur la plupart des matériaux des effets directionnels sévères<sup>(69,70)</sup>. Des résultats expérimentaux ont pu être également correctement reliés aux structures de bandes calculées correspondantes avec ses hypothèses<sup>(66)</sup>.

#### II.4. DISCUSSION

Nous venons d'exposer le schéma théorique de Spicer suivant lequel l'interprétation des spectres expérimentaux a été faite jusqu'à présent. Bien qu'admettant de grossières approximations, comme nous l'avons souligné, il a donné des résultats intéressants, particulièrement dans le cas des métaux nobles <sup>(63,71)</sup>, où les spectres ont pu être parfaitement reliés aux courbes de dispersion calculées. Dans le cas de matériaux à structure de bande non ou mal connue, il a permis d'avoir une idée sur les largeurs de bande occupées ou interdites et de mettre en évidence certaines singularités de leur densité d'états <sup>(72)</sup>.

#### II.5. LES THEORIES MICROSCOPIQUES

Contrairement au schéma théorique de Spicer qui décompose le phénomène de photoémission de façon arbitraire en trois étapes, les théories microscopiques l'étudient de façon globale et leur développement est beaucoup plus rigoureux.

N'étant pas théoriciens, nous nous contenterons seulement ici d'écrire une synthèse de ces théories en retraçant les principales étapes du calcul de C. Caroli et D.L. Rozenblatt<sup>(55)</sup>, celui de Schaicht et Ashcroft<sup>(56)</sup> amenant à des résultats similaires.

Dans les deux développements, on regarde la photoémission comme une réponse quadratique du système à un champ électromagnétique représenté par son potentiel vecteur  $\vec{A}$ . Ceci reflète le fait expérimental

qui montre que l'intensité du photocourant dans un solide est proportionnelle à l'intensité du champ incident.

L'hamiltonien du système est posé égal à

$$H = H_0 + H_1 \quad \text{avec} \quad H_0 = h + H_C \quad (\text{II.38})$$

où  $h$  décrit l'énergie cinétique des électrons et leur interaction avec les ions, tandis que  $H_C$  représente leur interaction mutuelle.

$H_1$ , est l'hamiltonien de perturbation, il est donné par le produit de l'opérateur de densité de courant  $\vec{j}(\vec{r})$  par le potentiel vecteur de l'onde incidente. Dans  $\vec{j}(\vec{r})$  on pose que seuls les termes intéressants sont ceux en  $A^2$  car les autres ne participent pas à la photoémission.

Le problème est alors de déterminer le courant d'électrons indépendant du temps à une distance grande (par exemple 1 cm) de la surface du solide, courant qui s'établit longtemps ( $\sim 1 \mu s$ ) après que  $H_1$  soit appliqué à l'ensemble en équilibre. A cause de cette perturbation, les électrons passent de leur fonction de Bloch initiale  $\psi_j(x)$  au point  $x$ , à une fonction d'onde finale  $\phi_j(x)$  et le problème consiste à calculer le courant d'électrons  $J(\vec{R}, E)$  qui contient tous les renseignements de photoémission.

Sans entrer dans les fonctions de Green, on peut écrire

l'expression du courant obtenu sous la forme (58) :

$$R^2 J_r(\vec{R}, E) = 2 eV \left(\frac{e}{2mc}\right)^2 \frac{m}{2 \hbar^2} \sum_{j \text{ occupés}} \delta(E - \hbar\omega - E_j) \cdot \left| \int d^3x \phi_{>}^*(\vec{x}, E, \vec{R}) \hat{O}(\vec{x}) \cdot \psi_j(\vec{x}) \right|^2 \quad (\text{II.39})$$

où  $v$  est la vitesse de l'électron s'évadant, égale à  $\left(\frac{2E}{m}\right)^{1/2}$  et où  $\hat{O}(\vec{x})$  est égal à  $\frac{1}{2} [\vec{A}(\vec{x}) \vec{p} + \vec{p} \vec{A}(\vec{x})]$ ,  $e$  est la charge de l'électron.

La caractéristique la plus importante de cette équation est que l'état final qu'elle contient,  $\phi_{>}(\vec{x}, E, \vec{R})$  peut être démontré identique (bien évidemment au signe de  $\vec{R}$  près) à la fonction d'onde incidente que l'on emploierait dans un problème de diffraction d'électrons lents (DEL) où toutes les conditions seraient égales par ailleurs (fig. 26).

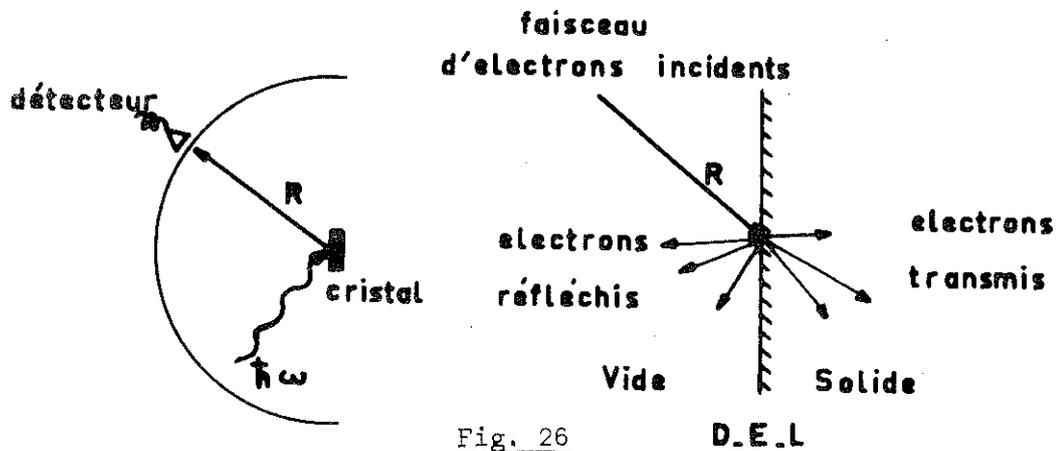
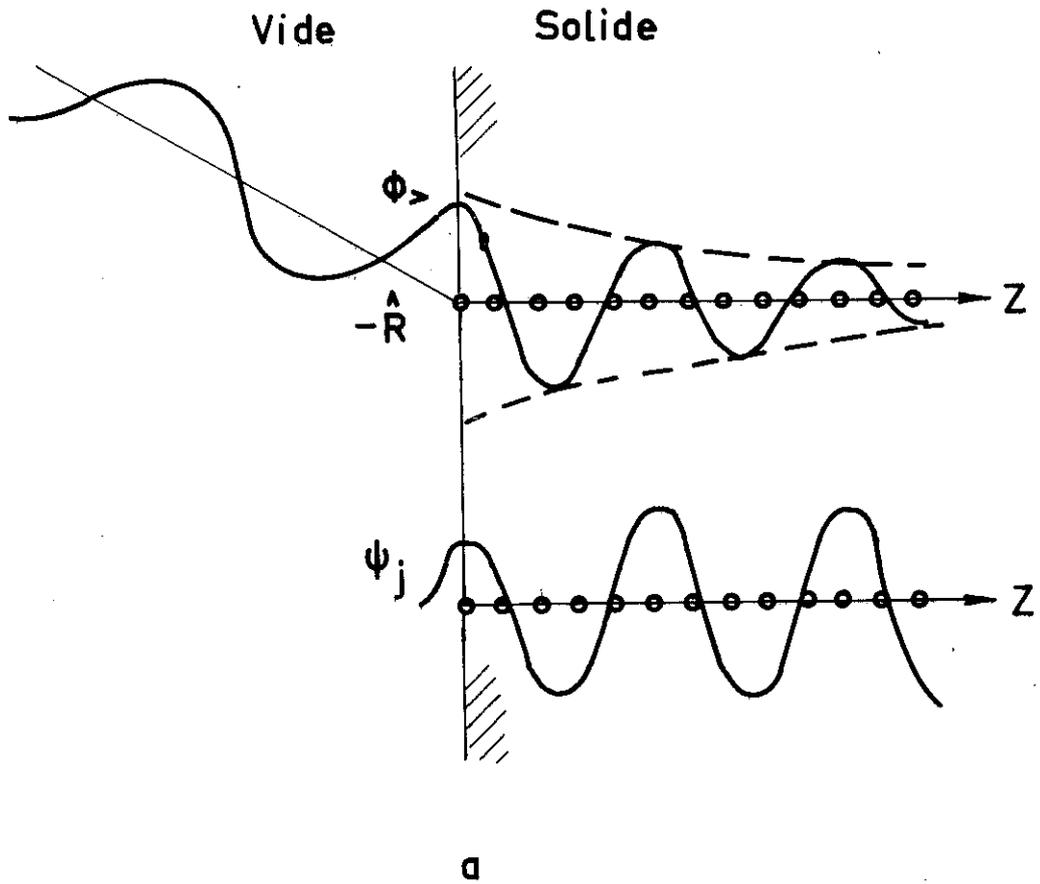


Fig. 26

Ce fait s'avère très utile, comme nous le verrons, pour discuter les divers cas expérimentaux possibles.

Dans la suite de leur développement, les auteurs supposent que la cible est un cristal semi infini présentant une surface parfaite, périodique bidimensionnellement.



a

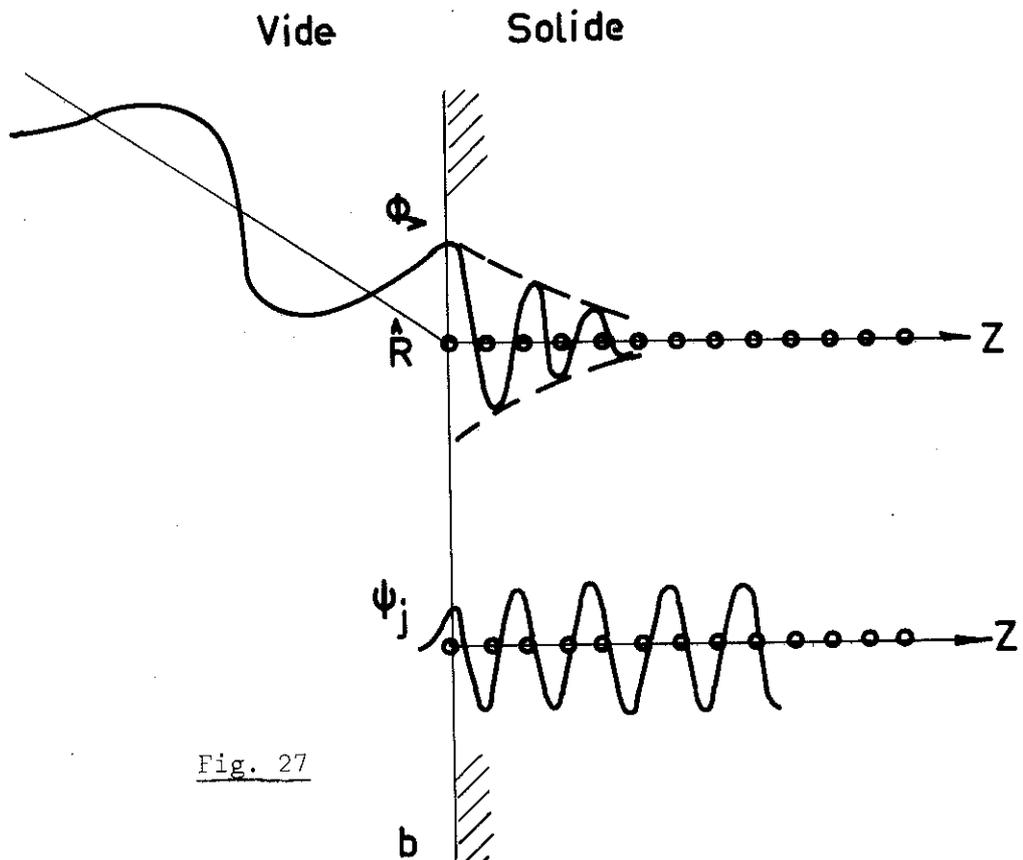


Fig. 27

b

Ceci leur permet de décomposer les fonctions d'onde  $\phi_j$  et  $\psi_j$  pour faire apparaître explicitement leur composante de Bloch définie dans la zone de Brillouin bidimensionnelle de surface et les paramètres physiques fondamentaux du phénomène de photoémission que sont :

-  $\vec{k}_{\perp}^{(1)}$  partie réelle de la composante  $\vec{k}_{\perp}$  perpendiculaire à la surface du cristal du vecteur d'onde associé à la fonction  $\phi_j$ .

- et  $\vec{k}_{\perp}^{(2)}$  sa partie imaginaire.

Physiquement, cette dernière quantité est l'inverse de la profondeur moyenne de laquelle un photoélectron peut provenir sans souffrir de collision inélastique.

Ensuite, la fonction finale du courant photoémis dans la direction  $\vec{R}$ ,  $J_r(\vec{R}, E, \hbar\omega)$  est discutée en fonction de la valeur de ce paramètre.

Trois régimes peuvent être distingués :

1)  $\vec{k}_{\perp}^{(2)}$  est petit, la profondeur d'évasion des électrons excités est grande.  $\vec{k}_{\perp}^{(1)}$  est non nul, il correspond à un état permis du solide. Ce cas est souvent obtenu expérimentalement quand l'excitation est effectuée par des photons u.v de relativement basse énergie (figure 27, a).

Alors l'expression du courant  $J_r$  peut se mettre sous la forme d'une convolution de 3 termes indépendants.

- Le premier est la densité jointe d'états modulée par l'élément de matrice couplant états de Bloch initiaux et finaux.

- Le second est une fonction en  $\vec{k}_{\perp}^{(2)}$  décrivant le transport des  $e^{-}$  excités vers la surface.

- Enfin, le troisième rend compte de l'évasion des photoélectrons du solide vers le vide.

Les Trois étapes du modèle familier de Spicer sont ainsi retrouvées.

2) Le second cas correspond à  $\vec{k}_{\perp}^{(1)}$  grand, la fonction d'onde  $\phi_{>}$  dans le solide est très rapidement amortie (figure 27, b).

Cette situation se présente à relativement haute énergie d'excitation ( $\hbar\omega = 15$  à  $20$  eV), lorsque l'interaction électron-électron est très importante.

La contribution au photocourant est alors principalement donnée par les 2 ou 3 couches superficielles du cristal et, comme il est bien connu en D.E.L.,  $\phi_{>}$  perd ses caractéristiques "massives" relatives à  $\vec{k}_{\perp}$ .

Expérimentalement, cela se traduira par une émission due à ces couches extérieures dans laquelle la règle de sélection relative aux  $\vec{k}_{\perp}$  sera relaxée.

Ce phénomène est bien entendu accru quand la fonction d'onde  $\phi_{\perp}$  correspond à une bande interdite pour tout  $K_{\perp}$  dans le solide, car alors l'amortissement de l'"évanescence" de l'onde s'ajoute à l'amortissement de la diffusion électron-électron.

$$\vec{K}_{\text{tot}}^{(2)} = \vec{K}_{\perp}^{(2)}(E) + \vec{K}_{\text{gap}}^{(2)}(E) \quad (\text{II.40})$$

3) Le troisième cas est complémentaire des deux premiers, il concerne les états de surface, intrinsèques ou extrinsèques, existant éventuellement sur la face du cristal étudié.

Alors, c'est la localisation de  $\psi_{\perp}$  perpendiculairement à la surface qui relaxe la règle de sélection relative aux  $\vec{K}_{\perp}$ . La densité d'états de surface ajoute simplement sa contribution au photocourant émis depuis les états occupés "massifs" que nous avons examinés dans les deux premiers cas.

. - .

Cette discussion d'Eastman et Feibelman<sup>(58)</sup>, fondée sur les bases rigoureuses du calcul de C. Caroli, éclaire bien la voie actuelle suivant laquelle on est amené à interpréter les résultats expérimentaux. On peut résumer ses conséquences de la façon suivante :

- A relativement basse énergie d'excitation ( $\hbar\omega = 5$  à 15 eV), la photoémission teste éventuellement la distribution de la densité jointe d'états du solide. Les spectres observés ont les

caractéristiques spécifiques des transitions directes interbande que nous avons vues précédemment.

7 Dans la gamme d'énergie d'excitation supérieure ( $h\omega = 15$  à  $50$  eV), la contribution de surface au photocourant est favorisée. De plus, la relaxation de la règle de sélection des  $\vec{K}$  permet de relier les spectres expérimentaux directement à la densité d'états occupés de volume comme de surface.

## II.6 CONCLUSION

Nous espérons que ce bref exposé des connaissances actuelles sur la photoémission aura montré au lecteur, que si l'on possède effectivement quelques éléments logiques pour relier les spectres expérimentaux à la structure électronique des corps étudiés, cette technique est encore loin d'une maturité indiscutable.

Dans ces conditions, la démarche naturelle du physicien qui s'intéresse plus particulièrement à la structure électronique des surfaces sera de discuter ses spectres en fonction de ce que l'on peut attendre des structures de bandes calculées : de tenter par ce moyen de déterminer ce qui est dû au solide massif et ce qui est dû à la surface elle même.

Le problème ne sera pas toujours simple car :

- 1) Les structures de bandes calculées ne sont pas fiables à 100 %.

2) Les schémas théoriques qui sont le fil directeur de l'interprétation, ne sont pas fiables à 100 % eux non plus, car ils admettent de grossières approximations.

Le travail consistera donc à discuter :

- a) les structures de bandes calculées,
- b) la validité des schémas théoriques de la photo-émission.
- c) Enfin, si c'est possible, les propriétés électroniques de la surface.

CHAPITRE III

APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

III.1. NECESSITES TECHNIQUES DE L'ETUDE :

Techniquement le problème consistait essentiellement à se pourvoir d'un appareillage expérimental capable d'explorer par photoémission la surface d'un monocristal métallique.

Il était donc nécessaire de disposer :

- d'une enceinte de travail ultra-vide, dans laquelle la pression résiduelle soit suffisamment basse pour obtenir des temps d'expérience assez longs avant que la contamination ne vienne perturber les surfaces étudiées.

- d'un système de contrôle de pureté de surfaces par spectroscopie Auger, afin de travailler dans des conditions bien définies.

- d'un générateur de rayonnement ultra-violet, monochromatique et fonctionnant dans l'U-V lointain, car dans ce domaine d'énergie l'information d'origine superficielle est favorisée, dans les spectres expérimentaux.

- enfin, d'un analyseur d'énergie cinétique pour les électrons photoémis, de résolution acceptable, utilisable également pour la spectroscopie Auger.

### III.2 APPAREILLAGE :

L'ensemble est représenté sur le cliché I et la figure 28. Il est constitué d'un bâti ultra-vide métallique qui contient dans sa partie utile :

- une source de photons
- un canon à électrons pour spectroscopie Auger
- un spectromètre
- un porte échantillon à deux degrés de liberté

avec des passages électriques.

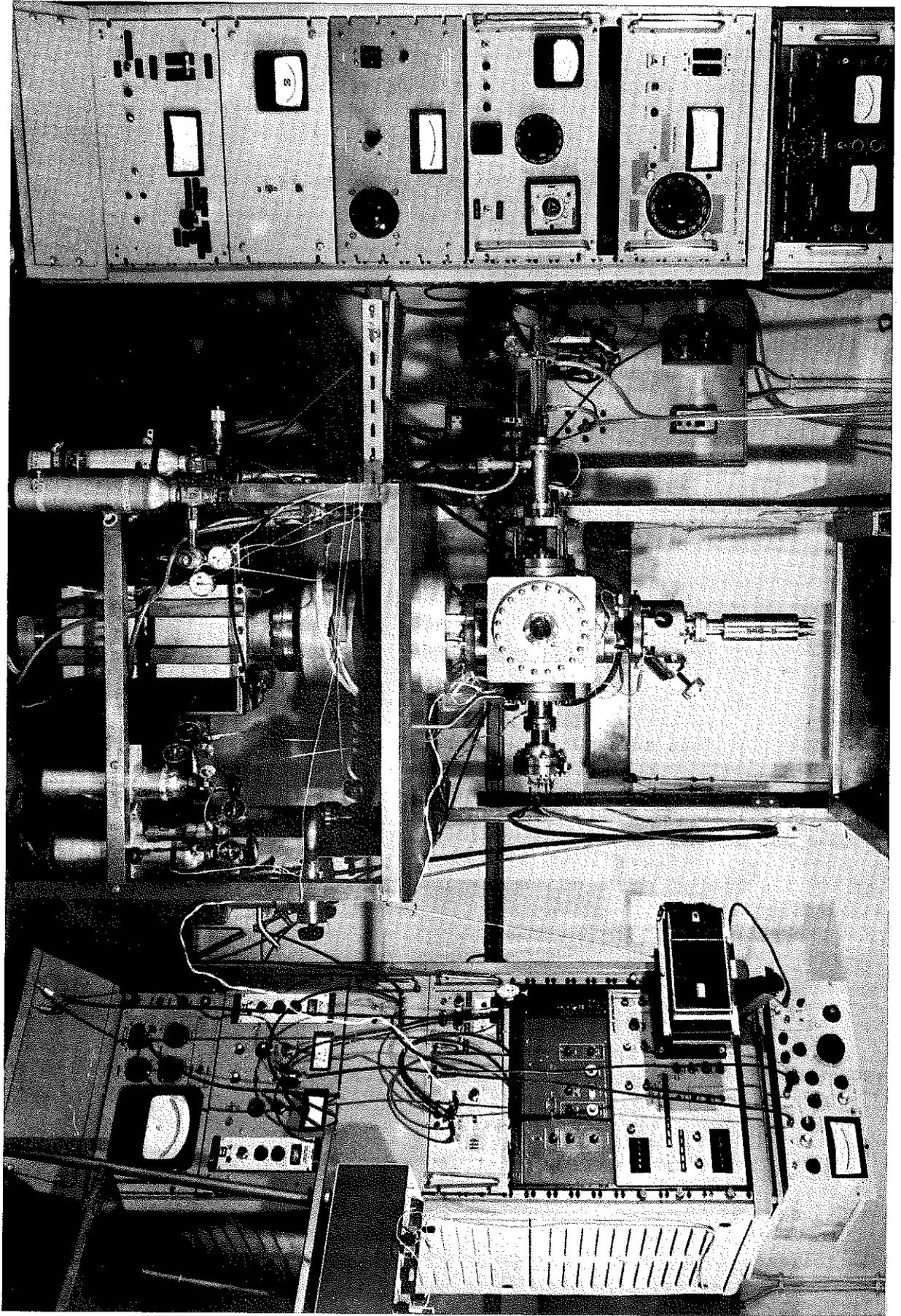
- un analyseur cylindrique à haute résolution

#### III.2.1 Le bâti ultra-vide

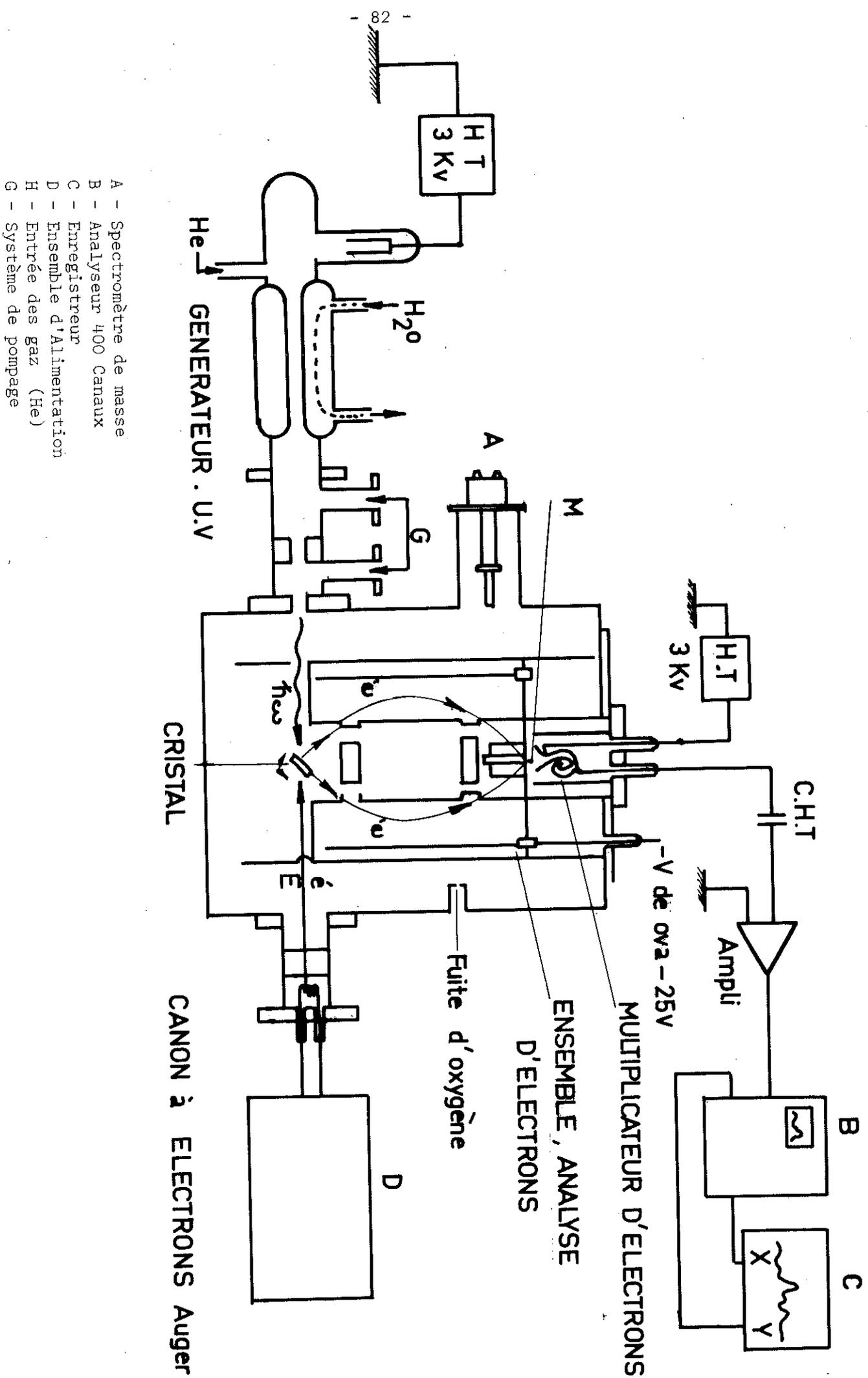
Nous avons utilisé l'enceinte d'un diffractographe à électrons lents Varian, démodé, que nous possédions déjà. Elle est pompée par une colonne de pompage constituée d'une pompe ionique "Ultek" de 400 l/s et d'un puits de sublimation de titane à parois refroidies à l'azote liquide.

Le vide primaire est obtenu à l'aide d'une rampe de deux pompes à zéolithe.

L'ensemble est construit en acier inoxydable. Il peut être étuvé dans sa totalité : l'enceinte par une cloche chauffante qui vient la coiffer, le puits et la pompe ionique par des éléments chauffants intégrés.



CLICHE I



- A - Spectromètre de masse
- B - Analyseur 400 Canaux
- C - Enregistreur
- D - Ensemble d'Alimentation
- H - Entrée des gaz (He)
- G - Système de pompage

Fig. 28



Après un cycle de pompage qui comprend un étuvage de 24h. à 250° C, le vide mesuré dans l'enceinte est de  $4 \cdot 10^{-10}$  Torr.

