

QuinteSciences

Photoémission dans les solides

Concepts et applications

Antonio Tejeda et Daniel Malterre

Photoémission dans les solides

Concepts et applications

Antonio Tejeda et Daniel Malterre

Ce livre a été édité avec le concours du Laboratoire de Physique des Solides, de l'Institut Jean Lamour et du synchrotron SOLEIL.



Illustration de couverture : de gauche à droite, bandes du graphène, schéma d'un processus de photoémission et surface de Fermi du bismuth.

Imprimé en France
ISBN : 978-2-7598-1773-3

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

*À nos pères respectifs
disparus récemment
Antonio et Daniel*

Table des matières

Préface	ix
Remerciements	xi
Introduction	1
Partie I Généralités	3
Chapitre 1 • Histoire de la photoémission	5
1.1 Origine de la photoémission : l'effet photoélectrique	6
1.2 Spectroscopie des niveaux de cœur	9
1.3 Structure de bandes	11
1.4 La photoémission : une technique standard pour l'étude des propriétés électroniques	13

Chapitre 2 • Approche élémentaire de la photoémission	17
2.1 Le processus de photoémission des électrons	17
2.2 Aspects techniques d'une expérience de photoémission	21
2.3 Modèle pour décrire la photoémission	22
2.4 Les niveaux de cœur	23
2.5 Les états de valence	26
 Chapitre 3 • Concepts de base	 29
3.1 Modélisation de la photoémission	29
3.1.1 Hamiltonien d'interaction et probabilité de transition	30
3.1.2 Approche qualitative : électrons presque libres	33
3.1.3 Approche qualitative : états de cœur	42
3.1.4 Modèle à une étape et à trois étapes	45
3.1.5 Modèle à trois étapes	49
3.2 Analyse détaillée des états de valence : approche à N corps	56
3.2.1 Liquide de Fermi et quasi-particules	56
3.2.2 Description à N corps	57
3.2.3 Illustrations	68
3.2.4 Règles de sélection et symétrie	72
3.2.5 Éléments de matrice	76
3.2.6 Dépendance en température	86
3.3 Analyse détaillée des états de cœur	91
3.3.1 Forme de ligne dans les métaux	91
3.3.2 Effet multiplet	94
3.3.3 Structures satellites	97
3.3.4 Règles de sélection pour la photoémission sur les états de cœur	101
3.3.5 Section efficace	104
3.4 Processus connexes	107
3.4.1 Les processus Auger	107
3.4.2 La diffraction de photoélectrons	110
3.4.3 La photoémission résonante	115
3.4.4 Les processus à deux photons	121
3.4.5 La photoémission inverse	124

Chapitre 4 • Aspects expérimentaux	129
4.1 Ultravide	129
4.2 Micromécanique	131
4.3 Production des photons	132
4.3.1 Les lampes à décharge	132
4.3.2 Tubes à rayons X	135
4.3.3 Lasers : ultra haute résolution et résolution temporelle	137
4.3.4 Le synchrotron et les lignes de lumière	140
4.3.5 Laser à électrons libres	154
4.4 DéTECTEURS d'éLECTRONS	155
4.4.1 DÉTECTEUR cylindRIQUE	158
4.4.2 DÉTECTEUR hÉmisphÉRIQUE	159
4.4.3 DÉTECTEUR TORIQUE	161
4.4.4 DÉTECTION SOUS HAUTE PRESSION	162
4.4.5 DÉTECTEUR DE TEMPS DE VOL	163
4.4.6 DÉTECTEURS DE SPIN	164
4.4.7 MICROSCOPE DE PHOTOÉMISSION	167
Partie II Exemples d'utilisation de la photoémission	171
Chapitre 5 • Transitions depuis des états localisés	173
5.1 Forme spectrale des transitions de niveaux de cœur	174
5.1.1 TRANSITIONS AUGER	175
5.1.2 TRANSITIONS DE PHOTOÉMISSION	176
5.1.3 SPECTRES D'ÉTATS DE CŒUR PLUS COMPLEXES	180
5.2 Applications de la spectroscopie des raies de cœur	187
5.2.1 ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE	187
5.2.2 DÉPLACEMENTS CHIMIQUES D'UN ÉLÉMENT	188
5.2.3 PROFIL DE COMPOSITION SOUS LA SURFACE	192
5.2.4 ESTIMATION DU TAUX DE COUVERTURE	193
5.2.5 CINÉTIQUE DE CROISSANCE	194
5.2.6 LE DICHROÏSME EN PHOTOÉMISSION	196

