

# EXTRACTION DE LA CONTRIBUTION DE SURFACE AU SPECTRE DE PHOTOÉMISSION D'UN SEMI-CONDUCTEUR : MÉTHODES ET DISCUSSIONS

N. Safta

Département de Physique, Faculté des Sciences, 5000 Monastir, Tunisie

(Received 17 November 2001 Accepted 14 January 2002)

## RESUME

*Dans une expérience de photoémission on se heurte souvent, au niveau du dépouillement des résultats, à un problème sérieux qui consiste à extraire la contribution de la surface à partir de la contribution totale : celle du volume mélangée avec celle de la surface. Dans ce travail nous évoquons les approches possibles et usuelles permettant de déterminer la pure ou la quasi-pure contribution de surface et ce relativement aux techniques suivantes : Spectrométrie de Rendement de Photoémission, Spectroscopie de Photoémission dans l'Ultraviolet (Niveaux de cœur et bande de valence). Nous montrerons que certaines approches sont très satisfaisantes alors que d'autres sont approximatives et dont les conséquences doivent être utilisées avec beaucoup de précaution.*

**Mots clés:** photoémission, spectroscopie, semi-conducteur, surface, contribution, extraction, méthodes

## ABSTRACT

*A serious problem concerning the extraction of surface contribution in the surface analysis experiments can be noted. In fact, this contribution is usually mixed with that of the volume. This study presents and discusses the approach leading to the pure surface contribution for various surface analysis techniques : photoemission yield spectroscopy (PYS), ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) (Core level and valence band). This paper shows that some approaches are satisfactory while others are approximate.*

**Keywords:** photoemission, spectroscopy, semi-conductor, surface, contribution, extraction, methods

## INTRODUCTION

Depuis trois décennies l'étude des surfaces constitue un grand volet de la recherche scientifique tant sur le plan fondamental qu'appliqué (Martensson *et al.*, 1985; Ngô C. et H., 1998 ). En effet, il va sans dire que la conception des dispositifs électroniques à base de semi-conducteurs passe par le biais d'une compréhension des propriétés électroniques, structurales et morphologiques des surfaces. On peut par exemple, pour les plus simples situations, évoquer l'influence d'un substrat en ce qui concerne les premiers stades de croissance d'une structure Shottkey ou d'une jonction PN. Par ailleurs, le dépouillement d'un résultat issu d'une expérience d'analyse des surfaces révèle que la contribution de la surface se trouve, en général, camouflée ou mélangée avec celle du volume ce qui constitue dans la majorité des cas un problème et dans peu d'autres un avantage dont il faut tirer profit.

Dans ce travail, nous allons procéder comme suit : on commencera par présenter les spectroscopies de photoémission (rendement de photoémission et photoémission dans l'ultraviolet) puis pour chaque technique, en se basant sur des résultats expérimentaux, on indiquera les méthodes usuelles de dépouillement permettant d'aboutir aux caractéristiques de la surface ensuite on enchaînera par une discussion qui porte sur le degré de validité de ces méthodes et on achèvera par une conclusion générale.

## PRINCIPE DES TECHNIQUES ET METHODES DE DEPOUILLEMENT

### 1-Spectroscopie de photoémission - principe général

Une expérience de photoémission consiste à exciter par un rayonnement d'énergie  $h\nu$  suffisante, les électrons d'un solide et à recueillir ceux qui après diffusion vers et à travers la surface, ont l'énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel de surface et s'échapper dans le vide (Petroff, 1980).

#### 1-1 Spectrométrie de rendement de photoémission

##### 1-1-1 Principe

Cette expérience consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement  $h\nu$  de longueur d'onde variable et mesurer le courant d'électrons dans le demi-espace où ils sont émis quelle que soit leur énergie en fonction de l'énergie des photons. Cette expérience ne comporte donc ni une analyse énergétique ni une analyse angulaire. La gamme d'énergie excitatrice utilisée permet de collecter les électrons provenant des états situés dans la bande interdite et au voisinage immédiat du sommet de la bande de valence (Sébenne and Wallis, 1980) . La Figure 1 illustre le diagramme énergétique d'un semi-conducteur au voisinage de la surface.

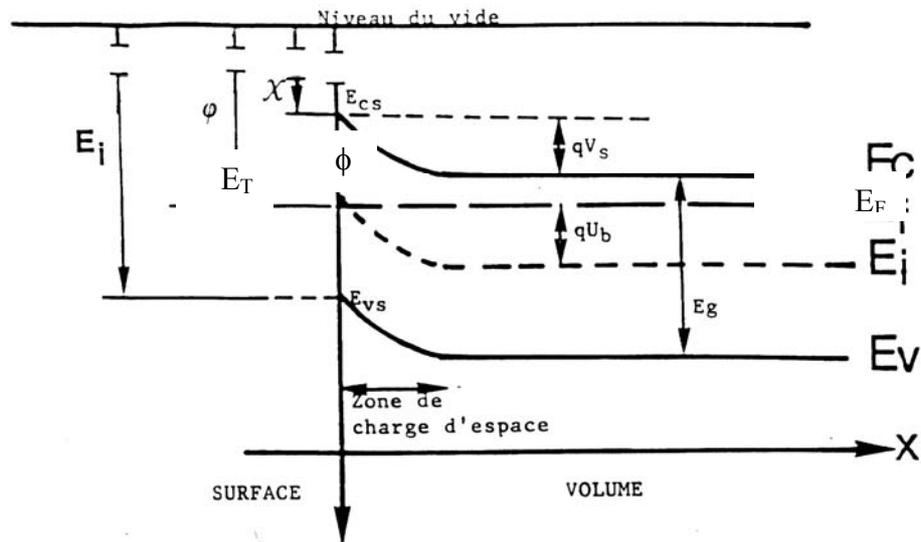


Figure 1. Diagramme énergétique d'un semi-conducteur au voisinage de la surface.

### Expression mathématique du rendement de photoémission

Nous allons rappeler le calcul effectué en détails dans la référence (Safta, 1994).

### Théorie phénoménologique

La photoémission était perçue essentiellement un phénomène de volume qui faisait intervenir l'absorption optique, les phénomènes de transport et le franchissement de la surface. On distingue donc trois étapes:

### Aspect macroscopique

#### Première étape

L'absorption de la lumière est décrite par un coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  qui est soit nul lorsque les transitions électroniques correspondent à un état final situé énergétiquement au dessous du niveau du vide soit égal à  $\alpha_p$  dans le cas où l'état final est situé à une énergie supérieure au niveau du vide. Le nombre d'électrons photoexcités et susceptibles d'être photoémis créés dans une tranche d'épaisseur  $dx$  est proportionnel à  $\alpha_p \exp(-\alpha(h\nu))dx$  (1) en supposant que le coefficient de réflexion du solide est constant (Mathieu, 1987).

### Deuxième étape

Il s'agit du transport, vers la surface, des électrons photoexcités qui subissent alors deux principaux types de diffusion dus aux interactions électron-électron et électron-phonon. On peut inclure ces interactions dans le paramètre profondeur d'échappement  $L(h\nu)$  de sorte que la probabilité pour qu'un électron photoexcité à la distance  $x$  de la surface atteigne celle-ci sans pertes d'énergie est égale à  $\exp\left(-\frac{x}{L(h\nu)}\right)$  (2) (Kane, 1962).

### Troisième étape

La fonction d'échappement à travers la surface relie le nombre des électrons photoexcités à l'extérieur du solide à celui avant le franchissement de la surface et est prise égale à 1 si l'énergie du photoélectron est supérieure au niveau du vide et égale à 0 dans le cas contraire.