Cette pression est mesurée par une jauge de type Bayard-Alpert insérable placée dans l'enceinte.

### III.2.2 Système de contrôle et porte échantillon

L'enceinte est équipée d'un spectromètre de masse "RIBER" qui mesure quantitativement la composition de l'atmosphère résiduelle.

Elle possède également un canon à électrons destiné à l'analyse Auger de la pureté de la surface. C'est un canon de tube cathodique (Hewlett-Packard); il est alimenté sous 1800 V et a des performances acceptables de focalisation et de débit. Les électrons émis de la surface sous l'influence de son bombardement électronique sont analysés par le système dispersif électrostatique que nous décrirons par la suite.

Un système manipulateur d'échantillon qui possède deux mouvements de translation, l'un parallèle l'autre perpendiculaire au plan du cristal, et un mouvement de rotation voisin de 360° autour d'un axe dans le plan du cristal, nous permet de mettre l'échantillon successivement devant le canon à électrons Auger et devant le faisceau de photons.

Le chauffage s'effectue par effet Joule directement dans le cristal, ce dernier ayant la forme d'un ruban de 4mm. de large, 0.2mm. d'épaisseur et 25mm. de long. La température est mesurée à l'aide d'un

thermocompte de tungstène-tungstène rhénié soudé par point au dos de l'échantillon.

### III.2.3 Sources de photons :

Nous avons utilisé pour notre étude deux sortes de sources de rayonnement U-V. La première était une simple lampe à décharge de type Huffman qui, bien que de performances réduites, nous a permis de mettre au point notre appareillage et de commencer nos travaux. La seconde est une lampe plus sophistiquée munie d'un monochromateur commercial; elle équipe la version définitive de notre montage.

#### III.2.3.A La lampe Huffman <sup>(73)</sup>

Elle est identique à celle utilisée par Eastman <sup>(74,10)</sup>.

Les figures 29 et 30 montrent ses deux parties principales :

1) La zone de décharge proprement dite, constituée d'un capillaire refroidi par circulation d'eau d'une douzaine de cm. de long et de 4mm. de diamètre intérieur; une fuite réglable assurée par deux vannes ordinaires permet l'introduction d'un flux constant d'hélium ou de néon dans la lampe. Le gaz avant d'arriver à la lampe passe dans un tuyau plongé dans l'azote liquide pour piéger la vapeur d'eau et les autres impuretés gazeuses éventuellement présentes.

La décharge électrique s'effectue entre une cathode en aluminium qui se termine par un anneau de céramique, et une anode en molybdène fixée sur un tube de 2cm. de long et de 0.5mm. de diamètre intérieur.

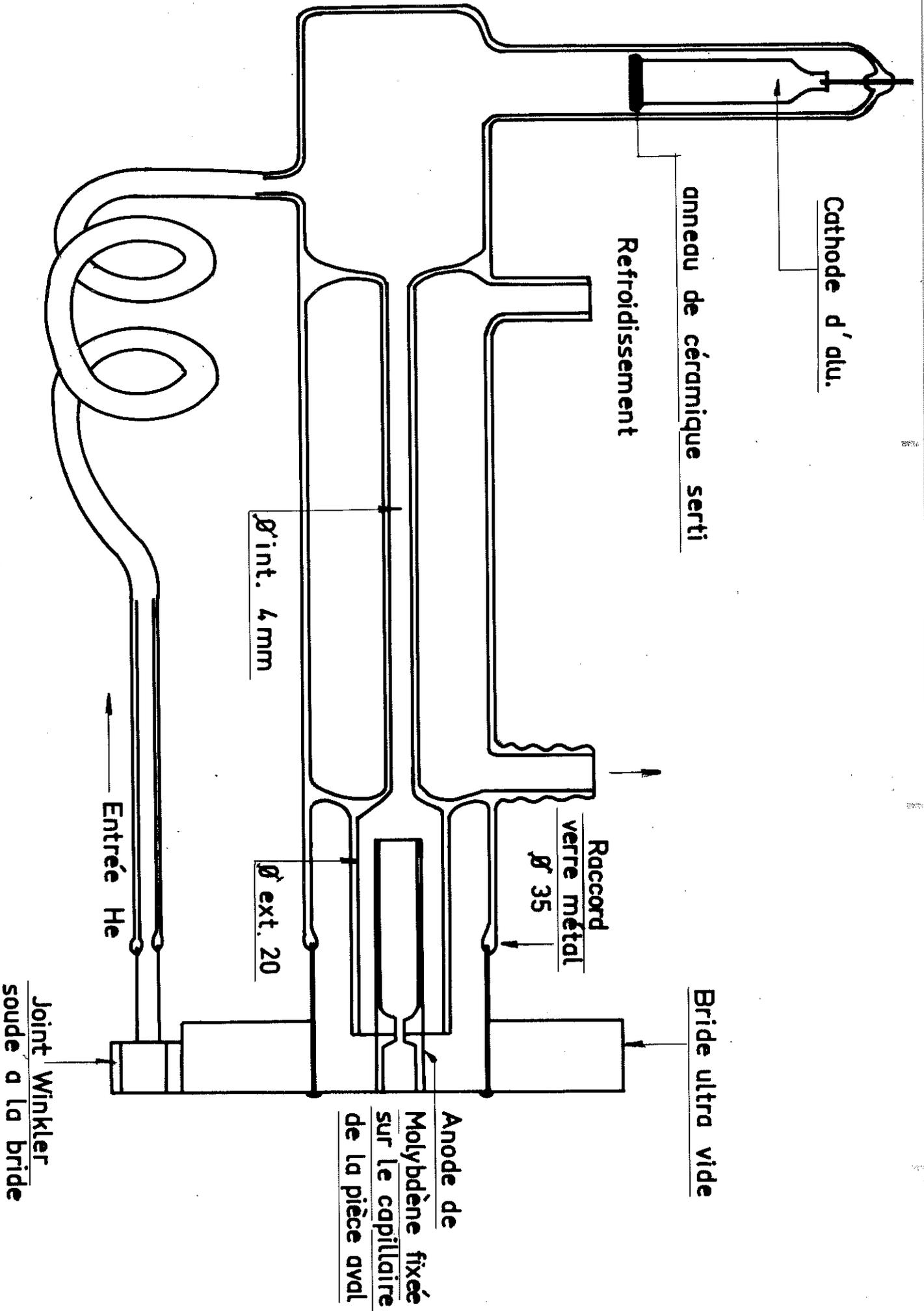


Fig. 29

# Systeme à pompage différentiel

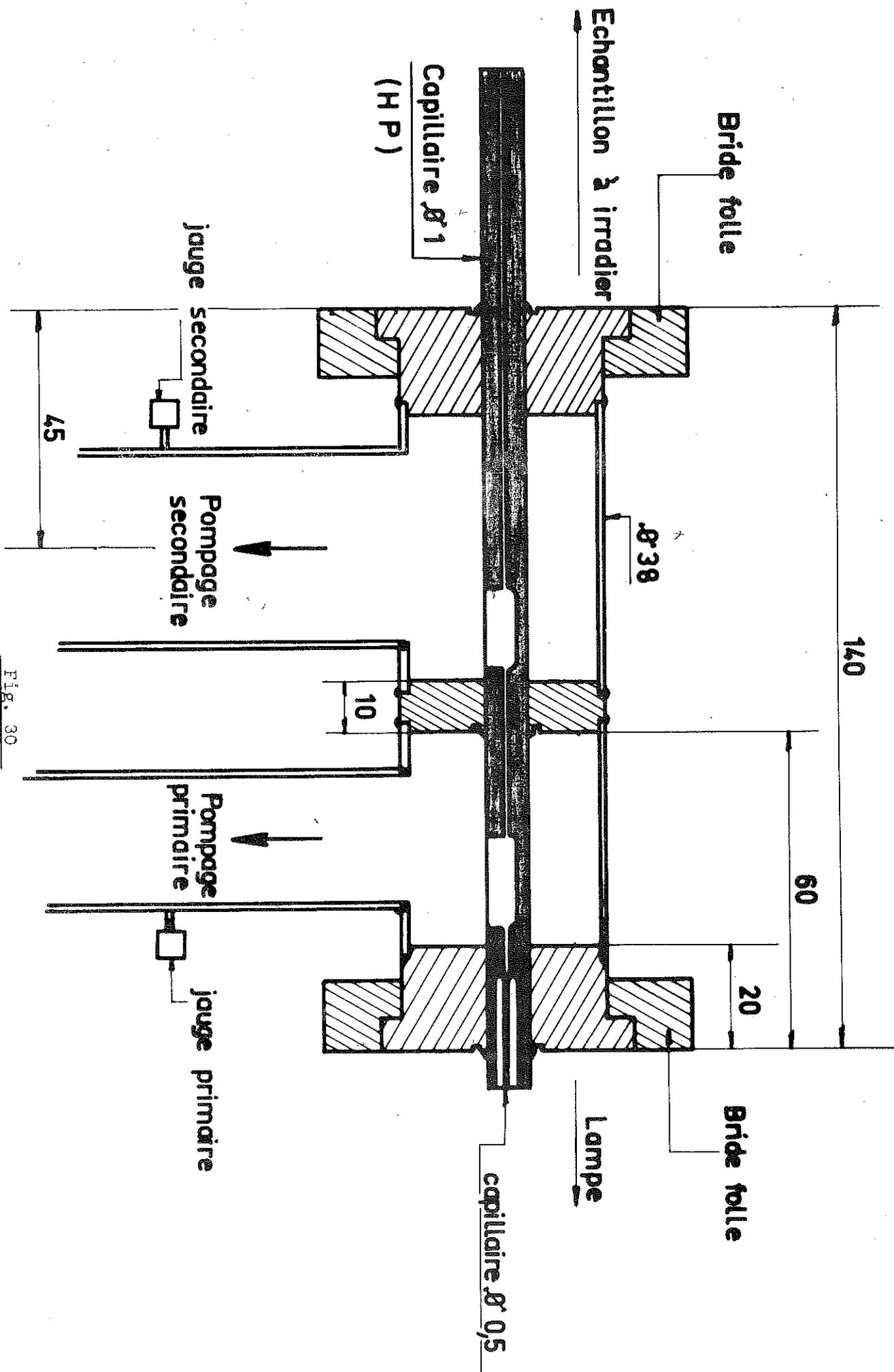


Fig. 30

2) Le système de pompage différentiel, essentiellement fondé sur la perte de charge le long d'un capillaire métallique. Le pompage primaire (1er étage) est assuré par une pompe à palettes qui maintient au niveau du 1er étage une pression de 5 microns, le pompage secondaire (2ème étage) s'effectue par une pompe à diffusion de mercure de capacité 50 l/s qui abaisse la pression à  $10^{-7}$  torr environ au niveau du second étage.

Avec ce système, la pression obtenue dans l'enceinte de travail atteint  $2 \cdot 10^{-10}$  torr lampe arrêtée et remonte à  $1,5 \cdot 10^{-9}$  torr quand la lampe fonctionne, la différence de pression étant en majeure partie due à la fuite de gaz rare utilisé dans la décharge.

Les seules raies utilisables dans ce montage sont les radiations de résonance HeI à 21.2 ev et NeI à 16.8 ev émises par l'hélium et le néon, car très intenses vis-à-vis des autres raies du spectre elles permettent de les négliger donc d'éviter l'emploi d'un monochromateur.

Cette lampe s'amorce vers 3 KV, les valeurs habituelles du courant et de la tension après l'amorçage sont 80mA et 1100 V.

Le diamètre du faisceau de photons au niveau de l'échantillon est de 2.5mm., son intensité a été évalué à  $10^{10}$  photons/s.

### III.2.3.B La lampe Damany

C'est une source sans fenêtre à décharge à très basse pression en présence d'un champ magnétique. Elle a été mise au point par M. Damany au laboratoire des interactions moléculaires et des hautes pressions du C.N.R.S. Bellevue (licence Anvar - C.N.R.S.); elle est commercialisée par Creusot-Loire (modèle SD-01).

Cette source donne un spectre de raies, continu dans le temps, stable dans le domaine spectral de 200 à 2000 Å°. Ce sont principalement les raies atomiques caractéristiques du gaz utilisé qui sont émises.

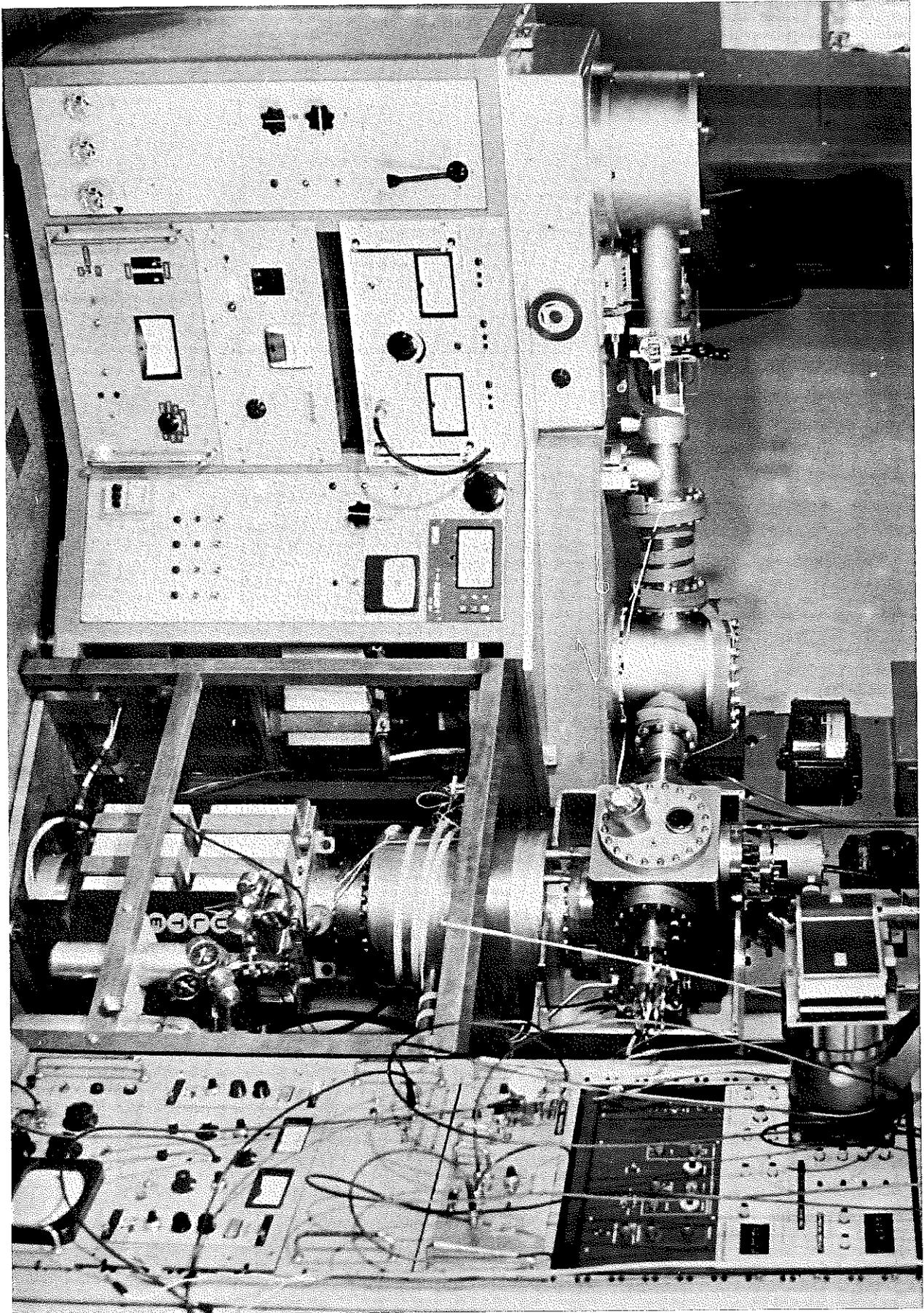
La faible pression régnant dans la lampe ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  Torr) évite les phénomènes de réabsorption et est avantageux à double titre : d'une part, le débit de gaz est faible, d'autre part, son emploi ne nécessite pas de pompage différentiel entre la fente d'entrée du monochromateur et la source.

La décharge localisée par le champ magnétique permet d'avoir une intensité lumineuse importante pour une puissance dissipée dans la lampe relativement faible. Cette puissance varie, suivant le gaz, de 50 à 150 W, pour une tension aux bornes de la lampe de 250 à 750 v. La pression dans le monochromateur est de l'ordre de  $1.5$  à  $6.10^{-5}$  Torr.

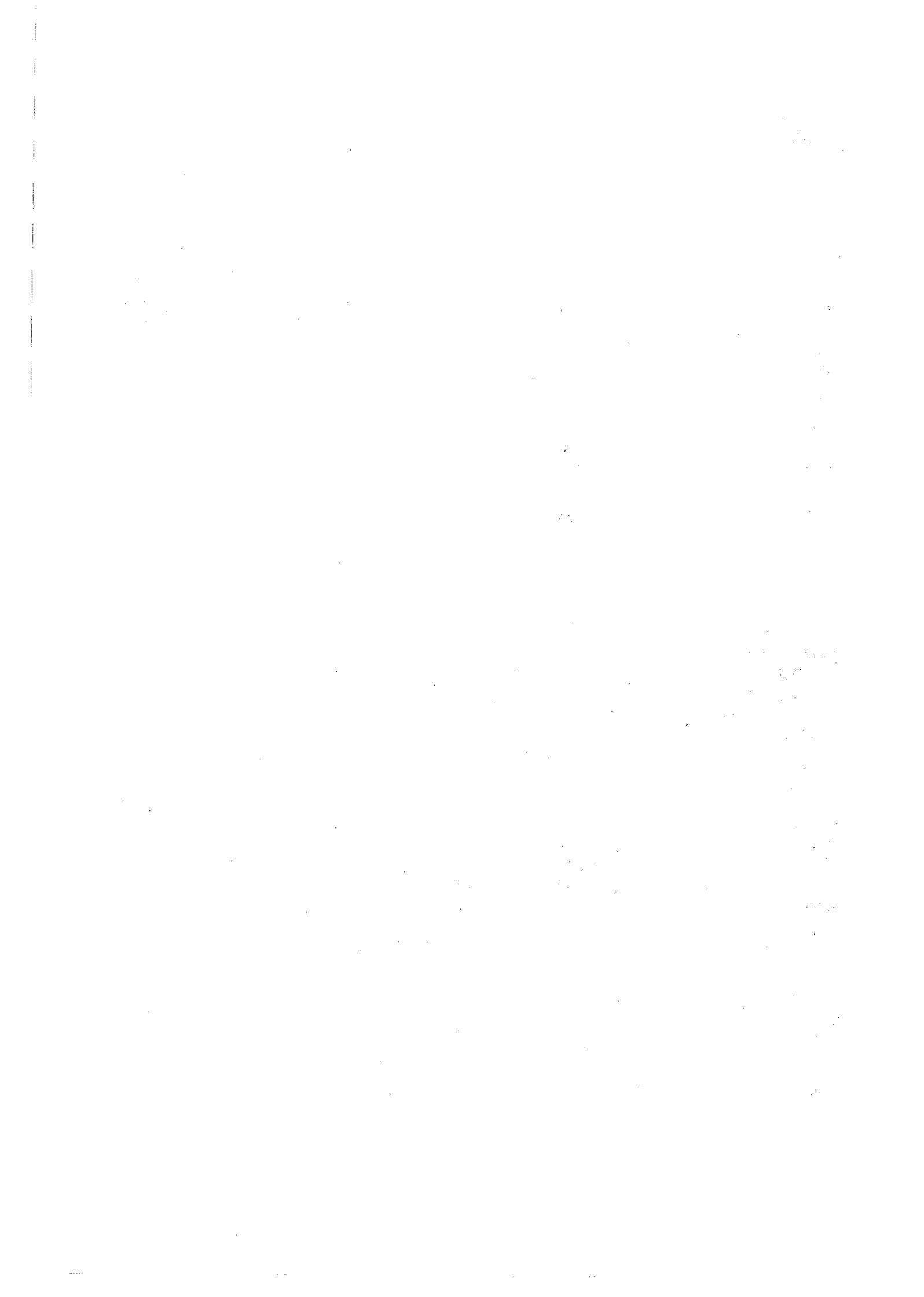
#### III.2.4 Le monochromateur :

C'est un instrument à rotation de réseau concave autour d'un axe passant par son sommet et parallèle à la direction des traits de ce dernier (cliché II).

Il dérive d'un nouveau procédé de focalisation des réseaux concaves, élaboré par M. Pouey (laboratoire des interactions moléculaires et des hautes pressions du C.N.R.S. Bellevue (licences ANVAR - C.N.R.S.) commercialisé par Creusot-Loire modèle MO-02) et est déduit d'une possibilité de compensation des aberrations par un choix approprié des distances objet-image.



CLICHE II



Le montage possède un faible taux de polarisation et un astigmatisme faible.

L'appareil est équipé d'un réseau concave de rayon de courbure  $R = 500\text{mm}$ . à  $n = 1221,2$  traits/mm.; sa surface gravée est de  $54 \times 54\text{mm}^2$ .

Le domaine spectral lié à la mécanique s'étend de 0 à  $5000 \text{Å}$ , le domaine réel dépend en fait de l'efficacité du réseau utilisé ici en incidence normale. La longueur d'onde du maximum d'efficacité :

$$M = \lambda_B \cos \theta$$

où  $\lambda_B$  est la longueur d'onde de blaze égale à  $1216 \text{Å}$   
et  $\theta$  l'angle entre les faisceaux incidents et diffractés  
fixée par le constructeur à  $28^\circ$ .

De plus le montage est corrigé optiquement entre 300 et  $3000 \text{Å}$ .

La résolution optimale est  $1,1 \text{Å}$  avec une fente d'entrée de  $10 \mu$  et une fente de sortie de  $80 \mu$ . Le constructeur affirme un rapport flux diffracté/flux incident égal à  $\frac{11}{100}$ .

Le monochromateur donnant au niveau de sa fente de sortie un faisceau divergent nous l'avons raccordé à notre chambre de travail par un système focalisant, figure 31.

Cet ensemble comprend :

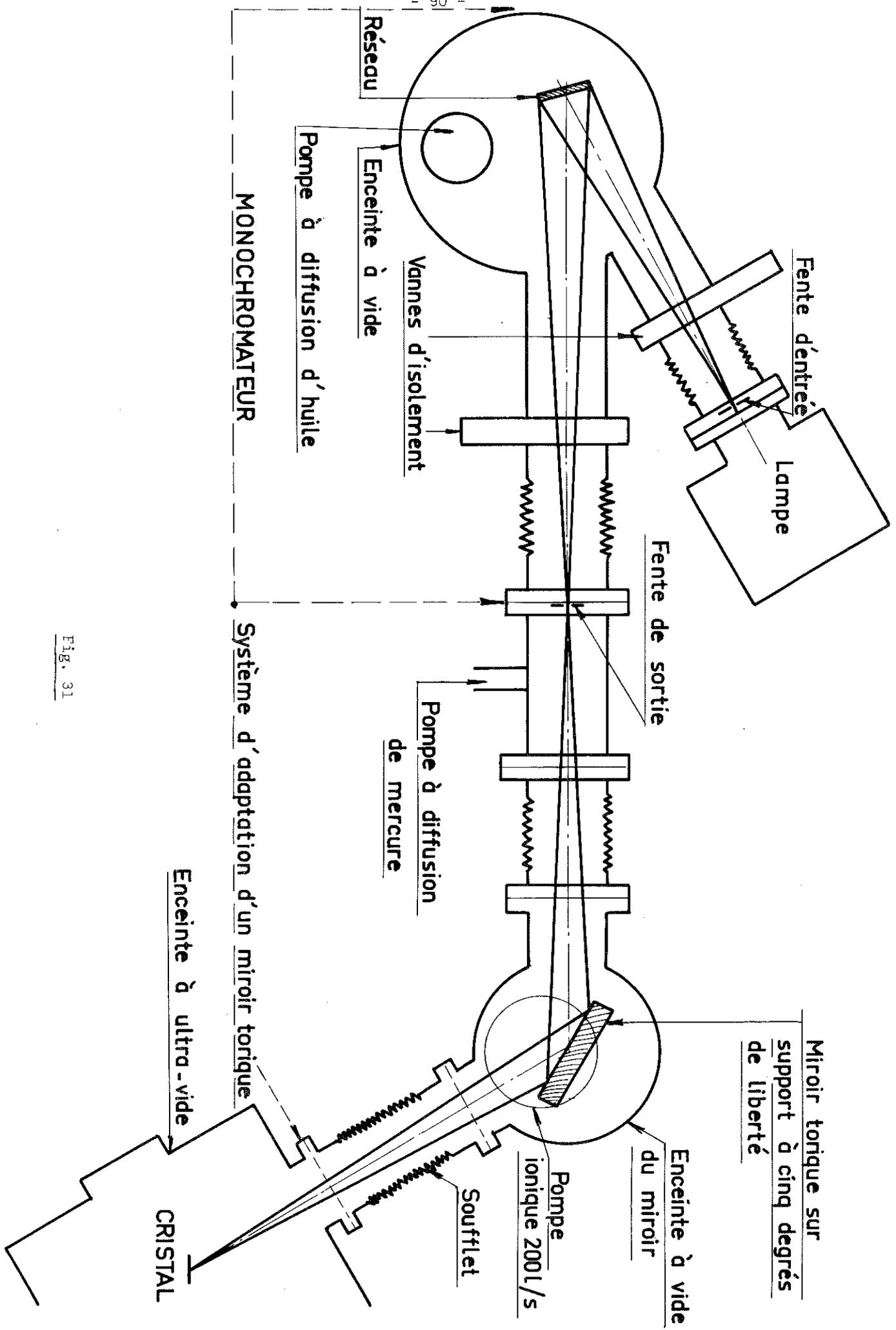


Fig. 31

- Une enceinte à vide cylindrique, munie d'un tube d'entrée et d'un tube de sortie raccordés, respectivement, au moyen de soufflets métalliques au monochromateur, et à l'enceinte à ultra-vide où l'on place l'échantillon à étudier.

- Un support réglable à 3 degrés de liberté placé à l'intérieur et cette enceinte, et équipé d'un miroir torique (planéité  $\lambda/4$ ) de platine travaillant sous une incidence de  $60^\circ$ .

Le miroir travaille à grandissement 1, il forme sur l'échantillon l'image de la fente de sortie du monochromateur.