Chapitre 6 • Diffraction de photoélectrons	199
6.1 Considérations expérimentales	199
6.2 Méthodes de détermination de structures	201
6.2.1 Méthodes directes	202
6.2.2 Méthodes comparatives	204
6.3 Exemples de diffraction de photoélectrons.....	209
Chapitre 7 • Les relations de dispersion	217
7.1 Représentation des données expérimentales	219
7.1.1 Représentations bidimensionnelles de la dispersion	219
7.1.2 Distributions en énergie et en vecteur d'onde	221
7.1.3 Symétrisation énergies négatives-énergies positives des données	224
7.1.4 Normalisations pour étudier des états au niveau de Fermi ..	224
7.1.5 Représentation de la surface de Fermi	227
7.1.6 Transport	230
7.2 Analyse des signatures spectrales	231
7.2.1 Couplage électron-phonon	231
7.2.2 Détermination de k perpendiculaire	235
7.2.3 Polarisation des bandes	236
7.2.4 Effets d'état final et éléments de matrice	238
7.2.5 D'autres applications	241
Appendice A • Photoémission avec une fente de détection parallèle à la rotation polaire	249
Appendice B • Qualité de l'ajustement d'un niveau de cœur	253
Appendice C • Détermination du niveau de Fermi	257
Appendice D • Acronymes	261
Index	263

Préface

La photoémission joue un rôle clef dans la caractérisation des propriétés des nouveaux matériaux et, à ce titre, l'ouvrage proposé par Antonio Tejeda et Daniel Malterre arrive à point nommé étant donné le dynamisme du domaine. Il permettra au lecteur d'avoir une vue à la fois globale et approfondie de la technique, tant au niveau conceptuel qu'expérimental.

Le dynamisme du domaine est évident si l'on évoque par exemple l'apport de la photoémission à la compréhension de la structure et des propriétés des matériaux prometteurs comme le graphène (ou ses proches cousins le silicène et le germanène) ou les isolants topologiques pour ne citer que ceux donnant lieu au plus grand nombre de publications du moment.

L'essor de la technique a été de plus renforcé avec le développement de nouvelles sources (synchrotrons de grande brillance, lasers ultracourts), d'analyseurs de très grande ouverture angulaire ou opérant dans des conditions autour de l'échantillon se rapprochant du monde « réel » (études *in situ*, *in operando*). C'est ainsi qu'au synchrotron SOLEIL, notre stratégie de développement nous a amenés à proposer un grand nombre de lignes/montages expérimentaux permettant d'observer par photoémission des phénomènes dépendant du temps (de la seconde à la femto-seconde), d'analyser des échantillons dans des conditions d'ultravide jusqu'à la pression ambiante (ou presque), de sonder la structure électronique des échantillons jusqu'à

l'échelle nanométrique pour, au final, faire le lien entre propriétés fondamentales à l'échelle atomique et propriétés macroscopiques.

Dans une première partie de l'ouvrage, les auteurs nous retracent l'histoire de la photoémission en rappelant les concepts de base, avec une analyse détaillée des aspects expérimentaux. Ils nous emmènent ensuite, par des exemples judicieusement choisis, vers un approfondissement des concepts les plus actuels, ce qui fera de cet ouvrage une référence indispensable pour l'étudiant comme pour le chercheur confirmé. Enfin, le choix d'une rédaction en français positionne l'ouvrage de manière originale, comblant certainement une lacune en la matière.