Ainsi le rendement de photoémission  $Y(h\nu)$  est proportionnel à :

$$\int_0^{\infty} \alpha_p \exp(-\alpha(h\nu)x) \exp\left(-\frac{x}{L(h\nu)}\right) dx \quad (3)$$

En fait, dans le cas des matériaux peu dopés, la courbure des bandes est faible et les propriétés électroniques du volume ne dépendent pas de  $x$  ce qui donne :

$$Y(h\nu) \sim Y(h\nu) \frac{\alpha_p L(h\nu)}{(1 + \alpha(h\nu)L(h\nu))} \quad (4)$$

### Aspect microscopique

On établit maintenant le lien entre le nombre d'électrons photoexcités ayant une énergie donnée ou le nombre total d'électrons et des grandeurs caractéristiques de la structure du solide.

La détermination de l'expression mathématique du rendement se base sur l'hamiltonien d'interaction électron photon et qui s'écrit :  $H = \frac{e}{mc} \vec{A} \cdot \vec{P}$  (5) où  $\vec{P}$  est

l'opérateur moment de l'électron et  $\vec{A}$  est le potentiel vecteur associé au champ électromagnétique des photons.

La probabilité de transition, donnée par la règle d'or de Fermi, d'un état initial  $|i\rangle$  vers un état final  $|f\rangle$  sous l'action d'un rayonnement final  $h\nu$  est donnée par :

$$\frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu) \quad (6) \quad (\text{Tannoudji } et \text{ al., } 1973)$$

où  $E_f$  et  $E_i$  sont respectivement les énergies de l'état final et de l'état initial.

On peut relier le nombre d'électrons excités par un rayonnement  $h\nu$  et susceptibles d'être photoémis (d'énergie finale  $E$  supérieure au niveau du vide) aux densités effectives  $\rho_i^*$  et  $\rho_f^*$  des états initiaux et finaux comme suit :

$$N(E, h\nu) = \frac{2\pi}{\hbar} \int \int dE_i dE_f | \langle f | H | i \rangle |^2 \rho_i^*(E_i) \rho_f^*(E_f) \delta(E_f - E_i - h\nu) \delta(E - E_f) \quad (7)$$

(Tannoudji *et al.*, 1973)

Les électrons sont supposés être excités à partir des états de volume occupés d'énergie  $E_i$  vers des états vides d'énergie  $E_f$

On suppose que les éléments de matrice ne varient pas beaucoup dans le domaine d'intégration et on aboutit à :

$$N(E, h\nu) \sim \rho_i^*(E - h\nu) \rho_f^*(E) \quad (8)$$

Compte tenu de l'expression (4), le nombre d'électrons réellement photoémis à une énergie  $E$  est :

$$N(E, h\nu) \sim \rho_i^*(E - h\nu) \rho_f^*(E) \frac{L(E)}{1 + \alpha(h\nu)L(E)} \quad (9)$$

où  $L(E)$  est le libre parcours moyen de l'électron d'énergie  $E$ .

On suppose aussi que la profondeur d'échappement est négligeable devant la profondeur de pénétration des photons ce qui donne :

$$N(E, h\nu) \sim L(E) \rho_i^*(E - h\nu) \rho_f^*(E) \quad (10)$$

L'expression du rendement  $Y_\nu(h\nu)$  s'obtient en sommant sur toutes les énergies possibles d'un électron sortant soit entre 0 et  $h\nu - E_{vs}$  ce qui conduit à :

$$Y_\nu(h\nu) \sim L \int_0^{h\nu - E_{vs}} \rho_i^*(E - h\nu) \rho_f^*(E) dE \quad (11)$$

en supposant que  $L(E)$  ne varie pas beaucoup avec l'énergie.

On suppose maintenant que  $\rho_f^*(E)$  ne varie pas beaucoup pour obtenir

$$Y_\nu(h\nu) \sim L \int_0^{h\nu - E_{vs}} \rho_i^*(E - h\nu) dE \quad (12)$$

On peut réécrire cette expression, tout en évitant le problème de signe, comme suit :

$$Y_\nu(h\nu) \sim L \int_{E_{vs}}^{h\nu} \rho_i^*(E) dE \quad (13)$$

où  $E$  est l'énergie d'un électron dans le solide qui sera comptée positivement pour tous les états sous le niveau du vide.

En adoptant les mêmes hypothèses ci-dessus dans le cas des transitions entre des états de surface occupés et des états finaux situés au dessus du niveau du vide, on aboutit à la contribution de surface qui s'écrit :

$$Y_s(h\nu) \sim L \int_{E_{ss}}^{h\nu} N_s^*(E) dE \quad (14)$$

où  $E_{ss}$  est l'énergie du seuil en surface : valeur énergétique à laquelle commence la contribution des états de surface.

En général, le rendement est la somme de deux contributions : celle du volume et celle de la surface.

$$Y(h\nu) = Y_v(h\nu) + Y_s(h\nu) \quad (15)$$

En dérivant  $Y(h\nu)$ , on obtient la densité effective d'états globale et qui est la somme de la densité effective des états de volume et de celle de la surface

$$N^*(E) = \rho_i^*(E) + N_s^*(E) \quad (16)$$

### 1-1-2 Caractéristiques du spectre expérimental

A titre illustratif est présenté, d'abord, sur la Figure 2 le spectre de rendement de photoémission de la surface propre Si(110) "8x2" (Safta, 1994).

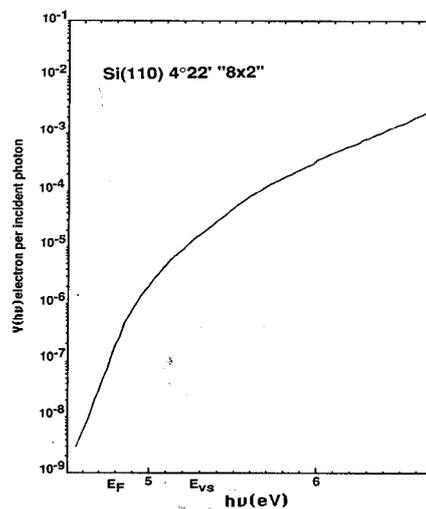


Figure 2. Spectre de rendement de photoémission de la surface Si(110)"8x2".

La Figure 3 correspond au spectre de la surface Si(110) saturée obtenue en adsorbant une dose d'hydrogène atomique adéquate à chaud au sens où elle est exempte d'états de surface relatifs aux liaisons pendantes (Safta, 1994).

