

50376
1986
201.1

50376
1986
201-1

THESE

présentée

A l'Université des Sciences Techniques de Lille Flandres Artois
Lille 1

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Physique des Matériaux

par

Didier SEBILLEAU



Etude par photoémission angulaire des niveaux 4f du tungstène
et du tantale : profils de raies et anisotropie azimutale

Volume 1

soutenue le 21 octobre 1986 devant la Commission d'Examen

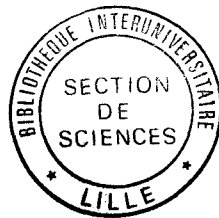
M.	F. GAUTIER	Président
Melle	M.C. DESJONQUERES)	Rapporteurs
MM.	J.E. INGLESFIELD)	
	G. ALLAN	Examineurs
	J.L. FARVACQUE	
	J. LECANTE	
	Y. PETROFF	



50376
1986
201.1

50376
1986
201.1

INTRODUCTION



Une surface, tout le monde sait ce que c'est, car nous sommes tous hommes et femmes de surface. Surface de la terre la majeure partie du temps, surface de la mer l'été, chacun en a une connaissance intuitive, sait qu'elle est irrégulière et bien différente de l'idéale surface mathématique. Mais nous n'en voyons que ce que veulent bien nous en montrer nos yeux. Qu'en est-il quand on passe au niveau microscopique ? Pour l'aspect extérieur, rien ne change fondamentalement : on a toujours quelque chose d'aussi irrégulier qui peut même faire penser à un relief montagneux quand on étudie les rugosités. Ainsi, si on y regarde de très près, on est loin du classique "plan limitant deux phases" qu'il serait d'ailleurs plus juste d'appeler interface. Disons plutôt qu'une interface est la limite de deux phases, le terme de surface étant généralement réservé à l'interface entre une phase solide ou liquide et une phase gazeuse, l'air le plus souvent.

Pour le physicien, la surface est en fait un défaut qui brise la périodicité du cristal. Ses atomes présentent des liaisons coupées, ce qui aura une incidence tant sur la structure électronique (états de surface différents des états de volume) que sur la structure géométrique (réarrangement possible en surface). On voit alors qu'au fur et à mesure que l'on quitte le domaine du macroscopique pour prendre pied dans celui du microscopique, les choses se compliquent. A charge pour nous d'en découvrir les secrets.

L'intérêt pour les surfaces et les interfaces n'est certes pas nouveau : il a été motivé depuis longtemps par les problèmes de collage, de catalyse, de corrosion ... et n'a cessé de croître. Mais depuis quelques années, cette croissance a connu une brusque accélération en raison du déve-

On constate que pour une énergie cinétique comprise entre 10 et 100 eV, et notamment pour le tungstène que nous étudierons, ce libre parcours moyen varie entre 5 et 10 Å. Autrement dit, dans cette gamme d'énergie, les électrons excités ne proviendront que des premières couches et nous avons là un excellent moyen d'étude des surfaces. L'intérêt du rayonnement synchrotron par rapport aux sources lumineuses habituelles est qu'il est constitué d'un continuum de fréquences. On peut ainsi sélectionner la fréquence et donc l'énergie qui nous intéresse. C'est la conjugaison des deux, photoémission et rayonnement synchrotron, qui permettra d'obtenir une sonde performante des surfaces. En particulier la spectroscopie des niveaux de coeur (niveaux profonds de caractère atomique) a connu ces dernières années un essor considérable car on a pu séparer, grâce à une meilleure résolution énergétique, l'émission des atomes de surface de celle des atomes de volume. Toutefois, si ces déplacements de niveaux de coeur de surface sont maintenant bien compris, les informations contenues dans la forme des profils de raie et dans la variation angulaire des intensités ont été très peu explorées. Ces deux derniers points font l'objet du présent travail. Les moyens quant à eux sont doubles : expérimentaux et théoriques ; chaque chapitre présentera les deux aspects.

Le plan retenu est le suivant :

Le chapitre I, conçu comme un chapitre introductif à la photoémission, présentera celle-ci de façon détaillée puisque c'est là l'outil dont on se servira pour le reste du travail. Après un historique de l'effet photoélectrique, nous donnerons les principes de la photoémission, insistant sur un certain nombre de points fondamentaux qu'il conviendra de garder présents à l'esprit pour la suite de l'exposé. Nous présenterons alors les diverses théories de la photoémission, commençant par le modèle phénoménologique à trois étapes et poursuivant avec les théories plus récentes à une étape issues pour la plupart de la théorie des collisions et pour lesquelles le point essentiel sera la description de l'état final, considéré comme une onde de Diffraction d'Electrons Lents (D.E.L.) inversée dans le temps. Enfin, nous décrirons en détail les conditions expérimentales de la photoémission tant en ce qui concerne le matériel utilisé que l'enchaînement des diverses opérations.

Le second chapitre sera consacré à l'étude des profils de raies de niveaux de coeur. Nous commencerons par présenter plus précisément la spectroscopie des niveaux de coeur qui est un rameau de la photoémission. Puis nous discuterons les différents effets à N-corps qui interviennent sur la forme du profil, toutes choses qui sont négligées dans les théories présentées au chapitre I. Parmi ces effets à N-corps, nous en étudierons deux plus particulièrement - les phonons et la création de paires électron-trou - qui nous paraissent les plus importants. Après avoir discuté le modèle classique de Doniach-Sunjic, nous présenterons le modèle que nous avons développé pour l'étude de l'anomalie que constitue la valeur de l'asymétrie et de la largeur de la raie de surface des pics $4f_{7/2}$ dutantale (nettement plus importante que pour le volume alors que rien de tel n'est observé pour le tungstène). Nous calculerons l'élargissement dû aux phonons et verrons qu'il n'explique pas cette anomalie mais que celle-ci est purement un effet de paires électron-trou, en raison de la présence sur le profil du volume calculé d'un "satellite diffus" du côté du pic de surface. Modélisant le profil obtenu pour traiter les résultats des expériences effectuées pour cette étude, nous verrons que cela explique l'anomalie précédemment citée, qui est donc due à la superposition du "satellite diffus" et d'un pic de surface de même asymétrie que celui du volume. L'approche présentée, bien qu'appliquée uniquement aux niveaux $4f$, peut s'étendre à n'importe quel niveau de coeur d'un métal de transition.

Le dernier chapitre sera consacré à l'étude de la photodiffraction azimutale (variations azimutales des intensités des pics de niveaux de coeur dues à des effets de diffraction du photoélectron par les atomes du cristal) des niveaux $4f$ du tungstène et du tantale. Les expériences présentées ont été effectuées sur une surface propre de tungstène (100) et sont parmi les premières de ce type, les études précédemment faites s'étant attachées essentiellement au cas d'absorbats. Nous montrerons que ces expériences peuvent être interprétées à l'aide d'un modèle théorique simple où le photoélectron ne subit au plus qu'une diffusion par un atome du cristal. Nous présenterons dans le cadre de ce modèle les diagrammes azimutaux théoriques pour toutes les faces du tungstène et du tantale, la face (110) du tungstène étant comparée aux résultats d'anciennes expériences. Nous étudierons ensuite l'influence de la reconstruction discutant la possibilité d'utiliser la photodiffraction pour trancher entre les différents modèles

proposés. Nous suggérerons enfin un certain nombre d'améliorations simples qu'il est possible d'apporter au modèle théorique utilisé sans trop alourdir les calculs ni surtout trop en augmenter le temps. L'une des originalités de ce chapitre est d'avoir montré que contrairement à une idée communément admise jusqu'ici, et tout au moins pour les faces (100) et (110) du tungstène, le modèle de diffusion simple, pour des raisons que nous discuterons, suffit à reproduire les résultats expérimentaux et que donc les lourds calculs de diffusions multiples sont inutiles.

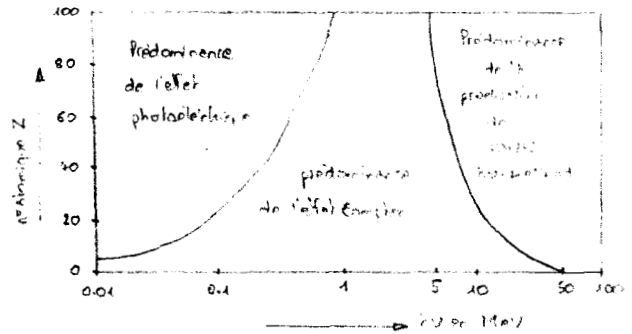
CHAPITRE I

LA PHOTOEMISSION : HISTOIRE, PRINCIPE, THEORIES ET EXPERIENCES

1 - QUELQUES DÉFINITIONS EN GUISE D'INTRODUCTION

Comme personne n'est d'accord en ce qui concerne tant la date que le nom de l'auteur de la découverte de l'effet photoélectrique, précisons d'abord quelques points de définition. On s'accorde à appeler "effet photoélectrique" une interaction mettant en jeu des photons de basse énergie (sinon on peut avoir d'autres effets : voir figure 1) entre un rayonnement ^{électromagnétique} et une substance quelconque

pendant laquelle l'énergie des photons est communiquée aux électrons de la substance. Dans le cas d'un solide, on est alors amené à distinguer deux sortes d'effets photoélectriques, un effet externe lors duquel les électrons sont expulsés à l'extérieur du corps et prennent le nom de photoélectrons, et un effet interne où les électrons, tout en restant



à l'intérieur, voient leur état énergétique modifié. L'effet externe est plus volontiers appelé émission photoélectrique ou photoémission. L'effet interne quant à lui peut être de deux types : photoconductivité, c'est-à-dire augmentation de la conductivité (essentiellement dans les semiconducteurs et les

diélectriques) et effet photovoltaïque, c'est-à-dire apparition d'une force électromotrice, dans les deux cas à la suite de l'absorption de rayons lumineux.

2 - DE LA PRÉHISTOIRE AUX PREMIÈRES THÉORIES QUANTIQUES

C'est de 1839 que date la première observation d'un effet photo-électrique. Cette année-là en effet, Antoine-César Becquerel, le premier d'une dynastie de physiciens qui allait s'étendre sur quatre générations, remarque que le courant électrique émis par un générateur composé de deux électrodes métalliques immergées dans un électrolyte augmentait quand on illuminait le générateur et que, de plus, cette augmentation dépendait de la longueur d'onde de la lumière utilisée.

Nouvelle observation en 1872 : dans un globe de verre où il place deux plaques de métal reliées aux pôles d'une pile électrique, et dans lequel il fait le vide, A. Stolotov constata que lorsqu'il éclaire l'une des plaques avec une lampe à mercure, un courant se met à circuler dans le circuit électrique, donc entre les deux plaques. Puis l'année suivante, W. Smith découvre la photoconductivité. Mais il faut attendre la "redécouverte" accidentelle de l'effet par Heinrich Hertz pour que l'on mesure vraiment l'importance de la chose. Et ce, pour une raison très simple : en 1864, dans son article "A dynamical theory of the electromagnetic field", James Clerk Maxwell met la dernière main à sa théorie d'unification. Mais ce n'est qu'en 1886 que la vérification expérimentale du grandiose édifice de Maxwell est apportée de manière éclatante par Hertz qui détecte les fameuses ondes électromagnétiques. On pense alors posséder la théorie ultime qui rend compte de toutes les propriétés de la lumière. Pourtant l'année suivante, en 1887, poursuivant ses expériences sur la lumière, en étudiant la transmission des ondes électromagnétiques et plus particulièrement la nature des étincelles, Hertz constate que celles-ci jaillissent plus facilement entre deux électrodes lorsque celle des deux qui est polarisée négativement (la cathode) est éclairée par une lumière ultraviolette / 1 /. En l'espace d'un an donc, il a fait mûrir le fruit de Maxwell et y a introduit un ver qui va le ronger.

En 1888, W. Hallwachs attribue cet effet à l'émission de charges négatives, lesquelles seront considérées l'année suivante par P. Lénard (un assistant de Hertz) et M. Wolf, comme des grains de poussière métalliques quittant la surface du métal. En 1890 arrive la première application de cet effet : Julius P. Elster et Hans F. Geitel construisent la première cellule photoélectrique sensible à la lumière visible. Mais pendant dix ans, la connaissance de l'effet photoélectrique ne va pas progresser. Le déclic va venir de la découverte en 1897 des électrons par J.J. Thomson et Wiechert. Thomson est alors le premier à affirmer que les charges négatives évoquées par Hallwachs sont en réalité des électrons, et ce en 1899, année où Lénard montre que c'est la collision de la lumière sur la surface du métal qui est à l'origine de l'effet. Et en 1902, le même Lénard fait une découverte cruciale : l'énergie des électrons ne dépend pas de l'intensité de la lumière. Puis en 1904, E. Von Schweidler retrouve un résultat constaté empiriquement par Becquerel, à savoir que l'énergie des électrons augmente avec la fréquence de la lumière.

Le 17 Mars 1905, un jeune employé du bureau des brevets de Berne, Albert Einstein, envoie à la revue *Annalen der Physik*, le premier de quatre articles - tous parus la même année - qui allaient révolutionner la physique / 2 /. Intitulé "Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt" (A propos d'un point de vue heuristique au sujet de la production et de la transformation de la lumière) cet article, qui allait lui valoir plus tard le prix Nobel, commençait par faire remarquer qu'il y avait un conflit fondamental entre la façon dont la physique théorique considérait, d'une part, la matière et, d'autre part, le rayonnement. Par conséquent, il prenait pour hypothèse que la lumière de fréquence ν était constituée de particules, les photons, d'énergie $h\nu$ (h étant la constante de quantification introduite cinq ans plus tôt et contre son gré par Max Planck), ce à l'aide de quoi il expliquait l'effet photoélectrique. Lors d'un choc entre un photon et un électron d'un solide, le photon cédait son énergie $h\nu$ à un électron initialement à l'énergie E_0 . La loi de conservation de l'énergie impliquait alors que l'électron était passé à l'énergie $E_0 + h\nu$, et l'on avait ainsi émission d'électrons dès que $h\nu$ était supérieur au travail de sortie W , c'est-à-dire à l'énergie nécessaire pour vaincre la barrière de potentiel qui retient les électrons :

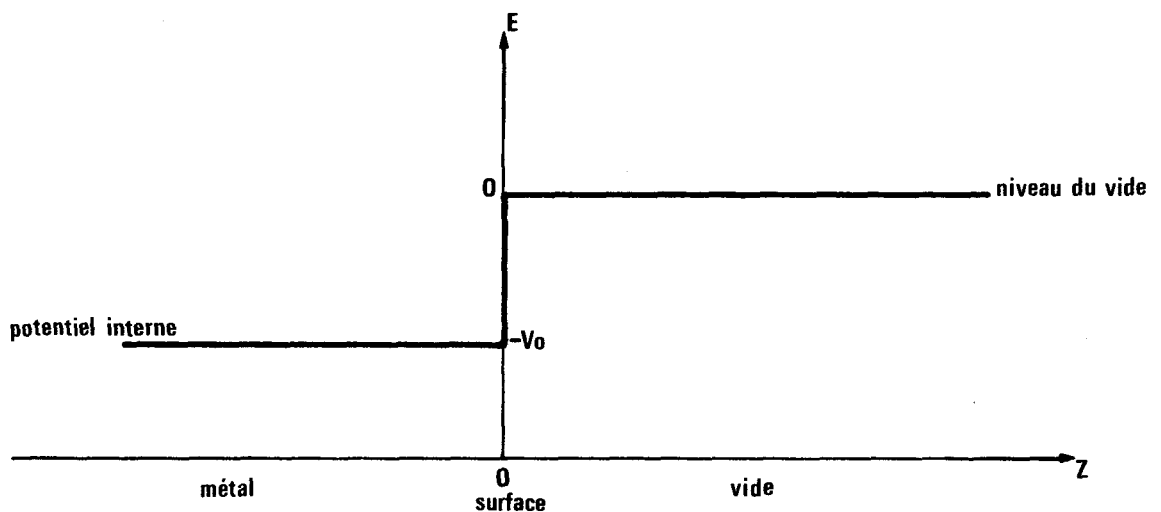
à l'intérieur du solide. D'où la fameuse équation d'Einstein donnant l'énergie cinétique maximale des électrons émis :

$$E_c^{\text{max}} = h\nu - W \quad (1)$$

Cette simple relation, qui est la base de ce que l'on allait appeler plus tard l'approximation à un électron, résolvait du même coup tous les problèmes mis en évidence par les expérimentateurs, à savoir que l'énergie des électrons augmentait avec la fréquence ν de la lumière, qu'il y avait une fréquence ν_0 en deçà de laquelle on n'avait pas d'émission d'électrons ($\nu_0 = \frac{W}{h}$) et, enfin, que l'énergie des électrons était indépendante de l'intensité de la lumière (bien sûr, l'intensité du courant, donc le nombre d'électrons excités, dépend bien lui du flux lumineux). La théorie de Maxwell était donc battue en brèche. Pourtant cette théorie pouvait aussi expliquer grossièrement l'effet photoélectrique mais l'une des conséquences de l'explication se révéla vite une aberration. En effet, en ne considérant la lumière que comme une onde, on pouvait supposer que l'électron absorbait l'énergie des fronts d'onde, mais il devait attendre d'avoir accumulé suffisamment de cette énergie très faible pour pouvoir vaincre les forces électriques qui l'empêchent de traverser la surface du solide. Par conséquent, cette explication nécessitait l'existence d'un délai visible entre le début de l'éclairement et le début de l'émission des électrons. Or rien de tel n'avait jamais été constaté. Certes, une dizaine d'années plus tard, Lawrence et Beams allaient faire une mesure extrêmement précise et bien trouver un retard entre l'arrivée des rayons lumineux et l'apparition des photoélectrons mais celui-ci était inférieur à 10^{-9} seconde. Autant dire rien du tout. Pire même, en 1932, Hughes et Dubridge / 3 / s'amusèrent à calculer, compte tenu que l'électron ne pouvait absorber l'énergie des fronts d'onde que dans le volume qu'il occupait, le temps qu'il faudrait à cet électron pour accumuler l'énergie nécessaire à son échappement et ce en prenant des sources lumineuses typiques. Ils arrivèrent à ce résultat : l'électron devait accumuler de l'énergie pendant 15 000 ans !!! Il fallait donc renoncer à l'explication à l'aide des ondes électromagnétiques. Pourtant ce ne fut pas sans mal que la théorie d'Einstein parvint à s'imposer. Cela se fit en plusieurs temps. Il y eut d'abord des

vérifications en 1912 par Richardson et Compton, d'une part, et par Hughes, d'autre part. Puis surtout les deux séries d'expériences fondamentales de Millikan en 1914 et 1915. A la grande surprise de ce dernier qui, même après la publication de ses résultats en 1916 / 4 /, ne put se résoudre à admettre l'hypothèse des quanta, après plus de dix ans passés à essayer de démontrer la fausseté de l'équation d'Einstein ! En 1928, Lukirsky et Prilezaev avaient testé l'équation de l'effet photoélectrique pour nombre de métaux et les tenants de la résistance aux nouvelles idées avaient jeté l'éponge.

Dans les deux décades qui suivirent l'article d'Einstein, peu de progrès notables furent accomplis vers une meilleure compréhension de l'effet photoélectrique. Et ce pour une raison très simple : la théorie des solides en était à ses premiers balbutiements. En 1900, Drude avait proposé de décrire un métal comme résultat d'un équilibre thermique entre les atomes du solide et les électrons libres (supposés détachés des atomes) afin de faire des calculs de conductivité. Les électrons évoluaient alors dans le potentiel suivant (figure 2) :



En 1904-1905, Lorentz supposa, pour traiter les effets thermoélectriques, que la vitesse des électrons obéit à la loi de distribution de

Maxwell-Boltzmann, c'est-à-dire que le nombre de particules occupant un niveau d'énergie E_j est :

$$n_j = e^{-\frac{E_F - E_j}{k_B T}} \quad (2)$$

où E_F est le potentiel chimique familier aux thermodynamiciens.

Un résultat fondamental allait toutefois ressortir de cette théorie, à savoir que les électrons libres (comme ils le sont à l'intérieur du métal de Drude-Lorentz) ne peuvent pas donner lieu à un effet photoélectrique. Dans son explication, Einstein s'était contenté d'utiliser la relation de conservation de l'énergie. Or, dans un choc, il y a une autre relation de conservation qui doit être respectée : celle de la quantité de mouvement. Cependant on constata bien vite que dans les conditions expérimentales ordinaires, le photon apporte une quantité de mouvement négligeable, et donc que si l'on considère le système électron-photon comme étant isolé, la loi de conservation de l'impulsion est violée par l'effet photoélectrique. Donc le système n'est pas isolé et, par conséquent, l'électron ne peut pas être libre. Il lui faut une source extérieure de quantité de mouvement venant du solide, ce dernier créant un champ de forces qui s'exerce sur l'électron. Ainsi, en même temps que l'éjection de l'électron, on a en quelque sorte un recul du solide. C'est là un point extrêmement important qui, comme nous le verrons ultérieurement, va nous faire faire un pas décisif dans la compréhension des processus de photoémission - car il y a plusieurs façons d'apporter à l'électron un complément d'impulsion.

Par ailleurs, toujours à peu près à la même époque, en 1916, Richardson dans une approche thermodynamique, a montré la dépendance en température du courant de photoémission (par unité d'aire) :

$$\boxed{I = \alpha A T^2 e^{-W/k_B T}} \quad \text{équation de Richardson-Dushman} \quad (3)$$

où :

W est le travail de sortie

k_B est la constante de Boltzmann

α est la probabilité pour que les électrons d'énergie suffisante traversent la barrière

A est la constante de Dushman ($A = \frac{4\pi n e k_B^2}{h^3} = 12 \cdot 10^5 \text{ A.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$).

En 1928, les bases de ^{la} mécanique quantique sont jetées et Sommerfeld / 5 / va développer une nouvelle théorie des solides, théorie qui sera suffisante pour comprendre les principes fondamentaux de la photoémission. La principale différence avec la théorie du gaz d'électrons libres de Drude-Lorentz est simple mais essentielle : il remplace, pour décrire les électrons, la vieille statistique de Maxwell-Boltzmann par la toute nouvelle statistique de Fermi-Dirac, conséquence du principe d'exclusion de Pauli :

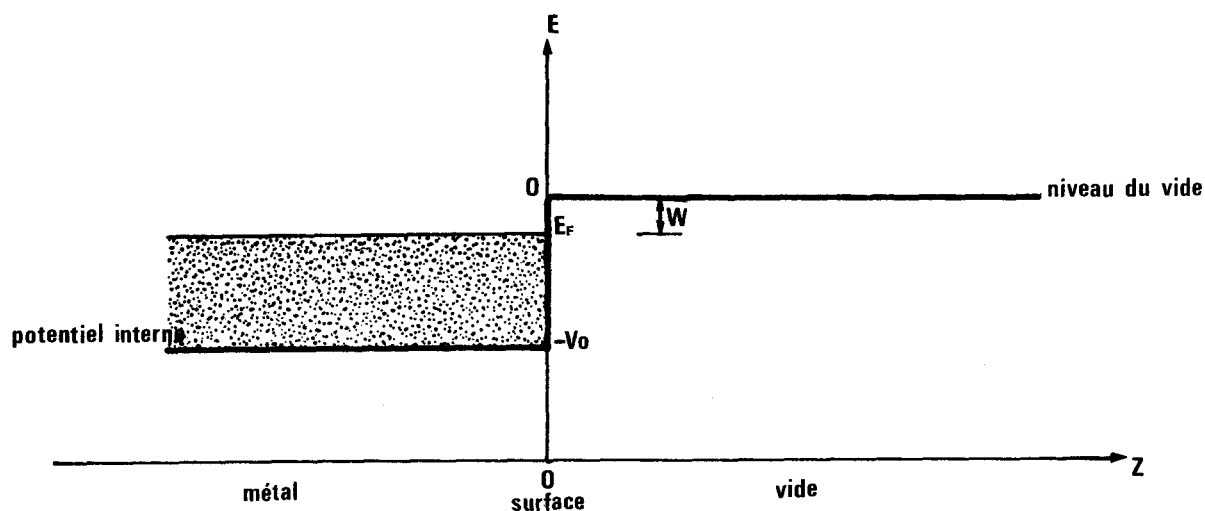
$$n_i = \frac{1}{e^{\frac{E_i - E_F}{k_B T}} - 1} \quad (4)$$

où le potentiel chimique E_F a maintenant été identifié à ce que l'on appellera désormais le niveau de Fermi, et qui est l'énergie de l'électron le plus énergétique du solide.

Le volume est donc considéré maintenant comme un puits de potentiel (que nous prendrons semi-infini pour simplifier) avec des niveaux de valence remplis formant une bande d'états quasi-continue s'étendant jusqu'au niveau de Fermi. Le niveau du vide est l'énergie minimale que doit avoir un électron pour se retrouver à l'extérieur du solide ; on a donc ainsi de façon immédiate la définition du travail de sortie W : c'est la différence d'énergie entre le niveau du vide et le niveau de Fermi. Signalons toutefois que le niveau du vide, et donc W , dépend de l'orientation et de la structure de la surface traversée. Ainsi pour le tungstène on a les valeurs suivantes :

	Face (100)	Face (110)	Face (111)	
W	4.82 eV	5.85 eV	4.41 eV	/ 6 /
	4.63 eV	5.25 eV	4.47 eV	/ 7 /

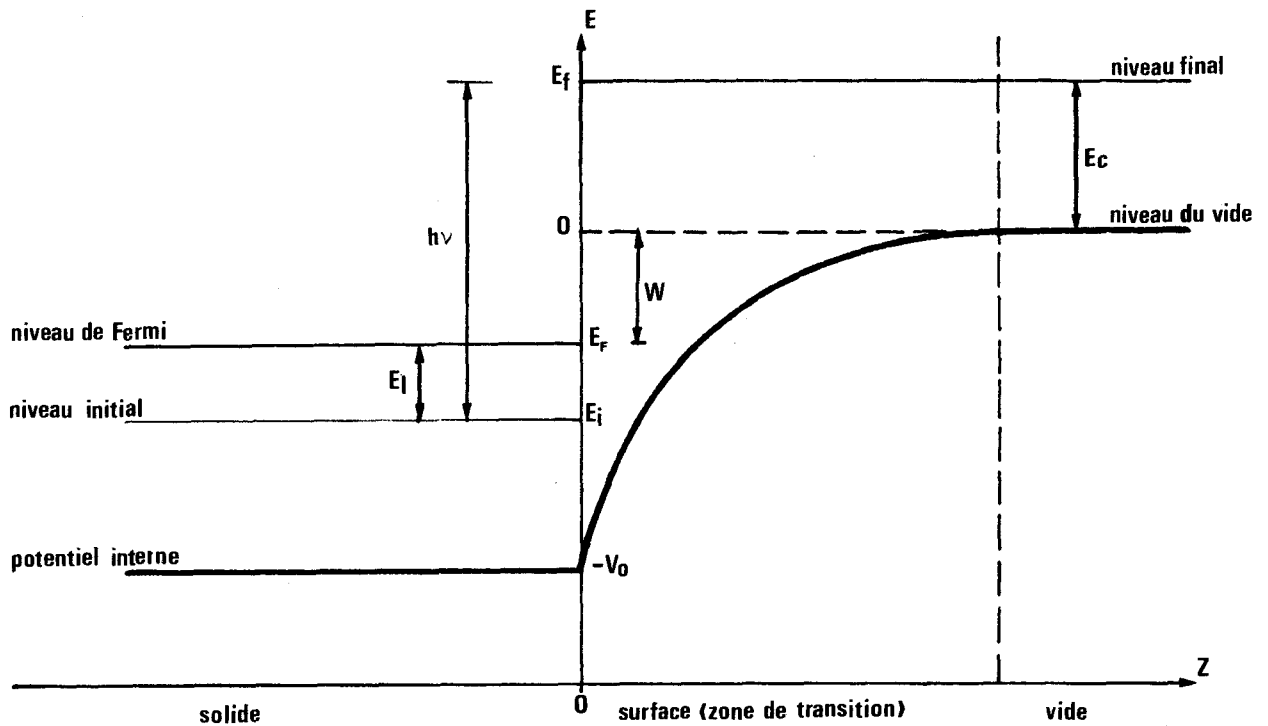
On peut donc représenter le modèle de Sommerfeld de la façon suivante (figure 3) :



Le potentiel de volume étant toujours constant, c'est-à-dire les électrons de valence y étant libres, ce modèle exclut la photoémission de volume. Seule la surface, du fait de la variation de potentiel qui y a lieu, peut donner de la quantité de mouvement à l'électron.

Toutefois, ce modèle de marche abrupte de surface n'est pas très réaliste. D'autant que l'on sait qu'en raison du théorème des images électriques, un électron proche du côté extérieur de la surface est soumis à un potentiel image de la forme $-\frac{e^2}{4z}$ à partir d'une distance de l'ordre de 10 \AA de la surface. On peut donc si on veut des calculs un peu plus réalistes prendre une barrière de surface plus douce. La photoémission de valence peut alors se schématiser ainsi (figure 4).

On a noté E_1 l'énergie de liaison de l'électron dans son état initial ($E_1 = E_F - E_i$) et E_c l'énergie cinétique.