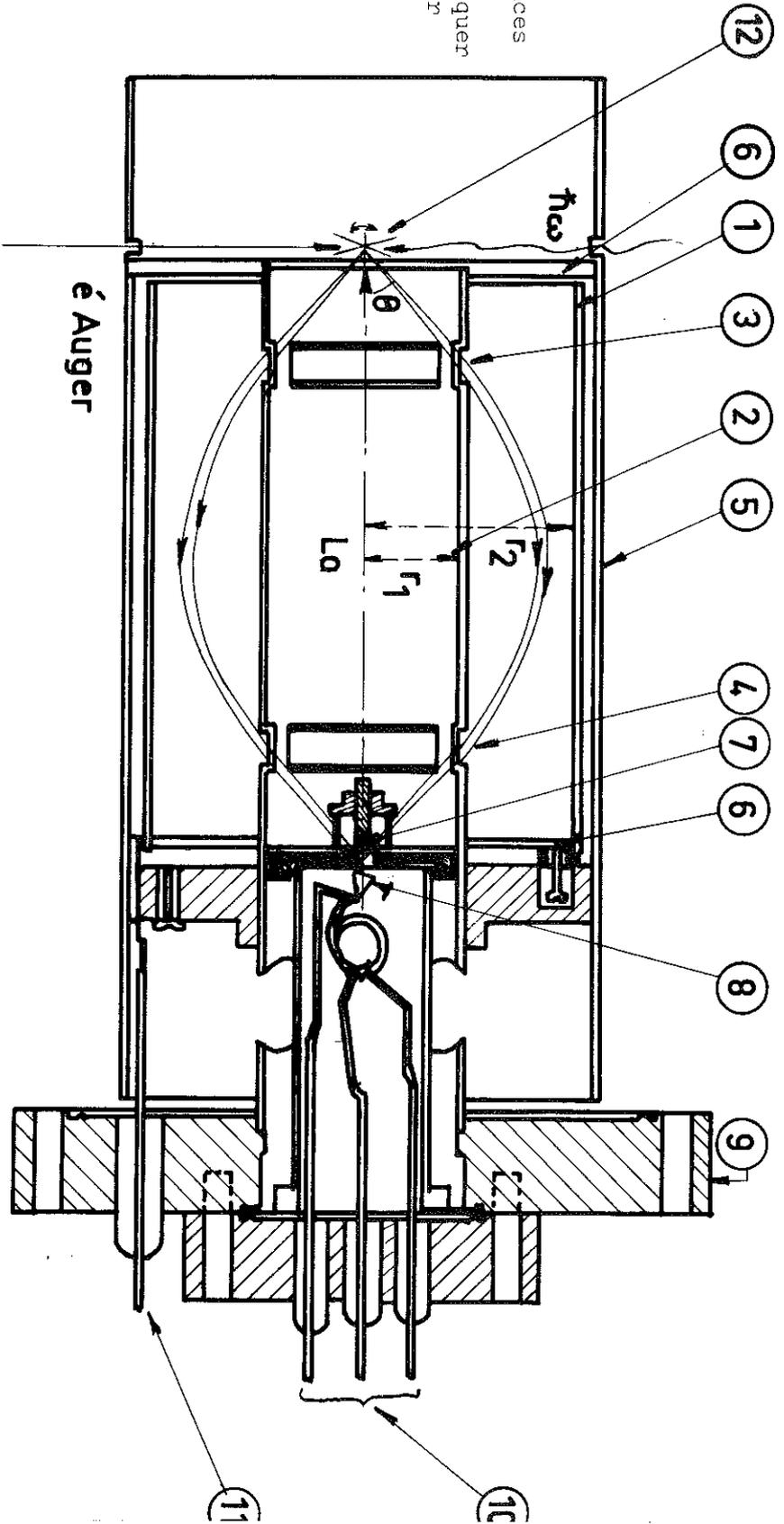
Le pompage de cet élément de raccordement est assuré par deux pompes, l'une à diffusion de mercure placée derrière la fente de sortie du monochromateur, l'autre, ionique de 200 l/s placée sous le support du miroir.

### III.2.5 L'analyseur d'électrons :

Réalisé au laboratoire, il est du type miroir cylindrique dont le calcul complet a été effectué par plusieurs auteurs (75,76,77,78,79). Son principe est simple, il consiste à faire passer les électrons à analyser dans le champ électrique d'un condensateur cylindrique où ils acquièrent une trajectoire schématisée sur la figure 32.

Pour une tension  $-V$ , appliquée sur l'électrode extérieure du système ne sortent au point image que les électrons dont l'énergie cinéti-

- (1) Cylindre extérieur
- (2) Cylindre intérieur
- (3) Ouverture d'entrée
- (4) Ouverture de sortie
- (5) u - métal
- (6) plaques isolant en céramique, revêtues d'une couche semi-conductrice
- (7) Cylindre mobile destiné à fixer la largeur du trait minimum
- (8) Chanelectron
- (9) bride de fixation : 6 pouces
- (10) Passages haute tension
- (11) Passage normal pour appliquer la tension de balayage sur le cylindre extérieur
- (12) échantillon



1  
2  
1

Fig. 32 : Schéma de l'analyseur cylindrique

que est comprise entre  $E$  et  $E + \Delta E$ ,  $E$  et  $V$  étant reliés par un coefficient de proportionnalité  $a$  tel que :

$$E = aV$$

Pour notre géométrie  $a = 1,74$

A la sortie du champ dispersif les électrons traversent un système de fente qui permet d'ajuster la résolution, puis tombent dans un multiplicateur d'électrons relié à la chaîne de mesure.

Théoriquement la résolution de l'appareil a été fixée à  $10^{-3}$ .

L'ensemble est réalisé en acier inoxydable, il est isolé des champs magnétiques parasites par une enveloppe de  $\mu$ -métal qui les réduit à une valeur inférieure à 20 m gauss

### III.2.6 Le système de détection de signal (le comptage des impulsions):

La figure 33 montre le schéma de branchement de la chaîne de comptage, elle est constituée :

- du multiplicateur tubulaire d'électrons (channel-tron) avec son circuit de polarisation en tension.

- d'un amplificateur comparateur suivi d'un inverseur

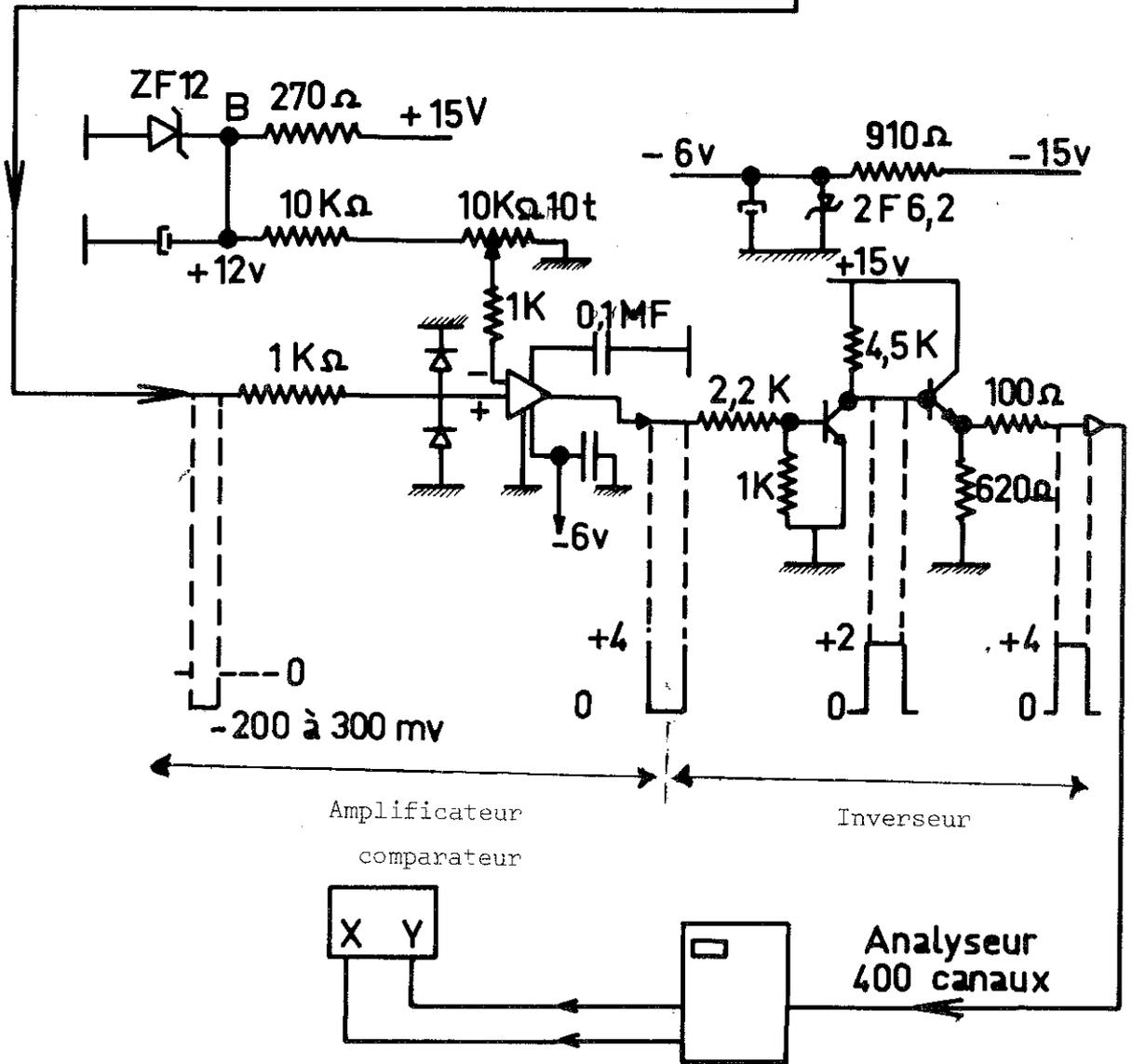
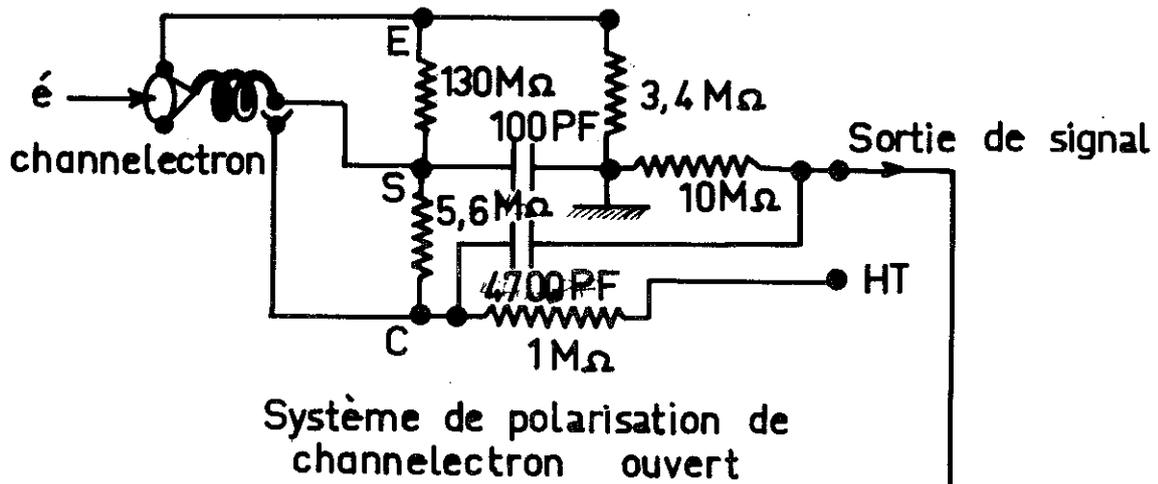


Fig. 33 : Schéma de branchement de la chaîne de comptage en photoémission

- d'un analyseur SA 41 Intertechnique à 400 canaux fonctionnant en mode multiéchelle.

Le balayage en tension de l'analyseur se fait en fonction du temps par une tension en escalier <sup>(80)</sup>, les électrons recueillis dans l'intervalle d'une marche étant stockés dans un canal. Une horloge interne commande simultanément le passage d'un canal au suivant, et le passage d'une marche de tension à la suivante.

Le mérite de ce système de détection est de permettre l'accumulation, c'est-à-dire la répétition d'une même mesure (par exemple le balayage d'un spectre) un grand nombre de fois, offrant ainsi la possibilité d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit, et de se libérer des instabilités toujours possibles de la source de rayonnement U.V.

### III.3 PERFORMANCES DES SOURCES U.V.

En fait c'est essentiellement des performances en intensité dont nous parlerons ici, cet aspect étant toujours critique dans les expériences de photoémission en ultra-violet lointain.

Pour notre première lampe, de type Huffman, nous avons simplement mesuré le photocourant total émis par le cristal illuminé. La valeur obtenue, de l'ordre de  $10^{-10}$  ampère, nous donnait un flux lumineux d'environ  $5 \cdot 10^{10}$  photons/sec en supposant raisonnablement un rendement quantique du molybdène proche de 10% dans cette gamme d'énergie.

Ce photocourant, important, nous a permis de travailler avec ce premier montage dans des conditions "confortables" d'intensité; malheureusement, comme nous l'avons déjà signalé, seules deux raies d'émission : celle du Néon I et celle de l'Hélium I étaient exploitables sans monochromateur.

Pour notre second montage, lampe Damany équipée du monochromateur Pouey, nous avons mesuré l'intensité des diverses raies d'émission au niveau de la fente de sortie de l'ensemble à l'aide d'un détecteur de type Channeltron. La figure 34 représente les intensités relatives des flux de photons pour différents gaz utilisés (Ne, He, H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>), la pression dans le monochromateur et le courant de décharge de la lampe étant respectivement égaux à  $3,5 \cdot 10^{-5}$  torr et 10 mA.

Ces mesures nous donnaient, en supposant une efficacité de 10% pour le détecteur, un flux de l'ordre de  $10^7$  photons/seconde pour les raies les plus intenses

La réflectivité mesurée du miroir torique focalisateur étant comprise entre 8 et 15% suivant la longueur d'onde, ces valeurs nous amenaient à des photocourants totaux de l'ordre de  $10^{-14}$  A, bien inférieurs à ceux de notre premier montage et insuffisants pour obtenir des spectres ayant un bruit acceptable.

Pour améliorer l'intensité nous avons été amenés à :

- élargir la fente d'entrée du monochromateur de 10 à 100 $\mu$  et la fente de sortie de 70 à 200 $\mu$ ; la perte de résolution en

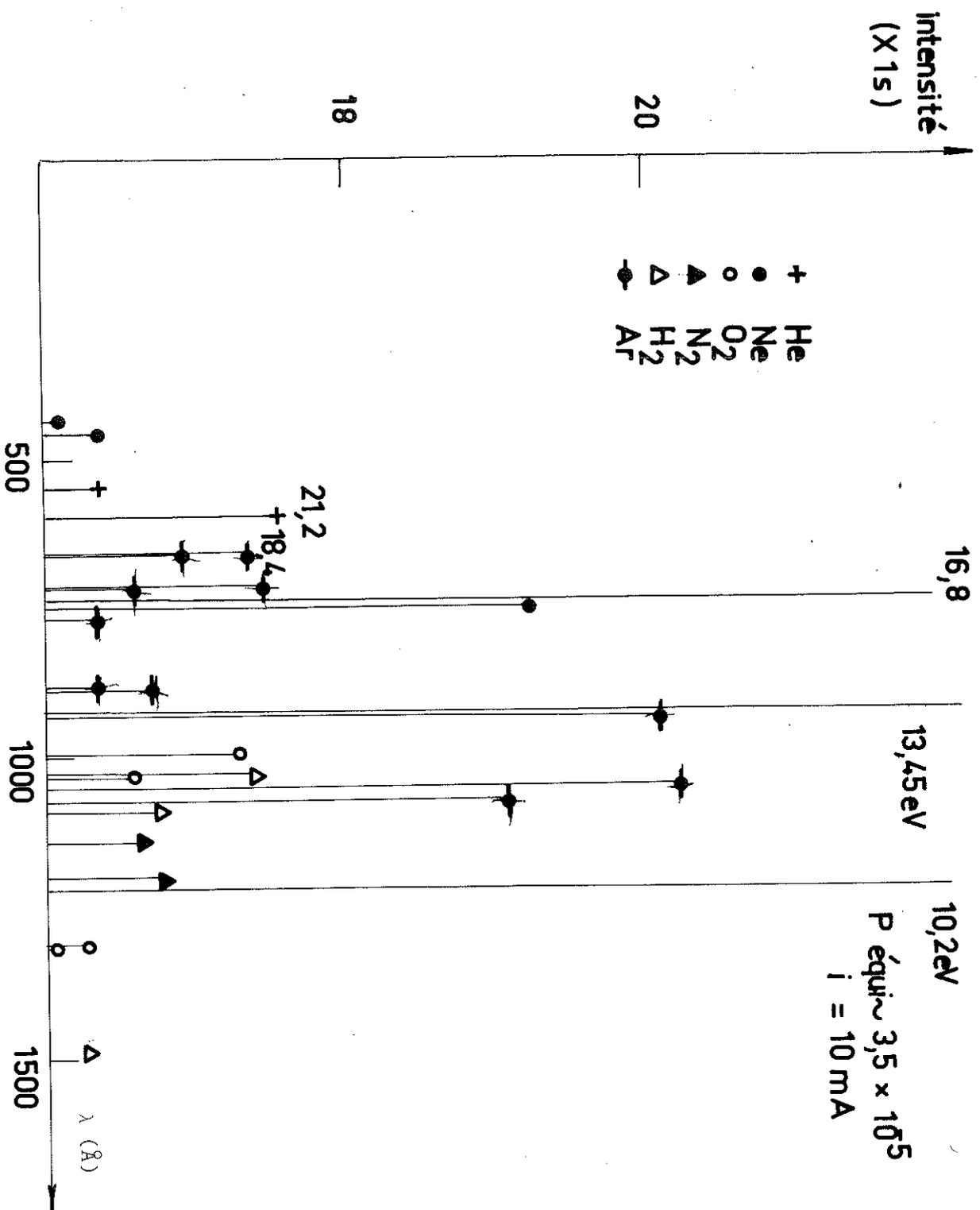


Fig. 34 : Intensité des diverses raies d'émission au niveau de la fente de sortie

résultant ne présentant aucun inconvénient car nous travaillions sur des raies d'émission discrètes de largeur naturelle de l'ordre de 50m eV.

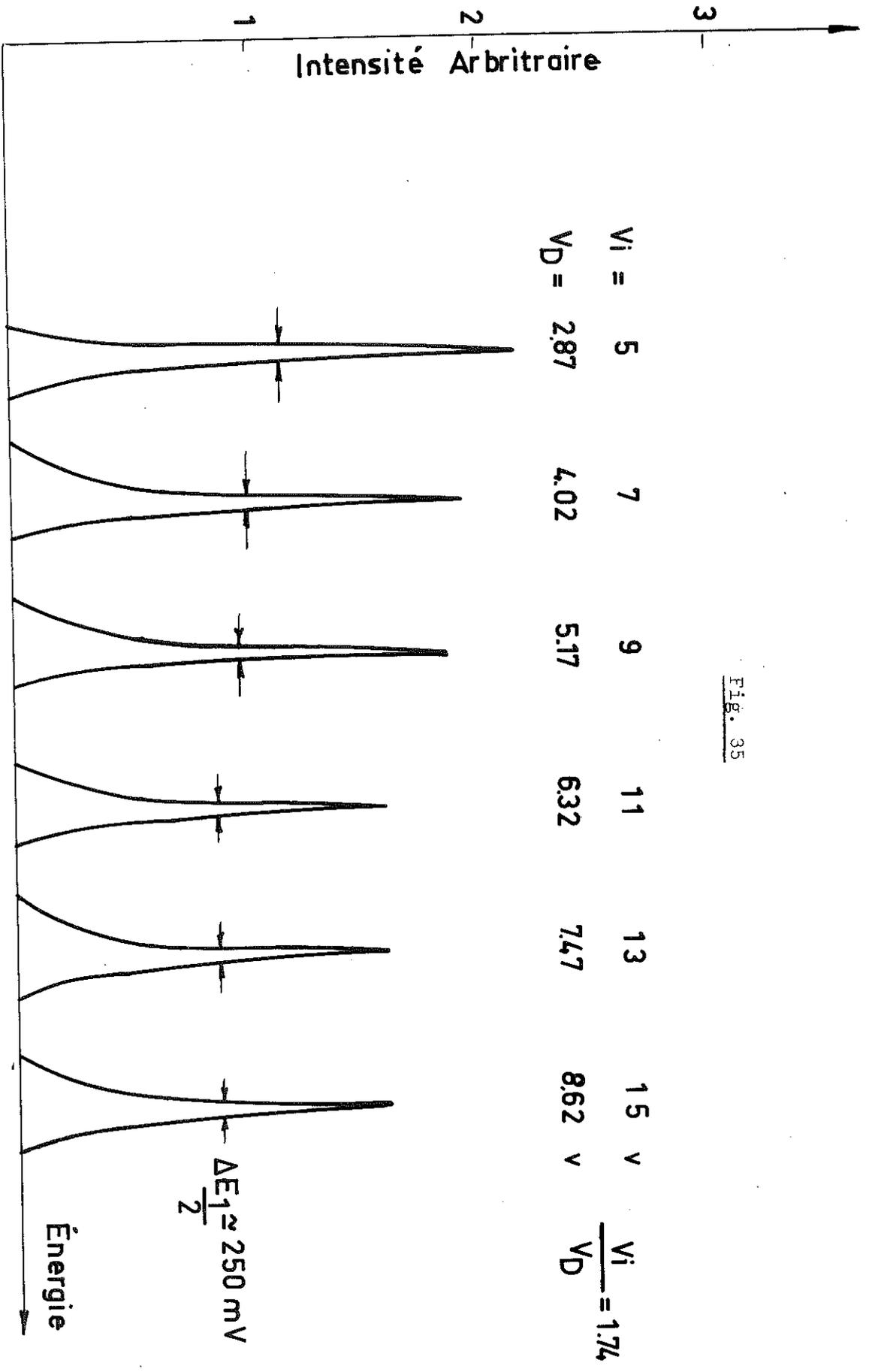
- modifier l'alimentation de la lampe de façon qu'elle fournisse un courant de décharge maximum de 500 mA au lieu de 250 mA.

Après ces modifications le photocourant maximum mesuré sur le cristal fut de l'ordre de  $10^{-12}$  A. Le signal obtenu en photoémissions s'avéra exploitable pour les six énergies de photons qui sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Gaz	$\lambda_0$ (Å)	$h\nu$ (eV)	Pression dans le monochromateur ( torr )	Courant du cristal ( A )	Courant de la lampe ( m A )
H <sub>2</sub>	1215,7	10,2	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-12}$	400
Ar	1048,2	11,8	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-13}$	400
	919,8	13,5	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-13}$	400
	670,9	18,4	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	400
Ne	735,8	16,8	$5 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-12}$	400
He	584	21,2	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-13}$	400

#### III.4 MISE AU POINT DE L'ANALYSEUR - RESOLUTION :

Pour tester la résolution réelle du système d'analyse, nous avons placé au point focal de l'analyseur une source d'électrons, constituée d'une cathode à chauffage indirect. Les électrons ainsi émis ont



été analysés après accélération par des tensions variables, la figure 35 montre les pics obtenus de cette façon. Sont reportés sur ce schéma les tensions d'accélération des électrons, et les tensions correspondantes appliquées à l'analyseur.

Le rapport théorique de 1.74 est bien retrouvé.

La figure montre également que dans l'intervalle d'énergie explorée (5 à 15 eV) la résolution absolue est pratiquement constante et égale à 250 mV. Si l'on tient compte de la largeur naturelle de la source d'électrons utilisée, de l'ordre de 200 mV pour les cathodes à oxyde, sans pouvoir avancer de chiffres exacts, on peut affirmer une résolution bien inférieure à 200 mV.

Remarque 1. L'appareil que nous venons de décrire n'était pas adapté à l'analyse directionnelle dont nous avons souligné l'importance croissante dans la première partie de notre exposé. Pour l'adapter à cette technique nous l'avons modifié en occultant les ouvertures d'entrées sauf dans le plan horizontal où nous avons laissé une hauteur de 15mm. libre d'un seul côté.

Avec ce système, l'angle solide d'acceptance de l'analyseur est de  $\approx 10^\circ$  dans le plan perpendiculaire, et de  $6^\circ$  dans le plan horizontal  
Voir figure

Ainsi, en positionnant la normale au cristal à  $42^\circ$  de l'axe de l'analyseur cylindrique, on analyse des photoélectrons émis perpendiculairement à la surface de l'échantillon (Figure 36).

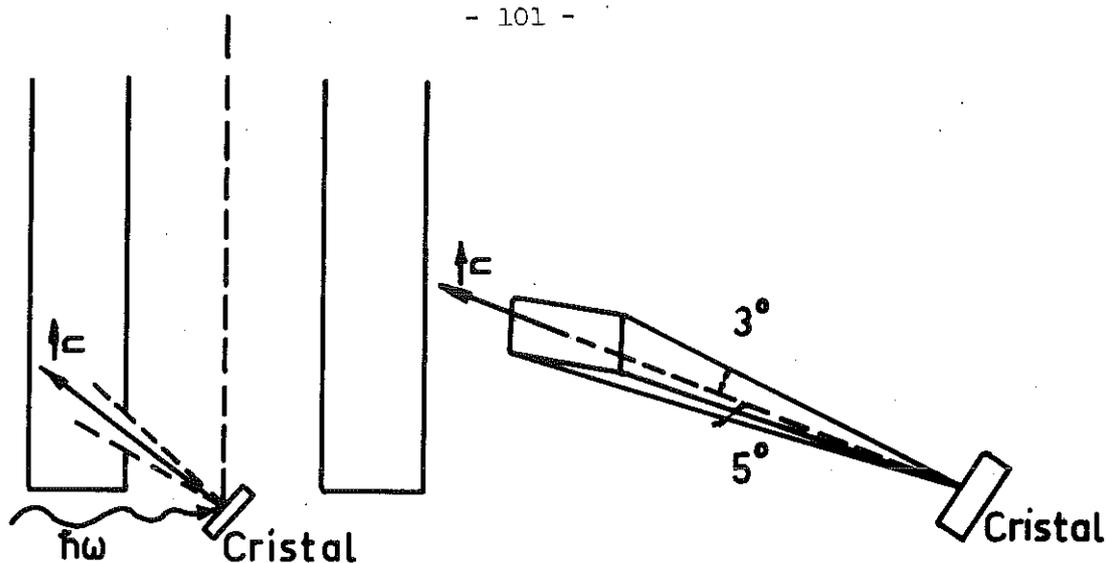


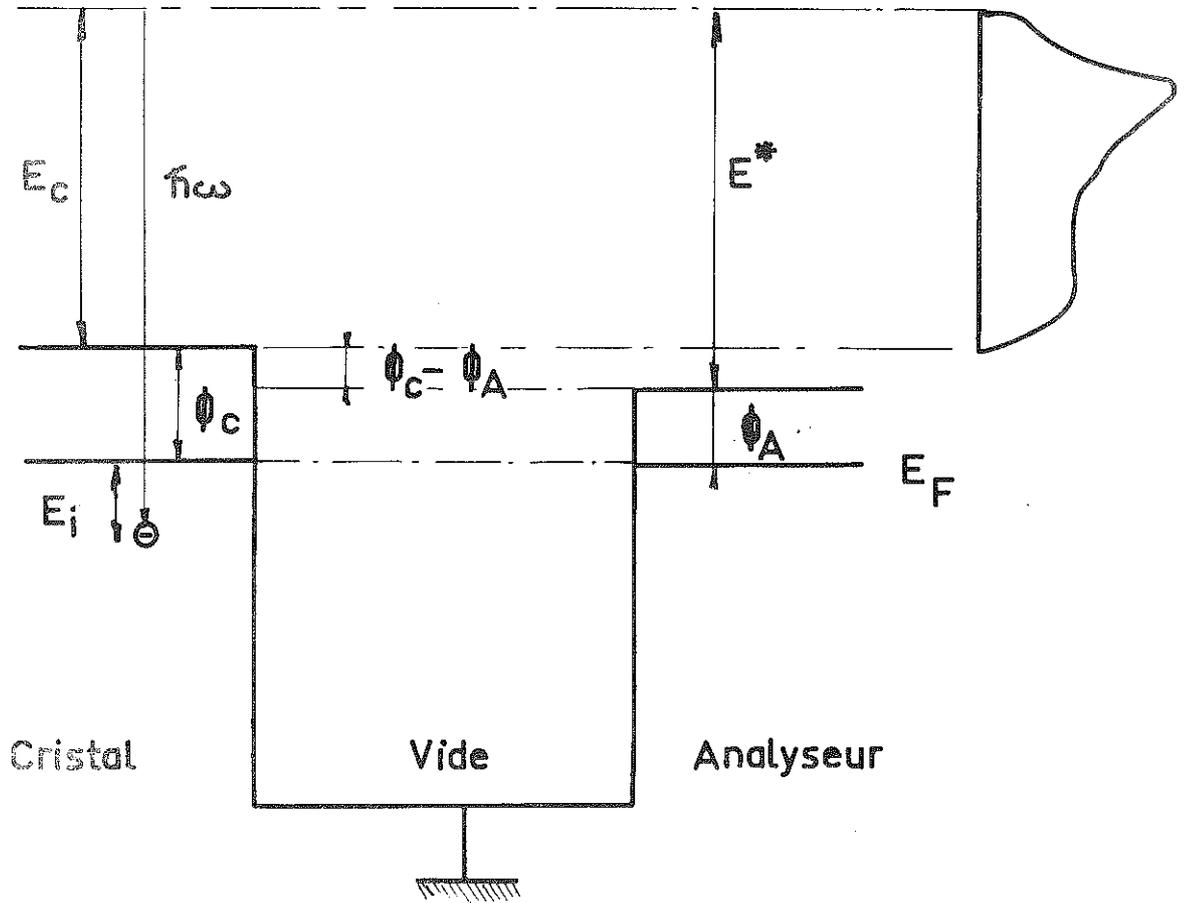
Fig. 36

Remarque 2. Il est intéressant ici de discuter un point expérimental important. Les spectres obtenus par les systèmes dispersifs de notre type représentent les distributions en énergies cinétiques des électrons analysés. L'origine de l'échelle de l'énergie cinétique est référée au zéro de l'analyseur qui peut être différent du zéro de l'échantillon, le potentiel d'extraction des deux étant différent.