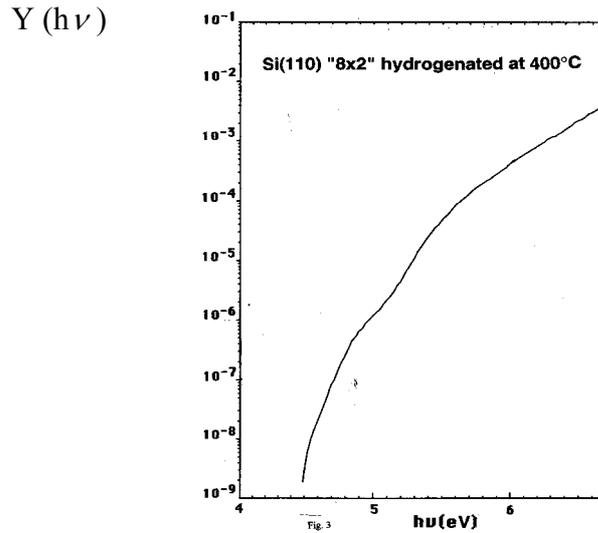


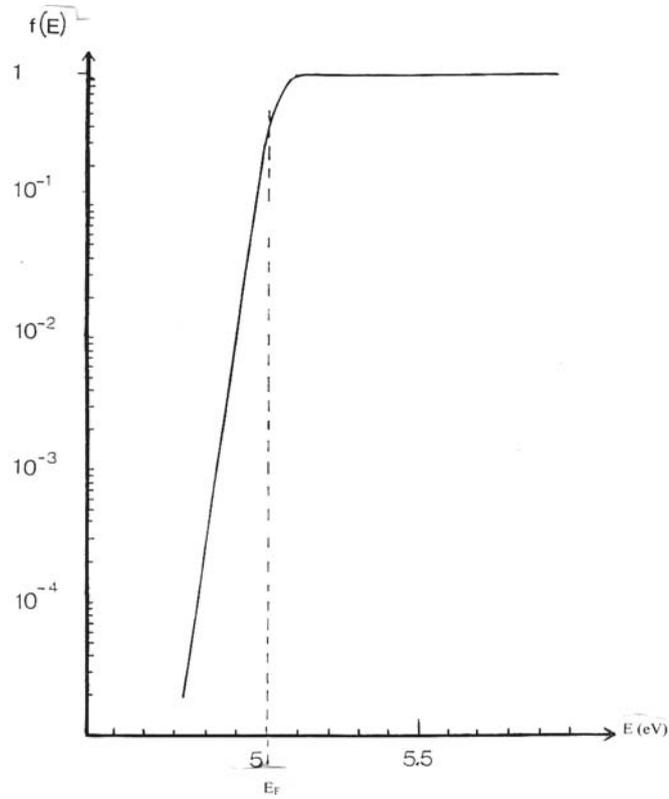
Figure 3. Spectre de rendement de photoémission de la surface Si(110) "8x2" hydrogénée et saturée.

### 1-1-3 Dépouillement des résultats

La position du niveau de Fermi est l'un des renseignements, relatifs aux caractéristiques d'une surface, qu'on peut tirer à partir d'un spectre de rendement de photoémission. Ceci s'effectue en ajustant aux basses énergies la courbe de la fonction de Fermi illustrée par la Figure 4 avec celle de densité effective d'états  $N^*(E)$  en coordonnées semi-logarithmiques (Bolmont, 1982 et Safta, 1994). Le niveau de Fermi est peu différent du seuil en surface de photoémission.

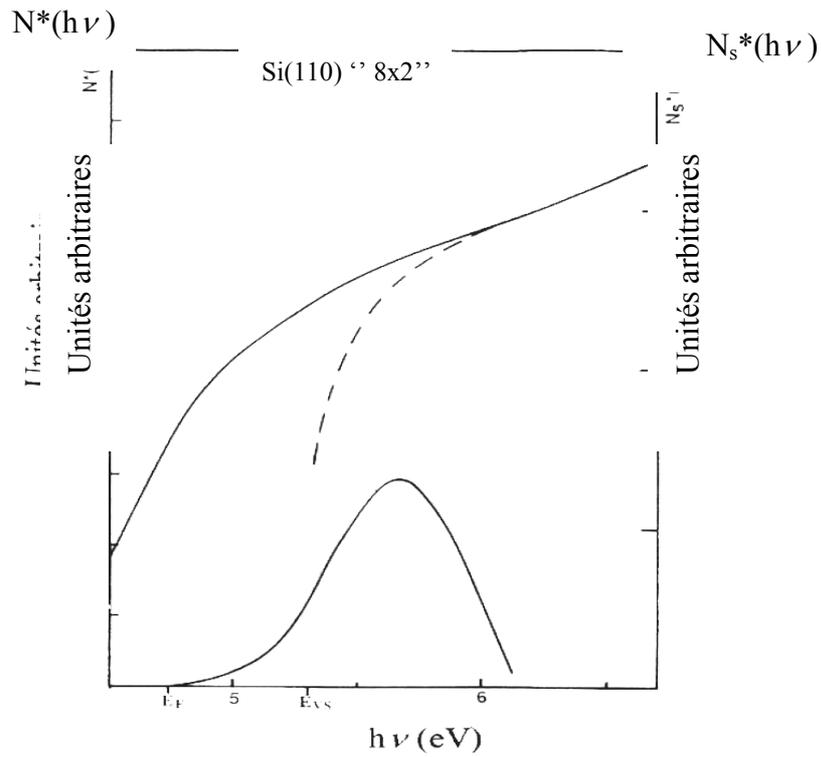
On rappelle que :

$$N^*(E) = N(E)f(E) \quad (17) \quad \text{où} \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (18)$$



**Figure 4. Fonction de Fermi en représentation semi-logarithmique.**

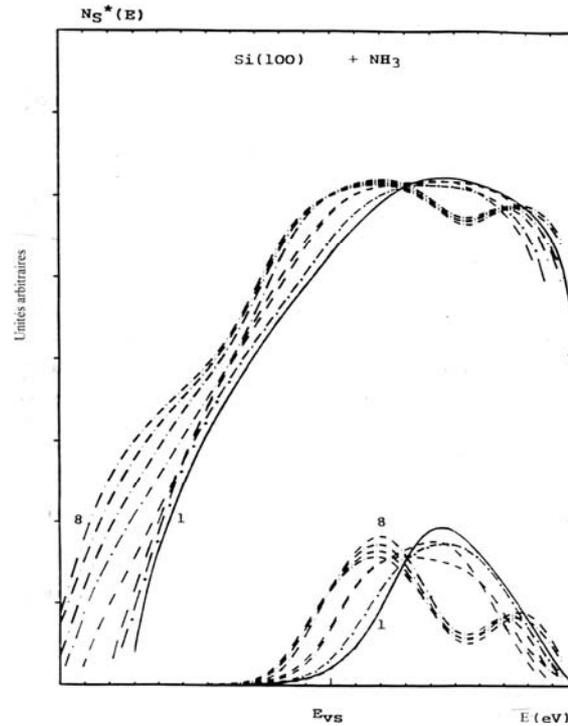
L'autre caractéristique de surface qui n'est pas de moindre importance est la densité des états de surface. Dans ce contexte, le problème qui surgit consiste à extraire la contribution de surface à partir de la contribution globale celle du volume et celle de la surface. Pour cela, on effectue un ajustement, à hautes énergies des photons, de la densité effective globale d'états occupés, obtenue en dérivant la fonction rendement par rapport à  $h\nu$ , avec une contribution de volume qui s'exprime sous forme d'une loi mathématique du type  $(h\nu - E_i)^\alpha$  (19) où  $E_i$  est l'énergie d'ionisation et  $\alpha$  est un exposant qui vaut  $5/2$  (Safta *et al.*, 1993 et Chérif *et al.*, 1992). La Figure 5 illustre ce traitement dans le cas de la surface Si(110) et montre la densité effective d'états de surface (Safta *et al.*, 1993).



**Figure 5. Densité effective globale d'états occupés  $N^*(h\nu)$  en fonction de l'énergie des photons en représentation semi-logarithmique (à gauche en trait continu). La contribution de la bande de valence est en trait discontinu. La contribution des états de surface est représentée en échelle linéaire (à droite).**

La Figure 6 montre le cas de la surface Si(100) soumise à des doses croissantes d'ammoniac (Chérif *et al.*, 1992).