En 1931, reprenant sur le plan quantique les idées de Richardson, Fowler s'est attaché à décrire la variation en température du courant de photoémission au voisinage du seuil. Pour ce faire, il ramena le problème de photoémission à celui de l'émission thermoionique d'un métal de Sommerfeld. Le résultat diffère quelque peu de celui de Richardson. Il trouve en effet :

$$I = \alpha A T^2 \phi \left(\frac{h\nu - W}{k_B T} \right) \quad (5)$$

où

A est toujours la constante de Dushman

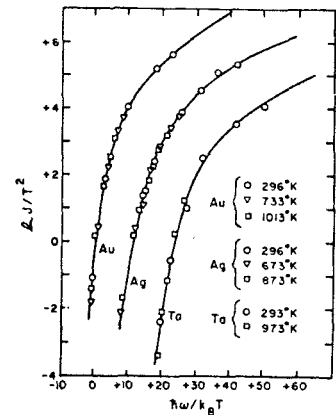
α est le nombre d'électrons qui arrivent par unité de temps sur une unité d'aire de surface, absorbent un photon et s'échappent pour une intensité de lumière unité

ϕ est une fonction tabulée qui peut s'écrire si $x \geq 0$:

$$\phi(x) = \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-kx}}{k^2}$$

Comme le montre la figure 5 / 8 / , l'accord est excellent près du seuil, ce qui valut une certaine gloire à cette théorie. Toutefois, l'hypothèse de base était que l'on avait deux étapes distinctes :

- l'excitation d'un électron situé au niveau de Fermi,
- le passage de la barrière de surface.



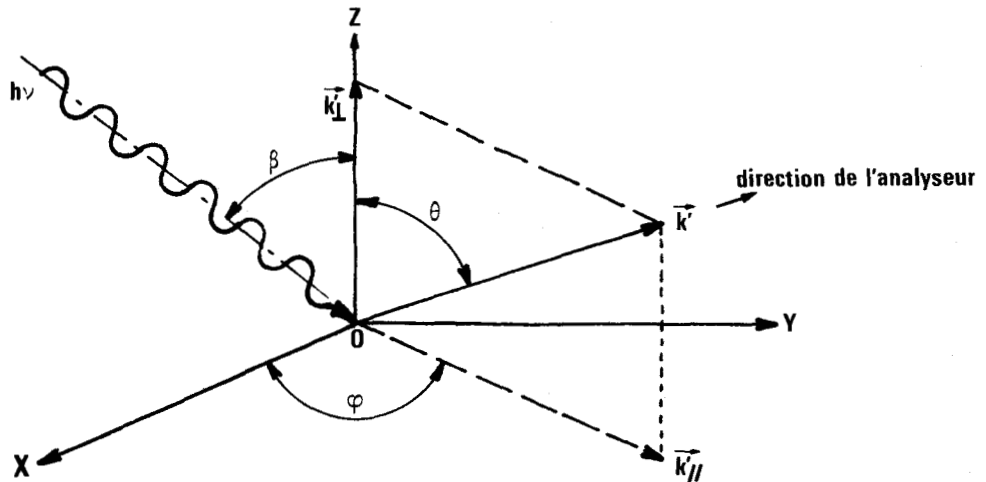
Bien évidemment, dès que l'on s'éloigne du seuil, on excite des électrons plus profonds et la première étape est modifiée, l'équation de Fowler n'est donc plus valable. C'est ce qu'ont corroboré des expériences menées loin du seuil. C'était toutefois le premier modèle phénoménologique et en fait l'ancêtre du fameux modèle à trois étapes.

3 - PRINCIPE DE LA PHOTOÉMISSION ANGULAIRE ET ÉQUATIONS DE BASE

Maintenant que l'on connaît les grandes lignes du mécanisme de photoémission, voyons ce qu'il est possible de retirer de l'émission concernant la structure du solide étudié. La photoémission angulaire se révèle un outil très précieux. Le principe en est le suivant :

On envoie un faisceau de photons, d'énergie $h\nu$ donnée, sur l'échantillon que l'on désire étudier. La partie non réfléchiée du faisceau pénètre plus ou moins profondément dans le solide et les photons y excitent des électrons (de coeur ou de valence suivant la valeur de $h\nu$ et suivant ceux que l'on veut étudier). Parmi tous ceux excités, certains réussissent à franchir la barrière de surface et s'échappent dans toutes les directions, avec des énergies diverses. Dans une expérience de photoémission angulaire on ne recueille que ceux émis dans une certaine direction, c'est-à-dire possédant un vecteur d'onde k ^{→ de direction} bien définie (on notera dans toute la suite les quantités extérieures au solide avec un "prime").

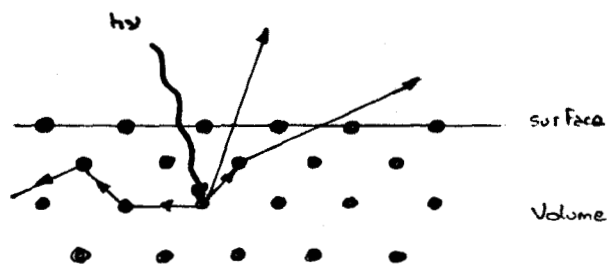
La géométrie est donc la suivante (figure 6) :



Le vecteur d'onde \vec{k}' étant défini par son angle polaire θ et son angle azimutal φ .

La surface de l'échantillon est ici repérée par (xoy) .

Après s'être occupé de ce qui se passait à l'extérieur du solide, voyons de plus près ce qui se passe à l'intérieur. Considérons la figure 7 :

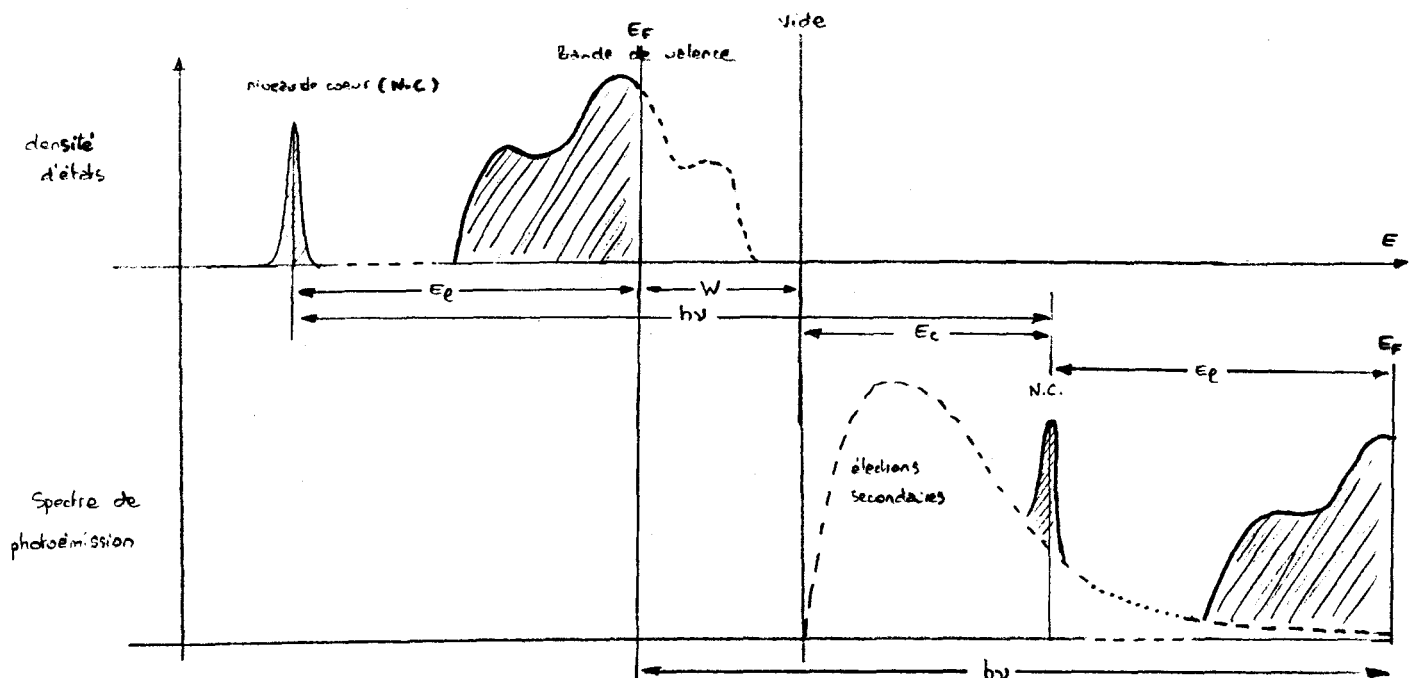


Les électrons excités par les photons $h\nu$ peuvent se comporter de façons fort différentes :

* Certains atteignent la surface sans subir aucune collision. Ce sont ces électrons primaires qui nous intéresseront particulièrement.

- * D'autres subissent quelques collisions quasi-élastiques faibles qui élargissent les structures des spectres des électrons primaires. Cette étude fera l'objet d'un chapitre à part dans cette thèse (Chapitre II).
- * Enfin certains subissent des collisions inélastiques importantes et soit ne ressortent pas du solide, soit en ressortent avec peu d'énergie, donc surtout concentrés autour du seuil. Ce sont les électrons secondaires et ils seront pour nous une gêne plus qu'une autre chose dans l'étude que nous mènerons, perturbant les spectres que l'on désire étudier. On verra de façon ultérieure comment on pourra essayer de "nettoyer" nos spectres expérimentaux de tous ces électrons secondaires.

L'analyse rapide que l'on vient de faire permet toutefois de dégager une relation grossière entre le spectre total de photoémission angulaire tel qu'on l'observe expérimentalement et ce que pourrait être la densité d'états du solide étudié. C'est l'objet de la figure 8 :



D'autre part, on voit immédiatement sur cette figure que E_1 est reliée à E_C par l'équation d'Einstein :

$$E_1 = h\nu - E_C - W \quad (6)$$

Venons-en maintenant à quelques formules simples concernant l'état final en photoémission angulaire. L'électron reçu par l'analyseur est un électron libre de vecteur d'onde \vec{k}'_f et d'énergie cinétique E_C . Notons \vec{k}_f le vecteur d'onde de ce photoélectron à l'intérieur du solide et déterminons \vec{k}'_f en fonction de \vec{k}_f . Au niveau de l'analyseur, on a la relation :

$$E_C = \frac{h^2 \vec{k}'_f{}^2}{2m}$$

ce qui entraîne, étant donnée la géométrie de l'expérience :

$$\left. \begin{aligned} k'_{fx} &= \sqrt{\frac{2m E_C}{h^2}} \sin \theta \cos \varphi \\ k'_{fy} &= \sqrt{\frac{2m E_C}{h^2}} \sin \theta \sin \varphi \\ k'_{fz} &= \sqrt{\frac{2m E_C}{h^2}} \cos \theta \quad (= k'_{f\perp}) \end{aligned} \right\} k'_{f//} = \sqrt{\frac{2m E_C}{h^2}} \sin \theta \quad (7)$$

Relions maintenant \vec{k}_f à \vec{k}'_f . Dans le cas simple de la marche de potentiel de Sommerfeld, il n'y a pas trop de problèmes. En effet, l'état final à gauche et à droite de la barrière de surface est constitué d'ondes planes que l'on doit raccorder à la surface. La condition de raccordement de ces ondes se traduit par la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde :

$$\text{soit} \quad \vec{k}_{f//} = \vec{k}'_{f//}$$

Comme les solutions de chaque côté de la barrière doivent correspondre à la même énergie, on en déduit l'importante relation suivante :

$$\boxed{k_{\perp f}'^2 - k_{\perp f}^2 = -\frac{2m V_0}{\hbar^2}} \quad (8)$$

Le cas plus réaliste d'un potentiel périodique sera examiné dans les paragraphes suivants.

4 - L'HAMILTONIEN SEMI-QUANTIQUE DU SYSTÈME

L'hamiltonien du système classique s'écrit / 21 / :

$$H = \frac{1}{2m} (\vec{P} + e \vec{A})^2 + V(\vec{r})$$

où - e et m sont respectivement la charge et la masse de l'électron, \vec{A} est le potentiel vecteur du champ électromagnétique, \vec{P} est l'impulsion généralisée de l'électron en présence de ce champ,

$$\vec{P} = m \vec{v} - e \vec{A}$$

où \vec{v} est la vitesse de l'électron ; $V(\vec{r})$ est le potentiel cristallin.

Le premier terme de l'hamiltonien représente donc l'hamiltonien d'un électron libre dans un champ électromagnétique, la jauge étant choisie de manière à annuler le potentiel scalaire de ce champ.

On peut montrer qu'en mécanique quantique la forme de cet hamiltonien est inchangée et l'impulsion généralisée \vec{P} est remplacée par l'opérateur impulsion habituel - i h $\vec{\nabla}$.

En développant H, il vient :

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r}) + \frac{e}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A}) + \frac{e^2 \vec{A}^2}{2m}$$

On néglige le dernier terme en \vec{A}^2 de cette expression car on ne considérera ici que des champs faibles. Dans ces conditions, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = H_0 + H_1$$

où
$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{r})$$

et
$$H_1 = \frac{e}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A})$$

H_1 qui décrit l'interaction électron-photon sera traité en perturbation.

Comme on le verra par la suite, en résumant les théories récentes de la photoémission, le photon faisant passer un électron d'un état initial $|i\rangle$ à un état final $|f\rangle$, la quantité essentielle pour décrire la photoémission sera l'élément de matrice $\langle f | H_1 | i \rangle$.

Pour simplifier l'écriture, nous noterons désormais :

$$M_{fi} = \frac{e}{2m} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} + \vec{p} \cdot \vec{A} | i \rangle$$

Ce court paragraphe se propose de donner différentes formulations de M_{fi} qui seront très utiles par la suite. Toutes auront pour hypothèse de base que $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont fonctions propres d'un même hamiltonien.

Remarquons d'abord ^{qu'} en règle générale, \vec{A} et \vec{p} ne commutent pas. En effet,

$$[\vec{p} \cdot \vec{A}] = -i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \vec{p} \cdot \vec{A} - \vec{A} \cdot \vec{p}$$

d'où : $\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} - i\hbar \vec{\nabla} \cdot \vec{A}$

et

$$M_{fi} = \frac{e}{m} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle - \frac{ie\hbar}{2m} \langle f | (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) | i \rangle \quad (9)$$

Pour l'instant, nous ne parlerons pas du second terme sur lequel nous reviendrons en détail lorsque nous discuterons des effets de surface.

Nous allons maintenant proposer deux expressions équivalentes à :

$$\frac{e}{m} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle .$$

Mais commençons d'abord par définir l'approximation dipolaire électrique.

Pour simplifier, supposons que l'on puisse assimiler \vec{A} à une onde plane. Comme M_{fi} ne fait intervenir que des intégrales sur des variables d'espace, on néglige la partie temporelle de \vec{A} . Auquel cas, on a :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}_0 e^{i \vec{q} \cdot \vec{r}}$$

que l'on peut développer en série : $\vec{A}(\vec{r}) = \vec{A}_0 (1 + i \vec{q} \cdot \vec{r} + \dots)$.

Si $\vec{q} \cdot \vec{r}$ est petit devant 1, on peut alors négliger la dépendance spatiale de \vec{A} . On a donc $\vec{A}(\vec{r}) = A_0 \hat{\epsilon}$, c'est ce que l'on appelle l'approximation dipolaire électrique. Si, par contre, on est obligé dans le développement de \vec{A} de garder le terme $i \vec{q} \cdot \vec{r}$, celui-ci donnera naissance à des éléments de matrice dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique / 10 /.

Désormais, nous resterons dans l'approximation dipolaire électrique.

Comme $\vec{P} = m\vec{v} - e \vec{A}$, on peut écrire au premier ordre en \vec{A} :

$$\begin{aligned} \frac{e}{m} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle &= \frac{e}{m} \langle f | \vec{A} \cdot m\vec{v} | i \rangle \\ &= e \langle f | \vec{A} \cdot \vec{v} | i \rangle \end{aligned}$$

Or, on peut montrer que $\vec{v} = \frac{i}{\hbar} [H, \vec{r}]$ / 11 /

$$\text{d'où } \frac{e}{m} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle = \frac{ie}{\hbar} \langle f | \vec{A} \cdot [H, \vec{r}] | i \rangle = \frac{ie}{\hbar} \langle f | [H, \vec{A} \cdot \vec{r}] | i \rangle$$

$$\text{mais } H | i \rangle = E_i | i \rangle \text{ et } H | f \rangle = E_f | f \rangle$$

$$\text{d'où } \frac{e}{m} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle = \frac{ie}{\hbar} (E_f - E_i) \langle f | \vec{A} \cdot \vec{r} | i \rangle$$

Soit

$$\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle = i m \omega \langle f | \vec{A} \cdot \vec{r} | i \rangle \quad (10)$$

ω étant la pulsation du photon.

C'est là une équation qui sera fondamentale pour la photodiffraction qui fera l'objet d'un autre chapitre (Chapitre III). On constate que l'élément de matrice apparaissant ici s'identifie à celui d'un dipôle électrique. Par ailleurs, on a $[H, \vec{P}] = i\hbar (\vec{\nabla} V(r))$ dans l'approximation dipolaire,

$$\text{d'où} \quad \langle f | [H, \vec{P}] | i \rangle = (E_f - E_i) \langle f | \vec{P} | i \rangle = i\hbar \langle f | (\vec{\nabla} V) | i \rangle$$

$$\text{Soit} \quad \langle f | \vec{P} | i \rangle = \frac{i}{\omega} \langle f | (\vec{\nabla} V) | i \rangle$$

On obtient donc le résultat suivant / 12 / :

$$\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle = \frac{i}{\omega} \langle f | \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} V) | i \rangle \quad (11)$$

Ce dernier résultat montre en particulier que dans les régions où le potentiel ne varie pas, ce dernier ne contribue pas à l'élément de matrice.

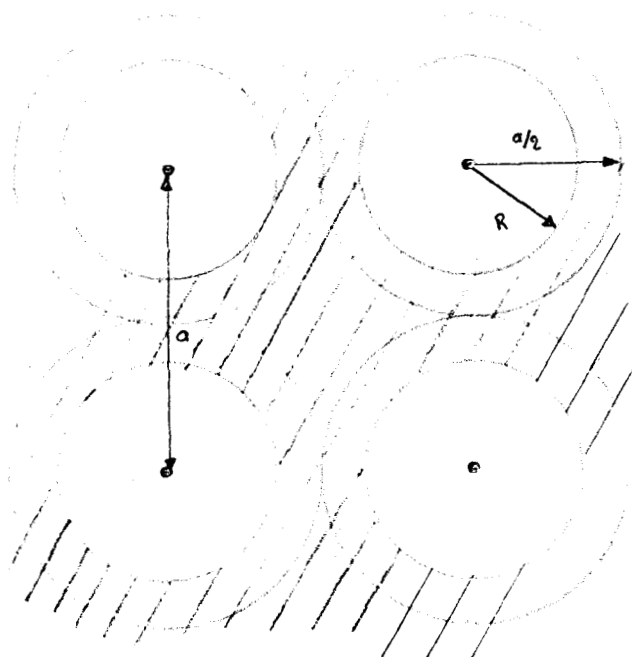
5 - QUELQUES NOUVELLES REMARQUES SUR L'IMPORTANCE DU CRISTAL DANS LE PROCESSUS D'EXCITATION

a) Photoémission de valence

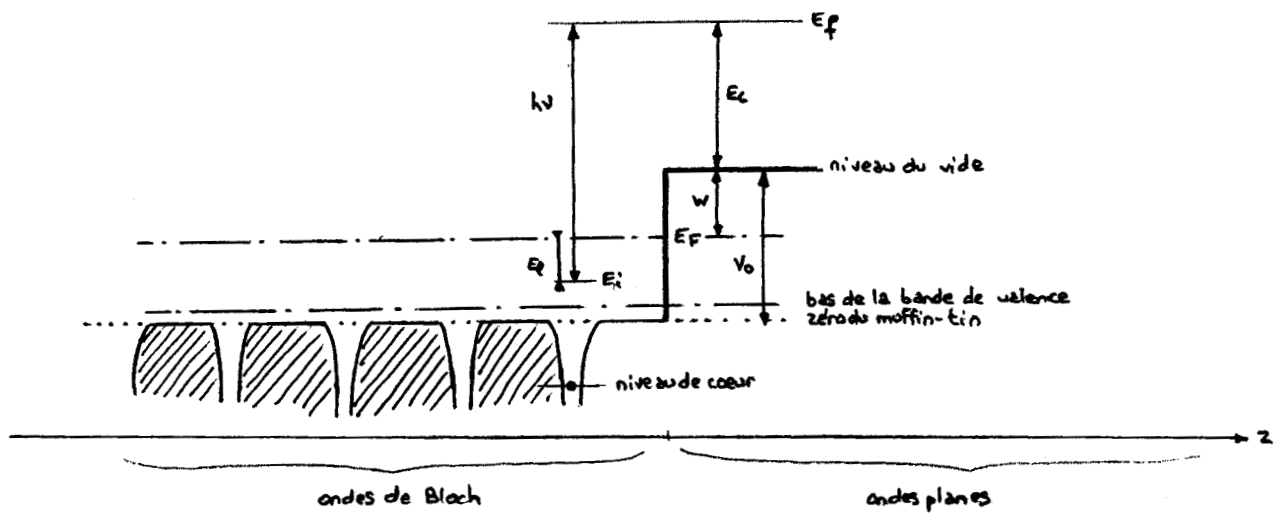
On a vu dès l'introduction du modèle de Drude-Lorentz l'émergence d'un problème fondamental, à savoir la nécessité de trouver une source d'extra-impulsion pour assurer la conservation de la quantité de mouvement lors de l'excitation du photoélectron. En 1931, Tamm et Schubin / 13 / ont proposé deux sources possibles de quantité de mouvement :

- la barrière de surface
- le potentiel périodique des coeurs du réseau

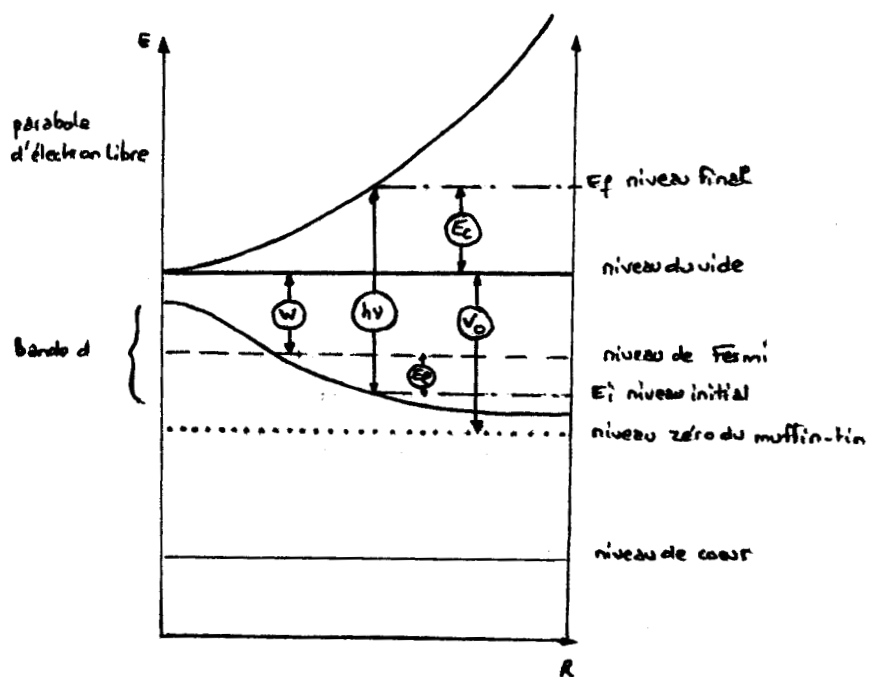
Une manière réaliste de décrire le potentiel cristallin périodique d'un métal est de le représenter par ce que l'on appelle un potentiel "muffin-tin". La construction d'un tel potentiel est simple, c'est celle utilisée dans les calculs de structure de bandes des métaux / 9 / dérivés de la méthode cellulaire de Wigner et Seitz : on trace une sphère de rayon R centrée sur chaque atome et inscrite dans la cellule de Wigner et Seitz de façon à ne pas avoir de recouvrement. A l'intérieur de chaque sphère, on définit un potentiel à symétrie sphérique. Quant au potentiel interstitiel, on le prend constant (ainsi les raccordements des fonctions d'ondes au niveau des sphères seront grandement facilités puisqu'à l'extérieur on aura des ondes planes) et on le définira comme le zéro du muffin-tin. C'est ce que l'on a indiqué sur la figure 9 :



La différence entre le zéro de muffin-tin et le niveau du vide est appelée potentiel interne du cristal et est notée V_0 pour conserver la notation déjà utilisée. Pour y voir plus clair, remettons ces diverses notations sur un diagramme avec notre nouveau potentiel (figure 10) pour le cas d'un niveau de coeur :



Ce qui donne sur un diagramme de structure de bande en schéma de zone réduite (figure 11) :



Oublions pour simplifier la surface et décomposons le potentiel périodique du solide en série de Fourier :

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$$

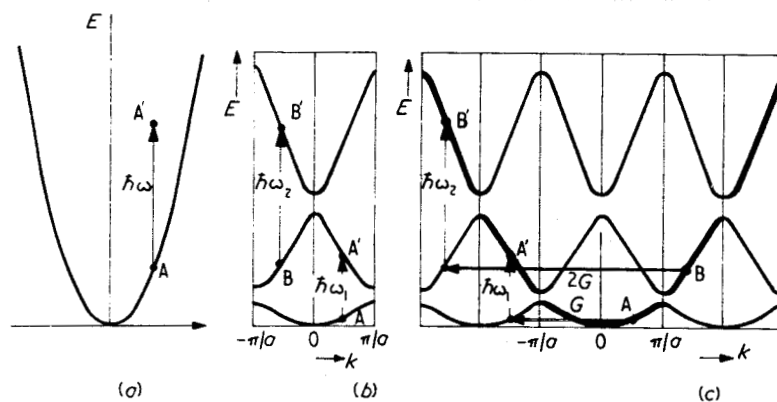
On a alors :

$$\vec{\nabla} V = \sum_{\vec{G}} i V_{\vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \vec{G}$$

et en reportant dans la relation (11), on obtient alors que :

$$\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle = - \frac{1}{\omega} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} \langle f | e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} \vec{A} \cdot \vec{G} | i \rangle$$

On voit donc sur cet exemple simple que sans intervention d'un vecteur du réseau réciproque, l'élément de matrice $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle$ est nul. Ceci est illustré sur la figure 12 due à Feuerbacher et Willis / 14 / dans le cas particulier d'électrons presque libres :



On voit en (a) que l'on ne peut pas avoir d'excitation de A à A' pour un électron libre.

En schéma de zone réduite (b) et dans un modèle à un électron, les vecteurs d'onde sont réels et l'excitation se fait par une transition verticale car le photon a une quantité de mouvement négligeable. Cette excitation contient implicitement un vecteur \vec{G} du réseau réciproque pour assurer la conservation du vecteur d'onde comme cela est apparent sur le schéma de zone étendue (c).

Si maintenant le photoélectron a un libre parcours moyen λ_{ee} , sa position par rapport à la surface est connue à λ_{ee} près donc k_z est déterminé avec une incertitude $\Delta k_z = 1/\lambda_{ee}$ (voir appendice A). Cette incertitude se retrouve sur le vecteur d'onde initial. Par contre, la périodicité du cristal parallèlement à la surface impose l'équation de conservation :

$$\vec{k}_{i//} = \vec{k}_{f//} + \vec{G}_{//} \quad (12)$$

où $\vec{G}_{//}$ est un vecteur du réseau réciproque de surface. Cette dérivation est détaillée dans l'appendice B.

Réintroduisons maintenant une surface sous forme d'une marche abrupte de potentiel, définie pour z faible par $V(z) = -V_0 \theta(-z)$, où $\theta(-z)$ est la distribution de Heaviside et posons \hat{z} vecteur unitaire dans la direction z .

On a alors $\vec{\nabla} V(\vec{r}) = \frac{\partial V(z)}{\partial z} \hat{z}$ puisque $V(\vec{r})$ au voisinage de la surface ne varie que suivant z .

L'équation (11) devient :

$$\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle = -\frac{i}{\omega} V_0 \langle f | \delta(-z) (\vec{A} \cdot \hat{z}) | i \rangle$$

Donc, sans l'intervention de la marche de surface, là aussi l'élément de matrice $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle$ serait nul.

Notons au passage que cette équation renferme aussi le résultat énoncé par Tamm et Schubin, à savoir que si \vec{A} est parallèle à la surface, il n'y a pas d'effet photoélectrique (ils avaient omis dans leur calcul le terme $\langle f | (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) | i \rangle$).

b) Photoémission de coeur

Si l'on s'intéresse aux électrons de coeur, le problème est très différent puisque ces électrons étant localisés ne possèdent pas de vecteur d'onde. Dans ces conditions, il n'y a plus de cohérence de phase entre les fonctions d'onde des électrons de coeur des différents atomes du solide et chaque atome constitue donc un émetteur indépendant. Par conséquent, on peut calculer l'intensité émise par les atomes de chaque plan parallèle à la surface indépendamment, propriété qui nous sera fort utile dans les chapitres suivants.