Paul Morin
Directeur scientifique
du synchrotron SOLEIL

Remerciements

Nous tenons particulièrement à remercier nos collègues et amis qui ont aimablement relu cet ouvrage et nous ont permis de l'améliorer avant l'envoi en production. Patrick Le Fèvre a revu le chapitre sur l'approche élémentaire de la photoémission. Marco Grioni s'est consacré au chapitre sur les concepts de base. Celui consacré aux aspects expérimentaux a nécessité une lecture d'un grand nombre de personnes selon leur spécialité : Yannick Fagot-Revurat pour les sources conventionnelles de rayonnement, Marie-Agnès Tordeux pour la partie sur le rayonnement synchrotron, Evangelos Papalazarou, Marino Marsi et Luca Perfetti pour la photoémission résolue en temps, Fausto Sirotti pour les aspects concernant les lignes de lumière et la contamination au carbone des miroirs, Catalin Miron pour les détecteurs d'électrons et François Bertran pour la détection en spin. Amina Taleb-Ibrahimi et Enrique García Michel se sont penchés sur le chapitre sur les transitions depuis des états localisés, Jose-Ángel Martín Gago sur celui de la diffraction de photoélectrons et Véronique Brouet sur celui concernant les relations de dispersion. Cette dernière a également revu les aspects techniques sur l'utilisation de détecteurs bidimensionnels. Les appendices sur la qualité des ajustements des niveaux de cœur et sur la détermination du niveau de Fermi ont été relus par Enrique García Michel. Nous remercions aussi Olivier Marcouillé et Fabien Briquez pour les figures et les calculs de la brillance des éléments d'insertion et le flux de l'aimant de courbure ainsi que Guillaume Vasseur et Simon Moser pour les figures sur les effets des éléments de matrice extraits de leurs thèses.

Introduction

La photoémission est la technique reine pour étudier les différents aspects de la structure électronique des matériaux. Du point de vue fondamental, la photoémission permet une détermination expérimentale de la structure de bande. Mais elle donne également accès à des informations uniques sur les effets à n corps comme l'ont montré, ces deux dernières décennies, les nombreuses études sur des systèmes à corrélation forte, les supraconducteurs à haute température critique ou les isolants de Mott. Du point de vue appliqué, elle permet d'avoir des informations sur les propriétés physicochimiques des surfaces comme la composition, le degré d'oxydation des différents éléments, etc. mais également d'étudier des systèmes d'intérêt technologique comme la barrière Schottky dans les interfaces métal-semiconducteur. La photoémission s'avère donc une spectroscopie précieuse dans le développement de la physique des surfaces et des nanosciences.

Deux prix Nobel ont récompensé des travaux sur la photoémission : le premier en 1921 pour l'explication fondamentale de l'effet photoélectrique par Albert Einstein ; le second en 1981 pour les travaux de Kai Siegbahn sur l'utilisation spectroscopique des photoélectrons à l'étude chimique des matériaux. Ces dernières années, la photoémission est devenue une technique mature. L'intensité des nouvelles sources synchrotron ainsi que l'amélioration spectaculaire de l'optique des lignes de lumière et des détecteurs d'électrons permettent désormais de mettre en évidence des effets très fins associés à des échelles d'énergie très petites. C'est le cas par exemple

des effets du couplage électron-phonon sur la dispersion des bandes de valence ou des corrélations électroniques dans les fermions lourds. De nouveaux champs d'investigation se sont ouverts à la spectroscopie de photoémission : des détecteurs de spin permettent d'avoir accès à la distribution des photoélectrons résolue en spin et l'utilisation de lasers pulsés a donné naissance à la photoémission résolue en temps. De même des progrès dans la résolution spatiale ont conduit à développer la microscopie de photoémission qui conjugue informations structurales et spectroscopiques.