$N_s^*(E)$  (unités arbitraires)



**Figure 6. Densité effective globale d'états occupés  $N^*(h\nu)$  en fonction de l'énergie des photons en représentations linéaire ( en bas) et semi-logarithmique( en haut) dans le cas de la surface Si(100) soumise à des doses croissantes d'ammoniac (1  $\rightarrow$  8).**

Dans le cas d'une surface saturée suite à une adsorption d'une dose adéquate d'un gaz ou à un dépôt d'un métal, de sorte qu'elle ne présente pas d'états de surface au voisinage du seuil, nous pouvons obtenir la pure contribution de volume en utilisant la procédure expliquée et qui consiste à tracer la courbe  $\log(h\nu)$  en fonction de  $\log(h\nu - E_T)$  pour différentes valeurs de  $E_T$  où  $E_T$  représente le seuil de la contribution du volume au rendement de photoémission. Ceci permet d'obtenir une série des courbes dont l'allure varie en fonction de  $E_T$ . La courbe adéquate correspond à une droite, de pente entière ou demi entière, sur près d'1 eV à partir de  $E_T$  (Safta *et al.*, 1993).

La Figure 7 illustre cette procédure dans le cas de la surface Si(110) « 8x2 » hydrogénée à une température de 425°C et montre que la contribution de volume s'exprime comme  $A(h\nu - E_T)^3$  où  $E_T = 4.98$  eV et A est un facteur d'affinité (Safta, 1994).

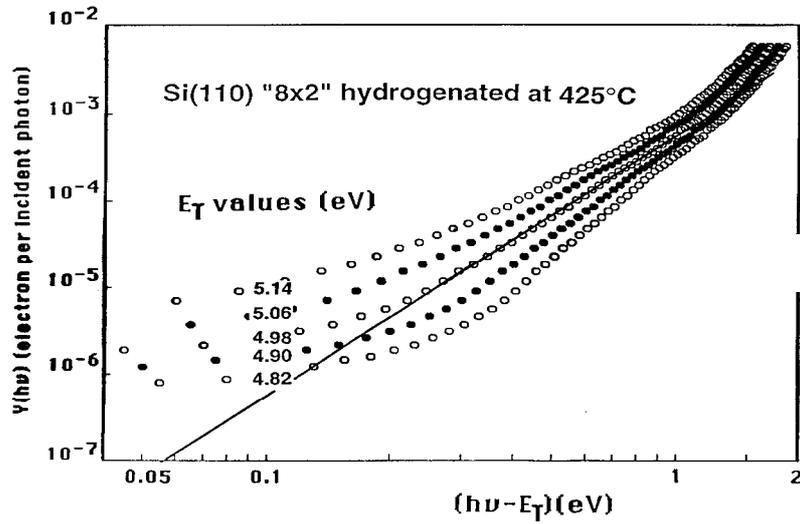


Figure 7. Contribution de volume obtenue à partir d'une surface saturée.

La Figure 8 illustre le résultat de la procédure, dans le cas de deux surfaces saturées en utilisant deux métaux : le gallium et l'argent (Safta *et al.*, 1993).

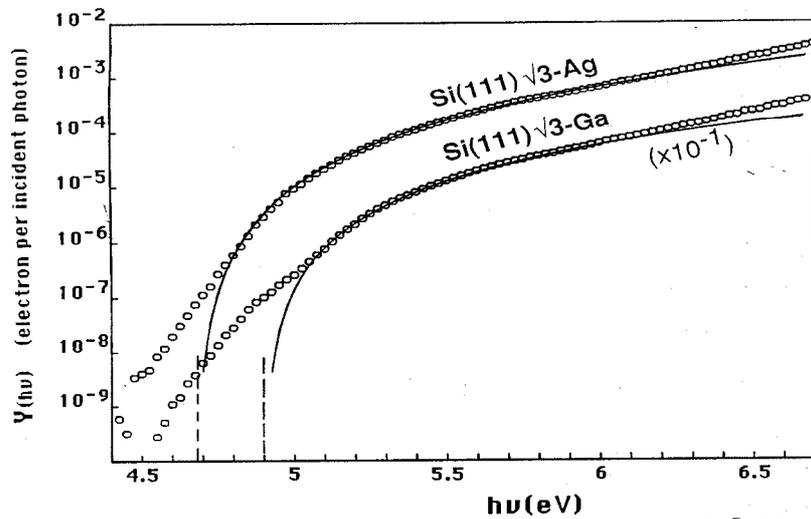


Figure 8. Spectres de rendement de photoémission des surfaces  $\text{Si}(111) \sqrt{3}$ -Ag et  $\text{Si}(111) \sqrt{3}$ -Ga.

## 1-2 Spectroscopie de Photoémission des niveaux de cœur

### 1-2-1 Principe

A une énergie de photons  $h\nu$  donnée on procède à une analyse énergétique et angulaire, en collectant tous les électrons photoémis, ou photoélectrons, d'une certaine énergie cinétique et ce pour une direction d'émission donnée (Petroff, 1980).

Les Figures 9a et 9b donnent les schémas du principe de la photoémission dans l'espace géométrique et dans l'espace énergétique.

Afin de remonter à l'énergie de liaisons des électrons on fait appel aux lois de conservations données ci-dessous (Petroff, 1980) :

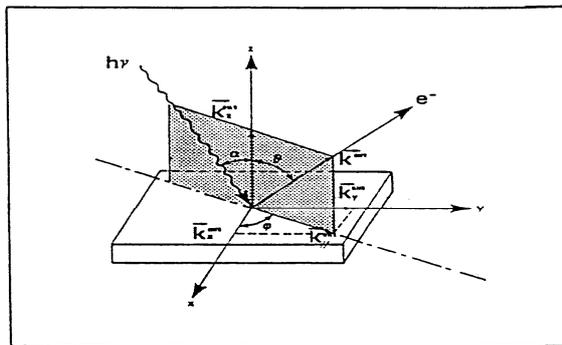
\* Loi de conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde lors du passage de la surface :

$$K_{//\text{ext}} = K_{//\text{int}} + G_s \text{ soit } |K_{//\text{ext}}| = |K_{//\text{int}}| = |K_{\text{ext}}| \sin \theta \quad (20)$$

\* Loi de conservation de l'énergie :

$$E_i(K_{\text{int}}) = E_c(K_{\text{ext}}) - h\nu - \phi \quad (21)$$

où  $G_s$  est un vecteur du réseau réciproque,  $E_i$  étant l'énergie de l'état initial repérée par rapport au niveau de Fermi ( $E_i \leq 0$ ),  $\phi$  est le travail de sortie du matériau repéré par rapport au niveau du vide ( $W < 0$ ) et  $E_c(K_{\text{ext}})$  est repérée par rapport au niveau du vide aussi. On remarque que la mesure de l'énergie cinétique à  $h\nu$  donnée donne l'énergie de liaison  $E_i(K_{\text{int}})$  de l'électron dans le solide.