6 - ESSAI DE DISTINCTION SURFACE-VOLUME

Ce sont Tamm et Schubin, comme on vient de le voir, qui les premiers en 1931 / 13 / ont fait la différence entre un effet spécifiquement de volume et un autre lié exclusivement à la surface. Mais le potentiel périodique des coeurs étant alors supposé faible par rapport à la marche de potentiel de surface, la photoémission fut longtemps considérée comme un effet de surface (Tamm et Schubin / 13 /, Mitchell / 15 /, Makinson / 16 /). Cette hypothèse fut confortée par les premiers résultats sur les métaux alcalins. Ce n'est qu'en 1945, notamment après des expériences sur les semi-conducteurs, que Fan / 17 / se rendit compte que l'effet de volume pouvait avoir une importance comparable à celui de la surface (car contrairement aux métaux alcalins qui sont bien décrits par un modèle d'électrons presque libres au potentiel peu variable, on décrit plutôt les semi-conducteurs par des modèles de liaisons fortes où les variations de potentiel sont plus violentes).

A partir de 1962, et des travaux de Gobel et Allen / 18 /, puis de Berglund et Spicer / 19 /, l'effet de volume devient dominant. C'est alors qu'est développé le fameux modèle à trois étapes qui fera l'objet du paragraphe 7. Ce modèle eut une grande gloire parce que simple et phénoménologique. Puis de nouveaux écueils apparurent qui remirent en lumière l'importance de la contribution de surface (on sait ainsi que suivant la polarisation de la lumière, on peut fortement la privilégier), complètement occultée dans le modèle à trois étapes.

On en arriva alors aux théories modernes à une étape, qui tentent une approche unifiée de l'ensemble des effets et qui seront détaillées au paragraphe 8.

Ce n'est qu'à partir de Makinson / 16 / que le second terme de l'équation (9) fut pris en compte dans les théories. Pour étudier l'influence de ce terme de manière simple, il convient de dire que le cristal n'étant pas un milieu homogène, le potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r}, t)$ va exciter celui-ci et provoquer de sa part une réponse diélectrique. En toute rigueur, on devrait donc prendre en compte à l'intérieur du cristal un potentiel microscopique \vec{A}_{mic} / 20 / résultant d'une superposition du potentiel de Maxwell à l'intérieur du solide considéré comme infini, et d'une correction $\delta\vec{A}$ de champ local, soit :

$$\vec{A}_{mic} = \vec{A}_{int} + \delta\vec{A}$$

Aussi ce que l'on notera \vec{A} ne sera plus une onde plane à l'intérieur du cristal.

Supposons pour simplifier à l'extrême que le matériau est non polarisable et sans charges libres (!).

La première équation de Maxwell s'écrit donc :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad \text{avec } \vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \text{où } \epsilon \text{ n'est plus constant}$$

Ce qui entraîne donc :

$$\epsilon \vec{\nabla} \cdot \vec{E} + \vec{E} \cdot \vec{\nabla} \epsilon = 0$$

soit

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = - \frac{1}{\epsilon} \vec{E} \cdot \vec{\nabla} \epsilon$$

Sans préjuger des variations spatiales de \vec{A} , on peut prendre :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}) e^{i\omega t}$$

Or, en choisissant une jauge de façon à ce que le potentiel scalaire soit nul, on a :

$$\vec{E} = - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} = - i\omega \vec{A}$$

Soit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = -\frac{i}{\omega \epsilon} \vec{E} \cdot \vec{\nabla} \epsilon$$

que l'on peut écrire sous la forme finale :

$$\boxed{\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = -\frac{1}{\epsilon} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \epsilon} \quad (13)$$

Mais à la surface du solide, on a une discontinuité de la constante diélectrique, qui peut être importante, auquel cas le terme $\langle f | (\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) | i \rangle$ qui est un terme spécifiquement de surface, peut avoir une valeur conséquente.

Regardons maintenant de plus près l'équation (13) dans le cadre d'un gaz d'électrons libres inhomogène (modèle du Jellium semi-infini). Le potentiel des ions positifs correspond alors tout à fait à notre vieux modèle de Sommerfeld. La discontinuité de la constante diélectrique n'aura lieu que suivant z . L'équation (13) devient :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = -\frac{1}{\epsilon} A_z \frac{\partial \epsilon}{\partial z}$$

Kittel / 22 / montre que dans ce cas :

$$\epsilon(\omega, z) = 1 - \frac{e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} n(z)$$

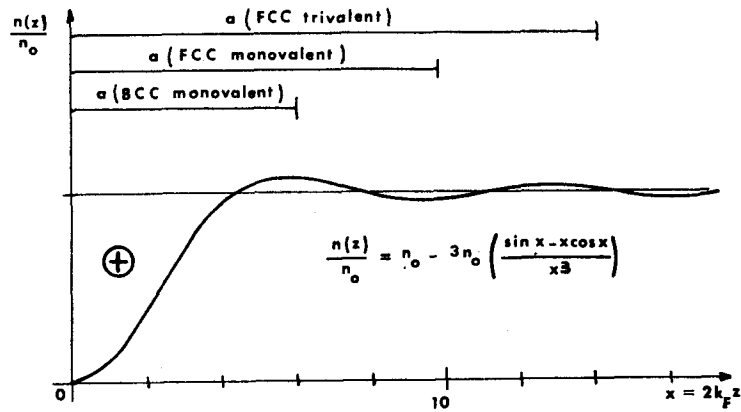
d'où

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial z} = -\frac{e^2}{\epsilon_0 m \omega^2} \frac{\partial n(z)}{\partial z}$$

Quant à la densité de charge $n(z)$, elle varie fortement à la surface, présentant des oscillations de Friedel. Dans le cas d'une barrière infinie, elle vaut / 23 / :

$$n(z) = \frac{k_F^3}{3\pi^2} \left[1 - \frac{3 (\sin 2k_F z - 2k_F z \cos 2k_F z)}{(2k_F z)^3} \right]$$

où k_F est le vecteur d'onde au niveau de Fermi et dont la représentation est donnée sur la figure 13.



D'où l'on peut avoir une évaluation de $\frac{\partial \epsilon}{\partial z}$. Mais quelles que soient les variations de ϵ , il est clair que si l'on veut une valeur importante de $\vec{\nabla} \cdot \vec{A}$, il faut une valeur importante de A_z . C'est là un point qui devra être aussi vérifié si l'on veut une contribution de surface importante du premier terme en $\vec{A} \cdot \vec{p}$ de M_{fi} comme on va le voir tout de suite.

Signalons que l'équation (9) peut aussi s'écrire, toujours avec notre potentiel dépendant uniquement de z :

$$M_{fi} = \frac{e}{m} \langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle - \frac{ie\hbar}{2m} \langle f | \frac{\partial A_z}{\partial z} | i \rangle \quad (14)$$

On voit donc qu'une façon d'obtenir une émission de surface importante est d'assurer de fortes variations de A_z ; par exemple, par excitation d'un champ de plasmons.

Passons maintenant au problème plus délicat de l'élément de matrice $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle$ et regardons s'il est possible d'y séparer un effet de surface d'un effet de volume, ou à défaut de favoriser l'un ou l'autre de ces effets.

Reprenons l'équation (12), c'est-à-dire :

$$\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle = \frac{i}{\omega} \langle f | \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} V) | i \rangle$$

On a supposé que la variation du potentiel ne se faisait que suivant z . $\vec{\nabla}V$ est donc porté par l'axe des z . Le terme $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} | i \rangle$ sera donc d'autant plus grand dans le modèle de Sommerfeld que A_z sera grand ; c'est-à-dire, puisque dans ce modèle seule l'émission de surface est possible que cette dernière sera d'autant plus favorisée que \vec{A} sera proche de la normale à la surface (la limite étant ce que l'on appelle la polarisation p qui, expérimentalement, favorise bien l'émission de surface, ce qui a été prouvé sur le plan théorique par Endriz / 24 / et Kliewer / 25 /).

Posons $\vec{A} = A \hat{\epsilon}$, $\hat{\epsilon}$ vecteur unitaire et le rayonnement incident fait un angle β avec la normale \hat{z} à la surface.

Comme, ainsi qu'on le verra par la suite, l'intensité I du photocourant est proportionnelle à $|M_{fi}|^2$ pour une énergie de photon donnée, cela suggère que I est proportionnel à $(\hat{\epsilon} \cdot \hat{z})^2$ soit à $\sin^2 \beta$. C'est ainsi que Mahan / 26 / affirma que pour des métaux à électrons presque libres, l'effet photoélectrique de surface avait une intensité conditionnée par le facteur $\sin^2 \beta$ et que l'on avait là un moyen simple de différencier les contributions de surface et de volume. En fait, un peu plus tard, il s'est aperçu que dès que l'on tenait compte de la nature cristalline de la surface / 27 /, les choses se compliquent singulièrement sitôt que l'on ne fait plus de photoémission normale. Entre temps, Ashcroft et Schaich / 28, 29 / avaient montré que l'existence d'un volume sous la surface (!) conduisait pour le terme $\vec{A} \cdot \vec{P}$ à des interférences entre les deux sources d'émission. Sans parler de la rugosité possible de la surface (Mitchell / 15 /, Makinson / 16 /, Endriz^{et} Spicer / 30 /) au sujet de laquelle Grant et Cutler / 31 / ont émis l'hypothèse qu'on pourrait en mesurer l'importance par simple étude de la dépendance angulaire de I . On voit donc que, contrairement à la décomposition de $\vec{\nabla}V$ en $\vec{\nabla}V_B$ (volume) et $\vec{\nabla}V_S$ (surface) proposée par Feuerbacher et Willis / 14 /, la possibilité de distinction entre un effet de volume et un effet de surface dans le terme $\vec{A} \cdot \vec{P}$ est plus qu'illusoire.

Mais revenons au terme A_z qui lui ne prête à aucune discussion. En repartant de l'idée de base de Mahan, c'est-à-dire d'une dépendance angulaire en $\sin^2 \beta$ du photocourant, et en étudiant le rôle de la réflexion

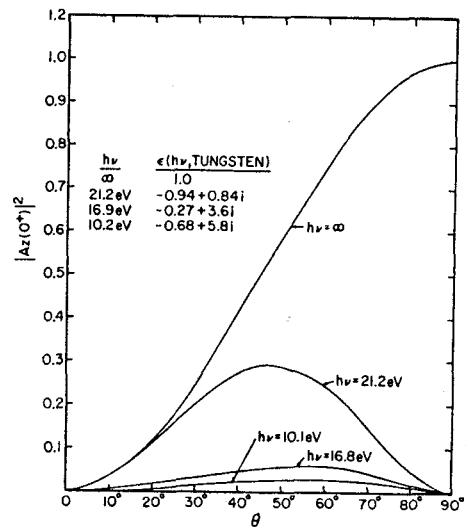
et de la réfraction de la lumière à la surface, Feibelman / 32 / a montré que pour $\epsilon(h\nu) \neq 1$, on avait, sachant que $A_z^0 = \epsilon(h\nu) A_z$, A_z étant la valeur du potentiel vecteur immédiatement sous la surface :

$$|A_z|^2 = \sin^2 \beta \left| \frac{2 \cos \beta}{\epsilon(h\nu) \cos \beta + \sqrt{\epsilon(h\nu) - \sin^2 \beta}} \right|^2 \quad (15)$$

ce qui donne la figure 14 pour différentes valeurs de $h\nu$ dans le cas du tungstène ($h\nu = \infty$ correspondant bien sûr à $\epsilon = 1$ et donc à aucune réfraction)

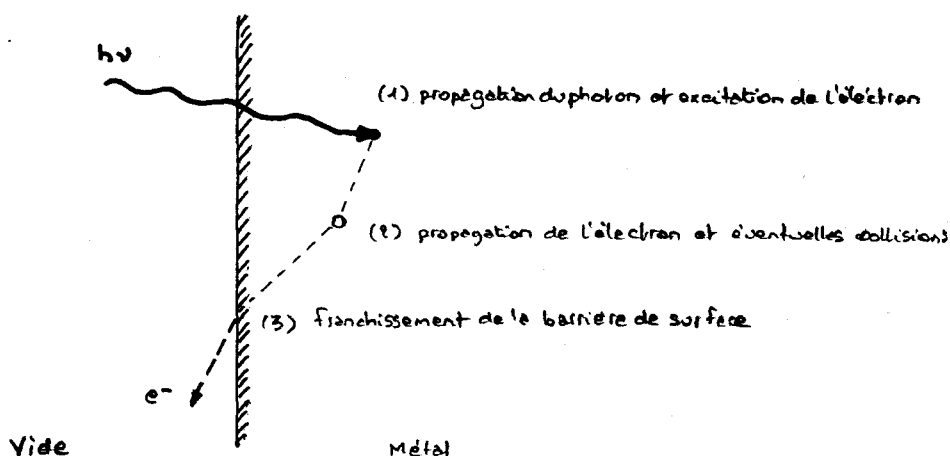
où $\epsilon(h\nu) = \epsilon_1(h\nu) + i \epsilon_2(h\nu)$

Pour conclure soulignons que la discussion qui vient d'être faite ne concerne que l'émission de surface due au potentiel de raccordement entre le dernier plan d'atomes et le vide, les potentiels des atomes de ce plan étant supposés identiques à ceux des atomes de volume. Nous verrons que dans le cas d'une analyse plus fine, cette approximation n'est plus justifiée. En effet, la photoémission des niveaux de coeur montre un décalage entre les pics issus des atomes de surface et ceux issus des atomes de volume, la modification de l'environnement géométrique produisant une variation du potentiel de Hartree. C'est ce type d'effet de surface qui sera exploité dans les deux chapitres suivants.



7 - LE MODÈLE PHÉNOMÉNOLOGIQUE À TROIS ÉTAPES

Nous avons déjà parlé du modèle de Fowler qui décrivait la photoémission près du seuil comme un processus à deux étapes. Mais dès que les électrons que l'on excite n'appartiennent plus à la mer de Fermi, il est évident que ceux-ci doivent se propager vers la surface, ce qui amène une étape supplémentaire. Ainsi en 1964, Berglund et Spicer / 19 / ont proposé le fameux modèle à trois étapes, d'une extrême importance historique et heuristique, et que l'on va décrire brièvement ici. Ces trois étapes sont schématisées sur la figure 15.



a) Traitement de l'absorption

Pour simplifier, on va supposer que le solide est isotrope. L'absorption de $h\omega$ est caractérisée par l'indice de réfraction complexe :

$$n_1(\omega) = n(\omega) + i k(\omega)$$

où :

$n(\omega)$ est l'indice de réfraction classique, et

$k(\omega)$ le coefficient d'extinction.

Il est en fait défini comme étant la racine carrée de la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i \frac{\sigma(\omega)}{\omega \epsilon_0}$$

où $\sigma(\omega)$ est la conductivité.

Rappelons que $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ ne sont pas indépendantes mais reliées par les relations de Kramers-Kronig :

$$\begin{cases} \epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \left[\int \frac{\omega' \epsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \right] \\ \epsilon_2(\omega) = - \frac{2}{\pi} \omega \mathcal{P} \left[\int \frac{\epsilon_1(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \right] \end{cases}$$

où \mathcal{P} est la valeur principale de Cauchy de l'intégrale.

Pour le tungstène dont on s'occupera dans les chapitres suivants, des mesures ont été faites jusqu'à une énergie de photons d'à peu près 50 eV, notamment par Weaver et al. / 33 /. La figure 16, due à Shang-Lin Weng / 34 /, en condense les résultats .

On peut alors définir le coefficient de réflexion :

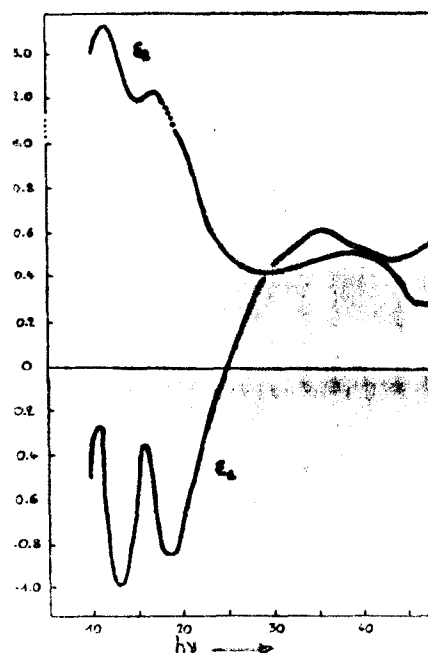
$$R(\omega) = \left| \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right|^2$$

soit avec $n_0 = 1$ pour le vide :

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

et le coefficient de transmission

$$T(\omega) = 1 - R(\omega).$$



On définit alors le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ par

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega k(\omega)}{c} = \frac{4\pi k(\omega)}{\lambda}$$

et $\frac{1}{\alpha(\omega)}$ est ce que l'on appelle la profondeur d'atténuation des photons. Généralement $\frac{1}{\alpha(\omega)}$ sera grand devant le libre parcours moyen des électrons λ_{ee} , et donc ce sera surtout ce dernier dont la connaissance sera essentielle.

En toute rigueur, Berglund et Spicer ont montré que, pour un processus à un électron, la probabilité normalisée d'excitation à l'énergie E d'un électron situé à la distance z de la surface par un photon d'énergie $\hbar\omega$ valait :

$$P(E, z, \omega) = P_0(E, \omega) \alpha(\omega) e^{-\alpha(\omega)z} \quad (16)$$

où $P_0(E, \omega)$ est la distribution normalisée d'électrons à l'énergie E .

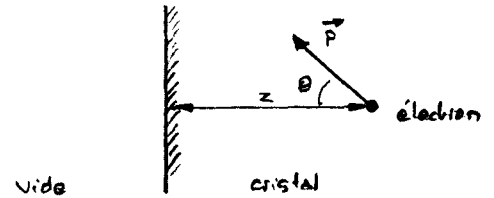
b) Les autres étapes

Le modèle est caractérisé par trois hypothèses :

- la distribution des électrons excités est supposée isotrope ;
- on ne prend en compte que les diffusions élastiques (toutefois on introduit un libre parcours moyen λ_{ee} , fonction uniquement de l'énergie, pour rendre compte des diffusions inélastiques. Ces diffusions inélastiques étant supposées isotropes, λ_{ee} l'est aussi) ;
- pour pouvoir s'échapper, l'électron doit avoir une valeur normale p_z de sa quantité de mouvement supérieure à une valeur critique p_c définie par $p_c^2 = 2m(E_F + W)$.

On obtient donc une condition d'échappement $\frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \geq E_F + W$, ce qui, comme le montre la figure 17

va définir un cône de demi-angle au sommet θ_c tel que $\cos \theta_c = p_c/p$ à l'intérieur duquel on pourra effectivement avoir échappement de l'électron.



La distribution de photoélectrons observée s'écrit :

$$N(E, \omega) = N_p(E, \omega) + N_s(E, \omega)$$

l'indice p représentant les électrons primaires et l'indice s les électrons secondaires. On ne va désormais s'attacher qu'à l'étude des premiers.

Berglund et Spicer montrent alors la relation fondamentale :

$$N_p(E, \omega) = K P_0(E, \omega) T(E, \omega) D(E) \quad (17)$$

où :

$P_0(E, \omega)$ a été définie précédemment

$T(E, \omega)$ est la fonction de transmission : $T(E, \omega) = \frac{\lambda_{ee}(E) \alpha(\omega)}{1 + \alpha(\omega) \lambda_{ee}(E)}$

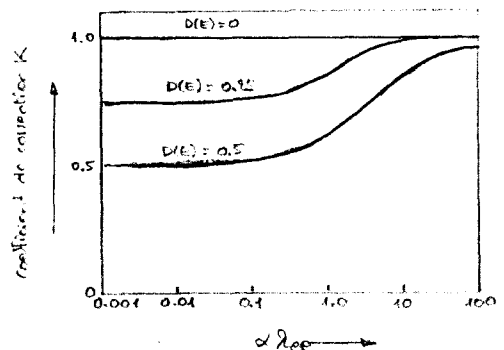
$D(E)$ est la fonction d'échappement : $D(E) = \frac{1}{2} \text{Sup} \left[0, 1 - \sqrt{\frac{E_F + W}{E}} \right]$

K est un facteur correctif à $D(E)$ à $T(E, \omega)$ tenant compte de $\alpha(\omega)$ et λ_{ee} .

La figure 18, due à Berglund et Spicer, donne les valeurs de K suivant celles de $D(E)$. On trouve :

$$\frac{1}{2} \leq K \leq 1$$

$P_0(E, \omega)$ peut être calculée facilement. Rappelons que la règle d'or de Fermi donne la probabilité de transition par unité de temps de l'état $|i\rangle$ à l'état $|f\rangle$ / 35 / :



$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle f | T | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i)$$

où T est la matrice de transition.

Ici $T = H_1 + H_1 G_0 H_1 + \dots$, G_0 fonction de Green de l'électron sans interaction avec \vec{A} . Au premier ordre en perturbation, on a donc :

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle f | H_1 | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i)$$

C'est la plupart du temps à cette approximation au premier ordre que l'on donne le nom de règle d'or de Fermi.

Compte tenu de l'expression de H_1 , $H_1 = \frac{e}{2m} (\vec{A} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{A})$, on peut montrer alors facilement que :

$$P_0(E, \omega) = \bar{P}_0 \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{e}{2m} \right)^2 \sum_{i,f} f_0(E_i) (1-f_0(E_f)) | \langle f | \vec{A} \cdot \vec{P} + \vec{P} \cdot \vec{A} | i \rangle |^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \delta(E_f - E)$$

(18)

où f_0 est la fonction de distribution de Fermi-Dirac,

\bar{P}_0 est le facteur de normalisation.

Pour mémoire, signalons aussi que dans l'article original de Berglund et Spicer, on trouve un traitement des contributions à une collision.

8 - LES THÉORIES À UNE ÉTAPE ET LA DESCRIPTION DE L'ÉTAT FINAL

Peu à peu, de nouvelles théories vont remplacer le modèle phénoménologique à trois étapes : des théories ab initio qui cherchent entre autre à prendre en compte l'intime relation entre effet de volume et effet de surface (le modèle à trois étapes est plutôt de type volume). Pour cela, plus question de décomposer le processus en différentes étapes, tout sera intégré en une seule et unique étape. Ceci a pour conséquence immédiate que

la fonction d'onde $|f\rangle$ de l'état final n'est plus une onde de Bloch du cristal mais doit rendre compte de l'ensemble du processus de photoémission ; on s'attardera donc sur la détermination de l'état final. On peut classer ces théories en deux catégories : celles qui utilisent l'approche de la théorie des collisions, tenant compte ou non des effets à N-corps (pour ce dernier cas, l'approche de référence est celle de Caroli et al. / 36 /), et qui donc toutes arrivent à une formulation du photocourant du type règle d'or de Fermi et une plus originale qui utilise la théorie de la réponse quadratique (Schaich et Ashcroft / 28, 37 /). Outre cette dernière, nous n'évoquerons que les théories de diffusion d'Adawi / 38 / et de Mahan / 27 /, ainsi que celle importante de Feibelman et Eastman / 20 /, qui donne une condition de validité du modèle à trois étapes.

a) La théorie de Schaich et Ashcroft / 28, 37 /

Le formalisme utilisé est celui de la théorie de la réponse quadratique qui est une extension de la théorie de la réponse linéaire. Pour une meilleure compréhension, nous ferons d'abord quelques rappels sur la réponse linéaire (un exposé détaillé et pédagogique dont on s'est inspiré ici peut être trouvé dans Rickayson / 39 /).

Les théories de réponse étudient la réponse d'un système quantique excité par un champ extérieur. C'est par ce genre de méthode qu'on peut par exemple calculer la conductivité d'un métal puisqu'il y a une relation linéaire entre le champ excitateur \vec{E} et la réponse \vec{J} :

$$J_{\mu} = \sum_{\nu} \sigma_{\mu\nu} E_{\nu}$$

On va s'intéresser ici à des systèmes macroscopiques que l'on peut décrire de façon statistique.

On résoud l'équation de la matrice densité ρ :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H_0 + H_1, \rho] \quad (19)$$

H_0 étant indépendant du temps

H_1 étant linéaire par rapport au champ extérieur.

On suppose qu'avant la perturbation par le champ extérieur, le système est en équilibre.

La valeur initiale de ρ est donc ρ_0 , solution de (19) avec $H_1 = 0$, valant :

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \exp \left[- \frac{(H_0 - \mu N)}{k_B T} \right]$$

et correspondant au temps $t = 0$,

où $Z = \text{Tr} \exp \left[- \frac{(H_0 - \mu N)}{k_B T} \right]$ est la fonction de partition, Tr représente la trace sur une base d'états de H_0 ,

μ est le potentiel chimique
et N le nombre de particules.

$$\text{Rappelons que } \rho(\vec{r}, \vec{r}') = \int \psi^*(\vec{k}, \vec{r}') \psi(\vec{k}, \vec{r}) d\vec{k}$$

$$\text{et que } \text{Tr } \rho = \int \rho(\vec{r}, \vec{r}) d\vec{r}$$

Ce que l'on peut comparer avec l'expérience est la moyenne thermique et quantique d'un opérateur macroscopique M au temps t . Elle est définie par :

$$\begin{aligned} \langle M \rangle &= \text{Tr} (\rho(t) M) \\ &= \text{Tr}(\rho_0 M) + \delta \langle M \rangle \end{aligned}$$

où $\delta \langle M \rangle$ est la variation induite par le champ. Cette variation est donnée par la formule de Kubo :

$$\delta \langle M \rangle = \frac{i}{\hbar} \int_0^t \text{Tr} \left[\rho_0 \left[\hat{H}_1(t'), \hat{M}(t) \right] \right] dt' \quad (20)$$

où l'on a défini l'opérateur $\hat{X}(t) = S(t) X(t) S^\dagger(t)$, S est un opérateur unitaire qui a pour expression $S(t) = e^{iH_0 t/\hbar}$ si H_0 est indépendant du temps.

Ces quelques rappels faits, passons maintenant à la théorie de Schaich et Ashcroft proprement dite.

L'hamiltonien de départ est :

$$H = H_0 + H_1$$

où H_1 couplage du champ électromagnétique et du cristal s'écrit sous la forme :

$$H_1 = - \int d\vec{r} \vec{A}(\vec{r}, t) \vec{J}(\vec{r}) e^{\eta t} \quad \eta = 0^+$$

$\vec{J}(\vec{r})$ est l'opérateur de courant

$e^{\eta t}$ représente le couplage adiabatique (ions supposés statiques) de \vec{J} avec la radiation (H_0 correspond maintenant au temps $t = -\infty$).

Lorsqu'on effectue le calcul, on constate que les termes de réponse linéaire ne donnent lieu à aucune photoémission / 40 /.

D'où la nécessité d'une théorie de la réponse quadratique, qui peut être dérivée de celle qui a été exposée précédemment.

En appliquant une formule de Kubo adaptée, on trouve alors pour le photocourant en \vec{R} à l'extérieur du cristal :

$$\langle J_\alpha(\vec{R}, t) \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t d\tau_1 \int_{-\infty}^t d\tau_2 \sum_{\mu, \nu} \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 A_\mu(\vec{r}_1, \tau_1) A_\nu(\vec{r}_2, \tau_2) \times \\ \langle\langle J_\mu(\vec{r}_1, \tau_1) J_\alpha(\vec{R}, t) J_\nu(\vec{r}_2, \tau_2) \rangle\rangle$$

(21)

Le terme $\langle\langle \rangle\rangle$ représentant une moyenne d'ensemble par rapport à H_0 .

Notons qu'en réduisant cette approche globale à un problème à un électron et en en extrayant la contribution indépendante du temps, on retrouve une expression de type règle d'or de Fermi, après avoir fait la moyenne de la densité de courant sur une petite région d'aire $L_x L_y$ parallèle au plan de surface :

$$\langle J_z(\vec{R}) \rangle = \frac{e}{L_x L_y} \cdot \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{i,f} f_0(E_i) | \langle i | H_1 | f \rangle |^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (22)$$

où $|f\rangle$ est un état final dont la nature précise dérive d'une analyse très soignée de la théorie de la réponse quadratique.

b) Les théories de collisions

α) L'approche d'Adawi / 38 /

Bien qu'étant exclusivement consacrée à l'effet de surface, cette approche est toutefois intéressante dans le cadre de ce paragraphe sur les théories modernes à au moins trois points de vue. Le premier est que dans les modèles à potentiels simplifiés, les auteurs avaient pris comme potentiel soit une marche semi-infinie, soit un puits. Mais le problème, c'est qu'en faisant tendre l'une des extrémités du puits vers l'infini, on ne retrouvait pas les résultats de la marche semi-infinie !!! Adawi a réussi à joindre les deux approches.

Le second point de vue est qu'il semble avoir été le premier à traiter l'interaction électron-photon (modèle à une particule) de façon complètement quantique. En effet, il part de l'hamiltonien :

$$H = H_0 + H_1$$

$$\text{avec } H_0 = H_e + H_{ph} = \frac{p^2}{2m} + W \theta(-z) + \sum_p \hbar\omega_p a_p^+ a_p$$

où a_p^+ et a_p sont les opérateurs de création et d'annihilation du photon $\hbar\omega_p$

$$\text{et } H_1 = \sum_p \frac{ie\hbar}{m} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_p}} a_p (\hat{\epsilon}_p \cdot \vec{\nabla})$$

Une approche similaire a été récemment utilisée par Craig Meyers et Feuchtwang / 41 /.

L'état initial $|\phi_0\rangle$ s'écrivant alors :

$$|n_p, \phi_0\rangle$$

où $H_e |\phi_0\rangle = E_0 |\phi_0\rangle$

$$|\phi_0\rangle = e^{i\vec{k} \cdot \vec{\rho}} \phi_e(z)$$

n_p : nombre de photons.

avec l'énergie correspondante $\mathcal{E}_0 = E_0 + n_p \hbar\omega_p$, et $\vec{\rho}$ coordonnées dans le plan de surface.