La figure 37 montre le schéma énergétique du processus, l'échantillon et l'analyseur étant reliés à la masse ont le même niveau de Fermi. On voit donc que c'est le potentiel d'extraction de l'analyseur dont il faudra tenir compte lorsque on transformera sur les spectres expérimentaux l'échelle d'énergie cinétique en échelle d'énergie initiale, des électrons avant excitation, par la relation

$$E_i = \hbar\omega - E^* - \Phi_A$$

Nous avons mesuré la valeur de ce potentiel d'extraction en traçant un spectre sur du nickel où l'on sait que la coupure au niveau de



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

$$E^* = E_c - (\phi_c - \phi_A) = h\nu - E_i - \phi_A$$

Fig. 37

Fermi est très brutale.

La valeur trouvée est de  $4,3 \pm 0,1$  eV. Nous retrouvons donc cette indétermination sur la position du niveau de Fermi sur nos courbes expérimentales.

### III.5 MODE OPERATOIRE

Le déroulement typique d'une de nos expériences se fait comme suit :

- L'ensemble étant en place, sous vide, et correctement dégazé, l'atmosphère résiduelle dans l'enceinte est dans la gamme de  $10^{-10}$  torr.

- L'expérience commence alors par la préparation d'une surface propre de molybdène dont la méthode est décrite plus loin. Ceci fait et après contrôle par analyse Auger, le cristal est tourné pour être placé devant la source de photons.

- La lampe est mise en route, la pression remonte alors à environ  $10^{-9}$  torr et l'accumulation du signal est enclanchée.

On se trouve alors devant un compromis à réaliser entre le temps d'accumulation nécessaire pour obtenir un rapport signal sur bruit acceptable et le temps de contamination de la surface étudiée par les gaz résiduels de l'enceinte.

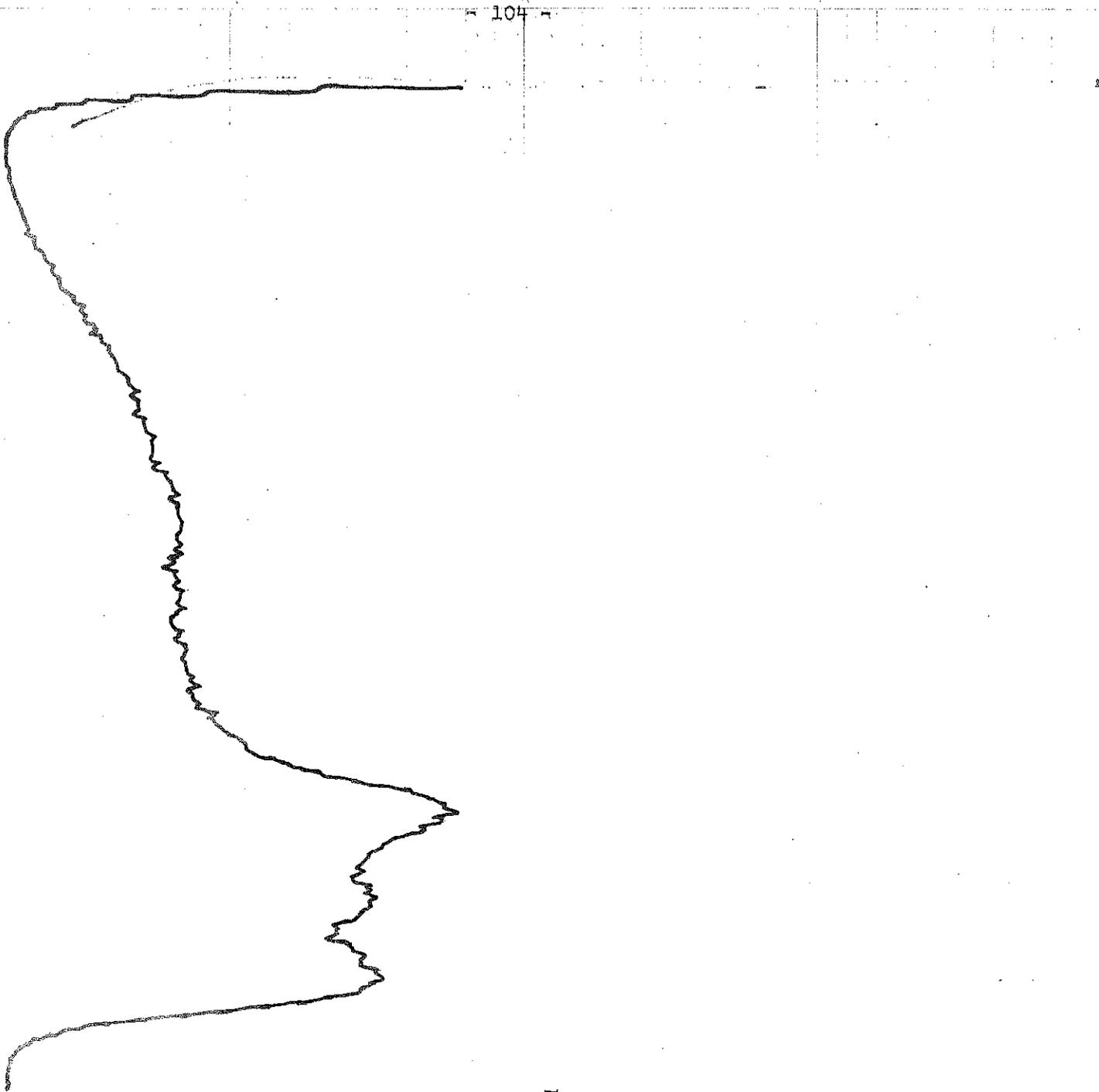


Fig. 38

Mo (100)

$K_{Mo} = 16,8 \text{ eV}$

Nous avons résolu ce problème en régénérant la surface propre par flash à haute température à des intervalles de temps réguliers, entre lesquels nous avons vérifié que la contamination ne joue pas de rôle détectable.

Dans notre montage utilisant monochromateur, où le signal était relativement faible cette périodicité était de une minute.

- Dès que le rapport signal sur bruit est correct on arrête le comptage. Le spectre observé sur l'écran de l'analyseur multicanaux est transféré sur un enregistreur x,y, la figure 38 représente le spectre obtenu à  $\hbar\omega = 16,8$  eV, pour Mo (100) propre.

Nous avons vérifié par la répétition d'expériences effectuées dans des conditions identiques que les résultats étaient parfaitement reproductibles.



CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

#### IV.1. PLAN DE L'EXPOSE

Nous exposerons dans ce chapitre l'essentiel de nos résultats expérimentaux relatifs à deux faces simples du Molybdène, les faces (100) et (110).

Pour chacune d'elles, nous reporterons ces résultats dans l'ordre chronologique dans lequel nous les avons obtenus, c'est-à-dire :

a) D'abord ceux que nous a permis d'atteindre notre premier montage où l'analyse était non résolue directionnellement et où deux énergies d'excitation seulement étaient disponibles.

b) Ensuite, ceux obtenus en photoémission directionnelle (analyse perpendiculaire à la surface émissive) avec six énergies distinctes de photons.

Nous discuterons nos résultats au fur et à mesure de leur présentation en fonction des structures de bande calculées et des résultats comparables relatifs au tungstène, dont la structure de bande est très proche de celle du Molybdène.

Notons ici que tous nos résultats se sont révélés être d'une reproductibilité quasi parfaite.

#### IV.2 - ECHANTILLONS

Les échantillons sont deux monocristaux de molybdène orientés, l'un selon la face (100), l'autre selon la face (110) à deux degrés près. Ils se présentent sous la forme d'un ruban de 30 mm de longueur, 3 mm de largeur et 0,2 mm d'épaisseur, et sont livrés par Cristal - Tech. polis mécaniquement et électrolytiquement.

Ils sont placés, pour l'étude, à l'aide du manipulateur porte échantillon, au point focal objet de l'analyseur cylindrique où ils pourront être explorés par spectroscopie Auger ou par spectrométrie de photoélectrons.

Le premier problème qui se pose est celui de l'obtention d'une surface cristalline pure, c'est-à-dire exempte au maximum d'impuretés adsorbées ou diffusées de l'intérieur du cristal.

#### IV.3 - PREPARATION D'UNE SURFACE PURE

La méthode de préparation est identique pour les deux faces ; elle a pour but l'élimination du carbone toujours présent dans la masse des cristaux de métaux réfractaires et qui diffuse vers l'extérieur quand le cristal est chauffé, et des gaz (principalement CO et H<sub>2</sub>) adsorbés sur la surface.

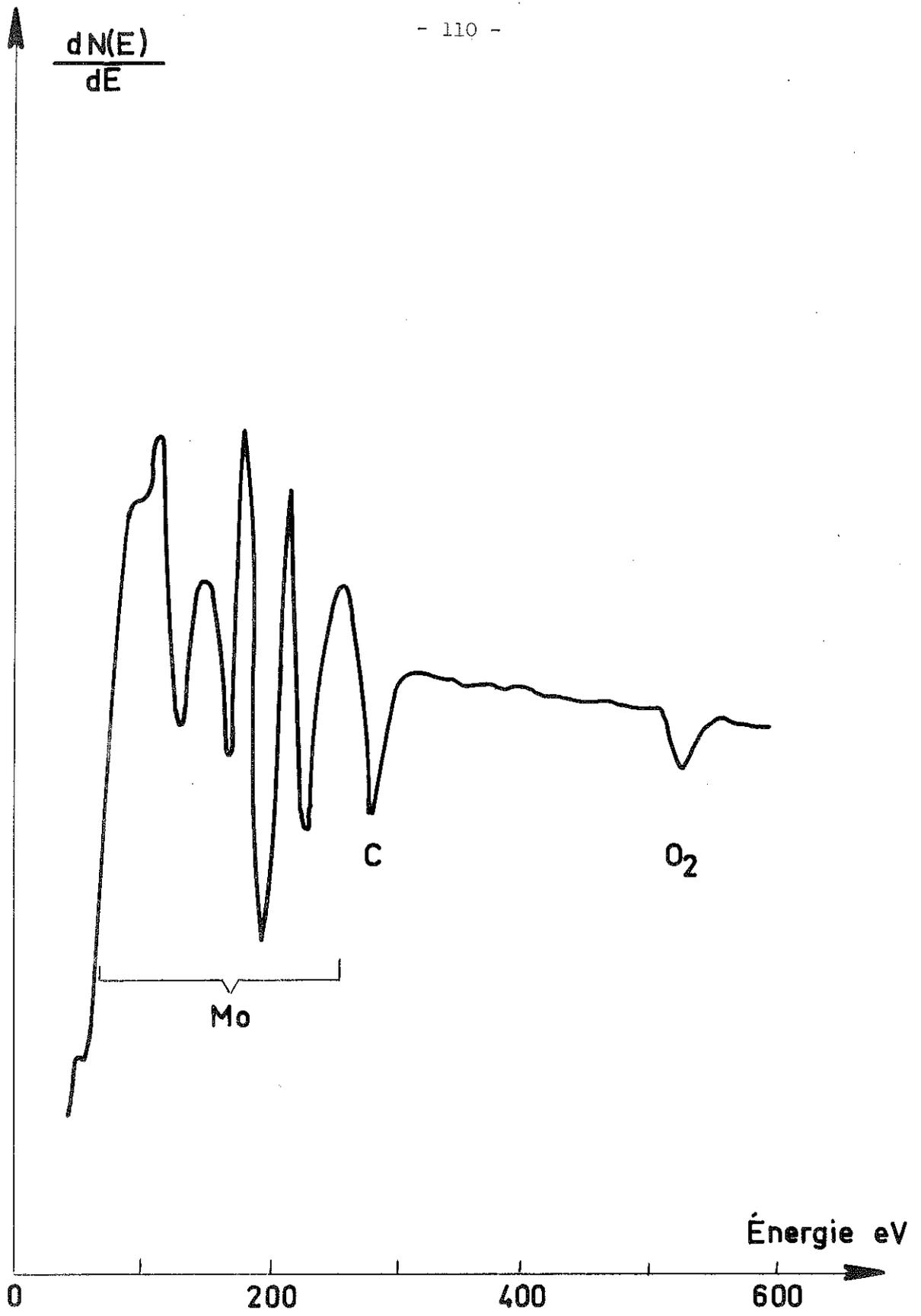


Fig. 39

Le spectre d'électrons Auger de la figure 39 montre le signal d'une surface ainsi contaminée où l'on voit d'une part la présence des deux contaminants principaux : le carbone et l'oxygène, et d'autre part l'absence du pic du molybdène situé à 150 V. La surface pure est générée par des oxydations contrôlées de 5 mm à 1300°C, le cristal étant plongé dans une atmosphère d'oxygène de  $10^{-6}$  torr, suivies de flash rapides à 1900°C.

Lors de ce traitement, le carbone est oxydé sous forme de CO dans la première phase, le CO est désorbé par le chauffage flash, dans la seconde.

Plusieurs de ces cycles oxydation - chauffages flash sont nécessaires pour obtenir le spectre Auger, caractéristique d'une surface propre (figure 40). Sur celui-ci, seuls les pics attribuables au molybdène sont détectables ; on remarque que le pic à 150 V apparaît, et comme ce dernier coïncide avec le pic caractéristique du soufre, on ne considère la surface propre que lorsque le rapport des amplitudes des pics à 150 V et 160 V est minimum et n'évolue plus<sup>(4)</sup>.

Dans nos conditions d'expérience, la contamination par le CO résiduel dans l'enceinte commence à devenir détectable 3 minutes environ après le traitement.

Nous avons vérifié alors qu'un simple chauffage flash à 1900°C régénérerait la surface pure.

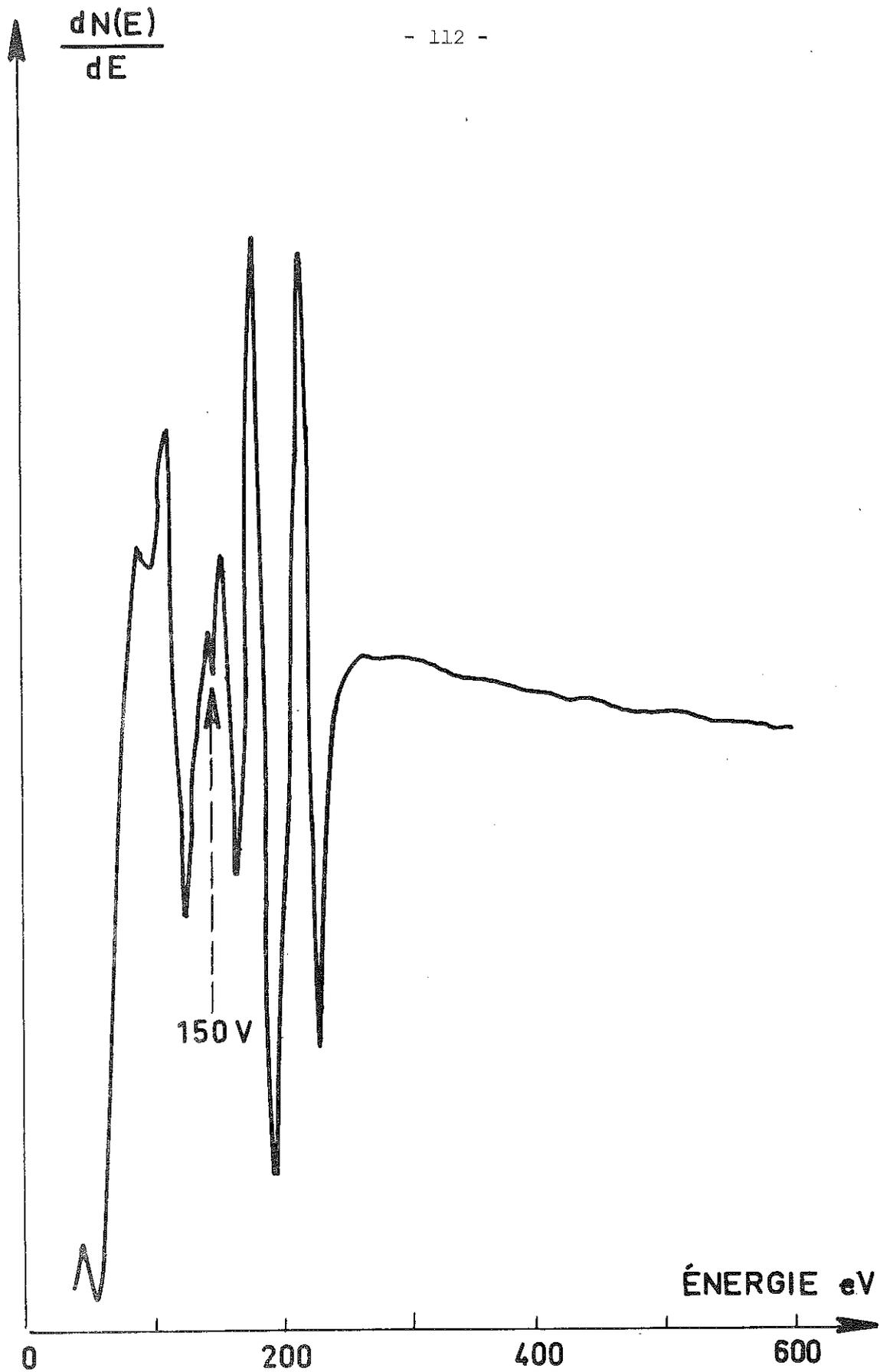


Fig. 40

IV.4 - PHOTOEMISSION NON DIRECTIVE SUR Mo (100) (81)

IV.4.1. *Surface propre*  
-----

La figure 41 présente les spectres de photoémission pour les deux énergies fournies par notre lampe U.V., et pour la face Mo (100) propre.

Sur le spectre A obtenu à 16.8 eV apparaissent trois pics très nets à -0,5, -1,6 et -2,8 eV au-dessous du niveau de Fermi ; sur le spectre B à 21,2 eV, on observe les pics à -0,5 eV et à -1,6 eV, un épaulement à -2,8 eV, et un pic bien prononcé à -4eV, non apparent dans le premier spectre.

L'absence de calculs de bandes, fiables loin au-dessus du niveau de Fermi, et la limitation de notre source U.V. qui nous donne seulement deux énergies de photons, ne nous permet pas de discuter précisément du type des transitions (directes ou non directes) responsables de nos spectres. Nous n'avons pu que comparer ces résultats aux courbes des densités d'états calculées par F. Cyrot-Lackmann et M.C. Desjonquères (29) et par I. Pettrof et Wiswanathan (31) ; ceci pouvant se justifier par le fait que les structures observées sont stables en position pour les deux énergies, donc caractéristiques de densités d'états occupés.

A l'exception du pic à -0,5 eV, elles correspondent relativement bien aux maxima de la densité d'états massive calculée,

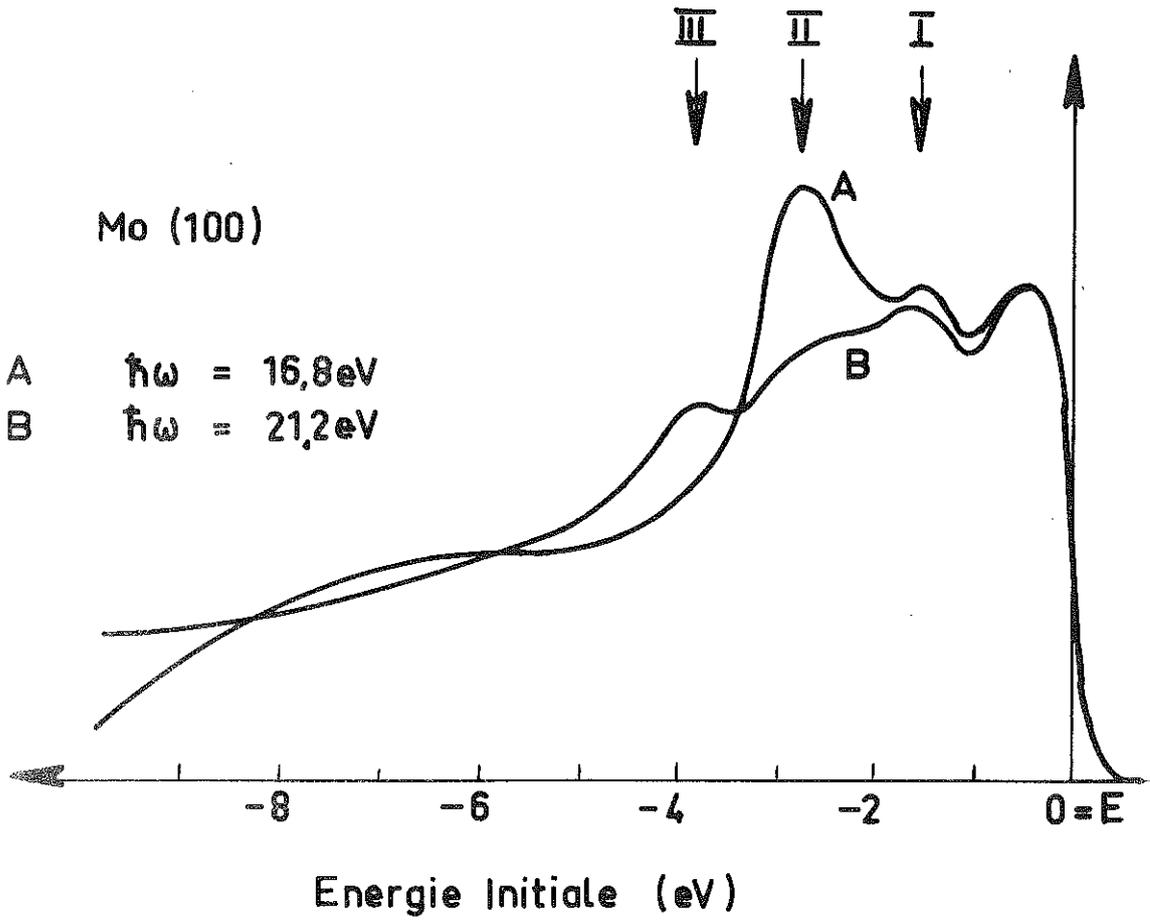


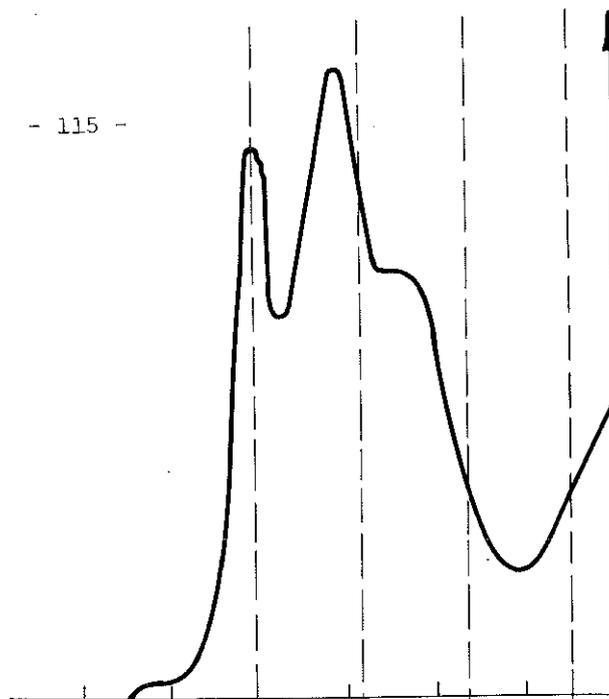
Fig. 41 : Photoémission non directionnelle

Densité d'états du Molybdène

- 115 -

d'après

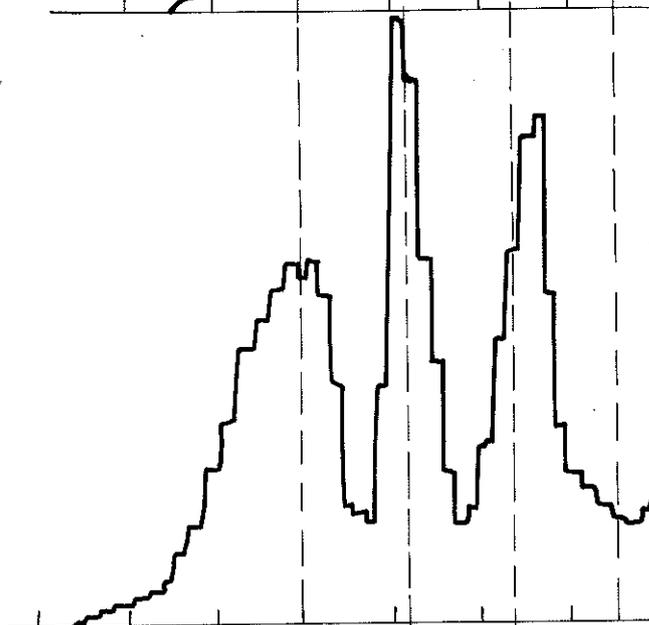
M.C. Desjonquères et  
F. Cyrot-Lackmann



Densité d'états du Molybdène

d'après

I. Petroff et C.R.Viswanathan



Photoémission non directionnelle  
Face (100) propre

Courbe A  $\hbar\omega = 16,8$  eV

Courbe B  $\hbar\omega = 21,2$  eV

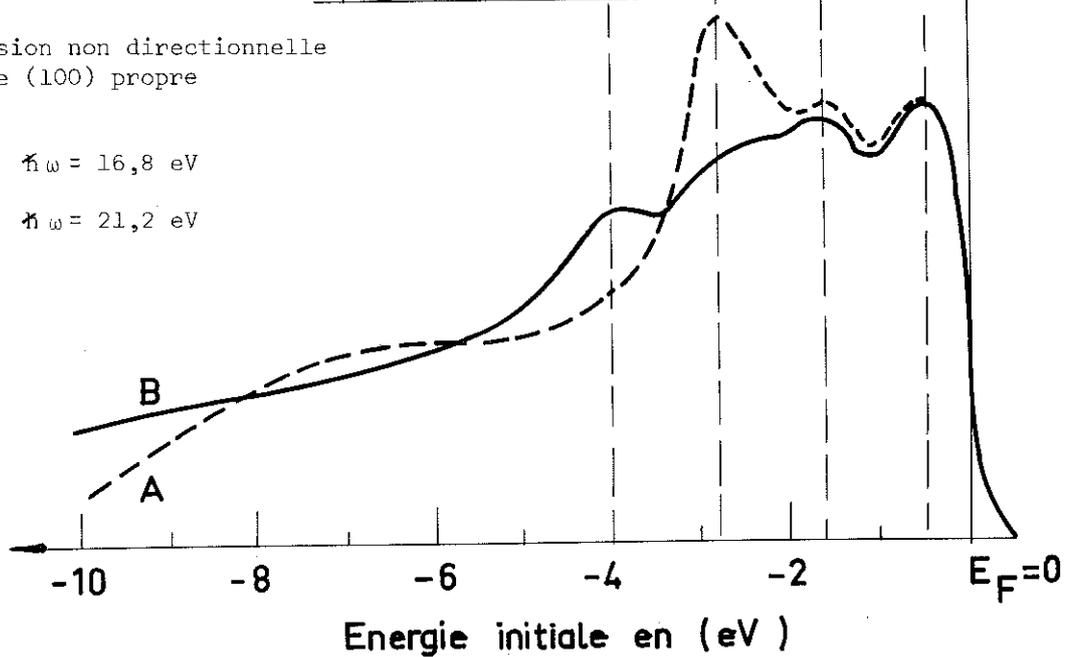


FIG. 42

comme on peut le voir sur la figure 41.