Ce livre introduit les bases de la photoémission mais présente bon nombre de développements récents. Le premier chapitre sur l'histoire de la photoémission présente comment le problème que posait l'effet photoélectrique a été résolu par le développement de la physique quantique pour devenir aujourd'hui la base de la spectroscopie de photoémission. Le deuxième chapitre est consacré à l'introduction élémentaire des concepts de base de la technique sans faire appel au formalisme mathématique. Ce formalisme est développé dans le troisième chapitre qui décrit les concepts de base de la photoémission, notamment sa modélisation dans une approche à n corps et l'analyse détaillée des états de valence et des états de cœur. Après ce chapitre, nous abordons les aspects expérimentaux, c'est-à-dire que nous décrivons les dispositifs nécessaires pour effectuer des expériences de photoémission. En particulier, nous discutons les sources de photons et les détecteurs d'électrons. Ce chapitre sur la technique expérimentale finit la partie I, « Généralités », qui est suivie d'une seconde partie sur les exemples d'utilisation de la photoémission. Le chapitre 5 porte sur l'analyse des niveaux de cœur. Les électrons de ces états électroniques sont très localisés et leurs fonctions d'onde et leurs énergies sont très proches de celles d'un atome isolé. Cette propriété est à la base de l'intérêt des spectroscopies des états de cœur puisque les énergies de liaison constituent une signature de la nature chimique de l'émetteur. Le chapitre 6 présente des exemples de la diffraction de photoélectrons, une manifestation de la dualité onde-corpuscule des photoélectrons qui se manifeste dans la diffraction par le réseau atomique et qui permet d'obtenir des informations structurales à partir de l'anisotropie de l'intensité du signal de photoémission. Le chapitre 7 fournit des illustrations sur la détermination expérimentale de la structure de bande, ainsi que d'autres informations plus subtiles sur la structure électronique, comme les mécanismes d'interactions entre les électrons et les excitations collectives dans un cristal (phonons, magnons, etc.). Le livre se termine par quelques annexes techniques.

Partie I

Généralités

Histoire de la photoémission

Le xx^e siècle a été une période marquante pour le développement technologique de l'humanité qui a connu plusieurs révolutions fondamentales. La physique est souvent à l'origine de ces progrès. Ainsi, le développement des dispositifs électroniques qui a révolutionné notre société a été possible grâce à la physique de l'état solide, par la maîtrise des propriétés des matériaux mais également par l'utilisation des concepts les plus modernes. Ainsi, les briques élémentaires de l'électronique comme le transistor ne peuvent se comprendre sans l'utilisation de la mécanique quantique appliquée aux solides.

La photoémission est une technique capable d'étudier les états électroniques des solides. Elle permet de déterminer la structure de bandes indispensable à la compréhension des propriétés électroniques de la matière (métaux, semiconducteurs) et donc le transport électronique dans les composants (diodes, transistors). Elle donne également accès aux niveaux électroniques de cœur, caractéristiques de chaque élément. Ces signatures atomiques permettent d'obtenir la composition chimique d'un matériau. Ce chapitre a pour objet de présenter l'histoire de la photoémission, en particulier le mécanisme à l'origine de cette spectroscopie. Celui-ci résulte de l'effet photoélectrique, qui a longtemps été une énigme de la physique avant d'être expliquée par Albert Einstein en 1905. Cette explication, fondée sur la quantification du champ électromagnétique, a contribué de manière notable au développement de la physique quantique.

1.1 Origine de la photoémission : l'effet photoélectrique

La découverte de l'effet photoélectrique par Heinrich Rudolf Hertz en 1887 est l'effet du hasard. En effet, Hertz avait conçu une expérience pour mettre en évidence la propagation des ondes électromagnétiques prévue par la théorie de Maxwell. Il avait construit un circuit oscillant émetteur et le récepteur était constitué par un éclateur constitué de deux sphères métalliques creuses (fig. 1.1), la réception de l'onde se manifestant par une étincelle entre les sphères. Hertz observa un effet inattendu : l'intensité de l'étincelle variait avec l'éclairage du dispositif. Nous savons aujourd'hui qu'un rayonnement ultraviolet, qui conduit à l'émission d'électrons, stimule la décharge et donc rend l'étincelle plus intense. Hertz a interposé entre la source et le détecteur différents matériaux jouant le rôle de filtre et a ainsi démontré que l'effet était dû au rayonnement ultraviolet.

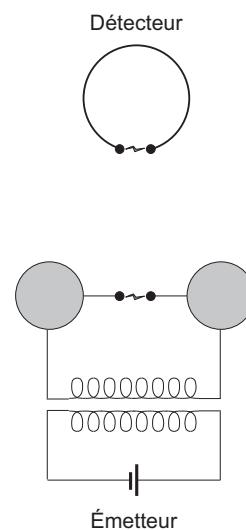


Figure 1.1. Dispositif expérimental utilisé par Hertz pour mettre en évidence la propagation des ondes électromagnétiques.