Le troisième point intéressant réside dans sa description de l'état final $|\psi^+\rangle$. Comme il n'y a plus qu'une étape, on est amené à utiliser un propagateur G_0 pour passer de $|\psi_0\rangle$ à $|\psi^+\rangle$:

$$G_0 = \frac{1}{\mathcal{E}_0 - H_0 + i\epsilon}$$

L'état final s'écrit alors sous forme de l'équation bien connue de Lippmann-Schwinger :

$$\boxed{|\psi^+\rangle = |\psi_0\rangle + G_0 H_1 |\psi^+\rangle} \quad (23)$$

La seconde partie représentant une onde rentrante.

β) L'approche de Mahan / 27 /

Mahan est semble-t-il le premier à envisager les effets de diffusions multiples et donc à développer un formalisme de matrice T. C'est aussi

et surtout, le premier à donner une théorie angulaire. Prenant un potentiel modèle simple ne dépendant que de la coordonnée z , et constant à l'extérieur du cristal (pour l'intérieur, il se réserve la possibilité d'une description en électrons presque libres), il simplifie l'écriture de la fonction d'onde de l'état final notée $\phi_{>}(z) e^{-i\vec{k} // \cdot \vec{\rho}}$ où $\phi_{>}(z)$ tient compte des possibilités de transmission et réflexion. Dans un modèle à un électron, la fonction d'onde finale s'écrit :

$$\psi(\vec{R}) = \int G_0(\vec{R}, \vec{r}') H_1 \phi_i(\vec{r}') d\vec{r}'$$

où H_1 est l'hamiltonien dipolaire électrique.

Quand $R \rightarrow \infty$, elle devient :

$$\psi(\vec{R}) = \left(\frac{m}{2\pi R}\right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \langle \phi_{>}^* e^{i\vec{k} // \cdot \vec{\rho}} |T| \phi_i \rangle$$

où T a été définie précédemment.

On arrive ainsi à l'expression suivante du photocourant :

$$\frac{d^2 I}{d\Omega dE} = \left(\frac{2e}{m}\right) \left(\frac{m}{2\pi}\right)^2 \int k | \langle \phi_{>}^* e^{i\vec{k} // \cdot \vec{\rho}} |T| \phi_i \rangle |^2 \frac{d\vec{k}_i}{(2\pi)^3} \delta(E - E_i - \hbar\omega) \quad (24)$$

On retrouve bien ici une formulation en règle d'or de Fermi.

γ) La synthèse de Feibelman et Eastman / 20 /

Le point de départ du travail de Feibelman et Eastman est la formulation à N-corps de Caroli et al. / 36 /. Du développement diagrammatique de Caroli et al. ils ne retiennent que le diagramme de plus bas ordre dont ils montrent qu'il correspond au cas du modèle à électrons indépendants, et dont la traduction algébrique se ramène à une règle d'or de Fermi.

En notant $J_r(\hat{R}, E)$ le courant radial d'électrons sortant du solide dans la direction d'observation \hat{R} , ils trouvent finalement que :

$$J_r(\hat{R}, E) = 2ev \cdot \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2}\right)^2 \sum_{i \text{ occupés}} |\langle \phi \rangle^*(\vec{r}, \hat{R}, E) | H_1 | \psi_i(\vec{r}) \rangle|^2 \delta(E - E_i - \hbar\omega)$$

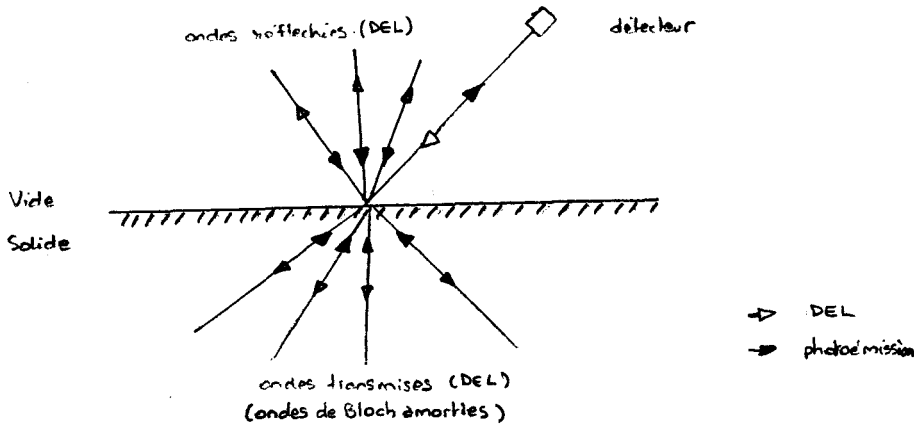
coefficient de la
fonction de Green
d'électron libre

(25)

v étant la vitesse des photoélectrons.

Plus précisément, la fonction d'onde finale $\phi_{\vec{r}}(\vec{r}, \hat{R}, E)$ doit être une fonction rentrante / 42 /. En fait, cette fonction est identique à une fonction DEL (Diffraction d'Electrons Lents) correspondant à des électrons d'énergie E se dirigeant dans la direction -R. C'est là un résultat essentiel déjà remarqué par Mahan. Moyennant certaines approximations (notamment λ_{ee} grand devant la distance interplan), ils montrent alors qu'à partir de l'équation (25) on peut retrouver un modèle à trois étapes. Plus précisément, il a été montré depuis / 43 / que ces approximations étaient valables à partir du moment où $\lambda_{ee} \gg 4$ distances interplans (voir appendice B).

Mais revenons plus particulièrement sur la fonction d'état final. Comme on vient de le voir, la photoémission peut être considérée comme un processus DEL inversé dans le temps et schématisé par la figure 19 :

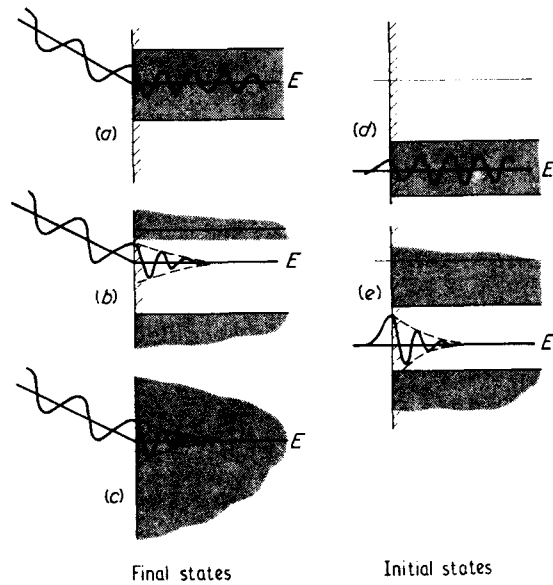


Cette fonction DEL inverse peut s'écrire commodément :

$$\phi_{>}(\vec{\rho}, z, \hat{R}, E) = \sum_n T_n(E) e^{ik_{\perp n} z} f_n(\vec{\rho}, z, \vec{k}_{//}, E)$$

Comme on l'a démontré dans l'appendice A, la partie imaginaire des $k_{\perp n}$ décrit l'atténuation de l'onde n dans le solide. $T_n(E)$ est un coefficient qui rend compte des conditions de raccordement à la surface et donc est l'amplitude de l'onde transmise f_n , onde périodique en $\vec{\rho}$ et en z dans le solide.

Cette nouvelle conception de l'onde finale permet de visualiser les fonctions d'ondes qui interviennent dans des cas précis de photoémission. C'est ce que montre la figure 20 :



c) En guise de conclusion sur les théories à une étape

De toutes ces théories brièvement exposées résulte un point fondamental : quand on se place dans un modèle à un électron - auquel on peut rajouter phénoménologiquement des effets à N-corps -, l'unique étape peut toujours se ramener à une formulation du type règle d'or de Fermi. Ainsi, à des constantes près dépendant de la théorie, on pourra toujours écrire :

$$J(\vec{R}, E) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) e \sum_{i \text{ occupés}} |\langle f | H_1 | i \rangle|^2 \delta(E - E_i - \hbar\omega) \quad (26)$$

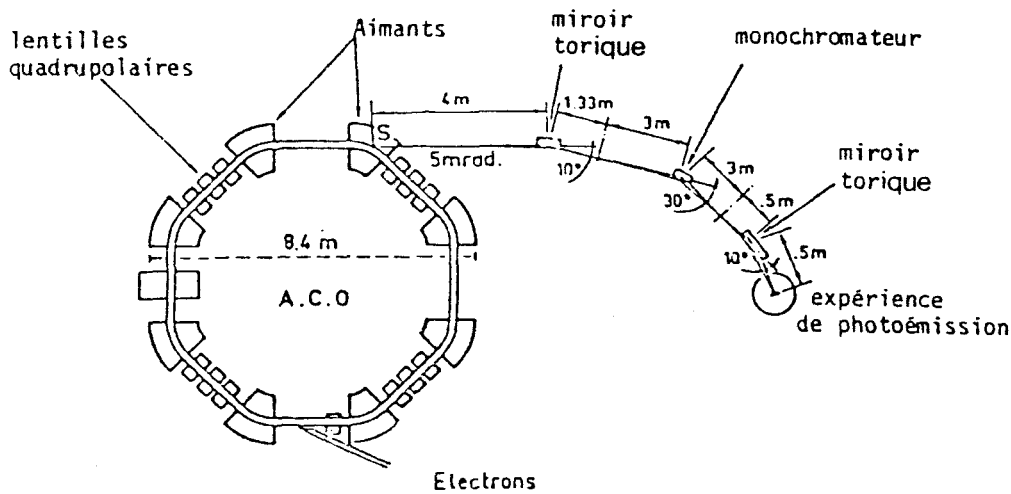
C'est là l'équation de base qui nous servira au Chapitre III, $|f\rangle$ étant un état décrit en théorie des collisions, et $|i\rangle$ un niveau de coeur puisque c'est à ceux-ci que l'on s'intéressera. Notre attention se concentrera donc sur le calcul de l'élément de matrice.

9 - DE LA THÉORIE À LA PRATIQUE

Il ne saurait bien sûr être question de photoémission sans expériences du même nom. Expériences et théories sont intimement mêlées, les secondes ayant été essentiellement développées pour permettre dans un premier temps d'expliquer les premières, et dans un second temps pour fournir les outils nécessaires pour extraire des résultats expérimentaux un maximum d'informations concernant la connaissance profonde de la matière étudiée.

La partie expérimentale du présent travail a été effectuée sur la ligne A_{43} de l'Anneau de Collisions d'Orsay (ACO - Laboratoire LURE) (voir figure 21 pour le schéma de cette ligne). Nous y avons étudié les niveaux 4f de différentes faces de deux métaux de transition de la série 5d : le tungstène et le tantale.

Nous allons dans les paragraphes qui suivent détailler le matériel utilisé.

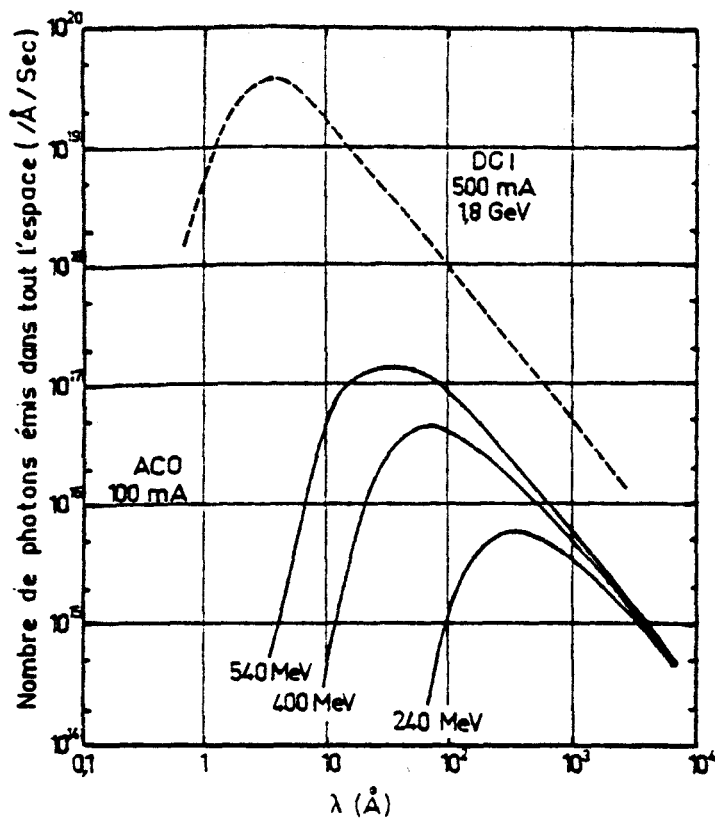


a) La source lumineuse

On sait depuis très longtemps qu'une charge quelconque soumise à un mouvement accéléré émet un rayonnement / 44 /. Dans le cas de particules non relativistes, ce rayonnement est essentiellement dipolaire. Si le mouvement est circulaire, la fréquence du rayonnement est tout simplement égale à la fréquence de rotation de la particule : c'est le rayonnement cyclotron. Lorsque les particules sont relativistes, on a à faire au rayonnement synchrotron qui présente des différences importantes avec le rayonnement cyclotron expliquant sa très grande utilité.

D'abord le spectre du rayonnement ne sera plus constitué d'une seule fréquence ω (fréquence de révolution) mais aussi d'harmoniques espacés de ω/γ (ou $\gamma = \frac{E}{m_0 c^2} = \frac{1}{\sqrt{1 - v^2/c^2}}$). Ici γ étant très grand, on peut

admettre que l'on a un continuum de fréquences. Ce continuum s'étend jusqu'à des fréquences très élevées / 45 / : $\frac{3}{2} \gamma^3 \omega$. Un premier point extrêmement important est donc que l'on a un spectre quasi-continu de rayonnement.

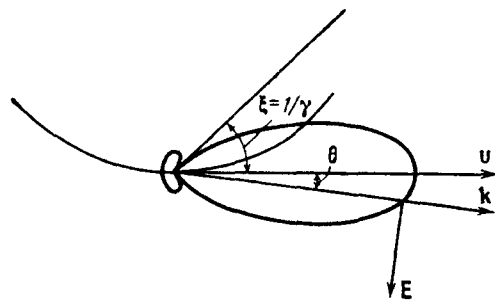
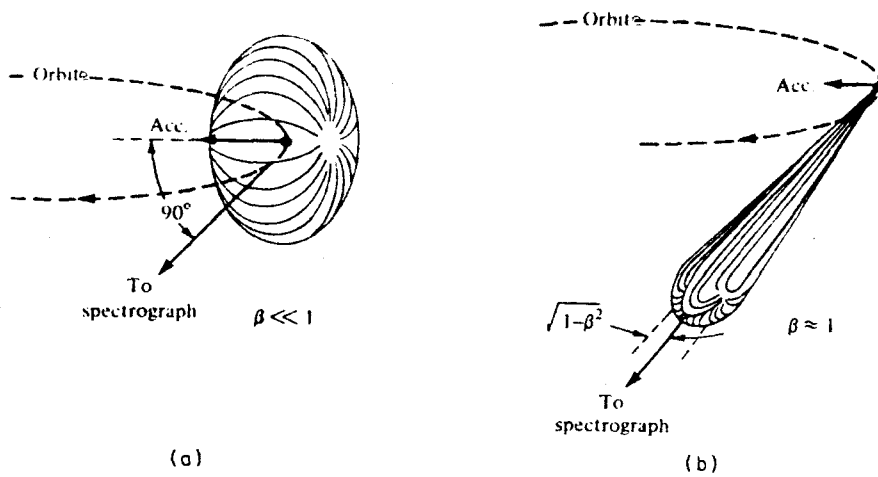


Second point, c'est là une source de haut flux. Les premiers calculs concernant ce paramètre (ou tout au moins la puissance) sont dus à Tomboulian et Hartman / 46 /. En ce qui concerne ACO, le flux est représenté sur la figure 22 due à F. Wuilleumier / 47 /.

Le troisième point remarquable est qu'il s'agit d'une source quasi-punctuelle de photons. Comme le montre la figure 23 tirée de Kunz / 48 /, c'est là une différence essentielle entre ^{le} rayonnement cyclotron (a) et le rayonnement synchrotron (b).

On constate que pour le rayonnement synchrotron, on pourra assimiler assez bien le faisceau d'émission à un cône dont le demi-angle du sommet vaut $1/\gamma$ en radians / 44 /.

La figure 24 montre cette distribution pour une seule charge relativiste. Les légères variations de forme entre (23b) et (24) viennent de ce que dans la première on considère un faisceau entier d'électrons.



Quatrième point important enfin, le rayonnement synchrotron est un rayonnement fortement polarisé de manière elliptique. Les deux composantes de la polarisation ont des intensités bien différentes. La valeur relative de ces intensités dépend de la longueur d'onde, mais la composante essentielle est celle située dans le plan de l'orbite / 44, 49 /. En ce qui concerne ACO on trouvera toutes les caractéristiques dans / 47 /. Ainsi pour une énergie d'électrons de 540 MeV et pour une divergence verticale de 0,1 mrd , on peut atteindre une polarisation à 95 % dans le plan de l'orbite / 50 /. On pourra considérer avec une bonne approximation que le rayonnement synchrotron est polarisé linéairement dans le plan de l'orbite. Ce sont là les caractéristiques importantes du rayonnement synchrotron.

Grâce à un monochromateur décrit de façon détaillée par Thiry / 51 /, commandé depuis peu par ordinateur, on peut sélectionner parmi le quasi-continuum de fréquences que nous fournit ACO, une fréquence bien déterminée. Dans ce monochromateur, la lumière est dispersée par un réseau holographique torique travaillant en incidence rasante dans le domaine des rayons X mous et de l'ultraviolet. Les caractéristiques principales de ce réseau sont les suivantes :

- 600 traits par mm, platiné
- angle d'incidence de 75°
- bras d'entrée de 3 m
- bras de sortie de 3,5 m
- gamme d'énergie des photons variant de 20 à 120 eV
- flux mesuré à la sortie : $2 \cdot 10^{12}$ photons/Å.s à 100 eV avec 100 mA, \bar{a} 540 MeV dans l'anneau

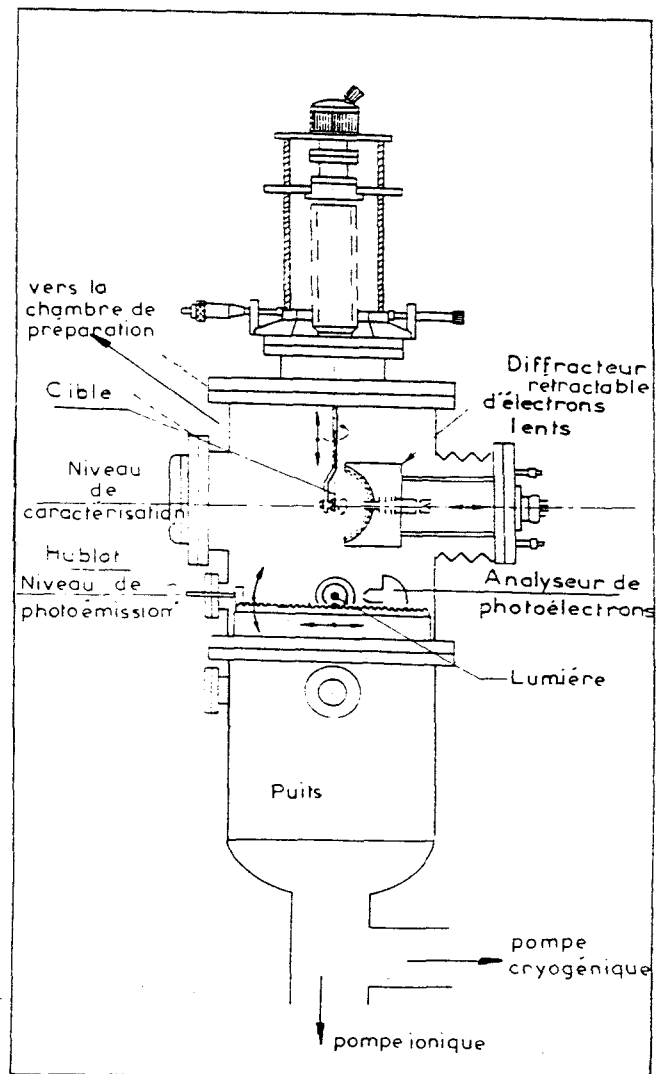
Toutes nos mesures ont été effectuées, quelle que soit la longueur d'onde, en utilisant une bande passante de 100 meV, ceci en ajustant l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie. L'image de la fente de sortie est refocalisée sur l'échantillon placé au centre de l'enceinte expérimentale.

Par orientation de l'échantillon par rapport au faisceau monochromatique incident, on pourra ajuster le polarisation \vec{A} de la lumière par rapport à la normale à l'échantillon. Sachant qu'une polarisation p (\vec{A} perpendiculaire à la surface) favorisera l'émission de surface alors qu'une polarisation s (\vec{A} dans le plan de surface) favorisera plutôt l'émission de volume, on choisit la polarisation en fonction de ce que l'on veut étudier. Pour notre part, nous nous sommes tout le temps placés le plus près possible de la polarisation p théorique.

b) L'enceinte de photoémission

L'enceinte utilisée est schématisée sur la figure 25. L'un des avantages de cette enceinte est la présence d'une chambre de transfert pour prétraiter jusqu'à six échantillons par chauffage et bombardement ionique. De plus, cette enceinte permet une bonne utilisation de la polarisation du rayonnement grâce aux facilités de déplacement de l'analyseur de type

sphérique sur une couronne elle-même mobile autour d'un axe coïncidant avec la direction de la lumière. Cet analyseur a été décrit en détail par C. Guillot / 52 /. Il a été utilisé avec deux réglages différents conduisant à des résolutions globales (analyseur plus monochromateur) de 150 et 250 meV. Il se trouve au même niveau que la lumière qui est donc le niveau de la photoémission (niveau inférieur de l'enceinte). Les photoélectrons analysés sont ensuite multipliés par un channeltron auquel fait suite la chaîne électronique de comptage.



Le niveau du haut est lui réservé au nettoyage et à la caractérisation de la surface (Spectroscopie d'électrons Auger et DEL) qui sont l'objet du paragraphe suivant.

c) Le traitement de l'échantillon

Deux parties peuvent être distinguées dans ce traitement :

- une première partie, effectuée à Saclay par G. Chauvin, B. Villette et P. Valenza, et qui consiste d'abord à découper par électroérosion un disque dans un barreau monocristallin. L'échantillon sera ensuite poli d'abord au papier abrasif (qui provoque l'écrouissage de la face) puis à la pâte diamantée. Après ultime contrôle de l'orientation de la face et de la qualité du polissage à l'aide de diagrammes de Laue (méthode

utilisant la diffraction de rayons X), l'échantillon est soumis éventuellement à un polissage électrolytique (dans un bain adéquat).

- une seconde partie qui s'effectue dans le compartiment supérieur de l'enceinte de photoémission. Elle ne peut être commencée qu'après obtention d'un bon vide (de l'ordre de 10^{-10} Torr). En effet, on peut montrer que le nombre d'atomes ou molécules de masse M arrivant par seconde sur une surface de 1 cm^2 soumise à une pression P et à la température T est donné par :

$$\frac{dN}{dt} = 2.9 \cdot 10^{22} \text{ P.M.T.}$$

Autrement dit, à une pression de 10^{-6} Torr et à température ambiante, un cristal se recouvre d'une monocouche d'azote ($2 \cdot 10^{15}$ atomes/cm²) en 3 secondes !!! Dans le cas du tungstène et du tantale, les contaminants les plus répandus sont le carbone et l'oxygène.

Le traitement des surfaces commence par un bombardement ionique à l'argon qui fait un très bon dégrossissement du décapage de la surface. Malheureusement il perturbe quelque peu la structure de surface et il faut donc procéder assez souvent à un recuit à haute température après le bombardement.

En ce qui concerne le carbone résiduel, la méthode courante est de chauffer l'échantillon sous une pression d'oxygène de 10^{-7} Torr pour faire migrer le carbone vers la surface. On forme alors du CO qui est désorbé par un flash thermique (chauffage extrêmement bref à haute température). Quant à l'oxygène, il est éliminé essentiellement par chauffage. Mais il est souvent nécessaire de chauffer à très haute température, ce qui pose des problèmes parfois quasi-insolubles (ainsi le tantale est particulièrement réputé pour être difficile à nettoyer ... et je ne puis que confirmer cette triste réputation).

Deux méthodes permettent de caractériser l'état de la surface :

- * La spectroscopie Auger, où l'existence d'impuretés se traduit par l'apparition sur le spectre du métal de pics caractéristiques des atomes polluants (à 272 eV pour C et à 510 eV pour O).
- * La diffraction d'électrons lents qui indique si la géométrie de la couche de surface est correcte ou non (en particulier, elle peut mettre en évidence des surstructures d'atomes pollueurs), ou bien si on a une émission diffuse, elle renseigne sur l'existence d'un désordre géométrique.

Lorsque l'échantillon est propre (ce qui peut prendre des jours et des jours), on peut commencer les expériences. C'est là qu'intervient l'ordinateur, chargé d'acquérir, stocker puis ultérieurement traiter les données.

d) Acquisition, stockage et traitement des données

Je renverrai une nouvelle fois au chapitre correspondant de la thèse de C. Guillot / 52 /. Un certain nombre de modifications sont toutefois intervenues depuis lors. Le Tektronix 4051 a laissé la place à un micro-ordinateur Goupil, relié directement à une imprimante, dont la programmation a elle aussi été réalisée par D. Chauveau. De plus, c'est aussi le Goupil qui contrôle désormais le monochromateur de photons.

En ce qui concerne le traitement des spectres de niveaux de coeurs 4f, des améliorations extrêmement importantes à un travail précédent / 53 / ont été effectuées par D. Chauveau.

10 - CONCLUSION DU CHAPITRE

Voici venu le moment de clore ce chapitre que je qualifierai d'introductif. Il doit être considéré comme l'arrière-plan, le cadre au sein duquel les deux chapitres suivantes vont prendre place. C'est en quelque sorte à la fois le mode d'emploi et une large bande du pourtour du puzzle de la photoémission dont les deux chapitres suivants sont deux petites pièces particulières qui, espérons-le, auront la forme requise pour

s'intégrer dans le grand puzzle. C'est là la raison fondamentale pour laquelle ce chapitre a été conçu comme vaste et extensif. L'origine, les principes, les théories de la photoémission y ont été largement détaillés, afin d'avoir constamment présent à l'esprit bon nombre de points fondamentaux sur lesquels nous avons amplement insisté. Certains de ces points d'ailleurs seront essentiels à la compréhension des chapitres qui vont suivre. Enfin, puisque ce chapitre se voulait être un cadre, nous y avons décrit aussi le dispositif expérimental à l'aide duquel nous avons effectué nos expériences. C'est à l'aide de ces outils que nous avons abordé les problèmes qui font l'objet des deux chapitres suivants : étude des profils et de l'anisotropie azimutale des raies 4f du tungstène et du tantale.

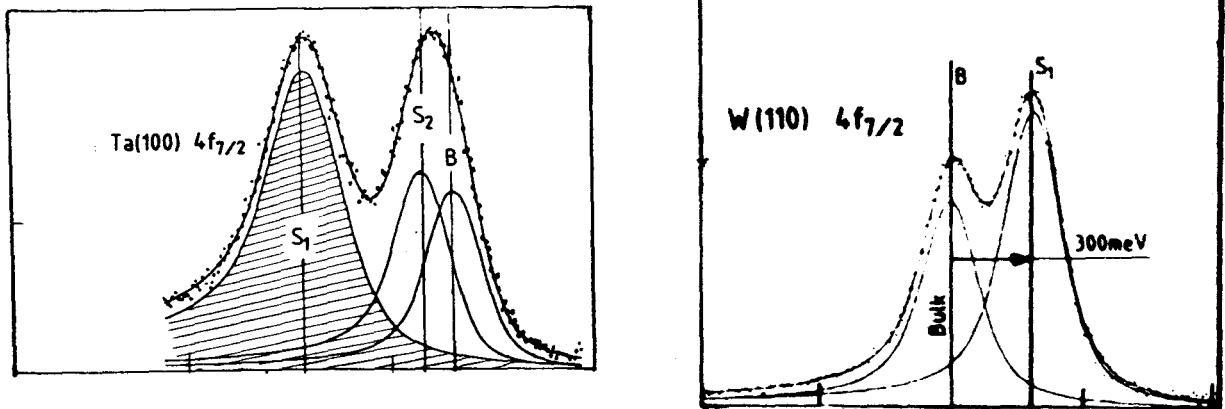
CHAPITRE II

ETUDE DES PROFILS DE RAIES DES NIVEAUX DE COEUR

1 - INTRODUCTION À LA SPECTROSCOPIE DES NIVEAUX DE COEUR

Depuis quelques années, la spectroscopie des niveaux de coeur s'est révélée un instrument incomparable d'étude des solides et de leurs surfaces. A l'origine de ce développement se trouve l'expérience de Hagström et al. / 54 / qui montrait, dans le cas de composés, que l'énergie à laquelle apparaissait le photoélectron de coeur était extrêmement sensible à l'environnement chimique de l'atome émetteur. Cet environnement est aussi modifié lorsque l'électron est émis à partir d'un atome se trouvant à la surface d'un métal. Cette modification étant dans la plupart des cas beaucoup plus faible, on s'attend à des déplacements de niveaux d'un ordre de grandeur inférieur (de l'ordre de quelques dixièmes d'eV). Leur mise en évidence expérimentale demandait, d'une part, une excellente résolution énergétique et, d'autre part, une technique très sensible à la surface. Ce n'est que beaucoup plus tard, avec le développement des expériences utilisant le rayonnement synchrotron, que ces conditions ont pu être réalisées. Ainsi la première expérience montrant sans ambiguïté cet effet fut effectuée par Tran Minh Duc et al. / 55 / qui constataient sur les niveaux 4f de W(110) un décalage entre les énergies de liaison des électrons de coeur suivant que ceux-ci proviennent d'atomes de volume ou d'atomes de surface. L'année suivante, en 1980, l'origine de ces décalages fut expliquée sur le plan théorique indépendamment et par deux approches différentes par Desjonquères et al. / 56 / (voir appendice c) et par Johansson et ses collaborateurs / 57 /. Mieux encore, on constata que conformément aux prédictions théoriques

ce décalage changeait de signe quand on passait du tantale au tungstène et n'était pas toujours limité au plan de surface (figure 26).