**Schéma de principe de la photoémission angulaire**

**Figure 9-a. Photoémission dans l'espace géométrique.**

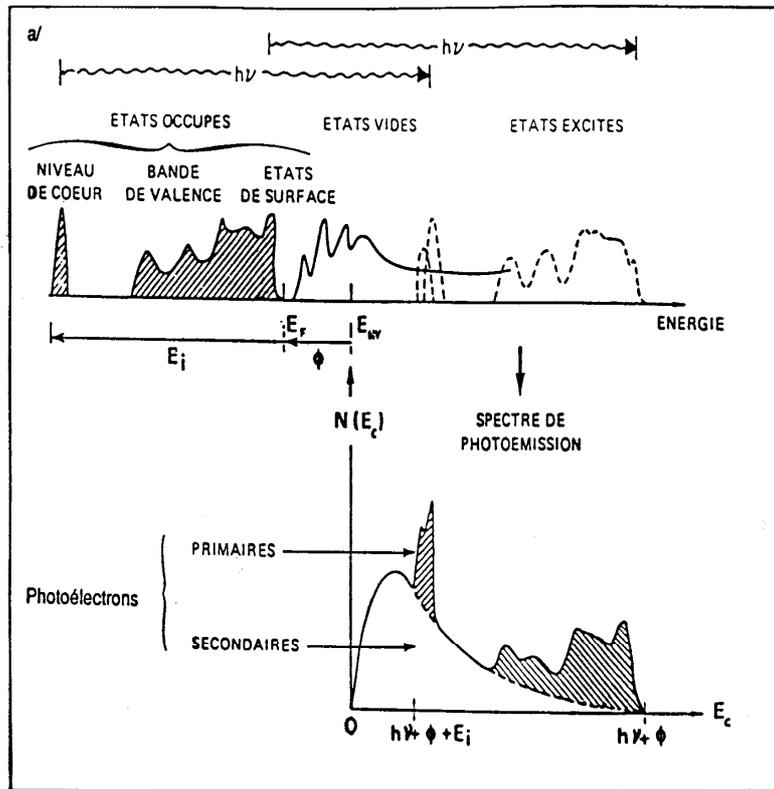


Figure 9-b. Photoémission dans l'espace énergétique.

### 1-2-2 Caractéristiques du spectre expérimental

A une énergie d'excitation  $h\nu$  donnée, le spectre expérimental, appelé spectre brut, regroupe, comme le montre la Figure 10, pour une énergie cinétique donnée, les électrons ayant atteint l'analyseur sans perte d'énergie (électrons élastiques ou primaires) mais aussi ceux qui ont subi des diffusions (électrons inélastiques ou secondaires). Les premiers reflètent la structure électronique et sont responsables des pics observés. Les seconds sont responsables de l'existence d'un pic asymétrique ayant son maximum aux faibles énergies cinétiques ( Le Lay, 1995).

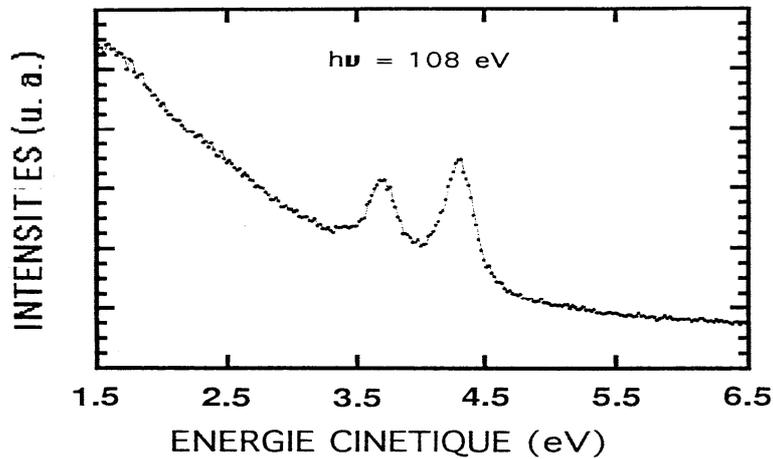


Figure 10. Spectre expérimental brut de la photoémission des niveaux de cœur.

Ce spectre  $F$  est en fait le résultat du produit de convolution de deux fonctions :  $F = F_a \otimes F_n$  (22) où  $F_n$  est une lorentzienne qui représente la forme de la raie naturelle et dont la largeur à mi-hauteur  $\Gamma_L$  est reliée à la durée de vie  $\tau$  par la relation d'incertitude  $\Gamma_L \tau = \hbar$  où  $h$  est la constante de Planck et  $F_a$  est une gaussienne représentant l'élargissement dû à l'appareillage, la contribution des phonons, l'inhomogénéité... et dont la largeur à mi-hauteur est  $\Gamma_G$ . Dans ce contexte, les travaux de Le Lay. G adopté la valeur 35 meV pour  $\Gamma_L$  et considèrent que la valeur de  $\Gamma_G$  dépend considérablement de la morphologie de la surface (Le Lay, 1995).

### 1-2-3 Dépouillement du spectre

Afin de favoriser la contribution de surface on excite le matériau avec une énergie des photons et un angle d'émission des électrons qui permettent de collecter des électrons dont la profondeur d'échappement est de l'ordre de  $5 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$ .

Dans le cas du spectre du niveau Si 2p du silicium, par exemple, les conditions indiquées ci-dessus, sont remplies lorsqu'on travaille à une énergie des photons qui vaut  $h\nu = 130 \text{ eV}$  et un angle d'émission des électrons  $\theta = 45^\circ$ . La Figure 11 illustre le cas de la surface Si(110) $^{8 \times 2}$  (Safta, 1994).

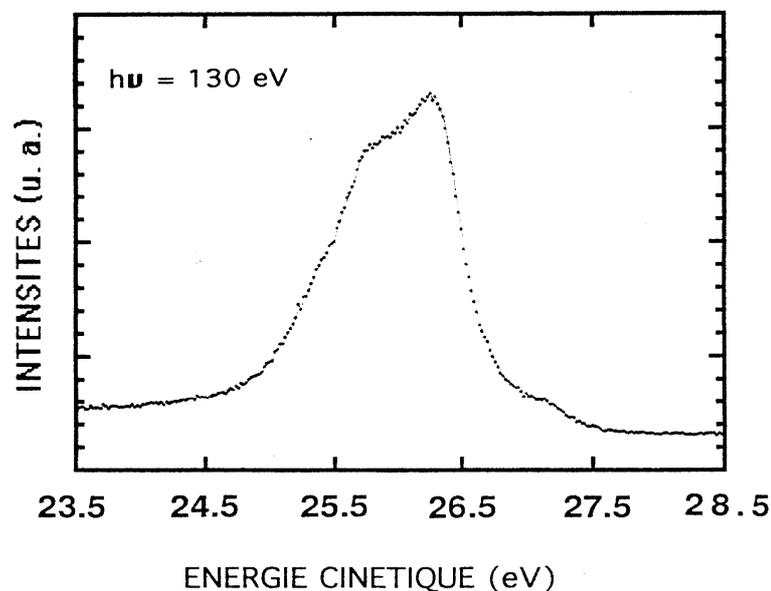


Figure 11. Spectre de Photoémission des niveaux Si 2p dans le cas de la surface Si(110)<sup>8x2</sup>.

A partir de ce spectre on fait une soustraction du fond d'électrons secondaires représenté par une forme intégrale, exponentielle ou polynomiale (polynôme du troisième degré en général). La décomposition de la courbe différence en un ensemble de composantes caractérisées chacune par plusieurs paramètres (position énergétique, intensité, largeur...) repose sur un ajustement qui consiste à fixer et / ou faire varier le nombre et les paramètres de composantes qui doivent être sous forme d'un doublet tenant compte de l'interaction spin-orbite. Il est toutefois absolument nécessaire dans cette opération de fixer la position énergétique du pic Si 2p du volume (Le Lay, 1995).

La décomposition du spectre indiqué ci-dessus conduit à cinq paires de composantes de surface S1, S2, S3, S4, S5 et une de volume B comme c'est illustrée à la Figure 12.

L'origine des énergies coïncide avec la position énergétique du pic Si 2p 3/2 du volume et les énergies de liaisons croissantes sont comptées ...