La position du pic à  $-0,5$  eV sous  $E_F$  nous l'a fait immédiatement rapprocher du pic comparable observé sur le tungstène (100) par photoémission <sup>(82)</sup> et par émission de champ <sup>(83)</sup>, et attribué à un niveau d'états de surface.

En outre, il correspond bien au pic d'états de surface trouvé théoriquement par F. Cyrot et M.C. Desjonquères <sup>(29)</sup> sur le plan (100) du molybdène - figure 18, et par Sturm et Feder sur la face (100) du tungstène <sup>(84)</sup>.

La disparition du pic à  $-4$  eV pour  $h\nu = 16,8$  eV suggère que la variation de la probabilité de transition ou la densité d'états finaux jouent un rôle certain dans le processus.

#### *IV.3.2. Effet des gaz résiduels*

---

Nous avons regardé l'évolution des spectres en fonction de l'exposition de la surface à l'atmosphère résiduelle du groupe ; les mesures par spectrométrie de masse montrant que cette atmosphère est composée d'environ 60 % de He (ou Ne), 20 % de CO, 10 % de CO<sub>2</sub>, le reste étant en parts égales CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>.

La figure 43 montre les spectres obtenus pour  $h\nu = 21,2$  eV en fonction de l'exposition de Langmuir.

Il est remarquable que les pics correspondants aux maxima calculés de

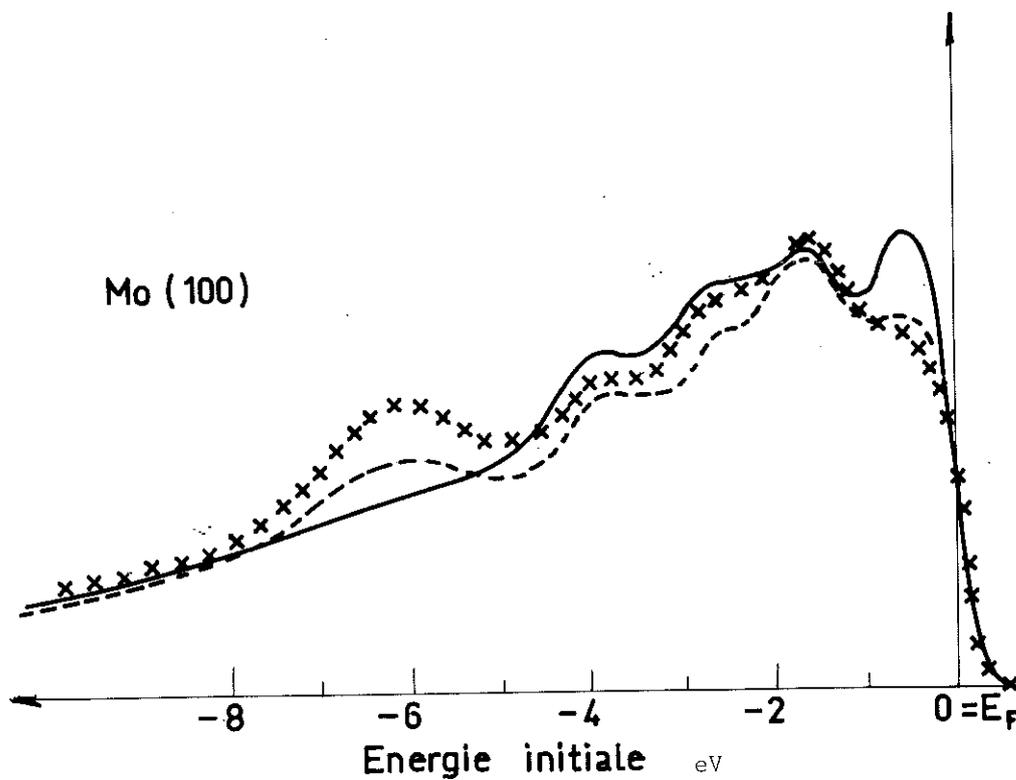


Fig. 43

Photoémission non directionnelle

Surface(100)  $h\nu = 21,2$  eV

effet de la contamination de surface  
en fonction de l'exposition à l'atmosphère résiduelle

— surface propre  
---- exposition 2 L  
xxxxx exposition 6 L

la densité d'états massive sont relativement peu perturbés par la contamination. Au contraire, le pic situé sous le niveau de Fermi  $y$  est très sensible et diminue rapidement après une faible exposition. Ce fait confirme l'origine superficielle de cette structure.

Rappelons que le pic correspondant observé sur le tungstène montrait également une même sensibilité à la contamination (82, 85).

On peut remarquer aussi, à environ 6 eV sous  $E_F$ , l'apparition d'un maximum large quand la contamination croît ; il est dû probablement au CO adsorbé sur la surface, ce gaz étant particulièrement réactif vis-à-vis du molybdène.

#### IV.5 - PHOTOEMISSION NON DIRECTIVE SUR LA FACE (110)

La figure 44, a présente les spectres obtenus pour  $\hbar\omega = 16,8$  et 21,2 eV.

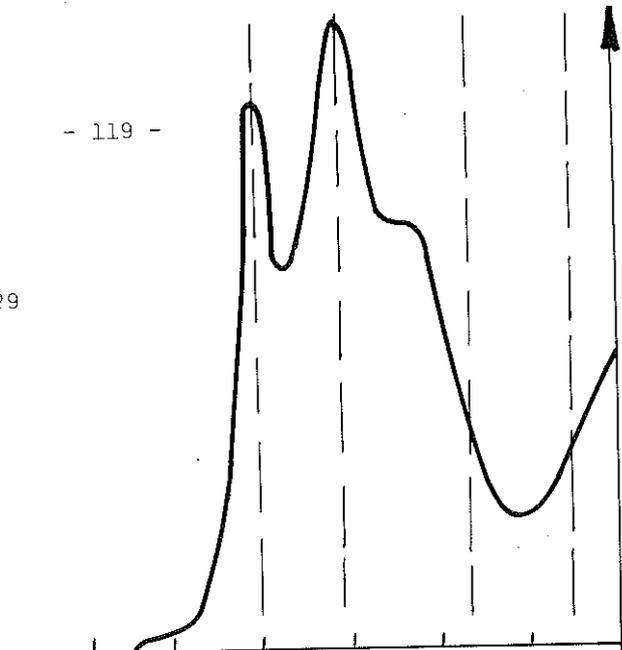
Sur le spectre A, à 16,8 eV, apparaissent trois pics à -0,5, -1,7 et -2,8 eV au-dessous du niveau de Fermi.

Sur le spectre B, à 21,2 eV, on observe des pics à -0,5, -1,7, -3 eV, et un pic bien prononcé à -4 eV, non apparent dans le premier spectre.

Contrairement aux résultats obtenus sur la face (100) dans les mêmes conditions, toutes les structures communes aux deux

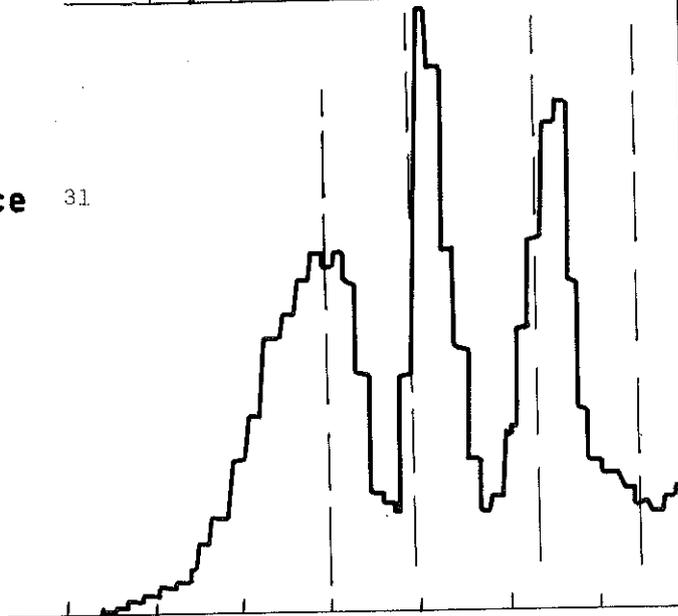
Mo

Référence 29



Mo

Référence 31



Mo (110)  
Spectres expérimentaux

A  $\hbar\omega = 16,8 \text{ eV}$

B  $\hbar\omega = 21,2 \text{ eV}$

Energie Initiale  
(eV)

-10 -9 -8 -7 -6 -5 -4 -3 -2 -1  $E_F = 0$

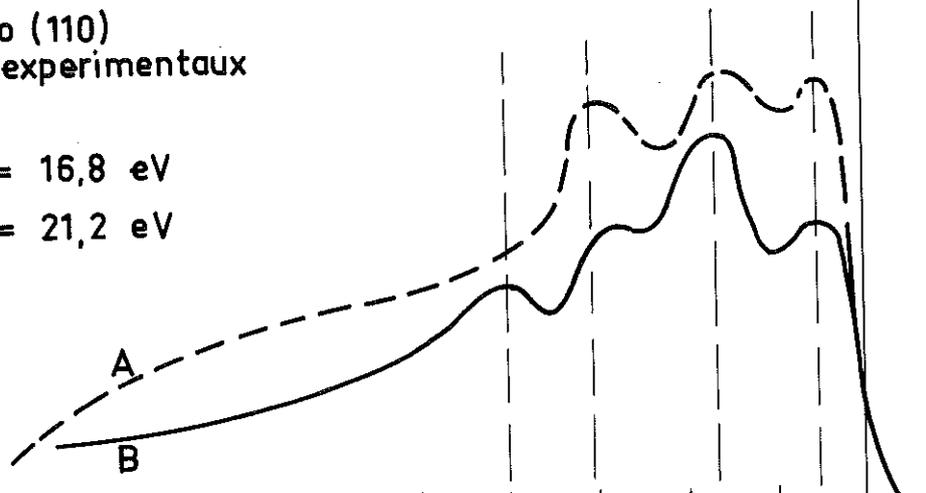


Fig. 44

énergies ne sont pas exactement stables en positions, notamment le pic à environ  $-3\text{eV}$  est décalé de  $0,2\text{ eV}$ . Il est de ce fait plus hasardeux de les comparer aux densités d'états calculées, bien que l'on remarque une correspondance toujours correcte, entre les maxima observés et les maxima calculés - figure 44.

Le pic à  $-0,5$  sous  $E_F$ , comme pour la face (100) ne peut se relier à un maximum de la densité d'états calculée il ne correspond pas non plus à un des niveaux d'états de surface prévus théoriquement. De plus, il est relativement peu sensible à la contamination comme on peut le voir sur la figure 45, où l'on a représenté un spectre de la surface pure et un spectre de la surface sévèrement contaminée par une exposition d'une heure à l'atmosphère résiduelle de l'enceinte.

Mieux que pour la face (100), tous ces résultats obtenus sur la face(110) montrent la limitation de la photoémission non directionnelle, surtout lorsque deux énergies de photons seulement sont disponibles. On ne peut alors que discuter les spectres en regard des densités d'états totales calculées, laissant bien des points obscurs.

C'est la raison pour laquelle nous avons rapidement décidé de travailler en photoémission directive avec une gamme plus complète d'énergies d'excitation.

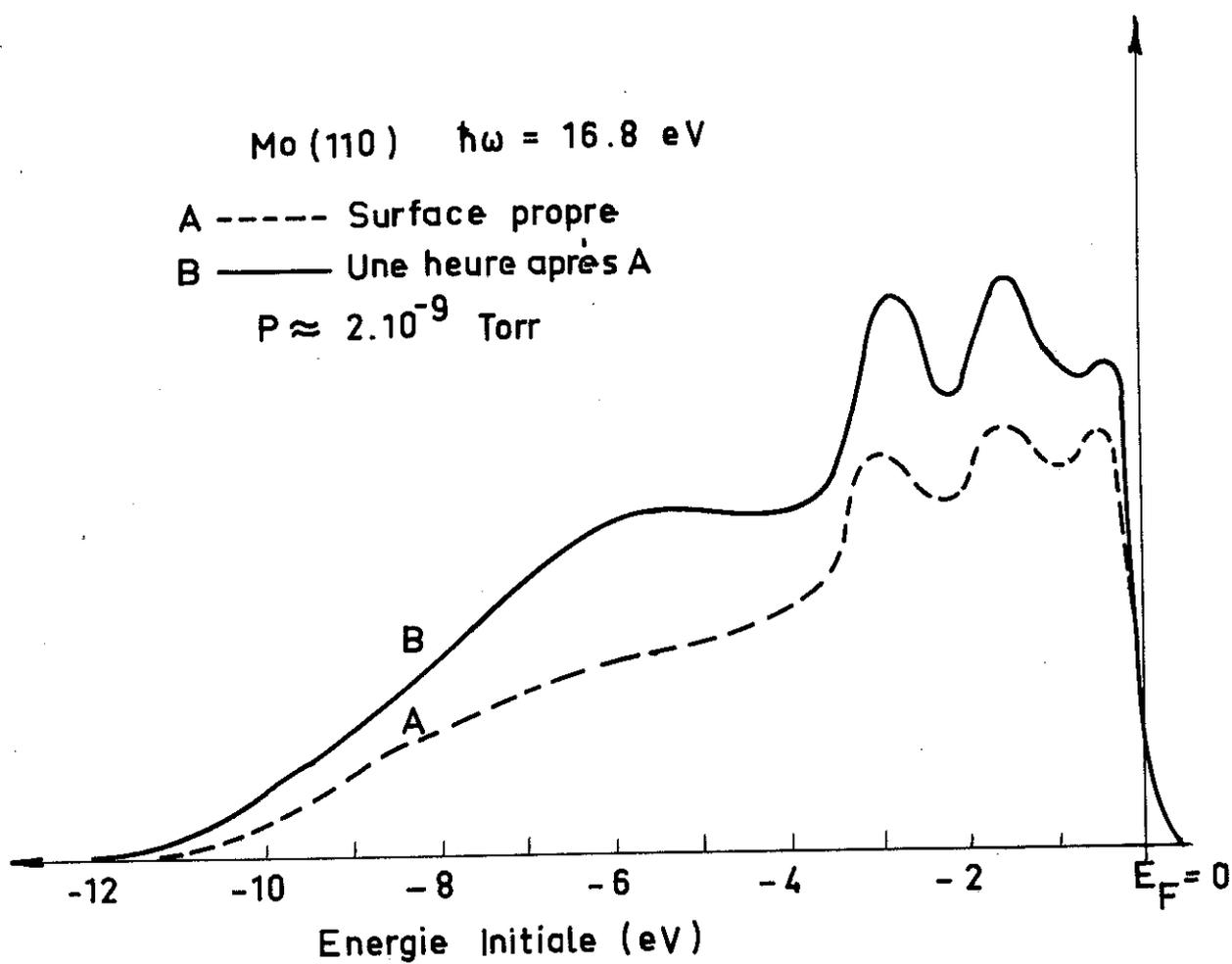


Fig. 45

#### IV.6. PHOTOEMISSION DIRECTIVE SUR LA FACE (100)

La figure 46,K présente les spectres obtenus sur la surface propre, formés par les photo-électrons émis perpendiculairement à son plan, et pour les six énergies de photons fournies par le monochromateur.

On remarque sur ces spectres expérimentaux :

a - Des maxima A, B, C situés respectivement à -0,5, -1,8 et -3,4 eV au-dessous du niveau de Fermi, stables en position quand  $\hbar\omega$  varie.

b - Les maxima D et E qui voient leur énergie initiale varier quand  $\hbar\omega$  croît, et qui sont donc caractéristiques de transitions directes.

Dans le cadre des hypothèses relatives à la photoémission directionnelle que nous avons rappelées dans la deuxième partie, ces résultats sont à comparer avec ce que l'on peut attendre de la structure de bande calculée suivant la direction  $\Gamma H$  de la zone de Brillouin (figure 46,L).

La structure D qui se déplace suivant la ligne (a) pour  $\hbar\omega = 10,2, 11,8$  et  $13,5$  eV, s'interprète très aisément par une transition directe entre la première et la seconde bande, sous le niveau de Fermi, et la bande vide 6.

Structures :

- D - transition directe entre bandes 1 et 2 6
- E - " " " " 2 et 3 7, 8 et 9
- C - Emission de surface
- B - " " "
- A - Etat de surface intrinsèque + émission de surface

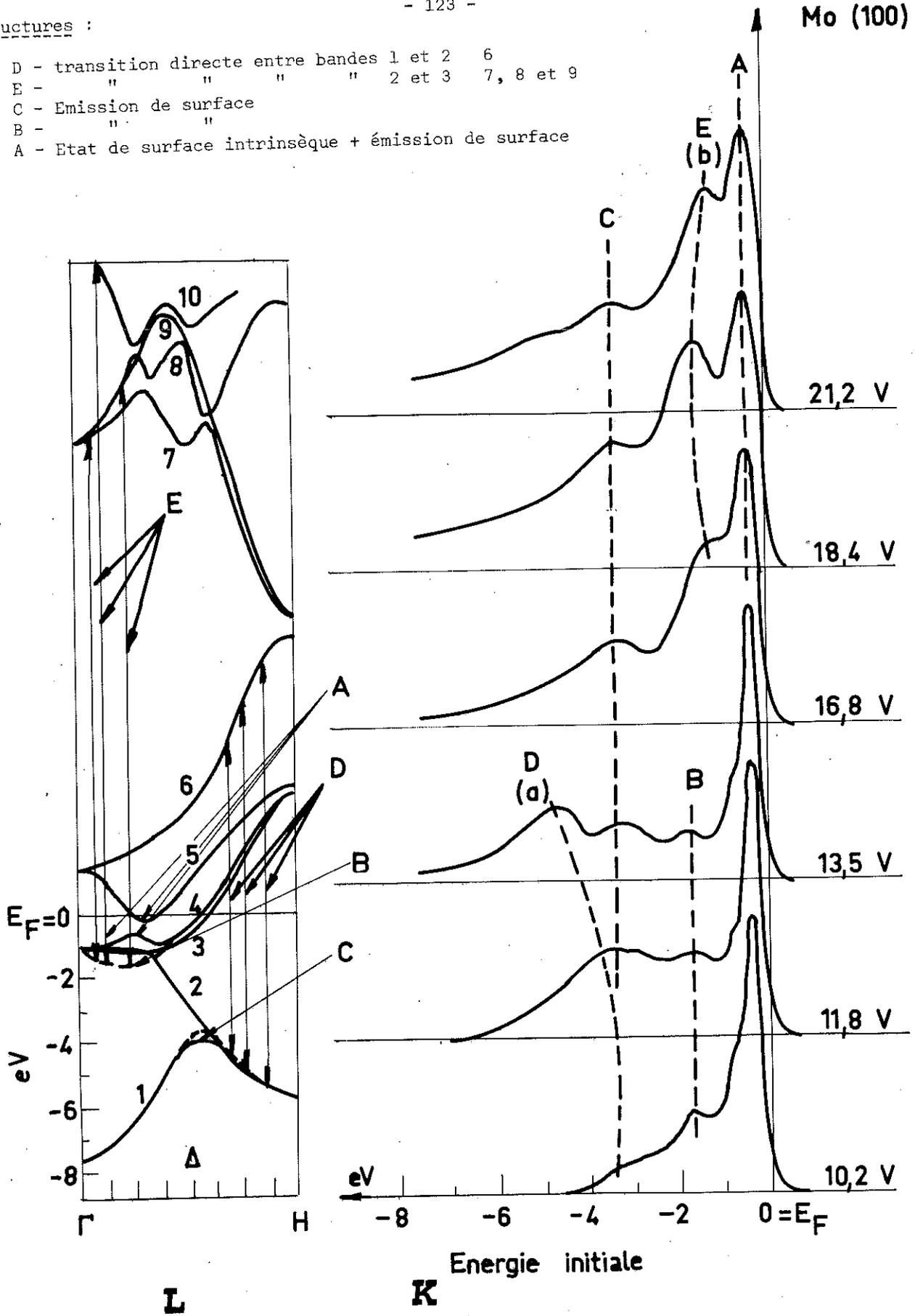


Fig. 46

De même, pour les trois plus hautes énergies, le pic E qui se déplace légèrement suivant la ligne (b) est attribuable à une transition directe entre les bandes pleines 2 et 3, et le groupe de bandes vides 7, 8 et 9, au voisinage du point  $\Gamma$ . En fait, pour faire correspondre exactement la transition observée au schéma, il est nécessaire d'apporter à ce dernier une légère correction telle que nous l'avons tracée en pointillés sur la figure 46, L.

Le groupe de structures A, B et C, stables en énergies initiales quand  $\hbar\omega$  varie, est à relier, de par cette caractéristique, à des maxima de densité d'états occupés. Comme ils ne correspondent visiblement à aucune transition directe, ils doivent être attribués :

1er - Soit à des transitions non directes.

2ème- Soit à une émission de surface.

Les résultats obtenus sur le W où l'on a montré que c'était l'émission de surface, seulement, qui participait au processus<sup>(66)</sup>, nous a amené à adopter la seconde hypothèse.

Dans celle-ci, le pic C provient du maximum de la première bande au milieu de la ligne  $\Delta$  ; la position de ce maximum devant être alors corrigée de 0,5 eV environ, comme nous l'avons fait sur la figure 46, L. De même, le pic B est à rapprocher des maxima de densité associée aux parties plates de bandes 2 et 3 au voisinage du point  $\Gamma$ .