Toutefois, les nombreuses études consacrées à ce sujet se sont essentiellement attachées à l'étude de ces déplacements sans trop essayer de tirer parti des informations contenues dans la forme des raies. Ce dernier problème est l'objet du présent chapitre.

Les approches théoriques présentées au chapitre précédent, toutes dans le cadre d'un modèle à un électron, prévoient que le spectre d'un électron de coeur est constitué d'un niveau discret, or on observe un pic qui possède une certaine largeur et est asymétrique (voir figure 26). C'est donc que les effets à N-corps ont une importance cruciale. On peut s'en rendre compte de manière simple en utilisant le langage des théories multielectroniques / 58 /. Dans le cas d'un gaz d'électrons sans interactions, l'évolution de la fonction d'onde de la particule excitée est décrite par un propagateur (ou Fonction de Green) dont la transformée de Fourier $G(k,E)$ vaut $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{E - E_k + i\epsilon}$, où E_k est la valeur propre de l'hamiltonien non perturbé. Le spectre d'excitation est alors donné par $A(k,E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im } G(k,E)$ et vaut donc $\delta(E - E_k)$. C'est le niveau discret dont nous avons parlé tout à l'heure. Si maintenant on prend un système d'électrons en interactions, on peut montrer que la prise en compte de ces interactions peut se faire de manière

très simple en renormalisant l'énergie de la particule dans l'écriture de la fonction de Green, à savoir en ajoutant à l'énergie E_k une "self-énergie" $\Sigma(k,E) = \Delta(k,E) + i \Gamma(k,E)$. D'où $G_1(k,E) = \frac{1}{E - E_k - \Sigma(k,E)}$.

L'introduction de cette self-énergie déforme le spectre : dans le cas particulier où Δ et Γ sont soit petits, soit constants, ce spectre devient une lorentzienne de largeur à mi-hauteur 2Γ et décalée d'une quantité Δ par rapport au niveau initial.

En 1970, Doniach et Sunjic / 59 / ont mis au point une théorie donnant une expression simple des profils de raies qui, outre l'élargissement et le décalage mentionnés plus haut, tient compte aussi d'une asymétrie. Ce type de profil a connu et connaît toujours un grand succès car il permet de reproduire de manière très satisfaisante la majeure partie des expériences faites à ce jour. Remarquons cependant qu'il conduit parfois à des résultats troublants : quelle que soit la face étudiée, la largeur et l'asymétrie du pic de surface de tantale sont bien supérieures à celles du pic de volume alors que rien de tel n'est observé pour le tungstène / 52 /. La valeur de ces grandeurs diffère notablement de celle que l'on peut obtenir à l'aide de la théorie de Doniach-Sunjic, au moins dans le cas de la surface du tantale. Il est donc nécessaire d'aller plus loin. C'est l'objet du présent chapitre où, après avoir détaillé les différents effets qui interviennent sur la forme du profil de raie et discuté le modèle de Doniach-Sunjic, nous présenterons, en approfondissant certaines théories existantes, des calculs plus complets des formes des pics du tantale et du tungstène, et qui se révéleront pouvoir expliquer les différences que nous avons observées. Ces calculs seront ensuite comparés à des expériences que nous avons réalisées spécialement dans ce but sur les niveaux 4f de Ta(100) et de W(100).

2 - AU-DELÀ DU MODÈLE À UN ÉLECTRON

Comme on l'a vu, le modèle à un électron est totalement incapable d'expliquer le profil de raie de coeur obtenu en photoémission. Il est donc nécessaire de faire appel à un certain nombre d'effets à N-corps que nous allons détailler ici et qui vont nous permettre de mieux comprendre ce qui se passe lors de l'excitation du photoélectron.

a) Durée de vie du trou créé

Pour les métaux que nous avons étudiés, le trou 4f a une énergie de liaison inférieure à 100 eV. Dans ce cas le mécanisme prédominant de recombinaison est une désexcitation Auger faisant intervenir deux électrons de valence. La probabilité de cette désexcitation Auger est proportionnelle au carré de l'élément de matrice de transition / 60 / :

$$U = \langle \psi_A^c(1) \psi(2) | \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | \phi_{A,B}^v(1,2) \phi_{A,B}^{v'}(1,2) \rangle$$

où :

$\psi_A^c(1)$ est la fonction ^{d'onde} du trou sur le site A

$\psi(2)$ est la fonction ^{d'onde} de l'électron Auger sortant

$\phi_{A,B}^{v'}$ (1,2) sont les fonctions d'onde des électrons de valences qui participent à la transition. Ceux-ci peuvent être déjà localisés en A (processus intraatomique) ou sur un site voisin B (processus interatomique, moins probable que le précédent).

Il est clair que plus la probabilité de désexcitation Auger est grande, plus la durée de vie du trou sera faible. Supposons l'élément de matrice U constant et que le processus est intraatomique.

Si τ est la durée de vie du trou, alors on a :

$$\frac{1}{\tau} \propto U^2 \int_m^{E_F} \int_m^{E_F} n(E_1) n(E_2) dE_1 dE_2 = U^2 N_e^2$$

où m est le bas de la bande de valence,
et N_e le nombre d'électrons dans cette bande.

Cette durée de vie τ va induire, en raison des relations d'incertitude d'Heisenberg, un élargissement en énergie que l'on supposera donné par une Lorentzienne centrée en E_0 :

$$f(E) = f(E_0) \cdot \frac{\gamma^2}{(E-E_0)^2 + \gamma^2}$$

où $\gamma = \frac{1}{\tau}$ est la demi-largeur à mi-hauteur.

γ n'est alors rien d'autre que la partie imaginaire de la self-énergie du trou de coeur. Toutefois, un article récent d'Almbladh / 61 / amène à relativiser cette dernière affirmation, la désexcitation du trou pouvant être lente comparée à la relaxation des électrons de valence, auquel cas cette relaxation intervient sur le processus. Autrement dit, dans cette hypothèse, la relaxation des électrons de valence va modifier l'élément de matrice de la transition Auger puisqu'il faudra prendre, pour le calculer, des fonctions d'ondes relaxées. Un tel effet se révèle ^{important} en ce qui concerne les niveaux de coeurs du lithium et du sodium.

Pour notre part, pour plus de simplicité, nous utiliserons les calculs de γ faits par McGuire / 62 / dans le cas atomique.

b) Plasmons et écrantage du trou

L'excitation d'un photoélectron par un photon $h\nu$ crée un dipôle électron-trou. Un paramètre essentiel pour discuter de l'écrantage est la vitesse à laquelle le dipôle se sépare. Si l'on suppose le trou fixe (ce qui, pour un trou de coeur, est tout à fait légitime, mais le serait nettement moins si le trou appartenait à une bande de valence), cette vitesse est celle du photoélectron.

Commençons par considérer le cas où le photoélectron s'éloigne lentement.

On peut alors considérer que le potentiel du dipôle est établi de façon adiabatique. Le potentiel créé, les électrons de coeur de l'atome excité vont relaxer. C'est le processus de relaxation intraatomique. Comme l'électron s'échappe très lentement, l'énergie de relaxation ϵ_a va pouvoir lui être communiquée. Les électrons de l'ion, relaxant adiabatiquement, restent dans l'état fondamental correspondant au potentiel instantané. De même, les électrons de conduction vont relaxer autour du dipôle créé de façon adiabatique pour l'écranter - c'est le processus extraatomique - et vont communiquer l'énergie gagnée ϵ_j au photoélectron. Comme tous les

processus se font adiabatiquement, on n'aura pas d'excitation de plasmons. Une autre façon de décrire ce phénomène est de considérer que le trou et le photoélectron sont créés soudainement. Dans ces conditions, il y a apparition de deux champs de plasmons, l'un dû au trou et l'autre au photoélectron. Mais dans la limite adiabatique, ces deux champs de plasmons interfèrent de façon destructive, ce qui est logique puisqu'alors les oscillations collectives se font à peu près en même temps et dans des sens opposés. Le photoélectron donc, au lieu de sortir de l'énergie E_f , sortira à $E_f + \epsilon_0 + \epsilon_i$. Les temps de relaxation et donc d'écrantage sont toujours de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} s (on trouvera une discussion détaillée des problèmes d'écrantage dans les travaux de Noguera et al. / 63 /). Si, par contre, l'énergie cinétique du photoélectron est telle que celui-ci s'échappe nettement plus rapidement que ne durent les relaxations, on sera dans ce que l'on appelle l'approximation soudaine que l'on peut considérer comme valable loin du seuil. Une des conséquences de l'apparition soudaine d'un potentiel est la création de plasmons d'énergie $\hbar\omega_p$. Que ce soient les plasmons intrinsèques (écrantage du trou) ou les plasmons extrinsèques (écrantage du photoélectron), l'énergie d'excitation est la même. Ces deux processus vont avoir pour effet l'apparition de pics satellites distants d'un multiple de $\hbar\omega_p$ du pic de coeur. On pourra avoir aussi excitation de plasmons de surface. Tous ces pics satellites seront bien sûr situés du côté des énergies cinétiques décroissantes. En fait, pour les cas que nous allons étudier ici, les niveaux 4f de W et Ta, on n'aura pas à prendre en compte les plasmons. Prenons le cas de W, pour illustrer ce propos. L'ordre de grandeur de l'énergie de plasmon $\hbar\omega_p$ (~ 25 eV / 33 /) est tel que les pics se situent en dehors de la région exploitée du spectre.

Notons enfin que ces problèmes de relaxation et d'écrantage dans l'approximation soudaine ne donnent pas uniquement lieu à l'excitation de plasmons mais aussi de paires électron-trou, ce qui fera l'objet d'un prochain paragraphe.

c) Effets des corrélations électroniques

Si le couplage V entre le trou de coeur et les niveaux incomplets est suffisamment fort, on peut voir apparaître à côté du pic principal, un satellite à une énergie de liaison plus importante. Historiquement, la

première explication a été celle de Kołani et Toyozawa / 65 /. Celle-ci est la suivante : sous l'effet du potentiel V du trou de coeur créé, un état vide localisé peut être abaissé sous le niveau de Fermi. Si ce niveau reste vide un certain temps, il va lui correspondre un pic satellite (non écranté) situé à une énergie cinétique plus faible que celle du pic correspondant au trou de coeur (écranté). Cette approche a été ensuite quelque peu revue et affinée par Tersoff et al. / 66 /, puis Feldkamp et Davis / 67 / pour le cas du nickel.

Une approche différente, basée sur une analogie d'alliage, a été développée par Tréglia et al. / 68 /. Elle consiste à tenir compte du fait que, pour un métal de transition, un atome peut fluctuer entre diverses configurations d^n pour son état fondamental, chacune ayant un certain poids dépendant du rapport U/W où U est l'interaction de Coulomb entre électrons d et W la largeur de la bande d . Dans le cas où V est grand par rapport à W , chacune de ces configurations peut donner lieu à des transitions optiques et donc à des pics sur le spectre de photoémission. On trouvera une discussion très détaillée de cette approche, appliquée au cas du nickel, dans la thèse de Tréglia / 69 /.

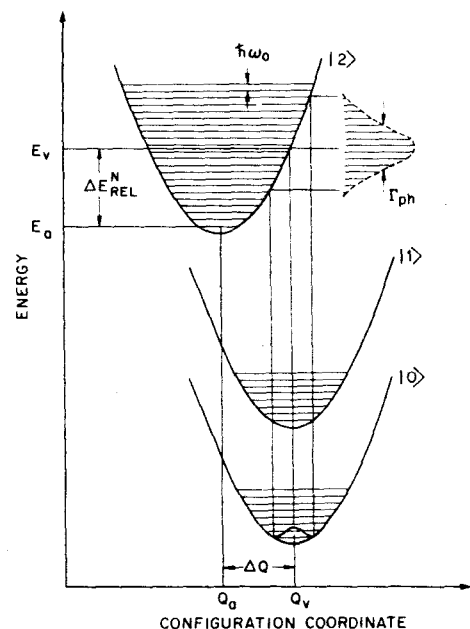
d) Les phonons

On peut distinguer trois sortes d'interactions photoélectron-phonon possibles. L'une est l'interaction du photoélectron avec des phonons existant lors de son trajet dans le solide. Elle a pour effet de faire entrer le photoélectron dans la distribution des électrons secondaires. La seconde source d'excitation de phonons est l'énergie communiquée à l'ion par le photoélectron. Généralement cette énergie de recul est petite ; elle ne devient appréciable que pour des ions légers ou des électrons très énergétiques. La valeur de l'élargissement dû au recul de l'ion a été calculée par Flynn / 71 /. Dans notre travail, où à la fois l'ion est lourd et le photoélectron peu énergétique, on néglige complètement cette source d'élargissement. Le troisième type d'interaction met en jeu les phonons dus à la relaxation des noyaux consécutive à l'apparition soudaine d'un trou de coeur. La distribution énergétique des photoélectrons est obtenue en faisant le produit de convolution d'une gaussienne due aux phonons par la Lorentzienne

résultant de la durée de vie du trou. On peut s'en convaincre d'une manière simple en nous inspirant des discussions de Citrin et al. / 73 /.

Considérons trois états : l'état fondamental $|0\rangle$ d'énergie E_0 , l'état correspondant à l'excitation d'un trou de coeur $|2\rangle$ d'énergie E_2 qui va se désexciter en un état $|1\rangle$ d'énergie E_1 avec $E_0 < E_1 < E_2$. Regardons maintenant le couplage avec le réseau et décrivons-le dans le cas simple du modèle d'Einstein où tous les atomes de masse M vibrent indépendamment les uns des autres à une même fréquence ω_0 . Supposons de plus que les énergies ne dépendent que d'une seule coordonnée Q . Dans l'approximation de Born-Oppenheimer E_0 , E_1 et E_2 deviennent des fonctions de Q que l'on choisira harmoniques. L'excitation du trou déplace la position d'équilibre de l'état $|2\rangle$ de ΔQ par rapport à celle de l'état $|0\rangle$. Ce déplacement ΔQ produit une variation d'énergie $\Delta E_{rel}^N = \frac{1}{2} M \omega_0^2 (\Delta Q)^2$ (voir la figure 27). Il est légitime d'appliquer le principe de Franck-

Condon / 74 / et donc de considérer les transitions électroniques s'effectuant à Q constant (figure 27). Supposons que la durée de vie de $|2\rangle$ soit grande par rapport à $1/\omega_0$; on peut donc considérer l'état $|2\rangle$ comme l'état final. Plaçons-nous d'abord à $T = 0$ K. L'excitation soudaine du trou crée un nombre moyen \bar{n} de phonons. Pour chaque phonon excité, l'électron responsable de l'excitation va perdre une énergie $\hbar\omega_0$. Donc à côté du niveau discret du photoélectron (on a considéré l'état $|2\rangle$ comme l'état final et ce faisant, la durée de vie du trou infinie), on va avoir d'autres niveaux discrets espacés de $\hbar\omega_0$ du côté des énergies cinétiques plus faibles. Si maintenant la température est finie, des phonons déjà existants peuvent se désexciter et communiquer leur énergie au photoélectron. La



distribution de ces pics de phonons est bien connue, c'est une distribution de Poisson qui, dans la limite où \bar{n} est grand devient gaussienne (voir appendice D). A la température T, la largeur s'écrit :

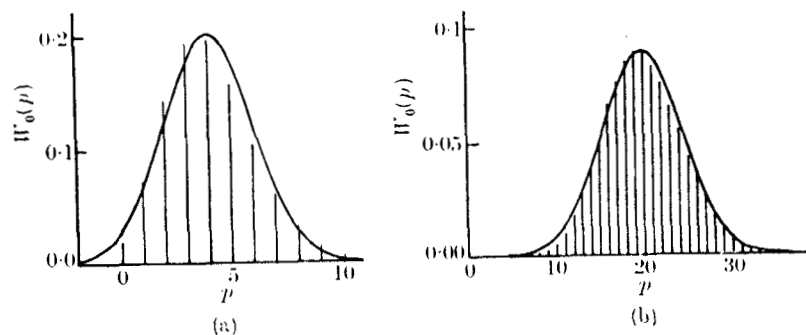
$$\Gamma_{ph} = 2 \sqrt{2 \text{Log } 2 \Delta E_{rel}^N \hbar \omega_0 \coth \left(\frac{\hbar \omega_0}{k_B T} \right)} \quad (27)$$

A T = 0 K, il existe une façon encore plus simple de voir les choses. On sait que la fonction d'onde d'un oscillateur harmonique dans son état fondamental est une gaussienne $\phi_0(Q)$ centrée autour de sa position d'équilibre Q_v (représentée sur la figure 27) :

$$\phi_0(Q) = \left(\frac{M\omega_0}{\pi \hbar} \right)^{1/4} \exp \left[- \frac{M\omega_0}{2 \hbar} (Q - Q_v)^2 \right]$$

Quand on fait une transition verticale, il faut tenir compte des fluctuations de position de l'oscillateur. La distribution résultante pour l'état final est donc une gaussienne en supposant l'écartement entre les niveaux de phonons $\hbar \omega_0$ faible.

On voit donc qu'à partir d'arguments simples, il est possible de comprendre de manière phénoménologique l'élargissement gaussien du spectre de niveau de coeur dû aux phonons. On peut se demander quelle est la limite de validité de cette approximation. Ce point a été élucidé par Kiel / 75 / qui a montré que dès que $\bar{n} \geq 5$, la distribution est déjà essentiellement gaussienne (voir figure 28).



Notons enfin qu'on obtiendrait des résultats similaires avec un modèle de Debye.

Toutefois, cette analyse simple est contestée par Minnhagen / 70 / dans le cas où la durée de vie du trou et la période des phonons sont comparables ; il prévoit alors un élargissement supplémentaire. Nous supposons être en dehors de ce cas critique. Si, par contre, la durée de vie du trou est grande devant la période des phonons, la lorentzienne tend vers une fonction delta.

e) Les paires électron-trou

Dorénavant, comme nous utiliserons souvent le terme électron-trou, nous le noterons pour alléger l'écriture e^-/t^+ .

Il existe deux mécanismes de création de paires e^-/t^+ : l'un, que l'on négligera, dû aux interactions du photoélectron avec la mer de Fermi lors de son trajet vers la surface, le transformant en électron secondaire. L'autre est lié à l'apparition soudaine du potentiel du dipôle. Il faut toutefois s'entendre sur le terme "soudain" : il se réfère ici aux excitations de paires. Or, lorsqu'on considère des métaux, une énergie infime suffit à exciter un électron de conduction dans le niveau immédiatement supérieur de la bande, c'est-à-dire à créer une paire e^-/t^+ . Ainsi il y aura toujours des excitations de durée de vie quasi-infinie en regard de laquelle la séparation du dipôle pourra être considérée comme soudaine, approximation où la création de paires e^-/t^+ se traduira sur le pic de coeur par des pertes continues du côté des basses énergies cinétiques et qui sont responsables du caractère asymétrique du profil. Ce résultat suggère que l'excitation ne peut jamais se faire de façon totalement adiabatique, ce que le théorème d'orthogonalisation d'Anderson nous permet de démontrer.

En 1966, Hopfield propose la conjecture suivante : les états fondamentaux d'un système électronique avec et sans impureté sont orthogonaux. L'année suivante, à l'occasion de son étude de l'effet Kondo où il cherchait à connaître la réaction d'un gaz de fermions à l'apparition d'une impureté magnétique, Anderson / 76 / en donne la démonstration. Il considère un système

de N fermions dans son état fondamental et montre que si on introduit un potentiel local de portée finie, le nouvel état fondamental a un recouvrement S avec le précédent, tel que $S \leq N^{-\alpha}$, où $\alpha > 0$ est appelé indice de singularité d'Anderson. Ainsi, pour N grand, on peut considérer que le recouvrement est nul. On a par conséquent émission d'excitations de basse énergie dans le continuum et le spectre correspondant présente une singularité en $E^{-1+\alpha}$ au voisinage de l'énergie 0. Il a été montré que :

$$\alpha = 2 \sum_l (2l + 1) \left(\frac{\delta_l}{\pi}\right)^2 \quad (28)$$

où le 2 provient de l'inclusion du spin (qui ne figurait pas dans le calcul d'Anderson) ; δ_l étant le déphasage de l'onde partielle l dû au potentiel V (supposé petit) introduit.

Ce théorème s'applique immédiatement à l'excitation d'un trou de coeur représenté par un potentiel V . Soit $|\phi_0\rangle$ l'état fondamental sans trou, fonction propre de l'hamiltonien H_0 et $|\psi\rangle$ un état propre du système avec trou décrit par $H_0 + V$. Il est clair que les valeurs propres des deux hamiltoniens sont différentes :

$$H_0 |\phi_0\rangle = E_0 |\phi_0\rangle$$

$$(H_0 + V) |\psi\rangle = (E_0 + \Delta E) |\psi\rangle$$

On peut alors facilement voir que $\Delta E = \frac{\langle \phi_0 | V | \psi \rangle}{\langle \phi_0 | \psi \rangle}$. Puisque $|\psi\rangle$ est l'état

fondamental du système avec trou, le théorème d'Anderson implique $\langle \phi_0 | \psi \rangle = 0$ et donc $\Delta E = \infty$ ce qui est absurde. Une conséquence directe du théorème d'Anderson est donc que la création d'un trou laisse le système dans un état excité. En d'autres termes, on a création de paires e^-/t^+ et le coefficient α en mesure l'importance. Toutefois, la création de celles-ci ne sera conséquente que si le dipôle e^-/t^+ apparaît de façon soudaine (si le potentiel apparaît de façon adiabatique, il est écranté au fur et à mesure et donc, globalement, on peut considérer qu'il a une valeur plus faible. Mais d'après

la définition des déphasages, si V est plus faible, δ_j l'est aussi et donc α . La limite $\alpha = 0$ correspond à l'absence de pertes). Le photoélectron a perdu de l'énergie avec laquelle ont été excitées les paires e^-/t^+ ; il apparaîtra donc sur le spectre à des énergies cinétiques inférieures.

Enfin, on parle souvent à propos du théorème d'Anderson de "catastrophe infrarouge". On en verra le pourquoi un peu plus en détail dans le paragraphe suivant, cependant on peut déjà dire que lorsque l'énergie des paires e^-/t^+ devient infinitésimale, le nombre de paires que l'on crée tend vers l'infini, et ce même pour une valeur finie de l'énergie perdue par le photoélectron par les excitations. C'est ce que l'on entend par "catastrophe infrarouge".

f) Echelles de temps en photoémission de coeur

Il est bon avant de terminer ce paragraphe sur les effets à N-corps d'avoir une idée du temps nécessaire à leur mise en oeuvre. C'est le but du tableau suivant inspiré de Gadzuk / 72 /.

<u>Temps (s)</u>	<u>Processus</u>
$\leq 10^{-17}$	Transition optique (*) Sortie de l'électron des limites de l'atome (**)
10^{-16}	Création de plasmons
10^{-15}	
10^{-14}	Réponse des paires e^-/t^+ au potentiel
10^{-13}	Phonons
10^{-12}	
	Auger CVV (Coeur-Valence-Valence)

(*) probablement $< 10^{-20}$ s.

(**) $3 \cdot 10^{-17}$ s pour un électron d'énergie cinétique 65 eV émis par un atome de tungstène.

Ces chiffres permettent de préciser la validité de certaines approximations :

- la sortie de l'électron des limites de l'atome est à peu près 10 fois plus rapide que la mise en place du processus d'écrantage. C'est un assez bon argument en faveur de l'approximation soudaine.
- la durée de vie du trou est grande devant le temps d'écrantage : il faudra donc prendre des fonctions de valence relaxées dans le calcul de l'élément de matrice Auger qui va donner lieu au comblement du trou. Les remarques d'Almbladh / 61 / sont donc justifiées.
- la transition optique étant extrêmement brève, on pourra considérer qu'elle se fait sans que l'atome ait eu le temps de se déplacer (approximation de Franck-Condon).

g) Conclusion

Nous voyons donc que l'élargissement des raies de niveaux de coeur peut avoir de multiples origines. Dans notre travail, nous nous sommes limités aux mécanismes faisant intervenir les phonons et les paires e^-/t^+ qui nous paraissent les plus importants. Nous allons montrer dans le paragraphe suivant qu'ils peuvent être traités à l'aide du même formalisme.

3 - L'APPROCHE D'HOPFIELD

Dans un article discutant certaines conséquences du théorème d'Anderson, Hopfield / 77 / a présenté une approche simple pour étudier la réponse des paires e^-/t^+ et des phonons à l'excitation du système par des rayons X. Cet article est malheureusement tombé un peu dans l'oubli, et ce sont Wertheim et Citrin / 78 / et Wertheim et Walker / 97 / qui ont à nouveau attiré l'attention sur l'approche d'Hopfield et fait comprendre ce qu'elle avait de fondamental dans la compréhension physique des phénomènes. On y trouve aussi en germe toutes les théories ultérieures, beaucoup plus sophistiquées, tant au sujet des phonons que des paires e^-/t^+ .

a) Les phonons

Considérons un trou de coeur et supposons que le couplage avec les déplacements atomiques soit linéaire. Si on appelle a_ν^+ et a_ν les opérateurs et d'annihilation de phonons de mode ν , l'hamiltonien de phonons s'écrit :

$$H = \sum_{\nu} \hbar \omega_{\nu} a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu} + \sum_{\nu} B_{\nu} (a_{\nu}^{\dagger} + a_{\nu})$$

où B_{ν} est la constante de couplage au premier ordre.

On a négligé l'énergie de point zéro et l'interaction possible entre bosons (modèle des bosons indépendants). Supposons de plus que le couplage B_{ν} est faible.

En réponse à une excitation soudaine, chaque oscillateur va donc réagir indépendamment, Avec une probabilité $(B_{\nu}/\hbar\omega_{\nu})^2$ d'être promu dans son premier état excité et une probabilité $1 - (B_{\nu}/\hbar\omega_{\nu})^2$ de rester dans son état fondamental.

Le nombre moyen de phonons émis est alors :

$$\bar{n} = \sum_{\nu} \left(\frac{B_{\nu}}{\hbar\omega_{\nu}} \right)^2$$

Comme les modes de phonons sont indépendants, chacun va donner naissance à un spectre :

$$f_{\nu}(E) = \left[1 - \left(\frac{B_{\nu}}{\hbar\omega_{\nu}} \right)^2 \right] \delta(E) + \left(\frac{B_{\nu}}{\hbar\omega_{\nu}} \right)^2 \delta(E - \hbar\omega_{\nu})$$

Pour avoir le spectre total, il faut faire la convolution de tous ces $f_{\nu}(E)$. Aussi est-il commode de passer par une transformation de Fourier, la convolution se transformant alors en un produit de fonctions temporelles. La transformée de Fourier de $f_{\nu}(E)$:

$$f_{\nu}(t) = \int f_{\nu}(E) e^{-iEt} dE$$

se calcule facilement :

$$f_{\nu}(t) = 1 + \left(\frac{B_{\nu}}{\hbar\omega_{\nu}}\right)^2 (e^{-i\hbar\omega_{\nu}t} - 1) \quad \text{et } f(t) = \prod_{\nu} f_{\nu}(t)$$

On peut donner de $f(t)$ une forme plus compacte en utilisant le fait que B_{ν} est faible. Ce qui permet d'écrire :

$$f(t) = \exp \sum_{\nu} \left(\frac{B_{\nu}}{\hbar\omega_{\nu}}\right)^2 (e^{-i\hbar\omega_{\nu}t} - 1) \quad (29)$$

L'élargissement dû aux phonons est finalement obtenu par transformation de Fourier inverse :

$$f(E) = \frac{1}{2\pi} \int e^{iEt} f(t) dt$$

b) Les paires électron-trou

En introduisant C_k^+ et C_k les opérateurs de création et d'annihilation d'électrons d'énergie E_k , l'hamiltonien s'écrit :

$$H = \sum_k E_k C_k^+ C_k + \sum_k \sum_{k'} V_{kk'} (C_k^+ C_{k'} + C_k^+ C_k) \quad \text{où } V_{kk'} = \langle k|V|k' \rangle$$

V étant la perturbation due à la création du trou.

Son propos étant essentiellement heuristique, Hopfield simplifie le problème au maximum. Il suppose que seuls des états s proches du niveau de Fermi interviennent et que les éléments de matrice correspondants sont constants et ont pour valeur V_0 . On va donc se limiter à des excitations petites. Ce qui permet de supposer la densité d'état constante et égale à $n(E_F)$ puisque les électrons excités sont proches du niveau de Fermi. Pour limiter les excitations, on introduit une énergie de coupure E_c . L'énergie des excitations de paires e^-/t^+ varie donc entre 0 et E_c .