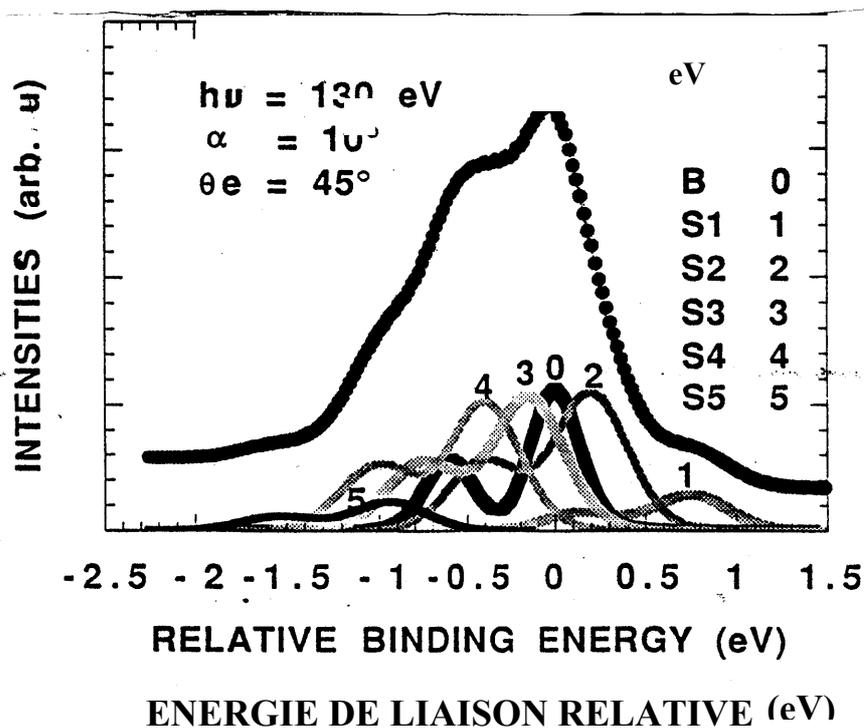
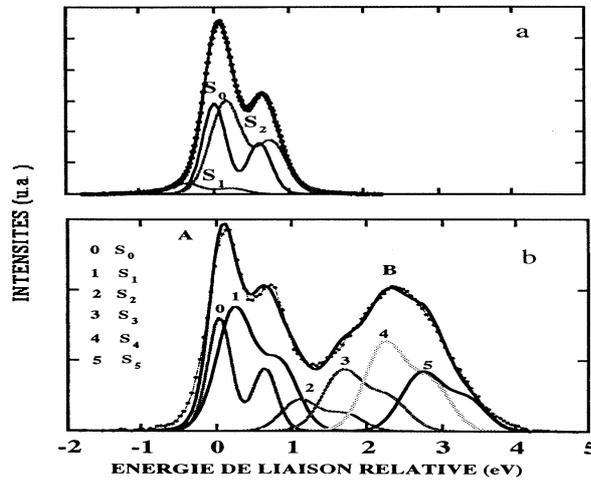


Figure 12 : Spectre décomposé de photoélectrons issus des niveaux Si 2p dans le cas de la surface Si(110)<sup>8x2</sup>.

L'attribution d'un pic de surface à une configuration atomique donnée repose essentiellement sur son décalage énergétique par rapport au pic du volume ainsi que sur son intensité (Le Lay, 1995).

On peut aussi suivre l'évolution d'un spectre du niveau de cœur par exemple, suite à une adsorption d'un gaz. A titre d'exemple, on peut analyser le cas d'une surface Si(111) hydrogénée chimiquement puis soumise à une dose d'ammoniac. La Figure 13 montre un déplacement chimique remarquable du pic Si 2p signature d'une forte incorporation des atomes d'azote dans les premières couches du silicium (Lacharme *et al.*, 1994).



**Figure 13. Spectres des niveaux de coeur Si2p.**  
**a) pour une surface Si(111) hydrogénée.**  
**b) pour la même surface exposée à l'ammoniac.**

**1-3 Spectroscopie de Photoémission de bande de valence**

**1-3-1 Principe**

Il s'agit du même principe que la spectroscopie précédente mais on envisage, dans ce cas, d'étudier la variation de l'énergie de liaison des électrons en fonction de leurs moments selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin.

Dans le cas des systèmes bidimensionnels, la structure électronique est indépendante de la composante normale à la surface du vecteur d'onde de l'électron ( $k_{\perp \text{int}} = 0$ ) (Petroff, 1980). Dans ces conditions, en utilisant les relations (20) et (21), on doit avoir :

$$\hbar K_{\parallel \text{int}} = \sqrt{2m(E_i + h\nu + \phi)} \sin \theta \tag{22}$$

Si on fait intervenir l'énergie  $E_{\text{ZB}}$  de l'électron libre en bord de zone de Brillouin, à savoir :

$$E_{\text{ZB}} = \frac{\hbar^2 K_{\text{ZB}}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\pi}{a} \right)^2 \tag{23}$$

Soit :

$$E_{\text{ZB}} = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m a^2} \tag{24}$$

l'expression (22) devient en unités réduites

$$K_{//int} / K_{ZB} = \sqrt{\left( \frac{E_1 + h\nu + \phi}{E_{ZB}} \right)} \sin \theta \quad (25)$$

### 1-3-2 Caractéristiques du spectre expérimental

Il s'agit des mêmes caractéristiques que celles du niveau de cœur à ceci près que les pics qui apparaissent sur ce spectre correspondent à des états de surface voisins du niveau de Fermi et aux états de volume relatifs à la bande de valence.

La Figure 14 montre le pic d'états de surface S de la surface Si(110)5x1 (Martensson *et al.*, 1985).

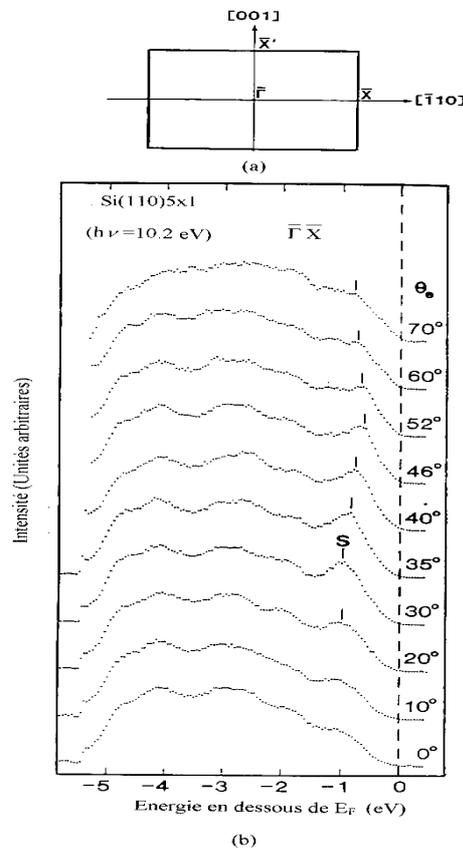


Figure 14. (a) Première zone de Brillouin de la surface Si(110) extrapolée du volume. (b) Courbes de photoémission de la bande de valence de la surface Si(110)5x1 pour différents angles d'émission ( $h\nu = 10.2$  eV).

### 1-3-3 Dépouillement du spectre

La distinction entre un état de surface et un état de volume passe par deux tests (Petroff, 1980). Le premier est l'examen des courbes de photoémission, en émission normale quand l'énergie des photons varie dans une gamme où on favorise la surface. Dans ces conditions, un état de surface ne disperse pas puisque dans ces conditions,  $K_{\perp \text{int}} = 0$  et  $K_{\parallel \text{int}}$  est une constante et donc l'énergie associée  $E(K_{\parallel \text{int}} = K_{\parallel \text{ext}})$  ne varie pas. Le deuxième est l'adsorption d'un gaz ce qui conduit à la disparition totale ou partielle de l'état de surface.