Un an plus tard, Wilhelm Hallwachs a étudié comment une plaque de zinc, initialement chargée, se décharge lorsqu'elle est éclairée [1]. En la reliant à un électroscopie pour étudier la cinétique de la décharge en présence de lumière (fig. 1.2), il a ainsi montré qu'une plaque chargée négativement se décharge plus rapidement si elle est illuminée par de la lumière ultraviolette. Par contre, si la plaque est chargée positivement, on n'observe pas de décharge rapide.

Plus tard, Philipp Lenard a montré que les matériaux chargés négativement émettent des électrons [2]. Il a éclairé une cathode (métallique), et a mesuré le nombre d'électrons qui atteignent l'anode en fonction de la différence de potentiel V entre la

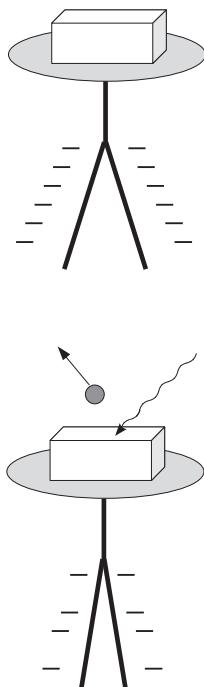


Figure 1.2. Principe de l'expérience de Hallwachs avec un électroscop. L'angle entre les feuilles de l'électroscop dépend de la charge accumulée. Lorsqu'on éclaire la plaque de zinc avec un rayonnement ultraviolet, l'électroscop se décharge prouvant que des électrons sont émis.

cathode et l'anode (fig. 1.3). Pour une valeur positive de V , tous les électrons sortant de la cathode par effet photoélectrique sont attirés par l'anode et un courant est mesuré. En revanche, pour une différence de potentiel négative, seuls les électrons d'énergie cinétique suffisante pour vaincre la répulsion de l'anode contribuent au courant. Le potentiel électrique qui annule le courant en repoussant tous les électrons photoémis vers la cathode est appelé contre-tension. Le résultat surprenant est que l'effet photoélectrique dépend de la fréquence de la lumière et non de son intensité, l'intensité n'affectant que le nombre d'électrons photoémis et non leur énergie cinétique. Ce comportement, existence d'une fréquence seuil, est complètement inexplicable dans le cadre de l'électromagnétisme de Maxwell qui décrit les ondes électromagnétiques par des champs, c'est-à-dire des grandeurs continues. Dans la théorie de Maxwell, l'énergie dépend du carré de l'amplitude des champs et elle varie de façon continue ce qui ne permet pas de comprendre l'existence d'une fréquence seuil.

C'est Albert Einstein qui a expliqué l'effet photoélectrique. Pour y parvenir, il a appliqué les idées que Planck avait utilisées pour expliquer la radiation du corps

opérateurs de destruction 58
 orbitales moléculaires 26, 81, 82
 oscillateur harmonique 185
 oxydes de terres rares 181, 183
 oxydes 71, 97, 98, 175, 176, 182, 183

P

paires de Cooper 27
 paramètre d'asymétrie 93, 94, 105, 118, 119, 166, 177
 parité 13, 75, 97, 103
 partie cohérente 67, 68
 partie incohérente 65, 67-69, 71
 partie principale 62, 117
 PED ou PhD (Photoelectron Diffraction) 11, 111, 114, 115, 208
 PES (*Photoelectron Spectroscopy*) 10
 phonons 2, 50, 67, 87-91, 184-186, 217, 231-233
 photoémission à deux photons 121-123, 137, 262
 photoémission de surface 31, 49
 photoémission inverse 63, 124, 125, 225, 261
 photoémission résonante 115, 116, 119-121
 photovoltage 191, 258-260
 pinning 258
 Planck 7, 8
 plasmons de surface 185
 plasmons de volume 185
 plasmons extrinsèques 185
 plasmons intrinsèques 185
 plasmons 50, 51, 109, 184, 185
 polarisation p 56, 76, 84
 polarisation s 56, 76, 84
 Polarisation 13, 22, 55, 56, 74-77, 80, 82, 84, 102, 105, 134, 146, 149, 166-168, 196, 197, 221, 236, 239, 241
 polynôme de Legendre 105
 pompe-sonde 122, 124
 potential vecteur 30, 31, 49, 50, 55, 56, 73

potentiel interne 37, 39, 54, 209, 235
 precession de Thomas 45
 principe d'incertitude 57, 164, 165
 prix Nobel 1, 11
 probabilité de transition 30-32, 45, 50, 55, 59-61, 102, 116-119, 123, 233
 processus Auger 107, 175
 profil de composition 192
 profil de Fano 119, 120
 projection stéréographique 200, 204
 propagation 6, 11, 23, 48-50, 54, 75, 111, 129, 185
 puits quantique 243