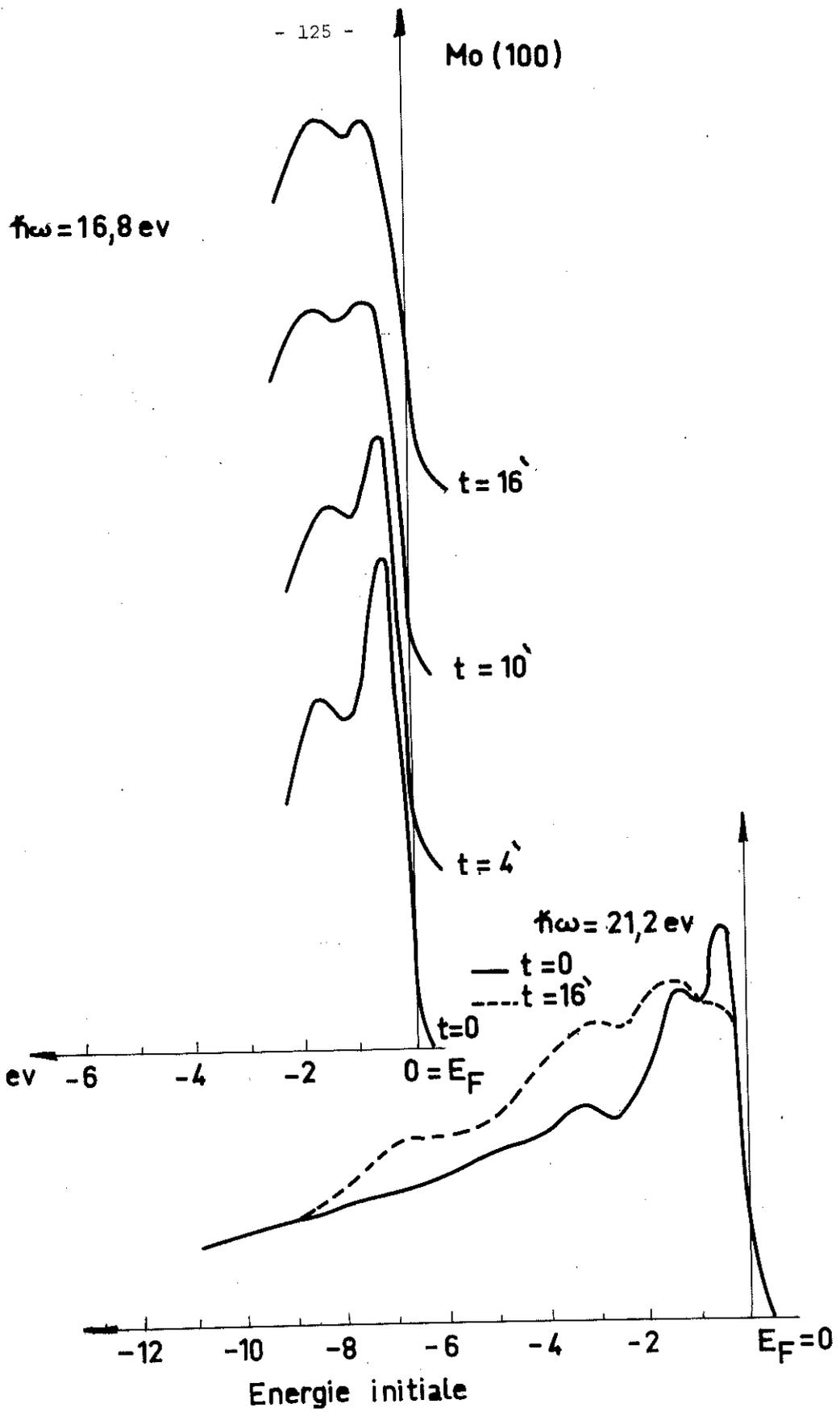


Fig. 47

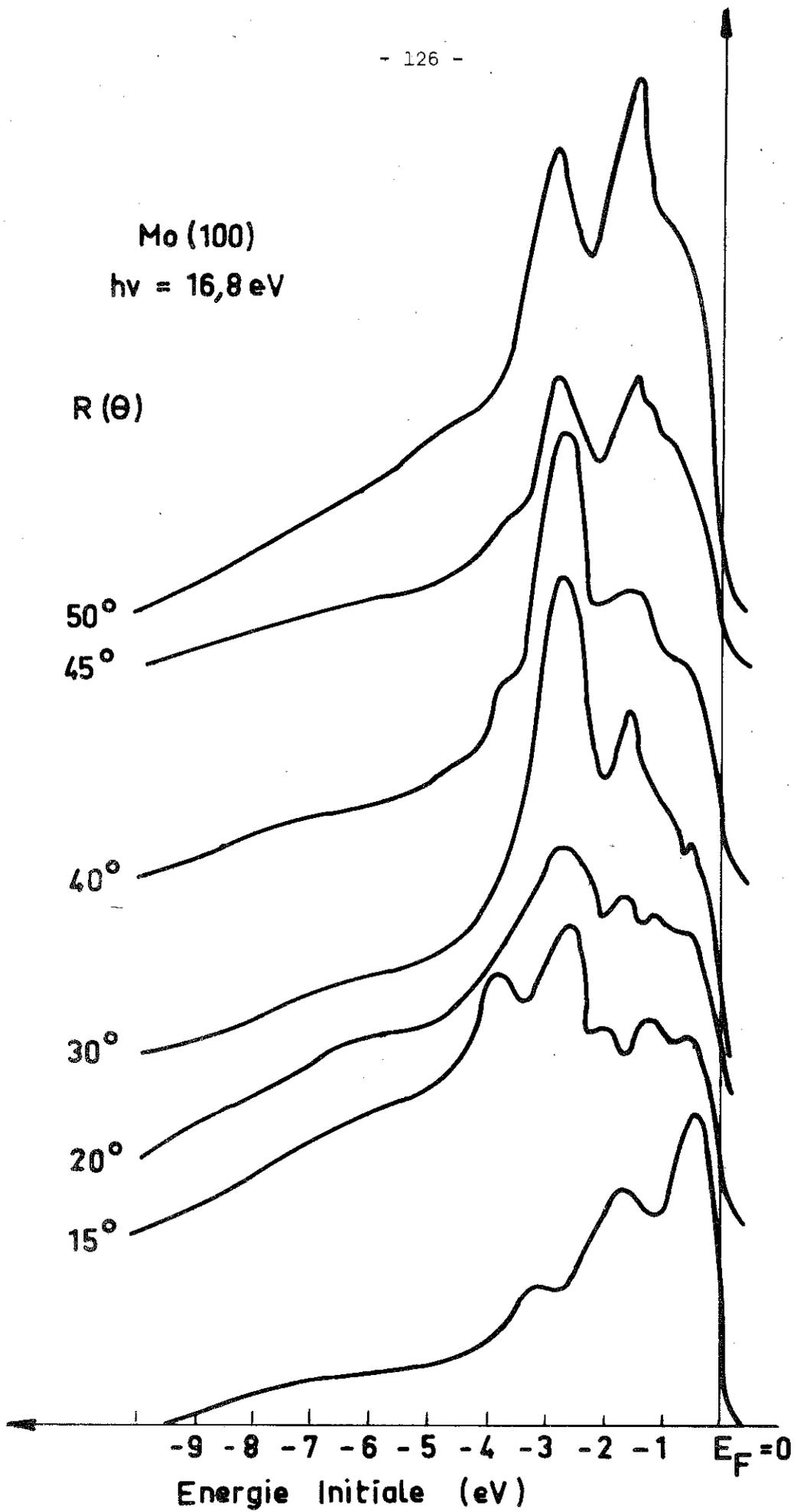


Fig. 48

Le pic A, à 0,5 eV sous  $E_F$ , est semblable au pic observé à la même énergie en photoémission non directive ; nous avons vérifié qu'il était également très sensible à la contamination - figure 47. On remarque toutefois sur cette figure que la contamination diminue fortement son intensité mais ne la fait pas disparaître ; il est probable qu'il est constitué partiellement d'un niveau d'état de surface intrinsèque, mais aussi d'une émission de surface qui prend son origine dans les maxima de densité d'états massive associés aux extrêmes des bandes 4 et 5 entourant le gap dû au couplage spin - orbite.

Nous n'avons pas observé d'émission associée aux densités d'états profondes, associés ici à la première bande près des points de symétries  $\Gamma$  et H.

Pour finir cette étude relative à la face (100) en photoémission directive, nous avons voulu estimer l'importance de l'effet directionnel sur les spectres. Sur la figure 48 sont tracées les courbes obtenues sur la surface propre pour diverses inclinaisons de la direction d'analyse par rapport à la normale à la surface, l'azimut de l'inclinaison n'étant pas connu. L'effet s'avère dramatique.

#### IV.7. PHOTOEMISSION DIRECTIVE SUR LA FACE (110)

Nous montrons (figure 49,M) les courbes de distribution des photoélectrons émis perpendiculairement à la face (110) propre, formés par les six énergies fournies par le monochromateur.

On observe sur ces spectres expérimentaux :

a - Une structure A mobile qui suit la ligne(L), sa position variant de -3,6 à -2,5 eV quand l'énergie de photons change de 11,8 à 18,4 eV.

b - Des structures B, C, D, E, stationnaires en énergie initiale à -0,5, -1, -1,6 et -4,6 eV sous le niveau de Fermi, qui reflètent donc des densités d'états occupés.

Comme nous l'avons vu, ces résultats sont à corrélérer à la structure de bande calculée suivant la direction correspondante de la zone de Brillouin, qui est dans ce cas la direction  $\Gamma$ N.

La structure A qui suit la ligne(L) s'interprète indubitablement par une transition directe entre la deuxième bande pleine et les bandes 7 ou 8. Ceci nous amène à modifier à la fois la position de la bande pleine et la position de la bande d'états finaux, comme nous l'avons représenté sur la figure en traits tirets. On voit que si la modification de la bande pleine est peu importante, celle de la bande supérieure est très sévère et diminue la largeur du gap présent au-dessus du niveau de Fermi d'environ 3 eV.

Les structures stationnaires B, C, D, à -0,5, -1, -1,6 eV, respectivement, posent le même problème que les structures de caractéristiques semblables observées sur la face (100). Reflétant des densités d'états occupées, elles peuvent être corrélées soit à des transitions non directes, soit à une émission de surface.

Structures :

- A - Transition directe entre bandes 2 → 7 ou 8,
- D - Emission de surface
- C - " " "
- E - Etat de surface dans le gap d'hybridation sp - d.
- B = Emission de surface

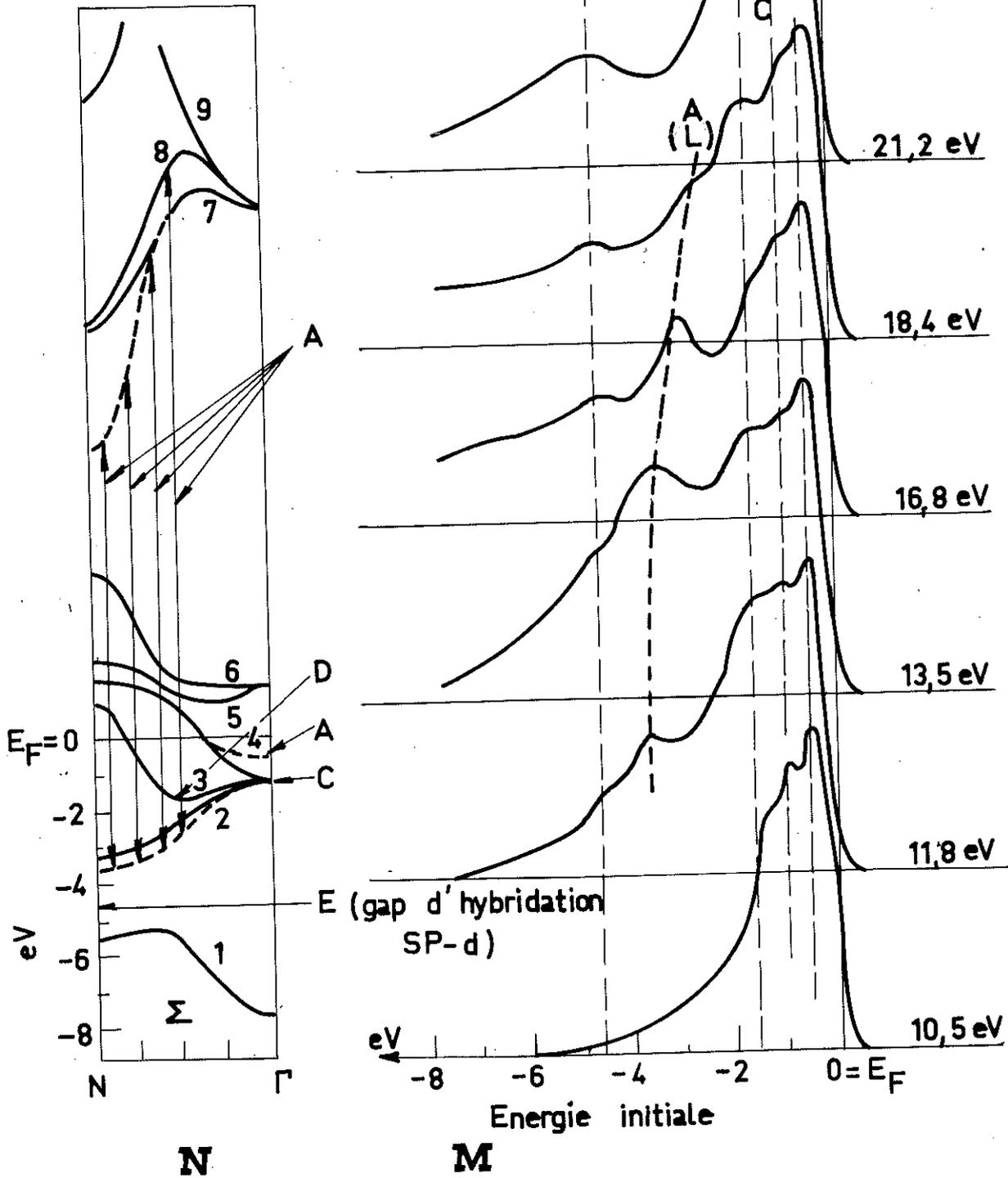


Figure 49

Nous choisirons la seconde hypothèse pour la raison suivante :

Sur le tungstène dont la structure de bande est très voisine de celle du molybdène, on a observé <sup>(66)</sup>, dans les mêmes conditions et sur la même face (110) une émission importante à partir d'états occupés sans qu'il y ait d'états finaux, l'énergie des électrons excités tombant alors dans la large bande interdite située dans la direction  $\Gamma N$ , dont le bas est peu au-dessus du niveau vide. Le bon accord, que nous commenterons plus loin, entre nos résultats et les résultats parallèles obtenus sur le tungstène, nous autorise à supposer le même type d'émission dans notre cas.

Dans cette hypothèse, la structure D située à -1,6 eV est attribuable au maximum de densité associé à la partie plate au milieu de la troisième bande. Le pic à -1 eV correspond bien aux parties plates des bandes 2 et 3 proches du point  $\Gamma$ .

La structure à -0,5 eV est plus difficile à interpréter car elle ne correspond dans le schéma calculé par Christensen <sup>(32)</sup> à aucun maximum de densités d'états dans la direction  $\Gamma N$ . Observée également sur le tungstène, où elle correspond effectivement à un maximum d'états pleins, elle peut nous suggérer que la structure électronique du molybdène est plus proche de celle du tungstène que le calcul ne le laisse prévoir. Si cette supposition est exacte, il faudrait modifier la quatrième bande de la façon représentée sur la figure 49,N.

Mo (110)  
 $\hbar\omega = 21.2 \text{ eV}$

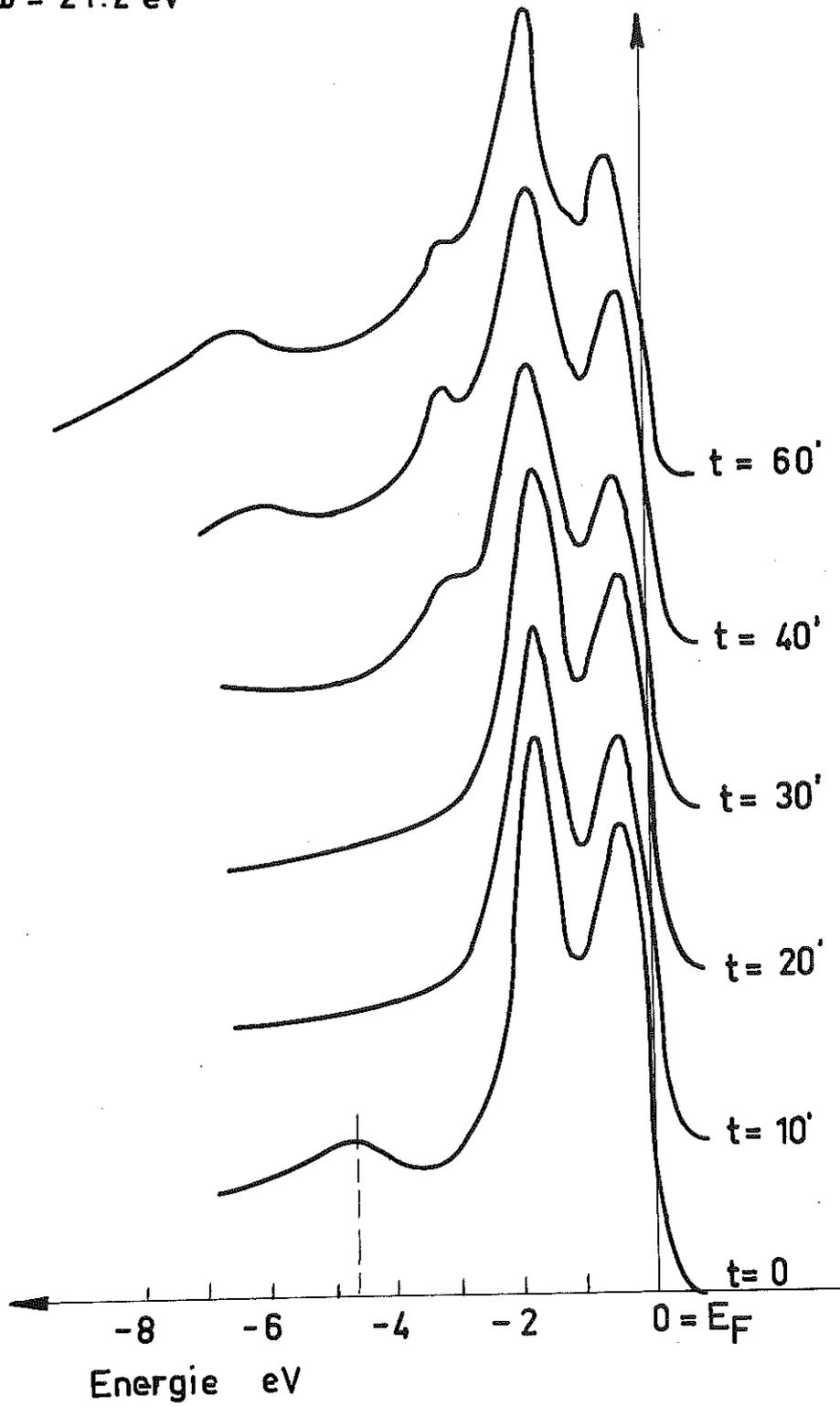


Fig. 50

Le pic le plus intéressant de cette série est celui situé à  $-4,6$  eV sous  $E_F$  (structure E, figure 49,M).

1) Il est stationnaire, donc reflète une densité d'états occupés.

2) Il est situé au milieu du gap d'hybridation sp - d qui se trouve en dessous du niveau de Fermi.

3) Il est extrêmement sensible à la contamination et disparaît pour une très faible couverture de gaz adsorbés - figure 50 .

Ces trois faits nous amènent à l'interpréter comme une structure due à une densité d'états de surface située dans ce gap.

Nous trouvons là, expérimentalement, les états de surface localisés, prévus par Heine<sup>(38,39,40)</sup> et ses collaborateurs, dans le gap dû à l'hybridation sp - d dans les métaux.

Signalons que cette structure n'a pas été trouvée par Fitton et Feuerbacher sur le tungstène (110), ceci étant probablement lié au fait qu'une très faible contamination accidentelle fait disparaître immédiatement cette structure.

Comme pour la surface (100) nous n'avons pas observé d'émission associée aux densités d'états profondes associés ici à la lère bande près des points de symétrie N et  $\Gamma$  .

DISCUSSION

Comme nous l'avions signalé, l'interprétation des résultats que nous venons de donner fait bien apparaître le triple problème que l'on aborde dans une étude expérimentale de photoémission. On est littéralement obligé de discuter à la fois :

- des méthodes d'interprétation,
- des structures de bande calculées que l'on utilise,
- du problème spécifique que l'on s'était proposé d'étudier.

Ceci souligné, il est intéressant de revenir sur un certain nombre de nos résultats pour en préciser des aspects importants.

1) Comme il était prévu théoriquement, le niveau de Fermi a été observé dans une région de relativement basse densité d'états. Ce résultat confirme donc les mesures récentes de Van Osterburg<sup>(86)</sup> et de Roser<sup>(87)</sup> reportées sur la figure 12 b, qui montre les densités d'états au niveau de Fermi des métaux de la série de transition 4d déduites de mesures de chaleur spécifique.

2) En photoémission non directionnelle, nous avons vu que les spectres obtenus sur la face (100) étaient reliables de façon satisfaisante aux densités d'états massives calculées et aux densités d'états superficielles prévisibles.

De même, en spectroscopie résolue directionnellement, les spectres obtenus sur cette même face ont pu être interprétés de façon logique en supposant des processus d'émission dus à des transitions directes interbande et d'émission de surface.

Les corrections que nous avons suggérées sur la structure de bande calculée, pour obtenir un meilleur accord avec nos résultats expérimentaux, sont restées relativement peu importantes et pourraient tomber dans la marge d'indétermination d'un calcul de bande correct.

Nous avons souligné, par l'étude de l'effet de la contamination sur le pic proche du niveau de Fermi, que l'origine de cette structure était très probablement double et due à la fois au niveau d'états de surface prévu théoriquement et à une densité d'états volumique située à son voisinage.

3) La face (110) nous a posé plus de problèmes, notamment par l'existence de la structure à 0,5 eV sous  $E_F$ , apparaissant sur les spectres non directionnels et directionnels et que le test de contamination nous a montré de nature différente du pic situé à la même énergie sur la face (100).

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour justifier son existence :

a) La première est d'imaginer un déplacement vers le haut de la position calculée du niveau triplement dégénéré  $\Gamma_{25}'$  dû, soit à la diminution de l'effet du champ cubique près de la surface qui peut entraîner un rétrécissement de la distance  $\Gamma_{25}' - \Gamma_{12}$ , soit à une défor-

mation de la triple dégénérescence pouvant provenir de l'écart à la symétrie cubique induit par la présence de la surface.

b) La seconde hypothèse fait intervenir des effets à N-corps.

Nous avons vu dans le chapitre I, que la topologie de la surface de Fermi faisait apparaître une poche d'électrons en  $\Gamma$  et plusieurs poches de trous aux points N séparés par un vecteur d'onde  $[110]$ . En considérant le fait que le Chrome cubique centré montre avec une telle surface de Fermi une densité d'ondes de spin, il est légitime de se demander si le molybdène ne pourrait pas posséder, lui, une densité d'ondes de charge <sup>(88)</sup> qui créerait une densité d'états supplémentaires juste au-dessous du niveau de Fermi.

Cependant, comme le niveau de Fermi du molybdène se situe près du minimum de la densité d'états (la bande "d" étant à moitié remplie), une telle densité d'ondes de charge devrait être accompagnée d'une reconstruction de surface qui n'a pas été détectée expérimentalement jusqu'à présent.

c) Une troisième hypothèse peut être avancée. C'est celle d'un appairage cohérent (coherent pairing) d'électrons, invoqué par Cohen <sup>(89)</sup> pour expliquer la présence de pics d'absorption optique dans le sodium et le potassium (cet auteur prévoyant également leur existence dans les métaux de transition), juste au-dessous du niveau de Fermi, pics qui ne peuvent être interprétés par la densité d'états calculée à 1 électron.

Ceci serait essentiellement dû à des niveaux résonnants de paire, les deux électrons étant couplés par des phonons (appairage cohérent

de type II, différent de l'appairage de type I amenant la supraconductibilité, et qui ne crée pas de gap au niveau de Fermi). Rappelons que le molybdène devient supraconducteur à  $T_c = 0.92^\circ\text{K}$ .

Plusieurs autres modifications de la structure de bande à 1 électron dues à des effets à N corps pourraient encore être évoquées, nous en discuterons encore une, très brièvement, plus loin.

4) Nous avons remarqué, sur les deux faces, que les maxima de densité profonds associés notamment à la première bande n'apportaient pas de contribution à nos spectres expérimentaux. L'explication de ce fait est très probablement à rechercher dans les variations de section efficace d'excitation des électrons en fonction de leur caractère <sup>(90)</sup> ; dans notre gamme d'énergie, les électrons de caractère s s'avérant de section efficace moindre que les électrons d.

5) Un point très positif de notre étude a été l'excellent accord trouvé entre nos résultats et les mesures parallèles effectuées sur le tungstène, dont la structure est très proche de celle du molybdène, par Feuerbacher et Christensen.

La figure 51 présente les spectres obtenus aux mêmes énergies pour les faces (100) du molybdène et du tungstène. On voit que les courbes ont la même allure, à part la structure à - 1.8 eV observée sur Mo et non résolue sur W, toutes les autres sont retrouvées pour les deux métaux. Il est remarquable que les structures du molybdène sont plus proches du niveau de Fermi que celles, équivalentes, du tungstène, ce fait reflétant