L'application de la relation (25) dans le cas de l'état de surface S de la surface Si(110)5x1 conduit aux résultats présentés à la Figure 15 et qui correspondent à la dispersion énergétique de cet état (Martensson *et al.*, 1985).

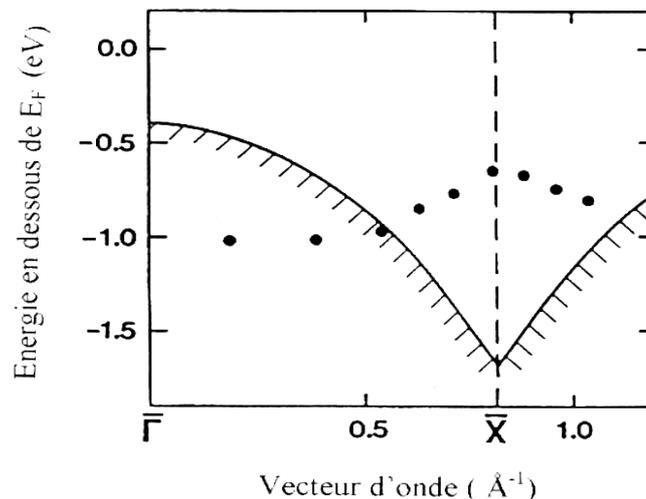


Figure 15. Dispersion énergétique du pic d'état de surface S selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de la surface Si(110)5x1.

### DISCUSSION

Avant de discuter le degré de validité des méthodes proposées, il convient de signaler que l'approche macroscopique utilisée pour déterminer l'expression du rendement de photoémission semble très grossièrement approximer la troisième étape par une fonction d'échappement qui est égale à 1 si l'énergie du photoélectron est supérieure au niveau du vide et égale à 0 dans le cas contraire. En fait cette fonction ne tient pas compte de différents mécanismes de diffusion des électrons lorsqu'ils franchissent la surface.

En ce qui concerne la détermination du niveau de Fermi. L'utilisation de la relation (17) suppose que la fonction d'échappement est une constante ou lentement variable et auquel cas la dérivée du rendement correspond, à un coefficient près, à  $N(E)f(E)$ . Si c'est le cas et si de plus  $N(E)$  est une constante ou lentement variable c'est la fonction de Fermi qui impose le seuil et l'ajustement, par une translation verticale, permet de déterminer avec une bonne précision, le niveau de Fermi. Le traitement proposé est donc satisfaisant. Si par contre,  $N(E)$  varie rapidement alors deux cas se présentent :

- (i) soit  $N(E)$  croît de la même façon que la fonction de Fermi. La détermination de  $E_F$  reste possible et valable.
- (ii) soit  $N(E)$  varie dans le sens opposé de la fonction de Fermi et auquel cas la détermination de  $E_F$  est difficile et incertaine.

En revanche, si la fonction d'échappement est variable alors le traitement proposé manque de cohérence quelle que soit la situation puisque la dérivée de la fonction rendement comporte un terme variable et ce n'est plus la fonction de Fermi qui impose le seuil.

De même, la méthode proposée pour extraire la densité effective d'états de surface souffre de ne pas tenir compte de différents mécanismes de diffusion de surface. En effet, cette méthode adopte le même exposant de la loi puissance pour représenter la contribution de volume pour les différentes surfaces étudiées ce qui est en contradiction avec la théorie de Kane (1962) qui révèle que la forme mathématique d'un spectre de rendement dépend du mécanisme de diffusion des photoélectrons à travers la surface. En fait, cette théorie montre que le rendement s'exprime comme suit :

$Y(h\nu) = A(h\nu - E_T)$ , où  $A$  est une constante et  $E_T$  est l'énergie du seuil de la bande de valence lorsqu'il n'y a pas eu de diffusion de surface.

$Y(h\nu) = A(h\nu - E_T)^\alpha$  où  $\alpha$  est un exposant entier ou demi entier allant de  $\frac{1}{2}$  à  $\frac{7}{2}$  lorsque des diffusions de surface ont lieu.  $\alpha$  augmente au fur et à mesure que l'intensité des diffusions augmente.

Des travaux ont vérifié expérimentalement les prédictions de Kane en étudiant plusieurs systèmes qui présentent le même volume mais des surfaces différentes et qui sont plus ou moins homogènes (Safta *et al.*, 1993; Akremi *et al.*, 1998). Ces systèmes sont tous caractérisés par une quasi absence d'états de surface capables de contribuer au rendement et une contribution de volume qui est largement dominante et dont la mise en équation selon la procédure expliquée dans la référence (Safta *et al.*, 1993) est facile et représentative de la réalité.

Il s'est avéré, alors, que les contributions de volume au rendement varient d'une surface à une autre bien que le volume soit identique. Ainsi, le fait d'adopter, pour n'importe quelle surface, la même loi puissance représentative du même volume est une erreur fatale et ce même si la surface est homogène.

A fortiori, dans le cas d'une surface inhomogène, par exemple une surface intermédiaire entre une surface propre et une surface saturée, la méthode proposée conduit à des résultats erronés puisque les mécanismes de diffusion de surface varient d'une région à une autre et il convient d'adopter une contribution de volume du type sommation de plusieurs

lois puissances relatives aux différentes régions de la surface ce qui s'exprime mathématiquement comme suit :

$(h\nu - E_{i1})^{\alpha_1} + (h\nu - E_{i2})^{\alpha_2} + (h\nu - E_{i3})^{\alpha_3} + \dots$  où  $E_{i1}, E_{i2}, E_{i3}$   $\alpha_1, \alpha_2$  et  $\alpha_3$  à déterminer. Dans ce contexte, il est donc indéniable que les densités d'états de surfaces dans le cas de la surface Si(100)/NH<sub>3</sub>, présentées à la figure 6 sont dépourvues de sens.

Nous pensons qu'il serait cependant judicieux de déduire la contribution du volume d'une surface propre au rendement à l'aide d'une surface saturée, homogène et qui présente des grandes similitudes avec la surface propre et de déterminer ensuite la densité d'états de surface. Il faut, tout de même, prendre garde au fait que cette dernière dépend du degré des similitudes de la surface propre avec la surface saturée.

En tout état de cause, il est plus prudent de se contenter de tirer, à partir du spectre expérimental, des caractéristiques qualitatives sur les états de surface. Il s'agit, par exemple, de l'étalement de la queue d'états de surface qui indique que la surface étudiée est constituée de plusieurs configurations, ou alors de la structuration de la courbe du rendement au voisinage du seuil c'est à dire l'apparition des semblants des pics ce qui correspond à la contribution des configurations géométriques ordonnées c'est le cas, par exemple, de la surface Si(111)7x7 (Bolmont, 1982), ou encore du changement de l'exposant de la loi puissance d'une contribution de volume dans le cas d'une surface saturée qui traduit le changement de la morphologie d'une surface et apporte des renseignements précieux en ce qui concerne le degré de diffusion et par conséquent les défauts de surface. Notons, en outre, que le nombre exact des pics de surface et leurs positions énergétiques ne peuvent être fournis par la technique du rendement.