Comme dans le cas des phonons, la probabilité d'une excitation d'énergie E est donnée par $\left(\frac{V_0}{E}\right)^2$. La densité de paires e^-/t^+ d'énergie E valant quant à elle : $E n^2(E_F)$. C'est en quelque sorte une densité d'états jointe.

Le nombre moyen de paires e^-/t^+ excitées est alors :

$$\bar{n} = v_0^2 n^2(E_F) \int_0^{E_C} \frac{dE}{E}$$

\bar{n} diverge de façon logarithmique (à cause de la borne inférieure d'intégration). C'est la "catastrophe infrarouge".

Il n'en est pas de même pour l'énergie moyenne d'excitation qui elle reste finie et est donnée par :

$$E = \int_0^{E_C} \left(\frac{v_0}{E}\right)^2 \cdot E \cdot n^2(E_F) \cdot E dE = v_0^2 n^2(E_F) \cdot E_C$$

Comme pour les phonons, le spectre d'excitation est obtenu par convolution des spectres discrets d'excitation d'énergie E_i :

$$f_i(E) = \left(1 - \frac{v_0^2}{E_i^2}\right) \delta(E) + \left(\frac{v_0}{E_i}\right)^2 \delta(E - E_i)$$

Par analogie avec l'équation (29), on obtient :

$$f(t) = \exp \left[\sum_i \left(\frac{v_0}{E_i}\right)^2 (e^{-iE_i t} - 1) \right]$$

soit en remplaçant par une intégrale :

$$f(t) = \exp \left[v_0^2 n^2(E_F) \int_0^{E_C} (e^{-iE't} - 1) \frac{dE'}{E'} \right]$$

et donc :

$$f(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} \exp \left[v_0^2 n^2(E_F) \int_0^{E_C} (e^{-iE't} - 1) \frac{dE'}{E'} \right] dt \quad (30)$$

$$\text{Posons : } v_0^2 n^2(E_F) = A$$

Hopfield montre alors que l'on peut ramener cette équation à :

$$f(E) \propto \frac{1}{E^{1-A}}$$

On retrouve donc la forme mathématique suggérée par Anderson.

Voyons maintenant le rapport entre le coefficient A de Hopfield (qui n'a considéré que des ondes s) et celui d'Anderson.

Les paires e^-/t^+ proviennent de l'écrantage du trou par les électrons de conduction. Si δ_l est le déphasage subi par une onde partielle d'électron de conduction, on peut lui associer une charge d'écran partielle q_l . En écrivant la règle de somme de Friedel / 79 / :

$$Z = \sum_l 2(2l+1) \frac{\delta_l}{\pi} = \sum_l q_l$$

avec ici $Z = 1$ puisqu'on écrante un trou.

On voit que l'on peut écrire :

$$\alpha = \sum_l \frac{q_l^2}{2(2l+1)}$$

le dénominateur étant simplement la dégénérescence d'orbitale et de spin.

Le potentiel du trou étant attractif pour l'électron, les δ_l sont positifs et $0 < q_l < 1$.

D'où $\frac{q_l^2}{2(2l+1)} < q_l$ et par suite :

$\alpha < 1$

α est donc une somme de carré des charges partielles pondérées par des dégénérescences. Mais l'effet du potentiel attractif du trou V_0 sur une électron de conduction est d'abaisser son énergie de façon à créer une charge d'écran $Y_0 n(E_F)$. Ainsi, au spin près, le coefficient A d'Hopfield

est égal au carré de la charge d'écran de la bande s, et c'est le premier terme du coefficient d'Anderson.

On verra ultérieurement que pour une valeur de l donnée ce rapport étroit entre A et α se généralise puisque l'on pourra écrire :

$$\alpha = \sum_{i=1}^{2l+1} V_{ii}^2 n_i^2(E_F)$$

où i représente les orbitales et $n_i(E_F)$ une densité d'états partielle au niveau de Fermi.

Si maintenant on prend un modèle plus réaliste avec des éléments de matrice et des densités d'états d'électrons qui ne sont plus constants mais dépendent de l'énergie d'excitation E, (30) se généralise sous la forme :

$$f(E) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} \exp\left[\int_0^{\infty} \frac{A(E)}{E} (e^{-iEt} - 1) dE \right] dt \quad (31)$$

où l'on a supprimé l'énergie de coupure puisqu'on n'a plus besoin de se limiter au voisinage du niveau de Fermi.

On a ainsi obtenu d'une manière très simple l'équation fondamentale retrouvée à l'aide d'un formalisme très compliqué - mais de façon plus rigoureuse - par Mahan / 80 /.

4 - LE MODÈLE DE DONIACH-SUNJIC

En 1970, Doniach et Sunjic / 59 / ont proposé un modèle par l'étude pour des métaux qui depuis a connu un énorme succès. L'hypothèse de base du modèle est de ne considérer que le trou de coeur et son interaction avec le liquide de Fermi. En particulier sont négligées toutes les interactions entre le photoélectron supposé rapide et les autres électrons du métal. Le cadre dans lequel est développé ce modèle est celui de la théorie dite MND (Mahan / 81 /,

Nozières et De Dominicis / 82 /) qui s'attachait à étudier la singularité (due aux pertes e^-/t^+) observée au seuil d'absorption des rayons X. Le formalisme utilisé est d'ailleurs fortement inspiré de celui de Nozières et De Dominicis / 82 /. Signalons toutefois que dans / 59 / les effets de spin sont omis et qu'en conséquence l'indice α diffère d'un facteur 2 de celui d'Anderson.

Dans ce modèle, seuls deux phénomènes interviennent : la création de paires électron-trou et la durée de vie du trou de coeur. On a déjà vu au paragraphe 2a la fonction spectrale due à ce dernier effet ; en la normalisant, on obtient :

$$I_t(E) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{E^2 + \gamma^2}$$

où γ est la demi-largeur à mi-hauteur ($I_t(E)$ est centrée en 0 pour plus de simplicité).

D'autre part, les pertes e^-/t^+ donnent une fonction de perte proportionnelle à $\frac{1}{E^{1-\alpha}}$.

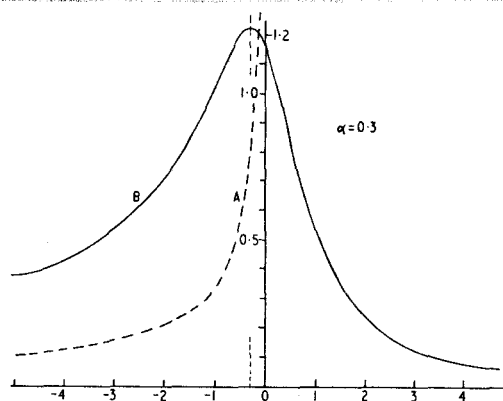
En faisant la convolution des deux, on obtient le résultat de Doniach et Sunjic :

$$I(E) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos \left[\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \arctg \left(\frac{E}{\gamma} \right) \right]}{\pi (E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \quad (32)$$

où Γ est la fonction gamma.

On a représenté sur la figure 29 cette fonction $I(E)$ pour $\alpha = 0.3$. Plusieurs choses sont à noter à propos de cette fonction :

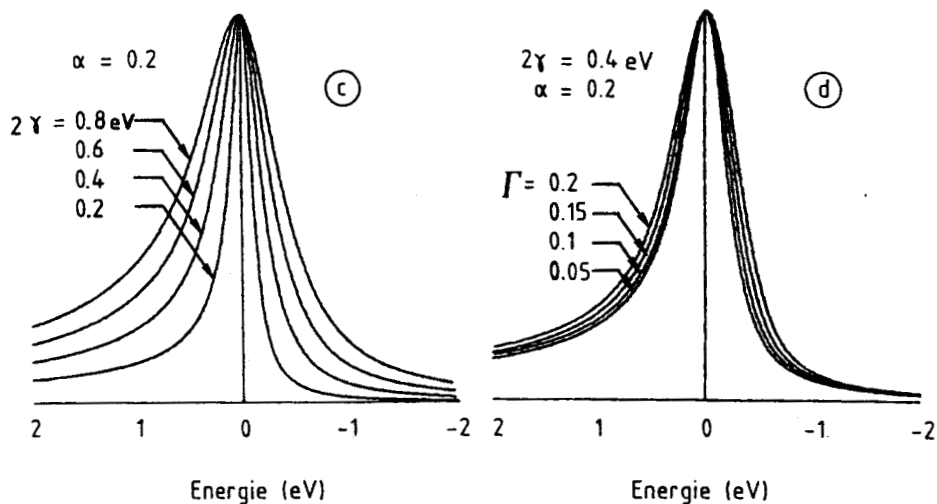
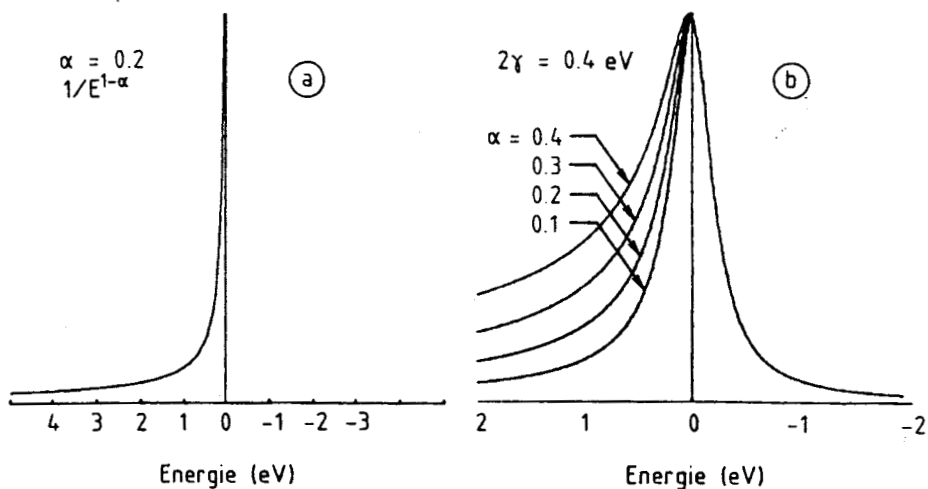
- si $\alpha = 0$, on retrouve la lorentzienne $I_t(E)$. α détermine donc l'asymétrie et γ la largeur (figures 30b et 30c).



- si $\alpha \neq 0$, son maximum est décalé vers les énergies de liaison plus grandes par rapport au pic delta. Doniach et Sunjic ont calculé ce décalage et trouvé :

$$\Delta E = \gamma \cotg \left(\frac{\pi}{2 - \alpha} \right)$$

Son ordre de grandeur est petit (\sim quelques dizaines de meV).



Par ailleurs, l'utilisation de $I(E)$ pour reproduire les spectres expérimentaux conduit à faire une convolution avec une gaussienne instrumentale de largeur Γ (dans laquelle, en fait, on incorpore les effets de phonons). L'influence sur le profil des différents paramètres est représentée sur la figure 30.

Ce modèle de Doniach-Sunjic donne généralement de bons résultats dans la reproduction des spectres expérimentaux.

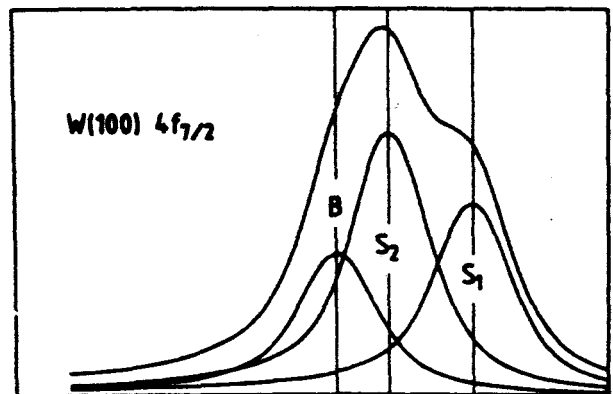
La figure 31 montre l'exemple d'une décomposition, puis reconstruction, d'un spectre expérimental des niveaux $4f_{7/2}$ de W(100). Le pic noté S_2 correspond à la première sous-couche qui est intermédiaire entre le plan de surface et un plan de volume et est donc compris entre celui du volume (B) et celui de la surface (S_1).

L'une des hypothèses de base du modèle est la création soudaine du trou du fait de l'énergie cinétique importante du photoélectron. Gadzuk et Sunjic / 83 / ont étendu l'analyse de Doniach-Sunjic en supposant que pour un photoélectron plus lent on pouvait traiter le problème par un potentiel du trou apparaissant de façon plus progressive :

$$V_t(\vec{r}, t) = \begin{cases} 0 & \text{si } t \leq 0 \\ V_t(\vec{r}) (1 - e^{-\eta t}) & \text{si } t \geq 0 \end{cases}$$

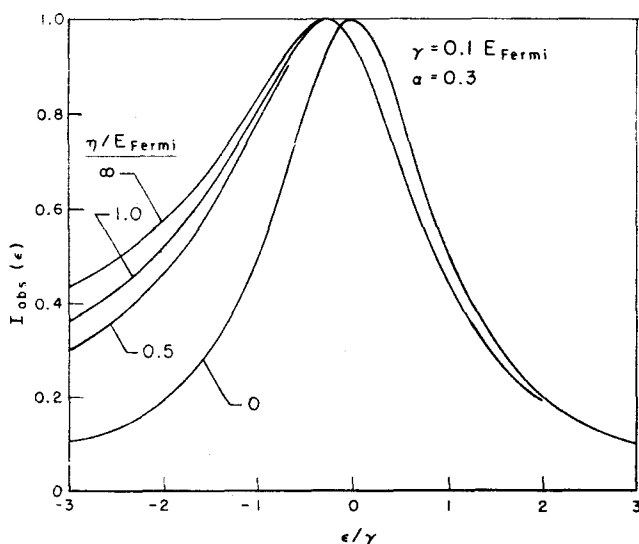
En première approximation, ils prennent :

$$\eta \sim \frac{\text{vitesse de l'électron excité (loin du trou)}}{\text{portée du potentiel écrané}}$$



Si $\eta \rightarrow \infty$, on retrouve le modèle de Doniach-Sunjic, et si $\eta \rightarrow 0$ on retrouve la lorentzienne du trou.

La formule obtenue est compliquée mais l'influence essentielle de η se fait ressentir sur l'asymétrie du profil, celle-ci diminuant avec η comme le montre la figure 32 due à Gadzuk et Sunjic.



Ces deux modèles ont toutefois une grosse lacune due à leur hypothèse de départ : ils excluent a priori un certain nombre de phénomènes comme les plasmons et les corrélations électroniques.

Notons que ce modèle de Gadzuk-Sunjic a été critiqué par Noguera et al. / 63 /. Ils ont montré en effet que la prise en compte du photo-électron ne se ramenait pas toujours à introduire un potentiel phénoménologique et dépendant du temps du seul trou.

D'autre part, γ et surtout α sont considérés comme des paramètres ajustables permettant de reproduire l'expérience (même si en théorie sa définition pourrait permettre de calculer α).

Comme nous l'avons déjà signalé dans le premier paragraphe de ce chapitre, on a constaté des "anomalies" entre les paramètres α et γ des pics de surface et de volume des niveaux $4f_{7/2}$ de Ta(100) / 64 /. Seules une description plus fine des profils de raie et une meilleure compréhension de la physique qui s'y cache peut permettre d'élucider ces "anomalies". C'est l'objet du paragraphe suivant.

5 - VERS UN MODÈLE PLUS RÉALISTE

L'approche que l'on va développer ici se compose de deux parties : d'abord une étude de l'élargissement dû aux phonons puis une étude de l'influence des pertes e^-/t^+ . La première sera menée dans le cadre de la méthode des bosons indépendants avec un couplage linéaire phonon-trou de coeur, telle qu'elle a été présentée par Hedin / 84 /, Mahan / 85 / et Hedin et Rosengren / 86 / notamment. La difficulté pour les métaux de transition de calculer directement la constante de couplage nous obligera à en faire une évaluation numérique, moyennant une approximation que l'on justifiera, en nous aidant pour cela de la théorie plus phénoménologique mise au point par Flynn / 71 /.

On étudiera ensuite l'influence des pertes e^-/t^+ dans le cadre de l'extension de la théorie MND proposée par Mahan / 80 / et utilisée par Tersoff et al. / 66 / pour expliquer le fameux satellite à 6 eV sous le pic $2p_{3/2}$ du Nickel.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, l'état initial $|\psi_i\rangle$ et l'état final $|\psi_f\rangle$ du système s'écrivent :

$$|\psi_i\rangle = |\varphi_i\rangle |\phi_n\rangle$$

$$|\psi_f\rangle = |\varphi_f\rangle |\phi_m\rangle$$

où $|\varphi\rangle$ est une fonction d'onde électronique,
et $|\phi\rangle$ une fonction d'onde nucléaire.

Si on néglige la dépendance en coordonnées nucléaires de l'élément de matrice de transition (approximation de Condon) celui-ci s'écrit :

$$\langle \psi_f | H_1 | \psi_i \rangle = \langle \varphi_f | H_1 | \varphi_i \rangle \langle \phi'_m | \phi_n \rangle$$

et le photocourant d'énergie ε_f est donné par la règle d'or de Fermi :

$$I(\varepsilon_f) = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_{i,m,n} |\langle \varphi_f | H_1 | \varphi_i \rangle|^2 |\langle \phi'_m | \phi_n \rangle|^2 \delta(\hbar\nu + \varepsilon_i - \varepsilon_f + \hbar\omega_n - \hbar\omega'_m)$$

Introduisons les fonctions spectrales $I^e(\varepsilon)$ et $D(E)$ correspondant aux électrons et aux phonons :

$$I(\varepsilon) = \int I^e(\varepsilon - E') D(E') dE'$$

avec :

$$\begin{cases} I^e(\varepsilon) = \frac{2\pi}{\hbar} e \sum_i |\langle \varphi_f | H_1 | \varphi_i \rangle|^2 \delta(\hbar\nu - \varepsilon + \varepsilon_i) \\ D(E) = \sum_{n,m} |\langle \phi'_m | \phi_n \rangle|^2 \delta(E - \hbar\omega_n + \hbar\omega'_m) \end{cases}$$

On a ainsi réussi à faire apparaître les deux contributions que nous allons étudier séparément.

a) Description de l'élargissement de phonons

α) Le modèle des bosons indépendants

Nous suivrons ici largement l'approche exposée par Hedin / 84 /.

Si l'on suppose le couplage linéaire, l'hamiltonien s'écrit :

$$H = H_0 + V$$

$$\text{avec } \begin{cases} H_0 = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} (a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu} + \frac{1}{2}) \\ V = \sum_{\nu} (B_{\nu} a_{\nu} + B_{\nu}^* a_{\nu}^{\dagger}) \end{cases} \quad (33)$$

où a_{ν}^{+} et a_{ν} sont respectivement ^{les} opérateurs de création et d'annihilation de bosons (la méthode s'applique à n'importe quels bosons, comme des plasmons par exemple, et pas uniquement aux phonons).

Ce modèle est aussi quelquefois appelé modèle de l'oscillateur déplacé. En effet, si on pose :

$$\begin{cases} \tilde{a}_{\nu}^{+} = a_{\nu}^{+} + \frac{B_{\nu}}{\hbar\omega_{\nu}} \\ \tilde{a}_{\nu} = a_{\nu} + \frac{B_{\nu}^{*}}{\hbar\omega_{\nu}} \end{cases} \quad \text{opérateurs qui vérifient bien les relations de commutation de bosons.}$$

on constate que H peut s'écrire :

$$H = \sum_{\nu} \hbar\omega_{\nu} \left(\tilde{a}_{\nu}^{+} \tilde{a}_{\nu} + \frac{1}{2} \right) - \frac{|B_{\nu}|^2}{\hbar\omega_{\nu}}$$

qui est l'hamiltonien d'un oscillateur harmonique simplement déplacé d'une énergie $\frac{|B_{\nu}|^2}{\hbar\omega_{\nu}}$. Nous désignerons désormais l'énergie par ω .

La fonction d'élargissement $D(\omega)$ due au couplage et sa transformée de Fourier $S(t)$ sont reliées par :

$$D(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} S(t) dt$$

On peut montrer que $S(t) = S_0(t) \cdot S_1(t)$

où $S_0(t)$ correspond à la température 0 et $S_1(t)$ à l'élargissement thermique (notons que l'on retrouve là les deux effets discutés au paragraphe 2.d)

Ces deux fonctions sont données par (/ 86 /) :

$$\begin{cases} S_0(t) = \exp \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) \left[i\omega t + e^{-i\omega t} - 1 \right] d\omega \right] \\ S_1(t) = \exp \left[\int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) 2\tilde{n}(\omega) (\cos \omega t - 1) d\omega \right] \end{cases} \quad (34)$$

où $g(\omega)$ est la "fonction de poids" des phonons et $\tilde{n}(\omega)$ la distribution de Bose :

$$\begin{cases} g(\omega) = \sum_{\nu} \left| \frac{B_{\nu}}{\omega_{\nu}} \right|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu}) \\ \bar{n}(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \end{cases} \quad (35)$$

La position du pic à 0 phonon est donnée par :

$$\omega_0 = - \int_{-\infty}^{+\infty} \omega g(\omega) d\omega$$

son poids est $e^{-\bar{n}}$ où \bar{n} est le nombre moyen de phonons (appelé facteur de Huang-Rhys et habituellement noté S dans la littérature)

$$\text{avec } \bar{n} = \int_{-\infty}^{+\infty} (2\bar{n}(\omega) + 1) g(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) g(\omega) d\omega$$

Quand $\bar{n} \rightarrow \infty$, le pic à 0 phonon disparaît et $D(\omega)$ devient une gaussienne (voir appendice D) centrée à l'origine. On peut alors la caractériser complètement par ses premiers moments, μ_0 , μ_1 et μ_2 .

$$\text{Par définition, } \mu_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^i D(\omega) d\omega.$$

On peut montrer facilement (voir par exemple Stoneham / 87 /) :

$$S(t) = \sum_{k=0}^{+\infty} \mu_k \frac{(-i)^k}{k!} t^k$$

$$\text{Donc } \frac{d^n S(t)}{dt^n} = \sum_{k=n}^{+\infty} \mu_k \frac{(-i)^k}{(k-n)!} t^{k-n}$$

$$\text{et } \left. \left(\frac{d^n S(t)}{dt^n} \right) \right|_{t=0} = (-i)^n \mu_n$$

Par suite :

$$\boxed{\mu_n = i^n \left. \left(\frac{d^n S(t)}{dt^n} \right) \right|_{t=0}} \quad (36)$$

Appliquant cette formule, on trouve :

$$\begin{aligned}\mu_0 &= \int_{-\infty}^{+\infty} D(\omega) d\omega = 1 \\ \mu_1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \omega D(\omega) d\omega = 0 \\ \mu_2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 D(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^{+\infty} (2\tilde{n}(\omega)+1) \omega^2 g(\omega) d\omega\end{aligned}\quad (37)$$

μ_0 est la norme de $D(\omega)$, μ_1 son centre de gravité, et la largeur à mi-hauteur W est donnée par la formule classique :

$$W = 2 \sqrt{2 \operatorname{Log} 2} \mu_2 \quad (38)$$

Le seul problème est que pour calculer μ_2 , il faut connaître les constantes de couplage B_v .

Généralement ces quantités sont calculées en utilisant des pseudo-potentiels / 86 / ou de simples potentiels coulombiens / 88 /, ce qui n'est pas adapté aux métaux de transition. Nous serons donc amenés à en faire une évaluation numérique, par comparaison avec les résultats d'une autre théorie ne faisant pas intervenir ces constantes de couplage .

β) La théorie de Flynn

Dans sa théorie, Flynn / 71 / calcule la probabilité normalisée que la création du trou induise une transition de l'état fondamental $|\phi_n\rangle$ des modes du réseau, correspondant à la configuration électronique $|\psi_i\rangle$ (on reprend les mêmes notations qu'au § α) à l'état vibrationnel $|\phi'_m\rangle$, correspondant à la configuration électronique excitée $|\psi_f\rangle$. En toute rigueur, cette probabilité vaut :

$$W_{nm} = |\langle \phi_n | e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_0} | \phi'_m \rangle|^2$$

où \vec{k}_0 est le vecteur d'onde du coeur de masse M_0 et de position \vec{r}_0 , et a son origine dans le recul de l'atome dû à l'excitation du photoélectron. Pour des raisons discutées au paragraphe 2.d, nous négligerons cet effet, W_{nm} devenant :

$$W_{nm} = |\langle \phi_n | \phi_m' \rangle|^2$$

L'élargissement s'écrit alors :

$$D(E) = \langle \sum_m W_{nm} \delta(E - E_m + E_n) \rangle_n$$

où $\langle \rangle$ désigne une moyenne sur les états initiaux.

Ce qui donne la gaussienne (voir appendice D) :

$$D(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \mu_2'} \exp \left[-\frac{(E - \mu_1)^2}{2 \mu_2'} \right] \quad (39)$$

où les μ_i sont les moments de $D(E)$ et $\mu_2' = \mu_2 - \mu_1^2$ est le second moment centré.

La largeur de la gaussienne est donnée par une équation analogue à (38) :

$$W = 2 \sqrt{2 \text{Log} 2 \mu_2'} \quad (40)$$

Mais ici la gaussienne n'est pas centrée en 0 mais en μ_1 .

Comme on l'a vu précédemment, le fait d'avoir pris un couplage linéaire fait que l'hamiltonien se ramène à un hamiltonien d'oscillateurs déplacés. Nous noterons ϵ_ν le déplacement de la position d'équilibre (à un facteur \sqrt{M} près) de l'oscillateur de mode ν . L'état final $|\phi_m'\rangle$ est donc un produit de fonctions d'ondes d'oscillateurs déplacés.

Les moments μ_1 et μ_2' sont donnés par :

$$\begin{cases} \mu_1 = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \omega_{\nu}^2 |\epsilon_{\nu}|^2 \\ \mu_2' = \sum_{\nu} \omega_{\nu}^2 |\epsilon_{\nu}|^2 E_{\nu} \end{cases} \quad (41)$$

où $E_{\nu} = \frac{\hbar \omega_{\nu}}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_{\nu}}{k_B T} \right)$ est l'énergie de vibration associée au mode ν .

Le problème est maintenant de calculer le déplacement ϵ_{ν} sous l'effet de la perturbation due à la création d'un trou de coeur. L'originalité de Flynn est d'avoir traité le problème dans le cadre de la théorie de l'élasticité. Le raisonnement est le suivant .

Lorsqu'un trou de coeur est créé sur un atome de numéro atomique Z , celui-ci est écranté par un électron supplémentaire dans sa couche de valence. On peut alors assimiler l'atome ayant subi la transition atomique à un atome de numéro atomique $(Z+1)$. C'est l'approximation dite du "coeur équivalent" / 89 /. On est donc ramené au problème d'une impureté $(Z+1)$ dans une matrice d'atomes Z , ce qui, du fait des différences de rayon atomique, crée un champ élastique. Pour résoudre le problème, on suppose le milieu infini, approximation qui n'est justifiée que pour un trou de coeur sur un atome de volume.

En notant \vec{u}_i le déplacement élastique de l'atome i dû à l'impureté $(Z+1)$, $\vec{s}_{\nu i}$ le vecteur unitaire de déplacement de ce même atome sous l'effet du mode ω_{ν} et M_i sa masse, ϵ_{ν} peut s'écrire :

$$\epsilon_{\nu} = \sum_i \vec{u}_i \cdot \vec{s}_{\nu i} \sqrt{M_i} \quad (42)$$

Le calcul, développé dans l'appendice E, montre que :

$$\epsilon_{\nu} = \frac{i}{3 q_{\nu}^2} (\vec{q}_{\nu} \cdot \vec{e}_{\nu}) \Delta \sqrt{\frac{M}{N}} \quad (43)$$

où N est le nombre total d'atomes (de masse M) du système

\vec{q}_{ν} est le vecteur d'onde du mode ν

\vec{e}_{ν} est le vecteur polarisation (unitaire) du mode ν

et
$$\Delta = \left(\frac{1 + \sigma}{1 - \sigma} \right) \left(\frac{\delta V}{\Omega} \right) \quad (44)$$

où σ est le coefficient de Poisson de la matrice
 Ω le volume atomique de la matrice
 δV la variation de volume du solide par site d'impureté.

Notons que l'équation (43) implique que seuls les phonons longitudinaux interviennent.

Pour pouvoir calculer μ_2' (équation (41)) il faut connaître la loi de dispersion $\omega_v = f(\vec{q}_v)$. Pour simplifier, Flynn suppose une loi de dispersion unique pour les modes longitudinaux :

$$\omega_v = \frac{2q_D c}{\pi} \sin \left(\frac{\pi q_v}{2q_D} \right)$$

où c est la vitesse longitudinale du son et q_D le vecteur d'onde de coupure de Debye.