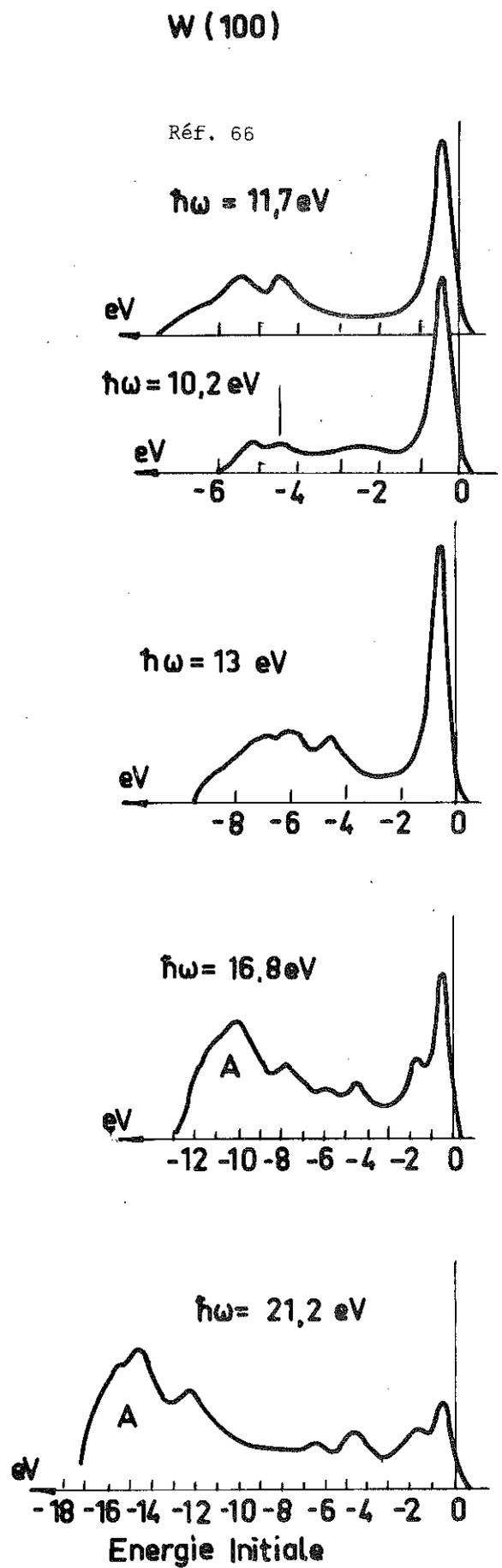
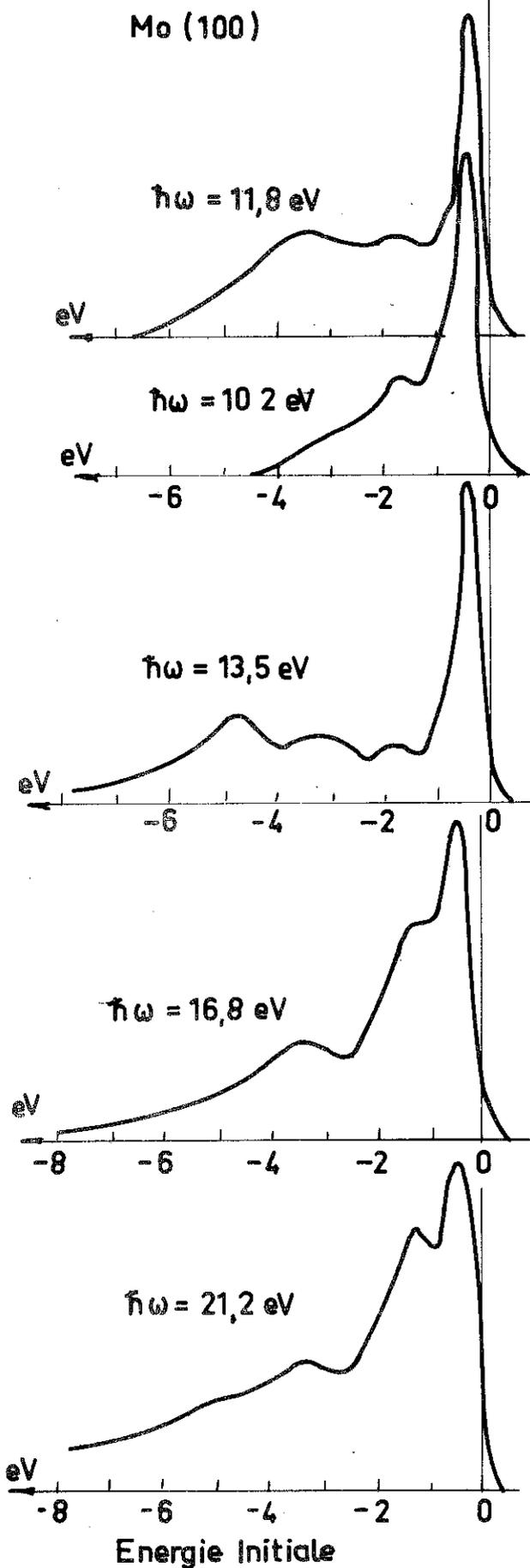
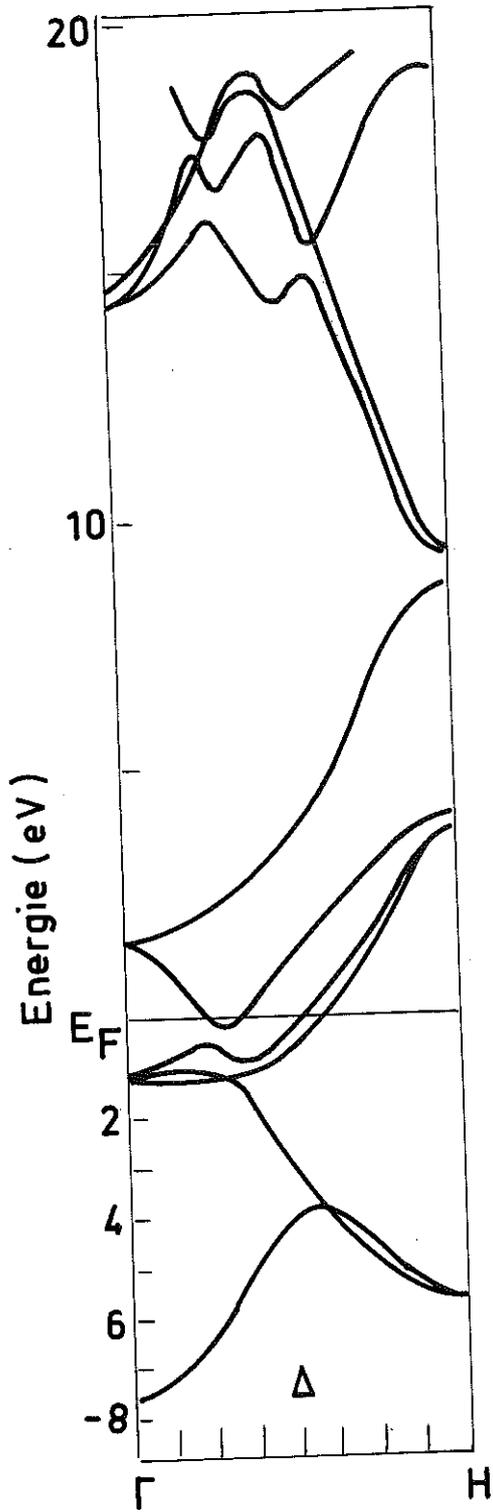
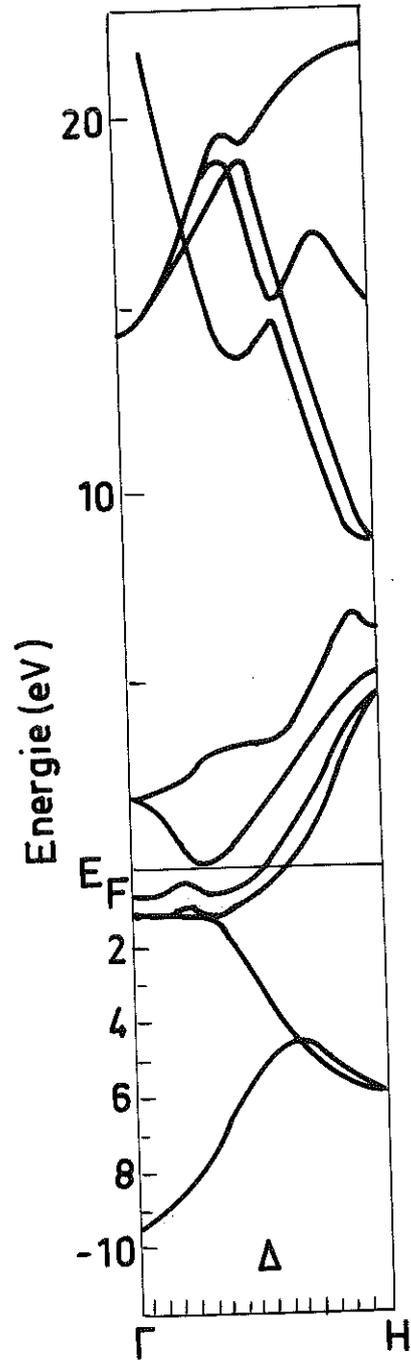


Fig. 51



Mo(100)



W(100)

leur différence de largeur de bande "d" (Fig. 52). Pour  $\hbar\omega = 16,8$  et  $21,2$  eV, la position des deux structures les plus proches du niveau de Fermi sont très voisines pour les deux métaux, tandis que la structure C est située à des énergies sensiblement différentes. Ceci montre que la différence des structures de bande est plus sensible au bas de la bande de conduction que dans la région voisine du niveau de Fermi.

La figure 53 montre les spectres de Mo et W obtenus sur les faces (110). On retrouve les similitudes observées sur la face (100).

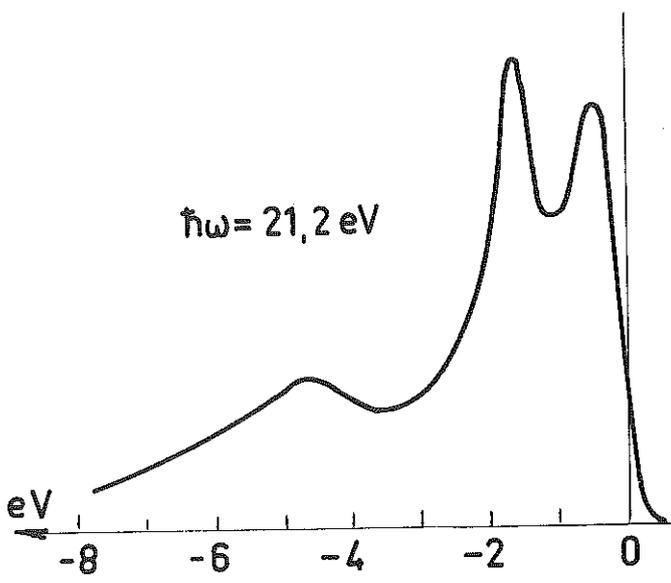
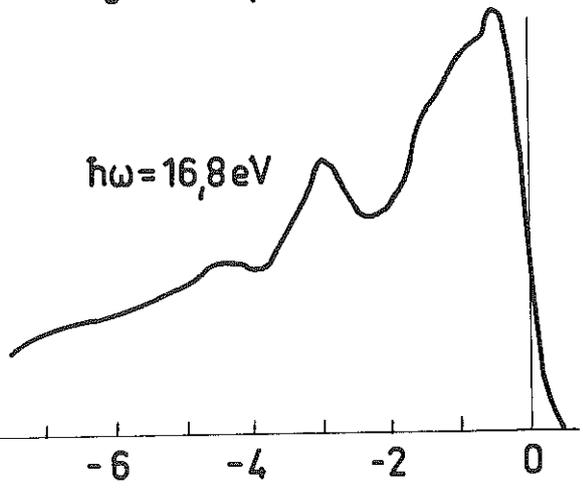
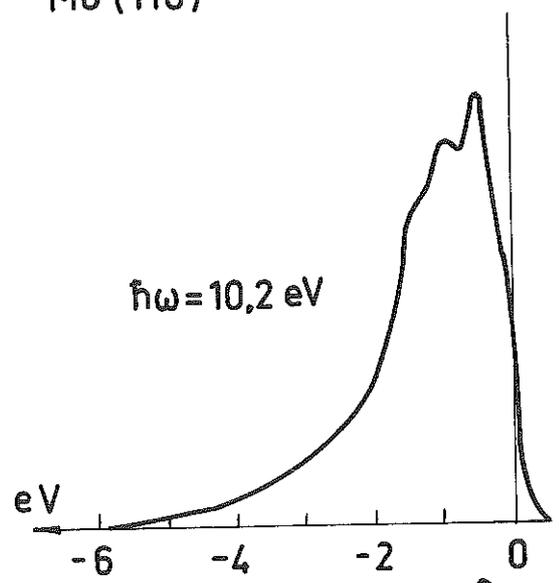
Remarquons pour terminer cette comparaison que nous n'avons pas observé sur le molybdène les fortes émissions d'électrons inélastiques trouvées sur W à haute énergie de photon (région A de (figure 51)  $\hbar\omega = 16,8$  et  $21,2$  eV). Il y a sûrement là un effet de qualité cristalline des surfaces, la rugosité de celles-ci devant très probablement jouer un rôle important.

6) Pour terminer cette discussion, il est nécessaire d'évoquer un problème important.

Au début de la discussion, nous avons évoqué les effets à N-corps pour tenter d'expliquer certains désaccords entre nos résultats expérimentaux et les densités à 1 électron calculées. Actuellement, il existe une controverse sur le processus de photoémission lui-même, pour savoir s'il reflète les densités d'états initiaux occupés du solide étudié ou un état final excité inconnu du solide.

Cette controverse a été soulevée par l'incapacité de la

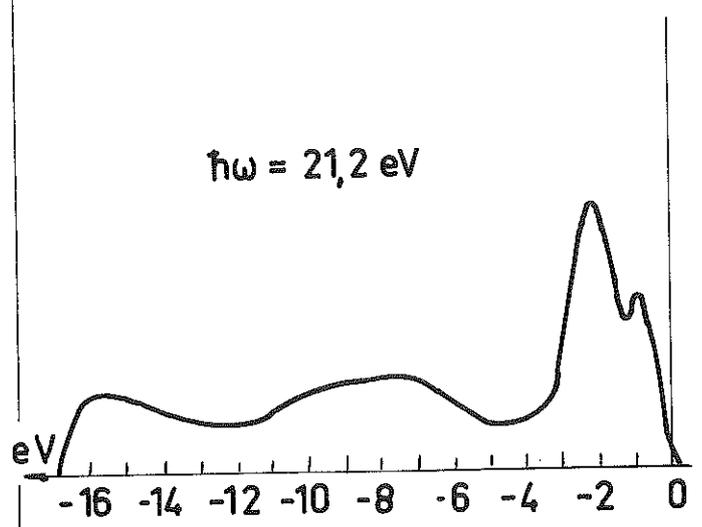
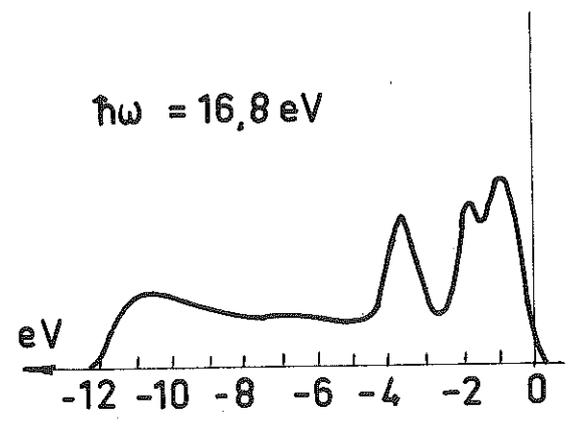
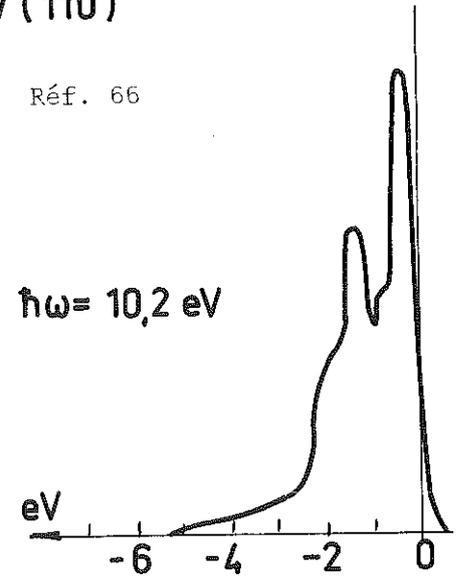
Mo (110)



Energie Initiale

W (110)

Réf. 66



Energie Initiale

Fig. 53

photoémission à donner le signe et l'intensité corrects de la polarisation de spin dans le nickel (91).

Pour éclairer la question, voyons sur la figure 54 la définition de l'énergie cinétique mesurée.

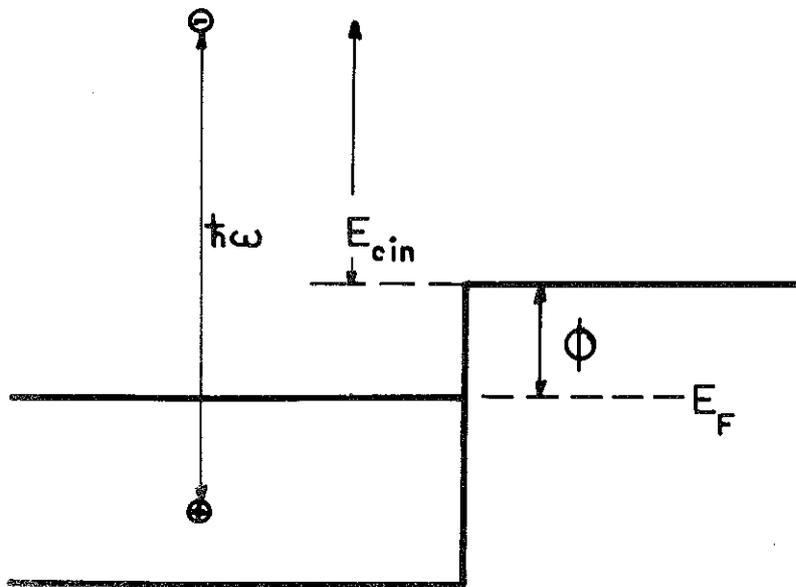


Fig. 54

En fait, par définition, le potentiel d'extraction est donné par l'expression :

$$\phi = |Q_{(\infty)} + E_{N-1}^{\circ}| - E_N^{\circ} \quad (\text{IV-1})$$

où  $Q_{(\infty)}$  est le potentiel purement électrostatique d'un électron enlevé au cristal et amené à l'infini.

$E_N^{\circ}$  est l'état fondamental du solide à N électrons, et  $E_{N-1}^{\circ}$  est l'état fondamental (relaxé) du solide à N-1 électrons.

L'absorption d'un photon d'énergie  $\hbar\omega$  amène l'équation de bilan d'énergie suivante :

$$\hbar\omega + E_N^{\circ} = E_{\text{cin}} + Q_{(\infty)} + E_{N-1}^* \quad (\text{IV.2})$$

avec  $E_{\text{cin}}$  = énergie cinétique mesurée du photoélectron,

$E_{N-1}^*$  = état final excité du solide à N-1 électrons,

les autres quantités étant déjà définies.

En combinant les expressions (IV.1) et (IV.2), on obtient :

$$E_{\text{cin}} = \hbar\omega - \phi - [E_{N-1}^* - E_{N-1}^{\circ}] \quad (\text{IV.3})$$

On voit donc que la quantité mesurée,  $E_{\text{cin}}$ , contient seulement l'information relative à l'état final  $E_{N-1}^*$  du solide, les autres quantités étant connues et constantes.

Plusieurs remarques peuvent être faites à propos de cette dernière équation,

a) On note (d'après la figure 55 ) que  $E_{N-1}^* - E_{N-1}^{\circ}$ , dans le cas le plus simple, représente l'énergie de création d'un trou exactement à la place qu'a quittée le photoélectron.

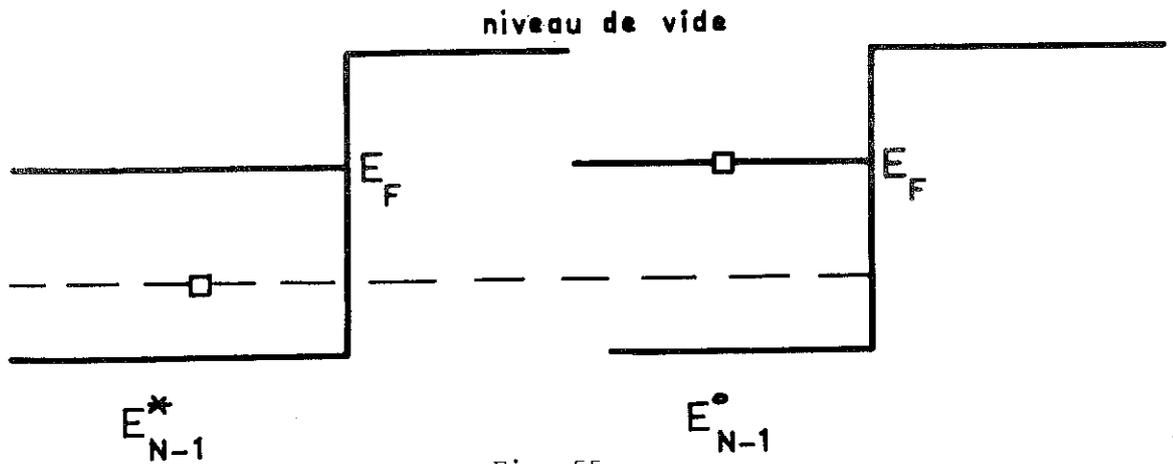
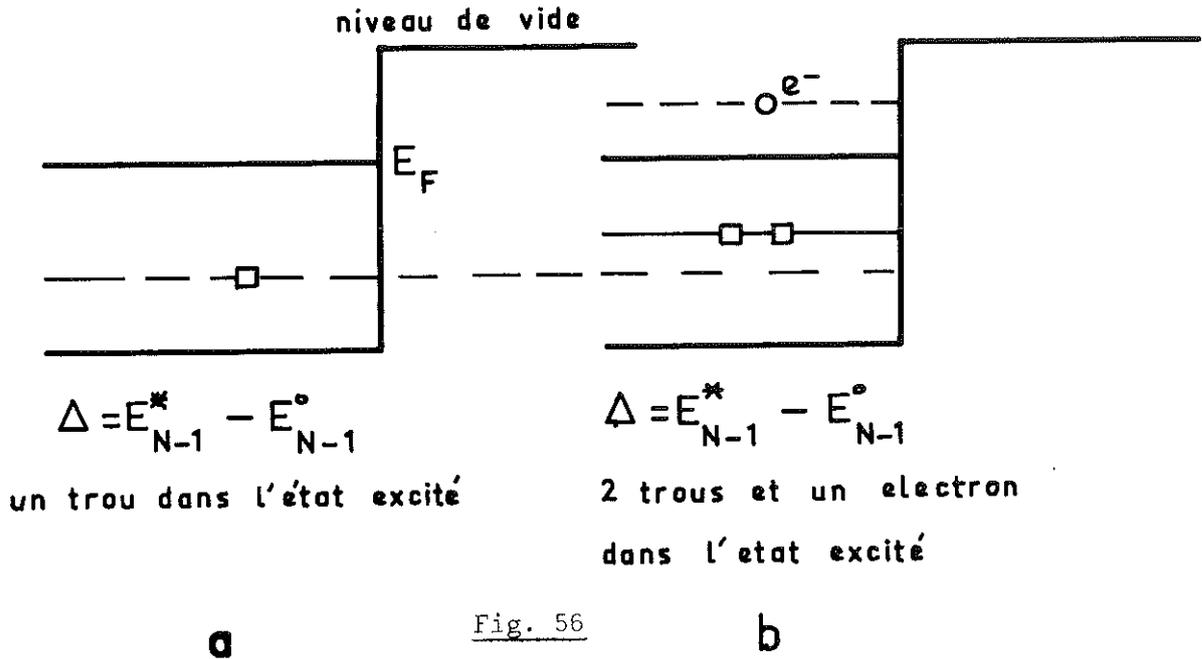


Fig. 55

Alors, il ne fait aucun doute que l'émission photoélectrique donne une information sur l'état initial du solide, c.à.d. sur la densité à 1 électron des états occupés. Une autre façon de décrire ceci est de dire que, dans ce cas, la durée de vie intrinsèque de l'état excité  $\frac{\hbar}{E_{N-1}^* - E_N^o}$  est grande par rapport à un processus extrinsèque quelconque qui détruirait ce trou par un processus d'interaction électron-trou ou électron-électron. Dans un système à large bande et relativement peu corrélié, ce schéma est sûrement valable, par exemple, il ne fait aucun doute que la photoémission reflète très bien la structure de bande calculée du germanium et du silicium.

Inversement, les spectres obtenus sur les niveaux quasi atomiques f d'un métal de la série des terres rares par exemple, donneront des informations sur les multiplets de l'état excité  $E_{N-1}^*$  qui seront certainement différents de l'état initial fondamental.

On voit sur la figure 56 que la quantité  $E_{N-1}^* - E_{N-1}^{\circ}$  peut être obtenue de diverses façons.



Les configurations (a) et (b) ont la même énergie et l'on ne peut les différencier par la mesure de l'énergie cinétique mesurable  $E_{cin}$ .

En fait, notre métal, occupe une place médiane entre ces deux cas extrêmes et comme le processus Auger (figurant dans le schéma b) dépend de la densité d'état à  $E_F$  qui est faible dans Mo, on peut s'attendre à accéder à la structure de bande calculée à 1 électron. Nous n'avons pas d'ailleurs dans nos expériences observé d'émission Auger dans la partie basse des spectres expérimentaux. Ceci n'est pas le cas, au contraire, pour des métaux tels que Ni ou Pt où la densité d'états au niveau  $E_F$  est très importante et où effectivement Shevchik <sup>(92)</sup> a mis en évidence en spectroscopie de photoémission X une cascade d'excitations électrons trous.

Pour terminer la discussion dans ce domaine, il nous faut évoquer la modulation de la structure de bande à 1 électron due à la présence de trous dans les bandes de conduction ou de valence. C'est une question qui reste à résoudre. Dès 1952, en ce qui concerne l'émission provoquée par des rayons X mous sur les niveaux de coeur, Friedel <sup>(93)</sup> avait prévu qu'un trou sur un niveau de coeur pouvait partager un état occupé de la bande de valence. Plus tard, Nozières et Dominicus <sup>(94)</sup> montrèrent quantitativement l'influence d'un tel trou localisé sur le front d'émission en RX mous. Plus récemment encore, Kotani et Toyozawa <sup>(95)</sup> ont revu les premières suggestions de Friedel et ont montré que la charge positive supplémentaire introduite par le trou pouvait déplacer un état inoccupé au-dessus du niveau de Fermi vers un niveau inférieur donnant naissance de ce fait à un état résonnant. Nous ne savons pas actuellement quelle importance ces processus peuvent avoir sur le phénomène de photoémission u.v. où les trous sont créés dans une bande relativement large. Y a-t-il des états vides qui descendent dans la bande de conduction ?

Ces questions théoriques sont d'une grande importance et leurs solutions seraient une aide immense pour les expérimentateurs travaillant dans la photoémission.

CONCLUSION

Pour conclure l'exposé de ce travail, rappelons nos principaux résultats :

- Dans un premier temps, nous avons réalisé un appareillage pour étudier la structure électronique des solides par photoémission U.V. qui s'est avéré, par la qualité des spectres obtenus, particulièrement efficace.

- Dans un deuxième temps, nous avons étudié la structure électronique des faces cristallines (100) et (110) en photoémission non directive et directive, ce qui nous a permis de confirmer que :

1) La distribution énergétique des électrons photoémis non directionnellement peut être reliée convenablement aux courbes calculées de la densité d'états par F. Cyrot-Lackmann et M.C. Desjonquères, et par I. Petroff et C.R. Viswanathan.

2) La distribution énergétique des électrons émis perpendiculairement aux faces (100) et (110) dépend fortement de la face considérée, l'effet directionnel est très important.

3) Les spectres obtenus par cette seconde technique sur les deux faces étudiées se relient correctement aux structures de bande calculées suivant les directions correspondantes de la zone de Brillouin, en supposant l'émission due à la fois à des transitions

directes de volume et un processus d'émission de surface.

4) Il existe sur la face (110) une émission importante prenant son origine dans une densité d'états de surface située dans la bande interdite d'hybridation  $sp - d$ , densité prévue théoriquement par Heine et ses collaborateurs.

Enfin, étant donné le très bon accord entre les calculs de densités locales et nos résultats expérimentaux, notre travail nous a amené à penser que la technique de la photoémission devrait être extrêmement puissante pour aborder les mesures de densités d'états locales provenant de l'adsorption des gaz sur la surface d'un solide, pour étudier les alliages de surface ou pour observer l'évolution de la densité d'états des couches minces en fonction de leur épaisseur.

o-o-o



ANNEXE

Le but de cette annexe est de montrer très brièvement les possibilités qu'offre la photoémission pour l'étude de l'adsorption d'un gaz sur une surface solide.

Nous y présenterons quelques résultats que nous avons obtenus en photoémission non directionnelle sur l'adsorption de l'oxygène sur la face (100) du molybdène.

#### CONDITIONS DE TRAVAIL

Le montage est celui précédemment décrit, équipé de la lampe de type Huffner. L'introduction de l'oxygène se fait en régime dynamique et est réglé par une vanne fuite réglable. La pression dans l'enceinte est mesurée par la jauge à ionisation insérable.

L'exposition de la surface étudiée à l'atmosphère d'oxygène est faite à des pressions comprises entre  $5 \cdot 10^{-9}$  torr et  $10^{-7}$  torr, juste après une régénération de la surface propre par un chauffage flash à  $1800^{\circ}\text{C}$ . Durant l'exposition, la température du cristal est d'environ  $200^{\circ}\text{C}$ , car la durée du refroidissement à des températures plus basses poserait des problèmes de contamination.

Après la durée de l'exposition prévue, l'arrivée d'oxygène est stoppée, la pression redescend rapidement à  $10^{-9}$  torr et les mesures commencent.

## RESULTATS

La figure 57 montre les spectres obtenus pour deux énergies de photons 16,8 et 21,2 eV en fonction de l'exposition de la surface à l'oxygène, celle-ci variant de 0,5 à 6 Langmuir.

Les points les plus remarquables sont :

1) Par rapport aux maxima existant sur la surface propre, une très rapide décroissance du pic à -0,5 eV qui disparaît totalement pour une exposition de 2 L ; le maintien du pic à -1,6 eV ; la décroissance du pic à - 2,9 eV. Le maximum à - 4 eV, apparent à  $h\nu = 21,2$  eV seulement sur la surface propre, se maintient, puis est masqué par un pic de l'oxygène dont nous parlons ci-dessous.

2) L'apparition des pics nouveaux, dus à l'oxygène adsorbé, qui se fait de façon identique aux deux énergies de photons.

A très faible couverture 0,5 L, se développe un maximum à -6,5 eV, qui a tendance à se déplacer vers les hautes énergies quand la couverture augmente, et qui se stabilise à environ - 5,8 eV pour une couverture de 6 L, tandis qu'apparaît un second pic stable en position à - 4,2 eV qui devient prédominant à haute couverture (6 L). A plus haute couverture, l'allure de cette courbe reste la même.