Q

qualité de l'ajustement 253
 quasi-impulsion 32
 quasi-particule 56, 57, 65-69, 71, 87, 231, 242

R

raffinement 204, 207, 208
 Rayleigh-Jeans 8
 réfraction de Descartes 12, 156
 réfraction 12, 23, 40, 53, 83, 156, 157
 règle de Friedel 92
 règle de Pauli 18
 règles de Hund 95
 règles de sélection 72, 86, 101, 103, 120
 règles de sélection dipolaires 103
 relations de dispersion 12, 13, 20, 61, 70, 76, 217-219, 221, 223
 relaxations 211
 reliability factor 204
 renormalisation 71, 87, 89, 90, 232, 233
 répliques 238, 239
 représentation des données expérimentales 219
 représentations bidimensionnelles 219, 223
 résidus 253, 254

résolution spatiale 2, 161, 174, 187
 résonance cyclotron électronique 134
 rétrodiffusion 25, 113, 114, 166,
 202, 213
R-factor 204, 205, 208, 209
 rupture de pente 231
 Russel-Saunders 95

S

satellites 91, 94, 97, 102, 109, 137,
 153, 178, 181, 184-186
 seconde quantification 57, 58
 section efficace 51, 72, 104-107,
 112, 115, 116, 119, 124, 125,
 141, 161, 165, 166, 178, 179,
 187, 193, 200
 self-énergie 64-70, 87-90, 117, 181,
 232, 233, 235
 semiconducteur 1, 5, 26, 177, 191,
 236, 237, 257-260
 semi-métal 26
 sensibilité chimique 115, 187,
 211-213
 séparation charge-spin 242
 sexyphényle 81
 Shirley 178-180, 221
 Siegbahn 1, 11, 19, 23
 Slater 96
 Sn sur Ge(111) 190
 Snell-Descartes 23, 53
 sodium 39, 69
 sonde 51, 57, 121-124, 138
 sources de photons 2, 13, 21, 129,
 132, 137
 spectres d'états de cœur plus
 complexes 180
 spectroscopie de niveaux de cœur
 174, 188
 spinon 242, 243
 spin-orbite 45, 71, 94, 101, 109,
 178, 180, 184, 237
 Stranski-Krastanov 194, 195
 super Coster-Krönig 109, 181
 supraconducteurs 1, 14, 26, 224

surface core level shift 189
 surface de Fermi 13, 64-67, 70, 89,
 93, 219, 223, 227, 228, 230,
 238-240

susceptibilité de Pauli 57, 71
 symétrie d'inversion 237, 238
 symétrie de translation 33, 45,
 54

symétrisation 224
 synchrotron 1, 13, 21, 22, 132,
 137, 140, 142-146, 148,
 150-154, 157, 163, 167,
 173, 218, 223

T

taux de couverture 193, 194, 195
 temps de vie 24, 45, 50, 57, 67, 68,
 91-93, 117, 124, 134, 177, 181,
 218, 234, 238

terme d'échange 96
 terme de Coulomb 96
 terres rares 70, 94, 97, 98, 120,
 180-183

théorème de Cauchy 62
 Tougaard 179
 transfert de charge 182, 261
 transformation de coordonnées 249
 transformée de Fourier 80-84, 86,
 139, 143, 202-204

transition optique 24, 35, 41, 49,
 238

transitions Auger 10, 20, 107-110,
 175, 176, 194

transitions de phase 242, 244

transitions de photoémission 176

transitions depuis des états localisés
 173

transitions directes 87, 90, 91

transitions indirectes 91

transport 5, 11, 13, 67, 230

travail de sortie 8, 18, 23, 37, 50,
 55, 107, 137, 138, 155-158

two photon photoemission (2PPE) 121,
 262