On peut alors montrer (appendice E) que le second moment centré s'écrit :

$$\mu_2' = \frac{4 c^2 M \Delta^2}{3 \pi^2 q_D} \int_0^{q_D} E_v \sin^2 \left(\frac{\pi q_v}{2q_D} \right) dq_v \quad (45)$$

Un point intéressant noté par Flynn est que, dans ce cas, la variation en température de μ_2' est très proche de celle de l'énergie de vibration $E_0 = \sum_v E_v$. On verra par la suite que ceci reste vrai quand on prend des courbes réalistes de dispersion de phonons. Dans cette approche, tous les paramètres sont connus : on peut donc faire le calcul pour W et T_a . Malheureusement elle ne se met facilement en oeuvre ^{si} le trou de coeur est créé sur un atome de volume. Or nous voudrions pouvoir traiter également le cas où il est produit sur un atome de surface. Dans ce cas, il faudrait utiliser la théorie de l'élasticité en surface, ce qui est pour le moins

délicat et difficile. Aussi n'utiliserons-nous cette théorie que pour obtenir une évaluation numérique de B_{ν} par comparaison avec la théorie des bosons indépendants. Cette dernière sera ensuite adaptée, moyennant une approximation raisonnable, assez facilement à la surface.

γ) Approche proposée / 90 /

L'expression de μ_2 donnée dans le système (37) peut être réécrite en tenant compte de (35) :

$$\mu_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \sum_{\nu} |B_{\nu}|^2 \delta(\omega - \omega_{\nu}) d\omega$$

Faisons l'approximation de remplacer chaque B_{ν} par une valeur moyenne \bar{B} (ce que nous justifierons par la suite pour W et Ta). On a :

$$\mu_2 = |\bar{B}|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) n(\omega) d\omega \quad (46)$$

où $n(\omega)$ est la densité de modes de phonons sur l'atome qui subit la transition.

Ces densités d'états peuvent être calculées facilement en utilisant la technique des fractions continues / 91 /. Identifiant μ_2 à μ_2' (théorie de Flynn) on va pouvoir obtenir aisément (en vérifiant que ce rapport ne dépend pas de la température) la valeur $|\bar{B}|_{\nu}^2$ en volume :

$$|\bar{B}|_{\nu}^2 = \frac{\mu_2'}{\int_{-\infty}^{+\infty} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) n_{\nu}(\omega) d\omega} \quad (47)$$

Commençons donc par calculer μ_2' avec des courbes de dispersion de phonons et des \vec{e}_{ν} réalistes pour le tantale et le tungstène. Ces courbes de dispersion ont été obtenues avec un modèle de forces centrales dans l'approximation harmonique (voir appendice F). De plus, ces deux métaux étant de structure cubique centrée, on peut limiter le modèle à des constantes de

force β_1 et β_2 entre premiers et seconds voisins. La façon la plus naturelle d'obtenir ces constantes est d'ajuster les courbes de dispersion théoriques aux courbes de dispersion expérimentales. De telles valeurs existent pour le tungstène / 92 /. Malheureusement, il n'y a pas, à notre connaissance, de courbes expérimentales pour le tantale. Nous avons donc déterminé β_1 et β_2 à partir des constantes élastiques compilées par Ducastelle / 93 / en nous plaçant dans la limite du continu (voir appendice F). On obtient alors les équations suivantes :

$$\begin{cases} \beta_1 = \left(\frac{3a}{8}\right) (C_{12} + 3 C_{44}) \\ \beta_2 = \frac{a}{8} (4 C_{11} - C_{12} - 3 C_{44}) \end{cases} \quad (48)$$

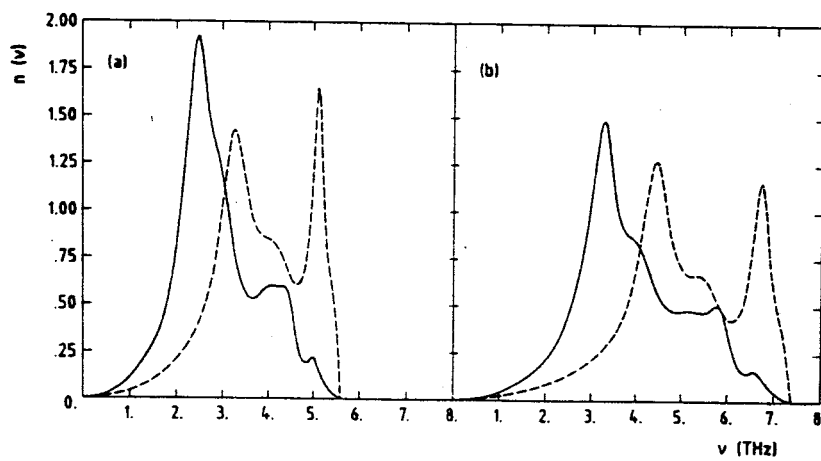
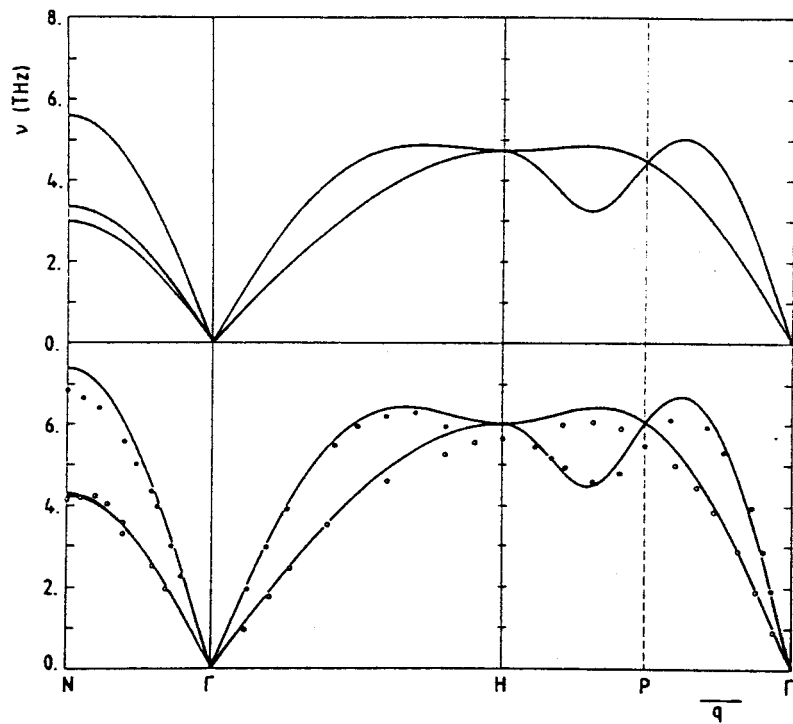
où a est le paramètre de réseau.

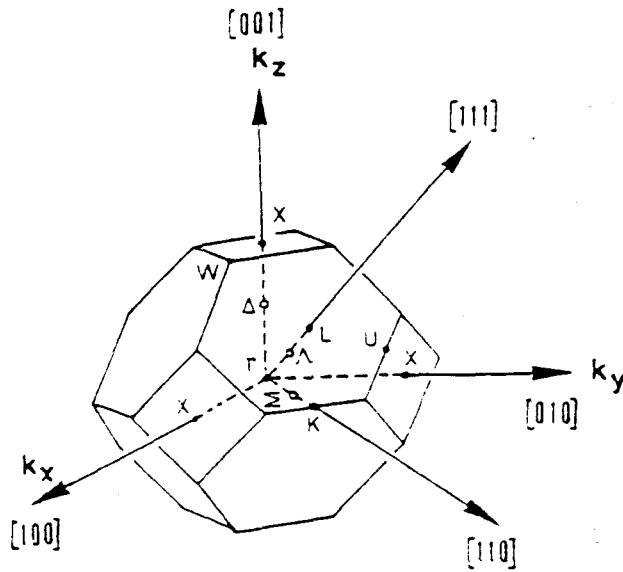
Le tableau 1 présente les données utilisées et les résultats trouvés :

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	β_1/a (*)	β_2/a (*)
Ta	2.61	1.57	0.82	1.51	0.80
W	5.2	2.05	1.61	2.58	1.74

(*) unité : 10^{12} dyn/cm²

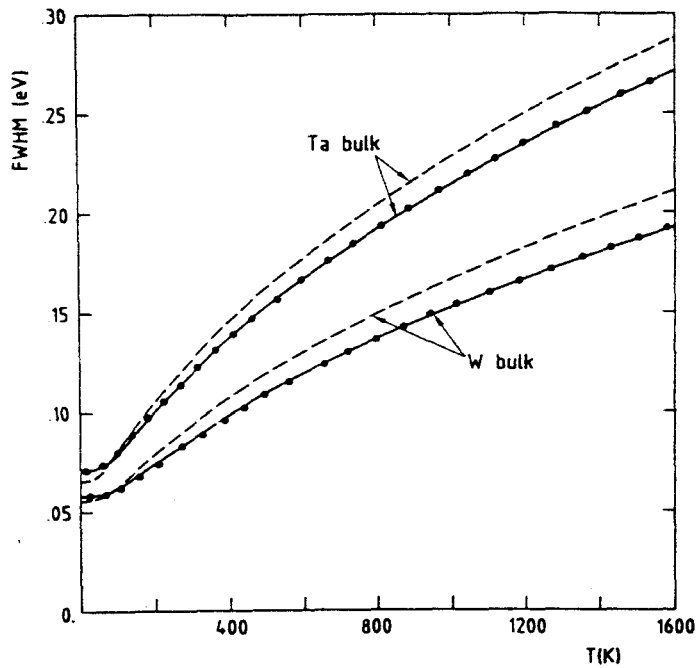
La figure 34 montre les courbes de dispersion théoriques obtenues, suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin repérées sur la figure 33. Elles sont comparées à l'expérience dans le cas du tungstène / 94 /. Les densités d'états correspondantes que nous avons calculées par une technique de fractions continues avec quinze étages exacts sont représentées sur la figure 35. Le problème toutefois pour calculer μ_2 vient de l'intégration sur la zone de Brillouin d'une quantité qui ne s'exprime pas simplement à l'aide d'une densité d'états puisqu'elle fait intervenir à la fois ω_v , \vec{q}_v et \vec{e}_v et que la relation entre ces grandeurs n'est connue





que numériquement. On peut néanmoins lever cette difficulté en remplaçant l'intégration sur la zone de Brillouin par une somme pondérée ^{en des} points représentatifs de cette zone. C'est la technique dite des points spéciaux / 95 /. Pour notre part nous avons utilisé les huit premiers points spéciaux des cubiques centrés, nombre qui s'est révélé être suffisant pour obtenir la précision voulue. La variation de W en fonction de la température est donnée par la figure 36. On constate en particulier que l'élargissement dû aux phonons est assez sensiblement plus important dans le cas du tantale que dans celui du tungstène. Cet effet n'est pas dû à la différence de leurs fréquences maximales de vibration ($\omega_{\max}^W / \omega_{\max}^{Ta} \sim \frac{4}{3}$, voir figure 34) qui conduirait à une variation en sens contraire. En effet, en première approximation, on peut supposer que les densités $n(\omega)$ se déduisent les unes des autres par une simple homothétie dans le rapport des fréquences maximales. Dans ce cas, on voit sur l'équation (41) que W varie dans le même sens que ω_{\max} .

Il s'agit en réalité d'un effet de taille : on a vu dans les équations (44) et (45) que μ_2' était proportionnel à $(\frac{\delta V}{\Omega})^2$ où $(\frac{\delta V}{\Omega})$ est la variation



relative de volume atomique entre l'impureté (Z+1) et la matrice Z et la différence de taille est bien plus grande entre le tantale et le tungstène qu'entre le tungstène et le rhénium / 96 /. C'est ce qu'explique que $\mu_2^{Ta} > \mu_2^W$.

Par ailleurs, nous avons généralisé la propriété constatée par Flynn : les variations de μ_2 en fonction de la température suivent de près celles de l'énergie vibrationnelle E_0 lorsqu'on utilise des courbes de dispersion réalistes. Ainsi on trouve tant pour le tantale que pour le tungstène :

$$W = 2 v_{\max} \sqrt{2 \text{Log}2 \cdot E_0 \left(0.0198 + \frac{38}{T^2 + 10\,000} \right)}$$

$$W \sim 0.4 v_{\max} \sqrt{E_0 \text{Log}2} \text{ pour } T > 200 \text{ K}$$
(49)

les énergies étant exprimées en eV.

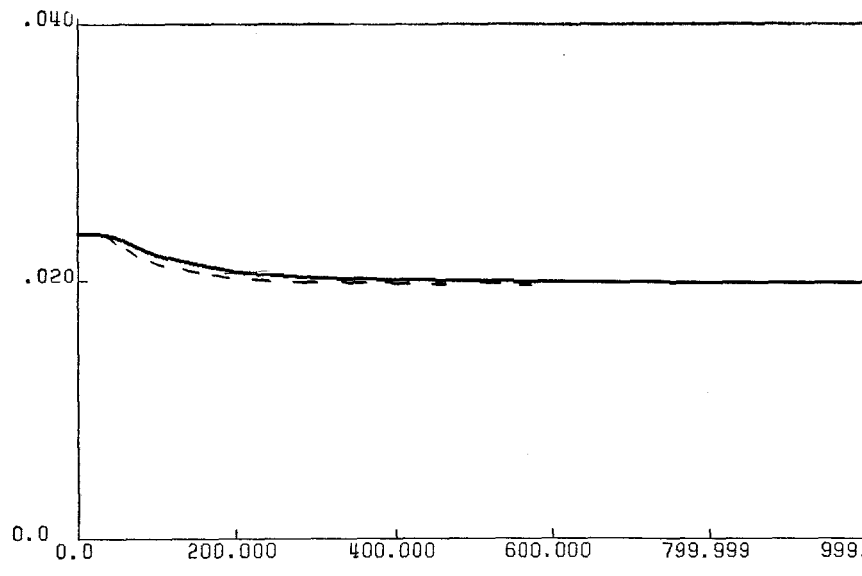
Les points de la figure 36 représentent la largeur à mi-hauteur calculée avec cette approximation.

Venons-en maintenant au calcul de la constante de couplage. La figure 37 montre l'évolution de $|\bar{B}|_V^2$ en fonction de la température. On constate que $|\bar{B}|_V^2$ est à peu près constant dans toute la gamme de température et du même ordre de grandeur que l'énergie de point zéro. Ce qui justifie l'approximation faite en remplaçant B_y par \bar{B} . On peut alors déterminer les valeurs numériques de \bar{B} . On trouve :

$$\bar{B} = 0.038 \text{ eV pour Ta}$$

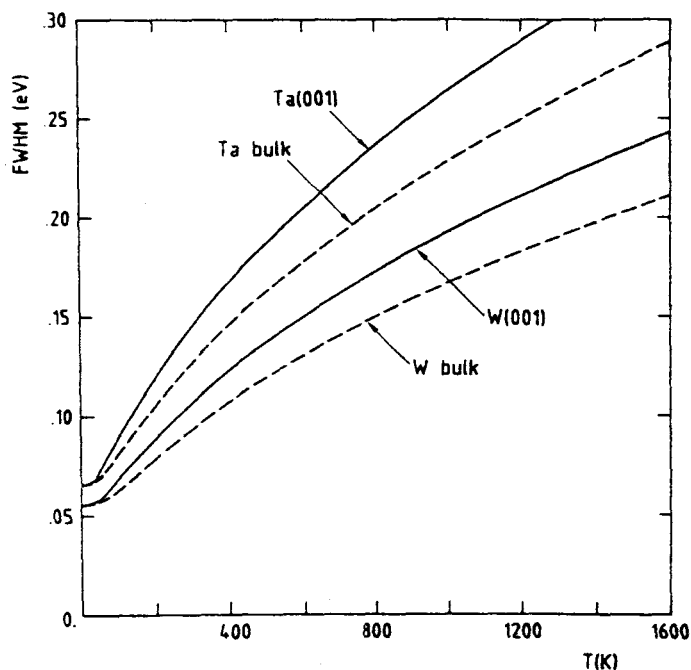
$$\bar{B} = 0.032 \text{ eV pour W}$$

En reportant ces valeurs dans la formule (46), on obtient une seconde approximation de la largeur à mi-hauteur de la gaussienne, représentée en pointillé



sur la figure 36. C'est désormais cette équation (46) que nous utiliserons pour le reste de notre calcul car, comme on l'a déjà dit, le formalisme de Flynn aurait été très difficile à adapter à la surface. Bien sûr, dans le formalisme d'Hedin et Rosengren, on ne sait rien de la possible modification de la constante de couplage en surface. Toutefois, il semble raisonnable de faire l'approximation qu'elle ne diffère pas de celle de volume. Aussi poserons-nous $|\bar{B}|_V^2 = |\bar{B}|_S^2$.

Par rapport au calcul précédent, seule va donc changer dans l'équation (46) la densité d'états $n(\omega)$ qui va maintenant être une densité locale de surface pour le calcul de laquelle la méthode des fractions continues se révèle un outil particulièrement adapté. On voit sur la figure 35 qu'il y a une très nette différence entre les densités de surface (100) et de volume : dans les premières, le poids des modes de basse fréquence est considérablement plus important qu'il ne l'est dans les secondes. On peut donc prévoir que μ_2 est plus grand en surface qu'en volume; c'est ce que l'on constate sur la figure 38 où sont tracées les variations thermiques des largeurs pour



les faces (100) du tungstène et du tantale. Les valeurs correspondant aux températures accessibles facilement à l'expérience, à savoir la température ordinaire et celle de l'azote liquide, sont données dans le tableau 2.

	Bulk		(100) Surface	
	77 K	300 K	77 K	300 K
tantalum	70	130	80	150
tungsten	60	90	60	110

On voit que la variation est plus importante, et notamment à la surface, pour le tantale que pour le tungstène. Toutefois, même si les phonons élargissent plus les pics de surface que ceux de volume, cela ne suffit pas à expliquer le très grand élargissement observé sur les surfaces de tantale ni, bien évidemment, la plus grande asymétrie qui relève des pertes e^-/t^+ . Ces différents problèmes sont résumés dans le tableau 3 tiré de la thèse de Guillot / 52 /, où les paramètres sont ceux de Doniach-Sunjic (avec $\Gamma = 2\gamma$) :

		γ_B	γ_S	α_B	α_S
T A N T A L E	(100)	0.12	0.22	0.02	0.18
	(110)	0.12	0.23	0.02	0.20
	(111)	0.15	0.19	0.06	0.06
T U N G S T È N E	(100)	0.16 0.11	0.16 0.11	0.05 0	0.05 0
	(110)	0.15	0.15	0.05	0.05
	(111)	0.11	0.11	0	0

b) Description des pertes dues aux paires e^-/t^+

L'origine du modèle que nous allons utiliser se trouve dans les travaux de Mahan / 81 /, Nozières et De Dominicis / 82 / qui ont étudié les excitations collectives près du seuil d'absorption X , donnant une solution approchée du spectre (théorie MND). En 1975, Mahan / 80 / a généralisé cette solution approchée à toute l'étendue du spectre d'absorption X . Soit $B(E)$ la contribution des effets multiélectroniques au profil de raie. Si $I_0(E)$ est la forme naturelle de la raie, le profil observé est donné par :

$$I(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(E') I_0(E+E') dE' \quad (50)$$

le spectre de pertes $B(E)$ étant donné par :

$$\begin{cases} B(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iEt} e^{-M(it)} dt \\ M(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(\epsilon)}{\epsilon} (1 - e^{-\epsilon\tau}) d\epsilon \end{cases} \quad (51)$$

ce système est identique à l'équation (31) dérivée par Hopfield.

$\rho(\epsilon)$, qui décrit l'effet des contributions multiélectroniques, est défini par :

$$\rho(\epsilon) = \frac{1}{\epsilon} \sum_{\nu, \nu'} \int_{-\infty}^{E_F} d\epsilon_1 \int_{E_F}^{+\infty} d\epsilon_2 n_{\nu}(\epsilon_1) n_{\nu'}(\epsilon_2) \delta(\epsilon + \epsilon_1 - \epsilon_2) |T_{\nu\nu'}(\epsilon_1)|^2 \quad (52)$$

où ν et ν' sont les indices de spin et d'orbite

$n_{\nu}(\epsilon)$ est la densité d'états locale pour la spin-orbitale ν de l'atome ayant subi la transition

E_F est le niveau de Fermi

$T_{\nu\nu'}$ est un élément de matrice de transition qui décrit la diffusion des électrons par le trou de coeur.

Si V est la matrice du potentiel dû au trou et G la matrice de Green non perturbée, T est donnée par :

$$T = V(I - GV)^{-1} \quad (53)$$

où I est la matrice unité.

Avec ces notations, on a :

$$n_{\nu}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{\nu\nu}(\epsilon) \quad (54)$$

D'un point de vue pratique, il est plus commode de remplacer le système (51) par une équation intégrale équivalente due à Minnhagen / 98 / et Wertheim et Walker / 97 / :

$$EB(E) = \int_0^E B(E') \rho(E-E') dE' \quad (55)$$

Signalons avant d'aller plus loin dans l'analyse que le terme $M(\tau)$ du système (51) est approché. Près du seuil, c'est le terme qui domine le spectre d'excitation. Mahan a fait l'hypothèse qu'il en était ainsi à toute fréquence.

Regardons maintenant de plus près l'équation de $\rho(\epsilon)$ (équation (52)). $\rho(\epsilon)$ est assez similaire à une densité d'états jointe et décrit la transition, sous l'effet du potentiel du trou de coeur, d'un électron situé à une énergie ϵ_1 et d'indice spin-orbite ν vers un état vide d'énergie ϵ_2 et d'indice ν' , c'est-à-dire la création d'une paire e^-/t^+ d'énergie ϵ . On peut alors relier facilement $\rho(\epsilon)$ au coefficient d'Anderson α . En effet / 80 / :

$$\alpha = \rho(0)$$

α décrit donc "l'excitation" d'électrons situés au niveau de Fermi avec une énergie d'excitation nulle. C'est la limite de la "catastrophe infrarouge". La fonction de perte de Doniach-Sunjic correspond à l'approximation $\rho(\epsilon) = \alpha$ (pour $\epsilon < E_F$). Ainsi le modèle de Doniach-Sunjic est un modèle qui ne tient pas compte des structures de la densité d'états de la bande de conduction,

qui est supposée constante, ni de possibles effets de corrélations liés aux variations en énergie de la matrice T. C'est là l'approximation la plus simple que l'on puisse faire.

Toutefois, l'équation (52) nous donne un moyen aisé de calculer l'indice de singularité d'Anderson théorique pour un métal. En y faisant $\epsilon = 0$, il vient :

$$\alpha = \sum_{vv'} n_v(E_F) n_{v'}(E_F) |T_{vv'}(E_F)|^2 \quad (56)$$

Faisons pour commencer l'approximation que l'élément de matrice de transition est constant : on ne tient compte que des effets de densité d'états. C'est le point de vue adopté par Wertheim et Walker / 97 / ^{qui ont effectué des calculs de $B(E)$ pour des densités d'états modèles puis des densités d'états} Réalistes de certains métaux de transition. Ils ont ainsi montré que, par suite de l'intégration intervenant dans l'équation (55), $B(E)$ est peu sensible aux structures de $\rho(\epsilon)$. Pour obtenir un spectre très différent d'un profil Doniach-Sunjic il faudra une fonction $\rho(\epsilon)$ très fortement structurée.

Ici, la seule approximation que nous ferons est de supposer que les éléments de matrice de V sont donnés par :

$$V_{vv'} = V \delta_{vv'} \quad (57)$$

V étant un paramètre que nous déterminerons plus loin.

Notons que si V est petit, $T_{vv'} = V_{vv'}$. L'équation (56) devient alors :

$$\alpha = \sum_v n_v^2(E_F) V^2 \quad (58)$$

résultat déjà énoncé au paragraphe 3.b .

Nous n'aurons pas besoin de faire une telle approximation ici. En effet, pour un atome appartenant soit au volume, soit à la surface (100) d'un cristal cubique centré, G est aussi diagonal. La relation $T = V + VGT$ s'écrit compte tenu de (57) :

$$T_{vv'} = V \delta_{vv'} + V G_{vv} T_{vv'}$$

La matrice T est donc diagonale et :

$$T_{VV} = \frac{V}{1 - V G_{VV}} \quad (59)$$

Dans le cas des métaux de transition, on peut négliger l'écrantage par les électrons s et les possibles transferts s-d. Les seuls électrons de conduction sont alors les électrons d que nous traiterons dans un modèle de liaisons fortes (pour plus de détails voir l'appendice C) en prenant pour base l'ensemble des orbitales atomiques centrées sur tous les sites (xy, yz, xz, x^2-y^2 , $3z^2-r^2$). Les fonctions de Green de W et de Ta ont été calculées par une méthode de fraction continue, avec huit niveaux exacts. Les intégrales de saut ont été données par Trégliat et al. / 99 /. Les densités d'états correspondantes sont représentées sur la figure 39.a (α). Elles ont été calculées en supposant une stricte neutralité de charge à la surface (voir appendice C).

Contrairement à Tersoff et al. / 66 /, nous n'avons pas considéré V comme un paramètre ajustable mais nous l'avons déterminé de façon auto-cohérente à partir de la règle de somme de Friedel / 100 / :

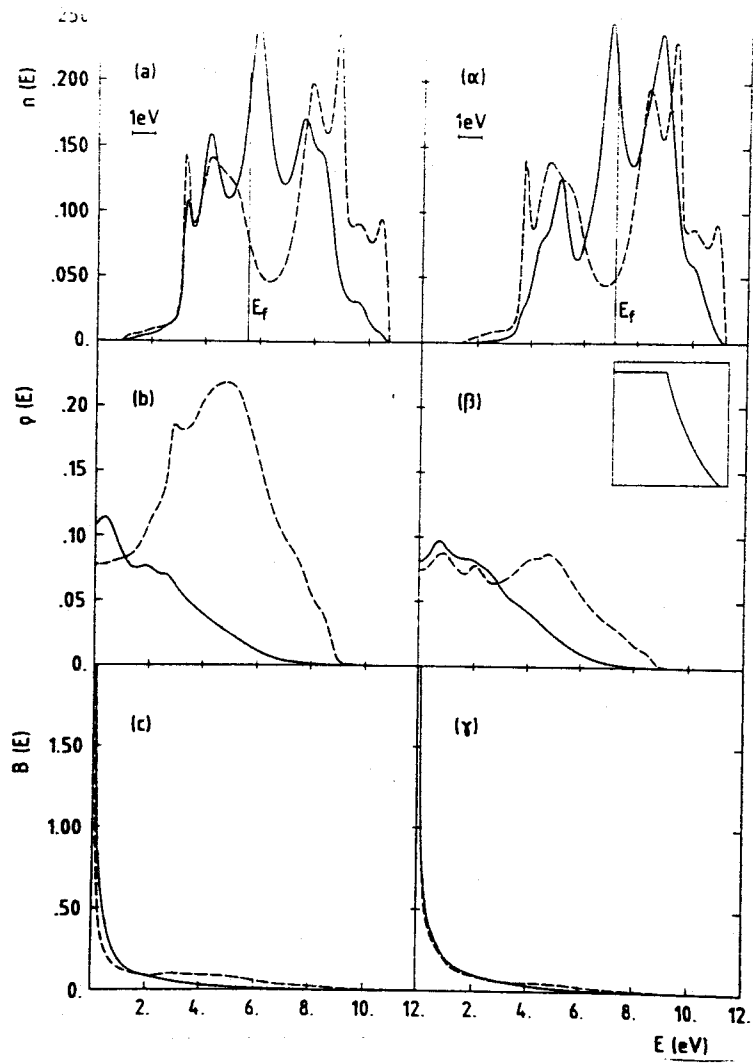
$$\frac{1}{\pi} \delta(E_F) = - \frac{1}{\pi} \text{Arg det} (I - GV) \Big|_{E=E_F} = 1 \quad (60)$$

où δ est le déphasage total ($\delta = \sum_V \delta_V$).