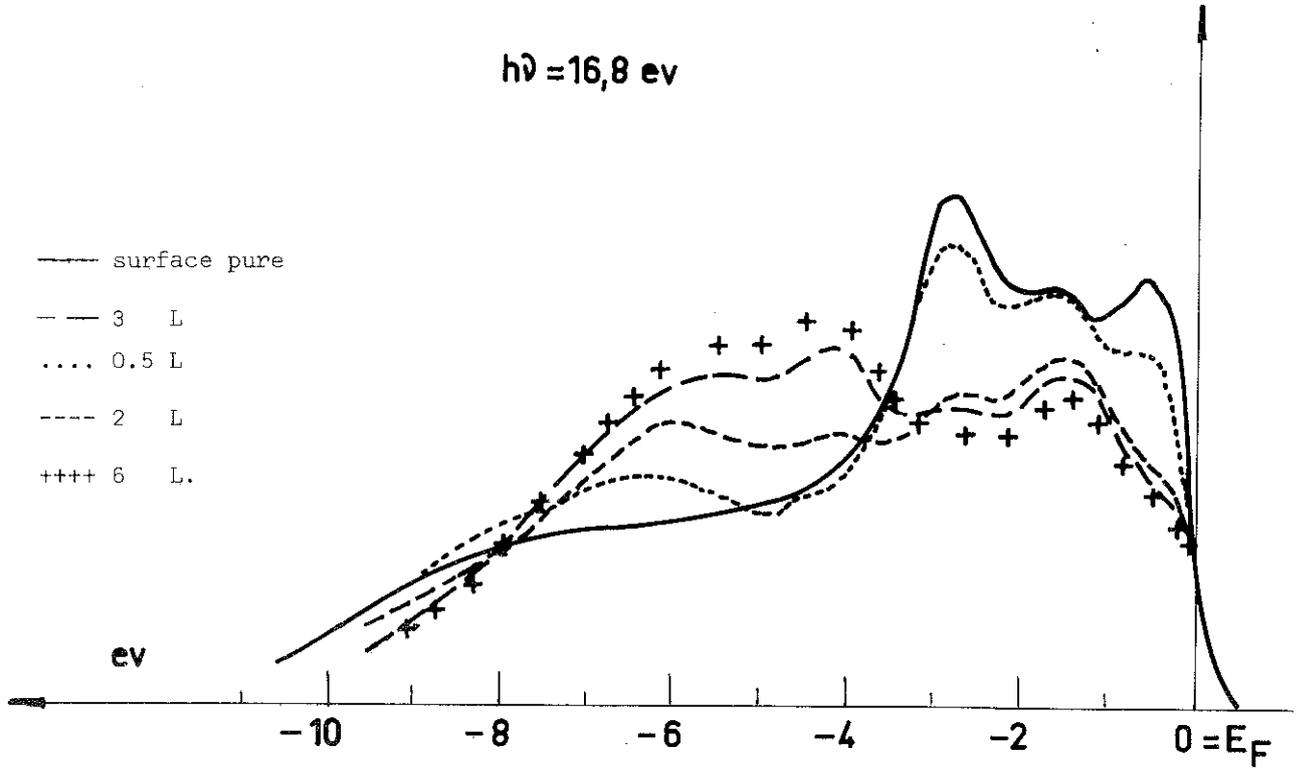
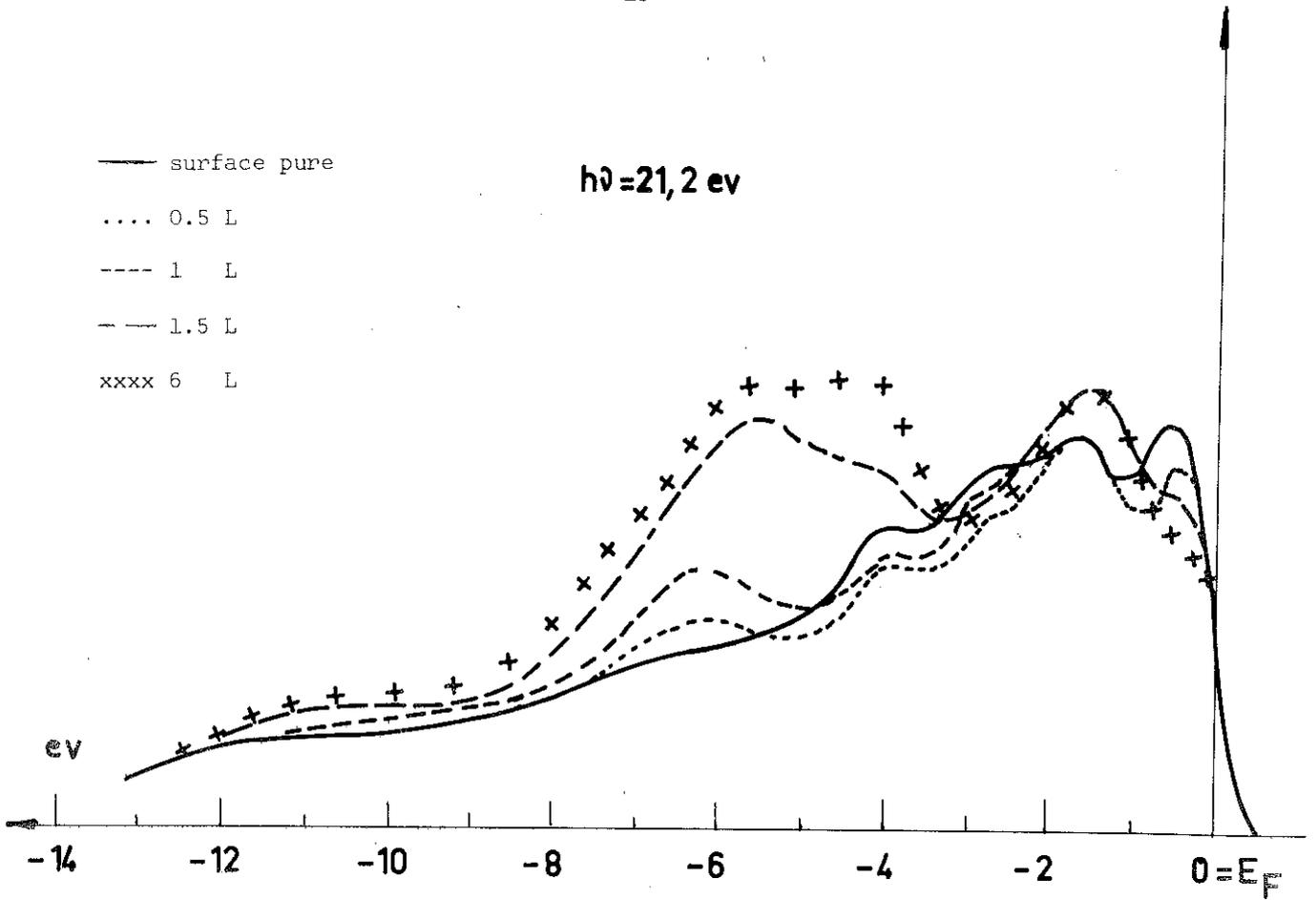


Fig. 57

Effet du chauffage sur cristal couvert d'oxygène

Les courbes des fig. 58, 59 montrent l'évolution d'une surface ayant subi une exposition de 6 L sous une pression de  $2.10^{-8}$  torr d'oxygène durant un chauffage progressif.

Après un chauffage à  $500^{\circ}\text{C}$ , la courbe obtenue montre la réapparition du pic à  $-2,9$  eV pour  $\hbar\omega = 16,8$  eV, et une augmentation de l'amplitude et de la largeur du pic à  $-1,6$  eV pour  $\hbar\omega = 21,2$  eV. Les positions de ces pics restent sensiblement les mêmes. On observe également pour les deux énergies de photons une diminution de l'amplitude et de la largeur du pic d'oxygène à  $4,2$  eV.

Par chauffage du cristal entre  $500^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ , les courbes obtenues B et C - fig. 58,59 - montrent une augmentation et un élargissement rapide du pic à  $-1,6$  eV, ceci étant plus important pour  $\hbar\nu = 21,2$  eV. Le pic à  $-2,9$  eV augmente légèrement en amplitude, et reste stable en largeur. Le pic à  $-4,2$  eV devient pratiquement nul. Le pic de l'oxygène à  $5,8$  eV reste stable en position et en amplitude, sa largeur est de  $3$  eV.

On obtient le même résultat en chauffant un cristal propre à  $1000^{\circ}\text{C}$ ,  $300$  s sous une pression de  $210^{-8}$  torr d'oxygène.

Par chauffage flash à  $1900^{\circ}\text{C}$ , on retrouve le spectre de photoémission de la surface propre.

$h\nu = 16,8 \text{ eV}$

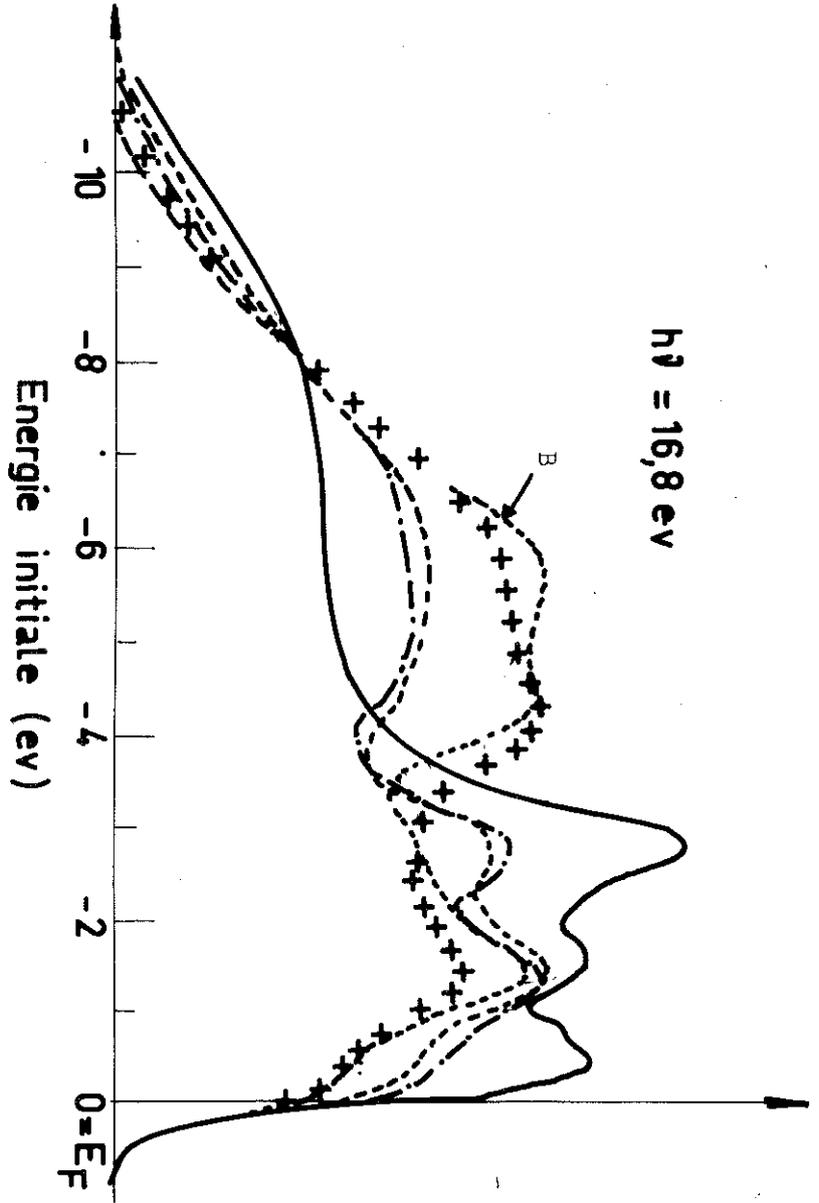


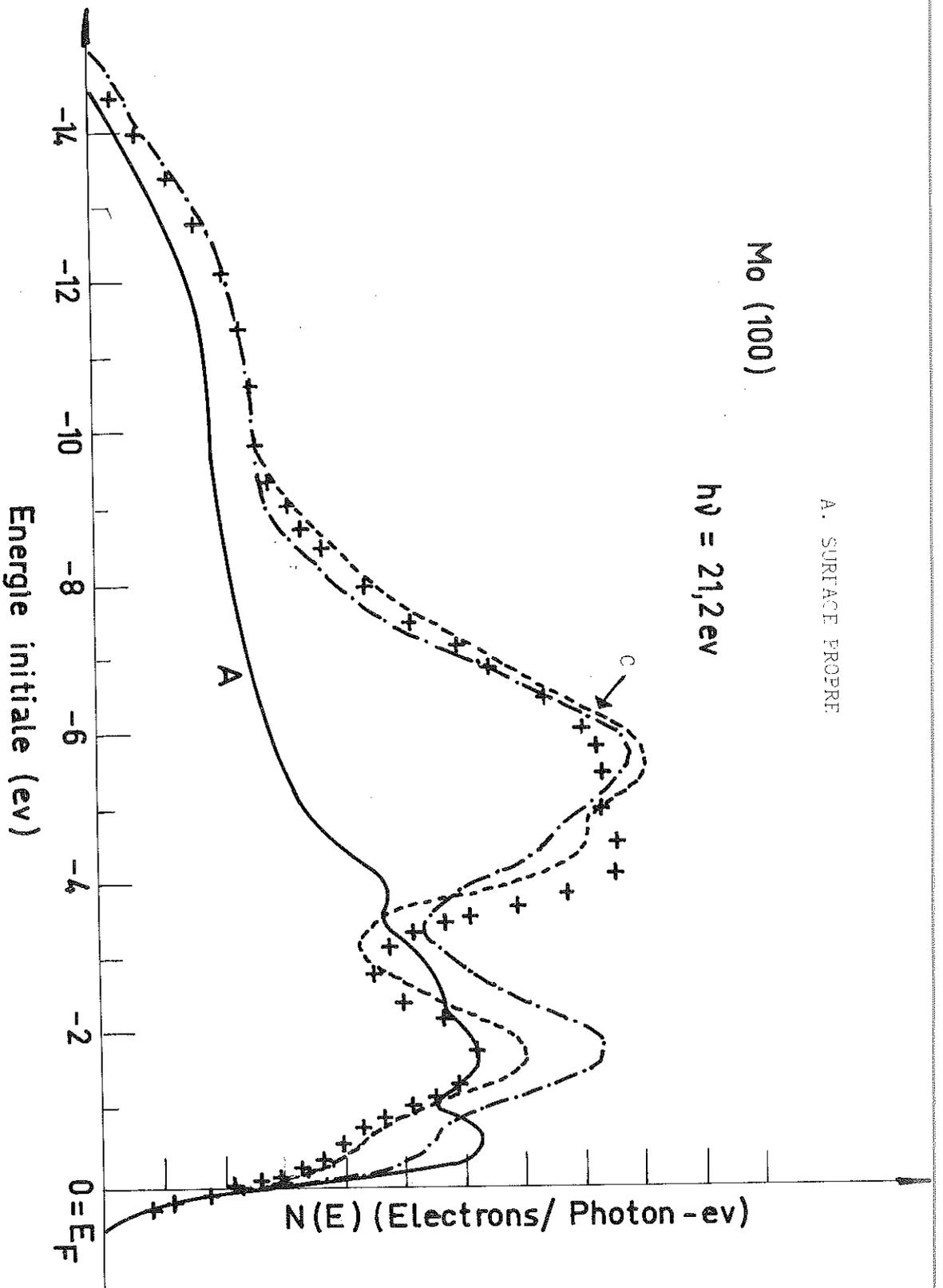
Fig. 58

- S + 6 I de  $O_2$
- après chauffage flash entre 300 - 500°C
- .- après chauffage flash entre 500 - 1000°C

A. SURFACE PROPRE

Mo (100)

$h\nu = 21,2 \text{ eV}$



— surface propre

+++ surface couverte par 6 L de  $O_2$

--- après chauffage flash entre 300 - 500°C

·-·- après chauffage flash entre 500 - 1000°C

Fig. 59

DISCUSSION ET CONCLUSION

L'adsorption des gaz résiduels, comme nous l'avons vu au chapitre IV, ou de l'oxygène, amène un grand changement dans l'allure des spectres. Pour pouvoir interpréter raisonnablement ces résultats, il serait nécessaire de coupler la photoémission à d'autres techniques, en particulier la diffraction d'électrons lents. Dans notre cas, nous pouvons conclure que l'adsorption de l'oxygène sur la face (100) du molybdène fait apparaître deux groupes d'états nouveaux, fonctions du taux de couverture. La structure à  $-4,2$  e, prédominante à haute couverture (6 L), disparaît par un simple chauffage du cristal entre  $500^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ .

BIBLIOGRAPHIE

---

1. T.W. HAAS, A.G. JACKSON,  
J. of Chem. Phys. 44, 8, 2921 (1966)
2. A.R. KHAN et I.J. FEUERSTEIN,  
J. of Chem. Phys. 50, 8, 3618 (1969)
3. E.S. TABOR et F. WILSON,  
J. of Crystal Growth 9, 60-67 (1971)
4. J. LECANTE, R. RIWAN et C. GUILLOT,  
Surf. Sci. 35, 271 (1973)
5. K. SIEGBAHN, C. NORDLING, A. FAHLMAN, R. NORDBERG,  
Nova Acta Regioe Societatis Scientiarum Upsaliensis,  
Ser. IV, Vol. 20,(1967)
6. Y. BAER, P.F. HEDEN, J. HEDMAN, M. KLASSON, C. NORDLING et K. SIEGBAHN,  
Physica Scripta, 1, 55 (1970).
7. H.D. HAGSTRUM,  
Phys. Rev. 96, 336 (1954)
8. J. LECANTE et Y. BALLU,  
J. Phys. - Lett., Tome 35, Déc. 1974, p. L-261
9. G.F. AMELIO, E.J. SCHEILMER,  
Surf. Sci. 11, 242 (1968)
10. D.E. EASTMAN,  
Rapport I.B.M. n° R.C 2987, 28 July (1970)

11. W.E. SPICER, C.N. BERGLUND,  
Phys. Rev. 136, A 1030 (1964)
12. T.E. FISHER, F.G. ALLEN, G.W. GOBLI,  
Phys. Rev. 163, 703 (1967)
13. R.C. EDEN,  
10th International Conf. on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass. (Août 1970)
14. T.A. CALLCOTT, A.U. MAC RAE,  
Phys. Rev. 178, 966 (1969)
15. D.E. EASTMAN, J.K. CASHION,  
Phys. Rev. Lett. 27, 1520 (1971)
16. J.M. BAKER and D.E. EASTMAN,  
J. Vac. Sci. Technol. 10, 1, 223 (1973)
17. J. FRIEDEL,  
The Physics of Metals. I. Electrons, Ed. J.M. Ziman (1969)  
(Cambridge University Press)
18. N.F. MOTT and H. JONES,  
Metals and Alloys (1936) (Oxford University Press)
19. J. FRIEDEL,  
J. Phys. F : Metal Phys., Vol. 3, 785 (1973)
20. C. HERRING,  
Exchange Interactions among Itinerant Electrons,  
Magnetism IV (New York, 1966)
21. J. FRIEDEL,  
J. Phys. 23, 501-510 (1962)

22. J. FRIEDEL and M. ASDENTE,  
Phys. Rev. 124, 384 (1961)
23. M.C. DESJONQUERES and F. CYROT-LACKMANN,  
J. Phys. Paris, 36 L 45 (1975)
24. M.C. DESJONQUERES and F. CYROT-LACKMANN,  
J. Phys. F, 5, 1368-1384 (1975)
25. W.M. LOMER,  
Proc. Phys. Soc. 80, 489-496 (1962)
26. J.H. WOOD,  
M.I.T. Quart. Progr. Rep., Solid State and Mol. Theory  
Group, n° 33, p. 20 (1959)
27. M. ASDENTE and J. FRIEDEL,  
Phys. Rev. 124, 384 (1961)
28. J. FRIEDEL , P. LENGART et G. LEMAN,  
J. Phys. Chem. Solid 25, 781 (1964)
29. M.C. DESJONQUERES and F. CYROT-LACKMANN,  
Submitted to J. Phys. F. - July (1975)
30. L.F. MATTHEISS,  
Phys. Rev. 139, 1893-1904 (1965).
31. I. PETROFF et C.R. VISWANATHAN,  
Phys. Rev. B, 4, 799 (1971)
32. N.E. CHRISTENSEN,  
Technical University of Denmark, Report n° 95,  
Lyngby, Novemb. (1971)

33. J. DEREK, FABIAN,  
Soft X-Ray Band Spectra (1968), Academic Press,  
London and New York, p. 114.
34. I. TAMM,  
Physik.Zeits. Sowjetunion 1, 733 (1932)
35. W. SHOCKLEY,  
Phys. Rev. 56, 317-323 (1939)
36. J. FRIEDEL and G. LEMAN,  
J. Appl. Phys. 33, 1, 281-285 (1962)
37. C. KITTEL,  
Introduction to Solid State Physics, Willy (1971) p. 298
- 38 V. HEINE,  
Proc. Phys. Soc. 81, 300 (1963)  
Surf. Sci. 2, 1, (1964)  
Proc. R. Soc. Lond. A 331, 307-320 (1972)
39. F. FORSTMANN,  
Z. Physik, 235, 69-74 (1970)
40. F. FORSTMANN, J.B. PENDRY,  
Z. Physik, 235, 75-84 (1970)
41. F. FORSTMANN, and V. HEINE,  
Phys. Rev. Letters, 24, 1419 (1970)
42. S.J. GURMAN and J.B. PENDRY,  
Phys. Rev. Letters, 31, 1637 (1973)
43. J.W. GADZUK,  
J. Vac. Scien. Technol. 9, 591 (1972)

44. D. KALKSTEIN and P. SOVEN,  
Surf. Sci. 26, 85 (1971)
45. R. HAYDOCK, V. HEINE, M.J. KELLY and J.B. PENDRY,  
Phys. Rev. Lett. 29, 868 (1972)
46. N.E. CHRISTENSEN and B. FEUERBACHER,  
Phys. Rev. B, 10, 2349-2372 (1974)
47. A.H. SOMMER,  
Photoemission Materials, New York - Wiley (1968)
48. G.A. BOUTRY,  
Physique Appliquée aux Industries du Vide et de  
l'Electronique, Paris, Masson et Cie (1971) II.
49. R.H. FOWLER,  
Phys. Rev. 38, 45-56 (1931)
50. J.P. HURAUULT,  
Acta Electronica, 16, 2, 173-180 (1973)
51. J. MONIN,  
Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1972)
52. H. MAYER et H. THOMAS,  
Z. Phys., 147, 419 (1957)
53. H. MAYER,  
Z. Phys. 147, 395-418 (1957)
54. C.N. BERGLUND, W. SPICER,  
Phys. Rev. 136, 1044-1064 (1964)

55. C. CAROLI, D. LEDERER-ROZENBLATT,  
Phys. Rev. B, 8, 4552 (1973).
56. W.L. SCHAICH, N.W. ASHCROFT,  
Solid State Comm., 8, 1959 (1970).  
Phys. Rev. B, 3, 2452 (1971).
57. W.L. SCHAICH,  
Phys. Stat. Sol. (b) 66, 527 (1974).
58. P.J. FEIBELMAN, D.E. EASTMAN,  
Phys. Rev. B, 10, 4932 (1974).
59. F. ABELES,  
Optical Properties of Solids (Book) (1972), p. 28-40.
60. L.D. LANDAU, and E.M. LIFSHITZ,  
Electrodynamics of continuous media (Pergamon, London,  
New York) (1960).
61. L. VAN HOVE,  
Phys. Rev. 89, 1189 (1953).
62. J. FRIEDEL,  
Proc. Phys. Soc. 65, B 769 (1952).
63. N.V. SMITH,  
C.R.C. Critical Reviews in Solid State Sciences, March 1971,  
p. 45 - 83.
64. E. MERZBACHER,  
Quantum Mechanics (Wiley International Edition) (1970) p. 109.

65. G. D. MAHAN,  
Phys. Rev. B 2, 4334 (1970)
66. B. FEUERBACHER, N.E. CHRISTENSEN,  
Phys. Rev. B 10, 2373 - 2389 (1974).
67. I. ADAMI,  
Phys. Rev. 134, A 788 (1964)
68. L. SUTTON,  
Phys. Rev. Lett. 24, 386 (1970).
69. T. GUSTAFSSONS, P.O. NELSSON and L. WALLDEN,  
Phys. Letters 37 A, 121 (1971).
70. N.V. SMITH and M.M. TRAUM,  
Phys. Rev. B, 11, 2087-2108 (1975).
71. N.V. SMITH,  
Phys. Rev. 3, 1862 (1971)
72. D.E. EASTMAN, M. KUZNIETZ,  
J. Appl. Phys. 42, 1396 (1971)
73. A. JAMS, R. SAMSON,  
Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy, p. 98 (1967)
74. D.E. EASTMAN,  
Phys. Rev. B, 3, 1769 (1971)
75. H.Z. SAR-EL,  
Rev. Sci. Instr. 38, 1210 (1967)

76. K. MAEDA and T. IHARA,  
Rev. Sci. Instr. 42, 1480 (1971)
77. S. AKSELA, M. KARRAS,  
Rev. Sci. Instr. 41, 351 (1970)
78. H. HAFNER, J. AROL SIMPSON,  
Rev. Sci. Instr. 39, 33 (1967)
79. E. B. BAS, U. BÄNNIGER,  
J. Vac. Sci. and Tech. 9, 306 (1971).
80. M. CADWALLADER,  
Electronic Engineering, November (1967) p. 682-685.
81. E. AL-KHOURY NEMEH, R.C. CINTI,  
J. Phys. Lett. 35, L-179 (1974)
82. B. FEUERBACHER, B. FITTON,  
Phys. Rev. Letters, 22, 1054 (1969)
83. B.J. WACLAVSKI, E.W. PLUMMER,  
Phys. Rev. Letters 29, 783 (1972)
84. K. STURM, R. FEDER,  
Solid State Commu. 14, 1317 (1974)
85. B. FEUERBACHER and M.R. ADRIAENS,  
Surface Sci. 45, 553-568 (1974)
86. A. VAN OSTENBURG, D.O. LAM, D.J. SHMIZU,  
A. J. Phys. Soc. Japan 18, 1744 (1963)

87. D.C. ROSER, D.G. ONN et H. MAYER,  
Phys. Rev. 138, A 1661 (1965)
88. A.W. OVERHAUSER,  
Phys. Rev. 128, 1437 (1962)
89. M.H. COHEN,  
Phys. Rev. Lett. 12, 664 (1964)
90. D.E. EASTMAN et M. KUZNIETZ,  
J. of Appl. Phys. 42, 1396 (1971)
91. H. ADLER, M. CAMPAGNA et H.C. SIEGMANN,  
Phys. Rev. B 8, 2075 (1973)
92. N.J. SHRVCHIK,  
Phys. Rev. Lett. 33, 1336 (1974)
93. J. FRIEDEL,  
Phil. Mag. 43, 1115 (1952)
94. P. NOZIERES et C.T. DOMINICIS,  
Phys. Rev. 178, 1097 (1969)
95. A. KOTANI et Y. TOYOZAWA,  
J. Phys. Soc. Japan 35, 1073 (1973)