Dans un spectre brut de photoémission des niveaux de cœur, seule la position énergétique du pic de volume est connue avec certitude et ne dépend pas de la procédure de décomposition qui peut se heurter à deux problèmes majeurs :

\*Il est intolérable d'ignorer les mécanismes de diffusion des électrons à travers la surface et qui sont à l'origine d'au moins l'un de deux effets suivants: le premier est la modification de l'intensité du pic d'électrons primaires lorsque les diffusions inélastiques sont intensifiées ce qui rend difficile de faire une analyse quantitative des résultats (détermination du nombre d'atomes d'une configuration donnée par maille de surface) et le second est l'élargissement du pic primaire lorsque des fortes diffusions quasiélastiques ont lieu ce qui rend difficile l'évaluation de la valeur adéquate de  $\Gamma_G$ .

\*Même si la surface est peu diffusante alors que sa structure géométrique n'est pas ou très peu connue, la largeur du pic de volume ainsi que les caractéristiques des pics de surface (nombre, largeur, position énergétique) dépendent de la procédure utilisée pour la décomposition du spectre et qui englobe les différents paramètres mis en jeu. Il s'agit notamment des valeurs attribuées à  $\Gamma_L$  et  $\Gamma_G$  ainsi que du nombre utilisé de pics d'états de surface.

Il faudrait alors situer le spectre expérimental par rapport à ceux des surfaces connues qui servent de référence et conjuguer d'autres techniques afin d'en tirer des renseignements enrichissants.

Néanmoins, si la surface est, à la fois, peu diffusante et plus ou moins maîtrisée du point de vue caractéristiques de ses différentes configurations géométriques (nombre, type, états de charge par rapport à la configuration de volume : plus électropositifs ou l'inverse...) alors la décomposition est réaliste et l'attribution de chaque pic à une configuration atomique donné devient possible ce qui apporte des renseignements précieux dans le domaine de la spectroscopie (Le Lay, 1995).

Quant à la photoémission de la bande de valence, l'approche utilisée pour l'identification des pics d'états de surface au voisinage du seuil est raisonnable lorsqu'il est possible d'utiliser un dépôt ou un adsorbant permettant d'éliminer totalement ou partiellement les liaisons pendantes et donc d'atténuer ou d'annuler l'intensité des pics d'états de surfaces associés. En revanche, l'hypothèse principale, sur laquelle repose la détermination de la structure des bandes d'états de surface en suivant leurs dispersions énergétiques et qui consiste à supposer la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde de l'électron, est rarement valable. En effet, la théorie de Kane met l'accent sur le fait que la conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde n'est vérifiée que lorsque les diffusions de surface sont absentes ou à la limite élastiques ce qui correspond à des cas rarissimes (Kane, 1962).

Ainsi, l'examen des courbes de photoémission en émission normale quand l'énergie des photons est située dans une gamme où l'on favorise la surface peut donner une dispersion puisque même si  $K_{//ext}$  est une constante alors  $K_{//int}$  correspondant peut varier et donc l'énergie correspondante  $E(K_{//int})$  peut varier aussi.

## CONCLUSION

L'étude qui a été effectuée révèle que pour la technique de rendement de Photoémission la méthode adoptée pour la détermination du niveau de Fermi est convaincante à la double condition que la fonction d'échappement à travers la surface est constante ou lentement variable et que la densité d'états de surface est constante ou variable dans le même sens que la fonction de Fermi. En revanche, cette méthode est incertaine si la fonction d'échappement est variable et/ou la densité d'états de surface est variable dans le sens opposé que la fonction de Fermi. Quant à l'approche adoptée pour déterminer la densité effective d'états au voisinage du sommet de bande de valence d'une surface propre ou d'une surface intermédiaire entre une surface propre et une surface saturée, elle conduit à des résultats non représentatifs de la réalité. La technique de rendement de photoémission est, par contre, très sensible au moindre changement de la morphologie d'une surface et apporte des renseignements précieux en ce qui concerne le degré de diffusion et par conséquent les défauts de surface. Concernant la photoémission des niveaux de cœur, les caractéristiques de surface obtenues en effectuant l'approche proposée dépendent de la procédure de décomposition et peuvent ne pas représenter la réalité surtout lorsque la surface étudiée est

très diffusante. En revanche, on pourrait obtenir des résultats assez représentatifs de la réalité lorsque la surface étudiée est peu diffusante et maîtrisée du point de vue propriétés morphologiques. Quant à la photoémission de bande de valence, l'identification d'un état de surface par une adsorption d'un gaz ou par un dépôt d'un métal est argumentée alors que celle qui repose sur l'examen des courbes en émission normale est, en général, à éviter en vertu du fait que la condition  $K_{//ext} = K_{//int}$  est rarement vérifiée. La non conservation de la composante parallèle du vecteur d'onde rend la détermination de la dispersion d'un pic d'état de surface non réaliste.

### RÉFÉRENCES

- Akreml, A., Lacharme, J-P. and Sébenne, C.A. 1998. Influence of defects on surface scattering of UV photoemitted electrons in near perfect Si(111)1x1-H. *Surf. Sci.*, 402-404: 746-750.
- Bolmont, D. 1982. *Structures d'interfaces métal semi-conducteur en formation*. Thèse d'état de l'université Paris 6, Paris : III.11, III.19.
- Chérif, S.M, Lacharme, J-P. and Sébenne, C.A. 1992. NH<sub>3</sub> dissociative adsorption and desorption on Si(100)2x1. *Surf. Sci.*, 262 : 33-41
- Kane, E.O. 1962. Theory of photoelectric emission from Semiconductors. *Phys. Rev.*, 127 (1):131-141.
- Lacharme, J-P., Safta, N., Bonnet, J.E., Cascado, C., Iqbal, M. et Sébenne, C.A. 1994. Nitruration initiale par NH<sub>3</sub> à basse température de Si(111) 1x1-H. *Journal de Physique IVC9*, 4 : 155-158.
- Le Lay, G. 1995. Identification of the surface components in the high-resolution Si 2p core-level spectra of the low index silicon surfaces. *Materials Chemistry and Physics*, 40: 212-218.
- Martensson, P., Hansson, G.V. and Chiaradia, P. 1985. Similarity of Si(110)5x1 and Si(111)2x1. *Phys. Rev B*, 31(4) : 2581-2583.
- Mathieu, H. 1987. *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*. Masson, Paris : 422-423.
- Ngô, C. et H. 1998. *Introduction à la physique des semi-conducteurs*. Dunod, Paris : 161-226.
- Petroff, Y. 1980. *Optical properties of semi-conductors above the band edge*. Handbook on Semi-conductors, volume 2, edited by M. Balkanski and published by Elsevier Science Publishers B.V, the Netherlands: 1-44.
- Safta, N. 1994. *Etude par photoémission de surfaces (111) et (110) imparfaites de silicium*. Thèse de l'université Paris 7, Paris : 43-49 ; 66 ; 180
- Safta, N., Lacharme, J-P., Sébenne, C.A. and Akreml, A. 1993. The influence of surface scattering on photoemission yield spectra in Si(111): consequences for ionization energy determination. *J. Phys.: Condens. Matter*, 5: 6623-6630.
- Safta, N., Lacharme, J-P. and Sébenne, C.A. 1993. Clean Si(110) surface : a surface with intrinsic or extrinsic defects ? *Surf. Sci.*, 287/288: 312-316.
- Sébenne, C.A. and Wallis, R.F. 1980. *Optical properties of semi-conductor surfaces*. Handbook on Semi-conductors, volume 2, edited by M. Balkanski and published by Elsevier Science Publishers B.V, the Netherlands: 65-108.
- Tannoudji, C.C., Diu, B. et Lalöe, F. 1973. *Mécanique quantique Tome II*. Hermann, Paris : 1278-1284.