Cette détermination de V est justifiée lorsque l'énergie du photo-électron est faible, ce qui correspond bien à notre cas. Les résultats sont donnés dans le tableau 4 :

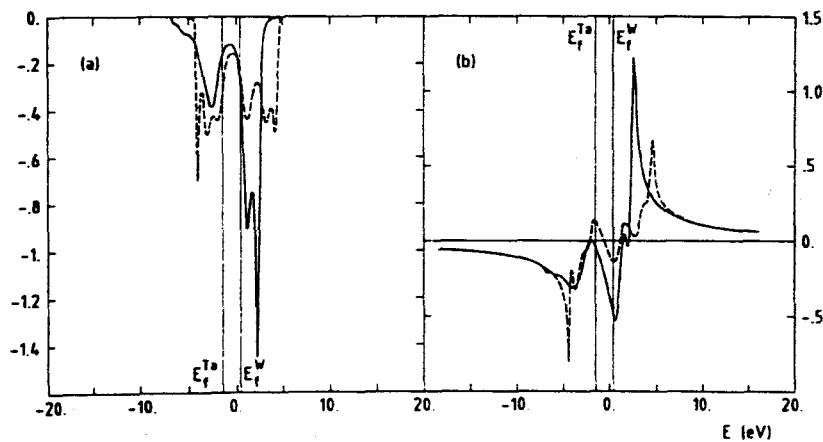
	Ta Vol.	Ta(100)	W Vol.	W(100)
V	-1.22	-0.51	-0.79	-0.51

valeurs données
en eV



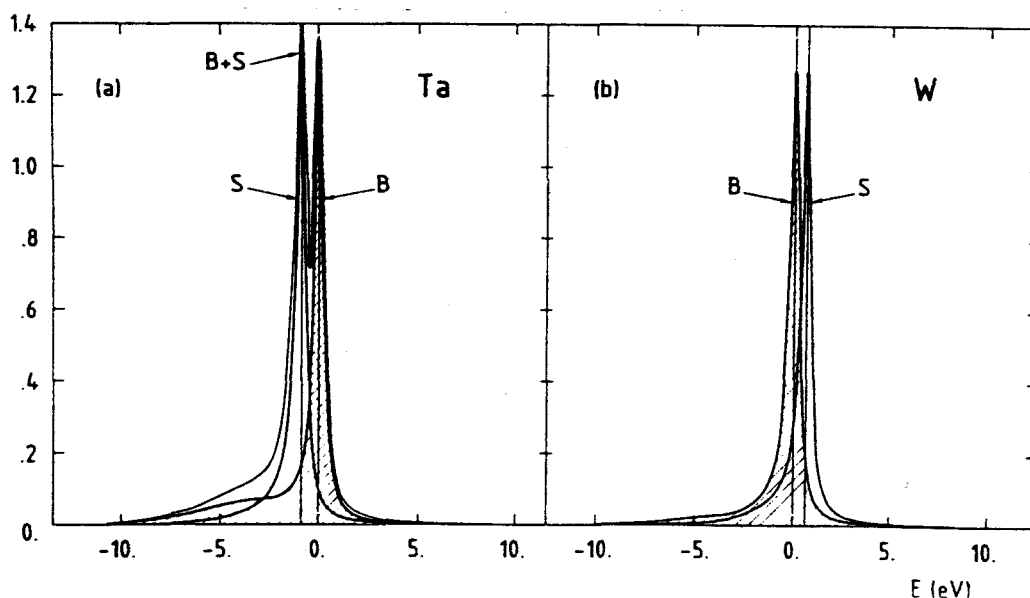
en volume

La valeur de V pour un atome de tantale est notablement supérieure aux autres. Ceci est dû à des détails des composantes t_{2g} et e_g de la fonction de Green (voir figure 40). Les spectres d'excitations $\rho(\epsilon)$ correspondants sont tracés sur la figure 39.b (β). On constate que dans le cas d'un atome de volume de tantale $\rho(\epsilon)$ a un comportement radicalement différent de celui des autres, lesquels oscillent autour de la forme classique (encart de la figure 39 (β)) étudiée par Wertheim et Walker / 97 / pour une densité d'états rectangulaire à moitié remplie. On s'attend donc dans ce cas à un comportement singulier du spectre de pertes $B(E)$. En effet, on peut voir sur la figure 39.c qu'il présente un "satellite diffus" du côté des hautes énergies de liaison alors que les trois autres ont des formes plus classiques les rapprochant des profils de Doniach-Sunjic.



Remarquons en particulier que ce "satellitoïde" se trouve dans la gamme d'énergie du pic de surface du tantale. Par conséquent, lors de la décomposition du spectre expérimental en profils Doniach-Sunjic, il entraîne une surestimation de la largeur et de l'asymétrie du pic de surface, ce qui

est complètement cohérent avec les observations sur les trois faces du tantale présentées dans le tableau 3. De plus, en ce qui concerne la face (100) du tantale, les profils que l'on a calculés (voir figure 41) semblent expliquer de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux. Ceci tend à justifier a posteriori les deux principales approximations faites, à savoir de négliger l'écrantage par les électrons s et de prendre une matrice V de la forme $V = VI$.



c) Recomposition des spectres

Etant donné que le profil théorique obtenu pour les niveaux 4f des atomes de volume du tantale diffère notablement d'un profil Doniach-Sunjic, la procédure de décomposition des spectres expérimentaux qui utilise de tels profils doit être modifiée pour prendre en compte l'existence du "satellite". Dans ce dessein, nous avons entrepris une série d'expériences sur la face (100)

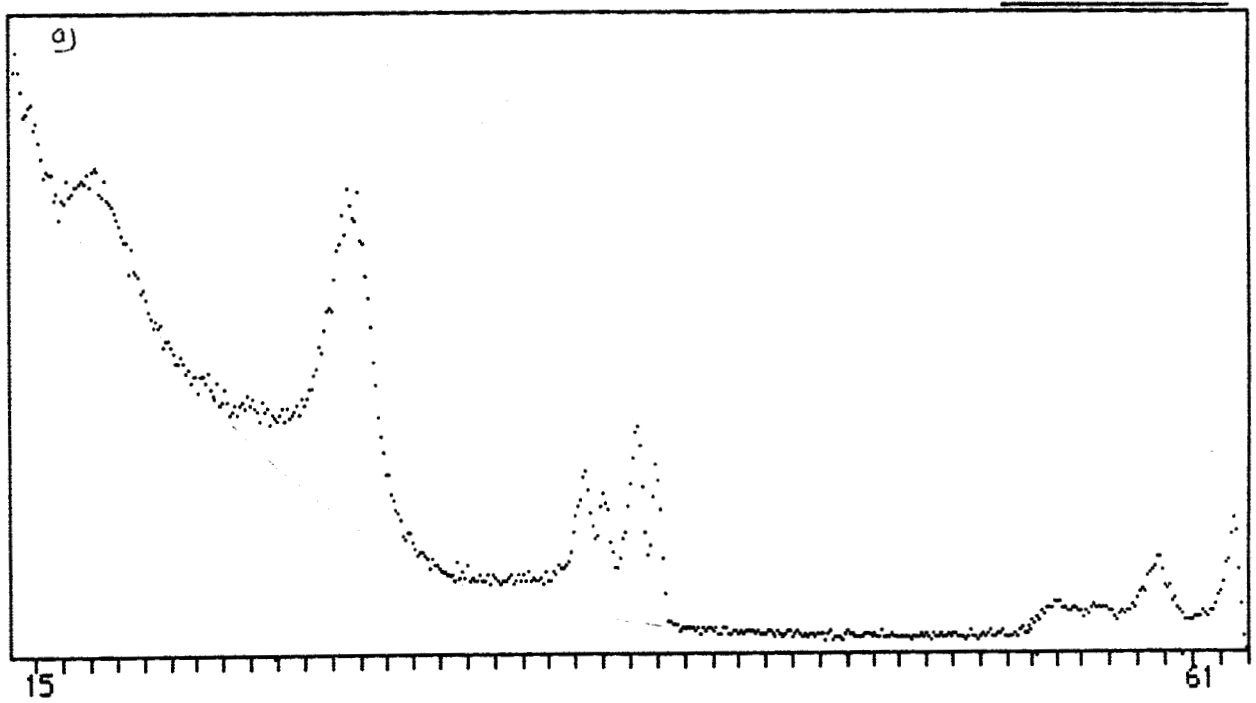


du tantale en vue d'obtenir des spectres mieux appropriés à une étude du profil : gamme d'énergie plus étendue, meilleure statistique, évolution en température.

6 - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES PROFILS DE RAIES

La figure 42 compare le spectre étendu de photoémission que nous avons obtenu sur Ta(100) (a) avec un spectre de W(110) obtenu précédemment (b) / 53 /. On voit au premier coup d'oeil une très nette différence de comportement des pics de coeur (4f, 5p) de Ta et de W du côté des grandes énergies de liaison. En effet, alors que dans le cas de W, la raie expérimentale rejoint très vite le fond continu des électrons secondaires, on observe, dans le cas de Ta, une sorte de plateau au pied des raies correspondantes. Ceci est montré avec plus de précision pour les niveaux 4f, sur la figure 43, dans le cas des faces où la séparation surface-volume (appendice C) est la plus nette ((100) pour Ta et (110) pour W). La décomposition du spectre du tantale en raies de profil Doniach-Sunjic avait conduit à des coefficients d'asymétrie étonnamment plus grands pour les pics de surface que pour ceux de volume. Les calculs précédents suggèrent que cette différence de comportement ne résulte pas d'une variation des paramètres du profil Doniach-Sunjic mais d'une modification du type de profil. Dans ces conditions, on emploie pour décomposer les spectres, la procédure suivante :

- on soustrait le fond continu inélastique représenté par une fonction cubique ajustée sur une gamme d'énergie de 15 eV.
- pour ne pas attribuer au spectre des raies $7/2$ la décroissance des raies $5/2$, on fait un premier ajustement de ces dernières que l'on soustrait du spectre des raies $7/2$.
- on simule le profil théorique évoqué plus haut (figure 41) pour la raie correspondant aux atomes de volume et à ceux de la première sous-couche (ce qui est justifié puisque la densité d'états des atomes de cette sous-couche est très semblable à celle des atomes de volume). Cette simulation est obtenue en superposant une raie de Doniach-Sunjic de grande asymétrie à une structure très large centrée au maximum du "satellite" théorique (voir figure 44).



b)

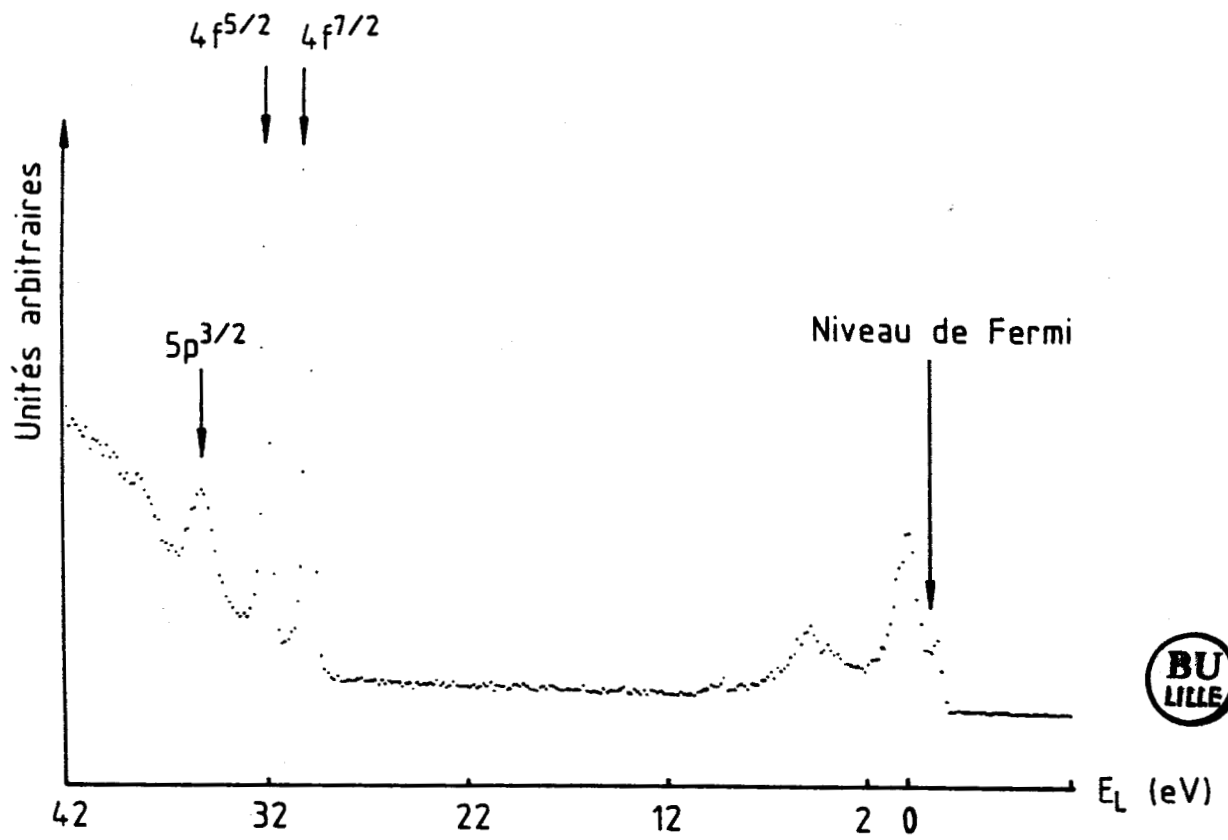


Figure 42

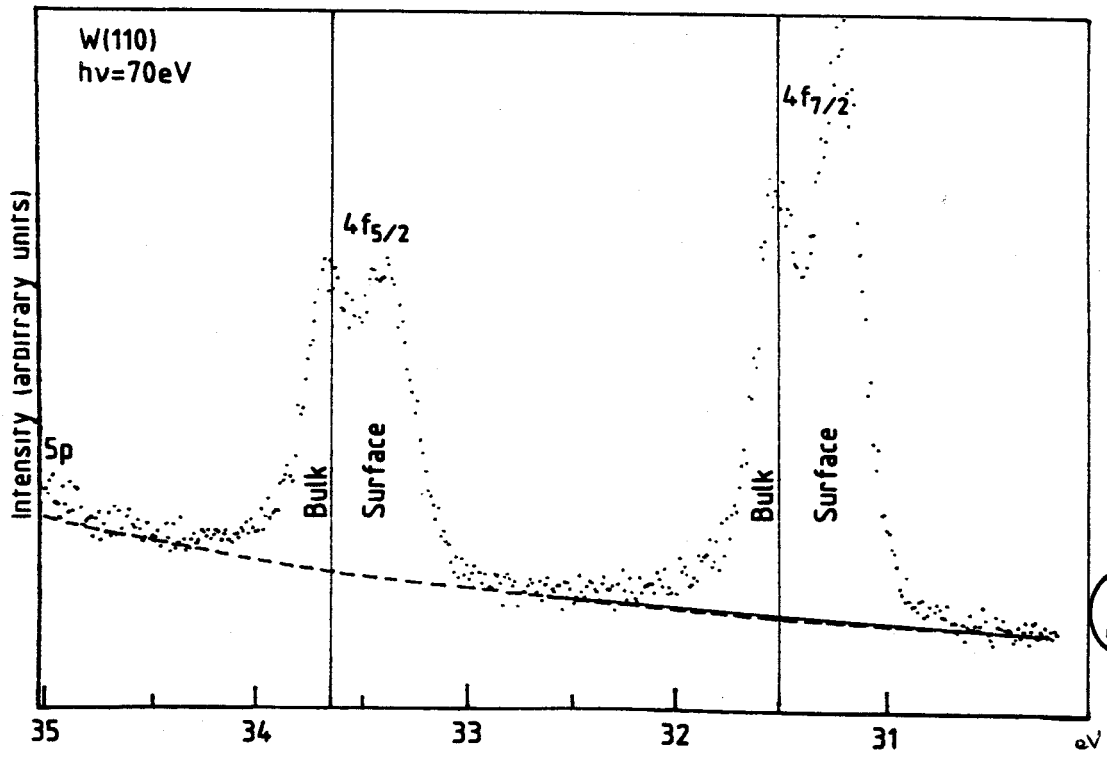
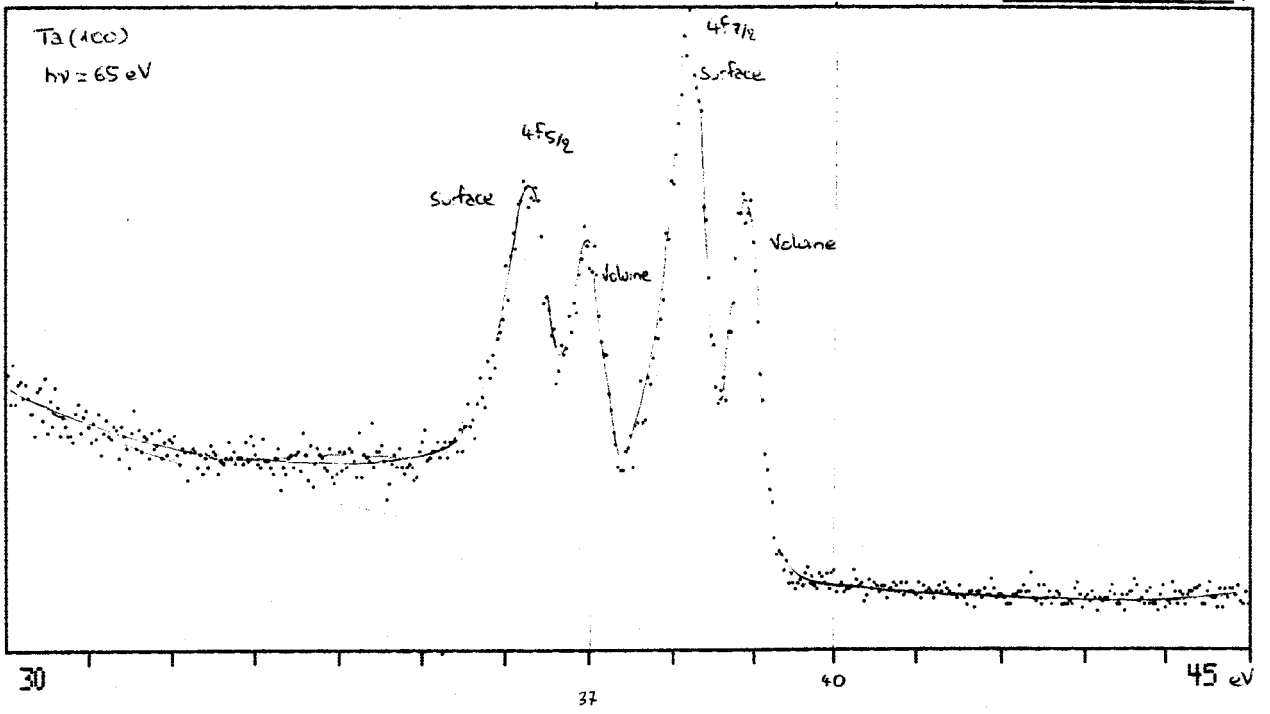
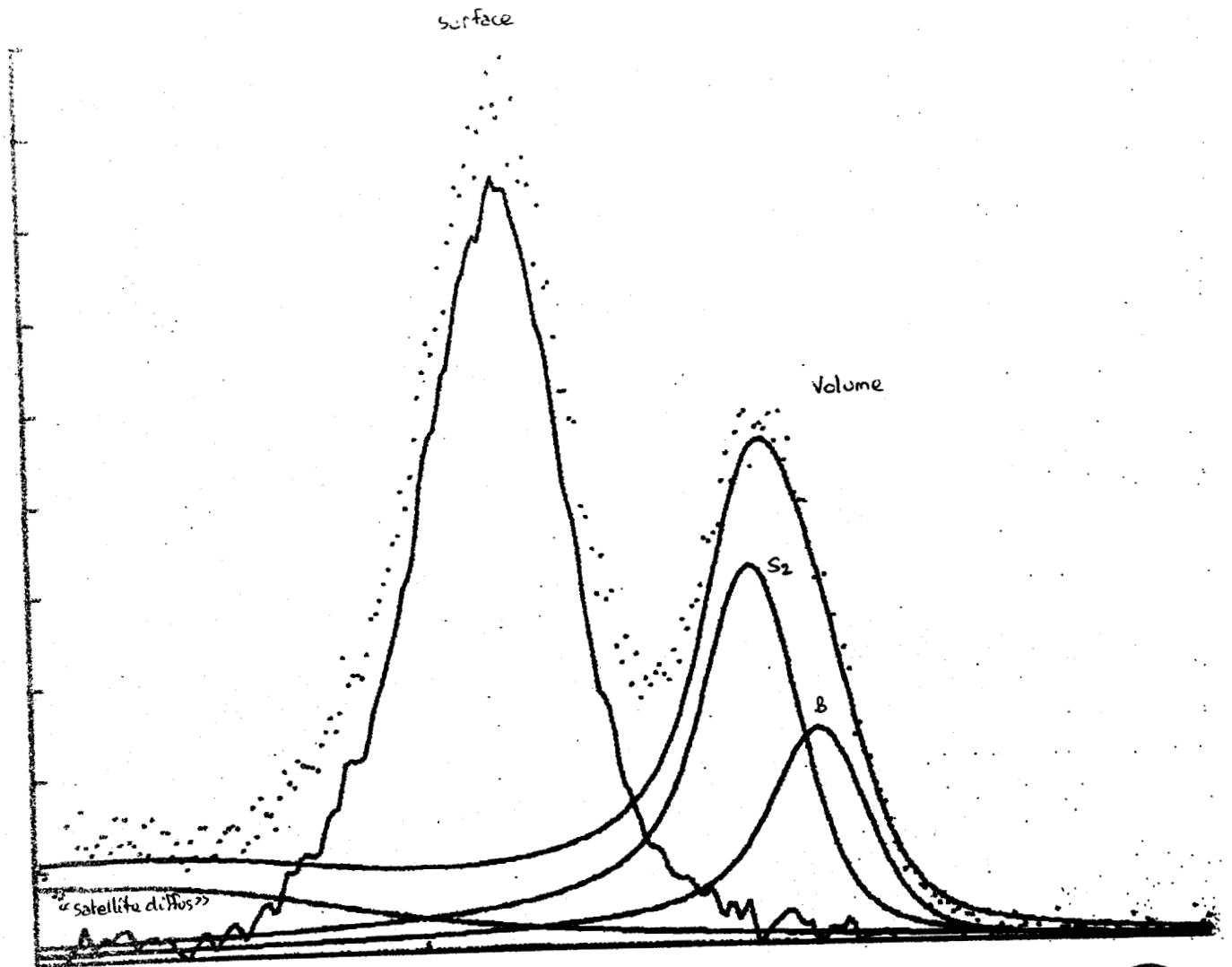


Figure 43

Figure 44



- la différence entre le spectre total et cette simulation conduit à l'obtention d'un pic de surface qui est bien reproduit par un profil Doniach-Sunjic dont l'asymétrie est tout à fait comparable à celle du tungstène, c'est-à-dire faible : $\alpha \sim 0.05$.
- la même technique est appliquée aux raies 5/2 et conduit à un résultat tout à fait similaire. En particulier, largeur et asymétrie sont identiques à celles des raies 7/2 à la précision de la décomposition près. Si, au lieu de la procédure que nous venons de décrire, on avait décomposé tous les

spectres avec des profils Doniach-Sunjic, on aurait obtenu à tort des raies 5/2 plus larges que les 7/2 comme l'ont trouvé Wertheim et al. / 101 / dans le cas de Ta(111).

Notons que, le "satellite" étant situé du côté des grandes énergies de liaison, l'utilisation de la nouvelle procédure de décomposition ne modifie pas les paramètres obtenus pour le pic de surface dans le cas du tungstène (où le "satellite", bien que plus faible, existe tout de même) puisque celui-ci a une énergie de liaison plus faible que celle du pic de volume (voir appendice C). Par contre, elle permet de rendre compte des différences de largeurs apparentes ^{entre 5/2 et 7/2} observées sur diverses faces du tungstène / 101 /.

Toutefois, la présence du "satellite" dû aux créations de paires e^-/t^+ , même si elle induit un léger rétrécissement ($\sim 20\%$) de la partie principale du pic de volume, n'est pas suffisante pour expliquer les différences de largeurs observées. Nous avons vu qu'une autre cause d'élargissement provenait de la création et de l'annihilation de phonons, et avons effectué les calculs correspondants en surface et en volume (voir tableau 3). Afin de confirmer, ou infirmer, ces résultats, nous avons étudié expérimentalement les variations des profils de raies en fonction de la température dans le cas de Ta(100). En pratique, l'élargissement dû aux phonons est contenu dans la gaussienne expérimentale si bien que nous n'avons accès qu'aux variations de largeurs entre deux températures données, variations qui peuvent être attribuées aux phonons. Cet effet d'élargissement entre la température de l'azote liquide ($\sim 77\text{ K}$) et une température de l'ordre de 700 K se voit au premier coup d'oeil sur la figure 45. Les valeurs obtenues après traitement des spectres sont reportées dans le tableau 5 où elles sont comparées aux résultats de nos calculs.

L'accord est quantitatif si l'on s'intéresse à l'évolution en température d'un pic donné (surface ou volume). Il n'est que qualitatif si l'on compare, à une température donnée, l'élargissement dû aux phonons en surface et en volume.

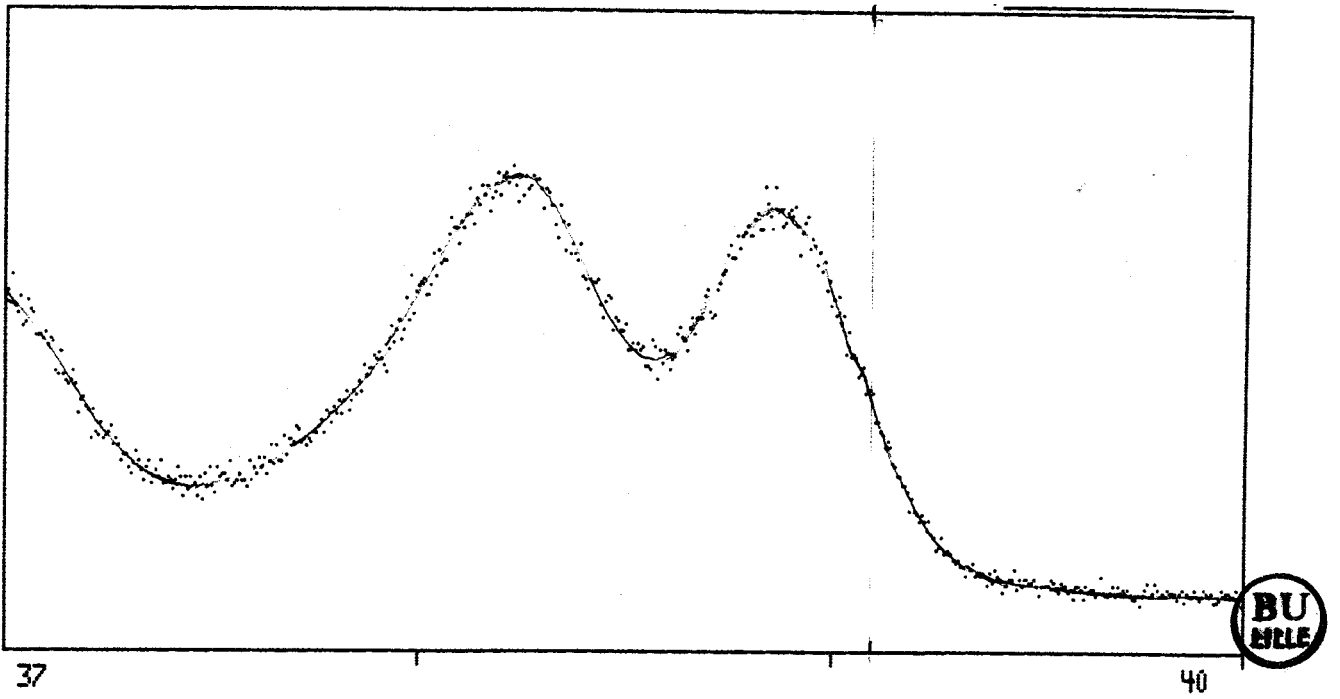
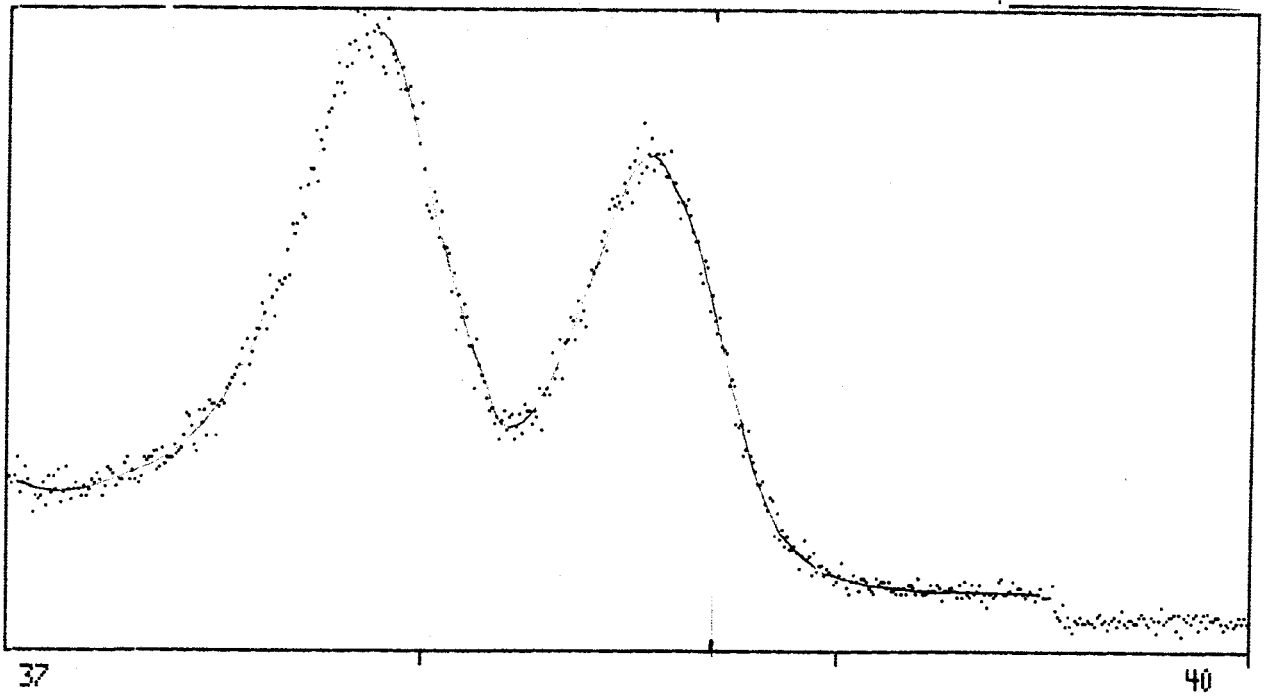


Figure 45

En conclusion, si le problème de l'asymétrie "anormale" du pic de surface du tantale peut être considéré comme résolu, les effets invoqués, bien qu'allant effectivement dans le sens d'une largeur plus grande en surface qu'en volume, restent toutefois insuffisants pour expliquer les différences observées.

